

MARCIN CZUPRYŃSKI

B.Z.P.G. Stomil SA

ul. Toruńska 155, 85-950 Bydgoszcz

e-mail: czuprynskim@wp.pl

Elastomery poliuretanowe napełniane granulatem gumowym

POLYURETHANE ELASTOMERS FILLED WITH GRANULATED RUBBER

Summary — Results of the investigation of polyurethane elastomer filled with granulated rubber of grain diameter 2 mm, in amounts up to 90 wt. % (Table 2), have been presented. The elastomer was obtained from urethane prepolymer, synthesized from diphenylmethane 4,4'-diisocyanate, in which isocyanate groups concentration was 12 %. 1,4-butanediol was used as curing agent. Basic mechanical properties of polyurethane-rubber blends obtained, such as Shore hardness, tensile strength, elongation at break, volume loss at abrasion, were investigated. It has been found that with increase in filling of polyurethane elastomer all the properties investigated became worse (Figs. 1—4). However, the deterioration of the compositions' strength at filler content up to 30 wt. % does not limit their applications yet.

Key words: polyurethane-rubber blends, polyurethane elastomer, granulated rubber, Shore hardness, tensile strength, elongation at break, abrasion resistance.

W trosce o środowisko naturalne poszukuje się ciągle rozwiązań umożliwiających ponowne zagospodarowanie zużytych wyrobów z tworzyw sztucznych oraz gumy. Technologie recyklingu dostosowane są do typu tworzyw i wyrobów gumowych. Odpady tworzyw sztucznych po rozdrobnieniu wykorzystuje się zwykle jako dodatek do tworzywa pierwotnego [1—4]. Duże trudności wiążą się natomiast z ponownym wykorzystaniem odpadów gumowych, w tym głównie opon samochodowych, ale także innych odpadów gumowych powstających podczas produkcji samochodów oraz pochodzących z ich utylizacji [5]. Znanych jest wiele metod zagospodarowania tych odpadów, np. spalanie, piroliza, regeneracja, gazyfikacja, uwodornienie, jednak najbardziej rozpowszechnione jest rozdrabnianie. W wyniku tego ostatniego procesu można otrzymać granulaty gumowe o wielkości ziaren powyżej 1 mm, odpady tekstylne oraz drut. Usunięty kord tekstylny może być spalany, a drut stalowy, jako złom, przekazywany do hut [6].

Granulaty gumowe można wykorzystać ponownie do produkcji mieszanek gumowych jako ich napełniacz. Należy on do grupy napełniaczy nieaktywnych, które nie powodują wzrostu wytrzymałości ani też twardości wulkanizatów. Wprowadzenie granulatu w niewielkich ilościach pozwala na zachowanie wymaganych parametrów fizykomechanicznych wulkanizatów [7, 8].

Granulaty gumowe może być przetwarzany na regeneraty gumowe, które następnie używane są do wytwarzania mieszanek gumowych [9]. Pozwala to na zmniejszenie ilości stosowanych kauczuków, jak również

zmiękczaczy oraz środków wulkanizacyjnych. Stosowanie regeneratów ma także na celu ułatwienie przerobu mieszanek gumowych w procesie kalandrowania. Opracowano wiele metod regeneracji gumy wytwarzanej z kauczuku naturalnego oraz z kauczuków syntetycznych, takich jak butadienowo-styrenowy (SBR), butadienowy (BR), butylowy (IIR), butadienowo-akrylonitrylowy (NBR) [10—12].

Granulaty gumowe uzyskany poprzez rozdrabnianie zarówno opon samochodowych jak i innych odpadów gumowych stosuje się jako napełniacz lub modyfikator w różnego rodzaju kompozycjach z tworzyw sztucznych, takich jak polietylen (PE) i polipropylen (PP) [13, 14], żywice epoksydowe i poliuretanowe. Przykładem może być materiał na wykładziny podłogowe wykonany z żywicy epoksydowych napełnianych granulatem gumowym, który charakteryzuje się dobrą wytrzymałością na ścislenie oraz odpornością na ścieranie [15]. Rozdrobnione odpady gumowe stosowane są również jako napełniacze mas asfaltowych, wykorzystywanych jako środek łączący papę z powierzchniami betonowymi [16, 17].

