

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Polimerów

Rozprawa doktorska

**KOMPOZYTY POLIURETANOWO-GUMOWE OTRZYMANE PRZY
UDZIALE RECYKLATÓW GUMOWYCH JAKO SPOSÓB NA
ZAGOSPODAROWANIE POUŻYTKOWYCH OPON
SAMOCHODOWYCH**

mgr inż. Maciej Sienkiewicz

Promotorzy pracy:
prof. dr hab. inż. Adolf Balas
dr hab. inż. Helena Janik, prof. nadzw. PG

GDAŃSK 2010

Prace dedykuje Żonie,

*za wspieranie mnie i cierpliwość podczas moich Studiów
Doktoranckich oraz za pomoc, bez której napisanie tej pracy
byłoby niemożliwe*

Składam serdeczne podziękowania:

Panu prof. dr hab. inż. Adolfowi Balasowi

Pani dr hab. inż. Helenie Janik, prof. nadzw. PG

*Za cenne wskazówki oraz życzliwość i pomoc w realizacji pracy
doktorskiej,*

Panu Andrzejowi Stelmasikowi

*oraz wszystkim pracownikom Katedry Technologii Polimerów,
za pomoc i wsparcie podczas realizacji niniejszej pracy*

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE PRACY	6
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI.....	9
WSTĘP.....	10
CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	12
1. Zagospodarowania poeksploatacyjnych opon	12
1.1. Aspekty prawne i rozwiązania organizacyjne dotyczące zagospodarowania zużytych opon	13
1.2. Metody odzysku zużytych opon	18
2. Kompozyty i kompozycje polimerowe otrzymywane przy udziale recyklatu gumowego	28
2.1. Kompozycje i kompozyty otrzymywane z kauczuków i recyklatów gumowych	32
2.2. Kompozycje i kompozyty otrzymywane z tworzyw termoplastycznych i recyklatów gumowych	39
2.3. Kompozycje i kompozyty otrzymywane z poliuretanów i recyklatów gumowych.....	44
2.3.1. Przesłanki dla użycia lanych elastomerów uretanowych, jako osnowy w opracowanych kompozytach poliuretanowo-gumowych	60
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	67
3. Cel i zakres pracy	67
4. Charakterystyka substratów stosowanych w pracy.....	69
5. Metody analityczne i techniki pomiarowe	71
5.1. Oznaczanie zawartości wolnych grup izocyjanianowych	71
5.2. Oznaczanie liczby hydroksylowej (L_{OH})	72
5.3. Oznaczanie liczby kwasowej (L_K)	73
5.4. Badanie lepkości.....	73
5.5. Chromatografia żelowa	74
5.6. Badanie gęstości	74
5.7. Badanie stopnia spęcznienia i zawartości frakcji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych.....	74
5.8. Badanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu	75
5.9. Oznaczanie odporności na ścieranie	76
5.10. Oznaczanie twardości.....	76
5.11. Oznaczanie elastyczności przy odbiciu metodą Schoba	77
5.12. Odbiciowa analiza spektroskopowa w podczerwieni FTIR-ATR	77
5.13. Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych.....	77
5.14. Mikroskopia optyczna w świetle odbitym.....	78
5.15. Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....	78
5.16. Skaningowa mikroskopia elektronowa	78
5.17. Oznaczanie zawartości wilgoci.....	79
5.18. Wyznaczanie odporności na wielokrotne zginanie	79
6. Wyniki badań i ich omówienie.....	80

6.1. Struktura i właściwości lanych elastomerów uretanowych stosowanych jako osnowy kompozytów	80
6.1.1. Lane elastomery uretanowe typu LEU-A	80
6.1.1.1. Proces otrzymywania LEU-A	80
6.1.1.2. Statyczne właściwości mechaniczne LEU-A	84
6.1.1.3. Dynamiczne właściwości mechaniczne LEU-A	87
6.1.1.4. Rozpuszczalność oraz stopnie spęcznienia LEU-A	89
6.1.1.5. Mikrostruktura LEU-A	91
6.1.2. Lane elastomery uretanowe typu LEU-B	94
6.1.2.1. Proces otrzymywania LEU-B	94
6.1.2.2. Statyczne właściwości mechaniczne LEU-B	99
6.1.2.3. Dynamiczne właściwości mechaniczne LEU-B	102
6.1.2.4. Rozpuszczalność i stopień spęcznienia LEU-B	104
6.1.2.5. Mikrostruktura LEU-B	106
6.1.3. Lane elastomery uretanowe typu LEU-C	108
6.1.3.1. Proces otrzymywania LEU-C	109
6.1.3.2. Statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne LEU-C	114
6.1.3.3. Rozpuszczalność oraz stopnie spęcznienia LEU-C	119
6.2. Struktura i właściwości recyklatów gumowych	122
6.3. Kompozyty poliuretanowo–gumowe	126
6.3.1. Kompozyty poliuretanowo-gumowe typu KPG-A	128
6.3.1.1. Proces otrzymywania KPG-A	128
6.3.1.2. Statyczne właściwości mechaniczne KPG-A	130
6.3.1.3. Dynamiczne właściwości mechaniczne KPG-A	138
6.3.1.4. Rozpuszczalność i stopień spęcznienia KPG-A	149
6.3.1.5. Mikrostruktura KPG-A	152
6.3.2. Kompozyty poliuretanowo-gumowe typu KPG-B	162
6.3.2.1. Proces otrzymywania KPG-B	163
6.3.2.2. Statyczne właściwości mechaniczne KPG-B	165
6.3.2.3. Dynamiczne właściwości mechaniczne KPG-B	173
6.3.2.4. Rozpuszczalność i stopień spęcznienia KPG-B	182
6.3.2.5. Mikrostruktura KPG-B	185
6.3.3. Kompozyty poliuretanowo–gumowe typu KPG-C	192
6.3.3.1. Proces otrzymywania KPG-C	192
6.3.3.2. Statyczne właściwości mechaniczne KPG-C	194
6.3.3.3. Mikrostruktura KPG-C	201
6.3.3.4. Wpływ rozmiaru frakcji recyklatu gumowego RG-2, na statyczne właściwości mechaniczne kompozytów KPG-C	203
6.3.4. Kompozyty poliuretanowo–gumowe typu KPG-D, sieciowane styrenem	211
6.3.4.1. Proces otrzymywania KPG-D	212
6.3.4.2. Statyczne właściwości mechaniczne KPG-D	213
6.3.4.3. Dynamiczne właściwości mechaniczne KPG-D	219
6.3.4.4. Mikrostruktura KPG-D	222
6.4. Badania określające przydatność praktyczną opracowanych kompozytów poliuretanowo-gumowych	224
PODSUMOWANIE I WNIOSKI	233
WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO	237
BIBLIOGRAFIA	243

STRESZCZENIE PRACY

W prezentowanej pracy doktorskiej przedstawiono wyniki badań dotyczące opracowania sposobu otrzymywania oraz analizy właściwości nowych kompozytów poliuretanowo-gumowych (KPG), przydatnych do zastosowań praktycznych. Zaproponowano ich otrzymywanie z lanych elastomerów uretanowych (LEU), syntezowanych *in situ* w obecności dwóch odmian recyklatów gumowych (RG), produkowanych w procesach mechanicznego rozdrabniania poeksploatacyjnych opon samochodowych. Uwzględniono w badaniach granulaty gumowe otrzymywane zarówno w temperaturze otoczenia jak i w warunkach kriogenicznych. Istotną cechą opracowanych KPG jest ich proekologiczny charakter oraz niskie materiałowe koszty wytwarzania, które wynikają z wykorzystania do ich otrzymania rozdrobnionych poeksploatacyjnych opon samochodowych.

Zgodnie z przyjętą koncepcją prowadzonych badań w części literaturowej pracy omówiono obowiązujące obecnie w Polsce i Unii Europejskiej uwarunkowania legislacyjne, które wymuszają poszukiwanie nowych rozwiązań w zakresie zagospodarowania rosnącej ilości użytkowych opon. W przeglądzie literaturowym główny nacisk położono na przedstawienie możliwości wykorzystania rozdrobnionych opon, jako napełniaczy oraz modyfikatorów właściwości różnego rodzaju kompozytów polimerowych, szczególnie w odniesieniu do będących przedmiotem badań kompozytów poliuretanowo-gumowych. Na podstawie przeprowadzonych studiów literaturowych, wykazano, że podjęta tematyka pracy wpisuje się w rozwój innowacyjnych rozwiązań, dotyczących rozszerzenia praktycznego wykorzystania użytkowych opon samochodowych, na drodze ich recyklingu.

Rezultaty badań uzyskane w trakcie prac laboratoryjnych, technologicznych i aplikacyjnych zostały przedstawione w postaci trzech powiązanych części. W pierwszej części omówiono wyniki badań dotyczących procesu otrzymywania oraz właściwości lanych elastomerów uretanowych (LEU). Prowadzone w pracy badania realizowano w oparciu o trzy typy LEU, które zsyntezowano z substratów komercyjnych takich jak 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, 1,4-butanodiolu oraz trzech różnych oligodioli: α,ω -dihydroksy-[oligo(adypinanu butylenowo-etylenowy)] (oligodiol zastosowany w LEU-A), α,ω -dihydroksy[oligo(adypinanu etylenowy)] (oligodiol zastosowany w LEU-B). W pracach uwzględniono także niekomercyjny nienasycony oligo(alkilenoestro)diolu (oligodiol zastosowany w LEU-C), który opracowano w Katedrze Technologii Polimerów, w ramach pracy doktorskiej dr inż. Lidii Jasińskiej.

Zbadano właściwości fizykomechaniczne oraz morfologię uzyskanych LEU, a na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że właściwości te mogą być kształtowane poprzez odpowiedni dobór struktury i ilości komponentów wykorzystanych do syntezy LEU oraz sposobu ich sieciowania. Dowiedziono, że istotny wpływ na wytrzymałość mechaniczną LEU wywiera stosunek molowy grup NCO/OH, zastosowany podczas ich syntezy oraz obróbka termiczna po syntezie (tzw. wygrzewanie). Poparciem tego stwierdzenia są wyniki badań elektronomikroskopowych, które wskazują, że wygrzewanie LEU, zawierających niezwiązane grupy NCO powoduje ukształtowanie ich usieciowanej struktury, za pomocą wiązań allofanianowych. Analiza uzyskanych rezultatów badań wykazała, że otrzymane materiały elastomerowe charakteryzują się bardzo zróżnicowanymi właściwościami mechanicznymi i fizyko-chemicznymi, które w zależności od zastosowanego w ich syntezie oligodiolu, stosunku molowego NCO/OH oraz wygrzewania posiadają wytrzymałością na rozciąganie w przedziale 8-53 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 20-640%, wydłużenie trwałe od 3% do 120%, twardość od 85 Sh A do 99 Sh A, odporność na ścieranie od 0,012 do 0,26 cm³ oraz temperaturę zeszklenia w przedziale od -20⁰C do +74⁰C. Na podstawie uzyskanych wyników określono przydatność LEU do wykorzystania w dalszych pracach oraz wytypowano łącznie 11 odmian LEU, przeznaczonych na osnowę KPG.

W drugiej części pracy przedstawiono wyniki badań opisujące proces otrzymywania oraz właściwości kompozytowych materiałów poliuretanowo-gumowych uzyskanych przy udziale wytypowanych LEU oraz recyklatów gumowych RG-1 i RG-2, charakteryzujących się odmienną morfologią ziaren. Opracowane KPG otrzymywano, w oparciu o technikę reaktywnego formowania (RIM), umożliwiającą w sposób powtarzalny wytwarzanie kompozytów, in situ, z mieszaniny recyklatów gumowych oraz ciekłych lanych elastomerów uretanowych, które syntezowano i utwardzano w procesie formowania gotowych materiałów kompozytowych. W wyniku przeprowadzonych prac badawczych opracowano czterech grupy kompozytów poliuretanowo-gumowych, w postaci:

KPG A. Kompozyty otrzymywane z LEU-A, zsyntezowanego przy stosunku molowym NCO/OH zmienianym w zakresie od 1,0/1 do 1,2/1 oraz recyklatu gumowego (RG-1), rozdrabnianego kriogenicznie, użytego w ilościach zmienianych w zakresie 10-60% mas.

KPG B. Kompozyty otrzymywane z LEU-B, zsyntezowanego przy stosunku molowym NCO/OH zmienianym w zakresie od 1,0/1 do 1,2/1 oraz recyklatu gumowego (RG-1), rozdrabnianego kriogenicznie, użytego w ilościach zmienianych w zakresie 10-60% mas.

KPG C. Kompozyty otrzymywane z LEU-A, zsyntezowanego przy stosunku molowym NCO/OH zmienianym w zakresie od 1,0/1 do 1,2/1 oraz recyklatu gumowego (RG-2),

uzyskanego w wyniku mechanicznego rozdrabniania użytkowych opon samochodowych w temperaturze otoczenia, zastosowanego w ilościach zmieniających w zakresie 10-60% mas.

KPG D. Kompozyty otrzymywane z sieciowanego styrenem LEU-C, zsyntezowanego przy stosunku molowym NCO/OH równym 2,0/1 oraz recyklatu gumowego (RG-2), uzyskanego w wyniku mechanicznego rozdrabniania użytkowych opon samochodowych, w temperaturze otoczenia, zastosowanego w ilościach zmieniających w zakresie 10-60% mas.

Wykorzystanie różnych odmian elastomerów uretanowych, w procesie otrzymywania KPG, pozwoliło na opracowanie jakościowo nowej grupy materiałów kompozytowych, których właściwości można dowolnie zmieniać i projektować, dla przewidywalnych zastosowań praktycznych, poprzez modyfikowanie struktury chemicznej poliuretanowej osnowy i sposobu jej sieciowania oraz zmianę ilość i rodzaj recyklatu gumowego.

Na podstawie badań statycznych właściwości mechanicznych KPG wykazano, że opracowane kompozyty zawierające w swym składzie od 10% do 90% mas. recyklatu gumowego, charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie w granicach 9-35 MPa, wydłużeniem przy zerwaniu 440-640%, ścieralnością 0,01-0,2 cm³ oraz twardością 50-90 ShA. Porównanie tych danych z właściwościami KPG produkowanymi obecnie w skali przemysłowej i dostępnymi w handlu dowodzi, że otrzymane materiały poliuretanowo-gumowe posiadają bardziej korzystny zespół właściwości mechanicznych.

Badania DMTA oraz analiza mikroskopowa morfologii powierzchni przełomów KPG dowiodła, że wprowadzanie do kompozytów RG powoduje separację fazową układów otrzymanych przy jego udziale. Natomiast badania SEM wskazały, że wykorzystanie, jako osnowy kompozytów lanych elastomerów uretanowych zawierających w swoim składzie niezwiązane grupy NCO, wywiera wyraźny wpływ na poprawę ich adhezji do ziaren RG.

Trzecia część pracy stanowią badania określające właściwości przetwórcze, użytkowe i eksploatacyjne opracowanych kompozytów poliuretanowo-gumowych, ukazujących ich przydatność do wdrożenia do produkcji, w postaci konkretnych artykułów technicznych i wyrobów powszechnego użycia. Badania doświadczalne przeprowadzone w skali wielkolaboratoryjnej w Katedrze Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej oraz we współpracy ze Słupskimi Zakładami Wyrobów Gumowych „Guma Pomorska”, dowiodły, że opracowane materiały, ze względu na ich korzystne właściwości mechaniczne można z powodzeniem wykorzystać w praktyce do wytwarzania przy ich udziale jakościowo nowych wyrobów, o obniżonych materiałowych kosztach wytwarzania, w postaci elastycznych podeszew do obuwia, odbijaczy, opon pełnych i chlapaczy.

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

1,4-BD	- 1,4-butanodiol
BF	- bezwodnik ftalowy
BM	- bezwodnik maleinowy
cz. wag.	- części wagowe w przeliczeniu na 100 części wagowych kauczuku
DMTA	- analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych
EtHCo	- 2-etylocykloheksanian kobaltu
GE	- glikol etylenowy
GPC	- chromatografia żelowa
KPG	- kompozyty poliuretanowo-gumowe
KPG-A	- kompozyty poliuretanowo gumowe syntezowane in situ z LEU-A i recyklatu gumowego rozdrabnianego kriogenicznie (RG-1)
KPG-B	- kompozyty poliuretanowo gumowe syntezowane in situ z LEU-B i recyklatu gumowego rozdrabnianego kriogenicznie (RG-1)
KPG-C	- kompozyty poliuretanowo gumowe syntezowane in situ z LEU-A i recyklatu gumowego rozdrabnianego w temperaturze otoczenia (RG-2)
KPG-D	- kompozyty poliuretanowo gumowe syntezowane in situ z LEU-C oraz recyklatu gumowego rozdrabnianego w temperaturze otoczenia (RG-2)
KA	- kwas adypinowy
LEU	lane elastomery uretanowe
LEU-A	- nasycone lane elastomery uretanowe zsyntezowane przy użyciu MDI i OAEB
LEU-B	- nasycone lane elastomery uretanowe zsyntezowane przy użyciu MDI i OAE
LEU-C	- sieciowane styrenem nienasycone lane elastomery uretanowe zsyntezowane przy użyciu MDI i nienasyconego NOAE
mas.	- masowy
MEKPO	- wodoronadtlenek metyloetyloketonu
MDI	- 4,4'-diizocyjanian difenylometanu
MO	- mikroskopia optyczna
NCO/OH	- stosunek molowy grup izocyjanianowych do grup hydroksylowych
NOAE	- nienasycony oligo(alkilenoestro)diol
OABE	- α,ω -dihydroksy[oligo(adypinianbutylenowo-etylenowy)]
OAE	- α,ω -dihydroksy[oligo(adypinian etylenowy)]
PRE	- prepolimer uretanowy
QPRE	- quasiprepolimer uretanowy
RG	- recyklat gumowy
RG-1	- recyklat gumowy otrzymany w wyniku rozdrabniania opon w warunkach kriogenicznych
RG-2	- recyklat gumowy otrzymany w wyniku rozdrabniania opon w temperaturze otoczenia
SEM	- skaningowa mikroskopia elektronowa
TEM	- transmisyjna mikroskopia elektronowa
E_t	- wydłużenie trwałe po zerwaniu
E_r	- wydłużenie przy zerwaniu
R_r	- naprężenie zrywające
Tw	- twardość wg Shore'a A
Sc	- ścieralność wg Schoppera
Tg	- temperatura zeszklenia
tg δ	- tangens kąta stratności
G'	- dynamiczny moduł zachowawczy
G''	- dynamiczny moduł stratności

WSTĘP

Dynamiczny wzrost wielkości produkcji wyrobów gumowych, szczególnie artykułów wykorzystywanych w przemyśle motoryzacyjnym wiąże się z generowaniem ogromnej ilości odpadów, spośród których 80% stanowią wycofywane z eksploatacji opony samochodowe [1]. Szacunkowe dane wskazują, że w Europie przybywa co roku ponad 3,2 mln ton zużytych opon, z czego w Polsce ilość ta wynosi około 184 tys. ton [2,3]. Zróżnicowany skład oraz usieciowana struktura gumy w dużej mierze są przyczyną wysokiej odporności opon na biodegradację, rozkład inicjowany fotochemicznie, działanie czynników chemicznych i wysokiej temperatury. Z tego względu narastające ich ilości powodują uzasadnione zagrożenie i obciążenie dla środowiska naturalnego. Dodatkowe problemy związane z zagospodarowaniem tych odpadów wynikają również z obowiązującego w krajach Unii Europejskiej ustawowego zakazu składowania całych i rozdrobnionych opon na wysypiskach. Należy dodać, że owe uwarunkowania legislacyjne stały się ważnym impulsem dla rozwoju nowoczesnych metod umożliwiających racjonalne zagospodarowanie poeksploatacyjnych opon [4].

Postęp, jaki dokonał się w ostatnich latach w gospodarce odpadami polimerowymi sprawił, że poużytkowe opony zaczęto postrzegać jako potencjalne źródło cennych surowców. Rozwój badań nad usprawnieniem metod ich odzysku i recyklingu oraz wypracowanie regulacji prawnych wprowadzających zasadę „poszerzonej odpowiedzialności producentów”, w zakresie gospodarki zużytymi oponami pozwolił na opracowanie rozwiązań, które umożliwiają przekształcanie tego znaczącego strumienia odpadów gumowych w energię lub nowe materiały, wykorzystywane do wytwarzania wielu wyrobów o znaczeniu praktycznym i użytkowym [5-6].

Jedną z powszechnie rozwiniętych i bardzo wydajnych metod zagospodarowania poużytkowych opon jest ich recykling materiałowy, który wymaga uprzedniego mechanicznego rozdrobnienia opon. Podstawowym komponentem otrzymywanym w tym procesie są recyklaty gumowe, o różnym stopniu rozdrobnienia i właściwościach, które stanowią wyjściowy surowiec wykorzystywany w dalszych procesach odzysku i recyklingu opon. W praktyce mogą one pełnić rolę źródła taniego surowca energetycznego spalanego w cementowniach i elektrociepłowniach lub modyfikatora właściwości asfaltu lub wypełnienia betonu [7-12]. Znaczny udział w recyklingu opon ma również wykorzystanie recyklatu gumowego, jako składnika różnego rodzaju kompozycji polimerowych, uzyskiwanych głównie przy udziale kauczuków, poliolefin, poli(chlorku winylu) oraz żywic epoksydowych [1,13-20].

Szczególnym zainteresowaniem, ze względu na swoje własności użytkowe, cieszą się również kompozycje i kompozyty, w których jako osnowę wykorzystuje się polimery uretanowe, posiadające niezwykle zróżnicowaną strukturę, która zapewnia im wysoką wytrzymałość mechaniczną, dużą elastyczność oraz odporność na ścieranie i działanie rozpuszczalników organicznych. Z danych literaturowych oraz opisów rozwiązań wprowadzonych już do praktyki przemysłowej wynika, że dzięki zastosowaniu poliuretanów, jako osnowy kompozytów poliuretanowo-gumowych (KPG), możliwe jest uzyskanie różnorodnych materiałów, formowanych w oparciu o elastomery uretanowe oraz poliuretanowe tworzywa piankowe [21-22]. W konsekwencji pozwala to na zróżnicowanie właściwości użytkowych otrzymywanych kompozytów i tym samym zakresu ich zastosowania w praktyce. Prowadzone do tej pory badania, dotyczące kompozytów poliuretanowo-gumowych wskazują jednak, że materiały te charakteryzują się niskimi wskaźnikami właściwości mechanicznych, które w miarę zwiększania w ich składzie ilości recyklatu gumowego ulegają pogorszeniu. Z tego względu praktyczne zastosowanie opracowanych dotychczas KPG ogranicza się wyłącznie do wytwarzania przy ich udziale elastycznych kostek brukowych, nawierzchni placów zabaw i boisk sportowych, płyt wibroizolacyjnych oraz ekranów tłumiących hałas [23-30].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące opracowania nowych kompozytów poliuretanowo-gumowych otrzymywanych *in situ* z różnych odmian lanych elastomerów uretanowych i recyklatów gumowych, charakteryzujących się wyższymi wskaźnikami właściwości mechanicznych i użytkowych, w stosunku do ich bliskich analogów, wytwarzanych obecnie głównie w postaci kompozytowych materiałów nawierzchniowych. Przyjęta koncepcja pracy wpisuje się w nowy kierunek badań, którego podstawowym założeniem jest opracowanie nowych materiałów poliuretanowo-gumowych, które oprócz wysokich wymagań jakościowych wykazywać będą niskie materiałowe koszty wytwarzania. W konsekwencji może to przyczynić się do rozszerzenia zakresu praktycznego ich wykorzystania i umożliwi zagospodarowanie znacznie większej ilości poużytkowych opon samochodowych.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Zagospodarowania poeksploatacyjnych opon

Na świecie i w Polsce corocznie powiększeniu ulega ilość użytkowych wyrobów polimerowych, których znaczną część stanowią poeksploatacyjne opony samochodowe. Raporty największych stowarzyszeń zrzeszających producentów opon i wyrobów gumowych wskazują, że co roku na świecie powstaje prawie miliard sztuk użytkowych opon, co w konsekwencji powoduje roczny przyrost ilości tej grupy odpadów, wynoszący 17 milionów ton [31-33]. Do największych producentów odpadów oponowych zaliczane są kraje Unii Europejskiej, USA oraz Japonia, w których z użytkowania wycofywanych jest, co roku prawie 9 mln ton tych produktów. O dynamice wzrostu ilości zużytych opon w samej Unii Europejskiej świadczyć może zwiększenie poziomu ich wytwarzania z ilości 2,10 mln ton w roku 1994 do 3,2 mln ton w roku 2009, co dowodzi, że na przełomie 15 lat wzrost ilości poeksploatacyjnych opon w UE wyniósł ponad 50%, a roczny koszt ich utylizacji w krajach unijnych obliczono na prawie 600 mln euro [34]. Skalę problemu pogłębiają dodatkowo, obciążające w znacznym stopniu środowisko naturalne zasoby istniejących na świecie składowisk, na których zmagazynowano prawie 4 miliardy sztuk niezagospodarowanych do tej pory poeksploatacyjnych opon samochodowych [35]. Również w Polsce ilość odpadów gumowych, w tym szczególnie odpadów oponowych systematycznie rośnie i według szacunków Ministerstwa Środowiska w 2008 roku masa wprowadzonych na rynek opon, podlegająca obowiązkowi odzysku osiągnęła poziom 184 tys. ton, co sytuuje Polskę na szóstym miejscu wśród największych producentów tej grupy odpadów gumowych, w Unii Europejskiej [3].

Poeksploatacyjne opony zaliczane są do kategorii odpadów, których recykling jest niezmiernie trudny. Wynika to z ich bardzo złożonej budowy, zróżnicowanego składu surowcowego oraz samej struktury gumy, z której wykonana jest opona. Technologia wytwarzania wyrobów gumowych opiera się przede wszystkim na nieodwracalnej reakcji wulkanizacji, zachodzącej pomiędzy dienowymi kauczukami, siarką i szeregiem związków pomocniczych. W jej wyniku, pomiędzy łańcuchami elastomerów powstają wiązania poprzeczne, które tworzą przestrzennie usieciowaną strukturę gumy. Z tego względu artykuły gumowe są elastycznymi, nierozpuszczalnymi i nietopliwymi ciałami stałymi, których nie można ponownie przetwarzać, tak jak ma to miejsce w przypadku tworzyw

termoplastycznych. Dlatego ich recykling wymaga wysokich nakładów czasu oraz energii i polega jedynie na destrukcji danego wyrobu gumowego, na drodze obróbki mechanicznej, termicznej lub chemicznej, bez możliwości odzysku pełnowartościowych surowców, wykorzystywanych do jego otrzymania [13].

W skład opon oprócz gumy, która stanowi ok. 70-80% ich całkowitej masy wchodzi również stalowa drutówka oraz kord tekstylny, które nadają oponie ostateczną formę oraz właściwości użytkowe [36-37]. Obecność tych dwóch komponentów stanowi jednak poważny problem, ponieważ wymusza konieczność oddzielenia ich od gumy, w procesach recyklingu opon. Otrzymanie zatem nowego produktu pochodzącego z recyklingu opon samochodowych, który spełniałby wysokie normy jakościowe, wymaga zastosowania złożonych technologicznie procesów.

1.1. Aspekty prawne i rozwiązania organizacyjne dotyczące zagospodarowania zużytych opon

Obowiązujące w Polsce regulacje prawne dotyczące postępowania z wycofanymi z eksploatacji oponami obciążającymi w dużym stopniu środowisko naturalne, to obecnie rozbudowany zbiór przepisów, które opierają się na postanowieniach i rozporządzeniach prawa wspólnotowego Unii Europejskiej. Polityka unijna w sprawie odpadów oponowych wyznaczona została na tzw. „hierarchii odpadów”, która zakłada w pierwszej kolejności zapobieganie ich powstawania, a gdy jest to niemożliwe na ich ponownym wykorzystaniu, na drodze odzysku i recyklingu, eliminując w miarę możliwości składowanie na wysypiskach [38]. Dlatego podstawą strategii działań Unii Europejskiej w dziedzinie ponownego zagospodarowania poeksploatacyjnych wyrobów gumowych, a w szczególności wycofanych z użytkowania opon jest uchwalona w 1999 roku dyrektywa 1999/31/WE na mocy, której kraje członkowskie zobowiązane zostały do wprowadzenia od lipca 2003 roku zakazu składowania na wysypiskach całych opon samochodowych, a od lipca 2006 także rozdrobnionych, z wyłączeniem w obu przypadkach opon rowerowych oraz opon o średnicy zewnętrznej większej niż 1400 mm [39]. Uzupełnieniem rozwiązań legislacyjnych UE dotyczącej gospodarki zużytymi oponami jest uchwalona w 2000 roku dyrektywa 2000/53/EC, która reguluje sposoby postępowania z wycofywanymi z użytkowania pojazdami. Nakazuje ona usuwanie z nich opon przed ich złomowaniem tak, aby mogły one zostać poddane procesom recyklingu [40]. Zalecenia wymienionych powyżej dyrektyw, nie

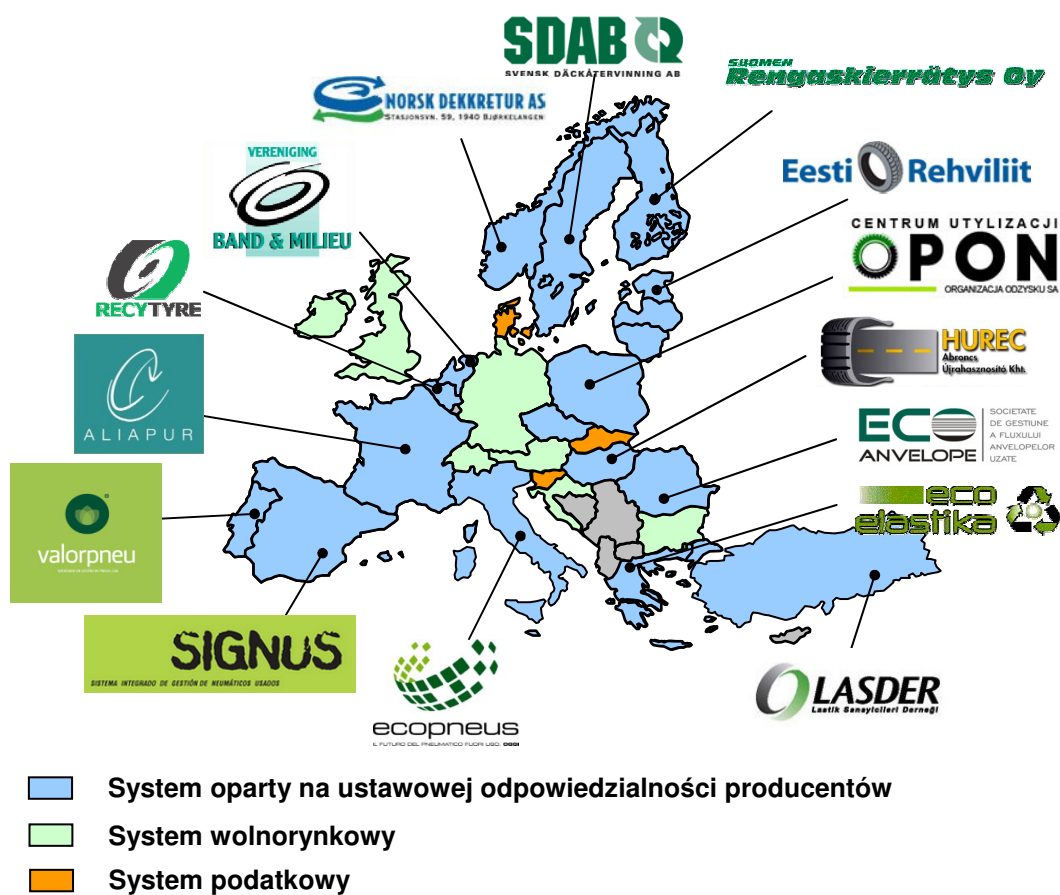
określiły jednak sposobów osiągnięcia narzuconych zadań. Dlatego przed państwami członkowskimi zostały postawione nowe wyzwania, które stały się jednocześnie impulsem do rozwijania działań na rzecz wypracowania własnych odpowiednich wewnętrznych regulacji prawnych i organizacyjnych, umożliwiających stworzenie warunków do opracowania nowoczesnych sposobów odzysku, rosnącej ilości odpadów oponowych, z wyłączeniem ich składowania na wysypiskach.

W oparciu o zdobyte doświadczenia w zakresie gospodarki odpadami, w krajach unijnych wypracowano trzy modele rozwiązań, które uregulowały i usprawniły nadzór nad zagospodarowaniem użytkowych opon [41-42]:

1. *Model gospodarki opartej na poszerzonej odpowiedzialności producentów (ERP)*. Zgodnie z nim zagospodarowanie zużytych opon należy do obowiązków producentów i importerów, którzy wprowadzili je na rynek. Rozwiązanie to zobowiązuje ich do zorganizowania zbiórki zużytych opon i zapewnienia wyznaczonych prawem poziomów odzysku i recyklingu tych odpadów. Może być to realizowane bezpośrednio przez producentów lub za pośrednictwem wyspecjalizowanych organizacji odzysku, stworzonych i działających w ich imieniu. Największe organizacje odzysku funkcjonujące w danych krajach Wspólnoty Europejskiej zestawiono na rys. 1.
2. *Model podatkowy*, polegający na pobieraniu przez producentów lub sprzedawców detalicznych opłaty utylizacyjnej, wliczonej w cenę nowej opony i przekazywaniu go do budżetu państwa. Zagospodarowanie opon, w tym modelu spoczywa na organizacjach odzysku i recyklingu, opłacanych przez rząd z pieniędzy uzyskanych od użytkowników, kupujących nowe opony.
3. *System wolnorynkowy, który zakłada opłacalność odzysku i recyklingu opon*. Zgodnie z tym założeniem zużyte opony to źródło cennych surowców, których zagospodarowanie przynosi zyski i w konsekwencji rentowność, zajmujących się nim przedsiębiorstw.

W Europie spośród wszystkich wymienionych powyżej systemów gospodarki zużytymi oponami, największą popularność zyskał model oparty na poszerzonej odpowiedzialności producentów. O sukcesie tego rozwiązania świadczyć mogą wysokie, sięgające nawet 100% poziomy odzysku użytkowych opon, uzyskiwane przez kraje, które go wdrożyły (Belgia, Czechy, Estonia, Finlandia, Francja, Grecja, Hiszpania, Holandia, Litwa, Łotwa Norwegia, Polska, Portugalia, Rumunia, Szwecja, Węgry, Włochy, i Turcja). Jego zaletą jest też duża przejrzystość w kontroli działalności organizacji wypełniających narzucone normy. Ponadto sprawne finansowanie organizacji odzysku przez największych na świecie producentów opon,

pozwoili na rozwijanie badań i wdrażanie nowoczesnych technologii, umożliwiającich zwiększenie wydajności procesów odzysku i recyklingu opon. Z tego względu model ten stał się podstawą nowoczesnej gospodarki zarządzania odzyskiem zużytych opon w 17 krajach europejskich, w tym również w Polsce. Natomiast system oparty na podatku utylizacyjnym obowiązujący w Austrii, Bułgarii, Chorwacji, Irlandii, Niemczech, Szwajcarii, Wielka Brytania oraz system wolnorynkowy (Dania, Słowacja, Słowenia) mimo prostoty działania okazały się mniej atrakcyjne, co związane jest z ich mniejszą efektywnością i trudnością w kontroli.



Rys. 1 Modele zarządzania gospodarką zużytych opon w Europie, z wyszczególnieniem największych organizacji odzysku, działających w krajach UE i Turcji [43].

W Polsce budowę systemu sprawnej gospodarki rozwiązującej problemy zagospodarowania poeksploatacyjnych opon rozpoczęto od uchwalenia 27 kwietnia 2001 roku ustawy o odpadach [44]. Uregulowała ona polskie prawo, w stosunku do przepisów unijnej dyrektywy 1999/31/WE, zakazując składowania na wysypiskach całych opon i ich części. Wprowadziła również bardzo ważne dla gospodarki odpadami definicje odzysku i recyklingu. Zgodnie z jej postanowieniami opisanymi w art. 3. ust. 3 pkt.9 „odzyskiem są wszelkie działania, niestwórzające zagrożenia dla życia, zdrowia ludzi lub dla środowiska,

polegające na wykorzystaniu odpadów w całości lub w części, lub prowadzące do odzyskania z odpadów substancji, materiałów lub energii i ich wykorzystania” (Dz.U. 2001 Nr 62 poz. 628). Działania te zostały dokładnie wytłumaczone w załączniku nr 5, do wymienionej ustawy. Zgodnie z nimi do odzysku zaliczane jest spalanie opon, czyli wykorzystanie ich, jako paliwa lub innego środka służącego do wytwarzania energii (proces R1). Do form odzysku zaliczyć należy również bieżnikowanie opon oraz ich ponowne wykorzystywanie w całości lub częściach (proces R14).

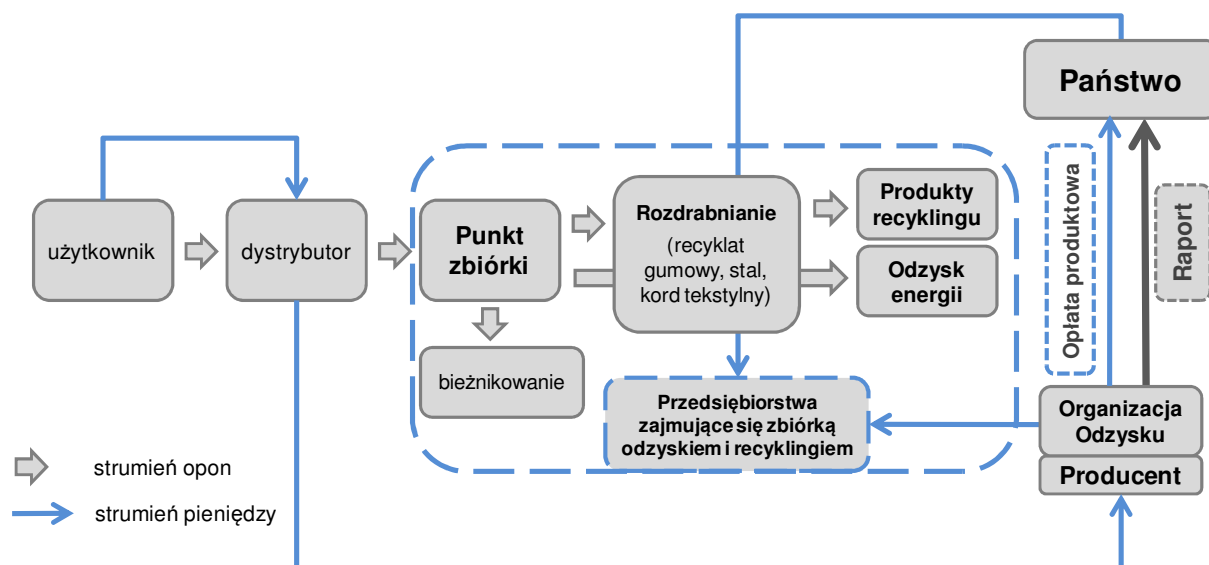
Natomiast zgodnie z art. 3. ust. 3 pkt.15 omawianej ustawy pod pojęciem recyklingu należy rozumieć „odzysk, który polega na powtórny przetwarzaniu substancji lub materiałów zawartych w odpadach w procesie produkcyjnym, w celu uzyskania substancji lub materiału o przeznaczeniu pierwotnym lub o innym przeznaczeniu, w tym też recykling organiczny, z wyjątkiem odzysku energii” (Dz.U. 2001 Nr 62 poz. 628). Recykling jest więc wyodrębnioną formą odzysku, polegającą na powtórny przetworzeniu odpadu, dokonany w określonym celu. W przypadku opon charakter recyklingu będą miały procesy, które prowadzą do wydzielenia z opon gumy, kordu tekstylnego oraz metalu i ich ponownym wykorzystaniu, jako źródła surowców, do otrzymywania materiałów, o nowym zastosowaniu [45].

Bardzo ważnym aktem prawnym, który wprowadził w Polsce nowoczesne rozwiązania w zakresie zagospodarowania użytkowych opon jest ustawa z dnia 11 maja 2001 r., o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz opłacie produktowej i depozytowej [46]. Dotyczy ona ustanowienia w Polsce zasady poszerzonej odpowiedzialności producentów za odpady użytkowe, do których zaliczono m.in. nowe i używane opony pneumatyczne oraz opony bieżnikowane. Ustawa ta zobowiązała producentów i importerów opon, wprowadzających je na rynek krajowy, do zorganizowania zbiórki zużytych opon i zapewnienia określonych poziomów recyklingu i odzysku. Zgodnie z uchwalanymi w kolejnych latach ustawami oraz wprowadzanymi rozporządzeniami, docelowe wielkości odzysku i recyklingu były stopniowo powiększane i na lata 2008-2014 ustalono je na poziomie 75% odzysku i 15% recyklingu zużytych opon [46,47-48]. Wymusiło to na producentach zapewnienia zbiórki i poddanie odzyskowi 75% całkowitej masy opon, która została przez nich wprowadzona na rynek. Ustalenie norm odzysku użytkowych opon na poziomie 75% wynika z faktu, że w trakcie eksploatacji tracą one ok. 10-20% swej masy [49]. W praktyce oznacza to jednak obowiązek odzysku i recyklingu takiej samej liczby zużytych opon, jaka w postaci opon nowych wprowadzona została, w danym roku na rynek krajowy.

Ustalony obowiązek zagospodarowania zużytych opon może być wykonany przez producenta lub importera samodzielnie, bądź za pośrednictwem powołanej w tym celu organizacji odzysku, która działa w ich imieniu. Dowodem potwierdzającym realizację narzuconych poziomów odzysku i recyklingu są sprawozdania, które co roku przedsiębiorcy lub organizacje odzysku zobowiązane są przekazywać do Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska [50]. W przypadku, gdy przedsiębiorcy lub działające w ich imieniu organizacje, nie wywiążą się z prawnie nałożonego na nich obowiązku, zobowiązani zostają do uiszczenia opłaty produktowej. Jej wysokość wyznacza się, jako iloczyn różnicy pomiędzy wymaganym, a osiągniętym poziomem odzysku lub recyklingu i stawki opłaty produktowej, ustalonej Rozporządzeniem Ministra Środowiska, dla każdego rodzaju opon [51]. Uzyskane opłaty kierowane są do Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej i przeznaczane na finansowanie zadań, umożliwiających recykling i odzysk niezagospodarowanych odpadów oraz wspieranie programów ekologicznych, dotyczących tematyki zużytych opon.

W odpowiedzi na wejście w życie ustawy produktowej z dnia 11 maja 2001 r., firmy Bridgestone, Continental, Dębica, Goodyear, Michelin i Pirelli, zajmujące się importem opon do Polski oraz ich produkcją na terenie kraju, we wspólnym porozumieniu założyły spółkę Centrum Utylizacji Opon Organizacja Odzysku S.A. (CUO) [52]. Jej zadaniem jest wykonywanie w imieniu przedsiębiorców obowiązków, dotyczących osiągnięcia nałożonych poziomów odzysku i recyklingu. Działalność CUO polega głównie na organizowaniu i koordynowaniu ogólnokrajowego systemu zbiórki opon od punktów serwisu i wymiany opon, warsztatów samochodowych, punktów demontażu samochodów oraz urzędów gmin. Do jej kompetencji należy również przekazywanie odpadów oponowych przedsiębiorstwom zajmującym się odzyskiem energetycznym opon oraz kierowanie ich do ponownego zagospodarowania, poprzez bieżnikowanie lub recykling. Zgodnie z założeniami legislacyjnymi CUO zobowiązane jest do składania rocznych sprawozdań z efektów swojej działalności, a w przypadku nieosiągnięcia ustalonych poziomów odzysku i recyklingu, uiszczenia opłaty produktowej, oddzielnie dla odzysku oraz recyklingu. Obecnie CUO realizuje zbiórkę opon na terenie całego kraju za pośrednictwem czterech operatorów logistycznych i ok. 30 podwykonawców [52]. Ponadto nawiązała współpracę z czterema cementowniami, realizującymi odzysk energetyczny opon oraz z wieloma przedsiębiorstwami zajmującymi się rozdrabnianiem tych odpadów. Dzięki tym działaniom organizacja ta uzyskała 65% udział w rynku utylizacji odpadów oponowych i stała się jego dominującym liderem. Do pozaustawowych zadań CUO zaliczyć należy też jej działalność edukacyjną,

zajmującą się przybliżaniem społeczeństwu problematyki zagospodarowania wyeksploatowanych opon [52]. Zasady funkcjonowania CUO na polskim rynku przedstawiono na rys.2.



Rys. 2 Schemat opisujący działalność Centrum Utylizacji Opon Organizacja Odzysku S.A.

Według danych Ministerstwa Środowiska opublikowanych przez Główny Urząd Statystyczny, w Polsce w 2008 roku poziom odzysku osiągnął 82,2%, natomiast poziom recyklingu 23% [53]. Informacje te wskazują, że działania organizacji odzysku oraz przedsiębiorstw zajmujących się zagospodarowaniem poużytkowanych opon pozwoliły na znaczne przekroczenie norm, wyznaczonych w aktach prawnych oraz w Krajowym Planie Gospodarki Odpadami. Zdecydowanie największy, bo ponad 70% udział w odzysku opon miał odzysk energetyczny, realizowany głównie poprzez ich spalanie w piecach cementowych [2,54].

1.2. Metody odzysku zużytych opon

Wycofane z eksploatacji opony ze względu na swój skład i właściwości stanowią obecnie źródło cennych surowców, a rozwój metod ich odzysku pozwala na efektywne przekształcanie tych odpadów w energię lub materiały, które stosowane są do wytwarzania nowych wyrobów o znaczeniu praktycznym i użytkowym. Bardzo istotnym impulsem, który wymusił powiększanie poziomów odzysku i recyklingu zużytych opon był ustawowy zakaz ich składowania na wysypiskach. W związku z tym polityka większości krajów w zakresie

utylicacji poużytkowych opon opiera się na ich selektywnej zbiórce oraz zagospodarowaniu na drodze [55]:

- bieżnikowania
- odzysku energetycznego
- pirolizy
- recyklingu produktowego
- recyklingu materiałowego (rozdrabniania i dewulkanizacji)

1. Bieżnikowanie

Bieżnikowanie jest procesem, którego celem jest przedłużenie czasu użytkowania wyeksploatowanych opon. Polega ono na wstępnym przygotowaniu opony do regeneracji, poprzez zdzieranie z niej zużytego bieżnika i następnie nałożeniu nowego. Bieżnikowaniu poddaje się wyłącznie opony, które pozytywnie przeszły test weryfikacji, pod względem stopnia ich zużycia oraz braku uszkodzeń korpusu opony. Cały proces może być przeprowadzony dwiema metodami: na zimno lub na gorąco [56-57]. W metodzie niskotemperaturowej na odpowiednio przygotowany korpus opony nakładana jest warstwa mieszanki gumowej, pełniąca rolę spoiwa oraz wstępnie zwulkanizowany bieżnik, o odpowiedniej rzeźbie i rozmiarze. Całość dociska się do karkasu za pomocą specjalnych membran gumowych i wulkanizuje w autoklawie w temperaturze ok. 100⁰C, przez 4-5 godzin. Metoda wysokotemperaturowa polega natomiast na nakładaniu na karkas świeżej mieszanki gumowej o odpowiednim składzie i objętości, a następnie wulkanizowaniu całości w formach odwzorowujących kształt bieżnika. Proces prowadzony jest w temperaturze 150-180⁰C, pod zwiększonym ciśnieniem. Bieżnikowanie jest procesem niezwykle opłacalnym ekonomicznie. Pochłania tylko 30% energii oraz 25% surowców wykorzystywanych w produkcji nowych opon [58]. Dodatkowo jest procesem praktycznie bezodpadowym, a jedynym produktem ubocznym powstającym podczas bieżnikowania jest ścier gumowy, który można wykorzystać w produkcji kompozytowych wyrobów polimerowych oraz w budownictwie. W praktyce bieżnikowaniu nie poddaje się opon samochodów osobowych, ze względu na ich mało konkurencyjną cenę, w stosunku do nowych opon oraz niższą jakość i bezpieczeństwo jazdy, przy dużych prędkościach [59]. Z powodzeniem natomiast bieżnikowane są opony samochodów ciężarowych oraz samolotów. Zdecydowały o tym korzyści ekonomiczne, które wskazują, że stosunek jakości do ceny bieżnikowanych opon wielkogabarytowych jest znacznie wyższy niż w przypadku opon nowych. Największe

koncerny oponiarskie szacują, że co druga używana na świecie opona samochodów ciężarowych jest regenerowana na drodze bieżnikowania. Pozwala to na osiągnięcie dużych oszczędności w zakupie nowego ogumienia i w znaczący sposób wpływa na obniżenie ilości odpadów gumowych [56].

2. Odzysk energetyczny

Jedną z podstawowych metod odzysku zużytych opon lub innych poeksploatacyjnych wyrobów gumowych jest ich wykorzystanie, jako surowca energetycznego. Paliwo składające się z rozdrobnionych opon w klasyfikacji międzynarodowej oznaczane jest skrótem TDF (tire derived fuel). Zużyte opony charakteryzują się wartością opałową wynoszącą 32 MJ/kg, co pozwala im na konkurowanie z innymi rodzajami paliw, a przede wszystkim z węglem charakteryzującym się znacznie niższą wartością opałową [60]. Jednym z największych odbiorców rozdrobnionych odpadów oponowych jest przemysł cementowy, który wykorzystuje je, jako alternatywne paliwo współspalane z węglem, zapewniając ich bezodpadowe zagospodarowanie. Możliwe jest to dzięki wysokim temperaturom panującym w piecach cementowych, wynoszącym ponad 1200⁰C, które umożliwiają całkowite spalanie wszystkich składników występujących w oponie. Powstający w procesie popiół i kord stalowy trwale wiązany jest z klinkierem, co nie powoduje poważnych zmian jego właściwości fizykomechanicznych, poza niewielkim wydłużeniem czasu wiązania cementu i zwiększenia zapotrzebowania na wodę [61]. Ponadto spalanie opon w piecach cementowych jest bezpieczne dla środowiska, ze względu na znacznie niższą w stosunku do węgla emisję pyłów, dwutlenku węgla, tlenków azotu oraz metali ciężkich, za wyjątkiem cynku [62-63]. Poza przemysłem cementowym zużyte opony wykorzystywane są również, jako paliwo do produkcji pary, energii elektrycznej, papieru, wapna oraz stali. Wynika to z tego, że współspalanie węgla z rozdrobnionymi odpadami gumowymi, zwiększa sprawność cieplna kotłów parowych i pieców, a ilość emitowanych w procesie spalin i pyłów nie przekracza żadnych dopuszczalnych norm [64-67].

3. Piroliza odpadów gumowych

Zagospodarowanie zużytych opon na drodze pirolizy polega na rozkładzie elastomerów zawartych w gumie, w wyniku ich ogrzewania w temperaturze 400-700⁰C, bez dostępu tlenu. Pirolizę opon przeprowadza się w specjalnych piecach pirolitycznych, które w zależności od

zastosowanej technologii mogą pracować pod ciśnieniem normalnym lub obniżonym, w atmosferze gazu obojętnego (głównie azotu) lub substancji ciekłych (np. związków hydroaromatycznych) [68]. Znane są również technologie pirolizy prowadzonej w obecności substancji w stanie nadkrytycznym (np. CO₂) lub za pomocą plazmy oraz mikrofal [69-71]. W wyniku pirolizy opon otrzymuje się szereg cennych związków chemicznych w postaci stałej, ciekłej i gazowej, które po odpowiedniej obróbce mogą być wykorzystywane, w przemyśle petrochemicznym, energetycznym oraz hutniczym [72-73]. Produktami pirolizy opon uzyskiwanymi w fazie stałej jest koksik, sadza, zwęglona pozostałość tlenków i siarczków cynku, krzemionka oraz stal. Faza gazowa bogata jest w wodór, tlenek i dwutlenek węgla, węglowodory alifatyczne oraz siarkowodór. Natomiast w fazie ciekłej obecne są węglowodory aromatyczne oraz oleje o wysokiej wartości opałowej, które po usunięciu zanieczyszczeń związkami siarki, mieszane są zazwyczaj z olejami napędowymi lub innymi produktami petrochemicznymi. Niestety piroliza zużytych opon, ze względu na wysokie koszty instalacji i obsługi procesu oraz mało konkurencyjne ceny, uzyskanych produktów jest obecnie niezmiernie rzadko wykorzystywana w skali przemysłowej. Jednak obserwowany rozwój badań nad usprawnieniem istniejących już technologii pirolizy oraz rosnące ceny surowców energetycznych i petrochemicznych, wskazują na duży potencjał tej metody zagospodarowania odpadów oponowych.

4. Recykling produktowy

Recykling produktowy polega na wtórnym zagospodarowaniu całych lub pociętych poeksploatacyjnych opon, w ich pierwotnej postaci [1,13,55]. Ze względu na kształt i rozmiary, wysoką elastyczność, dobre tłumienie drgań i hałasu opony są z powodzeniem stosowane, jako tani materiał wykorzystywany w inżynierii budowlanej. Z ich pomocą możliwe jest tworzenie barier ochronnych dróg i autostrad oraz zabezpieczanie pochyłości nadbrzeży i poboczy dróg. Mogą one również zostać wykorzystane do tworzenia odbojników dla łodzi, sztucznych raf dających schronienie organizmom morskim oraz jako materiał na podłoża dla dróg i izolacji fundamentów budynków [74-77]. Bardzo ciekawe rozwiązania w zakresie możliwości produktowego zagospodarowania użytkowych opon opracowała firma Solerebels z Etiopii, która wytwarza obuwie z podeszew, wykonanych z odpowiednio ukształtowanych części bieżnika opon [78]. O możliwościach powtórnego wykorzystania odpadów gumowych, świadczy również oferta firmy Alchemy Goods z USA, która zajmuje się wytwarzaniem torebek, portfeli oraz pasków wykonanych w całości z użytkowych

dętek gumowych [79]. Metody wykorzystania zużytych opon na drodze recyklingu produktowego mają jednak marginalne znaczenie, dlatego w niewielkim stopniu rozwiązują problem ich zagospodarowania.

5. Recykling materiałowy

Recykling materiałowy to obecnie obok odzysku energetycznego najbardziej rozpowszechniona metoda zagospodarowania użytkowych opon. Realizowany jest na drodze mechanicznego mielenia opon w wyniku, którego uzyskuje się recyklaty gumowe o różnym stopniu rozdrobnienia lub w procesie dewulkanizacji, prowadzącej do utworzenia regeneratów gumowych [14,80].

Dewulkanizacja polega na degradacji usieciowanej struktury siarkowych wulkanizatów kauczukowych, w wyniku częściowego lub całkowitego rozrywania poli-, di- i monosiarczkowych wiązań sieciujących, uformowanych w wyniku pierwotnego procesu wulkanizacji. Niestety w praktyce w procesie degradowane są również łańcuchy główne polimeru kauczukowego, w wyniku czego uzyskiwany produkt gumowy nie posiada własności materiału wyjściowego (kauczuku), a proces ten określa się terminem regeneracji [1,14-15]. Spośród znanych metod produkcji regeneratów gumowych wyróżnić można procesy termomechaniczne, termochemiczne, fizyczne (metoda mikrofalowa, ultradźwiękowa) oraz biologiczne, które polegają na złożonych przemianach, prowadzących do depolimeryzacji, utleniania i w większości przypadków degradacji łańcuchów głównych polimeru kauczukowego, powodując obniżenie lepkości obrabianego materiału. Szczegółowy opis i charakterystykę tych metod opisano dokładnie w wielu publikacjach naukowych i patentowych, których przegląd przedstawiono w pracach [1,13-15,81-82]. Regeneraty gumowe pełnią obecnie ważną rolę w przemyśle gumowym, który wykorzystuje je, jako dodatek do świeżych mieszanek gumowych. Stosowane są one do wyrobu uszczelek, pokryć kabli, mat i płyt gumowych oraz obuwia.

Rozdrobnienie zużytych wyrobów gumowych umożliwia dalsze wykorzystanie recyklatów gumowych do wytwarzania nowych materiałów, przydatnych do produkcji różnorodnych wyrobów o praktycznym zastosowaniu [83-84]. Wiąże się z pewnymi trudnościami, związanymi z występowaniem w oponach stalowej drutówki oraz kordu tekstylnego, które muszą zostać oddzielone od recyklatu gumowego w procesie mielenia. Po odseparowaniu materiały te można jednak powtórnie zagospodarować. Odpady stalowe przetwarza się w hutach, natomiast kord tekstylny po oczyszczeniu przeznaczony jest do spalania

z odzyskiem energii lub wykorzystuje do produkcji izolacji termicznych, stosowanych w inżynierii budowlanej. Głównym jednak elementem recyklingu opon jest zagospodarowanie recyklatu gumowego. O jego przydatności do konkretnych zastosowań decydują przede wszystkim rozmiary ziaren poszczególnych frakcji oraz stopień czystości. Europejskie Centrum Normalizacji (CEN) dokonało podziału produkowanych w UE recyklatów gumowych, pod względem ich rozmiarów [85]. Prace te miały na celu ujednoczenie rynku produktów recyklingu materiałowego użytkowych opon, a w ich wyniku wyodrębniono 6 różnych typów produktów gumowych będących źródłem recyklatów, które przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1 Rodzaje recyklatów gumowych, uzyskiwanych w procesie rozdrabniania opon samochodowych.

Rodzaj recyklatu	Wielkość frakcji
Opony cięte	> 300 mm
Strzępy	40 ÷ 300 mm
Czipsy	10 ÷ 50 mm
Granulat gumowy	1 ÷ 10 mm
Miał gumowy	0 ÷ 1 mm lub 0 ÷ 0,5 mm
Ścier gumowy	0 ÷ 40 mm

Zagospodarowanie zużytych opon oparte na ich mechanicznym rozdrabnianiu to złożony proces, który ze względu na wysoką wytrzymałość mechaniczną opon wymaga stosowania specjalnych maszyn i urządzeń, zdolnych do ich rozerwania. Ponadto wymaga on wysokich nakładów energii, która jest niezbędna do zniszczenia i rozdrobnienia opony na odpowiednie frakcje, co w dużej mierze wpływa na opłacalność całego procesu. Jednak rozwój badań prowadzonych w kierunku udoskonalania oraz zwiększania wydajności tej metody sprawił, że ma ona obecnie znaczny udział w zagospodarowaniu użytkowych opon na drodze ich recyklingu.

Znanych jest wiele metod pozwalających na wydajne i efektywne rozdrabnianie opon, a do najważniejszych z nich zalicza się rozdrabnianie prowadzone w temperaturze otoczenia, w warunkach kriogenicznych, na mokro, metodą Berstorffa oraz wodą o wysokim ciśnieniu.

Otrzymywanie recyklatu gumowego w procesie mechanicznego rozdrabniania odpadów gumowych, prowadzonego w temperaturze otoczenia polega na mechanicznym mieleniu wstępnie przygotowanych opon samochodowych, przy użyciu różnorodnych urządzeń, w postaci strzępiarek, młynów, granulatorów nożowych oraz walcarek z walcami ryflowanymi [86-87]. Zazwyczaj ustawione są one w linii technologicznej, która umożliwia wielokrotne rozdrabnianie odpadów, aż do uzyskania recyklatu gumowego o pożądanym stopniu

uziarnienia. Otrzymywany tą metodą recyklat gumowy charakteryzuje się wielkością cząstek powyżej 0,3 mm oraz dobrze rozwiniętą i postrzępioną powierzchnią ziaren [82]. W linii produkcyjnej recyklatu gumowego, znajdują się również separatory pneumatyczne, usuwające włókna pochodzące ze wzmocnienia kordowego oraz elektromagnesy służące do usuwania elementów stalowych, występujących w konstrukcji opon, w postaci drutówki i opasania. Podczas mechanicznego rozdrabniania opon wydziela się znaczna ilość ciepła, która powoduje utlenianie powstających cząstek gumy, dlatego wymagane jest zaopatrzenie linii produkcyjnej w urządzenia umożliwiające schładzanie powstającego recyklatu, zapobiegając jego samozapłonowi.

W kriogenicznej metodzie wytwarzania recyklatów gumowych wykorzystuje się ciekły azot, jako czynnik pozwalający na schłodzenie, uprzednio pociętych na kawałki użytkowych opon samochodowych, do temperatury leżącej poniżej temperatury zeszklenia kauczuków zawartych w gumie [15]. Następnie zmrożony kruchy materiał gumowy o temperaturze poniżej -80°C kierowany jest do młynów młotkowych, służących do kruszenia opon na odpowiednie frakcje. Linia technologiczna do kriogenicznego rozdrabniania opon dodatkowo wyposażona jest w system oddzielania od powstającego recyklatu gumowego kordu tekstylnego oraz elektromagnesy, odseparowujące elementy stalowe.

Kriogeniczne rozdrabnianie opon pozwala na uzyskanie recyklatów gumowych o bardzo małych rozmiarach ziaren, wynoszących nawet 75 μm . Specyficzną cechą tej metody rozdrabniania jest uzyskiwanie materiału gumowego posiadającego ziarna o gładkiej powierzchni, ostrych krawędziach oraz zbliżonym kształcie i rozmiarach [82]. W porównaniu do mechanicznego rozdrabniania odpadów gumowych w temperaturze otoczenia recyklat gumowy otrzymywany podczas kriogenicznego mielenia opon, charakteryzuje się wyższą czystością. Zawiera jednak znacznie większą ilość wilgoci, wynoszącą około 12-15% mas. Główną wadą tej metody rozdrabniania są wysokie koszty ciekłego azotu, ponoszone na schłodzenie odpadów gumowych. Z ekonomicznego punktu widzenia rozdrabnianie kriogeniczne jest, więc mało konkurencyjne w stosunku do konwencjonalnego rozdrabniania w temperaturze otoczenia. Znane są jednak sposoby umożliwiające obniżenie zużycia lub wyeliminowania ciekłego azotu z procesu rozdrabniania kriogenicznego. Przykładem takiego rozwiązania jest zastąpienie ciekłego azotu systemem sprężarek, umożliwiających wydajne schłodzenie użytkowych opon do temperatury -100°C , za pomocą rozprężającego się powietrza [88]. Inną możliwością obniżenia kosztów kriogenicznego rozdrabniania opon jest zastąpienie elektrycznych młynów młotkowych, młynami wirowymi, w których mielenie

odbywa się na zasadzie kruszenia materiału wprowadzonego w ruch wirowy, za pomocą rozprężającego się powietrza [89].

Mielenie odpadów gumowych metodą „na mokro” jest udoskonaleniem procesu rozdrabniania poużytkowych opon w temperaturze otoczenia [90-92]. W procesie tym mieleniu poddaje się zawieszinę wodną zawierającą wstępnie rozdrobniony recyklat gumowy, uzyskiwany innymi metodami rozdrabniania. Wykorzystuje się do tego specjalne młyny posiadające stałe i ruchome tarcze mielące, które rozcierają kierowany w przestrzeń między nimi strumień granulatu gumowego. Zastosowanie w procesie mielenia zawiesiny wodnej recyklatu gumowego, pozwala na ciągłe schładzanie powstającego produktu oraz elementów mielących, rozgrzewających się w wyniku tarcia. Zaletą tej metody jest możliwość uzyskiwania bardzo drobnego miazgu gumowego, o rozmiarach cząstek wynoszących nawet kilkanaście μm , charakteryzującego się bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą ziaren. Miazg ten wykorzystywany jest, jako napełniacz dodawany do mieszanek gumowych przeznaczanych na wyroby o wysokich wymaganiach jakościowych, m.in. opon pełnych.

Proces rozdrabniania strumieniem wody o wysokim ciśnieniu opracowany została na potrzeby rynku recyklingu bardzo wytrzymałych opon wielkogabarytowych, pochodzących od samochodów ciężarowych, maszyn budowlanych i ciągników rolniczych. Konwencjonalne rozwiązania dotyczące mielenia odpadów oponowych o dużych rozmiarach wymagają obecnie stosowania masywnych urządzeń rozdrabniających, które pochłaniają bardzo ogromne ilości energii. W metodzie cięcia wodnego czynnikiem rozdrabniającym jest wyłącznie strumień wody, który pod ciśnieniem ponad 200 MPa wycina z opon cząstki gumy [93-94]. Ważną zaletą tej metody, jest możliwość selektywnego oddzielenia od kordu stalowego recyklatu gumowego powstałego z butylowej membrany gumowej, znajdującej się we wnętrzu opony oraz materiału gumowego, z której wykonany został bieżnik i boki opony. Powstający w wyniku cięcia strumieniem wody recyklat gumowy, posiada bardzo wysoką czystość, ponieważ w metodzie tej rozdrabniana jest wyłącznie guma, bez naruszenia opasania stalowego. Do korzyści wynikających z stosowania tego rozwiązania można z pewnością zaliczyć również możliwość uzyskania recyklatu gumowego o wysokim stopniu rozdrobnienia, i dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej ziaren. Twórcy tej metody uznają ją, jako przyjazną dla środowiska naturalnego, gdyż jest energooszczędna i charakteryzuje się niskim poziomem hałasu, a podczas produkcji recyklatu gumowego nie generuje zanieczyszczeń, przenikających do środowiska naturalnego.

Metoda Berstorffa wnosi udoskonalenia do procesu otrzymywania recyklatów gumowych, opartego na mechanicznym rozdrabnianiu poużytkowych odpadów gumowych w

temperaturze otoczenia [96-98]. Istotą tej metody jest użycie walcarek, wyposażonych w walce ryflowane i wytłaczarek dwuślimakowych, które ustawione szeregowo w linii produkującej recyklat gumowy, rozdrabniają użytkowe opony samochodowe. W procesie wytwarzania recyklatu gumowego prowadzonego omawianą metodą, można wydzielić trzy etapy wzajemnie ze sobą powiązane, w których użytkowe odpady gumowe ulegają przekształceniu w recyklaty gumowe. W pierwszym etapie następuje usunięcie elementów stalowych, występujących w konstrukcji opon i ich cięcie przy pomocy młyna nożowego na kawałki o wymiarach ok. 85 x 50 mm. Następnie prowadzi się rozdrabnianie kawałków opon uzyskanych w etapie I, przy użyciu tzw. walcarek ryflujących i uzyskanie recyklatu o cząstkach posiadających wymiary ok. 6 mm. W tym etapie następuje również usunięcie kordu stalowego i kordu tekstylnego, stanowiących wzmocnienia w konstrukcji opon samochodowych. W ostatnim etapie postać recyklatu gumowego uzyskana w etapie II kierowana jest do dwuślimakowych wytłaczarek, posiadających ślimak o specjalnej konstrukcji, w których zachodzi dalsze rozdrabnianie odpadów gumowych, zachodzące pod wpływem działania dużych sił ścinających i panującego ciśnienia. Prowadzi to do uzyskania recyklatu gumowego o małych rozmiarach cząstek (miał), rozwiniętej powierzchni i małej zawartości wilgoci.

Dane dotyczące rynku zajmującego się odzyskiem i recyklingiem zużytych opon wskazują, że obecnie znaczącą rolę w zagospodarowaniu tej grupy odpadów pełni ich spalanie [99-100]. O popularności odzysku energetycznego opon decydują głównie aspekty ekonomiczne. Corti i Lombardi na podstawie badań całkowitego bilansu energetycznego i surowcowego procesu spalania opon oraz oceny jego oddziaływania na środowisko naturalne wykazali, że metoda ta jest bardziej korzystna, w odniesieniu do pozostałych sposobów zagospodarowania odpadów gumowych [101]. Uzyskane przez nich rezultaty dowodzą, że przygotowanie opon do roli paliwa alternatywnego wymaga znacznie mniejszych nakładów finansowych i energetycznych, niż ich recykling na drodze rozdrabniania, który jest procesem energochłonnym. Wskazują również na wysokie korzyści wynikające ze współspalania opon z węglem w cementowniach, głównie z powodu praktycznie bezodpadowego charakteru tego procesu. Wynika to z faktu, że powstający podczas spalania popiół wiązany jest z klinkierem, a emisja gazów odlotowych m.in. dwutlenku węgla oraz tlenków azotu jest znacznie niższa, niż w przypadku spalania samego węgla [102]. Dodatkowo dostępne obecnie technologie umożliwiają spalanie całych opon, bez ich uprzedniej obróbki mechanicznej, co wpływa na znaczne obniżenie kosztów zakupu surowców energetycznych. Dlatego obecna polityka większości krajów w zakresie odzysku zużytych opon opiera się na wysokim udziale spalania

opon w cementowniach. Przykładem jest Polska, w której 70% użytkowanych opon objętych ustawowym obowiązkiem odzysku, zagospodarowywana jest w taki sposób [54].

Rozwiązanie to w dużym stopniu obciążone jest ryzykiem wynikającym z obniżania poziomu produkcji w przemyśle cementowym, na skutek nakładanych na niego ograniczeń dotyczących emisji gazów cieplarnianych do atmosfery. W ramach Krajowego Planu Rozdziału Uprawnień do Emisji na lata 2008-2012, redukcja prawa do emisji CO₂, nałożona na polskie cementownie wyniosła prawie 23%, a w przyszłości może zostać jeszcze zwiększona [54,103-104]. W znacznym stopniu może to wpłynąć na ograniczenia wielkości produkcji cementu i zredukowanie zapotrzebowania na paliwa złożone z odpadów polimerowych. Poziom odzysku opon w zakładach produkujących cement uzależniony jest również od koniunktury na rynku. W przypadku spadku popytu na cement możliwe jest obniżanie wielkości jego produkcji, a w konsekwencji zmniejszanie poziomu odzysku energetycznego opon [54]. Dlatego należy dążyć do wprowadzania różnych metod zagospodarowania opon, poprzez rozwój zagospodarowania ich na drodze recyklingu i bieżnikowania.

Analizy cyklu życia opon rozpatrywane od momentu ich wytworzenia po likwidację wyrobu wskazują, że mimo wysokich zysków ekonomicznych, spalanie opon z odzyskiem energii nie jest jednak pożądaną metodą ich zagospodarowania. Ocena bilansu energetycznego całego cyklu życia opon, którego wyniki zestawiono w tab. 2 dowodzi, że ilość energii potrzebnej na ich wyprodukowanie wynosi ok. 87-115 MJ/kg, podczas gdy z spalania opon możliwe jest uzyskanie jedynie 32 MJ/kg energii [105-107].

Tabela 2 Wyniki bilansów energetycznych dotyczący wytwarzania i odzysku wyrobów gumowych [105-107].

Ilość energii potrzebnej na wyprodukowanie opony	87-115 MJ/kg
Ilość energii potrzebnej na wyprodukowanie artykułów wykonanych z gumy (SBR)	80-90 MJ/kg
Ilość energii uzyskiwana ze spalania opon	32 MJ/kg
Ilość energii potrzebnej na rozdrobnienie opon do rozmiarów ziaren recyklatu gumowego <1,5 mm	1,8-4,3 MJ/kg

Oznacza to, że proces ten pozwala odzyskać tylko 30-38% energii włożonej w wyprodukowanie opony. Natomiast zapotrzebowanie energetyczne procesu rozdrabniania stanowi jedynie ok. 2-4% wydatków energetycznych poniesionych na ich wytworzenie. Ponadto w przeciwieństwie do spalania rozdrabnianie opon nie emituje do atmosfery szkodliwych związków i pozwala na uzyskanie recyklatu gumowego, włókna kordowego oraz stali, które stanowią źródło cennych surowców [108]. Z punktu widzenia bilansu

energetycznego, znacznie korzystniejsze od spalania opon jest ich rozdrabnianie i wykorzystywanie uzyskanych w tym procesie recyklatów gumowych do wytwarzania przy ich udziale polimerowych materiałów kompozytowych, które w pewnych zastosowaniach mogłyby spełniać funkcje analogów gumy [105]. Jest to zgodne z polityką Unii Europejskiej, w zakresie hierarchii zagospodarowania odpadów, która wskazuje na wyższość metod recyklingu i odzysku opon na drodze bieżnikowania, w stosunku do ich zagospodarowywania poprzez spalanie [109]. Konieczne jest również wprowadzenie do gospodarki zużytymi oponami podejścia uwzględniającego cały cykl życia produktu, a nie tylko fazę odpadu oraz zwrócenie szczególnej uwagi na zmniejszanie poziomu oddziaływania na środowisko procesów ich wytwarzania i gospodarowania nimi.

Zgodnie z danymi statystycznymi opublikowanymi przez stowarzyszenie ETRMA, obecnie bardzo duży nacisk, w kwestii zagospodarowania zużytych opon w większości krajów unijnych, nałożony jest na rozwój i udoskonalanie istniejących już technologii recyklingu opon oraz ich bieżnikowania. Dowodem na to są osiągnięte w całej Unii Europejskiej wysokie poziomy recyklingu wynoszące 42% oraz znaczny udział w odzysku opon procesów bieżnikowania, które pozwalają na zagospodarowanie 9% całkowitej masy powstających odpadów [2]. Przykładami państw, które swoją gospodarkę odpadów oponowych opierają głównie na metodach recyklingu i bieżnikowaniu, bez udziału spalania w ich odzysku są Dania, Finlandia, Irlandia, Słowacja i Słowenia.

2. Kompozyty i kompozycje polimerowe otrzymywane przy udziale recyklatu gumowego

Kompozyty to materiały złożone, z co najmniej dwóch różnych składników, z wyraźnie zaznaczonymi granicami rozdziału między nimi, których połączenie zachodzi zazwyczaj na poziomie makroskopowym. Oznacza to, że w skali mikroskopowej jest to mieszanina wielu składników, natomiast makroskopowo zachowują się one jak materiały jednorodne. Kompozyty charakteryzują się odmiennymi właściwościami od właściwości komponentów użytych do ich otrzymania i nie można ich opisać zgodnie z regułą addytywności [110-111].

W przypadku kompozytów polimerowych, polimery często pełnią rolę ośrodka dyspersyjnego (osnowy), w którym rozproszone są pozostałe składniki równomiernie wypełniające całą objętość powstającego materiału. W zależności od rodzaju wypełnienia wyróżniamy kompozyty proszkowe lub włókniste. W przypadku kompozytów proszkowych

fazą rozproszoną mogą być cząstki metali, polimerów, sadzy, kulek szklanych lub napełniaczy mineralnych. Natomiast w kompozytach włóknistych rolę fazy rozproszonej mogą pełnić włókna monokrystaliczne, szklane lub organiczne [112]. Oprócz podstawowych komponentów w skład kompozytów może wchodzić szereg składników pomocniczych oraz modyfikujących, dodawanych w różnych ilościach, począwszy od ułamka do kilkudziesięciu procent, w stosunku do masy osnowy.

W technologii tworzyw sztucznych istnieje również pojęcie „kompozycja polimerowa”, które nie ma jednoznacznej definicji. Jednak wielu specjalistów z różnych dziedzin określiło kompozycje, jako materiały otrzymywane poprzez zmieszanie różnych składników w określonej proporcji [113]. W odniesieniu do materiałów polimerowych do kompozycji można zaliczyć:

- Polimery lub ich mieszaniny pełniące funkcję osnowy (fazy ciągłej), w której fazę rozproszoną mogą stanowić wypełniacze, napełniacze, zmiękczacze, stabilizatory i inne składniki modyfikujące.
- Mieszaniny polimerów, wyróżniające się określonym zdyspergowaniem jednego ze składników (faza rozproszona) w osnowie drugiego (faza ciągła). Do grupy tej zaliczyć można mieszaniny różnych polimerów, niektóre współprzenikające się sieci polimerów, IPN (*ang. Interpenetrating Polymer Networks*) oraz mieszaniny podobnych polimerów liniowych i usieciowanych.
- Mieszaniny polimerów lub materiały polimerowe, w których mamy do czynienia z chaotycznym lub uporządkowanym rozmieszczeniem napełniaczy włóknistych, sadzy, proszków i płatków metali lub igieł monokryształów.
- Materiały będące połączeniem wyżej wymienionych układów.

Otrzymywanie kompozycji i kompozytów polimerowych jest bardzo złożonym procesem, który można opisać w postaci przedstawionego poniżej równania, będącego sumą wielu równoległych i następczych przemian zachodzących w powstających układach. Struktura i uzyskiwane właściwości kompozycji i kompozytów polimerowych, zależą od właściwości poszczególnych komponentów, warunków sporządzania i przechowywania kompozycji, sposobów ich przetwórstwa, w tym również stopnia zdyspergowania poszczególnych składników [113].

$$\vec{M} = \vec{A} + \vec{B} + \vec{C} + \vec{C}_O + \vec{D}_i + \vec{D}_m + \vec{H} + \vec{S}_e + \vec{S}_u + \dots$$

gdzie:

A - aglomeracja drobnych składników proszkowych

B - wykwitanie komponentów na powierzchnię

C - koalescencja polimerów, stanowiących fazę rozproszoną

C_o - koagulacja kompozycji prowadząca do powstania emulsji

H - ujednorodnienie wsadu na skutek mechanicznej homogenizacji

D_i - ujednorodnienie komponentów na skutek dyfuzji składników małocząsteczkowych oraz dyfuzji segmentalnej polimerów

D_m - dyspergowanie wszystkich komponentów w osnowie polimerowej

S_e - sedymentacja (w kompozycjach ciekłych)

S_u - sublimacja z powierzchni

Znanych jest wiele sposobów sporządzania kompozytów i kompozycji polimerowych [113-114]. Przykładowo polimery miesza się po uprzednim przeprowadzeniu ich w stan plastyczny (melt mixing). Uzyskuje się wówczas produkty będące dyspersją jednego polimeru w drugim, który pełni rolę osnowy.

Jedną z metod otrzymywania kompozycji i kompozytów polimerowych jest polimeryzacja prowadzona metodą in situ, w której otrzymuje się chemo- i termoutwardzalne związki wielkocząsteczkowe. W metodzie tej po zmieszaniu ciekłych monomerów lub oligomerów z napełniaczami, przeprowadza się procesu ich polimeryzacji lub sieciowania.

Możliwe jest również otrzymywanie kompozycji polimerowych metodą rozpuszczalnikową poprzez rozpuszczenie polimeru będącego osnową kompozytu oraz zmieszanie uzyskanego roztworu z pozostałymi komponentami i odparowaniu rozpuszczalnika.

Kompozyty i kompozycje wytwarzane przy udziale osnów polimerowych należą do stosunkowo młodej grupy materiałów konstrukcyjnych. Zapoczątkowanie prac związanych z projektowaniem i otrzymywaniem tych materiałów, wynika przede wszystkim z dążenia do otrzymania wyrobów, niemożliwych do uzyskania znanymi dotychczas metodami, które spełniałyby dodatkowo rosnące wymagania konstruktorów.

Do głównych zalet kompozytów polimerowych zaliczyć należy ich małą gęstość, wysoką wytrzymałość mechaniczną i zmęczeniową, elastyczność oraz odporność na czynniki chemiczne i środowiskowe. Ponadto, w porównaniu do wyrobów metalowych i ceramicznych, produkcja kompozytów jest mniej skomplikowana i nie wymaga dużych nakładów finansowych oraz surowcowych. Dzięki temu kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami lub substancjami proszkowymi, znalazły zastosowanie głównie, jako materiały konstrukcyjne wykorzystywane w przemyśle budowlanym, samochodowym, lotniczym, okrętowym oraz wojskowym [115]. Pojawiła się również jakościowo nowa grupa materiałów

w postaci kompozytów otrzymywanych przy udziale odpadów polimerowych. Do korzyści wynikających z wytwarzania tego rodzaju materiałów zaliczyć należy możliwość racjonalnego zagospodarowania ogromnych ilości zużytych artykułów polimerowych, obciążających środowisko naturalne oraz obniżenie kosztów materiałowych artykułów kompozytowych, w wyniku zastosowania w ich produkcji tanich odpadów, wykonanych z tworzyw sztucznych [116-117].

Rozdrobnione poeksploatacyjne opony samochodowe oraz inne odpady gumowe zawierające w składzie wysokiej jakości kauczuki, stały się nową bazą surowcową dla szeregu rozwiązań prowadzących do otrzymania przy ich udziale różnorodnych wyrobów kompozytowych, o praktycznych właściwościach użytkowych. Wielkości odzysku poużytkowych opon na drodze ich recyklingu tylko w krajach UE i USA osiągają obecnie poziom prawie 2 mln ton, co wskazuje, że ten sposób zagospodarowania odpadów gumowych stał się wyodrębnioną gałęzią przemysłu [2]. Doniesienia literaturowe, oraz analizy rynku recyklingu opon wskazują, że największy udział i znaczenie w zagospodarowaniu tej grupy odpadów ma wykorzystanie recyklatów gumowych, jako napełniaczy i modyfikatorów właściwości różnego rodzaju kompozycji i kompozytów polimerowych [1,5,13-15].

Obserwowany jest również wzrost zainteresowania możliwością zastosowania recyklatów gumowych do tworzenia kompozycji i kompozytów wykorzystywanych w różnych gałęziach budownictwa i różnego rodzaju rozwiązaniach inżynierii drogowej. Przykładem są strzępy, „chipsy” oraz pocięte opony, które przydatne są do wykorzystania, jako lekkie wypełnienia konstrukcji budowlanych [118-119]. Do ich zalet zaliczyć należy wysokie właściwości termoizolacyjne, niski ciężar właściwy, odporność na wodę oraz czynniki środowiskowe. Z tego względu są one idealnym materiałem na wypełnienia konstrukcji tuneli, przejść podziemnych, nasypów dróg i autostrad oraz do wykonywania ścian oporowych. Mogą również służyć, jako materiały do tworzenia warstw drenażowych nasypów oraz rowów melioracyjnych, umożliwiając odciekanie wody. Rozdrobnione poużytkowe opony samochodowe wykorzystywane są także, jako wypełnienie zapraw cementowych, które umożliwiają uzyskanie kompozycji betonowych o zwiększonej wytrzymałości na zginanie, izolacyjności termicznej i akustycznej oraz polepszonej odporności na obciążenia dynamiczne i pękanie. Obecność materiału gumowego w konstrukcjach betonowych pozwala na zwiększenie ich odporności na absorpcje wilgoci oraz obniżenie przepuszczalności jonów chlorkowych, dzięki czemu lepiej chronią one konstrukcje stalowe przed korozją [120-122].

Recyklaty gumowe w postaci granulatu i miazgi gumowego używane są również jako składnik poprawiający właściwości eksploatacyjne nawierzchni drogowych. Dodatek

recyklatów gumowych do asfaltu jest już stałą praktyką w budownictwie drogowym, ponieważ nawierzchnie otrzymywane przy udziale kompozycji gumowo-asfaltowych charakteryzują się zwiększoną elastycznością, podwyższoną odpornością na koleinowanie, poślizg i ścieranie oraz niższym hałasem podczas kontaktu opony z nawierzchnią i lepszymi parametrami jezdny, w czasie opadów i mrozów [123-128].

2.1. Kompozycje i kompozyty otrzymywane z kauczuków i recyklatów gumowych

Prekursorem badań dotyczących wykorzystania rozdrobnionych odpadów gumowych w składzie mieszanek gumowych był wynalazca procesu wulkanizacji Charles Goodyear, który w 1853 roku opatentował proces formowania kompozycji polimerowych, otrzymywanych z recyklatu gumowego i kauczuku naturalnego [129]. Analiza rynku recyklingu odpadów gumowych wskazuje, że największy udział w zagospodarowaniu poeksploatacyjnych opon oraz innych artykułów gumowych ma obecnie przemysł gumowy, w którym recyklaty gumowe wykorzystywane są, jako częściowy zamiennik kauczuków [15,82,130]. Obserwowana tendencja wzrostu poziomu zużycia produktów recyklingu gumy dowodzi, że recyklaty gumowe nie są traktowane w przemyśle gumowym wyłącznie, jako tani napelniacz, ale również, jako surowiec służący do wytwarzania pełnowartościowych kompozycji, o praktycznych własnościach użytkowych [129]. Niestety w wielu zastosowaniach, szczególnie w wyrobach gumowych o wysokich wymaganiach jakościowych i wytrzymałościowych np. w oponach, użycie recyklatów gumowych jest znacznie ograniczone [13]. Dlatego kompozycje gumowe otrzymywane przy udziale recyklatu gumowego wykorzystane są w praktyce głównie do produkcji tanich artykułów, o niskich parametrach wytrzymałościowych w postaci płyt i wykładzin podłogowych, wycieraczek, taśm, kształtek technicznych, pokryć kabli, oraz podeszew obuwia.

Gibala i współpracownicy w pracach [131-134] badali właściwości mechaniczne i przetwórcze kompozytów otrzymywanych z rozdrobnionych odpadów gumowych oraz kauczuków butadienowo-styrenowych (SBR). Wykazali oni, że dodatek recyklatu gumowego do mieszanek gumowych otrzymanych z kopolimeru SBR, powoduje skrócenie czasu ich podwulkanizacji oraz obniżenie maksymalnego momentu wulkametrycznego (ΔM) [131]. Na podstawie analizy składu komponentów użytych do otrzymania kompozytów oraz badania wpływu różnych układów sieciujących na przebieg procesu ich wulkanizacji dowiedziono, że

spadek wartości maksymalnego momentu mierzonego podczas badań wulkametrycznych, związany jest z migracją siarki z osnowy elastomerowej do cząstek recyklatu gumowego. Natomiast skrócenie czasu podwulkanizacji wynika ze zjawiska migracji przyspieszaczy wulkanizacji z wnętrza recyklatu do fazy elastomerowej.

Badania właściwości reologicznych mieszanek gumowych zawierających w składzie recyklat gumowy rozdrabniany w temperaturze otoczenia, wykazały, że charakteryzują się one wyższą lepkością Mooney'a, w stosunku do układów otrzymanych przy udziale recyklatu rozdrabnianego kriogenicznie [132]. Fakt ten wytłumaczono zjawiskiem okludowania fazy elastomerowej mieszanki przez gąbczaste cząstki recyklatu, uzyskanego w temperaturze otoczenia. Natomiast w układach zawierających recyklat gumowy rozdrabniany kriogenicznie, ze względu na gładką powierzchnię jego ziaren nie stwierdzono występowania procesu okludowania, co znalazło swoje odzwierciedlenie w niższych wynikach lepkości badanych mieszanek.

W pracy [133] dowiedziono, że dodatek 30 cz wag. recyklatu gumowego do gumy otrzymanej z kauczuku SBR powoduje obniżenie jej wytrzymałości na rozciąganie z 28 MPa do 16,8 MPa oraz spadek wydłużenia przy zerwaniu z wartości 310% do 263%. Stwierdzono jednak, że obecność recyklatu gumowego w strukturze wulkanizatów wpływa na wyraźne polepszenie ich odporności na rozdieranie, które w tym przypadku uległo podwyższeniu z 10,5 kN/m do 14 kN/m. Jak wskazują autorzy wynika to ze zjawiska obniżania gęstości usieciowania kompozycji na skutek migracji siarki z osnowy elastomerowej do recyklatu oraz zahamowania procesu rozdierania przez pojedyncze cząstki recyklatu gumowego.

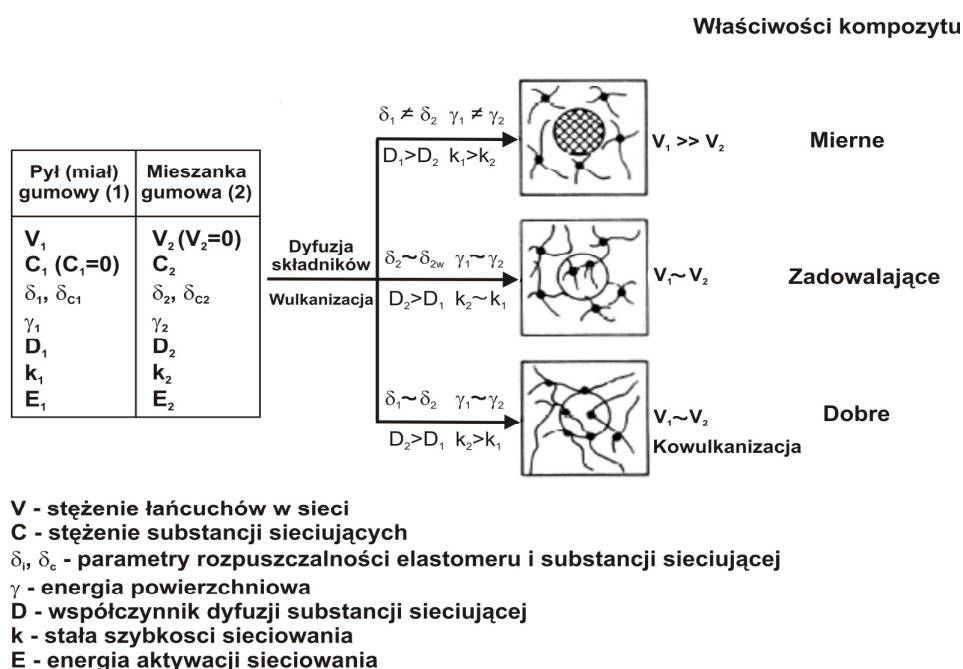
Poprawę właściwości mechanicznych kompozytów gumowych zawierających 30 cz wag. recyklatu osiągnąć można na drodze zmniejszania rozmiarów jego ziaren oraz zwiększania ich powierzchni właściwej [134]. W przypadku zmiany wielkości cząstek recyklatu otrzymywanego podczas mechanicznego mielenia lub ręcznego cięcia za pomocą noża w zakresie od 1,350 mm do 0,175 mm, odnotowany przedział poprawy wartości wytrzymałości na rozciąganie wulkanizatów wynosił odpowiednio 16,1-22,7 MPa (dla recyklatów mielonych) oraz 11,6-20,9 MPa (dla recyklatów ciętych). Podobne zależności wykazano podczas badań wydłużenia przy zerwaniu kompozytów, których wartości dla recyklatów otrzymywanych, w wyniku mielenia zmieniały się wraz ze spadkiem rozmiarów cząstek w przedziale 235-298%, natomiast dla recyklatów uzyskanych podczas cięcia za pomocą noża, odnotowana zmiana badanego wskaźnika wynosiła 194-285%. Widoczne różnice we właściwościach kompozytów zawierających dwa różne typy recyklatów gumowych, tłumaczone są odmiennym charakterem ich oddziaływań, z fazą elastomerową mieszanki

gumowej. Badania mikroskopowe kompozycji gumowych zawierających oba typy materiałów gumowych wskazały, że recyklat gumowy uzyskany podczas mielenia charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą, w stosunku do recyklatu otrzymanego podczas cięcia nożem, który posiada cząstki o gładkiej powierzchni. W konsekwencji wykazuje on wyższą adhezję do osnowy i podczas rozciągania kompozytów ulega rozerwaniu, bez widocznego oddzielenia się od fazy kauczukowej. Natomiast recyklat uzyskany metodą cięcia, bardzo łatwo ulega adhezyjnemu oderwaniu od osnowy.

Podobną tematykę badań podjął Pyskło wraz ze współpracownikami, którzy przedstawili wyniki badań opisujące wpływ rodzaju oraz wielkości cząstek recyklatów gumowych na właściwości kompozycji otrzymywanych z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR-1500) [135]. W prowadzonych badaniach autorzy wymienionej pracy wykorzystali różne typy recyklatów gumowych w postaci miazgi, otrzymywanego w wyniku mechanicznego rozdrabniania odpadów gumowych w temperaturze otoczenia i w warunkach kriogenicznych oraz ścieru gumowego, uzyskanego podczas bieżnikowania zużytych opon. Na podstawie rezultatów badań wulkametrycznych stwierdzono, że dodatek recyklatu gumowego do mieszanek gumowych w ilości powyżej 5% mas. powoduje wzrost ich lepkości oraz zmniejszenie maksymalnego momentu wulkametrycznego (ΔM). W oparciu o rezultaty badań właściwości mechanicznych wulkanizatów dowiedziono, że w przypadku wszystkich typów recyklatu gumowego wzrost ich zawartości w kompozytach w zakresie od 5% do 20% mas. powoduje stopniowe obniżanie ich wytrzymałości na rozciąganie, naprężenia przy stałym wydłużeniu, twardości oraz wpływa na drastyczne pogorszenia ich odporności na wielokrotne rozciąganie. Występowanie podobnych zależności stwierdzono również w przypadku wzrostu rozmiaru ziaren poszczególnych typów recyklatów gumowych. W przypadku badań wydłużenia przy zerwaniu oraz wytrzymałości na rozdzieranie zaobserwowano, że dodatek recyklatu gumowego do mieszanek gumowych spowodował nieznaczny spadek badanych właściwości, a wpływ wszystkich przebadanych miazg na zmianę odporności kompozytów na rozdzieranie był bardzo zbliżony. Z kolei analiza wpływu rodzaju recyklatu gumowego na właściwości uzyskanych kompozytów wykazała, że wytrzymałość kompozytów otrzymanych z odpadów gumowych rozdrabnianych w temperaturze otoczenia jest znacznie wyższa od materiałów gumowych zawierających miazgę gumową uzyskiwaną w warunkach kriogenicznych. Jak wskazują autorzy wynika to z odmiennej morfologii powierzchni tych dwóch materiałów gumowych. Nieregularny kształt oraz postrzępiona powierzchnia cząstek recyklatów uzyskiwanych w temperaturze otoczenia, zapewnia ich lepszy kontakt z osnową kompozytów. Dlatego zastosowanie tego typu recyklatu w mieszanek gumowych w

mniejszym stopniu wpływa na pogorszenie właściwości mechanicznych wulkanizatów, w stosunku do miałów kriogenicznych, o tej samej lub nawet mniejszej nominalnej wielkości ziaren, ale posiadających całkowicie gładką powierzchnię. W przypadku ścieru gumowego stwierdzono, że wytrzymałość wulkanizatów zawierających ten rodzaj recyklatu jest wyższa od wytrzymałości materiałów otrzymanych z miałów kriogenicznych, o podobnych rozrzutach wielkości cząstek i porównywalna w stosunku do gruboziarnistych miałów kriogenicznych, charakteryzujących się znacznie większymi rozmiarami ziaren.

Ślusarski w pracy [116] wskazuje, że bardzo ważną kwestią w tworzeniu kompozycji gumowych zawierających recyklat gumowy jest znajomość rodzaju kauczuków, z którego go wykonano, ponieważ ich termodynamiczna kompatybilność ze składnikami mieszanki gumowej decyduje o własnościach całej kompozycji. Na aktywność recyklatu gumowego wpływ ma również wiele innych czynników, do których zaliczono stopień dyspersji, powierzchnię właściwą, energię powierzchniową, parametry rozpuszczalności, skład chemiczny, reaktywność i ilość grup funkcyjnych występujących na powierzchni, stężenie substancji sieciujących oraz kierunek dyfuzji substancji sieciujących, przyspieszaczy i przeciwutleniaczy przez granice międzyfazową. Modele oddziaływań zachodzących pomiędzy recyklatem gumowym (faza rozproszona), a mieszanką gumową (ośrodek dyspersyjny), w zależności od aktywności jego cząstek przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3 Parametry decydujące o właściwościach kompozytów gumowych, zawierających rozdrobnione odpady gumowe [116].

Aktywność recyklatu gumowego wynika także z obecności na jego powierzchni makrorodników generowanych podczas mechanicznego rozdrabniania gumy, pod wpływem dużych sił ścinających. Według autora istotny wpływ na końcowe właściwości wulkanizatów ma proces kowulkanizacji zachodzący pomiędzy łańcuchami elastomerów znajdujących się w mieszance gumowej oraz w recyklocie gumowym.

W pracach [136-137] wykazano, że rodzaj środka sieciującego użytego w procesie wulkanizacji gumy, z której otrzymano recyklat gumowy wywiera wyraźny wpływ na właściwości mechaniczne oraz przebieg wulkanizacji kompozycji gumowych, w których jako osnowę zastosowano kauczuk naturalny. Do badań wykorzystano recyklaty gumowe uzyskane podczas rozdrabniania gumy, otrzymanej z kauczuku naturalnego wulkanizowanego konwencjonalnym układem sieciującym złożonym z siarki i przyspieszaczy wulkanizacji oraz za pomocą nadtlenu dikumylu. Autorzy wymienionych prac zauważyli, że użycie 50 cz. wag. recyklatu gumowego sieciowanego przy użyciu siarki i przyspieszaczy wulkanizacji, pozwala skrócić czas podwulkanizacji oraz optymalny czas wulkanizacji mieszanki gumowej odpowiednio o ok. 60% i 30%. Z kolei recyklat gumowy sieciowany nadtlakiem dikumylu nie wpływa na zmianę parametrów wulkanizacji kompozycji, za wyjątkiem obniżenia maksymalnego momentu wulkametrycznego mieszanki. Potwierdza to zjawisko migracji siarki z wnętrza cząstek recyklatu gumowego do fazy kauczukowej i przyspieszaczy wulkanizacji w kierunku odwrotnym. Zauważono, że kompozyty zawierające recyklaty sieciowane siarką wykazują znacznie wyższą wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz odporność na rozdieranie niż materiały otrzymane przy udziale recyklatów sieciowanych nadtlakiem. We wszystkich przebadanych kompozycjach wzrost zawartości recyklatu gumowego powodował obniżenie ich właściwości mechanicznych, za wyjątkiem wydłużenia przy zerwaniu, którego wartość przy zmianie ilości recyklatu w zakresie 10-50 cz.wag uległa podwyższeniu z ok. 320-360% do 360-400%. Autorzy prac tłumaczą, że główną przyczyną pogarszania się właściwości mechanicznych wulkanizatów jest spadek gęstości usieciowania osnowy, która ulega zmniejszeniu w miarę wzrostu zawartości recyklatu w wulkanizatach. Znacznie gorsze parametry właściwości mechanicznych kompozytów, zawierających recyklat otrzymany z gumy sieciowanej nadtlakiem, tłumaczone są jego słabą adhezją do osnowy.

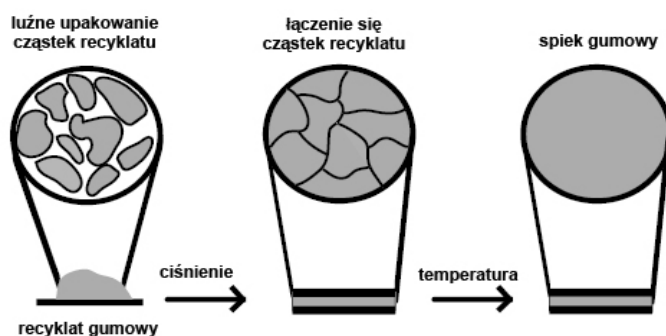
W pracy [138] dowiedziono, że występowanie w recyklocie gumowym śladowych ilości zanieczyszczeń, w postaci metali będących pozostałością po rozdrobnieniu stalowej drutówki opony wywiera wyraźny wpływ na obniżenie odporność na starzenie kompozycji gumowych, otrzymanych przy jego użyciu. Analiza składu recyklatu gumowego rozdrabnianego

kriogenicznie wykazała wzrostu zawartości miedzi, żelaza, niklu, manganu i chromu oraz obniżania zawartości cynku i siarki wraz ze zwiększaniem stopnia rozdrobnienia ziaren badanego recyklatu. Obecność tych metali w materiale gumowym wpływa na obniżenie odporności wulkanizatów na starzenie, podczas wygrzewania w temperaturze 100⁰C przez 36 godzin. W przypadku kompozytów zawierających recyklat o najmniejszych rozmiarach ziaren (0,1-0,15 mm), a zarazem największą zawartość wymienionych metali, po starzeniu odnotowano obniżenie ich wytrzymałości na rozciąganie (o 69%), wydłużenia przy zerwaniu (o 53%) oraz odporności na rozdzielanie (o 54%). Natomiast dla recyklatu o rozmiarach ziaren 0,45-0,65 mm pogorszenie wymienionych właściwości wynosi odpowiednio 29%, 47% i 22%.

Wykorzystanie recyklatu gumowego otrzymanego w wyniku rozdrabniania poużytkowych opon w temperaturze otoczenia, do tworzenia kompozycji z kauczukiem naturalnym i kopolimerem SBR umożliwia polepszenie ich odporności na wielokrotne zginanie i odporności na ścieranie. W pracy [139] wykazano, że wzrost zawartości recyklatu gumowego w wulkanizatach gumowych w zakresie 10-50 cz.wag. powoduje zwiększenie ich wytrzymałości na wielokrotne zginanie (wg De Mattia). Podobne zależności zaobserwowano również w przypadku obniżania wielkości ziaren recyklatów, użytych w badanych kompozytach. Efekt poprawy wytrzymałości na wielokrotne zginanie badanych kompozytów jest bardziej wyraźny w materiałach otrzymanych przy użyciu kopolimeru SBR, jednak to materiały kompozytowe otrzymane z kauczuku naturalnego charakteryzują się wyższą odpornością na zginanie. Użycie, jako osnowy kompozytów kopolimeru SBR pozwala na otrzymanie materiałów wykazujących znacznie niższą ścieralność, od kompozytów uzyskanych w oparciu o kauczuk naturalny. Stwierdzono, że zmiana zawartości oraz rozmiarów ziaren recyklatu gumowego w kompozytach nie wpływa na ich odporności na ścieranie.

Możliwe jest również wykorzystanie rozdrobnionych odpadów gumowych do tworzenia kompozycji składających się w 100% ze zużytych odpadów gumowych, które otrzymuje się podczas spiekania recyklatów gumowych pod wysokim ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze [15,140-141]. Przebieg procesu otrzymywania tego rodzaju materiałów przedstawiono na rys. 4. Polega on na prasowaniu recyklatu pod wysokim ciśnieniem (0,5-26 MPa), które powoduje zagęszczenie jego ziaren i pozwala na dokładne ich przyleganie. Pod wpływem wysokiej temperatury (80-240⁰C) następuje rozerwanie wiązań sieciujących strukturę zawartych w recyklocie kauczuków oraz częściowe rozrywanie ich łańcuchów głównych. W kolejnym etapie w wyniku rekombinacji i przegrupowań

wytworzonych rodników następuję formowanie się nowych wiązań pomiędzy poszczególnymi ziarnami recyklatu, w wyniku, czego otrzymywany jest jednolity materiał gumowy. Praktyczne zastosowanie tego typów materiałów może obejmować wytwarzanie przy ich udziale uszczelek, materiałów dekarских, płyt izolacyjnych, podeszew oraz opon pełnych [140].



Rys. 4 Przebieg procesu spiekania recyklatu gumowego pod wysokim ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze [140].

