

EWA KOWALSKA, MAGDALENA ŻUBROWSKA, MAREK BORENSZTEJN

Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

Heterofazowe termoplastyczne kompozycje polimerowe modyfikowane odpadami gumowymi^{*)}

HETEROPHASE THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITIONS MODIFIED WITH RUBBER WASTES

Summary — The results of own research concerning new polymeric compositions based fully on secondary materials, obtained by physical modification, were presented. Recycled thermoplastics — PE-LD or PVC (Table 1) — were used as polymer matrix. Ground vulcanized rubber wastes of tires as well as thermally modified phosphogypsum (Table 2 and 3) or activated chalk were used as the fillers. Mechanical properties of such compositions (Table 4 and 5) and possibilities of their practical applications, with utilization of specific properties coming from the materials used, were discussed. It has been found that porous hoses made of such compositions show the properties qualifying them for use in the irrigation systems (Fig. 6). The compositions discussed can be also used as the fillers of noise damping screens (Fig. 7), fillers of columns for biological waste-water purification (Fig. 8) as well as for producing of the traffic safety devices or floorings.

Key words: PE and PVC wastes, filled thermoplastic compositions, rubber wastes, phosphogypsum, useful properties, application possibility.

Na świecie produkuje się obecnie rocznie ok. 30 mln ton wyrobów gumowych. Ilość odpadów pochodzących z tych wyrobów wynosi aż 6 mln ton/rok, a 75% z nich stanowią zużyte opony samochodowe. Szacuje się, że aktualnie na świecie składa się 10 mln ton odpadów gumowych [1, 2]. Odpady te utylizuje się poprzez spalanie lub metodami termomechanicznymi uzyskuje się z nich regenerat. Stosuje się również rozdrabnianie mechaniczne odpadów gumowych w temperaturze otoczenia lub kriomechaniczne (temp. -80°C), uzyskując wówczas ziarna o wymiarach do 5 mm [3, 4]. Rozdrobnione granulaty i miazgi ze zwulkanizowanej gumy wykorzystuje się jako napełniacze lub modyfikatory w różnego typu kompozycjach, np. asfaltach [5], betonach [6] i innych materiałach stosowanych w budownictwie [7]. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie stosowaniem zwulkanizowanych granulatów gumowych jako napełniacza w kompozycjach z tworzyw termoplastycznych. Kompozycje takie przetwarza się następnie metodami typowymi dla tworzyw termoplastycznych (wytlaczanie, prasowanie, wtryskiwanie lub walcowanie). Tworzywa termoplastyczne modyfikowane odpadami gu-

mowymi są stosowane do otrzymywania dwóch typów wyrobów: porowatych lub litych. W każdym przypadku korzystne jest uzyskanie jak największego stopnia rozdrobnienia zwulkanizowanych odpadów gumowych i utrzymywanie stałego zakresu wymiarów ziarna gumy. Ze względów ekonomicznych korzystne jest by udział odpadów gumowych w kompozycji był jak największy, oraz, w celu obniżenia ceny, aby stosowano w niej dodatkowo napełniacze mineralne [3, 4].

Do otrzymywania wyrobów porowatych stosuje się przede wszystkim kompozycje, w których podstawowe tworzywa stanowią poliolefiny: polietylen (zarówno PE-HD, jak i PE-LD), PP, PVC, PS lub kopolimery styrenu. Wyroby porowate otrzymuje się metodą wtryskiwania z kompozycji polimerowych opartych na PE, PP i PS wypełnionych w 50–80% mas. odpadami opon gumowych i zawierających także włókno szklane [8]. Zwulkanizowane ziarno gumowe o rozdrobnieniu 10–80 mesh^{*)} w ilości ok. 60% mas. można stosować wraz z 1–3% mas. poroforu do wyrobu rur porowatych, zwłaszcza do napowietrzania wody [9]. Porowate rury uzyskuje się również z kompozycji zawierających 60–90% mas. zwulkanizowanego odpadu gumowego o ziarnie <1,65 mm oraz mieszaninę PE-LD i PE-HD,

^{*)} Wykład wygłoszony w ramach VII Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Puszczykowo, 2–5 czerwca 2002 r.

^{*)} Liczba oczek na jeden cal bieżący siatki sita.

a także smary i dodatki przeciwcierne [10]. Napełniacz gumowy [50 cz. mas. na 100 cz. mas. PVC i 100 cz. mas. ftalanu di(2-etyloheksylowego) (FDO)] umożliwia uzyskanie doskonałej odporności na ściskanie pianek z past PVC [11], a także pozwala na otrzymanie podobnego do zamszu zamiennika skóry [12].

W przypadku wyrobów litych lub prawie litych jako tworzywo podstawowe stosuje się głównie poliolefiny, PVC i PET. Do kompozycji tych często wprowadza się także napełniacze mineralne [13]; charakteryzują się one dużą sprężystością [14], tłumią hałas i drgania, a także są odporne na ścieranie. Ze względu na niską cenę odpadu gumowego, są one tańsze niż wyjściowe tworzywo termoplastyczne. Odpadów gumowych używa się w kompozycjach z poliolefinami do wytłaczania i wtryskiwania podeszew do obuwia, litych opon itp. [15] oraz do otrzymywania metodą wtryskiwania litych elementów, takich jak np. chlapacze samochodowe [16, 17]. Napełniacz gumowy wykorzystuje się też w kompozycjach obuwniczych z PVC o dużym współczynniku tarcia, zawierających łącznie <25,5% mas. napełniaczy (miału gumowego i krzemionki) [18]. Z kompozycji z twardego PVC napełnionych odpadami gumowymi w ilości do 30% mas. wytwarza się płyty podłogowe [19] lub inne podłoża z tworzyw sztucznych zawierające dodatkowo odpadowe włókna tekstylne [20]. Kompozycje oparte na PVC stosuje się także na dywaniki otrzymywane metodą prasowania [21], a te w których tworzywo podstawowe stanowi PET służą do otrzymywania materiału zastępującego elastomer [22].

