

ADAM MATKOWSKI, ADOLF BALAS, PRZEMYSŁAW SIELICKI, HELENA JANIK\*

## KOMPOZYTY POLIURETANOWO-GUMOWE WULKANIZOWANE SIARKĄ

### POLYURETHANE-RUBBER COMPOSITES VULCANIZATION OF SULPHUR

#### Streszczenie

W pracy przedstawiamy wyniki badań statycznych i dynamicznych właściwości mechanicznych kompozytów poliuretanowo-gumowych wulkanizowanych siarką oraz ich analizę mikroskopową. Materiały kompozytowe otrzymano z osnów poliuretanowych o różnej budowie chemicznej i recyklatu gumowego w ilości mieszczącej się w zakresie 10-80% masowych, który uzyskano w wyniku mechanicznego rozdrobnienia użytkowych opon samochodowych. Przeprowadzone badania dowiodły, że otrzymane materiały posiadają zróżnicowane właściwości użytkowe, na które ma wpływ zarówno rodzaj zastosowanej osnowy poliuretanowej jak i zawartość recyklatu w kompozycie. Analiza DMTA oraz mikroskopia odbiciowa wykazały, że kompozyty poliuretan-guma posiadają strukturę mikroniejednorodną.

*Słowa kluczowe: poliuretany, kauczuki uretanowe wulkanizowane siarką, recyklaty gumowe w postaci granulatu, kompozyty poliuretanowo-gumowe.*

#### Abstract

This work presents research results on static and dynamic mechanical properties of sulphur vulcanized polyurethane-rubber composites and microscopy analyses of them. The composite materials contained polyurethane matrices of different chemical structure and rubber granulates in quantity of 10-80 % by mass, that were obtained by mechanical grinding of waste car tires. Researches proved, that obtained materials have differentiated functional properties, dependant on the type of used polyurethanes matrix and on amount of granulated waste rubber in the composite. The results of DMTA and reflective microscopy show, that the obtained polyurethane-rubber composites are characterized by non-homogeneous structure.

*Keywords: polyurethanes, polyurethane rubbers vulcanization of sulphur, granulated waste rubber, polyurethane-rubber composites*

\* Mgr inż. Adam Matkowski, prof. dr hab. inż. Adolf Balas, mgr inż. Przemysław Sielicki, dr hab. inż. Helena Janik, prof. nadzw. PG, Katedra Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.