Właściwości mechaniczne spieków gumowych zależą w dużym stopniu od temperatury i czasu prowadzenia procesu, oraz rodzaju kauczuku i wielkości ziaren użytego recyklatu gumowego. Markov wykazał, że możliwe jest otrzymanie spieków gumowych, których właściwości są porównywalne z kompozytami otrzymanymi z kauczuku naturalnego i recyklatu gumowego zastosowanego w ilości 70% mas [142]. W pracach [15,140] dowiedziono, że zastosowanie w procesie spiekania recyklatów otrzymanych z kauczuku naturalnego (NR) pozwala na otrzymanie materiałów charakteryzujących się wytrzymałością na rozciąganie w przedziale 3,5-6,5 MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu wynoszącym ok. 330-530%. Najlepsze efekty dla tego typu materiałów uzyskano w wyniku formowania recyklatu przez 20-30 minut w temperaturze 200⁰C i pod ciśnieniem 8,6 MPa. Znacznie wyższą wytrzymałością charakteryzują się spieki otrzymane z recyklatów zawierających kopolimer SBR, których wytrzymałość na rozciąganie wynosi ok. 9,6-15 MPa, a wydłużenie przy zerwaniu 275-350%. Interesujące pozostaje uzyskiwanie porównywalnych właściwości spieków recyklatów otrzymywanych z kauczuku polisiarczkowego, w stosunku do wulkanizatów uzyskanych z surowców wyjściowych. Różne właściwości spieków recyklatów kauczuków SBR i NR wynikają z odmiennego mechanizmu tworzenia wiązań pomiędzy poszczególnymi ziarnami recyklatu. W przypadku materiału gumowego zawierającego NR, cząstki gumy łączą się w wyniku rekombinacji rodników powstałych podczas rozrywania wiązań, natomiast w recyklatach SBR sieciowanie zachodzi również za pośrednictwem nienasyconych wiązań występujących w kauczuku. Dodatek siarki do recyklatu gumowego

SBR pozwala na skrócenie czasu sporządzania kompozycji oraz zwiększenie wartości wytrzymałości na rozciąganie otrzymanych z nich spieków. Jednak przekroczenie jej ilości powyżej 10 cz.wag. powoduje wytworzenie twardych i kruchych materiałów, których wydłużenie przy zerwaniu wynosi ok. 5-6%. Efekt poprawy własności mechanicznych materiałów otrzymanych z recyklatów wulkanizatów NR stwierdzono w wyniku dodatku małowcząsteczkowych kwasów organicznych w postaci kwasu benzoowego, salicylowego, maleinowego, ftalimidu, bezwodnika ftalowego, oraz bezwodnika lub kwasu maleinowego [143].

2.2. Kompozycje i kompozyty otrzymywane z tworzyw termoplastycznych i recyklatów gumowych

Jedną z metod recyklingu rozdrobnionych poeksploatacyjnych wyrobów gumowych jest ich zastosowanie, jako składnika kompozytów otrzymywanych przy udziale tworzyw termoplastycznych, głównie polietylenu (PE), polipropylenu (PP), polistyrenu (PS) oraz poli(chlorku winylu) (PCW) [144-150]. Materiały te ze względu na swoje praktyczne właściwości pełnią obecnie ważną rolę w zagospodarowaniu użytkowych odpadów gumowych. Dodatkowo niskie koszty recyklatu, jak i samej osnowy oraz prosta metoda ich wytwarzania, oparta o technikę wtrysku i wytłaczania sprawiają, że są one bardzo interesującą dla rynku tworzyw grupą materiałów polimerowych [15,51].

Właściwości mechaniczne tego typu kompozytów w dużej mierze uzależnione są od zastosowanego rodzaju termoplastycznej osnowy, ilości recyklatu gumowego i stopnia jego zdyspergowania w termoplasticie oraz charakteru oddziaływań zachodzących między tymi materiałami [152-154].

Badania dotyczące wpływu recyklatu gumowego na wytrzymałość kompozytów wskazują, że recyklaty gumowe spełniają w nich funkcje nieaktywnych napełniaczy. Skutkiem tego, dodatek granulatu gumowego do termoplastycznej osnowy powoduje pogorszenie właściwości wytrzymałościowych otrzymywanych materiałów, a wielkość obserwowanych zmian zależy od ilości recyklatu gumowego oraz rodzaju zastosowanej osnowy [15,155-159].

Ismail ze współpracownikami wykazał jednak, że recyklat gumowy w kompozytach otrzymanych z polipropylenu (PP) powoduje nieznaczne zwiększenie ich wartości wydłużenia przy zerwaniu, a zmniejszanie rozmiarów ziaren wpływa na poprawę ogólnych właściwości

mechanicznych kompozytów [160-161]. W pracach [162-163] stwierdzono również, że fizyczna modyfikacja PP recyklatem gumowym pozwala na zwiększenie jego udarności, której wartość już przy niewielkiej ilości recyklatu wynoszącej 20% mas. może zostać nawet dwukrotnie zwiększona.

Przyczyną niskiej wytrzymałości mechanicznej kompozytów, otrzymywanych z rozdrobnionych odpadów gumowych i termoplastów są słabe oddziaływania międzyfazowe pomiędzy tymi materiałami, które wynikają z ich zupełnie odmiennych właściwości fizykochemicznych [13,15,151]. Poprawę tych właściwości osiągnąć można, w wyniku zastosowania różnego rodzaju kompatybilizatorów, które mają za zadanie obniżenie energii międzyfazowej oraz zwiększenie adhezji pomiędzy recyklatem gumowym, a termoplastem. Pozwalają one osiągnąć również lepsze zdyspergowanie cząstek w osnowie oraz przeciwdziałają tworzeniu się aglomeratów, podczas przetwórstwa i użytkowania kompozytów [15,151].

Lee z współpracownikami przedstawili wyniki badań dotyczące wpływu dodatku blokowego kopolimeru styren-etylen/butylen-styren (SEBS) oraz jego odmiany (SEBS-MA) szczepionej bezwodnikiem maleinowym na mieszalność i właściwości kompozycji otrzymanej z recyklatu, uzyskanego podczas rozdrabniania opon metodą na mokro oraz izotaktycznego polipropylenu (i-PP) i propylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym (PP-MA) [164]. Zauważono, że wykorzystanie obu typów kompatybilizerów pozwala na znaczne polepszenie właściwości mechanicznych kompozytów, jednak nie wpływają one na zmianę ich własności reologicznych. Stwierdzono również, że kompozyty otrzymane z recyklatu oraz PP-MA, w obecności SEBS-MA charakteryzują się wyższą wytrzymałością od materiałów, w których jako osnowę zastosowano i-PP. Natomiast wielokrotne przetwarzanie kompozytów, otrzymanych z recyklatu gumowego oraz PP-MA nie wpływa na wyraźną zmianę ich właściwości mechanicznych.

Rajalingam i Baker badali efekt działania kopolimeru etylen/kwas akrylowy na mieszaninę recyklatu gumowego z liniowym polietylenem niskiej gęstości (LLDPE). W prowadzonych badaniach poruszyli również kwestię wpływu charakteru powierzchni ziaren recyklatu gumowego na efekt działania kompatybilizera. Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzili oni, że wykorzystanie recyklatu gumowego rozdrabnianego w temperaturze otoczenia o bardziej porowatej i postrzępionej powierzchni, w stosunku do gładkiego recyklatu kriogenicznego, pozwala na uzyskanie kompozytów o nieznacznie lepszej udarności. Ponadto recyklat rozdrabniany w temperaturze otoczenia umożliwia jego lepszą przetwarzalność z LLDPE [165].

Choudhury and Bhattachrya uzyskali poprawę właściwości kompozytów otrzymanych z recyklatu gumowego oraz polietylenu niskiej gęstości (LDPE), w wyniku zastosowania, jako kompatybilizera chlorowanego polietylenu (CPE). Wybór tego rodzaju związku autorzy pracy tłumaczyli jego powinowactwem zarówno do gumy zawartej w recyklocie jak i do polietylenu. Związane jest to z jego elastycznym charakterem oraz strukturą łańcucha głównego, która jest niemal identyczna jak w LDPE. Do odnotowania pozostaje również fakt znacznego obniżenia wskaźnika płynięcia kompozytów pod wpływem CPE, co wynika z poprawy oddziaływań międzyfazowych pomiędzy LDPE i recyklatem gumowym [166].

Zjawisko podobieństwa struktury i właściwości kompatybilizatora do recyklatu gumowego oraz polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) wykorzystane zostało również przez zespół Zhanga, który opracował kompozyty o podwyższonych właściwościach mechanicznych, przy udziale terpolimeru etylenowo-propylenowo dienowego (EPDM) [167].

Poprawę adhezji oraz właściwości mechanicznych kompozytów, a w szczególności wydłużenia przy zerwaniu osiągnąć można również w wyniku dodania do układu dwóch różnych kompatybilizatorów w postaci epoksydowanego kauczuku naturalnego (ENR) oraz LLDPE szczepionego bezwodnikiem maleinowym, metakrylanem metylu oraz akrylanem butylu [168].

Jedną z możliwości polepszenia adhezji recyklatu gumowego do tworzyw termoplastycznych jest również modyfikacja powierzchni jego ziaren, która znacząco wpływa na poprawę oddziaływań międzyfazowych cząstek gumy i termoplastu, zastosowanego w roli osnowy. Metodę zwiększenia kompatybilności polipropylenu z recyklatem gumowym za pomocą lateksu kauczuku naturalnego przedstawił zespół M. Awanga [169]. Polega ona na powlekanii cząsteczek recyklatu mieszaniną lateksu i siarki. Jak wskazały wyniki przeprowadzonych badań pozwoliło to na efektywne zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia w chwili zerwania i modułu sprężystości kompozytów oraz ich odporności na pęcznienie w toluenie i oleju. Podczas badań mikroskopowych stwierdzono, że powłoka lateksu na ziarnach recyklatu powoduje również ich lepsze rozdyspergowanie w osnowie.

Oliphant i Baker przedstawili możliwość poprawy właściwości mechanicznych kompozytów otrzymanych z LLDPE, w wyniku modyfikacji powierzchni recyklatu gumowego kopolimerem etylenu i kwasu akrylowego (E/AA) [170]. W pracy autorzy wskazują, że zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie oraz udarności kompozytów jest wynikiem silnych oddziaływań oraz reakcji grup funkcyjnych, znajdujących się na powierzchni ziaren recyklatu z grupami karboksylowymi kompatybilizera.

Rajalingam i Baker [171] wykazali, że najlepsze efekty zwiększenia wytrzymałości kompozytów, w wyniku modyfikacji powierzchni recyklatu gumowego za pomocą E/AA uzyskuje się w przypadku zastosowania, jako ich osnowy LDPE. Stwierdzono, że przy zawartości 40-50% mas. zmodyfikowanego recyklatu możliwe jest uzyskanie kompozytów charakteryzujących się udamnością porównywalną z czystym LDPE. Natomiast wykorzystanie, w roli osnowy kompozytów twardego i kruchej HDPE, prowadzi do otrzymania materiałów kompozytowych, o znacznie gorszych właściwościach mechanicznych.

Do efektywnych metod polepszania kompatybilności termoplastów z recyklatami gumowymi zaliczyć można również modyfikacje powierzchni ich ziaren za pomocą kwasu siarkowego, azotowego i nadchlorowego [172] oraz kwasu trichloroizocyjanurowego [173]. Rozwijane są także badania związane z modyfikacją recyklatu metodami fizycznymi, przy wykorzystaniu promieniowania UV [174] oraz promieniowania γ [175].

Mieszanie odpowiednio rozdrobnionych odpadów gumowych z tworzywami termoplastycznymi może prowadzić do wytworzenia układów, wykazujących cechy wulkanizatów termoplastycznych (TPV), czyli kompozycji kauczuk-termoplast, które wytwarzane są, w wyniku dynamicznej wulkanizacji fazy kauczukowej, podczas jej mieszania ze stopionym termoplastem [13,15,151,176-181]. Przyjmując, że drobne ziarna recyklatu gumowego są dobrze zdyspergowane w termoplastycznej osnowie, z punktu widzenia morfologii takiej kompozycji można założyć, że spełniają one rolę cząsteczek usieciowanego kauczuku [182]. Jednak mieszaniny fizyczne recyklatu gumowego i termoplastów posiadające słabe oddziaływania międzyfazowe, charakteryzują się obniżonymi wskaźnikami właściwości mechanicznych, w porównaniu do układów pozbawionych recyklatów. Natomiast próby zwiększania ich wytrzymałości mechanicznej, poprzez zmniejszanie rozmiarów ziaren recyklatu gumowego, rozwijanie lub modyfikację jego powierzchni właściwej oraz stosowanie różnego rodzaju kompatybilizerów, pozwoliły tylko na nieznaczną poprawę tych właściwości [183]. Dane literaturowe wskazują, że w odniesieniu do wymienionych metod znacznie lepsze efekty poprawy właściwości mechanicznych kompozycji złożonych z termoplastów i recyklatu gumowego osiągnąć można, w wyniku ich dynamicznej wulkanizacji podczas mieszania.

Prace Manninga i Rzymskiego dowodzą, że dodatkowe sieciowanie mieszanin recyklatu gumowego i polipropylenu za pomocą siarki i nadtlenków, prowadzone w procesie mieszania kompozycji powoduje szczepienie cząsteczek PP na powierzchni ziaren recyklatu, które ulegają również procesom sieciowania i degradacji [184-189]. Wpływa to na zwiększenie

adhezji międzyfazowej oraz poprawę właściwości mechanicznych otrzymywanych wulkanizatów termoplastycznych (TPV-recyklat), które charakteryzują się znacznie wyższą wytrzymałością, w odniesieniu do mieszaniny fizycznej. Opracowane w ten sposób kompozycje TPV-recyklat (o rozmiarach ziaren $<0,4$ mm) wykazują wytrzymałość na rozciąganie, w zakresie 14-17 MPa oraz wydłużenie względne $>150\%$, podczas gdy mieszanina fizyczna PP i recyklatu gumowego, przy identycznym stosunku masowym (50/50) osiąga wytrzymałość wynoszącą 13 MPa i wydłużenie 70% [187].

Naskar, Bhowmick i De zaobserwowali, że recyklat gumowy może służyć, jako częściowy zamiennik terpolimeru EPDM, w wulkanizatach termoplastycznych TPV otrzymanych z mieszanin EPDM i akrylowanego HDPE (AHDPE), poddawanych dynamicznej wulkanizacji za pomocą nadtlenu dikumylu (DCP) [190]. W wyniku prowadzonych badań stwierdzili oni, że otrzymane TPV osiągają optymalne właściwości mechaniczne przy stosunku fazy gumowej do fazy termoplastu wynoszącym 60/40 i zastosowaniu DCP w ilości 1 cz.wag. Stwierdzono również, że w otrzymanych TPV możliwe jest zastąpienie kauczuku EPDM nawet w 50% przez recyklatem gumowym bez wpływu na zmianę właściwości i przetwarzalności otrzymanych TPV.

Elastomery termoplastyczne otrzymane przy udziale recyklatu gumowego uzyskanego podczas rozdrabniania poużytkowych opon samochodowych oraz innych odpadów gumowych zostały wykorzystane do produkcji materiałów typu Symar T, z którego wytwarza się głównie wykładziny pod chłodnice samochodowe oraz wykładziny dachowe. Skład takich kompozycji opatentowali Juri i Chien [191]. W ich pracach materiały termoplastyczne otrzymywano z pyłu gumowego (o rozmiarach ziaren 0,15-0,8 mm), PE, PP, kopolimeru etylenu i kwasu akrylowego (EVA), kopolimeru SBS oraz substancji pomocniczych. Opracowane przez nich kompozyty składające się w ok. 50% z recyklatu gumowego, w zależności od zastosowanych proporcji składników charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie wynoszącą 5-7,2 MPa, wydłużeniem względnym 200-260%, odpornością na rozdzielanie 32-52 kN/m, twardością 77-89 Sh A oraz odkształceniem trwałym po ścisaniu 60-75%. Zaletą tych kompozycji jest możliwość ich przetwarzania techniką wtrysku lub wytłaczania. Zgodnie z założeniem wynalazców są one alternatywnym materiałem, w stosunku do gumy i mogą z powodzeniem być stosowane do wytwarzania wyrobów stosowanych w motoryzacji.

W pracach Kowalskiej i współpracowników wykazano, że kompozycje termoplastyczne, zawierające rozdrobnione odpady gumowe, wykorzystywać można również do otrzymywania wielu innych wyrobów użytkowych. Materiały kompozytowe z PE, PP lub PCW oraz

recyklatu gumowego stosowanego w ilości >50% mas. Zgodnie z wynalazkiem autorów mogą one zostać z powodzeniem stosowane do wytwarzania metodą wyłaczania węży porowatych, stosowanych w ogrodnictwie lub jako uszczelnienia ekranów wygłuszających hałas [192-196]. Elementy węży porowatych uzyskane w oparciu o LDPE, recyklat gumowy oraz odpady fosfogips mogą służyć, jako złoża w oczyszczalniach ścieków [197-198]. Odpady PE oraz PCW (z okładek kabli) w połączeniu z recyklatem gumowym wykorzystuje się również do tworzenia kompozycji, przeznaczonych do wytwarzania urządzeń elementów ruchu drogowego [193,197,199-200]. W pracach [194,197] wykazano, że z kompozycji PCW plastyfikowanego ftalanem dwuoktylu (FDO), w której rolę napełniacza pełni recyklat produkuje się wykładziny gumopodobne.

2.3. Kompozycje i kompozyty otrzymywane z poliuretanów i recyklatów gumowych

Zagospodarowania rozdrobnionych odpadów oponowych, jako tanich napełniaczy materiałów polimerowych, jest obecnie przedmiotem wielu badań naukowych i wdrożonych projektów patentowych. Dane literaturowe oraz rozwiązania inżynierskie wprowadzane do praktyki przemysłowej wskazują, że szczególnym zainteresowaniem cieszą się kompozycje i kompozyty, otrzymane z poliuretanów i recyklatów gumowych. Za zastosowaniem poliuretanów, w syntezie materiałów kompozytowych, przemawia ich niezwykle zróżnicowany zespół właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie materiałów charakteryzujących się korzystnymi właściwościami mechanicznymi i użytkowymi.

Autorzy prac [21,201-202] wskazują, że w zakresie otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych szczególnie interesujące wydaje się być wykorzystanie lanych elastomerów uretanowych, charakteryzujących się wysokimi wskaźnikami własności mechanicznych i użytkowych. Materiały kompozytowe badane w wymienionych pracach zsyntetyzowane zostały metodą dwuetapową przy użyciu 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), α,ω -dihydroksy-oligoadypinianu(etylenowo-dietylenowego) oraz 1,4-butanodiolu. Do ich otrzymania wykorzystano recyklat gumowy o rozmiarach ziaren 2mm, dodawany w ilości zmienianej w zakresie od 10 do 90% mas. Mieszanki kompozycji poliuretanowo-gumowej sporządzano przy wykorzystaniu mechanicznego mieszalnika, w dwóch etapach. Pierwszy etap polegał na zwilżeniu ziaren recyklatu gumowego niewielką porcją prepolimeru

uretanowego, zawierającego 12% mas. niezwiązanych grup NCO. Następnie do komory mieszalnika, przy intensywnym mieszaniu dodawano pozostałą część prepolimeru oraz małowcząsteczkowy przedłużacz łańcuchów. Usieciowane próbki kompozytów otrzymano metodą prasowania, w formach stalowych rozgrzanych do temperatury 90⁰C i poddawanych ciśnieniu 5 MPa. Przeprowadzone badania statycznych właściwości mechanicznych otrzymanych w ten sposób materiałów wykazały, że wraz ze zwiększaniem w składzie kompozytów ilości recyklatu gumowego następuje spadek ich parametrów wytrzymałościowych. W przypadku użycia 10-30% mas. recyklatu nie zaobserwowano jednak wyraźnych zmian wskaźników właściwości mechanicznych otrzymanych materiałów. W podanym zakresie napełnienia uzyskano kompozyty charakteryzujące się wytrzymałością na rozciąganie w zakresie od 10 do 14 MPa, wydłużeniem względnym przy zerwaniu 250-270%, odpornością na ścieranie rzędu 0,15-0,2 cm³ oraz twardością, zawartą w przedziale 88-90 Sh A. Natomiast zwiększenie w kompozytach ilości recyklatu gumowego powyżej 30% mas., spowodowało gwałtowne pogorszenie ich właściwości mechanicznych. Jak wskazują przedstawione w pracy dane, zastosowanie materiału gumowego w ilości od 30 do 90% mas. wpłynęło na znaczne zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie kompozytów z 10 MPa do 2 MPa oraz ich wydłużenia względnego przy zerwaniu, które uległo obniżeniu z wartości 250% do 90%. Podobne zmiany zaobserwowano również w przypadku badań twardości i odporności na ścieranie, które w podanym zakresie napełnienia zmniejszyły się odpowiednio z wartości 88 Sh A do 60 Sh A w przypadku twardości oraz z 0,2 cm³ do 0,35 cm³ dla ścieralności. Jednak jak wskazuje autor wskaźniki właściwości mechanicznych uzyskanych kompozytów poliuretanowo-gumowych są porównywalne z właściwościami charakteryzującymi niektóre artykuły gumowe w konsekwencji, czego mogą one być stosowane jako ich zamienniki.

Jako osnowę materiałów kompozytowych można wykorzystać również nienasycone stałe kauczuki uretanowe wulkanizowane siarką, które można wytwarzać i przetwarzać przy użyciu maszyn i urządzeń stosowanych w przemyśle gumowym. Balas ze współpracownikami [203] przedstawił nowatorską metodę otrzymywania tej grupy kompozytów poliuretanowo-gumowych, przy wykorzystaniu kauczuków uretanowych syntezowanych metodą prepolimerową z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), α,ω -dihydroksyoligoadypinianu(butylenowo-etylenowego) oraz 3-alliloksy-1,2-propanodiolu, stosowanego jako małowcząsteczkowy przedłużacz łańcuchów. Wykorzystanie w syntezie kauczuków nienasyconego glikolu pozwoliło, w etapie przedłużania prepolimerów, na wprowadzanie wiązań podwójnych w strukturę łańcuchów głównych poliuretanów. W procesie

otrzymywania kompozytów wykorzystano również siarkę pełniącą rolę środka sieciującego oraz recyklat gumowy o rozmiarach ziaren $<1\text{mm}$, który zastosowano w ilości od 10 do 90% mas. Badania właściwości mechanicznych tych kompozytów wykazały, że zwiększanie zawartości recyklatu gumowego, w otrzymanych materiałach powoduje pogarszanie ich własności mechanicznych. Możliwe jest jednak otrzymanie kompozytów o praktycznie użytecznych właściwościach, które przy napełnieniu recyklatem w ilości od 40 do 90% mas., charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie rzędu 5-17 MPa, twardością w zakresie 80-98 Sh A, przy wydłużeniu względnym w chwili zerwania wynoszącym ok. 200-350% oraz odpornością na ścieranie w granicach 0,1-0,45 cm^3 .

Możliwość praktycznego wykorzystania kompozytów poliuretanowo-gumowych syntezowanych w oparciu o nienasycone kauczuki uretanowe przedstawiono również w pracy [204]. Osnowę w opisywanych kompozytach stanowił handlowy ciekły elastomer uretanowy, otrzymywany z prepolimeru butadienowo-uretanowego (Krasol NN – Kaucuk a.s. Karlupy nad Vltavon, Czechy), zsyntezowanego z di(2-hydroksypropylo)polibutadienu oraz 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI). Dla niektórych zastosowań, jako środek sieciujący tych materiałów wykorzystano siarkę i dwusiarczek tetrametylotiuramu (TMTD). Właściwości otrzymanych materiałów można zmieniać w następujących zakresach: gęstość pozorną 0,6-1,12 g/cm^3 , twardość 58-85 Sh A, wytrzymałość na rozciąganie 0,5-5 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 70-150%, moduł przy ściskaniu 3-20 MPa, odkształcenie trwałe 20-33%, temperatura zeszklenia -52 – 44°C , odbojność 35-46%. Otrzymane w ten sposób kompozyty poliuretanowo-gumowe mogą zostać użyte do wykonania elastycznych kostek brukowych. W zależności od rodzaju wykorzystanego materiału gumowego z drobnego granulatu (0-2mm), możliwe jest wykonanie kostek w postaci twardej, charakteryzujących się gęstością 1,1 g/cm^3 i małą nasiąkliwością wody oraz w formie miękkiej z recyklatu gumowego o rozmiarach cząstek 1-4 mm lub nawet 2-7 mm. Podczas produkcji kół masywów o pełnych oponach, materiały kompozytowe posiadające nienasycone wiązania w osnowie poliuretanowej są dodatkowo sieciowane siarką lub TMTD. Ich wytrzymałość na rozciąganie osiąga wówczas wartość 5 MPa, przy wydłużeniu względnym 140%. Jedną z odmian omawianych kompozytów to materiały o handlowej nazwie Belar (Bohemia Elast a.s.). Posiadają one parametr tłumienia dźwięków $\Delta L_{\alpha S}$ równy 4,51 dB, co klasyfikuje je jako materiały dobrze izolujące od hałasu, dlatego wykonuje się z nich płyty wibroizolacyjne oraz ekrany tłumiące hałas.

W zastrzeżeniu patentowym [205] pracownicy Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie przedstawili sposób wytwarzania wyrobów z odpadów gumowych, które

otrzymywano w wyniku zmieszaniu recyklatu gumowego z ciekłą dyspersją wodną lub wodno-olejową izocyjanianu, użytą w ilości 5-60 części wagowych na 100 części wagowych recyklatu gumowego. Do ich sporządzenia wykorzystano recyklat gumowy o średnicy ziaren w zakresie od 0,2 mm do 6 mm. Jako osnowy kompozytów użyto dostępnych w handlu dyspersji wodnych izocyjanianów o nazwie Suprasec 1042 oraz Syntanat MR. Dyspersje te zawierały od 10% do 60% mas. izocyjanianu, posiadającego 15-40% wolnych grup izocyjanianowych. Zastosowanie podczas otrzymywania omawianych układów dyspersji wodnej oraz wodno-olejowej izocyjanianów, zawierającej olej mineralny (Korferol-do ochrony czasowej i tłoczenia) lub roślinny (olej rycynowy), pozwala na znaczne obniżenie lepkości mieszanin poliuretanowo-gumowych i umożliwia bardzo łatwe wymieszanie poliuretanowego spoiwa z recyklatem gumowym. Kompozycje poliuretanowo-gumowe według tego wynalazku formowano w prasie hydraulicznej w postaci płyt, arkuszy lub taśm, w temperaturze 140-180⁰C, pod ciśnieniem 1-10 MPa. W zależności od proporcji użytych komponentów, otrzymane materiały kompozytowe charakteryzowały się małą nasiąkliwością wody wynoszącą 0-2%, twardością w zakresie 57-86 Sh A oraz gęstością w przedziale 1,35-2 g/cm³. Do zalet opisywanych materiałów kompozytowych należy zaliczyć przyjazny dla środowiska proces ich otrzymywania, podczas którego nie wydzielają się do atmosfery żadne toksyczne substancje. Wysokie korzyści z wytwarzania materiałów kompozytowych tą metodą wynikają również z niskiego zużycia poliuretanowego spoiwa, które w przeliczeniu na suchą masę końcowego wyrobu wynosi od 3 do 8%. Metoda wytwarzania nie pochłania dużych ilości energii, ze względu na krótki czas formowania (ok. 10 min) oraz temperaturę nieprzekraczającą 180⁰C. Jak wskazują autorzy, ze względu na nieprześlakliwość i małą chłonność wody oraz twardość, otrzymane materiały nie odbiegają jakościowo od typowych wyrobów gumowych i z powodzeniem mogą zostać wykorzystane, jako wodoszczelne i dźwiękochłonne wyroby izolacyjne stosowane w budownictwie a także, jako materiał na bieżnie sportowe.

Pielichowski ze współpracownikami opracował zastrzeżone ochroną patentową kompozycje gumowo-poliuretanowe, sieciowane wilgocią z powietrza [206]. Materiały te otrzymano w wyniku zmieszania rozpuszczonego w octanie etylu poliuretanu otrzymanego z diizocyjanianu toluilenu zawierającego od 5 do 50% niezwiązanych grup izocyjanianowych, z granulatem gumowym o rozmiarach ziaren 4 mm, który uzyskano podczas rozdrabniania litych materiałów wykonanych z kauczuku chloroprenowego. W omawianej pracy, przedstawiono trzy różne warianty materiałów kompozytowych, które różniły się składem surowcowym poliuretanowej osnowy oraz właściwościami mechanicznymi, otrzymanych

przy ich udziale kompozytów. W przypadku pierwszej odmiany kompozycji poliuretanowej do jej otrzymania wykorzystano 20 kg. poliuretanu rozpuszczonego w 2 dm³ octanu etylu, który zsyntezowano z diizocyjanianu toluilenu oraz oligoeteru otrzymanego z glikolu etylenowego, glikolu propylenowego oraz tlenku propylenu. W wyniku jego zmieszania z 60 kg granulatu gumowego, po czasie 24 godzin uzyskano utwardzony materiał kompozytowy o twardości 56 Sh A. Drugą odmianę kompozytów otrzymano w wyniku połączenia 60 kg granulatu gumowego z 14 kg poliuretanu otrzymanego w taki sam sposób jak w metodzie pierwszej, który dodatkowo zmieszano z 7 kg oligoeteru zsyntezowanego z dianu i tlenku etylenu. Z tak otrzymanych kompozytów uformowano następnie płyty, które po utwardzeniu charakteryzowały się twardością wynoszącą 61 Sh A. Znacznie wyższa twardość kompozycji poliuretanowo-gumowych wynoszącą 74 Sh A uzyskano przy zastosowaniu, jako ich osnowy 14 kg poliuretanu opartego na diizocyjanianie toluilenu oraz oligoeterze zsyntezowanym z pentaeretrytu oraz tlenku etylenowego i propylenowego, który dodatkowo zmieszano z 4 dm³ octanu etylu i 4,7 kg produktu kondensacji o-toluenodiaminy. Badania procesu utwardzania tak otrzymanych kompozycji wykazały, że bardzo powolny przebieg reakcji grup izocyjanianowych z wodą zawartą w powietrzu oraz mała lepkość osnowy, umożliwia uwalnianie dwutlenku węgla na zewnątrz masy reakcyjnej. Pozwala to na uzyskanie wytrzymałego litego materiału kompozytowego, który może zostać wykorzystany do pokrywania bieżni sportowych, tarasów oraz wytwarzania płyt izolacyjnych. Metoda otrzymywania kompozycji pozwala na wyeliminowanie trudności związanych z ich przygotowaniem i zapewnia wysoką stabilność mieszanek poliuretanowo-gumowych w trakcie ich sporządzania.

Autorzy w kolejnej pracy dowiedli, że dodatkowe wprowadzenie do sporządzanych kompozycji poliuretanowo-gumowych od 4 do 30% mas. sykatyw, wykorzystywanych w przemyśle farbiarskim do katalicznego aktywowania schnięcia olejowych wyrobów lakierowych, pozwala na poprawę własności fizyko-mechanicznych uzyskiwanych materiałów [207]. Przeprowadzone badania wykazały, że dodatek sykatywy do kompozycji powoduje polepszenie ich zdolności sprężystego pochłaniania i rozpraszania energii gwałtownych uderzeń i drgań. Ponadto zastosowanie sykatyw pozwala na uzyskanie kompozytów o wydłużonym czasie powrotu podkształceniowego, dzięki czemu możliwe jest poszerzenie ich zastosowania w produkcji wyrobów użytkowych. W przypadku badań wpływu rodzaju sykatyw na właściwości fizyko-mechaniczne kompozytów wykazano, że rodzaj metalu w nich zawarty nie powoduje istotnych zmian cech użytkowych tych materiałów.

Acierno i współpracownicy w pracy [208] przedstawili mechaniczne i termiczne właściwości kompozytów zawierających recyklaty gumowe, które wykorzystano do produkcji elastycznych płyt chodnikowych oraz paneli termoizolacyjnych. Jako osnowę tych materiałów zastosowano dwa typy handlowych tworzyw polimerowych: modyfikowane poliolefiny oraz poliuretany. W przypadku poliolefin użyto produktów Hifax (CA02A, CA10A, CA60A) i Adsyl (5C30F) zakupionych w firmie Basell Polyolefins. Natomiast osnowę uretanową otrzymywanych kompozytów, stanowiły produkty oferowane przez koncern Dow Chemical, o nazwie Voramer RF 1024 i Voramer RM 1007. Podczas sporządzania omawianych materiałów wykorzystano trzy różne rodzaje recyklatu gumowego; o rozmiarach cząstek poniżej 2 mm, znajdujących się w zakresie od 2mm do 3mm i powyżej 3mm. Zawartość recyklatu we wszystkich otrzymanych kompozytach wynosiła 67%, 77% i 87% mas. Uzyskane rezultaty badań wykazały nieznaczny wpływ zawartości recyklatu gumowego na odporność materiałów kompozytowych na ściskanie, zarówno tych z osnową poliolefinową, jak i poliuretanową. Wyjątek stanowiły jedynie próbki otrzymane przy udziale tworzywa Adsyl 5C30F, dla których zaobserwowano wyraźny wpływ zawartości recyklatu na odporność na ściskanie. Analiza uzyskanych wyników wskazuje ponadto, że dla materiałów o osnowie poliolefinowej najlepsze własności osiągają kompozyty, w których użyto recyklatu gumowego o rozmiarach ziaren w zakresie od 2 mm do 3 mm i powyżej 3 mm.

Autorzy pracy [208] wykazali również, że badane materiały otrzymane przy użyciu elastomeru Vorameru RF, posiadają wyraźnie lepsze własności w porównaniu do uzyskanych z Vorameru RM. W przypadku tych materiałów nie zauważono wyraźnego wpływu rozmiarów cząstek recyklatu na własności mechaniczne kompozytów. Autorzy tej pracy wyjaśniają ten fakt, jako pochodzący od wzajemnych oddziaływań chemicznych między osnową, a recyklatem gumowym. Badania własności użytkowych płyt chodnikowych, uzyskanych z omawianych materiałów kompozytowych wykazały, że wraz ze spadkiem ich gęstości następuje zmniejszenie możliwości urazu głowy powodowanego upadkiem, określane w specjalnej skali head injury criterion ($HIC \approx 1,5$, dla gęstości równej $0,67 \text{ g/cm}^3$). Jest to bardzo ważne przy wykorzystaniu tych materiałów do pokrywania nawierzchni placów zabaw. Natomiast wzrost gęstości negatywnie wpływa na parametry termoizolacyjne kompozytowych paneli, wykorzystywanych w budownictwie.

Interesującą pracę, dotyczącą możliwości wykorzystania w budownictwie, konstrukcyjnych kompozytów poliuretanowo-gumowych wzmocnianych słomą ryżową, zaprezentował zespół Han-Seung Yanga [209]. Sposób otrzymywania tych materiałów polegał na zmieszaniu ze sobą kleju poliuretanowego PANDEX TP-1180 (Kangam Chemical

Co.-Korea), recyklatu gumowego o rozmiarach ziaren 3-4 mm oraz słomy ryżowej ciętej na kawałki o długości 2 i 4 cm. Zawartość poliuretanowej osnowy w otrzymanych materiałach wynosiła 10% mas., recyklatu gumowego odpowiednio 60, 70 i 80% mas., natomiast ilość użytej słomy ryżowej ustalono na poziomie 10, 20 i 30% mas. Wszystkie składniki kompozycji mieszano przy wykorzystaniu mechanicznego miksera, a gotowe kompozyty formowano w prasie pod ciśnieniem 0,2 MPa, w temperaturze pokojowej. Wyniki badań przedstawione w pracy dowiodły, że uzyskane materiały kompozytowe, w porównaniu do powszechnie wykorzystywanych w budownictwie płyt wiórowych, charakteryzują się niższą gęstością oraz chłonnością wilgoci. Zwiększenie ilości słomy ryżowej nieznacznie poprawia wskaźniki wytrzymałościowe uzyskanych kompozytów. Jednak w porównaniu do płyty wiórowej ich właściwości wytrzymałościowe są znacznie lepsze. Materiały kompozytowe zawierające słomę ryżową są bardziej elastyczne, dzięki czemu w przeciwieństwie do kruchych płyt wiórowych mogą być wykorzystane, jako elastosprężyste wyroby konstrukcyjne. Dodatkowo, za ich praktycznym wykorzystaniem przemawia bardzo wysoki współczynnik pochłaniania dźwięku, który w zakresie 125-8000 Hz jest znacznie wyższy, niż dla materiałów drewnianych i ceramicznych.

Prace na temat badań właściwości fizyko-mechanicznych kompozytów poliuretanowo-gumowych, zaprezentowane zostały przez zespół Sułkowskiego [210-212]. Przedmiotem prowadzonych badań była grupa materiałów różniących się strukturą osnowy uretanowej oraz ilością dodawanego recyklatu gumowego. W omawianych kompozytach wykorzystano handlowe dwuskładnikowe prepolimery uretanowe: Chemolan M, M50 i B3 (Interchemol sp. z.o.o-Polska) Systemy te otrzymano w oparciu o α,ω -dihydroksyoligo(oksypropylen) o $M \sim 2000$ g/mol i różny skład diizocyjanianów. Zastosowany Chemolan M był otrzymany z mieszaniny 80% mas. 2,4-diizocyjanianu toluilenu (2,4-TDI) i 20% mas. 2,6-diizocyjanianu toluilenu (2,6-TDI). Chemolan M-50 uzyskano ze zmieszania 60% mas. 4,4' – diizocyjanianu difenylometanu (MDI) i 40% masowych mieszaniny izomerów 2,4- i 2,6-TDI. Chemolan B-3 posiadał w swym składzie tylko MDI. Do sporządzania kompozytów użyto recyklatu gumowego o rozmiarach cząstek poniżej 1,5mm, dodawanego do elastomeru w ilości 70, 75, 80, 85 i 90% mas.. Na podstawie uzyskanych wyników badań własności mechanicznych zaprezentowanych w pracy [210] stwierdzono, że twardość otrzymanych kompozytów maleje ze wzrostem zawartości recyklatu gumowego i ulega zmianie w zakresie 80-58 Sh A. Twardość materiałów kompozytowych zależy również od rodzaju użytego diizocyjanianu i rośnie w następującym szeregu, użytych diizocyjanianów MDI > MDI/TDI > TDI. Zastosowanie wysokiego ciśnienia (6 MPa) przy formowaniu próbek kompozytów metodą

prasowania, powiększa także twardość, co wyjaśniane jest, jako efekt lepszego wypełnienia przestrzeni między recyklatem a poliuretanem. Elastyczność odbiciowa kompozytów jest tylko nieznacznie niższa niż czystych poliuretanów, a jej wartość zmienia się w zakresie 26-44% i rośnie wraz ze zwiększaniem zawartości TDI użytego w ich syntezie.

Badania próbek kompozytów [210-211], przeprowadzone techniką różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) dowiodły, że temperatura zeszklenia (T_g) elastomerów uretanowych otrzymanych przy udziale TDI jest niższa, od uzyskanych z wykorzystaniem MDI. Wynika to prawdopodobnie z większej masy cząsteczkowej uzyskiwanych poliuretanów oraz wyższej elastyczności w stosunku do pozostałych materiałów. Obecność dwóch wartości T_g na termogramach DSC próbek kompozytów, pochodzących od osnowy poliuretanowej i recyklatu gumowego, świadczy o heterogenicznej strukturze kompozytów. Dokładniejsze badania DSC tych samych kompozytów, przeprowadzone w pracy [211] pozwoliły zauważyć pojawienie się czterech wartości T_g . Przypisywane są one temperaturze zeszklenia poliuretanu, oraz wchodzącemu w skład recyklatu kauczuku naturalnego (NR) i butadienowo-styrenowego (SBR). Czwarte przejście szkliste pomiędzy T_g NR i SBR, zdaniem autorów wskazuje na prawdopodobne tworzenie się nowej struktury, powstałej w wyniku wytworzenia chemicznych wiązań, między recyklatem gumowym, a niezwiązanymi grupami NCO poliuretanu. Jednak zbyt bliskie położenie na termogramie DSC, występujących przemian szklistych nie pozwala na dokładniejsze ilościowe i jakościowe określenie typu tych reakcji.

Wyniki badań stabilności termicznej omawianych kompozytów, przeprowadzone za pomocą analizy termogravimetrycznej (TG) przedstawiono w pracach [210,212]. Otrzymane rezultaty wskazują na dwuetapowy proces degradacji termicznej kompozytów poliuretanowo-gumowych. W pierwszym etapie w temperaturze 300-355⁰C następuje degradacja kauczuku naturalnego, w drugim etapie obejmującym zakres 380-466⁰C, zachodzi rozkład kauczuku butadienowo-styrenowego. Na termogramie TG nie zarejestrowano temperatury rozkładu poliuretanu, ponieważ jest ona podobna do temperatury degradacji kauczuku naturalnego ($\pm 10^0$ C). Podczas prowadzonych badań zauważono, że zwiększenie szybkości ogrzewania badanych próbek kompozytów powoduje przesunięcie temperatury termicznego rozkładu kompozytów w stronę wyższych wartości. Wyznaczono również parametry kinetyczne (współczynnik przed-wykładniczy i energie aktywacji). Badania procesu degradacji termicznej komponentów, użytych do otrzymywania kompozytów oraz uzyskanych materiałów kompozytowych, prowadzone przy różnej szybkości ogrzewania próbek wykazały, że energia aktywacji, dla wyższych temperatur rozkładu rośnie wraz ze wzrostem

szybkości ogrzewania. Natomiast różnice między wyznaczonymi eksperymentalnie i obliczonymi teoretycznie wartościami średniej całkowitej energii aktywacji, mogą wskazywać na możliwość zachodzenia reakcji chemicznej między poliuretanową osnową, a recyklatem gumowym.

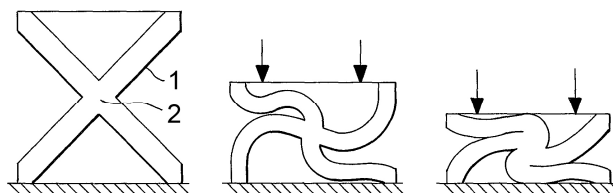
Rezultaty analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) kompozytów poliuretanowo-gumowych przedstawione zostały w pracy [213]. Przedmiotem badań były materiały uzyskane z handlowych prepolimerów uretanowych: dwuskładnikowego Chemolanu M oraz jednoskładnikowych Monothane A50 i Monothane A60. Do otrzymania kompozytów wykorzystano recyklat gumowy (1,5-2,0 mm), dodany w ilości 80 i 90% mas. Na podstawie analizy DMTA otrzymanych próbek wykazano, że właściwości termomechaniczne uzyskanych kompozytów, zależą od zawartości recyklatu gumowego oraz parametrów przygotowania próbek tzn. temperatury i ciśnienie ich prasowania. Stwierdzono również, że kompozyty otrzymane z Monothane A50 i A60 i 20% mas. recyklatu charakteryzują się trzema różnymi przejściami szklistymi, w postaci trzech zarejestrowanych maksimum, zobrazowanych na krzywych zmian kąta stratności ($\text{tg}\delta$) od temperatury. Najniższa zanotowana temperatura zeszklenia wynosząca ok. -51°C , przypisywana jest recyklatowi gumowemu. W przeciwieństwie do badań DSC i TG przeprowadzonych w poprzednich pracach, nie zauważono oddzielnych przemian fazowych dla NR i SBR. Drugie i trzecie przejście szkliste, w temperaturze ok. -13°C i $10-30^{\circ}\text{C}$ przypisywane jest poliuretanowej osnowie, co zostało dowiedzione podczas badań DMTA, nienapełnianych elastomerów uretanowych. Analiza wpływu ilości recyklatu gumowego na dynamiczne właściwości mechaniczne kompozytów wykazała, że zwiększenie ilości recyklatu gumowego z wartości 80% mas. do 90% mas. spowodowało na wykresie zmian $\text{tg}\delta$ kąta stratności przesunięcie maksimum i zwiększenie ich intensywności, w obrębie trzeciego piku. Natomiast temperatura relaksacji poliuretanowej osnowy w temperaturze -13°C pozostała bez zmian. Zaobserwowane zmiany temperatur zeszklenia w przypadku kompozytów otrzymanych z Monothane A50 nastąpiły w zakresie $18-10^{\circ}\text{C}$, natomiast dla uzyskanych z Monothane A60 obniżyły się z wartości 29°C do 18°C . Przesunięcie to, jak wyjaśniają autorzy spowodowane jest formowaniem się nowej struktury, powstającej prawdopodobnie podczas tworzenia wiązań między gumą a niezwiązanymi grupami izocyjanianowymi poliuretanu. Stwierdzenie to poparli obliczeniami przy wykorzystaniu prostych metod statystycznych, pozwalających wyznaczenie korelacji pomiędzy strukturą kompozytów oraz danymi uzyskanymi w badaniach DMTA.

Różnego rodzaju przykłady wykorzystania poeksploatacyjnych wyrobów gumowych, podczas tworzenia kompozycji i kompozytów, otrzymywanych przy udziale elastomerów uretanowych oraz poliuretanowych tworzyw mikroporowatych są również przedmiotem wielu udzielonych patentów.

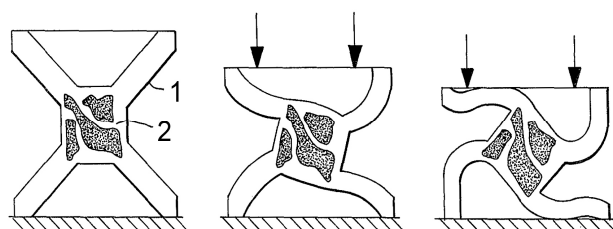
W patencie [214] zaprezentowano możliwość modyfikacji właściwości pianek poliuretanowych, za pomocą recyklatu gumowego. Przedmiotem zastrzeżenia patentowego jest osiem typów piankowych kompozycji poliuretanowo-gumowych, wykorzystywanych do produkcji różnorodnych artykułów stosowanych, jako elementy krzeseł, foteli, mebli wypoczynkowych, materacy, wysokiej jakości poduszek oraz tanich opakowań jednorazowych. Otrzymano je przy użyciu dostępnych na rynku oligodioli, Voranol 3000 i Voranol 3142. (Dow Chemical) oraz mieszaniny diizocyjanianów o składzie 20% mas. 2,4-diizocyjanian toluilenu i 80% mas. 2,6-diizocyjanian toluilenu, posiadającej nazwę handlową TDI-Voranate T80 (Dow Chemical). Jako substancję spieniającą użyto wody lub trichlorofluorometanu. Do otrzymania kompozycji wykorzystano również środki pomocnicze, w postaci katalizatorów, związków powierzchniowo czynnych oraz substancji uplastyczniających. Wyroby piankowe modyfikowano recyklatem gumowym, o rozmiarach cząstek poniżej 0,354 mm (42 mesh), dodawanym do kompozycji w ilości ok. 20% mas.

Wbudowanie recyklatu gumowego w strukturę pianek, pozwoliło otrzymać materiały posiadające znacznie lepsze właściwości mechaniczne, w porównaniu do pianek niemodyfikowanych. Uzyskane kompozycje, w zależności od ich składu i rodzaju środka spieniającego charakteryzowały się dobrymi wskaźnikami modułu ściskania, wytrzymałością na rozciąganie rzędu 46-84 kPa, wydłużeniem względnym w granicach 149-269%, wytrzymałością na rozdieranie w zakresie 187-353 N/m oraz gęstością w przedziale od 22 do 47 kg/m³. Parametry techniczne piankowych kompozycji poliuretanowo-gumowych, w ocenie autorów są porównywalne z wysokiej klasy piankami poliuretanowymi oraz spienionymi wyrobami lateksowymi, a ponadto są od nich znacznie tańsze. Przyczyną uzyskania lepszych właściwości mechanicznych porowatych kompozytów, w porównaniu do nienapełnianych pianek jest wzmocnienie, za pośrednictwem cząstek gumy, każdego węzła międzykomórkowego materiału piankowego. Testy ściskania wyrobów piankowych przedstawione schematycznie na rysunkach 5 i 6 prezentują zupełnie odmienne zachowanie się ścianek poszczególnych komórek (1) oraz węzłów międzykomórkowych (2), w klasycznych piankach i kompozytach piankowych zawierających recyklat gumowy. Podczas ściskania pianek poliuretanowych (rys. 5), następuje całkowita deformacja ścianek między komórkami i zniekształcanie przestrzeni międzykomórkowej. Natomiast obecność w

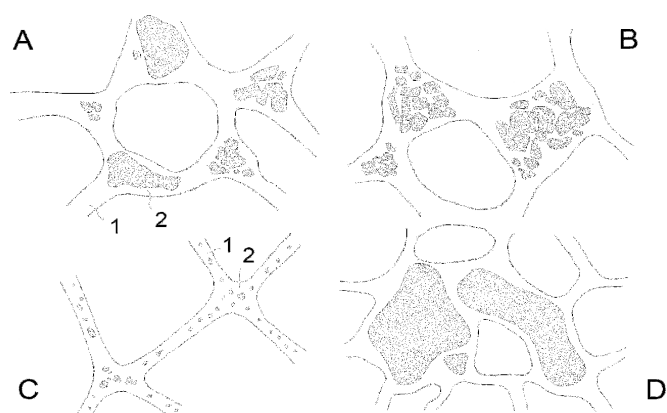
przestrzeni międzywęzłowej recyklatu gumowego, znacznie utrudnia jego obracanie i deformowanie (rys. 6). Spowodowane jest to zwiększaniem, pod wpływem granulatu, grubości ścianek komórek pianki oraz obszaru międzywęzłowego. Dzięki temu podczas ściskania, następuje lepsze rozprowadzenie naprężeń powodujących odkształcanie wyrobu piankowego.



Rys. 5. Odkształcenie w obszarze międzywęzłowym komórek pianki poliuretanowej, zachodzące pod wpływem ściskania [214].



Rys. 6. Odkształcenie w obszarze międzywęzłowym komórek piankowej kompozycji poliuretanowo-gumowej, zachodzące pod wpływem ściskania [214].



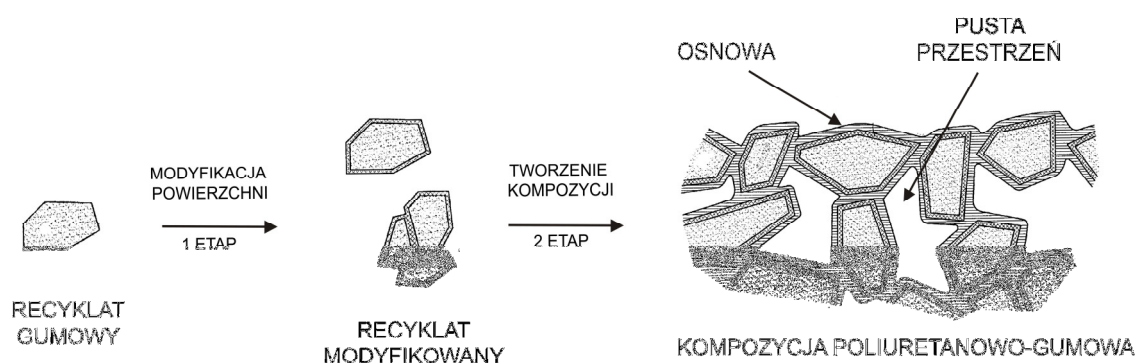
Rys. 7 Struktura komórkowa pianek poliuretanowych, uzyskana przy zastosowaniu recyklatu gumowego, o różnych rozmiarach cząstek [214].

Na rys. 7 przedstawiono schematycznie możliwość rozmieszczenia ziaren recyklatu gumowego w strukturze komórkowej pianki poliuretanowej, w zależności od rozmiarów jego cząstek. Na rys.7-A widoczna jest struktura pianki modyfikowanej drobnymi i grubymi cząstkami recyklatu, które umiejscawiają się głównie w przestrzeniach międzywęzłowych. Zastosowanie stosunkowo drobnych ziaren recyklatu gumowego (rys.7-B) może powodować tworzenia się aglomeratów, które zwiększają grubości obszarów międzywęzłowych,. Użycie bardzo drobnych cząstek recyklatu pozwala na równomierne ich rozmieszczenie w obszarach

międzywęzłowych, a nawet w ściankach komórek rys.7-C. Gruboziarnisty recyklat gumowy powoduje, z kolei zaburzenie struktury komórkowej pianki poliuretanowej, a jego rozmiary nie pozwalają na uzyskanie efektu wzmocnienia obszarów międzywęzłowych rys.7-D.

Metoda otrzymywania spienionych kompozytów poliuretanowo-gumowych jest również przedmiotem zastrzeżenia patentowego [215]. Sposób otrzymywania osnowy tych materiałów kompozytowych polega na zmieszaniu ze sobą mieszaniny polioliowej, w skład której wchodzi głównie oligooksypropylenodiol M_{cz} -1000g/mol, tlenek etylenu, 1,4-butanodiol, woda oraz substancje pomocnicze i katalizatory, jak również prepolimer uretanowy, syntezowany z MDI i α,ω -dihydroksyoligo[adypinianu(etylenowo-butylenowego)]. Jako wypełniacz wykorzystano 15% mas. recyklatu gumowego o rozmiarach ziaren od 1 μ m do 5,1cm. Nowością w stosunku do istniejących rozwiązań pozostaje dodatkowe suszenie recyklatu gumowego za pomocą sit molekularnych typu 4-A. Uformowane próbki pianek charakteryzowały się bardzo gładką powierzchnią, gęstością wynoszącą 0,77 g/cm³ i twardością w zakresie 62-70 Sh A. Dodatkowo dowiedziono, że wykorzystanie sit molekularnych do suszenia granulatu i wprowadzanie ich w strukturę pianki znacznie polepsza własności mechaniczne i użytkowe uzyskanych wyrobów.

W patentach [216-217] zaprezentowano kompozycje poliuretanowo-gumowe, wykorzystywane do wytwarzania mat dla zwierząt i nawierzchni placów zabaw. Proces otrzymywania opisywanych materiałów kompozytowych składa się z dwóch etapów, przedstawionych na rysunku 8.



Rys. 8 Proces otrzymywania kompozycji poliuretanowo-gumowej [217].

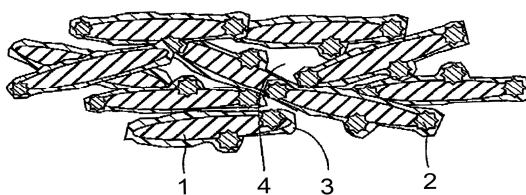
W pierwszym etapie recyklat gumowy poddawany jest działaniu różnych typów handlowych żywic poliuretanowych, dodawanych w ilości 1-2% mas. Natomiast w etapie drugim, granulatu gumowy posiadając na powierzchni warstwę poliuretanu miesza się z handlowym systemem poliuretanowym zastosowanym w ilości 1-20% mas i prasuje pod

ciśnieniem. Kompleksowe badania dotyczące opracowania składu poliuretanowej osnowy i żywicy poliuretanowej, modyfikującej recyklat oraz parametrów procesu, temperatury i czasu sieciowania, rodzaju katalizatora, dodatków w postaci środków pomocniczych, jak również typu zastosowanego recyklatu, pozwoliły otrzymać materiały kompozytowe, charakteryzujące się optymalnymi własnościami wytrzymałościowymi. Badania kompozytów otrzymywanych w temperaturze 71⁰C (metoda zimna) dowiodły, że modyfikacja powierzchni recyklatu gumowego, dwukrotnie zwiększa wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu kompozytów, w porównaniu do materiału niemodyfikowanego. Najlepsze wartości wytrzymałości na rozciąganie (1,24-1,43 MPa) i wydłużenia przy zerwaniu (110-134%), posiadają materiały otrzymane przy wykorzystaniu, jako modyfikatora powierzchni cząstek recyklatu gumowego, mieszaniny MDI (Luprante MM103-Basf), polioliu (3000MW-Dow Chemical) i oleju (Sunoko 840) zastosowanych w proporcji 36/44/20 % mas. Osnowę tych materiałów stanowił system poliuretanowy T-424 (Ryvec Inc.), zawierający MDI zastosowany w ilości 15% mas. Rolę napełniacza pełnił recyklat gumowy, pochodzący z odpadów gumowych, zawierających kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR), o rozmiarach cząstek 1-3 mm.

W przypadku formowania kompozytów w temperaturze 149⁰C (metoda ciepła), najlepsze właściwości uzyskano w wyniku modyfikacji recyklatu gumowego za pomocą 0,25-1,5% mas. żywicy poliuretanowej MDF-403 (Ryvec Inc.). Do syntezy osnowy tych materiałów wykorzystano system MD-400 (Ryvec Inc.), który dodawany był do modyfikowanego recyklatu w ilości 1,5-3% mas. Badania właściwości mechanicznych uzyskanych kompozytów dowiodły, że wraz ze zwiększaniem ilości substancji modyfikującej z 0,25% do 1,5% mas. i zmniejszaniem zawartości poliuretanowej osnowy z 3% do 1,5% mas., następuje wzrost wytrzymałości na rozciąganie kompozytów w zakresie 1,72-1,82 MPa. Opisana powyżej metoda otrzymywania materiałów pozwala na uzyskanie produktów o wyższych parametrach mechanicznych, przy jednoczesnym zmniejszaniu całkowitej ilości wykorzystywanej żywicy poliuretanowej. Dowiedziono również, że zwiększenie standardowego ciśnienia użytego podczas formowania kompozytów z 1 MPa do 3,6 MPa, wpływa na polepszenie ich wytrzymałości na rozciąganie do poziomu 3,6 MPa.

Przedmiotem zastrzeżenia patentowego [218] są również porowate materiały kompozytowe otrzymywane z elastycznych odpadów gumowych, napełniacza mineralnego i żywicy poliuretanowej. Głównym zastosowaniem omawianych wyrobów jest produkcja elastycznych nawierzchni ogólnoużytkowych. Dla różnych typów otrzymywanych materiałów kompozytowych wykorzystano recyklaty gumowe w postaci chipsów o długości

6mm i średnicy 1mm lub recyklatów o rozmiarach ziaren 2,5 i 4,5 mm. W materiałach kompozytowych zastosowano również napełniacz krzemionkowy (Silica Sand-Okumura Ceram Co.) o różnych rozmiarach cząstek leżących w zakresie 0,1-2,5 mm, który dodawano do recyklatu gumowego w ilości zmienianej w zakresie 40-70% obj. Rolę osnowy pełnił sieciowany wilgocią handlowy poliuretan Takenate F181P (Mitsuni Takeda Chemical Inc.), stosowany w ilości 20% obj. w przeliczeniu na zawartość krzemianów i recyklatu gumowego. Schemat przekroju porzecznego uzyskanych materiałów przedstawiono na rysunku 9.



Rys. 9 Budowa kompozytu poliuretanowo-gumowego zawierającego krzemionkę i recyklat gumowy (1-recyklat gumowy, 2-cząstki krzemionki, 3-poliuretanowa osnowa kompozytu, 4-przestrzeń wypełniona powietrzem) [218].

Wytrzymałość na rozciąganie opisanych kompozytów, w zależności od ilości zastosowanego napełnienia waha się w granicach 0,5-1,1 MPa. Materiały te dodatkowo posiadają dobrą odporność na ścieranie i miały poślizg, dzięki czemu z powodzeniem mogą być wykorzystane do otrzymywania elastycznych sztucznych nawierzchni.

Ze względu na swoje właściwości, do których zaliczyć można wysoką elastyczność, łagodzącą skutki upadków, odporność na ścieranie oraz niską cenę, kompozyty poliuretanowo-gumowe są doskonałym materiałem, wykorzystywanym do wykonywania sztucznych nawierzchni boisk sportowych oraz placów zabaw, elastycznych kostek brukowych, mat wibroizolacyjnych oraz elementów bezpieczeństwa ruchu drogowego [55,86,219-220]. Za zgodą Europejskiej Federacji Piłki Nożnej (UEFA) możliwe jest również zastosowanie kompozycji zawierających odpady gumowe do wykonywania murawy stadionów piłkarskich, co pozytywnie wpłynęło na zwiększenie poziomu ich produkcji. Dlatego w Polsce istnieje już wielu producentów oraz przedstawicieli firm zagranicznych oferujących gotowe kompozytowe systemy i wyroby nawierzchniowe. W tabeli 3 zestawiono aktualne oferty polskich i zagranicznych firm, wytwarzających wyroby wykonane z kompozytów i kompozycji poliuretanowo-gumowych.

Tabela 3 Właściwości produkowanych już w kraju i świecie kompozytów poliuretanowo-gumowych [221-231].

Nazwa firmy	Charakterystyka oferty i właściwości wyrobu	Nazwa produktu
1	2	3
INTERCHEMOL Sp. z o.o. Oborniki Śląskie	Producent 10 różnych typów nawierzchni zewnętrznych, wykonanych z poliuretanu i recyklatów gumowych. Oferowane nawierzchnie ELTAN to kilkuwarstwowe układy poliuretanowych nawierzchni sportowych, przepuszczalnych dla wody, o dobrych parametrach mechanicznych oraz stosunkowo niskim koszcie wykonania.	Elant
Zakłady gumowe SEMAG Sp. z o.o Bytom	Producent materiałów dźwięko- i wibroizolacyjnych, nawierzchni antypoślizgowych oraz nawierzchni rekreacyjno sportowych (place zabaw, boiska). Oferowane wyroby otrzymywane są z granulatu gumowego połączonego spoiwem poliuretanowym, charakteryzują się one następującymi właściwościami: wytrzymałość na rozciąganie 0,60-1,0 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 46-70%, naprężenie ściskające przy 10 % 0,29-1,2 MPa, współczynnik sprężystości wzdłużnej (moduł Younga) 3,38 MPa, twardość wg Shore'a 55 A, przewodnictwo cieplne $\lambda = 0,14$ W/m K, współczynnik oporu dyfuzyjnego pary wodnej μ 15, odporność na słabe kwasy i ługi, warunkowa odporność na oleje i smary, wytrzymałość na zimno -40 °C, wytrzymałość na ciepło $+110$ °C (krótkotrwanie)	kostki brukowe NRS; maty Sportec, maty Krai Tec, maty DAMTEC,
NOVOL Sp. z o.o. Komorniki	Producent zewnętrznych nawierzchni sportowych i użytkowych otrzymywanych poliuretanów, o wysokiej odporności na zmienne warunki atmosferyczne, w tym niskie temperatury i promieniowanie UV. Nawierzchnie przeznaczone są do stosowania na obiektach otwartych, takich jak boiska sportowe, bieżnie lekkoatletyczne, korty tenisowe itp. Do ich zalet należy wysoka elastyczność, dobre tłumienie energii uderowej, wysoki współczynnik tarcia, estetyczny wygląd, bezspoinowość i odporność na kolce lekkoatletyczne.	Novofloor, Novoflex
TAMEX Obiekty Sportowe S.A. Warszawa	Wykonawca i autoryzowany dystrybutor sportowych nawierzchni poliuretanowych przeznaczonych do obiektów zarówno zamkniętych, jak i otwartych. Ich podstawową zaletą jest bardzo wysoka elastyczność i sprężystość oraz wysokie bezpieczeństwo i komfort użytkowania. Wykonywane są z syntetycznych żywic poliuretanowych oraz granulatów gumowych typu SBR i EPDM. Oferowane wyroby mają jednolitą powierzchnię, są trwałe, odporne na starzenie i promienie UV, łatwe w konserwacji. Kompozytowe nawierzchnie są produktami szwajcarskiej firmy Conica - członka grupy BASF, posiadającej długoletnie doświadczenie w produkcji komponentów do nawierzchni sportowych. Nawierzchnie Conipur spełniają międzynarodowe standardy, jakości i bezpieczeństwa, posiadają certyfikaty IAAF, które umożliwiają na rozgrywanie na nich międzynarodowych zawodów lekkoatletycznych. Firma Conica dokłada wszelkich starań, żeby wyeliminować z nich szkodliwe składniki, takie jak metale ciężkie czy rtęć.	Conipur
INTER SYSTEM S.C. Szczecin	Wykonawca i autoryzowany dystrybutor produktów firmy CONRADI & KAISER wytwarzającej nawierzchnie placów rekreacji ruchowej, placów zabaw, tarasów, pól golfowych oraz stajni. Nawierzchnie oraz elementy wykończeniowe wytwarzane są z odpowiednio uformowanej, a następnie poddanej obróbce termicznociśnieniowej mieszaniny wysoko gatunkowego granulatu gumowego oraz poliuretanowego spoiwa.	Flexi-Step

1	2	3
HEMET Sp. z o.o. Zielona Góra	Producent nawierzchni ogólnie sportowych typu Tartan oraz elastycznych mat gumowych. Charakterystyka właściwości oferowanych mat poliuretanowo-gumowych: surowce granulki z gumy z recyklingu z dodatkiem kleju poliuretanowego, kolor: czarny (guma), powierzchnia: struktura drobnych granulek, gęstość: ok. 590-790 kg/m ³ . Własności fizyczne: wytrzymałość na rozciąganie: min. 0,6 MPa, wydłużenie przy zerwaniu: min 20-60%, zakres temperatury użytkowania: -30oC do +80oC, współczynnik przewodności cieplnej: 0,03-0,06 m ² *K/W dla warstwy 3 mm, tłumienie hałasu: (bez wykładziny) - dla grubości 3mm – 18-20 dB, - dla grubości 5mm - 20 dB, tłumienie hałasu: (z wykładziną dywanową) - dla grubości 3mm - 23 dB - dla grubości 5mm - 24 dB	Hemetin Sport,
TILIA Sp. z o.o. Łódź	Producent sportowych nawierzchni oraz elastycznych podkładów i mat poliuretanowo-gumowych, partner firmy BEYNON SPORTS SURFACES, nawierzchnie wytwarzane są z granulatu gumowego EPDM klejonego spoiwem poliuretanowym, charakteryzuje się gęstością 730-1350 kg/m ³ , wytrzymałość na rozciąganie 0,56-1,3 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 57-140 %, twardością 55 Sh A, naprężeniem ściskającym przy 10 % 0,24-1,04 MPa, współczynnikami sprężystości wzdłużnej 4,4-9,6 MPa, wytrzymałością na zimno -40 0C, wytrzymałością na ciepło +110 0C (krótkotrwale), współczynnikiem tarcia (VDI 2700) >0,6μ przy 8mm grubości, przewodnictwem cieplnym 0.14 W/m K	Tilfasttrun, Tilantislip Tilsoftrun, Tilplayground, Tilia Tilbricks, Tildots, Tilacoustic Tilcolor, Tilrubber, Tilelastic, Til shock-pad
P.W.GRETA SPORT Ilona Stańczyk Dąbrowa Górnicza	Wykonawca i autoryzowany dystrybutor syntetycznych nawierzchni sportowych oraz nawierzchni placów zabaw firm PORPLASTIC, SPORTS, ALSATAN SC, STOCKMEIER, BSG Sp. z o.o., INTERCHEMOL, NOVOL. Oferowane poliuretanowe nawierzchnie syntetyczne są wykonywane na bazie wysokojakościowych lepiszczy i mas poliuretanowych oraz granulatów EPDM i SBR. Oferowane kompozycje poliuretanowe to nawierzchnie punktowo-elastyczne, zapewniają bezpieczne i komfortowe uprawianie sportu, są bezspoinowe, charakteryzują się jednolitą powierzchnią, odpornością na starzenie, trwałością i żywotnością, nie wymagają praktycznie żadnych zabiegów konserwacyjnych, w wyniku czego koszty ich utrzymania są minimalne.	Herculan, Elant, Tetrapur, Novoflex, Spurtan
Panorama II Gdynia	Wykonawca zewnętrznych posadzek sportowych typu - tartan produkowanych z żywic poliuretanowych i recyklatów gumowych. wykorzystuje się je do wykonywania elastycznych, wielowarstwowych nawierzchni sportowych w obiektach otwartych, takich jak boiska sportowe, bieżnie lekkoatletyczne, korty tenisowe itp. Zaletami tartanu są: wysoka elastyczność, dobre tłumienie energii uderowej, wysoki współczynnik tarcia, efektowny wygląd, bezspoinowość oraz odporność na kolce lekkoatletyczne	Tartan
Huntsman USA	Producent systemów poliuretanowych na nawierzchnie zewnętrzne, wykonane z poliuretanów otrzymywanych na bazie MDI i recyklatów gumowych SBR i EPDM. Charakterystyka właściwości wybranych wyrobów poliuretanowo-gumowych: wytrzymałość na rozciąganie 5,5-7,2 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 40-50%	Suprasec 1004 Suprasec 2020 Suprasec 2385

1	2	3
HERCULAN SPORT SURFACES BV (Holandia)	Producent systemów poliuretanowych na nawierzchnie sportowe i place zabaw wykonane z poliuretanów i recyklatów gumowych. Oferowane poliuretanowe nawierzchnie syntetyczne są wykonywane na bazie wysokojakościowych żywic poliuretanowych oraz granulatów EPDM i SBR, gwarantujących wyjątkowe właściwości techniczne, użytkowe oraz wysoki poziom bezpieczeństwa. Charakterystyka właściwości wybranych nawierzchni poliuretanowo-gumowych: wytrzymałość na rozciąganie 0,45-0,5 MPa, wydłużenie przy zerwaniu >42 %, odkształcenie trwałe po ścisnieniu 1,9%	HERCULAN

Przedstawione dane literaturowe dowodzą, że w opublikowanych pracach związanych z tematyką kompozycji i kompozytów poliuretanowo-gumowych nie prowadzono dotychczas badań, dotyczących otrzymywania i właściwości materiałów poliuretanowo-gumowych uzyskiwanych przy udziale recyklatu gumowego, uzyskanego metodą kriogeniczną. Ponadto nie zajmowano się analizą mikrostruktury kompozytów poliuretanowo-gumowych i jej powiązaniem z właściwościami makroskopowymi tego typu materiałów kompozytowych oraz badaniem określającym wpływ rozmiarów ziaren recyklatu gumowego na właściwości mikro i makroskopowe, otrzymywanych przy ich udziale kompozytów poliuretanowo-gumowych. Wymienione zagadnienia, które do tej pory nie były przedmiotem wnikliwej analizy w literaturze zostały, zatem także uwzględnione w niniejszej pracy.

Dlatego uznano, że uzasadnionym kierunkiem badań prowadzonych w pracy doktorskiej jest opracowanie nowych kompozytów poliuretanowo-gumowych otrzymywanych in situ z wykorzystaniem technologii lanych elastomerów uretanowych, charakteryzujących się wyższymi wskaźnikami właściwości mechanicznych, w stosunku do produkowanych już materiałów i w konsekwencji rozszerzenie zakresu ich zastosowania.

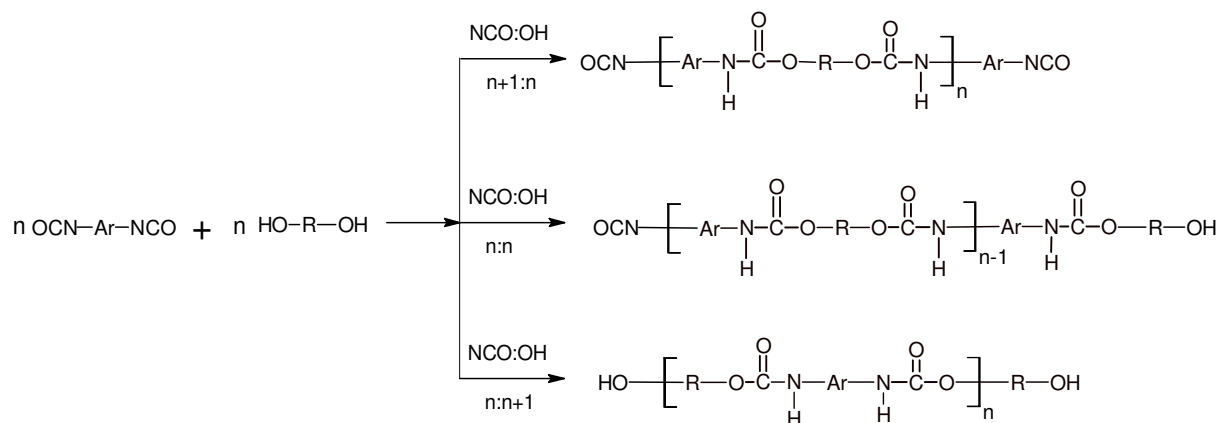
2.3.1. Przesłanki dla użycia lanych elastomerów uretanowych, jako osnowy w opracowanych kompozytach poliuretanowo-gumowych

Poliuretany należą do grupy związków wielkocząsteczkowych, których wyróżniającą cechą jest obecność w ich łańcuchach grup uretanowych $-O-CO-NH-$. W zależności od rodzajów surowców wykorzystanych do syntezy poliuretanów oraz warunków prowadzenia reakcji w strukturze poliuretanów mogą znajdować się również grupy mocznikowe, allofanianowe, biuretowe, karbodiimidowe, estrowe i eterowe, pierścienie izocyjanuranowe oraz uretidionowe, grupy jonowe i inne [232-233].

Podstawowymi grupami związków chemicznych wykorzystywanymi w praktyce do wytwarzania różnych odmian polimerów uretanowych są [234]:

- Aromatyczne, alifatyczne, cykloalifatyczne diizocyjaniany i wieloizocyjaniany
- Oligomerole, które zawierają w swej strukturze, co najmniej dwie wolne grupy hydroksylowe, najczęściej w syntezie poliuretanów wykorzystuje się: *oligoestrodiole* (otrzymywane zazwyczaj w reakcji polikondensacji kwasów dikarboksylowych oraz glikoli, polireakcji tlenków alkilenowych z kwasami wielokarboksyłowymi lub polimeryzacji laktonów), *oligoeterodiole* (syntezowane głównie w reakcji tlenków alkilenowych z alkoholami wielowodorotlenowymi), oligoestro-eterodiole (otrzymywane z kwasów di karboksylowych, oraz glikoli i eterodioli o małej masie cząsteczkowej)
- Małocząsteczkowe przedłużacze łańcuchów zawierające grupy z aktywnymi atomami wodoru głównie diole, diaminy oraz alkohole polihydroksylowe
- Substancje pomocnicze: katalizatory, środki spieniające, stabilizatory, środki powierzchniowo czynne, napełniacze, antypiryny i inne.

Proces otrzymywania poliuretanów o budowie liniowej, oparty o stopniową polimeryzację addycyjną przedstawiono na poniższym schemacie [234]:



gdzie:

n – liczba moli diizocyjanianu

Ar- reszta węglowodoru alifatycznego, aromatycznego lub cykloalifatycznego

n – liczba moli oligomeroli np. oligoestroli, oligoeteroli, oligoestro-eteroli, hydroksytelehelicznego oligodienolu

Bardzo duża ilość podstawowych komonomerów stosowanych w syntezie i technologii wytwarzania polimerów uretanowych pozwala na niemal nieograniczone komponowanie składu chemicznego i właściwości fizycznych, chemicznych i mechanicznych poliuretanów.

Ponadto w zależności od rodzaju surowców użytych do syntezy poliuretanów oraz zastosowanego procesu ich wytwarzania możliwe jest uzyskanie szeregu materiałów polimerowych w postaci: pianek, lanych elastomerów uretanowych, stałych kauczuków uretanowych, poliuretanów termoplastycznych, tworzyw mikroporowatych, poliuretanowych włókien, tworzyw skóropodobnych, klejów oraz farb i lakierów. Stwarza to bardzo duże możliwości wykorzystania poliuretanów do wytwarzania bardzo dużej ilości odmian kompozytowych materiałów poliuretanowo-gumowych, otrzymywanych z rozdrobnionych opon samochodowych.

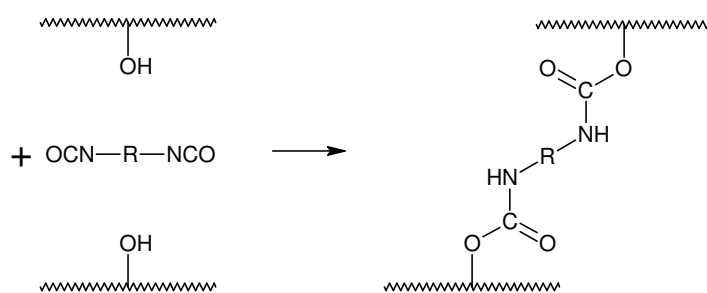
Uzasadnieniem dla użycia lanych elastomerów uretanowych (LEU) w procesie otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych (KPG) jest ich bardzo wysoka wytrzymałość mechaniczna i elastyczność oraz zróżnicowana budowa chemiczna i struktura nadcząsteczkowa, które niemal dowolnie można zmieniać i projektować do określonych zastosowań praktycznych [233,235-236]. W związku z tym uznano, że właściwości KPG, otrzymanych przy zastosowaniu LEU, będzie można również zmieniać i dostosowywać do potrzeb, poprzez projektowanie struktury użytej osnowy poliuretanowej, otrzymanej z lanych elastomerów uretanowych.

Do ważnych zalet wykorzystania LEU, jako osnowy KPG zaliczyć należy również niezwykle zróżnicowane metody ich otrzymywania do których należą między innymi: techniki reaktywnego formowania RIM (ang. *reaction injection moulding*) [237-239] oraz techniki RRIM (ang. *reinforced reaction injection moulding*), będącej rozwinięciem technologii RIM, która pozwala na wprowadzenie recyklatu gumowego do strumienia reaktywnych składników, wykorzystywanych w syntezie LEU [240]. Daje to możliwość połączenia procesu otrzymywania materiałów kompozytowych, z jednoczesnym formowaniem gotowych wyrobów użytkowych, w czasie którego zachodzą złożone reakcje chemiczne kształtujące budowę chemiczną łańcuchów głównych oraz strukturę i topologię ich sieci przestrzennej. Ponadto metoda wytwarzania wyrobów poliuretanowych techniką RIM zaliczana jest do rozwiązań przyjaznych dla środowiska naturalnego, gdyż nie generuje szkodliwych odpadów poprodukcyjnych. Prowadzona przy pełnej hermetyzacji i automatyzacji, należy również do energooszczędnych technologii, nie wymagających dużych nakładów kapitałowych.

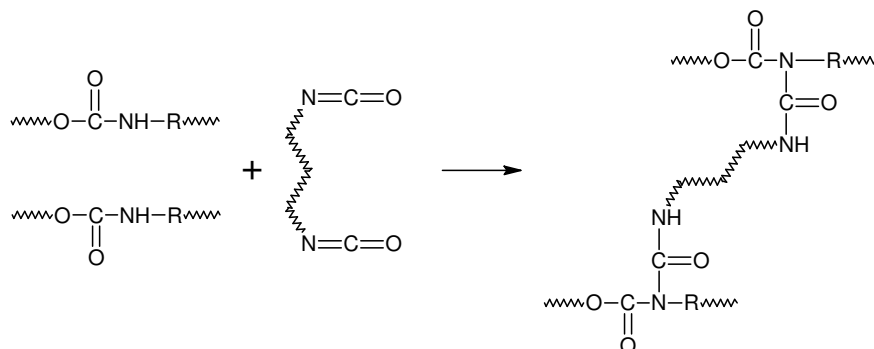
Właściwości LEU oraz kompozytów KPG otrzymanych przy ich udziale można kształtować poprzez zmianę stechiometrii procesu ich otrzymywania, określaną przez wielkość stosunku molowego użytych komonomerów, wyrażanego ilorazem n/m , co w praktyce oznacza stosunek molowy grup izocyjanianowych do grup hydroksylowych

(NCO/OH). Z przedstawionego powyżej schematycznie opisu przebiegu procesu otrzymywania poliuretanów wynika, że przy równomolowej stechiometrii procesu, powstają poliuretany o budowie liniowej i maksymalnych masach cząsteczkowych, a ich makrocząsteczki są zakończone grupami izocyjanianowymi oraz hydroksylowymi. Prowadzenie procesu otrzymywania polimerów uretanowych przy nadmiarze diizocyjanianu lub oligomeru, prowadzi do powstawania makrocząsteczek zakończonych obustronnie grupami izocyjanianowymi lub hydroksylowymi. Wielkość stosunku molowego zastosowanego w syntezie polimerów uretanowych, decyduje również o wielkości mas cząsteczkowych, a im większy jest nadmiar molowy jednego z użytych komonomerów, tym mniejsze rozmiary jego łańcuchów. Oligomery uretanowe uzyskane przy umiarkowanym nadmiarze molowym jednego z użytych komonomerów, nazywane są zazwyczaj prepolimerami uretanowymi. Natomiast, gdy uzyskuje się je przy dużym nadmiarze molowym danego składnika określone są, jako lub quasiprepolimery uretanowe. W badaniach i praktyce przemysłowej bardzo często proces otrzymywania poliuretanów, w tym również lanych elastomerów uretanowych, prowadzi się metodą prepolimerową, nazwaną również dwuetapową. W tej metodzie w pierwszym etapie zachodzi synteza prepolimerów uretanowych (reakcja oligomeroli z komponentami izocyjanianowymi), które w drugim etapie poddaje się procesowi, tzw. przedłużania łańcuchów, prowadzonego przy użyciu małych cząsteczkowych przedłużaczy łańcuchów. Zazwyczaj są to związki z grupy glikoli oraz diamin, które reagują z grupami izocyjanianowymi prepolimerów uretanowych, w wyniku, czego powstające w drugim etapie łańcuchy poliuretanów, posiadają strukturę blokową. Składa się ona z segmentów sztywnych, kształtowanych przez użyte przedłużacze łańcuchów oraz diizocyjaniany i segmentów giętkich, pochodzących od użytych prepolimerów uretanowych lub quasiprepolimerów uretanowych.

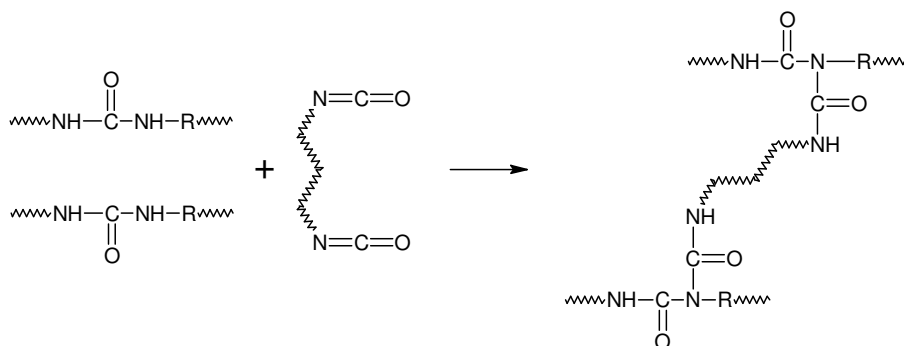
Dodatkowe możliwości kształtowania struktury polimerów uretanowych, a tym samym kompozytów poliuretanowo-gumowych, wynikają ze zróżnicowanych sposobów sieciowania poliuretanów. Struktura sieci przestrzennej lanych elastomerów uretanowych może być formowana między innymi przez chemiczne wiązania, które powstają w wyniku zachodzących reakcji chemicznych, umożliwiających wytworzenie wiązań uretanowych, allofanianowych, biuretowych i sieciujących pierścieni izocyjanurowych [233,241-242]. Reakcje sieciowania poliuretanów schematycznie przedstawiono na rys. 10-13. Wiązania te kształtują ostateczną strukturę cząsteczkową i nadcząsteczkową elastomerów uretanowych oraz ich właściwości makroskopowe, jak również cechy użytkowe, wynikające ze struktury i topologii tworzących się sieci przestrzennych.



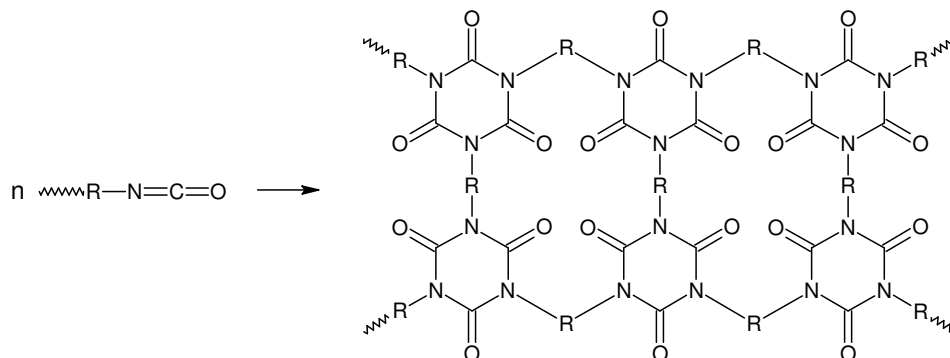
Rys. 10 Schemat reakcji sieciowania wiązaniami uretanowymi [242].



Rys. 11 Schemat reakcji sieciowania poliuretanów wiązaniami allofanianowymi [242].

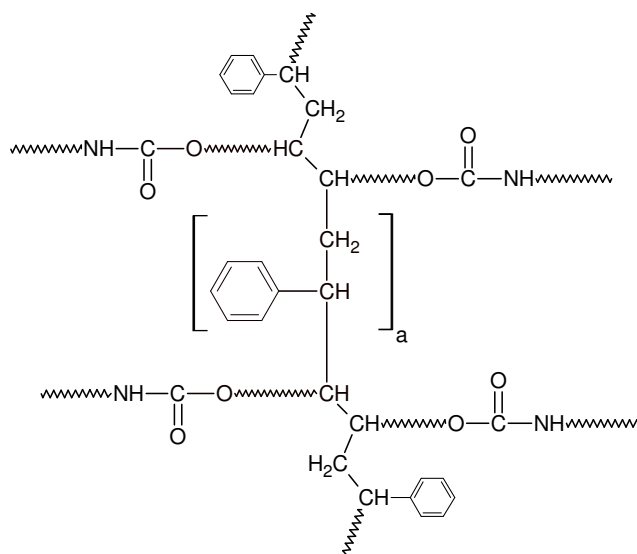


Rys. 12 Schemat reakcji sieciowania poliuretanów wiązaniami biuretowymi [242].



Rys. 13 Schemat reakcji sieciowania poliuretanów za pomocą pierścieni izocyjanurowych [242].

Osiągnięcia naukowe uzyskane w ostatnich latach [243-248] wskazują, że sieciowanie lanych elastomerów uretanowych może być również prowadzone przy użyciu nienasyconych komonomerów, w wyniku rodnikowej kopolimeryzacji sieciującej nienasyconych poli(estrouretanów) oraz poli(estro-eterouretanów). Schematycznie proces ten przedstawiono na rys. 14.

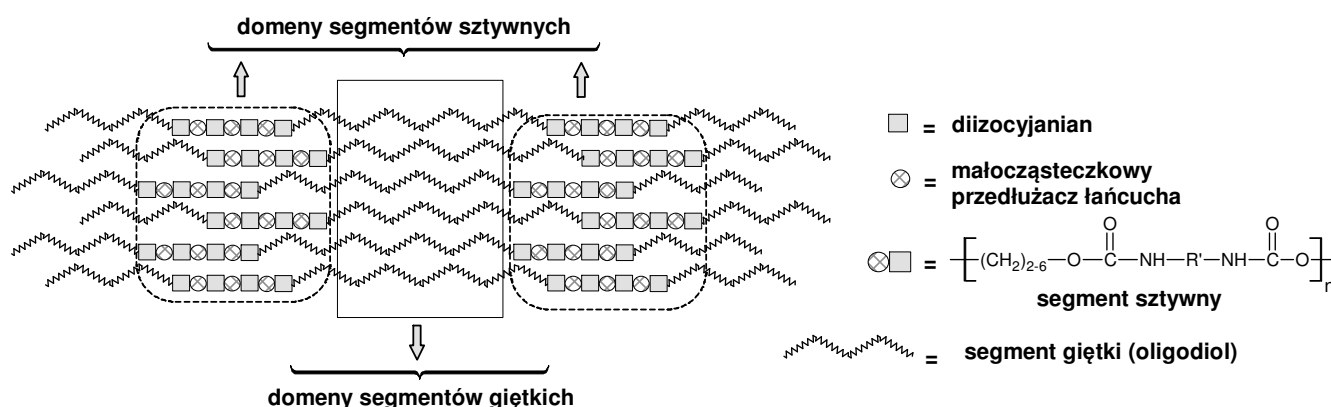


Rys. 14 Schemat reakcji sieciowania poliuretanów za pomocą nienasyconych komonomerów.

Proces sieciowania lanych elastomerów uretanowych zachodzi przede wszystkim w etapie formowania gotowych wyrobów. W związku z tym prawidłowe jego przeprowadzenie decyduje nie tylko o ostatecznej strukturze cząsteczkowej i nadcząsteczkowej tworzących się poliuretanów, ale również o ich właściwościach mechanicznych oraz użytkowych. Dlatego wybór sposobu sieciowania i środków sieciujących oraz katalizatorów przyspieszających ten proces ma istotne znaczenie podczas ich syntezy. Ponadto możliwość wykorzystania różnych sposobów sieciowania poliuretanów stwarza bardzo duże możliwości w procesie ich otrzymywania, a tym samym pozwala na rozszerzenie metod otrzymywania oraz modyfikowanie właściwości poliuretanowych materiałów kompozytowych otrzymywanych przy udziale recyklatów gumowych.

Dodatkowe możliwości dla projektowania właściwości elastomerów uretanowych stwarza ich zróżnicowana struktura nadcząsteczkowa. Większość elastomerów uretanowych, sieciowanych wiązaniami allofaniaowymi i biuretowymi oraz pierścieniami izocyjanianowymi, posiada multiblokową strukturę łańcuchów głównych, zbudowaną z niemieszających się ze sobą na poziomie molekularnym segmentów sztywnych i segmentów giętkich [249-251]. Odpowiednie sterowanie zawartością jednego z rodzajów segmentów

pozwała na dokonywanie zmian we właściwościach otrzymanych produktów. W wyniku zwiększenia w strukturze poliuretanów ilości segmentów sztywnych następuje wzrost ich wytrzymałości na zerwanie, twardości oraz odporności termicznej i odporności na ścieranie. Natomiast większa zawartość segmentów giętkich nadaje poliuretanom elastyczność, duże wydłużenie przy zerwaniu, odporność na niskie temperatury i miękkość. Segmenty sztywne, jak i giętkie wykazują zdolność do tworzenia wiązań wodorowych. W związku z tym, pomiędzy segmentami występują oddziaływania fizykochemiczne o zróżnicowanej energii i lokalizacji, prowadzące do powstawania fizycznych i chemicznych wiązań sieciujących, których oddziaływania są najsilniejsze w obrębie domen segmentów sztywnych. Wysoce polarne i trudnotopliwe segmenty sztywne poliuretanów nie mieszają się jednorodnie z niepolarnymi segmentami giętkimi, co prowadzi do separacji nanoheterofazowej utworzenia tzw. struktury domenowej, w której wyróżniamy domeny segmentów sztywnych i domeny segmentów giętkich. Rodzaj struktur domenowych (sferyczne, cylindryczne, warstwowe) wpływa znacząco na właściwości makroskopowe i użytkowe polimerów uretanowych. Schemat struktury segmentowej i domenowej poliuretanu przedstawiono na rys. 15.



Rys. 15 Schemat struktury segmentowej i domenowej poliuretanów.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3. Cel i zakres pracy

Celem pracy było opracowanie i zbadanie właściwości nowej grupy materiałów poliuretanowych o znaczeniu praktycznym, w postaci kompozytów poliuretanowo-gumowych (KPG), otrzymywanych metodą *in situ* z lanych elastomerów uretanowych (LEU) oraz recyklatów gumowych, produkowanych w procesach mechanicznego rozdrabniania poeksploatacyjnych opon samochodowych, w temperaturze otoczenia i w warunkach kriogenicznych. W koncepcji podjętych badań przyjęto, że opracowane materiały poliuretanowo-gumowe powinny posiadać zespół właściwości mechanicznych i użytkowych, zdominowany przez użyte elastomery uretanowe i niskie materiałowe koszty wytwarzania, z uwagi na zastosowanie tanich recyklatów gumowych. Kierunek prowadzonych badań obejmował również opracowanie bezodpadowej metody wytwarzania kompozytowych materiałów poliuretanowo-gumowych, w oparciu o technikę reaktywnego formowania (RIM), umożliwiającą połączenie procesu otrzymywania materiałów kompozytowych z jednoczesnym formowaniem gotowych wyrobów użytkowych.

Zakres prac związany z zamierzonym celem obejmował:

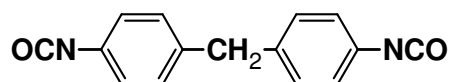
- Syntezę osnów poliuretanowych, o zróżnicowanej budowie chemicznej i właściwościach, w postaci dwóch typów nasyconych lanych elastomerów uretanowych oraz lanych elastomerów uretanowych, otrzymanych z nienasyconych poli(uretanów), sieciowanych w reakcji kopolimeryzacji rodnikowej styrenem.
- Badania statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych, odporności chemicznej oraz mikrostruktury, zsyntezowanych lanych elastomerów uretanowych. Rezultaty przeprowadzonych badań pozwoliły na określenie przydatności otrzymanych LEU, jako osnów kompozytów poliuretanowo-gumowych i wytypowanie optymalnej ich struktury, charakteryzującej się najlepszym zespołem właściwości fizyko-mechanicznych.
- Wykonanie badań morfologii powierzchni, analizy sitowej oraz struktury chemicznej z wykorzystaniem odbiciowej spektroskopii w podczerwieni FTIR-ATR, dwóch typów recyklatów gumowych, wykorzystanych do otrzymania kompozytów poliuretanowo-gumowych
- Otrzymanie czterech grup poliuretanowo-gumowych materiałów kompozytowych zsyntezowanych *in situ* z trzech typów lanych elastomerów uretanowych oraz recyklatów

uzyskiwanych w wyniku rozdrabniania poużytkowych opon w temperaturze otoczenia i kriogenicznie, zastosowanych w procesie otrzymywania kompozytów w ilości od 10 do 90% mas.

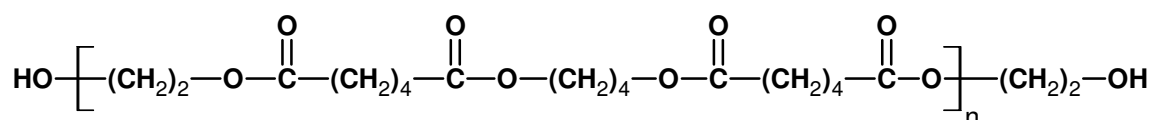
- Określenie właściwości mechanicznych otrzymanych KPG, w oparciu o badania ich wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia w chwili zerwania, wydłużenia trwałego, twardości, odporność na ścieranie i elastyczności odbiciowej. Badania te prowadzono pod kątem wpływu, struktury poliuretanowej osnowy oraz ilości i rodzaju użytego recyklatu gumowego, na wymienione powyżej właściwości otrzymanych KPG.
- Badania wpływu rozmiarów ziaren recyklatu gumowego na właściwości mechaniczne KPG, otrzymywanych z frakcjonowanych recyklatów gumowych rozdrabnianych w temperaturze otoczenia, o wielkościach cząstek w zakresie 0,8-1,0 mm, 0,4-0,5 mm oraz 0,15-0,25 mm.
- Zbadanie dynamicznych właściwości mechanicznych oraz separacji fazowej KPG, przy wykorzystaniu analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA).
- Określenie morfologii powierzchni przełomów i przekrojów materiałów kompozytowych, w oparciu o uznawane za standardy w pracach dotyczących materiałów kompozytowych, techniki mikroskopii optycznej (OM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).
- Zbadanie odporności chemicznej KPG na działanie toluenu, octanu etylu i acetonu.
- Przeprowadzenie badań właściwości przetwórczych, użytkowych i eksploatacyjnych, ukazujących przydatność opracowanych materiałów kompozytowych do wdrożenia ich do produkcji, w postaci konkretnych artykułów technicznych i wyrobów powszechnego użycia. Zakres tych prac sprowadzał się również do zaprojektowania i wykonania form oraz oprzyrządowania, służącego do wykonania serii doświadczalnej wytypowanych artykułów technicznych i wyrobów powszechnego użycia, przeznaczonych do badań użytkowych.

4. Charakterystyka substratów stosowanych w pracy

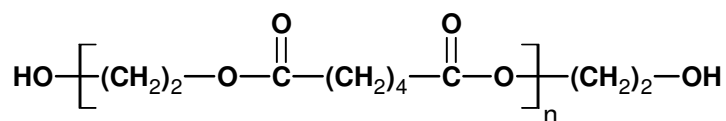
4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI) – krystaliczna substancja, masa cząsteczkowa 250,26, temperatura topnienia 40,4°C, temperatura wrzenia 156-158°C, zawartość niezwiązanych grup NCO 33,5% mas., lepkość 5 mPa s (w 50°C), Producent Huntsmann (USA)



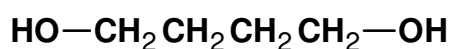
α,ω -dihydroksy[oligo(adypinian butylenowo-etylenowy)] (OABE) - nasycony oligoester liniowy o średniej masie cząsteczkowej ok. 2000. Jest substancją stałą, trudnopalną, fizjologicznie obojętną i rozpuszczalną w acetonie i octanie etylu. Liczba hydroksylowa 56 mg KOH/g, liczba kwasowa nie więcej niż 1 mg KOH/g, gęstość 1,15 g/cm³ (w 75°C), lepkość 500 -700 mPa s (w temp. 75°C). Nazwa handlowa Polios 55/20, producent Purinova Sp. z o.o. Tarnów,



α,ω -dihydroksy[oligo(adypinianetylenowy)] (OAE) - nasycony oligoester liniowy o średniej masie cząsteczkowej ok. 2000, trudnopalny, fizjologicznie obojętny i hydrolizuje w wodzie. Rozpuszczalny w acetonie i octanie etylu. Liczba hydroksylowa 56 mg KOH/g, liczba kwasowa nie więcej niż 1 mg KOH/g, gęstość 1,18 g/cm³ (w 75°C), lepkość w temp. 500 -700 mPa s (75°C). Nazwa handlowa Polios 60/20, producent Purinova Sp. z o.o. Tarnów,

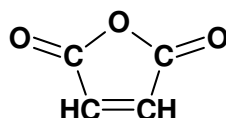


1,4-butanodiol –przezroczysta ciecz o czystości 99%, masa cząsteczkowa 90,12, gęstość 1,02 g/cm³, temperatura topnienia 15°C, temperatura wrzenia 230°C, producent: Merck Schuchardt OHG;

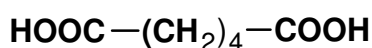


Niensusycony oligo(alkilenoestro)diol (NOAE) zsyntezowany w reakcji polikondensacji glikolu etylowego (GE), bezwodnika maleinowego (BM), bezwodnika ftalowego (BF) i kwasu adypinowego

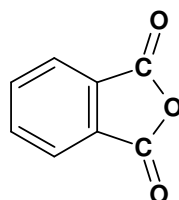
Bezwodnik maleinowy (BM) - biała, krystaliczna substancja o czystości >99%, masa cząsteczkowa 98,06, temperatura topnienia 51-53⁰C, temperatura wrzenia 202⁰C, producent – Aldrich (Niemcy),



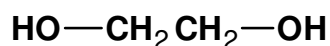
Kwas adypinowy (KA) - substancja w postaci białych krystalicznych płatków, o czystości > 99%, masa cząsteczkowa 146,06, temperatura topnienia 150–153⁰C, temperatura wrzenia 205⁰C, producent – Aldrich (Niemcy),



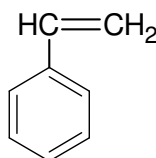
Bezwodnik ftalowy (BF) - substancja w postaci białych krystalicznych płatków, o czystości > 99%, masa cząsteczkowa 148,12, temperatura topnienia 129- 32⁰C, temperatura wrzenia 284⁰C, producent – Aldrich (Niemcy)



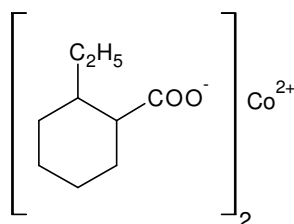
Glikol etylenowy (GE) bezbarwna ciecz o czystości >99%, masa cząsteczkowa 62,07, temperatura wrzenia 195-198⁰C, temperatura topnienia -13⁰C, gęstość 1,113 g/cm³, producent Chemag (Polska),



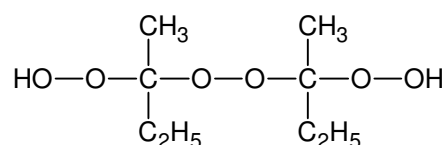
Styren - bezbarwna klarowna ciecz, masa cząsteczkowa 104,15, temperatura wrzenia 145⁰C, stabilizowany 4-tert-butyloKatecholem w ilości 10-15 ppm, producent Aldrich (Niemcy),



2-etylocykloheksanian kobaltu (EtHCo), roztwór w benzynie lakowej, zawierający 10% kobaltu(II), producent ILT (Murowana Goślina),



Wodoronadtlenek etylo-metyloketonu (MEKPO) - 36% roztwór w ftalanie dimetylu, producent ILT (Murowana Goślina),



Recyklat gumowy o symbolu RG-1, o rozmiarach cząstek poniżej 1,25 mm, otrzymywany w wyniku kriogenicznego mielenia odpadów oponowych, przy użyciu ciekłego azotu. Recyklat GRT-1 uzyskano z firmy Progress Eco S.A. (Kielce).

Recyklat gumowy o symbolu RG-2, o rozmiarach ziaren poniżej 1,00 mm, który otrzymano podczas rozdrabniania poeksploatacyjnych opon samochodowych w temperaturze otoczenia. Recyklat RG-2 zakupiono w firmie CETUS Sp z o.o. (Tomaszów Bolesławiecki).