Celem niniejszej pracy było uzyskanie nowych, taniach, modyfikowanych rozdrobnionymi zwulkanizowanymi odpadami gumowymi i ewentualnie napełniaczami mineralnymi termoplastycznych kompozycji polimerowych o łącznej zawartości napełniaczy 10–75% mas. Wymagało to zbadania budowy strukturalnej, właściwości reologicznych i wytrzymałościowych oraz charakterystyki przetwórczej tych kompozycji, a także specyficznych ich cech, takich jak np. porowatość, tłumienie drgań, odporność na ścieranie, nadawanych kompozycjom termoplastycznym przez wybrane napełniacze.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Tworzywa podstawowe

— „Malen E 23-D-022” produkcji PKN Orlen, Płock — stosowany jako materiał porównawczy w badaniach struktury i właściwości wytrzymałościowych PE-LD modyfikowanego odpadem gumowym.

— Aglomerat z folii opakowaniowej PE-LD produkcji rzemieślniczej — do otrzymywania węży porowatych oraz urządzeń bezpieczeństwa ruchu drogowego.

— Odpady PE-LD i PVC (zawierające 12% mas. kredy) z przemysłu kablowego (Fabryka Kabli, Ożarów) —

stosowane do wytwarzania urządzeń bezpieczeństwa ruchu drogowego.

— Suspensyjny PVC plastyfikowany ftalanem dioktylowym (FDO) („Polanvil S-61”, Anvil, Włocławek) — służący do produkcji wykładziny gumopodobnej.

Napełniacze

— Zwulkanizowane odpady gumowe z opon samochodowych, otrzymywane w PPUH Guma-Bolechowo w Bolechowie k/Poznań, w wyniku rozdrobnienia mechanicznego w temperaturze pokojowej zużytych opon samochodowych i przesiania do ziarna o wymiarze 1,6 mm.

— Fosfogips stanowiący odpad z produkcji kwasu fosforowego i nawozów fosforowych, uzdatniany na drodze ogrzewania w ciągu 20–90 min w temp. >150°C, mielony do stopnia rozdrobnienia ~60 μm [23–26].

— Kreda aktywowana, produkcji Zakładów Przetwórczych Surowców Chemicznych i Mineralnych w Piotrowie.

Aparatura i metody badawcze

Aparatura do sporządzania kompozycji polimerowych i ich przetwórstwa na wyroby użytkowe

— Mieszalniki, np. Nauta, Banbury, do wykonania mieszanin surowców przeznaczonych do dalszego przetwórstwa.

— Linia granulacyjna z wytłaczarką jednoślimakową W 32 Tb (otrzymywanie granulatów kompozycji z mieszanin surowców).

— Wtryskarka Arburg 420 M (kształtki do badań właściwości mechanicznych i budowy strukturalnej).

— Linia do otrzymywania węży porowatych, z wytłaczarką jednoślimakową W 32 Tb i głowicą bezpośrednio sprzężoną z kalibratorem [27–34].

— Urządzenie do cięcia węży porowatych na odcinki (wypełnienia do ekranów tłumiących hałas przy autostradach oraz ruchome złoże w biologicznym oczyszczaniu ścieków) [29–31, 35–37].

— Linia z wytłaczarką jednoślimakową T 45 i formą na próg zwalniający [29–31, 35, 37, 38].

— Linia do kalandrowania w Zakładach Tworzyw Sztucznych Gamrat, Jasło (otrzymywanie wykładzin gumopodobnych) [23, 30, 35].

Metodyka oceny kompozycji

— Spektrofotometr AA ANALYST/300 firmy Perkin Elmer — określanie zawartości podstawowych składników w fosfogipsie oraz zawartości metali ciężkich w fosfogipsie i odpadach gumowych.

— Skaningowy mikroskop elektronowy BS 301 firmy Tesla — ocena budowy strukturalnej kompozycji PE-LD modyfikowanych odpadami gumowymi.

— Maszyna wytrzymałościowa Instron 4505 — badania właściwości mechanicznych tworzyw termoplas-

tycznych i kompozycji z tych tworzyw (wg norm PN-EN ISO 178 i PN-EN ISO 527), a także ocena wytrzymałości na zrywanie i wydłużenie przy zerwaniu węży porowatych.

— Młot do badań udarności firmy Zwick — ocena udarności tworzyw termoplastycznych oraz kompozycji tych tworzyw (wg norm PN-EN ISO 180 i PN-91/C-89029).

— Plastometr obciążnikowy IIRT produkcji rosyjskiej — pomiary wskaźnika szybkości płynięcia tworzywa (*MFR-MFI* lub *WSP*) (wg normy PN-93/C-89069).

— Urządzenie do badania przepuszczalności wody (Instytut Sadownictwa i Kwiaciarnictwa w Skierniewicach) w systemach kropelkowych zgodnie z ISO 9261, 1991 (metoda ta może być traktowana jako porównawcza w przypadku węży porowatych).

— System nawadniająco-nawożący (fertygacja) (Instytut Warzywnictwa) pozwalający na porównanie plonu roślin.

— Badanie zawartości ołowiu i wielowodorowych pierścieni aromatycznych (WWA) przechodzących do wody, tak by woda do nawodnień odpowiadała III klasie czystości wód powierzchniowych zgodnie z PN-84/C-04635, PN-92/C-04570 (1991).

— Zestaw do analizy kolorymetrycznej firmy HACH — pomiary chemicznego zapotrzebowanie tlenu (ChZT) w procesie symulującym biologiczne oczyszczanie ścieków.

— Analizator częstotliwościowy dwukanałowy RTA 840 firmy Norsonic — pomiary tłumienia hałasu zgodnie z PN-EN 140-3 (Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie).

— Twardościomierz Shore'a, skala D firmy Zwick — pomiary twardości kompozycji (wg normy PN-EN ISO 868).

