



**Politechnika
Śląska**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Optymalizacja własności eksploatacyjnych kompozytów na bazie terpolimeru
EPDM napełnianych biokomponentami oraz funkcjonalizowanych
nanostrukturalnymi dodatkami mineralnymi

Marcin MARCZAK

4749

Dyscyplina naukowa: Inżynieria materiałowa
Ścieżka dyplomowania: Doktorat wdrożeniowy

PROMOTOR:

dr hab. inż. Grzegorz Matula, Prof. PŚ
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne
Nanotechnologii i Technologii Materiałowych

PROMOTOR POMOCNICZY:

dr inż. Piotr Sakiewicz

GLIWICE 2023

SPIS TREŚCI

WYKAZ OZNACZEŃ, SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	4
SKRÓCONY OPIS WYTWORZONYCH MIESZANEK GUMOWYCH EPDM	6
1. WPROWADZENIE	8
2. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA	10
2.1. Gospodarka w obiegu zamkniętym – założenia	10
2.1.1. Wymagania międzynarodowe i krajowe	10
2.1.2. Recykling sposobem na gospodarkę w obiegu zamkniętym	11
2.1.3. Możliwości zastosowań granulatów gumowych	14
2.2. Podział materiałów polimerowych	20
2.3. Składniki mieszanki gumowej	22
2.3.1. Kauczuki	23
2.3.2. Plastyfikatory	26
2.3.3. Napełniacze	27
2.3.4. Zespoły sieciujące	32
2.3.5. Przyspieszacze wulkanizacji	35
2.3.6. Antyutleniacze i antyozonanty	36
2.3.7. Kompozyty polimerowe	36
3. CEL I ZAKRES PRACY	48
4. BADANIA WŁASNE	51
4.1. Charakterystyka surowców	51
4.1.1. Surowce podstawowe do wytworzenia mieszanki gumowej	51
4.1.2. Haloizyt	51
4.1.3. Włókna z konopi indyjskich	55
4.1.4. Uboczny produkt spalania biomasy leśnej	56
4.1.5. Dodatki przeciwdrobnoustrojowe	60
4.1.6. Uboczny produkt spalania użytkowej nawierzchni sportowej	62
4.1.7. Uboczny produkt granulacji – miał gumowy	64
4.2. Metodyka wytwarzania materiałów w skali laboratoryjnej i przemysłowej	65
4.2.1. Mieszanka odniesienia	65
4.2.2. Przygotowanie materiałów	66
4.2.3. Proces mieszania	72
4.2.4. Wulkanizacja	75
4.2.5. Kondycjonowanie próbek	76
4.2.6. Granulacja	76
4.3. Metody badań wytworzonych kompozytów polimerowych EPDM	77
4.3.1. Badanie możliwości przetwórczych otrzymanych kompozytów	77
4.3.1.1. Charakterystyka kinetyki sieciowania mieszanek gumowych	77
4.3.1.2. Właściwości lepkosprężyste mieszanek gumowych	78
4.3.1.3. Oznaczenie gęstości mieszanek gumowych	78

4.3.2. Właściwości fizyczne wytworzonych kompozytów	79
4.3.2.1. Ocena wizualna	79
4.3.2.2. Badania kolorymetryczne	79
4.3.3. Właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów	80
4.3.3.1. Oznaczenie twardości metodą Shore'a	80
4.3.3.2. Właściwości wytrzymałościowe	80
4.3.3.3. Badanie właściwości próbek starzonych	81
4.3.3.4. Oznaczenie odporności na ścieranie metodą Schoppera-Schlobacha	82
4.3.3.5. Określenie odkształcenia trwałego przy ściskaniu	83
4.3.4. Badanie właściwości fizykochemicznych i struktury wytworzonych kompozytów gumowych	84
4.3.4.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	84
4.3.4.2. Badania termograwimetryczne (TGA)	85
4.3.4.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)	85
4.3.4.4. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)	85
4.3.4.5. Chromatografia gazowa (GC)	86
4.3.5. Trwałość kompozytu z materiałem organicznym w warunkach środowiskowych	86
4.3.6. Badania mikrobiologiczne kompozytu z materiałem organicznym	88
5. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE	91
5.1. Wizualna i kolorymetryczna ocena wytworzonych kompozytów	91
5.2. Wpływ napelniaczy i bio-dodatków na właściwości reologiczne mieszanek gumowych	100
5.3. Ocena lepkości kinematycznej wytworzonych kompozytów	116
5.4. Ocena właściwości trybologicznych wytworzonych kompozytów	123
5.5. Właściwości wytrzymałościowe wytworzonych kompozytów	135
5.6. Ocena trwałości kompozytu z materiałem organicznym w warunkach środowiskowych	146
5.7. Wpływ kompresji wytworzonych kompozytów na właściwości użytkowe nawierzchni rekreacyjno-sportowych	161
5.8. Wyniki badań morfologii powierzchni wytworzonych kompozytów polimerowych	163
5.9. Analiza spektralnych pomiarów kompozytów w podczerwieni	180
5.10. Termiczna analiza próbek kompozytów gumowych	194
5.11. Przemiany fazowe wytworzonych kompozytów polimerowych	211
6. PODSUMOWANIE	220
7. WNIOSKI KOŃCOWE	225
8. BIBLIOGRAFIA	227
9. SPIS RYSUNKÓW	242
10. SPIS TABLIC	249
STRESZCZENIE	251
ABSTRACT	252

WYKAZ OZNACZEŃ, SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

CB	- sadza, napelniaz mieszanek gumowych (z ang. carbon black)
CE	- gospodarka w cyklu cyrkularnym, zamkniętym (z ang. circular economy)
CR	- kauczuk chloroprenowy (ang. chloroprene rubber)
DSC	- różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. Differential Scanning Calorimetry)
DTG	- termogravimetryczna krzywa różniczkowa (ang. Derivative Thermogravimetric)
DP	- dodatki przeciwdrobnoustrojowe
DWR	- zdewulkanizowana guma odpadowa
Eb	- wydłużenie przy zerwaniu (ang. elongation at break)
EDS	- detektor, przystawka do SEM
ENB	- etylenodienononboren, trzeci monomer EPDM
EPDM	- terpolimer etylen-propylen-dien
EBA	- kopolimer etylen - akrylan butylu (ang. ethylene butyl acrylate copolymers)
EVA	- poli (etylen-co-octan winylu), (ang. ethylene-vinyl acetate)
FT-IR	- spektroskopia fourierowska w podczerwieni
GC	- chromatografia gazowa (ang. gas chromatography)
GOZ	- gospodarka w obiegu zamkniętym
GTR	- rozdrobiona opona (ang. ground tire rubber)
HC	- węgiel (ang. hydrocarbon)
HIC	- krytyczna wysokość upadku na placach zabaw (ang. Head Injury Criterion)
HK	- haloizyt kalcynowany
HNP	- haloizyt w postaci nanopłytek (ang. halloysite nanoplates)
HNT	- haloizyt w postaci nanorurek (nag. halloysite nanotubes)
HS	- haloizyt surowy
ICP-OES	- metoda emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej
IR	- kauczuk izoprenowy (ang. isoprene rubber)
IIR	- kauczuk butylowy (ang. isobutylene isoprene rubber)
KIS	- Krajowa Inteligentna Specjalizacja
LCA	- cykl życia produktu (ang. life cycle assesment)
LDPE	- polietylen o niskiej gęstości
LOI	- strata prażenia (ang. loss on ignition)
MBT	- 2-merkaptobenzotiazol
MDR	- wulkamet (z ang. Moving Die Rheometer)
MH	- maksymalny moment obrotowy podczas wulkanizacji, dNm
ML	- minimalny moment obrotowy podczas wulkanizacji, dNm
MU	- jednostka lepkości (ang. mooney unit)
NBR	- kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy
NR	- kauczuk naturalny (ang. natural rubber)
P04_P	- próbka z materiałem organicznym, do analiz w różnych środowiskach, stan wyjściowy

P04_G	- próbka z materiałem organicznym, badana po degradacji w glebie
P04_W	- próbka z materiałem organicznym, badana po degradacji w wodzie
P04_K	- próbka z materiałem organicznym, badana po degradacji w kompoście
P04_T	- próbka z materiałem organicznym, badana po wygrzewaniu
PHR	- ilość części surowca na 100 części wagowych kauczuku (ang. per hundred rubber)
PP	- polipropylen (ang. polypropylene)
PVC	- polichlorek winylu (ang. poly vinylchloride)
PU	- poliuretan (ang. polyurethane)
PUF	- pianka poliuretanowa (ang. polyurethane foam)
RAL	- skrót od nazwy instytucji: Niemiecki Instytut Jakości i Oznaczeń RAL (niem. Reichsausschuss für Lieferbedingungen)
RPA	- analizator procesu przetwarzania gumy (ang. rubber proces analyzer)
RPM	- ilość obrotów na minutę (ang. revolutions per minute)
SBR	- kauczuk butadienowo-styrenowy (ang. styrene-butadiene-rubber)
SEM	- skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. Scanning Electron Microscopy)
Tf	- temperatura płynięcia (ang. flowing temperature)
Tg	- temperatura zeszklenia (ang. glass temperature)
Tk	- temperatura kruchości (ang. brittle temperature)
ts2	- czas podwulkanizacji mieszanki gumowej, min
t90	- optimum wulkanizacji mieszanki gumowej, min
TGA	- analiza termogravimetryczna (ang. thermogravimetric analysis)
TMTM	- monosiarczek tetrametylotiuramu
TMA	- analiza termomechaniczna
TSb	- wytrzymałość na zerwanie przy rozciąganiu (ang. tensile at break)
UPS	- uboczny produkt spalania
UPS-BL	- uboczny produkt spalania biomasy leśnej
UPS-NS	- uboczny produkt spalania nawierzchni sportowej
VMQ	- kauczuk winylowo- metylosilikonowy (ang. methyl-vinyl silicone rubber)
WPC	- kompozyt polimerowy z napełniaczem celulozowym (ang. wood polymer composite)
WCP	- kompozyt z popiołem ze spalania drewna (ang. wood combustion product)
ZDEC	- dietylokarbaminian cynku
XRD	- dyfrakcja rentgenowska (ang. X-Ray Diffraction)

SKRÓCONY OPIS WYTWORZONYCH MIESZANEK GUMOWYCH EPDM

Lp.	Typ napełniacza	Opis materiału testowego/ warunki wytwarzania	Numer mieszanki gumowej	Ilość napełniacza w stosunku do węgla wapnia [%]	Zakres wielkości ziaren [mm]	
1.	mieszanka odniesienia	L,P	M00	-	<0,01	
2.	haloizyt kalcynowany	HK	P	01-12	01-0,6%; 02-1,2%; 03-1,9%; 04-2,5%; 05-3,1%; 06-6,2%; 07-12,5%; 08-18,7%; 09-24,9%; 10-31,2%; 11-43,6%; 12-62,3%	<0,045
				13-24	(*), tj. 13-0,6%, itd.	0,045-0,1
				25-36	j.w.	0,1-0,2
				37-48		0,2-0,5
				49-60		0,5-0,8
				61-72		>0,8
3.	haloizyt surowy	HS	L	01-12	j.w.	<0,1
				25-36		0,1-0,2
				37-48		0,2-0,5
				49-60		>0,5
4.	materiał organiczny	WPC	L	L01-L03	10%	2-5
			P	P04	j.w.	j.w.
				**P04_P		
				P04_W		
				P04_G		
				P04_K		
P04_T						
5.	uboczny produkt spalania biomasy leśnej	UPS-BL	L	A01-A03	A01-1%; A02-10%; A03-30%	<0,00025
			L	B01-B16	B01-1%; B02-2%; B03-3%; B04-4%; B05-5%; B06-10%; B07-15%; B08-20%; B09-25%; B10-30%; B11-35%; B12-40%; B13-45%; B14-50%; B15-55%; B16-62,3%	<0,045
			P	C01-C03	C01-4%; C02-8%; C03-12%	<0,045
6.	dodatki przeciwdrobnoustrojowe	DP-kurkuma	L	M01	2%	<0,1
			M02	4%		

		DP-imbir		M03	2%	
				M04	4%	
		DP-chrzan		M05	2%	
				M06	4%	
		DP-ditlenek tytanu		M09	2%	
				M10	4%	
7.	uboczny produkt spalania nawierzchni sportowej	UPS-NS	L	A_1_1%	1%	<0,036
				A_2_3%	3%	
				A_3_5%	5%	
				A_4_10%	10%	
				B_5_1%	1%	0,036-0,071
				B_6_3%	3%	
				B_7_5%	5%	
				B_8_10%	10%	0,071-0,16
				C_9_1%	1%	
				C_10_3%	3%	
				C_11_5%	5%	

L - wytworzenie kompozytu w warunkach laboratoryjnych

P - wytworzenie kompozytu w warunkach przemysłowych

* zawartość HK jak dla mieszanek 01-12

** wyjaśnienie w wykazie oznaczeń, skrótów i akronimów

1. WPROWADZENIE

Wyroby gumowe towarzyszą nam od ponad 180 lat. Wiele gałęzi przemysłu nie osiągnęłyby obecnego stopnia rozwoju, gdyby nie szczególne właściwości wulkanizatów, jak elastyczność, wytrzymałość czy odporność na działanie różnych substancji chemicznych.

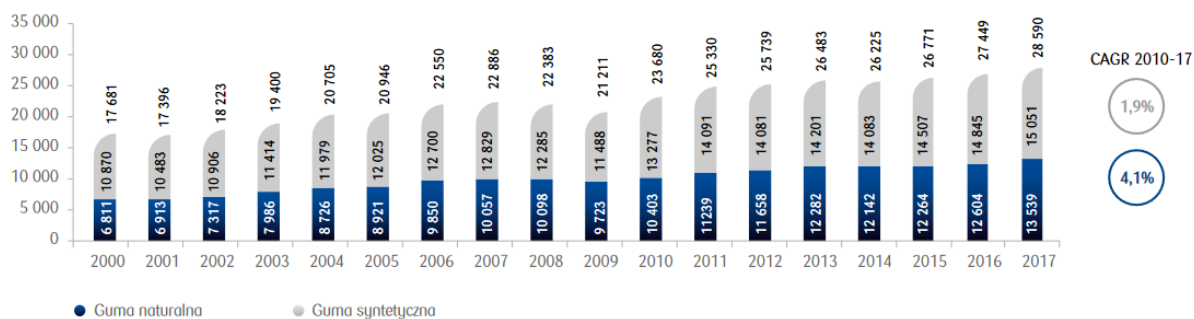
Na przełomie dekad zapotrzebowanie na wyroby gumowe, szczególnie ze strony branży motoryzacyjnej i transportowej, nieprzerwanie rośnie. Jako wyroby gumowe klasyfikuje się wyroby takie jak: opony, dętki, płyty i arkusze, rury i kształtowniki z tworzyw sztucznych oraz opakowania z tworzyw sztucznych, a także wyroby z tworzyw sztucznych produkowane na potrzeby budownictwa. W celu określenia wielkości branży gumowej w roku 2018 podano liczbę 28,4mln ton- do takiej wielkości w latach 2000-2018 wzrosła całkowita konsumpcja gumy na świecie, obejmująca zarówno kauczuk naturalny jak i syntetyczny. Wzrost konsumpcji gumy na świecie ocenia się na 58,4%: z 17,9 mln ton do 28,4 mln ton [1]. Udział największego konsumenta kauczuku naturalnego oraz syntetycznego na świecie- Chin- wyniósł w 2017r. odpowiednio 39% oraz 29%. Łączna wartość eksportu gumy oraz wyrobów gumowych na świecie wyniosła 163,5mld euro (2017r.). Udział w rynku na poziomie 11,2%, dzięki eksportowi produktów o wartości 18,3mld euro, należy do Chin. Na drugim miejscu znajdują się Niemcy z wynikiem 9,3% udziału w eksporcie, a na trzecim miejscu znajduje się Tajlandia z wynikiem 8,8%. Wartość importu gumy oraz wyrobów gumowych na świecie wyniosła 170,5mld euro (2017r.). Światowym liderem importu gumy i wyrobów gumowych są Stany Zjednoczone- udział w rynku 14,5%, nabyto produkty z branży gumowej o wartości 24,8mld euro. Na drugim miejscu znajdują się Chiny (9,8% udziału w imporcie), na trzecim miejscu Niemcy (8,4% udziału w imporcie) [1].

Charakteryzując wielkość rynku europejskiego w roku 2016 określono, iż kraje UE skonsumowały prawie 1,2mln ton kauczuku do produkcji wyrobów gumowych oraz ponad dwa razy więcej (2,5mln ton) kauczuku do produkcji opon. Do produkcji opon przeznaczono 76% całkowitej konsumpcji gumy naturalnej oraz 48% gumy syntetycznej. Kraje członkowskie UE wyprodukowały 2,7mln ton produktów gumowych i 4,9mln ton opon (2016r.). W czołówce producentów produktów gumowych znajdują się Niemcy (780tys.ton), Francja (353tys.ton) oraz Włochy (223tys.ton). Eksport gumy w UE określono jako 36,6% eksportu globalnego i wyniósł 59,8mld euro w 2017r. Liderami eksportu gumy i wyrobów gumowych były Niemcy (15,2mld euro), Francja (5,7mld euro) oraz Polska (4,6mld euro). Import gumy i wyrobów gumowych w 2017r. wśród członków UE łącznie oszacowano na 60,7mld euro, czyli 35,6% importu globalnego. W czołówce importerów UE znajdowały się Niemcy (14,3mld euro), Francja (6,3mld euro) i Wielka Brytania (4,8mld euro) [1].

W latach 2010-2017 wartość przychodów producentów wyrobów gumowych w Polsce wzrosła o ponad 30%, z czego 12,8% to wzrost przychodów z tytułu sprzedaży opon oraz rur gumowych. Całkowite przychody ze sprzedaży wyprodukowanych na terenie kraju wyrobów gumowych w 2017r. to 5,1mld USD. W latach 2013-2017 odnotowano wzrost eksportu gumy i wyrobów gumowych o 16,3% do wartości 4,6mld euro. Udział Polski w globalnym eksporcie gumy i wyrobów gumowych wynosi 2,8%, Polska jest 10-ym największym eksporterem na świecie. W latach 2013-2017 odnotowano również wzrost importu gumy i wyrobów gumowych

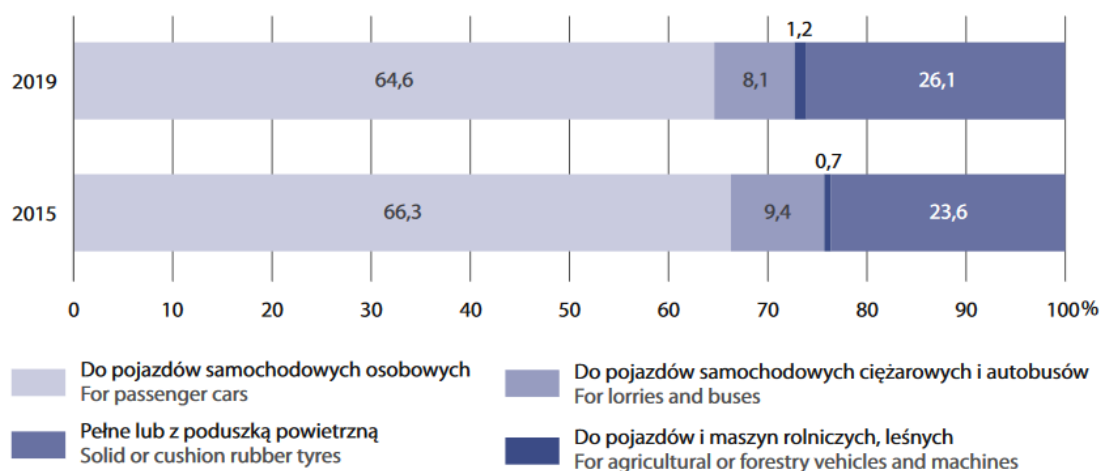
do Polski o ponad 18,3%- do poziomu 3,4mld euro. Z udziałem 2% w imporcie globalnym Polska znajduje się na 14-tym miejscu największych importerów [1].

Produkcja gumy naturalnej i syntetycznej na świecie (tys. t)



Rysunek 1.1. Produkcja gumy naturalnej i syntetycznej na świecie [tys.t] [1]

W publikacji analitycznej Głównego Urzędu Statystycznego [2] obserwacją objęto 176 wyrobów i grup asortymentowych. W latach 2015-2019, których dotyczyły obserwacje, odnotowano wzrost produkcji opon ogółem. Wyjątkiem jest rok 2017, w którym odnotowano spadek produkcji opon. Rok 2019 zakończono z łączną produkcją 50 025 tys. opon, z tego 64,6% to opony przeznaczone do pojazdów samochodowych osobowych. Szczegółowy podział ilości poszczególnych rodzajów opon przedstawia rysunek 1.2.



Rysunek 1.2. Struktura produkcji opon według rodzaju [2]

2. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA

2.1. Gospodarka w obiegu zamkniętym – założenia

W związku z dynamicznym rozwojem przemysłu, pojawianiem się coraz szerszej gamy różnorodnych wyrobów oraz odpadów z nimi związanych, tzn. odpadów powiązanych z procesami wytwórczymi oraz odpadów użytkowych, świat stoi przed wyzwaniem, jakim jest zmniejszenie wielkości emitowanych odpadów. Dotychczasowy, liniowy model ekonomiczny gospodarki, w której funkcjonowały zasady: „wydobądź (surowce) – wytwórz (produkt) – wykorzystaj – wyrzuć” zmienia się, nie tylko z perspektywy polityków, ale także całego społeczeństwa. Nietrudno wyobrazić sobie, jakie ilości odpadów gumowych i innych, trafiło do środowiska, negatywnie wpływając na nasze życie. W tym celu coraz prężniej rozbudowywany jest zamysł gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ, ang. Circular Economy). GOZ definiuje się jako koncepcję, której celem jest racjonalne wykorzystywanie zasobów z jednoczesnym ograniczeniem negatywnego oddziaływania na środowisko przez produkty, które są wytwarzane. Rozumie się przez to jak najdłuższe pozostanie produktów w gospodarce, tzn. tak długie jak jest to możliwe oraz wytwarzanie jak najmniejszej ilości odpadów.

Na początku XXI wieku podjęto pierwsze wyzwania mające na celu wdrożenie koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym. Chiny, przyjmując w 2002 roku nowy plan rozwoju i zatwierdzając prawo łączące rozwój industrialny z aspektami środowiskowymi, stały się prekursorem tej inicjatywy.

2.1.1. Wymagania międzynarodowe i krajowe

W Polsce resortem koordynującym wdrażanie idei GOZ jest Ministerstwo Rozwoju. W 2019 roku Rada Ministrów podjęła uchwałę dotyczącą przyjęcia „Mapy drogowej transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym” [3]. Z założenia idea przeczy modelowi linearnemu „weź, wyprodukuj, zużyj, wyrzuć”. Wdrożenie GOZ powinno zaczynać się na etapie wydobycia surowców i istnieć dalej przez projektowanie nowych produktów, nowych fabryk, a minimalizacja odpadów użytkowych to jeden z ostatnich kroków. Zwiększenie jakości oraz częstotliwości recyklingu stało się celem wszystkich regulacji dotyczących zamknięcia obiegu tworzyw sztucznych w krajach Unii Europejskiej. Zgodnie z założeniami „Europejskiego Zielonego Ładu” do 2050 roku gospodarka unijna powinna stać się neutralna dla klimatu oraz zasobooszczędna. Rok 2020 przyniósł nową „Strategię przemysłową” oraz „Plan działania GOZ”, w ramach wdrażania programu Zielony Ład. Spełnienie wszystkich postawionych wymagań stanowi jedno z największych wyzwań dla firm m.in. z branży chemicznej. Wiąże się z koniecznością ograniczenia zużycia surowców, odzyskiwaniem materiałów i recyklingu odpadów [4].

Metodą na zrealizowanie wymagań związanych z GOZ są m.in. materiały biodegradowalne lub ponowne wykorzystanie produktów bądź ich elementów. W związku z procentowym udziałem materiałów polimerowych, gumowych w przemyśle konieczne okazało się wdrożenie idei GOZ również w szerokorozumianym przemyśle polimerowym. Wiąże się to z tematem recyklingu materiałów polimerowych, ale również z wydłużeniem życia takich materiałów, ponownym ich wykorzystaniem.

2.1.2. Recykling sposobem na gospodarkę w obiegu zamknięty

Recykling, inaczej recyrkulacja, rozumiany jest jako proces lub ich zbiór, mający na celu przetwarzanie produktów wycofanych z eksploatacji, wprowadzając uzyskane materiały ponownie do obiegu m.in. poprzez wprowadzenie ich do produkcji nowych produktów. Główną zasadą recyklingu jest maksymalizowanie ponownego wykorzystania materiałów odpadowych, przy czym zakłada się, że nakłady do ich przetwarzania powinny być minimalizowane. Umożliwia to zmniejszenie zużycia surowców naturalnych, ma to duże znaczenie zwłaszcza w przypadku surowców występujących w ograniczonych ilościach, ze względów środowiskowych oraz surowców, których wydobycie, przetworzenie i transport generują wysokie koszty ze względów finansowych. Ważnym etapem jest rozważanie możliwości oraz opłacalności recyklingu materiału odpadowego. Konieczne jest sprecyzowanie w jaki sposób, jaką ilość i jakim kosztem można poddać materiał recyklingowi. Określając metodę recyklingu należy uwzględnić skład chemiczny i właściwości fizykochemiczne odpadu i uwzględnić jego wpływ na docelowy nowy produkt, w którego skład odpad ma wchodzić. Trzeba także ocenić czy zmiany zachodzące w gotowym wyrobie są dopuszczalne, sprawdzić na jaką skalę możliwy jest recykling odpadu w sposób nie wywierający znaczącego wpływu na bezpieczeństwo procesu prowadzonego z udziałem materiału poddanego recyklingowi. Ważne jest, aby dokonać szczegółowej oceny właściwości oraz jakości odpadu poddawanego recyklingowi, aby właściwie zdecydować o metodzie recyklingu, która będzie odpowiednia.

Odpowiednim przykładem produktu gumowego, który daje możliwość recyklingu i pozwala opisać jego ideę, jest opona. Zakłada się, że recykling opony można podzielić na trzy podstawowe etapy:

- Regeneracja opon,
- Recykling materiałowy,
- Recykling energetyczny.

Pierwsza z opcji obejmuje proces ponownego bieżnikowania. Możliwe jest to przy zastosowaniu metody „na zimno” lub „na ciepło”. W pierwszym przypadku przykleja się nową warstwę bieżnika na odpowiednio przygotowaną powłokę, ze zdartą warstwą bieżnika. W drugim przypadku wykorzystywana jest specjalna metalowa forma, w której nowa warstwa niewulkanizowanego bieżnika nakładana jest na przygotowaną oponę, a następnie poddawana jest wulkanizacji. Regeneracja zużytych opon pozwala na wydłużenie czasu życia wyrobu, dzięki czemu zmniejsza się zapotrzebowanie na produkcję nowych opon. Wykorzystanie tej metody zapobiega powstawaniu nadmiernej ilości opon odpadowych w założonym czasie.

Recykling materiałowy obejmuje rozdrobnienie gumy odpadowej w celu wykorzystania jej w nowych procesach wytwórczych. Stosowane są dwie metody recyklingu materiałowego. Pierwsza, najbardziej rozpowszechniona, to metoda mechanicznego cięcia gumy przez tzw. strzępiarki. Jest to mechaniczne rozdrobnienie elementów gumowych na mniejsze kawałki, które mogą być poddawane dalszej obróbce. Drugą, bardziej zaawansowaną technologicznie, metodą jest technologia kriogeniczna [5, 6]. Materiał gumowy w pierwszym etapie jest

zamrażany przy użyciu ciekłego azotu. Po zamrożeniu materiał traci swoje właściwości, staje się kruchy. Pozwala to na łatwe i szybkie rozdrobnienie w młynach młotkowych.

Po rozdrobnieniu gumy można podzielić ją ze względu na wielkość kawałków:

- Strzępy (40-300mm)
- Czipsy (10-40mm)
- Ścier (0-40mm)
- Granulat (1-10mm)
- Miał (<1mm)
- Pył (<0,5mm)

Jakość rozdrobnienia materiału oraz wielkość uzyskanych fragmentów gumowych ma znaczący wpływ na dalsze wykorzystanie otrzymanego półproduktu.

Otrzymywanie energii przy wykorzystaniu odpadów gumowych określa się jako recykling energetyczny. Dzięki tej metodzie możliwe jest częściowe odzyskanie energii zużytej na wytworzenie określonych wyrobów, które zostały zakwalifikowane jako zużyte i nie nadające się do dalszego użytku w niezmienionym stanie. W zależności od zastosowanej technologii możliwe jest uzyskanie stałych, ciekłych lub gazowych nośników energii. Często ta metoda recyklingu określana jest jako metoda termiczna, gdyż w większości przypadków wiąże się z uzyskaniem energii w postaci cieplnej lub elektrycznej, np. w spalarniach. W związku z potrzebą utylizacji coraz większej ilości odpadów gumowych w wielu miejscach powstają zupełnie nowe spalarnie, ale powszechnie stosowaną metodą jest również rozbudowa i poszerzenie działalności już istniejących spalarni. W związku z ograniczeniem składowania odpadów biodegradowalnych oraz dostosowaniem instalacji do potrzeb aglomeracji miejskiej, w Warszawie realizowany jest projekt „Rozbudowa i modernizacja zakładu unieszkodliwiania stałych odpadów komunalnych przy ul. Zabranieckiej 2, w Dzielnicy Targówek”, inwestorem tego projektu jest Miejskie przedsiębiorstwo Oczyszczania w m.st. Warszawie Sp. z o.o. W wyniku realizowanego projektu wybudowane zostaną dwie nowe linie termicznego przekształcania odpadów komunalnych, instalacja do waloryzacji żużli wraz z odzyskiem metali żelaznych i nieżelaznych oraz nowoczesna, automatyczna sortownia. Miasto zyska nowoczesną instalację do odzysku surowców i energii z odpadów [7].