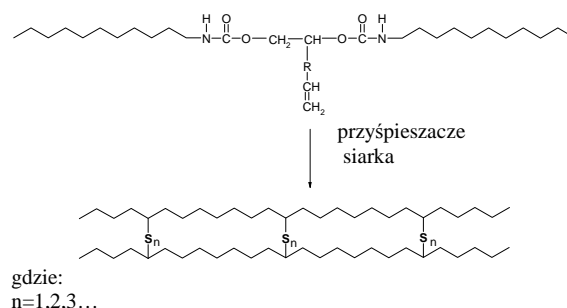
## 1. Wstęp

Obserwowany w świecie i w Polsce ciągły wzrost zapotrzebowania na wyroby gumowe generuje zarazem powstawanie olbrzymich ilości poużytkowych odpadów [1-3]. Odpady te bardzo trudno ulegają biodegradacji i obciążają tym samym globalny ekosystem. Szacuje się, że wielkość produkcji w świecie wyrobów gumowych wynosi ok. 35 mln ton rocznie. Poeksploatacyjne wyroby gumowe to w 80% zużyte opony samochodowe. Niebezpieczeństwo jakie niesie za sobą pozostawianie na wysypiskach poeksploatacyjnych opon samochodowych doprowadziło do wprowadzenia zakazu ich składowania m.in. w krajach Unii Europejskiej i USA. Dotychczas najbardziej rozpowszechnionym sposobem powtórnego wykorzystania tych odpadów jest ich rozdrabnianie mechaniczne, prowadzone w temperaturze pokojowej lub kriogenicznie z użyciem ciekłego azotu. Uzyskany w ten sposób recyklat gumowy stosuje się m.in. jako napelniacz do betonu i asfaltu [4-7] oraz jako składnik kompozycji polimerowych: polichlorku winylu, polistyrenu, poliolefin i poliuretanów [8, 9]. W naszej ocenie szczególnie interesujące są poliuretany jako osnowa polimerowych materiałów kompozytowych, gdyż posiadają one bardzo dobre właściwości użytkowe wynikające z wysokiej wytrzymałości na rozciąganie połączonej z dużą elastycznością i odpornością na ścieranie oraz na rozpuszczalniki, oleje i smary. Korzystny zespół właściwości wymienionej grupy polimerów wynika głównie z faktu, że posiadają one budowę segmentową i strukturę domenową. Duża liczba wiązań wodorowych i grup polarnych uniemożliwia swobodną migrację łańcuchów obecnych w cząsteczce poliuretanu, przez co nadaje im to dużą elastyczność i wytrzymałość. Odpowiedni dobór substratów w syntezie poliuretanów umożliwia uzyskiwanie produktów o różnorodnych właściwościach, co sprawia, że znajdują one zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu: budownictwie, motoryzacji, medycynie czy elektronice [10-12]. Spośród różnych znanych odmian polimerów uretanowych zainteresowały nas stałe kauczuki uretanowe wulkanizowane siarką [13-16], które jako osnowa mogą być przydatne do opracowania nowej grupy materiałów polimerowych wytwarzanych i przetwarzanych metodami stosowanymi w przemyśle gumowym. Przeprowadzone dotychczas studia literaturowe wskazują, że tematyka kompozytów i kompozycji poliuretanowo-gumowych jest przedmiotem wielu badań [17-21], natomiast kompozyty poliuretanowo-gumowe wulkanizowane siarką, będące przedmiotem naszych badań nie zostały dotychczas opisane w literaturze i przypuszczamy, że jedynie dwa nasze doniesienia [22, 23] dotyczą tej tematyki.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

- Do otrzymywania kompozytów poliuretanowo-gumowych omawianych w pracy użyto:
- pięć odmian stałych kauczuków uretanowych wulkanizowanych siarką spośród których cztery tzw. estrouretanowe zostały zsyntetyzowane w ramach własnych a piąty eterourethanowy pochodził z importu,



Rys. 1. Budowa chemiczna kauczuków estrouretanowych wulkanizowanych siarką

Fig. 1. Chemical structure esterurethane rubbers vulcanization of sulphur

- recyklat gumowy w postaci granulatu pochodzącego z firmy CETUS Sp. z o.o. Tomaszów Bolesławiecki o rozmiarach cząstek do 1 mm.

## 2.2. Metodyka badań

Właściwości reologiczne i mechaniczne kompozytów poliuretanowo-gumowych oznaczano przy wykorzystaniu następującej aparatury: maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 (PN-ISO 37:2007), reometru rotacyjnego ARES Rheometrics Scientific – Zakład Fizyki Makromolekularnej UAM w Poznaniu, mikroskopu odbiciowego Biodar EPI, twardościomierza Zwick/Roell (PN-EN ISO 868:2005), aparatu do badania ścieralności typu Schopper-Schlobach (PN-ISO 4649:2007).

## 3. Wyniki badań i ich dyskusja

### 3.1. Statyczne właściwości mechaniczne

Wyniki badań przedstawione w tab. 1 wskazują, że zwiększenie ilości recyklatu gumowego w otrzymanych kompozytach poliuretanowo – gumowych w zakresie od 10 do 80% mas., powoduje zmniejszenie wskaźników ich statycznych właściwości mechanicznych. Zjawisko to szczególnie wyraźnie występuje przy ilości recyklatu gumowego, powyżej 50% mas., wchodzącego w skład badanych materiałów kompozytowych. Wymienione prawidłowości występują zarówno w kompozytach grupy KPU z oznaczeniami cyfrowymi 5, 11, 14, 18, otrzymanymi przy użyciu estrouretanowych kauczuków zsyntetyzowanych w postaci czterech odmian, jak również w bliskich ich analogach oznaczonych symbolem KPUH, uzyskanych z eterouretanowego kauczuku, pochodzącego z importu. Rezultaty badań zestawione w tab. 1 wskazują również, że budowa chemiczna osnowy poliuretanowej w postaci pięciu odmian użytych kauczuków uretanowych, wywiera również wpływ na statyczne właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów kompozytowych. Stwierdzenie to dokumentują wyraźnie różnice w wartościach wskaźników statycznych właściwości mechanicznych otrzymanych kompozytów poliuretanowo – gumowych, zawierających porównywalne ilości recyklatu gumowego.