— „Xenotest 45 LF” firmy Original Hanan z lampą ksenonową — urządzenie symulujące przyspieszenie starzenie kompozycji polimerowych; badania zmian udarności Charpy przed i po starzeniu (wg normy PN-91/C-89029).

— Urządzenie do pomiaru ścieralności wg Tabera firmy Ambraser — ocena odporności na ścieranie kompozycji PVC przeznaczonych na wykładziny gumoodporne (wg normy PN-92/C-89426).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Właściwości wyjściowych recyklatów polimerowych i pierwotnego PE-LD przedstawia tabela 1.

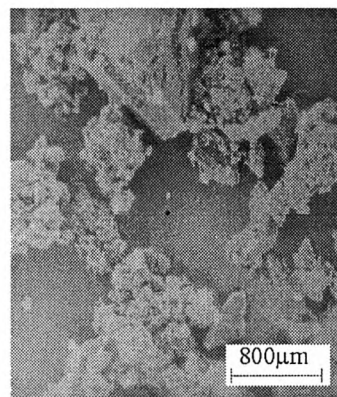
Rysunek 1 — to fotografia ziaren zwulkanizowanego, rozdrobnionego odpadu gumowego wykonana za pomocą mikroskopu skaningowego; rozkład wymiarów tych ziaren jest w przybliżeniu zgodny z krzywą Gaussa [23].

Zawartość podstawowych składników w fosfogipsie po uzdatnieniu termicznym zestawiono w tabeli 2 [23]. Wyniki badań zawartości metali ciężkich i siarki w miale

Tabela 1. Charakterystyka materiałów wyjściowych¹⁾
Table 1. Characteristic of initial materials

Material	σ_r MPa	ϵ_r %	E_r MPa	σ_{gf} MPa	E_g MPa	U kJ/m ²	<i>MFR</i> g/10 min	Ciężar nasy- powy g/l
PE-LD typu „Malen E MNGX 23-D-022”	12,7	100	280	5,43	190	nie pęka	2,06	—
Aglomerat PE-LD	12,7	68,2	161	3,9	128	nie pęka	0,83	470
Odpad PE-LD z kabli	14,7	144	482	7,4	348	nie pęka	0,22	132
Odpad PVC z kabli	33,9	164	43	1	20	nie pęka	0,26	564

¹⁾ σ_r — naprężenie zrywające, ϵ_r — wydłużenie przy zerwaniu, E_r — moduł przy rozciąganiu, σ_{gf} — naprężenie zginające, E_g — moduł przy zginaniu, U — udarność Izoda, *MFR* — masowy wskaźnik szybkości płynięcia.



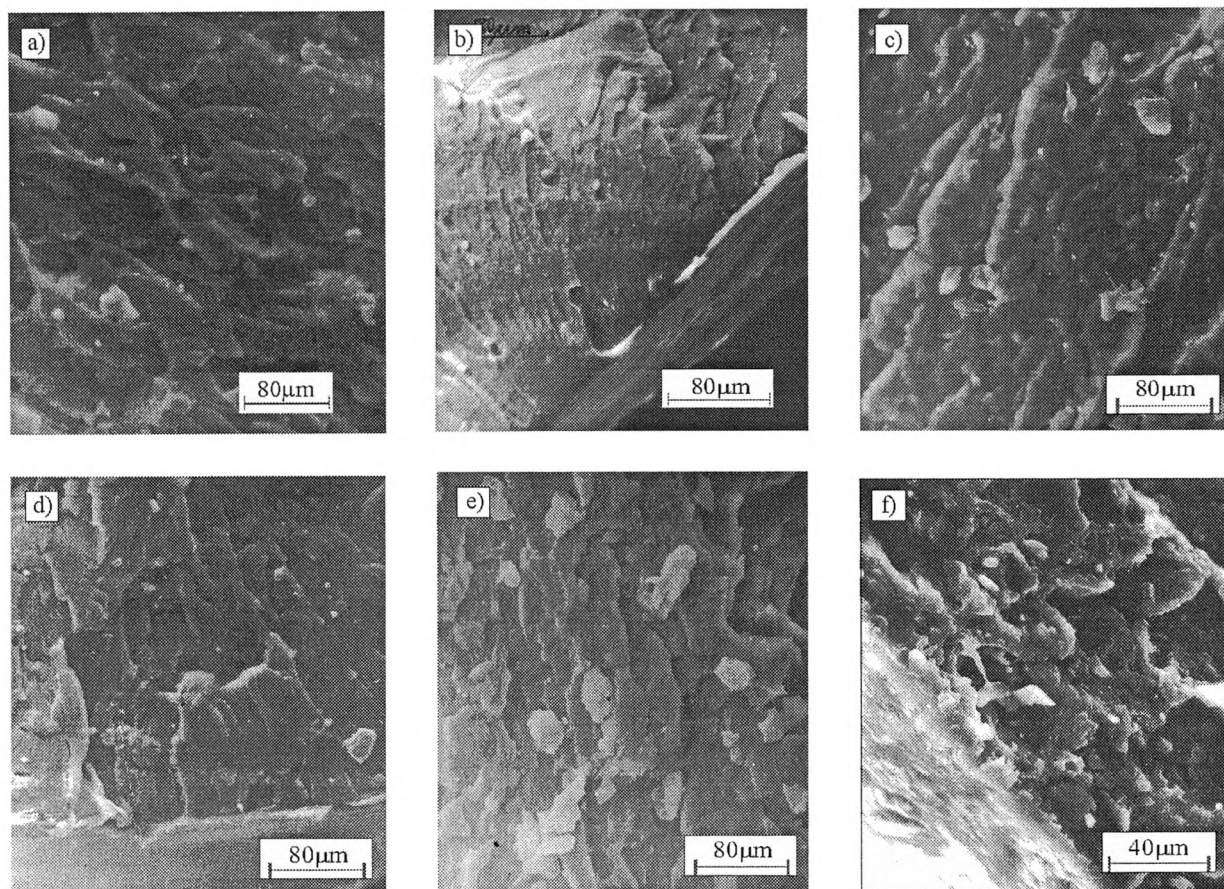
Rys. 1. Ziarna rozdrobnionego zwulkanizowanego odpadu gumowego