W ramach recyklingu energetycznego odpady gumowe są spalane w cementowniach [8]. Wartość energetyczna opon wynosi 7500kcal/kg, czym przewyższa wartość energetyczną m.in. węgla- 6300kcal/kg. W Polsce, cementownia Góraźdże spala ok. 12 ton opon rocznie. Specyficzna atmosfera i wysoka temperatura charakteryzująca proces wypalania klinkieru powodują, że w piecach cementowych zachowanie wymaganych prawnie standardów emisyjnych (Tab. 2.1) i wymagań procesowych jest znacznie łatwiejsze niż w innych instalacjach [9]. Opony są przyjmowane za darmo, podczas gdy przedsiębiorstwa oferujące utylizację w spalarniach pobierają opłaty rzędu od 300 do 3 000zł za tonę materiału gumowego. Pojawia się coraz więcej cementowni zainteresowanych przyjęciem materiału gumowego w celu spalania, unieszkodliwiania, m.in. Strzelce Opolskie, Cementownia Nowiny. Analizując

ilość powstających odpadów zarówno komunalnych, jak i przemysłowych, mówi się o potrzebie powstania minimum 8 spalarni odpadów. Zakładając, iż odpadowy materiał gumowy zaczęłyby przyjmować wszystkie znajdujące się na terenie Polski cementownie i zastąpiłyby ok.10% paliwa tradycyjnego oponami, rocznie udałoby się zutylizować w ten sposób ponad 300 000 ton. Podobną praktykę spalania zużytych opon w cementowniach stosuje się w Stanach Zjednoczonych, Kanadzie, Japonii, Niemczech, Belgii. Anglia oraz Niemcy stały się prekursorami, otwierając pierwsze elektrownie, w których paliwo stanowią opony [10]. Poza piecami cementowymi możliwość współspalania odpadów wykazują również energetyczne kotły pyłowe, wymagałoby to jednak wprowadzenia modernizacji instalacji oczyszczania spalin, ze względu na konieczność spełnienia wymagań dotyczących emisji do powietrza.

Należy uwzględnić, iż piece do wypalania klinkieru nigdy nie będą w stanie zastąpić profesjonalnych spalarni odpadów. Mogą jedynie stanowić miejsce częściowej utylizacji odpadów, w których będą one pełniły rolę paliw alternatywnych, gdzie energia chemiczna może być substytutem paliw kopalnych. Według danych z 2002 w Polsce energia pochodząca ze spalania różnego rodzaju odpadów zastąpiła energię ze spalania paliw kopalnych tylko w 3% [11]. W krajach Unii Europejskiej udział ten to ok. 12%. W Niemczech w roku 2000 ze spalania odpadów różnego typu uzyskano aż. 25,7% energii. Krajami UE wiodącymi prym pod względem ilości energii otrzymywanej ze spalania odpadów są Holandia (54%) oraz Francja (42%). Deklaruje się, że najczęściej współspalanymi odpadami w piecach cementowych są zużyte opony i odpady gumowe, odpady z produkcji papieru, oleje przepracowane, drewno odpadowe, tworzywa sztuczne i zużyte rozpuszczalniki. Jednymi z najrzadziej współspalanych odpadów są odpady komunalne. Niekorzystny wpływ na jakość klinkieru mają przede wszystkim metale ciężkie. Natomiast obecność takich pierwiastków jak sód czy potas jest kategorycznie wykluczona, gdyż nawet niewielkie stężenia znacząco pogarszają parametry aplikacyjne wytwarzanego cementu (Tab. 2.1).

Paliwo z odpadów po pierwotnej obróbce i przygotowaniu do spalania, może być wprowadzane do pieca wraz z paliwem podstawowym przez główny palnik pieca. Kolejną możliwością jest kierowanie paliwa alternatywnego do wtórnego spalania przez umieszczenie go w komorze wlotowej pieca. Ważne jest, aby skład fizykochemiczny odpadów wykorzystywanych do współspalania był odpowiednio dostosowany. Zbyt duża zawartość procentowa określonych pierwiastków może zakłócać proces wypalania klinkieru, obniżając jego jakość i zwiększając emisję zanieczyszczeń. Określono zawartość metali w odpadach, które potencjalnie mogą służyć jako paliwa. Odniesiono je do typowej dla węgla kamiennego (25MJ/kg). Jeśli stosowane odpady charakteryzują się wyższą lub niższą wartością opałową niż przyjęty poziom, wielkości te zmieniają się proporcjonalnie.

Tablica 2.1. Dopuszczalna zawartość metali dla określonych grup odpadów [9]

Rodzaj zanieczyszczenia		WARTOŚĆ DOPUSZCZALNA [mg/kg w stanie suchym]			
		Odpady jako paliwo alternatywne		Odpady jako składnik klinkieru mg/kg	Odpady jako dodatek do prod. cementu mg/kg
		mg/MJ	mg/kg przy 25 MJ/kg		
Arsen	As	0,6	15	20	30
Antymon	Sb	0,2	5	1	5
Bar	Ba	8	200	600	1000
Beryl	Be	0,2	5	3	3
Chrom	Cr	4	100	100	200
Cyna	Sn	0,4	10	50	30
Cynk	Zn	16	400	400	400
Kadm	Cd	0,08	2	0,8	1
Kobalt	Co	0,8	20	30	100
Miedź	Cu	4	100	100	200
Nikiel	Ni	4	100	100	200
Ołów	Pb	8	200	50	75
Rtęć	Hg	0,02	0,5	0,5	0,5
Tal	Tl	0,12	3	1	2
Wanad	V	4	100	200	300

Wartym uwagi jest fakt, iż popiół po spalaniu odpadów gumowych i odzyskaniu energii ze spalania tych materiałów, potencjalnie może zostać wykorzystany jako surowiec do dalszych procesów produkcyjnych. Przy założeniu odpowiedniego składu popiołu, który nie spowoduje wprowadzenia do nowej produkcji związków szkodliwych, niebezpiecznych, czy zwyczajnie niepożądanych, popiół może być zastosowany m.in. jako zastępnik tradycyjnych napełniaczy mieszanek gumowych. Możliwe jest częściowe wyeliminowanie tradycyjnie stosowanych napełniaczy takich jak węglan wapnia, czy sadza i zastąpienie ich popiołem ze spalania odpadów gumowych. Popiół i żużel po spalaniu odpadów mogą również znaleźć zastosowanie np. jako wypełniacz przy budowie dróg.

2.1.3. Możliwości zastosowań granulatów gumowych

W ramy idei GOZ doskonale wpisuje się poprawa nawierzchni bitumicznych z jednoczesnym wykorzystaniem materiałów recyklingowych, jakimi są np. odpady gumowe. Spoiwo asfaltowe, czyli bitum, jest ubocznym produktem przemysłu naftowego, powstającym w procesie destylacji ropy naftowej. Skład bitumu można określić jako zmienny i złożony, jednak możliwe jest dokonanie podziału na cztery frakcje ogólne: węglowodory aromatyczne (39,6-53,1%), asfaleny (10,3-12,1%), żywice (22,8-34,8%) i węglowodory nasycone (11,9-15,8%). Skalę zastosowania zawdzięcza swojej wysokiej trwałości, wysokiej przyczepności oraz wodoodporności [12]. W budownictwie drogowym bitum mieszany jest z kruszywami o zróżnicowanej frakcji jako spoiwo do wytworzenia mieszanki asfaltowej. Trwałość powstałych w ten sposób mieszanek asfaltowych zależy w dużej mierze od jakości spoiwa bitumicznego. Do uszkodzeń nawierzchni bitumicznych dochodzi na skutek dużego natężenia ruchu pojazdów oraz zmiennych warunków pogodowych, głównie wilgoci, wysokiej oraz niskiej temperatury, promieniowania UV. Podjęto liczne działania w celu wydłużenia żywotności nawierzchni

bitumicznych. Najchętniej wykorzystywaną metodą jest modyfikacja polimeru, a najczęściej spotykanymi w temacie modyfikacji bitumu modyfikatorami są elastomery, chemicznie funkcjonalizowane tworzywa termoplastyczne oraz plastomery [13]. Polimery są wprowadzane do bitumu na drodze reakcji chemicznej w procesie mokrym lub poprzez mieszanie mechaniczne, tzw. proces suchy. Substancje stosowane do modyfikacji bitumu muszą spełniać określone wymagania, takie jak:

- Brak zauważalnego pogorszenia właściwości w temperaturze produkcji mieszanek bitumicznych,
- Zachowanie dobrej kompatybilności chemicznej z bitumem,
- Zwiększenie odporności na odkształcenia i zmniejszenie podatności termicznej,
- Stabilność chemiczna i fizyczna, brak zmian właściwości podczas transportu, przechowywania, przetwarzania i innych operacji [14].

Dodatek polimerowy poprawia właściwości mechaniczne bitumu, przyczepność bitum-kruszywo, zmniejsza podatność temperaturową, dzięki czemu poprawie ulega ogólna wydajność mieszanki bitumicznej, sztywność w wysokiej temperaturze, odporność na wilgoć, trwałość zmęczeniowa i odporność na pękanie w niskiej temperaturze [15-19].

Najczęściej stosowanymi polimerami w sektorze drogowym są elastomery, na których koncentruje się większość artykułów przeglądowych dotyczących polimerowej modyfikacji bitumu. W związku z wysokimi kosztami wprowadzenia do mieszanki polimerów pierwotnych warto się skupić na wspomnianych powyżej materiałach pochodzących z recyklingu, które mogą zastąpić polimery pierwotne wraz z jednoczesnym obniżeniem kosztów takiej modyfikacji.

W związku z dążeniem do zastosowania materiałów recyklingowych, większość ze stosowanych materiałów w postaci granulek, płatków lub proszku, w zależności od przeznaczenia nawierzchni, jej jakości oraz od rodzaju stosowanego materiału recyklingowanego, pochodzi z zakładów, w których materiały te są odpadem poprodukcyjnym lub użytkowym. Wykazano, że polimery reaktywne i plastomery mają tendencję do zwiększania sztywności i odporności na odkształcenia spowodowane obciążeniem, a polimery elastomerowe pozwalają na poprawę właściwości sprężystych [20]. Polimery poddawane są recyklingowi mechanicznemu (zbieranie, sortowanie, rozdrabnianie, mycie lub odkażanie, wytlaczanie, hartowanie, granulowanie) oraz chemicznemu (przekształcenie w energię lub surowiec do produkcji paliw i chemikaliów, np. piroliza, zgazowanie). Częściej stosowaną metodą recyklingu jest recykling mechaniczny, traktowany jako źródło polimerów do modyfikacji bitumu [21]. Najczęściej wykorzystywanymi polimerami z recyklingu są PE, PVC, PP, EVA, EBA oraz EPDM i SBR.

Kompatybilność bitumu z polimerami modyfikującymi jest kontrolowana przez właściwości zarówno samego bitumu, jak i polimeru. Podczas mieszania może wystąpić separacja faz, m.in. ze względu na wysoką masę cząsteczkową polimeru, ale również przez niewystarczającą ilość frakcji maltenów do solwatacji. Separacja faz prowadzi do powstania mieszaniny niejednorodnej, a zatem o słabej stabilności przechowywania i niskiej

kompatybilności polimeru i bitumu [22]. W celu zwiększenia kompatybilności plastomerów i bitumów stosowane są liczne modyfikatory chemiczne.

Włączenie rozdrobnionej gumy oponowej do lepiszcza asfaltowego, z wytworzeniem lepiszcza gumowo-asfaltowego niesie ze sobą szereg korzyści. Odnosząc się do lepiszcza asfaltowego niemodyfikowanego, zauważalnymi różnicami są:

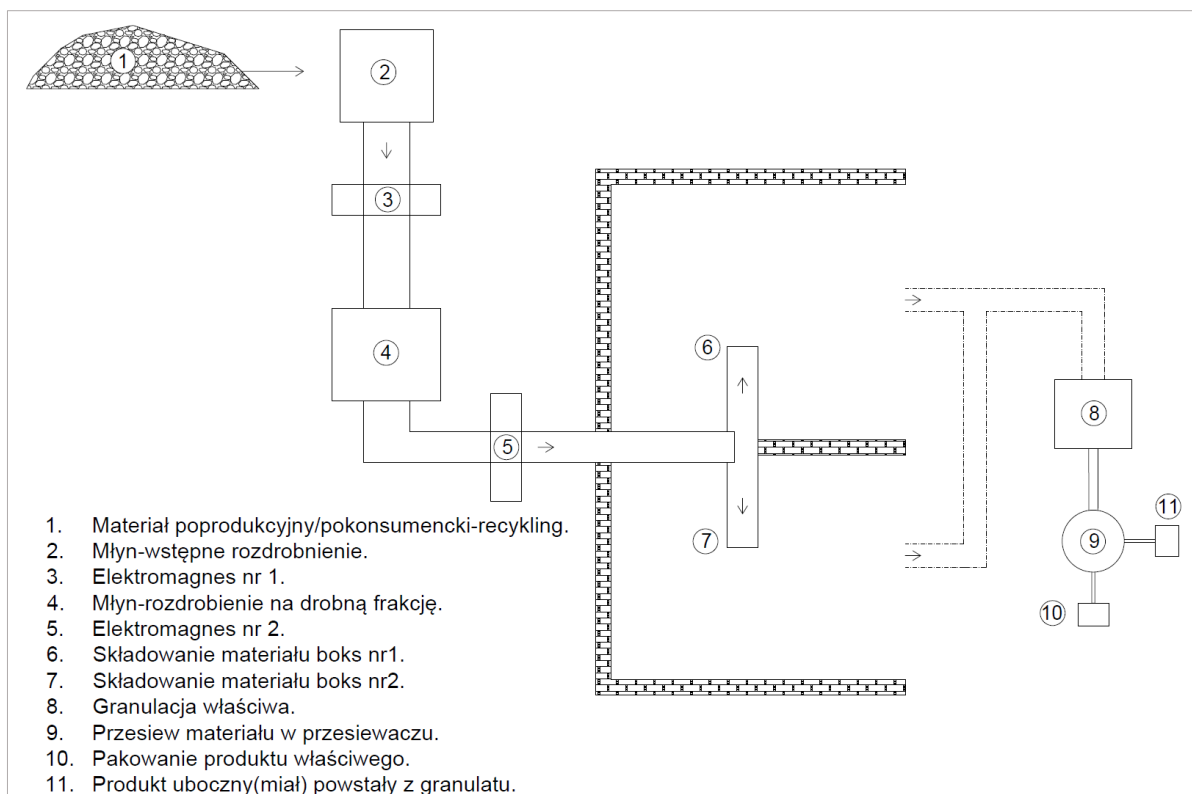
- Poprawa odporności na starzenie technologiczne lepiszcza i eksploatacyjne gotowej nawierzchni,
- Wzrost elastyczności lepiszcza i mieszanki,
- Zmniejszenie ryzyka koleinowania nawierzchni,
- Wzrost odporności na pękanie niskotemperaturowe,
- Wzrost kohezji i odporności na pękanie związane ze zmęczeniem materiału,
- Poprawa odporności na działanie czynników zewnętrznych: atmosferycznych i środowiskowych, tzn. powietrze, woda, poprawa wodo- i mrozoodporności,
- Zmniejszenie stopnia hałasu wytwarzanego podczas użytkowania nawierzchni [23].

Poliuretan (PU) stanowi materiał często wykorzystywany do produkcji powłok, klejów. Znalazł zastosowanie w szerokim obszarze inżynierii materiałowej, m.in. do produkcji obuwia, powłok lotniczych, pian elastycznych różnego zastosowania [24]. Do głównych zalet poliuretanu zalicza się wysoką trwałość, wytrzymałość, odporność chemiczną, połączenie wysokich wartości wydłużenia z odpowiednimi wartościami twardości i wytrzymałości. W celu wprowadzania kolejnych udoskonaleń tego materiału stosuje się liczne dodatki i modyfikatory. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie gumowych materiałów recyklingowych jako napelnaczy PU. Zawarcie tego typu materiałów w składzie m.in. pianek poliuretanowych pozwala na obniżenie ceny gotowego wyrobu, ale również na poprawę właściwości wytrzymałościowych, zwiększenie elastyczności materiału czy obniżenie masy docelowej. Udowodniono, że stosowanie drobnych frakcji materiałów gumowych pochodzących z recyklingu opon czy z produkcji wyrobów gumowych nie wpływa negatywnie na właściwości pianek PU [25]. Dodatkowo obecność miazgi gumowej w matrycy pianki poliuretanowej korzystnie wpływa na wytrzymałość na ściskanie oraz na właściwości tłumiące drgania akustyczne. Na podstawie wykonanych badań z wykorzystaniem dwóch rodzajów gumy: nie poddanej obróbce oraz odzyskiwaną metodami termiczno-mechanicznymi, zauważono istotne zmiany w strukturze komórkowej pianki PU, widoczne na obrazach SEM. Pomiary pęcznienia wykazały wzrost gęstości usieciowania dla pianek z dodatkiem odpadu gumowego. Potwierdzony został także wzrost temperatury zeszklenia oraz poprawa stabilności termicznej- modyfikacja zwiększyła temperaturę początku degradacji o nawet 14°C w stosunku do próbki odniesienia [26].

Należy uwzględnić, iż usieciowana struktura rozdrobnionych odpadów gumowych ma znaczący wpływ na wytrzymałość oddziaływań międzyfazowych między cząstkami gumy a matrycą polimerową. Włączenie dużych ilości zmielonej gumy oponowej (GTR) do kompozycji polimerowej niesie ze sobą w większości przypadków pogorszenie właściwości

mechanicznych. Metodą, która pozwala uniknąć niepożądanych skutków stosowania dodatku GTR jest pieniecie materiału przetwórczego [27]. Widoczna jest tendencja do stosowania chemicznego pienia mieszanych poliolefin odpadowymi cząstkami gumy. Alternatywą mogą być spienione materiały poliuretanowe (PUF) wypełnione GTR, których właściwościami można sterować poprzez zmianę struktury chemicznej poliuretanu, rodzaj stosowanych modyfikatorów tzn. środków porotwórczych, katalizatorów, surfaktantów, czy zawartość wypełniacza.

Coraz większa ilość producentów granulatu gumowych do swojej oferty wprowadza granulaty gumowe typu recykling, m.in. Unirubber, Plastech, Recykl czy Rubtiler. Metodą rozdrabniania mechanicznego (Rys. 2.1) przetwarzana jest guma na bazie kauczuków SBR oraz EPDM. Głównymi źródłami gumy przeznaczonej do rozdrabniania są przemysł oponowy: bieżniki oponowe, dętki, przemysł wyrobów hydraulicznych: opaski, uszczelki. Odpowiednio wyselekcjonowany materiał gumowy, o odpowiedniej twardości, zawartości procentowej kauczuku, kolorze oraz bez wtrąceń innych materiałów (np. metal, aluminium, tkaniny) zostaje poddany wstępnemu rozdrobieniu, w celu umożliwienia i usprawnienia dalszej obróbki mechanicznej. Wstępnie rozdrobiony materiał poddaje się granulowaniu, w celu uzyskania założonej wielkości ziaren gumowych, granulek. Frakcja docelowa jest zależna od dalszego przeznaczenia granulatu gumowego. Możliwe jest wykorzystanie granulatu gumowego typu recykling jako materiał do wykonania podbudowy pod nawierzchnie sportowe, rekreacyjne, palce zabaw i inne oraz w roli wypełnienia do nawierzchni typu sztuczna trawa [28]. W pierwszym przypadku rolą granulatu typu recykling jest przede wszystkim zapewnienie spełnienia wymagań dotyczących upadkowości dla wymienionych nawierzchni użytkowych.



Rysunek 2.1. Instalacja do przetwarzania materiału recyklingowego EPDM/SBR

Granulat gumowy jest łączony z lepiszczem poliuretanowym, z mieszanki tworzona jest warstwa o określonej grubości, która stanowi podstawę dla warstwy docelowej [29]. Wskaźnikiem wymagań dotyczącym upadkowości jest tak zwana krytyczna wysokość upadku (ang. Head Injury Criterion, HIC), czyli górna granica wysokości swobodnego upadku, dla której nawierzchnia pokrywająca podłoże zapewni zadowalający poziom amortyzacji uderzenia. Jako definicję wysokości swobodnego upadku należy przyjąć wysokość z jakiej spada ciało na powierzchnię odpowiednio amortyzującą. Analizując plac zabaw dla dzieci, wysokością swobodnego upadku będzie wysokość od podłoża do najwyższego punktu zabawki, stanowiącej stabilne podparcie dla użytkownika. Warto zaznaczyć, że uwzględniane są jedynie przypadki poprawnego, prawidłowego korzystania z zabawki, tzn. zgodnie z jej przeznaczeniem i potencjalną instrukcją użytkowania. Nie przewiduje się, aby użytkownik mógł znaleźć się powyżej najwyższego punktu dopuszczonego przez producenta do użytku. W Polsce normą dedykowaną jest norma PN-EN 1177, w której zawarto ścisłe wymagania w zakresie krytycznego upadku w celach certyfikacyjnych. Certyfikowane nawierzchnie mają zapewnić najwyższy poziom bezpieczeństwa użytkownikom, korzystającym z obiektów zgodnie z zaleceniami. Granulat gumowy typu recykling stanowiący wypełnienie sztucznej trawy, stosowany jest w celu zapewnienia odpowiedniego wyglądu oraz zachowania właściwości użytkowych boisk. W tym przypadku, poza odpowiednią wielkością ziaren, ważne jest zapewnienie, iż materiał nie będzie pylił oraz wydzielał nieprzyjemnego czy szkodliwego dla użytkowników zapachu. By umożliwić wykorzystanie materiałów gumowych pochodzących z recyklingu w celach budowy podbudowy nawierzchni sportowych, rekreacyjnych, placów zabaw, bądź jako wypełnienie nawierzchni typu sztuczna trawa, konieczne jest zapewnienie, iż materiał jest bezpieczny, nie oddziałuje negatywnie na zdrowie i komfort użytkowników. W tym celu producenci podejmujący produkcję granulatów z materiałów z recyklingu są zobowiązani do wykonania niezbędnych badań fizyko-chemicznych dla wytwarzanych granulatów. Jednym z najważniejszych dokumentów jest Atest Higieniczny, który stanowi zapewnienie, iż materiał nie stanowi zagrożenia dla zdrowia i życia użytkowników.

Jak już wcześniej wspomniano, recykling opon samochodowych polegający na rozdrabnianiu, szlifowaniu i czyszczeniu jest stosunkowo skuteczną metodą przetwarzania, która pozwala zaspokoić potrzebę zrównoważonego wykorzystania materiałów uznawanych jako odpad. W przemyśle budowlanym, jednym z rozwiązań mających zapewnić energooszczędność i ogólnie rozumianą ochronę środowiska jest materiał nazywany pianobetonem. Pianobeton jest materiałem budowlanym, który mimo wielu zalet proekologicznych, charakteryzuje się zużyciem dużej ilości materiałów cementowych do produkcji, co generuje wysokie koszty. Podążając za koniecznością minimalizowania nie tylko wpływu materiału na środowisko, ale również zmniejszeniem kosztów produkcji, podjęto badania związane z częściowym zastąpieniem materiałów cementowych przez rozdrobnione odpady gumowe. Pianobeton w porównaniu do materiałów tradycyjnych nie zawiera kruszyw, zamiast wypełnienia w postaci kruszywa, występuje duża ilość gęstej pianki, która zmniejsza masę gotowego wyrobu oraz pełni rolę izolacji cieplnej, zapewnia dobrą odporność ogniową i izolację akustyczną. Pianobeton jest powszechnie stosowany w budownictwie mieszkaniowym oraz do wypełniania studzienek [30]. Głównymi wadami pianobetonu są niska wytrzymałość,

częste występowanie pęknięć, wysoka zdolność absorpcji wody. Znane są badania wpływu różnych rozmiarów cząstek odpadów budowlanych oraz rozbiórkowych, a także zmian zawartości pianki na wydajność spienionego betonu [31]. Efektem było stwierdzenie, iż wraz ze wzrostem zawartości piany maleją wartości wytrzymałości na ściskanie i gęstości, z jednoczesnym wzrostem absorpcji wody. Próby pianobetonu z częściowym zastąpieniem cementu przez materiał powstały na skutek sproszkowania cegły glinianej [32] wykazały, że dodatek ten zmniejsza skurcz wysychający pianobetonu i wytrzymałość na ściskanie. Dodatek granulatu gumowego, jako zielona bio-alternatywa pochodząca z recyklingu opon, może poprawić odporność na pęknięcie, odporność na cykle zamrażania i rozmrażania, udarność i zmniejszyć kruchość. Takie działanie zastosowanego dodatku wiąże się z korzyściami ekonomicznymi [33]. Powszechnie dostępne i znane są badania dotyczące wpływu zastąpienia kruszywa granulatem gumowym w celu analizy zmian we właściwościach mechanicznych tzw. betonu gumowego [34, 35]. Wyniki pokazały, że włączenie cząstek gumy zmniejsza wytrzymałość betonu na ściskanie (Tab. 2.2), ale jednocześnie obniża gęstość i zwiększa odporność na uderzenia w porównaniu do standardowego betonu. Wyniki uległy znaczącym zmianom przy zastąpieniu ok. 10% materiału bazowego materiałem gumowym. Udowodniono, że spadki wytrzymałości znacznie wzrastają ze wzrostem domieszki gumy, z czego wynika, że zawartość gumy w mieszance nie powinna przekraczać 20% całkowitej objętości kruszywa. Rozważano również wpływ wielkości ziaren gumy na właściwości mechaniczne oraz trwałość betonu [36, 37]. Badania wykazały, że dla partii gumy w zakresie 0,5 do 2,5mm po cyklu zamrażania i rozmrażania, dodanie cząstek gumy o wielkości <0,5mm może okazać się najtrafniejszym wyborem. Mniejsze ziarna gumy uszczelniają materiał i zmniejszają wpływ cyklu zamrażanie-rozmrażanie na właściwości materiału. Działanie proszku kauczuku nitrylowego na porowatość pianobetonu określono jako pozytywną [38]. Proszek kauczuku nitrylowego poprawił właściwości pochłaniania dźwięku i zwiększył porowatość pianobetonu. Guma blokuje kanały przenikania między porami i poprawia wodoodporność pianobetonu. Z powyższych rozważań wynika zatem, iż pianobeton z gumą z recyklingu ma zalety zarówno czystego pianobetonu (lekki, samozagęszczalny, izolacja dźwięku, odporność na wodę), jak i gumobetonu (dobre tłumienie, wysoka ciągliwość, wytrzymałość i odporność na uderzenia) [39].

Tablica 2.2. Wyniki wytrzymałości na ściskanie cylindrów betonowych [35]

Rubber (%)	MIX1	f _c	Avg. MPa	MIX2	f _c	Avg. MPa	MIX3	f _c	Avg. MPa	MIX4	f _c	Avg. MPa
	No.	(MPa)		No.	(MPa)		No.	(MPa)		No.	(MPa)	
0%	1	32.16	30.42	6	36.90	37.19	11	42.27	43.42	16	50.65	51.54
		28.68			37.47			44.56			52.43	
5%	2	15.41	16.15	7	27.46	26.88	12	32.40	30.07	17	40.09	39.95
		16.88			26.3			33.73			39.8	
10%	3	13.55	13.82	8	25.76	24.13	13	28.40	28.15	18	35.45	34.63
		14.08			22.5			27.90			33.80	
15%	4	12.55	11.88	9	20.36	19.53	14	22.58	22.13	19	25.28	23.96
		11.20			18.70			21.67			22.63	
20%	5	9.40	8.97	10	14.50	13.65	15	15.70	16.30	20	18.31	18.93
		8.54			12.80			16.90			19.55	

2.2. Podział materiałów polimerowych

Podziału polimerów można dokonać na kilka sposobów, m.in. według źródła pochodzenia, ze względu na strukturę, ze względu na właściwości lub metodę, według której są otrzymywane, czyli ze względu na rodzaj zastosowanej polimeryzacji. W sposób uproszczony klasyfikację polimerów można przedstawić jako:

- a) Podział ze względu na pochodzenie, źródło:
 - Polimery naturalne
 - Polimery semisyntetyczne
 - Polimery syntetyczne
- b) Podział ze względu na strukturę, budowę:
 - Polimery liniowe (termoplasty)
 - Polimery o łańcuchach rozgałęzionych
 - Polimery usieciowane (duroplasty- termoutwardzalne, chemoutwardzalne)
- c) Podział ze względu na siły molekularne:
 - Polimery elastomerowe (wulkanizujące, niewulkanizujące)
 - Polimery termoutwardzalne
 - Polimery termoplastyczne
 - Polimery włókniste
- d) Podział ze względu na rodzaj polimeryzacji:
 - Polimery addycyjne
 - Polimery kondensacyjne

Polimery naturalne stały się obiecującymi materiałami wpisującymi się w zrównoważony rozwój materiałów w obszarach takich jak opakowania żywności, biomedycyna, magazynowanie energii czy elektronika [40]. Jednocześnie popularnym rozwiązaniem stało się projektowanie materiałów zaawansowanych, bazujących na odnawialnych surowcach, zgodnie z zasadami tzw. „zielonej chemii”. W naturze występuje wiele polimerów, będących składnikami systemów biologicznych odpowiedzialnych za wykonywanie wielu podstawowych funkcji w organizmach żywych. Celuloza i chityna odgrywają kluczową rolę w utrzymaniu integralności strukturalnej komórek roślin oraz zwierząt [41]. Różnorodność występowania i pełnionych funkcji zapewnia polimerom naturalnym charakterystyczne właściwości fizykochemiczne i biologiczne, które mogą stanowić interesujące cechy przydatne, poszukiwane w wielu różnych dziedzinach [42]. Popularne stało się stosowanie polimerów naturalnych m.in. w produkcji wyrobów papierniczych, tekstyliów, jako dodatki do produktów spożywczych [42, 43]. Uwzględniając naturalne występowanie, odnawialność i ujemny ślad węglowy polimerów pochodzących z zasobów odnawialnych [45], ich zastosowanie można określić jako korzystne i może odegrać kluczową rolę w rozwoju materiałów takich jak folie, membrany [46, 47], powłoki [48, 49], hydrożele [50]. Wykorzystanie zielonych surowców stało

się drogą do zmniejszenia masowego zużycia zasobów kopalnych, związanego z wyczerpywaniem rezerw.