5. Metody analityczne i techniki pomiarowe

5.1. Oznaczanie zawartości wolnych grup izocyjanianowych

W kolbie Erlenmeyera o pojemności 250 cm³ odważono około 0,5 g prepolimeru uretanowego z dokładnością ±0,2 mg i rozpuszczono w 6 cm³ 0,5M roztworu dibutyloaminy w chlorobenzenu. Następnie do kolby dodano 30 cm³ acetonu i po dokładnym rozpuszczeniu próbki miareczkowano nadmiar dibutyloaminy, za pomocą 0,1M wodnego roztworu kwasu solnego, wobec błękitu bromofenyloвого, do zmiany zabarwienia roztworu z niebieskiej na żółtą. Procentową zawartość wolnych grup izocyjanianowych w badanym prepolimerze wyznaczono w oparciu o równanie (1).

$$\%NCO = \frac{0,42 \cdot (V_0 - V_1)}{m} \quad [\%] \quad (1)$$

gdzie:

V_0 – objętość HCl zużyta podczas miareczkowania ślepej próby [cm^3]

V_1 – objętość HCl zużyta podczas miareczkowania próbki [cm^3]

m – masa analizowanej próbki [g]

5.2. Oznaczanie liczby hydroksylowej (L_{OH})

Liczba hydroksylowa (acetylowa) L_{OH} jest to liczba miligramów wodorotlenku potasowego, wyrażona w mg KOH/g próbki, niezbędna do zobojętnienia kwasu octowego biorącego udział w reakcji acetylowania grup hydroksylowych zawartych w badanej próbce. Jest ona miarą zawartości grup wodorotlenowych ($-\text{OH}$) lub pośrednio związków hydroksylowych w badanym związku. Oznaczenie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 2554:2001

Do kolb Erlenmeyera o pojemności 250 cm^3 naważono (z dokładnością $\pm 0,2 \text{ mg}$) ok. $0,5 \text{ g}$ badanej próbki. Następnie dodano 5 cm^3 mieszaniny acetylującej, która składała się z 40 cm^3 ksyleny, 5 cm^3 bezwodnika octowego i $0,2 \text{ cm}^3$ stężonego kwasu siarkowego. Kolby wraz z roztworami zaopatrzone w chłodnice zwrotne umieszczono w łaźni wodnej i ogrzewano przez 30 min. w temperaturze 100°C . Po tym czasie do kolb dodano 1 cm^3 pirydyny i całość ogrzewano jeszcze przez 10 min. Po upływie tego czasu przez chłodnice dodano do roztworów 50 cm^3 wody destylowanej a następnie chłodzono je do temperatury pokojowej. Otrzymane roztwory miareczkowano $0,5 \text{ M}$ roztworem KOH wobec fenoloftaleiny. Liczbę hydroksylową wyznaczono z równania (2).

$$L_{OH} = \frac{56,1 \cdot (V_0 - V_1) \cdot C_{KOH}}{m} \quad [\text{mgKOH/g próbki}] \quad (2)$$

gdzie:

L_{OH} – liczba hydroksylowa [mgKOH/g próbki]

V_0 – objętość roztworu KOH zużyta podczas miareczkowania ślepej próby [cm^3]

V_1 – objętość roztworu KOH zużyta podczas miareczkowania próbki [cm^3]

C_{KOH} – stężenie molowe wodnego roztworu KOH [mol/dm^3]

m – masa analizowanej próbki [g]

W oparciu o L_{OH} wyznaczono również ciężar cząsteczkowy (M_n) otrzymanych oligomeroli, korzystając z równania (3).

$$M_n = \frac{2 \cdot 56,1 \cdot 1000}{L_{OH}} \quad (3)$$

5.3. Oznaczanie liczby kwasowej (L_K)

Liczbę kwasową określa się, jako ilość miligramów wodorotlenku potasu, potrzebną do zobojętnienia wszystkich wolnych grup karboksylowych zawartych w 1g badanej próbki. Oznaczenie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 2114:2005/AC:2005. Analiza polegała na rozpuszczeniu za pomocą 30 cm³ acetonu około 1g badanej próbki, odważonej z dokładnością $\pm 0,2$ mg, w kolbach Erlemeyera o pojemności 250 cm³. Następnie otrzymany roztwór miareczkowano 0,1M wodnym roztworem wodorotlenku potasu, wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika. Punkt końcowy miareczkowania następował w chwili pojawienia się różowego zabarwienia utrzymującego się przez 15 sek. L_K wyznaczono w oparciu o równanie (4).

$$L_K = \frac{56,1 \cdot V \cdot C_{KOH}}{m} \quad [\text{mgKOH/g próbki}] \quad (4)$$

gdzie:

L_K – liczba kwasowa [mgKOH/g próbki]

V – objętość roztworu KOH zużyta podczas miareczkowania próbki [cm³]

C_{KOH} – stężenie molowe wodnego roztworu KOH [mol/dm³]

m – masa analizowanej próbki [g]

Na podstawie liczby kwasowej wyznaczonej doświadczalnie ($L_{K_{\text{dos.}}}$) i teoretycznie ($L_{K_{\text{teoret.}}}$), korzystając z równania (5) obliczono stopień przemiany S , wrażany w % przereagowania monomerów kwasowych, użytych w reakcji polikondensacji.

$$S = 100 - \frac{L_{K_{\text{dos.}}} \cdot 100}{L_{K_{\text{teoret.}}}} \quad [\%] \quad (5)$$

5.4. Badanie lepkości

Pomiar lepkości nienasyconych oligo(alkileno-estro)dioli wykonano, przy użyciu wiskozymetru Brookfield'a model DV II+ wyposażonego w wrzeciono o symbolu SP 31. Zakres badań obejmował przeprowadzenie pomiarów lepkości w temperaturach 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70°C, przy ustalonych prędkościach obrotowych wrzeciona wynoszących odpowiednio 0,3; 0,6; 2,0; 5,0; 10; 20 obr/min. Badania lepkości wykonano w Katedrze Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

5.5. Chromatografia żelowa

Badania rozkładu mas molowych poszczególnych frakcji prepolimeru uretanowego oraz nienasyconego oligo(alkilenoestro)diolu wykonano metodą chromatografii żelowej, w Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Do badań wykorzystano zestawu aparatów: Interface D7000, Pump L-7100, Kolumn Oven L-7350, Deltier Cooling Module L-7350/7351 firmy Merc Hitachi, oraz detektor refraktometryczny Hitachi typu RI L-7490. Układ chromatograficzny zaopatrzony był w Chromo-Integrator D-2500 oraz cztery kolumny LiChroGel typu PS-mix, wypełnione kopolimerem styren-diwinylbenzeu. Jako eluent w badaniach wykorzystano dichlorometan, którego prędkość przepływu wynosiła 1,0ml/min. Analizę rozkładu mas przeprowadzono w odniesieniu do wzorców polistyrenowych o masach cząsteczkowych 1,26mln., 30300, 5400, 2450, 1900 i 245 g/mol.

5.6. Badanie gęstości

Pomiar gęstości próbek wykonano przy użyciu wagi Westphala–Mohra, stanowiącej dodatkowe wyposażenie wagi laboratoryjnej RADWAG, model AS 220/x. Pomiar polegał na oznaczaniu masy próbek na przemian w powietrzu i wodzie. Przed każdym pomiarem wagę tarowano. Kontrolowano również temperaturę wody, za pomocą zanurzonego w niej termometru rtęciowego. Gęstość próbek wyznaczono z równania (6).

$$\rho = \frac{m_{p_t}}{m_p - m_w} \cdot \rho_{H_2O} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (6)$$

gdzie:

ρ – gęstość [g/cm³]

m_p – masa próbki w powietrzu

m – masa próbki w wodzie

ρ_{H_2O} – gęstość wody w temperaturze pomiaru [g/cm³]

5.7. Badanie stopnia spęcznienia i zawartości frakcji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych

Badania stopnia spęcznienia frakcji rozpuszczalnej (Sp) i usieciowanej (Su) lanych elastomerów poliuretanowych i kompozytów poliuretanowo-gumowych przeprowadzono na reprezentatywnie wybranych próbkach, w postaci krążków o średnicy 10 mm, poddanych w

temperaturze pokojowej działaniu wytypowanych rozpuszczalników: toluenu, acetonu i octanu etylu posiadających zróżnicowaną polarność oraz różne stałe dielektryczne wynoszące odpowiednio: 2,38; 6,02 i 20,74. Badania polegały na pomiarach wzrostu masy próbek poddanych działaniu rozpuszczalnika w kilkugodzinnych odstępach czasu, do momentu ustalenia się ich stałej masy tj. do osiągnięcia przez nie równowagowego stopnia spęcznienia. Wielkości wskaźników Sp i Su wyznaczono z równań (7) i (8).

$$Sp = \frac{m_{sp} - m_k}{m_0} \cdot 100\% \quad [\%] \quad (7)$$

$$Su = \frac{m_{sp} - m_k}{m_k} \cdot 100\% \quad [\%] \quad (8)$$

gdzie:

Sp - stopień spęcznienia badanych próbek [% mas.]

Su – stopień spęcznienia frakcji usieciowanej [% mas.]

m_0 – masa suchej próbki przed pomiarem stopnia spęcznienia

m_{sp} – masa próbki spęcznionej [g]

m_k – masa próbki suchej po odparowaniu rozpuszczalnika [g]

Badania zawartości frakcji rozpuszczalnej (Fr) i nierozpuszczalnej, stanowiącej część usieciowaną (Fu) materiałów poliuretanowych i kompozytów poliuretanowo-gumowych ustalono na podstawie różnicy masy próbek przed pomiarem oraz po poddaniu ich działaniu acetonu, octanu etylu oraz toluenu. Próbki badanych materiałów po osiągnięciu stanu spęcznienia równowagowego suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C , aż do momentu ustalenia się ich stałej masy. Wartości Fr , Fu wyznaczono ze wzorów 9 i 10.

$$Fr = \frac{m_0 - m_k}{m_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (9)$$

$$Fu = 100\% - Fr \quad [\%] \quad (10)$$

gdzie:

Fr zawartość frakcji rozpuszczalnej [% mas.]

Fu – zawartość frakcji usieciowanej [% mas.]

m_0 – masa suchej próbki przed pomiarem stopnia spęcznienia

m_k – masa próbki suchej po odparowaniu rozpuszczalnika [g]

5.8. Badanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu

Badania wytrzymałości na rozciąganie lanych elastomerów uretanowych oraz kompozytów poliuretanowo-gumowych wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej marki Zwick/Roell typ Z020, zgodnie z PN-EN ISO 527-1:1998. Odpowiednio przygotowane i zwymiarowane próbki w kształcie wiosełek poddawano rozciąganiu w temperaturze

pokojujowej ze stałą prędkością, wynoszącą 300 mm/min. Dodatkowo podczas badań wykonano oznaczenie wydłużenia trwałego po zerwaniu badanych materiałów. W tym celu na poddane badaniom próbki naniesiono odcinek pomiarowy o długości 25 mm, który po zerwaniu ponownie wymiarowano. Wydłużenie trwałe po zerwaniu obliczono z równania (11).

$$E_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (11)$$

gdzie:

E_t – wydłużenie trwałe po zerwaniu [%]

l_t – długość odcinka pomiarowego na próbce po zerwaniu [mm]

l_0 – początkowa długość odcinka pomiarowego [mm]; $l_0 = 25$ mm

5.9. Oznaczanie odporności na ścieranie

Pomiar odporności na ścieranie wykonano na aparacie Schoppera-Schlobacha typ APGi zgodnie z PN-ISO 4649:2007. Oznaczenie polegało na ścieraniu obracającej się wokół własnej osi próbki, przyciskanej z siłą 1kG do walca pokrytego papierem korundowym nr 60, obracającego się ze stałą szybkością. Droga jaką pokonała próbka kontaktując się z papierem ściernym wynosiła 40m. Ścieralność wyznaczono ze wzoru (12).

$$\Delta V = \frac{(m_1 - m_2)}{\rho} \cdot \frac{1}{\eta} \quad [\text{cm}^3] \quad (12)$$

gdzie:

ΔV – ścieralność [cm^3]

m_1 – masa początkowa próbki [g]

m_2 – masa próbki po pomiarze [g]

ρ – gęstość materiału, z którego wykonana była próbka [g/cm^3]

η - współczynnik intensywności ścierania wyznaczony dla wzorcowej mieszanki gumowej

$\eta = \frac{0,2}{\Delta m}$, gdzie Δm - średnia arytmetyczna straty masy 3 próbek mieszanki wzorcowej [g]

5.10. Oznaczanie twardości

Pomiar twardości wykonano na cyfrowym mierniku twardości Shore'a typu A marki Zwick, model 3101/3131 zgodnie z PN-C-04238: 1980. Metoda pomiaru polega na umieszczeniu próbek na stoliku pomiarowym i wciskaniu w ich powierzchnię wgłębnika w postaci ściętego stożka, z siłą docisku do tworzywa wynoszącą 12,5 N. Po ustaleniu się stanu równowagi pomiędzy naciskiem wgłębnika, a reakcją tworzywa ze wskaźnika cyfrowego

urządzenia odczytywano wartość twardości. Wyniki pomiarów twardości w stopniach Shore'a A, stanowiły średnia arytmetyczną z 10 pomiarów.

5.11. Oznaczanie elastyczności przy odbiciu metodą Schoba

Oznaczenie elastyczności przy odbiciu wykonano metodą Schoba zgodnie z PN-C-04255:1997. Badanie polegało na uderzaniu próbek ciężarkiem z końcówką sferyczną, przymocowanym do wahadła opadającego z określonej wysokości. Wahadło znajdujące się w położeniu poziomym (kąt $\alpha = 90^\circ$) ma energię potencjalną równą $0,5 \pm 0,01$ J. Wynik pomiaru odczytywano na skali przyrządu w %, jako stosunek wysokości odchylenia wahadła po odbiciu, od wysokości jego spadku. Do oznaczeń elastyczności stosowano trzy próbki o kształcie krążków lub prostopadłościanów, których średnica lub długość boków wynosiła, co najmniej 40 mm, a grubość $6 \pm 0,25$ mm. Wyniki pomiarów elastyczności przy odbiciu stanowiły średnia arytmetyczną z 10 pomiarów.

5.12. Odbiciowa analiza spektroskopowa w podczerwieni FTIR-ATR

Analizie FTIR-ATR poddano próbki granulatu gumowego. Pomiaru dokonano w Katedrze Chemii Fizycznej Politechniki Gdańskiej przy użyciu spektrofotometru FTIR Nicolet 8700, firmy ThermoElectron Corporation. W dostępnej konfiguracji przyrząd pracował w zakresie średniej i dalekiej podczerwieni (do 50 cm^{-1}), z maksymalną rozdzielczością $0,1 \text{ cm}^{-1}$, przy odstępnie sygnału do szumu $>50000:1$, umożliwiając pomiary widm techniką odbiciową ATR oraz odbicia zwierciadlanego. Analizy dokonano z wykorzystaniem jednodobiciowej przystawki Specac Golden Gate z diamentowym elementem optycznym i grzanym stolikiem pomiarowym.

5.13. Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych

Analizę przeprowadzono przy użyciu aparatu Ares Rheometric Scientific, w Zakładzie Fizyki Makromolekularnej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pomiar polegał na poddawaniu próbek w kształcie pasków, drganiom wymuszonym stało-amplitudowym o częstotliwości 10 Hz w trybie ścinania. Przed wykonaniem każdego pomiaru wyznaczano wartości stosowanych odkształceń tak, aby utrzymywany był liniowy zakres lepko-sprężystej odpowiedzi próbki. Pomiarów dokonywano w zakresie temperatur od -

100 do 200⁰C, przy stałej szybkości ogrzewania wynoszącej 5⁰C/min. Wyniki analizy przedstawiono w postaci termogramów przedstawiających zależności dynamicznego modułu zachowawczego (G'), dynamicznego modułu stratności (G'') oraz tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$) od temperatury.

5.14. Mikroskopia optyczna w świetle odbitym

Badania przy użyciu mikroskopu optycznego stereoskopowego Bresser Stereomikroskop zintegrowanego z kamerą wideo Bresser VGA w Pracowni Mikroskopii Katedry Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej. Analizę morfologii kompozytów poliuretanowo-gumowych wykonano na kruchych przełomach próbek, otrzymanych w wyniku łamania materiałów kompozytowych w ciekłym azocie oraz na powierzchniach próbek uzyskanych w badaniach wytrzymałości na rozciąganie.

5.15. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

W celu określenia morfologii powierzchni przełomów lanych elastomerów uretanowych oraz kompozytów poliuretanowo-gumowych, wykonano ich badania elektronomikroskopowe (TEM) w Pracowni Mikroskopii Katedry Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej, wykorzystując transmisyjny mikroskop elektronowy Tesla BS 500. Badania prowadzono za pomocą techniki replik dwustopniowych, z kruchych przełomów próbek łamanych w ciekłym azocie [247-248]. Metoda otrzymywania replik polegała na przenoszeniu struktury analizowanej powierzchni na matrycę, którą otrzymano z poli(alkoholu winylowego) (PAW). Po oddzieleniu matrycy od powierzchni przełomu cieniowano ją najpierw platyną, a później napyłano węglem, w napyłarce Tesla UZ 800. Następnie rozpuszczano PAW i uzyskiwano replikę dwustopniową platynowo-węglową. Obserwacje replik w mikroskopie Tesla BS 500, przeprowadzono przy napięciu przyśpieszającym 60 kV w zakresie powiększenia od 4000 do 10000x. Wyniki obserwacji rejestrowano na błonach fotograficznych IMAGO-EM23, które po wywołaniu skanowano i poddawano analizie.

5.16. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Badania morfologii powierzchni LEU oraz recyklatów gumowych i próbek KPG, wykonano również w oparciu o analizy elektronomikroskopowe, przy wykorzystaniu

skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Badania morfologii kruchych przełomów lanych elastomerów uretanowych i kompozytów poliuretanowo-gumowych, przeprowadzono na próbkach łamanych w ciekłym azocie. W celu uzyskania reprezentatywnych wyników badań powierzchnię badanych próbek pokryto warstwą złota, w napyłarce Tesla UZ 800. Omawiane analizy wykonano w Katedrze Inżynierii Materiałowej, Wydziału Mechanicznego, Politechniki Gdańskiej, przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego Philips-FEI XL 30 ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope).

Analizy morfologii powierzchni recyklatów gumowych oraz przełomów KPG, otrzymanych podczas badań ich wytrzymałości na rozciąganie, wykonano na próbkach pokrytych złotem, które przebadano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Tesla 300, w Ośrodku Materiałoznawstwa, Korozji i Ochrony Środowiska, Centrum Techniki Okrętowej w Gdańsku.

5.17. Oznaczanie zawartości wilgoci

Zawartość wilgoci w recyklocie gumowym wyznaczono przy wykorzystaniu wagosuszarki MAX 505X (Radwag), przeznaczonej do określania względnej wilgotności materiałów stałych. Pomiar polegał na umieszczeniu próbki o masie ok. 5 g, na szalce urządzenia i ogrzewaniu jej w temperaturze 100⁰C, aż do momentu ustalenia się jej stałej masy, która nie ulegnie zmianie w czasie 1min, o co najmniej 0,2 mg. Zawartość wilgoci wyznaczono z różnicy mas próbki przed i po ogrzewaniu.

5.18. Wyznaczanie odporności na wielokrotne zginanie

Badanie odporności na zmęczenie przy wielokrotnym zginaniu wykonano zgodnie z PN-87/O-91132, przy wykorzystaniu aparatu typu de Mattia wg PN 86/C-04247, wyposażonego w wałek do równoczesnego zginania i rozciągania próbek, ustawiony w regulowanej odległości od uchwytów aparatu. Badaniom poddawano trzy próbki materiałów podeszwowych, które przekłuto na wskroś igłą w miejscu przecięcia osi podłużnej z osią poprzeczną próbki. Test na odporność zmęczeniową polegał na wielokrotnym zginaniu próbki w miejscu znormalizowanego nacięcia wykonanego igłą wg PN 86/C-04247 i określeniu liczby zgięć, przy której długość nacięcia lub innego pęknięcia osiągnie określona wartość. Zgodnie z normą PN-O-91050: 1996 długość nacięcia próbki przeznaczonej na materiał na podeszwy obuwia roboczego nie może przekraczać 10 mm, po wykonaniu 100x10³ zgięć. W

praktyce oznacza to, że nacięcie lub inne pęknięcie powstające w badanej próbce po jej nakłuciu igłą o normalizowanych rozmiarach nie może przekroczyć długości 10 mm przy ilości zgięć wynoszącej 100×10^3 .

6. Wyniki badań i ich omówienie

6.1. Struktura i właściwości lanych elastomerów uretanowych stosowanych jako osnowy kompozytów

W rozdziale tym przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące procesu otrzymywania oraz określania właściwości trzech grup lanych elastomerów uretanowych (LEU). Na ich podstawie określono przydatność opracowanych LEU do wykorzystania w dalszych pracach, jako osnów kompozytów poliuretanowo-gumowych, zawierających w swoim składzie rozdrobnione poeksploatacyjne odpady oponowe. Prowadzone w pracy badania realizowano na przykładzie przedstawionych poniżej trzech grupach lanych elastomerów uretanowych:

- Nasycone lane elastomery uretanowe typu LEU-A zsyntezowane z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), α,ω -dihydroksy[oligo(adypinanu butylenowo-etylenowego)] (OABE) i 1,4-butanodiolu (1,4-BD).
- Nasycone lane elastomery uretanowe typu LEU-B zsyntezowane z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), α,ω -dihydroksy[oligo(adypinanu etylenowego)] (OAE) i 1,4-butanodiolu (1,4-BD).
- Sieciowane styrenem nienasycone lane elastomery uretanowe typu LEU-C otrzymane z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) oraz nienasyconego oligo(alkilenoestro)diolu (NOAE) zsyntezowanego w reakcji polikondensacji glikolu etylenowego, kwasu adypinowego, bezwodnika ftalowego i bezwodnika maleinowego.

6.1.1. Lane elastomery uretanowe typu LEU-A

6.1.1.1. Proces otrzymywania LEU-A

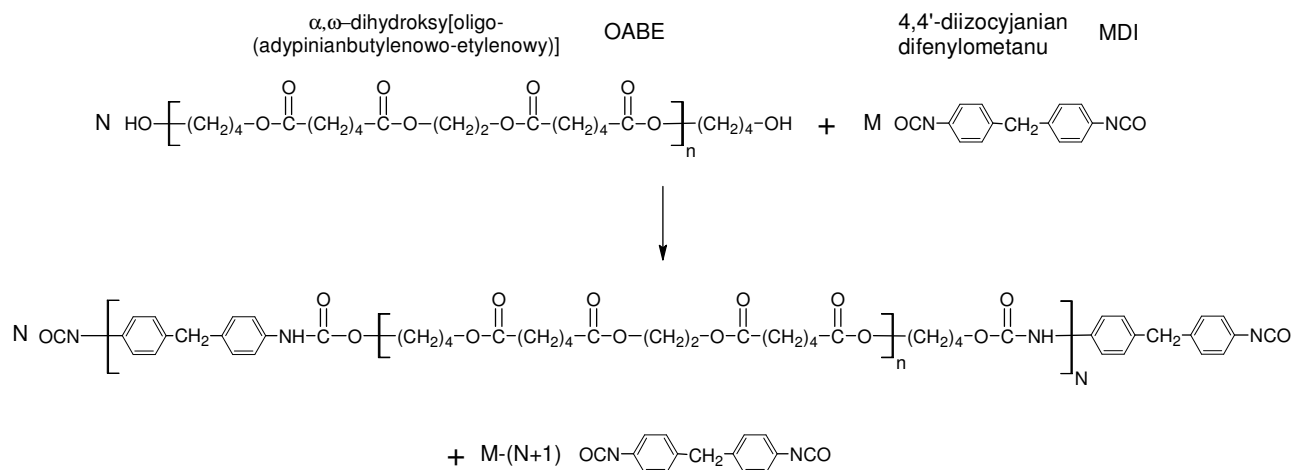
Proces otrzymywania lanych elastomerów uretanowych typu LEU-A prowadzony był w dwóch etapach, na które składała się synteza prepolimerów uretanowych (PRE-A) oraz reakcja ich przedłużania za pomocą 1,4-butanodiolu (1,4-BD). Używając tej metody w

pierwszym etapie otrzymywano prepolimery uretanowe z wolnymi grupami izocyjanianowymi, które syntetyzowano z α,ω -dihydroksy[oligo(adypinanu butylenowoetylenowego)] i 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), użytego w nadmiarze molowym w stosunku do OABE. W drugim etapie uzyskane prepolimery uretanowe poddawano reakcji z 1,4-butanodiolem. W wyniku tego następował proces przedłużania prepolimerów uretanowych na drodze polireakcji zachodzących pomiędzy grupami hydroksylowymi 1,4-BD, a grupami izocyjanianowymi zawartymi w makrocząsteczkach oligoizocyjanianów oraz w cząsteczkach MDI, znajdujących się w prepolimerze. Proces przedłużania prowadzono przy użyciu różnej ilości 1,4-BD, wynikającej z dokonywanych zmian stosunku molowego NCO/OH, wynoszących odpowiednio 1,0/1; 1,05/1; 1,10/1; 1,15/1; 1,20/1. W rezultacie tego procesu powstawały LEU-A o łańcuchach głównych, posiadających multiblokową strukturę, złożoną z segmentów sztywnych, pochodzących od użytego 1,4-BD i MDI. W budowie łańcuchów głównych otrzymywanych LEU-A, znajdują się również segmenty giętkie, pochodzące od OABE użytego w syntezie prepolimerów uretanowych. Proces otrzymywania LEU-A metodą prepolimerową został szczegółowo opisany w akapicie A i B.

A. Synteza prepolimerów uretanowych (PRE-A)

Prepolimery uretanowe o przyjętym stężeniu grup izocyjanianowych wynoszącym $8 \pm 0,5\%$ mas., wykorzystywane do otrzymywania LEU-A syntetyzowano w reaktorze szklanym firmy Quickfit o pojemności 2 dm^3 , wyposażonym w typowe mieszadło łopatkowe o szybkości obrotowej ok. 250 obr/min, termometr i nasadkę szklaną, służącą do połączenia z instalacją próżniową. Zawartość reaktora ogrzewano za pomocą czaszy grzewczej o mocy regulowanej za pomocą autotransformatora. W reaktorze umieszczono OABE i stopniowo ogrzewano do temperatury 60°C , w czasie potrzebnym do jego stopienia. Następnie uruchamiano mieszadło, włączano instalację próżniową, ogrzewano OABE do 100°C i prowadzono jego odwadnianie przy ciśnieniu 1 kPa, w czasie 2 godzin. Po zakończeniu odwadniania przy ciągłym mieszaniu obniżano temperaturę OABE do 60°C i do reaktora wprowadzano stopiony MDI o temperaturze 60°C , w ilości pozwalającej uzyskać PRE o zawartości niezwiązanych grup NCO wynoszącej $8 \pm 0,5 \%$ mas. Po uzyskaniu temperatury 80°C prowadzono syntezę prepolimeru w czasie 120 min. PRE-A używane w pracy, były wielokrotnie syntetyzowane w podany sposób i każdorazowo charakteryzowane poprzez oznaczanie ich stężenia grup izocyjanianowych. W ramach prowadzonych badań, wykonano 3 syntez prepolimerów uretanowych o łącznej masie 3350g, które następnie wykorzystano w

etapie opracowywania lanych elastomerów uretanowych. Ilości OABE i MDI zastosowane w syntezie PRE-A podano w tab. 4, a na rys.16 przedstawiono schemat reakcji syntezy prepolimerów uretanowych.



Rys. 16 Schemat reakcji syntezy prepolimeru uretanowego, gdzie: N – liczba moli OABE, M – liczba moli MDI, M-(N+1)- liczba moli niezwiązanego MDI obecnego w PRE, przy założeniu M/N=3,81.

Tabela 4 Udział ilościowy i procentowy komonomerów użytych w syntezie prepolimerów uretanowych (PRE-A), wykorzystywanych do otrzymywania LEU-A.

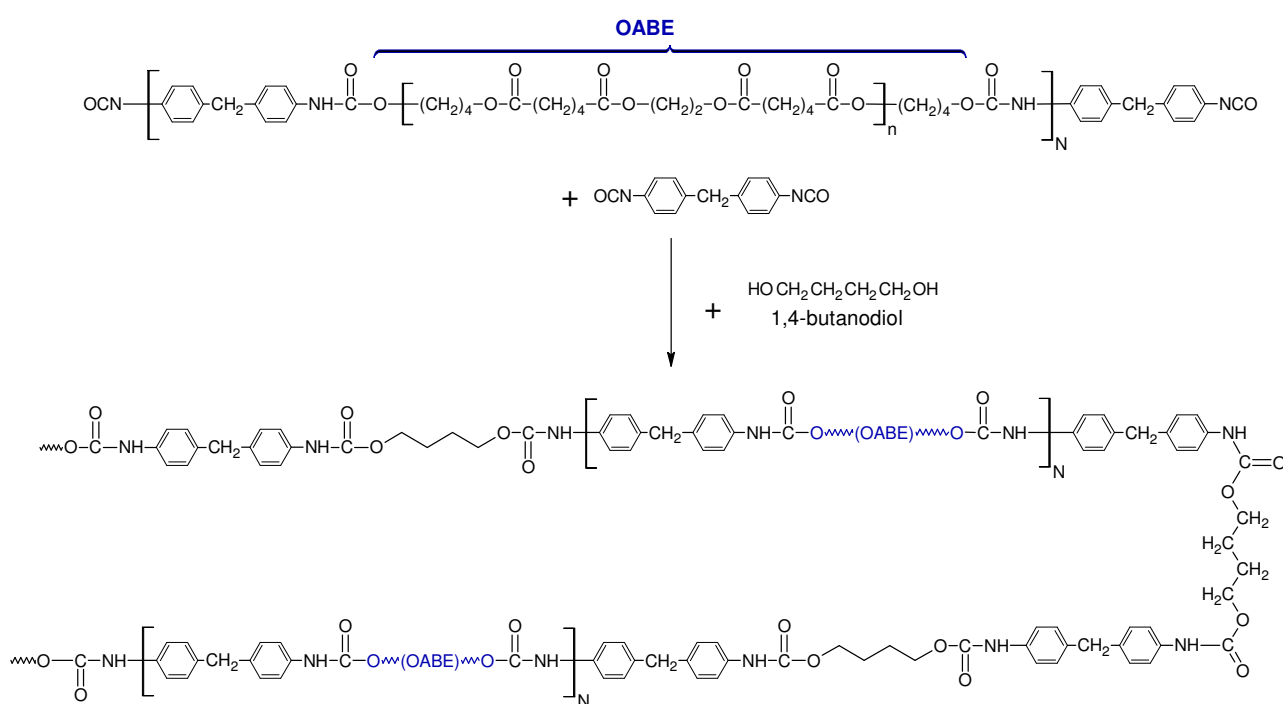
Symbol	OABE			MDI			Zawartość NCO	
	[g]	[% mas.]	[mol]	[g]	[% mas.]	mol	teoret. [%]	ozn. [%]
PRE-1	820,0	67,7	0,41	391,4	32,3	1,57	8,01	7,87
PRE-2	1210,0	67,7	0,61	577,4	32,3	2,31	8,01	7,92
PRE-3	1320,0	67,6	0,66	631,6	32,4	2,53	8,03	8,01

Dane przedstawione w tab. 4 wskazują, że prepolimery uretanowe uzyskiwane w kolejnych syntezach, posiadają zbliżone stężenia wolnych grup izocyjanianowych (co gwarantuje powtarzalność ich otrzymywania), będące istotnym parametrem wpływającym na przebieg procesu otrzymywania LEU-A oraz ich właściwości makroskopowe i użytkowe.

B. Przedłużanie łańcuchów prepolimerów uretanowych prowadzące do otrzymywania lanych elastomerów uretanowych (LEU-A)

Uzyskane uprzednio prepolimery estrouretanowe (PRE-A) poddawano reakcji przedłużania za pomocą 1,4-butanodiolu. Ilości 1,4-BD stosowane w procesie wynikały z

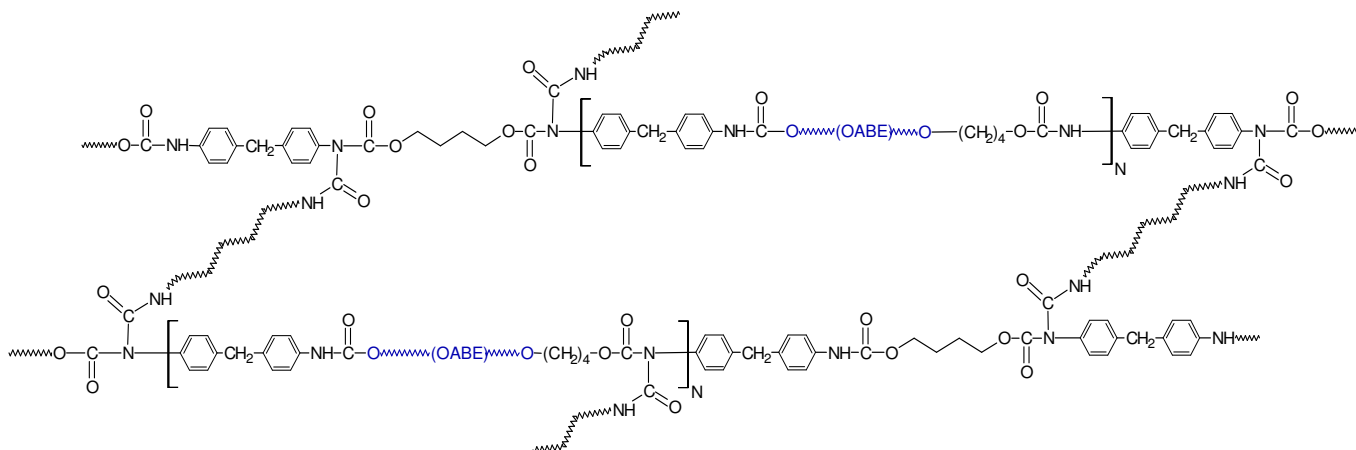
przyjętej zmiany końcowego stosunku molowego NCO/OH, w zakresie od 1,00/1 do 1,20/1. W zlewce polipropylenowej o poj. 400 cm³ umieszczano odpowiednią ilość PRE-A o temperaturze 80⁰C i przy intensywnym mieszaniu, za pomocą typowego mieszadła laboratoryjnego, dodawano za pomocą strzykawki określoną ilość 1,4-BD, wynikającą z przyjętej w realizowanym eksperymencie wartości stosunku molowego NCO/OH. Ciekłą mieszaninę reaktywną uzyskaną po ok. 90 sek. mieszania, wylewano do dwóch gniazd formy stalowej, i ogrzewano przez ok. 3h w temperaturze ok. 110⁰C. Następnie po wychłodzeniu formy do temperatury pokojowej uzyskane próbki LEU-A kondycjonowano przez 24h. W wyniku tego procesu otrzymano makrocząsteczki LEU-A o budowie liniowej, których strukturę przedstawiono na rys. 17.



Rys. 17 Schemat reakcji syntezy LEU-A, o budowie liniowej.

Proces przedłużania łańcuchów prepolimerów uretanowych prowadzono również w temperaturze podwyższonej, poprzez wygrzewanie próbek przez 24h w temperaturze wynoszącej 110⁰C. W procesie otrzymywania LEU-A stosowano nadmiar molowy grup izocyjanianowych, obecnych w używanych prepolimerach uretanowych, w stosunku do grup wodorotlenowych 1,4-BD. W związku z tym tworzące się LEU-A ulegały również rozgałęzianiu i sieciowaniu, za pomocą wiązań allofanianowych, powstających w podwyższonej temperaturze, na drodze reakcji atomów wodoru grup uretanowych, występujących w łańcuchach głównych z grupami izocyjanianowymi, będącymi w badanych

układach w nadmiarze molowym. Na rys. 18, przedstawiono strukturę LEU-A usieciowaną za pomocą wiązań allofanianowych. Natomiast w tabeli 5 zestawiono ilości prepolimeru uretanowego oraz 1,4- butanodiolu, pełniącego rolę małowcząsteczkowego przedłużacza łańcuchów, zastosowane w syntezie nasyconych lanych elastomerów uretanowych typu LEU-A, przeznaczonych do badań ich właściwości mikro i makroskopowych.



Rys. 18 Schemat struktury LEU-A usieciowanej wiązaniami allofanianowymi.

Tabela 5 Udział ilościowy komonomerów, użytych w syntezie LEU-A

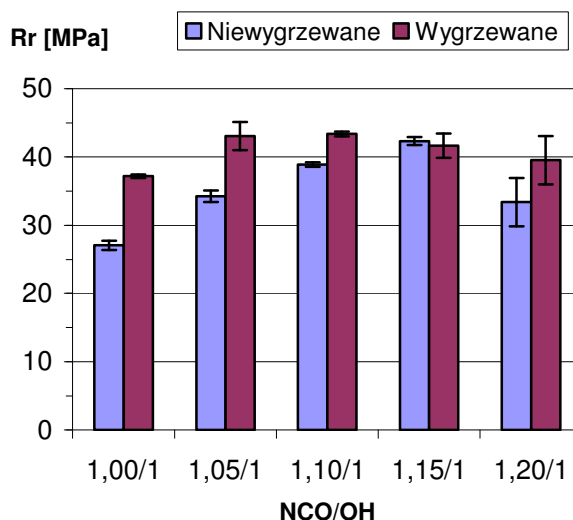
Symbol prepolimeru	NCO/OH	Prepolimer				1,4-BD	
		MDI		OABE		[g]	[% mas.]
		[g]	[% mas.]	[g]	[% mas.]		
PRE-1	1,00	23,9	29,8	49,9	62,4	6,2	7,8
	1,05	24,0	30,0	50,2	62,7	5,8	7,3
	1,10	24,1	30,1	50,3	62,9	5,6	7,0
	1,15	24,2	30,2	50,5	63,1	5,4	6,7
	1,20	24,2	30,3	50,6	63,3	5,2	6,5
PRE-2	1,00	65,5	29,8	137,3	62,4	17,2	7,8
	1,05	65,9	29,9	138,1	62,8	16,1	7,3
	1,15	66,3	30,1	138,9	63,1	14,8	6,7
PRE-3	1,05	65,8	29,9	137,5	62,5	16,6	7,6
	1,10	66,1	30,1	138,2	62,8	15,7	7,1
	1,20	66,4	30,2	138,9	63,1	14,7	6,7

6.1.1.2. Statyczne właściwości mechaniczne LEU-A

W tabeli 6 oraz na rys. 19-23 przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu stosunku molowego NCO/OH na statyczne właściwości mechaniczne wybranych reprezentatywnie niewygrzewanych próbek LEU-A oraz próbek poddanych wygrzewaniu w temp. 110°C, przez 24h.

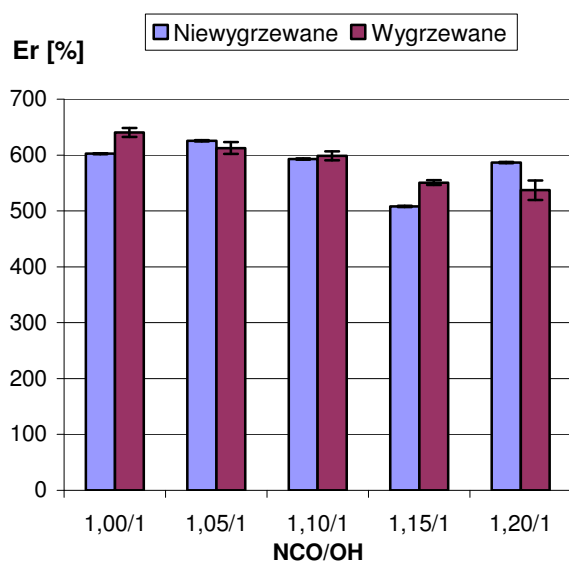
Tabela 6 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na statyczne właściwości mechaniczne niewygrzewanych (N) i wygrzewanych (W) lanych elastomerów uretanowych typu LEU-A

STOSUNEK NCO/OH	Wytrzymałość na rozciąganie		Wydłużenie przy zerwaniu		Wydłużenie trwałe		Twardość		Ścieralność	
	Rr [MPa]		Er [%]		Et [%]		Tw. [Sh A]		Sc. [cm ³]	
	N	W	N	W	N	W	N	W	N	W
1,00/1	27	37	603	641	68	45	91	88	-	0,019
1,05/1	34	43	626	613	57	54	93	89	-	0,025
1,10/1	39	43	593	598	48	47	91	89	-	0,015
1,15/1	42	42	508	551	32	35	91	89	-	0,017
1,20/1	33	40	587	537	47	29	92	87	-	0,012

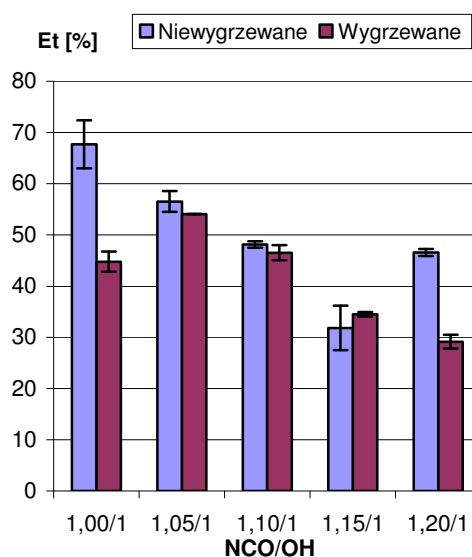
**Rys. 19** Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wytrzymałość na rozciąganie niewygrzewanych i wygrzewanych LEU-A.

Wyniki badań przedstawione w tabeli 6 i na rysunku 19, wskazują na ścisłą zależność pomiędzy wielkością stosunku molowego NCO/OH, zastosowanego w syntezie LEU-A, a ich wytrzymałością na rozciąganie (Rr). Bardzo duży wpływ na badane właściwości ma również wygrzewanie próbek. Analizując rezultaty badań dla próbek niewygrzewanych można zauważyć, że przy powiększeniu stosunku molowego NCO/OH w badanym zakresie, następuje wzrost ich wytrzymałości na rozciąganie, które osiąga maksymalną wartość 39-42 MPa, przy stosunku NCO/OH równym 1,10/1 i 1,15/1, a po jego przekroczeniu spada do wartości 33 MPa. W przypadku wygrzewanych LEU-A opisywana zależność również ma miejsce, jednak maksymalnymi wartościami wskaźnika Rr wynoszącymi 43 MPa, charakteryzują się próbki zsyntezowane przy stosunku NCO/OH równym 1,05/1 i 1,10/1. Do odnotowania pozostaje również fakt wyraźnego powiększenia wytrzymałości badanych LEU-A, zachodzącego po ich wygrzewaniu. Najwyższy wzrost wytrzymałości na rozciąganie

wynoszący ok. 7-10 MPa, zaobserwowano dla wygrzewanych próbek LEU-A, zsyntezowanych przy stosunkach molowych NCO/OH wynoszących odpowiednio 1,00/1, 1,05/1 oraz 1,20/1. W przypadku LEU-A zsyntetyzowanych przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,15/1 poprawa wartości R_r jest niewielka i wynosi ok. 3 MPa, natomiast dla LEU-A o stosunku 1,15/1, wygrzewanie nie spowodowało żadnych zmian w ich wytrzymałości. Polepszenie własności wytrzymałościowych LEU-A pod wpływem wygrzewania, wynika z postępu zachodzących reakcji w podwyższonych temp., kształtujących ich usieciowaną strukturę, przy udziale wiązań allofanianowych.



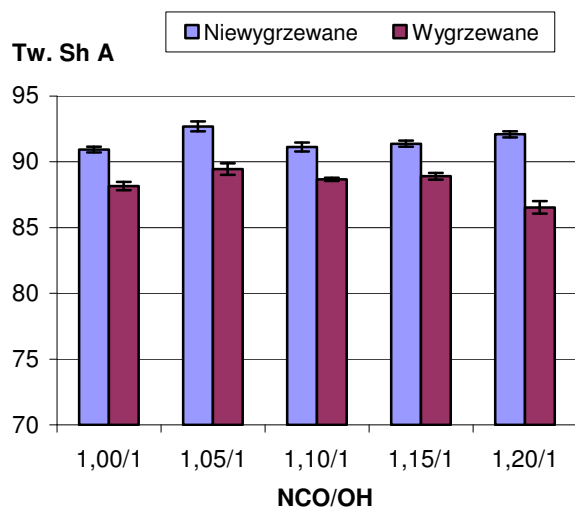
Rys. 20 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wydłużenie przy zerwaniu (Er) wygrzewanych i niewygrzewanych LEU-A.



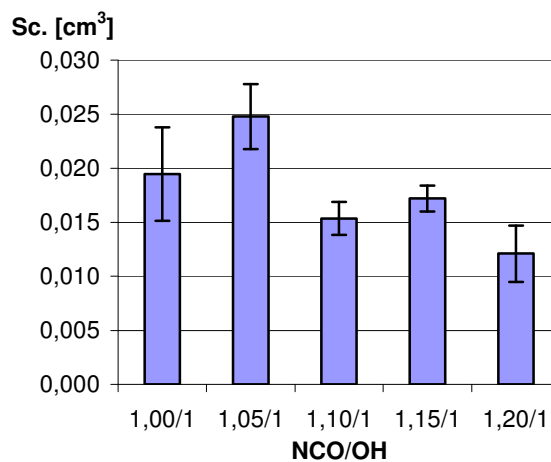
Rys. 21 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wydłużenie trwałe (Et) wygrzewanych i niewygrzewanych LEU-A.

Wyniki badań przedstawione na rys. 20, przygotowanym w oparciu o rezultaty podane w tab. 6 wskazują, że wielkość stosunku molowego NCO/OH w badanych LEU-A ma niewielki wpływ na wydłużenie względne przy zerwaniu, które utrzymuje się w zakresie 590-630%. Można jednak zaobserwować, że LEU-A zsyntetyzowane przy stosunku NCO/OH równym 1,15/1, posiadają nieco niższe wydłużenia względne przy zerwaniu, wynoszące ok. 500-550%, niż ich pozostałe analogi posiadające zbliżone wartości tych cech. Do odnotowania pozostaje również fakt, że próbki LEU-A poddane ogrzewaniu w temperaturze 110⁰C, w czasie 24 h posiadają nieco mniejsze wskaźniki omawianych właściwości. Natomiast badania wydłużenia trwałego (Et) wykazały, że najwyższe jej wartości posiadają LEU-A otrzymane przy najniższych stosunkach molowych grup NCO/OH (rys.21). W przypadku LEU-A, największe wydłużenie zmieniające się w przedziale 48-68%, posiadają

elastomery otrzymane przy stosunkach molowych grup NCO/OH, w zakresie 1,00/1-1,10/1. Analiza wpływu wygrzewania LEU-A na ich wydłużenie trwale wykazała, że powoduje ono wyraźne obniżenie wartości Et, wyłącznie w przypadku LEU-A o stosunku molowym NCO/OH równym 1,00/1 i 1,20/1.



Rys. 22 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na twardość (Tw.) niewygrzewanych i wygrzewanych LEU-A



Rys. 23 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na odporność na ścieranie wygrzewanego LEU-A

Wyniki badań twardości zestawione w tabeli 6 oraz na rysunku 22 wskazują, że wraz ze wzrostem stosunku molowego NCO/OH oraz pod wpływem wygrzewania twardość LEU-A praktycznie nie ulega zmianie i utrzymuje się na poziomie ok. 89-91 Sh A. Natomiast największą odpornością na ścieranie charakteryzują się próbki zsyntezowane przy stosunku molowym NCO/OH w zakresie 1,10/1-1,20/1 (rys. 23). W ich przypadku ścieralność wynosi ok. 0,012-0,015 cm³.

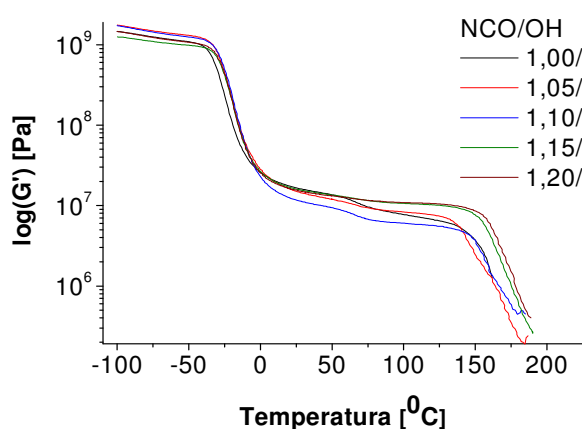
6.1.1.3. Dynamiczne właściwości mechaniczne LEU-A

Rezultaty badań dynamicznych właściwości mechanicznych wytypowanych wygrzewanych LEU-A, zaprezentowane zostały na rysunkach 24-26, w postaci krzywych opisujących zależności modułu zachowawczego (G'), dynamicznego modułu stratności (G'') oraz tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$) w funkcji temperatury. Natomiast w tabeli 7 przedstawiono wartości temperatury zeszklenia (T_g) badanych elastomerów, wartości $\text{tg}\delta$ kąta stratności w T_g , wartości modułu stratności w T_g oraz modułu zachowawczego (G'), w obszarze stanu szklistego elastomerów, w temperaturze zeszklenia i w plateau elastyczności.

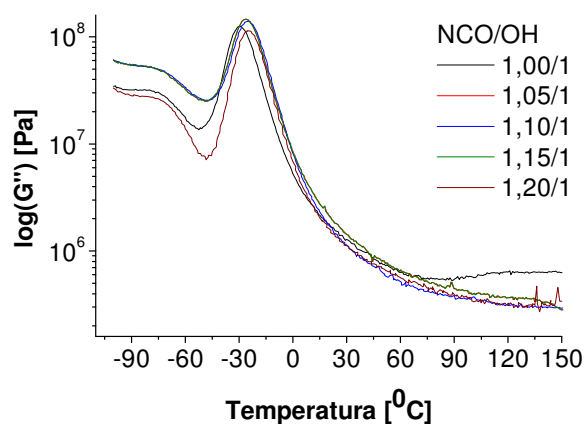
Tabela 7 Wpływ stosunku molowego NCO/OH zastosowanego w syntezie LEU-A na ich temperatury zeszklenia (T_g), tangensy kąta stratności ($\text{tg}\delta$) i wartości modułu zachowawczego (G') oraz moduły stratności (G'').

NCO/OH	T_g [$^{\circ}\text{C}$]	$\text{tg}\delta$ w T_g	G' [MPa]			G'' w T_g [MPa]
			w -50°C	w T_g	w 125°C	
1,00/1	-19,9	0,49	1089	110,4	6,5	54,3
1,05/1	-15,9	0,52	1309,1	116,7	7,4	60,6
1,10/1	-12,1	0,57	1251,2	73,2	5,5	41,5
1,15/1	-16,1	0,51	986,4	106,0	10,1	53,6
1,20/1	-14,5	0,52	1074,3	84,7	10,5	43,7

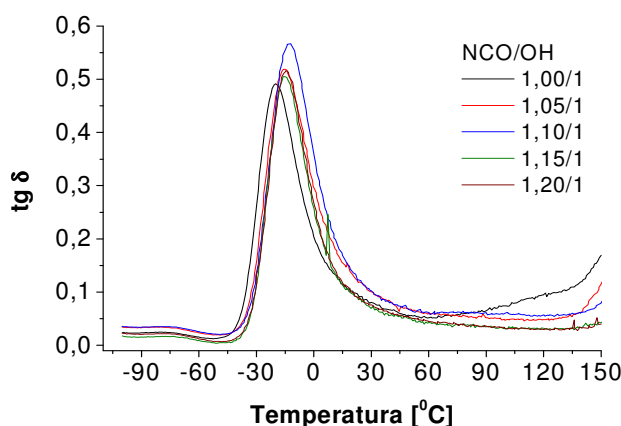
* T_g – temperatura zeszklenia, wyznaczona, jako temperatura maksymalnej $\text{tg}\delta$ wartości krzywej zależności $\text{tg}\delta$ (T)



Rys. 24 Zależności modułu zachowawczego (G') LEU-A od temperatury



Rys. 25 Zależności modułu stratności (G'') LEU-A od temperatury



Rys. 26 Zależności tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$) LEU-A od temperatury

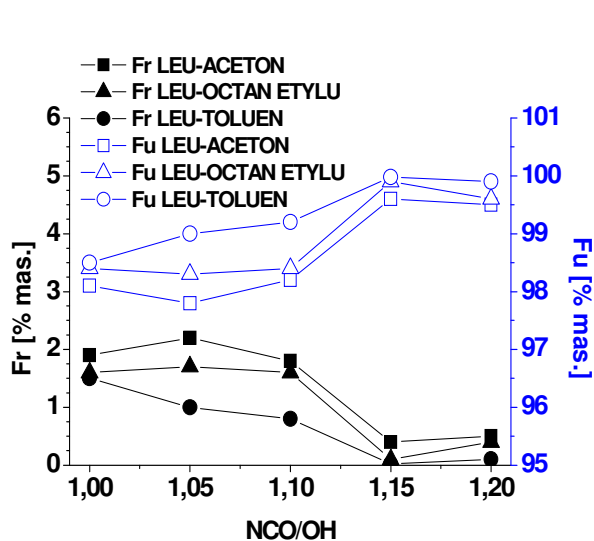
Uzyskane wyniki badań DMTA przedstawione w tabeli 7 i na rys. 24-26 wskazują, że LEU-A należą do materiałów homogenicznych, co wynika z obecności jednego maksimum przy ok. -20°C znajdującego się na krzywych zależności $\log(G'')(T)$ oraz $\text{tg}\delta(T)$. Rezultaty

badania przedstawione w tabeli 7 sygnalizują przesunięcie tych maksimów w kierunku wynikającego z powiększenia stosunku molowego NCO/OH. Powiększenie owego stosunku NCO/OH, wywołuje również wzrost temperatury zeszklenia LEU-A z wartości $-19,9^{\circ}\text{C}$ do $-14,5^{\circ}\text{C}$, co wynika ze zmian zachodzących w ich strukturze. Ponadto wyniki przeprowadzonych badań DMTA dowodzą, że zmiany modułu zachowawczego (G'), w funkcji temperatur kształtowane są również przez wielkość stosunku molowego grup NCO/OH, zastosowanego w syntezie LEU-A. Analizując rezultaty przedstawione na rys. 24 i w tab. 7 można zauważyć również, że w obszarze stanu szklistego (poniżej T_g) najwyższe wartości G' posiadają próbki otrzymane przy stosunku NCO/OH, zawartym w przedziale 1,00/1-1,10/1. Natomiast w obszarze plateau elastyczności (ok. $25-150^{\circ}\text{C}$) największe wartości modułu zachowawczego osiągają materiały zsyntezowane przy najwyższych stosunkach molowych grup NCO/OH.

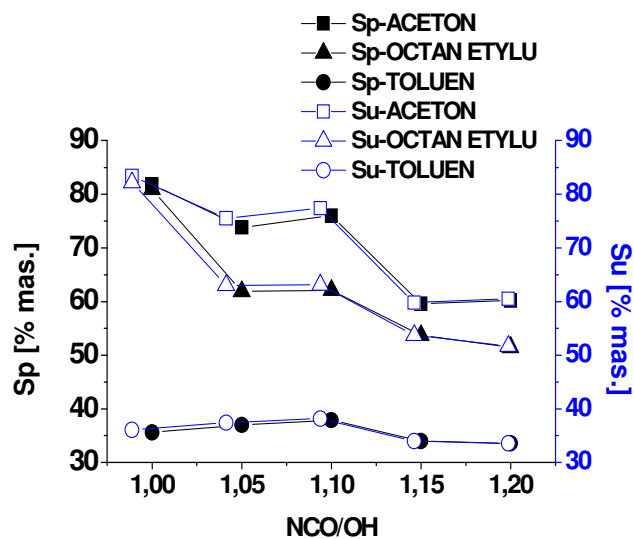
6.1.1.4. Rozpuszczalność oraz stopnie spęczenia LEU-A

Lane elastomery uretanowe LEU-A, wygrzewane przez 24 h, w 110°C poddano badaniom odporności na działanie typowych rozpuszczalników takich jak toluen, octanu etylu i aceton, posiadających różną polarność i stałe dielektryczne, wynoszące odpowiednio 2,379; 6,02 i 20,74. Prowadzone badania polegały na oznaczaniu w nich zawartość frakcji rozpuszczalnej (Fr) i frakcji nierozpuszczalnej (Fu). Wyznaczono również stopnie spęczenia (Sp) próbek LEU-A w omawianych rozpuszczalnikach i stopnie spęczenia zawartych w nich frakcji nierozpuszczalnych (Su), które w tekście nazwano frakcjami usieciowanymi. Uzyskane rezultaty badań przedstawiono na rys. 27-28.

Analiza wyników badań przedstawionych na rys. 27 dowodzi, że LEU-A charakteryzują się niejednorodną budową chemiczną, o czym świadczy obecność w ich strukturze polimerów o budowie łańcuchowej, rozpuszczalnych w użytych rozpuszczalnikach oraz produktów nieulegających w nich rozpuszczeniu.



Rys. 27 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na zawartość frakcji rozpuszczalnych (Fr) i frakcji nierozpuszczalnych (Fu) LEU-A.



Rys. 28 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na stopień spęczenia (Sp) LEU-A i stopień spęczenia zawartej w nich frakcji usieciowanej Su.

Rozpatrując wpływ zmiany stosunku molowego NCO/OH w przedziale od 1,00/1 do 1,05/1 można zauważyć, że wzrost nadmiaru grup NCO w syntezie LEU-A nie powoduje znacznych zmian ilości frakcji nierozpuszczalnych w ich składzie i prawidłowość ta występuje przy wszystkich użytych rozpuszczalnikach. Natomiast stopniowy wzrost stosunku NCO/OH z wartości 1,10/1 do 1,15/1 wywołuje gwałtowny spadek zawartości frakcji rozpuszczalnych i zwiększenie w LEU-A zawartości frakcji usieciowanych. Z kolei dalsze podwyższanie stosunku NCO/OH z wartości 1,15/1 do 1,20/1 nie powoduje już zmiany wartości Fr, które utrzymuje się na poziomie ok.0,1-0,5%. Wskazuje to na występowanie zależności pomiędzy wielkością stosunku molowego NCO/OH, a strukturą fizyczno-chemiczną LEU-A. Ponadto na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że LEU-A otrzymane przy zastosowaniu stosunku NCO/OH w zakresie 1,15/1-1,20/1, charakteryzują się strukturą, w której obok polimerów o budowie liniowej, znajdują się również produkty usieciowane za pomocą wiązań allofanianowych. Uzyskane rezultaty badań wskazują również, że ilość frakcji rozpuszczalnych i usieciowanych w LEU-A uzależniona jest od polarności oraz wielkości stałej dielektrycznej rozpuszczalników użytych w badaniach. Dowodzą tego największe zawartości frakcji rozpuszczalnej w badanych LEU-A, oznaczone przy użyciu acetonu, posiadającego największą stałą dielektryczną. Z kolei badania przeprowadzone przy wykorzystaniu octanu etylu i toluenu wykazały, że otrzymane LEU-A

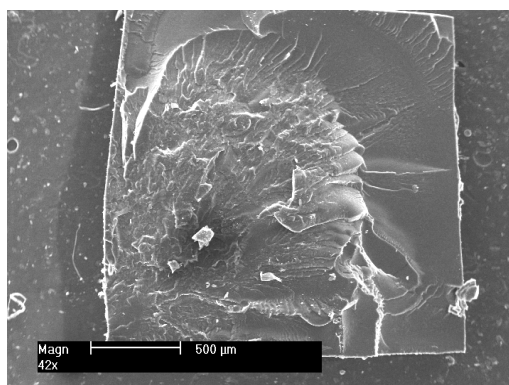
posiadają mniejsze zawartości frakcji rozpuszczalnych w tych rozpuszczalnikach, co wynika ze znacznie niższych wartości ich stałych dielektrycznych.

Wyniki badań stopnia spęcznienia LEU-A (S_p) oraz stopnia spęcznienia zawartych w nich frakcji usieciowanych (S_u) zaprezentowane na rys. 28 dowodzą, że największe ich wartości uzyskano przy użyciu acetonu. Natomiast przy zastosowaniu octanu etylu i toluenu wartości S_p i S_u , były znaczne mniejsze. Wielkość stałej dielektrycznej użytego rozpuszczalnika wywiera więc wyraźny wpływ również na stopnie spęcznienia otrzymanych LEU. Analiza przebiegu krzywych odnoszących się do stopnia spęcznienia LEU-A wykazała ponadto, że zwiększanie stosunku molowego NCO/OH, w zakresie 1,0–1,05 powoduje znaczne obniżenie wartości S_p i S_u w octanie etylu i acetonie. W przypadku toluenu wielkość obserwowanych zmian tych parametrów jest niewielka. Natomiast powiększenie stosunku NCO/OH od 1,05 do 1,10 wywołuje z kolei niewielki wzrost wartości S_p i S_u i przy dalszym powiększeniu jego wartości w zakresie 1,10/1-1,20/1 następuje kolejny wyraźny spadek stopnia spęcznienia LEU-A oraz zawartych w nich frakcji usieciowanych. Należy również nadmienić, że wartości stopnia spęcznienia frakcji usieciowanych S_u są nieznacznie większe od stopnia spęcznienia próbek LEU, zawierającego w swym składzie frakcje usieciowane i frakcje rozpuszczalne, w postaci poliuretanów o budowie liniowej i składników rozpuszczalnych w badanych rozpuszczalnikach.

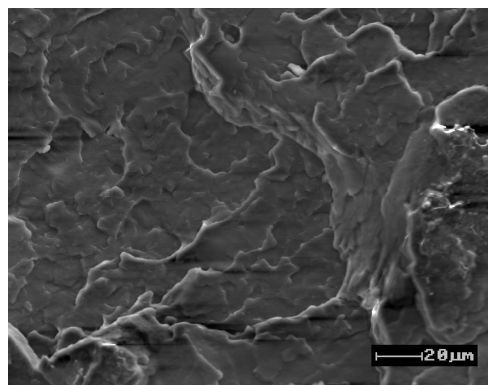
W podsumowaniu należy stwierdzić, że pomiary rozpuszczalności i stopnia spęcznienia otrzymanych LEU-A, dostarczyły ważnych informacji wskazujących na wzrost odporności chemicznej elastomerów uretanowych, wraz ze wzrostem stosunku NCO/OH użytego w ich syntezie. Ponadto LEU-A wykazują wyższą odporność na rozpuszczanie i spęcznienie w toluenie, w stosunku do bardziej polarnego acetonu i octanu etylu.

6.1.1.5. Mikrostruktura LEU-A

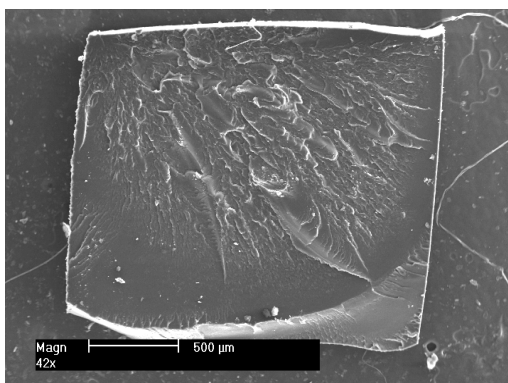
Wyniki badań morfologicznych z kruchych przełomów próbek LEU-A wykonane za pomocą SEM zaprezentowano na rys. 29, natomiast na rys 30 przedstawiono rezultaty badań wykonanych metodą TEM.



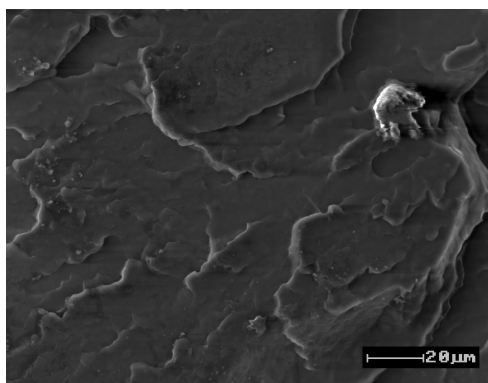
A) LEU-A, 1,00/1 (N)



B) LEU-A, 1,00/1 (W)

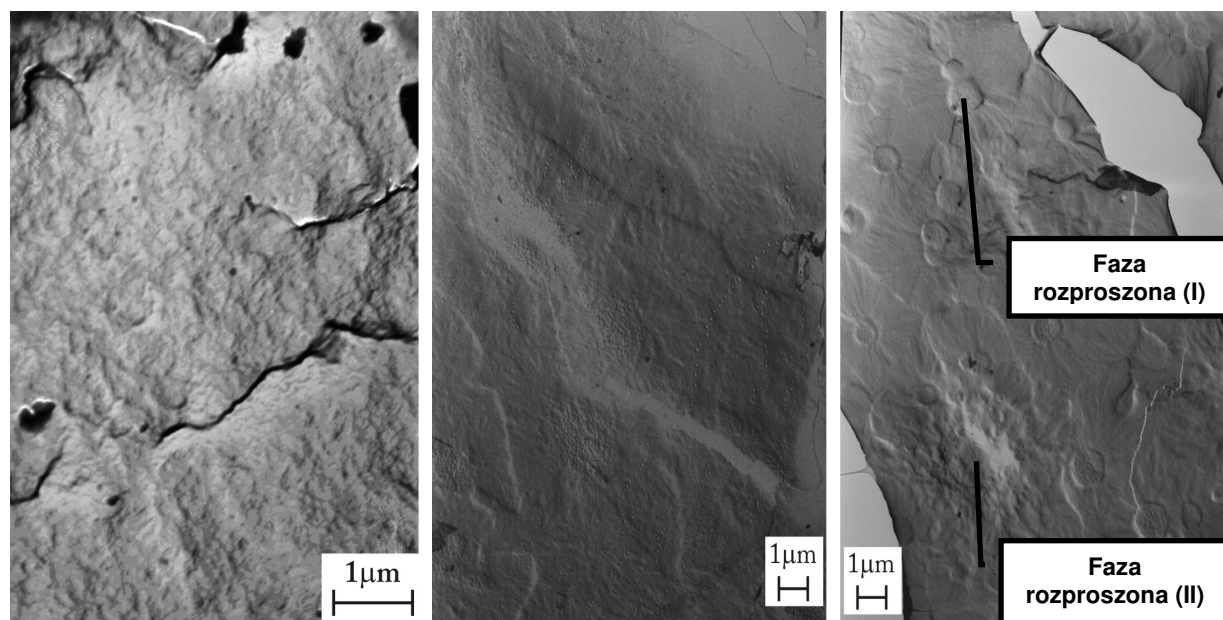


C) LEU-A, 1,2/1 (N)



D) LEU-A, 1,2/1 (W)

Rys. 29 Obrazy morfologii kruchych przełomów uzyskane podczas obserwacji za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego próbek LEU-A zsyntezowanych przy stosunkach grup NCO/OH równych 1,00/1 i 1,2/1 (N – próbki niewygrzewane, W – próbki wygrzewane).



A) LEU-A, 1,00/1 (W)

B) LEU-A, 1,05/1 (W)

C) LEU-A, 1,20/1 (W)

Rys. 30 Obrazy morfologii kruchych przełomów próbek LEU-A zsyntezowanych przy stosunkach grup NCO/OH 1,00/1(A), 1,05/1 (B) i 1,20/1 (C), uzyskane metodą TEM.

Badania SEM wykazały obecność mikrostruktury przełomu charakterystycznej dla kruchych pęknięć powstających w różnych płaszczyznach, co potwierdza prawidłowość wykonania przełomu. W przypadku zdjęć zamieszczonych na rys. 29 A i C zauważyć można klasyczne kruche pęknięcie LEU-A z charakterystycznym centrum makropęknięcia (obszarem przyłożenia inicjującego defektu próbki), od którego rozprzestrzenia się główny front pęknięcia. Ponadto morfologia powierzchni próbek LEU-A, otrzymanych przy stosunku NCO/OH równym 1,0/1 (rys. 29 B) charakteryzuje się większą chropowatością w stosunku do próbek zsyntezowanych przy najwyższym stosunku równym 1,20/1 (rys. 29 D). Badania mikroskopowe wygrzewanych próbek LEU-A, wykonane za pomocą TEM, wykazały wyraźny wpływ stosunku molowego NCO/OH na morfologię ich powierzchni. Objawia się to obecnością dwóch mechanizmów pęknięcia LEU-A w niskiej temperaturze, co świadczy o silnie zróżnicowanej strukturze LEU-A. W przypadku LEU-A zsyntezowanych przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,00/1 i 1,05/1 na powierzchni ich kruchych przełomów (rys. 30 A-B) widoczny jest niepromienisty (nieradialny) wzór pęknięcia, który jest charakterystyczny dla poliuretanów liniowych (nieusieciowanych) [254-255]. Natomiast LEU-A, o stosunku NCO/OH wynoszącym 1,20/1, posiadają promienisty (radialny) wzór mikropęknięć (rys. 30 C), z wyraźnie zaznaczonymi poszczególnymi figurami mikropęknięć, w postaci wielokątów o promieniu od 2 do 5 μm . Wskazuje to na występowanie w tych elastomerach struktury usieciowanej, za pomocą wiązań allofanianowych.

Badania morfologiczne wykonane za pomocą TEM usieciowanych próbek LEU-A wykazały ponadto dalsze ich zróżnicowanie w zależności od składu. Świadczy o tym obecność w próbkach fazy rozproszonej I lub II rodzaju [242]. Faza rozproszona I rodzaju o wielkości 0,5-1,0 μm , to widoczne na rys. 30C drobnoziarniste regularne agregaty krystaliczne, umieszczone centrycznie wewnątrz wielokątów z elementami promienistymi. W przypadku fazy rozproszonej II rodzaju, widoczna jest ona na rys. 39C w postaci nieregularnych agregatów krystalicznych umieszczonych na tle charakterystycznych struktur promienistych. Fazy rozproszone I i II rodzaju umiejscowione są centrycznie wewnątrz struktur promienistych, co świadczy, że stanowi ona początek propagacji pęknięć. Wg danych literaturowych oba typy fazy rozproszonej reprezentują agregaty krystaliczne bogate w segmenty sztywne. Badania TEM wykazały, że część próbek LEU-A jest mikroheterogeniczna.

6.1.2. Lane elastomery uretanowe typu LEU-B

6.1.2.1. Proces otrzymywania LEU-B

Lane elastomery uretanowe oznaczone symbolem LEU-B, stanowiące drugą grupę osnów poliuretanowych używanych w opracowywanych kompozytach poliuretanowo–gumowych, otrzymywano metodą prepolimerową z α,ω -dihydroksy[oligo(adypinanu etylenowego)] (OAE) oraz 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), użytego w nadmiarze molowym w stosunku do OAE. W syntezie LEU-B użyto również 1,4-BD wykorzystywany jako małowcząsteczkowy przedłużacz łańcuchów, który dodawano w różnej ilości wynikającej z założonych zmian stosunku molowego NCO/OH, w przyjętym zakresie od 0,95/1 do 1,25/1. Proces otrzymywania LEU-B był identyczny jak w przypadku syntezy ich bliskich analogów, w postaci LEU-A, omówionej w p. 6.1.1.1.

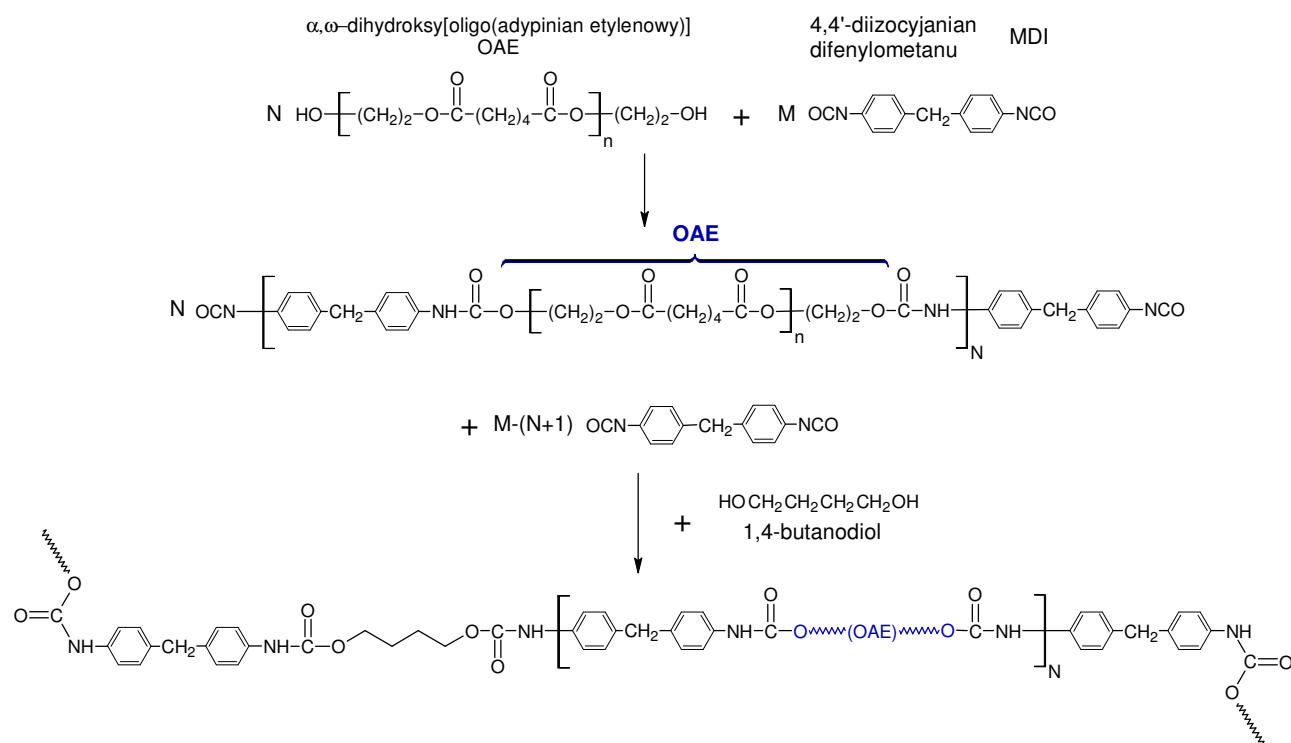
W tab. 8 zestawiono ilości OAE i MDI wykorzystane w syntezie prepolimerów uretanowych oznaczonych jako PRE-B, a w tab. 9 podano ilości PRE-B oraz 1,4-BD, zastosowane w syntezie lanych elastomerów uretanowych typu LEU-B, które poddano badaniom ich właściwości mikro i makroskopowych. Natomiast na rysunku 31 przedstawiono schemat reakcji syntezy LEU-B.

Tabela 8 Udział ilościowy komonomerów użytych w syntezie prepolimerów uretanowych PRE-B.

OAE			MDI			Zawartość NCO	
[g]	[% mas.]	[mol]	[g]	[% mas.]	mol	teoret. [% mas.]	ozn. [% mas.]
1251,3	67,7	0,6	597,2	32,3	2,4	8,01	7,91

Tabela 9 Udział ilościowy komonomerów użytych w syntezie LEU-B z wykorzystaniem prepolimeru typu PRE-B

NCO/OH	Prepolimer				1,4-BD	
	MDI		OAE			
	[g]	[% mas.]	[g]	[% mas.]	[g]	[% mas.]
0,95	65,4	29,7	136,6	62,1	18,0	8,2
1,00	65,6	29,8	137,2	62,3	17,2	7,8
1,05	65,9	29,9	137,7	62,6	16,4	7,5
1,10	66,1	30,0	138,1	62,8	15,8	7,2
1,15	66,3	30,1	138,6	63,0	15,1	6,9
1,20	66,5	30,2	139,0	63,2	14,5	6,6
1,25	66,7	30,3	139,3	63,3	14,0	6,4



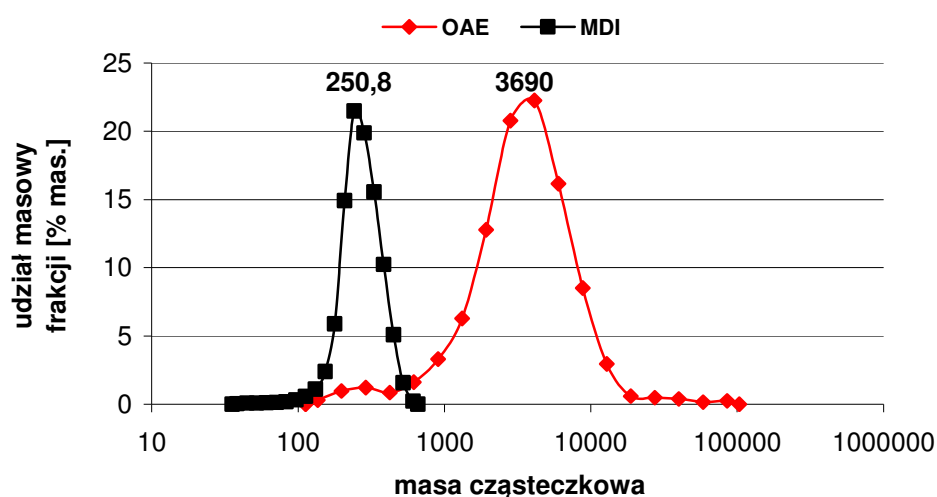
Rys. 31 Schemat reakcji syntezy LEU-B, o budowie liniowej, gdzie: N – liczba moli OAE, M – liczba moli MDI, M-(N+1) liczba moli niezwiązanego MDI obecnego w PRE-B, przy założeniu M/N=3,81

W celu określenia polidispersyjności, czyli rozrzutu mas cząsteczkowych, poszczególnych frakcji zawartych w prepolimerach uretanowych, przeprowadzono ich badania techniką chromatografii żelowej (GPC). Wykonane badania chromatograficzne rozszerzono również o analizę określającą zmiany rozkładu mas cząsteczkowych poszczególnych frakcji PRE-B, wraz ze wzrostem czasu jego syntezy. Badania te polegały na analizie techniką GPC (opis procedury p.5.5) serii próbek PRE-B pobieranych z reaktora w różnych odstępach czasu, wynoszących odpowiednio 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60 i 120 minut od rozpoczęcia reakcji. Aby zahamować proces poliaddycji (po określonym czasie reakcji) niezwiązane grupy izocyjanianowe w próbkach prepolimeru blokowano za pomocą 0,3M roztworu N,N-dibutyloaminy w dichlorometanie. Wybór dibutyloaminy jako blokera grup NCO podyktowany był posiadaniem przez tą substancję współczynnika załamania światła (n_{20}^D -1,417), niemal identycznego jak w przypadku dichlorometanu (n_{20}^D -1,424), pełniącego rolę eluenta. Dzięki temu w toku badań wyeliminowano sygnał blokera rejestrowany przez detektor refraktometryczny. Początkową ilość (masową i molową) poszczególnych komonomerów, wykorzystywanych w syntezie PRE-B oraz oznaczoną teoretycznie i analitycznie końcową zawartość niezwiązanych grup NCO, po 120 min. prowadzenia reakcji, przedstawiono w tab. 10.

Tabela 10 Udział masowy i molowy komonomerów wykorzystanych w syntezie prepolimeru uretanowego PRE-B, poddanego analizie GPC

OAE			MDI			Końcowa zawartość grup NCO po 120 min prowadzenia reakcji	
[g]	[%]	mol	[g]	[%]	mol	teoret. [%mas.]	ozn. [%mas.]
297,7	32	0,15	142,4	68	0,57	8,03	7,97

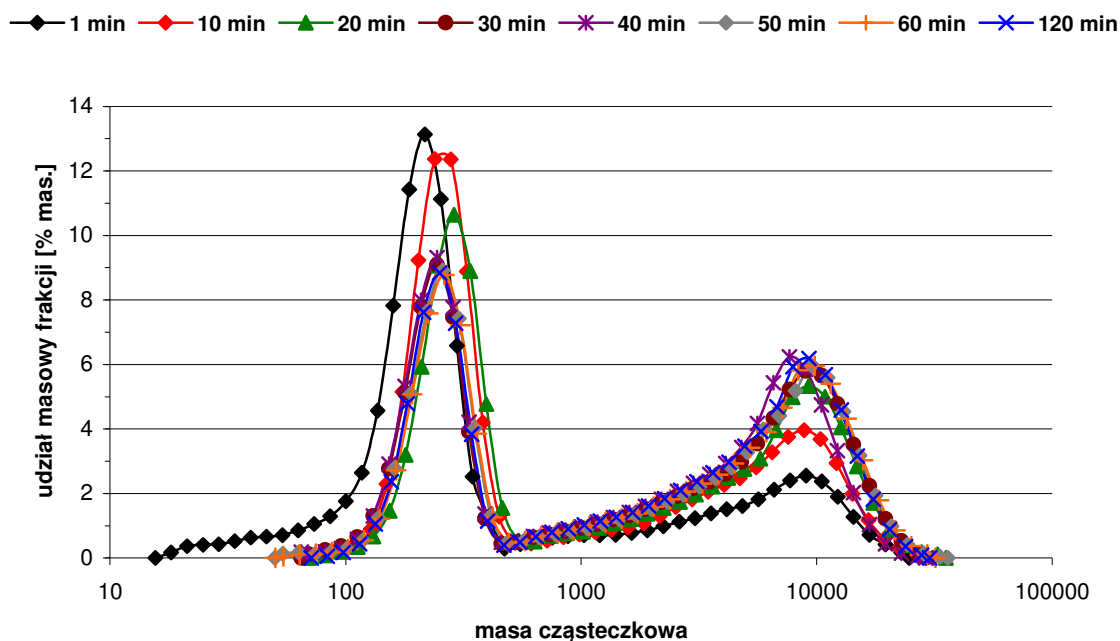
Uśrednione wyniki badań chromatograficznych określające rozrzutu masy cząsteczkowej wyjściowych substratów (monomerycznego MDI oraz OAE-B), zaprezentowano na rys. 32.

**Rys. 32** Rozrzut mas molowych poszczególnych frakcji obecnych w monomerycznym MDI i OAE, (na rysunku zaznaczono średnią masę cząsteczkową poszczególnych substancji).

Uzyskane rezultaty badań chromatograficznych, odnoszące się do substratów użytych w syntezie prepolimeru wskazują, że zastosowany oligoestrodiolel charakteryzuje się wysoką polidispersyjnością, czego dowodem jest duży rozrzut jego masy cząsteczkowej. Jak wynika z rysunku 32 OAE wykorzystywany w syntezie prepolimer posiada frakcje o masach cząsteczkowych w zakresie od 100 do 100000. Jednak ponad 90% mas. zanalizowanych frakcji charakteryzuje się masą cząsteczkową w zakresie 1500-13000, a średnia masa cząsteczkowa całego związku wynosi 3690 g/mol.

Analiza chromatograficzna diizocyjanianu (MDI) wykazała, że związek ten posiada masę cząsteczkową wynoszącą 250,8, co zgodne jest z wartością literaturową (M_n - 250,25).

Na rysunku 33 oraz w tabeli 11 przedstawiono wyniki badań, określające zmiany rozrzutu masy cząsteczkowej, w zależności od czasu prowadzenia reakcji syntezy prepolimeru uretanowego.



Rys. 33 Zmiana rozkładu masy cząsteczkowej poszczególnych frakcji w zależności od czasu prowadzenia reakcji syntezy PRE-B.

Tabela 11 Zestawienie zmian stężenia grup NCO oraz zmian stężenia MDI w zależności od czasu prowadzenia reakcji syntezy PRE-B

Czas trwania reakcji	min	0	1	10	20	30	40	50	60	120
Zmiana stężenia NCO	% mas.	10,87	8,78	8,6	8,22	8,18	8,08	8,15	7,96	7,97
Zmiana stężenia MDI wyznaczona względem wzorcowych próbek diizocyanianu	% mas.	32,4	31,6	25,4	19,7	16,8	16,7	17	16,6	16,2
	% mol.	100	97,6	78,4	60,7	51,9	51,6	52,3	51,2	49,9

Uzyskane rezultaty badań chromatograficznych wskazują, że otrzymywane prepolimery uretanowe posiadają dwa zbiory cząsteczek o średnich masach cząsteczkowych ok. 250 i 10000 (rys. 33). Obecność na chromatogramie maksimów w zakresie niskich mas cząsteczkowych spowodowane jest występowaniem w prepolimerze nieprzereagowanego MDI, zastosowanego w syntezie PRE-B w nadmiarze molowym w stosunku do OAE. Natomiast maksima w zakresie masy cząsteczkowej od 700 do 35000 świadczą o tym, że prepolimery są niejednorodnymi mieszaninami oligomerów uretanowych o różnych masach cząsteczkowych, które powstają w reakcji poliaddycji zachodzącej między OAE- i MDI.

W przypadku badań rozkładu masy cząsteczkowej składników zawartych w prepolimerze dowiedziono, że w miarę postępu reakcji następuje spadek zawartości frakcji niskocząsteczkowych pochodzących od MDI i zarazem wzrost zawartości frakcji

wielkocząsteczkowych pochodzących od oligomerów uretanowych (rys.33). Analiza zmiany stężenia MDI wyznaczona, w oparciu o zmianę powierzchni piku pochodzącego od MDI znajdującego się w prepolimerze, w odniesieniu do powierzchni pików wzorców diizocyjanianu blokowanego N,N-dibutyloaminą wykazała, że największy spadek zawartości MDI wynoszący 14,8% mas. następuje po 30 minutach prowadzenia reakcji syntezy prepolimeru. Przez kolejne 60 minut zmiana stężenia MDI jest niewielka i wynosi ok. 1% mas. Wynika z tego, że prawie całkowity stopień przereagowania MDI w reakcji poliaddycji następuje po 30 min reakcji.

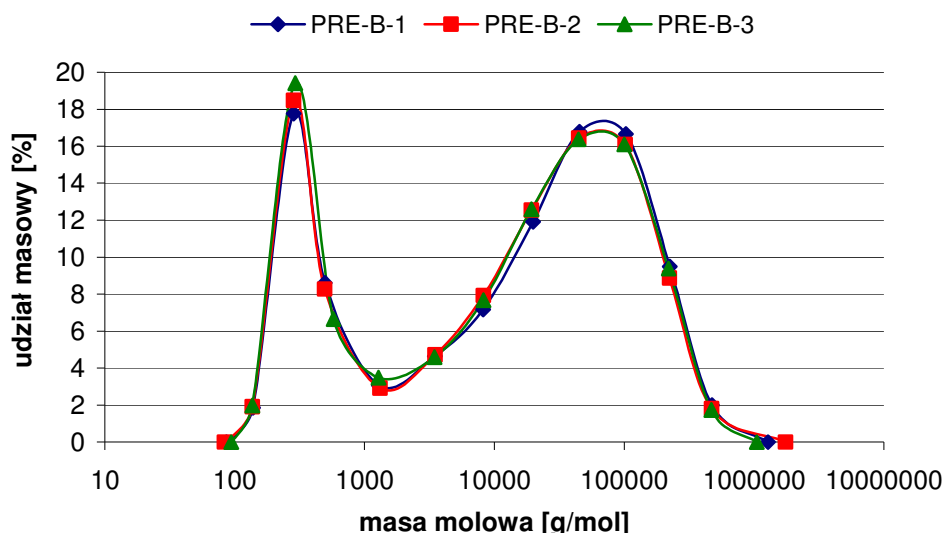
W przypadku oznaczeń zmiany stężenia niezwiązanych grup izocyjanianowych w prepolimerze (tab. 11), przeprowadzonych według procedury opisanej w p. 5.1 wykazano, że najwyższe spadki zawartości grup NCO występowały w zakresie od 1 do 20 min. oraz od 50 do 60 min. od rozpoczęcia reakcji syntezy PRE-B. Odnotowane zmiany odnoszą się jednak do zmniejszania zawartości grup NCO pochodzących zarówno od MDI jak i oligomerów uretanowych zakończonych grupami izocyjanianowymi.

W celu określenia powtarzalności techniki otrzymywania prepolimerów uretanowych, jak również sprawdzenia poprawności procedury analiz chromatograficznych, badaniom poddano trzy jednakowe pod względem składu wyjściowego próbki PRE-B, które otrzymano w trzech oddzielnych syntezach. Jako substraty w syntezie wykorzystano OAE oraz MDI, a stosunek molowy komonomerów użytych w syntezie (MDI/OAE), dla wszystkich próbek był podobny i wynosił ok. 3,8 (tab. 12).

Tabela 12 Udział masowy i molowy komonomerów wykorzystanych w syntezie prepolimerów uretanowych, poddanych analizie GPC

Symbol	OAE			MDI			Zawartość NCO	
	[g]	[%]	mol	[g]	[%]	mol	teoret. [%mas.]	ozn. [%mas.]
PRE-B-1	109,9	67,4	0,055	53,1	32,6	0,212	8,11	7,81
PRE-B-2	110,1	67,4	0,055	53,2	32,6	0,213	8,11	8,11
PRE-B-3	216,3	67,6	0,108	103,6	32,4	0,414	8,04	8,05

Uzyskane rezultaty badań chromatograficznych określające rozrzut mas cząsteczkowych poszczególnych frakcji wchodzących w skład zsyntezowanych prepolimerów uretanowych, zaprezentowano na rys. 34. Na ich podstawie można stwierdzić, że prepolimery uretanowe otrzymywane w trzech kolejnych eksperymentach, posiadają zbliżoną polidispersyjność, co świadczy, że procesy syntezy realizowano w sposób powtarzalny.



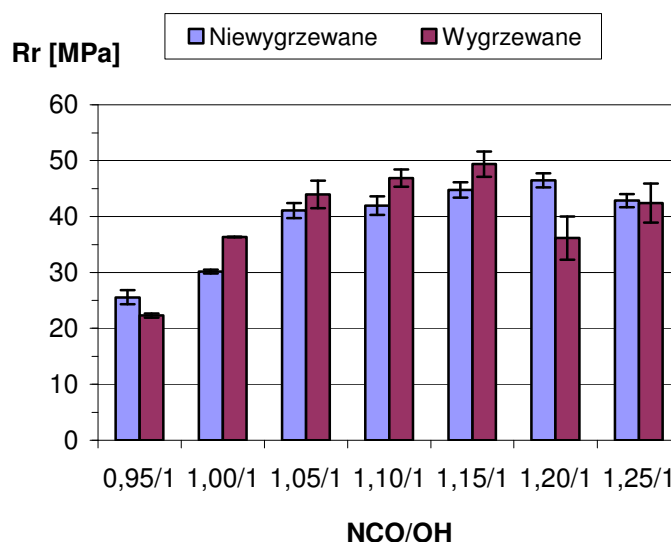
Rys. 34 Chromatogram trzech prepolimerów uretanowych, otrzymanych w trzech oddzielnych syntezach

6.1.2.2. Statyczne właściwości mechaniczne LEU-B

Badaniom statycznych właściwości mechanicznych poddano LEU-B, których skład opisano w tab. 9. Analizę uzyskanych rezultatów przeprowadzono pod kątem wpływu struktury LEU-B, kształtowanej zmianą stosunku molowego NCO/OH oraz wygrzewaniem próbek przez 24h, w temperaturze 110⁰C. Wyniki badań przedstawiono w tab. 13 oraz w postaci graficznej na rys. 35-39.

Tabela 13 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na statyczne właściwości mechaniczne niewygrzewanych (N) i wygrzewanych (W) lanych elastomerów uretanowych typu LEU-B

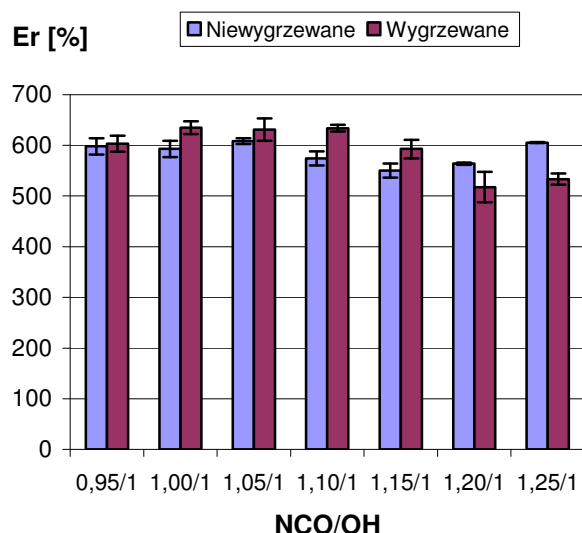
STOSUNEK NCO/OH	Wytrzymałość na rozciąganie		Wydłużenie przy zerwaniu		Wydłużenie trwałe		Twardość		Ścieralność	
	Rr [MPa]		Er [%]		Et [%]		Tw. [Sh A]		Sc. [cm ³]	
	N	W	N	W	N	W	N	W	N	W
0,95/1	26	22	598	604	96	121	90	90	-	-
1,00/1	30	36	593	635	78	74	91	88	-	0,048
1,05/1	41	44	609	631	56	51	91	88	-	0,048
1,10/1	42	47	574	634	48	39	92	88	-	0,099
1,15/1	45	49	550	593	35	28	92	87	-	0,046
1,20/1	47	36	564	518	34	29	93	86	-	0,054
1,25/1	43	42	606	533	49	24	95	86	-	-



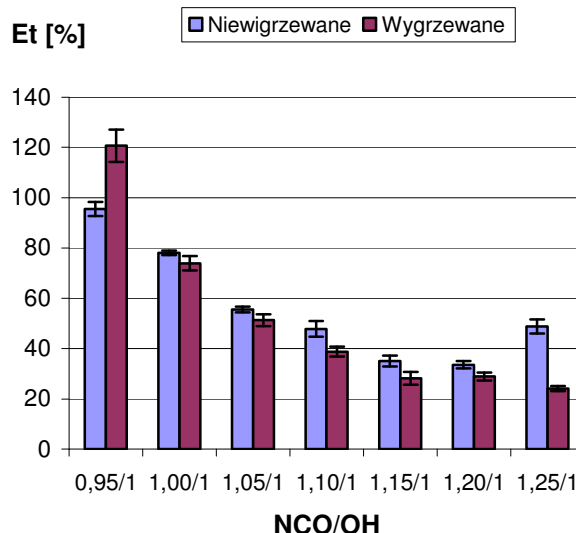
Rys. 35 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wytrzymałość na rozciąganie niewygrzewanych i wygrzewanych LEU-B.

Rezultaty badań zdokumentowane w tab. 13 i rys. 35 dowodzą, że wytrzymałość na rozciąganie LEU-B, podobnie jak w przypadku ich bliskich analogów LEU-A, kształtowana jest przez wielkości stosunku molowego grup NCO/OH oraz 24-godzinne wygrzewanie próbek, w temperaturze 110⁰C. Szczegółowa analiza uzyskanych wyników wskazuje, że powiększenie stosunku NCO/OH od 0,95/1 do 1,15/1 wywołuje stopniowe podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie LEU-B i dla próbek niewygrzewanych osiąga ona maksymalne wartości 45-47 MPa, przy stosunku NCO/OH w zakresie 1,15/1-1,20/1. Natomiast wygrzewane elastomery LEU-B, w podanych uprzednio warunkach, posiadają najwyższą wartość Rr wynoszącą 47-49 MPa, przy nieco mniejszym stosunku molowym NCO/OH, zawartym w przedziale 1,10/1-1,15/1. Wyraźnie mniejsze Rr posiadają wygrzewane i niewygrzewane próbki LEU-B, zsyntezowane przy stosunku NCO/OH równym 0,95/1; 1,00/1 i 1,25/1.

Uzyskane rezultaty badań, przedstawione powyżej, potwierdzają ustalenia ukazujące rolę stosunku molowego NCO/OH i wygrzewania próbek w kształtowaniu struktury i wytrzymałości na rozciąganie badanych dwóch grup lanych elastomerów uretanowych, w postaci LEU-A i LEU-B. Porównując wyniki wytrzymałości tych dwóch typów elastomerów można również stwierdzić, że LEU-B charakteryzują się znacznie wyższymi wskaźnikami Rr, których maksymalne wartości wynoszą 47-49 MPa, podczas gdy LEU-A, osiągnęły wytrzymałość na rozciąganie rzędu 42-43 MPa.



Rys. 36 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wydłużenie względne przy zerwaniu (Er) niewygrzewanych i wygrzewanych LEU-B.



Rys. 37 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wydłużenie trwałe (Et) niewygrzewanych i wygrzewanych LEU-B.

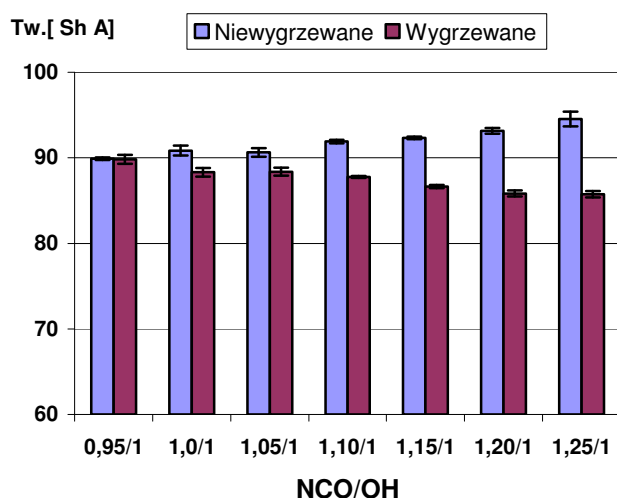
Powiększenie stosunku molowego NCO/OH w badanym zakresie oraz wygrzewanie próbek wywołuje niewielkie zmiany wartości wydłużenia przy zerwaniu LEU-B. Rezultaty badań zestawione w tab. 13 i na rys. 36 wskazują ponadto, że prawidłowość ta występuje dla próbek wygrzewanych, jak i niewygrzewanych. Odnotowane wartości wskaźnika Er podobnie jak w przypadku LEU-A utrzymują się na poziomie 550-630%.

Powiększenie stosunku molowego NCO/OH w zakresie 0,95/1-1,25/1 wywołuje natomiast bardzo wyraźny spadek wydłużenia trwałego (Et) otrzymanych LEU-B (rys. 37). Odnotowane zmiany Et następują z wartości 100-120% do ok. 20% i są one większe, w odniesieniu do tych zaobserwowanych w LEU-A.

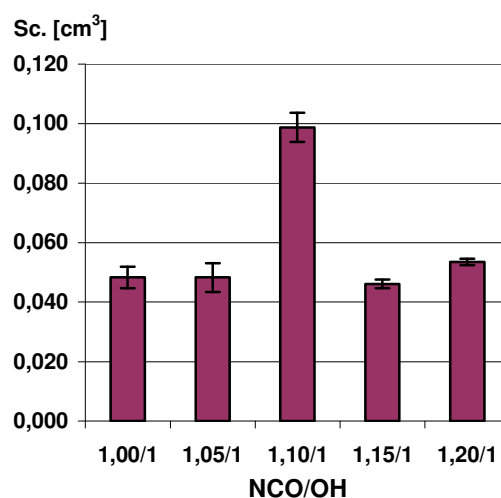
Rezultaty badań twardości LEU-B przedstawione na rys. 38 dowodzą, że wzrost stosunku molowego NCO/OH zastosowanego w ich syntezie wywołuje zupełnie odmienne zależności, w odniesieniu do próbek wygrzewanych i niewygrzewanych. W przypadku niewygrzewanych LEU-B zmiana stosunku molowego NCO/OH w zakresie 0,95/1-1,25/1 powoduje wzrost twardości od wartości 90 Sh A do 95 Sh A. Natomiast dla próbek wygrzewanych zależność ta jest odwrotna i w miarę wzrostu stosunku NCO/OH w LEU-B obserwowany jest spadek twardości w zakresie 90-86 Sh A. Wynika z tego, że wygrzewanie LEU-B spowodowało nieznaczne pogorszenie ich twardości.

Jak wskazują wyniki badań zamieszczone w tab. 13 i na rys. 39 otrzymane LEU-B z wyjątkiem elastomerów zsyntetyzowanych przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,1/1,

charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na ścieranie której wartość wynosi ok. $0,05 \text{ cm}^3$. Wartość ta jest ponad dwukrotnie wyższa, w stosunku do poliuretanów typu LEU-A.



Rys. 38 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na twardość niewygrzewanych i wygrzewanych LEU-B.



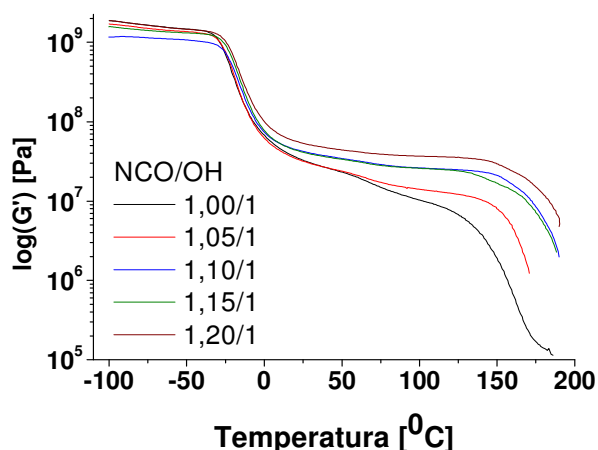
Rys. 39 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na odporność na ścieranie LEU-B.

6.1.2.3. Dynamiczne właściwości mechaniczne LEU-B

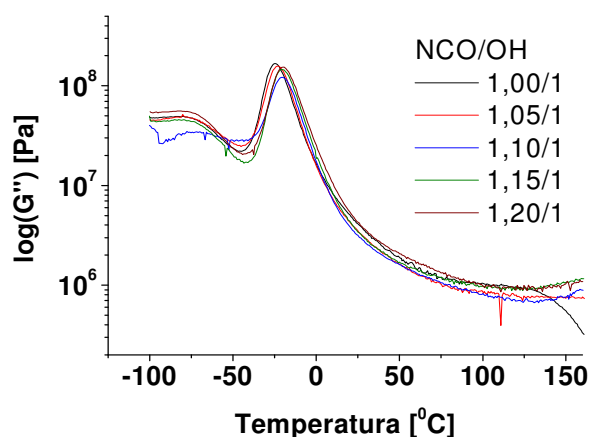
Rezultaty badań zależności dynamicznego modułu zachowawczego G' , modułu stratności G'' oraz tangensa kąta stratności w funkcji temperatury dla wybranych wygrzewanych próbek LEU-B, zsyntezowanych przy stosunku molowym grup NCO/OH zmieniającym się w zakresie 1,00/1-1,20/1, przedstawione zostały w postaci graficznej na rysunkach 40-42. Natomiast szczegółową charakterystykę przemian fazowych zachodzących podczas przejścia szklistego LEU-B w stan lepkosprężysty zamieszczono w tab. 14.