Statyczne właściwości mechaniczne kompozytów poliuretanowo-gumowych

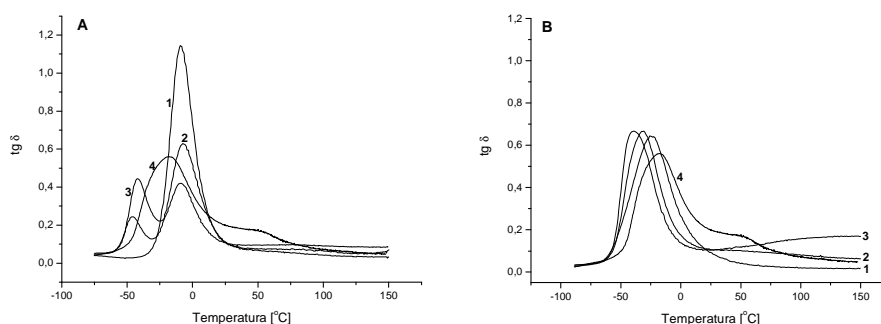
Zawartość recyklatu [% mas.]	KPU 5	KPU 11	KPU 14	KPU 18	KPU H	KPU 5	KPU 11	KPU 14	KPU 18	KPU H
	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]					Wydłużenie przy zerwaniu [%]				
0	15	26	28	38	11	973	300	220	20	586
10	13	-	-	-	10	542	-	-	-	514
20	12	-	-	-	12	451	-	-	-	563
30	12	-	-	-	12	493	-	-	-	562
40	10	19	20	19	13	463	383	247	32	589
50	12	17	17	14	8	441	370	200	60	463
60	11	14	13	13	6	409	370	180	93	371
70	8	6	11	9	4	344	220	160	100	273
80	6	6	5	6	3	287	220	147	147	189
	Ścieralność [cm <sup>3</sup> ]					Twardość [jednostki ShA]				
0	0,004	0,100	0,240	0,260	0,008	47	86	99	100	51
10	0,012	-	-	-	0,010	55	-	-	-	52
20	0,016	-	-	-	0,019	56	-	-	-	54
30	0,020	-	-	-	0,014	57	-	-	-	54
40	0,026	0,100	0,240	0,300	0,023	56	75	97	100	53
50	0,032	0,190	0,300	0,370	0,031	57	75	96	99	52
60	0,037	0,200	0,300	0,380	0,039	56	73	92	99	51
70	0,039	0,250	0,360	0,450	0,054	56	65	86	93	47
80	0,043	0,230	0,430	0,530	0,071	54	63	72	80	51

## 3.2. Dynamiczne właściwości mechaniczne

Uzyskane wyniki badań przedstawione na rys. 2 wskazują że dynamiczne właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów poliuretanowo-gumowych można kształtować poprzez zmianę w nich zawartości recyklatu gumowego oraz użycie kauczuków uretanowych wulkanizowanych siarką, posiadających różną budowę chemiczną. Świadczy o tym różny przebieg i położenie krzywych, ukazujących zmiany tangensa kąta stratności w funkcji temperatury otrzymanych materiałów kompozytowych, przedstawione na rys. 2a i 2b oraz występujące różnice w wartościach ich temperatur zeszklenia.

Szczegółowa analiza uzyskanych rezultatów, znajdujących się na rys. 2a wskazuje, że powiększenie ilości recyklatu gumowego w badanych materiałach otrzymanych przy użyciu zsyntetyzowanego estrouretanowego kauczuku wywołuje wyraźne przesunięcie maksimum na krzywych  $\text{tg}\delta=f(t)$  w kierunku niższej temperatury i obniżenie ich wysokości. Ponadto zwiększenie ilość recyklatu gumowego o temperaturze zeszklenia równej  $-18,7^{\circ}\text{C}$  w tego typu materiałach kompozytowych wyraźnie obniża ich temperaturę zeszklenia z  $-9,3^{\circ}\text{C}$  dla użytego kauczuku uretanowego do  $-41,9^{\circ}\text{C}$  osiąganą przy zawartości 80% mas. owego recyklatu. Oznacza to, że omówione materiały kompozytowe posiadają korzystniejszą odporność na niskie temperatury, niż ich osnowa poliuretanowa w postaci użytego kauczuku.