Polimery syntetyczne, zwłaszcza wszelkiego rodzaju tworzywa sztuczne, uważane są za jedną z najważniejszych innowacji ubiegłego stulecia. Od momentu wprowadzenia pierwszych polimerów syntetycznych na rynek, tradycyjne materiały takie jak metale, szkło, włókna naturalne oraz drewno stały się zastępowalne życiu codziennym, a przede wszystkim w rozwiązaniach inżynierskich i przemysłowych [51]. Wyparcie materiałów tradycyjnych było możliwe dzięki niskiemu kosztowi produkcji, doskonałym właściwościom termomechanicznym, wysokiej odporności chemicznej i wszechstronności zastosowania nowych materiałów. Ważnym aspektem, jest również możliwość projektowania właściwości otrzymywanych polimerów syntetycznych dzięki doborowi odpowiednich monomerów, dodatków, projektowaniu rozmieszczenia, charakteru i ilości ich składników. Dużą zaletą jest możliwość zaprojektowania materiału bezpośrednio dla konkretnego zastosowania przemysłowego, czy użytkowego. Ze względu na coraz silniej rozwijające się potrzeby oraz możliwości ilość znanych związków polimerowych, otrzymywanych na drodze reakcji polimeryzacji, stale wzrasta. Otrzymywane są materiały polimerowe o różnych zastosowaniach i znacząco różniące się względem siebie właściwościami. Generuje to potrzebę stosowania licznych podziałów polimerów nie tylko ze względu na ich pochodzenie, ale również ze względu na ich właściwości, które wpływają na sposób przetwarzania, czy metodę otrzymywania.

Często stosowanym podziałem jest podział polimerów ze względu na właściwości użytkowe i metody przetwórstwa.

a) Plastomery [52], które pod wpływem naprężeń w warunkach temperatury pokojowej wykazują małe odkształcenia. Pod obciążeniem ulegają odkształceniom odwracalnym, jednak pod dużym obciążeniem dochodzi do ich mechanicznego zniszczenia. Charakteryzują się wysoką wartością modułu Younga.

- Termoplasty, materiały termoplastyczne, polimery liniowe, które podczas ogrzewania przechodzą w stan plastyczny, przy obniżeniu temperatury twardnieją. Wykazują możliwość wielokrotnego przetwarzania. Rozróżnia się termoplasty amorficzne oraz częściowokrystaliczne.

- Duroplasty, materiały termoutwardzalne i chemoutwardzalne. Cechują się doskonałymi właściwościami izolacyjnymi, dużą sztywnością i stabilnością wymiarową. Są to kruche materiały o gęstym usieciowaniu. Możliwe jest tylko jednokrotne przetwórstwo, kształtowanie.

Polimery termoutwardzalne charakteryzują wolne grupy funkcyjne zdolne do udziału w dalszych reakcjach chemicznych. W trakcie ogrzewania mięknią. Po kondycjonowaniu w podwyższonej temperaturze przez dłuższy czas ulegają nieodwracalnej reakcji sieciowania. Po utwardzeniu są nietopliwe i nierozpuszczalne. Polimery chemoutwardzalne pod wpływem działania utwardzaczy ulegają utwardzeniu w temperaturze pokojowej.

Elastomery [53] to związki wielkocząsteczkowe, sztuczne lub naturalne materiały o zdolności do znacznej deformacji o charakterze odwracalnym pod wpływem działania sił

mechanicznych, z zachowaniem struktury (długie łańcuchy są usieciowane, tworzą strukturę nieregularną). Właściwości sprężyste są zależne od długości łańcuchów, stopnia ich zwinięcia, ilości występujących wiązań poprzecznych między łańcuchami. Ilość wiązań poprzecznych determinuje elastyczność polimeru: zwiększenie ilości mostków powoduje wzrost twardości i wytrzymałości, z jednoczesnym obniżeniem elastyczności elastomeru. Cechują się małym modułem Younga. Elastomery są jednym z najczęściej wykorzystywanych polimerów, służą do uzyskiwania materiałów elastycznych, zapewniających wysoką elastyczność i dobre właściwości użytkowe. Stosowane są w szerokim zakresie w do produkcji części samochodowych i lotniczych, elementów odpornych na wibracje do maszyn, budynków oraz sprzętów sportowych. Szczególnym zastosowaniem elastomerów jest produkcja narzędzi i elementów stosowanych w zaawansowanych technikach medycyny oraz w przypadku robotów [54]. Najlepszą metodą testowania materiałów elastomerowych jest próba rozciągania, pozwala na ocenę związku między naprężeniem a doksztalceniem generowanym przez rozciąganie w jednej osi. Elastomery ulegają dużej deformacji przy niskim naprężeniu, wykazują zdolność do powrotu do kształtu pierwotnego po ustąpieniu naprężenia. Zdolność tę elastomery zawdzięczają odpowiedniej ruchliwości molekularnej, która umożliwia zniekształcenie konformacji polimeru pod wpływem działania przyłożonej siły. Wydłużenie do momentu pęknięcia elastomeru usieciowanego jest proporcjonalne do połowy masy cząsteczkowej między punktami usieciowania łańcuchów polimerowych budujących związek elastomerowy. Wynika z tego, iż właściwości mechaniczne elastomeru można regulować poprzez zmianę gęstości sieciowania. Zwiększenie usieciowania powoduje zwiększenie modułu sprężystości z jednoczesnym osłabieniem zdolności do wydłużania przy rozciąganiu. Podczas projektowania elastomeru o założonych właściwościach mechanicznych, ważne jest uwzględnienie wpływu interakcji między łańcuchami, ale również wpływu wprowadzenia różnych wiązań pomiędzy łańcuchami polimerowymi. Zawsze należy brać pod uwagę interakcje i splątania między cząsteczkami. Obecność interakcji pomiędzy łańcuchami polimerowymi umożliwia rozpraszanie energii w celu zwiększenia wytrzymałości elastomeru. W związku z tym, elastomer można utwardzić poprzez wprowadzenie silnych oddziaływań międzycząsteczkowych.

W zależności od temperatury polimery mogą występować w pięciu stanach: szklistym kruchym, szklistym wymuszonej elastyczności, lepkosprężystym, wysokoelastycznym, plastycznym. Pomiędzy stanem szklistym kruchym oraz szklistym wymuszonej elastyczności występuje temperatura przejścia określana jako temperatura kruchości (T_k). W stanie lepkosprężystym definiuje się temperaturę zeszklenia (T_g) [55], a między stanem wysokoelastycznym, a plastycznym- temperaturę płynięcia (T_f) [56].

2.3. Składniki mieszanki gumowej

Wyroby gumowe stanowią ważny element wielu dziedzin życia i gospodarki. Największy udział w strukturze mają oczywiście opony, czyli mieszanki gumowe na bazie kauczuku SBR. Kauczuk naturalny, czyli mleczko wydzielane przez tzw. rośliny kauczukodajne, to surowiec, który zyskał dużą popularność w zastosowaniach znanych zarówno z życia codziennego, jak i tych, związanych z przemysłem. Wykorzystywany był już przez starożytnych Indian, jednak zachodnia część świata poznała go stosunkowo późno, dopiero w wieku XIX. Lateks

zawdzięczamy mechanizmowi obronnemu roślin. Wytwarzany z sacharozy cis-1,4-poliizopren w postaci lepkiej wydzieliny ma chronić uszkodzone elementy drzewa przed atakiem szkodników i pasożytów. Wytwarzana wydzielina składa się w 34-37% z kauczuku oraz w 52-60% z wody, pozostałą część stanowią białka żywic, cukry i sole mineralne. Lateks ulega koagulacji, przybierając postać materiału miękkiego i elastycznego. Koagulacja zachodzi pod wpływem zakwaszania lub zamrażania, ale również po dodaniu rozpuszczalnych w wodzie soli o wysokiej zawartości wielowartościowych kationów. Pod wpływem obecności substancji o charakterze alkalicznym dochodzi do stabilizacji. Często stosowanym czynnikiem stabilizującym jest amoniak, stosowany, w celu zapobiegania samorzutnej koagulacji. Powszechnie znany wyrób handlowy jakim jest lateks naturalny otrzymuje się przez odparowanie wody lub odwirowanie. Do tej pory poznano ok. 200 gatunków roślin- głównie drzew i krzewów- z których można pozyskiwać kauczuk. Głównymi przedstawicielami roślin kauczukodajnych są m.in. kauczukowiec, figowiec sprężysty, maniok, trójeseć amerykańska, czy krym-sagiz. Wysoce prawdopodobne jest, iż udowodniona zostanie możliwość pozyskiwania kauczuku z popularnie występującego w Europie północnej mniszka lekarskiego. Jak w przypadku większości surowców pochodzenia naturalnego, produkcja kauczuku również jest ograniczona przez czynniki naturalne, takie jak okresy suszy, huragany, szkodniki oraz czynniki geopolityczne. Ze względu na możliwość znacznego ograniczenia dostępności kauczuku od 1929 roku opatentowana została technologia otrzymywania kauczuku syntetycznego na drodze polimeryzacji emulsyjnej. Dziś znanych i produkowanych jest ok. 100 rodzajów kauczuków syntetycznych. Syntetycznie otrzymywany kauczuk bazuje na surowcach pochodzenia petrochemicznego, jest zatem ściśle związany z przetwórstwem ropy naftowej oraz dużymi koncernami oponiarskimi. Produkcja kauczuku syntetycznego ma widoczną tendencję wzrostową, co pozwoliło na ustabilizowanie zużycia kauczuku naturalnego.

Często dany parametr mieszanki można poprawić sterując zawartością procentową kilku powiązanych ze sobą składników. Tworząc mieszanki kauczukowe zazwyczaj komponuje się je na bazie standardowych komponentów:

- kauczuki,
- plastyfikatory,
- napełniacze,
- czynnik wulkanizujący oraz substancje wspomagające,
- przyspieszacze,
- antyutleniacze,
- antyozonanty.

2.3.1. Kauczuki

Dobierając rodzaj kauczuku, który ma stanowić bazę tworzonej mieszanki gumowej, należy uwzględnić warunki, w jakich pracować będzie element, produkt docelowy. Należy zadbać o wybór kauczuku, który posiada właściwości fizyko-chemiczne pozwalające na kontakt z czynnikami występującymi w docelowym miejscu zastosowania. Stawia się inne wymagania dla mieszanki stosowanej do produkcji zabawek, nawierzchni sportowych oraz uszczelek dla przemysłu motoryzacyjnego. Uwzględnia się występujące czynniki atmosferyczne,

temperaturę użytkowania, kontakt z czynnikami dodatkowymi takimi jak oleje, paliwa czy chemikalia. Im wyższy udział procentowy kauczuku w mieszance, tym mieszanka silniej będzie przejawiała właściwości charakterystyczne dla zastosowanego rodzaju kauczuku.

Wśród rodzajów kauczuku najczęściej wymienia się [57]:

a) Kauczuk naturalny, NR, jako polimer pochodzący z lateksu drzewa kauczukowego, otrzymywany na drodze przetwórstwa lateksu. Jest to polimer o doskonałej elastyczności, odporności na rozdzielanie. Charakteryzuje się dobrą elastycznością w obniżonej temperaturze oraz wysoką sprężystością, która pozwala na powrót do kształtu pierwotnego po rozciągnięciu lub deformacji. Jako zalety kauczuku naturalnego wymienia się również dobrą wytrzymałość na rozciąganie i odporność na ścieranie. Kauczuk naturalny znajduje zastosowanie w produkcji opon, ze względu na dobrą sprężystość, przyczepność i odporność na zużycie, nawet przy dużym tarciu. Z kauczuku naturalnego produkuje się również taśmy przenośnikowe. Dzięki dobrej wytrzymałości na rozciąganie, elastyczności i trwałości, taśmy wyprodukowane na bazie tego polimeru są przystosowane do przenoszenia materiałów o dużej masie, są stosunkowo trwałe i wytrzymałe podczas eksploatacji. Ze względu na właściwości amortyzujące i wodoodporność NR wykorzystuje się przy produkcji obuwia, głównie sportowego, oraz rękawic, które mają zapewnić bezpieczeństwo w wielu branżach, m.in. medycznej, pracach laboratoryjnych wiążących się z kontaktem z chemikaliami. Dodatkowo NR stosowany jest do produkcji wielu produktów przemysłowych, takich jak uszczelki, węże czy kleje.

b) Kauczuk syntetyczny, czyli, jak wspomniano powyżej polimer otrzymywany na drodze przeprowadzenia reakcji polimeryzacji, w celu odwzorowania właściwości kauczuku naturalnego. Jego właściwości mogą być dostosowane do potrzeb konkretnego zastosowania przemysłowego lub użytku codziennego.

- Kauczuk butadienowo- styrenowy, SBR, to kopolimer styrenu i butadienu. Jest odporny na ścieranie, stabilny pod względem starzenia i elastyczny. Charakteryzuje się dobrą sprężystością, stosunkowo niską zdolnością do nagrzewania się i odpornością na zużycie. Jest to materiał powszechnie stosowany do produkcji opon, zapewniając bardzo dobrą przyczepność, oszczędność paliwa, ale także powala na wydłużenie żywotności opon. Może być z powodzeniem stosowany w produkcji taśm przenośnikowych oraz uszczelek.

- Kauczuk butylowy, IIR, o właściwościach nieprzepuszczających powietrza i gazów. Dodatkowymi zaletami są wysoka odporność na ciepło i starzenie, ozon oraz chemikalia. Wykazuje również właściwości tłumiące drgania. IIR znalazł zastosowanie w produkcji dętek, opon, uszczelek o szczególnej szczelności- głównie przemysł motoryzacyjny i lotniczy. Stosowany również w aplikacjach, gdzie niezbędna jest odporność na chemikalia i trudne warunki atmosferyczne.

- Neopren, CR, czyli kauczuk chloroprenowy o wysokiej odporności na wysoką temperaturę, działanie olejów i różnych chemikaliów oraz trudnych warunków atmosferycznych. Zachowuje swoje właściwości fizyczne w szerokim zakresie temperatur- zarówno ujemnych, jak i dodatnich. Polimer o dobrej elastyczności i ognioodporności, o niskiej przepuszczalności gazów. Dzięki swoim właściwościom znalazł zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, budowlanym oraz morskim.

- Kauczuk nitrylowy, NBR, polimer o doskonałej odporności na olej, paliwo, chemikalia. Ma dobre właściwości mechaniczne, zachowuje elastyczność nawet w niskich temperaturach. Jest wysoce odporny na rozciąganie, ścieranie i cechuje się doskonałą sprężystością. Powszechnie stosowany przy tworzeniu systemów transportu paliwa i oleju, a także do produkcji uszczelek, O-ringów i rękawic. NBR wykorzystywany jest również do produkcji elementów instalacji, mających kontakt z olejami, rozpuszczalnikami i silnymi chemikaliami.
- Monomer etylenowo- propylenowo- dienowy, EPDM, jeden z kauczuków syntetycznych o największej wszechstronności zastosowań. Cechuje się bardzo dobrą odpornością na warunki atmosferyczne, działanie ozonu, promieniowania UV oraz starzenie. Wykazuje również dobre właściwości elektroizolacyjne i zachowuje wysoką elastyczność w szerokim zakresie temperatur. Stosowany do produkcji membran dachowych, izolacji elektrycznych, uszczelnień samochodowych, różnego rodzaju uszczelnień dla przemysłu motoryzacyjnego, budowlanego oraz węży. Przemysł budowlany wykorzystuje również materiały na bazie kauczuku EPDM do tworzenia nawierzchni sportowych oraz rekreacyjnych, głównie do użytku zewnętrznego- boiska, korty, place zabaw, jak i wewnętrznego- maty sportowe.
- Kauczuk silikonowy, VMQ, kauczuk winylowo- metylosilikonowy o wysokiej odporności na ciepło, dobrych właściwościach izolacyjnych pod względem elektrycznym. Zachowuje elastyczność i pozostałe swoje właściwości fizyczne w szerokim zakresie temperatur, dzięki czemu nadaje się do zastosowań wysokotemperaturowych. Do jego zalet zalicza się również odporność na działanie promieniowania UV oraz ozonu. Jak większość kauczuków o podobnych właściwościach znajduje zastosowanie do produkcji uszczelek, ale również urządzeń medycznych, złączy elektrycznych czy przyborów kuchennych. Stosowany również do produkcji elementów dla przemysłu motoryzacyjnego.

Podsumowując, najlepszą wytrzymałość na rozciąganie przypisuje się kauczukowi naturalnemu NR, dalej SBR i CR, kauczuki IIR oraz EPDM wykazują średnią wytrzymałość na rozciąganie. Najwyższą maksymalną temperaturę użytkowania przypisuje się kauczukom IIR oraz EPDM, ok. 150°C, a najwyższą odpornością na działanie ozonu charakteryzuje się EPDM.

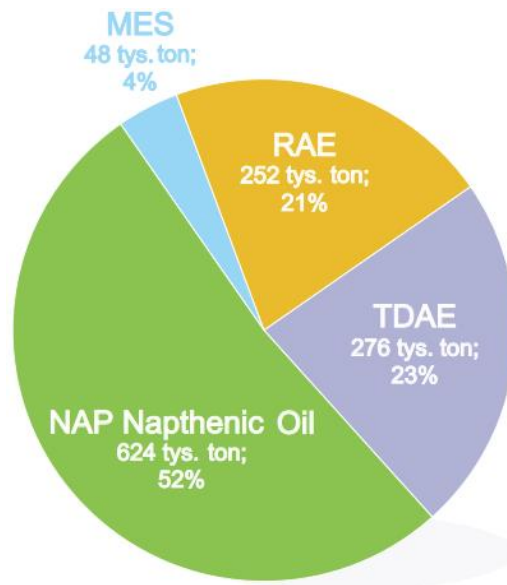
Wykorzystując odpowiedni rodzaj kauczuku, dodając do niego dodatki modyfikujące, możliwe jest uzyskanie mieszanki gumowej o określonych właściwościach fizyko-chemicznych i użytkowych. Dobór odpowiednich właściwości mieszanek gumowych, zależy od przeznaczenia materiału, przemysłu, dziedziny, w której materiał na znaleźć zastosowanie i spełniać określone funkcje. W zależności od doboru jakościowego oraz ilościowego poszczególnych surowców w procesie przetwórczym otrzymuje się mieszanki kauczukowe o różnych właściwościach. Często zmiana tylko jednego surowca generuje zmiany w zakresie globalnym, dając w efekcie mieszankę o zupełnie innych właściwościach. Istnieje możliwość sterowania właściwościami produkowanej mieszanki poprzez zmianę udziału procentowego danego surowca, zmianę wielkości jego cząstek, czy włączenie do receptury dodatkowego surowca, mającego zapewnić mieszance właściwość lub zespół właściwości, których do tej pory nie posiadała.

2.3.2. Plastyfikatory

Istotny aspekt stanowi kompatybilność kauczuku z plastyfikatorem, które tworzą mieszanę gumową. Mianem plastyfikatorów określa się substancje małowcząsteczkowe, dodawane do kauczuku w celu zwiększenia plastyczności mieszanki. Pozwalają na obniżenie kosztów mieszanki, ułatwiają proces przerobu, zmniejszają zużycie energii podczas mieszania, a w niektórych przypadkach pozwalają zmodyfikować właściwości gumy [58]. Kolejną pełnioną przez plastyfikatory funkcją jest ułatwienie dyspergacji składników mieszanki i zapewnienie większej homogeniczności w całej objętości. Obniżają również temperaturę mieszania i zwiększają bezpieczeństwo przerobu, gdyż zapobiegają nadmiernemu wytwarzaniu ciepła. Jako najczęściej wykorzystywane plastyfikatory do mieszanek gumowych wymienia się oleje pochodzenia naftowego oraz plastyfikatory syntetyczne, zazwyczaj estrowe, np. ftalany, adypiniany, czy plastyfikatory syntetyczne takie jak chloroparafiny i fosforany, stosowane głównie do mieszanej trudnopalnych.

Plastyfikatory naftowe dzieli się na aromatyczne, naftenowa i parafinowe. Podział jest zależny od udziału węgla w strukturach. Udział plastyfikatorów w mieszanekach gumowych może wynosić nawet 40% [59]. Głównymi wymaganiami stawianymi plastyfikatorom dla przemysłu gumowego są odpowiednie dla danego zastosowania skład chemiczny i właściwości fizykochemiczne, dobra kompatybilność z kauczukiem, na którym bazuje skład mieszanki, niska lotność w warunkach prowadzenia procesu produkcji, brak działania toksycznego. Wśród plastyfikatorów naftowych różnice są zauważalne w gęstościach, lepkościach kinematycznych, współczynnikach załamania światła, punktach anilinowych, składach grupowych. Przybliżony skład węglowodorowy plastyfikatorów można określić dzięki stałej lepkościowo-gęstościowej (VGC), przyjmuje ona odpowiednio wartość 0,790-0,819 dla olejów parafinowych, 0,820-0,899 dla olejów naftenowych oraz 0,900-1,050 dla olejów aromatycznych. Uwzględniając metodę wytwarzania plastyfikatorów naftowych można dokonać ich podziału na (Rys. 2.2) [60, 61]:

- DAE (Distillate Aromatic Extract)- ekstrakt o charakterze aromatycznym otrzymany z próżniowego destylatu ropy naftowej;
- TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract)- ekstrakt o charakterze aromatycznym z próżniowego destylatu ropy naftowej poddany modyfikacji;
- MES (Mild Extraction Solvates)- rafinat pochodzący z łagodnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej próżniowego destylatu ropy naftowej;
- RAE (Residual Aromatic Extract)- ekstrakt o charakterze aromatycznym pochodzący z DAO przy produkcji Brightstocku;
- NAP (Naphtenic Plasticizers) rafinat pochodzący z ekstrakcji rozpuszczalnikowej próżniowego destylatu z ropy naftowych.



Rysunek 2.2. Globalne roczne zapotrzebowanie na plastyfikatory naftenowe [60]

2.3.3. Napełniacze

Substancje napełniające to zazwyczaj surowce, których udział w mieszance gumowej jest stosunkowo duży. Wyróżnia się dwie podstawowe grupy napełniaczy:

- Aktywne, czyli takie, które wprowadzane są do mieszanki w celu poprawy jej właściwości przerobowych oraz polepszenia właściwości wulkanizatu, co wiąże się z poprawą właściwości gotowego wyrobu. Napełniacze aktywne mają zazwyczaj właściwości wzmacniające. Poprawiają wytrzymałość na rozciąganie, zmniejszają ścieralność, pozwalają na regulację twardości.
- Nieaktywne, których głównym zadaniem jest obniżenie kosztów produkowanej mieszanki, poprzez zastąpienie ilościowe niektórych składników oraz poprawę właściwości przerobowych i zwiększenie objętości materiału.

Najpopularniejszymi napełniaczami przemysłu gumowego są sadza, krzemionka, krzemiany wapnia oraz glinu, kreda, kaolin, talk, węgiel magnezowy. Napełniaczami o największej skuteczności i najchętniej stosowanymi są sadze techniczne, które charakteryzują się różnymi wielkościami cząstek, aktywnością i wielkością powierzchni właściwej, a także strukturą. Wymienione parametry decydują o aktywności sadzy, a więc o możliwościach jej wykorzystania.

Kompozyty o matrycy z kauczuku naturalnego z wypełnieniem krzemionkowym często znajdują zastosowanie w bieżniku oponowym [62] ze względu na niskie zużycie energii oraz niskie opory toczenia. Napełnienie mieszanki krzemionką jest uznawane za krytyczny czynnik mający wpływ na właściwości mechaniczne materiału kompozytowego. Podjęto badanie wpływu stopnia napełnienia kompozytu krzemionką na jego właściwości mechaniczne w zakresie 10-50phr [63]. Krzemionkę uzyskano poprzez obróbkę chemiczną odpadów łusek ryżu oraz kalcynację w temperaturze 600°C. Przed rozpoczęciem procesu mieszania krzemionkę poddano modyfikacji silanowym środkiem poprawiającym kompatybilność z matrycą

Przewagą krzemionki względem sadzy jest jednak poprawia przetwarzalności gumy i zapewnienie niższych oporów toczenia, dzięki czemu zmniejsza się zużycie paliwa i obniża emisję dwutlenku węgla. Dodatkowo krzemionka może pochodzić, jak w przytoczonym powyżej przykładzie, ze źródeł naturalnych, np. ze słomy ryżowej, łusek ryżu, kolb kukurydzy, wytloki z trzciny cukrowej czy liści bambusowych [67-71]. Krzemionka może być zatem częściowym lub całkowitym zamiennikiem sadzy.

Równie popularnym napełniaczem jak krzemionka, czy sadza, jest węgiel wapnia, potocznie nazywany kredą. Węgiel wapnia można podzielić na dwie grupy: zmielony naturalny wapień (mokry lub suchy) o wielkości cząstek 700-5000nm oraz strączony węgiel wapnia o wielkości cząstek do 40nm [72]. Zmielony węgiel wapnia charakteryzuje się cząstkami o małej powierzchni. Jego wadą jest również słabe wypełnienie elastomeru, ze względu na niski poziom adhezji. Otrzymywany materiał gumowy napełniony zmielonym węglem wapnia bardzo często charakteryzuje się słabą odpornością na ścieranie oraz rozdzieranie. Jednakże ze względu na swój bardzo niski koszt napełniacz ten może być stosowany w mieszankach gumowych w bardzo dużych ilościach, powodując jednocześnie wzrost twardości mieszanki i spadek wydłużenia. Strączony węgiel wapnia cechuje się znacznie większą powierzchnią właściwą. Stężenie roztworu, czas oraz temperatura prowadzenia procesu strącania mogą wpływać na otrzymanie różnych form krystalicznych- kalcyt, aragonit oraz różne kształty kryształów. W mieszankach gumowych zastosowanie znajdują głównie bardzo drobne materiały o wymiarach poniżej 100nm.

Stosowanie napełniacza w postaci węgla wapnia pozwala na redukcję kosztów oraz poprawę właściwości produktu. Powszechnie kredę jako napełniacz stosuje się do kompozytów kauczuku naturalnego NR przeznaczonych do produkcji rękawic mających szerokorozumiany kontakt z różnego rodzaju cieczami.

Stosunkowo często stosowanym, nieaktywnym napełniaczem materiałów gumowych jest kaolin, glina biała. Kaolin cechuje się brakiem ładunku warstwowego, niską lepkością, dobrą płynnością i dyspergowalnością. Zbadano wpływ kaolinu na lepkość, twardość, moduł Younga, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, odporność na ściskanie wulkanizowanych siarką kauczuku naturalnego, polibutadienowego i kompozytów kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego [73]. Powierzchnia kaolinu wstępnie została zmodyfikowana 3-merkaptopropylotrimetoksylanem w celu poprawy dyspersji w wymienionych kauczukach. W przypadku NR twardość i moduł Younga wzrosły, wytrzymałość na rozciąganie nie uległa zmianie, a pozostałe właściwości pogorszyły się po dodaniu kaolinu. Lepkość wzrosła, czas utwardzania zmniejszył się, podczas gdy szybkość utwardzania rosła wraz z zawartością kaolinu. Dla kauczuków polibutadienowego oraz etylenowo-propylenowo-dienowego, z wyjątkiem odporności na ściskanie, wszystkie właściwości, w tym lepkość, uległy poprawie. Stwierdzono zatem, iż kaolin jest napełniaczem wysoce wzmacniającym kauczuk polibutadienowy i EPDM. Kaolin miał jednak negatywny wpływ na optymalny czas utwardzania i szybkość utwardzania kauczuku EPDM.

Analogiczne badania napełniania matrycy kauczukowej kaolinem wykonano dla kauczuków NR, SBR, NBR, EPDM i CR oraz MVQ [74], gdzie również w ramach testu jakości otrzymanej mieszanki badano właściwości mechaniczne, ale również termiczne kompozytów.

Dokonano charakterystyki strukturalnej za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz mikroskopu ze światłem polaryzacyjnym (PLM). W wyniku testów otrzymano kompozyty o dobrych właściwościach mechanicznych i termicznych, z wyłączeniem wydłużenia przy zerwaniu oraz kompatybilności napełniacza i matrycy. Ponownie zaobserwowano bowiem koagulację cząstek napełniacza, powodującą osłabienie wydłużenia przy zerwaniu. Najlepsze właściwości otrzymano dla kompozytów NR, SBR, NBR, EPDM oraz CR przy dodatku 40 i 50phr kaolinu. Stwierdzono zatem, iż kaolin może z powodzeniem zastąpić krzemionkę w funkcji napełniacza kompozytów polimerowych. Kaolin nadaje się do napełniania gumy o docelowej wyższej sztywności.

Zastosowanie napełniacza kaolinowego prowadzi do skrócenia czasu podwulkanizacji i wulkanizacji [75]. Minimalny moment obrotowy kompozytu wzrósł względem czystego SBR i zmniejszał się wraz z zastosowaniem napełniacza o mniejszych cząstek, a wzrastał wraz ze wzrostem zawartości napełniacza w matrycy. Kompozyt zawierający napełniacz kaolinowy wykazał znaczną poprawę stabilności termicznej w odniesieniu do czystego SBR. Charakterystyczne temperatury rozkładu kompozytu stopniowo rosły wraz ze zmniejszaniem się wielkości cząstek i wzrostem zawartości napełniacza. Poprawę właściwości mechanicznych oraz stabilności termicznej badanego kompozytu przypisano drobnej frakcji napełniacza i jego dobrej dyspersji w matrycy kauczukowej.

W związku z dużym zainteresowaniem wykorzystaniem kaolinitu jako napełniacza modyfikującego m.in. w mieszankach gumowych, podjęto także próby wykorzystania minerału z grupy kaolinitu - haloizytu o wzorze $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Minerał ten jest szeroko rozpowszechniony, a jego powszechne występowanie umożliwia uzyskanie korzystnej ceny surowca. Tworzy skupienia zbite, masywne, ziemiste i proszkowe. W wielu przypadkach zawiera domieszki m.in. chromu, żelaza, magnezu, niklu czy miedzi [76]. Nie wykazuje zdolności do pęcznienia w wodzie. Ważną właściwością jest fakt, iż przy długotrwałym suszeniu w temp. ok. 60°C materiał traci wodę i przechodzi w metahaloizyt, wykazując ten sam skład chemiczny co kaolinit, lecz inną strukturę, określaną jako zaburzona. Haloizyt powstaje w środowisku kwaśnym lub obojętnym, głównie w obecności kwasu siarkowego, który wytwarza się na skutek wietrzenia pirytu lub markasytu. Stanowi minerał hydrotermalny i hipergeniczny (tzn. powstający w wyniku procesów zachodzących na powierzchni Ziemi).