Tabela 14 Temperatury zeszklenia (T_g) i wartości tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$) oraz modułu zachowawczego (G') oraz modułu stratności (G'') dla LEU-B

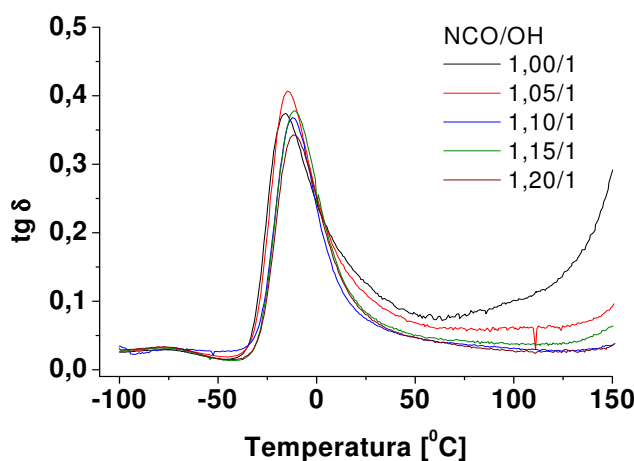
NCO/OH	T_g	$\text{tg}\delta$	G' [MPa]			G'' [MPa]
	[°C]	w T_g	w -50°C	w T_g	w 125°C	w T_g
1,00/1	-15,8	0,37	1475,6	224,4	6,7	84,0
1,05/1	-15,0	0,41	1365,2	211,0	12,2	85,7
1,10/1	-12,4	0,37	1072,6	195,5	24,9	71,9
1,15/1	-11,0	0,38	1317,4	188,4	24,0	71,2
1,20/1	-11,6	0,34	1465,5	256,4	35,6	87,9



Rys. 40 Zależności modułu zachowawczego (G') od temperatury dla LEU-B



Rys. 41 Zależności modułu stratności (G'') od temperatury dla LEU-B



Rys. 42 Zależności tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$) od temperatury LEU-B

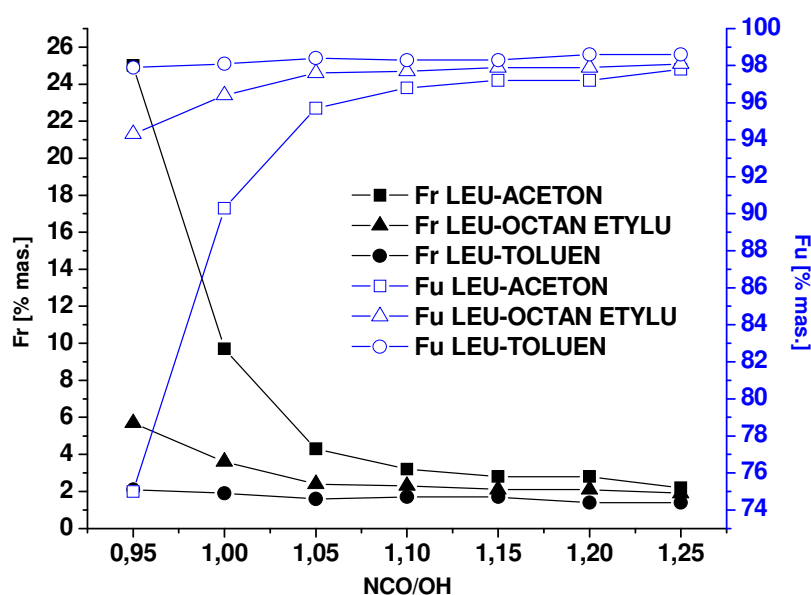
Wyniki badań DMTA próbek LEU-B dowodzą, że są one materiałami homogenicznymi (w skali makro), podobnie jak wcześniej omówione LEU-A. Wynika to z obecności na krzywych zależności $\log(G'')(T)$ oraz $\text{tg}\delta(T)$ (rys.41-42) jednego przejścia opisującego przemianę fazową LEU-B ze stanu szklistego do lepkosprężystego. Analiza przebiegu krzywych na rys. 42 wskazuje, że powiększenie stosunku molowego NCO/OH w syntezie LEU-B, przesunęła występujące na nich maksima tangensa kąta stratności, w stronę wyższych temperatur, a temperatura zeszklenia ulega podwyższeniu z $-15,8$ do $-11,6^{\circ}\text{C}$. Natomiast z przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 40 wynika, że wartości modułu zachowawczego (G'), mierzone w badanym zakresie temperatury, w dużej mierze zależą od wielkości stosunku molowego NCO/OH, zastosowanego podczas syntezy LEU-B. Rozpatrując uzyskane wyniki badań można zauważyć, że zarówno w stanie szklistym (-50°C), jak i obszarze przejścia ze stanu szklistego

w stan lepkosprężysty (w T_g), zwiększanie w syntezie LEU-B stosunku NCO/OH w zakresie 1,00/1-1,10/1 powoduje spadek wartości G' . Jednak zmiana stosunku NCO/OH w przedziale 1,10/1-1,20/1 wywołuje wzrost wartości modułu zachowawczego. Z kolei w stanie wysokoplastycznym, w plateau elastyczności (50-125⁰C), wzrost stosunku NCO/OH powoduje zwiększanie wartości modułu G' .

6.1.2.4. Rozpuszczalność i stopień spęcznienia LEU-B

Analogicznie jak w przypadku próbek typu LEU-A dla próbek LEU-B oznaczono zawartość frakcji rozpuszczalnych (Fr) i frakcji nierozpuszczalnych (Fn), których wartości przedstawiono na rys. 51 oraz stopnie spęcznienia LEU-B (Sp) i stopnie spęcznienia zawartych w nich frakcji nierozpuszczalnych (Su), zaprezentowane na rys. 52.

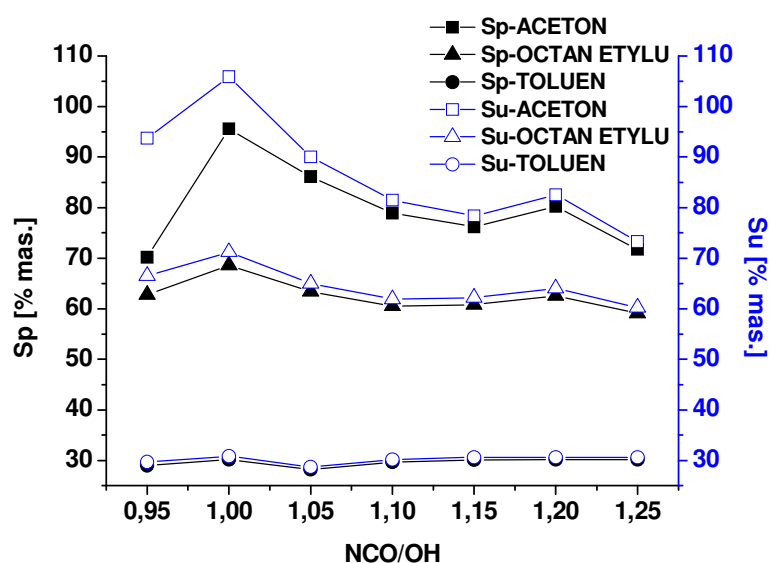
Wyniki badań przedstawione na rys.43 dowodzą, że podobnie jak w przypadku LEU-A, otrzymane LEU-B pozostają niejednorodne pod względem chemicznym, gdyż zawierają w składzie polimery o budowie łańcuchowej rozpuszczalne w zastosowanych rozpuszczalnikach oraz produkty, które nie ulegające w nich rozpuszczeniu.



Rys. 43 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na zawartość frakcji rozpuszczalnych (Fr) i frakcji nierozpuszczalnych (Fu) w otrzymanych LEU-B.

Przebieg krzywych przedstawionych na rys.43 wskazuje, że podwyższenie stosunku molowego NCO/OH w syntezie LEU-B (podobnie jak i w LEU-A), w przedziale 0,95–1,25, wywołuje powiększenie w nich udziału ilościowego frakcji nierozpuszczalnej (Fn) w

badanych rozpuszczalnikach i zmniejszenie ilości frakcji rozpuszczalnej. Oznacza to, że wielkość stosunku molowego NCO/OH, zastosowanego w syntezie badanych LEU-B, kształtuje ich strukturę fizyko–chemiczną i odporność na działanie zastosowanych rozpuszczalników. Omawiane rezultaty wskazują ponadto, że polarność rozpuszczalnika i wielkość jego stałej dielektrycznej decydują również o oznaczonych udziałach ilościowych owych frakcji w otrzymanych LEU. Stwierdzenie to dokumentują w sposób przekonujący, największe zawartości frakcji rozpuszczalnych w badanych LEU-B, oznaczone przy użyciu acetonu, który spośród użytych rozpuszczalników posiada największą stałą dielektryczną. Uzasadnieniem dla sformułowanego wniosku pozostają również mniejsze zawartości frakcji rozpuszczalnych w badanych LEU-B, oznaczone w octanie etylu i toluenie, posiadających wyraźnie niższe stałe dielektryczne, niż aceton. Obserwowane zjawiska wynikają zapewne z różnego powinowactwa fizyko–chemicznego użytych rozpuszczalników do badanych LEU-B i ich podatność do tworzenia wiązań wodorowych z udziałem grup NH, znajdujących się w ugrupowaniach uretanowych, występujących w ich budowie. Szczegółowa analiza przebiegu krzywych, znajdujących się na rys. 43 wskazuje również, że LEU-B otrzymane przy stosunku molowym NCO/OH zmienianym w zakresie od 1,05 do 1,25, posiadają bardzo duże ilości frakcji nierozpuszczalnej w badanych rozpuszczalnikach, wynoszące ok. 96-99% mas. Potwierdza to, że parametr ten wywiera istotny wpływ na proces syntezy badanych LEU i ich strukturę, w której obok polimerów o budowie liniowej, znajdują się również produkty usieciowane wiązaniami I i II – rzędu, pochodzącymi od wiązań allofanianowych, wiązań wodorowych i oddziaływań typu dipol – dipol oraz sił dyspersyjnych.

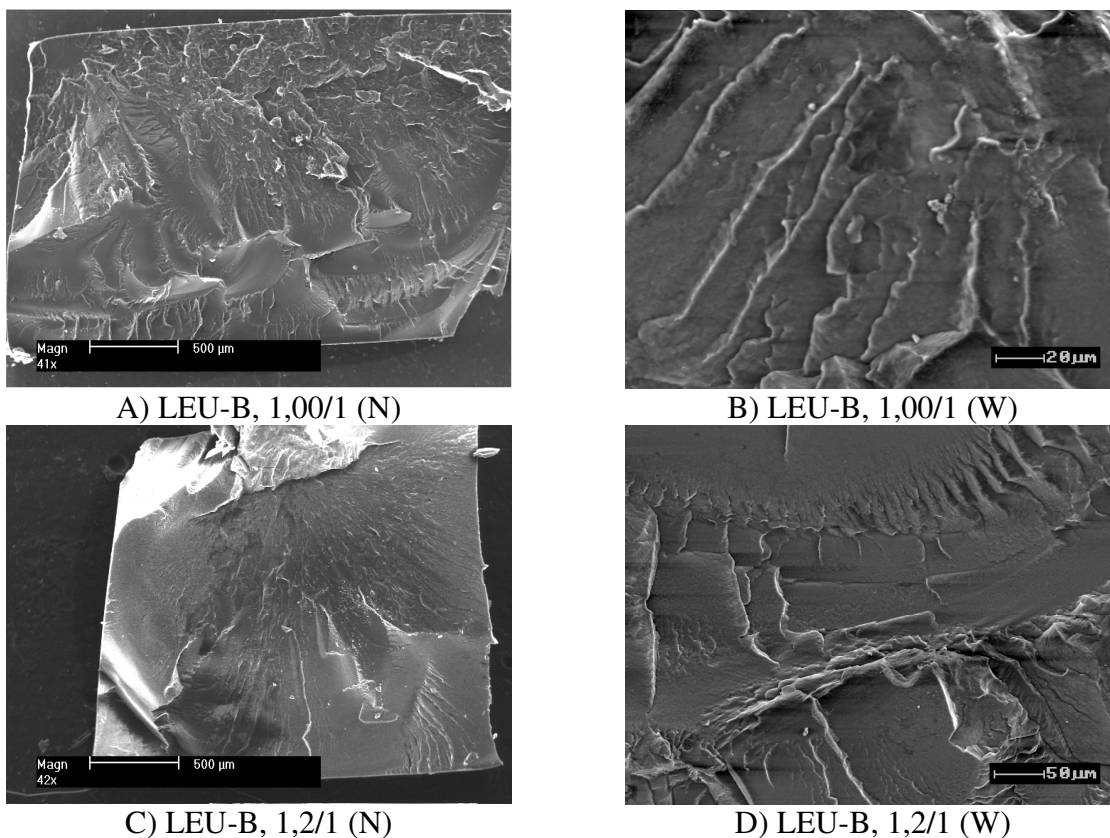


Rys. 44 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na stopień spęczenia LEU-B (Sp) oraz stopnie spęczenia zawartych w nich frakcji usieciowanych (Su).

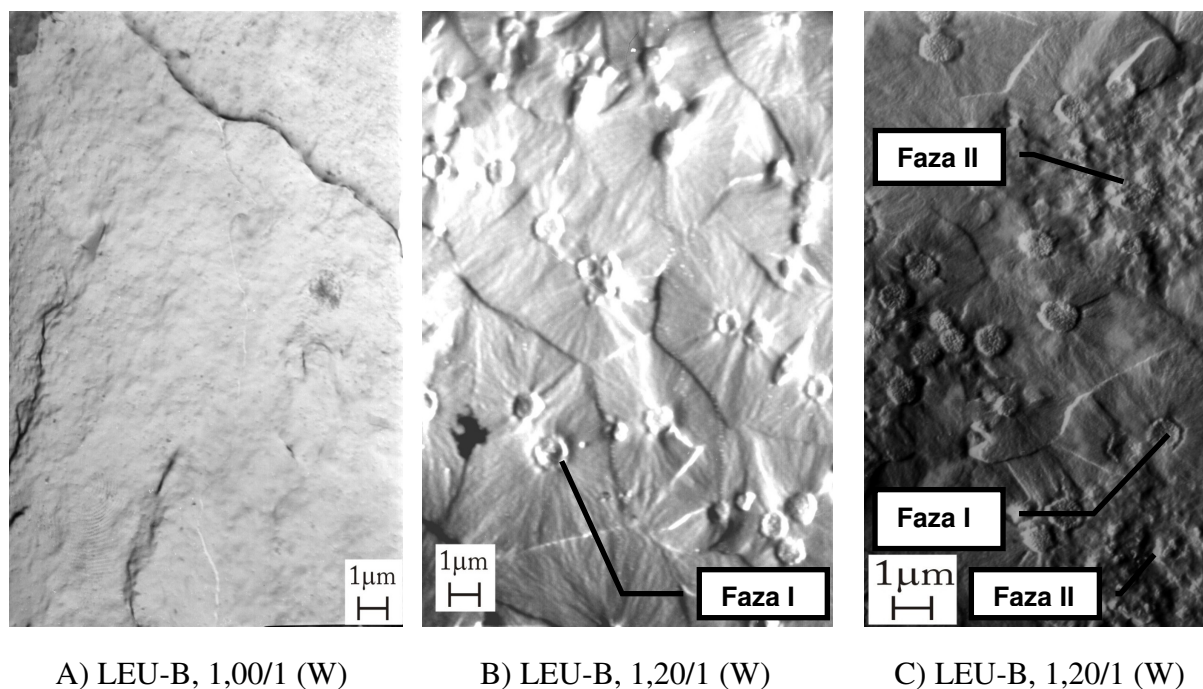
Przedstawiona dotychczas interpretacja wyników rozpuszczalności otrzymanych LEU w użytych rozpuszczalnikach, znajduje również uzasadnienie w uzyskanych rezultatach, podanych na rys. 44, dotyczących badań stopnia ich spęcznienia i zawartych w nich frakcji usieciowanych. Analiza przebiegu krzywych, znajdujących się na omawianym rysunku i ich położenia względem siebie wskazuje, że przy powiększeniu stosunku molowego NCO/OH w zakresie 0,95–1,0, dokonywanym w kolejnych eksperymentach syntezy LEU-B, następuje wyraźny wzrost wartości S_p i S_u . Prawidłowości te występują przy wszystkich trzech badanych rozpuszczalnikach, przy czym największe stopnie spęcznienia LEU-B i zawartych w nich frakcji oraz ich przyrosty, uzyskano w acetonie. Ponadto przy zwiększeniu w kolejnych eksperymentach syntezy LEU-B stosunku NCO/OH w zakresie 1,05–1,25, następuje wyraźny spadek stopnia ich spęcznienia w acetonie i octanie etylu, jak również zawartej w nich frakcji usieciowanych. Natomiast przy zastosowaniu toluenu, który spośród użytych rozpuszczalników posiada najmniejszą stałą dielektryczną, uzyskano wyraźnie mniejsze wartości S_p i S_u , które przy podwyższeniu stosunku molowego NCO/OH w zakresie 1,05–1,25, nie ulegają wyraźnym zmianom. Ponadto przeprowadzone analizy jasno dowodzą, że we wszystkich przebadanych próbkach wartości stopnia spęcznienia frakcji usieciowanych są nieznacznie większe od tych otrzymanych dla LEU. Wskazuje to na fakt, że badane LEU zawierające w swoim składzie frakcje rozpuszczalne, posiadają większe stopnie spęcznienia, niż zawarte w nich frakcje usieciowane, pozbawione poliuretanów o budowie liniowej.

6.1.2.5. Mikrostruktura LEU-B

Rezultaty przeprowadzonych analiz metodą SEM przedstawiono na rys.45, natomiast obrazy powierzchni przełomów badanych próbek zarejestrowane techniką TEM zaprezentowano na rys.46.



Rys. 45 Obrazy morfologii kruchych przełamów, niewygrzewanych (N) i wygrzewanych (W) próbek LEU-B, zsyntezowanych przy stosunkach grup NCO/OH równych 1,00/1 i 1,2/1, wykonane technika SEM.



Rys. 46 Obrazy morfologii kruchych przełamów wygrzewanych próbek LEU-B, zsyntezowanych przy stosunkach grup NCO/OH 1,00/1 (A) oraz 1,20/1 (B i C), uzyskane metodą TEM,

Badania mikrostruktury LEU-B, wykonane metodą SEM dowodzą, że w zależności od zawartości w strukturze elastomerów uretanowych niezwiązanych grup NCO, charakteryzują się one odmiennymi mechanizmami kruchego pęknięcia. W przypadku próbek LEU-B zsyntezowanych przy równomolowym stosunku grup NCO/OH, w morfologii powierzchni ich kruchych przełomów widoczny jest typ chropowatego makropęknięcia, z klasycznym centrum pęknięcia. rys. 45 A-D.

Różnice w strukturze LEU-B, zsyntetyzowanych przy różnych stosunkach molowych grup NCO/OH, wykazane zostały w badaniach metodą TEM. Na podstawie analizy zdjęć zamieszczonych na rys. 46 stwierdzono występowanie na powierzchni przełomów dwóch typów morfologii pęknięcia, co jest zgodne z analizą badań elektronmikroskopowych przeprowadzonych dla elastomerów typu LEU-A i opisanych w p.6.1.1.5. W przypadku LEU-B o stosunku molowym NCO/OH równym 1,00/1 na rys. 46 A widoczne jest pęknięcie niepromieniste, charakterystyczne dla poliuretanów nieusieciowanych. Natomiast w LEU-B otrzymanych przy stosunku NCO/OH wynoszącym 1,20/1, zaobserwowano promienisty wzór mikropęknięć, widoczny na rys. 46 B i C, w postaci wielokątów o promieniu od 1 do 3 μm , z wyraźnie zaznaczonymi granicami podziału pomiędzy poszczególnymi figurami mikropęknięć. Wskazuje to, podobnie jak w przypadku badań LEU-A, na usieciowaną strukturę tych elastomerów. Ponadto analiza TEM usieciowanych próbek LEU-B, której wyniki przedstawiono na rys 46 C i B, wykazała występowanie w mikrostrukturze ich kruchych przełomów fazy rozproszonej typu I w przewodzie (rys. 46B) i II rodzaju w niewielkim stopniu (46C). Widoczne na zdjęciach fazy rozproszone umiejscowione są centrycznie wewnątrz struktur promienistych, co świadczy, że stanowią one obszar, w którym rozpoczyna się propagacja pęknięć.

6.1.3. Lany elastomery uretanowe typu LEU-C

Przedmiotem niniejszej pracy były również badania dotyczące zastosowania jako osnowy kompozytowych materiałów poliuretanowo-gumowych lanych elastomerów uretanowych typu LEU-C, w postaci nienasyconych poli(estrouretanów), otrzymywanych z zsyntezowanych uprzednio nienasyconych oligo(alkilenoestro)dioli (NOAE). Nienasycone poli(estrouretany) to nowa grupa materiałów poliuretanowych, opracowana w Katedrze Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej i zastrzeżona w zgłoszeniu projektu

wynalazczego, zarejestrowanym w Urzędzie Patentowym RP znak P381426, z dnia 28.12.2006 [245-248].

W rozdziale tym przedstawiono opis procesu otrzymywania NOAE i LEU-C sieciowanych styrenem oraz wyniki badań ich właściwości mikro i makroskopowych. Na ich podstawie wytypowano odpowiedni skład ilościowy monomerów użytych w syntezie LEU-C, zapewniający uzyskanie materiałów elastomerowych, o najbardziej korzystnym zespole właściwości fizycznych i mechanicznych.

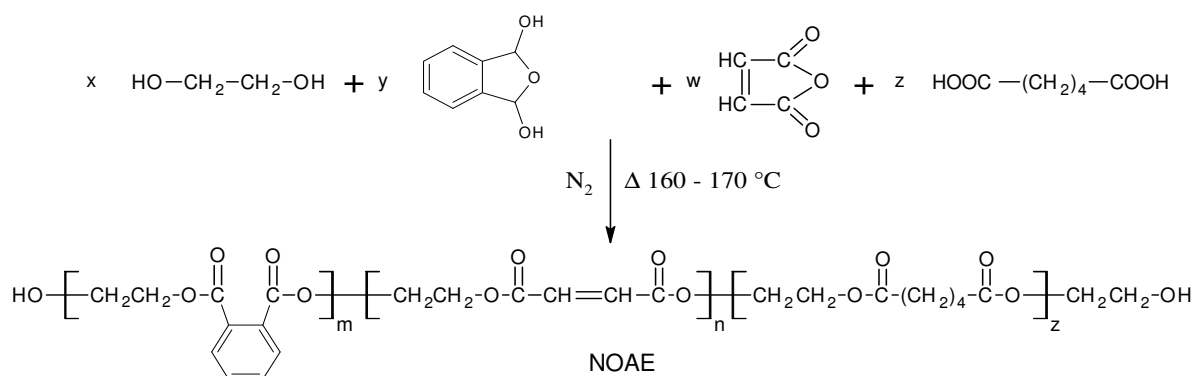
6.1.3.1. Proces otrzymywania LEU-C

Przyjęta koncepcja prowadzonych badań związanych z tematyką wykorzystania LEU-C, jako osnów materiałów kompozytowych wymagała przeprowadzenia syntezy nienasyconego oligo(alkilenoestro)diolu (NOAE), który następnie wykorzystano w reakcji z MDI, prowadzącej do uzyskania nienasyconych quasiprepolimerów (QPRE) i prepolimerów uretanowych (PRE), poddawanych kopolimeryzacji sieciującej styrenem. Proces otrzymywania LEU-C został szczegółowo opisany w punktach A i B.

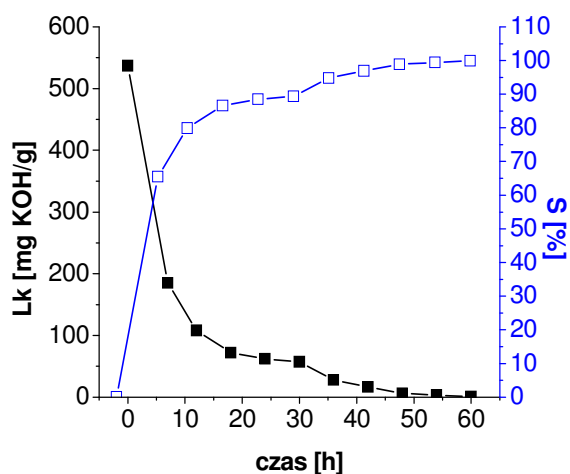
A. Opis procesu otrzymywania nienasyconego oligomerolu (NOAE), używanego do otrzymywania LEU-C.

Nienasycony oligo(alkilenoestro)diol (NOAE) zsyntezowano w procesie polikondensacji, 10,32 mola glikolu etylenowego (GE), 4,30 mola kwasu adypinowego (KA), 2,15 mola bezwodnika ftalowego (BF) oraz 2,15 mola bezwodnika maleinowego (BM). W celu uzyskania makrocząsteczek NOAE zakończonych grupami hydroksylowymi, w syntezie zastosowano 20% mol. nadmiar glikolu etylenowego, w stosunku do użytej mieszaniny kwasu i bezwodników. Proces otrzymywania NOAE prowadzono w atmosferze azotu w reaktorze szklanym o pojemności 3 dm³, ogrzewanym za pomocą czaszy grzewczej i zaopatrzonym w termometr, mieszadło mechaniczne, kolumnę Vigreux, deflegmator, chłodnicę oraz odbieralnik destylatu. Reakcje polikondensacji, prowadzono w temperaturze 170⁰C pod ciśnieniem atmosferycznym, w czasie potrzebnym do uzyskania liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej wynoszącej ok. 20-30 mg KOH/g. Następnie obniżano ciśnienie w układzie do ok. 6-10 mmHg i kontynuowano proces syntezy do momentu uzyskania założonej liczby kwasowej o wartości poniżej 1 mg KOH/g. Proces prowadzono w obecności 0,015%

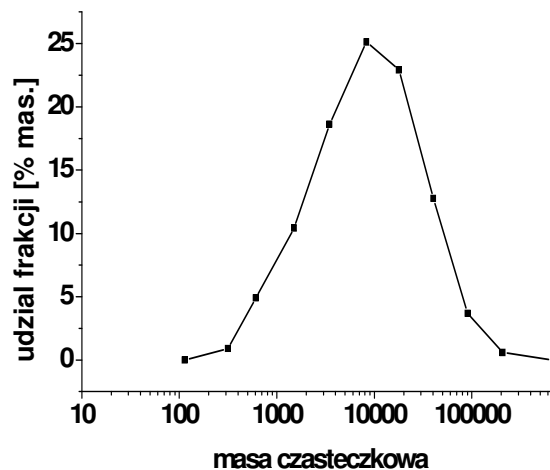
mas. hydrochinonu, stosowanego jako inhibitor rodnikowej reakcji polimeryzacji. Na rys. 47 przedstawiono schemat reakcji otrzymywania NOAE.



Rys. 47 Schemat reakcji syntezy NOAE



Rys. 48 Zmiana liczby kwasowej oraz stopnia przereagowania komonomerów, w funkcji czasu prowadzenia syntezy NOAE.



Rys. 49 Rozkład masy cząsteczkowej NOAE.

Przebieg reakcji polikondensacji w wyniku, której otrzymano NOAE badano w oparciu o zachodzącą zmianę liczby kwasowej, w czasie trwania syntezy. Otrzymane rezultaty badań przedstawione na rys. 48 wskazują, że podczas procesu otrzymywania NOAE, w pierwszych 15 godzinach prowadzenia reakcji następuje bardzo szybka przemiana monomerów kwasowych, użytych do jego syntezy. W tym etapie, stopień przereagowania substratów osiąga wartość ok. 80-90%. Jednak w miarę postępu reakcji, następuje wzrost ciężaru cząsteczkowego otrzymywanych makrocząsteczek poliestru, co z kolei wpływa na zwiększenie lepkości mieszaniny reakcyjnej. Dlatego w zakresie 15-30 godzin od momentu rozpoczęcia syntezy, widoczne jest znaczne jej spowolnienie, a stopień przereagowania

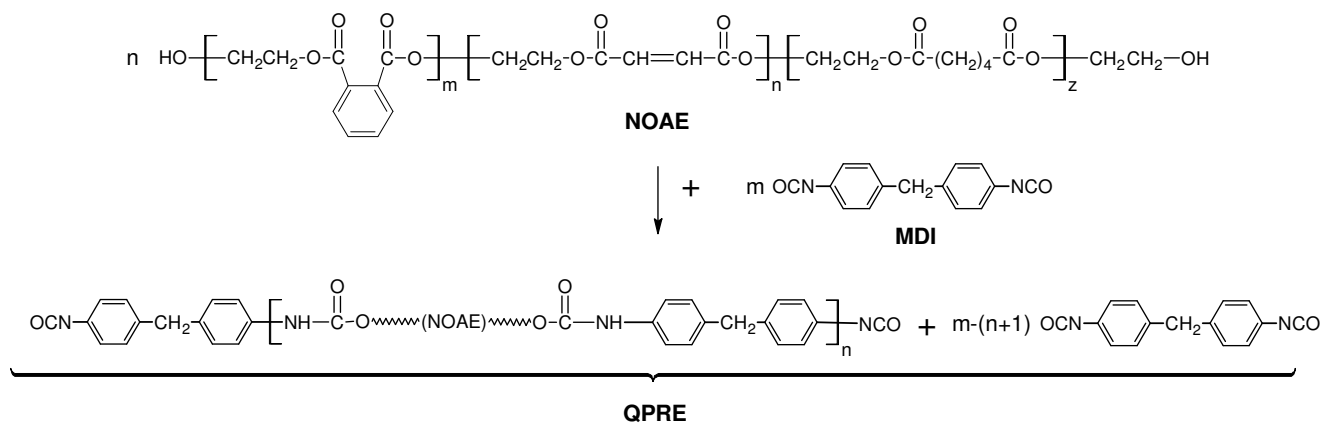
monomerów kwasowych jest praktycznie niezmienny w czasie. W celu uzyskania zamierzonej końcowej wartości liczby kwasowej na poziomie ok. 1 mg KOH/g, wymagane było prowadzenie reakcji polikondensacji pod obniżonym ciśnieniem. Jak wynika z uzyskanych rezultatów badań, wpłynęło to na przyspieszenie procesu syntezy NOAE, co związane jest z przesunięciem stanu równowagi reakcji w stronę produktów, w konsekwencji bardziej wydajnego usuwania z układu powstającej wody.

Wyniki badań chromatograficznych przedstawione na rys.49, które określają zmianę rozkładu masy cząsteczkowej zsyntezowanego NOAE dowodzą, że charakteryzuje się on wysoką polidispersyjnością. Jak wynika z rys. 49 NOAE posiada frakcje o masach cząsteczkowych, w zakresie od 100 do 700000 g/mol, a średnia masa cząsteczkowa związku wynosi 10000.

Badania właściwości fizykochemicznych otrzymanego NOAE wykazały, że charakteryzuje się on liczbą kwasową na poziomie 0,5 mg KOH/g, liczbą hydroksylową wynoszącą 87 mg KOH/g oraz lepkością na poziomie 42 Pa·s (w 30⁰C).

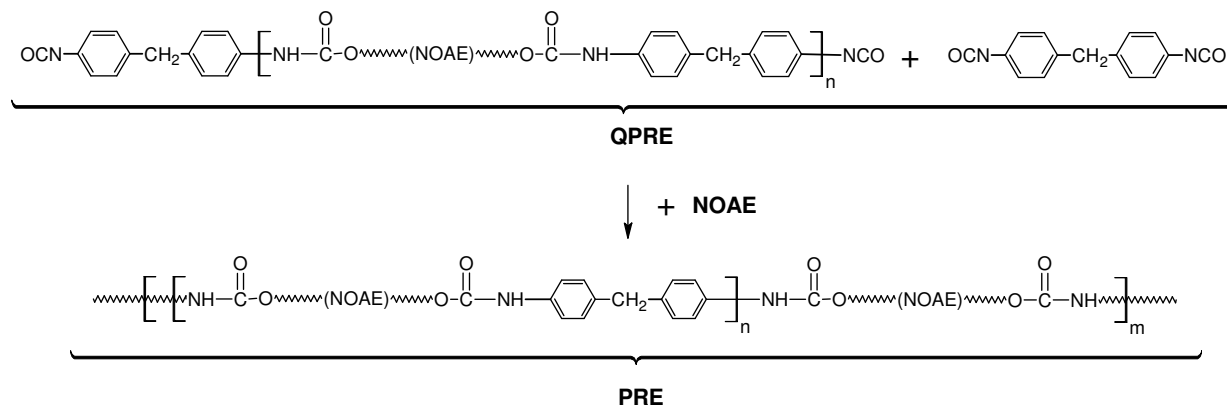
B. Opis procesu otrzymywania nienasyconych lanych elastomerów uretanowych LEU-C sieciowanych styrenem.

Nienasycone lane elastomery uretanowe LEU-C sieciowane styrenem zsyntezowano w trzyetapowym procesie, który polegał na przeprowadzeniu reakcji poliaddycji pomiędzy uprzednio zsyntezowanym nienasyconym oligo(alkilenoestro)diolem (NOAE) oraz 4,4'-diizocyjanianem difenylometanu (MDI). Pierwszy etap procesu otrzymywania LEU-C polegał na syntezie nienasyconego quasiprepolimeru uretanowego (QPRE), który otrzymano w wyniku reakcji NOAE z nadmiarem molowym MDI. Reakcję syntezy QPRE prowadzono w atmosferze azotu w typowym reaktorze szklanym o poj. 2dm³, wyposażonym w mieszadło, termometr, kapilarę doprowadzającą azot i nasadkę do połączenia z instalacją próżniową. Do reaktora wprowadzono 100g (0,078 mol) NOAE i stopniowo ogrzewano do temp. 80⁰C i przy zmniejszonym ciśnieniu (0,8 kPa) i odwadniano w czasie 4h. Zgodnie z założeniem synteza prowadzona była przy stosunku molowym MDI/NOAE równym 10/1. Dlatego do NOAE dodawano stopiony MDI w ilości 193,8 g (0,78 mol) i prowadzono syntezę quasiprepolimeru w temp. 80⁰C w czasie 1h, kontrolując zmiany zawartości wolnych grup NCO. Reakcje prowadzono do momentu ustalenia się stałego stężenia zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych w otrzymanym QPRE. Proces syntezy quasiprepolimerów będących mieszaniną oligomerów uretanowych oraz niezwiązanego MDI przedstawiono na rys.50.



Rys. 50 Schemat reakcji otrzymywania nienasyconego quasiprepolimeru uretanowego.

Uzyskane quasiprepolimery uretanowe, zawierające 19,1% mas. niezwiązanych grup NCO wykorzystano następnie do otrzymania nienasyconych prepolimerów uretanowych. Proces syntezy prowadzono w reaktorze szklanym pojemności 250 cm³, wyposażonym w mieszadło, termometr, kapilarę doprowadzającą azot i nasadkę ze środkiem odwadniającym (CaCl₂), do którego wprowadzano quasiprepolimer uretanowy, w ilości podanej w tabeli 15 i ogrzewano go do temperatury 40⁰C. Następnie do reaktora dodawano odpowiednią ilość wyjściowego NOAE, wynikającą z wielkości przyjętego końcowego stosunku molowego NCO/OH prepolimeru i prowadzono proces jego syntezy w czasie 30 min, w temperaturze 40⁰C. Reakcję otrzymywania PRE, używanych następnie w procesie syntezy LEU-C, sieciowanych styrenem, prowadzono przy różnym stosunku molowym NCO/OH, wynoszącym odpowiednio 1,0/1; 1,2/1; 1,5/1; 2,0/1; 2,5/1; 3,0/1 i 3,5/1. Przebieg procesu otrzymywania prepolimerów uretanowych z wolnymi grupami izocjanianowymi, z wcześniej otrzymywanych QPRE i NOAE przedstawiono na rys.51. Natomiast ilości substratów wykorzystanych w syntezie PRE, zostały zdokumentowane w tab. 15.



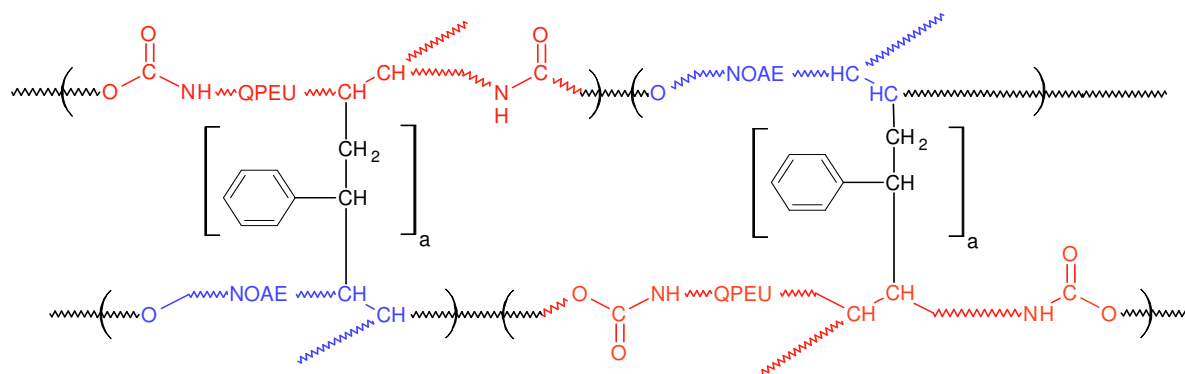
Rys. 51 Schemat reakcji syntezy nienasyconego prepolimeru uretanowego

Tabela 15 Udział masowy i procentowy komonomerów (QPRE i NOAE) wykorzystywanych w syntezie nienasyconych prepolimerów uretanowych typu PRE-C

NCO/OH	QPRE		NOAE	
	[g]	[%mas.]	[g]	[%mas.]
1,00	20,3	25,4	59,7	74,6
1,20	23,2	29,0	56,8	71,0
1,50	27,0	33,8	53,0	66,2
2,00	32,4	40,5	47,6	59,5
2,50	36,8	46,0	43,2	54,0
3,00	40,4	50,5	39,6	49,5
3,50	43,5	54,4	36,5	45,6

Ostatnim etapem syntezy LEU-C był proces sieciowania uzyskanych prepolimerów uretanowych za pomocą styrenu. W tym celu do kubków polipropylenowych o pojemności 250 cm³ naważono uzyskany w poprzednim procesie prepolimer uretanowy, w ilości podanej w tabeli 15. Następnie w temperaturze otoczenia przy ciągłym mieszaniu dodawano do niego 25% mas. styrenu, w przeliczeniu na całkowitą masę NOAE w układzie. Do otrzymanych roztworów przy ciągłym mieszaniu dodawano następnie inicjator, w postaci nadtlenku etylometryloketonu (MEKPO) oraz przyspieszacz 2-etylocykloheksanu kobaltu (EtHCo). Ilość inicjatora ustalona była na poziomie 0,3% mas., natomiast przyspieszacza 0,03% mas., w przeliczeniu na całkowitą masę NOAE. Po 30 min. mieszania uzyskiwano kompozycję składników, którą odgazowywano pod zmniejszonym ciśnieniem, wynoszącym ok. 0,8 kPa, a następnie wylewano do gniazd form stalowych, w których formowano próbki o wymiarach 120x100x25 mm, które przeznaczone do badań ich właściwości mechanicznych. Proces otrzymywania LEU-C sieciowanych styrenem, prowadzono w temp. otoczenia w czasie wynoszącym 24h. Dla uzyskania informacji dotyczącej wpływu temperatury na przebieg procesu sieciowania LEU-C, uzyskane próbki poddawano również wygrzewaniu w temperaturze 80⁰C w czasie kolejnych 24h.

Na rys. 16 przedstawiono przybliżoną strukturę usieciowanych styrenem LEU-C, natomiast w tab. 16 zestawiono ilości substratów wykorzystanych w reakcji sieciowania nienasyconych prepolimerów uretanowych.



Rys. 52 Schemat usieciowanej styrenem struktury LEU-C.

Tabela 16 Ilości substratów wykorzystywanych w syntezie LEU-C.

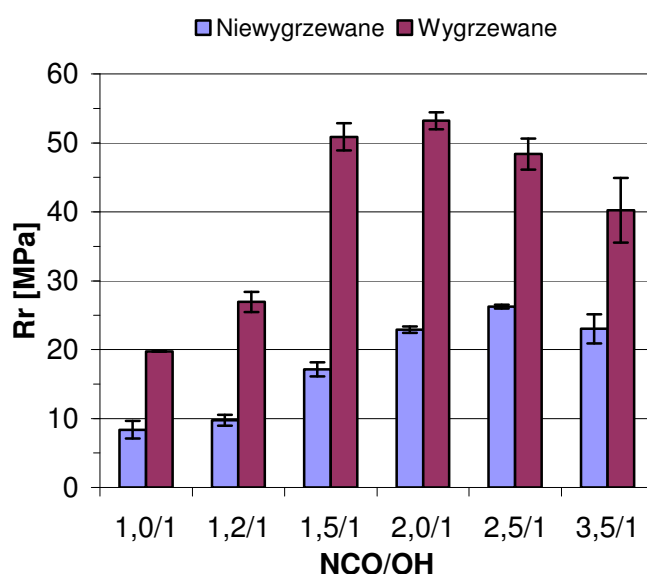
NCO/OH	PREPOLIMER				STYREN	
	MDI		NOAE		[g]	[%mas.]
	[g]	[%mas.]	[g]	[%mas.]		
1,00	13,4	16,7	59,7	74,6	22,2	25
1,20	15,3	19,1	56,8	71,0	21,6	
1,50	17,8	22,3	53,0	66,2	20,7	
2,00	21,4	26,7	47,6	59,5	19,5	
2,50	24,3	30,3	43,2	54,0	18,6	
3,50	28,7	35,9	36,5	45,6	17,1	

6.1.3.2. Statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne LEU-C

W tabeli 17 i na rysunkach 53-58 zdokumentowano wyniki badań statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych LEU-C, otrzymanych przy różnych stosunkach molowych NCO/OH. Przeprowadzone badania miały na celu wyznaczenie optymalnego składu LEU-C, pozwalającego na otrzymanie materiałów charakteryzujących się najbardziej korzystnym zespołem właściwości mechanicznych, przydatnych do zastosowania ich, jako osnowy kompozytów, zawierających w swoim składzie rozdrobnione odpady oponowe.

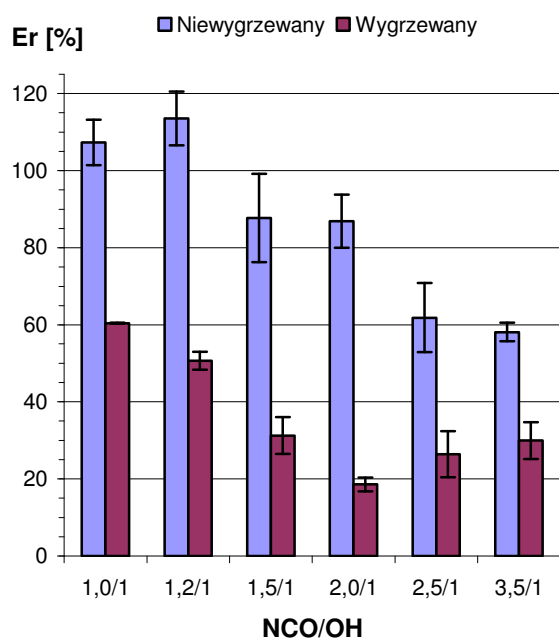
Tabela 17 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na statyczne właściwości mechaniczne niewygrzewanych (N) i wygrzewanych (W) lanych elastomerów uretanowych typu LEU-C

STOSUNEK NCO/OH	Wytrzymałość na rozciąganie		Wydłużenie przy zerwania		Wydłużenie trwałe		Twardość		Ścieralność	
	Rr [MPa]		Er [%]		Et [%]		Tw. [Sh A]		Sc. [cm ³]	
	N	W	N	W	N	W	N	W	N	W
1,0/1	8	20	107	61	9	4	85	98	0,259	-
1,2/1	10	27	114	51	10	5	88	99	0,200	0,180
1,5/1	17	51	88	31	9	9	96	99	0,180	0,160
2,0/1	23	53	87	19	3	14	97	99	0,135	0,107
2,5/1	26	48	62	26	4	15	98	99	0,111	0,110
3,5/1	23	40	58	30	6	11	99	99	0,118	0,140

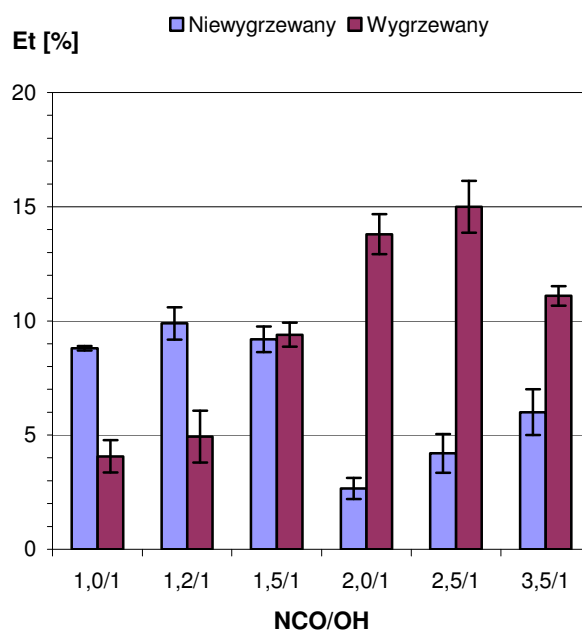
**Rys. 53** Wpływ stosunku molowego NCO/OH zmienianego w syntezie prepolimerów uretanowych i wygrzewania na wytrzymałość na rozciąganie LEU-C sieciowanych styrenem

Analiza wyników badań lanych elastomerów uretanowych typu LEU-C, przedstawionych w tab.17 i na rys. 53 wykazała, że wzrost zastosowanego w ich syntezie stosunku molowego grup NCO/OH, w przedziale od 1,0/1 do 2,5/1 wywołuje zwiększanie wytrzymałości na rozciąganie niewygrzewanych elastomerów z 8 MPa do 26 MPa. Jednak przy dalszym powiększaniu w badanych materiałach ilości niezwiązanych grup NCO, następuje obniżenie ich wytrzymałości na rozciąganie do wartości 23 MPa. W przypadku wygrzewanych elastomerów wartości ich naprężeń przy zerwaniu wzrastają z 20 MPa do 53 MPa, w zakresie stosunków molowych NCO/OH od 1,0/1 do 2,0/1, a po przekroczeniu stosunku 2,0/1 ulegają pogorszeniu. Na podstawie uzyskanych rezultatów można stwierdzić, że ważnym czynnikiem wpływającym na wielkość osiąganą przez LEU-C wytrzymałości na rozciąganie jest ich

struktura chemiczna, wynikająca z zastosowanego w ich syntezie stosunku molowego grup NCO/OH. Ogromny wpływ na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie badanych materiałów ma również wygrzewanie próbek w temperaturze 80°C. Świadczy o tym wzrost wskaźnika R_r wynoszący ok. 22-34 MPa, odnotowany dla wygrzewanych próbek LEU-C, zsyntezowanych w zakresie zmian NCO/OH, zawartych w przedziale 1,5/1-2,5/1. W ich przypadku wytrzymałość na rozciąganie osiągnęła poziom 48-53 MPa, przy czym najlepszymi właściwościami mechanicznymi charakteryzują się LEU-C, które otrzymano przy stosunku NCO/OH równym 2,0/1. Polepszenie właściwości mechanicznych LEU-C wraz z powiększaniem stosunku molowego grup NCO/OH oraz wygrzewaniem próbek związane jest ze wzrostem stopnia usieciowania elastomerów, za pośrednictwem wiązań allofaniaowych. Jednak zwiększanie stosunku molowego NCO/OH powyżej wartości 2,5/1 wpływa na pogorszenie ich wytrzymałości przy statycznym rozciąganiu. Wynika to prawdopodobnie z obecności w otrzymanych LEU-C dużych ilości diizocyjanianu, który występuje w formie niezwiązanej. W odniesieniu do wyników badań uzyskanych dla lanych elastomerów uretanowych typu LEU-A i LEU-B można również stwierdzić, że sieciowane styrenem elastomery LEU-C osiągają znacznie większą wytrzymałość na rozciąganie.



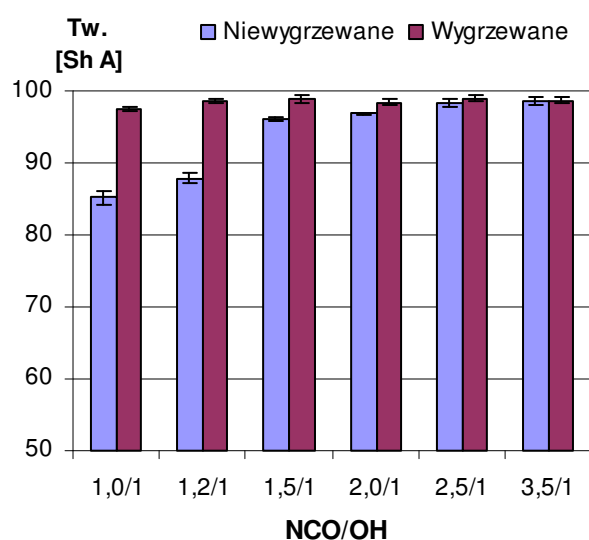
Rys. 54 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wydłużenie względne przy zerwaniu (Er) niewygrzewanych i wygrzewanych LEU-C.



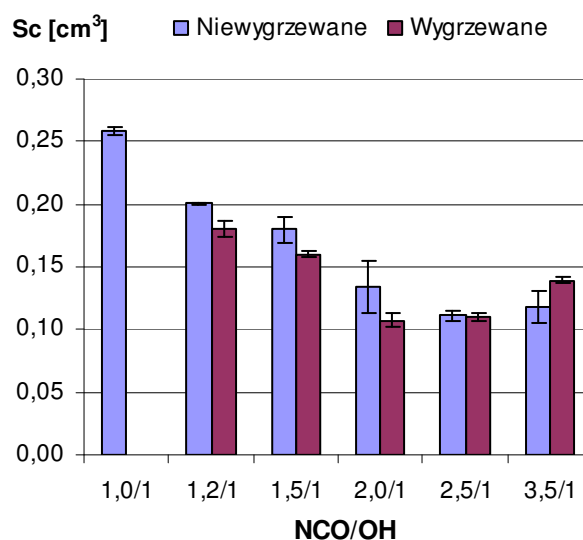
Rys. 55 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wydłużenie trwałe (Et) niewygrzewanych i wygrzewanych LEU-C.

Badania wydłużenia przy zerwaniu (rys.54) niewygrzewanych LEU-C dowiodły, że wraz ze wzrostem stosunku molowego grup NCO/OH w badanym przedziale następuje obniżenie wartości tego parametru z 107% do 58%. Bardzo niskie wartości wydłużenia przy zerwaniu odnotowane dla LEU-C wynikają z usieciowanej, za pomocą styrenu struktury tych związków. Jak wskazują wyniki badań, sezonowanie próbek LEU-C w temperaturze 80⁰C, również powoduje zmianę ich wydłużenia przy zerwaniu o ponad 50%, w stosunku do materiałów niewygrzewanych. Rezultaty badań określających wpływ stosunku molowego NCO/OH na wydłużenie wygrzewanych elastomerów LEU-C dowiodły, że wartości wydłużenia ulegają wyraźnemu zmniejszeniu wyłącznie w miarę wzrostu stosunku molowego NCO/OH w zakresie od 1,0/1 do 2,0/1. Odnotowana w ich przypadku zmiana E_r zawarta jest w przedziale od 19% do 61%. Natomiast powyżej tego zakresu, zwiększenie stosunku NCO/OH wywołuje nieznaczne zmiany wydłużenia LEU-C, które utrzymuje się na poziomie 20-30%.

Z kolei badania wydłużenia trwałego (E_t) LEU-C wskazują, że w grupie materiałów niewygrzewanych, wzrost stosunku NCO/OH w badanym zakresie nie powoduje wyraźnych zmian wartości E_t , które utrzymują się na poziomie ok.5-10% (rys.55). Natomiast zmiana stosunku molowego NCO/OH w zakresie 1,0/1-2,5/1, w przypadku próbek poddanych wygrzewaniu powoduje stopniowy wzrost wartości wskaźnika E_t , który osiąga maksymalną wartość 15%, przy stosunku molowym NCO/OH równym 2,5/1, po czym ulega obniżeniu wraz z powiększeniem zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych, powyżej omawianego zakresu.



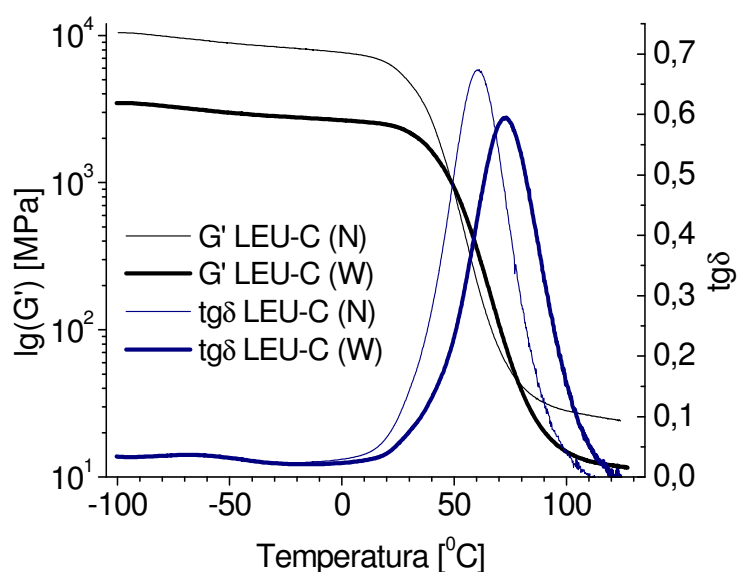
Rys. 56 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na twardość (Tw.) niewygrzewanych i wygrzewanych LEU-C



Rys. 57 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na odporność na ścieranie wygrzewanego LEU-C

W przypadku badania twardości (rys. 56) LEU-C niewygrzewanych widocznych jest jej znaczny wzrost od 85 do 98 Sh A, wraz ze wzrostem stosunku molowego wolnych grup izocyjanianowych w badanym zakresie. Natomiast w wygrzewanych w 80°C LEU-C wzrost ten jest praktycznie niezauważalny, a elastomery uretanowe charakteryzują się twardością na poziomie 98,5–99 Sh A.

Natomiast badania ścieralności wygrzewanych i niewygrzewanych LEU-C nie wykazały znacznych różnic w poziomie ich odporności na ścieranie. Można jedynie stwierdzić, że próbki wygrzewane charakteryzują się nieznacznie niższą ścieralnością, w stosunku do próbek wygrzewanych. Przeprowadzone badania wykazały jednak stopniową poprawę odporności na ścieranie elastomerów uretanowych sieciowanych styrenem wraz ze wzrostem zawartości w ich strukturze niezwiązanych grup izocyjanianowych. Zgodnie z danymi przedstawionymi w tab. 17 i na rys. 57 powiększanie w LEU-C stosunku molowego grup NCO/OH w zakresie 1,0/1-2,5/1 powoduje spadek ich ścieralności, która osiąga minimalną wartość 0,11 cm³ przy stosunku molowym NCO/OH równym 2,5:1. Jednak dalszy wzrost stosunku molowego grup NCO/OH w próbkach powoduje nieznaczny pogorszenie mierzonego parametru do wartości ok. 0,12-0,13 cm³.



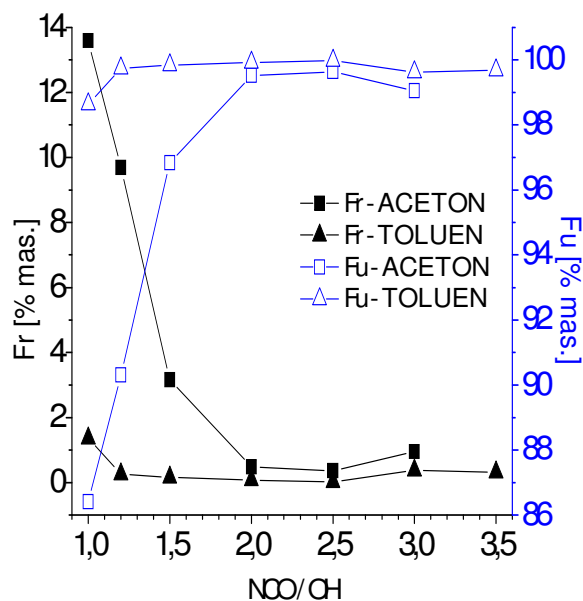
Rys. 58 Zależności G' i $\text{tg}\delta$ od temperatury dla wygrzewanego (W) i niewygrzewanego (N) LEU-C, o stosunku molowym NCO/OH równym 2,0/1.

Wyniki badań DMTA LEU-C zsyntezowanych przy stosunku molowym NCO/OH równym 2,0/1 wykazały, że wygrzewanie elastomerów przez 24h w 80°C, wywiera duży wpływ na ich temperaturę zeszklenia oraz wartości ich modułu stratności G' . Analizie DMTA poddano LEU-C, które w badaniach statycznych właściwości mechanicznych wykazały

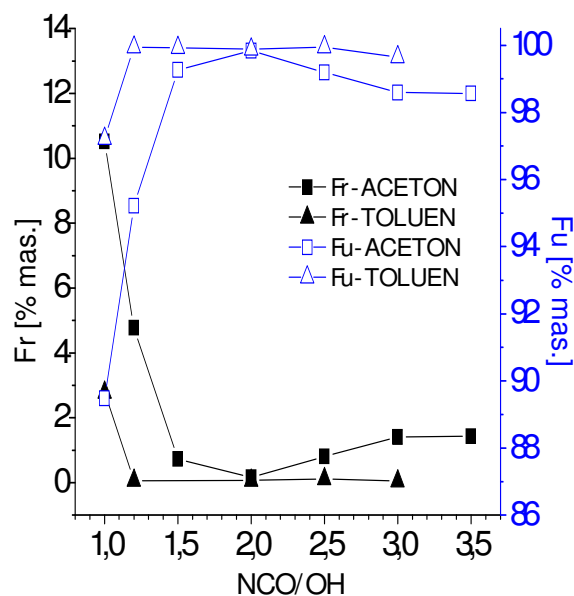
najwyższą wytrzymałość na rozciąganie, spośród wszystkich przebadanych elastomerów. LEU-C wykazują cechy materiałów homogenicznych (w skali makroskopowej), na co wskazuje obecność jednego maksimum, znajdującego się na krzywych zależności $\text{tg}\delta(T)$ (rys.64). Wygrzewanie LEU-C spowodowało przesunięcie tych maksimumów w stronę wyższych temperatur. Natomiast temperatura zeszklenia LEU-C, pod wpływem wygrzewania próbek wzrosła z 61°C do prawie 74°C . Wskazuje to na znaczne zmiany w strukturze LEU-C, wywołane powstawaniem podczas ich wygrzewania wiązań allofanianowych, które prowadzą do uformowania struktury usieciowanej. Zmiana struktury LEU-C pod wpływem wygrzewania ma swoje odzwierciedlenie również w wynikach badań ich modułu stratności G' . Zarówno w zakresie stanu szklanego oraz lepkosprężystego niewygrzewane LEU-C, posiadają znacznie wyższe wartości modułu zachowawczego, w stosunku do LEU-C wygrzewanego. Wskazuje to, że niewygrzewane elastomery charakteryzują się lepszą zdolnością do rozpraszania energii mechanicznej i tłumienia drgań, w stosunku do znacznie bardziej sztywnych LEU-C, poddanych wygrzewaniu. Dane te pozwalają w przyszłości na sterowanie właściwościami osnowy kompozytów w szerokim zakresie, znacznie większym niż w przypadku próbek LEU-A i LEU-B.

6.1.3.3. Rozpuszczalność oraz stopnie spęcznienia LEU-C

Na rys. 59-62 przedstawiono wyniki badań dotyczące oznaczeń w LEU-C frakcji rozpuszczalnych (Fr) i nierozpuszczalnych (Fu) oraz stopnie spęcznienia ich frakcji rozpuszczalnych (Sp) i usieciowanych (Su). Przedmiotem prowadzonych badań były niewygrzewane i wygrzewane przez 24h w temp. 80°C próbki LEU-C, zsyntezowane przy stosunku molowym NCO/OH w zakresie od 1,0/1 do 3,5/1, które poddano działaniu acetonu i toluenu.



Rys. 59 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na zawartość frakcji rozpuszczalnych (Fr) i nierozpuszczalnych (Fu) w niewygrzewanych LEU-C



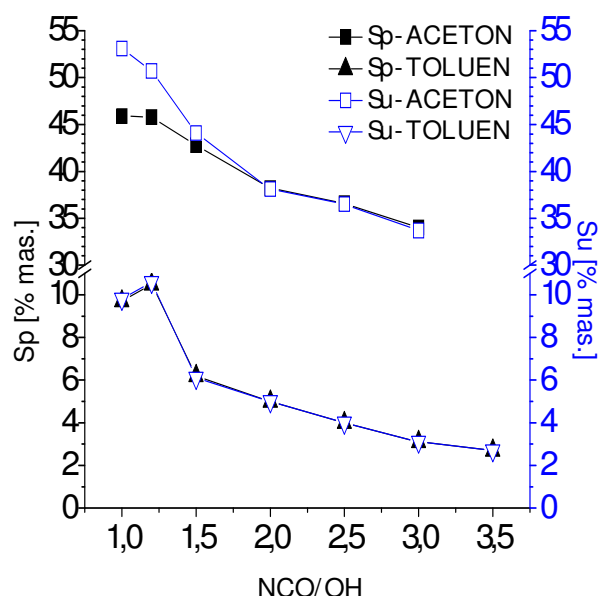
Rys. 60 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na zawartość frakcji rozpuszczalnych (Fr) i nierozpuszczalnych (Fu) w wygrzewanych LEU-C

Porównanie wyników badań LEU-C przedstawionych na rys.59-60 pozwala zauważyć, że podwyższenie stosunku molowego NCO/OH, w zakresie od 1,0/1 do 2,0/1, powoduje zwiększenie w nich udziału ilościowego frakcji usieciowanej (Fu). Największą zawartość frakcji usieciowanych, w przypadku próbek niewygrzewanych, odnotowano dla LEU-C o stosunku równym 2,5/1. Natomiast dla próbek wygrzewanych największym udziałem zawartości Fu, w badanych rozpuszczalnikach charakteryzują się LEU-C, zsyntezowane przy stosunku molowym NCO/OH równym 2,0/1. Ponadto z uzyskanych rezultatów badań wynika, że zwiększanie zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych powyżej omawianych stosunków NCO/OH, skutkuje nieznacznym obniżeniem zawartości frakcji nierozpuszczalnych w strukturze LEU-C. Wskazuje to na fakt, że elastomery zsyntezowane przy stosunku molowym grup izocyjanianowych i hydroksylowych równym 2,0/1 oraz 2,5/1 wykazują bardzo wysoki stopień usieciowania, co znajduje swoje odzwierciedlenie w ich bardzo dobrych właściwościach mechanicznych, omówionych w p. 0.

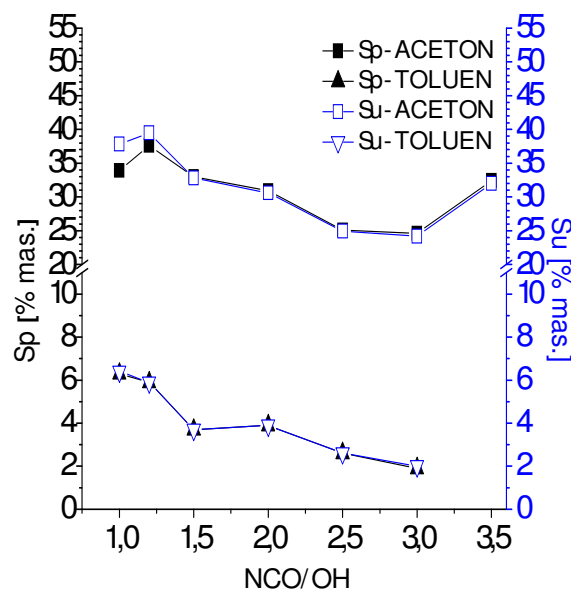
Z przebiegów krzywych przedstawionych na rys. 59 jasno wynika, że zawartość frakcji rozpuszczalnych LEU-C wyraźnie zależy od rodzaju użytego rozpuszczalnika. W polarnym acetonie, zawartość frakcji Fr jest nawet kilkakrotnie większa niż w toluenie, będącym cieczą nie polarną. Szczególnie widoczne jest to w przypadku próbek LEU-C zsyntezowanych przy

stosunku molowym NCO/OH w zakresie 1,0/1-1,5-1. Natomiast w miarę zwiększania ilości niezwiązanych grup NCO następuje zmniejszenie różnic w rozpuszczalności LEU-C zsyntezowanych przy stosunkach NCO/OH wyższych od 2,0/1. Wyrzwanie LEU-C powoduje wyraźne zmniejszenie ich rozpuszczalności, zarówno w acetonie jak i w toluenie. Wyjątek stanowią jedynie wygrzewane próbki LEU-C zsyntezowane przy stosunku molowym grup NCO/OH równym 1,0, które w toluenie posiadają większą zawartość frakcji rozpuszczalnych, w porównaniu do próbek niewygrzewanych.

Przeprowadzone badania wskazują na wyraźną zależność odporności chemicznej LEU-C od ich struktury chemicznej. Ponadto potwierdza to fakt, że zwiększanie stosunku molowego NCO/OH w czasie syntezy LEU-C oraz wygrzewanie powodują wytworzenie produktów charakteryzujących się wyższym stopniem usieciowania.



Rys. 61 Stopień spęcznienia niewygrzewanych próbek LEU-C (Sp) oraz stopnie spęcznienia zawartych w nich frakcji usieciowanych (Su)



Rys. 62 Stopień spęcznienia wygrzewanych próbek LEU-C (Sp) oraz stopnie spęcznienia zawartych w nich frakcji usieciowanych (Su)

Przedstawiona powyżej interpretacja wyników rozpuszczalności nienasyconych lanych elastomerów uretanowych znajduje również odzwierciedlenie w rezultatach dotyczących badania stopnia spęcznienia (Sp) LEU-C oraz stopnia spęcznienia zawartych w nich frakcji usieciowanych (Su). Analiza przebiegów krzywych przedstawionych na rys. 61-62, obrazujących zależność pęcznienia LEU-C od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika i

struktury chemicznej badanych poliuretanów wskazuje, że powiększenie w syntezie LEU-C stosunku molowego NCO/OH powoduje spadek stopnia ich spęczniecia, jak również zawartej w nich frakcji usieciowanych. Prawdliwość ta występuje w przypadku użycia acetonu i toluenu, zarówno dla próbek wygrzewanych jak i niewygrzewanych. W odniesieniu do rodzaju użytego rozpuszczalnika wyraźne różnice w wartościach stopnia spęczniecia LEU-C oraz zawartych w nich frakcji usieciowanych widoczne są wyłącznie dla próbek poddanych działaniu acetonu i zsyntezowanych przy stosunku molowym NCO/OH w zakresie od 1,0/1 do 1,5/1. Powyżej tych stosunków wartości parametrów S_p oraz S_u są prawie identyczne. Wskazuje to na silne usieciowanie LEU-C zsyntezowanych przy wysokich stosunkach molowych grup NCO/OH, co w konsekwencji wiąże się z niewielką zawartością w strukturze LEU-C związków rozpuszczalnych w badanych rozpuszczalnikach. Rozpatrując wpływ wygrzewania na stopień spęczniecia sieciowanych styrenem poliuretanów można zauważyć, że kondycjonowanie próbek LEU-C w podwyższonej temperaturze również wpływa na zwiększenie stopnia ich usieciowania, o czym świadczą mniejsze wartości S_p i S_u odnotowane podczas badań.

6.2. Struktura i właściwości recyklatów gumowych

Kompozyty poliuretanowo-gumowe, będące przedmiotem badań otrzymywano przy użyciu dwóch typów recyklatów gumowych, które oznaczono umownymi symbolami RG-1 i RG-2. Recyklat RG-1, o rozmiarach cząstek poniżej 1,25 mm otrzymany był w wyniku rozdrabniania odpadów oponowych, oziębionych przy użyciu ciekłego azotu metodą kriogeniczną. Materiał ten uzyskano z firmy Progress Eco S.A. (Kielce). Drugi typ recylatu RG-2 o rozmiarach ziaren poniżej 1,00 mm otrzymano z firmy CETUS Sp. z o.o. (Tomaszów Bolesławiecki), która do rozdrabniania poużytkowych opon samochodowych wykorzystuje metodę ich mielenia, w temperaturze otoczenia. Wymienione recyklaty poddano badaniom mającym na celu oznaczenie w nich zawartości wody i zanieczyszczeń (tab.18). Wykonano również ich analizę sitową i oznaczano udział ilościowy frakcji, zawierających cząstki o zdefiniowanych rozmiarach (tab.19 i rys.63). W celu określenia różnic w morfologii powierzchni obu typów recylatu, przeprowadzono ich badania przy użyciu SEM (rys.64-65). Strukturę chemiczną recyklatów gumowych oznaczono w oparciu o badania odbiciowej spektroskopii w podczerwieni FTIR-ATR, których wyniki przedstawiono na rys.66.

Wyniki badań zestawione w tab.18 wskazują, że recyklat RG-1 uzyskany metodą kriogeniczną, posiada 10-krotnie mniejsze ilości zanieczyszczeń, pochodzących od kordu

tekstylnego i drutowki niż jego bliski analog, oznaczony symbolem RG-2, otrzymany w wyniku mechanicznego rozdrabniania użytkowych opon samochodowych, prowadzonego w temperaturze otoczenia. Natomiast badania zawartości wilgoci w recyklatkach gumowych wykazały jednakowy ich poziom zarówno w RG-1 jak i RG-2 .

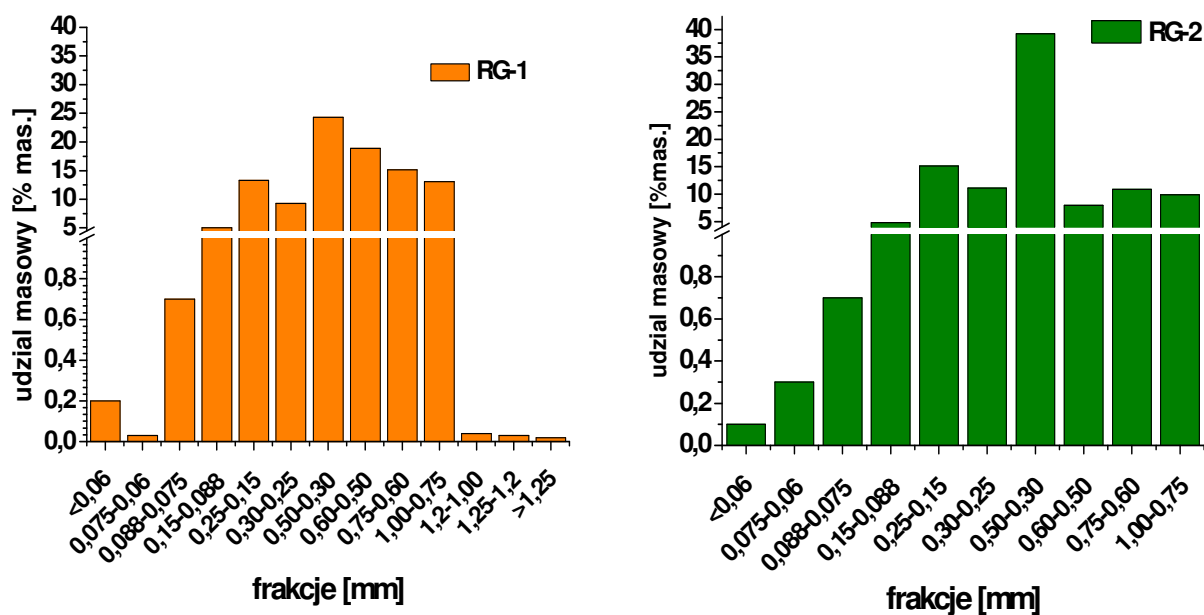
Tabela 18 Zawartość zanieczyszczeń i wilgoci w recyklatkach gumowych

Recyklat	zawartość wilgoci	zawartość zanieczyszczeń stałych
	[% mas.]	[% mas.]
RG-1	1,04	ok.0,1%
RG-2	0,99	<1%

Badania analizy sitowej obu typów recyklatów gumowych, których wyniki przedstawiono w tab.19 i na rys. 63 wykazały, że recyklat RG-1 składa się głównie z cząstek o rozmiarach zawartych w granicach od 0,088 mm do 1,00 mm, a ich udział w całkowitej masie badanych próbek przekracza 98%, przy czym najwięcej, bo ponad 24% mas. stanowią cząstki o rozmiarach 0,3-0,5 mm. Natomiast w składzie recyklatu RG-2 dominują cząstki o rozmiarach ziaren zawartych w przedziale 0,088-1,00 mm i ich udział ilościowy wynosi ponad 99% mas. Należy dodać, że udział ilościowy cząstek o rozmiarach 0,3-0,5 mm wynosi ponad 39% całkowitej masy. Wykonana analiza sitowa wskazuje, że recyklat RG-2 i recyklat RG-1 charakteryzuje się prawie porównywalnym rozkładem granulometrycznym. Występują jedynie różnice w ilości frakcji o rozmiarach 0,3-0,5 mm, 0,5-0,6 mm, 0,6-0,75 oraz 0,75-1,00mm. Recyklat RG-2 posiada większą ilość frakcji 0,3-0,5 mm, niż RG-1. Natomiast recyklat RG-1 posiada z kolei większą zawartość frakcji 0,5-0,6 mm, 0,6-0,75 oraz 0,75-1,00mm, niż występuje ona w odpowiedniku o symbolu RG-2.

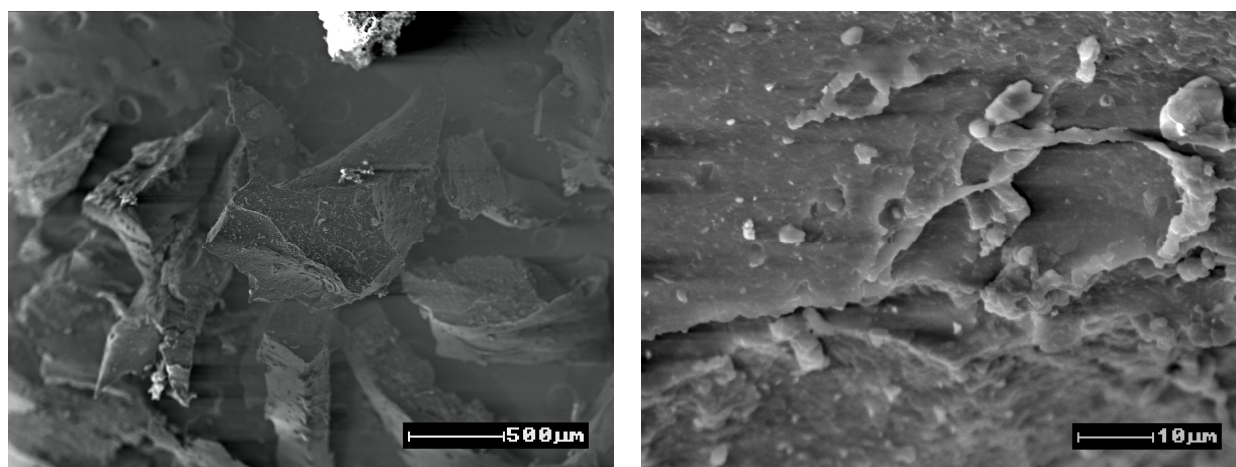
Tabela 19 Wyniki analizy sitowej

frakcja [mm]		<0,06	0,075-0,06	0,088-0,075	0,15-0,088	0,25-0,15	0,30-0,25	0,50-0,30	0,60-0,50	0,75-0,60	1,00-0,75	1,2-1,00	1,25-1,2	>1,25
RG-1	%	0,2	0,03	0,7	5	13,3	9,3	24,3	18,9	15,1	13,1	0,04	0,03	0,02
RG-2	mas.	0,1	0,3	0,7	4,8	15,1	11,1	39,2	8,0	10,9	9,9	-	-	-

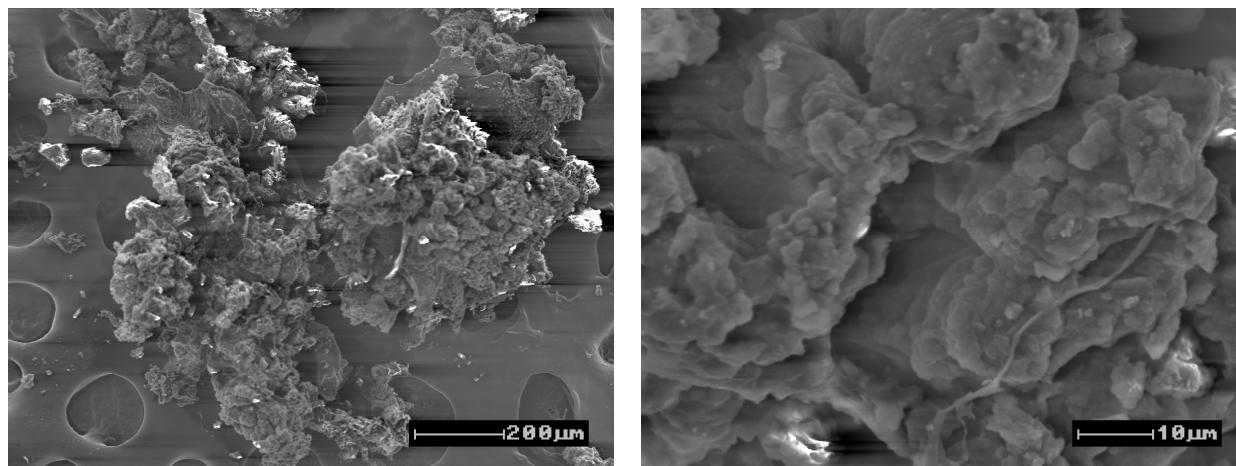


Rys. 63 Zawartość poszczególnych frakcji w recyklicie gumowym RG-1 i RG-2

Wyniki badań morfologii powierzchni recyklatów gumowych wykonane za pomocą SEM przedstawiono na rys. 64 i 65.



Rys. 64 Obrazy morfologii powierzchni ziaren recyklatu typu RG-1 otrzymywanego podczas rozdrabniania opon metodą kriogeniczną, uzyskane metodą SEM.

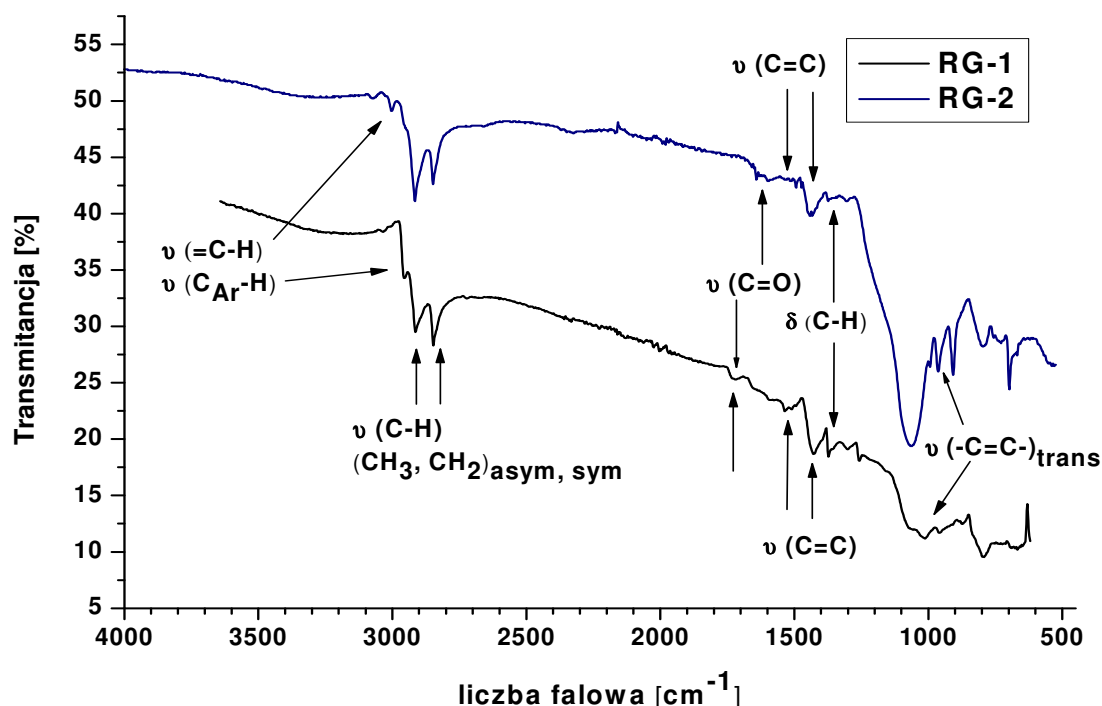


Rys. 65 Obraz powierzchni ziaren recyklatu typu RG-2 otrzymanego w wyniku rozdrabniania opon mechanicznie w temperaturze otoczenia, uzyskane metodą SEM.

Analiza obrazów uzyskanych w SEM wskazuje na zupełnie odmienną morfologię powierzchni recyklatu otrzymywanego w warunkach kriogenicznych i w temperaturze otoczenia. Ze zdjęć umieszczonych na rys.64 wynika, że recyklat RG-1, otrzymany kriogenicznie posiada cząstki o regularnym kształcie, gładkiej powierzchni oraz ostrych krawędziach. Wynika to z metody jego otrzymywania, która polega na kruszeniu użytkowych opon w temperaturze niższej, niż temperatura zeszklenia znajdujących się w gumie kauczuków. Natomiast otrzymywany w temperaturze otoczenia recyklat RG-2, którego ziarna przedstawiono na rys. 65 zawiera cząstki o nieregularnym kształcie oraz postrzępionej powierzchni. Z badań morfologii powierzchni obu materiałów gumowych wynika, że recyklat R-2 ma znacznie większą powierzchnię właściwą, w stosunku do recyklatu R-1 o bardzo zbliżonej nominalnej wielkości ziaren.

Na rysunku 66 zaprezentowano rezultaty badań określających strukturę recyklatów gumowych użytych do otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych, uzyskane metodą spektroskopii odbiciowej w podczerwieni FTIR-ATR. Przedstawione wyniki badań wskazują, że w widmach, zarówno w przypadku recyklatów RG-1, jaki i RG-2, występują dwa intensywne pasma o liczbach falowych 2860 i 2950 cm^{-1} , które można interpretować, jako pochodzące od drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych grup $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2-$ oraz pasmo przy 1380 cm^{-1} , odpowiadające drganiom deformacyjnym wiązań C-H. Oznacza to, że w badanych recyklatach występuje kauczuk, posiadający w budowie łańcuchy alifatyczne. Ponadto w analizowanych widmach występują mało intensywne pasma przy 3000 cm^{-1} i w zakresie $1680-1620\text{ cm}^{-1}$, które pochodzą zapewne od drgań rozciągających wiązania C=C. Obecność pasm pochodzących od drgań deformacyjnych $=\text{C-H}$ w $950-1050\text{ cm}^{-1}$ może świadczyć o ułożeniu podstawników przy nienasyconych wiązaniach w pozycji trans. W

uzyskanych widmach występują również pasma przy 3000cm^{-1} , 1600cm^{-1} oraz 1500cm^{-1} , charakterystyczne dla pierścienia benzenowego, które wywoływane są zapewne przez drgania rozciągające wiązań $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ i $\text{C}=\text{C}$. Ponadto analiza zarejestrowanych widm FTIR-ATR badanych recyklatów wskazuje na podobieństwo ich struktury, wynikające z obecności kauczuków, posiadających w budowie łańcuchy alifatyczne i pierścienie aromatyczne. Może to wskazywać, że badane recyklaty zostały uzyskane z odpadów gumowych, które uprzednio zostały otrzymane przy użyciu kauczuku naturalnego i/lub kauczuku butadienowo-styrenowego.



Rys. 66 Widma FTIR-ATR recyklatu gumowego typu RG-1 oraz RG-2

6.3. Kompozyty poliuretanowo–gumowe

W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną wyniki badań, które dotyczą otrzymywania oraz właściwości czterech grup kompozytów poliuretanowo–gumowych (KPG), oznaczonych odpowiednimi symbolami KPG-A; KPG-B; KPG-C i KPG-D. Omawiane materiały otrzymywano z trzech różnych typów łańcuch elastomerów uretanowych i dwóch odmiennych recyklatów gumowych, uzyskiwanych w wyniku rozdrabniania użytkowych opon samochodowych, w temperaturze otoczenia i kriogenicznie. Opracowane KPG otrzymywano, w oparciu o technikę reaktywnego formowania (RIM), umożliwiającą

wytworzenie materiałów kompozytowych in situ, z mieszaniny recyklatów gumowych oraz ciekłych lanych elastomerów uretanowych, które syntezowano i utwardzano w procesie formowaniem gotowych materiałów kompozytowych. Zastosowanie różnych odmian elastomerów uretanowych, w procesie otrzymywania KPG, pozwoliło na opracowanie jakościowo nowej grupy materiałów kompozytowych, których właściwości mikro i makroskopowe można dowolnie zmieniać i projektować, dla przewidywalnych zastosowań praktycznych, poprzez modyfikowanie struktury chemicznej poliuretanowej osnowy i sposobu jej sieciowania oraz zmianę ilość i rodzaj recyklatu gumowego. Wynikiem przeprowadzonych prac badawczych było opracowanie oraz przebadanie właściwości czterech niżej wymienionych grup kompozytów poliuretanowo-gumowych:

- C. Kompozyty poliuretanowo–gumowe o symbolach KPG-A otrzymane z lanych elastomerów uretanowych o symbolu LEU-A, zsyntetyzowanych z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), α,ω -dihydroksy[oligo(adypinianu butylenowo-etylenowego)] (OABE), 1,4-butanodiolu (1,4-BD) oraz recyklatu gumowego o symbolu RG-1, uzyskanego metodą kriogeniczną, który stosowano w różnych ilościach zmienianych w zakresie 10-90% mas.
- D. Kompozyty poliuretanowo–gumowe o symbolu KPG-B, otrzymywane z lanych elastomerów uretanowych o symbolu LEU-B, zsyntetyzowanych z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI, α,ω -dihydroksy[oligo(adypinianu -etylenowego)] (OAE), 1,4-butanodiolu (1,4-BD) oraz recyklatu gumowego o symbolu RG-1, uzyskanego metodą kriogeniczną, który używano w różnych ilościach zmienianych w zakresie 10-90% mas.
- E. Kompozyty poliuretanowo – gumowe o symbolu KPG-C, otrzymane z lanych elastomerów uretanowych o symbolu LEU-A, zsyntezowanych z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), α,ω -dihydroksy[oligo(adypinianu butylenowo-etylenowego)] (OAEB) i 1,4-butanodiolu (1,4-BD) oraz recyklatu gumowego o symbolu RG-2, uzyskanego w wyniku mechanicznego rozdrabniania użytkowych opon samochodowych, w temperaturze otoczenia, który używano w różnych ilościach zmienianych w zakresie 10-60% mas.
- F. Kompozyty poliuretanowo – gumowe o symbolu KPG-D, otrzymywane z opracowanego wcześniej nienasyconego oligoestrodiołu (NOAE), 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) i styrenu jako środka sieciującego oraz recyklatu gumowego o symbolu RG-2 używanego w różnych ilościach, zmienianych w zakresie 10-60% mas.

6.3.1. Kompozyty poliuretanowo-gumowe typu KPG-A

6.3.1.1. Proces otrzymywania KPG-A

Kompozyty poliuretanowo-gumowe typu KPG-A, w których jako osnowę wykorzystano lane elastomery uretanowe typu LEU-A, otrzymywano z ciekłych reaktywnych mieszanin złożonych z prepolimerów uretanowych (PRE-A) oraz 1,4-butanodiolu (1,4-BD), stanowiącego małą cząsteczkowy przedłużacz łańcuchów. Omawiane PRE-A syntezowano z przemysłowo wytwarzanego α,ω -dihydroksy[oligo-(adypinianu butylenowo-etylenowego)] (OABE) oraz 4,4-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) zastosowanego w nadmiarze molowym w stosunku do OAEB. Uzyskane prepolimery uretanowe mieszano z odpowiednią ilością 1,4-BD, dobieraną w taki sposób, aby możliwe było uzyskanie osnowy poliuretanowej o końcowych stosunkach molowych grup NCO/OH, wynoszących odpowiednio 1,00/1, 1,05/1, 1,10/1, 1,15/1 i 1,20/1. Ustalony zakres stosunku molowego NCO/OH podyktowany był wynikami badań właściwości mechanicznych LEU-A, które dowiodły, że najwyższe wskaźniki wytrzymałości mechanicznej posiadają produkty, otrzymane przy wartościach stosunku grup NCO/OH, zawartych w przedziale od 1,00/1 do 1,20/1. Ze względu na podobieństwo tego etapu syntezy KPG-A z procesem otrzymywania lanych elastomerów uretanowych typu LEU-A omówionym w p. 6.1.1.1, opis procedur i warunków prowadzonych syntez został pominięty.

W drugim etapie procesu otrzymywania KPG-A mieszaninę reakcyjną uzyskaną podczas przedłużania makrocząsteczek prepolimerów uretanowych za pomocą 1,4-BD przenoszono do komory mieszalnika zetowego Brabender Duisburg, typ 810-600 i dodawano do niej rozdrabniany kriogenicznie recyklat gumowy o symbolu RG-1. Stosowane w procesie otrzymywania KPG-A ilości recyklatu gumowego zmieniano w zakresie od 10% do 90% mas. Czas mieszania recyklatu gumowego z ciekłymi reaktywnymi mieszaninami prepolimeru i 1,4-BD wynosił 5 min. Następnie przygotowaną mieszankę umieszczano w rozgrzanych formach stalowych o wymiarach 120x100x2mm i prasowano przez godzinę w prasie hydraulicznej w temperaturze 110⁰C, pod ciśnieniem 5 MPa. W końcowym etapie próbki kompozytów po odformowaniu wygrzewano przez 24 godziny w temperaturze 110⁰C.

W tabeli 20 zdokumentowano ilości poszczególnych substancji wykorzystanych w procesie otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-A

Tabela 20 Udział masowy i procentowy substratów, użytych w procesie otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-A.

Stosunek molowy NCO/OH	LANE ELASTOMERY URETANOWE						RECYKLAT GUMOWY RG-1	
	PRE-A				1,4-BD		[g]	[%] mas.
	MDI		OABE		[g]	[%] mas.		
[g]	[%] mas.	[g]	[%] mas.	[g]			[%] mas.	[g]
1,00/1	17,9	26,9	37,6	56,4	4,5	6,7	6,7	10
	17,9	23,9	37,6	50,1	4,5	6,0	15,0	20
	21,0	21,0	43,8	43,8	5,2	5,2	30,0	30
	18,0	18,0	37,7	37,7	4,3	4,3	40,0	40
	18,0	15,0	37,7	31,4	4,3	3,6	60,0	50
	18,0	12,0	37,7	25,1	4,3	2,9	90,0	60
	16,7	9,0	35,0	18,8	4,0	2,2	130,0	70
	9,0	6,0	18,8	12,6	2,2	1,4	120,0	80
6,0	3,0	12,6	6,3	1,4	0,7	180,0	90	
1,05/1	21,0	27,0	43,9	56,4	5,1	6,6	7,8	10
	21,0	24,0	43,9	50,2	5,1	5,9	17,5	20
	21,0	21,0	43,9	43,9	5,1	5,1	30,0	30
	9,9	18,0	20,7	37,6	2,4	4,4	22,0	40
	9,0	15,0	18,8	31,4	2,2	3,7	30,0	50
	7,5	12,0	15,7	25,1	1,8	2,9	37,5	60
	6,0	9,1	12,6	18,9	1,3	2,0	46,7	70
	4,1	6,0	8,5	12,6	0,9	1,3	54,0	80
2,1	3,0	4,4	6,3	0,5	0,7	63,0	90	
1,10/1	24,0	30,1	50,3	62,9	5,6	7,1	8,9	10
	24,0	30,1	50,3	62,9	5,6	7,1	20,0	20
	24,0	30,1	50,3	62,9	5,6	7,1	34,3	30
	9,9	18,0	20,8	37,8	2,3	4,2	22,0	40
	9,0	15,0	18,9	31,5	2,1	3,5	30,0	50
	30,1	12,0	62,9	25,2	7,0	2,8	150,0	60
	6,0	9,0	12,6	18,8	1,4	2,1	46,7	70
	4,2	6,1	8,8	12,6	0,9	1,3	56,0	80
2,3	3,0	4,7	6,3	0,5	0,7	67,5	90	
1,15/1	30,2	27,2	63,1	56,8	6,7	6,0	11,1	10
	30,2	24,1	63,1	50,5	6,7	5,3	25,0	20
	21,2	21,2	44,2	44,2	4,6	4,6	30,0	30
	15,9	18,1	33,2	37,9	3,5	4,0	35,0	40
	11,5	15,1	24,0	31,6	2,5	3,3	38,0	50
	9,1	12,1	18,9	25,2	2,0	2,7	45,0	60
	6,0	9,1	12,6	18,9	1,4	2,0	46,7	70
	4,2	6,1	8,9	12,6	0,9	1,3	56,0	80
2,3	3,0	4,7	6,3	0,5	0,7	67,5	90	
1,20/1	21,3	27,4	44,6	57,4	4,1	5,3	7,8	10
	21,3	24,3	44,3	50,7	4,4	5,0	17,5	20
	21,3	21,3	44,6	44,6	4,1	4,1	30,0	30
	30,0	18,0	62,7	37,6	7,3	4,4	66,7	40
	30,1	15,0	62,9	31,5	7,0	3,5	100,0	50
	9,1	12,1	19,0	25,3	2,0	2,6	45,0	60
	6,1	9,1	12,6	19,0	1,3	2,0	46,7	70
	4,3	6,1	8,9	12,7	0,8	1,2	56,0	80
2,3	3,0	4,7	6,3	0,5	0,7	67,5	90	

6.3.1.2. Statyczne właściwości mechaniczne KPG-A

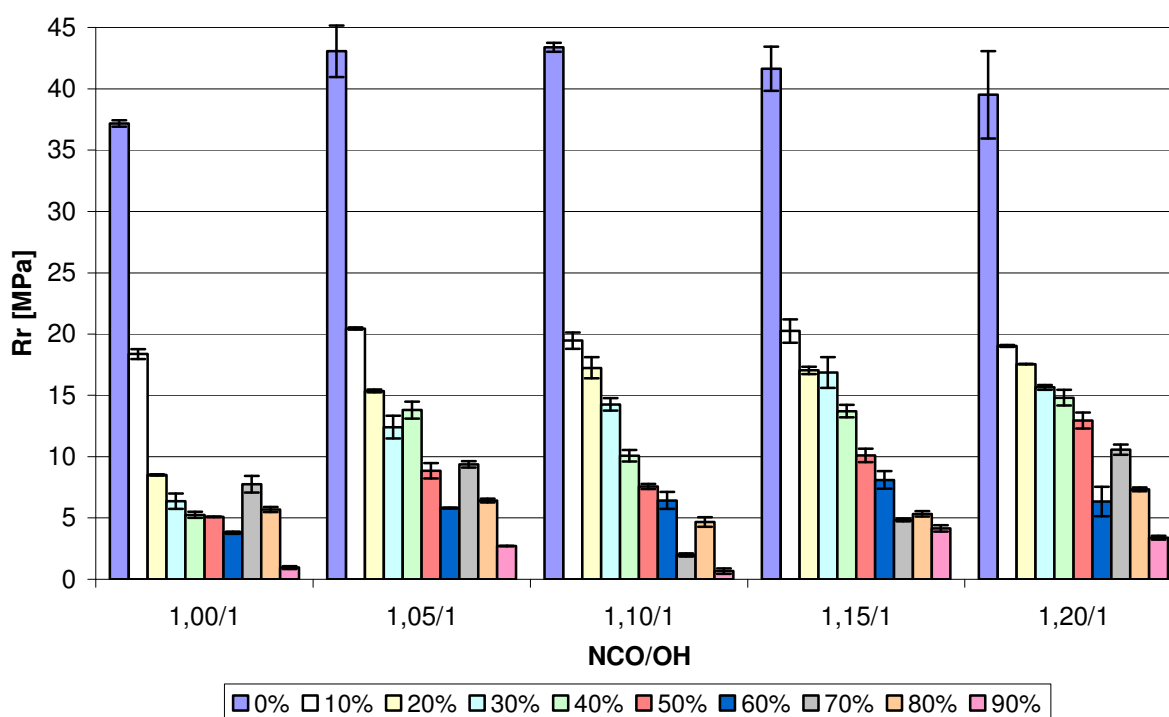
W tabeli 21 oraz na rys. 67-71 przedstawiono rezultaty badań właściwości mechanicznych kompozytów poliuretanowo-gumowych, które przeprowadzono w oparciu o charakterystykę ich wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia w chwili zerwania i wydłużenia trwałego oraz twardość i odporność na ścieranie. Badania prowadzone były pod kątem wpływu na właściwości mechaniczne KPG-A ilości recyklatu gumowego, użytego do ich otrzymania oraz struktury poliuretanowej osnowy, którą kształtowano wielkością stosunku molowego grup NCO/OH.

Tabela 21 Wpływ stosunku molowego NCO/OH poliuretanowej osnowy oraz zawartości recyklatu gumowego na właściwości kompozytów typu KPG-A

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE R_r [MPa]										
Stosunek NCO/OH	Zawartość recyklatu gumowego [% mas.]									
	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
1,00/1	37	18	9	6	5	5	4	8	6	1
1,05/1	43	21	15	13	14	9	6	9	6	3
1,10/1	43	20	17	14	10	8	6	2	5	1
1,15/1	42	20	17	17	14	10	8	5	5	4
1,20/1	40	19	18	16	15	13	6	11	7	3
WYDŁUŻENIE PRZY ZERWANIU E_r [%]										
1,00/1	641	521	456	338	270	246	218	394	320	63
1,05/1	613	545	506	472	491	433	298	464	364	206
1,10/1	598	516	499	494	424	400	341	80	273	57
1,15/1	551	503	458	464	482	452	386	257	314	279
1,20/1	537	529	498	453	483	541	345	474	378	234
WYDŁUŻENIE TRWAŁE E_t [%]										
1,00/1	45	35	10	10	6	5	4	10	8	6
1,05/1	54	30	27	18	14	15	8	14	8	6
1,10/1	47	19	18	16	22	14	10	4	6	2
1,15/1	35	16	17	16	15	12	12	7	6	5
1,20/1	29	16	14	10	13	16	12	14	8	6
TWARDOŚĆ [Sh A]										
1,00/1	88	89	87	81	78	77	73	72	70	56
1,05/1	89	87	87	85	78	80	76	73	68	63
1,10/1	89	87	89	84	81	80	76	70	68	60
1,15/1	89	86	86	83	80	79	76	71	68	61
1,20/1	87	86	82	80	76	77	75	71	69	61
ODPORNOŚĆ NA ŚCIERANIE [cm³]										
1,00/1	0,019	0,021	0,131	0,111	0,164	0,181	0,199	0,126	0,123	0,521
1,05/1	0,025	0,018	0,022	0,059	0,069	0,100	0,123	0,096	0,114	0,234
1,10/1	0,015	0,01	0,012	0,012	0,053	0,088	0,100	0,191	0,152	0,478
1,15/1	0,017	0,015	0,016	0,018	0,02	0,040	0,072	0,094	0,106	0,151
1,20/1	0,012	0,013	0,010	0,015	0,022	0,045	0,075	0,056	0,063	0,137

▪ Wytrzymałość na rozciąganie (Rr) KPG-A

Rezultaty badań zamieszczone w tab. 21 i na rys. 67 wskazują, że wraz ze wzrostem ilości recyklatu gumowego w składzie kompozytów KPG-A ich wytrzymałość na rozciąganie ulega pogorszeniu. Wynika to z powiększającej się niejednorodności badanych materiałów kompozytowych oraz zmian zachodzących w ich strukturze, które następują w miarę wprowadzania do KPG-A coraz większych ilości recyklatu gumowego, o zupełnie odmiennych właściwościach fizyko-mechanicznych, w stosunku do poliuretanowej osnowy. Szczególnie widoczne jest to w przypadku użycia w KPG-A już 10% mas. recyklatu gumowego, co w konsekwencji spowodowało, w odniesieniu do wytrzymałości osnowy poliuretanowej, gwałtowne obniżenie wytrzymałości na rozciąganie kompozytów o ponad 20 MPa. Jak wynika z danych zamieszczonych na rys. 67 prawidłowość ta występuje w całym zakresie dokonywanych zmian stosunku molowego grup NCO/OH poliuretanowej osnowy.