Fig. 1. Grains of ground vulcanized rubber waste

Tabela 2. Podstawowe składniki fosfogipsu [23]
Table 2. Basic components of a phosphogypsum [23]

Składnik	% mas.	Składnik	% mas.
CaSO ₄	90,0	Fe ₂ O ₃	0,25
Fosfor (liczony jako P ₂ O ₅)	1,05	F ₂	0,20
Potas (liczony jako K ₂ O)	0,07	TiO ₂	0,20
Sód (liczony jako Na ₂ O)	1,30	Magnez (liczony jako MgO)	0,04
SiO ₂	0,95	Al ₂ O ₃	0,20

gumowym, fosfogipsie i węzłach porowatych zawiera tabela 3 (badania te przeprowadzono ze względu na wymogi atestu PZH na węże porowate do nawadniania). Ogólna zawartość tych pierwiastków była na tyle mała, że węże porowate na podstawie PE-LD, zawierające do 75% mas. odpadu gumowego uzyskały atest PZH do-



Rys. 2. Przekroje kształtek PE-LD modyfikowanego odpadami gumowymi w ilości 10% mas. (a, b), 30% mas. (c, d), 50% mas. (e), 55% mas. (f)

Fig. 2. Cross-sections of the fittings made of PE-LD modified with following amounts of rubber waste: 10 phr (a, b), 30 phr (c, d), 50 phr (e) or 55 phr (f)

T a b e l a 3. Zawartość metali ciężkich w miale gumowym, węzłach porowatych i uzdatnionym termicznie fosfogipsie [23]

T a b l e 3. Heavy metals contents in the fine rubber, porous hoses and thermally modified phosphogypsum [23]

Rodzaj metalu	Zawartość metalu, % mas.		
	miał gumowy	wąz porowaty	fosfogips
Pb	0,0125	0,0065	0,005
Ba (w tym Ba rozpuszczalny)	0,011 (<,001) ^{*)}	(0,0008)	0,037 (<0,01) ^{*)}
Sb	<0,002	<0,002	0,007
Cr	0,001	0,0005	<0,002
Cd	0,00025	0,0002	0,0004
As	0,0002	<0,0001	<0,0001
Hg	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Zn	—	1,0	—
S	1,7	nie badano	nie badano

^{*)} Zawartość baru z pominięciem nierozpuszczalnego w kwasie BaSO₄.

puszczający je do nawadniania i nawożenia gleby pod uprawy roślinne [23]. Bardzo mała zawartość metali ciężkich w fosfogipsie pozwoliła na to, by wylewki podłogowe zawierające do 60% mas. fosfogipsu również uzyskały atest PZH.

Kompozycje polietylenowe modyfikowane odpadami gumowymi [35, 39, 40]

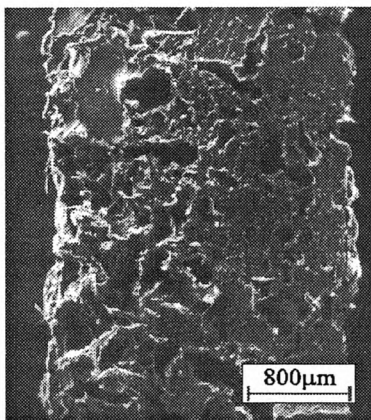
Odpad gumowy i tworzywo termoplastyczne są niekompatybilne, zatem uzyskiwane z nich kompozycje są heterofazowe. W procesach przetwórstwa (wytłaczanie, wtryskiwanie) kompozycji tworzyw termoplastycznych z rozdrobnionym zwulkanizowanym odpadem gumowym występują duże siły ścinające i następuje dalsze rozdrabnianie odpadu gumowego w kompozycji. Ziarna odpadu przez procesami przetwórczymi mają wymiary 200—1200 μm, natomiast w przełomach badanych kształtek wymiary te maleją do 5—80 μm (rys. 2).

Z kompozycji tworzyw termoplastycznych z odpadami gumowymi można dzięki doborowi receptury oraz metody i parametrów przetwórczych uzyskać wyroby lite lub porowate o porach otwartych. W tym drugim przypadku pory mogą być na powierzchni wyrobu zamknięte naskórką lub otwarte.

Stosując ciśnieniowe metody przetwórcze (wtryskiwanie, prasowanie, wytłaczanie z kalibracją próżniową lub ciśnieniową) w zależności od zawartości odpadu gumowego otrzymuje się różne rodzaje wyrobów, mianowicie:

— <20% mas. — wyroby lite z litym naskórkiem na powierzchni (rys. 2a i b),
 — w przedziale 20—40% mas. — wyroby porowate z litym naskórkiem na powierzchni (rys 2c i d),
 — >40% mas. — wyroby porowate z porowatym naskórkiem na powierzchni (rys. 2e i f).

Aby uzyskać wyroby o porach otwartych na powierzchni (rys. 3) zawartość miazgi gumowego w kompozycji powinna wynosić 30—90% mas., a ponadto należy stosować swobodne wytłaczanie bez kalibracji ciśnieniowej lub próżniowej. Otrzymywane wówczas węże mają pory otwarte o wymiarach 60—200 μm , równomiernie rozmieszczone w całej objętości wyrobu.