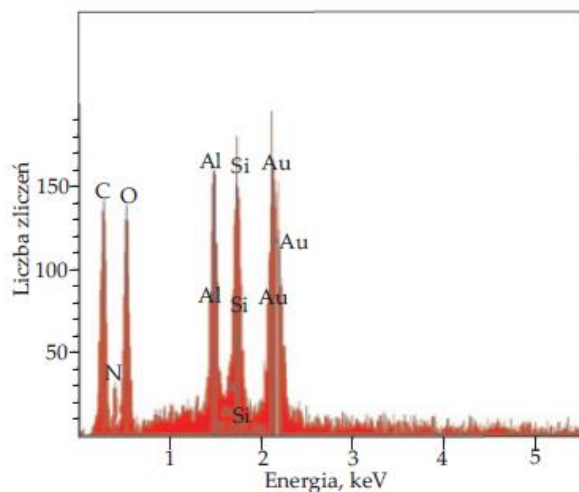
Czynnikiem utrudniającym wprowadzenie haloizytu do polimeru w sposób homogeniczny jest hydrofilowy charakter jego powierzchni, dodatkowo oddziaływania międzyfazowe w nanokompozytach zawierających natywne nanonapełniacze glinokrzemianowe nie są dostatecznie silne, aby umożliwić odpowiednie wymieszanie i dyspergację napełniacza w materiale polimerowym. Ważnymi cechami haloizytu są [77]:

- duża porowatość-, pojemność porów to ok. 0,19cm³/g,
- średnica porów, ok. 122,3Å,
- duża powierzchnia właściwa- ok. 60,9m²/g,
- jonowymiennność.

Jednym z bardziej interesujących minerałów o budowie dodatkowo warstwowo (HNP)-rurkowej (HNT), o dwuwarstwowych pakietach o typie 1:1, składający się z tetraedrycznej warstwy tlenku krzemu i warstwy oktaedrycznej uwodnionego tlenku glinu jest haloizyt pochodzący ze złóż kopalni Dunino, koło Legnicy (dolnośląskie, Polska) [78].

Atutem jest możliwość modyfikacji napełniacza. W przypadku niepolarnych poliolefin, takich jak PP, ze względu na wysoce hydrofobowy charakter PP, konieczna jest modyfikacja nie tylko haloizytu [79-80], ale także matrycy polimerowej w celu zwiększenia polarności PP [81]. Dodatkowo, modyfikacja haloizytu przez "metakryloksypropylo-trimetoksylan prowadzi do zwiększonej stabilności termicznej i zmniejsza palność [82].

Otrzymywanie haloizytu modyfikowanego mocznikiem (Rys. 2.4) obejmuje dwa etapy: 1. polega na wstępnej obróbce natywnego napełniacza przy użyciu pola dźwiękowego o mocy 250-350W, w etapie 2. następuje mieszanie poddanego obróbce ultradźwiękami w etapie 1. haloizytu ze związkiem organicznym rozpuszczonym w wodzie demineralizowanej za pomocą mieszadła mechanicznego w polu ultradźwiękowym. Etap 2. Kończy się odparowaniem rozpuszczalnika z wytworzeniem miążskiego proszku, stanowiącego produkt. Żywice epoksydowe z dodatkiem haloizytu modyfikowanego stosowane są w charakterze spoiw strukturalnych w zaawansowanych materiałach kompozytowych. Materiały te ze względu na swoje zastosowanie powinny charakteryzować się dużą sztywnością i wytrzymałością mechaniczną, ale muszą wykazywać również dobre właściwości adhezyjne i zadowalającą odporność na pękanie i udarność. Modyfikowany haloizyt jest dodawany do żywic epoksydowych, aby zmniejszyć kruchość i zwiększyć udarność.

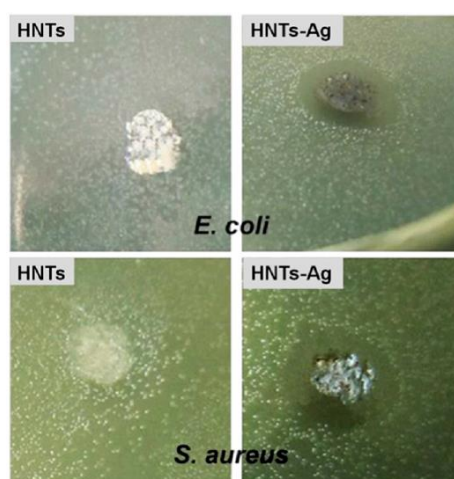


Rysunek 2.4. Widmo EDS haloizytu modyfikowanego mocznikiem [77]

Materiał modyfikowany haloizytem wykazuje wyższe naprężenie przy zerwaniu oraz wydłużenie względne przy zerwaniu, wytrzymałość na zginanie i udarność Charpy'ego. Obserwuje się jednak obniżenie modułu Younga oraz modułu sprężystości przy zginaniu.

Jednym z badanych zastosowań haloizytu jest stosowanie dodatku nanorurek haloizytowych (HNT) w roli bezhalogenowego środka zmniejszającego palność, pozwalającego na zachowanie odpowiednich właściwości mechanicznych osnowy [83]. Dodatek zastosowany jako środek uniepalniający w kompozycie poliolefiny/ nanorurki

haloizytowe umożliwia wytworzenie na powierzchni płonącego kompozytu warstwę ograniczającą przenikanie gazów oraz ciepła, zabezpieczając materiał przed dalszym spalaniem. Jednocześnie dzięki unikatowej strukturze HNT wykazuje zdolność do pochłaniania termicznego rozkładu poliolefinowej osnowy. haloizyt wykazuje właściwości adsorpcyjne, co umożliwia pochłanianie produktów spalania. Zdolności adsorpcyjne dotyczą molekuł wody, alkoholi, kwasów karboksylowych czy halogenków [84]. Poza wykorzystaniem zdolności adsorpcyjnych do wychwytywania czynników szkodliwych możliwe jest również stosowanie haloizytu jako nośnika środków antybakteryjnych, m.in. srebra [85]. Testy antybakteryjne wykazały dobre działanie antybakteryjne nanocząstek HNT-Ag przeciwko bakteriom Gram-ujemnym (*Escherichia coli*) i bakteriom Gram- dodatnim (*Staphylococcus aureus*) (Rys. 2.5).



Rysunek 2.5. Strefa inhibicji HNTs i HNTs-Ag NPs przeciwko (a) *E. coli* i (b) *S. aureus* w warunkach 24-godzinnej inkubacji w temp. 37°C [85]

2.3.4. Zespoły sieciujące

Czynnik wulkanizujący, inaczej czynnik sieciujący, to składnik umożliwiający powstawanie poprzecznych wiązań chemicznych pomiędzy łańcuchami makrocząsteczek kauczuku. Wulkanizacja, czyli proces utwardzania, to jeden z najważniejszych procesów w technologii gumy, pozwalający na otrzymanie materiału o założonych, stałych w czasie właściwościach. Prawie każdy produkt gumowy musi zostać poddany wulkanizacji, zanim zostanie użyty do zastosowań praktycznych. Wulkanizacja to proces, w którym dochodzi do wytworzenia trójwymiarowej sieci przestrzennej, matrycy gumowej. Substancjami wulkanizującymi mogą być substancje nieorganiczne- siarka czy tlenki metali, oraz substancje organiczne- donory siarki, nadtlenki, aminy, uretany. Najczęściej jako czynnik wulkanizujący stosowane są siarka oraz nadtlenki [57].

Aktywatorami wulkanizacji nazywa się substancje zdolne do tworzenia kompleksów przejściowych z siarką oraz przyspieszaczami. Powstawanie kompleksów przejściowych siarka- aktywator- przyspieszacz ułatwia sieciowanie kauczuku. Aktywatory nie wchodzą jednak w reakcję z kauczukiem. Najpopularniejszymi aktywatorami wulkanizacji siarkowej są kwasy tłuszczowe. Efektywność reakcji wulkanizacji siarkowej jest poprawiana, zwiększana dzięki stosowaniu akceleratorów, aktywatorów, koaktywatorów. Interakcja zachodząca pomiędzy wszystkimi składnikami odpowiada za tworzenie kompleksów pośrednich metali,

zwiększających reaktywność siarki względem stosowanego polimeru. W przypadku wulkanizacji siarką ZnO jest uważany za najbardziej wydajny aktywator, co za tym idzie, jest również najczęściej stosowany [86]. Kompleksy powstające dzięki obecności ZnO odgrywają ważną rolę w określaniu kinetyki reakcji oraz charakteru usieciowanych produktów. Istotną wadą ZnO jest niskie powinowactwo do kauczuku, co wiąże się ze słabą wydajnością aktywatora i dużym zużyciem, rzędu 3-5phr. Generuje to duże ryzyko wypłukiwania związków cynku do środowiska podczas cyklu życia wyrobów uzyskanych z wykorzystaniem ZnO. Ekologiczna toksyczność ZnO, zwłaszcza w odniesieniu do środowiska wodnego, powoduje, iż zmniejszenie użycia tego aktywatora lub całkowite jego wyeliminowanie z receptur przemysłu gumowego, stało się ważnym kierunkiem badań i eksperymentów [87]. Stosowanie mniejszych cząstek ZnO skutecznie przyczynia się do zmniejszenia zużycia aktywatora, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej wydajności reakcji wulkanizacji i dobrych właściwości mechanicznych wulkanizatu. Wadą takiego rozwiązania jest fakt, iż ze względu na małą powierzchnię mikrokystalicznego ZnO tylko część jonów jest dostępna dla reagentów, co prowadzi do znacznej ilości nieprzereagowanego ZnO, który będzie wypłukiwany do środowiska.

Podjęto próbę zastosowania „zielonego dodatku” składającego się z aktywatora pochodzącego z trzciny cukrowej, jako pozostałości po produkcji etanolu [88]. Badania TGA wykazały zawartość wody, karboksylanu, StH i ligniny (26.5%). Surowiec ten umożliwił zajście wulkanizacji, jednakże jej produkt wykazywał mniejszą odporność na warunki atmosferyczne w porównaniu do próbki referencyjnej zawierającej ZnO. Wyniki badań zasugerowały, iż zastosowanie tego surowca w roli aktywatora może poprawiać również dyspersję w kompozytach NR, a obecność lignocelulozy może mieć korzystny wpływ na stopień zagęszczenia powstałych mostków siarczkowych.

Kolejną metodą proponowaną w celu zmniejszenia ryzyka przedostawania się związków cynku do środowiska naturalnego jest stosowanie aktywatorów binarnych, np. ZnO połączonego z innym tlenkiem metalu, takim jak MgO. Badania utwardzania pokazują możliwość znacznego skrócenia optymalnego czasu utwardzania dzięki zastosowaniu MgO. Najkorzystniejszym połączeniem okazało się zastosowanie MgO w stosunku 3:2 względem ZnO. Dodatkowo obecność MgO korzystnie wpłynęła na wydłużenie przy zerwaniu oraz na wytrzymałość na rozciąganie, odporność na pęknięcie, jednocześnie pozwalając na zachowanie tego samego poziomu stabilności termicznej w odniesieniu do próby referencyjnej zawierającej 100% ZnO [89].

Nadtlenki to związki o ogólnej strukturze R-O-O-R', gdzie R, R' to dowolne grupy chemiczne, między którymi występuje słabe wiązanie tlenowe, łatwe do rozerwania, przez co nadtlenki charakteryzują się silnymi właściwościami utleniającymi i tworzą wolne rodniki. Dobierając nadtlenek jako czynnik sieciujący, należy zwrócić uwagę nie tylko na zdolność skutecznego sieciowania matrycy gumowej, ale również na dobrą stabilność podczas przechowywania, przetwarzania, a także podczas składowania i przechowywania gotowego wyrobu gumowego. Zaletą wulkanizacji nadtlenkowej jest możliwość sieciowania kauczuków zarówno nienasyconych jak i nasyconych. Sieciowanie elastomerów nadtlenkami organicznymi to proces, w wyniku którego powstają wiązania węgiel- węgiel między łańcuchami

wielkocząsteczkowymi. Zaletą wiązań C-C jest ich wysoka stabilność termiczna, dzięki czemu wulkanizaty wykazują bardzo wysoką odporność na starzenie w wysokiej temperaturze oraz niskie wartości dla badania ściskania w podwyższonych temperaturach [90]. Kolejnymi zaletami wulkanizacji nadtlenkami są prosta formuła mieszanek gumowych, korzystne właściwości elektryczne wulkanizatów, dobra stabilność oraz brak plam i wybarwień. Prowadzenie wulkanizacji nadtlenkami wiąże się jednak z ryzykiem podwulkanizowania mieszanki podczas jej mieszania, wytłaczania czy kalandrowania, gorszą wytrzymałością na rozciąganie i rozdarcie oraz niższą elastycznością. Do poprawy jakości wulkanizacji nadtlenkami służą koagenty [91]. Koagenty są zazwyczaj wielofunkcyjnymi związkami organicznymi o niskiej masie cząsteczkowej, które są silnie reaktywne wobec wolnych rodników powstających podczas rozpadu wiązań tlenowych obecnych w nadtlenkach. Są stosowane w celu zwiększenia wydajności sieciowania, ale także w celu zwiększenia gęstości usieciowania [92]. W zależności od budowy chemicznej koagenty mogą reagować w wulkanizacji nienasyconych elastomerów poprzez dodawanie i pobór wodoru lub jedynie poprzez reakcję addycji. Koagenty dzielą się na grupy: typ I oraz typ II. Czynniki określane jako typ I są typowo polarnymi, wielofunkcyjnymi związkami o niskiej masie cząsteczkowej, propagującymi bardzo reaktywne rodniki, głównie w reakcji addycji. Reakcje poboru wodoru mają niewielkie znaczenie. Czynniki typu I zwykle zwiększają szybkość wulkanizacji, ale przyczyniają się również do zwiększania gęstości usieciowania. Koagenty typu II są mniej polarnymi cząsteczkami, które tworzą bardziej stabilne wolne rodniki. Czynniki te zawierają ekstrahowalny wodór allilowy, uczestniczą w wewnątrzcząsteczkowych reakcjach cyklizacji, ale także w reakcjach propagacji międzycząsteczkowej. Nie mają dużego wpływu na szybkość wulkanizacji, znacząco przyczyniają się jednak do zwiększenia gęstości usieciowania. W wykonanym teście wulkanizacji nadtlentkiem dikumylu i różnych koagentów typu I i II [93] wykazano, iż wzrost temperatury utwardzania powoduje przyspieszenie procesu wulkanizacji, podczas, gdy gęstość sieciowania, właściwości fizyko-mechaniczne nie ulegają zmianom. Wpływ zawartości nadtlenu nie miał istotnego wpływu na wytrzymałość na rozciąganie.

Wulkanizacja siarką to jedna z najstarszych i najczęściej stosowanych metod wulkanizacji kauczuków nienasyconych. W celu optymalizacji procesu siarka stosowana jest z aktywatorami oraz przyspieszaczami, często również z innymi dodatkami [94, 95]. Podczas wulkanizacji siarkowej powstają różne siarczkowe wiązania poprzeczne między segmentami łańcuchów polimerowych: monosiarczkowe C-S-C, dwusiarczkowe C-S₂-C i polisiarczkowe C-S_x-C, gdzie x=3 do 6 [96].

Powszechnie stosowanym aktywatorem wulkanizacji elastomerów nienasyconych donorami siarki lub siarką jest tlenek cynku (ZnO). Zastosowanie tlenku cynku pozwala na zwiększenie ilości związanej siarki oraz wzrost wydajności systemu sieciowania. Tlenek skraca również czas wulkanizacji mieszanek gumowych, poprawia przetwarzalność mieszanki oraz właściwości fizyczne wulkanizatów [97]. Pomimo istotnej roli ZnO w procesie wulkanizacji siarkowej, należy pamiętać, iż jego stężenie w materiałach gumowych, zwłaszcza tych stosowanych w środowisku wodnym, nie może przekraczać 2,5% wag. ze względu na to, iż jest on klasyfikowany jako toksyczny dla organizmów wodnych.

W ciągu ostatnich lat prowadzono intensywne badania nad poprawą kinetyki wulkanizacji siarkowej oraz właściwości wulkanizatów. Pomimo, że badania obejmowały stosowanie akceleratorów organicznych (aminy aromatyczne, merkaptobenzotiazole, benzotiazolosulfanoamidy, ditiokarbaminiany, tiuramy i inne), skrócenie czasu reakcji i ilości używanej siarki z 8% do ok. 2%, czy udoskonalenie związane ze stosowaniem akceleratorów organicznych z nieorganicznymi tlenkami metali jako aktywatorami, to mechanizmy reakcji wulkanizacji siarkowej nadal nie zostały całkowicie zrozumiane. Kluczowe etapy dotyczące powstawania i reakcji czynników siarczujących i prekursorów sieciowania nadal nie mają konkretnie określonej drogi, rozważania nadal dotyczą mechanizmów jonowych, rodnikowych, mieszanych jonowo-rodnikowych oraz skoordynowanych [98].

Porównano efekty wulkanizacji SBR siarką polimeryczną (nierozpuszczalna, IS) oraz rombą (RS), uzyskując zbliżone wyniki pod względem reologii mieszanki, jak i właściwości fizycznych i termicznych. Lepkość mierzona lepkościomierzem Mooney'a oraz testy starzeniowe wykazują wyższe wartości dla SBR wulkanizowanego IS, jednak to SBR wulkanizowany RS wykazuje lepszą twardość, wytrzymałość na rozciąganie, rozdarcie i ściskanie [99]. Najważniejszą jednak zaletą siarki nierozpuszczalnej, jej przewagą nad siarką rombą, jest brak występowania wykwitów. Dzięki temu siarka nierozpuszczalna może z powodzeniem zastąpić siarkę rombą w mieszankach gumowych, jako czynnik sieciujący.

2.3.5. Przyspieszacze wulkanizacji

Przyspieszacze wulkanizacji, jak wspomniano w punkcie powyżej, tworzą kompleks przejściowy z siarką oraz aktywatorem wulkanizacji. Odgrywają kluczową rolę w procesie wulkanizacji, mają istotny wpływ na przebieg procesu. Wulkanizacja dzieli się na trzy fazy: podwulkanizację, wulkanizację i rewersję. Dzięki doborowi odpowiedniego przyspieszacza lub ich zespołu, można sterować długością trwania poszczególnych faz, skracać je lub wydłużać. Wydłużenie czasu podwulkanizacji pozwala na bezpieczne operowanie mieszanką podczas procesów przygotowawczych, zapewnia bezpieczeństwo podczas mieszania surowców, kiedy temperatura mieszanki znacząco wzrasta oraz podczas wytłaczania bądź kalandrowania. Należy jednak pamiętać, że za długi czas podwulkanizacji jest niekorzystny przy procesie wulkanizacji bezciśnieniowej, dla którego bardzo szybkie sieciowanie jest zalecane w celu utrwalenia kształtu wytwarzanych wyrobów. Proces rewersji charakteryzuje się jako wtórny rozpad wiązań utworzonych w procesie sieciowania. Następuje przy przedłużaniu czasu wulkanizacji. Rewersja jest zjawiskiem niekorzystnym, któremu należy zapobiegać poprzez odpowiedni dobór układu sieciującego i warunków wulkanizacji (temperatura, ciśnienie, czas).

Najbardziej znanymi i najczęściej stosowanymi przyspieszaczami są aminy oraz ich pochodne, tiazole, sulfenamidy, siarczki tiuramu, ditiokarbaminiany, ditiofosforany, ksantogeniany, tiomoczniki i ditiokarbamylosylfenamidy. Przy stosowaniu tiuramów w roli przyspieszaczy wulkanizacji istnieje ryzyko usieciowania mieszanki przed jej uformowaniem, gdyż powodują szybką wulkanizację przy bardzo krótkim czasie podwulkanizacji. Stopniowe sieciowanie, bez wyraźnego przejścia od stanu plastycznego w elastyczny występuje przy zastosowaniu przyspieszaczy z grupy tiazoli oraz guanidyn. Określa się je mianem przyspieszaczy opóźnionego działania, gdyż pozwalają na szybki przebieg wulkanizacji, który następuje po długim okresie inicjacji [57].

Rzadko stosowanymi dodatkami są opóźniacze, inhibitory wulkanizacji. Jednym z najczęściej wymienianych opóźniaczy wulkanizacji jest N-cykloheksyloftalimid.

2.3.6. Antyutleniacze i antyozonanty

Antyutleniacze i antyozonanty stanowią dodatki antystarzeniowe, czyli opóźniające przebieg procesów niszczących gumę pod wpływem działania tlenu, wysokiej i niskiej temperatury, ozonu, światła. Ze względu na budowę chemiczną, substancje te dzieli się na pochodne fenoli i amin. Różnią się skutecznością. Antyozonanty, najczęściej pochodne p-fenylenodwuaminy, chronią gumę przed działaniem ozonu, a zatem zapobiegają powstawaniu pęknięć i innych zniszczeń powstających na skutek działania ozonu na powierzchnię gumy i wyrobów gumowych.

Odpowiednio skomponowana mieszanka gumowa spełnia założone w początkowej fazie planowania wymagania. Poszczególne składniki mieszanek wpływają na dane właściwości. Kauczuk oraz napełniacze mają duży wpływ na elastyczność oraz ścieralność, a także na przewodnictwo cieplne i elektryczne. Napełniacze i zmiękczacze wpływają na twardość. Kauczuk, antypireny i napełniacze odpowiedzialne są za stopień palności produkowanego materiału. Kauczuk, antyutleniacze i antyozonanty pozwalają na uzyskanie materiału o odpowiednim poziomie starzenia cieplnego. Kauczuk, napełniacze i zespół sieciujący zapewniają odporność na agresywne ciecze robocze. Kauczuk, zespół sieciujący, napełniacze i dodatki chemiczne przeciwmęczeniowe wpływają na właściwości zmęczeniowe. Odpowiednią odporność termiczną zapewnia się przez dobór kauczuku, zespołu sieciującego oraz dodatków chemicznych tzw. stabilizatorów. Wprowadzenie do mieszanki dodatków ma na celu poprawę właściwości związanych z przetwórstwem materiału, w niektórych przypadkach pozwala na obniżenie kosztów produktu końcowego lub na poprawę określonych właściwości materiału zwulkanizowanego. Zakłada się, że przy zachowaniu stałego składu jakościowego, z zastosowaniem określonych zmian ilościowych można uzyskać mieszanki o różnych właściwościach, dostosowując właściwości do stawianych wymagań.

W celu zapewnienia powtarzalności procesu przygotowania mieszanek procesu, powinien on być monitorowany. Nadzór nad parametrami prowadzenia procesu obejmuje kontrolę takich parametrów jak czas, temperatura mieszania, pobór mocy czy stopień wypełnienia komory i siła docisku tłoka zamykającego komorę miksera. W przypadku przygotowywania mieszanki na walcierce konieczne do ustalenia jest szybkości obrotu walców oraz szczelina pomiędzy obracającymi się walcami. Powtarzalność procesu, dozowanie surowców w tym samym momencie trwania procesu oraz w tej samej temperaturze, zastosowanie tych samych parametrów mieszania przy jednoczesnej powtarzalności stosowanych surowców pozwala na uzyskanie mieszanki, a następnie wulkanizatu o tych samych właściwościach fizyko-chemicznych, mechanicznych.

2.4. Kompozyty polimerowe

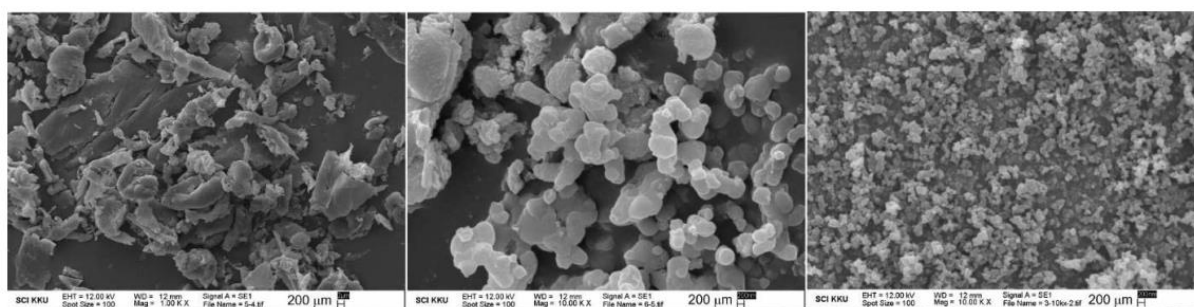
Coraz wyższe wymagania stawiane materiałom inżynierskim spowodowały wzrost popularności tzw. kompozytów polimerowych. Kompozyty stanowią grupę jednych z najnowocześniejszych materiałów konstrukcyjnych oraz funkcjonalnych. Znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle samochodowym, lotniczym,

maszynowym, sportowym. Główną zaletą materiałów kompozytowych są bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe i ich niska masa, a także fakt, iż właściwości kompozytów mogą być kształtowane w bardzo szerokim zakresie dzięki odpowiedniemu doborowi składników. O kompozytach polimerowych można mówić w zakresie całej wiedzy i działań wykonywanych podczas mieszania, łączenia, kształtowania składników pochodzenia naturalnego oraz syntetycznego, które często są ze sobą niekompatybilne, w celu otrzymania produktu, który charakteryzuje się określonymi cechami, pozwalającymi mu na zastosowanie w określonym zakresie działania i specyfikacji. Składniki tworzące kompozyty należy podzielić na składniki aktywne, pełniące dominującą funkcję oraz środki pomocnicze, które wzbogacają lub wzmacniają założone właściwości [100, 101]. Gotowy produkt kompozytowy składa się z bardzo drobnej dyspersji kilku niemieszających się ze sobą faz, które w skali makroskopowej wydają się tworzyć fazę jednorodną. Materiały kompozytowe na bazie matrycy, która zapewnia spójność i orientację, często są bardzo niejednorodne i anizotropowe [102]. Właściwościami takiego kompozytu można manewrować poprzez odpowiedni dobór charakteru matrycy i ładunku, kształt i proporcję ładunku oraz zastosowanie odpowiedniego procesu produkcyjnego [103]. Matryca i jej wypełnienie mogą mieć charakter metaliczny, ceramiczny, plastyczny, co daje wiele możliwych do uzyskania kombinacji [104]. Faza ciągła nazywana jest matrycą, faza nieciągła to materiał wzmacniający, czyli modyfikujący właściwości fazy ciągłej. W przypadku, kiedy zastosowane zostało kilka rodzajów fazy nieciągłej w celu poprawy lub modyfikacji właściwości fazy ciągłej mówi się o kompozytach hybrydowych [105]. Stosuje się połączenia składników o uzupełniających się właściwościach fizycznych i mechanicznych, by zapewnić jak najkorzystniejsze właściwości materiału docelowego [106].

Materiały kompozytowe ze względu na rodzaj matrycy dzielone są na trzy kategorie: organiczne, mineralne i metaliczne. Do kompozytów organicznych zaliczane są tektura (żywice i włókna celulozowe), opony (guma, stal, żywice organiczne, włókna szklane, węgiel, bor) oraz wzmacniane tworzywa sztuczne (żywice i krótkie włókna) [105, 107, 108]. Matryca może być termoplastyczna, termoutwardzalna i/lub elastomerowa. Jej rolą jest połączenie włókien wzmacniających, odpowiednie rozłożenie wiązań, zapewnienie chemicznej odporności struktury oraz nadanie określonego kształtu produktowi końcowemu [109]. Zbrojenie stanowi wzmocnienie lub szkielet, zapewniający wytrzymałość mechaniczną na rozciąganie oraz sztywność. Na ogół ma charakter włóknisty, od cząstek o wydłużonym kształcie do włókien ciągłych [110]. Powszechnie znane są włókna szklane „E” oraz włókno aramidowe (Kevlar). Kompozyty zawierają również wypełniacze, czyli substancje obojętne, które dodane do polimeru bazowego umożliwiają znaczną modyfikację właściwości mechanicznych, elektrycznych, czy termicznych, poprawę wyglądu powierzchni lub (w większości przypadków) obniżenie ceny materiału.

Tematem wartym rozważenia jest tworzenie kompozytów polimerowych z dodatkami pochodzącymi ze spalania materiałów organicznych w celach energetycznych. Produkty pochodzące ze spalania drewna (ang. wood combustion products WCP), czyli popioły lotne, popioły paleniskowe, popioły mieszane, biowęgiel oraz inne, mogą z powodzeniem stanowić tzw. zbrojenie kompozytu polimerowego. Zawartość procentowa suchej masy w takich surowcach waha się od ok. 80 do 99,8%. Zawartość substancji lotnych określono w zakresie 5-32%. Surowce znacząco różnią się zawartością węgla stałego w granicach od 0,04 do nawet

52%. W składzie pierwiastkowym wyróżnia się: węgiel organiczny, wodór, azot, tlen. Gęstość nasypowa określona na poziomie 190-1307kg/m³ [111]. Materiały charakteryzują się również znacznie zróżnicowaną porowatością, przewodnością elektryczną i ciężarem właściwym. Poszczególne surowce posiadają także spore zróżnicowanie rozkładu wielkości cząstek. Dodatkowo wszystkie wykazują pH zasadowe w wodzie oraz KCl. Zróżnicowanie właściwości, składu rozważanych produktów po spalaniu drewna gwarantuje możliwość doboru odpowiedniego surowca do uzyskania kompozytu o określonych cechach. Zastosowanie surowców pochodzących ze spalania drewna jako częściowego zamiennika tradycyjnych napełniaczy pozwoli otrzymać materiały o nowych właściwościach, przede wszystkim lepszych właściwościach mechanicznych. Przeanalizowano potencjał popiołu drzewnego jako wypełniacza dla kompozytów SBR w odniesieniu do standardowo stosowanego wypełniacza, sadzy [112]. Testowano cztery grupy kompozytów SBR z wykorzystaniem popiołu drzewnego o wielkości ziaren 20 i 40µm w dawkach 2.5; 5; 10 i 20phr. Dodatek popiołu drzewnego doprowadził do skrócenia czasu wulkanizacji w odniesieniu do próby odniesienia. Jednym z interesujących zauważonych podczas badań faktów jest brak zmiany czasu wulkanizacji dla próbek ze zwiększającą się zawartością popiołu drzewnego (Rys. 2.6). Minimalny i maksymalny moment obrotowy, powiązane z lepkością mieszanki, zmniejszają się wraz ze wzrostem dozowania wypełniacza. Wskazuje to na spadek sztywności i lepkości mieszanki po wulkanizacji. W przypadku kompozytów z dodatkiem popiołu drzewnego <10phr nastąpił wzrost usieciowania spowodowany silanizacją, która prawdopodobnie wzmocniła interakcje sieciujące. Z powodu aglomeracji cząstek stosowanego wypełniacza, powoduje on spadek wytrzymałości na rozciąganie (widoczny po udziale 30phr), z jednoczesnym wzrostem wydłużenia przy zerwaniu- wydłużenie wzrosło w całym zakresie dozowania popiołu. Wnioskuje się zatem, iż zastosowanie popiołu jako wypełniacza doprowadziło do otrzymania wyrobów gumowych o większej elastyczności niż wulkanizat referencyjny. Popiół drzewny może być stosowany jako częściowy zamiennik wypełniacza wzmacniającego (np. sadzy) w mieszankach, dla których nie jest wymagane osiągnięcie wysokiej twardości.