Rys. 67 Wpływ ilości recyklatu gumowego na wytrzymałość na rozciąganie KPG-A, otrzymanych przy różnym stosunku molowym NCO/OH, zawartych w przedziale 1,0/1-1,2/1

Szczegółowa analiza uzyskanych wyników wytrzymałości na rozciąganie KPG-A wykazała, że dalsze powiększanie ilości recyklatu gumowego w składzie KPG-A w zakresie 20-90% mas. nie wywołuje już tak dużych zmian wartości Rr. W odniesieniu do struktury

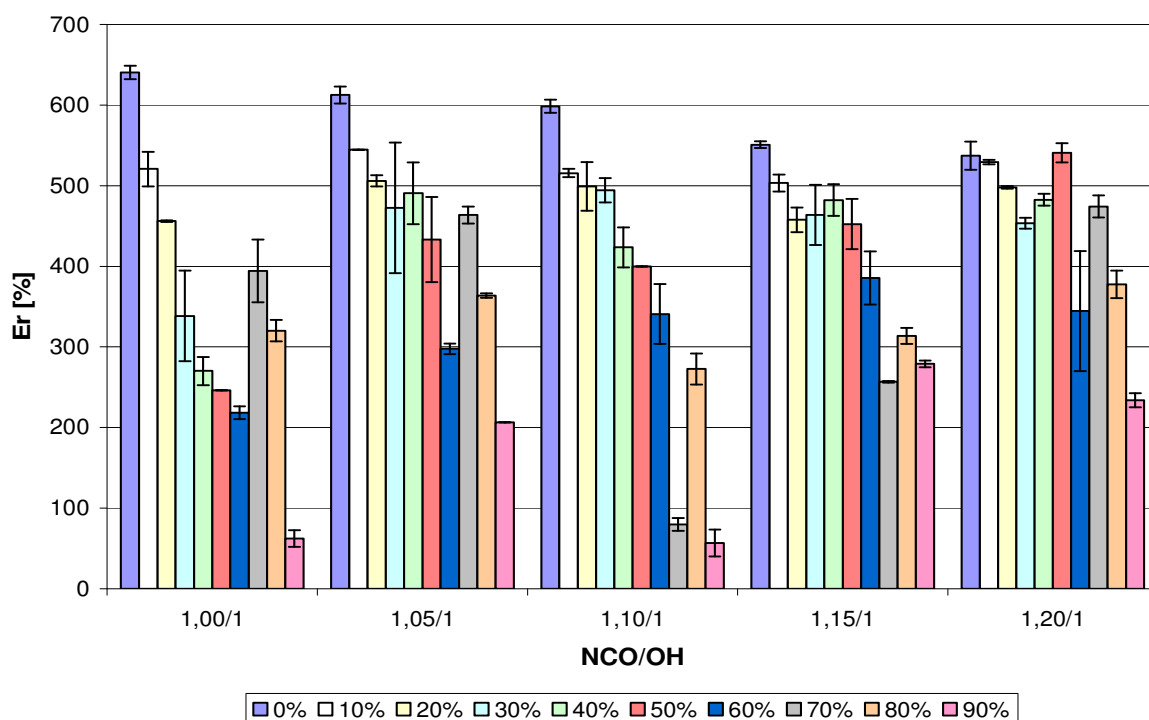
osnowy kompozytów należy również dodać, że zakres zmian wytrzymałości na rozciąganie KPG-A zależy od wielkości stosunku molowego NCO/OH, zastosowanego przy ich otrzymywaniu. Pogląd wyrażony powyżej znajduje uzasadnienie w najwyższym spadku wytrzymałości na rozciąganie w kompozytach, otrzymanych przy stosunku molowym NCO/OH wynoszącym 1,0/1 i wyraźnie mniejszych zmianach wskaźników owej cechy przy pozostałych materiałach, uzyskanych przy wyższych stosunkach molowych NCO/OH, leżących w zakresie 1,05/1-1,2/1. Analizując wpływ rodzaju poliuretanowej osnowy można zauważyć, że w przedziale napełnień do 50% mas. recyklatu, najwyższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie charakteryzują się kompozyty o stosunkach molowych NCO/OH wyższych od 1,10/1. W ich przypadku przy ilości 10% mas. recyklatu gumowego naprężenie zrywające KPG-A wynosi ok. 20 MPa, a przy ilości 50% mas. recyklatu znajduje się w zakresie 10-13 MPa. Natomiast dla wysokich zawartości recyklatu wynoszących 60-90% mas. najwyższą wytrzymałością na rozciąganie charakteryzują się KPG-A, otrzymane przy stosunkach molowych NCO/OH wynoszących 1,05/1; 1,15/1 i 1,20/1. Do odnotowania pozostaje również fakt, że KPG-A zawierające 80-90% recyklatu, posiadają R_r w granicach 5 MPa, a tym samym mogą być jeszcze użyte do otrzymania wielu wyrobów przydatnych do zastosowań w praktyce.

▪ **Wydłużenie przy zerwaniu (E_r) KPG-A**

Na podstawie wyników zamieszczonych na rys 68 można zauważyć, że stopniowe zwiększanie ilości recyklatu gumowego w składzie kompozytów KPG-A, powoduje spadek ich wartości wydłużenia przy zerwaniu. Jednak zakres obserwowanych zmian w wartościach E_r kompozytów nie jest tak duży, jak w przypadku naprężenia zrywającego. W zależności od zastosowanego stosunku molowego NCO/OH osnowy, dla napełnień kompozytów w zakresie 10-20% mas. recyklatu R_e wynosi od 8 do 120%. Zaobserwowano także znaczące obniżenie wartości wydłużenia przy zerwaniu w omawianym zakresie zawartości RG-1, dla KPG-A otrzymanych przy stosunkach molowych NCO/OH osnowy wyższych od 1,05/1. Utrzymywanie w kompozytach zawierających 20-40% mas. recyklatu gumowego, stosunku molowego NCO/OH powyżej wartości 1,05/1, pozwala również na otrzymanie materiałów charakteryzujących się najwyższymi wartościami wydłużenia wynoszącymi ok. 500%.

Analiza uzyskanych rezultatów badań wskazuje również, że w zakresie zawartości recyklatu gumowego 20-40% mas., największe wartości wydłużenia przy zerwaniu, znajdujące się w zakresie 523-706 %, posiadają KPG-A otrzymane właśnie przy stosunku

molowym NCO/OH wyższym od 1,05/1. Natomiast użycie do syntezy KPG-A recyklatu gumowego w ilości większej od 50-60% mas. znacznie pogarsza ich wartości wydłużenia w chwili zerwania, przy czym najkorzystniejsze Er, zawarte w przedziale 540-230%, posiadają kompozyty otrzymane przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,20/1,0.

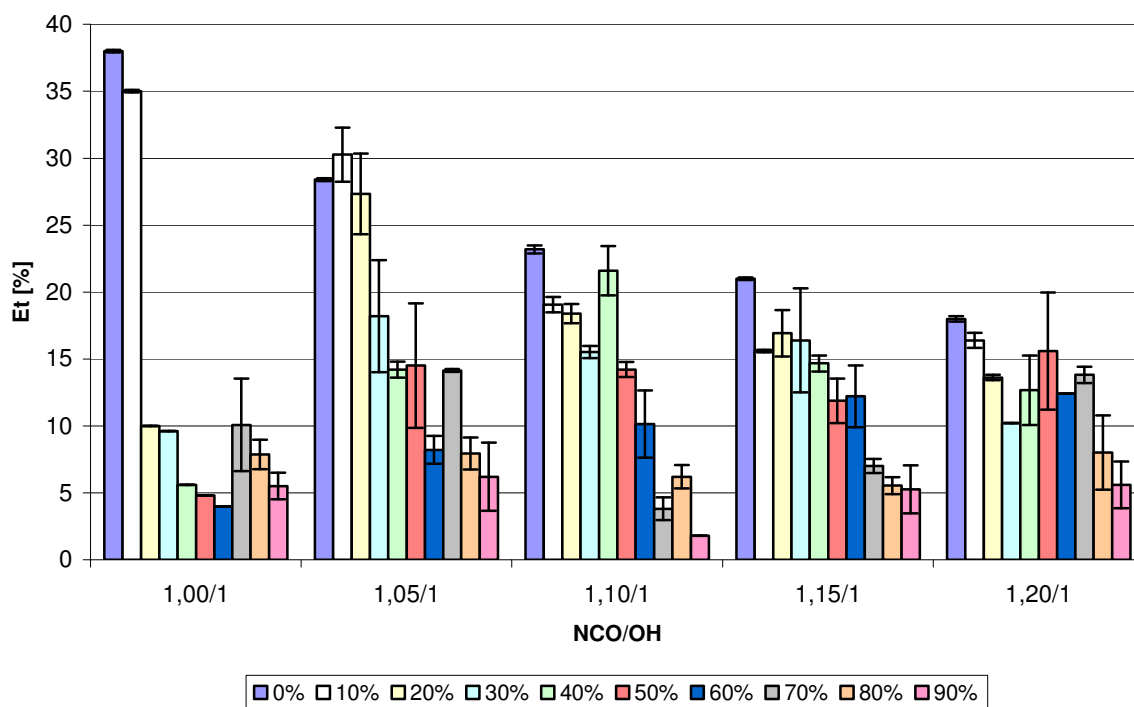


Rys. 68 Wpływ ilości recyklatu gumowego na wydłużenie przy zerwaniu KPG-A otrzymanych przy różnym stosunku molowym NCO/OH zmienianym w zakresie 1,0/1-1,2/1

▪ Wydłużenie trwałe po zerwaniu (Et) KPG-A

Wielkości zmian Et zachodzące pod wpływem zwiększania ilości recyklatu gumowego w kompozytach zależą również od wartości stosunku molowego NCO/OH, zastosowanego w procesie otrzymywania badanych KPG-A (rys. 68). Największe zmiany wartości Et w funkcji ilości recyklatu gumowego występują w KPG-A otrzymywanych przy stosunku NCO/OH = 1,0/1. Wydaje się to uzasadnione, gdyż powstające w tym przypadku kompozyty, posiadają osnowę poliuretanową o budowie łańcuchowej. W pozostałych materiałach kompozytowych, otrzymywanych przy nadmiarze molowym grup izocyjanianowych i posiadających osnowę poliuretanową, usieciowaną wiązaniami allofanianowymi, zmiany wartości wydłużenia trwałego KPG-A w funkcji ilości recyklatu gumowego są podobne. Można nawet zaobserwować, że materiały kompozytowe uzyskane przy NCO/OH wynoszącym 1,15/1 i 1,2/1, charakteryzują się mniejszymi zmianami Et w funkcji ilości recyklatu gumowego, niż

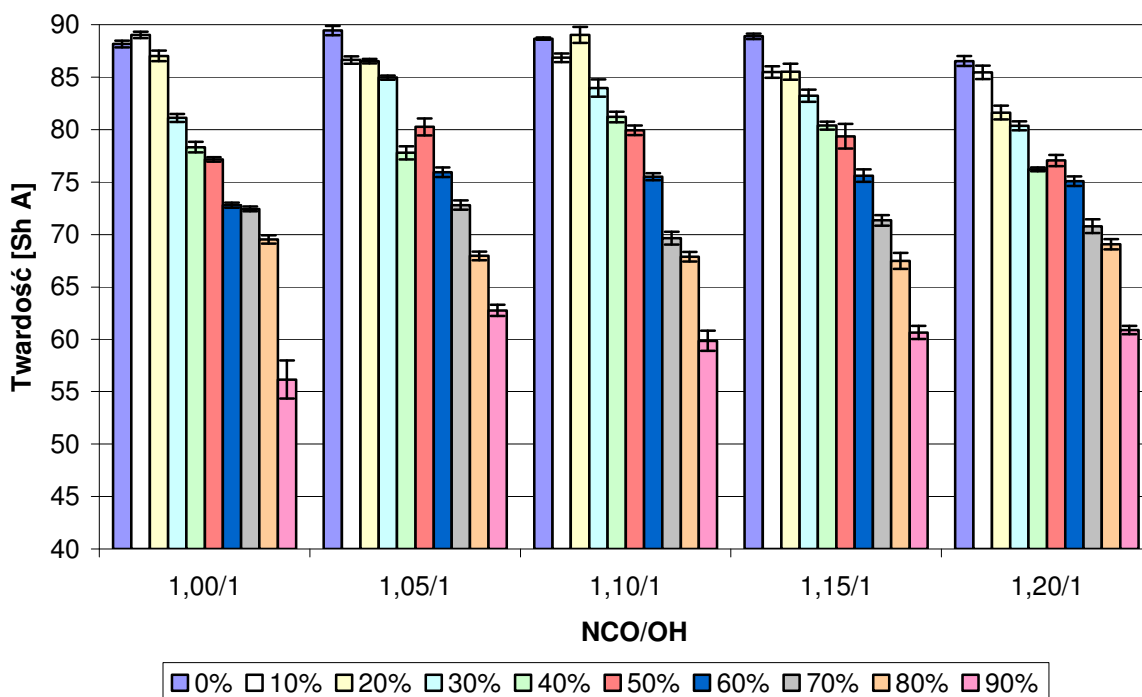
w pozostałych badanych układach. Wydaje się, że większa ilość wiązań sieciujących, powstających w tych kompozytach, rekompensuje obserwowany efekt obniżania wartości ich wydłużenia trwałego, wywoływany przez wzrost zawartości recyklatu gumowego.



Rys. 69 Wpływ ilości recyklatu gumowego na wydłużenie trwałe po zerwaniu KPG-A otrzymanych przy różnym stosunku molowym NCO/OH zmienianym w przedziale 1,00/1-1,20/1.

▪ Twardość KPG-A

Wyniki badań przedstawione w tab. 21 i zilustrowane na rys. 70 wyraźnie wskazują, że ilość recyklatu gumowego wywiera istotny wpływ na poziom twardości otrzymanych materiałów kompozytowych.



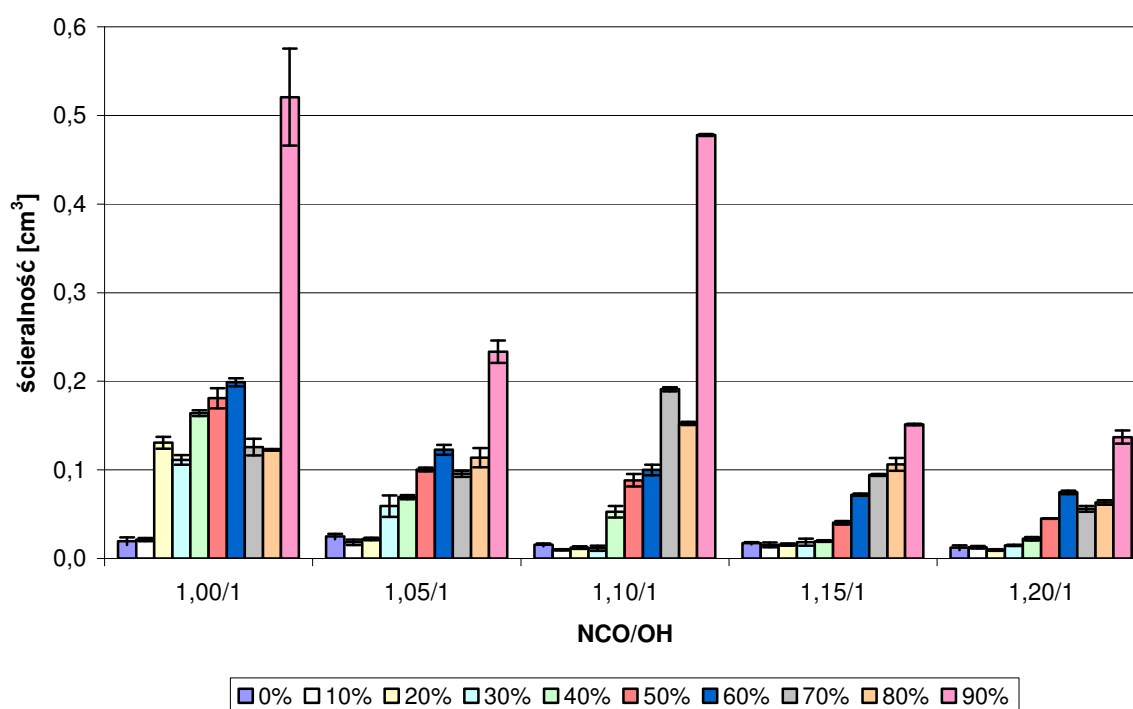
Rys. 70 Wpływ ilości recyklatu gumowego na twardość KPG-A otrzymanych przy stosunku molowym NCO/OH zmienianym w przedziale 1,00/1 - 1,20/1.

Świadczy o tym obserwowany spadek ich twardości, następujący wraz z powiększaniem zawartości recyklatu gumowego w KPG-A. Rezultaty badań przedstawione w tab.21 i na rys. 70 wskazują, że użycie 40% mas. recyklatu powoduje obniżenie twardości KPG-A o ok. 10 Sh A. Pozwala to na osiągnięcie przez badane kompozyty, przy omawianej ilości recyklatu gumowego twardości wynoszącej 80⁰Sh A, bez względu na wielkość stosunku molowego NCO/OH, zastosowanego w syntezie ich osnów. Przy dalszym zwiększaniu zawartości recyklatu następuje zaburzenie struktury kompozytu, co objawia się bardziej wyraźnym spadkiem ich twardości. W wyniku tego materiały kompozytowe o zawartości RG-1 wynoszącej 80-90% mas., charakteryzują się twardością w zakresie 50-60⁰Sh A. W podsumowaniu należy również stwierdzić, że wielkości stosunku molowego NCO/OH, zastosowane w procesie otrzymywania osnowy KPG-A, nie wywiera większego wpływu na ich twardość.

▪ Odporność na ścieranie KPG-A

Wyniki badań przedstawione na rys. 71 wskazują, że odporność na ścieranie opracowanych materiałów kompozytowych zależy od ilości zawartego w nich recyklatu, przy

czym na charakter tej zależności wpływa również wielkość stosunku molowego NCO/OH, zastosowanego w syntezie ich osnów.



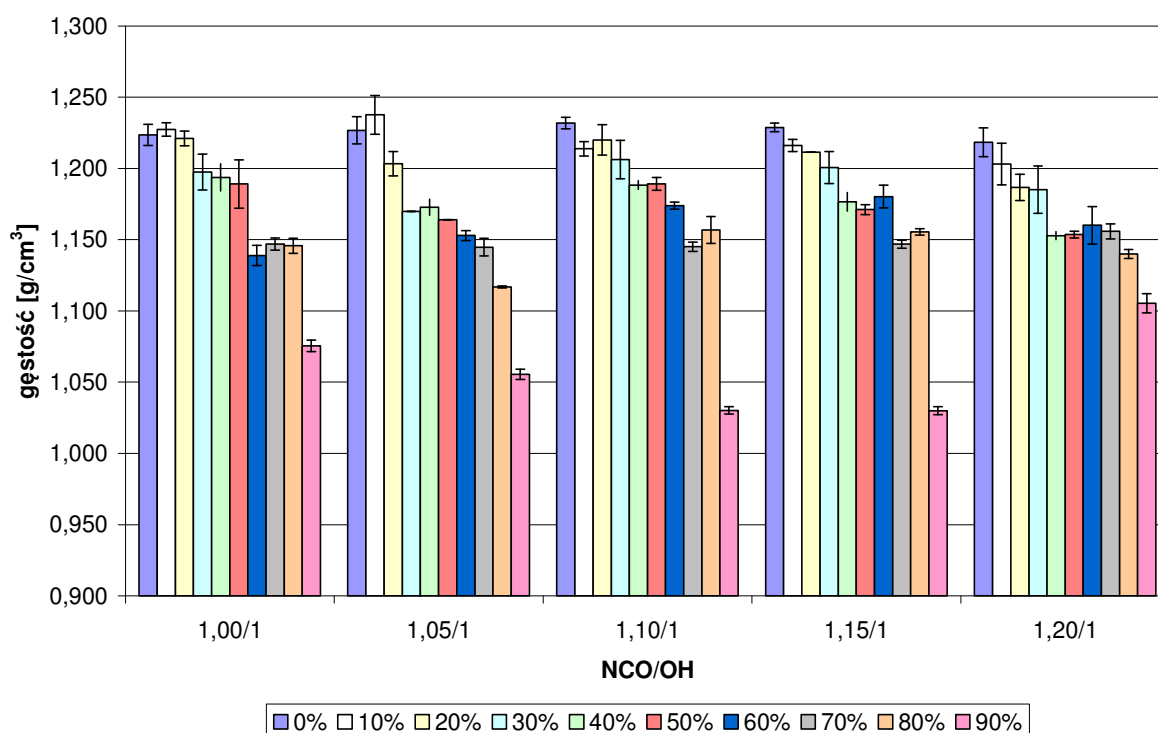
Rys. 71 Wpływ ilości recyklatu gumowego na odporność na ścieralność KPG-A otrzymanych przy różnych stosunkach molowych NCO/OH zmienianych w zakresie 1,00/1 - 1,20/1.

Wyniki badań odporności na ścieranie wskazują, że analogicznie do wszystkich omawianych już właściwości mechanicznych KPG-A widoczna jest zależność spadku ich odporności na ścieranie wraz ze zwiększaniem w nich zawartości recyklatu gumowego.

Najwyższy spadek odporności na ścieranie odnotowano dla KPG-A, które otrzymano przy stosunku NCO/OH równym 1,0/1 i zawierających w swoim składzie 20% mas. recyklatu gumowego. Wynika to ze słabych właściwości mechanicznych samej osnowy LEU-A. Tak wysokie zmniejszenie odporności na ścieranie KPG-A nie występuje w ich bliskich analogach, otrzymywanych przy pozostałych badanych stosunkach. Na podstawie uzyskanych wyników można również stwierdzić, że odporność na ścieranie kompozytów otrzymywanych przy NCO/OH 1,0/1, zawierających 10% mas. recyklatów jest podobna jak w przypadku materiałów, otrzymanych przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,2/1, posiadających w składzie 90% mas. recyklatów gumowych. Podobną odporność na ścieranie posiadają również kompozyty poliuretanowo-gumowe zawierające 80% mas. recyklatu gumowego, które zostały otrzymane przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,15/1 oraz kompozyty zawierające 60% mas. recyklatów gumowych, uzyskane przy stosunku molowym NCO/OH,

wynoszącym odpowiednio 1,2/1 i 1,05/1. Dane te wskazują, że o wielkości odporności na ścieranie otrzymanych materiałów kompozytowych decyduje nie tylko ilość zawartego w nich recyklatu, ale również wielkość stosunku molowego NCO/OH zastosowanego w ich syntezie. Stwierdzenie to w sposób wyraźny uzasadnia bardzo niską odporność na ścieranie kompozytów poliuretanowo-gumowych, które zostały otrzymane przy stosunku molowym NCO/OH w zakresie od 1,0/1 do 1,10/1 i wyraźnie wyższe odporności materiałów kompozytowych, zawierających w składzie osnowy, które zsyntetyzowano przy pozostałych stosunkach molowych NCO/OH.

▪ Gęstość KPG-A



Rys. 72 Wpływ ilości recyklatu gumowego na gęstość KPG-A otrzymanych przy różnym stosunku molowym NCO/OH zmienianym w zakresie 1,00/1-1,20/1.

Wyniki badań przedstawione na rys. 72 wskazują, że zwiększenie ilości recyklatu gumowego w materiałach kompozytowych, otrzymanych przy wszystkich badanych stosunkach molowych NCO/OH, wywołuje podobne spadki ich gęstości w porównaniu do nienapełnionych PU. Gęstość użytych osnów poliuretanowych wynosi ok. 1,24 g/cm³, a gęstość zastosowanego recyklatu gumowego kształtuje się na poziomie 1,1-1,15 g/cm³. W związku z tym można zaobserwować, że gęstość otrzymanych materiałów kompozytowych,

zawierających recyklat gumowy w ilości 10-90% mas, zawiera się w granicach 1,27-1,10 g/cm³ i tylko w przypadku KPG-A, otrzymanych przy NCO/OH równym 1,05/1 i 1,10/1 obniża się do poziomu 1,03 g/cm³. Oznacza to, że dominującym czynnikiem kształtującym gęstość uzyskanych materiałów kompozytowych jest zastosowana ilość recyklatu gumowego.

6.3.1.3. Dynamiczne właściwości mechaniczne KPG-A

W rozdziale tym przedstawione zostaną dwie grupy wyników badań, ukazujące wpływ podstawowych parametrów procesu otrzymywania opracowanych kompozytów poliuretanowo-gumowych KPG-A na ich dynamiczne właściwości mechaniczne.

Pierwsza grupa rezultatów przedstawiona w tab. 22 i na rys. 73-75 dotyczy wpływu zastosowanej ilości recyklatu gumowego, na właściwości dynamiczne materiałów kompozytowych, otrzymywanych z osnów poliuretanowych w postaci lanych elastomerów uretanowych typu LEU-A i różnej ilości recyklatów gumowych, zmienianej w zakresie od 10 do 90% mas. Do badań wytypowano KPG-A, otrzymane z osnów poliuretanowych charakteryzujących się najwyższymi wskaźnikami właściwości mechanicznych, które zsyntezowano przy stosunku molowym grup NCO/OH równym 1,05/1.

Druga grupa uzyskanych wyników, przedstawiona w tab. 23-26 i na rys. 76-87, dotyczy badań określających wpływ struktury poliuretanowych osnów KPG-A, na dynamiczne właściwości mechaniczne opracowanych kompozytów. Omawiane materiały kompozytowe otrzymano z lanych elastomerów uretanowych LEU-A, które syntetyzowano przy stosunku molowym NCO/OH w zakresie od 1,01/1 do 1,20/2 oraz stałej ilości recyklatu gumowego RG-1, wynoszącej odpowiednio 20; 40; 60 i 80% mas.

Tabela 22 Parametry przemian wyznaczone metodą DMTA materiałów kompozytowych typu KPG-A, zawierające różne ilości recyklatu gumowego RG-1, otrzymywanych przy stosunku molowym NCO/OH poliuretanowej osnowy równym 1,05/1

Ilość RG-1	T _g		tgδ		G''				G'	
			tgδ ₁	tgδ ₂	T ₁	T ₂	G''(T ₁)	G''(T ₂)	-60°C	+50°C
	T _{g1}	T _{g2}	w T _{g1}	w T _{g2}	[°C]		[MPa]		[MPa]	
[% mas.]	[°C]									
0	-	-15,9	-	0,52		-26,4	-	146,4	1374	12
10	-49,3	-18,2	0,06	0,49	-50,2	-28,2	68,0	127,9	1265	15
20	-49,1	-20,2	0,10	0,45	-50,2	-28,4	68,0	105,2	1253	15
30	-48,7	-19,7	0,13	0,44	-50,1	-29,2	114,5	83,6	1160	13
40	-46,8	-11,5	0,19	0,47	-49,4	-23,3	149,6	60,5	1264	8
50	-48,4	-25,1	0,27	0,37	-51,0	-	163,7	-	1096	10
60	-45,7	-26,8	0,35	0,36	-50,1	-	176,7	-	970	9
70	-45,0	-22,6	0,40	0,33	-49,1	-	184,6	-	1039	8
80	-45,1	-18,2	0,48	0,29	-50,1	-	216,1	-	1033	7
90	-44,9	-23,1	0,61	0,29	-50,6	-	193,0	-	987	5
100	-43,4	-	0,86	-	-50,9	-	248,4	-	1000	4

gdzie:

T_{g1} - temperatura zeszklenia recyklatu gumowego RG-1

T_{g2} - temperatura zeszklenia osnowy poliuretanowej

tgδ₁ - tangens kąta stratności recyklatu gumowego w T_{g1}

tgδ₂ - tangens kąta stratności osnowy poliuretanowej w T_{g2}

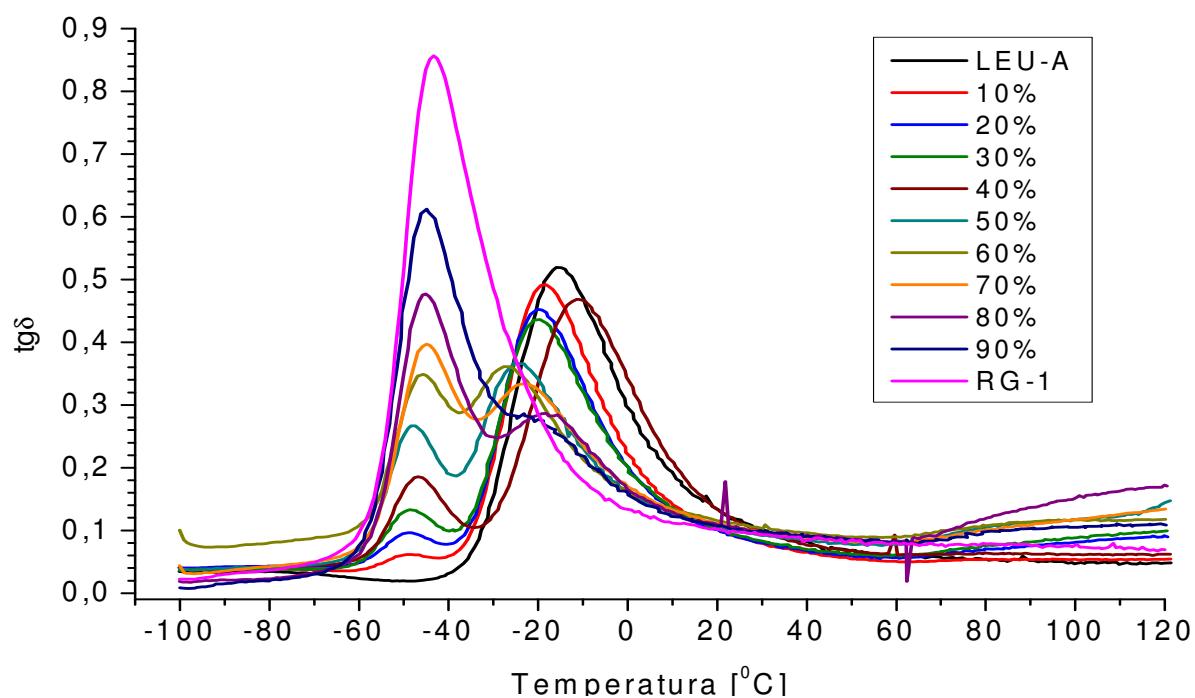
T₁, T₂ – temperatura maksimum pików na krzywej zależności lg(G'')(T)

G''(T₁) - moduł stratności recyklatu gumowego w maksimum zależności lg(G'')(T)

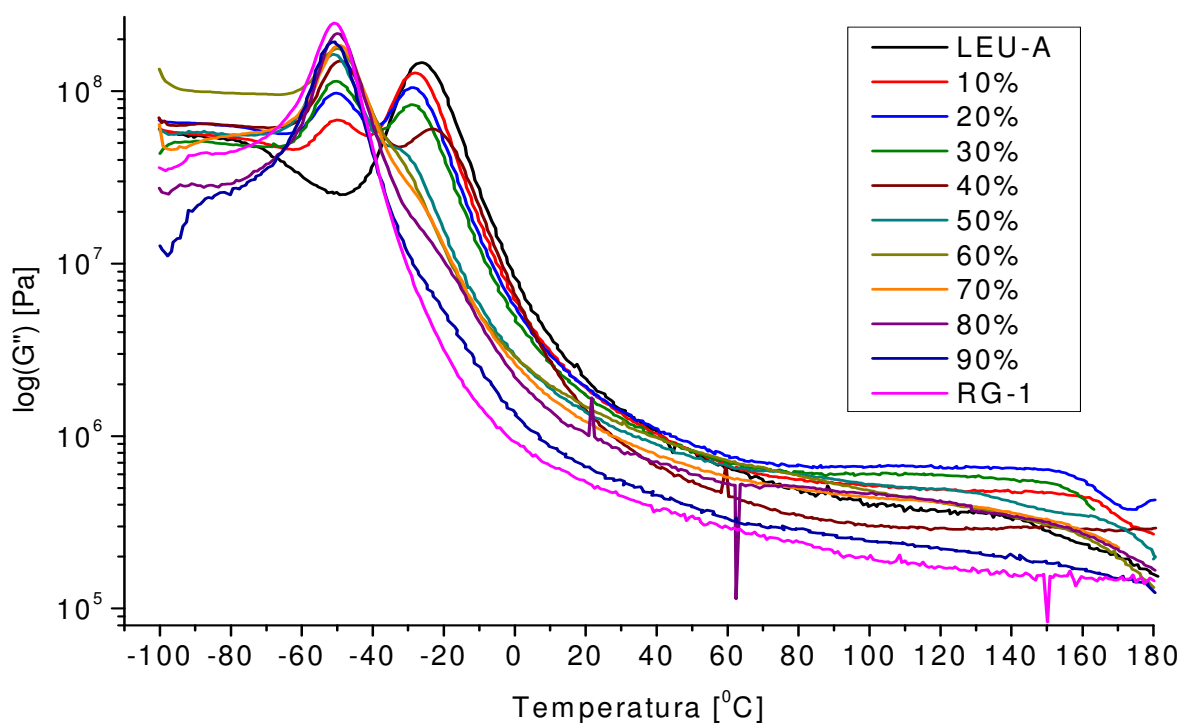
G''(T₂) - moduł stratności osnowy poliuretanowej w maksimum zależności lg(G'')(T)

G'(-60°C) - moduł zachowawczy w temperaturze -60°C

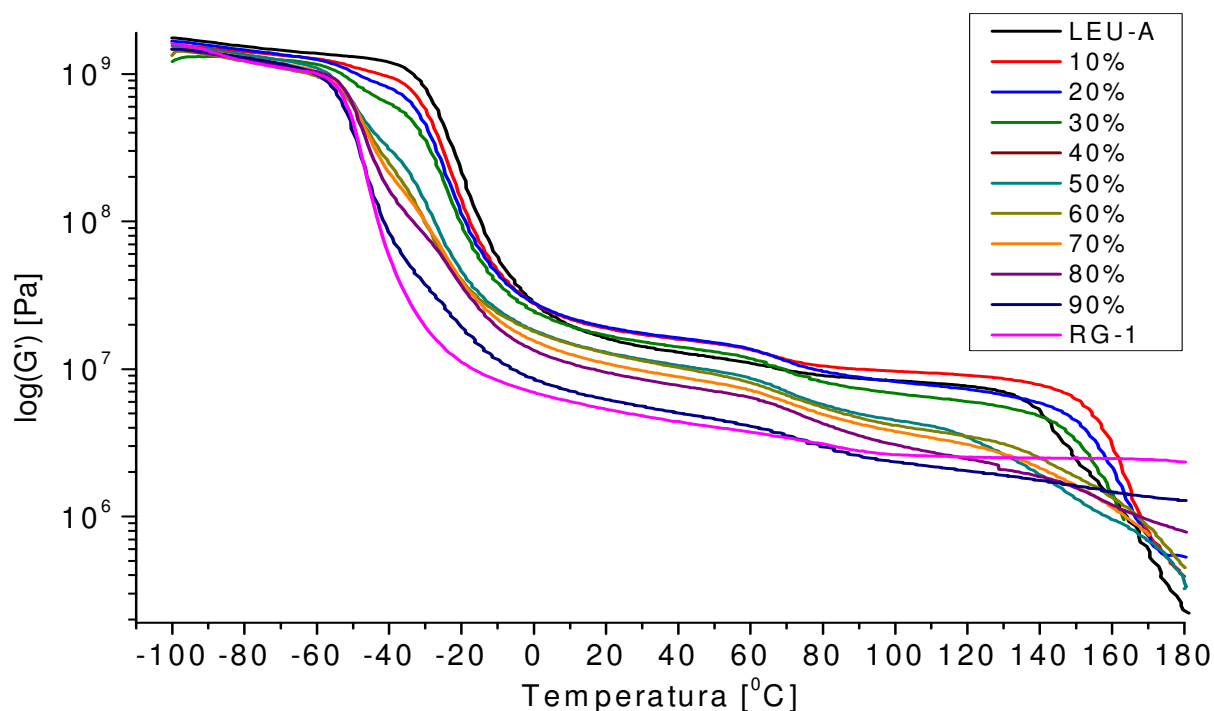
G'(+50°C) - moduł zachowawczy w temperaturze +50°C



Rys. 73 Zależności tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$) od temperatury dla kompozytów KPG-A, otrzymanych z osnowy typu LEU-A przy $\text{NCO/OH} = 1,05/1$, zawierających różne ilości recyklatu gumowego RG-1, zmieniane w zakresie 10-90% mas.



Rys. 74 Zależności modułu stratności (G'') od temperatury dla kompozytów KPG-A, otrzymanych z osnowy typu LEU-A przy $\text{NCO/OH} = 1,05/1$, zawierających różne ilości recyklatu gumowego RG-1, zmieniane w zakresie 10-90% mas.



Rys. 75 Zależności modułu zachowawczego (G') od temperatury dla kompozytów KPG-A, otrzymanych z osnowy typu LEU-A przy $NCO/OH = 1,05/1$, zawierających różne ilości recyklatu gumowego RG-1, zmieniane w zakresie 10-90% mas

Wyniki badań przedstawione w tab. 22 i na rys. 73-75 wskazują, że opracowane kompozyty poliuretanowo-gumowe typu KPG-A należą do materiałów heterogenicznych. Świadczy o tym występowanie na krzywych zależności temperaturowej tangensa kąta stratności ($tg\delta$) (rys.73) dwóch maksimów, w zakresach od $-60^{\circ}C$ do $-30^{\circ}C$ oraz w przedziale od $-30^{\circ}C$ do $+20^{\circ}C$. Heterogeniczność otrzymanych kompozytów potwierdzają również przebiegi krzywych opisujących zależność modułu stratności (G'') od temperatury (rys. 74), które dowodzą występowania na nich dwóch maksimów w zakresach od $-70^{\circ}C$ do $-30^{\circ}C$ i od $-40^{\circ}C$ do $+20^{\circ}C$. Obecność na krzywych zależności $tg\delta(T)$ oraz $lg(G'')(T)$ dwóch obszarów maksymalnych wartości badanych wskaźników właściwości dynamicznych, spowodowane jest obecnością w kompozytach dwóch różnych materiałów, posiadających odmienne struktury i właściwości dynamiczne. Występowanie w KPG-A dwóch przejść szklistych potwierdza również przebieg krzywych (rys. 75), ukazujących zmiany modułu stratności (G') kompozytów, zachodzące pod wpływem podwyższenia temperatury pomiaru w zakresie od $-100^{\circ}C$ do $+180^{\circ}C$.

Porównując rezultaty badań DMTA otrzymane dla kompozytów, z wynikami uzyskanymi dla osnów, w postaci LEU-A (rys.73-75) oraz czystego recyklatu gumowego RG-1 (rys.73-75), można stwierdzić, że maksima w zakresach niskotemperaturowych opisują przemiany fazowe recyklatu gumowego. Natomiast maksima w obszarach wyższych temperatur są

wynikiem obecności w strukturze kompozytów lanych elastomerów uretanowych, które w tym zakresie temperatur ulegają przemianom za stanu szklistego w stan lepkosprężysty. Ponadto z przebiegu krzywych zależności modułu stratności (G'') i tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$) od temperatury, wynika, że przy wzroście zawartości recyklatu w kompozytach z 10% do 90% mas., następuje wyraźne zwiększanie obszaru pod wykresem oraz intensywności maksimów przedstawiających przemianę fazową recyklatu gumowego. Natomiast w odniesieniu do poliuretanowej osnowy, zwiększanie zawartości RG-1 w KPG-A, wywołuje spadek wartości G'' i $\text{tg}\delta_2$, w maksimach opisujących jej przemiany fazowe.

Analiza zmian temperatur zeszklenia (T_g) recyklatu gumowego wykazała ponadto, że wraz ze wzrostem jego zawartości w kompozytach, w zakresie 10-90% mas., T_g recyklatu nieznacznie przesuwają się w stronę wyższych temperatur, z wartości $-49,3^\circ\text{C}$ do $-43,4^\circ\text{C}$. Z kolei w przypadku temperatur zeszklenia odpowiadających przemianom fazowym poliuretanowej osnowy, widoczna jest zależność spadku wartości T_g z ok. -16°C do -23°C , w miarę zwiększania zawartości recyklatu gumowego w kompozytach.

Różnice w składzie badanych KPG-A wywołują również określone zmiany wartości modułów odnotowanych w stanie szklistym oraz w plateau elastyczności kompozytów. Wskazują na to wyniki zamieszczone w tabeli 22, które dowodzą, że wzrost zawartości recyklatu gumowego w KPG-A, wywiera bardzo duży wpływ na obniżenie ich modułu zachowawczego G' zarówno w obszarze stanu szklistego ($G'_{-60^\circ\text{C}}$) oraz w zakresie plateau ich elastyczności ($G'_{+50^\circ\text{C}}$). Oznacza to, że zwiększanie zawartości recyklatu gumowego w KPG-A pozwala na otrzymanie materiałów charakteryzujących się coraz lepszą zdolnością do tłumienia drgań wymuszonych.

W podsumowaniu można wysunąć wnioski, że obserwowane zmiany temperatur zeszklenia tangensów kąta stratności oraz modułów zachowawczych i modułów stratności, wynikające z różnego składu badanych materiałów kompozytowych wydają się wskazywać, że pomiędzy osnową poliuretanową, a użytym recyklatem gumowym, występują pewne oddziaływania, które na tym etapie badań są trudne do identyfikacji.

Wyniki badań przedstawione w tab. 23-26 i na rys. 76-87 wskazują, że również wielkości stosunku molowego NCO/OH, osnów kompozytów KPG-A wpływają na ich temperaturę zeszklenia (T_g) oraz na wielkość tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$), modułu zachowawczego (G') i modułu stratności (G''). Uzyskane wyniki badań przedstawione poniżej dotyczą opracowanych materiałów kompozytowych KPG-A, otrzymywanych przy stosunkach molowych NCO/OH, wynoszących odpowiednio: 1,0/1; 1,05/1; 1,10/1; 1,15/1 i 1,2/1 oraz przy udziale recyklatu gumowego, stosowanego w ilości 20,40, 60 i 80% mas.

Tabela 23 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wielkości temperatury zeszklenia (T_g), tangensa kąta stratności ($tg\delta$), modułu stratności (G'') oraz modułu zachowawczego (G') kompozytów KPG-A zawierających 20% mas. recyklatu gumowego

NCO/OH	T_g		$tg\delta$		G''		G'	
	T_{g1}	T_{g1}	$tg\delta_1$ w T_{g1}	$tg\delta_1$ w T_{g1}	$G''(T_1)$	$G''(T_2)$	-60°C	50°C
	[°C]				[MPa]		[MPa]	
1,00/1	-49,1	-22,6	0,09	0,41	95	57	1351	17
1,05/1	-49,1	-20,2	0,10	0,45	97	52	1253	15
1,10/1	-48,3	-18,3	0,07	0,46	77	53	1322	17
1,15/1	-48,6	-15,8	0,10	0,49	102	44	1249	13
1,20/1	-48,5	-8,4	0,09	0,58	94	31	1358	9

Tabela 24 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wielkości temperatury zeszklenia (T_g), tangensa kąta stratności ($tg\delta$), modułu stratności (G'') oraz modułu zachowawczego (G') kompozytów KPG-A zawierających 40% mas. recyklatu gumowego

NCO/OH	T_g		$tg\delta$		G''		G'	
	T_{g1}	T_{g1}	$tg\delta_1$ w T_{g1}	$tg\delta_1$ w T_{g1}	$G''(T_1)$	$G''(T_2)$	-60°C	50°C
	[°C]				[MPa]		[MPa]	
1,00/1	-47,5	-21,6	0,23	0,37	154	31	1196	12
1,05/1	-46,8	-11,5	0,19	0,47	138	26	1264	8
1,10/1	-47,6	-23,2	0,22	0,38	152	34	1249	12
1,15/1	-47,5	-17,4	0,21	0,43	140	30	1129	10
1,20/1	-47,6	-7,4	0,19	0,50	153	19	1366	7

Tabela 25 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wielkości temperatury zeszklenia (T_g), tangensa kąta stratności ($tg\delta$), modułu stratności (G'') oraz modułu zachowawczego (G') kompozytów KPG-A zawierających 60% mas. recyklatu gumowego

NCO/OH	T_g		$tg\delta$		G''		G'	
	T_{g1}	T_{g1}	$tg\delta_1$ w T_{g1}	$tg\delta_1$ w T_{g1}	$G''(T_1)$	$G''(T_2)$	-60°C	50°C
	[°C]				[MPa]		[MPa]	
1,00/1	-46,7	-22,4	0,37	0,34	151	18	1094	17
1,05/1	-45,7	-26,8	0,35	0,36	142	25	970	15
1,10/1	-44,1	-23,5	0,33	0,36	128	20	927	17
1,15/1	-46,0	-24,3	0,33	0,36	167	26	1234	13
1,20/1	-45,8	-23,3	0,33	0,35	159	24	964	9

Tabela 26 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wielkości temperatury zeszklenia (T_g), tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$), modułu stratności (G'') oraz modułu zachowawczego (G') kompozytów KPG-A zawierających 80% mas. recyklatu gumowego

NCO/OH	Tg		tgδ		G''		G'	
			tgδ ₁ w Tg ₁	tgδ ₂ w Tg ₂	G''(T ₁)	G''(T ₂)	-60°C	50°C
	Tg ₁	Tg ₂						
	[°C]							
1,00/1	-44,8	-20,6	0,52	0,30	131	9	976	7
1,05/1	-45,1	-18,2	0,48	0,29	140	9	1033	7
1,10/1	-45,7	-24,3	0,52	0,32	135	11	1024	6
1,15/1	-45,2	-22,4	0,52	0,32	144	11	1155	6
1,20/1	-45,0	-20,1	0,54	0,29	139	9	1036	7

gdzie:

Tg₁ - temperatura zeszklenia recyklatu gumowego RG-1

Tg₂ - temperatura zeszklenia osnowy poliuretanowej

tgδ₁ - tangens kąta stratności recyklatu gumowego w Tg₁

tgδ₂ - tangens kąta stratności osnowy poliuretanowej w Tg₂

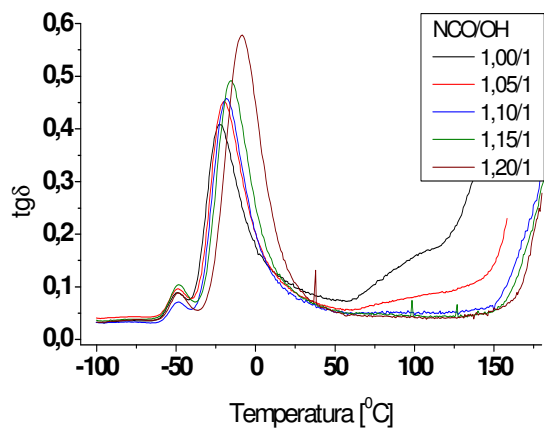
T₁, T₂ – temperatura maksimum piku na krzywej zależności lg(G'')(T)

G''(T₁) - moduł stratności recyklatu gumowego w maksimum zależności lg(G'')(T)

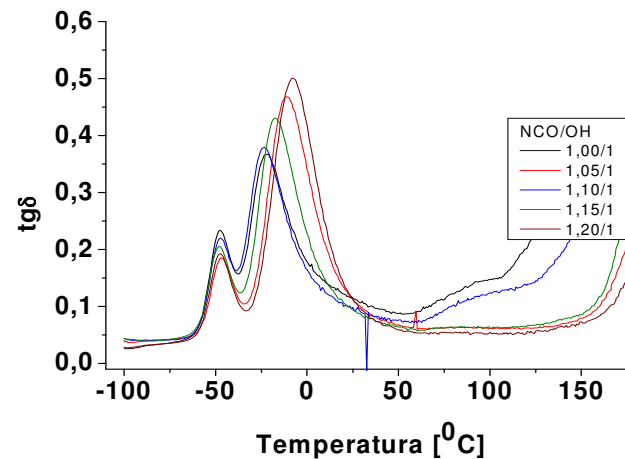
G''(T₂) - moduł stratności osnowy poliuretanowej w maksimum zależności lg(G'')(T)

G'(-60°C) - moduł zachowawczy w temperaturze -60°C

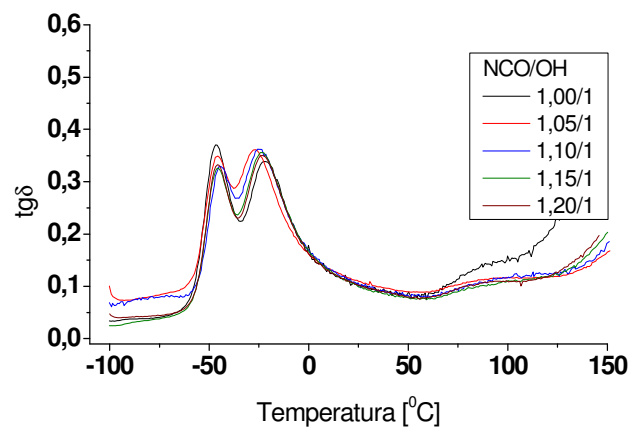
G'(50°C) - moduł zachowawczy w temperaturze +50°C



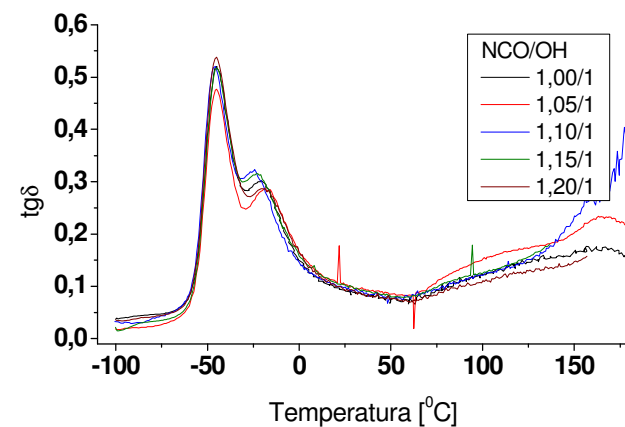
Rys. 76 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność $\text{tg}\delta$ od temperatury, dla KPG-A, zawierających 20% mas. RG-1.



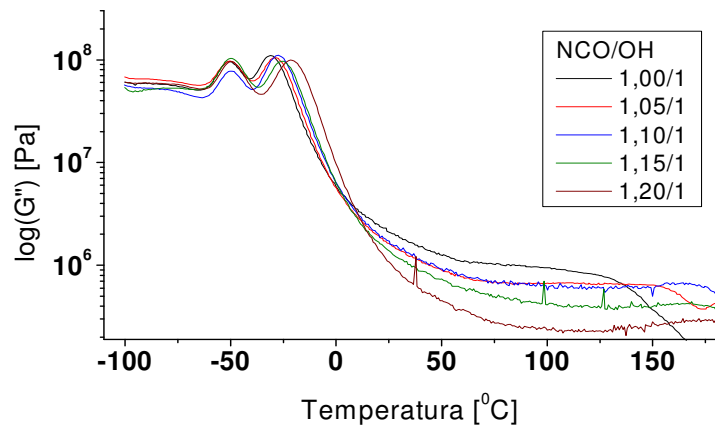
Rys. 77 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność $\text{tg}\delta$ od temperatury, dla KPG-A, zawierających 40% mas. RG-1.



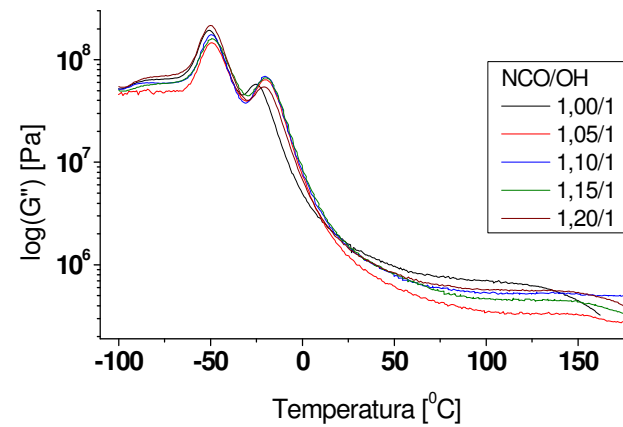
Rys. 78 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność $\text{tg}\delta$ od temperatury, dla KPG-A, zawierających 60% mas. RG-1.



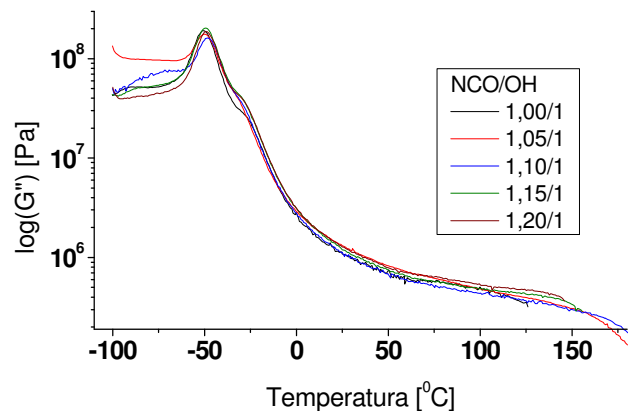
Rys. 79 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność $\text{tg}\delta$ od temperatury, dla KPG-A, zawierających 80% mas. RG-1.



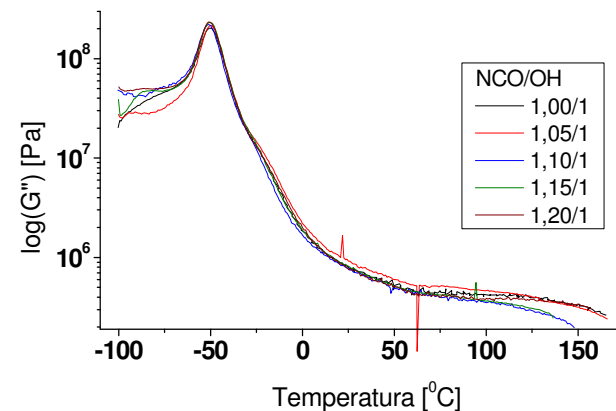
Rys. 80 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G'' od temperatury, dla KPG-A, zawierających 20% mas. RG-1.



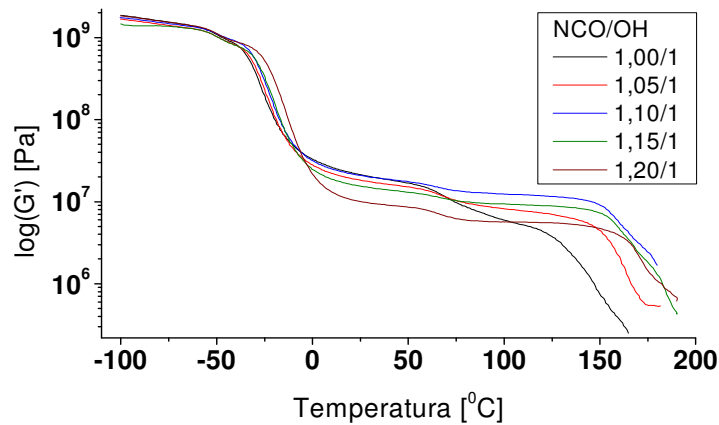
Rys. 81 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G'' od temperatury, dla KPG-A, zawierających 40% mas. RG-1.



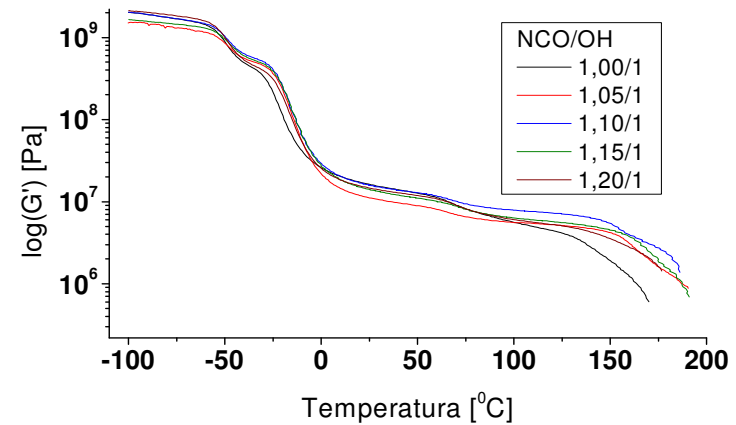
Rys. 82 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G'' od temperatury, dla KPG-A, zawierających 60% mas. RG-1.



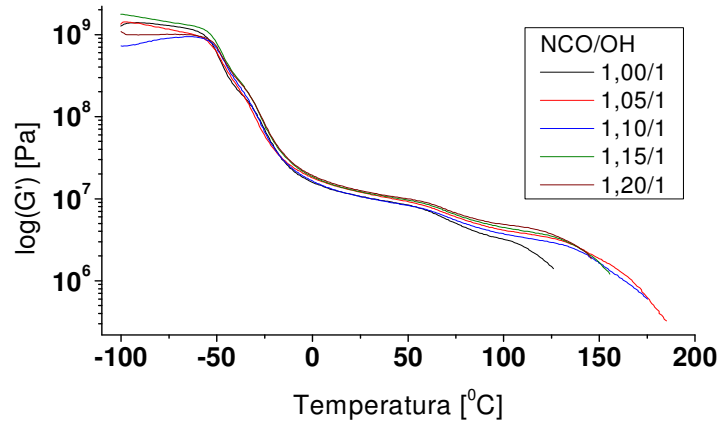
Rys. 83 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G'' od temperatury, dla KPG-A, zawierających 80% mas. RG-1.



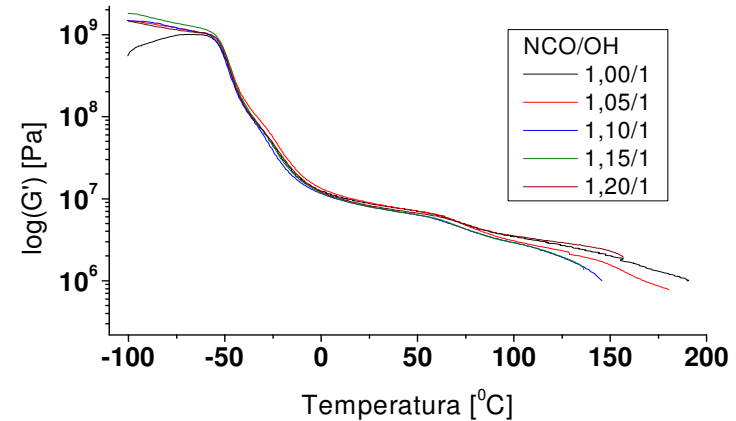
Rys. 84 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G' od temperatury, dla KPG-A, zawierających 20% mas. RG-1.



Rys. 85 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G' od temperatury, dla KPG-A, zawierających 40% mas. RG-1.



Rys. 86 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G' od temperatury, dla KPG-A, zawierających 60% mas. RG-1.



Rys. 87 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G' od temperatury, dla KPG-A, zawierających 80% mas. RG-1.

Przebieg krzywych znajdujących się na rys. 76-87 i ich położenie, wykazują na dość duże podobieństwa we właściwościach dynamicznych przebadanych kompozytów. Szczególnie widoczne są one na przykładzie zmian modułów stratności (G'') oraz tangensa kąta stratności ($\tan\delta$) otrzymanych materiałów kompozytowych, zachodzących w zakresie temperatury pomiaru, leżącym w przedziale od -100°C do $+150^{\circ}\text{C}$. Podobnie jak w przypadku poprzednich badań, analiza DMTA kompozytów KPG-A otrzymanych przy różnych stosunkach molowych NCO/OH poliuretanowej osnowy oraz różnej zawartości recyklatu gumowego wykazała dwufazowy charakter badanych materiałów.

Szczegółowa analiza przebiegu krzywych i ich położenia, znajdujących się na rys.76-87 wskazuje, że w własnościach dynamicznych KPG-A występują pewne różnice, które wynikają z różnego udziału ilościowego recyklatu gumowego w składzie otrzymywanych materiałów kompozytowych oraz struktury osnowy, kształtowanej zmianą stosunku molowego grup NCO/OH. Wniosek ten potwierdzają wyniki badań, przedstawione w tab. 23-26, w których zestawiono w sposób porównywalny wielkość temperatur zeszklenia, tangensa kąta stratności i modułów zachowawczych oraz modułów stratności. Wskazują one, że w KPG-A o zawartości recyklatu wynoszącej 20-40% mas., w zakresie przejścia szklistego poliuretanowej osnowy, wzrost wielkości stosunku molowego grup NCO/OH z 1,0/1 do 1,20/1, powoduje podwyższenie temperatury zeszklenia elastomeru uretanowego o ok. $14,2^{\circ}\text{C}$, bez widocznych zmian temperatury zeszklenia recyklatu gumowego. Natomiast przy ilości recyklatu gumowego wynoszącej 60 i 80% mas. wartość T_g osnowy kompozytów oraz recyklatu gumowego pozostaje stała.

Wyniki prowadzonych badań DMTA kompozytów poliuretanowo-gumowych przedstawione w pracy dowodzą również, że zmiany stosunku molowego NCO/OH w poliuretanowych osnowach kompozytów nie wpływają w większości przypadków na zmiany wartości modułu zachowawczego KPG-A. Wyjątkiem są jedynie materiały otrzymane przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,20/1, które charakteryzują się znacznie niższymi wartościami G' , w stosunku do pozostałych kompozytów, zarówno w zakresie stanu szklistego KPG-A oraz w plateau elastyczności. W związku z tym można uznać, że w KPG-A zmiana wielkości stosunku molowego NCO/OH w zakresie od 1,0/1 do 1,15/1 oraz stosowanie recyklatu gumowego w ilości 60-80% mas. nie wywiera większego wpływu na właściwości dynamiczne otrzymywanych materiałów kompozytowych. Należy to uznać za zjawisko korzystne dla procesu otrzymywania badanych kompozytów, gdyż umożliwia uzyskanie powtarzalności ich właściwości dynamicznych, szczególnie w warunkach przemysłowych.

6.3.1.4. Rozpuszczalność i stopień spęcznienia KPG-A

Badaniom odporności chemicznej na działanie acetonu, octanu etylu i toluenu poddano kompozyty KPG-A zawierające od 10% do 90% mas. recyklatów gumowych RG-1, które otrzymano przy wykorzystaniu poliuretanowych osnów, zsyntezowanych przy stosunkach molowym grup NCO/OH zmienianych w zakresie od 1,0/1 do 1,2/1. W wyniku prowadzonych badań oznaczono w KPG-A zawartość frakcji rozpuszczalnej (Fr) i frakcji nierozpuszczalnej (Fn) w użytych rozpuszczalnikach. Wyznaczono również stopnie spęcznienia KPG (Sp) oraz stopnie spęcznienia zawartych w nich frakcji usieciowanych (Su). Rezultaty badań uzyskane dla kompozytów KPG-A zestawiono w tabelach 27-29.

Tabela 27 Wpływ stosunku NCO/OH i zawartości recyklatu gumowego na odporność KPG-A, na działanie acetonu.

BADANA WIELKOŚĆ	STOSUNEK NCO/OH	ACETON						
		ZAWARTOŚĆ RECYKLATU GUMOWEGO W KPG-A						
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%
Fr [%]	1,00/1	1,9	4,0	24,2	27,5	-	23,7	25,9
	1,05/1	2,2	2,1	3,0	4,0	-	14,6	-
	1,10/1	1,8	2,2	1,9	2,7	12,4	17,7	13,9
	1,15/1	0,4	1,7	2,0	2,6	2,8	10,0	-
	1,20/1	0,5	2,0	2,3	2,8	2,9	6,7	16,7
Fu [%]	1,00/1	98,1	96,0	75,8	72,5	-	76,3	74,1
	1,05/1	97,8	97,9	97,0	96,0	96,9	85,4	
	1,10/1	98,2	97,8	98,1	97,3	87,6	82,3	86,1
	1,15/1	99,6	98,3	98,0	97,4	97,2	90,0	97,3
	1,20/1	99,5	98,0	97,7	97,2	97,1	93,3	83,3
Sp [%]	1,00/1	81,8	83,2	69,6	78,9	-	41,8	34,3
	1,05/1	73,8	67,2	69,9	64,8	54,3	50,4	-
	1,10/1	76,0	69,2	54,5	54,8	56,7	46,8	37,0
	1,15/1	59,6	63,5	54,7	56,3	51,4	50,8	-
	1,20/1	60,2	62,2	62,5	56,6	52,4	54,6	46,5
Su [%]	1,00/1	83,4	86,7	91,8	108,8	-	54,8	46,3
	1,05/1	75,5	68,6	72,0	67,5	-	59,1	-
	1,10/1	77,4	70,8	55,5	56,3	64,7	56,9	43,0
	1,15/1	59,8	64,7	55,8	57,8	52,9	56,4	30,6
	1,20/1	60,5	63,4	64,0	58,2	54,0	58,5	55,8

Tabela 28 Wpływ stosunku NCO/OH i zawartości recyklatu gumowego na odporność KPG-A, na działanie octanu etylu.

BADANA WIELKOŚĆ	STOSUNEK NCO/OH	OCTAN ETYLU						
		ZAWARTOŚĆ RECYKLATU GUMOWEGO W KPG-A						
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%
Fr [%]	1,00/1	1,6	2,0	4,7	7,7	12,8	12,1	14,1
	1,05/1	1,7	1,7	2,2	2,6	2,9	4,2	9,5
	1,10/1	1,6	1,6	0,1	2,5	4,6	6,1	5,2
	1,15/1	0,1	1,7	2,2	2,1	2,8	3,8	4,5
	1,20/1	0,4	1,8	2,3	2,6	3,0	3,9	7,0
Fu [%]	1,00/1	98,4	98,0	95,3	92,3	87,2	87,9	85,9
	1,05/1	98,3	98,3	97,8	97,4	97,1	95,8	90,5
	1,10/1	98,4	98,4	99,9	97,5	95,4	93,9	94,8
	1,15/1	99,9	98,3	97,8	97,9	97,2	96,2	95,5
	1,20/1	99,6	98,2	97,7	97,4	97,0	96,1	93,0
Sp [%]	1,00/1	80,9	62,6	69,8	76,2	65,9	64,3	64,8
	1,05/1	61,9	61,1	62,6	62,9	65,7	63,9	64,3
	1,10/1	62,1	61,6	53,5	61,6	67,9	69,4	64,3
	1,15/1	53,7	61,4	57,1	59,9	62,8	60,7	64,3
	1,20/1	51,5	59,1	64,2	63,2	63,2	62,5	63,4
Su [%]	1,00/1	82,2	63,9	73,2	82,5	75,6	73,2	75,4
	1,05/1	63,0	62,2	64,0	64,6	67,6	66,7	71,0
	1,10/1	63,1	62,5	53,5	63,2	71,2	74,0	67,9
	1,15/1	53,7	62,5	58,4	61,2	64,6	63,2	67,2
	1,20/1	51,7	60,2	65,7	65,0	65,2	65,1	68,2

Tabela 29 Wpływ stosunku NCO/OH i zawartości recyklatu gumowego na odporność KPG-A, na działanie toluenu.

BADANA WIELKOŚĆ	STOSUNEK NCO/OH	TOLUEN								
		ZAWARTOŚĆ RECYKLATU GUMOWEGO W KPG-A								
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
Fr [%]	1,00/1	1,5	1,4	2,2	2,6	3,9	4,6	5,4	6,1	3,9
	1,05/1	1,0	1,5	1,9	2,7	2,7	3,5	-	-	-
	1,10/1	0,8	1,5	1,7	2,5	3,1	3,3	-	-	-
	1,15/1	0,02	1,7	2,1	2,3	2,7	3,2	-	-	-
	1,20/1	0,1	1,4	1,8	2,5	2,9	3,8	3,9	3,8	3,7
Fu [%]	1,00/1	98,5	98,6	97,8	97,4	96,1	95,4	94,6	93,9	96,1
	1,05/1	99,0	98,5	98,1	97,3	97,3	96,5	-	-	-
	1,10/1	99,2	98,5	98,3	97,5	96,9	96,7	-	-	-
	1,15/1	99,98	98,3	97,9	97,7	97,3	96,8	-	-	-
	1,20/1	99,9	98,6	98,2	97,5	97,1	96,2	96,1	96,2	96,3
Sp [%]	1,00/1	35,6	43,8	53,9	69,6	91,2	108,2	122,3	120,5	137,5
	1,05/1	37,0	43,5	51,5	61,9	73,8	90,0	-	-	-
	1,10/1	37,9	44,9	45,1	61,5	79,8	92,4	-	-	-
	1,15/1	34,0	45,0	52,4	61,7	74,6	88,3	-	-	-
	1,20/1	33,6	44,1	53,7	63,3	75,1	92,9	107,5	115,2	134,5
Su [%]	1,00/1	36,1	44,4	55,1	71,5	94,9	113,5	129,3	128,3	143,1
	1,05/1	37,4	44,2	52,5	63,6	75,9	93,2	-	-	-
	1,10/1	38,2	45,6	45,9	63,0	82,4	95,5	-	-	-
	1,15/1	34,0	45,8	53,5	63,1	76,7	91,2	-	-	-
	1,20/1	33,6	44,7	54,6	64,9	77,3	96,6	111,9	119,8	139,7

Rezultaty badań przedstawione w tab. 27-28 jednoznacznie wskazują, że odporność chemiczna materiałów KPG-A, wyznaczona w oparciu o analizy ich rozpuszczalności oraz stopnia spęcznienia, zależy od struktury poliuretanowej osnowy oraz zawartości recyklatu gumowego.

Badania zawartości frakcji rozpuszczalnych (Fr) w KPG-A dowiodły, że otrzymane materiały kompozytowe zawierają większe ich ilości, w stosunku do lanych elastomerów uretanowych typu LEU-A, stanowiących ich osnowę. Ponadto uzyskane rezultaty wskazują, że zawartość tych frakcji ulega stopniowemu zwiększeniu wraz ze wzrostem w badanych kompozytach zawartości recyklatu gumowego. Prawidłowości te występują przy wszystkich otrzymanych materiałach kompozytowych oraz użytych rozpuszczalnikach, które różnicują występujące zależności. Owe zróżnicowanie wynika z odmiennej polarności użytych rozpuszczalników i ich różnego fizyczno-chemicznego podobieństwa do osnowy poliuretanowej. Analiza danych zawartych w tab. 27 wykazała, że próbki KPG-A są bardzo podatne na działanie acetonu (odnotowano największą zawartość frakcji rozpuszczalnych). Zauważono, że aceton rozpuszcza składniki zawarte zarówno w osnowie poliuretanowej, jak i w użytym recyklocie.

Do odnotowania pozostaje również fakt zmniejszenia zawartości frakcji rozpuszczalnych i co za tym idzie zwiększenie ilości frakcji usieciowanych w acetonie i octanie etylu, w przypadku powiększania w KPG-A stosunku molowego NCO/OH poliuretanowej osnowy. Stwierdzenie to znajduje swoje uzasadnienie w wynikach badań zamieszczonych w tabelach 27-28. Wskazują one jednoznacznie, że KPG-A, otrzymane z osnów o budowie liniowej, które zsyntezowano przy stosunku molowym NCO/OH=1,0/1 charakteryzują się znacznie wyższą zawartością frakcji rozpuszczalnych w acetonie i octanie etylu, w stosunku do kompozytów uzyskanych przy udziale osnów, o wyższych stosunkach molowym NCO/OH. W przypadku badań prowadzonych przy użyciu toluenu, ze względu na jego niską stałą dielektryczną oraz słabe powinowactwo do polarnej osnowy nie wykazano wyraźnych zmian rozpuszczalności kompozytów KPG-A, w odniesieniu do wpływu struktury osnowy na badane właściwości.

Przeprowadzone badania dotyczące spęcznienia i rozpuszczalności badanych KPG-A ujawniły również całkowity brak odporności na działanie badanych rozpuszczalników materiałów kompozytowych otrzymanych przy zawartości recyklatu gumowego powyżej 60% mas. Te próbki KPG-A ulegały niszczeniu, polegającym na rozpadzie na cząstki o małych rozmiarach i nie były one przydatne do przeprowadzenia stosownych oznaczeń. Wyjątek stanowiły jedynie materiały kompozytowe zsyntezowane przy stosunku grup

NCO/OH poliuretanowej osnowy równym 1,0/1 i 1,2/1. W ich przypadku możliwe było uzyskanie komplementarnych wyników dla KPG-A uzyskanych przy udziale recyklatu wynoszącego nawet 70 i 80% mas.

Analiza zmian stopni spęcznienia KPG-A (Sp) i obecnych w nich frakcji nierozpuszczalnych (Su) wskazuje, że wzrost zawartości recyklatu gumowego w kompozytach tego typu powoduje obniżenie badanych parametrów. Podobne zależności występują również w przypadku wzrostu stosunku molowego grup NCO/OH osnowy, co ma swoje odzwierciedlenie w wynikach badań uzyskanych dla LEU-A (p. 6.1.1.4). Rozpatrując wpływ rodzaju osnowy kompozytów na ich odporność na działanie rozpuszczalników można zauważyć, że najbardziej odporne na spęcznienie w acetonie i octanie etylu okazały się próbki, których osnowy zsyntezowano przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,2/1.

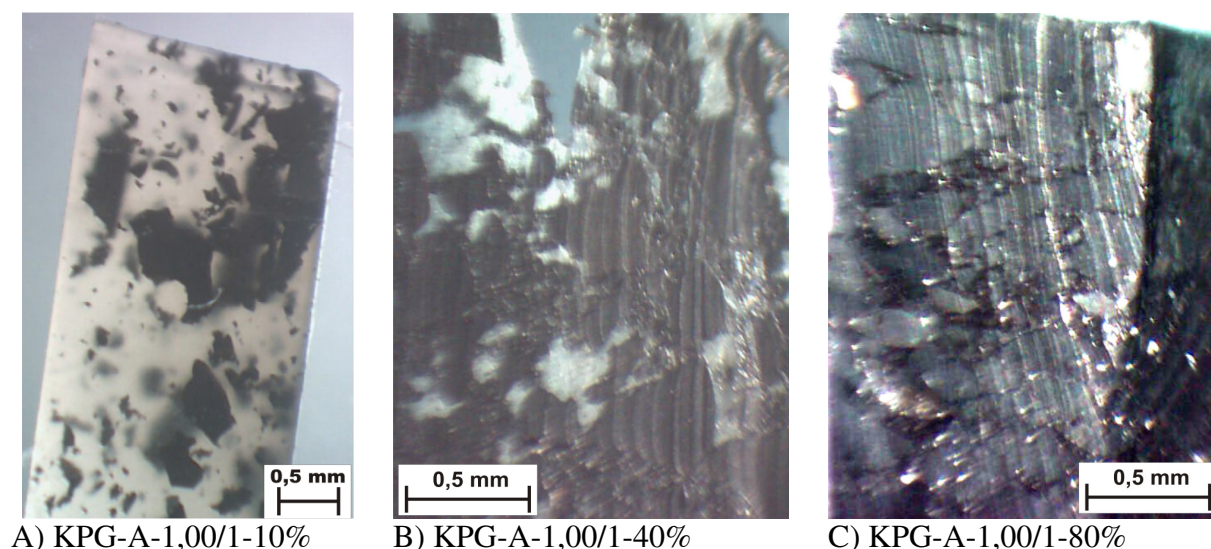
Badania stopnia spęcznienia kompozytów KPG-A w toluenie dowiodły, że kompozyty poliuretanowo-gumowe zawierające recyklat gumowy w ilości większej niż 40% mas. ulegają znacznie większemu spęcznieniu w tym rozpuszczalniku, w porównaniu do wyników uzyskanych dla acetonu i octanu etylu. Dodatkowo zwiększanie ilości recyklatu gumowego w kompozytach powoduje bardzo wyraźny wzrost ich stopnia spęcznienia oraz stopnia spęcznienia zawartych w nich frakcji usieciowanych (Su). Wynika to prawdopodobnie z niepolarnego charakteru recyklatu gumowego, wchodzącego w skład kompozytów, który ulega spęcznianiu w niepolarnym toluenie. W przypadku wpływu struktury osnowy kompozytów na ich odporność na działanie toluenu, w oparciu o uzyskane rezultaty można stwierdzić, że wzrost stosunku molowego grup NCO/OH powoduje obniżenie stopnia spęcznienia kompozytów oraz zawartych w nich frakcji usieciowanych.

6.3.1.5. Mikrostruktura KPG-A

W niniejszym rozdziale przedstawiono rezultaty badań mikroskopowych kompozytów poliuretanowo-gumowych KPG-A, które pozwoliły na określenie morfologii powierzchni ich przekrojów i przełomów kriogenicznych oraz morfologii powierzchni pochodzących z badań wytrzymałościowych. Badania wykonano w oparciu o uznawane za standardy w pracach dotyczących materiałów kompozytowych, metody mikroskopii optycznej (OM), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Analizie mikroskopowej poddano kompozyty poliuretanowo-gumowe, otrzymane przy zastosowaniu lanych elastomerów uretanowych LEU-A, zsyntezowanych przy stosunku

molowym NCO/OH wynoszącym 1,00/1 oraz 1,20/1, zawierające od 10 do 90% mas. recyklatu gumowego RG-1, uzyskiwanego podczas kriogenicznego rozdrabniania użytkowych opon. Kompozyty otrzymane przy stosunku NCO/OH równym 1,0/1 oraz 1,2/1 i różnej zawartości recyklatu gumowego oznaczono w pracy skrótami KPG-A-1,0-(10-90%) i odpowiednio KPG-A-1,2-(10-90%). Wybór dwóch typów KPG-A różniących się rodzajem poliuretanowej osnowy oraz zawartością recyklatu gumowego, umożliwił określenie współzależności pomiędzy morfologią materiałów kompozytowych, a ich składem oraz właściwościami mechanicznymi.

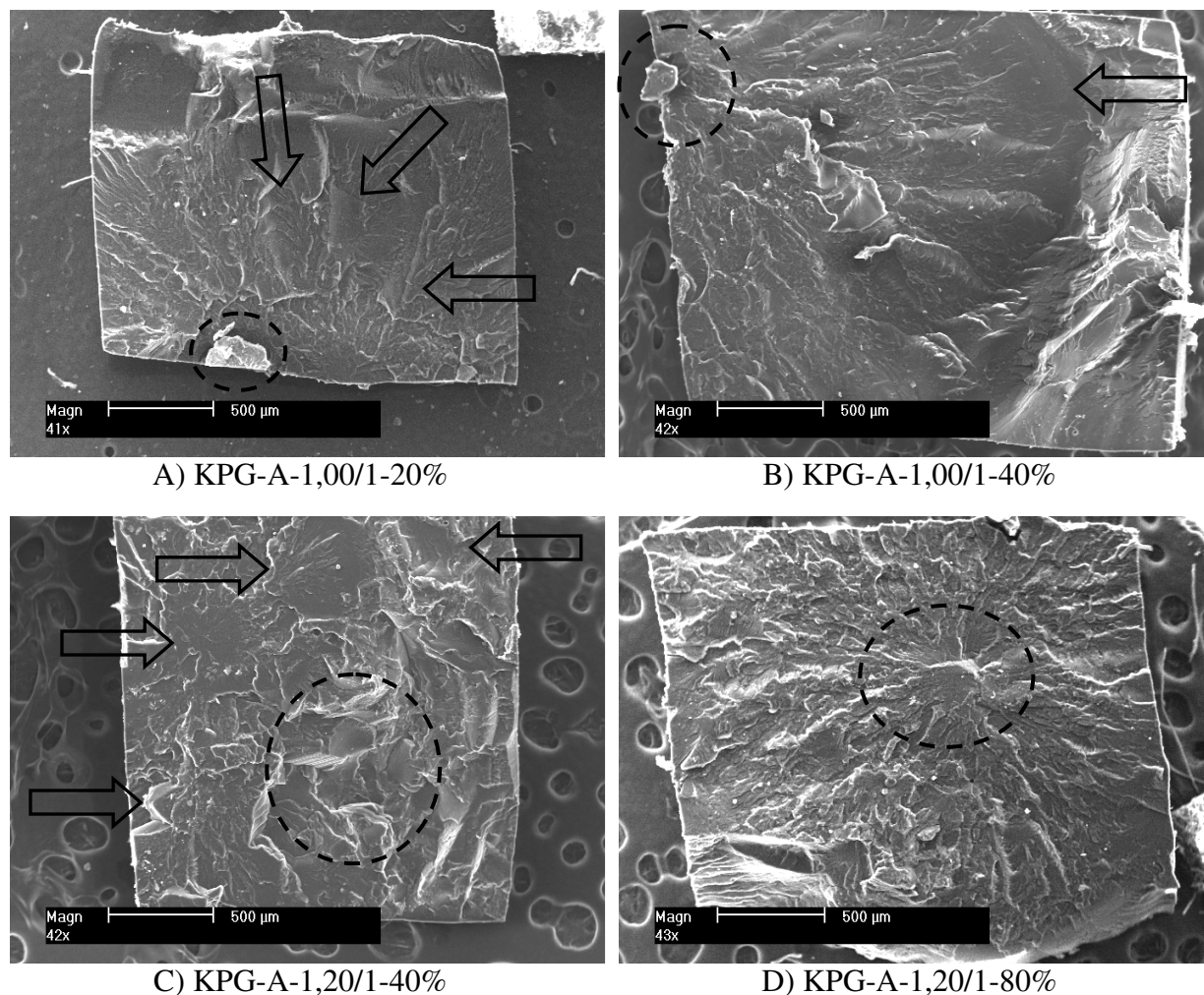
Badania morfologii przekrojów KPG-A przeprowadzone za pomocą stereoskopowego mikroskopu optycznego, pozwoliły na przestrzenne zobrazowanie ułożenia recyklatu gumowego w kompozytach oraz określenia jego stopnia aglomeracji w osnowie poliuretanowej. Rezultaty uzyskane w wyniku tych badań przedstawiono na rys. 88. Na ich podstawie można stwierdzić, że recyklat gumowy w poliuretanowej osnowie KPG-A przy niewielkich napełnieniach (10-40% mas.) pełni funkcję fazy rozproszonej, tworząc w niej niewielkie skupiska. W miarę zwiększania ilości recyklatu w kompozytach faza ciągła, w postaci osnowy przechodzi stopniowo w fazę rozproszoną, natomiast recyklat gumowy przejmuje rolę fazy ciągłej. W przypadku kompozytów otrzymanych przy zawartości RG-1, wynoszącej 10 i 40% mas., jego ziarna rozmieszczone są w nich statystycznie i oddzielone od siebie warstwą osnowy. Ze względu na znaczne różnice w rozmiarach ziaren recyklatu gumowego, wykorzystanego do otrzymania KPG-A na rys. 88 A i B wyróżnić można obszary zdominowane wyłącznie przez frakcje cząstek o rozmiarach poniżej 100µm oraz obszary zawierające RG-1 o rozmiarach cząstek powyżej 0,5 mm. Zwiększenie zawartości RG-1 w kompozytach do poziomu 80% mas. wywołuje bardzo silne upakowanie jego ziaren w całej ich objętości. Jak wynika z rys. 88C w przypadku tych kompozytów recyklat gumowy tworzy aglomeraty, w których poszczególne ziarna stykają się swoimi powierzchniami. W przypadku tych kompozytów, niewielka zawartość użytych lanych elastomerów uretanowych umożliwia wyłącznie wytworzenia cienkiej warstwy, która skleja jego poszczególne ziarna recyklatu. Dlatego wytrzymałość mechaniczna tych materiałów zależy w dużej mierze od oddziaływań adhezyjnych występujących pomiędzy lanymi elastomerami uretanowymi oraz recyklatem gumowym. Natomiast w KPG-A zawierających 10 i 40% mas. recyklatu obciążenia mechaniczne mogą być w dużym stopniu przenoszone również przez osnowę.



Rys. 88 Obrazy morfologii powierzchni ścinków KPG-A, otrzymane przy użyciu stereoskopowego mikroskopu optycznego.

Za pomocą SEM zbadano również kruche przełomy KPG-A, otrzymywane podczas łamania próbek kompozytów w ciekłym azocie. Pozwoliło to na określenie sposobu pęknięcia próbek, stopnia jednorodności powierzchni przełomów oraz ustalenie wpływ ilości recyklatu gumowego i struktury poliuretanowej osnowy, na rodzaj i zakres defektów powstałych podczas kruchego łamania KPG-A.

Rezultaty badań mikrostruktury kruchych przełomów przeprowadzone metodą SEM, których wyniki zaprezentowano na rys. 89, ukazały wyraźny wpływ stosunku molowego NCO/OH poliuretanowej osnowy na mechanizm pęknięcia kompozytów, w temperaturze niższej niż temperatura zeszklenia komponentów użytych do ich otrzymania. Z rysunku 89 A i B przedstawiających przełomy KPG-A otrzymanych z LEU-A, o stosunku NCO/OH równym 1,0/1 wynika, że koncentracja naprężeń w obszarze pojedynczych ziaren recyklatu gumowego, powoduje ich odrywanie od poliuretanu. Wskazują na to oznaczone okręgami cząstki recyklatu widoczne na skraju próbki, które uległy wyrwaniu z osnowy. W konsekwencji wywołuje to powstanie defektu, stanowiącego centrum mikropęknięcia, od którego promieniście rozprzestrzenia się główny front pęknięcia. Rozerwanie KPG-A, poza obszarem defektu ma charakter rozdzierania. Świadczą o tym, oznaczone strzałkami na rys. 89 A i B, powierzchnie ziaren recyklatu, który uległ rozerwaniu, bez widocznego ich oddzielenia od poliuretanowej osnowy.

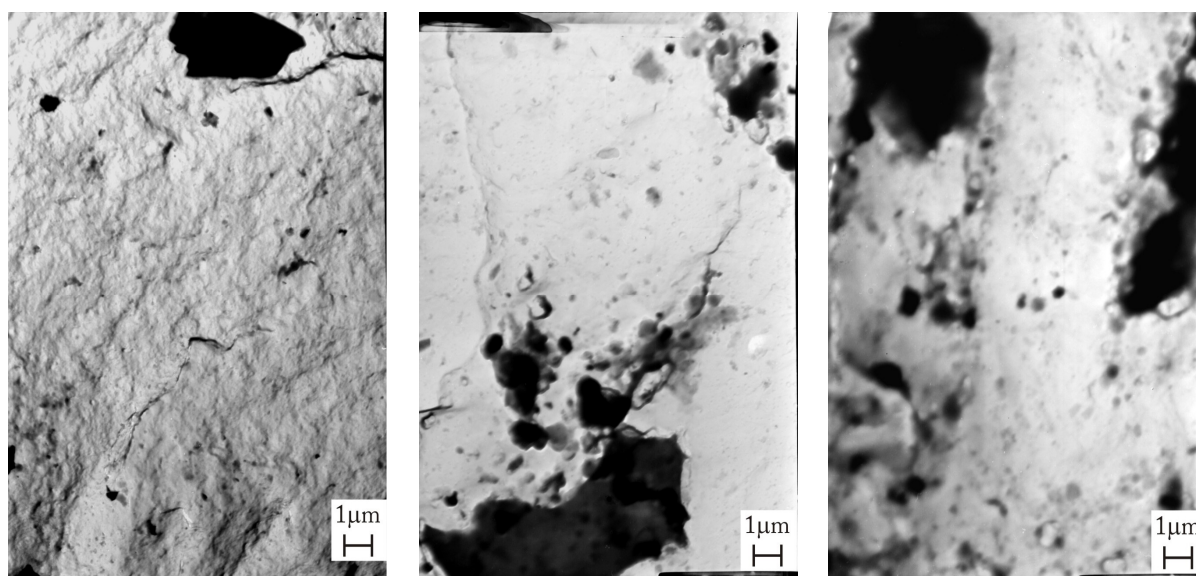


Rys. 89 Obrazy morfologii powierzchni kruchych przełamów KPG-A, otrzymane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego.

Natomiast badania mikroskopowe KPG-A, posiadających osnowy zsyntezowane przy stosunku molowym NCO/OH=1,20/1, pozwoliły zauważyć występowanie w tych materiałach zupełnie odmiennego mechanizmu pęknięcia. Jak wynika z rys. 89 C i D naprężenia wywołane zginaniem próbki w ciekłym azocie, spowodowały rozerwanie pojedynczych ziaren recyklatu gumowego, bez występowania zjawiska ich oderwania adhezyjnego od osnowy. Poparciem tego stwierdzenia są widoczne na rys 89 C i B obszary oznaczone okręgami, które przedstawiają morfologie powierzchni ziaren recyklatu gumowego rozerwanego podczas łamania KPG-A. Dalszy kierunek pęknięcia próbek przebiega promieniście od źródła powstałego defektu i podobnie jak w KPG-A, o równomolowym stosunku NCO/OH, ma on charakter rozdzierania. Świadczą o tym oznaczone strzałkami powierzchnie, reprezentujące rozerwane ziarna recyklatu gumowego. Do odnotowania pozostaje również fakt, że omawiany przebieg pęknięcia KPG-A nie zależy od zastosowanej ilości recyklatu gumowego i ma on

podobny przebieg w kompozytach zawierających 40% oraz 80% mas. RG-1. Przeprowadzone obserwacje morfologii powierzchni kruchych przełamów KPG-A dowiodły więc, że osnowy otrzymane przy nadmiarze molowym grup izocyjanianowych, wykazują pewne oddziaływania adhezyjne z ziarnami recyklatu gumowego. Ma to swoje odzwierciedlenie w wynikach badań własności mechanicznych KPG-A, które wykazały, że wytrzymałość mechaniczna kompozytów posiadających osnowy otrzymane z LEU-A, przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,20/1, jest znacznie wyższa od pozostałych opracowanych materiałów kompozytowych, co zostało dokładnie omówione w p. 6.3.1.2.

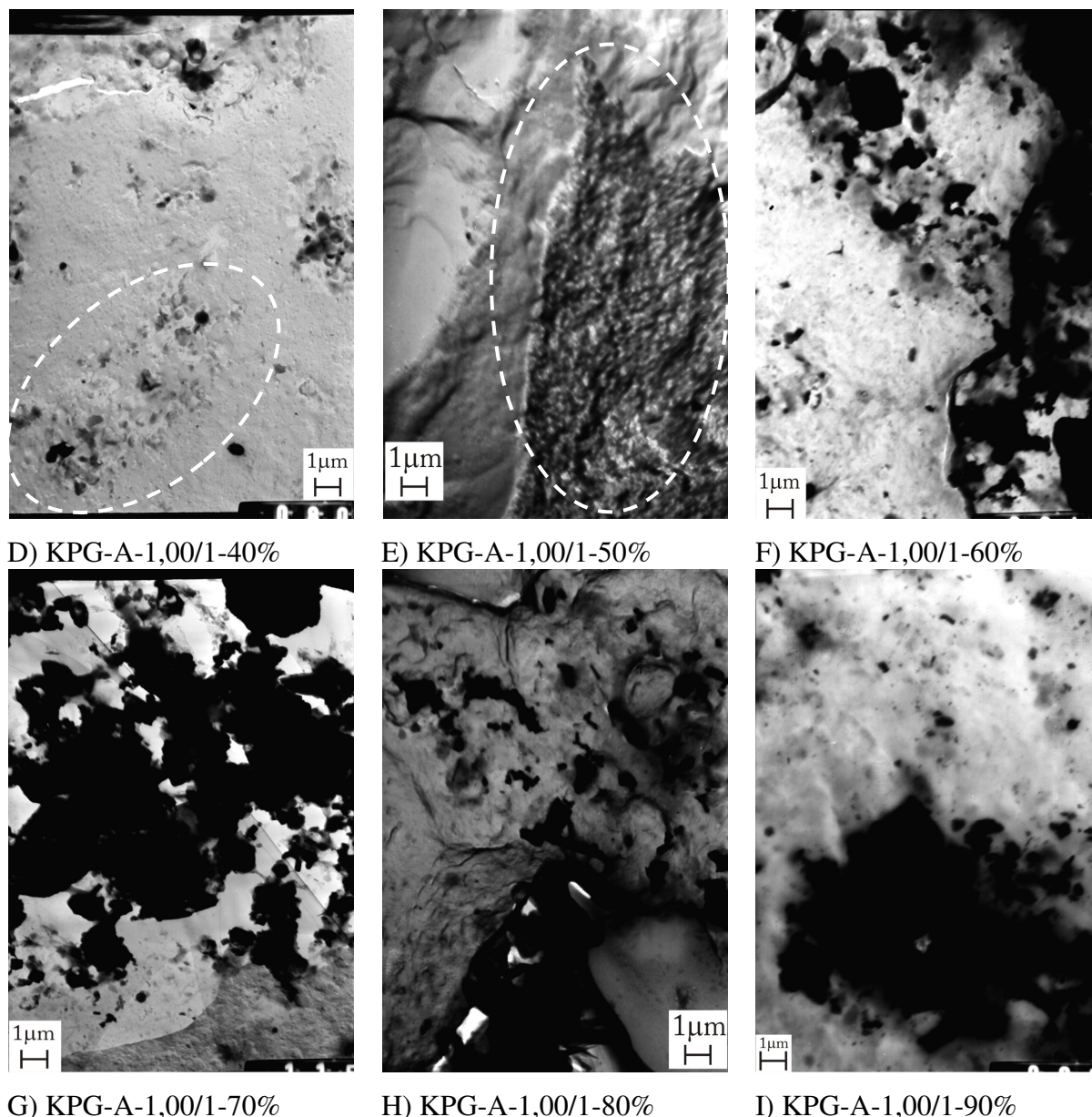
Przy wykorzystaniu TEM przeprowadzono również badania wpływu ilości recyklatu gumowego na morfologię powierzchni ich kruchych przełamów. Analizy TEM wykonano na przykładzie kompozytów otrzymanych przy stosunku molowym NCO/OH wynoszącym 1,00/1, zawierających recyklat gumowy w ilości 10-90% mas. Wyniki obserwacji TEM powierzchni materiałów poliuretanowo-gumowych typu KPG-A zestawiono w postaci zdjęć na rys. 90.



A) KPG-A-1,00/1-10%

B) KPG-A-1,00/1-20%

C) KPG-A-1,00/1-30%

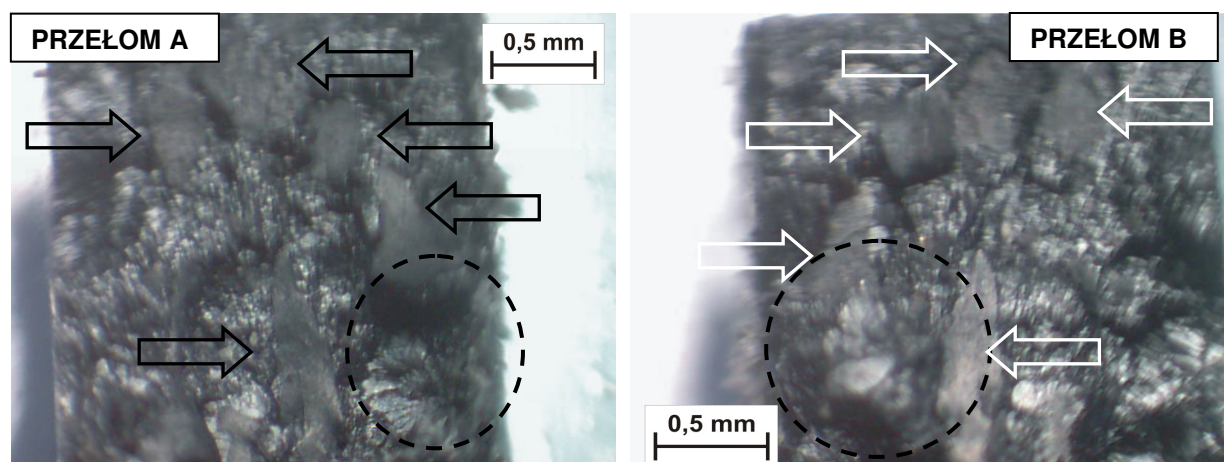


Rys. 90 Obrazy morfologii powierzchni kruchych przełamów KPG-A, otrzymane przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

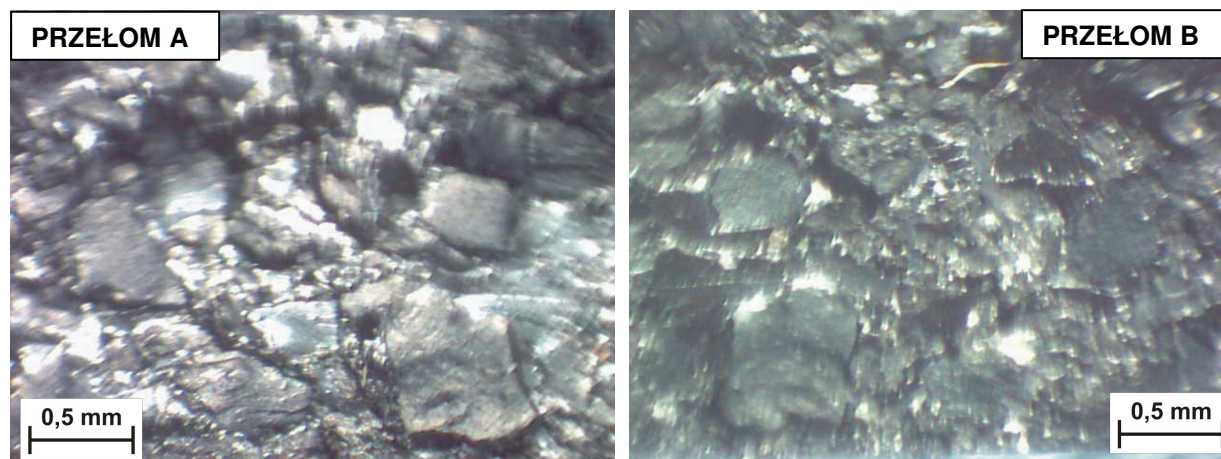
Analiza zdjęć uzyskanych metodą TEM, ukazujących morfologię materiałów kompozytowych KPG-A, wykazała niepromienisty (nieradialny) charakter pęknięcia osnowy, który jest charakterystyczny dla poliuretanów liniowych (nieusieciowanych). Ponadto obrazy mikroskopowe przedstawione na rys. 90 dowodzą, że kompozyty poliuretanowo-gumowe są materiałami mikro-niejednorodnymi. W ich strukturze można wyodrębnić dwie fazy: poliuretanową oraz recyklat gumowy. Zwiększanie zawartości recyklatu w kompozytach, powyżej 60% mas. wywołuje tworzenie się aglomeratów o dużych rozmiarach, ale i o różnym stopniu nieuporządkowania. Szczególnie widoczne jest to na rysunkach 90 G-I, na których zauważyć można czarne obszary reprezentujące ziarna recyklatu

gumowego, oderwanego od jednej z powierzchni przełomu i przytwierdzonego do osnowy. Można więc stwierdzić, że podczas kruchego pęknięcia KPG-A rozrywanie próbek zachodzi na granicy, występującej pomiędzy recyklatem gumowym, a osnową poliuretanową. Jest to wynikiem słabych oddziaływań fizyczno-chemicznych między tymi dwoma składnikami materiału kompozytowego. Dodatkowo na rys. 90 D i E wyróżnione zostały obszary (oznaczone białymi okręgami), w których pęknięcie przebiega w cząstkach recyklatu gumowego. Potwierdza to przebieg mechanizmu pęknięcia kompozytów KPG-A omówiony w badaniach SEM. Zgodnie z nim oderwanie ziaren recyklatu od osnowy, zsyntezowanej przy stosunku molowym $NCO/OH=1,0/1$, rozpoczyna proces rozdzierania próbek, w którym następuje rozrywanie cząstek recyklatu, bez jego odrywania od osnowy.

Za pomocą metod SEM i OM przebadano również morfologię powierzchni dekohezji kompozytów, na przykładzie przełomów uzyskanych podczas badań ich wytrzymałości na rozciąganie. Analizie mikrostruktur KPG-A poddano próbki kompozytów, otrzymane przy różnej zawartości recyklatu gumowego, zmienianej w zakresie 10-80% mas., których osnowę zsyntezowano z LEU-A o stosunkach molowych grup NCO/OH równych 1,0/1 i 1,2/1. Wyniki obserwacji OM, w postaci zdjęć dwóch połówek przełomów powstałych podczas zerwania reprezentatywnie wybranych kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-A, zawierających 40% mas. recyklatu gumowego przedstawiono na rys. 91-92. Natomiast obrazy przełomów uzyskane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) zestawiono na rys. 93-94.



Rys. 91 Obrazy MO morfologii powierzchni dwóch przełomów uzyskanych podczas jednoosiowego rozciągania KPG-A, otrzymanego przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,0/1, zawierające 40% mas. recyklatu gumowego.

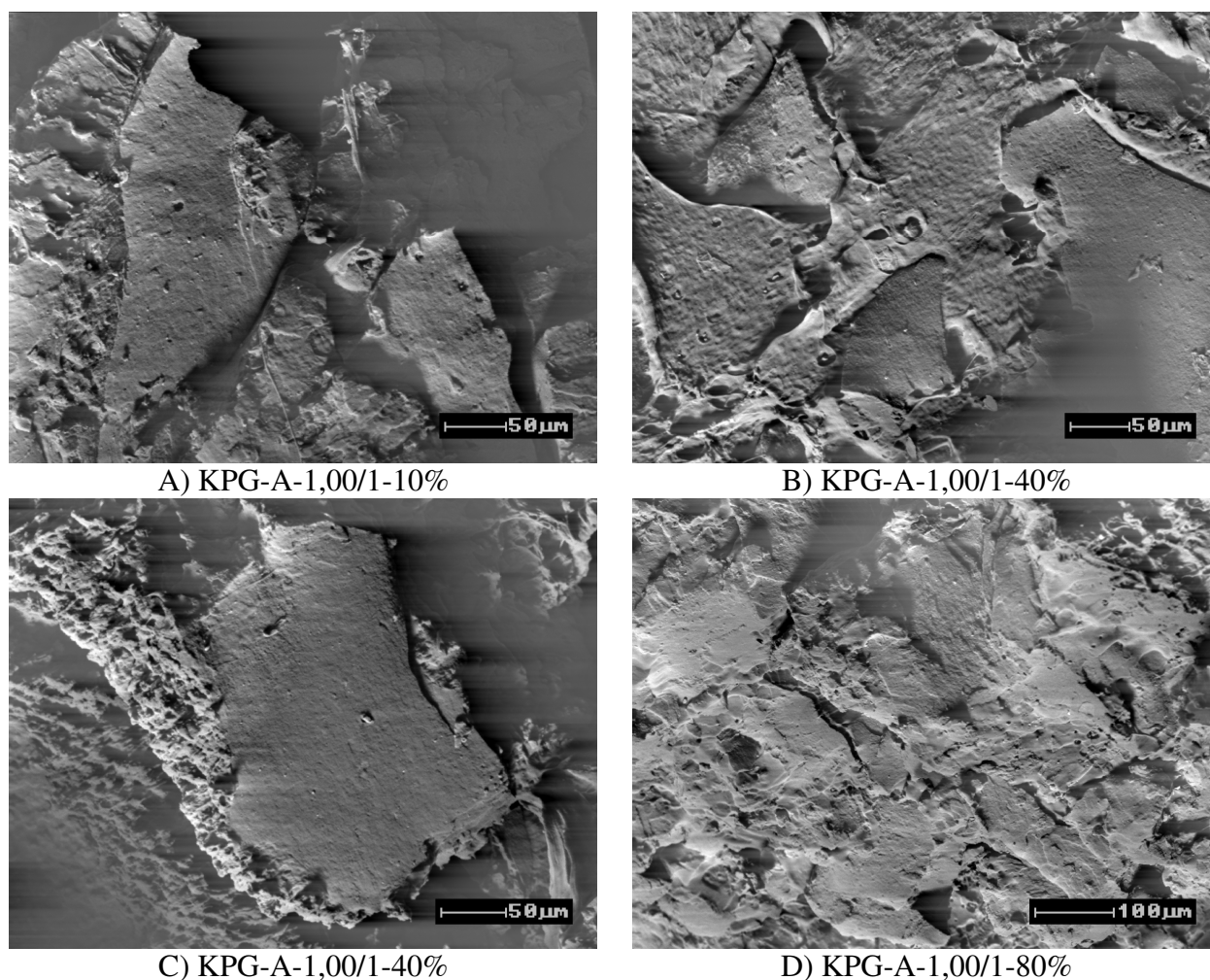


Rys. 92 Obrazy morfologii powierzchni dwóch przełomów uzyskanych podczas jednoosiowego rozciągania KPG-A, otrzymanego przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,2/1, zawierające 40% mas. recyklatu gumowego.