Rys. 3. Przekrój węży porowatego z PE-LD modyfikowanego 75% mas. odpadów gumowych

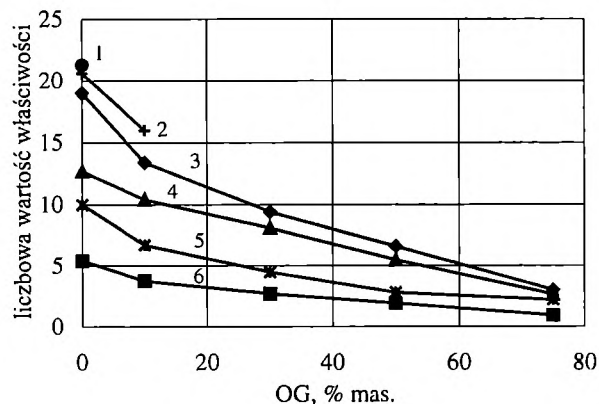
Fig. 3. Cross-section of a porous hose made of PE-LD modified with 75 phr of rubber waste

Wyniki badania wpływu zawartości odpadu gumowego na właściwości mechaniczne i MFR kompozycji na podstawie PE-LD przedstawia rys. 4. Modyfikacja polietyleny odpadem gumowym powoduje więc wyraźny wzrost udarności z karbem (próbki z odpadem gumowym nie pękają) natomiast wartości pozostałych właściwości ulegają zmniejszeniu [35].

Wyniki badań naprężenia zrywającego i wydłużenia przy zerwaniu węży porowatych przedstawia rys. 5 [27, 34, 35]. Stwierdzono, że właściwości te zależą przede wszystkim od średnicy zewnętrznej (ϕ_z) i grubości ścian-

Rys. 5. Wpływ średnicy zewnętrznej (ϕ_z), grubości ścianki (d) oraz zawartości odpadu gumowego (OG) na: a) naprężenie zrywające (σ_r), b) wydłużenie przy zerwaniu (ϵ_r) węży porowatych; 1 — $\phi_z = 19 \text{ mm}$, $d = 3 \text{ mm}$, 2 — $\phi_z = 15 \text{ mm}$, $d = 2,5 \text{ mm}$

Fig. 5. Effects of external diameter (ϕ_z), wall thickness (d) and rubber waste (OG) content on a) stress at break (σ_r) and b) elongation at break (ϵ_r) of porous hoses. 1 — $\phi_z = 19 \text{ mm}$, $d = 3 \text{ mm}$, 2 — $\phi_z = 15 \text{ mm}$, $d = 2.5 \text{ mm}$



Rys. 4. Wpływ zawartości odpadu gumowego (OG) na właściwości mechaniczne i MFR kompozycji na podstawie PE-LD: 1 — U w kJ/m^2 (próbki z odpadem gumowym nie pękają), 2 — $\text{MFR} \cdot 10$ w $\text{g}/10 \text{ min}$ (zapychanie się dyszy plastometru ziarnami gumy uniemożliwiło pomiar dotyczący OD $\geq 30\%$ mas.), 3 — $E_g \cdot 10^{-1}$ w MPa , 4 — σ_r w MPa , 5 — $\epsilon_r \cdot 10^{-1}$ w $\%$, 6 — σ_{gf} w MPa (znaczenie symboli patrz objaśnienia pod tabelą 1)

Fig. 4. Effect of the rubber waste (OG) content on the mechanical properties and MFR of PE-LD based composition: 1 — impact strength, Izod test, kJ/m^2 (samples containing rubber waste do not break), 2 — $\text{MFR} \cdot 10$, $\text{g}/10 \text{ min}$ (clogging of plastometer nozzle with rubber grains made the measurement concerning OD $\geq 30 \text{ wt. \%}$ impossible), 3 — flexural modulus $E_g \cdot 10^{-1}$, MPa , 4 — stress at break σ_r , MPa , 5 — elongation at break $\epsilon_r \cdot 10^{-1}$, $\%$, 6 — flexural stress σ_{gf} , MPa (meaning of symbols — see explanations under Table 1)

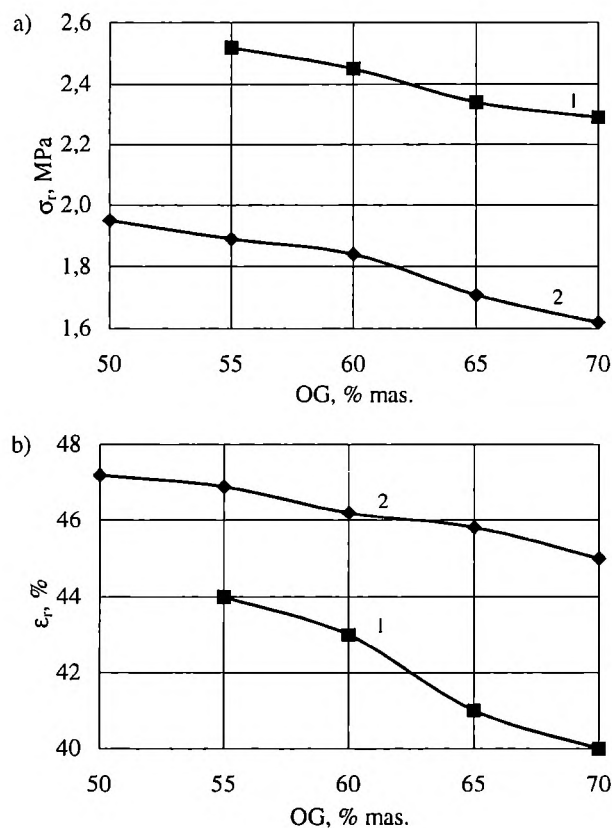


Tabela 4. Składy, twardość i zmiany udatności pod wpływem starzenia kompozycji otrzymanych z recyklatów polimerowych
 Table 4. Compositions, hardness and impact strength changes during ageing of the compounds made of recycled polymers