Rysunek 2.6. Struktura morfologiczna (od lewej): trocin (WA), popiołu drzewnego (SD), sadzy (CB) [112]

Spalenie odpadów gumowych w celach energetycznych, częściowy odzysk energii w wyniku spalania, to jedna z częściej wybieranych form recyklingu gumy. Spalenie odpadu gumowego w cementowniach jest jedną, lecz nie jedyną drogą przetwórstwa. Możliwe jest jednak przetworzenie odpadu gumowego na produkty, surowce dla przemysłu, takie jak olej, sadza techniczna czy odzysk złomu do ponownej obróbki i wykorzystania w przemyśle

hutniczym. W wyniku prowadzenia procesu termicznego rozkładu w sposób beztlenowy otrzymuje się olej potermolityczny, który znajduje zastosowanie m.in. jako produkt do produkcji paliw, w tym oleju opałowego oraz napędowego. Otrzymany olej sprawdza się doskonale jako paliwo do agregatów prądotwórczych. Otrzymuje się również karbonizat, czyli rodzaj sadzy popularnie wykorzystywanej w przemyśle gumowym i chemicznym. W jego skład wchodzi głównie frakcja węglowa oraz mieszanina tlenku cynku, siarki, glinokrzemianów i krzemionki. Karbonizat może stanowić surowiec poprawiający elastyczność asfaltu, przyczyniając się do zmniejszenia ryzyka pęknięcia nawierzchni i tworzenia się dziur.

Dodatkowym atutem asfaltów z wykorzystaniem karbonizatu po spaleniu odpadów gumowych jest obniżenie poziomu hałasu generowanego podczas użytkowania gotowej nawierzchni. W niektórych przypadkach możliwe jest wykorzystanie karbonizatu jako surowca do wytwarzania węgla aktywnego o przeznaczeniu jako sorbent do pochłaniania zanieczyszczeń ropopochodnych. Najpopularniejszym jednak jego zastosowaniem jest zastąpienie, całkowite lub częściowe, wypełniacza mieszanek gumowych oraz możliwość stosowania jako tańszy zamiennik sadzy technicznej. Mnogość zastosowań produktów spalania odpadu gumowego sugeruje, iż również zużyte nawierzchnie sportowe składające się z granulatów gumowych oraz komponentów PU mogłyby zostać zutylizowane poprzez spalanie, a produkty spalania stanowiłyby materiał do ponownego wykorzystania jako surowiec do produkcji mieszanek gumowych. Popiół po spaleniu zużytych nawierzchni sportowych wykazuje potencjał do stosowania jako częściowy zamiennik wypełniaczy. Poza możliwością recyklingu materiałów gumowych, takie wykorzystanie niesie ze sobą również obniżenie kosztów wykonania mieszanki oraz może pozytywnie wpływać na właściwości mieszanki gumowej.

Wypełniacz na bazie biomasy, hydrowęgiel (HC) uzyskany na drodze hydrotermalnej karbonizacji odpadów drewna (trocin) (Rys. 2.6) testowano wraz z kauczukiem naturalnym w roli matrycy [113]. Dodatek stanowił częściowy zamiennik tradycyjnego wypełniacza- sadzy. Wykazano, że cząstki HC są znacznie większe oraz mniej regularne niż cząstki sadzy, jednocześnie z zachowaniem zbliżonych powierzchni właściwych. HC jest materiałem mocno porowatym. W badanych próbkach zastosowano wypełniacz w ilości 50phr, przy czym stosunek hydrowęgla/ sadza wahał się od 40/10 do 0/50. Badania wykazały równomierne rozmieszczenie hydrowęgla oraz sadzy w całej objętości próbki. Testy reologii wulkanizacji udowodniły, iż HC nie utrudnia i nie blokuje procesu wulkanizacji, jednak spowalnia proces. Przy założeniu dostosowania układu sieciującego do potrzeb mieszanki zawierającej hydrowęgiel, możliwe jest stosowanie HC w ilości 10-20phr jako częściowego zamiennika sadzy.

Równie często poruszonym przez naukowców tematem jest zastosowanie włókien roślinnych jako wypełniaczy wzmacniające kompozyty polimerowe. Włókna naturalne cechuje niska gęstość nasypowa, biodegradowalność, łatwa i nieograniczona dostępność, ale także zdolność tłumienia drgań akustycznych. Dzięki szeregowi zalet stanowią dobrą alternatywę dla stosowanych w wielu produktach włókien syntetycznych. Najpopularniejszymi włóknami naturalnymi są włókna lnu, konopi, kokosu, agawy, bawełny, palmy, ryżu, pszenicy czy bambusa. Warto zaznaczyć, iż bardzo ważnym aspektem przy wyborze włókien roślinnych jest

wyściowy skład chemiczny włókna, gdyż może on wywierać znaczący wpływ na właściwości końcowe kompozytu. Włókna pochodzące z łyka mają znacznie większą wytrzymałość na rozciąganie niż włókna pochodzące z nasion, dlatego też dążąc do maksymalizacji wytrzymałości kompozytu na rozciąganie wybiera się materiał o wyższej wytrzymałości początkowej. W celu modyfikacji materiały wyjściowego możliwe jest przeprowadzenie impregnacji włókien polimerem kompatybilnym do docelowej matrycy kompozytu. Pozwoli to poprawić adhezję, z jednoczesnym ograniczeniem chłonności wody, zwiększy również stabilność wymiarową wyrobu i odporność na czynniki zewnętrzne. Zastąpienie części surowców syntetycznych włóknami naturalnymi kieruje produkt w kierunku produktów bardziej przyjaznych dla środowiska oraz obniża koszt produkcji kompozytu [114]. Potwierdzono zwiększenie sztywności i poprawę właściwości mechanicznych kompozytów na bazie żywic syntetycznych z zastosowaniem włókien bambusowych poddanych modyfikacji chemicznej (alkalizacji) oraz fizycznej (mieleniu) [115]. Wykonano próby dla kompozytów o stężeniu 10; 15; 10 i 25% wag. żywicy fenolowo- formaldehydowej wzmocnionych włóknem bambusowym. Wraz ze wzrostem stężenia żywicy wzrastała wodoodporność i wytrzymałość na rozciąganie, z jednoczesnym spadkiem wytrzymałości na ściskanie. Analogicznie możliwe jest wykorzystanie również poddanych odpowiedniej obróbce fizycznej łupin orzechów włoskich [116]. Zastosowanie zmielonych łupin orzecha włoskiego jako wypełniacza mieszanki EPDM wykazało, że wielkość ziaren wypełniacza wpływa na parametry mieszanki takie jak: moduł elastyczności, wydłużenie przy zerwaniu i wytrzymałość na rozciąganie. Jako przyczynę uzyskania gorszych właściwości przy zastosowaniu ziaren o większych rozmiarach wskazuje się mniejszą homogeniczność kompozytu, przerwanie ciągłości matrycy w miejscach wystąpienia większych ziaren. Mniejszy rozmiar cząstek hamuje powstawanie mikropęcherzyków, poprawia jakość mieszania, dystrybucję ziaren w matrycy gumowej.

Powszechnie badane i stosowane w przemyśle są surowce naturalne na bazie polimerów. Grupę popularnych biododatków stanowią biopolimery takie jak celuloza [117], nanoceluloza (np. bakteryjna [118], celuloza nanofibrylowana [119], nanokryształy celulozy [120]), chitozan [121], skrobia [122], kwas hialuronowy, agar, żelatyna. Celuloza może być stosowana w stanie naturalnym jak i w postaci pochodnych lub nanowłókien, nanoprętów lub trójwymiarowych granulek hydrożelowych do produkcji szerokiej gamy materiałów. Wykorzystując matryce termoplastyczne, kompozyty pochodzenia biologicznego wzmocnione włóknami celulozowymi, nanowłóknami można otrzymać materiały metodami mieszania w masie lub prasowania na gorąco. Atrakcyjną cechą materiałów bazujących na celulozy jest łatwość przetwarzania tych surowców przy wykorzystaniu tanich i prostych metod- odlewania rozpuszczalnikowego mieszanin związków bioaktywnych i nanoceluloz w celu wytworzenia nanokompozytów [123], filtracji próżniowej do wytwarzania nanokompozytów CNF z nanodrutami miedzianymi [124] i innymi włóknami polimerowymi oraz elektrostatyczny montaż powłok na bazie CNF z nanocząstkami metalicznymi [125].

Lignina, polimer pochodzenia naturalnego, jeden z trzech podstawowych elementów drewna i drugi najbardziej rozpowszechniony na świecie materiał biologiczny, zaraz po celulozie. Nietoksyczny polimer aromatyczny o strukturze trójwymiarowej, składający się z jednostek fenylopropanu związanych ze sobą wiązaniami eterycznymi i wiązaniami typu węgiel-węgiel. Lignina jest materiałem łatwo dostępnym, głównie jako materiał uboczny po

produkcji z przemysłu papierniczego i celulozowego. Całkowita ilość ligniny wyizolowanej z materiałów ligninowo- celulozowych to ok. 75mln ton rocznie, z tego tylko 1-2% jest wykorzystywane komercyjnie. Pozostała część jest wyrzucana lub spalana w celu odzyskania energii [126]. Na właściwości oraz reaktywność ligniny wpływa jej pochodzenie- rośliny liściaste, iglaste, jednoroczne oraz skład i metody izolacji, a także niejednorodność grup funkcyjnych [127]. Izolacja ligniny może odbywać się na drodze obróbki chemicznej, fizycznej lub biochemicznej. Proces ekstrakcji można podzielić na dwie kategorie: z użyciem siarki i bez użycia siarki, przy czym częściej korzysta się z procesów siarkowych. Celem wprowadzenia ligniny do matrycy gumowej (m.in. EPDM) jest poprawa stabilności termicznej i termooksydacyjnej, uniepalniania oraz jako plastyfikator, jednak głównym zastosowaniem jest wykorzystanie ligniny jako napełniacza. Lignina pozwala na uzyskanie dobrego rozmieszczenia i jednorodnej dyspersji w matrycy polimerowej. Stanowi klasyczny nanocząsteczkowy wypełniacz o rozgałęzionej strukturze, cechuje się charakterem hydrofilowym. Polarne grupy funkcyjne ligniny zapewniają możliwość do modyfikacji jej powierzchni w celu poprawy przyczepności i kompatybilności między polimerem a wypełniaczem na granicy faz. Prace eksperymentalne wyraźnie wskazują, iż modyfikacja powierzchni ligniny jest obiecującym kierunkiem wytwarzania kompozytów polimerowych z wbudowanymi wypełniaczami biopolimerowymi [128, 129].

Próba doświadczalna obejmująca zastosowanie lignosulfonianu wapnia, jako dodatku biopolimerowego w mieszance gumowej dla różnych układów sieciujących:

- Sieciowanie siarką,
- Sieciowanie nadtlakiem organicznym,
- Sieciowanie nadtlakiem organicznym z dwoma rodzajami koagentów,

wykazała, iż mieszanka może być dowolnie sieciowana, przy czym materiał utwardzany układem siarkowym istotnie różni się pod względem właściwości od materiałów utwardzanych układami natlenkowymi. Każdy system utwardzania prowadzi do powstania różnych struktur sieci przestrzennych usieciowania w osnowie gumowej, co ostatecznie wpływa na właściwości produktów końcowych. Warto zaznaczyć, iż w każdym z trzech przypadków gęstość usieciowania wykazała tendencję spadkową wraz ze wzrostem zawartości lignosulfonianu, a wytrzymałość na rozciąganie kompozytów sieciowanych siarką i nadtlakiem organicznym była porównywalna, bez względu od udziału procentowego lignosulfonianu. Minimalny moment obrotowy nieznacznie wzrasta ze wzrostem zawartości wypełniacza w procesie sieciowania siarką oraz nadtlakiem, co można przypisać wzrastającej lepkości mieszanek gumowych ze względu na obecność napełniacza. Maksymalny moment obrotowy mieszanek gumowych utwarzanych siarką wypełnionych wyższą zawartością lignosulfonianu był niższy w porównaniu do próby referencyjnej. Różnica momentu obrotowego ΔM malała zatem wraz ze wzrostem stopnia wypełnienia mieszanki lignosulfonianem. Wskazuje to na tendencję spadkową stopnia usieciowania wraz ze wzrostem zawartości lignosulfonianu. Wprowadzenie do układu nadtlakowego koagentów znacznie poprawiło przyczepność i kompatybilność między kauczukiem a napełniaczem, stosowanie koagentów stanowi zatem prosty i efektywny sposób na poprawę wytrzymałości na rozciąganie.

Biododatki antybakteryjne mające zapobiegać rozwojowi bakterii, grzybów i wirusów znajdują zastosowanie w kompozytach wykorzystywanych przy tworzeniu polimerowych powłok antybakteryjnych, materiałów stosowanych w miejscach o dobrych warunkach do rozwoju wyżej wymienionych zagrożeń. Najczęściej stosowanymi w powłokach polimerowych o właściwościach biobójczych dodatkami są srebro, miedź, złotom tlenek cynku, ditlenek tytanu [130]. Naturalnym związkami o działaniu antybakteryjnym jest (E,E)-1,7-bis(4-hydroksy-3-metoksyfenilo)-1,6-heptadien-3,5-dion, czyli kurkumina. Źródłem kurkuminy jest korzeń kurkumy. Głównym celem stosowania polimerów o właściwościach antybakteryjnych jest zahamowanie wzrostu bakterii oraz zapobieganie ich akumulacji. Powinny wykazywać również działanie bakteriostatyczne, zapobiegać rozwojowi kolonii bakteryjnych lub działać bakteriobójczo, aktywnie niszczyć bakterie w najbliższym otoczeniu [131]. W badaniach zastosowano jako dodatek do pianki poliuretanowej w stężeniu 1;2 oraz 5% wag. Zdolność redukcji infekcji oceniano dla różnych typów bakterii, m.in. *Escherichia coli* (G-) i *Staphylococcus aureus* (G+). W porównaniu do próby odniesienia nie zawierającej dodatku kurkuminy, kompozyty modyfikowane 1 i 2% wag, kurkuminy wykazują większą wytrzymałość na ściskanie (odpowiednio o 10 i 7%), wyższą wytrzymałość na zginanie (odpowiednio o 12 i 10%) oraz korzystniejsze właściwości termiczne. Dodatek kurkuminy znacząco poprawił stabilizację polimeru. Kurkumina stanowi korzystny dodatek przeciwstarzeniowy do polimerów, może być użyta jako dodatek do produkcji pianek PU o podwyższonych właściwościach antybakteryjnych. Materiał taki może znaleźć zastosowanie jako antybakteryjna powierzchnia dotykowa, w miejscach, gdzie szczególny nacisk kładzie się na zachowanie sterylności powierzchni (szpitale, kosmetologia, farmakologia, przemysł spożywczy). Tym samym mogłaby stać się alternatywą dla stosowanych środków dezynfekujących, które w większości wykazują wysoki stopień toksyczności dla środowiska i organizmu ludzkiego.

Wykonano również badania wobec pianek poliuretanowych przeznaczenia medycznego z dodatkiem wypełniacza celulozowego z goździków, których olejek eteryczny wykazuje silne działanie antyseptyczne [132]. Na podstawie wykonanych testów wykazano, iż dodatek wypełniacza goździkowego w ilości 1, 2 oraz 5% wag. prowadzi do otrzymania pianek kompozytowych PU o zwiększonej wytrzymałości na ściskanie, wyższej wytrzymałości na zginanie i udarność, względem próby referencyjnej. Wypełniacz goździkowy może być wykorzystywany jako dodatek antystarzeniowy, poprawiający właściwości antybakteryjne. Analiza widm UV-Vis potwierdza obecność związków fenolowych w wypełniaczu fenolowym. Na podstawie FTIR wykazano, że włączenie wypełniacza goździkowego wpływa pozytywnie na zachowanie reologiczne mieszanin polioliowych. Przy wysokim stężeniu wypełniacza (5% wag), cząstki goździków są związane ze sobą, mają tendencję do aglomeracji. Jednocześnie dodatek wypełniacza goździkowego doprowadził do wydłużenia czasu spieniania kompozytów PU. Lepkość zmodyfikowanych układów jest wyższa, dalszy wzrost uformowanych komórek jest ograniczony. Powodem zaburzenia procesu spieniania może być również dodatek ekstraktu goździkowego zawierającego reaktywne grupy, które reagują z izocyjanianem, wytwarzając stan nierównowagi w stosunku do grup NCO do OH. Można zatem stwierdzić, iż dodatek wypełniacza z goździków prowadzi do niższej reaktywności systemów po modyfikacji, a

cząsteczki goździków mogą działać w roli przyspieszacza utwardzania podczas procesu spieniania.

Podobne wyniki uzyskano dla pianek poliuretanowych z wbudowanym wypełniaczem gałki muszkatołowej [133]. Wykonano próby kompozytów zawierające 1, 2 oraz 5% wag wypełniacza muszkatołowego. Ponownie kompozyty były testowane na bakteriach *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*. Analiza otrzymanych wyników prowadzi do stwierdzenia, iż dodatek 1% wag. gałki muszkatołowej pozwala uzyskać piankę kompozytową PU o zwiększonej wytrzymałości na ściskanie (poprawa o ok. 19%), wyższej wytrzymałości na zginanie (poprawa o ok. 11%), lepszej udarności (o ok. 32%) i porównywalnej przewodności cieplnej w odniesieniu do próby referencyjnej. Dodatkowo włączenie wypełniacza ma pozytywny wpływ na odporność ogniową badanych materiałów PU- dodatek 5% wag. wypełniacza znacznie zmniejszyło szczytową szybkość uwalniania ciepła o ok. 60% w porównaniu z wynikiem uzyskanym przez piankę niemodyfikowaną. Wypełniacz muszkatołowy może działać jako naturalny dodatek przeciwstarzeniowy pianek PU. W każdym z rozpatrywanych przypadków stwierdzono poprawę stabilizacji pianek kompozytowych PU. Wyniki antybakteryjne wykazały, że zastosowany dodatek znacznie poprawił właściwości antybakteryjne pianek, zarówno wobec bakterii Gram- dodatnich, jak i Gram-ujemnych.

Analogiczne badania wykonano dla kompozytów, w których rolę wypełniacza zastosowano cynamon [134]. Wykonano dwie próby modyfikowane ekstraktem cynamonowym. Próba 1 zawierała komercyjny środek zmniejszający palność, próba 2 wytworzona bez jego udziału. Wyniki podstawowych badań wykazały poprawę niektórych właściwości pianek z zastosowaniem biowypełniacza o działaniu antybakteryjnym. W piance z zastosowaniem biowypełniacza cynamonowego bez zastosowania środka zmniejszającego palność zaobserwowano spadek wytrzymałości na ściskanie oraz spadek kruchości z 13 do 11%. Ekstrakt cynamonowy zwiększa niszczenie pianek po cyklu przyspieszonego starzenia termicznego bez względu na obecność środka uniepalniającego. Dochodzi nie tylko do niszczenia ścian pianki, lecz również jej wnętrza i szkieletu. Badanie palności pianki bez środka zmniejszającego palność i z wypełniaczem cynamonowym wykazało wzrost ograniczonego wskaźnika tlenu (LOI) w porównaniu z pianką referencyjną o ok. 2,3%. Dodatek cynamonu wpływa również na otwarcie komórek pianki. Im wyższa zawartość cynamonu, tym większe otwarcie komórek, przez co dochodzi również do wzrostu chłonności. W badanych piankach stwierdzono wzrost nasiąkliwości wody. Wzrost wynika z hydrofilowego charakteru wypełniacza cynamonowego, który zawiera m.in. polifenole, kwas chlorogenowy, flawonoidy i kwasy fenolowe.

Jednym z chętniej stosowanych biokomponentów są popioły po spalaniu biomasy. Biomasa stanowi jeden z głównych surowców energetycznych, paliwo to jest bowiem zaliczane do źródeł odnawialnych współspalanych wraz z węglem. Produktem ubocznym spalania, tak samo jak w przypadku węgla są popioły lotne. Właściwości popiołów po spalaniu biomasy są uwarunkowane rodzajem spalanego materiału. Szczególnie uciążliwe bywają popioły z kotłów fluidalnych, bardziej neutralne pod względem składu i właściwości- z kotłów pyłowych, nawet przy zastosowaniu tego samego biopaliwa [135]. Licznie przeprowadzone analizy składu chemicznego popiołów w większości przypadków wykazują wysoką zawartość CaO, SO₃ oraz

K_2O w popiołach ze spalania biomasy, wyższą niż popioły ze współspalania biomasy, jednocześnie niższą zawartość SiO_2 oraz Al_2O_3 [136]. W wyniku przeprowadzenia analizy wskazano wysoką zawartość P, Cl, S, K, Ca w popiołach po spaleniu biomasy, znacznie wyższą niż w popiołach po współspaleniu biomasy z węglem, a także niższą zawartość Cr oraz Co. Skład granulometryczny obu rodzajów popiołu jest porównywalny. Jednym z najważniejszych badanych aspektów jest wymywalność zanieczyszczeń z testowanych próbek popiołów. Jest to jeden z czynników, który decyduje o możliwości wykorzystania odpadów. Najniższą wartość pH wśród analizowanych odcieków odnotowano dla popiołów ze współspalania biomasy, a pH wszystkich badanych popiołów wyniosło ok. 12. Stwierdzono wysoki poziom wymywalności chlorków oraz potasu, co jest cechą charakterystyczną dla popiołów ze spalania biomasy. Węglany wapnia i potasu, kwarc, K_2SO_4 , halit, sylwin, MgO i CaO to związki, które dominują w składach fazowych popiołów.

Źródłem popiołów są też inne -bio materiały. Konsumpcja oliwek prowadzi do wytworzenia dużej ilości produktów ubocznych, większość odpadów stanowią pestki z oliwek i inne pochodne lignocelulozy. Popiół z biomasy oliwnej wykorzystywany jest m.in. jako alternatywny aktywator w procesie otrzymywania geopolimerów [137, 138]. Wykorzystanie popiołu z biomasy z pestek oliwek do aktywacji żużla wielkopieczowego zostało ocenione jako pozytywne. Właściwości, jakie wykazuje biomasa oliwna mogą stanowić również wartość dodaną dla kompozytów na bazie polimerów. W skład pestek z oliwek wchodzi takie biopolimery jak celuloza, hemiceluloza, lignina, które wykazują ciekawe właściwości jako napełniacze lignocelulozowe w kompozytach polimerowych. Napełniacz w postaci zmielonych pestek oliwnych może znaleźć zastosowanie przy produkcji kompozytów na bazie np. polistyrenu (PS), polilaktydu (PLA), polichlorku winylu (PVC), polipropylenu (PP) czy polikaprolaktonu (PCL) czy mieszanki kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego z dewulkanizowaną gumą odpadową (NBR/DWR) [139]. Ze względu na rozbieżność w typach matryc polimerowych każdego z wymienionych przykładów napełniacz z pestek oliwnych ma zmienne zastosowanie. W zależności od gatunku drzewa oliwnego, w pestkach mogą występować różnego rodzaju alkany, kwasy wielonienasycone, cukry, polisacharydy i aminokwasy [140]. Głównymi zaletami stosowania napełniaczy lignocelulozowych w kompozytach polimerowych są niski koszt, niska gęstość, odnawialność, zmienność struktur, względnie łatwa degradacja, wysoka zdolność tłumienia dźwięku oraz zmniejszenie zużycia maszyn produkcyjnych [141]. Wraz ze wzrostem zawartości zmielonych pestek w wyrobie, wzrasta moduł sprężystości oraz zmniejsza się wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu. Spadek wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu spowodowany jest niewystarczającą przyczepnością między wypełniaczem a matrycą, gdyż ze wzrostem udziału objętościowego bionapełniacza w kompozycie powstaje większa ilość granic faz oraz porów. Wypełniacz na bazie pestek pogarsza udarność, ponieważ sztywny wypełniacz działa jak koncentrator naprężeń w osnowie polimerowej. Poprawie ulega odporność na ścieranie, utrata masy zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości napełniacza. Twardość wyrobu wzrasta ze zwiększaniem ilości stosowanego napełniacza. Na podstawie wykonanych badań, łatwo można stwierdzić, iż kompozyty polimerowe na bazie wypełniaczy z pestek oliwnych mają duży potencjał w szerokim zakresie zastosowań inżynierskich. Jednakże zwiększenie skali

stosowania tego rodzaju napelniacza wymaga podjecia dodatkowych badan, ktore pozwola zrozumiec zachowanie podczas pekania oraz wlasciwosci zmeczeniowe tych materialow.

W procesie rozdrabniania i wyciskania soku z lodyg trzciny cukrowej powstaje produkt uboczny w postaci wytlokow [142]. Jedna z metod utylizacji odpadu po przerobie trzciny cukrowej jest spalanie, co pozwala na wykorzystanie energii odnawialnej (traktujac wytloki z trzciny cukrowej jako material odnawialny). Kontrolowane spalanie prowadzone w wyzszych temperaturach moze powodowac powstawanie popiolu o stosunkowo wysokiej zawartosci krzemionki (75-90%) [143]. Popiol pochodzacy ze spalenia wlokien trzciny cukrowej moze byc stosowany jako wypeelniacz wtorny lub alternatywny w mieszance kauczuku naturalnego wypeelnionego krzemionka lub sadza [144]. Badanie popiolu z wlokien trzciny cukrowej wykazalo, ze 75.4% masy stanowi dwutlenek krzemu (SiO_2), pozostala czesc stanowa tlarki metali. Badane czastki wykazywaly porowatosc i nieregularnosc ksztaltu. Wielkosc czastek okreslono jako 45-150 μm . W wyniku badan okreslono, iz wypeelniacz w postaci spalonych wlokien trzciny cukrowej moze byc traktowany jako alternatywny wypeelniacz w mieszankach NR, zaleca sie jednak stosowanie w ilosci nie wiekszej niz 15phr, w celu zminimalizowania wplywu stosowanego dodatku na wlasciwosci mechaniczne wyrobu koncowego. W granicy do 15phr biododatku wlasciwosci mechaniczne ulegaja nieznacznemu pogorszeniu, ktore docelowo nie bedzie mialo duzego wplywu na ogolne wlasciwosci wyrobu. Popiol z wlokien trzciny cukrowej moze byc stosowany jako wypeelniacz w celu zwiekszenia modulu sprzystosci przy rozciaganiu oraz wytrzymałości kompozytow. Dodatkowa korzyscia ze stosowania bionapelniacza jest obnizenie poziomu pęcznienia gumy w kontakcie z rozpuszczalnikami [145]. Ostatecznie wykazano rowniez, iz testowany popiol z wlokien trzciny cukrowej wykazuje wieksza kompatybilnosc z wtrazona krzemionka niz z sadza w roli napelniacza.

Podobne wnioski uzyskano podczas badan majacych na celu porownanie popiolu z lusek ryzowych stosowanego jako napelniacz mieszanek na bazie kauczuku naturalnego (NR) do tradycyjnych napelniaczy m.in. krzemionki czy sadzy [146]. Wykazano, iz popiol po spaleniu lusek ryzowych sklada sie glownie z krzemionki i sadzy, co dawalo duza szanse na powodzenie prowadzonych testow. Wykonano porownanie dwuch gatunkow popiolu z lusek ryzowych, o niskiej oraz wysokiej zawartosci wegla, porownywano dzialanie wzmacniajace miedy popiolem z lusek ryzowych, a innymi komercyjnymi napelniaczami. Stwierdzono pogorszenie wlasciwosci mechanicznych (wytrzymaosc na rozciaganie, modul Younga, twardosc, odpornosc na scieranie i wytrzymaosc na rozdarcie) w porownaniu z materialami, w ktorych zastosowano wypeelniacze wzmacniajace (krzemionke, sadze), jednoczesnie stwierdzajac osiagniecie wynikow porownywalnych z wynikami uzyskanymi dla mieszanek wypeelnionych wypeelniaczami obojetnymi. Mozliwe zatem jest stosowanie popiolu po spaleniu lusek ryzowych w roli napelniacza obojetnego, bez uzyskania poprawy wlasciwosci mechanicznych mieszanek.

Analogiczny test wykonano z uzyciem popiolu kotlowego z palmy olejowej jako napelniacza w mieszance na bazie kauczuku naturalnego (NR). W procesie otrzymywania oleju palmowego powstaja duze ilosci odpadu poprodukcyjnego, bedacego zrodlem m.in. celulozy o wlasciwosciach wzmacniajacych. Dodatek stosowano w ilosciach 0, 2, 4, 6 i 8% wag. [147].

Uzyskana mieszanka wykazywała podwyższoną temperaturę topnienia oraz obecność wiązań krzyżowych w ilości rosnącej wraz ze wzrostem zawartości stosowanego dodatku. Wykres FTIR nie wykazuje różnic między mieszanką referencyjną a mieszanką z zastosowaniem napełniacza w postaci popiołu. Próbką referencyjną ma strukturę amorficzną, zaś próbki testowe mają strukturę krystaliczną.