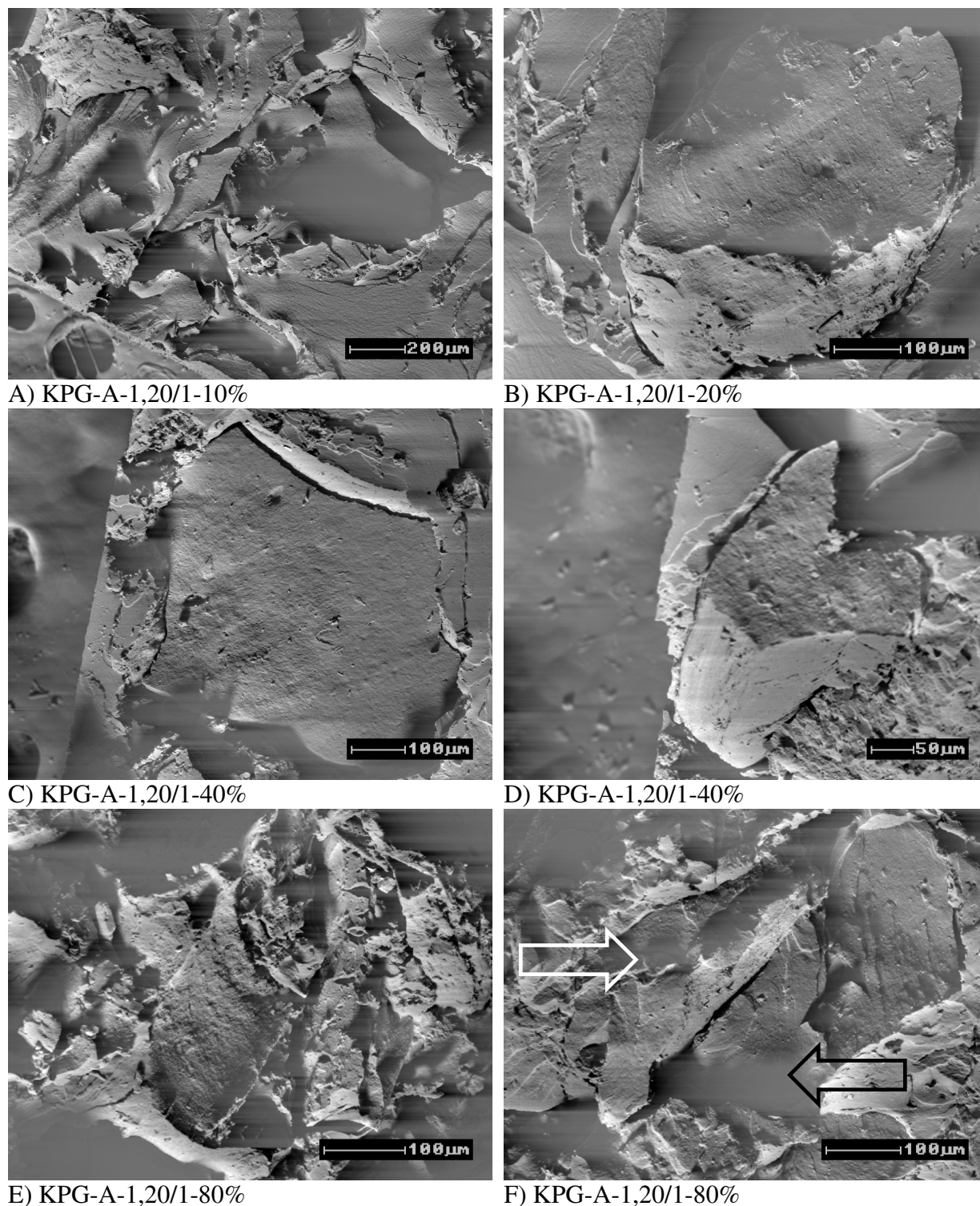
Badania MO mikrostruktur przełomów KPG-A zawierających 40% mas. recyklatu gumowego, których wyniki zaprezentowano na rys. 91-92, ukazały wyraźny wpływ stosunku molowego NCO/OH poliuretanowej osnowy na mechanizm rozrywania kompozytów, podczas ich jednoosiowego rozciągania. Z przeprowadzonych badań wynika, że zerwanie KPG-A, o stosunku molowym NCO/OH osnowy równym 1,0/1, przebiega podobnym mechanizmem jak w przypadku kruchego łamania KPG-A w ciekłym azocie. Zgodnie z nim podczas odkształcania kompozytów powstające w nich naprężenia powodują adhezyjne odrywanie pojedynczych ziaren recyklatu od osnowy. Świadczą o tym, widoczne na rys. 91, obszary oznaczone okręgami, które reprezentują miejsca wyrwania ziaren recyklatu od osnowy. W wyniku tego w próbce powstaje karb, który inicjuje dalsze jej rozrywanie. Morfologia przełomów A i B wskazuje również na występowanie w badanych próbkach płaskich powierzchni o ostrych krawędziach oraz jednakowej wielkości i kształcie, które na rys. 91 oznaczono strzałkami. Wyróżnione obszary reprezentują dwie połówki ziaren recyklatu gumowego. Wskazuje to, że rozciąganie KPG-A, wywołuje obok adhezyjnego oderwania recyklatu również rozrywanie samych jego ziaren

Natomiast KPG-A zawierające 40% mas. recyklatu gumowego, które otrzymano z LEU-A zsyntezowanego przy stosunku molowym NCO/OH wynoszącym 1,20/1, wykazują odmienny mechanizm rozrywania. W powierzchni ich dwóch przełomów uzyskanych w próbie rozciągania (rys. 92) nie można wyróżnić obszarów, w których doszłoby do adhezyjnego oderwania ziaren recyklatu od osnowy. Na rys. 92 widoczne są wyłącznie obszary (oznaczone strzałkami), które reprezentują ziarna recyklatu gumowego rozerwane w wyniku rozciągania materiału kompozytowego. Wynika z tego, że część ziaren recyklatu gumowego, która

wykazuje oddziaływania adhezyjne z osnową, odkształca się razem z nią do momentu, przekroczenia ich wytrzymałości na rozciąganie. Następnie dochodzi do ich rozerwania, które powoduje wytworzenie w próbce defektu, inicjującego wzrost pęknięcia materiału kompozytowego. Zgodnie z tym naprężenia w próbce przenoszone są zarówno przez osnowę, jak i rozproszone w niej ziarna recyklatu gumowego. Może to tłumaczyć znacznie wyższą wytrzymałość mechaniczną KPG-A, posiadających osnowy poliuretanowe uzyskane przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,20/1, w odniesieniu do kompozytów o osnowie, zsyntezowanej przy równomolowej ilości grup NCO i OH.



Rys. 93 Obrazy SEM morfologii powierzchni przełomów uzyskanych podczas jednoosiowego rozciągania KPG-A, otrzymanego z LEU-A, przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,0/1.



Rys. 94 Obrazy SEM morfologii powierzchni przełomów uzyskanych podczas jednoosiowego rozciągania KPG-A, otrzymanego z LEU-A, przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,2/1.

Obserwacja morfologii powierzchni przełomów pochodzących z badań wytrzymałości na rozciąganie KPG-A, przeprowadzona za pomocą SEM, wydaje się potwierdzać omówiony powyżej mechanizm rozrywania kompozytów, posiadających poliuretanowe osnowy o

stosunkach molowych NCO/OH równych 1,0/1 oraz 1,20/1. Analiza zdjęć zamieszczonych na rys. 93-94 wskazuje na mikroniejednorodną strukturę badanych KPG-A, która objawia się obecnością w powierzchni ich dekohezji ziaren recyklatu gumowego oraz obszarów powstałych po rozerwaniu osnowy. Widoczne na zdjęciach ziarna posiadają regularny kształt i ostre krawędzie, co jest charakterystyczną cechą recyklatu gumowego otrzymywanego podczas kriogenicznego kruszenia użytkowych wyrobów gumowych. W przypadku kompozytów zawierających od 10% do 40% mas. RG-1, na zdjęciach zamieszczonych na rys. 93 A-C oraz rys.94 A-D, widoczne są ziarna recyklatu gumowego, których ułożenie w osnowie oraz morfologia powierzchni wskazuje na ich rozerwanie w wyniku rozciągania kompozytów. Dowodzi to, że w czasie rozciągania KPG-A, elastyczne ziarna recyklatu gumowego odkształcają się razem z osnową, do momentu powstania w niej pęknięcia (defektu), który inicjuje jej rozrywanie. W miarę dalszego odkształcania cząstki recyklatu rozproszone w osnowie są rozciągane u szczytu pęknięcia, tworząc pewnego rodzaju most pomiędzy rozciąganyymi powierzchniami. W toku dalszego odkształcania następuje rozerwanie odkształcanych ziaren recyklatu gumowego w wyniku czego, w uzyskanych przełomach, możliwe jest zaobserwowanie ich rozerwanych powierzchni.

W przypadku KPG-A, zawierających 80% mas. recyklatu gumowego, badania SEM ich przełomów, wykazały głównie obecność ziaren recyklatu gumowego, których morfologia powierzchni wskazuje na ich adhezyjne oderwanie od osnowy. Jednak na rys. 94 F zauważyć można, obok ziarna recyklatu oderwanego od osnowy na granicy międzyfazowej (oznaczonego białą strzałką), cząstkę recyklatu, która uległa rozerwaniu, co świadczy o mieszanym mechanizmie pęknięcia próbki tego typu.

6.3.2. Kompozyty poliuretanowo-gumowe typu KPG-B

Materiały poliuretanowo-gumowe o symbolu KPG-B, stanowią drugą grupę opracowanych kompozytów, która jest bardzo bliskim analogiem omówionych w p.6.3.1. materiałów kompozytowych KPG-A. Pod względem struktury chemicznej jedyne różnice między tymi kompozytami wynikają z rodzaju oligodiolu, wykorzystanego w syntezie lanych elastomerów uretanowych, stanowiących ich osnowy.

6.3.2.1. Proces otrzymywania KPG-B

Przebieg procesu otrzymywania kompozytów KPG-B, w których jako osnowę wykorzystano nasycone lane elastomery uretanowe typu LEU-B, był identyczny jak w przypadku kompozytów KPG-A.

Pierwszym etapem ich syntezy było otrzymanie prepolimerów uretanowych (PRE-B) zgodnie z warunkami oraz procedurami opisanymi w p.6.1.2.1. Prepolimery te uzyskiwano w reakcji poliaddycji prowadzonej z wykorzystaniem α,ω -dihydroksy[oligo(adypinianu etylenowego)] (OAE) oraz nadmiaru molowego 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI). Ilość diizocyjanianu stosowanego w syntezie PRE-B ustalana była na poziomie wynikającym z założonego końcowego stężenia niezwiązanych grup NCO, wynoszącego ok. 8% mas. ($\pm 0,5\%$). Uzyskane prepolimery przedłużano następnie 1,4-butanodiolem (1,4-BD), którego ilość dobierana była w taki sposób, aby możliwe było uzyskanie osnowy poliuretanowej, o końcowych stosunkach molowych grup NCO/OH, wynoszących odpowiednio 1,00/1, 1,05/1, 1,10/1, 1,15/1 i 1,20/1. Wybrany zakres stosunków molowych grup NCO/OH ustalony został w oparciu o wyniki badań własności fizyko-mechanicznych LEU-B. Wykazały one, że właśnie przy tych stosunkach molowych grup izocyjanianowych i hydroksylowych możliwe jest otrzymanie LEU-B, charakteryzujących się najbardziej korzystnym zespołem własności mechanicznych.

Uzyskaną w procesie przedłużania ciekłą mieszaniną reakcyjną przenoszono następnie do komory mieszalnika zetowego Brabender Duisburg, typ 810-600 i dodawano do niej rozdrabniany kriogenicznie recyklat gumowy (RG-1). Ilość recyklatu gumowego zmieniano w zakresie od 10% do 90% mas. Czas mieszania wynosił 5 min. Tak przygotowaną mieszkankę umieszczano w dwugniazdowej formie stalowej o wymiarach 120x100x2mm i prasowano przez godzinę w prasie hydraulicznej w temperaturze 110⁰C, pod ciśnieniem 5 MPa. W końcowym etapie próbki kompozytów po odformowaniu wygrzewano przez 24 godziny w temperaturze 110⁰C. Ilości poszczególnych substancji wykorzystanych w procesie otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-B, przedstawiono w tab. 30.

Tabela 30 Udział masowy i procentowy substratów użytych w procesie otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-B.

Stosunek molowy NCO/OH	LANE ELASTOMERY URETANOWE						RECYKLAT GUMOWY RG-1	
	PRE-B				1,4-BD			
	MDI		OAE					
	[g]	[%] mas.	[g]	[%] mas.	[g]	[%] mas.	[g]	[%] mas.
1,00/1	44,7	26,8	93,5	56,1	11,7	7,0	16,7	10
	38,8	23,9	81,1	49,9	10,2	6,3	32,5	20
	36,4	21,2	76,0	44,3	7,6	4,4	51,4	30
	29,7	17,8	62,4	37,4	7,8	4,7	66,7	40
	26,8	14,9	56,2	31,2	7,1	3,9	90,0	50
	20,8	11,9	43,7	25,0	5,5	3,1	105,0	60
	14,9	8,9	31,2	18,7	3,9	2,4	116,7	70
	10,4	6,0	21,9	12,5	2,7	1,5	140,0	80
4,5	3,0	9,4	6,2	1,2	0,8	135,0	90	
1,05/1	44,9	26,9	93,9	56,3	11,2	6,7	16,7	10
	38,7	23,8	81,1	49,9	10,2	6,3	32,5	20
	35,8	20,9	75,2	43,9	8,9	5,2	51,4	30
	29,9	17,9	62,7	37,6	7,4	4,5	66,7	40
	24,0	15,0	50,4	31,5	5,7	3,5	80,0	50
	19,5	12,0	40,9	25,2	4,6	2,8	97,5	60
	7,5	9,0	15,8	18,9	1,7	2,0	58,3	70
	4,2	6,0	8,8	12,5	1,0	1,5	56,0	80
2,4	3,0	5,0	6,3	0,6	0,7	72,0	90	
1,10/1	45,1	27,0	94,2	56,5	10,7	6,4	16,7	10
	33,0	24,0	69,2	50,3	7,8	5,7	27,5	20
	36,0	21,0	75,5	44,0	8,6	5,0	51,4	30
	27,0	18,0	56,6	37,7	6,4	4,3	60,0	40
	24,0	15,0	50,3	31,5	5,7	3,5	80,0	50
	18,1	12,1	38,0	25,3	3,9	2,6	90,0	60
	7,5	9,1	15,8	19,0	1,6	1,9	58,3	70
	5,1	6,0	10,8	12,7	1,1	1,3	68,0	80
2,4	3,0	5,0	6,3	0,6	0,7	72,0	90	
1,15/1	45,2	27,1	94,5	56,7	10,3	6,2	16,7	10
	24,0	24,0	50,5	50,5	5,5	5,5	20,0	20
	33,1	21,0	69,4	44,2	7,5	4,8	47,1	30
	30,1	18,0	63,1	37,8	6,9	4,1	66,7	40
	24,1	15,0	50,5	31,6	5,4	3,4	80,0	50
	19,6	12,0	41,0	25,3	4,4	2,7	97,5	60
	7,6	9,1	15,9	19,1	1,6	1,9	58,3	70
	4,3	6,1	8,9	12,7	0,9	1,2	56,0	80
7,4	9,3	2,4	3,0	5,0	6,3	0,6	0,7	
1,20/1	45,3	27,2	94,8	56,9	9,9	5,9	16,7	10
	36,2	24,1	75,9	50,6	7,9	5,3	30,0	20
	36,4	21,2	76,4	44,6	7,2	4,2	51,4	30
	29,7	17,8	62,4	37,4	7,8	4,7	66,7	40
	23,8	14,9	49,9	31,2	6,3	3,9	80,0	50
	10,4	11,9	21,8	25,0	2,7	3,1	52,5	60
	7,4	8,9	15,6	18,7	2,0	2,4	58,3	70
	4,2	6,1	8,9	12,7	0,8	1,2	56,0	80
2,4	3,0	5,1	6,4	0,5	0,6	72,0	90	

6.3.2.2. Statyczne właściwości mechaniczne KPG-B

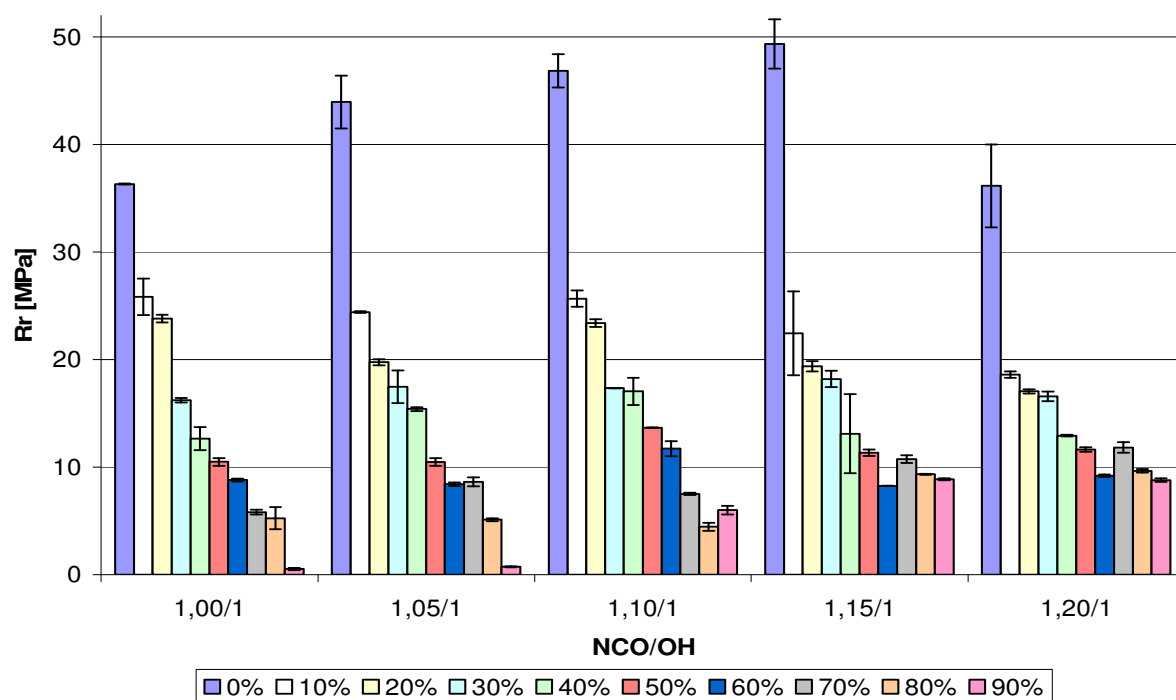
W tab. 31 i na rys. 95-99 przedstawiono wyniki, ukazujące wpływ wielkości stosunku molowego NCO/OH, zastosowanego w procesie otrzymywania kompozytów KPG-B oraz różnej ilości recyklatu gumowego (RG-1), zmienianej w zakresie od 10-90% mas., na ich statyczne właściwości mechaniczne, wyznaczone w oparciu o badania wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia w chwili zerwania i wydłużenia trwałego oraz twardość i odporność na ścieranie.

Tabela 31 Wpływ stosunku molowego NCO/OH poliuretanowej osnowy oraz zawartości recyklatu gumowego na właściwości kompozytów typu KPG-B.

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE Rr [MPa]										
Stosunek NCO/OH	Zawartość recyklatu gumowego [% mas.]									
	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
1,00/1	36	26	24	16	13	11	9	6	5	1
1,05/1	44	24	20	18	15	11	8	9	5	1
1,10/1	47	26	23	17	17	14	12	8	5	6
1,15/1	49	23	19	18	13	11	8	11	9	9
1,20/1	36	19	18	17	13	12	9	12	10	9
WYDŁUŻENIE PRZY ZERWANIU Er [%]										
1,00/1	635	606	595	505	524	435	400	309	290	42
1,05/1	631	549	526	463	442	408	385	387	284	84
1,10/1	634	608	590	586	573	520	479	382	289	348
1,15/1	593	568	511	557	549	490	366	484	440	443
1,20/1	518	466	432	483	473	446	464	483	430	436
WYDŁUŻENIE TRWAŁE Et [%]										
1,00/1	74	23	17	11	3	15	10	6	5	0
1,05/1	51	22	20	21	14	11	10	11	8	0
1,10/1	39	16	20	16	19	25	9	6	1	5
1,15/1	28	15	24	21	12	16	10	13	11	9
1,20/1	29	13	14	8	9	13	10	12	9	10
TWARDOŚĆ [Sh A]										
1,00/1	88	87	87	85	81	81	74	67	66	50
1,05/1	88	84	83	81	80	79	76	72	66	50
1,10/1	88	86	86	82	82	78	76	72	65	62
1,15/1	87	85	84	83	81	78	77	71	68	63
1,20/1	86	84	83	80	79	77	76	71	68	63
ODPORNOŚĆ NA ŚCIERANIE [cm³]										
1,00/1	0,048	0,038	0,040	0,072	0,122	0,215	0,231	0,202	0,318	0,898
1,05/1	0,048	0,041	0,046	0,054	0,064	0,100	0,139	0,138	0,252	0,507
1,10/1	0,099	0,041	0,038	0,042	0,047	0,090	0,152	0,171	0,19	0,131
1,15/1	0,046	0,038	0,038	0,05	0,066	0,087	0,145	0,099	0,138	0,093
1,20/1	0,054	0,037	0,046	0,049	0,075	0,088	0,13	0,091	0,141	0,106

▪ Wytrzymałość na rozciąganie (Rr) KPG-B

Wyniki badania wytrzymałości na rozciąganie kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-B, charakteryzujące wpływ struktury poliuretanowej osnowy oraz zawartości recyklatu gumowego na badane właściwości, przedstawiono w tabeli 31 i na rysunku 99.



Rys. 95 Wpływ ilości recyklatu gumowego na wytrzymałość na rozciąganie KPG-B, otrzymanych przy stosunku molowym NCO/OH, zawartych w przedziale 1,0/1-1,2/1.

Zaprezentowane w tab. 31 i na rys. 95 rezultaty badań dowiodły, że podobnie jak w przypadku materiałów KPG-A, wytrzymałość na rozciąganie kompozytów KPG-B ulega znacznemu pogorszeniu wraz ze zwiększaniem w nich zawartości recyklatu gumowego. Szczegółowa analiza uzyskanych wyników wskazuje, że już 10% mas. recyklatu gumowego w składzie otrzymanych materiałów, obniża ich wytrzymałość na rozciąganie o ok. 20 MPa, w stosunku do wytrzymałości LEU-B, stosowanych, jako ich osnowy. Przy czym pewnym wyjątkiem pozostają materiały kompozytowe, posiadające osnowy o liniowej strukturze łańcuchów głównych, które uzyskano przy NCO/OH równym 1,0/1. Natomiast w przypadku kompozytów zawierających recyklat gumowy w ilości 80-90% mas., wytrzymałość na rozciąganie KPG-B obniża się do poziomu ok. 1-10MPa.

Wyniki badań wskazują również, że bardzo duży wpływ na omawiane właściwości KPG-B wywiera wielkość stosunku molowego NCO/OH, zastosowanego w procesie

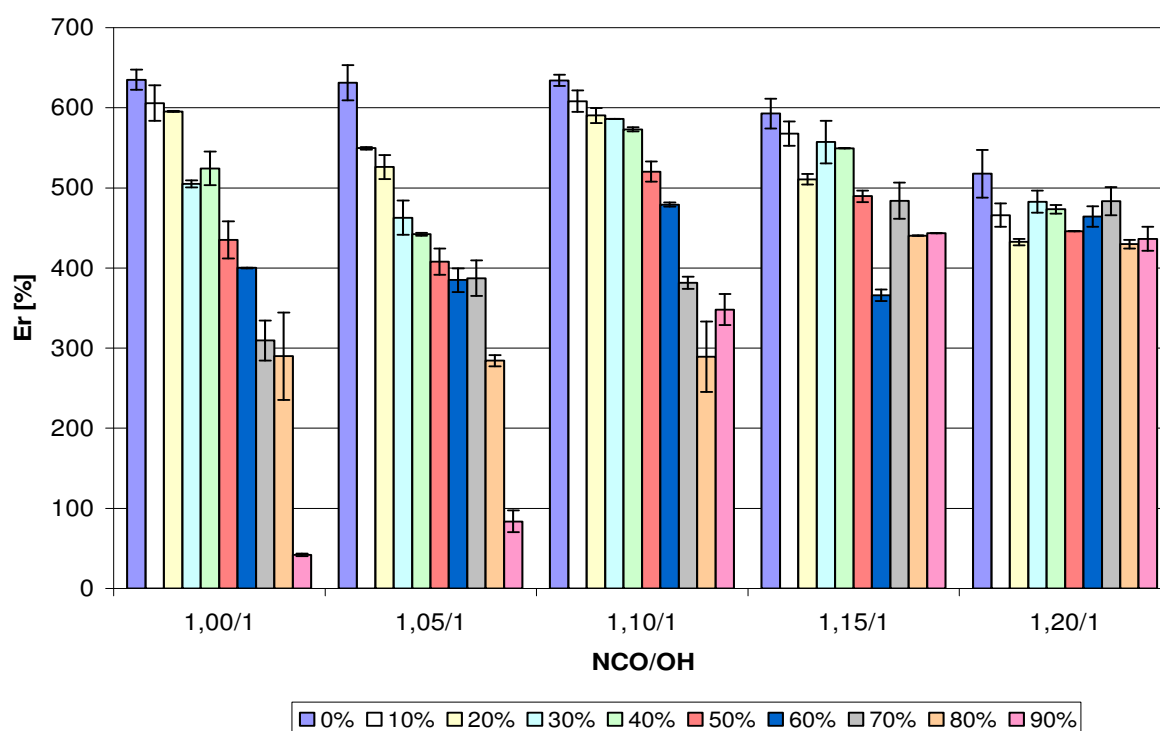
otrzymywania osnów kompozytów. Świadczy o tym fakt, że wytrzymałość na rozciąganie kompozytów KPG-B, otrzymanych przy różnym stosunku molowym NCO/OH, ulega zmianom zachodzącym przy powiększeniu udziału ilościowego RG-1 w ich składzie. Przykładowo przy ilości RG-1 w zakresie 10-20% mas., najwyższe wartości R_r w granicach 18-26 MPa, posiadają KPG-B zsyntezowane przy stosunkach molowych NCO/OH równych 1,00/1 i 1,10/1. Natomiast przy zawartości recyklatu wynoszącego 40-60%, najlepszą wytrzymałość na rozciąganie, w przedziale 12-17 MP, wykazują KPG-B uzyskane przy stosunku NCO/OH równym 1,10/1. Z kolei przy najwyższych zawartościach recyklatu, leżących w zakresie 70-90% mas., spośród wszystkich przebadanych kompozytów najwyższym poziomem wytrzymałości na rozciąganie, w granicach 9-12 MPa, charakteryzują się KPG-B otrzymane przy stosunku molowym NCO/OH wynoszącym 1,15/1 oraz 1,20/1.

W odniesieniu do wyników przeprowadzonych badań można również stwierdzić, że kompozyty KPG-B posiadają znacznie wyższą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do ich bliskich analogów w postaci materiałów typu KPG-A. Prawdopodobnie jest to wynikiem bardzo wysokiej wytrzymałości mechanicznej lanych elastomerów uretanowych typu LEU-B, które użyto jako osnowy kompozytów KPG-B.

▪ **Wydłużenie przy zerwaniu (E_r) KPG-B**

Wyniki badań przedstawione w tab. 31 i na rys. 96 wskazują, że wydłużenie przy zerwaniu kompozytów KPG-B, kształtowane jest ilością użytego do ich otrzymania recyklatu gumowego oraz wielkością stosunku molowego NCO/OH, zastosowanego w ich syntezie. Świadczy o tym stopniowe zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu badanych KPG-B, które następuje wraz z powiększaniem ilości recyklatu gumowego w ich składzie. Wielkość stosunku molowego NCO/OH wywiera również określony wpływ na omawiane właściwości uzyskanych KPG-B. Przy zawartości recyklatu gumowego w zakresie 10-20% mas. największe wydłużenie przy zerwaniu, wynoszące ok. 600%, posiadają KPG-B otrzymane przy NCO/OH wynoszącym 1,0/1 oraz 1,10/1. Natomiast zwiększenie w syntezie tych materiałów stosunku molowego NCO/OH do 1,2/1 obniża o ok. 140-160% wielkość ich wydłużenia w chwili zerwania. W kompozytach KPG-B zawierających większe ilości recyklatu gumowego, w granicach 30-60% mas., wpływ stosunku molowego NCO/OH jest mniej widoczny, a najwyższe wartości wskaźnika E_r odnotowano dla kompozytów posiadających osnowy o stosunku NCO/OH równym 1,10/1. Wpływ stechiometrii procesu otrzymywania KPG-B na ich wydłużenie przy zerwaniu jest jednak bardzo wyraźny w

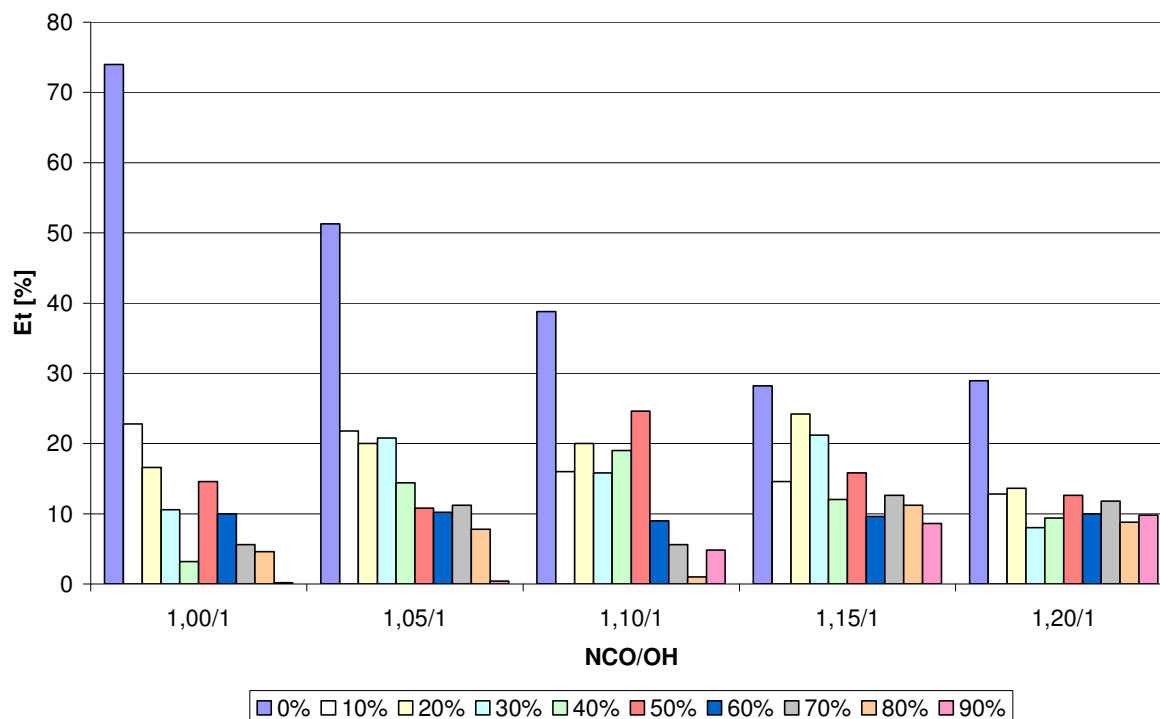
przypadku KPG-B zawierających od 70 do 90% mas. recyklatu gumowego. Jak wynika z przeprowadzonych badań wzrost stosunku molowego osnowy tych kompozytów w zakresie od 1,0/1 do 1,20/1 powoduje stopniowe zwiększanie ich wydłużenia, które osiąga maksymalną wartość ok. 430-480% dla KPG-B o stosunku molowym NCO/OH równym 1,15/1 oraz 1,20/1.



Rys. 96 Wpływ ilości recyklatu gumowego na wydłużenie przy zerwaniu KPG-B otrzymanych przy różnym stosunku molowym NCO/OH zmienianym w zakresie 1,0/1-1,2/1 .

▪ Wydłużenie trwałe po zerwaniu (Et) KPG-B

W tabeli 31 i na rys. 97 zaprezentowano wyniki badań ukazujące zmiany trwałego wydłużenia po zerwaniu KPG-B, zachodzące pod wpływem ilości recyklatu gumowego i wielkości stosunku molowego NCO/OH.



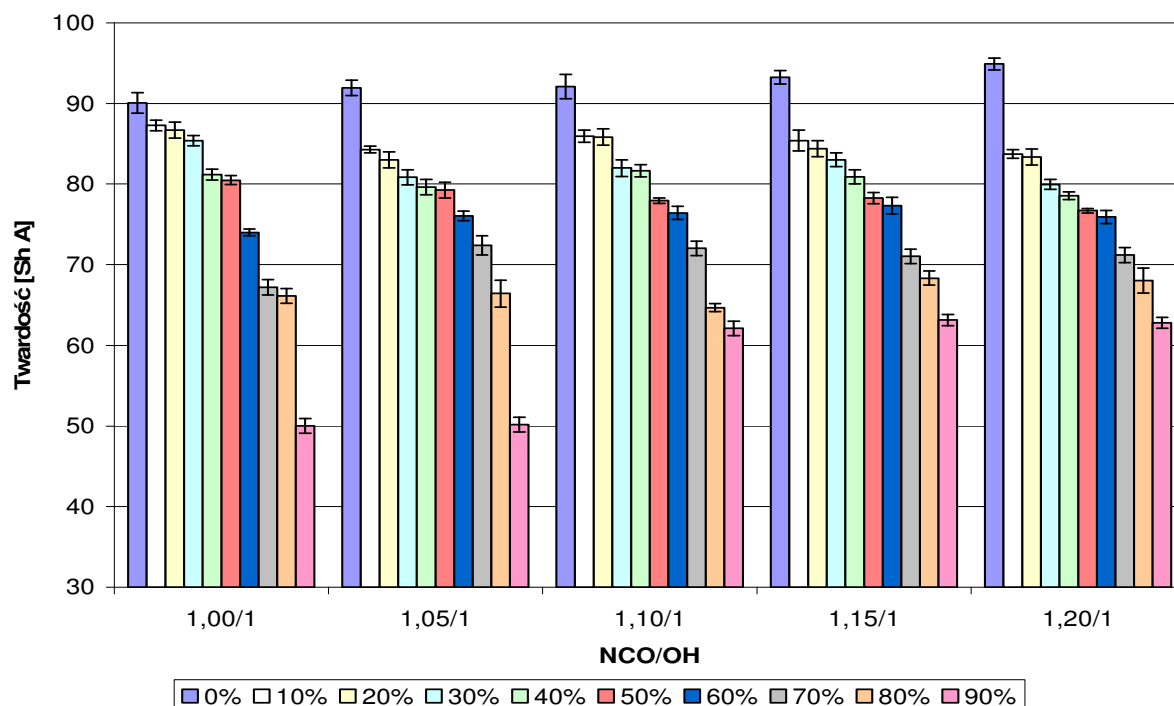
Rys. 97 Wpływ ilości recyklatu gumowego na wydłużenie trwałe po zerwaniu KPG-B otrzymanych przy stosunkach molowych NCO/OH równych 1,00/1, 1,05/1, 1,10/1, 1,15/1, 1,20/1.

Uzyskane rezultaty badań wskazują, że powiększenie ilości recyklatu gumowego w składzie otrzymanych KPG-B wywołuje bardzo duże obniżenie ich trwałego wydłużenia względnego. Szczególnie wyraźnie zachodzi to w KPG-B, zawierających od 10 do 40% mas. recyklatu gumowego, dla których odnotowano trwałe wydłużenie względne na poziomie 15-22%. Dalsze powiększanie ilości recyklatu w składzie KPG-B wywołuje znaczne zmniejszenie, w stosunku do zastosowanej osnowy poliuretanowej, wydłużenia przy zerwaniu i w większości otrzymanych materiałów kompozytowych kształtuje się ono na poziomie ok. 10%. Wielkość stosunku molowego zastosowanego w procesie otrzymywania badanych KPG-B nie wywiera jednak wpływu na wydłużenie trwałe. Pewnym wyjątkiem są KPG-B, zawierające większe ilości recyklatu leżące w przedziale 70-90%, otrzymane przy stosunkach molowych NCO/OH 1,0/1 i 1,1/1, które charakteryzują się trwałym wydłużeniem względnym na poziomie ok. 5%.

▪ Twardość KPG-B

Wyniki badań przedstawione w tab. 31 i na rys. 98, ukazują wpływ ilości recyklatu gumowego oraz stosunku molowego grup NCO/OH, zmienianych w procesie otrzymywania

kompozytów poliuretanowo-gumowych KPG-B, na ich twardość wyrażoną w stopniach Shore'a A.

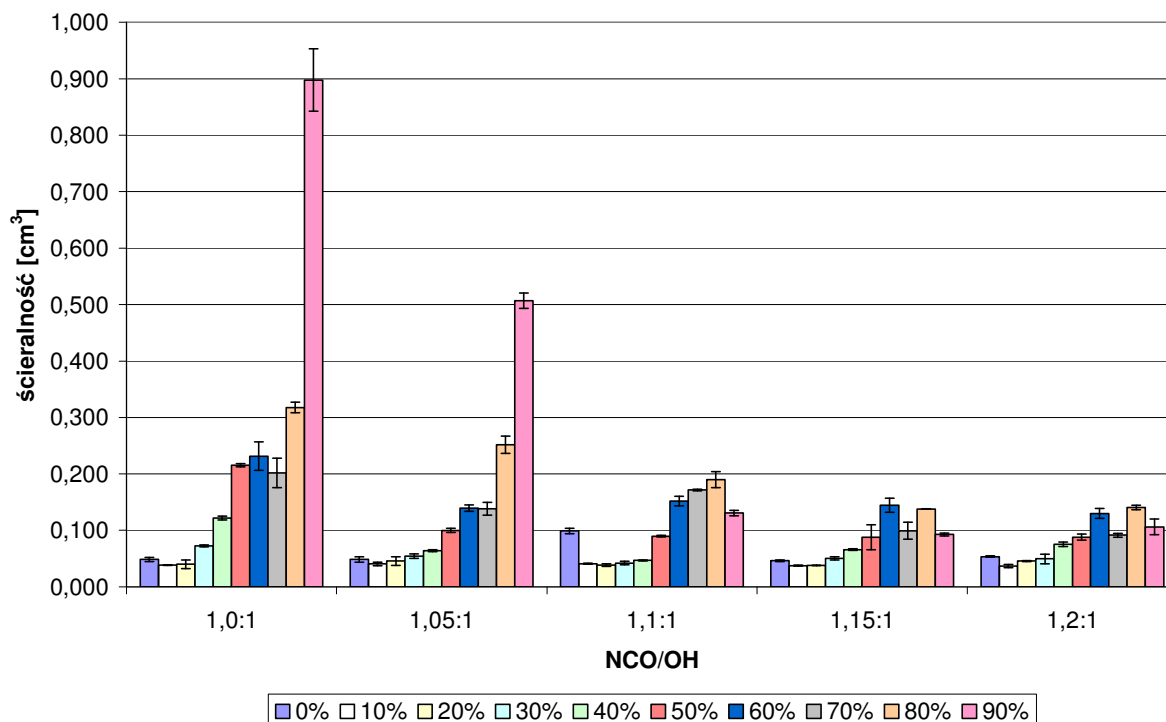


Rys. 98 Wpływ ilości recyklatu gumowego na twardość KPG-B otrzymanych przy stosunkach molowych NCO/OH równych 1,00/1, 1,05/1, 1,10/1, 1,15/1, 1,20/1.

Uzyskane rezultaty jednoznacznie wskazują, że twardość KPG-B, kształtowana jest głównie przez obecność recyklatu gumowego, zastosowanego w procesie ich otrzymywania. Analizując zmiany twardości KPG-B można zauważyć, że w zakresie napełnień recyklatem gumowym wynoszącym 10-40% mas. twardość uzyskanych kompozytów kształtuje się na poziomie ok. 87-80 stopni Sh A. Jednak przy powiększeniu jego ilości, szczególnie w zakresie 60-90% mas. następuje wyraźny spadek twardości we wszystkich otrzymanych kompozytach. Natomiast jej wartość w KPG-B zawierających 90% mas. RG-1 wynosi ok. 50-60 stopni Sh A. Badania prowadzone w odniesieniu do struktury poliuretanowej osnowy kompozytów również wykazały, że wielkość stosunku molowego NCO/OH zmienianego w syntezie KPG-B w niewielkim stopniu wpływa na ich twardość.

▪ Odporność na ścieranie KPG-B

Wyniki zaprezentowane w tab. 31 i na rys. 99 wskazują, że odporność na ścieranie otrzymanych KPG-B, kształtowana jest głównie przez udział ilości recyklatu gumowego w ich składzie.



Rys. 99 Wpływ ilości recyklatu gumowego na ścieralność KPG-B otrzymanych przy stosunkach molowych NCO/OH równych 1,00/1, 1,05/1, 1,10/1, 1,15/1, 1,20/1.

Analiza rezultatów badań KPG-B wykazała, że zwiększenie ilości recyklatu gumowego w otrzymanych kompozytach wpływa na pogorszenie ich odporność na ścieranie, przy czym wielkość stosunku molowego NCO/OH posiada znaczny udział w kształtowaniu ścieralności uzyskiwanych materiałów. Biorąc pod uwagę maksymalne i minimalne wartości ścieralności KPG-B, można wyróżnić dwie grupy kompozytów.

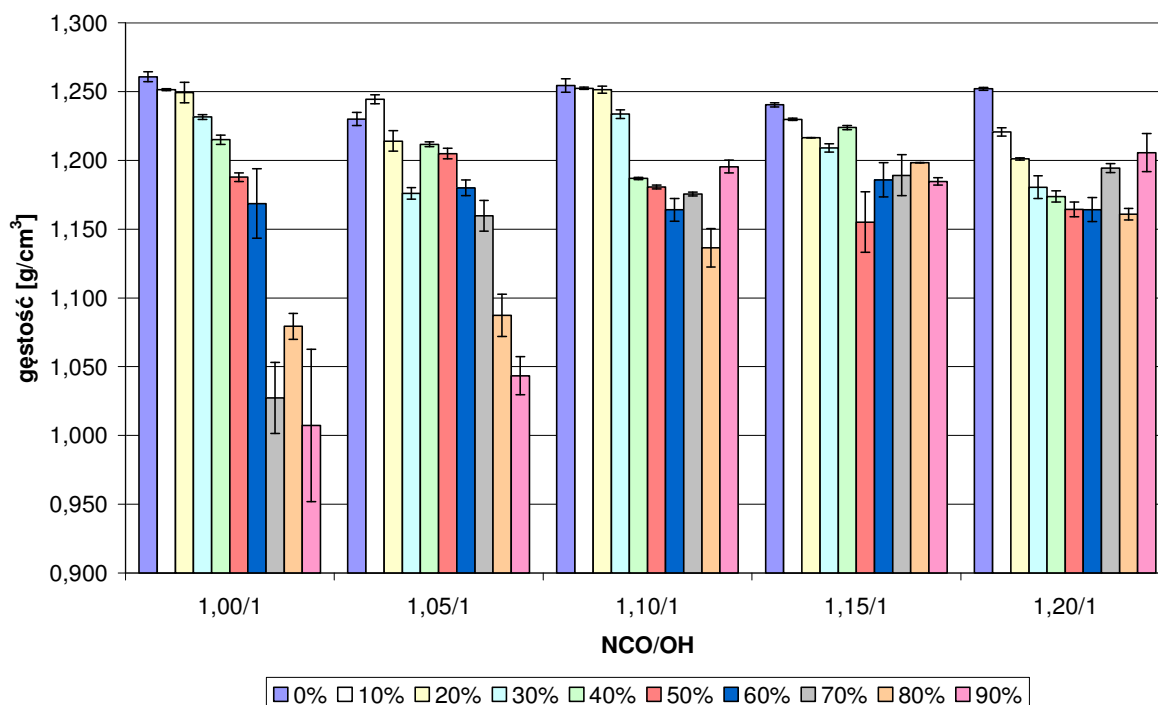
Do pierwszej można zaliczyć KPG-B otrzymane przy stosunkach molowych NCO/OH, wynoszących 1,0/1 i 1,05/1, które posiadają najniższe odporności na ścieranie i wyraźnie większy ich spadek w odniesieniu do wzrostu zawartości recyklatu gumowego we wszystkich przebadanych kompozytach. Kompozyty tej grupy zawierające 10-20% mas. recyklatu gumowego charakteryzują się ścieralnością zbliżoną do ścieralności lanych elastomerów uretanowych stanowiących ich osnowę. Jednak zwiększenie ilości recyklatu do poziomu 90% mas. powoduje bardzo wyraźne pogorszenie badanych cech tych materiałów, które posiadają najwyższe spośród wszystkich przebadanych kompozytów wartości ścieralności, wynoszące odpowiednio 0,898 i 0,507 cm³.

Do drugiej grupy omawianych materiałów można zaliczyć KPG-B uzyskane przy pozostałych badanych stosunkach NCO/OH. Charakteryzują się one mniejszym spadkiem ścieralności, zachodzącym przy zwiększaniu ilości recyklatu gumowego i posiadają również

niecio większą odporność na ścieranie. W odniesieniu do kompozytów KPG-A, które pozostają bliskimi analogami materiałów kompozytowych KPG-B, można również stwierdzić, że charakteryzują się one znacznie wyższą odpornością na ścieranie.

▪ Gęstość KPG-B

Na rys. 100 przedstawiono wyniki badań określające wpływ ilości recyklatu gumowego oraz struktury poliuretanowej osnowy na gęstość kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-B. Na ich podstawie można zauważyć, że gęstość kompozytów poliuretanowo-gumowych ulega wyraźnemu zmniejszeniu, w miarę zwiększania ilości recyklatu gumowego w ich składzie. Obserwowana wielkość gęstości materiałów kompozytowych zawierających 10-90% mas. recyklatu utrzymuje się na poziomie ok. 1,15-1,25 g/cm³. Jedynie w przypadku KPG-B otrzymanych przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,0/1 i 1,05/1 obniża się ona do wartości 1,00-1,05 g/cm³. Oznacza to, że czynnikiem wpływającym na gęstość KPG-B, oprócz zawartości recyklatu, jest również stosunek molowy NCO/OH, zastosowany w syntezie ich osnów.



Rys. 100 Wpływ ilości recyklatu gumowego na gęstość KPG-B otrzymanych przy różnym stosunku molowym NCO/OH zmienianym w zakresie 1,00/1-1,20/1.

6.3.2.3. Dynamiczne właściwości mechaniczne KPG-B

Badania dynamicznych właściwości mechanicznych KPG-B przeprowadzono na przykładzie dwóch grup materiałów kompozytowych otrzymywanych przy różnej zawartości recyklatu gumowego oraz przy zastosowaniu różnych odmian poliuretanowej osnowy.

Wyniki przedstawione w tab. 32 i na rys. 101-103 dotyczą badań wpływu zawartości recyklatu gumowego w KPG-B na dynamiczne właściwości mechaniczne materiałów kompozytowych, uzyskanych z lanych elastomerów uretanowych LEU-B, zsyntezowanych przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,2/1 oraz recyklatu gumowego RG-1 użytego w procesie sporządzania kompozytów w ilości od 10% do 90% mas. Podobnie jak w przypadku badań DMTA kompozytów KPG-A do analiz zostały wybrane materiały kompozytowe, charakteryzujące się najbardziej korzystnym zespołem statycznych właściwości mechanicznych.

Tabela 32 Parametry przemian wyznaczone metodą DMTA materiałów kompozytowych typu KPG-B, zawierające różne ilości recyklatu gumowego RG-1, otrzymywanych przy stosunku molowym NCO/OH poliuretanowej osnowy równym 1,2/1.

Ilość RG-1 [% mas.]	T _g		tgδ		G''				G'	
	T _{g1}	T _{g2}	tgδ ₁ w T _{g1}	tgδ ₁ w T _{g1}	T ₁	T ₂	G''(T ₁)	G''(T ₂)	-60°C	50°C
	[°C]				[°C]		[MPa]		[MPa]	
0	-	-11,6	-	0,34	-48,4	-17,2	59	134	1523	44
10	-47,8	-7,4	0,05	0,54	-50,9	-18,3	99	114	1220	14
20	-49,1	-8,4	0,09	0,52	-51,1	-17,6	138	85	1367	12
30	-49,4	-7,8	0,13	0,53	-50,1	-20,9	215	54	1401	10
40	-46,7	-11,7	0,24	0,41	-50,9	-23,1	217	43	1581	12
50	-47,6	-14,1	0,28	0,37	-48,4	-22,6	175	34	1442	11
60	-44,2	-12,5	0,29	0,36	-49,2	-23,3	215	23	1137	9
70	-44,3	-6,5	0,37	0,35	-50,5	-17,2	233	134	1264	7
80	-45,1	-11,6	0,46	0,31	-50,0	-	251	-	1284	6
90	-44,5	-10,0	0,65	0,20	-50,9	-	248	-	1047	5
100	-43,4	-	0,86	-	-48,4	-	59	-	1000	4

gdzie:

T_{g1} - temperatura zeszklenia recyklatu gumowego RG-1

T_{g2} - temperatura zeszklenia osnowy poliuretanowej

tgδ₁ - tangens kąta stratności recyklatu gumowego w T_{g1}

$\text{tg}\delta_2$ - tangens kąta stratności osnowy poliuretanowej w T_{g2}

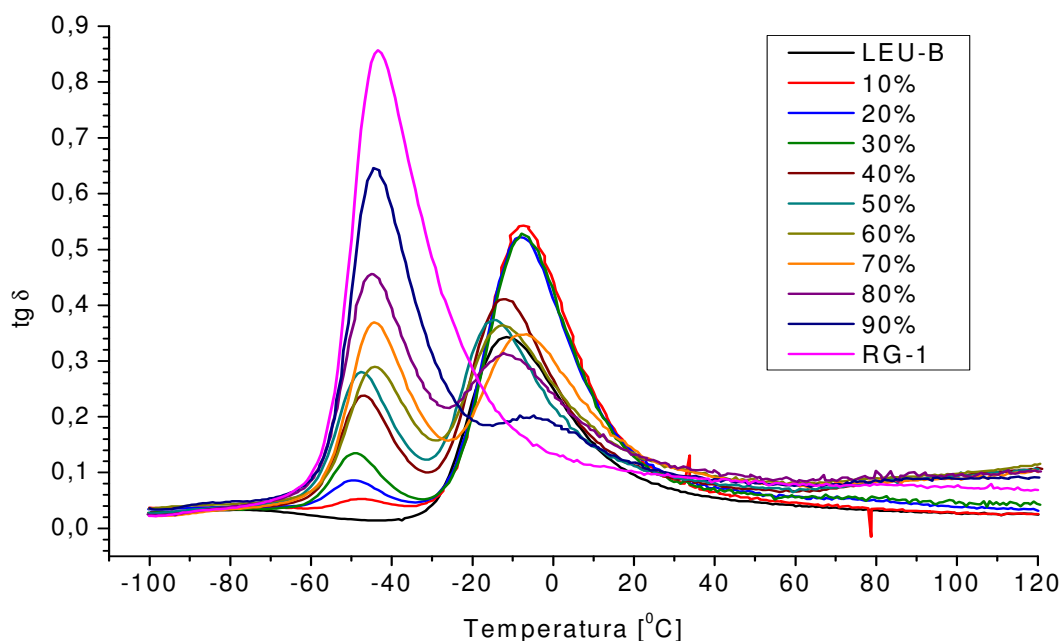
T_1, T_2 - temperatura maksimum pików na krzywej zależności $\lg(G'')(T)$

$G''(T_1)$ - moduł stratności recyklatu gumowego w maksimum zależności $\lg(G'')(T)$

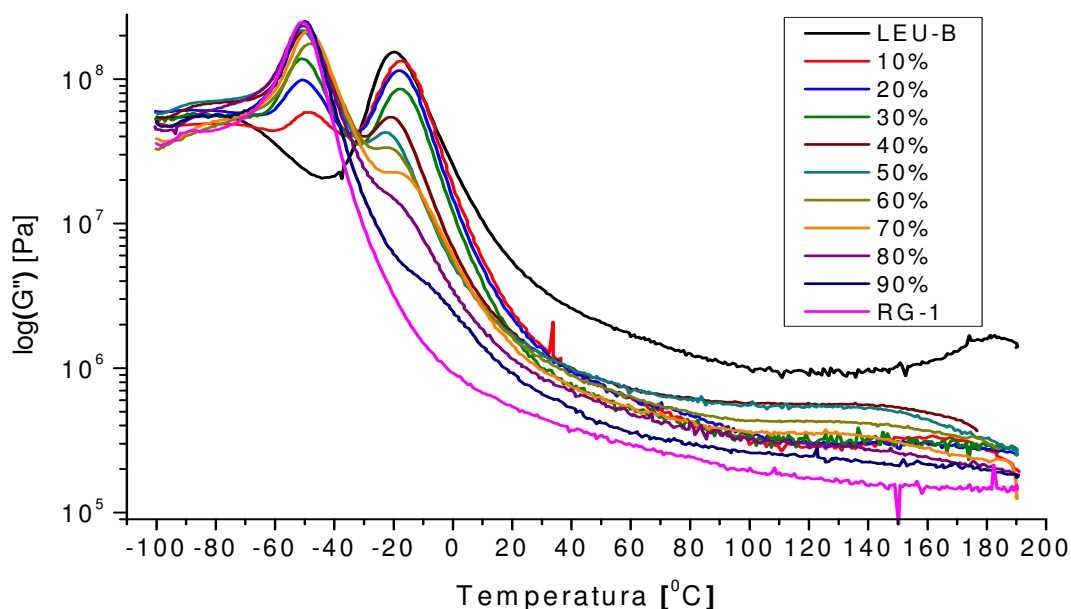
$G''(T_2)$ - moduł stratności osnowy poliuretanowej w maksimum zależności $\lg(G'')(T)$

$G'(-60^\circ\text{C})$ - moduł zachowawczy w temperaturze -60°C

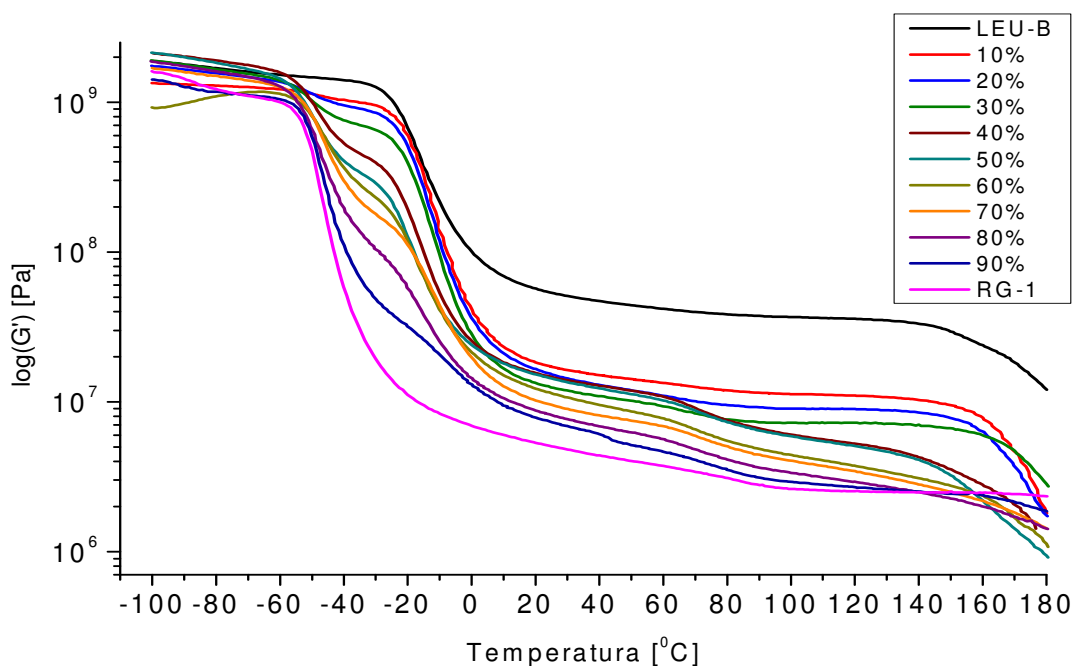
$G'(+50^\circ\text{C})$ - moduł zachowawczy w temperaturze $+50^\circ\text{C}$



Rys. 101 Zależności tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$) od temperatury dla KPG-B, otrzymanych z osnowy typu LEU-B przy $\text{NCO/OH} = 1,2/1$, zawierających różne ilości recyklatu gumowego RG-1, zmieniane w zakresie 10-90% mas.



Rys. 102 Zależności modułu stratności (G'') od temperatury dla kompozytów KPG-B, otrzymanych z osnowy typu LEU-B przy $\text{NCO/OH} = 1,2/1$, zawierających różne ilości recyklatu gumowego RG-1, zmieniane w zakresie 10-90% mas.

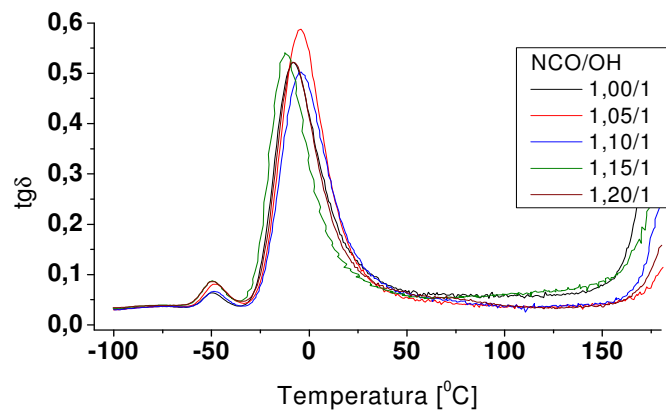


Rys. 103 Zależności modułu zachowawczego (G') od temperatury dla kompozytów KPG-B, otrzymanych z osnowy typu LEU-B przy $NCO/OH = 1,2/1$, zawierających różne ilości recyklatu gumowego RG-1, zmieniane w zakresie 10-90% mas.

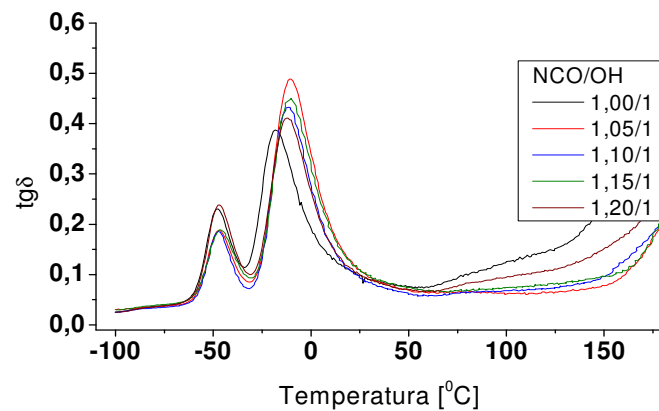
Analiza wyników badań zestawionych w tab. 32 i na rys. 101-103 wskazuje, że KPG-B należą do materiałów heterogenicznych. Dowodem na to są przebiegi krzywych zależności modułu stratności (G'') oraz tangensa kąta stratności ($\tan\delta$) w funkcji temperatury, które wskazują na występowanie w materiałach KPG-B dwóch procesów relaksacyjnych, w zakresie temperatur od -70°C do 0°C oraz od -30°C do $+20^{\circ}\text{C}$. Wynika to z obecności w składzie badanych kompozytów recyklatu gumowego oraz lanych elastomerów uretanowych, wykazujących całkowitą separację fazową. Dodatkowych informacji, wskazujących na heterofazowość KPG-B, dostarcza również zróżnicowany przebieg zmian modułu zachowawczego (G') kompozytów badanych w zakresie temperatury od ok. -100°C do $+80^{\circ}\text{C}$. Z przedstawionych na rys. 101-102 przebiegów krzywych $\tan\delta(T)$ oraz $\lg(G'')(T)$, opisujących przemiany fazowe kompozytów KPG-B oraz poszczególnych komponentów wchodzących w ich skład, można wywnioskować, że pasma maksymalnych wartości badanych wskaźników, w zakresie temperatur od -70°C do 0°C odpowiadają procesom relaksacyjnym, w obszarze temperatury zeszklenia recyklatu gumowego. Natomiast w zakresie temperatur od -30°C do $+20^{\circ}\text{C}$, mamy do czynienia z procesem relaksacyjnym zachodzącym w osnowie poliuretanowej.

Ponadto wynik badań przedstawione w tab. 32 dowiodły, że ze wzrostem ilości recyklatu gumowego w KPG-B z 10% do 90% mas., wartości ich temperatur zeszklenia (T_{g1}) ulegają zmianie z -48°C do -43°C . Zupełnie odmienną zależność odnotowano w przypadku temperatury zeszklenia poliuretanowej osnowy (T_{g2}), która ulega obniżeniu z wartości -7°C do -10°C , pod wpływem zwiększania ilości recyklatu gumowego w składzie KPG-B. Z kolei powiększenie ilości recyklatu gumowego w badanym zakresie, wywołuje stopniowy spadek tangensa kąta stratności $\text{tg}\delta_1$ osnowy poliuretanowej oraz tangensa kąta stratności $\text{tg}\delta_1$ fazy recyklatowej, występującej w ich składzie. Ponadto rezultaty badań przedstawione w tab. 32 i na rys. 103 wskazują, że zwiększanie zawartości recyklatu gumowego w KPG-B wywołuje spadek wartości ich modułu zachowawczego zarówno w obszarze poniżej T_g ($G'_{-60^{\circ}\text{C}}$) kompozytów jak i w plateau ich elastyczności ($G'_{+50^{\circ}\text{C}}$). Zwiększanie ilości recyklatu gumowego w składzie badanych kompozytów wywołują również określone zmiany modułu stratności G''_{T1} i G''_{T2} , odnoszących się do fazy recyklatu i fazy osnowy poliuretanowej. Dowodzi to, że wzrost zawartości recyklatu gumowego w KPG-B wpływa na ich zdolność do coraz lepszego tłumienia drgań.

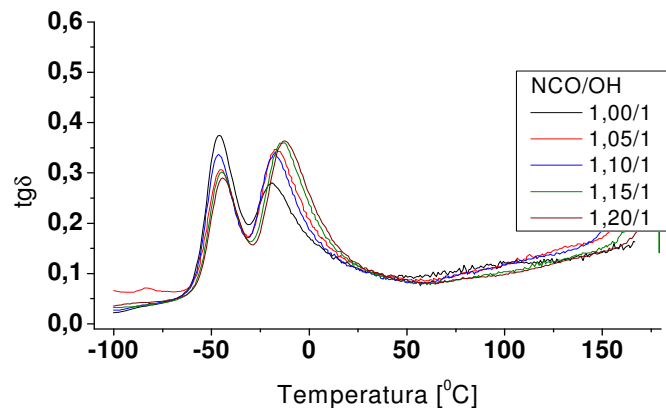
Badania drugiej grupy materiałów kompozytowych, których wyniki przedstawiono w tab. 33-36 i na rys. 104-115, obejmowały analizę wpływu struktury poliuretanowych osnów kompozytów KPG-B, na ich dynamiczne właściwości mechaniczne. Do badań wytypowano materiały kompozytowe otrzymane z osnów w postaci LEU-B, zsyntetyzowanych przy stosunku molowym NCO/OH zmienianym w zakresie od 1,0/1 do 1,2/1, które zawierały stałą ilość recyklatu gumowego RG-1, wynoszącą odpowiednio 20; 40; 60 i 80% mas.



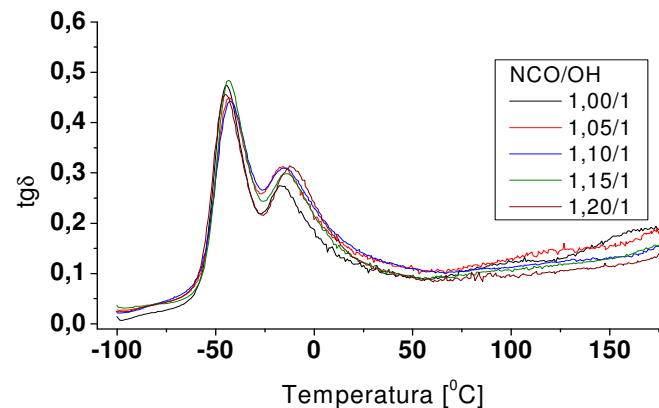
Rys. 104 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność $\text{tg}\delta$ od temperatury, dla KPG-B, zawierających 20% mas. RG-1.



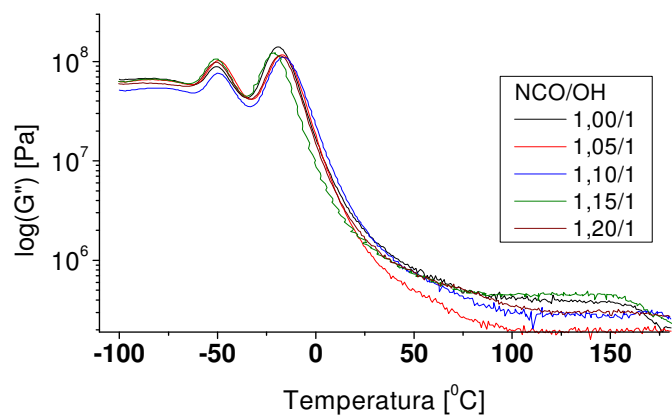
Rys. 105 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność $\text{tg}\delta$ od temperatury, dla KPG-B, zawierających 40% mas. RG-1.



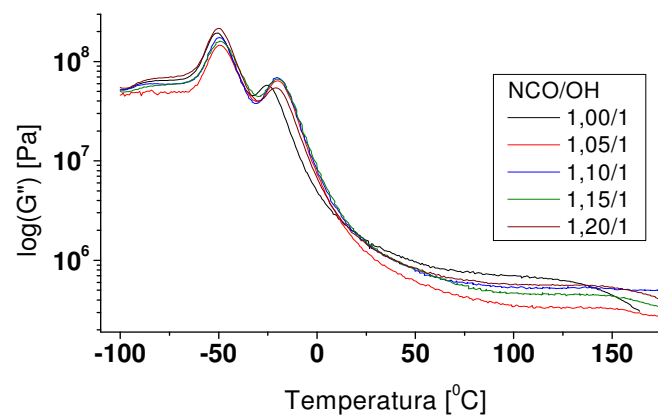
Rys. 106 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność $\text{tg}\delta$ od temperatury, dla KPG-B, zawierających 60% mas. RG-1.



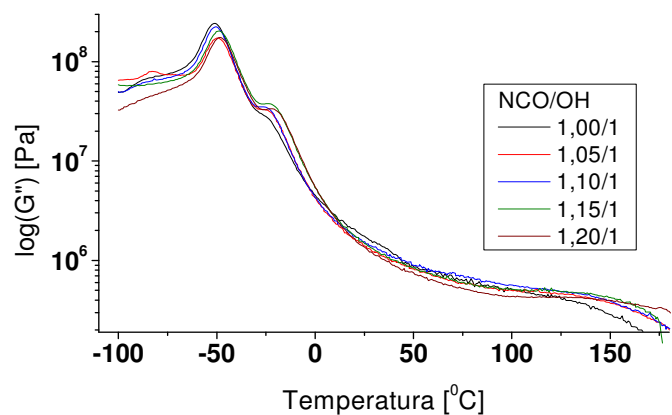
Rys. 107 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność $\text{tg}\delta$ od temperatury, dla KPG-B, zawierających 80% mas. RG-1.



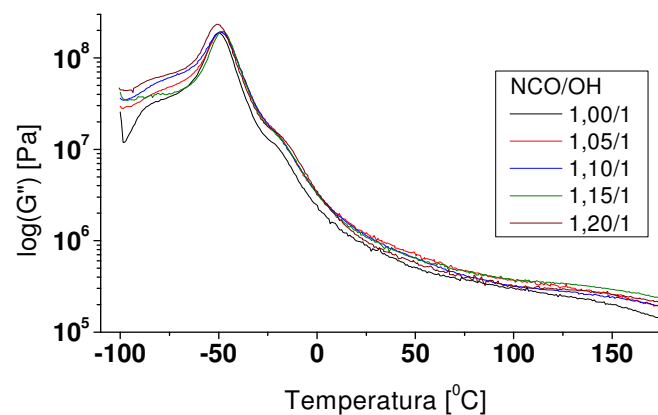
Rys. 108 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G'' od temperatury, dla KPG-B, zawierających 20% mas. RG-1.



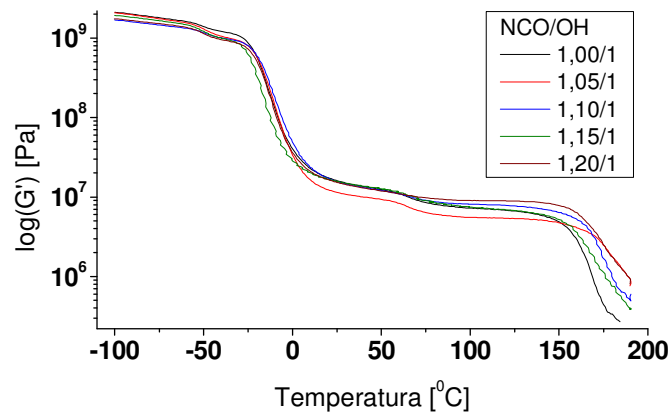
Rys. 109 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G'' od temperatury, dla KPG-B, zawierających 40% mas. RG-1.



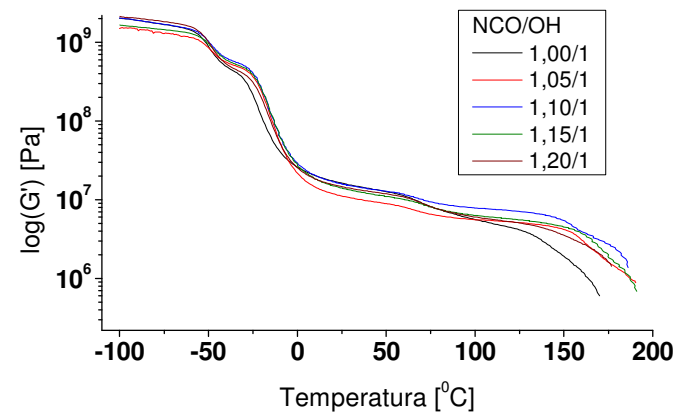
Rys. 110 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G'' od temperatury, dla KPG-B, zawierających 60% mas. RG-1.



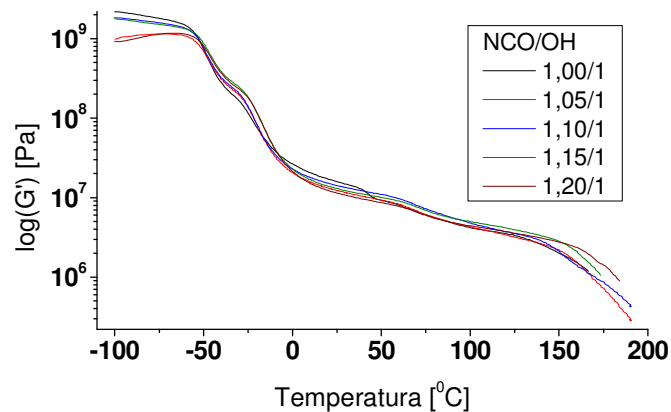
Rys. 111 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G'' od temperatury, dla KPG-B, zawierających 80% mas. RG-1.



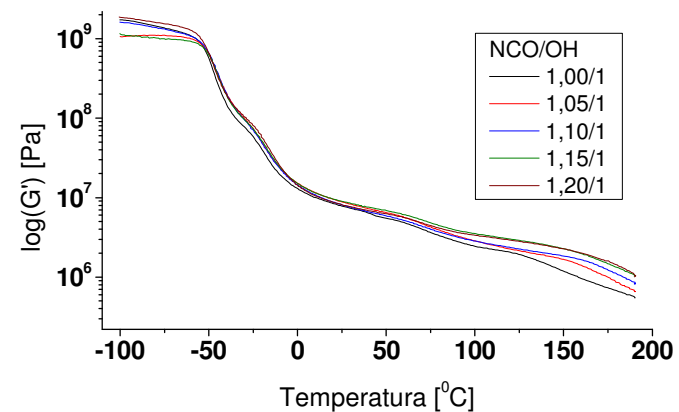
Rys. 112 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G' od temperatury, dla KPG-B, zawierających 20% mas. RG-1.



Rys. 113 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G' od temperatury, dla KPG-B, zawierających 40% mas. RG-1.



Rys. 114 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G' od temperatury, dla KPG-B, zawierających 60% mas. RG-1.



Rys. 115 Wpływ stosunku molowego NCO/OH osnowy na zależność G' od temperatury, dla KPG-B, zawierających 80% mas. RG-1.

Tabela 33 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wielkości temperatury zeszklenia (T_g), tangensa kąta stratności ($tg\delta$), modułu stratności (G'') oraz modułu zachowawczego (G') kompozytów KPG-B zawierających 20% mas. recyklatu gumowego.

NCO/OH	T _g		tgδ		G''		G'	
	T ₁	T ₁	tgδ ₁ w T _{g1}	tgδ ₁ w T _{g1}	G''(T ₁)	G''(T ₂)	-60°C	50°C
	[°C]				[MPa]		[MPa]	
1,00/1	-49,2	-8,2	0,06	0,52	88	53	1618	12
1,05/1	-47,6	-4,1	0,08	0,59	99	33	1558	9
1,10/1	-48,7	-4,0	0,07	0,50	76	40	1332	12
1,15/1	-49,7	-12,6	0,09	0,54	105	50	1474	13
1,20/1	-49,1	-8,4	0,09	0,52	96	48	1367	12

Tabela 34 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wielkości temperatury zeszklenia (T_g), tangensa kąta stratności ($tg\delta$), modułu stratności (G'') oraz modułu zachowawczego (G') kompozytów KPG-B zawierających 40% mas. recyklatu gumowego.

NCO/OH	T _g		tgδ		G''		G'	
	T ₁	T ₁	tgδ ₁ w T _{g1}	tgδ ₁ w T _{g1}	G''(T ₁)	G''(T ₂)	-60°C	50°C
	[°C]				[MPa]		[MPa]	
1,00/1	-47,5	-18,3	0,23	0,39	169	35	1429	13
1,05/1	-46,8	-10,9	0,19	0,49	135	30	1158	9
1,10/1	-47,6	-11,2	0,19	0,43	165	34	1467	13
1,15/1	-46,1	-10,3	0,19	0,45	146	30	1302	11
1,20/1	-46,7	-11,7	0,24	0,41	186	26	1581	12

Tabela 35 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wielkości temperatury zeszklenia (T_g), tangensa kąta stratności ($tg\delta$), modułu stratności (G'') oraz modułu zachowawczego (G') kompozytów KPG-B zawierających 60% mas. recyklatu gumowego.

NCO/OH	T _g		tgδ		G''		G'	
	T ₁	T ₁	tgδ ₁ w T _{g1}	tgδ ₁ w T _{g1}	G''(T ₁)	G''(T ₂)	-60°C	50°C
	[°C]				[MPa]		[MPa]	
1,00/1	-45,8	-19,1	0,37	0,28	175,2	19,8	1466	9
1,05/1	-45,0	-18,0	0,31	0,35	137,2	22,0	1078	9
1,10/1	-46,6	-17,3	0,34	0,34	184,7	21,7	1348	11
1,15/1	-44,2	-12,5	0,30	0,36	159,1	18,4	1323	10
1,20/1	-44,2	-12,5	0,29	0,36	145,2	19,2	1137	9

Tabela 36 Wpływ stosunku molowego NCO/OH na wielkości temperatury zeszklenia (T_g), tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$), modułu stratności (G'') oraz modułu zachowawczego (G') kompozytów KPG-B zawierających 80% mas. recyklatu gumowego.

NCO/OH	T _g		tgδ		G''		G'	
	T ₁	T ₁	tgδ ₁ w T _{g1}	tgδ ₁ w T _{g1}	G''(T ₁)	G''(T ₂)	-60°C	50°C
							[MPa]	[MPa]
[°C]				[MPa]		[MPa]		
1,00/1	-44,2	-17,5	0,47	0,27	117	9	1089	5
1,05/1	-43,1	-16,0	0,45	0,31	133	11	1002	6
1,10/1	-42,3	-15,6	0,44	0,31	120	11	1076	6
1,15/1	-43,3	-14,4	0,48	0,30	138	10	923	7
1,20/1	-45,1	-12,4	0,46	0,31	156	10	1284	6

gdzie:

T_{g1} - temperatura zeszklenia recyklatu gumowego RG-1

T_{g2} - temperatura zeszklenia osnowy poliuretanowej

tgδ₁ - tangens kąta stratności recyklatu gumowego w T_{g1}

tgδ₂ - tangens kąta stratności osnowy poliuretanowej w T_{g2}

T₁, T₂ – temperatura maksimum piku na krzywej zależności lg(G'')(T)

G''(T₁) - moduł stratności recyklatu gumowego w maksimum zależności lg(G'')(T)

G''(T₂) - moduł stratności osnowy poliuretanowej w maksimum zależności lg(G'')(T)

G'(-60°C) - moduł zachowawczy w temperaturze -60°C

G'(50°C) - moduł zachowawczy w temperaturze +50°C

Wyniki analizy DMTA kompozytów KPG-B, posiadających osnowy zsyntezowane przy różnych stosunkach molowych grup NCO/OH, wykazały analogicznie, jak w omówionych powyżej badaniach, heterofazowy charakter materiałów kompozytowych. Wskazują na to przebiegi krzywych zależności log(G'')(T) i tgδ(T) zaprezentowane na rys. 104-111, na których wyróżnić można maksima odpowiadające przemianom relaksacyjnym, zachodzącym w obszarze temperatury zeszklenia recyklatu gumowego i poliuretanowej osnowy.

Natomiast rezultaty badań, określające wpływ struktury poliuretanowej osnowy na ich dynamiczne właściwości mechaniczne, nie wykazały wyraźnych zmian w przebiegu i położeniu krzywych znajdujących się na rys. 108-115, które opisują zmiany modułów zachowawczych (G') oraz modułów stratności (G''), otrzymanych materiałów kompozytowych, zachodzące w zakresie temperatury pomiaru w przedziale od -100°C do 150°C. Podobne wnioski wysunąć można w przypadku analizy przebiegu krzywych zależności tangensa kąta stratności w funkcji temperatury oraz wartości temperatur zeszklenia recyklatu gumowego (T_{g1}), których wartości zestawiono w tab. 33-36. Jedyne różnice w

własnościach dynamicznych KPG-B, wynikające ze struktury ich osnów, można zauważyć w przypadku temperatury zeszklenia fazy poliuretanowej (T_{g2}). Jak wynika z danych zamieszczonych w tab. 33-36 wraz ze wzrostem stosunku molowego NCO/OH ulega ona zmniejszeniu o ok. $5-7^{\circ}\text{C}$. Jednak podobne zależności wykazano w przypadku badań lanych elastomerów uretanowych typu LEU-B, opisanych w p.6.1.1.3. Dlatego nie można przypisywać tego zjawiska oddziaływaniom recyklatu gumowego na osnowę.

Podsumowując rezultaty badań przedstawione w tab. 33-36 oraz na rys. 104-115 można przyjąć, że wielkości stosunku molowego NCO/OH poliuretanowej osnowy, zmieniane w zakresie od 1,0/1 do 1,2/1, nie wywierają większego wpływu na właściwości dynamiczne otrzymywanych kompozytów poliestrouretanowo-gumowych. Jest to bardzo korzystne dla procesu otrzymywania badanych materiałów kompozytowych, gdyż w znacznym stopniu może ułatwiać uzyskanie powtarzalności właściwości dynamicznych, szczególnie w warunkach wytwarzania kompozytów KPG-B na skalę przemysłową.

6.3.2.4. Rozpuszczalność i stopień spęcznienia KPG-B

W przypadku kompozytów typu KPG-B do badań ich rozpuszczalności i stopnia spęcznienia w acetonie, octanie etylu i toluenie wytypowano próbki zsyntezowane przy stosunkach molowych grup NCO/OH osnowy równych 1,00/1; 1,10/1 i 1,20/1, które zawierały recyklatu gumowy RG-1, w ilości zmienianej w zakresie od 10% do 90% mas.. W wyniku prowadzonych badań oznaczono w nich zawartość frakcji rozpuszczalnej (Fr) i frakcji nierozpuszczalnej (Fn) w użytych rozpuszczalnikach. Wyznaczono również stopnie spęcznienia (Sp) oraz stopnie spęcznienia frakcji usieciowanych (Su) zawartych w KPG-B, a uzyskane rezultaty badań zestawiono w tabelach 37-39.

Tabela 37 Wpływ stosunku molowego NCO/OH i zawartości recyklatu gumowego w KPG-B na ich stopień spęcznienia oraz zawartość frakcji rozpuszczalnych (Fr) i nierozpuszczalnych (Fu) w acetonie.

STOSUNEK NCO/OH		ACETON									
		ZAWARTOŚĆ RECYKLATU GUMOWEGO W KPG-B									
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
Fr [%]	1,00/1	9,7	1,9	3,3	7,0	8,3	-	-	-	-	-
	1,10/1	3,2	2,2	2,1	2,8	2,2	5,1	-	-	-	-
	1,20/1	2,8	2,3	2,7	3,0	5,7	3,5	5,2	4,6	4,4	7,0
Fu [%]	1,00/1	90,3	98,1	96,7	93,0	91,7	-	-	-	-	-
	1,10/1	96,8	97,8	97,9	97,2	97,8	94,9	-	-	-	-
	1,20/1	97,2	97,7	97,3	97,0	94,3	96,5	94,8	95,4	95,6	93,0
Sp [%]	1,00/1	95,6	67,9	68,0	70,3	45,5	-	-	-	-	-
	1,10/1	78,9	53,5	55,3	49,4	46,1	46,0	-	-	-	-
	1,20/1	80,2	56,6	49,0	47,9	54,3	44,6	43,4	36,2	28,9	27,4
Su [%]	1,00/1	105,9	69,2	70,3	75,5	49,6	-	-	-	-	-
	1,10/1	81,5	54,7	56,4	50,7	47,1	48,5	-	-	-	-
	1,20/1	82,5	57,9	50,3	49,4	57,6	46,2	45,8	38,0	30,3	29,4

Tabela 38 Wpływ stosunku molowego NCO/OH i zawartości recyklatu gumowego w KPG-B na ich stopień spęcznienia oraz zawartość frakcji rozpuszczalnych (Fr) i nierozpuszczalnych (Fu) w octanie etylu.

STOSUNEK NCO/OH		OCTAN ETYLU									
		ZAWARTOŚĆ RECYKLATU GUMOWEGO W KPG-B									
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
Fr [%]	1,00/1	3,6	0,3	1,5	2,9	4,2	8,3	10,5	10,3	10,9	-
	1,10/1	2,3	2,1	2,6	2,6	3,1	4,4	6,3	5,3	-	-
	1,20/1	2,1	2,4	2,5	3,4	4,3	3,3	4,6	2,5	7,3	5,5
Fu [%]	1,00/1	96,4	99,7	98,5	97,1	95,8	91,7	89,5	89,7	89,1	-
	1,10/1	97,7	97,9	97,4	97,4	96,9	95,6	93,7	94,7	-	-
	1,20/1	97,9	97,6	97,5	96,6	95,7	96,7	95,4	97,5	92,7	94,5
Sp [%]	1,00/1	68,6	59,2	61,7	60,8	60,3	58,3	60,2	60,6	58,3	-
	1,10/1	60,5	50,0	56,0	56,8	57,0	61,8	61,6	62,7	-	63,3
	1,20/1	62,6	53,7	54,0	55,6	63,7	59,8	62,8	59,6	60,7	59,8
Su [%]	1,00/1	71,2	59,4	62,6	62,6	63,0	63,5	67,3	67,6	65,4	-
	1,10/1	61,9	51,1	57,4	58,4	58,8	64,7	65,8	66,2	-	6,4
	1,20/1	64,0	55,0	55,4	57,5	66,6	61,8	65,8	61,1	65,5	63,3

Tabela 39 Wpływ stosunku molowego NCO/OH i zawartości recyklatu gumowego w KPG-B na ich stopień spęcznienia oraz zawartość frakcji rozpuszczalnych (Fr) i nierozpuszczalnych (Fu) w toluenie.

STOSUNEK NCO/OH		TOLUEN									
		ZAWARTOŚĆ RECYKLATU GUMOWEGO W KPG-B									
		0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
Fr [%]	1,00/1	1,9	0,1	0,1	0,6	3,3	4,0	4,9	4,8	5,0	-
	1,10/1	1,7	1,5	2,0	2,9	3,4	3,8	4,8	5,7	-	-
	1,20/1	1,4	2,0	2,1	2,7	3,4	4,1	4,7	5,4	5,7	4,5
Fu [%]	1,00/1	98,1	99,9	99,9	99,4	96,7	96,0	95,1	95,2	95,0	-
	1,10/1	98,3	98,5	98,0	97,1	96,6	96,2	95,2	94,3	-	-
	1,20/1	98,6	98,0	97,9	97,3	96,6	95,9	95,3	94,6	94,3	95,5
Sp [%]	1,00/1	30,2	32,5	38,5	45,6	75,7	87,9	113,7	122,8	132,2	-
	1,10/1	29,7	30,9	43,8	62,1	66,8	89,9	104,4	115,9	-	170,8
	1,20/1	30,2	35,3	42,9	52,5	78,4	87,6	97,6	114,3	135,3	152,3
Su [%]	1,00/1	30,8	32,5	38,6	45,9	78,3	91,6	119,5	129,0	139,1	-
	1,10/1	30,2	31,3	44,7	64,0	69,2	93,5	109,7	122,9	-	-
	1,20/1	30,6	36,0	43,9	53,9	81,2	91,3	102,4	120,8	143,4	159,6

Wyniki badań przedstawione w tabelach 37-39 dowodzą, że zawartość frakcji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych oraz stopień spęcznienia kompozytów KPG-B, kształtowane są zarówno ilością recyklatu gumowego, użytego do ich otrzymania jak i strukturą ich poliuretanowej osnowy.

Wraz ze wzrostem w badanych kompozytach ilości recyklatu gumowego zawartość frakcji rozpuszczalnych w analizowanych materiałach ulega stopniowemu powiększeniu. Omawiane zależności zaobserwowano w przypadku wszystkich trzech użytych rozpuszczalników, a wielkość obserwowanych zmian uzależniona jest od ich właściwości fizykochemicznych. Analiza wyników badań dotyczących rozpuszczalności KPG-B dowiodła, że największą zawartość frakcji rozpuszczalnych posiadają kompozyty poddane działaniu acetonu, który charakteryzuje się najwyższą wartością stałej dielektrycznej, spośród przebadanych rozpuszczalników. Ponadto uzyskane rezultaty wskazują, że zawartość tych frakcji ulega stopniowemu zwiększeniu wraz ze wzrostem w badanych kompozytach zawartości recyklatu gumowego. Zacznie mniejsze ilości frakcji rozpuszczalnych w KPG-B odnotowano w przypadku użycia w badaniach octanu etylu i toluenu. Wskazuje to na wyraźny wpływ polarności użytego rozpuszczalnika na rozpuszczalność materiałów KPG-B.

Analiza wpływu stosunku molowego grup NCO/OH poliuretanowej osnowy na zawartość frakcji rozpuszczalnych w KPG-B wykazała z kolei, że w przypadku acetonu powiększanie tego stosunku z wartości 1,0/1 do 1,2/1 powoduje spadek rozpuszczalności materiałów kompozytowych, w całym zakresie ilości użytego recyklatu gumowego. Natomiast badania

prowadzone z użyciem octanu etylu i toluenem wskazują na zależność wzrostu wartości Fr i Fu , w miarę zwiększania w kompozytach nadmiaru molowego grup izocyjanianowych. Wyjątek stanowią jedynie kompozyty zawierające od 50 do 90% mas. recyklatu, w których zawartość frakcji rozpuszczalnych w octanie etylu ulega zmniejszeniu, wraz ze wzrostem stosunku molowego grup NCO/OH.

Analiza uzyskanych wyników badań przedstawionych w tab. 37-39 dowiodła również, że kompozyty KPG-B otrzymane przy stosunkach NCO/OH równych 1,00/1 i 1,10/1 i zawierające recyklat gumowy powyżej 50-60% mas., wykazują brak odporności na działanie acetonu i pod jego wpływem ulegają dezintegracji. Natomiast toluen i octan etylu powodowały rozpad wyłącznie próbek KPG-B, otrzymanych przy najwyższych ilościach recyklatu gumowego, wynoszących 80-90% mas. Wskazuje to na słabą odporność poliuretanowych osnów, otrzymywanych przy stosunku NCO/OH równym 1,0/1 i 1,1/1, na działanie rozpuszczalników posiadających wysokie wartości stałej dielektrycznej.

Zupełnie odmienne zależności zanotowano pomiędzy różną zawartością recyklatów, a stopniem spęcznienia (Sp) oraz wielkością frakcji nierozpuszczalnych (Su), w stosunku do badań rozpuszczalności kompozytów KPG-B. Podwyższenie zawartości recyklatu gumowego w kompozytach wywołuje niewielkie zwiększenie ich stopnia spęcznienia w przypadku badania próbek w acetonie i octanie etylu. Natomiast badania stopnia spęcznienia kompozytów KPG-B w toluenie wskazują, że materiały te uzyskują znaczne większe wartości Sp i Su w tym rozpuszczalniku. Ponadto zwiększanie ilości recyklatu gumowego w kompozytach powoduje bardzo wyraźny wzrost stopnia spęcznienia KPG-B oraz zawartych w nich frakcji usieciowanych w omawianym rozpuszczalniku. W przypadku wzrostu stosunku molowego grup NCO/OH osnowy poliuretanowej, wyraźne obniżenie wartości Sp i Su KPG-B odnotowano wyłącznie w przypadku badań prowadzonych z użyciem acetonu oraz w przypadku próbek KPG-B zawierających od 60 do 90% mas. recyklatu, poddanych działaniu toluenu.

6.3.2.5. Mikrostruktura KPG-B

Badania morfologii powierzchni przełamów, uzyskiwanych w wyniku kruchego łamania próbek w ciekłym azocie oraz morfologii powierzchni pochodzących z badań wytrzymałości na rozciąganie KPG-B, wykonano z wykorzystaniem metod SEM i TEM. Do badań wytypowano dwie odmiany kompozytów otrzymanych z lanych elastomerów uretanowych

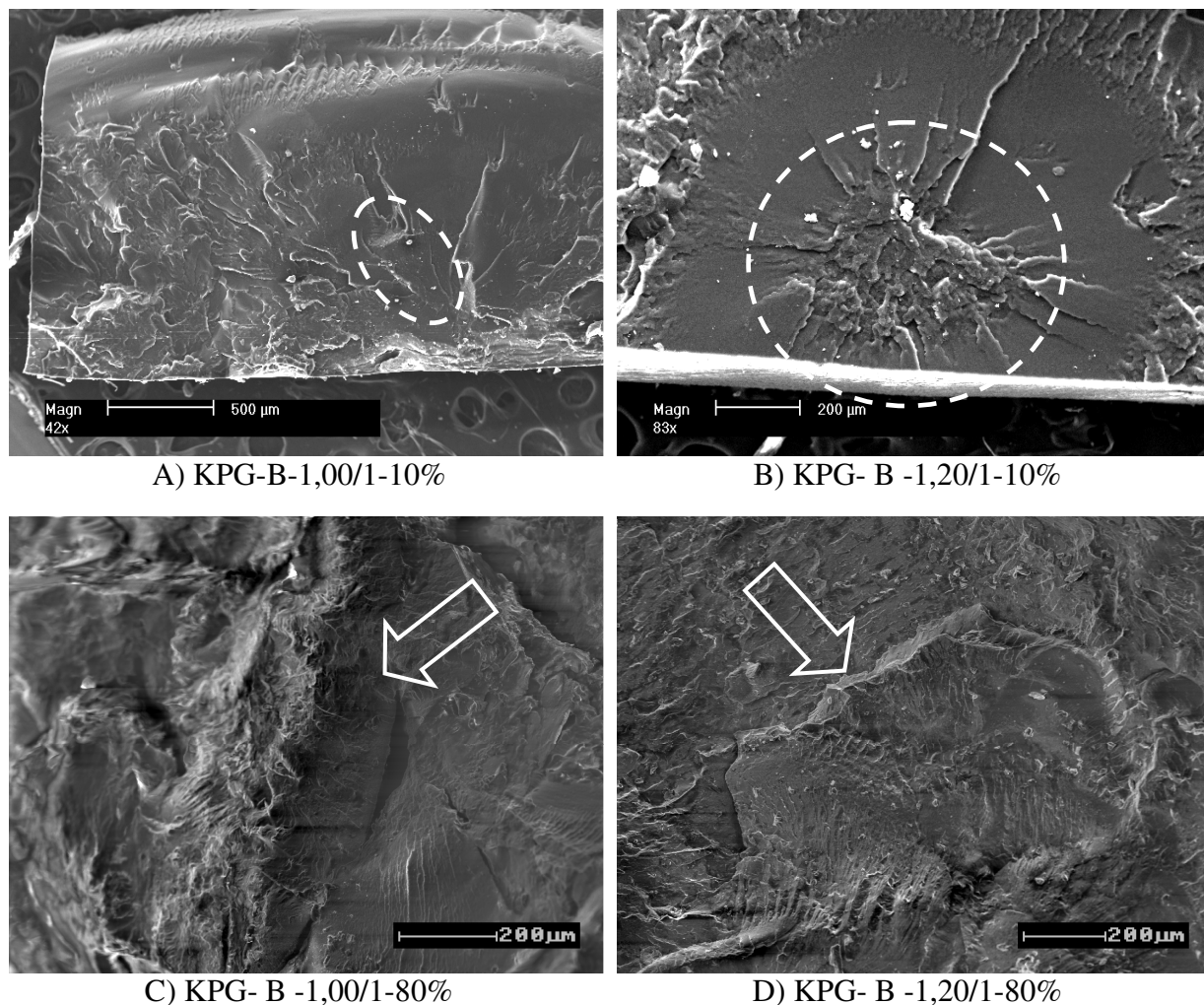
LEU-B, zsyntezowanych przy stosunku molowym NCO/OH wynoszącym 1,00/1 i 1,20/1 oraz recyklatu gumowego zastosowanego w ilości od 10 do 90% mas. Kompozyty otrzymane przy stosunku NCO/OH równym 1,0/1 oraz 1,2/1 i różnej zawartości recyklatu gumowego oznaczono w pracy skrótami KPG-B-1,0-(10-90%) i odpowiednio KPG-B-1,2-(10-90%). Wybór dwóch odmian KPG-B, różniących się strukturą poliuretanowych osnów oraz właściwościami mechanicznymi, umożliwił określenie w KPG-B współzależności pomiędzy morfologią materiałów kompozytowych, a ich składem. W oparciu o uzyskane rezultaty ustalono również wpływ ilości recyklatu gumowego oraz struktury poliuretanowej osnowy, na rodzaj i zakres defektów powstających w badanych kompozytach, podczas ich mechanicznego rozrywania.

Na rysunku 116 przedstawiono obrazy powierzchni kruchych przełomów KPG-B zarejestrowane za pomocą SEM. Analiza mikrostruktur obecnych w przełomach badanych kompozytów wykazała wyraźny wpływ ilości recyklatu gumowego, na rodzaj i zakres defektów powstałych podczas kruchego łamania KPG-B. W przypadku KPG-B posiadających osnowy o stosunku NCO/OH równym 1,0/1 i 1,2/1, zawierających w swym składzie 20% mas. recyklatu gumowego, na zdjęciach zamieszczonych na rys. 116 A i B wyróżnić można obszary (oznaczone okręgami), które wskazują na obecność w kruchych przełomach KPG-B ziaren recyklatu gumowego rozerwanych podczas łamania próbek. Obecność omawianych mikrostruktur zauważono w przypadku obu badanych materiałów, co wskazuje na brak wpływu struktury osnowy na obserwowany mechanizm pęknięcia KPG-B. Jak wynika z topografii powierzchni badanych przełomów, dalszy kierunek pęknięcia próbek przebiega promieniście od źródła powstałego defektu i nie wywołuje odrywania ziaren recyklatu gumowego od powierzchni osnowy. Jest to dowodem wysokiej adhezji recyklatu gumowego do poliuretanowej osnowy, w temperaturze kruchego zeszklenia komponentów użytych do otrzymania kompozytów.

W przypadku badań mikroskopowych KPG-B zawierających 80% mas. recyklatu gumowego, morfologia powierzchni ich przełomów wskazuje na zupełnie odmienny mechanizm pęknięcia kompozytów. Jak wynika ze zdjęć zamieszczonych na rys. 116 B i C naprężenia wywołane zginaniem próbki w ciekłym azocie powodują adhezyjne odrywanie ziaren recyklatu gumowego od osnowy. Wskazują na to oznaczone strzałkami cząstki recyklatu, które uległy wyrwaniu z osnowy tworząc centrum mikropęknięcia KPG-B

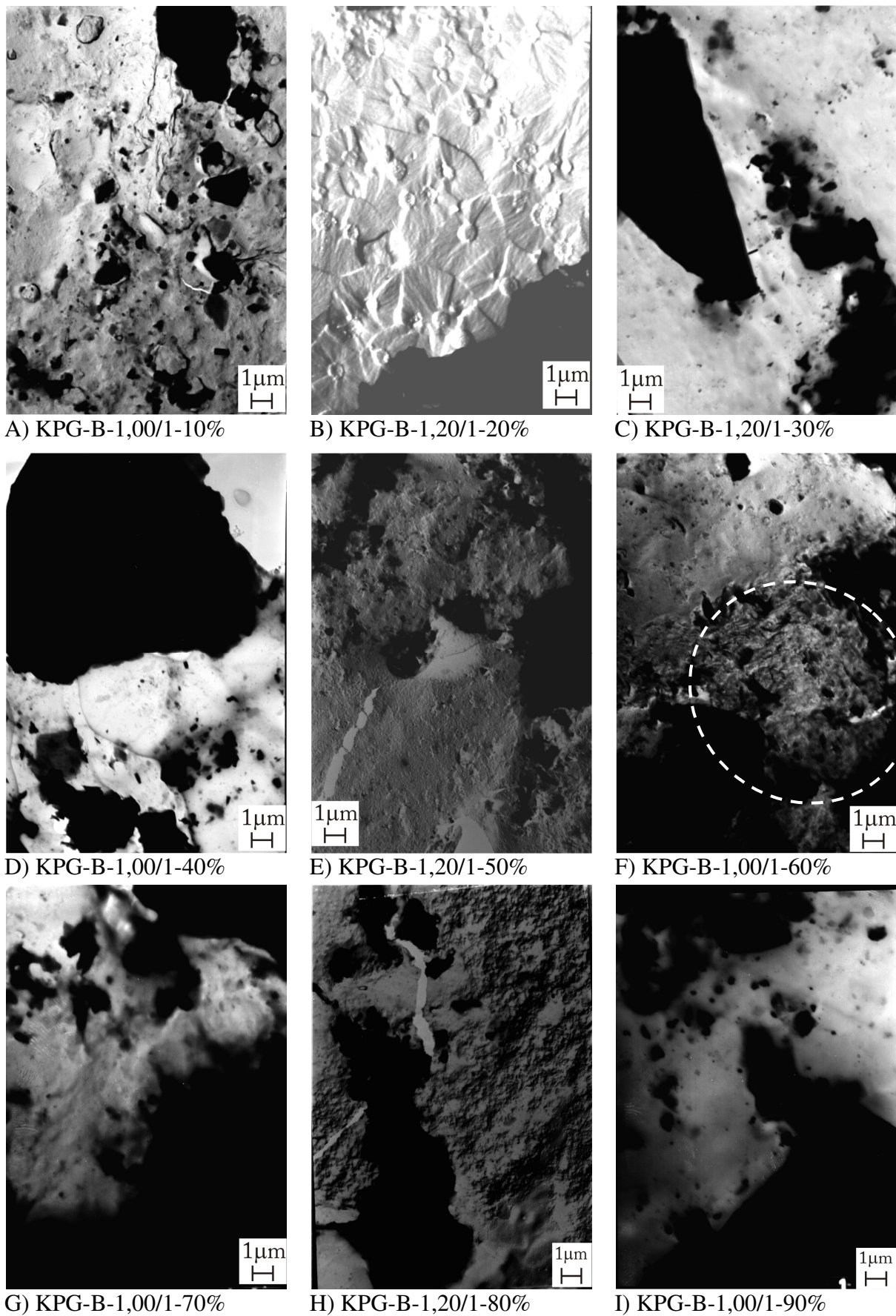
Na podstawie analizy zdjęć SEM kruchych przełomów KPG-B można wnioskować, że głównym czynnikiem determinującym wytrzymałość kompozytów na ich kruche łamanie, w przypadku materiałów zawierających 20% mas. recyklatu, jest wytrzymałość mechaniczna

ich ziaren. Natomiast przy wysokich zawartościach recyklatu własności mechaniczne KPG-B wynikają z siły oddziaływań zachodzących między cząstkami recyklatu, a poliuretanową osnową.



Rys. 116 Obrazy morfologii powierzchni kruchych przełamów KPG- B, otrzymane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego.

Wyniki obserwacji próbek kompozytów poliuretanowo-gumowych z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) przedstawiono na rys. 117. W przypadku badań elektronomikroskopowych (TEM) analizie poddano próbki KPG-B o stosunku molowym NCO/OH wynoszących odpowiednio 1,00/1 i 1,20/1, zawierające w swym składzie od 10% do 90% mas. recyklatu gumowego.