Symbol kompozycji		PVC1	PVC2	PVC3	PVC4	PE12	PE2	PE3	PE4	
Ilość składnika	PVC ^{*)}	65	60	50	50	—	—	—	—	
	PE ^{*)}	—	—	—	—	40	—	—	—	
	PE ^{**)}	—	—	—	—	—	30	40	40	
	Fosfogips	10	20	30	20	—	20	30	20	
	Kreda	—	—	—	10	—	—	—	10	
	Odpad gumowy	25	20	20	20	60	50	30	30	
Twardość, skala D Udatność Charpy, kJ/m ²	Sezonowanie w temp. 23°C	36	36	44	43	27	34	38	36	
	-30°C	18	17	16	15	n.p. ^{***)}	24	24	23	
	-20°C	19	19	19	18	n.p. ^{***)}	28	34	33	
	-10°C	19	19	19	19	n.p. ^{***)}	28	34	33	
	+20°C	n.p. ^{***)}	n.p. ^{***)}	n.p. ^{***)}	n.p. ^{***)}	n.p. ^{***)}	31	n.p. ^{***)}	n.p. ^{***)}	
	432 h starzenia	-30°C	19	19	18	17	28	27	28	27
		-20°C	19	19	19	18	36	29	31	30
		-10°C	19	19	19	19	n.p. ^{***)}	29	33	32
		+20°C	26	26	26	25	n.p. ^{***)}	37	39	38
	880 h starzenia	-30°C	18	18	17	16	24	27	28	27
		-20°C	19	19	19	18	27	29	30	29
		-10°C	19	19	20	19	38	29	30	29
		+20°C	24	24	24	23	n.p. ^{***)}	31	33	32

^{*)} Odpady z przemysłu kablowego. ^{**)} Aglomerat z folii PE-LD. ^{***)} n.p. — nie pęka.

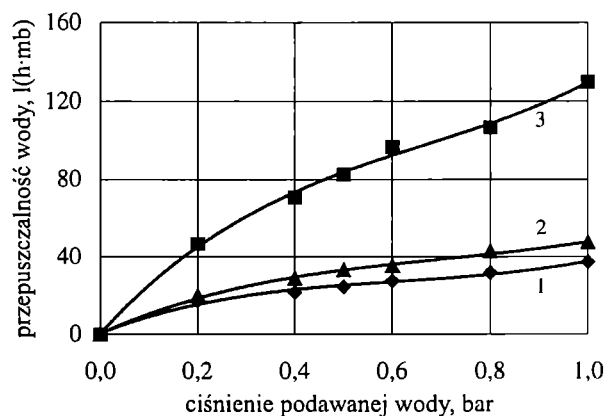
ki węża (d). Wąż o $\phi_z = 19$ mm i $d = 3$ mm jest średnio o 20—40% bardziej wytrzymały niż wąż o $\phi_z = 15$ mm i $d = 2,5$ mm. Charakteryzuje się on także mniejszym wydłużeniem przy zerwaniu. Wzrost zawartości odpadu w kompozycji wywołuje w obydwu przypadkach zmniejszenie zarówno σ_r jak i ϵ_r .

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań zmian udatności Charpy przed i po starzeniu w „Xenoteście” oraz twardości kompozycji recyklatów polimerowych (PE-LD i PVC z przemysłu kablowego oraz aglomeratu PE-LD) modyfikowanych odpadami gumowymi, a także ewentualnie kredą i/lub fosfogipsem. Stwierdzono, że właściwości kompozycji pozwalają na ich zastosowanie do produkcji wielkogabarytowych urządzeń bezpieczeństwa ruchu drogowego, gdyż kompozycje te są odporne na starzenie — udatność zmienia się w niewielkim tylko stopniu (10—20%) w przedziale temperatury od +20 do -30°C przed i po starzeniu w ciągu 880 h. Charakteryzują się one ponadto odpowiednią do tego celu twardością [29—31, 35, 37, 38].

Wyroby użytkowe z kompozycji modyfikowanych odpadami gumowymi

Wężę porowate w systemach nawadniających

Wężę porowate otrzymane z kompozycji polimerowych zawierających >50% mas. odpadu gumowego stosuje się w systemach nawodnień w ogrodnictwie i rolnictwie. Przepuszczalność wody jest więc ich najistotniejszą właściwością z punktu widzenia użytkownika. Badania przepuszczalności prowadzone metodą opracowaną w Instytucie Chemii Przemysłowej zostały szeroko



Rys. 6. Wpływ zawartości odpadu gumowego (OG) w kompozycji z aglomeratem PE-LD na przepuszczalność wody węża porowatego o wymiarach: $\phi_z = 19$ mm, $d = 3$ mm; zawartość OG, % mas.: 1 — 60, 2 — 65, 3 — 70

Fig. 6. Effect of the rubber waste (OG) content in the composition with PE-LD agglomerate on the water permeability of porous hose (dimensions: $\phi_z = 19$ mm, $d = 3$ mm). OG content (wt. %): 1 — 60, 2 — 65, 3 — 70

ko omówione w pracach [27—31, 34, 35]. Badania wężę porowatych prowadzono również w Instytucie Sadownictwa i Kwaciarstwa w Skierniewicach. Na podstawie tych wyników (rys. 6) stwierdzono, że:

— Przepuszczalność wody jest proporcjonalna do jej ciśnienia.

— Obserwuje się efekt samokompensacji, tzn. że wraz ze wzrostem ciśnienia przyrosty ilości wody wydzielanej przez pory węża są coraz mniejsze. Jest to bar-

dzo korzystna właściwość, rzadko spotykana w systemach nawadniających.

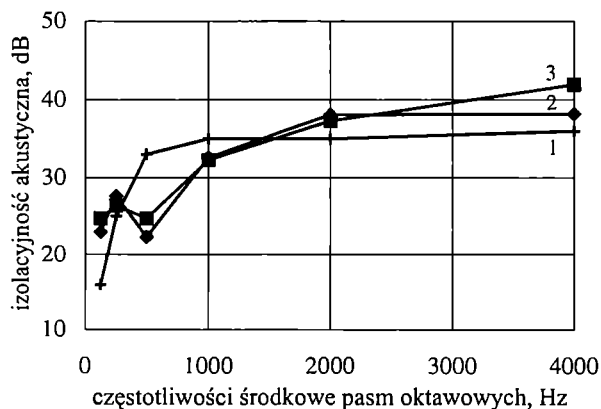
— Ze wzrostem zawartości odpadu od 60 do 70% mas. przepuszczalność wody zwiększa się.