Granulaty z zużytych opon samochodowych znalazł także zastosowanie jako napełniacz poliuretanów. W zależności od rodzaju surowców użytych do produkcji poliuretanów uzyskać można: liniowe termoplastyczne poliuretany, elastomery poliuretanowe, pianki poliuretanowe, żywice, lakiery i powłoki ochronne, kleje oraz masy zalewowe, warstwowe wyroby powlekane, polimoczniki. Szerokie możliwości stosowania tego typu tworzyw wynikają z ich korzystnych właściwości, ta-

kich jak: mała chłonność wody, dobra odporność chemiczna na słabe kwasy i mocne zasady, dobra odporność na ścieranie, a w przypadku włókien oraz folii, duża stabilność wymiarów [18].

Granulat gumowy o ziarnach od 1 mm do 4 mm wprowadzony do poliuretanu o stężeniu wolnych grup izocyjanianowych wynoszącym 30 % pozwala otrzymać produkt charakteryzujący się długim czasem magazynowania oraz sieciowania [19, 20]. Napełnia się również poliuretany zawierające od 15 do 40 % grup izocyjanianowych modyfikowane olejową lub wodno-olejową dyspersją [21]. Z tak napełnianych poliuretanów uzyskuje się mieszaniny poliuretanowo-gumowe, o wysokiej elastyczności, co umożliwia stosowanie ich jako materiału nawierzchniowego boisk sportowych oraz bieżni.

W niniejszej pracy opisano wpływ granulatu gumowego o ziarnach średnicy 2 mm jako napełniacza elastomeru poliuretanowego o stężeniu wolnych grup izocyjanianowych 12 %, na właściwości mechaniczne mieszanin poliuretanowo-gumowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Charakterystykę stosowanych materiałów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wykaz stosowanych surowców
Table 1. List of raw materials

Surowiec	Nazwa chemiczna	Producent
MDI	4,4'-diizocyjanian difenylometanu	Bayer — Niemcy
„Poles 55/20N”	Oligo(adypinian etylenowy)	Zakłady Chemiczne Organika-Zachem SA, Bydgoszcz
Przedłużacz łańcucha	1,4-butanodiol	BASF — Niemcy
Granulat gumowy (średnica 2 mm)	—	PPUH Guma — Bolechowo

Synteza prepolimeru poliuretanowego

Przed przystąpieniem do przygotowania mieszanin poliuretanowo-gumowych przeprowadzono syntezę prepolimeru poliuretanowego zawierającego wolne grupy izocyjanianowe w ilości 12 %. „Poles 55/20N” umieszczono w reaktorze szklanym zaopatrzonym w termometr i mieszadło, ogrzano do stopienia i po podłączeniu do pompy próżniowej przeprowadzono proces jego odwodnienia (temp. 80 °C, 2,5 h, intensywne mieszanie). Następnie po obniżeniu temperatury do 60 °C i odłączeniu pompy próżniowej nadal intensywnie mieszając dodano ciekły i zdekantowany MDI wstępnie ogrzany do temperatury 40 °C, w ilości wymaganej do otrzymania założonego stężenia wolnych grup izocyja-

nianowych w prepolimerze. Syntezę prowadzono w temp. 110 °C pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 1,5 h. Tak otrzymany prepolimer kondycjonowano przez 24 h, a następnie oznaczano stężenie wolnych grup izocyjanianowych.

Skład i sposób przygotowania mieszanin

Mieszanki kompozycji poliuretanowo-gumowych o składzie podanym w tabeli 2 wykonano w mieszalniku składającym się z komory mieszania oraz mieszadła.

Tabela 2. Skład mieszanek poliuretanowo-gumowych
Table 2. Polyurethane-rubber compositions

Symbol mieszanek	Skład, % mas.	
	Prepolimer	Granulat gumowy
P0	100	0
P1	90	10
P2	70	30
P3	50	50
P4	30	70
P5	10	90

W celu otrzymania mieszanek P0 do prepolimeru dodawano jako przedłużacz łańcucha 1,4-butanodiol. Czas sieciowania wynosił 5 min.

Mieszanki poliuretanowo-gumowe P1, P2, P3, P4 i P5 wykonano w mieszalniku wprowadzając kolejno granulaty o ziarnach 2 mm i niewielką ilość ciekłego prepolimeru, wystarczającą aby ziarna granulatu uległy wstępnemu zwilżeniu, a następnie intensywnie mieszając dodawano pozostałą ilość prepolimeru. Czas mieszania przedmieszek poliuretanowo-gumowych wynosił od 2 do 8 min, zależnie od ilości wprowadzanego granulatu. Do tak przygotowanych przedmieszek wprowadzono przedłużacz łańcucha, prowadząc sieciowanie w ciągu 20 min. Gotowe próbki mieszanin przed rozpoczęciem badań poddano kondycjonowaniu przez 24 h.