W kolejnej próbie z wykorzystaniem popiołu po spaleniu pozostałości palmy olejowej dokonano porównania mieszanki z popiołem jako napełniaczem względem mieszanek z zastosowaniem standardowych napełniaczy- krzemionki oraz sadzy [148]. Ponownie testowane mieszanki były przygotowywane na bazie kauczuku naturalnego (NR). Porównano optymalne obciążenie każdego rodzaju wypełniacza pod względem charakterystyki utwardzania, właściwości rozciągania, oddziaływań kauczuk- napełniacz. Wyniki wykazały, że czas utwardzania wulkanizatów napełnionych sadzą był najniższy. Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie uzyskano w przypadku wulkanizatu napełnionego sadzą, a następnie popiołem oraz krzemionką- kolejno 26, 25 oraz 23MPa. Wyłącznie dodatek popiołu zwiększył wydłużenie przy zerwaniu (o 7,4%), podczas gdy pozostałe napełniacze obniżają ten parametr.

Różnorodność prowadzonych badań, testów i porównań opartych na zastosowaniu dodatków pochodzenia naturalnego w materiałach gumowych świadczy nie tylko o potrzebie obniżania kosztów produkcji, poprawy właściwości wytwarzanych mieszanek, ale przede wszystkim o rosnącej świadomości ekologicznej. Wykorzystując surowce naturalne, będące źródłami odnawialnymi przemysł będzie w stanie zmniejszyć swój wpływ na środowisko, obniżając zużycie materiałów nieodnawialnych, zmniejszając potrzebę transportu surowców trudnodostępnych w danym regionie poprzez zastępowanie ich składnikami pochodzenia naturalnego, powszechnie występującymi w okolicy, oszczędność będzie dotyczyła również kosztów transportu oraz jego niekorzystnych skutków dla środowiska. Spalając naturalne odpady poprodukcyjne czerpiemy podwójne korzyści, odzyskując częściowo energię oraz zyskując surowiec do produkcji mieszanek gumowych, dzięki któremu jesteśmy w stanie poprawić dotychczasowe właściwości produkowanego materiału, a nawet nadając mu zupełnie nowe właściwości, np. antibakteryjne, dzięki którym materiał będzie potencjalnie atrakcyjniejszy dla klientów.

Podsumowując przedstawiony przegląd piśmiennictwa, zawierający wyniki badań prowadzonych przez liczne ośrodki naukowe na całym świecie można stwierdzić, że rośnie potrzeba oraz zainteresowanie różnymi składnikami pochodzenia naturalnego, które są interesujące pod względem ekonomicznym oraz ekologicznym, a ponadto często poprawiają właściwości użytkowe gotowych produktów i kompozytów o osnowie polimerowej.

Szczególnie interesujące jest zastosowanie naturalnych napełniaczy w postaci surowej lub modyfikowanej. Przykładem mogą być wyniki badań dotyczących m.in. oceny możliwości wykorzystania włókien liści ananasa jako surowca wzmacniającego w biokompozytach [149]. Prace rozpoczęto od wykonania badań materiału testowego, podczas których mikroskopia świetlna i skaningowa mikroskopia elektronowa pozwoliły wykazać losowe rozłożenie w przekroju poprzecznym liścia ananasa wiązek naczyniowych. Potwierdzona została nanokompozytowa struktura ściany komórkowej. Wykonane badania pozwalają zrozumieć budowę, strukturę liści ananasa oraz odnieść ich właściwości do potencjalnego wykorzystania

biomateriału do tworzenia biokompozytów. Scharakteryzowanie włókien z liści ananasa to pierwszy krok wśród koniecznych do wykonania badań, jednak sama charakterystyka włókien wskazuje, iż mogą one stanowić cenny surowiec o właściwościach wzmacniających, poprawiających właściwości mechaniczne kompozytów z jego wykorzystaniem. Dalej podjęto próbę modyfikacji biokomponentów, mającej na celu poprawę ich właściwości oraz wzmocnienie korzystnego efektu, jaki można uzyskać stosując modyfikowane biokomponenty jako dodatki poprawiające wytrzymałość kompozytów. W przypadku, kiedy dodatek naturalny wykazuje działanie wzmacniające, z dużym powodzeniem po odpowiedniej modyfikacji działanie to może być jeszcze korzystniejsze. W badaniach skupiono się na procesie impregnacji przędzy, sprawdzeniu właściwości mechanicznych otrzymanych kompozytów, a także oceniono zastosowanie modyfikowanych materiałów naturalnych w lekkich elementach konstrukcyjnych. Modyfikowanymi dodatkami naturalnymi wybranymi do testów były włókna lnu oraz konopi. Włókna naturalne zostały poddane obróbce w roztworach alkalicznych, a następnie przemyte wodą. Etap ten pozwala na usunięcie pektyn i innych zanieczyszczeń, które mogłyby mieć negatywny wpływ na impregnację włókien. Do celu impregnacji zastosowano spienialny system poliuretanowy Elastoflex E3851/102 firmy BASF Polyurethanes GmbH. Ważnym wnioskiem jest, iż struktury kompozytowe z jednokierunkową orientacją włókien wykazują gorsze właściwości podczas odkształcenia w porównaniu z kompozytami o splocie skośnym. Wyniki uzyskane podczas badań rozciągania i zginania wykazują właściwości mechaniczne materiału podobne do kompozytów z zastosowaniem włókien szklanych, a także cechują się dużą powtarzalnością. Modyfikacja włókien podczas natrysku poliuretanem daje zatem duże możliwości produkcyjne, łatwą obróbkę, z jednoczesną wizją osiągnięcia poprawy właściwości otrzymanego kompozytu względem próby referencyjnej bez zastosowanie biododatku.

Jeszcze bardziej ciekawym i niewątpliwie ważnym jest zastosowanie naturalnych napełniaczy antybakteryjnych. Przykładowe wyniki, przedstawione dla materiałów poliuretanowych pokazują, iż zastosowanie dodatków antybakteryjnych w roli napełniacza, zastępuje częściowo standardowy materiał komercyjny. Można w ten sposób uzyskać analogiczne wyniki, tj. porównywalną poprawę właściwości mechanicznych mieszanki gumowej, jednocześnie uzyskując właściwości antybakteryjne materiałów modyfikowanych. Nadanie właściwości antybakteryjnych, antygrzybiczych itp. jest korzystne, zakładając, iż umożliwiłoby wykorzystanie materiałów gumowych w szerszym zakresie i otworzyło możliwość stosowania powłok gumowych na szeroką skalę w miejscach, gdzie konieczne jest zachowanie określonych wymagań dotyczących zachowania sterylności i bezpieczeństwa względem drobnoustrojów.

3. CEL I ZAKRES PRACY

Różnorodność prowadzonych badań, testów i porównań opartych na zastosowaniu dodatków pochodzenia naturalnego w materiałach gumowych wynika nie tylko z potrzeby obniżania kosztów produkcji, poprawy właściwości wytwarzanych mieszanek, ale przede wszystkim z rosnącej świadomości ekologicznej. Wykorzystując surowce naturalne będące źródłami odnawialnymi, przemysł będzie w stanie zmniejszyć swój wpływ na środowisko, obniżając zużycie materiałów nieodnawialnych, zmniejszając potrzebę transportu surowców trudnodostępnych w danym regionie poprzez zastępowanie ich składnikami pochodzenia naturalnego, powszechnie występującymi lokalnie. Oszczędność związana z takimi rozwiązaniami dotyczy również obniżenia kosztów transportu oraz jego niekorzystnych skutków dla środowiska. Spalając naturalne odpady poprodukcyjne można czerpać podwójne korzyści, odzyskując częściowo energię oraz zyskując surowiec w postaci napełniacza do produkcji mieszanek gumowych, dzięki któremu jesteśmy w stanie poprawić dotychczasowe właściwości produkowanego materiału, a nawet nadać mu zupełnie nowe właściwości, np. antibakteryjne, dzięki którym materiał będzie potencjalnie atrakcyjniejszy dla klientów.

Rozwijając ten kierunek badań przedstawiono następujący cel pracy, którym jest opracowanie nowych materiałów kompozytowych, na osnowie EPDM, napełnianych materiałami pochodzenia roślinnego oraz funkcjonalizowanych nanostrukturalnymi dodatkami mineralnymi. **Celem naukowym** pracy była ocena wpływu wybranych dodatków stanowiących zamiennik obecnie stosowanego węgla wapnia na właściwości nowo opracowanych i wytworzonych kompozytów o osnowie EPDM. Ważnym jest aby istniała możliwość ponownego wykorzystania nowo opracowanego kompozytu po czasie jego eksploatacji jako surowców wtórnych, w myśl koncepcji Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Idea ta stała się jedną z kluczowych strategii polityki Unii Europejskiej, której wdrażanie ma na celu ograniczenie zużycia surowców naturalnych, a co z tego wynika ich wydobycia i w rezultacie poprawy stanu środowiska naturalnego, poprzez ponowne wykorzystanie surowców pozyskiwanych z selektywnej zbiórki odpadów. Rozpatrywano zmienność właściwości materiałów kompozytowych, pozyskanych z recyklingu materiałowego, w zależności od zawartości biokomponentów oraz rodzaju i metody funkcjonalizacji dodatków mineralnych, a także wpływu ich modyfikacji na właściwości materiałów z nich wytwarzanych. Szczególny nacisk postawiono na optymalizację właściwości fizycznych, chemicznych oraz eksploatacyjnych otrzymywanych materiałów oraz dostosowanie się do wymagań proekologicznych i planowanie cyklu ich życia wg zasad 3R (Reduce, Reuse, Recycle) oraz LCA i Circular Economy.

Celem praktycznym i zarówno wdrożeniowym było opracowanie nowych kompozytów, dobór ich parametrów wytwarzania, ocena możliwości przetwórczych, a także aplikacji zastosowanych rozwiązań ze skali laboratoryjnej do przemysłowej. W toku badań projektowych nastąpiła optymalizacja właściwości fizycznych i chemicznych, a także eksploatacyjnych produktów wytworzonych na bazie elastomerów EPDM oraz funkcjonalizowanych nanostrukturalnymi glinokrzemianami warstwowymi dla zastosowania w przemyśle budowlanym na podłoża sportowe (np. place zabaw, boiska wielofunkcyjne). W celu uzyskania pożądaných właściwości sporządzono kilkadziesiąt serii próbek o różnym składzie

chemicznym i fazowym oraz strukturze, co pozwoliło na opracowanie i określenie parametrów wytwarzania i przetwarzania dla zintegrowanego sekwencyjnego procesu technologicznego wykorzystującego występujące w Polsce glinokrzemiany, w tym m.in. zawierający nanopłytki i nanorurki haloizyt. Wykorzystane surowce w postaci biokomponentów oraz nanostrukturalnych dodatków mineralnych nie wywierają ujemnego wpływu na użytkowników oraz środowisko naturalne. Wytworzone kompozyty są EKO-materiałami powstałymi na osnowie EPDM.

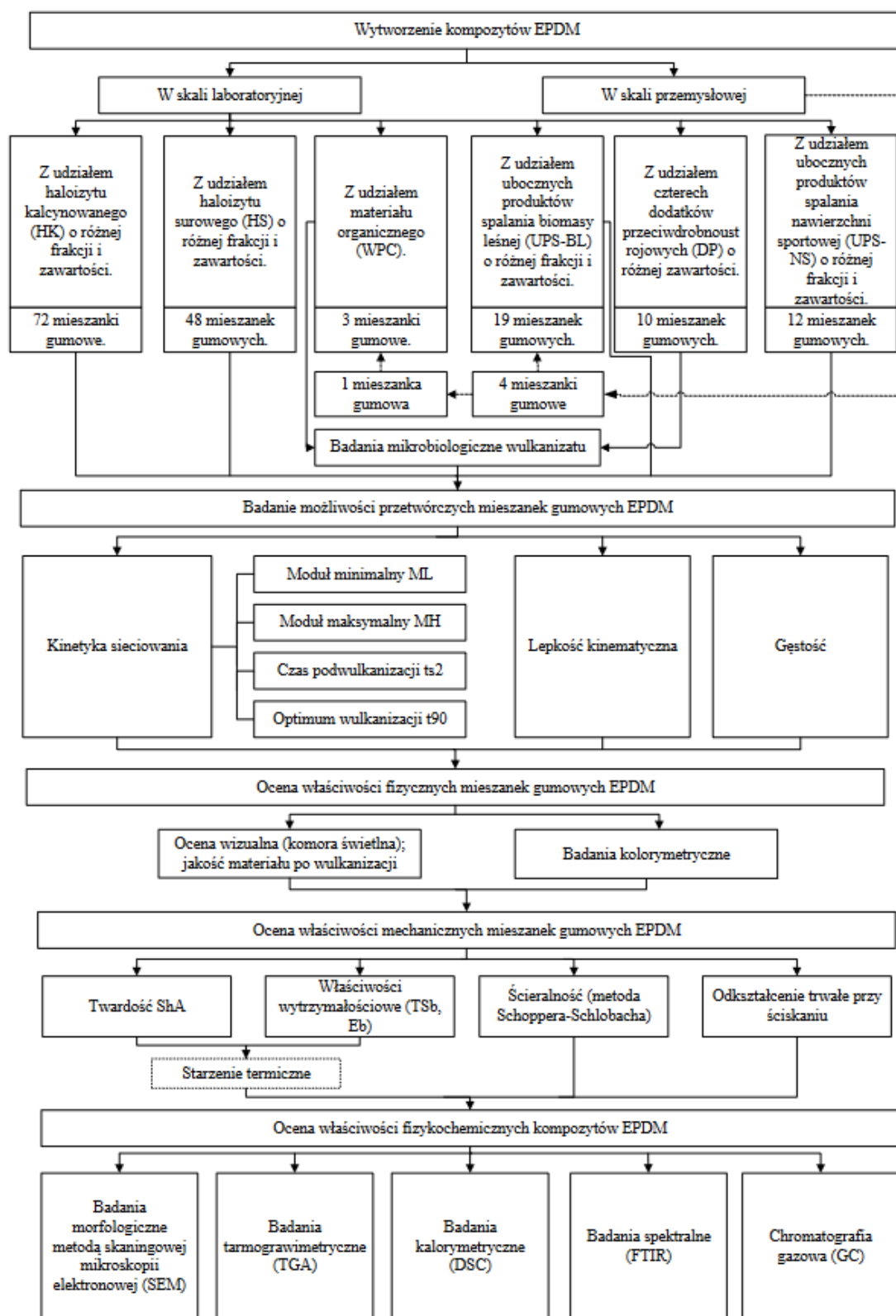
W toku pracy badawczej wytworzono w warunkach laboratoryjnych kompozyty EPDM z udziałem kilku dodatków napełniających, co obrazuje schemat badań przedstawiony na rysunku 3.1. W szczególności wykonano badania kompozytów zawierających dwa warianty haloizytu, materiał organiczny, dodatki przeciwdrobnoustrojowe i dwa rodzaje ubocznych produktów spalania, pochodzących z biomasy leśnej i sztucznej nawierzchni sportowej. Każdą z substancji napełniających, o zróżnicowanym składzie chemicznym i wielkości ziarna, oceniono pod względem funkcji jaką powinna spełnić w materiale kompozytowym. Analizie poddano kluczowe właściwości mieszanek gumowych i ich kompozytów, charakteryzujące ich późniejsze funkcje użytkowe poprzez właściwości fizyczne, przetwórcze, mechaniczne i fizykochemiczne. Istotną z punktu widzenia zachodzących w mieszance gumowej interakcji, migracji poszczególnych składników zarówno podczas procesu mieszania jak i powstawania gumy, jest możliwość jej przetwarzania, często nazywana przerobowością, która jest definiowana kinetyką sieciowania (wulkanizacji) przygotowanej mieszanki gumowej.

W ramach prowadzonych przez firmę Unirubber dotychczasowych prac dokonano analizy dostępnych i oferowanych technologii oraz rozwiązań przemysłowych, podczas których uwzględniono wykorzystywane dotychczas na skale przemysłową napełniacze i modyfikatory nanostrukturalne. Analiza wielokryterialna pozwoliła na zainteresowanie się unikatowym w skali światowej, a występującym na Dolnym Śląsku, minerałem zawierającym w swej strukturze nanopłytki (HNP) i nanorurki (HNT) oraz tlenki żelaza i tytanu tj. haloizytem ze złoża Dunino. Aktualnie na świecie jako dodatek do EPDM-u stosuje się na skalę przemysłową tylko kilka nanonapełniaczy mineralnych (np. montmorylonit, kreda, dolomit, talk, wollastonit, kaolin, silfit), ale żaden z nich nie ma tylu pozytywnych cech, co haloizyt.

Podczas realizacji pracy doktorskiej, do funkcjonalizacji kompozytów terpolimeru stosowano dodatki mineralne, głównym był haloizyt z Polskiego złoża Dunino usytuowanego niedaleko siedziby firmy Unirubber. Glinokrzemian ten jest wymieniany przez Ministerstwo Przedsiębiorczości i Technologii w zestawieniu Krajowych Inteligentnych Specjalizacji (KIS). Haloizyt już w postaci nieprzetworzonej posiada wiele przydatnych cech np. wysoką powierzchnię właściwą, wysoką liczbę centrów aktywnych i zróżnicowane powierzchni, które to cechy sprawiają, że jego przeróbka i modyfikacja jest stosunkowo łatwa i nie jest kosztowna, co w konsekwencji może wpłynąć na konkurencyjność wyrobów finalnych.

Biorąc pod uwagę dane literaturowe, wyniki badań własnych firmy Unirubber oraz koncepcję badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej sformułowano następującą tezę:

Zastosowanie ekologicznych składników stanowiących wypełnienie nowo opracowanych kompozytów na bazie EPDM umożliwi optymalizację ich właściwości użytkowych oraz zapewni możliwość recyklingu i ponownego wykorzystania po okresie eksploatacji zgodnie z założeniami gospodarki w obiegu zamkniętym.



Rysunek 3.1. Schemat badań, wytworzonych w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych, kompozytów EPDM

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Charakterystyka surowców

4.1.1. Surowce bazowe do wytworzenia mieszanki gumowej

Do wytworzenia kompozytów zastosowano osnową polimerową w postaci EPDM firmy Arlanxeo o lepkości 59 ± 5 MU, przy parametrach badań lepkości ML(1+4)125°C, zawartości ENB $4,5\pm 1\%$ jako trzeciego monomeru i zawartości etylenu $70\pm 3\%$. Niskogatunkowy EPDM stanowił kauczuk o szerszym zakresie lepkości kinematycznej wynoszącym od 30 MU do 70 MU, przy tych samych parametrach badania, zawartości ENB $12\pm 2\%$ i $65\pm 5\%$ etylenu. Trzeci polimer stanowił polietylen o niskiej gęstości firmy Konimpex, o gęstości $0,925\text{g/cm}^3$.

Jako napelniacza w materiale referencyjnym użyto węgla wapnia o nazwie handlowej Mikrosoehl 40 firmy Dammann o gęstości $2,7\text{g/cm}^3$, z 90% zawartością CaCO_3 , 1% MgCO_3 , 0,5% Fe_2O_3 oraz ok. 8% HCl (nierozpuszczalne składniki), z niskim stopniem zawartości wilgoci, tj. $<1,0\%$. Wielkość ziarna CaCO_3 wynosi $<10\mu\text{m}$ (95%). Ciężar nasypowy węgla wapnia wynosi 550g/dm^3 , a pH jest równe 9 (dane z karty technicznej surowca).

Plastyfikator stanowił olej parafinowy firmy Nynas, o gęstości $0,87\text{g/cm}^3$, lepkości kinematycznej $108,1\text{mm}^2/\text{s}$ (w 40°C), 69% zawartości parafiny, 31% zawartości nafty, 0.002% zawartości siarki (dane z karty technicznej surowca).

Aktywator wulkanizacji to tlenek cynku z firmy Silox, stosowany podczas typowej wulkanizacji siarkowej. Substancją dyspergującą tlenek cynku jest kwas stearynowy, produkowany przez Omya, o liczbie kwasowej 195-209 mg KOH/g i temperaturze krzepnięcia 53-64°C. W skład przyspieszaczy wulkanizacji wchodzi: TMTM wytwarzany przez Konimpex, ZDEC produkcji Behn Meyer, MBT z firmy Brenntag. Czynnikiem sieciującym stanowiła siarka wyprodukowana w Solvay, nieolejowana, rombowa, o gęstości od $1,80\text{g/cm}^3$ do $2,07\text{g/cm}^3$, jasnożółtej barwy o pH równym 6,6, temperaturze topnienia 111°C-119°C i gęstości nasypowe do 550kg/m^3 do 750kg/m^3 (dane z karty technicznej surowca).

Jako pigment zastosowano tlenek żelaza firmy Lanxess o barwie wg skali RAL wynoszącej 3016, pH od 4 do 8 i gęstości wynoszącej $5,25\text{g/cm}^3$.

4.1.2. Haloizyt

Analizie badawczej poddano dwie postacie haloizytu HK o frakcji początkowej 0-1mm oraz HS o frakcji 0-0,56mm. Materiał przesiano za pomocą wytrząsarki (Rys. 4.1) firmy Retsch przy użyciu sit o wielkości oczek: 0,045; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8 mm. Przygotowane frakcje pośrednie, przedstawione na rysunku 4.3 stanowiły materiał napelniający do wytworzonych kompozytów EPDM.

Dokładny rozkład wielkości cząstek haloizytu zbadano przy użyciu automatycznego przesiewacza typu CamSizer (Rys. 4.2).



Rysunek 4.1. Wytrząsarka sitowa użyta do przesiewu surowych postaci haloizytu kalcynowanego (HK) i surowego (HS)



Rysunek 4.2. Przesiewacz optyczny (Camsizer)



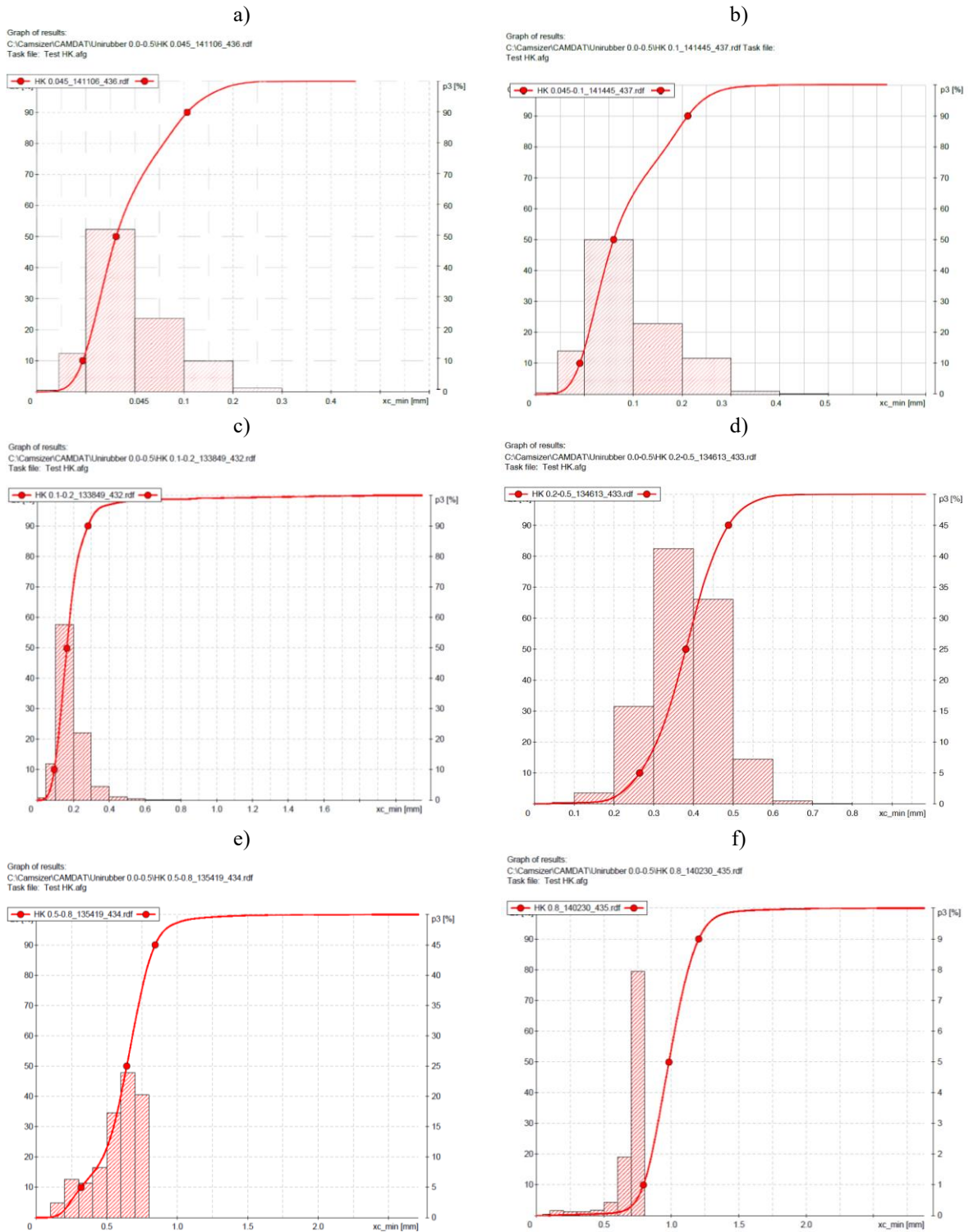
Rysunek 4.3. Frakcje haloizytu kalcynowanego (po lewej) i surowego (po prawej) po przesianiu

Materiał napełniający do mieszanek gumowych EPDM stanowiły następujące, przygotowane frakcje:

- HK: <0,045; 0,045-0,1; 0,1-0,2; 0,2-0,5; 0,5-0,8; >0,8 mm,
- HS: <0,1; 0,1-0,2; 0,2-0,5; >0,5 mm.

Ważną, z punktu widzenia dyspersji mieszanki gumowej, czy możliwości tworzenia aglomeratów, cechą napełniacza jest rozmiar cząstek [140]. Rozkład wilkości ziaren dla wszystkich frakcji HK i HS przedstawiają rysunki 4.4 i 4.5.

Dla frakcji haloizytu zdefiniowanej jako HK<0,045mm (Rys. 4.4a), około 65% materiału posiada cząstki mniejsze niż 0,045mm. Na sicie 0,045mm (w przedziale frakcji 0,045-0,1mm) zatrzymuje się około 25% analizowanego materiału. Pozostałą część, tj. ok 10% stanowi materiał o frakcyjności powyżej 0,1mm. Na rysunku 4.4b, udział frakcji HK 0,045-0,1mm wynosi 50%. Poniżej 0,045mm występuje około 14% ziaren, w przedziale wielkości ziaren 0,1-0,2mm jest to 22%, resztę, powyżej 0,2mm stanowi ok. 12% analizowanej próbki.



Rysunek 4.4. Analiza sitowa frakcji HK: a) <0,045; b) 0,045-0,1; c) 0,1-0,2; d) 0,2-0,5; e) 0,5-0,8; f) >0,8 mm

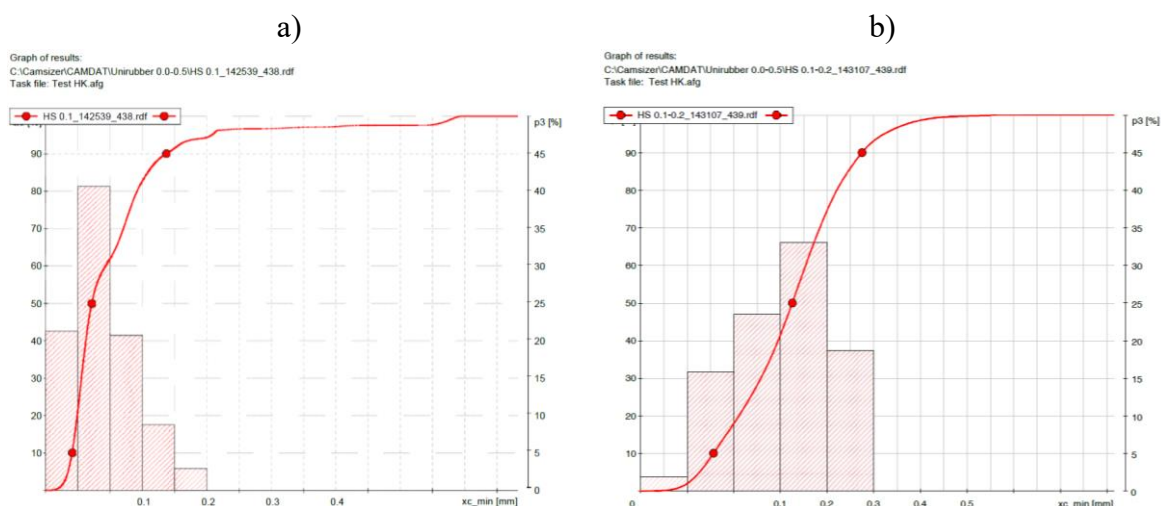
Szczegółowe dane liczbowe rozkładów wielkości cząstek przedstawionych na rysunkach 4.4 c, d, e, f przedstawiono w tabelicy 4.1. Dla przygotowanej próbki HK 0,1-0,2 mm, udział frakcji głównej wynosi 57,7%. Pozostałą część stanowi frakcja grubszego ziarna, tj. powyżej 0,3mm. Dla próbki 0,2-0,5mm, sumaryczny udział materiału z sit o wielkości oczek od 0,2 do 0,5mm

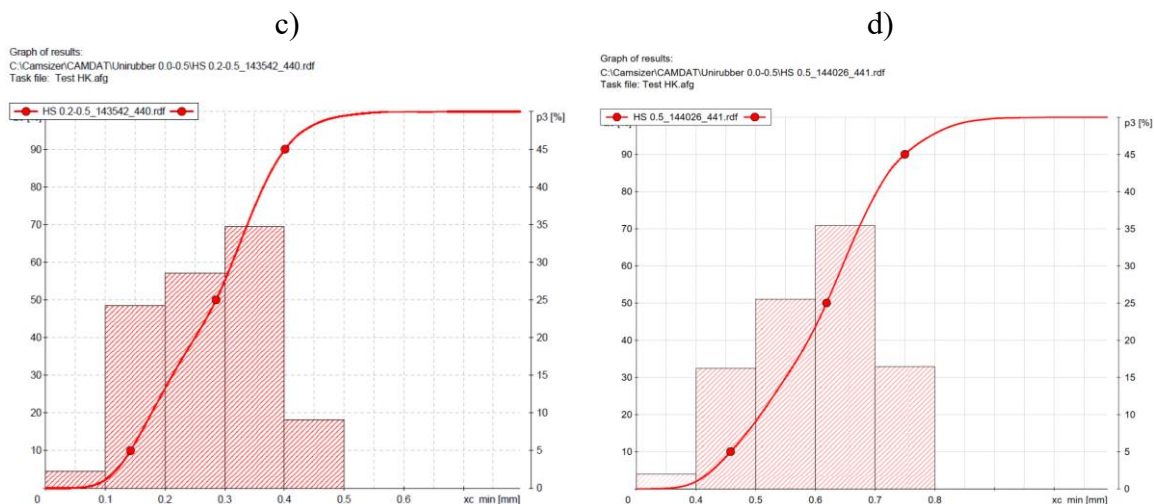
wynosi 90%. W przypadku surowca testowego do badań HK 0,5-0,8mm, udział frakcji zasadniczej wynosi 61,5%, a dla materiału o wymaganej największej wielkości ziaren 89,1%.