W Instytucie Warzywnictwa przeprowadzono badania możliwości zastosowania węży porowatych do fertygacji (nawadnianie z jednoczesnym nawożeniem). Sprawność systemu, w którym stosowano węże porowate oceniano poprzez porównanie plonu owoców w przypadku obiektu nawadnianego i nawożonego tradycyjnie oraz obiektu nawadnianego i nawożonego wgłębnie za pomocą węży porowatych. Plony owoców w obu obiektach były takie same, zatem węże porowate mogą być z powodzeniem stosowane do fertygacji w uprawie roślin.

W celu sprawdzenia systemów nawadniających przeprowadzono też badania u przyszłych użytkowników. W Szkółce Pojemnikowej (*Containerbaumschule*) w Warszawie węże porowate były z powodzeniem stosowane w uprawie sadzonek wierzby, natomiast w Ośrodku Doradztwa Rolniczego „Poświętne” węże porowate stosowano w tunelach foliowych w systemie wgłębnym (węże zakopane pod ziemią) do nawadniania różnorodnych upraw. Wyniki uzyskane u użytkowników wskazują, że proponowane przez nas węże w pełni nadają się do używania w systemie nawodnień powierzchniowych i wgłębnych.

Wypełnienia do ekranów tłumiących hałas przy autostradach [29–31, 35–37]

Węże porowate po pocięciu na odcinki mogą służyć jako kształtki wygłuszające w ekranach tłumiących hałas. Stosowano kompozycje z odpadowego PE-LD (<50% mas.) z miałem gumowym (>50% mas.) i ewentualnie dodatkowo z fosfogipssem (w ilości do 35% mas.). Badania przeprowadzone w AGH w Krakowie wskazują, że zaproponowane kompozycje dają bardzo dobre



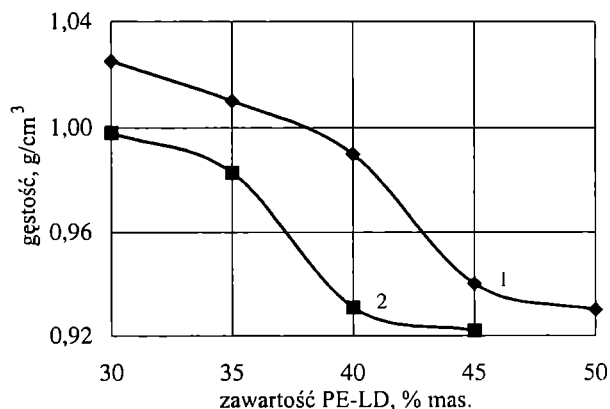
Rys. 7. Wyniki badań tłumienia hałas: 1 — krzywa standardowa, 2 — węże porowate bez fosfogipsu, 3 — węże porowate z fosfogipsem (30% mas.)

Fig. 7. Results of noise damping investigations: 1 — standard curve, 2 — porous hoses without phosphogypsum, 3 — porous hoses with phosphogypsum (30 phr)

tłumienie hałas przy czym dodatkowe wprowadzenie fosfogipsu pozwala uzyskać lepsze wyniki (rys. 7).

Ruchome wypełnienia do kolumn do biologicznego oczyszczania ścieków [30, 31, 35, 41]

Kształtki z pociętych węży porowatych na podstawie odpadowego PE-LD zawierające ewentualnie dodatek fosfogipsu mogą być stosowane także jako złoża w biologicznym oczyszczaniu ścieków. Działanie tego rodzaju kształtek o gęstości zbliżonej do gęstości wody (rys. 8)



Rys. 8. Wpływ zawartości PE-LD (napełnianego odpadami gumowymi) na gęstość węży porowatych: 1 — $\phi_z = 15$ mm, $d = 2,5$ mm; 2 — $\phi_z = 19$ mm, $d = 3$ mm

Fig. 8. Effect of PE-LD content on the density of porous hoses filled with rubber waste: 1 — $\phi_z = 15$ mm, $d = 2.5$ mm, 2 — $\phi_z = 19$ mm, $d = 3$ mm

[27, 34] sprawdzono w badaniach symulujących oczyszczanie ścieków komunalnych z zastosowaniem napowietrzania w kolumnie pojemności 2 l. Badano wpływ dodatku mikroorganizmów sprzyjających oczyszczaniu ścieków. Stwierdzono, że:

— kompozycje polimerowe są przyjazne florze bakteryjnej, o czym świadczy zarastanie kształtek złoża błoną biologiczną;

— zastosowanie kształtek porowatych zwiększa intensywność oczyszczania ścieków, o czym świadczy zmniejszenie ChZT w badaniu trwających do 8 h;

— gromadząca się w porach kształtek flora bakteryjna stanowi zapas, który może być wykorzystany w biologicznym oczyszczaniu ścieków w przypadku zatrucia ścieku silnym uderzeniem chemikaliów.

Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku zastosowania kształtek zawierających 30% mas. aglomeratu PE-LD, 50% mas. miału gumowego i 20% mas. fosfogipsu.

Urządzenia bezpieczeństwa ruchu drogowego [29–31, 35, 37, 38]

Kompozycje z odpadu PE-LD, PVC (z przemysłu kablowego) lub aglomeratu PE-LD z odpadem gumowym oraz ewentualnie fosfogipsem i/lub kredą mogą być stosowane do otrzymywania wielkogabarytowych

(5–30 kg) urządzeń bezpieczeństwa ruchu drogowego takich jak podstawy pod oznakowanie awaryjne, progi zwalniające, krawężniki [2–31, 35, 37, 38]. Receptury i właściwości kompozycji zawiera przedstawiona już tabela 4.

Przeprowadzono też z pozytywnym rezultatem testowanie w całorocznych warunkach atmosferycznych (do chwili obecnej 5 lat) progów zwalniającego pracującego pod dużymi obciążeniami (TIR-y). Próg ten składa się z segmentów (o masie 4,5 kg, o różnych recepturach), które otrzymywano metodą wytłaczania do formy.