Próbki przeznaczone do badań właściwości mechanicznych miały postać płytek o wymiarach 107×117×2 mm. Otrzymano je prasując odpowiednie mieszaniny w prasie hydraulicznej, w temp. 90 °C i pod ciśnieniem 5 MPa. Czas prasowania wyznaczony został na podstawie obserwacji długości czasu sieciowania w zadanej temperaturze nienapełnionego poliuretanu P0. Próbki służące do badania twardości oraz elastyczności wykonano w tych samych warunkach prasowania.

Metody badań

Oznaczenie zawartości wolnych grup izocyjanianowych w prepolimerze

Do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ wprowadzono 0,5–1 g prepolimeru i rozpuszczono go w 6 cm³

0,5 M roztworu dibutyloaminy w chlorobenzenu. Następnie dodano 30 cm³ acetonu i miareczkowano nadmiar dibutyloaminy 0,1 M roztworem kwasu solnego wobec błękitu bromofenyloвого do uzyskania żółtego zabarwienia. Z wyznaczonej ilości dibutyloaminy, która przereagowała z wolnymi grupami izocyjanianowymi określono ich zawartość.

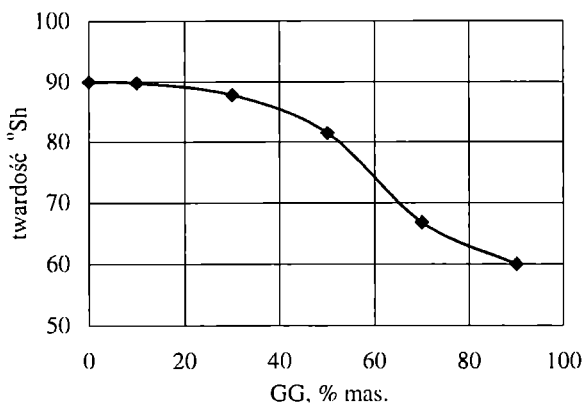
Badania wytrzymałościowe próbek mieszanin poliuretanowo-gumowych

Przeprowadzono badania następujących właściwości mechanicznych:

- wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu [22],
- odporności na ścieranie (metodą Schoppera-Schlobacha) [23],
- twardości (metodą Schore'a w skali A) [24].

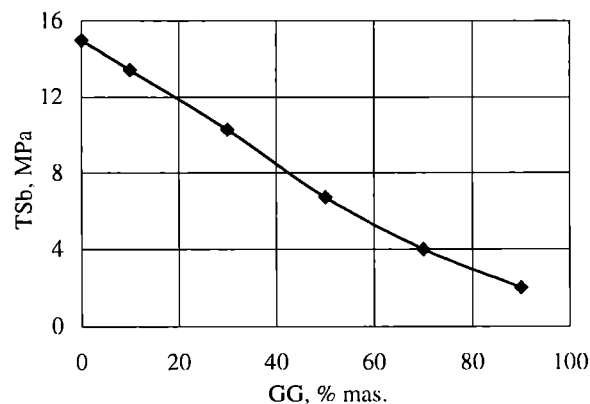
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rys. 1 przedstawiono zmiany twardości mieszanin poliuretanowo-gumowych, wynikające ze zwiększenia ilości granulatu gumowego w elastomerze poliuretanowym.



Rys. 1 Wpływ zawartości granulatu gumowego (GG) na twardość według Schore'a elastomeru poliuretanowego
Fig. 1. Effect of granulated rubber (GG) content on polyurethane elastomer Shore hardness