Tablica 4.1. Rozkład uziarnienia w próbkach HK

Wielkość sita [mm]		Udział, p3 [%]			
		0.1-0.2	0.2-0.5	0.5-0.8	>0.8
0.000	0.045	0.693	0.113	0.006	0.005
0.045	0.100	12.020	0.270	0.141	0.044
0.100	0.200	57.684	1.783	2.438	0.163
0.200	0.300	22.029	15.757	6.344	0.125
0.300	0.400	4.519	41.202	5.742	0.125
0.400	0.500	1.110	33.044	8.272	0.171
0.500	0.600	0.451	7.246	17.330	0.432
0.600	0.700	0.160	0.514	23.931	1.907
0.700	0.800	0.089	0.048	20.285	7.950
> 0.800		1.245	0.023	15.511	89.078

W przypadku próbek napełniaczy haloizytu surowego dokonano analizy sitowej ich czterech frakcji. Dla HS poniżej 0,1mm (Rys. 4.5a) frakcja główna stanowiła 83% badanej próbki. Analiza sitowa materiału 0,1-0,2mm wykazała 34% zawartość frakcji właściwej, przy czym zdecydowaną większość pozostałej objętości próbki, ok. 43%, stanowiły ziarna haloizytu poniżej 0,1mm. Dla kolejnej próbki surowej postaci haloizytu (Rys. 4.5c) ilość ziaren znajdujących się w zakresie wielkości 0,2-0,5mm wynosiła 73%. Pozostałość tej analizy sitowej to 27% materiału poniżej 0,2mm. Dla próbki HS >0,5mm, jedynie 18% objętości próbki znajduje się poniżej frakcji oczekiwanej.





Rysunek 4.5. Analiza sitowa frakcji HS: a) <0,1; b) 0,1-0,2; c) 0,2-0,5; d) >0,5 mm

4.1.3. Włókna z konopi indyjskich

Jako inne wypełnienie zastosowano włókna z konopi indyjskich, wytwarzane przez holenderską firmę Hempflax B.V., które są produktem naturalnym, uprawianym i zbieranym na wolnym powietrzu, przez co istnieje zależność od warunków atmosferycznych podczas zbiorów. Podczas procesu stosuje się roszenie w celu rozpuszczenia ligniny i pektyny aby wyeliminować włókna z łodyg, co nazywane jest dekortykacją. Proces ten odbywa się w miejscu uprawy rośliny, gdzie łodyga jest pozostawiana przez okres 2-3 tygodni. Jasny kolor włókien (Rys. 4.6) spowodowany jest zbiorem w okresie suszy, szara słoma celulozowa to skutek większej ilości deszczu podczas procesu roszenia.



Rysunek 4.6. Włókna indyjskie jako składnik kompozycji polimerowych

Wilgotność zastosowanych włókien konopnych wynosi 10-15%. W procesie przygotowania włókien nie ma etapu suszenia, dlatego zawartość wilgoci we włóknach powiązana jest z wilgotnością materiału wejściowego i zależy od pory zbiorów konopnych. W tabelicy 4.2. zaprezentowano podstawowe właściwości materiału konopnego.

Tablica 4.2. Parametry fizyczne i chemiczne włókien

Parametr	Charakterystyka
Postać, frakcja	Włókno konopne, 2-5mm
Barwa	Szary-żółty
Gęstość	1,0g/cm ³
Skład chemiczny	Celuloza: 55,88 % Hemiceluloza: 12,82% Lignina: 14,72% Pektyny: 1,37%
pH	6,5±1
Rozkład termiczny	200°C
Temperatura zapłonu	320°C
Rozpuszczalność w wodzie (20°C)	Nierozpuszczalny

Materiał testowy, o długości włókien 2-5mm, charakteryzuje się, zależną od pory zbiorów, szaro-żółtą barwą i niespełna 80%-ową zawartością celulozy. Włókna posiadają lekko zasadowy odczyn pH, nie rozpuszczają się w wodzie, a ich stabilność termiczna w odniesieniu do warunków przetwórstwa gumy i eksploatacji produktów finalnych jest akceptowalna.

4.1.4. Uboczny produkt spalania biomasy leśnej

Kolejny napelniaz stanowił popiół pochodzący z ubocznych produktów spalania biomasy leśnej. Popiół (Rys. 4.7) powstał we współpracy z Przedsiębiorstwem Energetyki Ciepłej Sp. z o.o. w Pisz. Wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej uzupełniono o testy technologii opracowanych w skali przemysłowej w formule proof-of-concept w kooperacji z partnerem przemysłowym, Unirubber sp. z o.o., z siedzibą w Zielonce koło Węglińca.

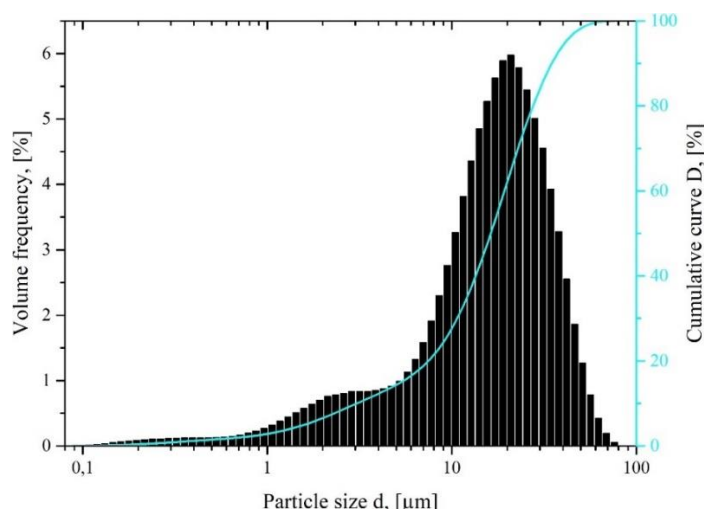


Rysunek 4.7. Uboczny produkt spalania biomasy leśnej jako składnik kompozycji polimerowych

Na podstawie krzywej granulometrycznej, umieszczonej na rysunku 4.8, można wywnioskować, że zawartość UPS-BL o wielkości ziaren poniżej 45 µm wynosi około 80%. Pozostałą część stanowi popiół o wielkości ziaren do 100 µm.

Podstawowy skład chemiczny w postaci tlenków (Tab. 4.3) oznaczono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES. Metoda pozwala na oznaczenie całkowitej zawartości danego pierwiastka (nie ma możliwości

oznaczenia różnych stopni utlenienia). W tym celu do tygla platynowego odważono próbkę wraz z topnikiem - metaboran litu. Tygiel z mieszaniną umieszczono w piecu muflowym do całkowitego stopienia, a następnie powstały stop rozpuszczono w 1M roztworze kwasu azotowego ciągle go mieszając w mieszalniku laboratoryjnym (Floktester laboratoryjny firmy Velp Scientifica). Powstały roztwór przeniesiono do kolby miarowej, uzupełniono wodą destylowaną i poddano analizie ICP-OES (spektrometr ICP-OES iCAP 7400 firmy Thermo Scientific).



Rysunek 4.8. Rozkład wielkości cząstek UPS-BL

Tablica 4.3. Skład popiołu i strata prażenia UPS-BL

Lp.	Badana cecha	Zawartość w próbce UPS-BL [%]	Lp.	Badana cecha	Zawartość w próbce UPS-BL [%]
1.	SiO ₂	33,9	8.	SO ₃	1,89
2.	Fe ₂ O ₃	2,36	9.	P ₂ O ₅	3,15
3.	Al ₂ O ₃	3,78	10.	Na ₂ O	0,84
4.	Mn ₃ O ₄	1,12	11.	K ₂ O	5,59
5.	TiO ₂	0,36	12.	BaO	0,12
6.	CaO	29,4	13.	SrO	0,06
7.	MgO	3,6	14.	Strata prażenia - LOI	13,68
				Suma	99,85

Stratę prażenia oznaczono metodą wagową, według normy [151]. Odważkę próbki praży się w piecu muflowym w atmosferze utleniającej (w powietrzu) w temperaturze 950°C. Jest to ubytek masy podczas prażenia w odniesieniu do masy odważki poddanej badaniu. W stracie prażenia najczęściej obserwujemy związki lotne i łatwouwalnialne pod wpływem temperatury. W stracie prażenia w przypadku popiołów ze spalania paliw „ukryty” jest także niespalony węgiel. Popiół wykorzystywany w mieszaninach kompozytowych charakteryzuje się stratą prażenia LOI na poziomie około 14%. W składzie popiołu z mat dominuje krzemionka i wapń (odpowiednio 33,9% i 29,4%).

Mikroelementy (Tab. 4.4) oznaczono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES w oparciu o wymagania normy [152]. Odważkę próbki poddano mineralizacji mikrofalowej w mieszaninie odczynników (w tym przypadku kwas azotowy 65% oraz nadtlenek wodoru 30%). Proces mineralizacji prowadzono w mineralizatorze Mutiwave 3000 firmy Anton Paar. Próbkę po mineralizacji przeniesiono do kolby miarowej, uzupełniono wodą destylowaną, a następnie poddano analizie ICP-OES (spektrometr ICP-OES iCAP 7400 firmy Thermo Scientific). W tablicy 4.4 umieszczono również wyniki testu wymywalności (wyciąg wodny) proszku UPS-BL w oparciu o normę [153].

Do oznaczania rtęci całkowitej w próbkach stałych metodę absorpcji atomowej, techniką zimnych par (CV–AAS) wykorzystano analizator rtęci MA-2000 japońskiej firmy Nippon Instruments Corporation, Pary rtęci analizowane są w komorze absorpcyjnej przy długości fali 253,7 nm, za pomocą dwuwiązkowego układu optycznego. Analiza próbek wykonywana jest zgodnie z normą [154]. Próbka poddawana jest rozkładowi termicznemu w temperaturze 850°C. Rtęć jest redukowana do formy elementarnej, a opary wolnej rtęci zostają zaadsorbowane na kolektorze złotym, tworząc amalgamat. Amalgamat zostaje ogrzany w celu uwolnienia atomowej rtęci, która zostaje oznaczona w komorze absorpcyjnej. Zaletą tej metody jest bezpośrednie oznaczenie rtęci z badanego materiału. Pozwala to uniknąć procesu przygotowania próbki (mineralizacji), który może wpływać na straty czy zanieczyszczenia badanego materiału. Badanie nie wykazało obecności rtęci.

Tablica 4.4. Analiza elementarna popiołu UPS-BL

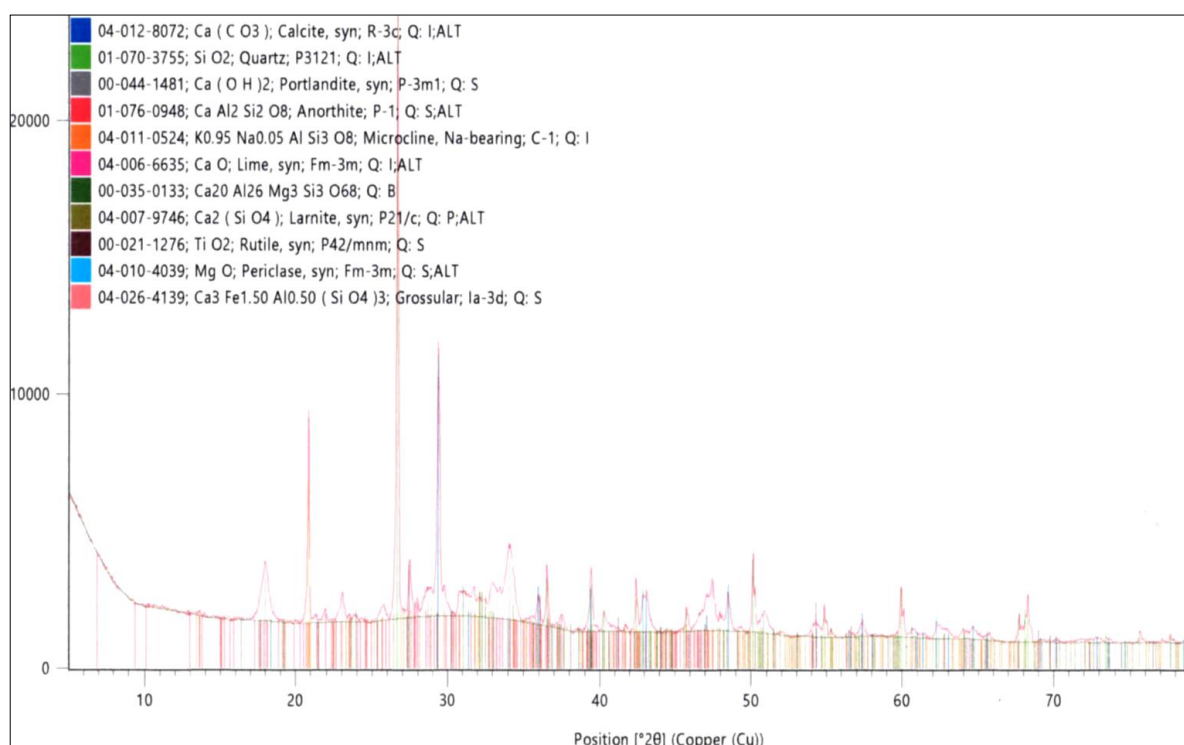
Badana cecha	Zawartość w próbce UPS-BL	
	Próbka stała [mg/kg]	Wyciąg wodny [mg/dm ³]
Cynk (Zn)	654	0,258
Miedź (Cu)	80,8	0,003
Ołów (Pb)	21	0,015
Nikiel (Ni)	16,2	0,001
Chrom (Cr)	36,5	0,23
Kadm (Cd)	8,82	<0,001
Kobalt (Co)	6,01	<0,01
Arsen (As)	<1,0 (1,0±0,2)	<0,001
Mangan (Mn)	7397	<0,001
Wanad (V)	14,5	<0,01
Antymon (Sb)	<1,0 (1,0±0,3)	<0,02

Próbkę popiołu ze spalonej biomasy leśnej poddano identyfikacji faz i określeniu ilościowego składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (Rys. 4.9). Badania wykonano w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Opierając się na tych badaniach, popiół składa się między innymi z kwarcu, kalcytu i portlantytu (Tab. 4.5). Minerale z gromady węglanów (kalcyt i portlandyt) ulegają w podwyższonej temperaturze reakcjom termicznego rozkładu chemicznego z wydzieleniem produktów gazowych w postaci

dwutlenku węgla (CO₂) i pary wodnej (H₂O). Kalcyt w temperaturze około 800°C może uwolnić około 44% gazu, natomiast portlandyt może uwolnić do 24% swojej masy w postaci pary wodnej [155]. Na rysunku 4.9 widoczne są ostre, wyraźne refleksy, dające możliwość określenia składu fazowego. Część z nich jest jednak rozmyta, spłaszczona, co może być związane z szerokim zakresem wielkości ziaren analizowanego proszku.

Tablica 4.5. Ilościowy skład fazowy proszku UPS-BL określony metodą XRD

Skład fazowy	Udział ilościowy [%]	Odchylenie standardowe [%]
faza amorficzna	44,2	1,1
kalcyt	15,9	0,2
C2S, beta	5,8	0,2
portlandyt	8,0	0,2
kwarc	13,7	0,1
anortyt	2,9	0,2
pleochroit (faza Q)	2,1	0,2
peryklaz	1,7	0,1
rutyl	1,1	0,1
mikroklin	3,7	0,3

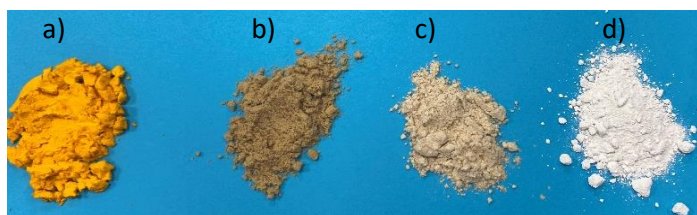


Rysunek 4.9. Dyfraktogram dla proszku UPS-BL

Faza amorficzna proszku UPS-BL stanowi 44,2%. Pozostałą część, oprócz kwarcu, portlandytu i kalcytu, stanowią pochodne glinokrzemianów wapnia – anortyt, potasu – mikroklin. Zidentyfikowano także śladowe ilości minerałów z gromady tlenków: peryklaz (tlenek magnezu) oraz rutyl (tlenek tytanu).

4.1.5. Dodatki przeciwdrobnoustrojowe

Literatura dotycząca kompozytów gumowych często odnosi się do biomateriałów, stanowiących istotny aspekt środowiskowo-ekologiczny w tych materiałach. Przykładem są biomateriały, których dodatkowe działanie przeciwdrobnoustrojowe wykazano w tworzywach sztucznych. Są to: imbir, kurkuma, chrzan (Rys. 4.10). Analizie poddano także ditlenek tytanu, tzw. biel tytanowa (TiO_2) materiał nieorganiczny o zwiększonej odporności na drobnoustroje. Surowce naturalne (imbir, kurkuma, chrzan), ze względu na dużą dostępność, pozyskano w jednej z popularnych sieci sklepów spożywczych.

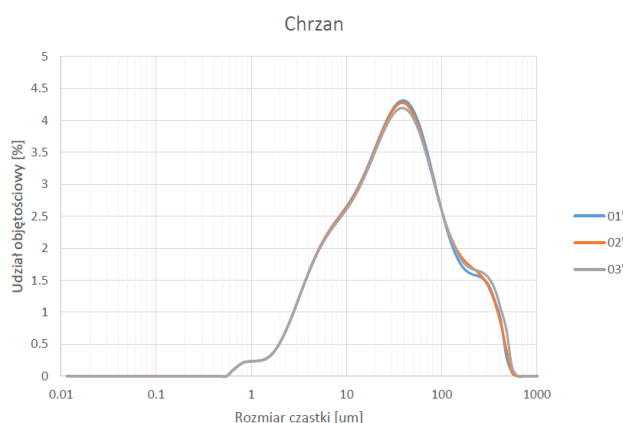


Rysunek 4.10. Dodatki przeciwdrobnoustrojowe: a) kurkuma, b) imbir, c) chrzan, d) biel tytanowa

Tlenek tytanu (biel tytanowa), firmy Omya, jest białym proszkiem o dużym rozdrobnieniu cząstek, stosowanym głównie jako biały pigment ze względu na swoją nieaktywną postać.

Pomiarów rozkładu wielkości ziaren metodą dyfrakcji laserowej, przy użyciu urządzenia Malvern Mastersizer 2000E, dla czterech próbek materiału proszkowego, przeprowadziło Laboratorium Badawcze Materiałów Sypkich Politechniki Rzeszowskiej. Na rysunkach 4.11.-4.14. przedstawiono wyniki pomiaru i rozkład wielkości cząstek dla próbek: chrzanu, kurkumy, imbiru i ditlenku tytanu na podstawie trzech powtórzeń.

Wyniki pomiaru	
Stężenie pozorne:	0.031 %v/v
Średnica d(0.1):	4.57 μm
Średnica d(0.5) - mediana:	29.81 μm
Średnica d(0.9):	178.01 μm
Współczynnik jednorodności:	1.71
Współczynnik rozpiętości:	5.82
Średnica przeciętna powierzchniowa D[3,2]	11.38 μm
Średnica przeciętna objętościowa D[4,3]	63.41 μm

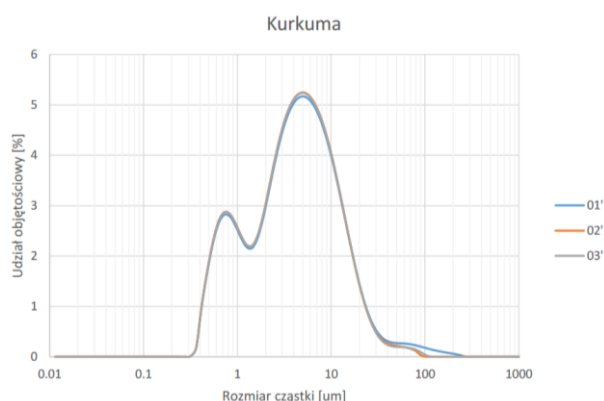


Rysunek 4.11. Wyniki pomiaru i rozkład wielkości cząstek dla próbki chrzanu

Pomiary rozkładu wielkości ziaren zostały wykonane metodą „na mokro”, tj. po rozproszeniu próbki w wodzie, co może wpływać na nieznaczną różnicę pomiędzy rzeczywistymi rozmiarami materiału suchego, a uzyskanymi wynikami, wskutek efektów

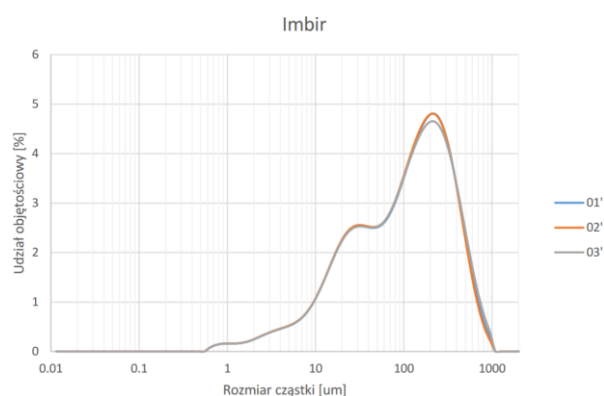
modyfikacji rozmiaru materiału roślinnego, jakie może powodować woda (pęcznienie, częściowe rozpuszczanie, itd.).

Wyniki pomiaru	
Stężenie pozorne:	0.004 %v/v
Średnica d(0.1):	0.71 μm
Średnica d(0.5) - mediana:	3.91 μm
Średnica d(0.9):	13.92 μm
Współczynnik jednorodności:	1.39
Współczynnik rozpiętości:	3.38
Średnica przeciętna powierzchniowa D[3,2]	2.01 μm
Średnica przeciętna objętościowa D[4,3]	7.24 μm



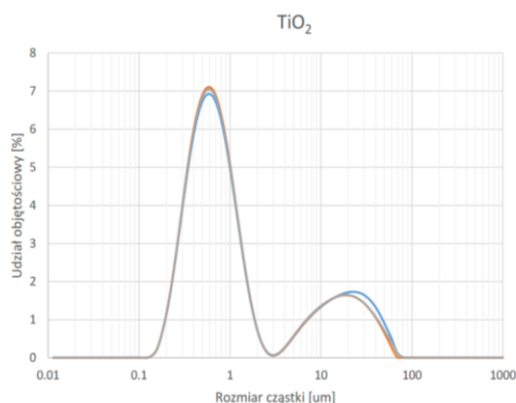
Rysunek 4.12. Wyniki pomiaru i rozkład wielkości cząstek dla próbki kurkumy

Wyniki pomiaru	
Stężenie pozorne:	0.058 %v/v
Średnica d(0.1):	12.14 μm
Średnica d(0.5) - mediana:	105.26 μm
Średnica d(0.9):	385.89 μm
Współczynnik jednorodności:	1.13
Współczynnik rozpiętości:	3.551
Średnica przeciętna powierzchniowa D[3,2]	22.69 μm
Średnica przeciętna objętościowa D[4,3]	158.37 μm



Rysunek 4.13. Wyniki pomiaru i rozkład wielkości cząstek dla próbki imbiru

Wyniki pomiaru	
Stężenie pozorne:	0.001 %v/v
Średnica d(0.1):	0.29 μm
Średnica d(0.5) - mediana:	0.69 μm
Średnica d(0.9):	17.60 μm
Współczynnik jednorodności:	6.25
Współczynnik rozpiętości:	24.83
Średnica przeciętna powierzchniowa D[3,2]	0.62 μm
Średnica przeciętna objętościowa D[4,3]	4.78 μm



Rysunek 4.14. Wyniki pomiaru i rozkład wielkości cząstek dla próbki TiO₂

Zakres średnic dla wszystkich próbek wynosił 0,1 – 1000 μm . Rozmiary cząstek są mniejsze niż 100 μm dla próbek kurkumy i tlenku tytanu, a większość z nich jest mniejsza niż 10 μm . Dla chrzani i imbiru uzyskano większy zakres wielkości cząstek. Drobniejsza frakcja może ulegać aglomeracji wraz z upływem czasu, dlatego (Rys. 4.12-4.14) widoczne są dwa piki w rozkładzie wielkości cząstek dla ziaren większych niż 1 μm . Badane materiały charakteryzują się więc bi- lub multimodalnymi wielkościami ziaren, najczęściej z jednym dominującym maksimum.

4.1.6. Uboczny produkt spalania użytkowej nawierzchni sportowej

Uboczny produkt spalania nawierzchni sportowej otrzymano w wyniku konwersji termicznej tworzyw polimerowych w postaci zużytych nawierzchni sportowych, pochodzących z boisk wielofunkcyjnych, tzw. „Orlików”, będących wynikiem programu rządowego zakładającego wybudowanie do 2012 roku tychże boisk w każdej polskiej gminie (Rys. 4.15). Termicznej obróbki mat polimerowych dokonano za pomocą instalacji do kontrolowanego procesu spalania, wytworzonej w ramach projektu pt.: „Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, UPS-Plus”, finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej w programie Team-Tech Core Facility (POIR.04.04.00-00-31B4/17-00). Zaprezentowane, w części rozdziałów monografii [156], wybrane wyniki są efektem współpracy Uczelni z przedsiębiorstwem produkcyjnym Unirubber sp. z o.o..

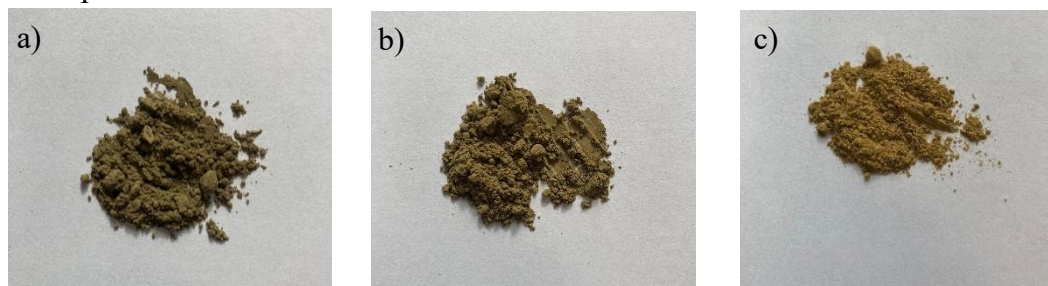


Rysunek 4.15. Użytkowa nawierzchnia sportowa (podbudowa i warstwa wierzchnia)

Podczas zaplanowanych badań w warunkach laboratoryjnych przygotowano i poddano testom trzy serie pomiarowe (A, B i C) mieszanek kompozytowych EPDM w zależności od frakcji rozmiarowej sfunkcjonalizowanej termicznie użytkowej nawierzchni sportowej (popiołu reprezentującego uboczne produkty spalania):

1. Seria A – frakcja $< 36 \mu\text{m}$,
2. Seria B – frakcja $36 - 71 \mu\text{m}$,
3. Seria C - frakcja $71 - 160 \mu\text{m}$.

Dla każdej serii pomiarowej A, B i C (Rys. 4.16) przygotowano po 4 mieszanki z różną proporcją wypełniacza w postaci sfunkcjonalizowanej termicznie nawierzchni sportowej oraz węgla wapnia.



Rysunek 4.16. Uboczne produkty spalania (UPS) użytkowej nawierzchni sportowej (a- frakcja $< 36 \mu\text{m}$, b- $36 - 71 \mu\text{m}$, c- $71 - 160 \mu\text{m}$)

Przed procesem spopielenia, maty rozdrobniono ręcznie na fragmenty o wymiarach około $30 \times 30 \text{ mm}$, dwuetapowo. W etapie pierwszym maty odgazowano i częściowo spalono w piecu

komorowym o dużej ładowności. Otrzymany popiół ze znaczną ilością niedopalonego materiału rozdrobniono i poddano ponownej konwersji termicznej przez 12 godzin w temperaturze 550°C w laboratoryjnym piecu muflowym. Pomimo tego, wartość straty prażenia dla uzyskanego popiołu wyniosła ok. 22% (Tab. 4.6). W składzie popiołu dominuje wapń i krzemionka (odpowiednio 48,9% i 13,3%). Skład próbki stałej i wyniki wymywalności przedstawiono w tablicy 4.7.