Szczegółowa analiza pozostałych rezultatów badań, przedstawionych z kolei na rys. 2b wskazuje, że eterouretanowy kauczuk użyty jako osnowa do otrzymania drugiej grupy kompozytów, posiada wyraźnie niższą temperaturę zeszklenia wynoszącą  $-23,6^{\circ}\text{C}$ , niż jego bliski estrouretanowy analog, zastosowany do uzyskania pierwszej grupy tego typu materiałów polimerowych. Zwiększenie ilości recyklatu gumowego w procesie otrzymywania tej drugiej grupy materiałów, nazwanych dla odróżnienia od pierwszej grupy kompozytami polieterouretanowo-gumowymi, wywołuje efekt podobny. Maksima na krzywych  $\text{tg}\delta=f(t)$  ulegają przesunięciu w kierunku niższej temperatury. Przesunięcie owych maksimów jest wprawdzie mniejsze, ale można je jednoznacznie ustalić i efekt ten wynika zapewne z mniejszej różnicy temperatur zeszklenia, wynoszącej  $4,9^{\circ}\text{C}$  występującej pomiędzy eterouretanowym kauczukiem stanowiącym osnowę w otrzymanych kompozytach, a recyklatem gumowym zastosowanym w procesie ich powstawania. Efektem małych przesunięć maksimów analizowanych krzywych, podanych na rys. 2b pozostaje również niewielkie obniżenie temperatury zeszklenia otrzymanych kompozytów polieterouretanowo-gumowych, zachodzące przy zwiększeniu w nich zawartości recyklatu gumowego w zakresie od 10 do 80 % mas.

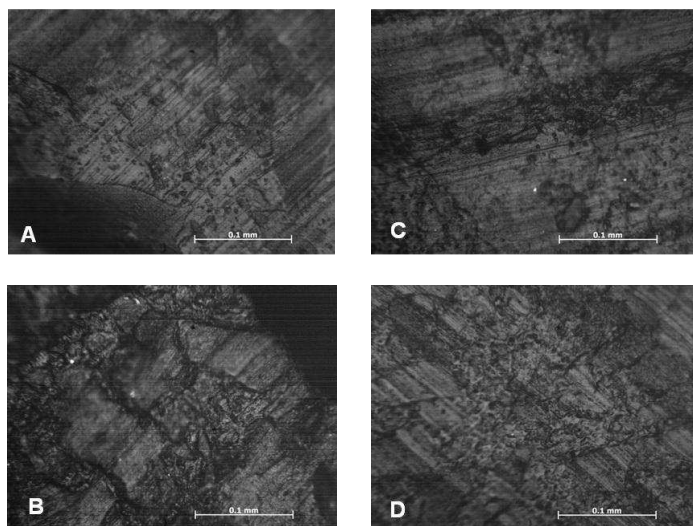


Rys. 2. Zmiana tangensa kąta stratności  $\text{tg}\delta$  w funkcji temperatury kompozytów KPU5 (rys. 2a) i KPUH (rys. 2b). Krzywe: 1 - 0%, 2 - 50%, 3 - 80%, 4 - 100% recyklatu

Fig. 2. Changes loss tangent  $\text{tg}\delta$  as temperature function composites KPU5 (fig. 2a) and KPUH (fig. 2b). Curves: 1 - 0%, 2 - 50%, 3 - 80%, 4 - 100% granulated rubber waste

### 3.3. Mikroskopia optyczna

Wyniki badań mikroskopowych przedstawione na rys. 3 pozwalają na rozpoznanie mikrostruktury otrzymanych materiałów kompozytowych.