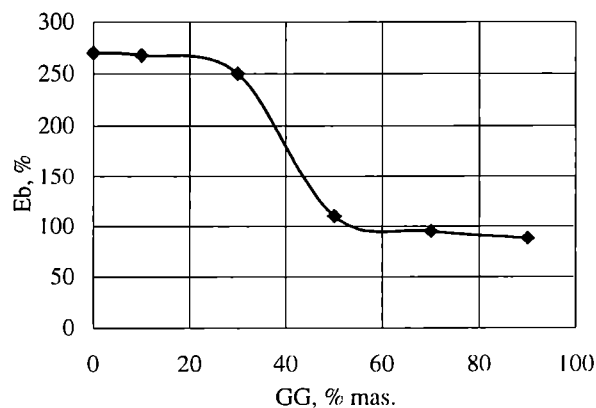
Nienapełniony elastomer poliuretanowy P0 ma twardość równą 90 °Sh. Wprowadzenie napełniacza do elastomeru poliuretanowego w ilości do 10 % mas. nie powoduje zmiany twardości otrzymanej mieszaniny, a zwiększenie ilości napełniacza do 30 % mas. zmniejsza twardość zaledwie o 2 % w stosunku do wartości odpowiadającej nienapełnionemu poliuretanowi. Wprowadzając do 50 % mas. granulatu gumowego otrzymuje się mieszaninę, której twardość jest mniejsza tylko o 10 %. Dalszy wzrost ilości napełniacza powoduje wyraźniejsze zmniejszanie twardości osiągając przy napełnianiu 90 % mas. granulatu wartość mniejszą o 33 % od początkowej.



Rys. 2 Wpływ zawartości granulatu gumowego (GG) na wytrzymałość na rozciąganie (TSb) elastomeru poliuretanowego
Fig. 2. Effect of granulated rubber (GG) content on polyurethane elastomer tensile strength (TSb)

Elastomery poliuretanowe charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie (TSb). Na rys. 2 przedstawiono wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie otrzymanego elastomeru napełnianego granulatem gumowym. Elastomer bez napełniacza (P0) charakteryzuje się wytrzymałością na rozciąganie równą 15 MPa. Jak wynika z rys. 2, napełnianie elastomeru poliuretanowego powoduje systematyczne zmniejszanie wytrzymałości na rozciąganie. Wprowadzenie do 10 % mas. granulatu zmniejsza wytrzymałość na rozciąganie mieszaniny P1 o 10 %. Napełniając elastomer poliuretanowy do 30 % mas. nadal zachowujemy wysoką odporność otrzymanych mieszanin na działanie sił niszczących. Jednak użycie granulatu gumowego w ilości 50–90 % mas. znacznie zmniejsza wytrzymałość na rozciąganie elastomeru, co zdecydowanie ogranicza szanse zastosowań praktycznych takich mieszanek.

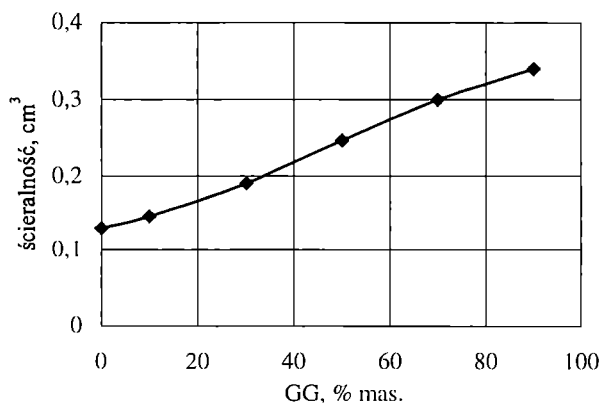
Wraz z badaniem wytrzymałości na rozciąganie bada się również wydłużenie względne przy zerwaniu (Eb).



Rys. 3 Wpływ zawartości granulatu gumowego (GG) na wydłużenie względne przy zerwaniu (Eb) elastomeru poliuretanowego
Fig. 3. Effect of granulated rubber (GG) content on polyurethane elastomer unit elongation at break (Eb)

Na rys. 3 przedstawiono wyniki pomiarów wydłużenia przy zerwaniu mieszanin poliuretanowo-gumowych. Pomimo wyraźnego obniżenia wytrzymałości na rozciąganie przy napełnieniu elastomeru poliuretanowego od 10 do 30 % mas., mieszaniny P1 i P2 nie wykazują dużego zmniejszenia wydłużenia względnego przy zerwaniu. Elastomer poliuretanowy bez napełniacza osiąga wydłużenie względne przy zerwaniu równe 270 %. Dodatek 30 % mas. napełniacza spowodował zmniejszenie wydłużenia zaledwie o 7 %, w stosunku do wydłużenia względnego elastomeru nienapełnionego. Znacznie większe zmniejszenie wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu następuje gdy elastomer poliuretanowy napełniony jest powyżej 30 % mas. Mieszanina P3 wykazuje różnicę wartości Eb w porównaniu z nienapełnionym elastomerem równą 60 %. Dalszy wzrost napełnienia od 70 do 90 % mas. nie powoduje już większych zmian wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu.