Wykładziny podłogowe na podstawie PVC [23, 30, 35]

Kompozycje pierwotnego PVC, plastyfikowanego FDO, w których napełniacz mineralny (kreda lub fosfogips) zastąpiono częściowo rozdrobnionymi zwulkanizowanymi odpadami gumowymi mogą być stosowane do produkcji wykładzin gumopodobnych [23, 35]. W tabeli 5 przedstawiono receptury kompozycji (receptura kompozycji na warstwę podkładową wykładziny podłogowej to próbka 1). Stwierdzono, że zastąpienie części napełniacza mineralnego miałem gumowym zmniejsza twardość wykładziny i zwiększa jej odporność na ścieranie. Maksymalnie można wprowadzić 60 cz. mas. odpadu gumowego na 100 cz. mas. PVC (20% mas. odpadu). W Zakładach Tworzyw Sztucznych Gamrat w Jaśle wykonano z pozytywnym rezultatem próby kalandrowania wykładzin na skalę techniczną.

Tabela 5. Receptury i właściwości kompozycji przeznaczonych na wykładziny podłogowe na podstawie PVC [23, 30, 35]

Tabela 5. Formulas and the properties of PVC based compositions designed for floorings [23, 30, 35]

Składnik, cz. mas.	Symbol próbki		
	1	2	3
PVC S-67	100	100	100
FDO	38	80	90
Kreda	191,5	40	40
Fosfogips	—	40	40
„Ergoterm SMZ-K” ^{*)}	2,5	3,0	3,0
„Ergoplast ES” ^{**)}	3,5	3,5	3,5
Odpad gumowy	—	55	60
Właściwości			
σ_r , MPa	7,5	6,9	7,1
ϵ_r , %	140	128	136
Twardość Shore (D)	54	43	44
Wgniot, mm	0,312	0,460	0,470
Ścieralność wg Tabera, g/1000 rpm	148	132	133

^{*)} Stabilizator magnezowo-cynkowy (kompozycja stearynianu magnezu z benzoesanem cynku).

^{**)} Epoksydowany olej sojowy.

PODSUMOWANIE

Proponowane przez nas kompozycje polimerowe do produkcji wyrobów użytkowych są całkowicie wykonane z surowców wtórnych, albowiem zarówno matryca

polimerowa, jak i napełniacze są odpadami poprodukcyjnymi lub poużytkowymi. Kompozycje te charakteryzują się nietypowymi właściwościami, jakie nadaje im napełniacz, mianowicie porowatością, tłumieniem drgań, odpornością na ścieranie. Właściwości te zostały w pełni wykorzystane w wyrobach użytkowych wykonywanych z tych kompozycji.

LITERATURA

1. Parasiewicz W., Ślusarski L.: Materiały Konferencji „Elastomery 98”, Warszawa 1998, str. 38–39.
2. Jurkowska B., Andrzejczak K.: Materiały Konferencji „Elastomery 98”, Warszawa 1998, str. 42–43.
3. Recycling Scrap Tyres, Rapra Published Search Number 155.
4. Dufton P. W.: „End-of-life — Exploiting their Value”, Rapra Industry Analysis Report, 2001.
5. Pat. koreański 017 713 (2000).
6. Pat. jap. 060 280 (2002).
7. Pat. koreański 012 389 (2000).
8. Pat. bryt. 1 586 882 (1977).
9. Pat. jap. 58 167 628 (1983).
10. Pat. belg. 900 213 (1984).
11. Pat. jap. 49 006 047 (1974).
12. Pat. jap. 54 110 301 (1979).
13. Long Yu., Tiganis B. F., Shanks R. A.: *J. Appl. Pol. Sci.* 1995, 58, 527.
14. Pat. USA 048 177 (2001).
15. Pat. europ. 023 070 (1981).
16. Pat. bryt. 2 177 704 (1987).
17. Pat. bryt. 2 177 706 (1987).
18. Ciesielski L., Jurkowski B.: *Polimery* 1988, 33, 24.
19. Publ. Pat. WO 92/09 656 (1992).
20. Pat. europ. 383 955 (1973).
21. Pat. jap. 51 073 086 (1976).
22. Pat. jap. 167 473 (2002).
23. Kowalska E.: *Przem. Chem.* 2002, 81, 374.
24. Pat. pol. 170 519 (1993).
25. Pat. pol. 172 616 (1993).
26. Pat. pol. 172 625 (1993).
27. Kowalska E., Wielgosz Z.: *Polym. Recyc.* 1996, 2, 213.
28. Polaczek J., Penczek P., Kowalska E., Wielgosz Z., Ostrysz R., Lendzion A., Machowska Z.: *Przem. Chem.* 1997, 76, 215.
29. Kowalska E., Wielgosz Z.: *Elastomery* 1999, 3, 20.
30. Kowalska E., Wielgosz Z., Pełka J.: *Polym. Polym. Composit.* 2002, 10, 83.
31. Kowalska E.: *Przem. Chem.* 2002, 81, 171.
32. Pat. pol. 177 682 (1995).
33. Pat. pol. 175 637 (1995).
34. Kowalska E., Wielgosz Z.: *ICRI Ann. Rep.* 1994, 40.
35. Kowalska E.: *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.* — przyjęte do druku.
36. Polski wzór użytkowy W-109 097, 1998.
37. Pat. pol. 321 612 (1997) (patent dodatkowy do [32]).
38. Kowalska E., Wielgosz Z.: *Polym. Recycl.* 1997/98, 3, nr 1, 1.
39. Kowalska E.: *Prog. Rubber, Plast. Recycl. Technol.* 2002, 81, nr 3, 173.
40. Kowalska E., Guliński J., Winiarska A., Zielonka M.: *ICRI Ann. Rep.* 1998, 55.
41. Pat. pol. 332 918 (1999).