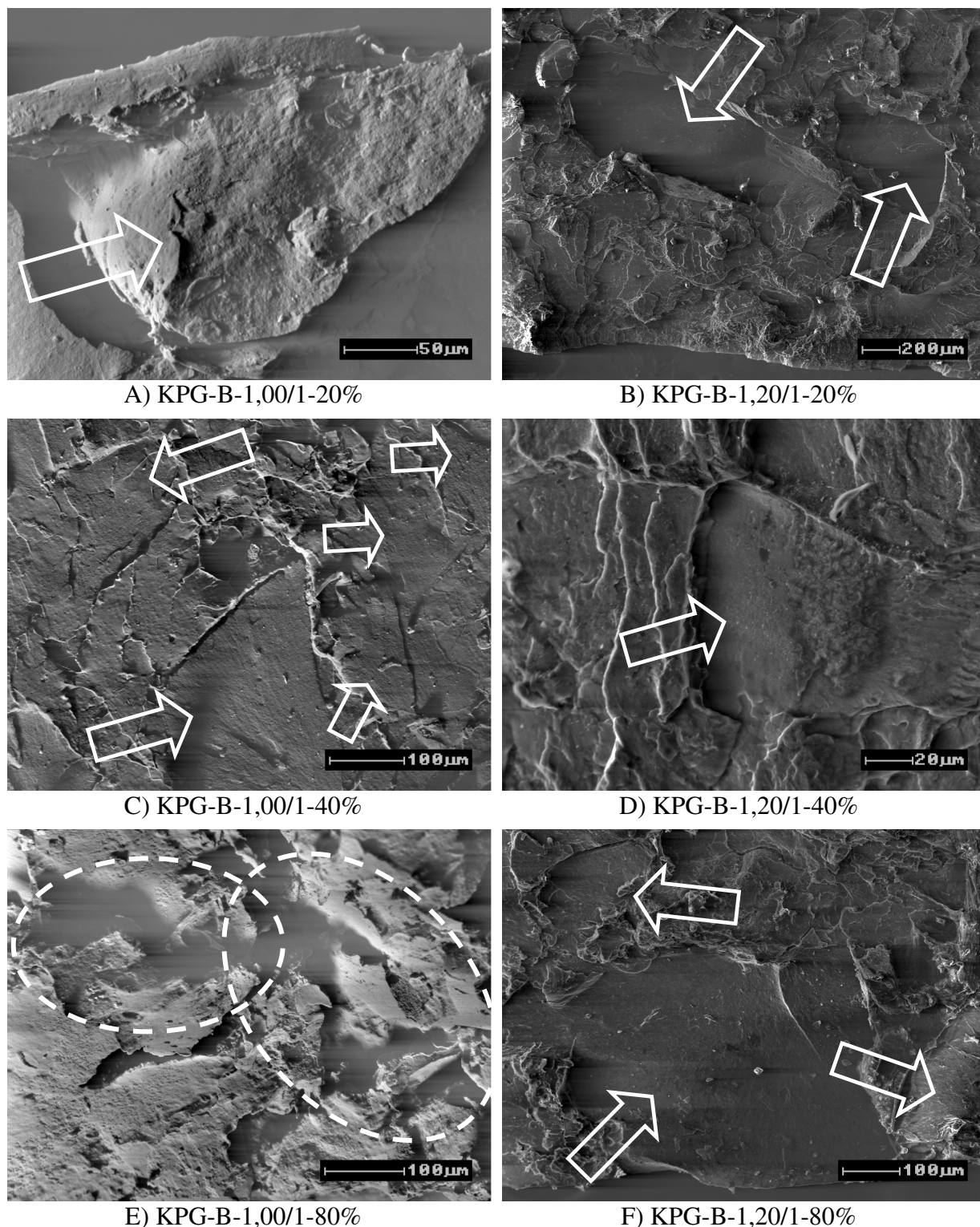
Rys. 117 Obrazy morfologii powierzchni kruchych przełamów KPG-B, otrzymane przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Badania morfologii powierzchni kruchych przełomów kompozytów KPG-B, wykonane metodą TEM wykazały, że wzrost zawartości recyklatu wywołuje tworzenie się w ich strukturze aglomeratów o dużych rozmiarach, ale i o różnym stopniu nieuporządkowania. Wyraźnie widoczne jest to na wszystkich zaprezentowanych zdjęciach. Obserwowane na rysunkach 117 A i B ziarna recyklatu gumowego posiadają regularny kształt i ostre krawędzie, co jest charakterystyczną cechą tego typu materiału, który otrzymywany jest podczas kriogenicznego kruszenia poużytkowych opon samochodowych.

W przypadku analizy mikrostruktur obecnych w poliuretanowej osnowie przeprowadzone badania TEM potwierdziły wpływ stosunku molowego NCO/OH na morfologie ich powierzchni. Zdjęcia TEM kompozytów KPG-B, otrzymanych z LEU-B zsyntezowanych przy stosunku molowym NCO/OH=1,0/1, wskazują na niepromienisty (nieradialny) charakter pęknięcia osnów, który jest charakterystyczny dla poliuretanów liniowych (nieusieciowanych). Natomiast w osnowie KPG-B otrzymanej z LEU-B o stosunku molowym NCO/OH wynoszącym 1,2/1, na rys. 117 B, widoczny jest promienisty wzór pęknięcia z wyraźnie zaznaczonymi poszczególnymi figurami mikropęknięć oraz obecnością fazy rozproszonej I rodzaju. Wskazuje to na występowanie w osnowach tych kompozytów, lanych elastomerów uretanowych o strukturze silnie usieciowanej za pomocą wiązań allofanianowych.

Widoczne na prezentowanych zdjęciach TEM ziarna recyklatu oraz ich agregacje w postaci czarnych obszarów świadczą o tym, że podczas łamania próbek odrywają się one od osnowy. Powierzchnia przełomu przebiega, więc w przypadku wszystkich obserwowanych próbek na granicy pomiędzy fazą gumową, a poliuretanową. W konsekwencji wskazuje to na fakt propagacji pęknięć próbek podczas kruchego łamania na granicy osnowa-recyklat, co wskazuje na adhezyjny mechanizm pęknięcia próbek KPG-B. Jednak podobnie jak w przypadku kompozytów KPG-A, na rysunku 117 F, zauważyć można obszar (zaznaczony białym okręgiem), w których granica pęknięcia przebiega w powierzchni przełomu ziaren recyklatu gumowego (przełomy transziarniste). W tych obszarach rozerwanie KPG-B ma charakter rozdzierania.

Obrazy SEM dla powierzchni dekohezji próbek KPG-B uzyskanych w badaniach ich wytrzymałości na rozciąganie przedstawiono na rys. 118. W tym przypadku przedmiotem badań SEM były KPG-B zawierające w swym składzie recyklat gumowy, zastosowany w ilości 20% i 80% mas. Natomiast osnowę analizowanych kompozytów zsyntezowano z LEU-B o stosunkach molowych grup NCO/OH równych 1,0/1 i 1,2/1.



Rys. 118 Obrazy SEM morfologii powierzchni przełomów uzyskanych podczas jednoosiowego rozciągania KPG-B, zawierających 20, 40 i 80% mas. recyklatu gumowego.

Analiza topografii powierzchni na rys. 118 potwierdza heterofazową mikrostrukturę kompozytów, postulowaną na podstawie wyników analiz DMTA. Świadczy o tym obecność przełomów ziaren recyklatu gumowego, wyraźnie odróżniających się od poliuretanowej osnowy. Ziarna recyklatu gumowego nie zostały zmienione podczas ich przetwarzania w celu

uzyskania kompozytów i posiadają nadal regularny kształt i ostre krawędzie, charakterystyczne dla kriogenicznego kruszenia poużytkowych opon samochodowych.

Na podstawie analizy rezultatów badań ukazujących morfologię powierzchni przełomów KPG-B zawierających w swym składzie 20% i 40 % mas. recyklatu gumowego można stwierdzić, że wielkość stosunku molowego NCO/OH poliuretanowej osnowy nie wywiera wyraźnego wpływu na mechanizm rozrywania kompozytów, podczas ich jednoosiowego rozciągania. W KPG-B posiadających osnowę zsyntezowaną przy stosunku NCO/OH równym 1,00/1 i 1,20/1, zawierających 20% i 40% mas. RG-1, w powierzchniach ich przełomów przedstawionych na rys. 118 A i D wyróżnić można ziarna (oznaczone strzałkami), których morfologia powierzchni wskazuje na ich rozerwanie. Dowodzi to, że recyklat gumowy w tych materiałach wykazuje pewne oddziaływania adhezyjne z osnową, w wyniku czego podczas rozciągania próbek odkształca się razem z nią, do momentu przekroczenia jego granicznej wytrzymałości na rozciąganie. W wyniku tego ziarna recyklatu zostają rozerwane tworząc centrum mikropęknięcia, które inicjuje zerwanie próbek kompozytu. Poparciem tego stwierdzenia są wyniki badań właściwości mechanicznych kompozytów, które wykazały brak wpływu stosunku NCO/OH (w badanych przypadkach) na wytrzymałość na rozciąganie KPG-B.

Z kolei badania morfologii powierzchni KPG-B-1,00/1 posiadających w swym składzie 80% mas. recyklatu gumowego oraz KPG-B-1,20/1 zawierających 20% mas. RG-1, wskazują na zupełnie odmienny mechanizm rozrywania tych dwóch odmian kompozytów. Jak wynika ze zdjęć zaprezentowanych na rys. 118 D, podczas jednoosiowego rozciągania KPG-B koncentracja naprężeń w obszarze pojedynczych ziaren recyklatu gumowego, powoduje ich odrywanie od poliuretanowej osnowy. Wskazują na to ciemne obszary oznaczone na rys. 118 E okręgami, które przedstawiają miejsca po wyrwanych ziarnach recyklatu oraz same ziarna oderwane od jednej z powierzchni osnowy. Świadczy to o słabych oddziaływaniach adhezyjnych recyklatu gumowego z tym typem osnowy, które prowadzą do wytworzenia w KPG-B defektów, inicjujących ich rozrywanie podczas rozciągania. Natomiast w materiałach KPG-B-1,20/1, zawierających taką samą ilość recyklatu gumowego (80% mas.), na rysunku 118 F wyróżnić można obszary (oznaczone strzałkami), w których widoczne są ziarna recyklatu, które zostały rozerwane podczas rozciągania KPG-B. Wynika z tego, że osnowa KPG-B o stosunku molowym NCO/OH równym 1,20/1 wykazuje lepsze oddziaływania międzyfazowe z recyklatem, niż lane elastomery uretanowe zsyntezowane przy równomolowym stosunku grup NCO i OH. Ma to swoje odzwierciedlenie w wynikach własności mechanicznych kompozytów, które zostały omówione w p. 6.3.2.2.

6.3.3. Kompozyty poliuretanowo–gumowe typu KPG-C

Kompozyty poliuretanowo-gumowe oznaczone symbolem KPG-C stanowią trzecią grupę opracowanych materiałów poliuretanowo-gumowych, które otrzymano in situ z lanych elastomerów uretanowych LEU-A oraz recyklatu gumowego typu RG-2, uzyskanego w wyniku mechanicznego rozdrabniania poużytkowych opon w temperaturze otoczenia. KPG-C pozostają bardzo bliskimi analogami, w stosunku do omówionych w p.6.3.1. kompozytów poliuretanowo-gumowych oznaczonych symbolem KPG-A. Wymienione odmiany owych materiałów kompozytowych otrzymywane są z identycznych osnów poliuretanowych, w postaci lanych elastomerów uretanowych o symbolu LEU-A i różnią się tylko rodzajem użytego do ich otrzymania recyklatu gumowego. Zastosowany w syntezie KPG-C recyklat gumowy RG-2, w odróżnieniu do recyklatu rozdrabnianego kriogenicznie, charakteryzuje się bardziej rozwiniętą powierzchnią właściwą ziaren oraz rozmiarami cząstek w przedziale od 0,06 mm do 1,0 mm.

6.3.3.1. Proces otrzymywania KPG-C

Kompozyty poliuretanowo-gumowe typu KPG-C, w których jako osnowę wykorzystano lane elastomery uretanowe typu LEU-A, otrzymywane były w dwuetapowym procesie. W pierwszym etapie prowadzono syntezę prepolimerów uretanowych (PRE-A) zgodnie z warunkami oraz procedurami opisanymi w p.6.1.1.1. Prepolimery te otrzymywano w reakcji poliaddycji prowadzonej z wykorzystaniem α,ω -dihydroksy[oligo(adypinianu butylenowoetylenowego)] (OABE) oraz 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), zastosowanego w nadmiarze molowym w stosunku do OABE. Ilość MDI stosowanego w syntezie PRE-A ustalana była na poziomie wynikającym z założonego końcowego stężenia niezwiązanych grup NCO, wynoszącego ok. 8% mas. ($\pm 0,5\%$). Zsyntezowane prepolimery mieszano następnie z odpowiednią ilością 1,4-butanodiolu (1,4-BD), dobieraną w taki sposób, aby możliwe było uzyskanie LEU-A o końcowych stosunkach molowych grup NCO/OH, wynoszących odpowiednio 1,00/1, 1,05/1, 1,10/1, 1,15/1 i 1,20/1. Wybrany zakres stosunku molowego NCO/OH wynikał z bardzo wysokich wskaźników właściwości mechanicznych osiągniętych przez LEU-A, zsyntezowanych w zakresie omawianych stosunków grup izocyjanianowych i hydroksylowych. Otrzymaną w procesie przedłużania ciekłą mieszaninę reakcyjną złożoną z PRE-A i 1,4-BD przenoszono następnie do komory mieszalnika

zetowego Brabender Duisburg, typ 810-600 i dodawano do niej recyklat gumowy typu RG-2, który otrzymano w wyniku rozdrabniania poużytkowych opon w temperaturze otoczenia. Ilość stosowanego w procesie recyklatu gumowego zmieniano w zakresie od 10% do 60% mas. Czas mieszania wynosił ok. 5 min. W tabeli 40 zestawiono ilości poszczególnych substancji wykorzystanych w procesie otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-C.

Tabela 40 Udział masowy i procentowy substratów, użytych w procesie otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-C.

LANE ELASTOMERY URETANOWE							RECYKLAT GUMOWY RG-2	
Stosunek molowy NCO/OH	PRE-A				1,4-BD		[g]	[%] mas.
	MDI		OABE					
	[g]	[%] mas.	[g]	[%] mas.	[g]	[%] mas.		
1,00/1	44,7	29,8	93,6	62,4	11,7	7,8	16,7	10
	41,7	29,8	87,4	62,4	11,0	7,8	35,0	20
	35,7	29,8	74,9	62,4	9,4	7,8	51,4	30
	35,7	29,8	74,9	62,4	9,4	7,8	80,0	40
	32,8	29,8	68,7	62,4	8,5	7,7	110,0	50
	29,8	29,8	62,3	62,3	7,9	7,9	150,0	60
1,05/1	39,0	30,0	81,4	62,6	9,6	7,4	14,4	10
	36,0	30,0	75,2	62,6	8,9	7,4	30,0	20
	36,0	30,0	75,3	62,7	8,8	7,3	51,4	30
	32,9	29,9	68,8	62,6	8,3	7,5	73,3	40
	32,9	29,9	68,9	62,7	8,1	7,4	110,0	50
	27,0	30,0	56,4	62,6	6,6	7,4	135,0	60
1,10/1	39,1	30,1	81,7	62,9	9,2	7,1	14,4	10
	36,1	30,1	75,4	62,9	8,5	7,1	30,0	20
	36,0	30,0	75,4	62,8	8,7	7,2	51,4	30
	33,0	30,0	69,2	62,9	7,8	7,1	73,3	40
	30,1	30,1	63,1	63,1	6,7	6,7	100,0	50
	27,1	30,1	56,6	62,9	6,4	7,1	135,0	60
1,15/1	51,2	30,1	107,4	63,2	11,3	6,7	18,9	10
	36,2	30,2	75,7	63,0	8,1	6,8	30,0	20
	36,1	30,1	75,6	63,0	8,3	6,9	51,4	30
	33,1	30,1	69,4	63,1	7,5	6,8	73,3	40
	30,1	30,1	63,0	63,0	6,9	6,9	100,0	50
	18,1	30,2	37,8	63,0	4,1	6,8	90,0	60
1,20/1	39,3	30,2	82,2	63,3	8,5	6,5	14,4	10
	39,3	30,2	82,2	63,3	8,5	6,5	32,5	20
	36,2	30,2	75,8	63,2	8,0	6,7	51,4	30
	33,2	30,2	69,6	63,2	7,2	6,5	73,3	40
	30,2	30,2	63,1	63,1	6,7	6,7	100,0	50
	21,2	30,3	44,3	63,3	4,5	6,5	105,0	60

Przygotowaną w wyniku mieszania kompozycję umieszczano następnie w dwugniazdowej formie stalowej o wymiarach 120x100x2mm i prasowano przez godzinę w

praszce hydraulicznej w temperaturze 110⁰C, pod ciśnieniem 5 MPa. W celu określenia wpływu wygrzewania próbek kompozytów KPG-C na ich właściwości mechaniczne, części uzyskanych materiałów kompozytowych po odformowaniu wygrzewano przez 24 godziny w temperaturze 110⁰C.

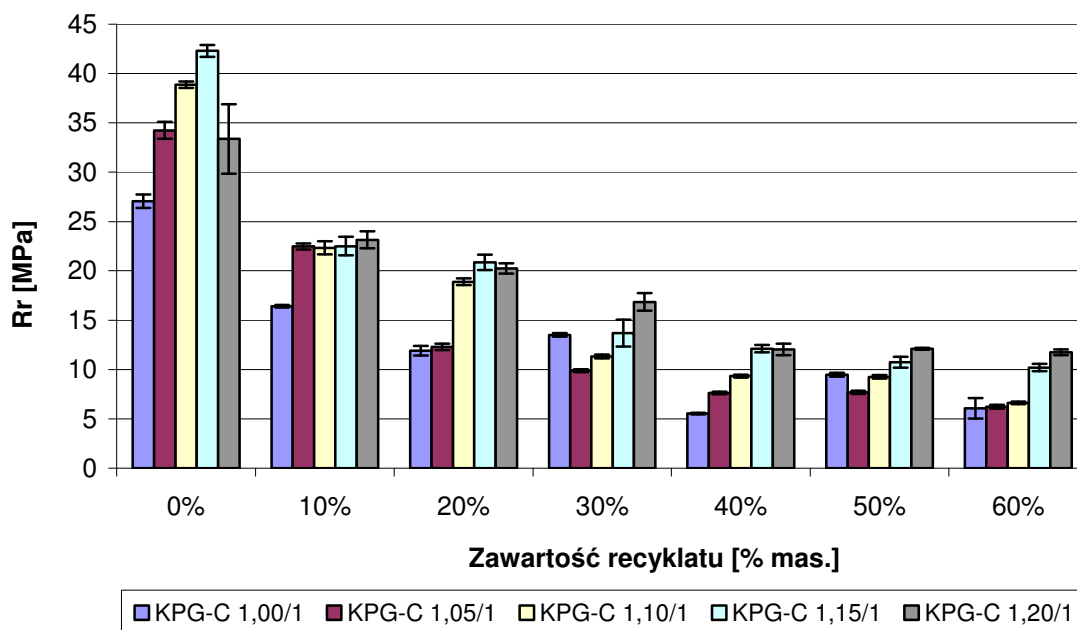
6.3.3.2. Statyczne właściwości mechaniczne KPG-C

W tab. 41 oraz na rys.119-1126 zaprezentowano wyniki badań, ukazujące wpływ ilości recyklatu gumowego RG-2 oraz zastosowanego stosunku molowego NCO/OH poliuretanowej osnowy na statyczne właściwości mechaniczne kompozytów typu KPG-C.

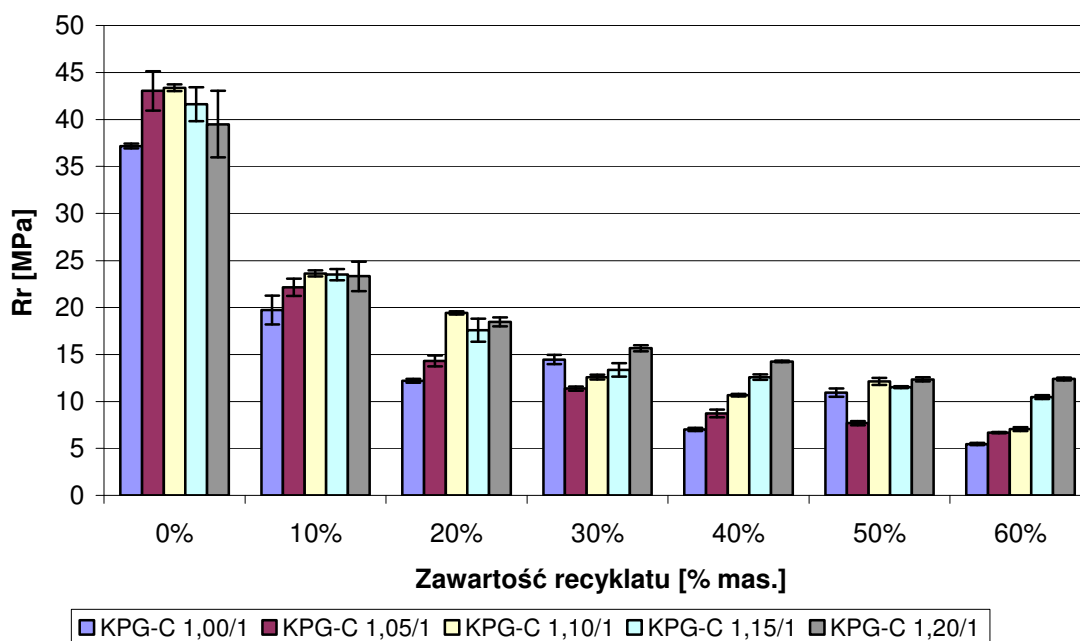
Tabela 41 Statyczne właściwości mechaniczne kompozytów KPG-C, otrzymanych z osnów poliuretanowych o symbolu LEU-A oraz recyklatu gumowego RG-2

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE (Rr) [MPa]										
zaw. recyklatu	niewygrzewane					wygrzewane				
	1,00/1	1,05/1	1,10/1	1,15/1	1,20/1	1,00/1	1,05/1	1,10/1	1,15/1	1,20/1
0%	27	34	39	42	33	37	43	43	42	40
10%	16	23	22	23	23	20	22	24	24	23
20%	12	12	19	21	20	12	14	19	18	19
30%	14	10	11	14	17	15	11	13	13	16
40%	6	8	9	12	12	7	9	11	13	14
50%	10	8	9	11	12	11	8	12	12	12
60%	6	6	7	10	12	6	7	7	11	12
WYDŁUŻENIE PRZY ZERWANIU Er [%]										
0%	603	626	593	508	587	641	613	598	551	537
10%	432	496	502	411	472	465	498	520	437	495
20%	393	392	387	441	429	415	423	420	467	431
30%	356	331	330	340	381	370	356	391	392	397
40%	178	243	298	308	327	214	281	330	319	352
50%	284	222	279	295	313	315	233	329	329	326
60%	169	199	201	293	305	183	211	213	285	324
WYDŁUŻENIE TRWAŁE Et [%]										
0%	68	57	48	32	47	45	54	47	35	29
10%	27	32	33	17	21	33	33	34	19	23
20%	33	28	16	24	17	34	30	21	24	14
30%	19	22	17	18	14	24	22	25	21	18
40%	8	12	17	14	13	11	17	17	13	12
50%	12	11	10	14	13	17	13	16	16	16
60%	7	11	9	14	13	7	9	13	14	16
TWARDOSĆ [Sh A]										
0%	91	93	91	91	92	88	89	89	89	87
10%	83	87	90	87	90	83	87	89	84	87
20%	84	84	84	88	88	85	83	83	86	85
30%	83	82	82	82	83	82	82	83	82	81
40%	79	80	80	79	79	80	81	80	79	78
50%	73	77	74	77	78	74	77	76	77	78
60%	71	74	74	75	75	75	74	74	75	75

▪ Wytrzymałość na rozciąganie KPG-C



Rys. 119 Wpływ stosunku molowego oraz zawartości recyklatu gumowego na wytrzymałość na rozciąganie niewygrzewanych kompozytów KPG-C.



Rys. 120 Wpływ stosunku molowego oraz zawartości recyklatu gumowego na wytrzymałość na rozciąganie wygrzewanych kompozytów KPG-C.

Analiza wyników badań przedstawionych się na rys. 119-120 wskazuje, że wytrzymałość na rozciąganie wygrzewanych i niewygrzewanych kompozytów KPG-C jest podobna, a różnice występujące pomiędzy nimi pozostają niewielkie i w niektórych przypadkach

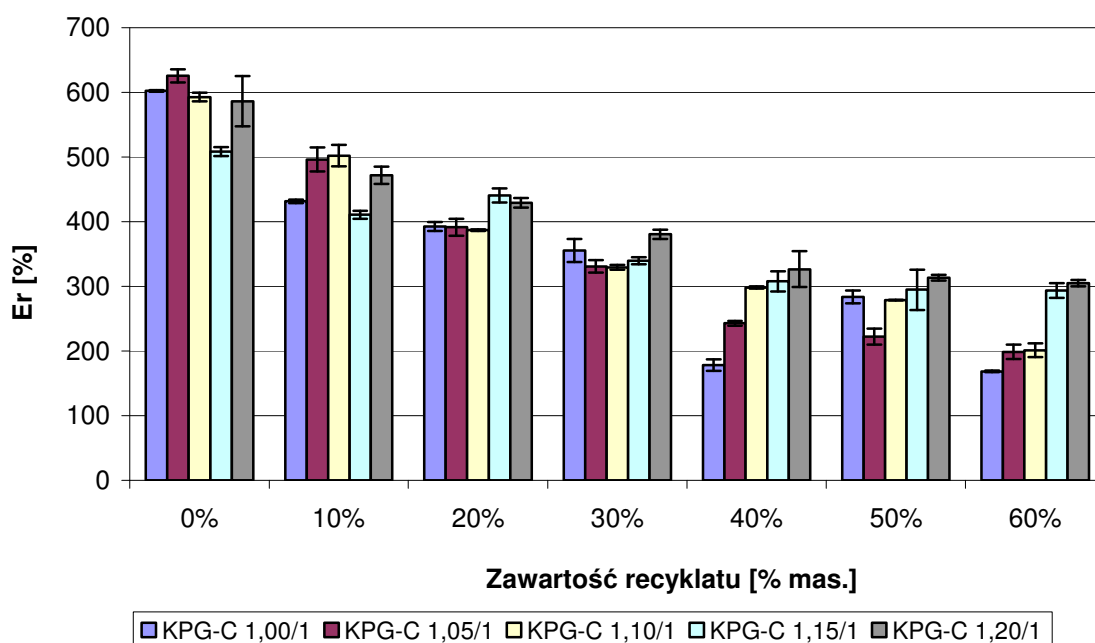
mieszczą się w granicach dopuszczalnych błędów. Oznacza to, że wygrzewanie uzyskanych próbek KPG-C, nie wywiera istotnego wpływu na badane właściwości. Stwierdzenie to uzasadnia również podobieństwo zmniejszenia wytrzymałości na rozciąganie kompozytów KPG-C, na skutek zwiększenia w nich ilości recyklatu RG-2. Jak wskazują rezultaty badań, znaczny wpływ na wytrzymałość kompozytów KPG-C ma wielkość zastosowanego podczas ich syntezy stosunku molowego grup NCO/OH. Badania jego wpływu na właściwości mechaniczne KPG-C wykazały, że najwyższe parametry wytrzymałościowe, w całym zakresie zastosowanej ilości recyklatu gumowego, posiadają materiały zsyntezowane przy najwyższych wartościach stosunku molowego grup NCO/OH wynoszących 1,15/1 i 1,20/1.

Analizując wpływ ilości recyklatu gumowego na wytrzymałość na rozciąganie kompozytów można zauważyć, że w odniesieniu do właściwości mechanicznych osnów KPG-C wartości zmierzonych wskaźników R_r ulegają obniżeniu o ok. 30-50%, w wyniku wprowadzenia do kompozytów recyklatu gumowego w ilości 10% mas. Podobne efekty zaobserwowano również w poprzednio omówionych materiałach kompozytowych (KPG-A). Dalsze zwiększenie ilości recyklatu w KPG-C, w ilości 20-60% mas. powoduje łagodniejsze zmniejszenie się ich wytrzymałości na rozciąganie, a zależność ta odnosi się do wszystkich badanych odmian KPG-C, różniących się wielkością stosunku molowego NCO/OH osnowy. W rezultacie otrzymane KPG-C, zawierające 50-60% mas. recyklatu gumowego, charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie rzędu 10-12 MPa, co czyni z nich produkty o znaczeniu praktycznym do określonych zastosowań omawianych w rozdziale 6.4.

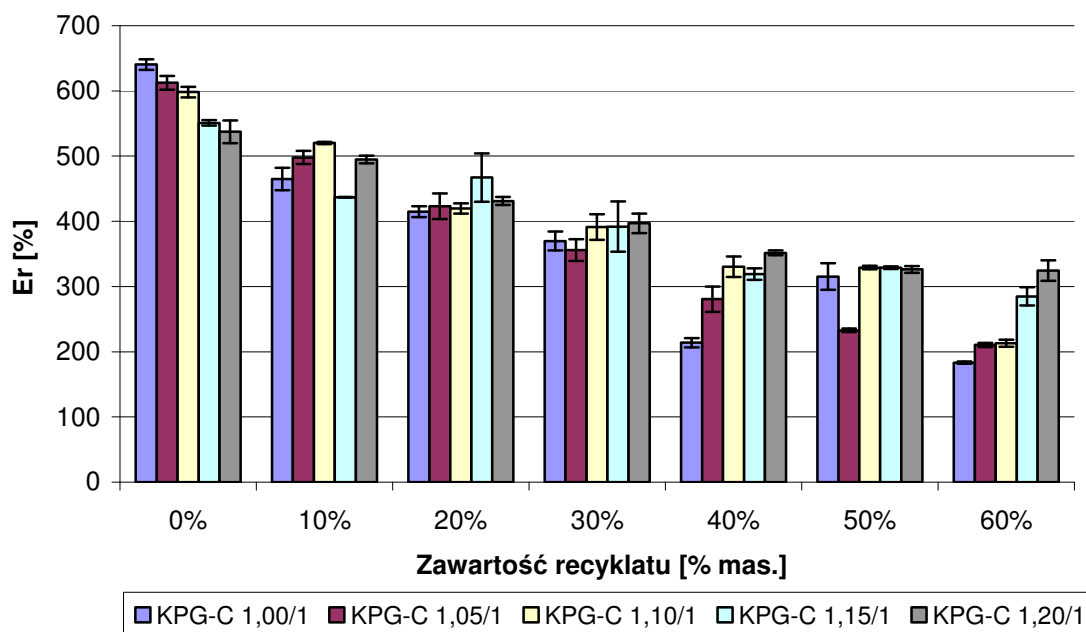
▪ **Wydłużenie przy zerwaniu KPG-C**

Wyniki badań przedstawione na rys. 121-122 i w tab. 41 wskazują, że wygrzewane i niewygrzewane materiały kompozytowe KPG-C posiadają podobne wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu. Nie stwierdzono również wpływu wygrzewania KPG-C na obserwowane zmiany ich wydłużenia względnego przy zerwaniu wynikające z różnego udziału ilościowego recyklatu gumowego RG-2 w ich składzie oraz wielkości stosunku molowego NCO/OH, zastosowanego w procesie otrzymywania osnów kompozytów. Oznacza to, że operacje wygrzewania w temp. 110°C i w czasie 24h, zarówno osnów poliestrouretanowych LEU-A, jak i kompozytów KPG-C można pominąć. Podobne wartości wydłużenia względnego przy rozciąganiu, jak i poprzednio omawianej wytrzymałości na rozciąganie, w niewygrzewanych oraz wygrzewanych próbkach KPG-C wskazują, że obróbka termiczna kompozytów nie wywołuje ich starzenia na drodze termooksydacji, a

zatem wykazują one wysoką odporność termiczną. Uzyskane materiały kompozytowe KPG-C, podobnie jak osnowy LEU-A użyte w procesie ich otrzymywania, należą do materiałów o dość wysokim wydłużeniu przy zerwaniu, wynikającym z ich dużej elastyczności. Świadczą o tym wysokie wartości E_r , które dla użytych osnów kształtuje się na poziomie 600%, a dla KPG-C zawierających 60% mas. recyklatów, osiągają wielkość rzędu 300%. W uzupełnieniu przedkładanej analizy należy dodać, że zmiany wydłużenia względnego przy zerwaniu KPG-C, następujące pod wpływem zwiększenia ilości recyklatu gumowego RG-2 w zakresie 30-60% są stosunkowo niewielkie i oscylują w obszarze 200-300%. Interesujący pozostaje również fakt, że wydłużenie przy zerwaniu wygrzewanych, jak i niewygrzewanych KPG-C, zawierających 10 i 20% mas. recyklatu RG-2 jest dość wysokie i osiąga wartość w granicach 400-500%.



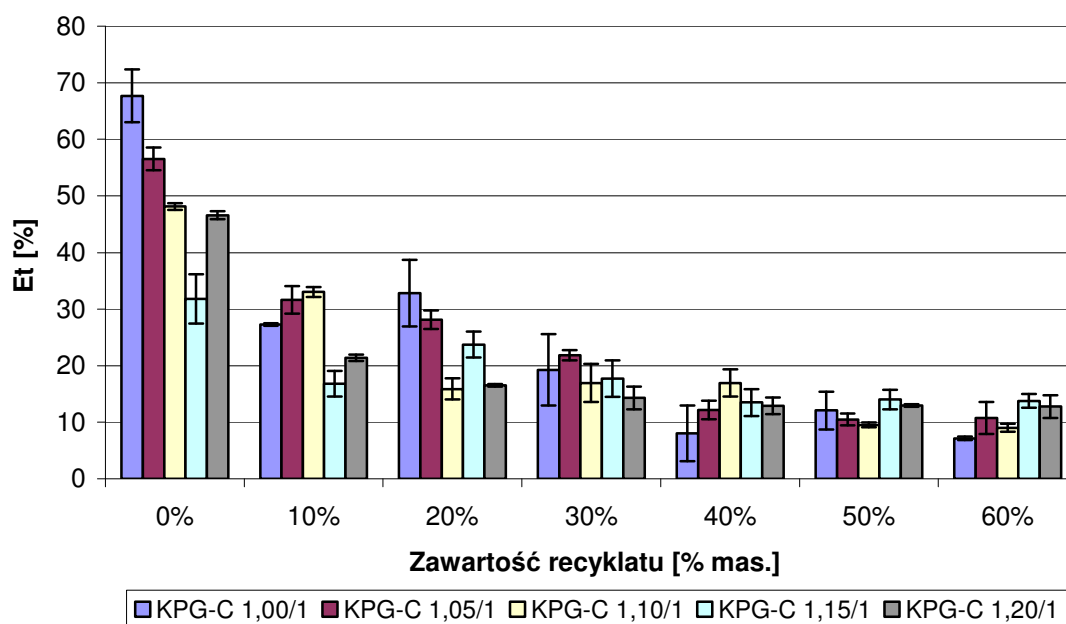
Rys. 121 Wpływ stosunku molowego oraz zawartości recyklatu gumowego na wydłużenie przy zerwaniu niewygrzewanych kompozytów KPG-C.



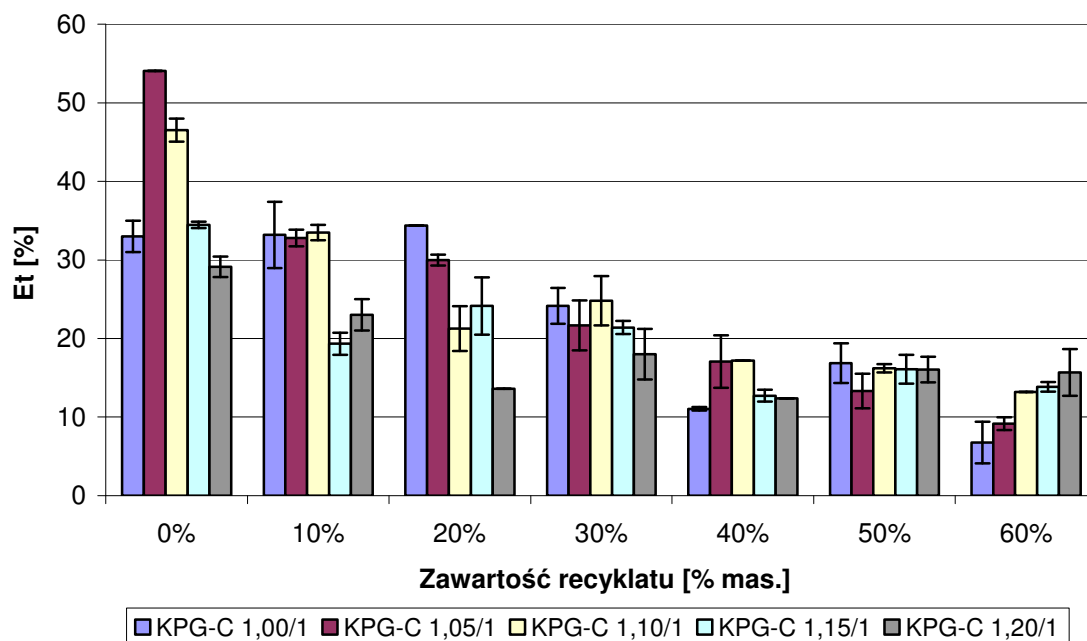
Rys. 122 Wpływ stosunku molowego oraz zawartości recyklatu gumowego na wydłużenie przy zerwaniu wygrzewanych kompozytów KPG-C.

▪ Wydłużenie trwałe po zerwaniu KPG-C

Na rys. 123 zilustrowano wyniki badań trwałego wydłużenia względnego po zerwaniu kompozytów KPG-C niewygrzewanych, otrzymanych z wykorzystaniem różnej ilości recyklatu gumowego RG-2, a na rys. 124 dla KPG-C wygrzewanych.



Rys. 123 Wpływ stosunku molowego oraz zawartości recyklatu gumowego na wydłużenie trwałe po zerwaniu niewygrzewanych kompozytów KPG-C.

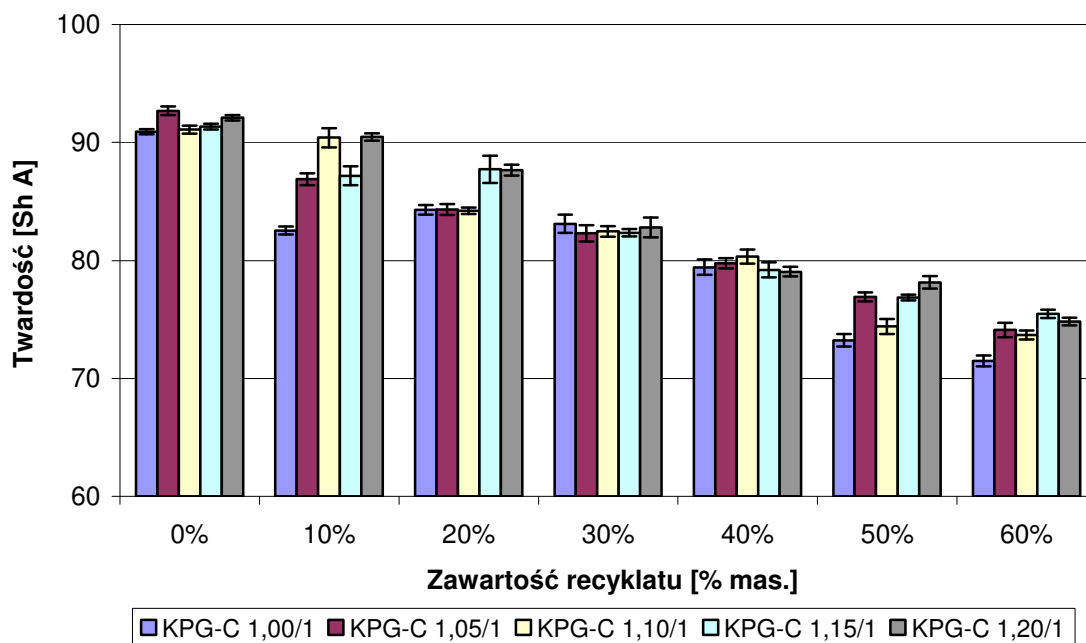


Rys. 124 Wpływ stosunku molowego oraz zawartości recyklatu gumowego na wydłużenie po zerwaniu wygrzewanych kompozytów KPG-C.

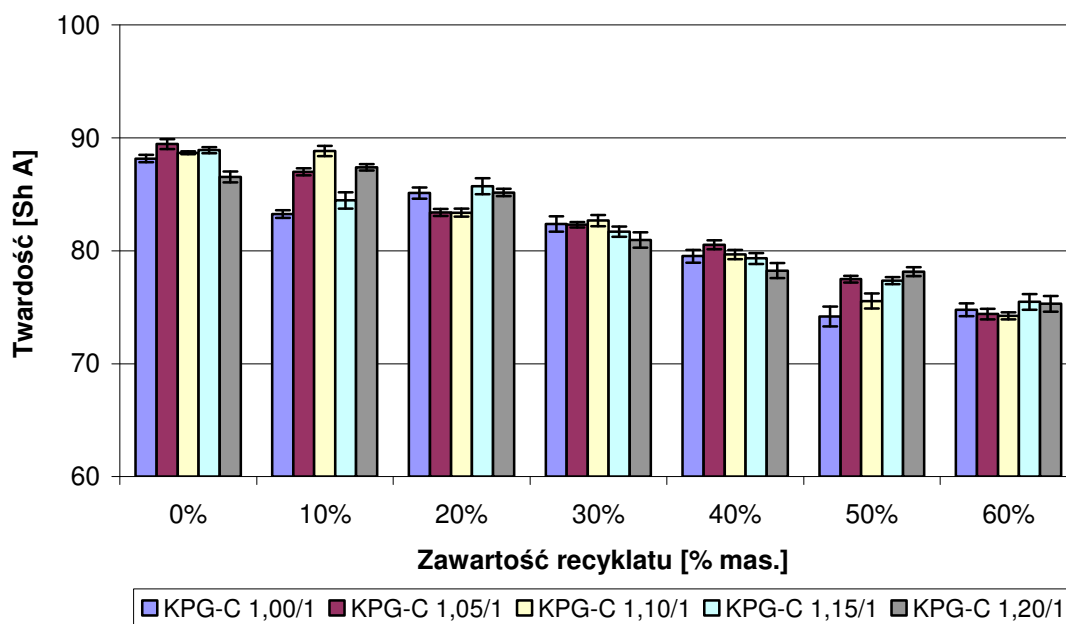
Z porównania tych rezultatów badań wynika, że wygrzewanie próbek KPG-C powoduje nieznaczny wzrost wartości Et w całym zakresie zastosowanych ilości RG-2. Z kolei analiza wpływu stosunku molowego grup NCO/OH poliuretanowej osnowy na wydłużenie trwałe kompozytów wykazała, że przy w ilości 10-30% mas. recyklatu, najwyższe wartości wydłużenia trwałego w przedziale 22-33% posiadają kompozyty otrzymane przy stosunkach molowych grup NCO/OH wynoszących 1,00/1 i 1,05/1. Natomiast powyżej 30% mas. recyklatu znacznie niższe wartości Et, wynoszące 16-17%, osiągają kompozyty zsyntezowane przy stosunkach molowych NCO/OH zmieniających w przedziale od 1,10/1 do 1,20/1.

▪ Twardość KPG-C

Wyniki badań twardości kompozytów KPG-C, zawierających różne ilości recyklatów gumowych RG-2, otrzymanych przy zmieniających stosunkach molowych, zestawiono w tab. 41 i zilustrowano na rys. 125-126.



Rys. 125 Wpływ stosunku molowego oraz zawartości recyklatu gumowego na twardość niewygrzewanych kompozytów KPG-C.



Rys. 126 Wpływ stosunku molowego oraz zawartości recyklatu gumowego na twardość wygrzewanych kompozytów KPG-C.

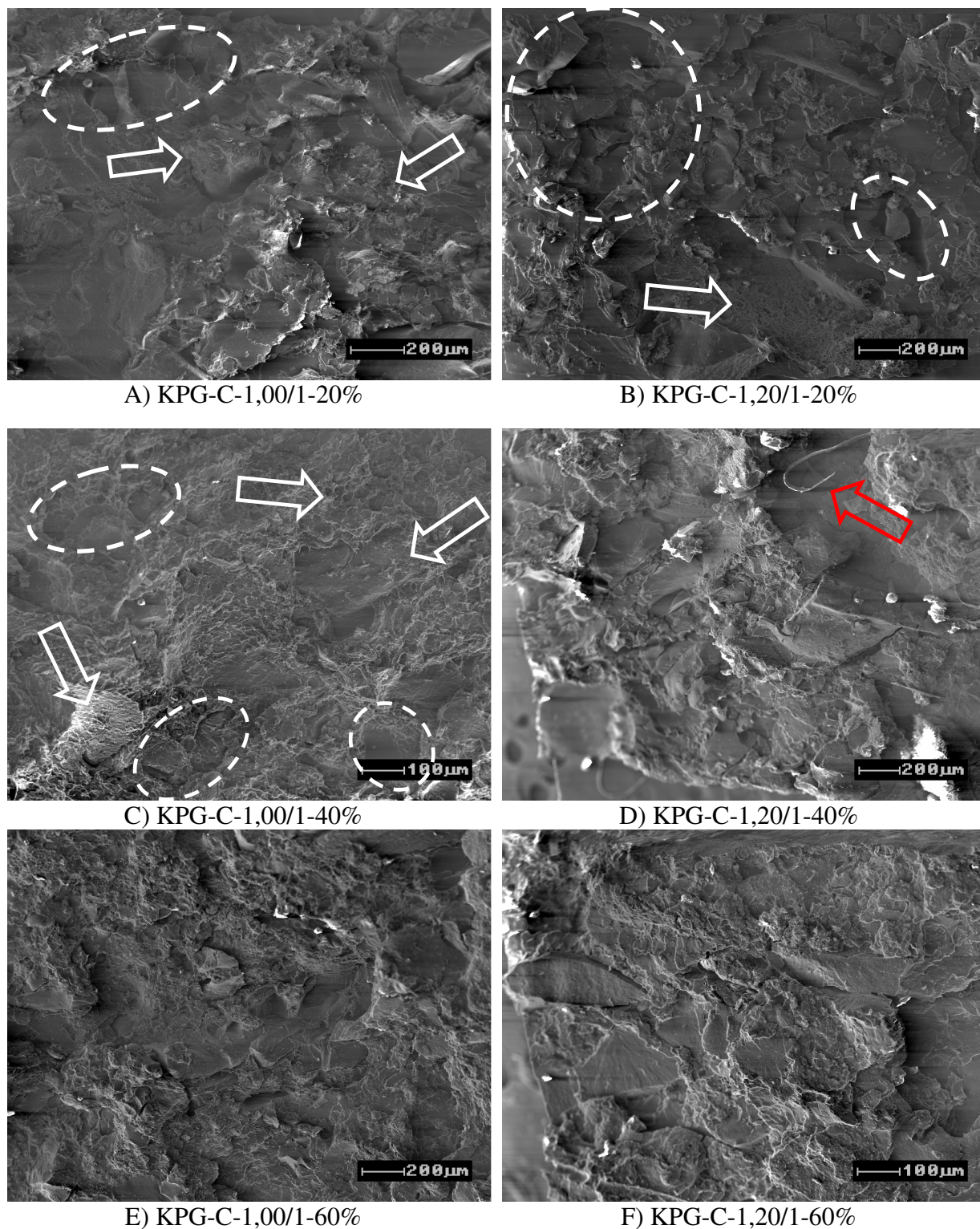
Porównanie rezultatów badań przedstawionych na rys. 125-126 pozwoliło zauważyć, że twardość wygrzewanych i niewygrzewanych osnów poliuretanowych oraz kompozytów KPG-C są bardzo zbliżone. Oznacza to, że zarówno osnowy, jak i uzyskane KPG-C są stabilne termicznie. Stopniowe zwiększanie zawartości recyklatu gumowego w kompozytach powoduje obniżanie ich twardości. KPG-C, zawierające od 10 do 20% mas. recyklatu

gumowego charakteryzują się twardością na poziomie ok. 85 stopni Sh A. Dalsze powiększenie ilości recyklatu gumowego w składzie otrzymanych KPG-C, w zakresie 30-60% mas., wywołuje stopniowe zmniejszenie ich twardości do wartości ok. 75-80 Sh A. Natomiast zmiany struktury poliuretanowych osnów kompozytów, poprzez powiększanie w ich syntezie stosunku molowego grup NCO/OH, wywiera niewielki wpływ na twardość KPG-C.

6.3.3.3. Mikrostruktura KPG-C

Badania mikrostruktur z wykorzystaniem SEM wykonano dla kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-C, zawierających w swoim składzie lane elastomery uretanowe LEU-A, zsyntezowane przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,0/1 oraz 1,2/1, zawierających 20, 40 i 60% mas. recyklatu gumowego RG-2. Badania te przeprowadzono na próbkach poddanych rozciąganiu.

Na podstawie analizy zdjęć zamieszczonych na rys. 127 stwierdzono występowanie w kompozytach niejednorodnej mikrostruktury. Wyróżnić można obszary powstałe po rozerwaniu osnowy oraz miejsca z wyraźnie widocznymi ziarnami recyklatu gumowego. Obok ziaren o postrzępionej powierzchni na zdjęciach wyróżnić można również cząstki RG-2 o dość regularnych kształtach, jednak o bardzo dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej. Wzrost zawartości recyklatu gumowego powoduje zwiększenie chropowatości obserwowanych przełomów. Przy zawartości RG-2 w kompozytach w zakresie 10-40% mas. morfologia powierzchni po testach wytrzymałościowych wskazuje, że pełni on w tych układach funkcję fazy rozproszonej, tworząc niewielkie skupiska. Zwiększenie ilości recyklatu w kompozytach do wartości 60% mas. prowadzi do inwersji faz i osnowa przechodzi w fazę rozproszoną, natomiast recyklat gumowy przejmuje rolę dominującej fazy.



Rys. 127 Obrazy SEM powierzchni przelomów uzyskanych podczas jednoosiowego rozciągania KPG-C, otrzymanego z LEU-A, przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,2/1 i zawartości RG-2 wynoszącej odpowiednio 20, 40, 60% mas.

Analizując wpływ stosunku molowego NCO/OH poliuretanowej osnowy na morfologię analizowanych powierzchni kompozytów można stwierdzić, że w przypadku KPG-C otrzymanych przy stosunku NCO/OH=1,0/1, rozerwanie próbek przebiega w wyniku

odrywania się ziaren recyklatu od osnowy. Świadczą o tym widoczne na złomach wytrzymałościowych, przedstawionych na rys. 127 A,C,E, obszary reprezentujące ziarna RG-2 oderwane od osnowy (oznaczone na zdjęciach strzałkami) oraz miejsca powstałe po wyrwaniu cząstek recyklatu z fazy poliuretanowej (oznaczone na zdjęciach okręgami).

Wyniki badań mikrostruktur KPG-C przedstawionych na rys. 127 B,D,E reprezentujące kompozyty KPG-C zsyntezowane przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,2/1 wykazały, że rozrywanie tego typu kompozytów nie przebiega wyłącznie na drodze adhezyjnego oderwania recyklatu od osnowy. W przypadku kompozytów KPG-C-1,2/1, zawierających od 20% do 60% mas. RG-2, na zdjęciach zamieszczonych na rys. 127 obok ziaren wyrwanych z osnowy, widoczne są również ziarna recyklatu gumowego, których ułożenie w osnowie oraz morfologia powierzchni wskazuje na ich rozerwanie, w wyniku rozciągania kompozytów. Dowodzi to, że w wyniku odkształcania KPG-C, ziarna recyklatu RG-2 rozciągają się razem z osnową, do momentu powstania w niej pęknięcia (defektu), który inicjuje ich rozrywanie. Razem z recyklatem gumowym do kompozytów wprowadzane są również zanieczyszczenia, o czym świadczy widoczny na rys 127 D skrawek metalu pochodzącego z drutówki opony (oznaczony czerwoną strzałką). Zanieczyszczenia recyklatu w postaci metalu, kordu tekstylnego i piasku, w pewnym stopniu mogą wpływać na wytrzymałość mechaniczną otrzymywanych kompozytów.

6.3.3.4. Wpływ rozmiaru frakcji recyklatu gumowego RG-2, na statyczne właściwości mechaniczne kompozytów KPG-C

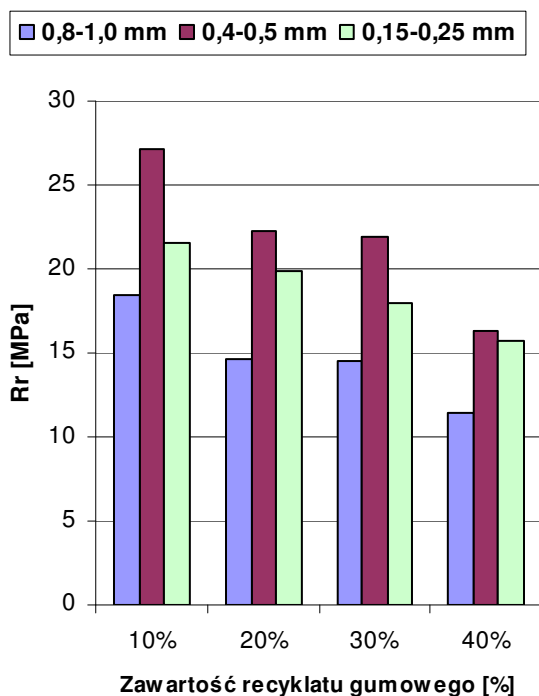
W rozdziale tym przedstawione zostaną wyniki badań określające wpływ rozmiaru ziaren recyklatu gumowego na właściwości mechaniczne kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-C. Poddane badaniom kompozyty otrzymano z recyklatów gumowych RG-2 (rozdrabnianych w temperaturze otoczenia), o wielkościach cząstek w zakresie 0,8-1,0 mm, 0,4-0,5 mm oraz 0,15-0,25 mm, a ich ilość w składzie badanych KPG-C zmieniano w przedziale od 10% do 40% mas. Ponadto podobnie jak w przypadku materiałów KPG-C, otrzymanych z recyklatu niefrakcjonowanego, badaniom poddano niewygrzewane oraz wygrzewane w 110⁰C próbki kompozytów. Jako osnowę materiałów kompozytowych zastosowano lane elastomery uretanowe typu LEU-A zsyntezowane przy stosunku molowym grup NCO/OH równym 1,15/1. Ustalenie wielkości tego stosunku podyktowane zostało badaniami własności mechanicznych KPG-C, które otrzymano z niefrakcjonowanego

recyklatu gumowego RG-2. Na ich podstawie wykazano, że właśnie przy tym stosunku NCO/OH poliuretanowej osnowy kompozyty typu KPG-C charakteryzują się najbardziej korzystnym zespołem właściwości mechanicznych.

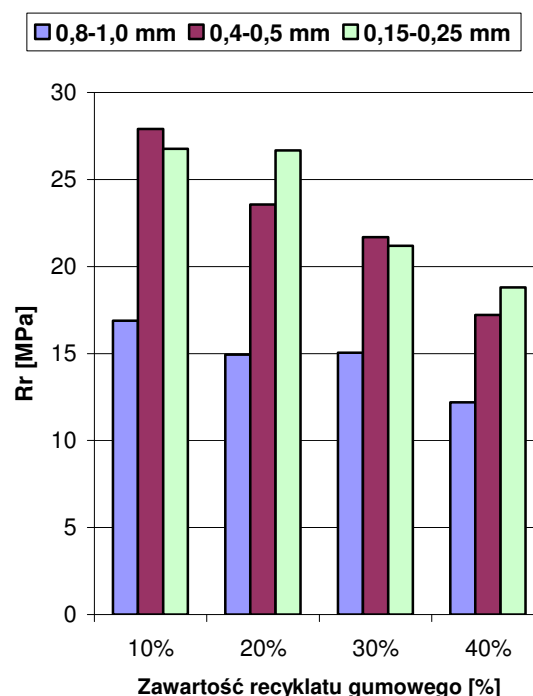
Omawiane badania umożliwiły scharakteryzowanie właściwości mechanicznych kompozytów zawierających różne frakcje recyklatu RG-2 w oparciu o badania ich wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia w chwili zerwania i wydłużenia trwałego, twardości, odporności na ścieranie oraz elastyczności odbiciowej. Otrzymane rezultaty badań zestawione w tab. 42 oraz na rys. 128-139 uzupełniono dodatkowo o wyniki uzyskane dla kompozytów KPG-C zawierających w swym składzie niefrakcjonowany recyklat gumowy o rozmiarach ziaren w przedziale od 0,06mm do 1,0 mm.

Tabela 42 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na wytrzymałość na rozciąganie niewygrzewanych i wygrzewanych KPG-C.

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE (Rr) [MPa]								
Rozmiar frakcji [mm]	recyklat RG-2 niefr.	0,8-1,0	0,4-0,5	0,15-0,25	recyklat RG-2 niefr.	0,8-1,0	0,4-0,5	0,15-0,25
zaw. RG-2	niewygrzewane				wygrzewane			
10%	23	18	27	22	24	17	28	27
20%	21	15	22	20	18	15	24	27
30%	14	15	22	18	13	15	22	21
40%	12	11	16	16	13	12	17	19
WYDŁUŻENIE PRZY ZERWANIU Er [%]								
10%	411	394	473	557	437	356	456	407
20%	441	340	460	500	467	324	453	433
30%	340	344	442	442	392	337	430	443
40%	308	291	420	393	319	298	412	390
WYDŁUŻENIE TRWAŁE Et [%]								
10%	17	12	27	31	19	15	27	18
20%	24	8	26	29	24	21	25	18
30%	18	7	27	27	21	18	24	17
40%	14	6	26	25	13	14	18	15
TWARDOŚĆ [⁰ Sh A]								
10%	87	85	85	79	84	84	84	81
20%	88	83	80	78	86	82	79	77
30%	82	80	79	72	82	74	76	75
40%	79	76	75	71	79	73	72	74
ŚCIERALNOŚĆ [cm ³]								
10%	-	0,033	0,031	0,021	-	0,016	0,010	0,014
20%	-	0,034	0,034	0,022	-	0,015	0,015	0,016
30%	-	0,034	0,035	0,028	-	0,016	0,017	0,023
40%	-	0,036	0,038	0,035	-	0,018	0,026	0,033



Rys. 128 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na wytrzymałość na rozciąganie niewygrzewanych kompozytów KPG-C.



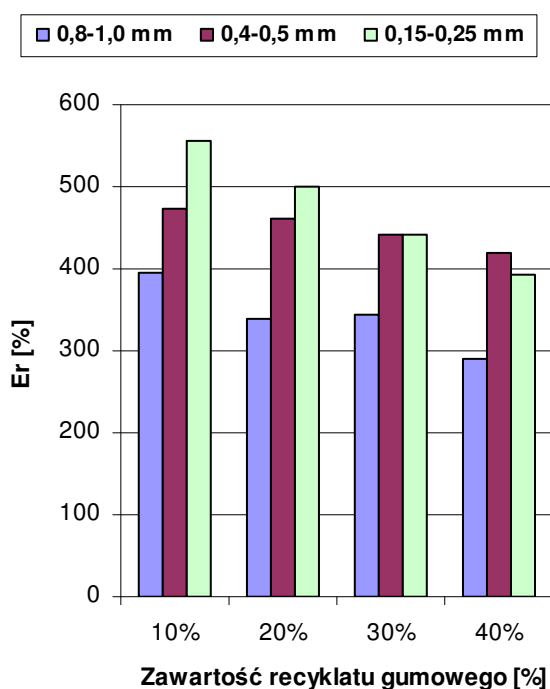
Rys. 129 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na wytrzymałość na rozciąganie wygrzewanych kompozytów KPG-C.

Wyniki badań przedstawione w tab. 42 oraz na rys. 128-129 wskazują, że wielkość ziaren recyklatu gumowego RG-2 wywiera wyraźny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych kompozytów KPG-C, a prawidłowość ta występuje przy wszystkich otrzymanych materiałach, zawierających różne ilości użytych trzech jego frakcji. Natomiast wygrzewanie KPG-C wpływa w niewielkim zakresie na badane wskaźniki wytrzymałości mechanicznej.

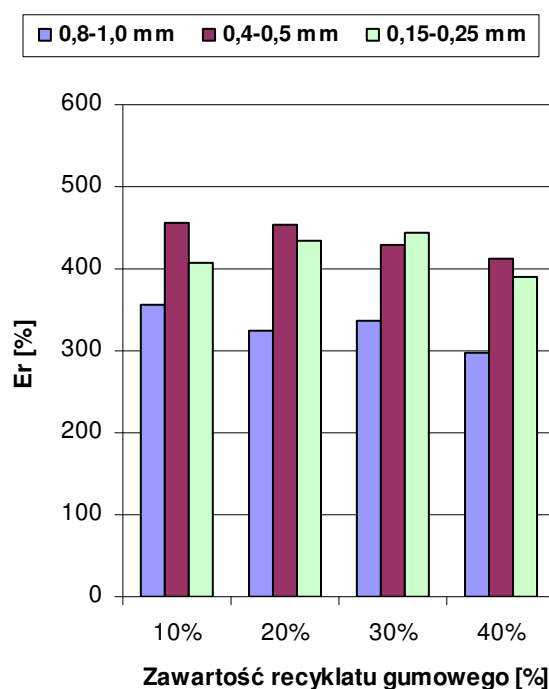
Szczegółowa analiza uzyskanych rezultatów, przedstawionych na rys. 128-129 wskazuje, że niewygrzewane KPG-C zawierające różne ilości frakcji, o rozmiarach ziaren zawartych w przedziale 0,4-0,5 mm, posiadają najwyższe wytrzymałości na rozciąganie, leżące w zakresie od 16 MPa (przy 40% mas. RG-2) do 27 MPa (przy 10% mas. RG-2). Natomiast kompozyty zawierające recyklat RG-2 o największych rozmiarach frakcji (0,8-1,0mm) charakteryzują się niskimi wartościami wytrzymałości na rozciąganie.

Analizując uzyskane rezultaty badań w odniesieniu do KPG-C otrzymywanych z niefrakcjonowanego recyklatu gumowego o uziarnieniu 0,06-1,0 mm można zauważyć, że wytrzymałość przy zerwaniu kompozytów otrzymanych z tego recyklatu jest znacznie wyższa od materiałów uzyskiwanych z recyklatu o rozmiarach 0,8-1,0 mm. Jednak wskazują

one również, że kompozyty zawierające niefrakcjonowany recyklat charakteryzują się znacznie gorszym zespołem właściwości mechanicznych do KPG-C uzyskanych z recyklatów o rozmiarach ziaren w zakresie od 0,15 do 0,25 mm oraz 0,4-0,5 mm. Odnosząc się do wyników badania morfologii kompozytów (p. 6.3.3.3.), na podstawie których dowiedziono, że ich mechaniczne rozrywanie zachodzi w wyniku adhezyjnego odrywania ziaren od osnowy oraz rozrywania samych ziaren recyklatu, zauważyć można, że kryterium granicznym określającym wytrzymałość mechaniczną kompozytów jest powierzchnia kontaktu recyklatu z osnową. Dlatego w odniesieniu do uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że wzrost wskaźników mechanicznych odbywa się na drodze zwiększania powierzchni właściwej recyklatu gumowego, w wyniku zmniejszania rozmiaru jego ziaren. Jednak skutkiem zbyt dużego rozdrobnienia recyklatu jest tworzenie się ich aglomeratów, które wpływają na obniżenie wytrzymałości kompozytów. Dodatkowo zbyt duży wzrost powierzchni właściwej RG-2 może prowadzić do niecałkowitego zwilżenia wszystkich ziaren przez osnowę, co w konsekwencji może spowodować obniżenie wytrzymałości kompozytu, jako całego układu.



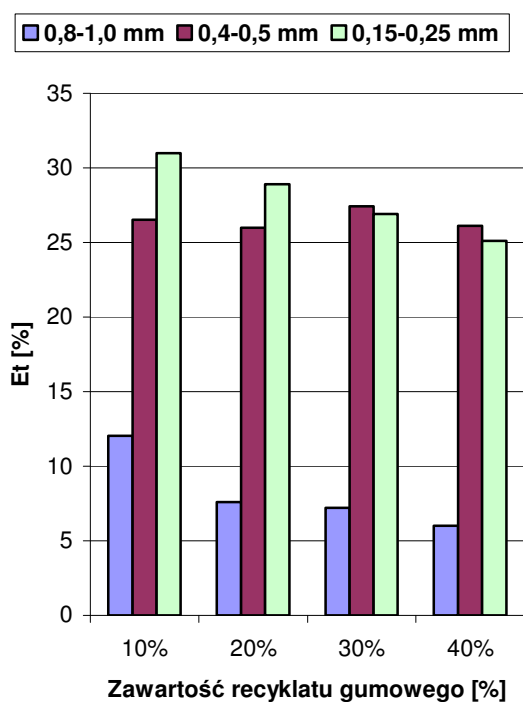
Rys. 130 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na wydłużenie przy zerwaniu niewygrzewanych kompozytów KPG-C.



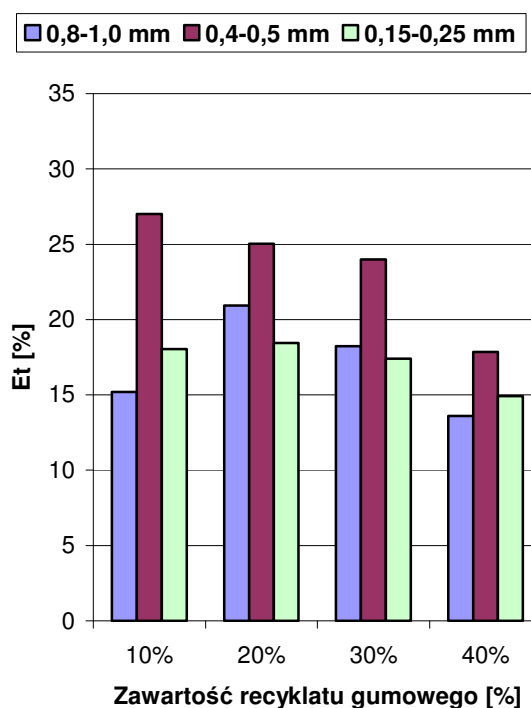
Rys. 131 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na wydłużenie przy zerwaniu wygrzewanych kompozytów KPG-C.

Badania wydłużenia przy zerwaniu, których wyniki przedstawiono w tabeli 42 i na rysunkach 130-131 wykazały, że stopniowy dodatek różnych frakcji recyklatu RG-2 do

kompozytów, powoduje wyraźne obniżenie wartości tego parametru, a wygrzewanie próbek KPG-C nie wpływa na wyraźne zmiany w ich wydłużeniu przy zerwaniu. Wyjątek stanowią jedynie wygrzewane materiały kompozytowe otrzymane przy udziale recyklatu o rozmiarach ziaren 0,15-0,25 mm. W ich przypadku wzrost zawartości recyklatu w zakresie 10-30% powodował zwiększanie wartości wydłużenia z 407% do 443%. Jednak przy ilości recyklatu wynoszącej 40% uległo ono znacznemu zmniejszeniu do 390%. Rozpatrując wartości wydłużeń w odniesieniu do wielkości ziaren recyklatu, uzyskane wyniki badań wskazują, że w grupie kompozytów niewygrzewanych najwyższymi wartościami parametru E_r charakteryzują się materiały uzyskane przy udziale frakcji o rozmiarach 0,4-0,5 mm oraz 0,15-0,25 mm. Odnotowane dla nich wartości E_r w miarę wzrostu zawartości recyklatu gumowego z 10% do 40% mas. zmieniają się w zakresie 400-560%. Z kolei w grupie kompozytów wygrzewanych najwyższe wartości wydłużenia wynoszące od 412 do 460% osiągnęły wyłącznie próbki otrzymane przy udziale frakcji RG-2 o rozmiarach od 0,4mm do 0,5 mm.



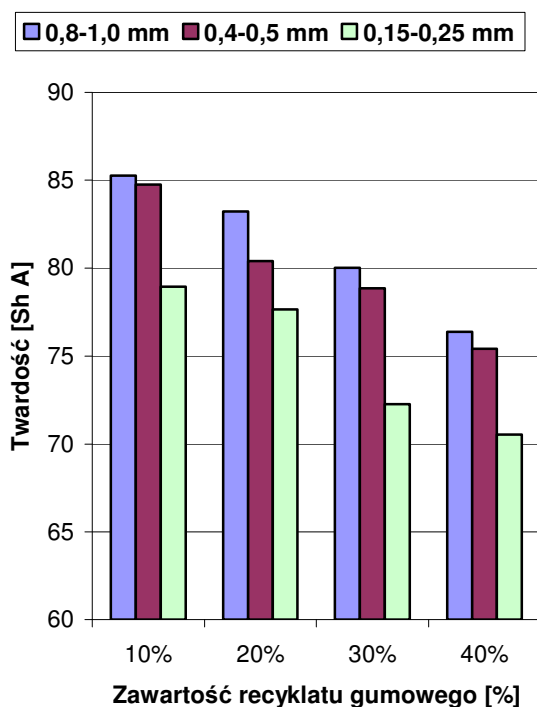
Rys. 132 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na wydłużenie trwale niewygrzewanych kompozytów KPG-C.



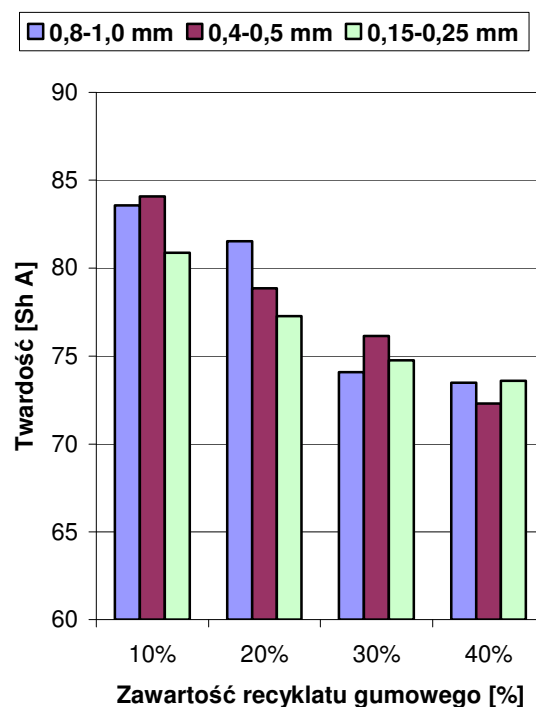
Rys. 133 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na wydłużenie trwale wygrzewanych kompozytów KPG-C.

Rezultaty badań dotyczących trwałego wydłużenia po zerwaniu omawianych KPG-C, przedstawione na rys. 132-133 oraz w tab. 42, korespondują również z przedstawionymi

uprzednio wynikami, dotyczącymi ich wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego przy zerwaniu. Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że niewygrzewane KPG-C, otrzymane przy użyciu różnej ilości frakcji recyklatu RG-2 o największych rozmiarach cząstek (0,8-1,0 mm), posiadają wyraźnie niższe trwałe wydłużenie względne, leżące w zakresie 5-10%, niż ich bliskie analogi, zawierające dwie pozostałe frakcje o mniejszych rozmiarach cząstek, które charakteryzują się wydłużeniem zawartym w przedziale 25-30%. Wymienione materiały kompozytowe, posiadające różne ilości frakcji GRT-2, o rozmiarach cząstek wynoszących 0,8-1,1 mm, posiadają wyraźnie większe trwałe wydłużenie względne po zerwaniu, niż ich niewygrzewane odpowiedniki. Z kolei trwałe wydłużenie po zerwaniu pozostałych wygrzewanych materiałów kompozytowych KPG-C jest zbliżone lub nieco mniejsze, niż ich niewygrzewanych analogów.



Rys. 134 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na twardość niewygrzewanych kompozytów KPG-C.

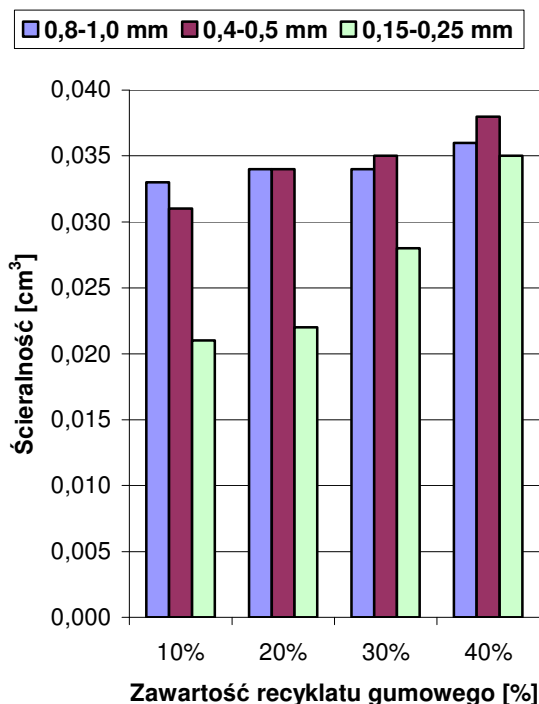


Rys. 135 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na twardość wygrzewanych kompozytów KPG-C.

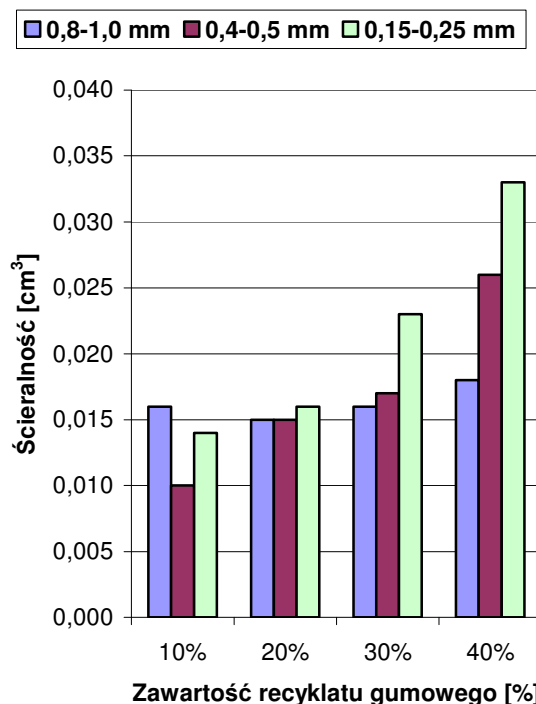
Wyniki badań twardości omawianych kompozytów KPG-C, przedstawione na rys. 134-135 i w tab. 42, dostarczają również informacji wskazujących, że na badane właściwości kompozytów wpływ ma rozmiar frakcji recyklatu gumowego RG-2 użytego do ich otrzymania. Jak wskazują uzyskane wyniki wygrzewane i niewygrzewane KPG-C otrzymane

przy porównywalnej ilości recyklatu RG-2 i rozmiarach jego cząstek, posiadają zbliżone twardości. Powiększenie ilości recyklatu RG-2 w składzie otrzymanych kompozytów KPG-C, wywołuje w sposób stopniowy zmniejszenie się ich twardości i prawidłowość ta występuje zarówno dla próbek niewygrzewanych, jak i wygrzewanych, przy czym zmiany owej cechy są nieco mniejsze w przypadku tych ostatnich. Analiza rezultatów znajdujących się na rys. 134-135 wskazuje również, że wielkość rozmiarów cząstek recyklatu RG-2, obok wspomnianej uprzednio jego ilości, posiada określony udział w kształtowaniu twardości otrzymanych KPG-C. Największą twardość posiadają niewygrzewane KPG-C, zawierające frakcje recyklatu o rozmiarach cząstek 0,8-1,0 mm. Natomiast najniższą twardość osiągają odmiany kompozytów zawierające frakcje RG-2 o najmniejszych rozmiarach cząstek, zawartych w przedziale 0,15-0,25 mm i prawidłowość ta utrzymuje się również w próbkach wygrzewanych, zawierających 10 i 20% mas. użytych frakcji recyklatu RG-2. Natomiast rozkład twardości w pozostałych wygrzewanych KPG-C jest nieco inny. Twardość wygrzewanych KPG-C zawierających 30 i 40% mas. frakcji recyklatu o rozmiarach cząstek zawartych w przedziale 0,8-1,0 mm i 0,15-0,25 mm, pozostaje bardzo zbliżona. Natomiast twardość wygrzewanych KPG-C zawierających 30% mas. frakcji RG-2 o rozmiarach ziaren leżących w zakresie 0,4-0,5 mm jest większa od pozostałych próbek, jednak przy zawartości wynoszącej 40% mas. jest wyraźnie niższa.

Interesujących informacji dotyczących wpływu rozmiarów cząstek badanych trzech frakcji recyklatu RG-2 na odporność na ścieranie otrzymanych KPG-C, dostarczają wyniki badań ukazane na rys. 142-143 i tab. 42. Odporność na ścieranie niewygrzewanych KPG-C pozostaje wyraźnie gorsza, niż ich odpowiedników poddanych wygrzewaniu, przy czym osiągnięte jej wartości kształtowane są przez rozmiary cząsteczek, występujące w użytych trzech frakcjach RG-2 oraz ich udział ilościowy w otrzymanych materiałach kompozytowych. Niewygrzewane kompozyty KPG-C zawierające frakcje recyklatu RG-2 o rozmiarach cząstek 0,8-1,0 mm i 0,4-0,5 mm, w ilościach zmienianych w zakresie 10-40% mas., posiadają zbliżone wartości odporności na ścieranie, przy czym ulegają one niewielkiemu pogorszeniu wraz z zwiększaniem ich ilości w materiałach kompozytowych. Wyraźnie lepsze odporności na ścieranie posiadają wygrzewane KPG-C, zawierające frakcje recyklatu o rozmiarach cząstek 0,15-0,25 mm, w ilościach zmienianych w zakresie 10-30% mas. Powiększenie zawartości wymienionej frakcji w składzie wygrzewanych KPG-C, zmniejsza ich odporność na ścieranie i przy ich udziale ilościowym wynoszącym 40%, osiąga ona poziom charakterystyczny dla pozostałych uzyskanych materiałów kompozytowych.

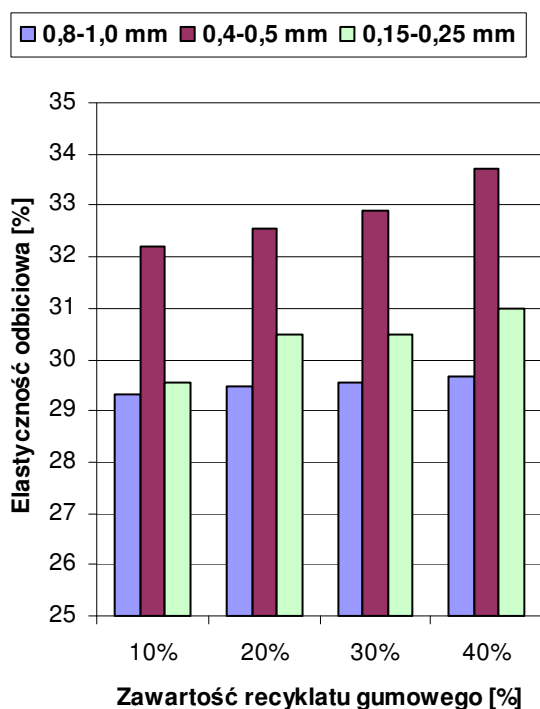


Rys. 136 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na odporność na ścieranie niewygrzewanych kompozytów KPG-C.

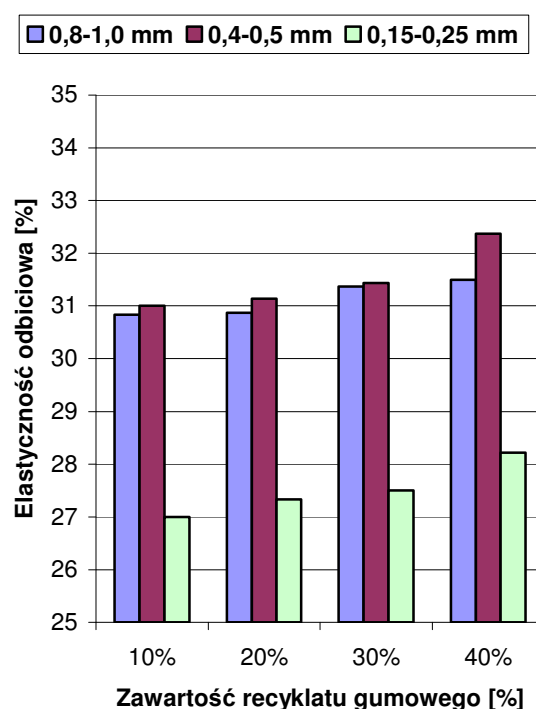


Rys. 137 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na odporność na ścieranie wygrzewanych kompozytów KPG-C.

W przypadku badań elastyczności przy odbiciu otrzymane wyniki badań przedstawione w tab. 42 i na rys. 136-137 dowodzą, że zwiększanie ilości recyklatu gumowego w kompozytach powoduje poprawę ich odbojności. Natomiast wygrzewanie próbek wpłynęło na obniżenie elastyczności odbiciowej materiałów otrzymanych przy użyciu recyklatu o rozmiarach frakcji 0,4-0,5 mm i 0,15-0,25 mm. Jednak w przypadku kompozytów uzyskanych z recyklatu o wielkości ziaren w przedziale 0,8-1,0 mm wygrzewanie próbek spowodowało zwiększenie ich odbojności. Analizując wyniki w odniesieniu do wpływu rozmiarów ziaren recyklatów na elastyczność przy odbiciu kompozytów można zauważyć, że w przypadku próbek niewygrzewanych najwyższą elastycznością charakteryzują się materiały zawierające frakcje recyklatu o rozmiarach 0,4-0,5mm. Natomiast w grupie kompozytów wygrzewanych najlepsze wyniki osiągają próbki otrzymane z recyklatu o rozmiarach frakcji RG-2 w zakresie 0,8-1,0 mm i 0,4-0,5 mm.



Rys. 138 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na odporność na elastyczność przy odbiciu niewygrzewanych kompozytów KPG-C.



Rys. 139 Wpływ wielkości ziaren oraz ilości poszczególnych frakcji recyklatu gumowego RG-2 na odporność na elastyczność przy odbiciu wygrzewanych kompozytów KPG-C.

6.3.4. Kompozyty poliuretanowo–gumowe typu KPG-D, sieciowane styrenem

W rozdziale tym zostaną przedstawione wyniki badań dotyczące otrzymywania i właściwości czwartej grupy opracowanych kompozytów poliuretanowo gumowych oznaczonych symbolem KPG-D. Kompozyty KPG-D to innowacyjna odmiana materiałów poliuretanowo-gumowych (KPG), otrzymywana przy udziale różnej ilości recyklatu gumowego (RG-2), w których jako osnowę wykorzystano nienasycone poliestroureiany (LEU-C), poddawane rodnikowej kopolimeryzacji sieciującej ze styrenem. Zastosowanie LEU-C umożliwiło uzyskanie chemoutwardzalnych kompozytów poliuretanowo-gumowych, które dzięki wprowadzenia do struktury ich osnowy wiązań podwójnych, pozwoliło na dodatkowe sieciowanie KPG-D, na drodze kopolimeryzacji rodnikowej styrenem.

6.3.4.1. Proces otrzymywania KPG-D

Kompozyty poliuretanowo-gumowe typu KPG-D, w których jako osnowę zastosowano sieciowane styrenem nienasycone lane elastomery uretanowe LEU-C, otrzymywano w wyniku procesu składającego się z kilku etapów. W pierwszej kolejności przeprowadzono syntezę nienasyconego oligo(alkilenoestro)diolu (NOAE), który otrzymano w reakcji polikondensacji glikolu etylenowego, kwasu adypinowego, bezwodnika maleinowego i bezwodnika ftalowego. Następnie zsyntezowany NOAE poddano reakcji poliaddycji z nadmiarem molowym 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), co pozwoliło na otrzymanie nienasyconych quasiprepolimerów uretanowych (QPRE), będących mieszaninami niezwiązanego MDI oraz oligomeroli, posiadających makrocząsteczki zakończone grupami NCO. Uzyskane quasiprepolimery uretanowe, zawierające 19 % mas. niezwiązanych grup NCO, wykorzystano następnie do otrzymania nienasyconych prepolimerów uretanowych (PRE-C), powstających w reakcji zachodzącej między QPRE oraz nienasyconym oligo(alkilenoestro)diolem. Reakcję otrzymywania PRE-C, używanych następnie w procesie otrzymywania sieciowanych styrenem KPG-D, prowadzono przy stosunku molowym grup NCO/OH, wynoszącym 2,0/1. Wielkość tego stosunku ustalona została w oparciu o badania właściwości mechanicznych LEU-C (opisanych w p. 6.1.3.2.), które wykazały, że najwyższe wskaźniki wytrzymałości mechanicznej posiadają produkty, otrzymane przy wytypowanym stosunku grup izocyjanianowych i hydroksylowych. Ze względu na podobieństwo tego etapu otrzymywania KPG-D, z procesem syntezy lanych elastomerów uretanowych typu LEU-C, opisanych w p. 6.1.3.1., warunki prowadzenia poszczególnych reakcji, opisy ich przebiegu oraz charakterystyka ilości substratów wykorzystywanych w syntezie zostały pominięte.

Uzyskane w poprzednim etapie nienasycone PRE-C poddawano następnie kopolimeryzacji sieciującej za pomocą mieszaniny 20% mas. styrenu, 3% mas. nadtlenu etylometryloketonu oraz 0,3% mas. 2-etylocykloheksanianem kobaltu, których ilości przeliczano na całkowitą zawartość NOAE w układzie. Otrzymaną w ten sposób ciekłą mieszaninę reaktywną przenoszono do komory mieszalnika zetowego Brabender Duisburg, typ 810-600 i dodawano do niej recyklat gumowy o symbolu RG-2, który uzyskano w wyniku rozdrabniania użytkowych opon samochodowych w temperaturze otoczenia. Stosowane w procesie otrzymywania KPG-D ilości recyklatu gumowego zmieniano w zakresie od 10% do 60% mas. Proces mieszania recyklatu gumowego RG-2 z ciekłymi reaktywnymi mieszaninami prowadzono przy prędkości obrotowej rotorów 100 obr/min, w czasie 5 min. Tak przygotowaną mieszkankę umieszczano w dwugniazdowej formie stalowej,

o wymiarach 120x100x2mm i prasowano przez 90 min w temperaturze 80⁰C, pod ciśnieniem 5 MPa. Po odformowaniu próbki KPG-D podzielono na dwie grupy, które sieciowano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej lub w temperaturze 80⁰C. W tabeli 43 zestawiono, ilości poszczególnych substancji wykorzystanych w procesie otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-D.

Tabela 43 Ilości substratów wykorzystywanych w syntezie LEU-C.

LANE ELASTOMERY URETANOWE LEU-C						RECYKLAT RG-2	
PREPOLIMERY				STYREN			
MDI		NOAE					
[g]	[%mas.]	[g]	[%mas.]	[g]	[%mas.]	[g]	[%mas.]
32,2	19,4	87,8	53,0	29,3	17,7	16,6	10,0
32,2	17,2	87,8	47,1	29,3	15,7	37,3	20,0
37,5	15,1	102,5	41,2	34,2	13,7	74,6	30,0
21,4	12,9	58,6	35,3	19,5	11,8	66,3	40,0
16,1	10,8	43,9	29,4	14,6	9,8	74,6	50,0
13,4	8,6	36,6	23,5	12,2	7,8	93,3	60,0

6.3.4.2. Statyczne właściwości mechaniczne KPG-D

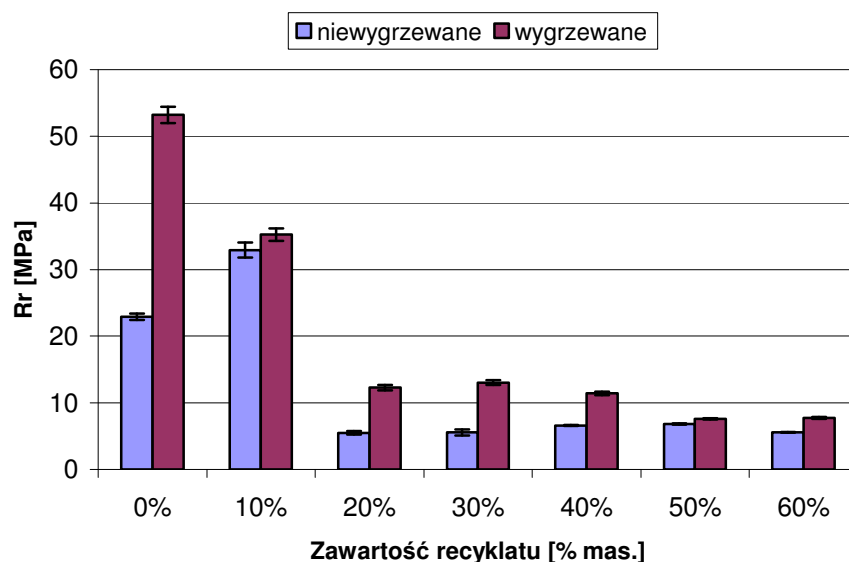
Właściwości mechaniczne sieciowanych styrenem kompozytów poliuretanowo-gumowych KPG-D, określające ich przydatność praktyczną, scharakteryzowano na podstawie badań ich wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia w chwili zerwania, wydłużenia trwałego, odporności na ścieranie oraz twardości. Rezultaty badań uzyskane zarówno dla KPG-D niewygrzewanych (próbki kompozytów sezonowane przez 24 godziny w temperaturze pokojowej) oraz dla kompozytów wygrzewanych (próbki kompozytów wygrzewane przez 24 godziny w 80⁰C) zestawiono w tab.44 oraz zilustrowano na rys. 140-143.

Tabela 44 Właściwości kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-D.

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ROZCIĄGANIE (Rr) [MPa]							
ZAWARTOŚĆ RG-2 [% mas.]	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%
niewygrzewane	22,9	32,9	5,5	5,6	6,6	6,8	5,6
wygrzewane	53,2	35,3	12,3	13,0	11,4	7,6	7,7
WYDŁUŻENIE PRZY ZERWANIU Er [%]							
niewygrzewane	87	17	158	202	234	348	315
wygrzewane	19	14	209	289	270	348	351
TWARDOŚĆ [Sh A]							
niewygrzewane	97	99	79	76	78	73	72
wygrzewane	98	99	86	85	76	76	73
ŚCIERALNOŚĆ [cm ³]							
niewygrzewane	0,135	0,153	0,089	0,097	-	0,068	0,078
wygrzewane	0,107	0,149	0,071	0,065	0,072	0,069	0,065
GĘSTOŚĆ [g/cm ³]							
niewygrzewane	1,267	1,251	1,219	1,201	1,205	1,196	1,185
wygrzewane	1,273	1,259	1,236	1,214	1,213	1,201	1,185

▪ Wytrzymałość na rozciąganie

Rezultaty badań wytrzymałości na rozciąganie wygrzewanych i niewygrzewanych kompozytów poliuretanowo-gumowych KPG-D, przedstawiono w tab. 44 oraz na rys. 140.



Rys. 140 Wpływ ilości recyklatu gumowego oraz wygrzewania na wytrzymałość przy rozciąganiu kompozytów KPG-D.

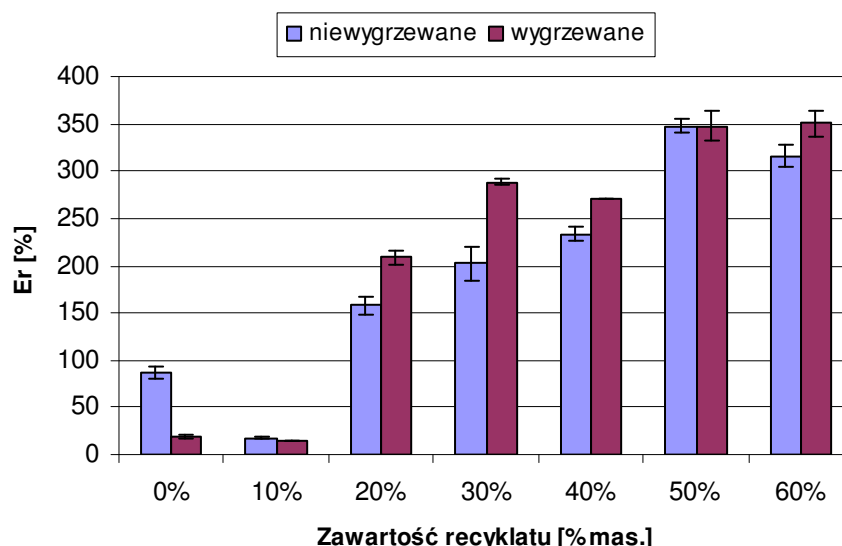
Otrzymane wyniki badań wskazują, że wraz ze wzrostem ilości recyklatu gumowego zmniejsza się wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych kompozytów poliuretanowo-

gumowych KPG-D. Wyjątek stanowią jedynie niewygrzewane próbki KPG-D, otrzymane przy zawartości 10% mas. recyklatu, które osiągnęły wytrzymałość na rozciąganie o 10 MPa wyższą, w stosunku niewygrzewanego LEU-C, stanowiącego ich osnowę. Do odnotowania pozostaje jednak fakt, że wygrzewane próbki KPG-D zawierające 10% mas. recyklatu posiadają wytrzymałość o 20 MPa niższą, od wartości uzyskanych dla LEU wygrzewanego. Mimo to w omawianym zakresie zawartości recyklatu gumowego (10% mas.) wytrzymałość na rozciąganie KPG-D niewygrzewanych osiąga wartość 33 MPa, a dla próbek wygrzewanych odpowiednio 35 MPa. Oznacza to, że w omawianym zakresie napełnień recyklatem RG-2 KPG-D charakteryzują się najwyższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie, spośród wszystkich opracowanych kompozytów poliuretanowo-gumowych. Wynika to prawdopodobnie z wzmocnienia struktury kompozytów, za pośrednictwem styrenu, wykorzystywanego do sieciowania ich osnowy. Jednak jak można zauważyć, zwiększenie zawartości recyklatu w kompozytach KPG-D powyżej 10% mas., powoduje znaczne obniżenie ich wytrzymałości.

Rozpatrując wyniki badań pod kątem wpływu wygrzewania na wytrzymałość na rozciąganie KPG-D można zauważyć, że działanie temperatury na próbki kompozytów, spowodowało wzrost ich wytrzymałości na rozciąganie. Szczególnie widoczne jest to na przykładzie próbek KPG-D o zawartości recyklatu gumowego od 20 do 40% mas., dla których odnotowano prawie dwukrotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie pod wpływem wygrzewania.

▪ **Wydłużenie przy zerwaniu KPG-D**

W tabeli 44 oraz na rysunku 141 przedstawione zostały wyniki badań wydłużenia przy zerwaniu (E_r) wygrzewanych w temperaturze 80°C i niewygrzewanych próbek kompozytów KPG-D, o zawartości recyklatu gumowego w zakresie od 10-60% mas.

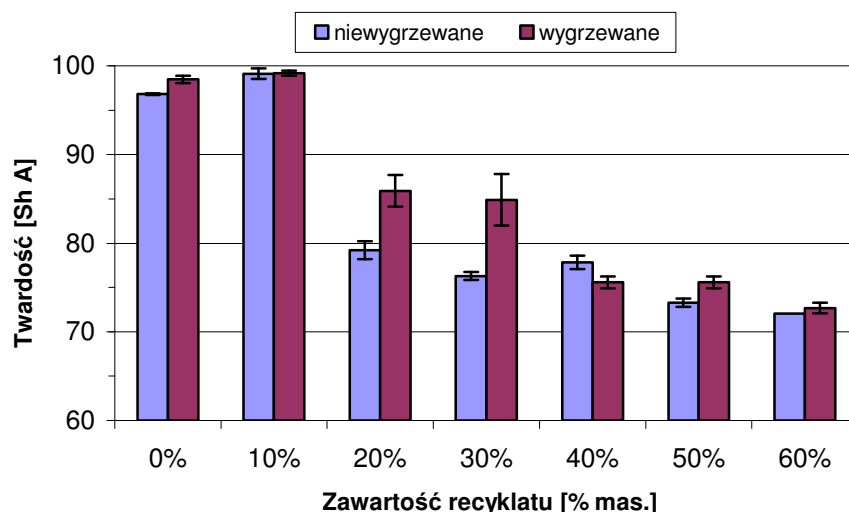


Rys. 141 Wpływ ilości recyklatu gumowego oraz wygrzewania na wydłużenie przy zerwaniu kompozytów KPG-D.

Rezultaty badań KPG-D podane w tab. 44 oraz na rys. 141 wykazują, że zastosowanie 10% mas. recyklatu gumowego w składzie kompozytów powoduje, w stosunku do osnowy poliuretanowej LEU-C, obniżenie wydłużenia w chwili zerwania próbek niewygrzewanych z wartości 87% do 17%. Natomiast w próbkach wygrzewanych praktycznie występują niewielkie zmiany wydłużenia, które utrzymuje się na stałym poziomie 14-19%. Jednak zastosowanie w syntezie KPG-D 20% mas. recyklatu gumowego wywołuje gwałtowny wzrost ich wydłużenia w chwili zerwania wynoszący 141%, w przypadku próbek niewygrzewanych i 195% dla kompozytów wygrzewanych. Natomiast stopniowe zwiększanie ilości recyklatu w zakresie 30-60% mas. powoduje szybki równomierny wzrost wydłużenia KPG-D z 158% do 315%, w przypadku próbek niewygrzewanych i 209-351% dla KPG-D wygrzewanych. Wskazuje to na fakt, że recyklat gumowy w kompozytach KPG-D okazał się materiałem zwiększającym ich elastyczność. Ponadto przeprowadzone badania dowiodły, że wygrzewanie KPG-D wpływa na wzrost ich wydłużenia w chwili zerwania. Najbardziej widoczne jest to w przypadku próbek KPG-D zawierających w swym składzie od 20% do 40% mas. recyklatu gumowego, które osiągają prawie o 25% wyższą wartość wydłużenia, w stosunku do próbek niewygrzewanych.

▪ Twardość KPG-D

Wyniki badań charakteryzujące wpływ ilości recyklatu gumowego oraz wygrzewania w temperaturze 80⁰C, na twardość kompozytów KPG-D, przedstawiono w tab. 44 oraz na rys. 142.

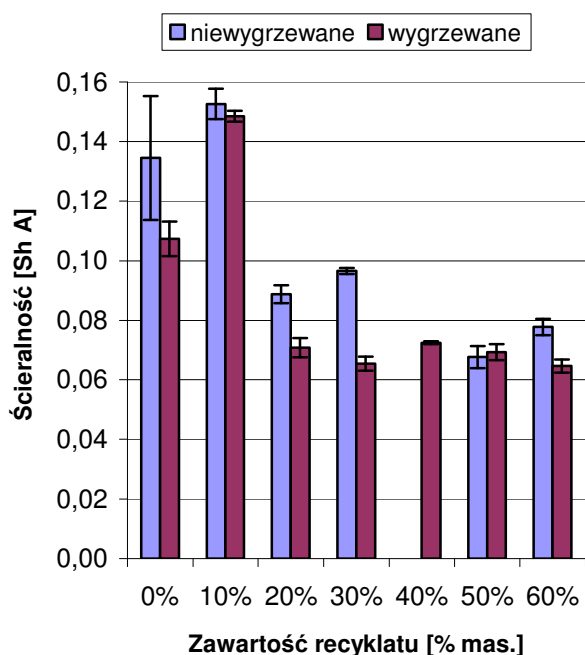


Rys. 142 Wpływ ilości recyklatu gumowego oraz wygrzewania na twardość kompozytów KPG-D.

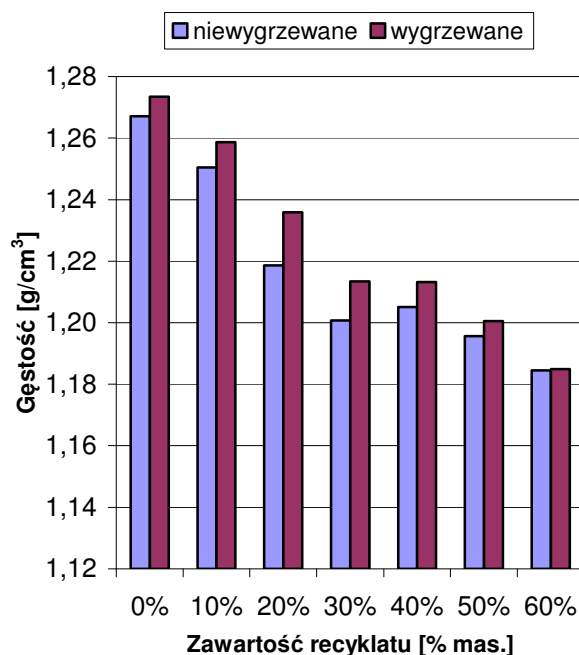
Analiza rezultatów przeprowadzonych badań wykazała, że twardość KPG-D jest ściśle zależna od ilości recyklatu gumowego użytego do ich otrzymania. Podobnie jak w przypadku innych własności mechanicznych otrzymane wyniki wskazują, że stopniowe zwiększanie ilości recyklatu gumowego w składzie KPG-D powoduje spadek ich twardości. Największą twardością wynoszącą ok. 99 Sh A charakteryzują się KPG-D zawierające 10% mas. recyklatu gumowego. Należy jednak nadmienić, że wartość ta jest prawie równa twardości czystego LEU-C. Jednak zwiększanie w KPG-D ilości recyklatu od 20% do 60% mas. powoduje stopniowe obniżenie twardości kompozytów z 86 Sh A do 72 Sh A. Rozpatrując rezultaty w odniesieniu do wygrzewania próbek KPG-D można zauważyć, że ma ono niewielki wpływ na zmianę twardości kompozytów, a jedyne zmiany odnotowano wyłącznie dla KPG-D zawierających w swoim składzie recyklatu RG-2 w ilości od 20% do 40% mas.

▪ Odporność na ścieranie i gęstość KPG-D

Rezultaty badań odporności na ścieranie kompozytów KPG-D, przedstawiono w tab. 44 oraz na rys. 143. Wyniki gęstości zdokumentowano na rys. 144.



Rys. 143 Wpływ ilości recyklatu gumowego oraz wygrzewania na odporność na ścieranie kompozytów KPG-D.



Rys. 144 Wpływ ilości recyklatu gumowego oraz wygrzewania na gęstość kompozytów KPG-D.