Poliuretany charakteryzują się, oprócz bardzo dobrej wytrzymałości na rozciąganie i dużego wydłużenia względnego przy zerwaniu, również bardzo dobrą odpornością na ścieranie. Na rys. 4 przedstawiono wyniki pomiarów straty objętości w wyniku ścierania elastomeru poliuretanowego napełnionego granulatem gumowym. W przypadku nienapełnionego elastomeru poliuretanowego P0 strata objętości w wyniku ścierania wyniosła 0,130 cm³. Wprowadzenie granulatu gumowego powoduje zmniejszenie odporności mieszanin poliuretanowo-gumowych na ścieranie. Niewielki stopień napełnienia od 10 do 30 % mas. zwiększa straty objętości mieszanin P1 i P2 od 12 do 46 % w stosunku do nienapełnionego poliuretanu. Zwiększenie napełnienia do 50 % mas. skutkuje gorszą o 90 % odpornością na ścieranie niż w przypadku elastomeru nienapełnionego P0. Bardzo wysoki stopień napełnienia mieszanin P4 i P5 (70 i 90 % mas.) spowodował zwiększenie straty objętości odpowiednio o 130 i 161 %, jednak osiągnięte wyniki można porównać z wynikami charakteryzującymi niektóre wyroby gumowe ogólnego stosowania.



Rys. 4 Wpływ zawartości granulatu gumowego (GG) na straty objętości elastomeru poliuretanowego

Fig. 4. Effect of granulated rubber (GG) content on polyurethane elastomer volume loss at abrasion

PODSUMOWANIE

Na podstawie przedstawionych wyników badań można sformułować następujące wnioski:

— Porównanie wyników badań nienapełnionego elastomeru poliuretanowego i mieszanin poliuretanowo-gumowych wskazuje, że granulatu gumowy jest napełniaczem nieaktywnym. Powoduje on zmniejszenie wytrzymałości elastomerów poliuretanowych na działanie sił zewnętrznych;

— Użycie granulatu gumowego jako napełniacza elastomerów poliuretanowych w ilościach od 10 do 30 % mas. powoduje niewielkie zmniejszenie wytrzymałości mieszanin poliuretanowo-gumowych na rozciąganie. Wydłużenie względne przy zerwaniu i twardość również zmieniają się nieznacznie, co nie ogranicza możliwości zastosowań tych elastomerów;

— Zwiększanie ilości granulatu gumowego powyżej 30 % powoduje istotne pogorszenie właściwości mechanicznych mieszanin poliuretanowo-gumowych. Zmniejsza się wówczas istotnie twardość, wytrzymałość przy rozciąganiu, wydłużenie przy zerwaniu oraz odporność na ścieranie.

LITERATURA

1. Bieliński M.: *Polimery* 1992, 37, 364.
2. Perzyński W., Jęczalik J.: *Polimery* 1983, 28, 210.
3. Błędzki A. K., Gorący K.: *Polimery* 1992, 37, 241.
4. Polaczek J., Machowska Z.: *Polimery* 1996, 41, 69.
5. Parasiewicz W., Kosińska K.: *Polimery* 1994, 39, 136.
6. Gaczyński R., Ślusarski L.: *Polimery* 1985, 30, 237.
7. Czupryński M., Zajchowski S., Piszczek K.: „Wpływ granulowanych odpadów gumowych na właściwości mieszanek gumowych”, Materiały IX Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Recykulacja w Budowie Maszyn”(IX-ICMR'99), Bydgoszcz 1999, str. 187—193.
8. Sendlewski R.: *Polimery* 1982, 27, 113.
9. Magryta J.: *Polimery* 1993, 38, 132.
10. Pat. pol. 102 884 (1981).
11. Pat. pol. 134 935 (1986).
12. Pat. pol. 116 793 (1982).
13. Pat. pol. 177 682 (1999).
14. Kowalska E., Żubrowska M., Borensztein M.: *Polimery* 2003, 48, 633.
15. Pat. pol. 165 450 (1994).
16. Pat. pol. 163 603 (1994).
17. Gawel I., Ślusarski L.: *Polimery* 1998, 43, 280.
18. Szlezinger W.: „Tworzywa Sztuczne”, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 1998.
19. Pat. pol. 147 545 (1989).
20. Pat. pol. 150 248 (1990).
21. Pat. pol. 175 891 (1999).
22. PN-ISO 37: 1998.
23. PN-ISO 4649: 1999.
24. PN-ISO 48: 1998.

Otrzymano 1 IV 2003 r.