Rys. 3. Obrazy powierzchni przecięcia kompozytów obserwowane w mikroskopie odbiciowym:  
A-KPU5 50%, B-KPU5 80%, C-KPUH 50%, D-KPUH 80%

Fig. 3. The surface view of cross-sections in composites observed under reflective microscope:  
A-KPU5 50%, B-KPU5 80%, C-KPUH 50%, D-KPUH 80%

Badania te dowiodły, że zarówno esto- jak i eterouretanowe kompozyty są materiałami mikroniejnorodnymi, w których budowie można wyodrębnić obszary pochodzące od osnowy poliuretanowej i recyklatu gumowego. Wielkość aglomeratów, pochodzących od recyklatu gumowego w osnowie poliuretanowej wzrasta wraz ze zwiększeniem jego ilości granulatu w osnowie. Przy zawartości recyklatu w kompozycie równej 80% mas. stanowi on fazę ciągłą, natomiast osnowa poliuretanowa pozostaje fazą rozproszoną.

#### 4. Podsumowanie

Otrzymane nowe kompozyty poliuretanowo-gumowe wulkanizowane siarką są materiałami posiadającymi korzystny zespół właściwości mechanicznych umożliwiający ich zastosowanie do produkcji różnego rodzaju artykułów technicznych i wyrobów powszechnego użytku. Na właściwości tych układów dwufazowych ma wpływ przede wszystkim rodzaj zastosowanej osnowy poliuretanowej oraz zawartość recyklatu gumowego. Analizowane materiały kompozytowe posiadają strukturę mikroniejnorodną o czym świadczą wyniki badań uzyskanych metodą DMTA oraz przy użyciu mikroskopu.

## Literatura

- [1] Parasiewicz W., Pyskło L., Magryta J., *Recykling zużytych opon samochodowych*, IPG „Stomil”, Piastów 2005.
- [2] Adhikari B., De D., Maiti S., *Prog. Polym. Sci.*, 25, 909-948, 2000.
- [3] Fang Y., Zhan M., Wang Y., *Mater. Des.*, 22, 123-127, 2001.
- [4] Fattuhi N. I., Clark L. A., *Contr. Build. Mater.*, 10, 229-236, 1996.
- [5] Ganjian E., Khorami M., Maghsoudi A. A., *Constr. Build. Mater.*, 23, 1828-1836, 2009.
- [6] Gawęł I., Ślusarski L., *Polimery*, 43, 280-286, 1998.
- [7] Liu S., Cao W., Fang J., Shang S., *Contr. Build. Mater.*, 23, 2701-2708, 2009.
- [8] Kowalska E., Żubrowska M., Borensztein M., *Polimery*, 48, 633-640, 2003.
- [9] Shanmugaraj A. M., Kim J. K., Ryu S. H., *Polym. Test.*, 24, 739-745, 2005.
- [10] *Pat. US 6235138 (2001).*
- [11] *Pat. JP 2007009205 (2007).*
- [12] *Pat. CN 1876746 (2006).*
- [13] Swaab M. M., *Rubber Age*, 4, 567-574, 1963.
- [14] Ogden W. G., *Rubber World*, 4, 537-543, 1957.
- [15] Balas A., Pałka G., Płomińska B., Rutkowska M., *Acta Polym.*, 31, 673-679, 1980.
- [16] Keplinger O., Gruber E. E., *Rubber Age*, 84, 959-963, 1959.
- [17] Czupryński M., *Polimery*, 49, 110-113, 2004.
- [18] Sułkowski W.W., Danch A., Moczyński M., Radoń A., Sułkowska A., Borek J., *J. Therm. Anal. Cal.*, 78, 905-921, 2004.
- [19] Sułkowski W.W., Mistarz S., Borecki T., Moczyński M., Danch A., Borek J., Maciążek M., Sułkowska A., *J. Therm. Anal. Cal.*, 84, 91-97, 2006.
- [20] Danch A., Ilisch S., Sułkowski W.W., Moczyński M., Radoń A., Radush H.J., *J. Therm. Anal. Cal.*, 79, 623-630, 2005.
- [21] Jęczalik J., *Elastomery*, 3, 19-24, 2005.
- [22] Balas A., *Dziemidowicz M., Jasińska L., Kucińska-Lipka J., Materiały z Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Elastomery 2005”, Warszawa 2005.*
- [23] Sienkiewicz M., Matkowski A., Balas A., Janik H., Mickiewicz D., *Materiały konferencyjne XII Ogólnopolskiego Seminarium "KOMPOZYTY 2008 Teoria i Praktyka", Kokotek 2008.*