Wyniki badań przedstawione w tab. 44 i na rys. 143-144 wskazują, że KPG-D zawierające 10% mas. recyklatu gumowego charakteryzują się nieznacznie gorszą odpornością na ścieranie, w stosunku do LEU-C użytych, jako ich osnowa. Jednak wzrost ilości recyklatu gumowego użytego do otrzymania KPG-D, powoduje znaczne zwiększenie ich odporności na ścieranie, a niewielki wkład w poprawę ścieralności kompozytów KPG-D ma ich wygrzewanie.

Analizując wyniki badań właściwości mechanicznych KPG-D należy podkreślić, że wzrost ilości recyklatu gumowego w składzie kompozytów, w zakresie od 10 do 60% mas., wywołuje znaczne zwiększenie ich wydłużenia przy zerwaniu i odporności na ścieranie, jednocześnie wpływając na obniżenie ich twardości. Wskazuje to na praktyczną przydatność kompozytów KPG-D, przede wszystkim do wykorzystania ich, jako elastycznych wyrobów nawierzchniowych. Jak wynika z rys. 144 wzrost ilości recyklatu gumowego w kompozytach powoduje również obniżenie ich gęstości, co może mieć duże znaczenie podczas obniżania masy wykonywanych z KPG wyrobów użytkowych, przy zachowaniu ich stałej objętości.

6.3.4.3. Dynamiczne właściwości mechaniczne KPG-D

Badania dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) przeprowadzono dla próbek kompozytów poliuretanowo gumowych KPG-D zawierających w swym składzie recyklat gumowym w ilości 10, 20, 40, i 60% mas. Analizy DMTA prowadzono pod kątem wpływu ilości recyklatu gumowego oraz wygrzewania próbek KPG-D, na właściwości dynamiczne kompozytów. Pomiary DMTA wykonano w trybie zginania próbek, przy częstotliwości drgań wymuszonych 10 Hz. Uzyskane rezultaty badań zaprezentowano na rys. 145-150, w postaci zmian zależności modułu zachowawczego (G'), dynamicznego modułu stratności (G'') oraz tangensa kąta stratności $\text{tg}\delta$ od temperatury. Natomiast w tab. 45-46 zestawiono parametry przemian fazowych kompozytów, określające wpływ ilości recyklatu gumowego RG-2 na dynamiczne właściwości mechaniczne, otrzymanych materiałów kompozytowych KPG-D.

Tabela 45 Parametry przemian niewygrzewanych kompozytów KPG-D, otrzymywanych przy różnej ilości recyklatu gumowego, uzyskane metodą DMTA.

Ilość recyklatu gumowego [% mas.]	T _g		tgδ		G''				G'	
	T _{g1}	T _{g2}	tgδ ₁ w T _{g1}	tgδ ₁ w T _{g1}	T ₁	T ₂	G''(T ₁)	G''(T ₂)	-60°C	100°C
	[°C]				[°C]		[MPa]		[MPa]	
0	-	61,1	-	0,674	-	37,2	-	756	9223	28
10	-46,9	64,9	0,048	0,553	-49,9	46,6	174	293	3951	25
20	-51,6	37,8	0,083	0,718	-53,5	22,7	270	285	3701	17
60	-42,0	24	0,290	0,315	-48,0	17,1	492	50	3431	39

Tabela 46 Parametry przemian wygrzewanych kompozytów KPG-D, otrzymywanych przy różnej ilości recyklatu gumowego, uzyskane metodą DMTA.

Ilość recyklatu gumowego [% mas.]	T _g		tgδ		G''				G'	
	T _{g1}	T _{g2}	tgδ ₁ w T _{g1}	tgδ ₁ w T _{g1}	T ₁	T ₂	G''(T ₁)	G''(T ₂)	-60°C	100°C
	[°C]				[°C]		[MPa]		[MPa]	
0	-	73,9	-	0,595	-	44,3	-	221	3105	15
10	-47,0	67,5	0,047	0,543	-48,9	50	160	264	3728	26
20	-44,1	41,3	0,086	0,663	-47,9	27	251	264	3627	-
40	-40,5	41,4	0,183	0,571	-45,5	30	426	135	3917	23
60	-38,6	25,8	0,302	0,371	-44,7	18	491	50	3489	18

gdzie:

T_{g1} - temperatura zeszklenia recyklatu gumowego RG-2

T_{g2} - temperatura zeszklenia osnowy poliuretanowej

tgδ₁ - tangens kąta stratności recyklatu gumowego w T_{g1}

$\text{tg}\delta_2$ - tangens kąta stratności osnowy poliuretanowej w T_{g2}

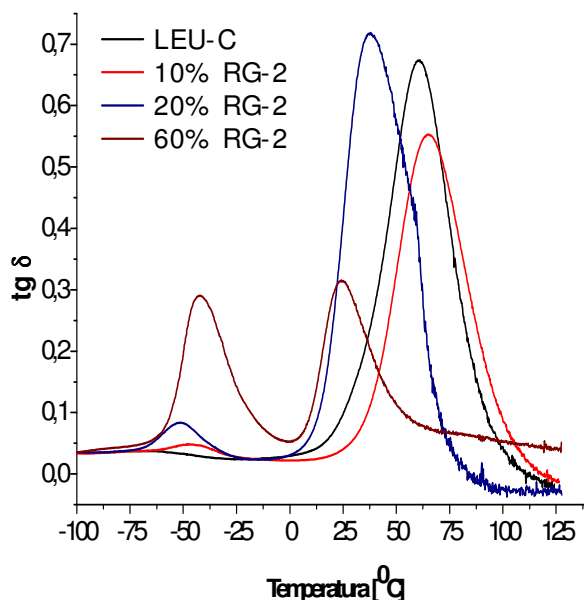
T_1, T_2 - temperatura maksimum pików na krzywej zależności $\lg(G'')(T)$

$G''(T_1)$ - moduł stratności recyklatu gumowego w maksimum zależności $\lg(G'')(T)$

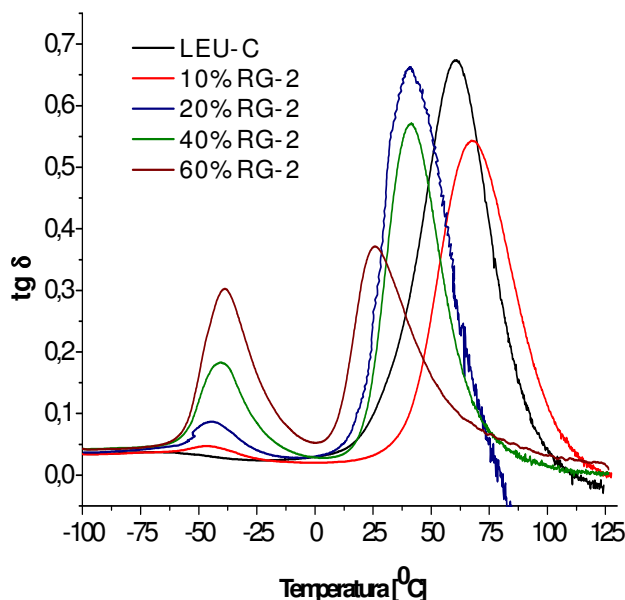
$G''(T_2)$ - moduł stratności osnowy poliuretanowej w maksimum zależności $\lg(G'')(T)$

$G'(-60^\circ\text{C})$ - moduł zachowawczy w temperaturze -60°C

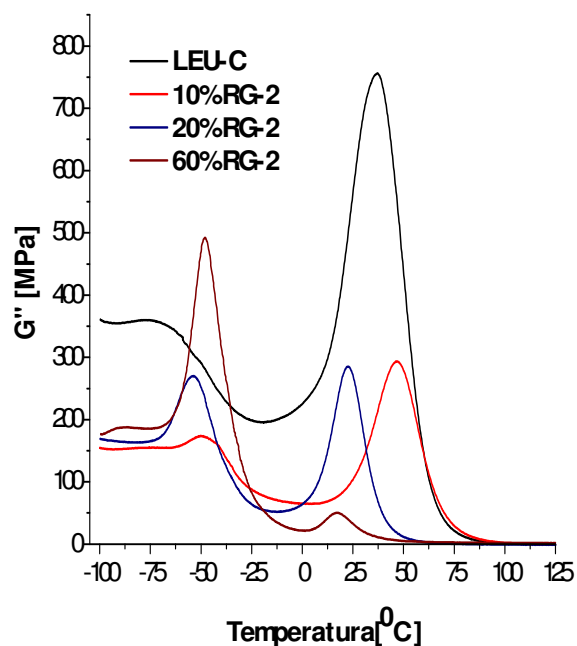
$G'(100^\circ\text{C})$ - moduł zachowawczy w temperaturze $+100^\circ\text{C}$



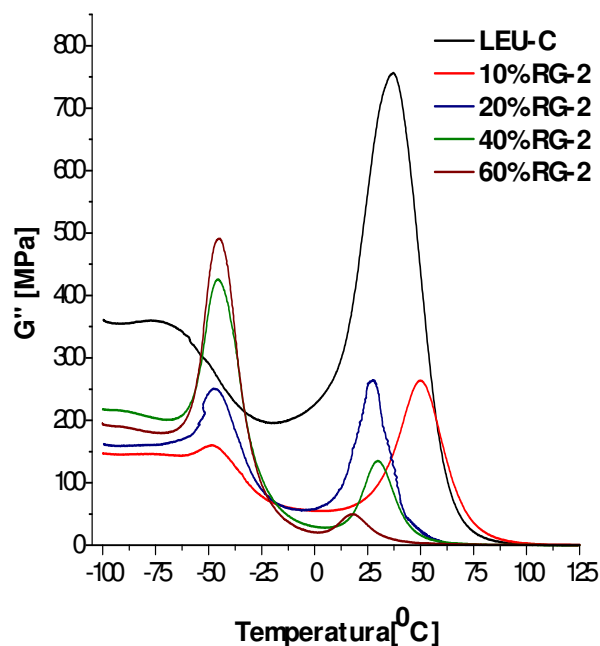
Rys. 145 Zależności $\text{tg}\delta$ od temperatury dla niewygrzewanych KPG-D



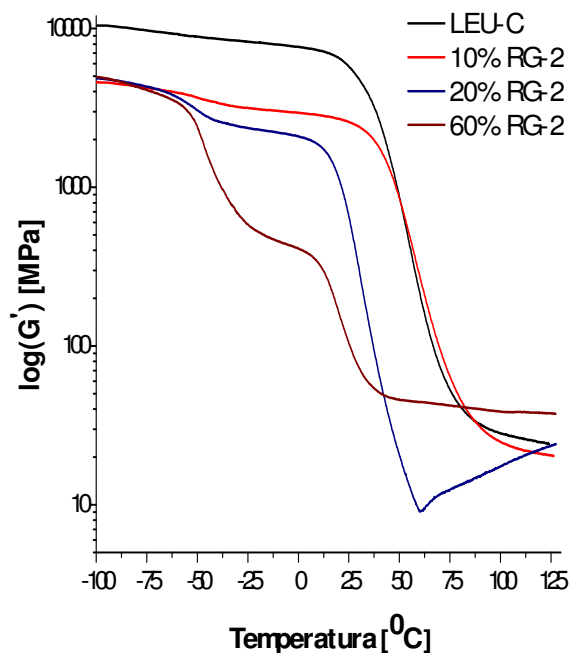
Rys. 146 Zależności $\text{tg}\delta$ od temperatury dla wygrzewanych KPG-D



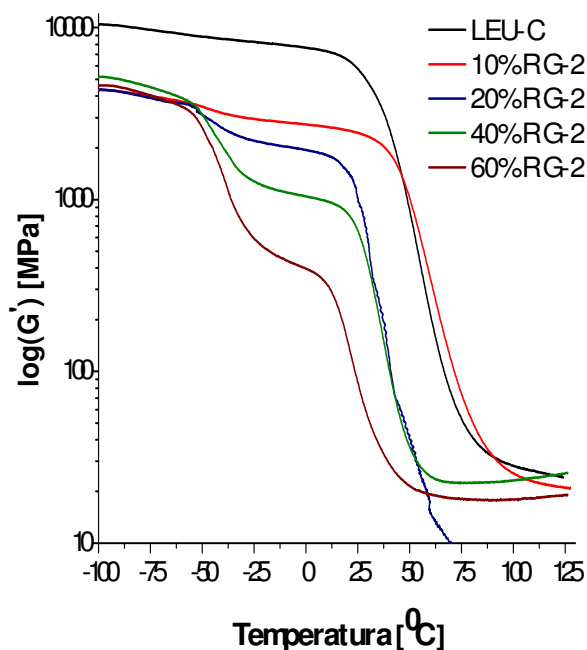
Rys. 147 Zależności $\lg(G'')$ od temperatury dla niewygrzewanych KPG-D



Rys. 148 Zależności $\lg(G'')$ od temperatury dla wygrzewanych KPG-D



Rys. 149 Zależności $\lg(G')$ od temperatury dla niewygrzewanych KPG-D



Rys. 150 Zależności $\lg(G')$ od temperatury dla wygrzewanych KPG-D

Wyniki badań dynamicznych właściwości mechanicznych otrzymanych KPG-D, przedstawione w tab. 45-46 i na rys. 145-146 wskazują, że należą one do materiałów heterogenicznych w skali makroskopowej. Dowodem na to jest różny przebieg i położenie krzywych, opisujących zmiany tangensa kąta stratności ($\text{tg}\delta$) KPG-D w funkcji temperatury pomiaru. Dokładna analiza przebiegu tych krzywych wykazała obecność dwóch maksimów występujących w temperaturze ok. -40°C i zlokalizowanych w zakresie $22\text{-}60^{\circ}\text{C}$, które odpowiadają temperaturze zeszklenia recyklatu gumowego (T_{g1}) oraz poliuretanowej osnowy (T_{g2}). Potwierdzenie heterogeniczności materiałów kompozytowych znajduje swoje uzasadnienie, również w przebiegu krzywych przedstawionych na rys. 147-148 i 149-150, ukazujących zmiany modułu stratności (G'') i modułu zachowawczego (G') opracowanych kompozytów, zachodzące pod wpływem podwyższenia temperatury pomiaru, w zakresie od -100°C do $+120^{\circ}\text{C}$. Na podstawie analizy zmian zależności $\text{tg}\delta$ stwierdzono, że wzrost zawartości recyklatu gumowego w KPG-D w zakresie 10-60% mas. powoduje obniżenie temperatury zeszklenia poliuretanowej osnowy (T_{g2}), a wartość tangensa kąta stratności $\text{tg}\delta_1$ zmniejsza się, zarówno w przypadku próbek wygrzewanych jak i niewygrzewanych. Analiza zmian temperatur zeszklenia (T_{g2}) fazy recyklatowej wykazała z kolei, że wraz ze wzrostem ilości recyklatu gumowego w kompozytach, wartości T_{g2} ulegają wyraźnemu zwiększeniu z $-46,9^{\circ}\text{C}$ do -42°C dla próbek

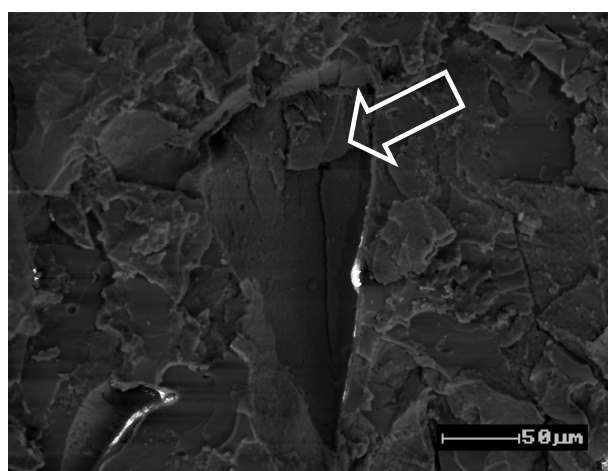
niewygrzewanych, oraz od -47°C do $-38,6^{\circ}\text{C}$ dla próbek wygrzewanych. Uzyskane wyniki badań wskazują, że wygrzewanie kompozytów KPG-D powoduje nieznaczne zmiany wartości T_g zarówno poliuretanowej osnowy, jak i recyklatu gumowego. Różnice w składzie badanych kompozytów wywołują również zmiany wartości modułów stratności G''_{T1} i G''_{T2} i modułów zachowawczych $G'_{-60^{\circ}\text{C}}$ i $G'_{+100^{\circ}\text{C}}$, odnoszących się do fazy recyklatu i fazy osnowy poliuretanowej, posiadających różne udziały ilościowe w ich składzie. Jak wskazują dane umieszczone w tab. 45-46, zmiana zawartości recyklatu w KPG-D, w zakresie od 10 do 60 % mas. wywołuje wyraźny spadek wartości modułów stratności G''_{T1} i G''_{T2} , zarówno w temperaturze zeszklenia recyklatu gumowego jak i poliuretanowej osnowy. Ponadto obserwowany jest również spadek wartości modułu zachowawczego $G'_{-60^{\circ}\text{C}}$ w KPG-D, w obszarze temperatury leżącej poniżej temperatury zeszklenia osnowy oraz w plateau elastyczności $G_{+100^{\circ}\text{C}}$.

6.3.4.4. Mikrostruktura KPG-D

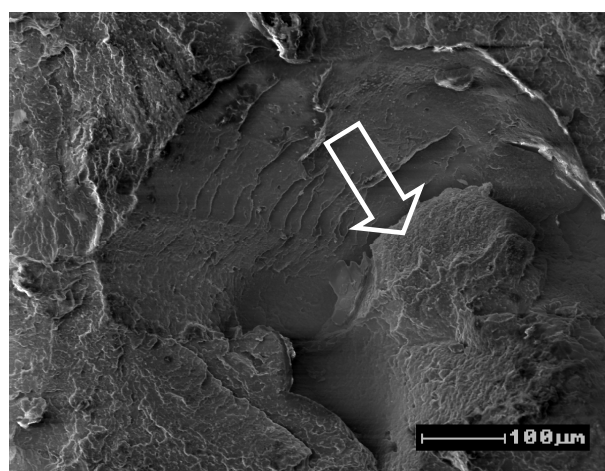
Badania morfologii kompozytów poliuretanowo-gumowych typu KPG-D, wykonano z wykorzystaniem SEM. Analizie poddano przełomy kompozytów zawierających w swym składzie 10, 40 i 60% mas. recyklatu gumowego RG-2. Przełomy te uzyskano, w wyniku rozerwania niewygrzewanych i wygrzewanych próbek KPG-D, podczas badań ich wytrzymałości na rozciąganie. Niewygrzewane kompozyty KPG-D, zawierające różną ilość recyklatu gumowego, oznaczono w pracy skrótami KPG-D-(10-90%)-N, natomiast KPG-D wygrzewane w 80°C , oznaczono symbolem KPG-D-(10-60%)-W. Topografia powierzchni przełomów kompozytów KPG-D wskazuje na mikroheterofazową strukturę kompozytów. Świadczy o tym obecność w powierzchni badanych przełomów ziaren recyklatu gumowego, wyraźnie odróżniających się od poliuretanowej osnowy. Jak wynika z obserwacji mikrostruktur obecnych w przełomach KPG-D, widoczne na zdjęciach ziarna recyklatu gumowego posiadają regularny kształt oraz postrzępioną powierzchnię.

Na podstawie analizy rezultatów badań ukazujących morfologię powierzchni przełomów KPG-D, zawierających w swym składzie 10% mas. recyklatu gumowego można stwierdzić, że rozerwanie tych kompozytów nastąpiło razem z rozrywaniem poszczególnych ziaren recyklatu gumowego, zarówno w przypadku KPG-D wygrzewanych jak i niewygrzewanych. Świadczą o tym widoczne na rys. 151 A i B ziarna recyklatu (oznaczone strzałkami), których morfologia powierzchni jednoznacznie dowodzi, że uległy one rozerwaniu pod wpływem rozciągania próbek KPG-D.

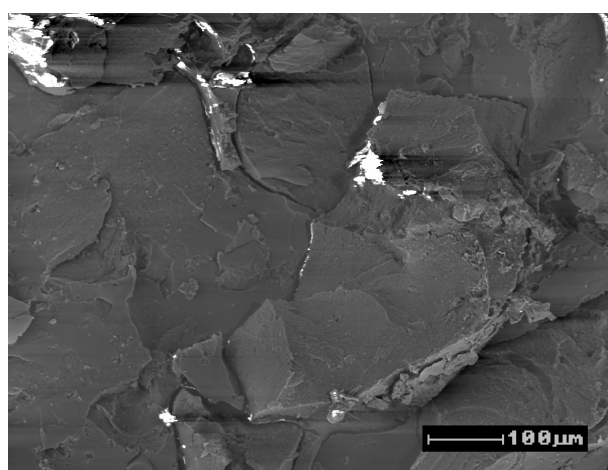
Z kolei badania morfologii powierzchni KPG-D zawierających w swym składzie 40% oraz 60% mas. recyklatu gumowego wskazują na adhezyjne odrywanie ziaren recyklatu gumowego od osnowy. Jak wynika ze zdjęć zaprezentowanych na rys. 151 C-F, podczas jednoosiowego rozciągania KPG-D naprężenia powstające w próbkach, w obszarze pojedynczych ziaren recyklatu gumowego, powodują ich odrywanie od poliuretanowej osnowy. Wskazują na to wyraźnie widoczne ziarna recyklatu gumowego wystające z powierzchni osnowy. Świadczy to o słabych oddziaływaniach międzyfazowych recyklatu gumowego z tym typem osnowy, które prowadzą do wytworzenia w KPG-D defektów, inicjujących ich rozrywanie podczas rozciągania.



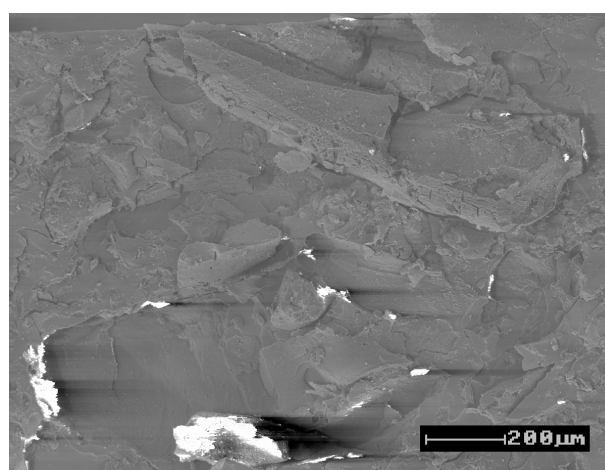
A) KPG-D-10%-N



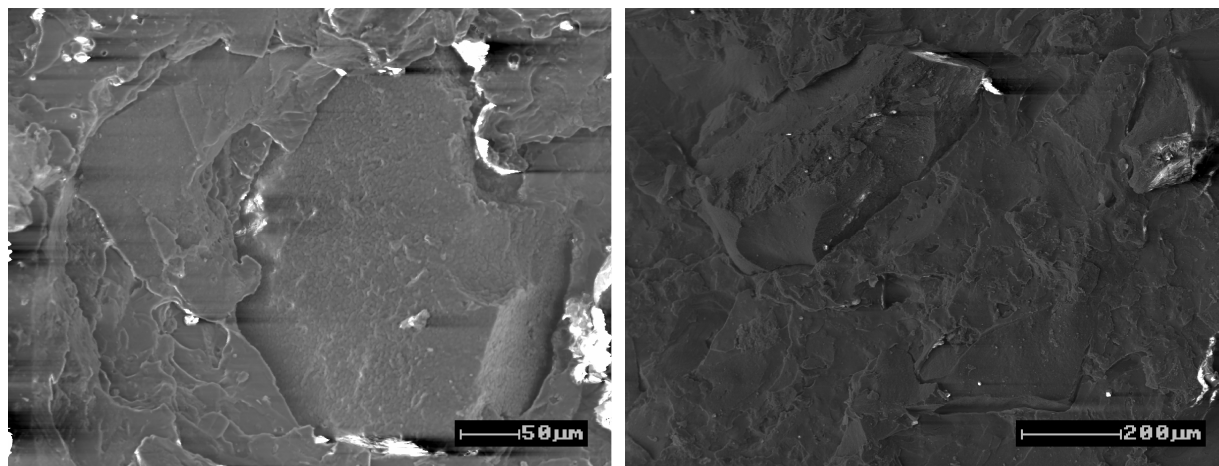
B) KPG-D-10%-W



C) KPG-D-40%-N



D) KPG-D-40%-W



E) KPG-D-60%-N

F) KPG-D-60%-W

Rys. 151 Obrazy SEM morfologii powierzchni przełamów uzyskanych podczas jednoosiowego rozciągania wygrzewanych i niewygrzewanych kompozytów KPG-D, zawierających 20, 40 i 60% mas. recyklatu gumowego.

6.4. Badania określające przydatność praktyczną opracowanych kompozytów poliuretanowo-gumowych

W niniejszym rozdziale przedstawiono rezultaty badań dotyczące charakterystyki właściwości przetwórczych, użytkowych i eksploatacyjnych opracowanych kompozytów poliuretanowo-gumowych, ukazujące ich przydatność do wdrożenia do produkcji, w postaci konkretnych artykułów technicznych i wyrobów powszechnego użycia.

Realizowane w pracy doktorskiej badania dotyczące opracowania innowacyjnych kompozytów poliuretanowo-gumowych, o wysokich wskaźnikach właściwości mechanicznych, już na etapie planowania zorientowane były na praktyczne wykorzystanie tych materiałów w branży przemysłu tworzyw poliuretanowych i gumowych. Dlatego we współpracy z Słupskimi Zakładami Wyrobów Gumowych „Guma Pomorska”, specjalizującymi się w produkcji technicznych wyrobów gumowych, rozpoczęto prace badawcze mające na celu określenie możliwości wykorzystania uzyskanych wyników badań do opracowania kompozytowych wyrobów użytkowych. W wyniku wspólnie przeprowadzonej oceny uznano, że użycie opracowanych kompozytów w dotychczasowej produkcji wyrobów gumowych, w miejsce stosowanej obecnie tradycyjnej gumy, powinno przynieść wymierne efekty ekonomiczne dla producenta i użytkowe dla stosujących wyroby.

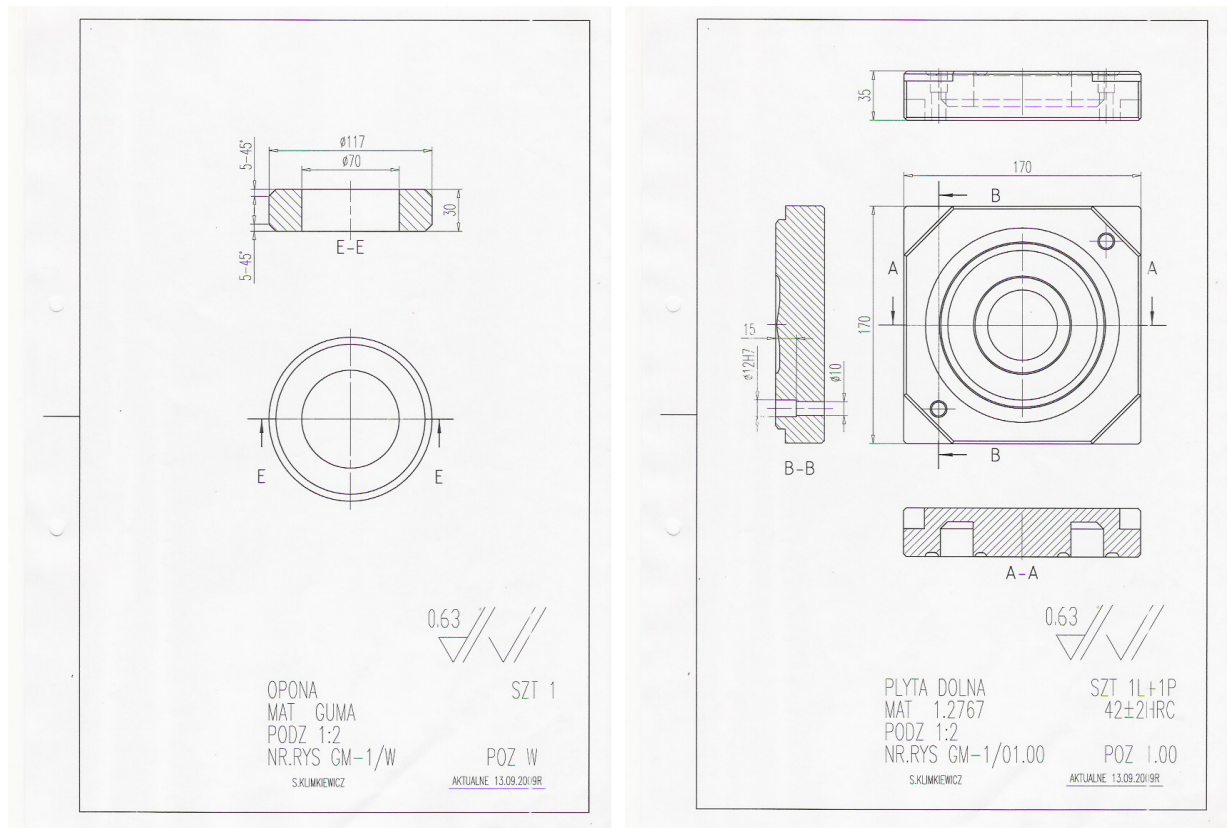
Wykonane obliczenia kosztów materiałowych poniesionych na wytworzenie opracowanych kompozytów poliuretanowo-gumowych wykazały, że zastosowanie w ich

składzie 40-50% mas. recyklatu gumowego, pozwala obniżyć cenę wyrobów kompozytowych o 37-47%, w stosunku do ceny handlowych wyrobów poliuretanowych, przy zachowaniu ich praktycznych właściwości użytkowych. Dodatkowym atutem opracowanych kompozytów jest ich niezwykle prosta technologia wytwarzania, która nie wymaga zaangażowania skomplikowanej aparatury, a przy wykorzystaniu w ich produkcji techniki RIM jest całkowicie przyjazna dla środowiska. Metody formowania wyrobów kompozytów opierają się o urządzenia dostępne, w każdym zakładzie wytwarzającym wyroby gumowe lub poliuretanowe, dlatego wdrożenie ich do produkcji w tej branży nie wymaga dużych nakładów aparaturowych. Badania realizowane w pracy doktorskiej mają więc charakter naukowy oraz praktyczny i wykazują dużą szansę komercjalizacji, a opracowane w jej wyniku kompozyty poliuretanowo-gumowe są konkurencyjne, w stosunku do stosowanych do tej pory materiałów elastomerowych.

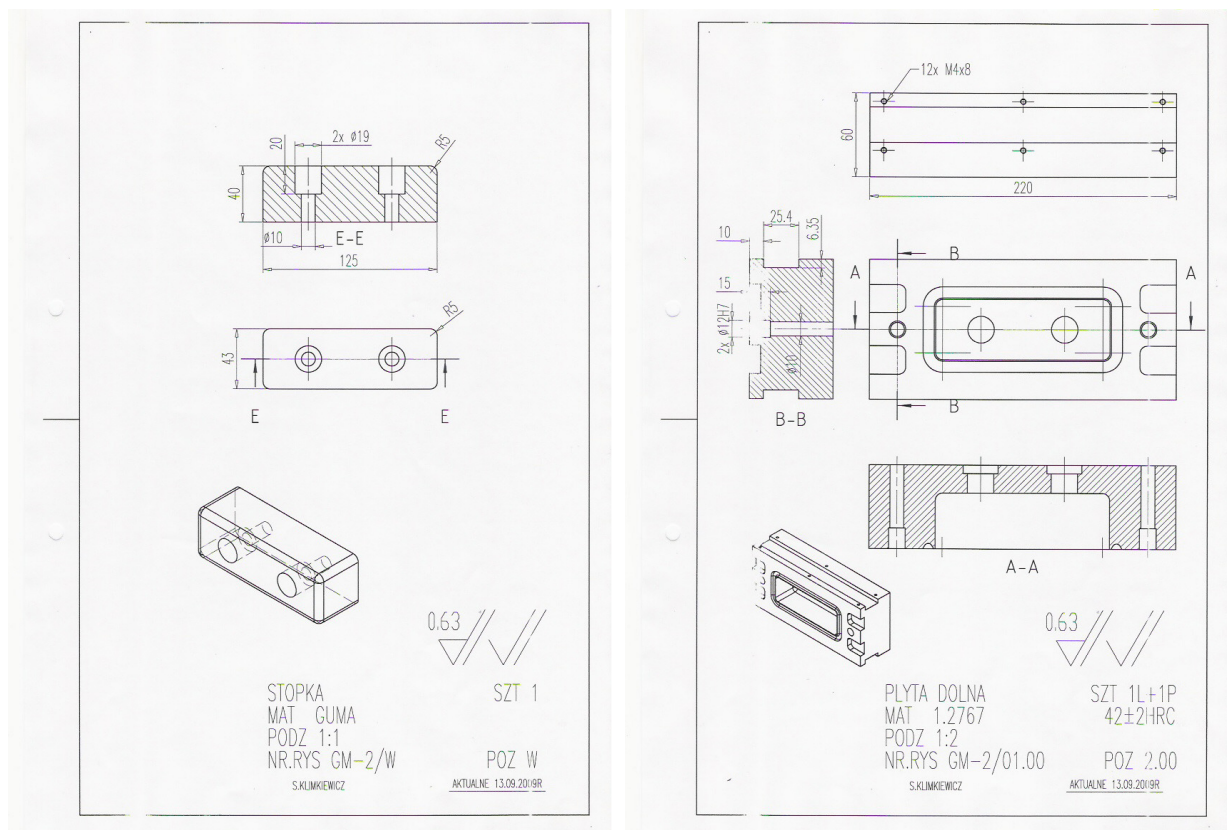
W porozumieniu z Słupskimi Zakładami Wyrobów Gumowych „Guma Pomorska” podjęto, więc badania zmierzającą do opanowania procesu wytwarzania, w oparciu o wytypowane kompozyty poliuretanowo-gumowe następujących wyrobów użytkowych, produkowanych dotychczas w wymienionych zakładach z tradycyjnej gumy:

- opon poliuretanowo-gumowych o wymiarach ϕ 170x70x30 mm
- odbojników poliuretanowo-gumowych o wymiarach 125x43x40 mm
- przeciwbłotnych osłon poliuretanowo-gumowej o wymiarach 200x100x3 mm

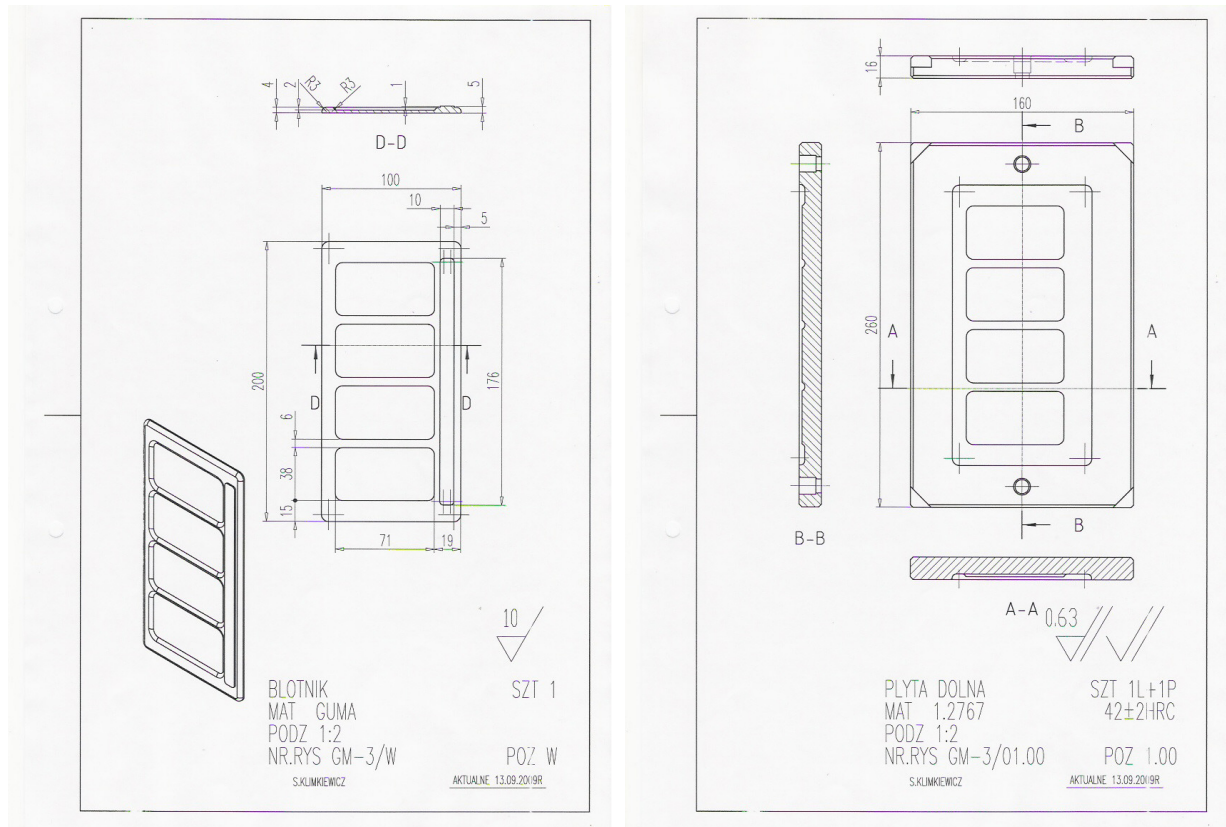
Prace te wymagały przygotowania odpowiedniego oprzyrządowania w postaci form stalowych, umożliwiających realizację zamierzonych badań. Wykonanie form zrealizowano w ścisłej współpracy z dr inż. Sławomirem Szymańskim oraz mgr inż. Sławomirem Klimkiewiczem pracownikami Katedry Technologii Maszyn i Automatyzacji Produkcji, Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej, którzy sporządzili ich projekty. Na rysunkach 152-154 zaprezentowano stosowną dokumentację techniczną, którą wykorzystano do wykonania omawianych form.



Rys. 152 Rysunek techniczny opon poliuretanowo-gumowych wraz z rysunkiem poglądowym części formy użytej do jej otrzymania.



Rys. 153 Rysunek techniczny odbojnika poliuretanowo-gumowego wraz z rysunkiem poglądowym części formy użytej do jego otrzymania.

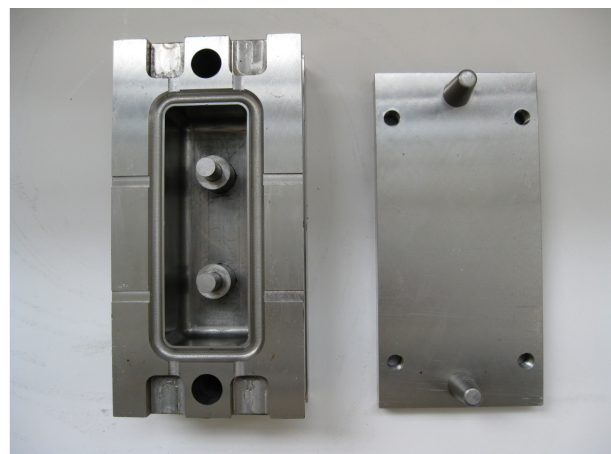


Rys. 154 Rysunek techniczny błotnika poliuretanowo-gumowego wraz z rysunkiem poglądowym części formy użytej do jej otrzymania.

Rzeczywisty wygląd form użytych do wytwarzania artykułów poliuretanowo-gumowych, zgodnych z przedstawioną powyżej dokumentacją techniczną, zostały zaprezentowane na zdjęciach zamieszczonych na rys. 155-157.



Rys. 155 Zdjęcie formy wykorzystywanej do wytwarzania opon poliuretanowo-gumowych.



Rys. 156 Zdjęcie formy wykorzystywanej do wytwarzania odbojników poliuretanowo-gumowych.



Rys. 157 Zdjęcie formy wykorzystywanej do wytwarzania przeciwbłotnej osłony poliuretanowo-gumowej.

W procesie wytwarzania konkretnych artykułów użytkowych, wytypowano kompozyty poliuretanowo-gumowe serii KPG-C, otrzymane z lanych elastomerów uretanowych (LEU-A), zsyntezowanych przy stosunku molowym NCO/OH równym 1,15/1 oraz recyklatu gumowego rozdrabnianego mechanicznie w temperaturze otoczenia, zastosowanego w ilości 40% mas. Wybór tych odmian kompozytów KPG-C podyktowany był ich wysokimi wskaźnikami właściwości mechanicznych, które przy zastosowanej ilości recyklatu gumowego zapewniły wyrobom kompozytowym optymalne parametry wytrzymałościowe oraz użytkowe. Wymienione wyroby wytwarzano, przy wykorzystaniu maszyn i urządzeń dostępnych w hali technologicznej Katedry Technologii Polimerów. Właściwości mechaniczne kompozytów poliuretanowo-gumowych, zastosowanych w produkcji opon, odbojników oraz chlapaczy, zgodnie z danymi opisanymi w p. 6.3.3.2., przedstawiono w tab. 47.

Tabela 47 Właściwości mechaniczne kompozytów poliuretanowo -gumowych typu KPG-C wykorzystanych do otrzymania opon, odbojników oraz chlapaczy.

Wytrzymałość na rozciąganie[MPa]	13
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	320
Trwałe wydłużenie po zerwaniu [%]	14
Twardość [Sh A]	79
Odporność na ścieranie [cm ³]	0,038

Wymiernym efektem prowadzonych badań było opanowanie procesu wytwarzania kompozytów KPG-C w skali ćwierć-technicznej oraz przetwarzania ich w konkretne wyroby użytkowe, których zdjęcia zamieszczono na rys. 158. Prace technologiczno-aplikacyjne

przeprowadzone w Katedrze Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej oraz w Słupskich Zakładach Wyrobów Gumowych „Guma Pomorska” w Słupsku wykazały, że dwie grupy materiałów kompozytowych opracowanych w projekcie mogą być przydatne do produkcji wyrobów wytwarzanych dotychczas z tradycyjnej gumy.



Rys. 158 Zdjęcia wyrobów, uzyskanych z kompozytów poliuretanowo-gumowych serii KPG-C

Przedmiotem współpracy z Słupskimi Zakładami Wyrobów Gumowych "Guma Pomorska" było także przeprowadzenie badań dotyczących opracowania materiałów poliuretanowo-gumowych przydatnych do wykonania przy ich użyciu podeszew do obuwia, o obniżonych kosztach materiałowych i parametrach własności mechanicznych, umożliwiającą ich wdrożenie do produkcji.

W związku z tym w dalszym etapie współpracy podjęto działania zmierzające do opanowania procesu sporządzania podeszew do obuwia roboczego, wykonywanych z opracowanych materiałów kompozytowych. Specyficzne wymagania techniczne i użytkowe podeszew obuwniczych wymagały przeprowadzenia badań odporności materiałów kompozytowych, na wielokrotne zginanie, które umożliwiły weryfikację ich przydatności, jako materiału przeznaczonego na podeszwy. Zgodnie z przyjętymi założeniami, w oparciu o wyniki badań doświadczalnych, dotyczących otrzymywania i właściwości kompozytów poliuretanowo-gumowych, do wykonania przy ich udziale podeszew obuwniczych, wytypowano cztery ich odmiany zaprezentowane poniżej:

1. Kompozyty poliuretanowo-gumowe serii KPG-1 otrzymane z lanych elastomerów uretanowych (LEU-A) oraz recyklatu gumowego (RG-2), uzyskanego w wyniku rozdrabniania poużytkowych opon samochodowych w temperaturze otoczenia i

- zastosowanego w ilości od 30% mas. Osnowę kompozytów KPG-1 otrzymano z prepolimerów uretanowych zawierających 8% mas. niezwiązanych grup NCO przedłużanych 1,4-butanodiolem (1,4-BD). Zastosowana ilość 1,4-BD dobierana była w taki sposób, aby możliwe było uzyskanie osnowy poliuretanowej, o końcowych stosunkach molowych grup NCO/OH wynoszących odpowiednio 1,00/1, 1,05/1 i 1,10/1.
2. Kompozyty poliuretanowo-gumowe serii KPG-2 otrzymane z lanych elastomerów uretanowych (LEU-B) oraz recyklatu gumowego (RG-2), uzyskanego w wyniku rozdrabniania użytkowych opon samochodowych w temperaturze otoczenia i zastosowanego w ilości od 30% mas. Osnowę kompozytów KPG-2 otrzymano z prepolimerów uretanowych zawierających 8% mas. niezwiązanych grup NCO przedłużanych 1,4-butanodiolem (1,4-BD). Zastosowana ilość 1,4-BD dobierana była w taki sposób, aby możliwe było uzyskanie osnowy poliuretanowej, o końcowych stosunkach molowych grup NCO/OH wynoszących odpowiednio 1,00/1, 1,05/1 i 1,10/1.
 3. Kompozyty poliuretanowo-gumowe serii KPG-3 i KPG-4 otrzymane z lanych elastomerów uretanowych (LEU-B) oraz recyklatu gumowego (RG-2), uzyskanego w wyniku rozdrabniania użytkowych opon samochodowych w temperaturze otoczenia. W syntezie kompozytów typu KPG-3 zastosowano 30% mas. recyklatu gumowego, natomiast kompozyty KPG-4 otrzymano przy ilości recyklatu wynoszącej 40% mas. Osnowę kompozytów KPG-3 i KPG-4 otrzymano z prepolimerów uretanowych zawierających 5,4% mas. niezwiązanych grup NCO przedłużanych 1,4-butanodiolem (1,4-BD). Zastosowana ilość 1,4-BD dobierana była w taki sposób, aby możliwe było uzyskanie osnowy poliuretanowej, o końcowych stosunkach molowych grup NCO/OH wynoszących odpowiednio 1,05/1.

Zgodnie z normą PN-EN ISO 20344 materiały przeznaczone na podeszwy obuwia roboczego muszą charakteryzować się odpornością na wielokrotne zginanie nie większą niż 10 mm/ 100x10³ zgięć, co w praktyce oznacza, że otwór powstający w badanej próbce po jej nakłuciu igłą, o normalizowanej średnicy nie może przekroczyć długości 10 mm, przy ilości zgięć wynoszącej 100x10³. Uzyskane rezultaty badań odporności na wielokrotne zginanie wytypowanych kompozytów poliuretanowo-gumowych, przeznaczonych do wykorzystania w procesie produkcji podeszew do obuwia roboczego, zostały zestawione w tab.48.

Tabela 48 Odporność na wielokrotne zginanie opracowanych kompozytów poliuretanowo-gumowych proponowanych do użycia w przeprowadzonej produkcji podeszew kompozytowych

Symbol materiału kompozytowego	Stosunek molowy NCO/OH osnowy	Zawartość recyklatu RG-2	Twardość	Odporność na zginanie
		% mas.	ShA	mm
KPG-1	1,00/1	30	88	rozdarcie po 80×10^3 zgięć
	1,05/1	30	88	8,9
	1,10/1	30	90	rozdarcie po 30×10^3 zgięć
KPG-2	1,00/1			rozdarcie po 30×10^3 zgięć
	1,05/1	30	90	2,8
	1,10/1	30	90	11,1
KPG-3	1,05/1	30	76	2,4
KPG-4	1,05/1	40	73	2,7

Zaprezentowane wyniki badań dowiodły, że spośród wszystkich przebadanych kompozytów poliuretanowo-gumowych wymagany poziom odporności na wielokrotne zginanie osiągnęły jedynie materiały poliuretanowo-gumowe, posiadające osnowę zsyntezowaną przy stosunku molowym grup NCO/OH równym 1,05/1. Natomiast najlepszymi właściwościami charakteryzowały się kompozyty, w których jako osnowę zastosowano lane elastomery uretanowe typu LEU-B. Do odnotowania pozostaje również fakt wysokiej odporności na zginanie materiałów kompozytowych, które zawierają w swym składzie nawet 40% mas. recyklatu gumowego RG-2.

Uzyskane rezultaty wskazują, że proponowane odmiany kompozytów poliuretanowo-gumowych, których osnowy zsyntezowano przy stosunku molowym grup NCO/OH równym 1,05/1, spełniają wymagania jakościowe podeszew przeznaczonych do wytwarzania obuwia roboczego. W związku z tym przy wykorzystaniu maszyn i urządzeń dostępnych w Słupskich Zakładach Wyrobów Gumowych "Guma Pomorska", przeprowadzono próby doświadczalne zmierzające do opracowania procesu wytwarzania podeszew poliuretanowo-gumowych z wytypowanych kompozytów oraz otrzymania doświadczalnej partii podeszew przeznaczonych do wytwarzania obuwia roboczego. Na rys. 159 zaprezentowano prototyp podeszwy otrzymanej z opracowanego kompozytu KPG-1.



Rys. 159 Zdjęcia próbek kompozytów poliuretanowo-gumowych przeznaczonych do badań wielokrotnego zginania oraz przykładowe podeszwy wykonane z KPG-1.

Wyniki badań doświadczalnych oraz badań użytkowych, opracowanych w ramach pracy doktorskiej, kompozytów poliuretanowo-gumowych wykazały, że materiały te posiadają lepszy zespół właściwości mechanicznych, niż ich analogi produkowane dotychczas w kraju i za granicą. Ponadto właściwości opracowanych materiałów kompozytowych wskazują, że mogą one znaleźć zastosowanie w produkcji wielu wyrobów elastomerowych, o wysokich wymaganiach jakościowych, w tym szczególnie podeszew przeznaczonych do wytwarzania obuwia roboczego. Uzasadnieniem dla wyrażonego poglądu pozostają wyższe wartości wskaźników właściwości mechanicznych, opracowanych odmian kompozytów poliuretanowo-gumowych, w stosunku do gumy wykorzystywanej obecnie w wielu produkowanych artykułach gumowych i wyrobach powszechnego użycia. Niższe koszty materiałowe wytwarzania kompozytów poliuretanowo-gumowych, z uwagi na zastosowanie taniego recyklatu gumowego, powinny być również uzasadnieniem dla ich zastosowania w produkcji wyrobów elastomerowych. Korzystniejszy zespół właściwości mechanicznych, wielu opracowanych odmian kompozytów poliuretanowo-gumowych niż tradycyjnej gumy, powinien również przyczynić się do wydłużenia czasu eksploatacji wyrobów kompozytowych i przynieść wymierne efekty ekonomiczne dla ich użytkownika.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. W przedkładanej pracy doktorskiej otrzymano cztery grupy nowych materiałów polimerowych w postaci kompozytów poliuretanowo-gumowych i scharakteryzowano ich strukturę, właściwości oraz zbadano ich przydatność praktyczną. Opracowane materiały kompozytowe zostały otrzymane z dwóch odmian recyklatów gumowych uzyskanych w procesie mechanicznego rozdrobnienia poeksploatacyjnych opon samochodowych, prowadzonym w temperaturze otoczenia (recyklat RG-2) lub metodą kriogeniczną (recyklat RG-1) oraz trzech odmian lanych elastomerów uretanowych stanowiących osnowy.
2. Zaprojektowano i zsyntetyzowano następujące odmiany lanych elastomerów uretanowych:
 - LEU-A zsyntetyzowane z MDI, OABE, 1,4-BD i przy różnym stosunku molowym grup NCO/OH zmienianym w zakresie od 1,0/1 do 1,2/1, posiadają następujące właściwości: wytrzymałość na rozciąganie w granicach 27-43 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 508-640%, wydłużenie trwałe 29-68%, twardość 87-93 Sh A, ścieralność 0,012-0,025 cm³, temperatura zeszklenia -12⁰C ÷ -20⁰C.
 - LEU-B zsyntezowane z MDI, OAE, 1,4-BD i przy różnym stosunku molowym grup NCO/OH zmienianym w zakresie od 1,0/1 do 1,2/1, charakteryzują się one następującymi właściwościami: wytrzymałość na rozciąganie w granicach 30-49 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 518-635%, wydłużenie trwałe 29-78%, twardość 86-93 Sh A, ścieralność 0,046-0,099 cm³, temperatura zeszklenia -11⁰C ÷ -15,8⁰C.
 - LEU-C otrzymane zostały z nienasyconych prepolimerów uretanowych, uzyskanych z uprzednio zsyntezowanego oligoestrolu zawierającego wiązania nienasycone oraz MDI. Owe nienasycone prepolimery uretanowe, w środowisku recyklatu gumowego, poddano następnie sieciowaniu zachodzącym w wyniku rodnikowej kopolimeryzacji sieciującej styrenem. Otrzymane LEU-C charakteryzują się następującymi właściwościami: wytrzymałość na rozciąganie w granicach 8-53 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 19-114%, wydłużenie trwałe 3-15%, twardość 85-99 Sh A, ścieralność 0,110-0,259 cm³, temperatura zeszklenia +61⁰C ÷ +74⁰C.

Otrzymane LEU posiadają zróżnicowaną strukturę oraz zespół właściwości fizyczno-chemicznych i mechanicznych, które można kształtować przez zmianę stosunku molowego grup NCO/OH oraz obróbkę termiczną po syntezie (tzw. wygrzewanie).

3. Przy użyciu trzech typów LEU(pkt.2) i dwóch odmian recyklatów gumowych (pkt.1) opracowano w skali wielkolaboratoryjnej następujące cztery grupy nowych materiałów poliuretanowo-gumowych:
 - Kompozyty typu KPG-A otrzymywane z LEU-A oraz recyklatu gumowego RG-1, użytego w ilościach zmieniających w zakresie 10-90% mas.
 - Kompozyty typu KPG-B, otrzymywane z LEU-B oraz recyklatu gumowego RG-1, użytego w ilościach zmieniających w zakresie 10-90% mas.
 - Kompozyty typu KPG-C, otrzymane z LEU-A oraz recyklatu gumowego RG-2, użytego w ilościach zmieniających w zakresie 10-60% mas.
 - Kompozyty typu KPG-D, otrzymywane z sieciowanych styrenem LEU-C oraz recyklatu gumowego RG-2, użytego w ilościach zmieniających w zakresie 10-60% mas.
4. Badania statycznych właściwości mechanicznych kompozytów poliuretanowo-gumowych wykazały, że zwiększanie ilości recyklatu gumowego powoduje obniżenie wartości ich wskaźników wytrzymałości mechanicznej. Natomiast wielkość obserwowanych zmian uzależniona jest od struktury poliuretanowej osnowy oraz ilości i rodzaju zastosowanego, podczas otrzymywania kompozytów recyklatu gumowego. Wykazano, że możliwe jest otrzymanie kompozytów zawierających w swym składzie od 10% do 90% mas. recyklatu gumowego, które charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie w granicach 9-35 MPa, wydłużeniem przy zerwaniu 440-640 %, ścieralnością 0,01-0,2 cm³ oraz twardością 50-90 Sh A. Porównanie tych danych z właściwościami kompozytów, będącymi ich bliskimi analogami produkowanymi obecnie w skali przemysłowej i dostępnymi w handlu dowodzi, że opracowane materiały poliuretanowo-gumowe posiadają bardziej korzystny zespół właściwości mechanicznych.
5. Wykazano, że zastosowanie recyklatu RG-2, uzyskiwanego podczas rozdrabniania opon w temperaturze otoczenia, pozwala na otrzymanie materiałów poliuretanowo-gumowych wykazujących nieznacznie wyższe wartości wskaźników właściwości mechanicznych, w stosunku do KPG zawierających recyklat RG-1, otrzymywany w warunkach kriogenicznych. Wynika to z odmiennej morfologii powierzchni tych dwóch materiałów. Jak wykazano w badaniach elektrono-mikroskopowych recyklat RG-1, otrzymany kriogenicznie charakteryzuje się cząstkami o regularnym kształcie, gładkiej powierzchni oraz ostrych krawędziach. Natomiast uzyskiwany w temperaturze otoczenia recyklat RG-2 zawiera chropowate ziarna o nieregularnym kształcie oraz postrzępionych

- krawędziach w konsekwencji, czego posiada on znacznie większą powierzchnię właściwą, która zapewnia jego dobrą adhezję do poliuretanowej osnowy.
6. Istotny wpływ na właściwości mechaniczne opracowanych kompozytów poliuretanowo-gumowych mają rozmiary ziaren recyklatu gumowego, użytego do ich otrzymania. Najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu osiągają kompozyty otrzymane z recyklatu o wielkości frakcji cząstek w zakresie 0,15-0,25 mm oraz 0,4-0,5 mm. Natomiast najlepsze parametry wydłużenia trwałego, twardości, odporności na ścieranie oraz elastyczności odbiciowej wykazują kompozyty, do otrzymania, których wykorzystano recyklat RG-2, zawierający frakcje cząstek o rozmiarach w zakresie 0,8-1,0mm i 0,4-0,5 mm.
 7. Badania DMTA wykazały, że zwiększanie w składzie badanych KPG zawartości recyklatu gumowego wywiera bardzo duży wpływ na obniżenie modułu zachowawczego (G') kompozytów, zarówno w obszarze stanu szklistego oraz w zakresie plateau ich elastyczności. Fakt ten pozwala na otrzymanie KPG, charakteryzujących się zróżnicowaną zdolnością do tłumienia drgań wymuszonych. Badania własności dynamicznych wykazały również, że zmiana wielkości stosunku molowego NCO/OH poliuretanowych osnów kompozytów nie wpływa na ich właściwości dynamiczne. Należy to uznać za zjawisko korzystne dla procesu otrzymywania kompozytów, ponieważ umożliwia uzyskanie powtarzalności ich właściwości dynamicznych przy niewielkich zmianach stosunku NCO/OH, co szczególnie istotne jest w warunkach przemysłowych.
 8. Badania rozpuszczalności kompozytów poliuretanowo-gumowych w acetonie, octanie etylu i toluenie wykazały, że wzrost zawartości recyklatu gumowego w badanych materiałach powoduje zwiększenie w ich składzie zawartości frakcji rozpuszczalnych. Stwierdzono, że rozpuszczalność kompozytów, w odniesieniu do polarności użytego w badaniach rozpuszczalnika, maleje w szeregu aceton > octan etylu > toluen, a wzrost stosunku molowego NCO/OH poliuretanowej osnowy wpływa na obniżenie zawartości frakcji rozpuszczalnych, w otrzymanych kompozytach poliuretanowo-gumowych. W przypadku badań stopnia spęcznienia KPG dowiedziono, że wartość tego parametru uzależniona jest od polarności rozpuszczalnika oraz ilość recyklatu gumowego użytego do ich otrzymania. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że najsilniejszy wpływ na pęcznienie kompozytów wykazuje toluen, w którym próbki KPG osiągały największy stopień spęcznienia.
 9. Analiza mikroskopowa KPG wykazała, że są one układami niejednorodnymi w skali mikrometrycznej. Badania elektronomikroskopowe (TEM i SEM) przełomów dowiodły,

że zwiększanie ilości recyklatu w kompozytach, powoduje tworzenie się ich aglomeratów o dużych rozmiarach, ale i o różnym stopniu nieuporządkowania, co wpływa na obniżanie właściwości mechanicznych KPG. Analizy powierzchni po testach wytrzymałościowych z wykorzystaniem SEM wykazały, że niezwiązane grupy NCO w LEU, wyraźnie poprawiają adhezję osnowy do ziaren recyklatu gumowego.

10. Przeprowadzono próby otrzymywania przedstawionych na poniższych zdjęciach wyrobów z użyciem opracowanych w pracy KPG:



Próby te przeprowadzono na Politechnice Gdańskiej z wykorzystaniem zaprojektowanych i wykonanych prototypowych form oraz w Słupskich Zakładach Wyrobów Gumowych „Guma Pomorska” (użyto form fabrycznych). Uzyskane wyniki wskazują, że opracowane materiały mogą być wykorzystane w produkcji wielu wyrobów poliuretanowo-gumowych o polepszonych właściwościach użytkowych w stosunku do ich analogów produkowanych z tradycyjnej gumy.

WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

I. PUBLIKACJE

1. Balas A., Sienkiewicz M., Kucińska-Lipka J., „Skład chemiczny a właściwości nienasyconych poliuretanów usieciowanych styrenem”, Materiały konferencyjne XVIII Konferencji Naukowej „Modyfikacja Polimerów”, Wrocław-Polanica Zdrój 23-26.09.2007, s. 439-442
2. Sienkiewicz M., Balas A., Kotowicz M., „Synteza in situ nowych materiałów polimerowych z lanych elastomerów uretanowych i granulatów gumowych”, Materiały konferencyjne XII Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej Elastomery 2007 "Przemysł gumowy - nauka i praktyka", Warszawa 14-16.11.2007, s. 26-27
3. Sienkiewicz M. „Kauczuki” (54 str., 15 rys., 8 tab.) - rozdział 8 poradnika „Tworzywa sztuczne w praktyce-wytwarzanie, zastosowanie przetwórstwo, recykling”, przygotowany pod redakcją dr hab. inż. Józefa Haponiuka, VERLAG DASHÖFER, Warszawa 2007
4. Sienkiewicz M. „Polimerowe powłoki malarsko-lakiernicze” - (188 str., 51 rys., 23 tab.), rozdział 9.6 poradnika „Tworzywa sztuczne w praktyce-wytwarzanie, zastosowanie przetwórstwo, recykling”, przygotowany pod redakcją dr hab. inż. Józefa Haponiuka, VERLAG DASHÖFER, Warszawa 2008
5. Sienkiewicz M., Kucińska-Lipka J., Janik H., Balas A., „Electron microscopic studies of polyurethane-rubber recyclates composites”, Proc. V Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”, June 9-12, 2009 Lviv, Ukraine, s. 266-267
6. Sienkiewicz M., Kucińska-Lipka J., Janik H., Balas A., "Mikrostruktura kompozytów poliuretanowo-gumowych, otrzymywanych in situ z elastomerów uretanowych i recyklatów gumowych", Materiały konferencyjne XIX Konferencji Naukowej "Modyfikacja Polimerów", Wrocław-Karczowiska 20-23 września 2009r., s 417-420
7. Sienkiewicz M., Kompozytowe materiały poliuretanowo-gumowe otrzymywane z lanych elastomerów uretanowych i recyklatów gumowych, Materiały konferencyjne Seminarium - Politechnika Gdańska - uniwersytet przedsiębiorczy XXI wieku, Gdańsk, 24-25.05.2010, s. 45
8. Sienkiewicz M., Kucińska-Lipka J., Janik H., Balas A., "Kompozytowe materiały poliuretanowo-gumowe otrzymywane in situ z recyklatów gumowych oraz

- poliestrouretanów sieciowanych styrenem ", Materiały Konferencji „Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2010”, Kołobrzeg 08-11.06.2010, s. 363-364
9. Kucińska-Lipka J., Janik H., Sienkiewicz M., Surudo D., "Otrzymywanie i właściwości przeciwporostowych powłok poli(estrowo-uretanowych)", Materiały Konferencji „Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2010”, Kołobrzeg 08-11.06.2010, s. 363-364
10. Kucińska-Lipka J., Janik H., Sienkiewicz M., "Wpływ rodzaju czynnika antyporostowego na skuteczność powłoki przeciwporostowej", Materiały Konferencji „Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2010”, Kołobrzeg 08-11.06.2010, s. 363-364,

II. KOMUNIKATY

1. Sienkiewicz M., Balas A., Kotowicz M., Synteza in situ nowych materiałów polimerowych z lanych elastomerów uretanowych i granulatów gumowych, Materiały konferencyjne XII Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej Elastomery 2007 "Przemysł gumowy - nauka i praktyka, Warszawa 14-16.11.2007, rękopis komunikatu składał się z 15 str. zawierających 12 rys. i 1 tab.
2. Sienkiewicz M., Matkowski A., Balas A., Janik H., Mickiewicz D., „Wpływ struktury matryc uretanowych na właściwości kompozytów poliuretanowo-gumowych” Materiały konferencyjne XII Ogólnopolskiego Seminarium "KOMPOZYTY 2008 - Teoria i Praktyka", Kokotek 16-18.04.2008, rękopis komunikatu składał się z 15 slajdów zawierających 12 rys. i 4 tab.
3. Sienkiewicz M., Balas A., Kucińska-Lipka J., Janik H., „Polimerowe materiały kompozytowe otrzymywane z użyciem recyklatów gumowych”, Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej "Innowacyjność podstawą rozwoju tworzyw poliuretanowych” organizowanej przez Natural Chemical Products Sp. z o.o., Ciechocinek 20-22.11.2008, rękopis komunikatu składał się z 52 slajdów zawierających 17 rys., 14 tab.
4. Kucińska-Lipka J., Janik H., Balas A., Sienkiewicz M., „Nowe nienasycone poli(esterouretany) zastosowane jako osnowa kompozytów”, Materiały Konferencji Naukowo-Technicznej "Innowacyjność podstawą rozwoju tworzyw poliuretanowych” Ciechocinek 20-22.11.2008, rękopis komunikatu składał się z 42 slajdów zawierających 27 rys., 15 tab.
5. Sienkiewicz M., Kucińska-Lipka J., Janik H., Balas A., "Mikrostruktura kompozytów poliuretanowo-gumowych, otrzymywanych in situ z elastomerów uretanowych i recyklatów gumowych", Materiały XIX Konferencji Naukowej "Modyfikacja

Polimerów", Wrocław-Karczowiska 20-23.09.2009, rękopis komunikatu składał się z 19 slajdów zawierających 10 rys.,

6. Sienkiewicz M., Kucińska-Lipka J., Janik H., Balas A., "Kompozytowe materiały poliuretanowo-gumowe otrzymywane in situ z recyklatów gumowych oraz poliuretanów sieciowanych styrenem ", Recenzowane materiały Konferencji „Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2010”, 08-11.06.2010, rękopis komunikatu składał się z 17 slajdów zawierających 14 rys.,
7. Kucińska-Lipka J., Janik H., Sienkiewicz M., Surudo D., "Otrzymywanie i właściwości przeciwpoporostowych powłok poli(estrowo-uretanowych)", Recenzowane materiały Konferencji „Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2010”, 08-11.06.2010,

III. POSTERY

1. Balas A., Sienkiewicz M., Kucińska-Lipka J., „Skład chemiczny a właściwości nienasyconych poliuretanów usieciowanych styrenem”, Materiały konferencyjne XVIII Konferencji Naukowej „Modyfikacja Polimerów”, Wrocław-Polanica Zdrój 23-26.09.2007
2. Sienkiewicz M., Kucińska-Lipka J., Janik H., Balas A., „Electron microscopic studies of polyurethane-rubber recyclates composites”, Proc. V Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”, June 9-12, 2009 Lviv, Ukraine
3. Sienkiewicz M., Kompozytowe materiały poliuretanowo-gumowe otrzymywane z lanych elastomerów uretanowych i recyklatów gumowych, Materiały konferencyjne Seminarium - Politechnika Gdańska - uniwersytet przedsiębiorczy XXI wieku, 24-25.05.2010, Gdańsk,
4. Kucińska-Lipka J., Janik H., Sienkiewicz M., "Wpływ rodzaju czynnika antypoporostowego na skuteczność powłoki przeciwpoporostowej", Recenzowane materiały Konferencji „Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2010”,08-11.06.2010

IV. SESJE SPRAWOZDAWCZE

1. Sienkiewicz M., „Kompozycje i kompozyty poliuretanowo-gumowe otrzymane in situ z lanych elastomerów uretanowych i recyklatów gumowych” Materiały Sesji

Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 24-25.09.2007, s. 103

2. Sienkiewicz M., „Struktura i właściwości kompozytów poliuretanowo-gumowych” Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 22-23.09.2008, s. 106

V. SPRAWOZDANIA GRANTOWE

Udział w opracowaniu sprawozdania merytorycznego zawierającego wyniki badań, uzyskane przy realizacji projektu badawczego rozwojowego nr R05 015 01 pt. „Opracowanie nowych materiałów poliuretanowo-gumowych z elastomerów uretanowych i recyklatów gumowych przydatnych do praktycznych zastosowań.”

1. Balas A., Matkowski A., Sienkiewicz M., Janik H., Chojnacka M., Sielicki P., Stelmasik A., Armatowska I., Sprawozdanie merytoryczne cz.I, zawierające wyniki badań osiągnięte przy wykonaniu zadań: Nr 1 pt.:-”Zbadanie struktury i właściwości recyklatów gumowych i opracowanie metod modyfikacji powierzchni cząstek dla poprawy ich kompatybilności z elastomerami uretanowymi.”; Nr 2 pt.” Opracowanie nowych materiałów poliuretanowo-gumowych ze stałych kauczuków uretanowych, wulkanizowanych siarką i recyklatów gumowych, przydatnych do produkcji wyrobów przy użyciu maszyn i urządzeń stosowanych w przemyśle gumowym.”
2. Balas A., Sienkiewicz M., Janik H., Kucińska-Lipka J., Chojnacka M., Sielicki P., Stelmasik A., Armatowska I., Sprawozdanie merytoryczne cz.II, zawierające wyniki badań osiągnięte przy wykonaniu zadań: Nr 3 pt.” Opracowanie nowych materiałów poliuretanowo-gumowych z lanych elastomerów uretanowych, wytwarzanych techniką reaktywnego odlewania lub wtrysku i recyklatów gumowych przydatnych do produkcji wyrobów przy użyciu metod i maszyn stosowanych w przemyśle tworzyw sztucznych.”
3. Balas A., Sienkiewicz M., Matkowski A., Haponiuk J., Szymański S., Chojnacka M., Sprawozdanie merytoryczne cz. III, zawierające wyniki badań osiągnięte przy wykonaniu zadań: Nr 4 pt.” Przeprowadzenie badań wykazujących przydatność praktyczną nowych materiałów poliuretanowo-gumowych.”; Nr 5 pt.” Opracowanie uzyskanych wyników w formie skróconych opisów procesów technologicznych wytwarzania opracowanych materiałów poliuretanowo-gumowych.”

VI. UDZIAŁ W KONFERENCJACH, SEMINARIACH I KURSACH:

1. Udział w VI Ogólnopolskich Warsztatach Naukowych „Postęp w Polimeryzacji Kontrolowanej, organizowanych przez Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi pod auspicjami Sekcji Polimerów Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź 2006
2. Udział w Seminarium „Źródła błędów pomiarowych i ich minimalizacja”, organizowanym przez firmę Metler-Toledo, Gdańsk 11.04.2008
3. Udział w Kursie Pedagogicznym przeprowadzonym przez Politechnikę Gdańską, Gdańsk 2007
4. Udział w XVIII Konferencji Naukowej „Modyfikacja Polimerów” organizowanej przez Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, Wrocław-Polanica Zdrój 23-26.09.2007
5. Udział w XII Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej Elastomery 2007 "Przemysł gumowy - nauka i praktyka" organizowanej przez Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Werba-Chem GmbH oraz Stowarzyszenie Przemysłu Gumowego Ekoguma, Warszawa 14-16 listopada 2007
6. Udział w XII Ogólnopolskim Seminarium "KOMPOZYTY 2008 - Teoria i Praktyka", organizowanej przez Polskie Towarzystwo Materiałów Kompozytowych, Katedrę Odlewnictwa Politechniki Częstochowskiej oraz Sekcję Materiałów Kompozytowych Komitetu Nauki o Materiałach PAN, Kokotek 16-18.04.2008.
7. Udział w Konferencji Naukowo-Technicznej "Innowacyjność podstawą rozwoju tworzyw poliuretanowych”, organizowanej przez Natural Chemical Products Sp. z o.o., Ciechocinek 20-22.11.2008
8. Udział w tygodniowym stażu w laboratorium spółki LOTOS Lab Sp. z o.o. oraz spółki LOTOS Asphalt Sp. z o.o., dzięki któremu odbyłem praktyczne szkolenie, w zakresie metod badań własności fizyko-mechanicznych asfaltów drogowych, asfaltów modyfikowanych polimerami
5. Udział w XIX Konferencji Naukowej "Modyfikacja Polimerów", Wrocław-Karczowiska 20-23.09.2009
6. Udział w badaniach przemysłowych w Słupskich Zakładach Wyrobów Gumowych „Guma Pomorska” w Głobinie k/Słupska w ramach, których zweryfikowano możliwość praktycznego wykorzystania kompozytów poliuretanowo-gumowych w produkcji opon pełnych, odbojników, osłon przeciwbłotnych oraz podeszew do obuwia roboczego,

7. Udział w Seminarium - Politechnika Gdańska - uniwersytet przedsiębiorczy XXI wieku, Gdańsk 24-25.05.2010,
8. Udział w Konferencji „Materiały Polimerowe Pomerania-Plast 2010”, 08-11.06.2010

VII. INNE OSIĄGNIĘCIA:

1. Zdobyć stypendium, w ramach projektu „InnoDoktorant– stypendia dla doktorantów, II edycja” (w kwocie 30 tys. złotych), realizowanego w ramach poddziałania 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji, Priorytetu VIII, Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz środków budżetu państwa i budżetu Samorządu Województwa Pomorskiego.
2. Udział w realizacji projektu Nr N N305 065937; „Wpływ produktów degradacji dostępnych na rynku jak i nowych poliuretanowych farb antyporostowych na cyjanobakterie i glony Morza Bałtyckiego”. Grant finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Warszawie.
3. Udział w realizacji projektu badawczego rozwojowego Nr R05 015 01, realizowanego w latach 2006 – 2009: „Opracowanie nowych materiałów poliuretanowo – gumowych z elastomerów uretanowych i recyklatów gumowych, przydatnych do praktycznych zastosowań”. Grant finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Warszawie.
4. Udział w pracach dotyczących przygotowania projektu rozwojowego Nr N N209 762240 pt. „Badanie procesów otrzymywania lepiszczy poliuretanowoasfaltowych, ich struktury, właściwości i przydatności w budowie nawierzchni drogowych”, który został złożony w 02.08.2010r. w Ministerstwie Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

BIBLIOGRAFIA

1. Parasiewicz W., Pyskło L., Magryta J. „Recykling zużytych opon samochodowych” Instytut Przemysłu Gumowego „STOMIL”, Piastów (2005)
2. Zasoby internetowe ETRMA: ELT's Europe - Volumes Situation 2009, Brussels, 16 July 2010
3. Sprawozdanie z realizacji Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2010, za okres od dnia 1 stycznia 2007 r. do dnia 31 grudnia 2008 r., Warszawa, grudzień 2009
4. Januszewicz K., Melaniuk M., Klugmann-Radziemska E., *Elastomery*, 2,10-16, (2010)
5. Shulman V. L., „Tyre Recycling”, Volume 15, Rapra Technology Limited, 2004
6. Ivan G., *Elastomery*, 6, 24-38, (2002)
7. Scheirs J., “Rubber tyre recycling. In: *Polymer Recycling*”, Wiley Series in Polymer Science, New York, John Wiley and Sons, 1998
8. Mull M.A., Stuart K., Yehia A., *Journal of Material Science* 37, 557-566, (2002)
9. Frantzis P., *Journal of Material Science*, 38 1397-1404, (2003)
10. Khaloo A.R., Dehestani M., Rahmatabadi P., *Waste Management*, 28, 2472–2482, (2008)
11. Arabani M., Mirabdolazimi S.M., Sasani A.R., *Construction and Building Materials*, 24, 1060–1068, (2010)
12. Aiello M.A., Leuzzi F., *Waste Management* 30, 1696–1704, (2010)
13. White J.R., De S. K., „Poradnik Technologia Gumy”, Przekład z jęz. ang. Instytut Przemysłu Gumowego, Piastów 2003
14. Adhikari B., De D., Maiti S., *Progress in Polymer Science* 25, 909-948, (2000)
15. Sadhan K. De Avraam I. Isayev Klementina Khait., „Rubber recycling”, CRC Press Taylor & Francis Group, 2005
16. Datta J., Dumiński P., *Przemysł Chemiczny*, 86, 9, 853-856, 2007
17. Kaynak C., Celikbilek C., Akovali G., *European Polymer Journal* 39, 1125-1132 (2003)
18. Kaynak C., Sipahi-Saglam E., Akovali G., *Polymer*, 42, 4393-4399, (2001)
19. Sipahi-Saglam E., Kaynak C., Akovali G., Yetmez M., Akkas N., *Polymer Engineering and Science*, 41, 3, 514-521, (2001)
20. Bagheri R., Williams M.A., Pearson R.A., *Polymer Engineering and Science* 37, 245-251, (1997)
21. Czupryński M., *Polimery*, 49, 2, 110-113, (2004)
22. Patent US 2004/0044104 (2004)
23. Patent US 6602586 (2003)
24. Patent US 4614686 (1986)
25. Patent US 7255897 (2007)
26. Patent US 6702514 (2004)
27. Estivalet M., Brisson P., “The Engineering of Sport 7”, Springer-Verlag, Paris, 2008
28. Makuch J., „Maty wibroizolacyjne we Wrocławskich torach tramwajowych” -Materiały XIV Konferencji Naukowo-Technicznej „Drogi Kolejowe 2007”, Poznań-Rosnówko, 19-20.10.2007
29. Magryta J., *Materiały Budowlane*, 2, 80-81, (2000)
30. Horoshenkov K. V., Swift M. J., *Applied Acoustics*, 62, 6, 665-690, (2001)
31. Materiały informacyjne: Annual Activity Report - European Tyre & Rubber manufacturing industry 2009 - 2010
32. Materiały informacyjne: Rubber Manufacturers Association, Scarp tire markets in the United States 9th Biennial Report, may 2009
33. Materiały informacyjne: World Business Council for Sustainable Development – WBCSD End-of-life tyres A framework for effective management systems, 2010
34. Materiały informacyjne: ETRMA-End of life tyres A valuable resource with growing potential, ELTs Management Report, edition 2007

35. Materiały informacyjne: WBCSD The report Managing End-of-Life Tires
36. Pehlken A., Müller D.H., Resources, Conservation and Recycling, 54, 140–148, (2009)
37. Ganjian E., Khorami M., Maghsoudi A.A., Construction and Building Materials, 23, 1828–1836, (2009)
38. Komunikat komisji dla Rady, Parlamentu Europejskiego, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, „Promowanie zrównoważonego wykorzystania zasobów: Strategia tematyczna w sprawie zapobiegania powstawaniu odpadów i ich recyklingu”, Bruksela, 21.12.2005, COM(2005) 666
39. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 1999/31/WE z dnia z dnia 26 kwietnia 1999 r., W sprawie składowania odpadów, Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich L 182/1
40. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/53/WE z dnia 18 września 2000 r., W sprawie pojazdów wycofanych z eksploatacji, Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich L 269/34
41. Materiały informacyjne: Annual Activity Report - European Tyre & Rubber Manufacturing Industry 2008- 2009
42. Parasiewicz W., Utylizacja opon - legislacja, technologia, ekonomia, Materiały XIII Międzynarodowej Konferencji Naukowo-technicznej Elastomery 2009, Nowoczesne Materiały i Technologie, Warszawa 18-20.11.2009
43. Cinaralp F., End of life tyres management in Europe, Experience of the Tyre Industry, Materials from Seminarium om producentansvar och dackatervinning, Stockholm 6 maj 2010
44. Dz.U. 2001 Nr 62 poz. 628, Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach
45. Górski M., Prawo ochrony środowiska, Wolters Kluwer Polska Sp. z o.o., Warszawa 2009
46. Dz.U. 2007 Nr 90 poz. 607, Ustawa z dnia 11 maja 2001 r., o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami
47. Dz.U. 2001 Nr 69 poz. 719, Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 czerwca 2001 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych.
48. Dz.U. 2003 Nr 104 poz. 982, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 maja 2003 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych
49. Environment agency news, The Science of the Total Environment, 234, 243-245, (1999)
50. Dz.U. 2006 Nr 247 poz. 1816, Ustawa z dnia 19 grudnia 2006 r. w sprawie dokumentów potwierdzających odrębnie odzysk i odrębnie recykling
51. Dz.U. 2007 Nr 247 poz. 1840, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 grudnia 2007 r. w sprawie szczegółowych stawek opłat produktowych
52. Zasoby internetowe, www.utyliczajaozon.pl
53. Materiały informacyjne: Ochrona środowiska 2009 – zbiorcze opracowanie Głównego Urzędu Statystycznego, Warszawa 2009
54. Piontek W., Poskrobko B., Sidorczyk-Pietraszko E., Raport: „Perspektywy rozwoju systemu gospodarowania odpadami komunalnymi w Polsce do 2014 roku, w aspekcie realizacji Narodowej Strategii Spójności, celów dyrektyw odpadowych i wykorzystania środków Funduszy Strukturalnych”
55. Parasiewicz W., Pyskło L., „Elastomery 8, 2, (2004)
56. Glijer T., Lipińska M., Elastomery 6, 16-22, (2002)
57. Lebreton B., Tuma A., International Journal of. Production Economics 104, 639–652, (2006)
58. Ferrer G., Resources, Conservation and Recycling 19, 221-255, (1997)
59. Zebala J., Ciepka P., Reza A., Janczur R., Forensic Science International 167, 173–180, (2007)
60. Gieré R., Smith K., Blackford M., Fuel 85, 2278–2285, (2006)
61. Pipilikaki P., Katsioti M., D. Papageorgiou D., Fragoulis D., Chaniotakis E., Cement & Concrete Composites 27, 843–847, (2005)

62. Materiały informacyjne: World Business Council for Sustainable Development – WBCSD Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050,
63. Conesa J.A., Galvez A., Mateos F., *Journal of Hazardous Materials* 158, 585–592, (2008)
64. Levendis Y.A., Atal A., Carlson J., Dunayevskiy J., Vouros P., *Environmental Science & Technology*, 30, 9, 2742–2754, (1996)
65. Courtemanche B., Levendisaf Y.A., *Fuel*, 77, 3, 183-196, (1998)
66. Singh S., Nimmo W., Gibbs B.M., Williams P.T. *Fuel*, 88, 2473–2480, (2009)
67. Radko T., Mianowski A., Koszorek A., Współspalanie mialu węglowego i zużytych opon, Materiały VIII Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Kompleksowe i szczegółowe problemy Inżynierii Środowiska”, Darłówek 2007, str. 419-429
68. Łuksa A., Olędzka E., Sobczak M., Dębek C., *Elastomery* 8, 1, 25-30, (2005)
69. Appleton T.J., Colder R.I., Kingman S.W., Lowndes I.S., Read A.G., *Applied Energy* 81, 85–113, (2005)
70. Olędzka E., Pyskło L., Sobczak M., Łuksa A., *Polimery*, 6, 405-482, (2006)
71. Huang H., Tang L., *Energy Conversion and Management* 50, 611–617, (2009)
72. Yu-Min Chang, *Resources, Conservation and Recycling*, 17, 2, 125-139, (1996)
73. Sybilski D., *Przegląd budowlany*, 5, 37-44, (2009)
74. Murugan S., Ramaswamy M.C., Nagarajan G., *Waste Management* 28, 2743–2749, (2008)
75. Bosscher P. J., Tuncer B.E., Kuraoka S., *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 4, 297-304, (1997)
76. Collins K. J., Jensen A. C., Mallinson J. J., Roenelle V., Smith I. P., *Journal of Marine Science* 59, 243–249, (2002)
77. Hyun Jong Lee , Han Sung Roh, *Construction and Building Materials* 21, 1016–1026, (2007)
78. Zasoby internetowe: www.solerebelsfootwear.weebly.com
79. Zasoby internetowe: www.alchemygoods.com
80. Pyskło L., Parasiewicz W., Stępowski R., *Elastomery*, 4, 5, (2000)
81. Holst O., Stenberg B., Christiansson M., *Biodegradation*, 9, 3-4, 301-310, (1998)
82. Myhre M., MacKillop D.A., *Rubber Chemistry and Technology*, 75, 3, 429-473, (2002)
83. Adhikari B., De D., Maiti S., *Progress in Polymer Science* 25, 909-948, (2000)
84. Pyskło L., Parasiewicz W., Stepowski R., *Elastomery* 4, 5, (2000)
85. Edeskar T., “Technical and environmental properties of tyre shreds focusing on ground engineering applications, Lulea University of Technology, 2004
86. Czupryński M., *Elastomery* 6, 20-26, (2004)
87. Sunthonpagasit N., Duffey M.R., *Resources, Conservation and Recycling* 40, 281–299, (2004)
88. Patent USA 6360547 (2002)
89. Liang s. B., Y. C. Hao Y. C. , *Advanced Powder Technology*, 11, 2, 187–197, (2000)
90. Patent US 6238267 (2001)
91. Patent US 5564634 (1996)
92. Patent US 4469284 (1984)
93. Patent HU 0800444 (2009)
94. Patent US 5115983 (1992)
95. Patent HU 0800444 (2010)
96. Khait K., *Rubber World* 216, 2, 38, (1997)
97. Cappele G., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 50, 297, (1997)
98. Cappele G., *Elastomery*, 1, 6, 27, (1997)
99. Zasoby internetowe: Tyre Generic Exposure Scenario End of Life Tyre Guidance, Prepared by: ChemRisk LLC, Pittsburgh, December 16, 2009
100. Zasoby internetowe: Materiały informacyjne: Rubber Manufacturers Association, Scarp tire markets in the United States 9th Biennial Report, may 2009
101. Corti A., Lombardi L., *Energy*, 29, 2089–2108, (2004)

102. Silvestraviciute I., Karaliunaite I., *Environmental research, engineering and management*, 35, 52-60, (2006)
103. Dz.U. Nr 202, poz. 1248, Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2008r. w sprawie przyjęcia Krajowego Planu Rozdziału Uprawnnień do emisji dwutlenku węgla na lata 2008-2012 we wspólnotowym systemie handlu uprawnieniem do emisji
104. Krajowy Plan Rozdziału Uprawnnień do Emisji CO₂ na lata 2008-2012, Warszawa 2006
105. Amari T., Themelis N.J., Wernick I.K., *Resources Policy*, 25, 179–188, (1999)
106. Synder R.H., „Scrap tires: Disposal and reuse”, *Society of Automotive Engineers*, 1998
107. Brown, H.L., Hamel, B.B., Hedman B.A., “Energy analysis of 108 industrial processes”, *The Fairmont Press, Inc*, 1996
108. Fiksel J., Bakshi B.R., Baral A., *Clean Technologies and Environmental Policy*, DOI: 10.1007/s10098-010-0289-1 Erika Guerra Bernhard DeQuervain
109. Stanowisko Parlamentu Europejskiego, z dnia 17 czerwca 2008 r. w celu przyjęcia dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/.../WE w sprawie odpadów oraz uchylającej niektóre dyrektywy (EP-PE_TC2-COD(2005)0281)
110. Braszczyńska-Malik K.N., Pędzich Z., Pietrzak K., Rosłaniec Z., Sterzyński T., Szweycer M., *Kompozyty* 5, 19-24, (2005)
111. Śledziona J., „Podstawy technologii kompozytów” WPS, Gliwice 1998
112. Koszkuł J., „Materiały polimerowe”, WPCz, Częstochowa 1999
113. Jurkowski B., Jurkowska B., „Sporządzanie kompozycji polimerowych-elementy teorii i praktyki”, WNT, Warszawa 1995
114. Mortensen A., „Composites materials” Elsevier Science Publishers 2007
115. Brent Strong A., *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications*, SME, 2007
116. Błędzki A., „Recykling materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 1997.
117. Datta J., „Recykling tworzyw sztucznych”, Praca zbiorowa pod redakcją Haponiuka J.T., „Tworzywa sztuczne w praktyce Wytwarzanie. Zastosowanie. Przetwórstwo. Recykling”, Verlag-Dashofer, Warszawa 2008r
118. Siddique R., Naik T.R., *Waste Management* 24, 563–569, (2004)
119. Hazarika H., Yasuhara K., Kikuchi Y., Karmokar A.K., Mitarai Y., *Geotextiles and Geomembranes*, 28, 303–315, (2010)
120. Benazzouk A., Douzane O., Langlet T., Mezreb K., Roucoult J.M., Quéneudec M., *Cement and Concrete Composites* 29, 732–740, (2007)
121. Piercea C.E., Blackwell M.C., *Waste Management*, 23, 197–208, (2003)
122. Oikonomou N., Mavridou S., *Cement & Concrete Composites* 31, 403–407, (2009)
123. Xiao F., Amirkhanian S.N., *Materials and Structures*, 43, 223–233, (2010)
124. Weidong Cao, *Construction and Building Materials* 21, 1011–1015, (2007)
125. Navarro F.J., Partal P., Martínez-Boza F., Gallegos C., *Fuel* 83, 2041–2049, (2004)
126. Yue Huang, Bird R.N., Heidrich O., *Resources, Conservation and Recycling* 52, 58–73, (2007)
127. Gawęł I., Kalabińska M., Piłat J., *Asfalty drogowe*, WKŁ, Warszawa 2001
128. Radziszewski P., Kalabińska M., Piłat J., *Elastomery*, 5, 4, 8-16, (2001)
129. Goodyear C., *British Patent* 2,933, (1853)
130. Diekers W., *Elastomery*, 3, 18-25, (1999)
131. Gibala D., Hamed G.R., *Rubber Chemistry and Technology*, 67, 4, 636-648, (1994)
132. Gibala D., Laohapisitpanich K., Thomas D., Hamed G.R., *Rubber Chemistry and Technology*, 69, 1, 115-119, (1996)
133. Gibala D., Hamed G.R., Zhao J., *Rubber Chemistry and Technology*, 71, 5, 861-865, (1998)
134. Gibala D., Thomas D., Hamed G.R., *Rubber Chemistry and Technology*, 72, 2, 357-360, (1999)
135. Pyskło L., Parasiewicz W., Stępkowski R., *Elastomery*, 5, 15-25, (1999)

136. Kim S.W., Hong K.H., Seo K.H., *Materials Research Innovations*, 7,149–154, (2003)
137. Kim S.W., Park H.Y., Lim J.C., Jeon I.R., Seo K.H., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, 2396–2406 (2007)
138. Naskar A.K., De S.K., Bhowmick A.K., Pramanik P.K., Mukhopadhyay R., *Rubber Chemistry and Technology*, 73: 902-911, (2000)
139. Han S.C., Han M.H., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 2491–2500 (2002)
140. Morin J.E., Williams D.E; Farris R.J., *Rubber Chemistry and Technology*, 75, 5, 955-968 (2002)
141. Patent US 2002/0101004, (2001)
142. Makarov, V.M. and Drozdovski, V.F., *Reprocessing of tyres and rubber wastes*, Ellis Horwood, Great Britain, 1991
143. Tripathy A.R., Morin J.E., Williams D.E., Eyles S.J., Farris R.J., *Macromolecules*, 35 4616-4627, (2002)
144. Duhaime, J.R.M., Baker, W.E., *Processing and Applications*, 15, 2, 87–93, (1991)
145. Michael, H., Scholz H., Mennig G., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 52, 510 – 513, (1999)
146. Tipanna M., Kale D.D., *Rubber Chemistry and Technology*, 70, 5, 815 – 819, (1997)
147. Phinyocheep P., Axtell F. H., Laosee T., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, 148–159 (2002)
148. Pittolo M., Burford R.P., *Rubber Chemistry and Technology*, 58, 97-105, (1985)
149. Ghaisas S.S., Kale D.D, Kim J.G., Jo B.W., *Journal of Applied Polymer Science* 91, 1552–1558 (2004)
150. Naskar A.K., Bohowmick A. K., De S.K., *Journal of Applied Polymer Science* 84, 622-631, (2002)
151. Mangaraj D., *Rubber Chemistry and Technology*, 78, 3, 536-547, (2005)
152. Rajeev R.S., De S.K., *Rubber Chemistry and Technology*, 77, 3, 569-578, (2004)
153. Rajalingam P., Sharpe J., Baker W. E., *Rubber Chemistry and Technology*, 66, 664- , (1993)
154. Pramanik P., K. Baker, W. E., *Rubber and Composites Processing and Applications*, 24, 4, 229–237, (1995)
155. Scaffaro R., Dintcheva N.T, Nocilla M.A., La Mantia F.P., *Polymer Degradation and Stability*, 90, 2, 281-287 (2005)
156. Kim J. I., Ryu S. H., Chang Y. W., *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 2595–2602 (2000)
157. Choudhury N. R., and Bhattacharya S. N., *Rubber and Composites Processing and Applications*, 25, 9, 448 – 457, (1996)
158. Fuhrmann I., Karger-Kocsis J., *Plastics, Rubber and Composites* 28,10, 500–504, (1999)
159. Egodage1 S.M., Harper J.F., Walpalage S. J., *National Science Foundation of Sri Lanka* 37, 2, 117-123, (2009)
160. Ismail H., Awang M., Hazizan M. A., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45: 463–468, (2006)
161. Ismail H., Suryadiansyah *Polymer Testing*, 21, 389–395, (2002)
162. Tuchman, D.; Rosen, S. L.: *The mechanical properties of plastics containing cryogenically ground tire*. *Journal of Elastomers and Plastics*, 10, 115-128, (1978)
163. Choudhury N.R., Bhattacharya S.N., *Plastics and Rubber Processing and Applications*. 25, 448, (1996)
164. Sung Hyo Lee, Maridass Balasubramanian, Jin Kuk Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 3209–3219 (2007)
165. Rajalingam P., Sharpe J., Baker W.F., *Rubber Chemistry and Technology*, 66, 664, (1993)
166. Choudhury N.R., Bhattacharya S.N., *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* 25, 9, 448-457, (1996)
167. Li, Y., Zhang Y., Zhang Y., *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2020 – 2027, (2003)

168. Guo, B., Cao, Y., Jia, D. and Qiu, Q. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 360–367, (2004)
169. Awang M., Ismail H., Hazizan M.A., *Polymer Testing*, 27, 93–99, (2008)
170. Oliphant K., Baker W.E., *Polymer Engineering and Science*, 33, 3, 166–174 (1993)
171. Rajalingam P., Baker W.E., *Rubber Chemistry and Technology*, 65, 908-916, (1992)
172. Colom X., Carrillo F., Canavate J., *Composites: Part A*, 38, 44–50, (2007)
173. Naskar A.K., Bhowmick A, K, De S. K., *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 622–631, (2002)
174. Shanmugaraj A.M., Jin Kuk Kim, Sung Hun Ryu, *Polymer Testing*, 24, 739–745, (2005)
175. Sonnier R., Leroy E., Clerc L., Bergeret A., Lopez-Cuesta J.M., *Polymer Testing* 26, 274–281, (2007)
176. Coran, A.Y., Patel,R., *Rubber Chemistry and Technology*, 53, 141, (1980)
177. Coran, A.Y., Patel,R., *Rubber Chemistry and Technology*, 53, 781, (1980)
178. Coran, A.Y. Patel,R., *Rubber Chemistry and Technology*, 56, 1045, (1983)
179. Karger-Kocsis J., “Polypropylene structure, blends and composites. In: *Copolymers and Blends Vol.2.*” London: Chapman & Hall, 1995,
180. Legge N. R., Holden G., Schroeder H. E., Eds. “*Thermoplastic elastomers.*”, Hanser Publishers, New York, 1987
181. Karger-Kocsis J., “*Polypropylene: An A-Z Reference.*”, Kluwer Publishers, Dordrecht, 1999,
182. Radosch H.J., Rzymiski W.M, *Elastomery*, 5, 2, (2001)
183. Sonnier R., Leroy E., Clerc L., Bergeret A., Lopez-Cuesta J.-M., Bretelle A.-S., Lenny P., *Polymer Testing*, 27, 901–907, (2008)
184. Patent DE 19607281 (1996)
185. Mennig G., Michael H., Scholz H., Rzymiski W.:*Proc. 7th Intern. Conf. on Machinery Recycling, Bydgoszcz 1997*, pp. 203-211; XII *Konf. Naukowa Modyfikacja Polimerów, Kudowa Zdrój 1997*, *Prace Naukowe Inst. Technol. Org. i Tworzyw Sztucznych Polit. Wroc.* 1997, 46; *Konfer.* 20, 135-138
186. Mennig G., Michael H., Rzymiski W., Scholz H., *Polimery*, 42, 491, (1997)
187. Michael H., Scholz H., Menning G, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 52, 7, 510-517, (1999)
188. Rzymiski W. M., Bieliński D., Mennig G., Michael G.,: *Proc. 10th Intern. Conf. on Machinery Recycling, Bydgoszcz 2000*, pp. 233-239
189. Scholz H., Potschke P., Michael H., Menning G., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 55, 11, 584-589, (2002)
190. Naskar A.K., Bhowmick A.K., De S.K., *Polymer Engineering & Science*, 41, 6, 1087–1098, (2001)
191. Patent US 6313183, (2001)
192. Kowalska E., Żubrowska M., Borensztejn M., *Polimery*, 48, 9, 633-640, (2003)
193. Kowalska E., Wielgosz Z., *Elastomery*, 3, 6, 20-27, (1999)
194. Kowalska E., *Przemysł Chemiczny*, 81, 6, 374-379, (2002)
195. Patent PL 175637 (1995)
196. Patent PL 177682 (1994)
197. Kowalska E., Wielgosz Z., *Polymer Composites*, 10, 83, (2002)
198. Patent PL 332918 (1999)
199. Kowalska E., *Przemysł Chemiczny*, 81, 171, (2002)
200. Patent PL 321612 (1997)
201. Czupryński M., „Kompozyty poliuretanowo-gumowe” *Sprawozdanie z wyników badań pracy doktorskiej realizowanej w ramach Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej (opiekun pracy doktorskiej prof. dr inż. A. Balas), Gdańsk 2000*
202. Czupryński M., Balas A., Czupryńska J., „Zastosowanie lanych elastomerów uretanowych w zakresie zagospodarowania odpadów gumowych”, *Materiały Konferencyjne XI*

- Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Recykulacja w Budownictwie Maszyn”, Bydgoszcz 2001
203. Balas A., Dziemidowicz M., Kucińska-Lipka J., Jasińska L.: Nowe materiały polimerowe otrzymywane z kauczuku uretanowego wulkanizowanego siarką i recyklatu gumowego, Materiały Konferencyjne Elastomery 2006, Warszawa 20-21.10.2006
 204. Magryta J., *Elastomery*, 5, 7, (2001)
 205. Patent PL 175891 (1995)
 206. Patent PL 147545 (1989)
 207. Patent PL 150248 (1991)
 208. Acierno D., Ciccarelli I., Romano V., Russo P., *Macromolecular Symposia* 247, 244-251, (2007)
 209. Yang H.-S., Kim, D.-J., Lee Y.K., Kim, H.-J., Jeon J.-Y., Kang C.-W., *Bioresource Technology* 95, 61-65, (2004)
 210. Sułkowski W.W., Danch A., Moczyński M., Radoń A., Sułkowska A., Borek J., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 78, 905-921, (2004)
 211. Danch A., Sułkowski W.W., Moczyński M., Radoń A., Stelzer F., Jurga S., *Journal of Applied Polymer Science* 94, 1186-1193 (2004)
 212. Sułkowski W.W., Mistarz S., Borecki T., Moczyński M., Danch A., Borek J., Maciążek M., Sułkowska A., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84, 91-97, (2006)
 213. Danch A., Iliach S., Sułkowski W.W., Moczyński M., Radoń A., Radusch H.J., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 79, 623-630, (2005)
 214. Patent US 4452920 (1984)
 215. Patent US 5385953 (1995)
 216. Patent US 6821623 (2004)
 217. Patent US 6896964 (2005)
 218. Patent US 2006/0217466 (2006)
 219. Sikora J.W., Ostaszewska U., *Elastomery*, 2, 17-25, (2010)
 220. Makuch J., „Maty wibroizolacyjne we Wrocławskich torach tramwajowych” -Materiały XIV Konferencji Naukowo-Technicznej „Drogi Kolejowe 2007”, Poznań-Rosnówko, 19-20.10.2007
 221. Zasoby internetowe, www.interchemol.com.pl
 222. Zasoby internetowe, www.semag.pl
 223. Zasoby internetowe, www.hemet.zgora.pl
 224. Zasoby internetowe, www.tamex.com.pl
 225. Zasoby internetowe, www.tilia.com.pl
 226. Zasoby internetowe, www.budmel.pl
 227. Zasoby internetowe, www.panoramaii.pl
 228. Zasoby internetowe, www.gretasport.pl
 229. Zasoby internetowe, www.flexi-step.pl
 230. Zasoby internetowe, www.huntsman.com/pu/
 231. Zasoby internetowe, www.herculan.com
 232. Olczyk W., „Poliuretany”, WNT, Warszawa 1968
 233. Wirpsza Z., „Poliuretany chemia, technologia, zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991
 234. Balas A., „Poliuretany”, Praca zbiorowa pod redakcją Haponiuka J.T., „Tworzywa sztuczne w praktyce Wytwarzanie. Zastosowanie. Przetwórstwo. Recykling”, Verlag-Dashofer, Warszawa 2008
 235. Szychner M., „Handbook of Polyurethanes“, Boca Raton : CRC Press, 1999
 236. Meier-Westhues U., „Polyurethanes:coatings, adhesives and sealants” Vincentz Network GmbH & Co KG, 2007
 237. Berins M.L., “Plastics engineering handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc” Kluwer Academic Publishers, 2002
 238. Żuchowska D., „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 2000

239. Sikora R., „Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, Żak, 1993
240. Decker C., Dormann B., *Kunststoffe Plast Europe*, 7, 2-5, 2005
241. Janik H., Balas A., *Polimery*, 54, 3, 195-201, (2009)
242. Janik H., *Elastomery*, 5, 3, 16-27, (2001)
243. Kucińska-Lipka J., Janik H., Balas A., *Polimery*, 54, 11-12, 781-786, (2009)
244. Kucińska-Lipka J., Janik H., Balas A., *Polimery*, 54, 7-8, 530-536, (2009)
245. Jasińska L., Haponiuk J.T., Balas A., *Thermal Analysis and Calorimetry*, 3, 777-781, (2008)
246. Jasińska L., Balas A., Haponiuk J.T., *e-Polymers*, 3, 1-14, (2007)
247. Jasińska L., Balas A., Haponiuk J.T., Nowaczyk G., Jurga S., Thermal and dynamic mechanical analysis of cross-linked poly(esterurethanes), *Thermal Analysis and Calorimetry*, 2, 419-423, (2007)
248. Projekt wynalazczy o symbolu P381426 z dnia 28.12.2006 - 2006, 19 s.
249. Król P., *Progress in Materials Science* 52, 915-1015, (2007)
250. Lee S., “Thermoplastic polyurethane markets in the EU”, Rapra Technology Limited, 1998
251. Kun-San Chen, Yu T.L., Yung-Sin Chen, Tsang-Lang Lin, Wen-Jiun Liu, *Journal of Polymer Reserch*, 8, 2, 99-109, (2001)
252. Nasser Hajibagheri M.A., „Electron Microscopy Methods and Protocols”, Humana Press, 1999
253. Janik H., Foks J., *Progress in Colloid and Polymer Science*, 90, 241-246, (1992)
254. Rutkowska M., Jastrzębska M., Janik H., *Reactive and Functional Polymers* 38, 27-30, (1998)
255. Janik H., *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 38, 981-990, (1999)