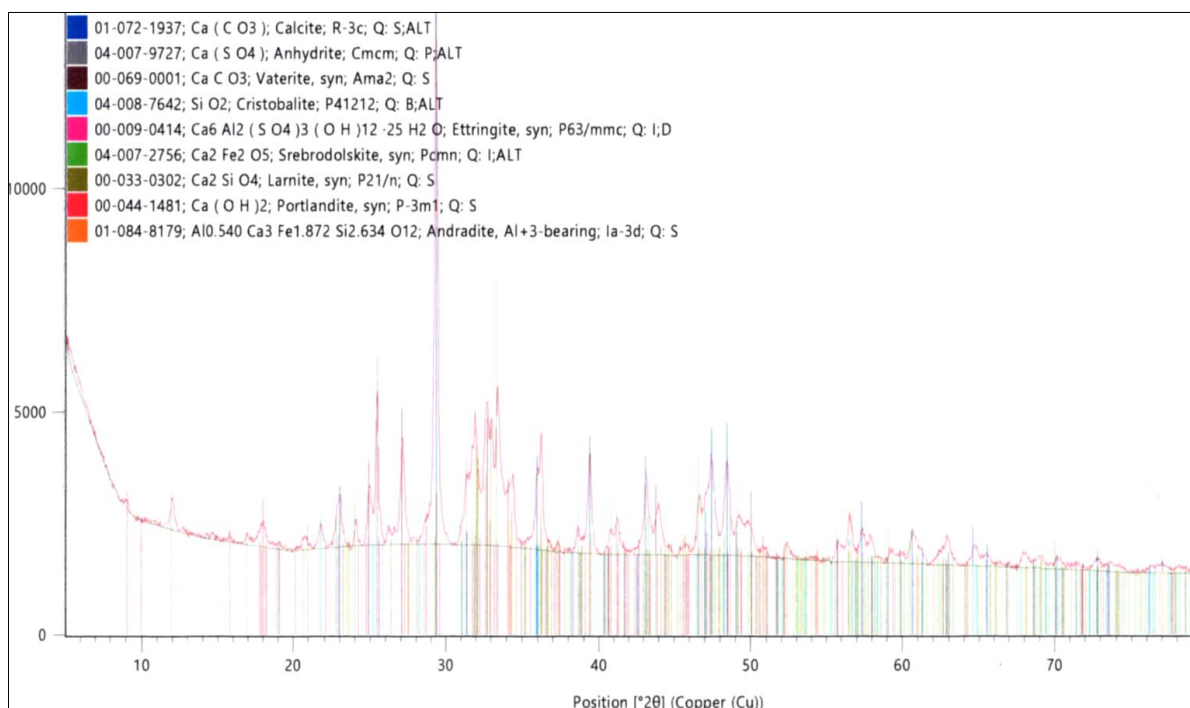
Tablica 4.6. Skład popiołu i strata prażenia UPS-NS

Lp.	Badana cecha	Zawartość w próbce UPS-NS [%]	Lp.	Badana cecha	Zawartość w próbce UPS-NS [%]
1.	SiO ₂	13,3	8.	SO ₃	5,59
2.	Fe ₂ O ₃	6,45	9.	P ₂ O ₅	0,18
3.	Al ₂ O ₃	1,5	10.	Na ₂ O	0,12
4.	Mn ₃ O ₄	0,05	11.	K ₂ O	0,24
5.	TiO ₂	0,08	12.	BaO	0,02
6.	CaO	48,9	13.	SrO	0,08
7.	MgO	0,51	14.	Strata prażenia - LOI	22,03
				Suma	99,05

Tablica 4.7. Analiza elementarna popiołu UPS-NS

Badania cecha	Zawartość w próbce UPS-NS	
	Próbka stała [mg/kg]	Wyciąg wodny [mg/dm ³]
Cynk (Zn)	32936	4,04
Miedź (Cu)	85	0,010
Ołów (Pb)	5,89	0,012
Nikiel (Ni)	47,3	<0,001
Chrom (Cr)	60	0,04
Kobalt (Co)	71	<0,01
Mangan (Mn)	282	<0,001
Wanad (V)	20,3	<0,01
Antymon (Sb)	2,92	<0,02

Próbkę popiołu ze spalanej nawierzchni sportowej poddano identyfikacji faz i określeniu ilościowego składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (Rys. 4.17). Popiół składa się między innymi z kalcytu, minerału należącego do tej samej grupy węglanów – waterytu oraz anhydrytu (bezwodny siarczan wapnia) (Tab. 4.8). Rozmyte refleksy świadczą o szerszym zakresie wielkości ziaren analizowanego popiołu UPS -NS. Faza amorficzna proszku (Tab. 4.8) stanowi jedynie 18,6% próbki.



Rysunek 4.17. Dyfraktogram dla proszku UPS-NS

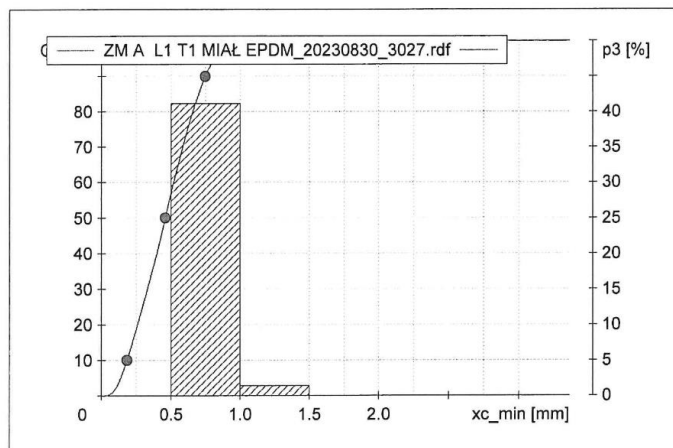
Tablica 4.8. Ilościowy skład fazowy proszku UPS-NS określony metodą XRD

Skład fazowy	Udział ilościowy [%]	Odchylenie standardowe [%]
faza amorficzna	18,6	1,7
kalcyt	28,5	0,3
C2S, beta	12,3	0,2
portlandyt	1,6	0,1
C2F	12,8	0,1
andradyt, zawierający glin	2,9	0,2
anhydryt	6,1	0,2
vateryt	15,9	0,3
krystobalit	1,4	0,2

4.1.7. Uboczny produktu granulacji – miął gumowy

W technologicznym procesie granulacji zwulkanizowanej mieszanki gumowej (wulkanizat) powstaje granulata, tzw. frakcja właściwa i produkt uboczny granulacji, tj. miął, proszek gumowy EPDM / SBR. Miął gumowy może stanowić wynik granulacji wulkanizatów (półprodukt) wytworzonych w ciągu technologicznym (mieszanie-wulkanizacja-granulacja) lub pochodzić z mielenia wyrobów gotowych, już zwulkanizowanych, jak: uszczelki samochodowe, pasy, płyty, itp. Materiały recyklingowe, z których powstaje proszek, dzieli się, w zależności od źródła pochodzenia na: poprodukcyjne (bez historii aplikacyjnej, charakteryzujące się defektem, wadą, tzw. braki) i użytkowe, np. z demontażu maszyny czy

obiekty budowlanego. Krzywa granulometryczna, pochodzącego z materiałów poddanych recyklingowi, miazgi EPDM (Rys. 4.18) określa rozkład procentowy wielkości cząstek w analizowanej próbce. W przypadku zaprezentowanej próbki występuje niemalże 100% udział frakcji poniżej 0,1mm.



Rysunek 4.18. Rozkład wielkości ziaren miazgi EPDM

4.2. Metodyka wytwarzania materiałów w skali laboratoryjnej i przemysłowej

W pierwszej kolejności, zarówno mieszankę odniesienia jak i pozostałe mieszanki kompozytowe EPDM wytworzono w skali laboratoryjnej. W ramach koncepcji mającej na celu potwierdzenie otrzymanych wyników laboratoryjnych (często określanej mianem, tzw. ‘proof of concept’), kompozycje polimerowe z udziałem wyselekcjonowanych napełniaczy wytworzono na urządzeniach przemysłowych w przedsiębiorstwie produkcyjnym Unirubber sp. z o.o..

4.2.1. Mieszanka odniesienia

W pierwszym etapie przygotowano mieszankę, która była mieszanką referencyjną (odniesienia) oraz stanowiła bazę do dalszej modyfikacji. Skład mieszanki referencyjnej M00 przedstawiono w tabelicy 4.9. Zawartość kredy, jako głównego napełniacza i surowców, których wpływ na właściwości wytworzonych kompozytów badano, jest zmienna. Na bazie mieszanki M00 wykonano następujące mieszanki terpolimeru EPDM:

1. z zastosowaniem zmiennej zawartości haloizytu kalcynowanego (HK) i surowego (HS) w miejsce węgla wapnia:
 - 72 mieszanki gumowe z zastosowaniem HK,
 - 48 mieszanki gumowe z zastosowaniem HS.
2. z 10% -ową zawartością włókien konopnych: kompozyt WPC (ang. wood polymer composite) wytworzony w skali laboratoryjnej i przemysłowej
3. z zastosowaniem zmiennej zawartości ubocznych produktów spalania biomasy leśnej (UPS-BL) o różnej frakcyjności:
 - 3 mieszanki z UPS o wielkości ziarna <0,25µm,
 - 16 mieszanki z UPS o wielkości ziarna <45µm,
 - 3 mieszanki z UPS o wielkości ziarna <45µm wytworzone w skali przemysłowej.

4. z zastosowaniem czterech dodatków o działaniu przeciwdrobnoustrojowym w ilości 2% i 4%:
 - imbir,
 - kurkuma,
 - chrzan,
 - ditlenek tytanu.
5. z zastosowaniem popiołów stanowiących uboczny produkt spalania poużytkowych nawierzchni sportowych o różnej wilkości ziaren:
 - 4 mieszanki z popiołem o wielkości ziarna poniżej 36 μ m
 - 4 mieszanki z popiołem o wielkości ziarna 36 – 71 μ m,
 - 4 mieszanki z popiołem o wielkości ziarna 71 – 160 μ m.

Tablica 4.9. Skład mieszanki referencyjnej M00

Składnik	Udział [%]
EPDM i LDPE	20,00
Węglan wapnia	62,30
Olej parafinowy	13,00
Pigment	3,00
Biel cynkowa	0,22
Kwas stearynowy	0,25
Układ sieciujący	1,23

Gumową mieszankę odniesienia sporządzono w skali laboratoryjnej, a w toku postępu dalszych badań, sporządzono ją w skali przemysłowej.

4.2.2. Przygotowanie materiałów

Składniki mieszanki gumowej, w odpowiednich proporcjach, przygotowano w laboratorium technologicznym Unirubber wyposażonym w wagę analityczną Radwag o nośności 2 kg i dokładności 0,01g. Poszczególne składniki naważano do czterech plastikowych pojemników (pojemnik 1: polimer; pojemnik 2: olej parafinowy; pojemnik 3: zespół sieciujący; pojemnik 4: surowiec testowy-napełniacz). W wyniku mieszania wytworzono mieszanki gumowe, które po rozwałcowaniu na walcach laboratoryjnej przeznaczono do badań laboratoryjnych.

Napełniacze stosowano w miejsce węglanu wapnia, w odpowiedniej ilości, a w przypadku niektórych z nich (np. HK, HS) do zastąpienia ich 1:1, tj. do udziału 62.3% masowo.

a) przygotowanie mieszanek kompozytowych na bazie haloizytu kalcynowanego (HK) i surowego (HS)

Dla każdej frakcji HK/HS sporządzono 12 mieszanek z różnym udziałem napelniacza (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 70, 100%) w stosunku do napelniacza referencyjnego, jakim jest węglan wapnia. Zawartość węglanu wapnia w mieszance odniesienia wynosi 62,3% masowo, dlatego poszczególne składniki mieszanek gumowych przeliczano masowo do realizacji 100% składu recepty. W tabelicy 4.10 umieszczono także zawartość napelniacza w PHR (ang. per hundred rubber), często definiowana w literaturze przedmiotu.

Tablica 4.10. Proporcje napelniaczy haloizytowych względem węglanu wapnia

Stopień zastąpienia CaCO ₃ przez HK/HS [%]	1	2	3	4	5	10	20	30	40	50	70	100
Ilość HK/HS w stos. do CaCO ₃ [% mas.]	0,61	1,25	1,87	2,49	3,12	6,23	12,5	18,7	24,9	31,2	43,6	62,3
Ilość HK/HS w stos. do kauczuku [PHR]	3,59	7,33	11	14,7	18,3	36,7	73,3	110	147	183	257	366

W tablicach 4.11 i 4.12 zaprezentowano identyfikację izawartość procentową danej frakcji haloizytu. W obrębie danej frakcji, np. poniżej 0,045mm przygotowano po 12 mieszanek kompozytowych napelnionych haloizytem kalcynowanym lub jego surową postacią.

Tablica 4.11. Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napelniacza HK

Mieszanka	Frakcja HK [mm]	Zawartość frakcji w miejsce węglanu wapnia [%]	Mieszanka	Frakcja HK [mm]	Zawartość frakcji w miejsce węglanu wapnia [%]
M00	-	0	HK37	0,2-0,5	0,6
HK01	<0,045	0,6	HK38		1,2
HK02		1,2	HK39		1,9
HK03		1,9	HK40		2,5
HK04		2,5	HK41		3,1
HK05		3,1	HK42		6,2
HK06		6,2	HK43		12,5
HK07		12,5	HK44		18,7
HK08		18,7	HK45		24,9
HK09		24,9	HK46		31,2
HK10		31,2	HK47		43,6
HK11		43,6	HK48		62,3
HK12		62,3	HK49	0,5-0,8	0,6
HK13	0,045-0,1	0,6	HK50		1,2
HK14		1,2	HK51		1,9

cd. Tablicy 4.11. Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napelnacza HK

Mieszanka	Fracja HK [mm]	Zawartość frakcji w miejsce węgla wapnia [%]	Mieszanka	Fracja HK [mm]	Zawartość frakcji w miejsce węgla wapnia [%]
HK15	0,1-0,2	1,9	HK52	>0,8	2,5
HK16		2,5	HK53		3,1
HK17		3,1	HK54		6,2
HK18		6,2	HK55		12,5
HK19		12,5	HK56		18,7
HK20		18,7	HK57		24,9
HK21		24,9	HK58		31,2
HK22		31,2	HK59		43,6
HK23		43,6	HK60		62,3
HK24		62,3	HK61		0,6
HK25		0,1-0,2	0,6		HK62
HK26	1,2		HK63	1,9	
HK27	1,9		HK64	2,5	
HK28	2,5		HK65	3,1	
HK29	3,1		HK66	6,2	
HK30	6,2		HK67	12,5	
HK31	12,5		HK68	18,7	
HK32	18,7		HK69	24,9	
HK33	24,9		HK70	31,2	
HK34	31,2		HK71	43,6	
HK35	43,6		HK72	62,3	
HK36	62,3				

Tablica 4.12. Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napelnacza HS

Mieszanka	Fracja HS [mm]	Zawartość frakcji w miejsce węgla wapnia [%]	Mieszanka	Fracja HS [mm]	Zawartość frakcji w miejsce węgla wapnia [%]
M00	-	0	HS37	0,2-0,5	0,6
HS01	<0,1	0,6	HS38		1,2
HS02		1,2	HS39		1,9
HS03		1,9	HS40		2,5
HS04		2,5	HS41		3,1
HS05		3,1	HS42		6,2
HS06		6,2	HS43		12,5

cd. Tablicy 4.12. Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napelnacza HS

Mieszanka	Frakcja HS [mm]	Zawartość frakcji w miejsce węgla wapnia [%]	Mieszanka	Frakcja HS [mm]	Zawartość frakcji w miejsce węgla wapnia [%]
HS07	<0,1	12,5	HS44	0,2-0,5	18,7
HS08		18,7	HS45		24,9
HS09		24,9	HS46		31,2
HS10		31,2	HS47		43,6
HS11		43,6	HS48		62,3
HS12		62,3	HS49		0,6
HS25	0,1-0,2	0,6	HS50	>0,5	1,2
HS26		1,2	HS51		1,9
HS27		1,9	HS52		2,5
HS28		2,5	HS53		3,1
HS29		3,1	HS54		6,2
HS30		6,2	HS55		12,5
HS31		12,5	HS56		18,7
HS32		18,7	HS57		24,9
HS33		24,9	HS58		31,2
HS34		31,2	HS59		43,6
HS35		43,6	HS60		62,3
HS36		62,3			

b) przygotowanie mieszanek kompozytowych na bazie włókien z konopi indyjskich

W przypadku włókien konopi indyjskich, reżim procesu mieszania, zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej został zmodyfikowany z powodu istotnie innej postaci włókien w porównaniu do pozostałych napelnaczy (Rys. 4.19). Materiał organiczny dozowano do komory miksera laboratoryjnego/przemysłowego w późniejszym etapie cyklu mieszania, z powodu ryzyka absorpcji plastyfikatora olejowego. Materiał celulozowy umieszczano dopiero po wstępnej mastykacji mieszaniny zawierającej wszystkie pozostałe składniki recepty gumowej. Po ujednoczeniu kompozycji do jednej masy poprzez otoczenie cząstek przez kauczuk (enkapsulacja) [57], rozdrobnienie i unieruchomienie kauczuku przez związanie go z innymi składnikami (immobilizacja), dodano włókna konopi indyjskich.



Rysunek 4.19. Wytwarzanie mieszanki gumowej z udziałem włókien z konopi indyjskich, a) na przemysłowej wylączarce jednoślindakowej, b) widok wstęgi mieszanki gumowej

c) przygotowanie mieszanek kompozytowych na bazie ubocznych produktów spalania biomasy leśnej (UPS-BL)

Mieszanki gumowe zawierające dodatek popiołu z biomasy leśnej (Tab. 4.13) przygotowano w sposób analogiczny jak te, w skład których wchodził haloizyt. W przypadku próby na urządzeniach przemysłowych, wielkość wsadu produkcyjnego była odpowiednio większa i wynosiła 200 kg.

Tablica 4.13. Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napełniacza UPS-BL

Mieszanka gumowa EPDM	Fracja UPS-BL [μm]	Zawartość frakcji w miejsce węgla wapnia	
		[%]	PHR
M00	-	0	0
A01	<0,25	1	6,1
A02		10	59
A03		30	176,7
B01	<45	1	6,1
B02		2	12
B03		3	17,8
B04		4	23,7
B05		5	29,6
B06		10	59
B07		15	88,4
B08		20	117,8
B09		25	147,3
B10		30	176,7
B11		35	206,1
B12		40	235,5
B13		45	264,9

cd. Tablicy 4.13. Kompozycje polimerowe
(identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej
frakcji napełniacza UPS-BL

Mieszanka gumowa EPDM	Frakcja UPS-BL [μm]	Zawartość frakcji w miejsce węgla wapnia	
		[%]	PHR
B14		50	294,3
B15		55	323,7
B16		62,3	366,5
Próby technologiczne			
C01	<45	4	23,7
C02		8	47,4
C03		12	71,1

d) przygotowanie mieszanek kompozytowych na bazie dodatków przeciwdrobnoustrojowych (DP)

Dodatki przeciwdrobnoustrojowe, podobnie jak wcześniejsze napełniacze, dozowano w miejsce węgla wapnia w ilości 2% i 4% (Tab. 4.14).

Tablica 4.14. Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napełniacza DP

Mieszanka gumowa EPDM	Rodzaj DP	Zawartość frakcji DP w miejsce węgla wapnia	
		[%]	PHR
M00	-	0	0
M01	kurkuma	2	11,8
M02		4	23,5
M03	imbir	2	11,8
M04		4	23,5
M05	chrzan	2	11,8
M06		4	23,5
M09	dITLENEK tytanu	2	11,8
M10		4	23,5

e) przygotowanie mieszanek kompozytowych na bazie ubocznych produktów spalania nawierzchni sportowych (UPS-NS)

Ubozny produkt spalania nawierzchni sportowej w ilościach 1%, 3%, 5% i 10% z podziałem na trzy wielkości ziaren, w miejsce węgla wapnia, przygotowano w skali laboratoryjnej (Tab. 4.15).

Tablica 4.15. Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napełniacza UPS-NS

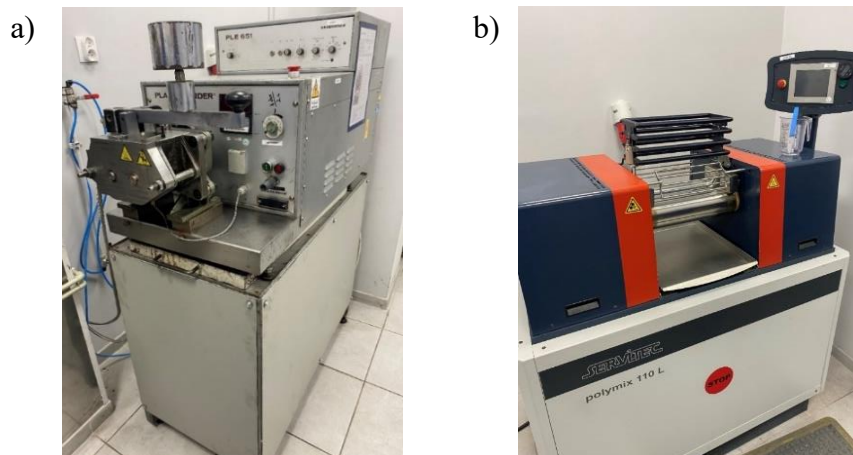
Mieszanka gumowa EPDM	Fracja UPS-NS [μm]	Zawartość frakcji w miejsce węgla wapnia	
		[%]	PHR
M00	-	0	0
A_1_1%	< 36	1	6,1
A_2_3%		3	17,8
A_3_5%		5	29,6
A_4_10%		10	59
B_5_1%	36-71	1	6,1
B_6_3%		3	17,8
B_7_5%		5	29,6
B_8_10%		10	59
C_9_1%	71-160	1	6,1
C_10_3%		3	17,8
C_11_5%		5	29,6
C_12_10%		10	59

Wieloskalowo, składniki technologicznych mieszanek gumowych EPDM przygotowano, w zależności od postaci surowca, w następujący sposób:

1. plastyfikator i napełniacz dozowano do komory miksera w trybie automatycznym z silosów zewnętrznych o pojemnościach odpowiednio: 45m³ i 120m³,
2. elastomer EPDM, dostarczany przez producenta w postaci 30kg 'kostek', poddano mieleniu w granulatorze wyposażonym w sito o wielkości oczka 30mm; wstępne rozdrobnienie elastomeru poprawia homogenizację w procesie mieszania składników mieszanki w urządzeniu mieszającym,
3. pigment na bazie tlenku żelaza oraz zespół sieciujący (ZnO, MBT, TMTM, ZDEC, kwas stearynowy, siarka) odważono i umieszczono w workach polietylenowych PE, których temperatura topnienia wynosi 82°C,
4. podobnie materiały testowe: włókna konopne i uboczne produkty spalania biomasy leśnej odważono i pakowano do worków PE.

4.2.3. Proces mieszania

Podczas procesu mieszania zachodzi konieczność obniżenia lepkości mieszanki gumowej poprzez wzrost temperatury. Mieszanki gumowe (mieszanka odniesienia i jej pochodne) przygotowano w warunkach laboratoryjnych w mieszarce zamkniętej typu Brabender PlastiCorder (Rys. 4.20a), z rotorami stycznymi (tzw. tangential) w jednoetapowym cyklu mieszania. Urządzenie mieszające umożliwia wytworzenie 450 g mieszanki w jednym cyklu mieszania.



Rysunek 4.20. Urządzenia laboratoryjne a) Mikser laboratoryjny Brabender PlastiCorder, b) Walcarka laboratoryjna Polymix 110L, Servitec

Proces mieszania kontrolowano w sposób ciągły według zdefiniowanej wcześniej sekwencji następujących etapów, obejmujących kolejno:

- dozowanie do komory roboczej odpowiednio dobranych dawek polimerów (EPDM i LDPE), plastyfikatora (olej parafinowy), pigmentu oraz właściwego dodatku testowego,
- opuszczenie klina pionowego i ustawienie obrotów rotorów miksera na wartość 25 RPM,
- mieszanie układu substratów w sposób ciągły przez 60 sekund (osiągnięcie temperatury układu ok. 70°C),
- zatrzymanie mieszania, podniesienie klina pionowego, ręczne oczyszczenie stempla dociskającego miksera oraz dozowanie w temperaturze ok. 70°C wcześniej przygotowanej naważki substancji układu sieciującego,
- zwiększenie liczby obrotów mieszadła do 30 RPM, , mieszanie układu przez następne 60 sekund,
- zatrzymanie mieszania i czyszczenie ręczne komory miksera, a następnie ustawienie liczby obrotów mieszadła na 35 RPM, i dalsze mieszanie układu przez 60 sekund,
- mieszanie mieszanki gumowej (40 RPM) przy jednoczesnym wzroście temperatury do 95°C,
- zatrzymanie pracy miksera laboratoryjnego po ok. 5.5 min mieszania, otwarcie komory i wyjęcie otrzymanej mieszanki gumowej.

Sporządzone powyższym sposobem mieszanki gumowe (odniesienia i testowe) rozwałcowano i poddano formowaniu płyt (płytkowanie) przez 4 minuty na grubość 6mm na walcarkę laboratoryjną Polymix 110L, Servitec (Rys. 4.20b). Temperatura zastosowanych walców była stała i wynosiła 50°C (była ona kontrolowana za pomocą systemu TCU - *temperature control unit*, umożliwiającego stabilizację założonych wartości temperatury walców). Walce obracały się z zadaną frykcją 1:1,2, przy zadanej liczbie obrotów 20 RPM. Po uformowaniu płyty gumowej, tzw. płytkowaniu (Rys. 4.21) każda wytworzona mieszanka

gumowa została opisana systemem kodowym celem ich szybkiej identyfikacji w ciągu badań laboratoryjnych.

Przykładowe mieszanki sporządzone w warunkach laboratoryjnych pokazano na rysunkach 4.21, 4.22.



Rysunek 4.21. Wytworzone w skali laboratoryjnej mieszanki z użyciem HK



Rysunek 4.22. Wytworzone w skali laboratoryjnej mieszanki z użyciem UPS-BL

Proces mieszania w skali przemysłowej realizowano za pomocą:

- mieszarki zamkniętej Michelin (tzw. mikser Banbury), wyposażonej w dwa styczne rotory obracające się w przeciwnych kierunkach z prędkością 34 RPM. Podstawowe parametry techniczne miksera (Rys. 4.23) to:
 - pojemność komory roboczej: 155 litrów,
 - moc silnika głównego: 315kW,
 - siła docisku stempla pionowego: 6,5 bar,
 - wielkość namiaru (z ang. batch), stanowiącego podstawową jednostkę wytworzenia, w trakcie procesu jednostkowego: 200kg.
 - instalacje techniczne: chłodząca-wodna, smarownicza, elektryczna, oleju technologicznego, wentylacyjna,
 - urządzenia peryferyjne: wagowy przenośnik taśmowy, pulpit sterowniczy.



Rysunek 4.23. Mikser Michelin z wagowym podajnikiem taśmowym

- wylączarki jednoślindakowej produkcji niemieckiej (NRD) VEB Erste Maschinenfabrik z 1968r., o mocy znamionowej 110kW, częstotliwości pracy 50Hz i średnicy wirnika 200mm. Dodatkowe wyposażenie stanowią: docisk hydrauliczny przy otworze wlotowym oraz głowica formująca (tzw. ustnik) ekstrudowany materiał. Po ekstruzji materiał podawany jest za pomocą przenośnika taśmowego i rolek dociskowych do gilotyny wyposażonej w nóż tnący z prowadnicami. Tak przygotowany materiał układany jest w tacach stelaży do wulkanizacji.

Linia mieszająca wyposażona jest ponadto w automatyczny układ dozowania wypełniacza (węglan wapnia) z silosu zewnętrznego o pojemności 60m³ oraz plastyfikatora (olej parafinowy) o pojemności 40m³.

4.2.4. Wulkanizacja

W warunkach laboratoryjnych mieszanki gumowe poddano wulkanizacji termicznej za pomocą prasy laboratoryjnej, dwupółkowej firmy Fontijne (Rys. 4.24). Próbki wulkanizowano pod ciśnieniem 10 MPa w czasie 30 minut w temperaturze 160°C, w specjalnych formach wulkanizacyjnych. Tak przygotowany zwulkanizowany materiał, tzw. wulkanizat, służył do przeprowadzenia badań trybologicznych i wytrzymałościowych. Po zwulkanizowaniu, próbki do badań wycinano za pomocą prasy tnącej wyposażonej w, zgodny z normą PN-ISO 37-1, wykrojnik do wymaganego normą kształtu tzw. wiosełek (hantli). W warunkach przemysłowych, proces wulkanizacji mieszanki gumowej przebiegał w autoklawie parowym (długość 12m; średnica 2m) z zadaniem ciśnieniem roboczym 6 bar suchej pary (Rys. 4.25). Przygotowaną mieszankę gumową układano w specjalnych, odpornych na wysokie temperatury, szufladach, które umieszczano w stelażach wstawianych do urządzenia wulkanizującego.



Rysunek 4.24. Prasa wulkanizacyjna laboratoryjna Fontijne



Rysunek 4.25. Autoklaw parowy

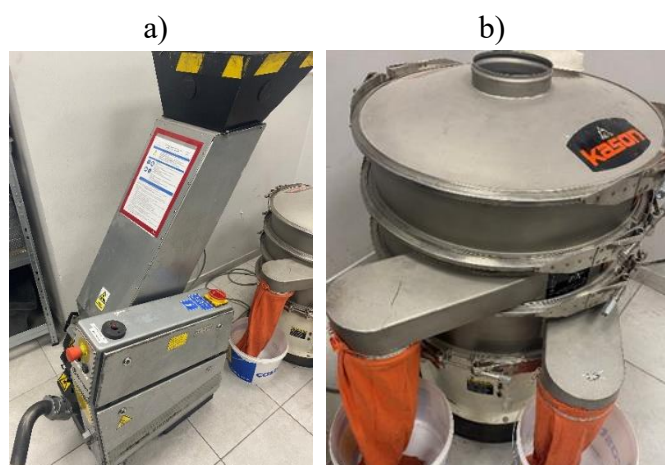
4.2.5. Kondycjonowanie próbek

Wyniki badań właściwości fizycznych gumy zależą od warunków otoczenia występujących podczas badań. Otrzymanie porównywalnych wyników zapewniają właściwe warunki przechowywania i kondycjonowania próbek. Mieszanki gumowe, po uformowaniu w kształcie płyt na walczarce laboratoryjnej lub przemysłowej wytłaczarce jednoślismakowej sezonowano przez 24 godziny [157] w pomieszczeniu laboratoryjnym o stałej wartości wilgotności względnej ($35\pm 5\%$). Z tak przygotowanego materiału pobierano próbki do badań fizykomechanicznych.

4.2.6. Granulacja

W celu określenia właściwości kolorymetrycznych wytworzonych kompozytów, zwulkanizowany materiał gumowy poddano granulacji w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych.

Laboratoryjne urządzenie mielące stanowił granulator firmy Palmann (Rys. 4.26a), o mocy 3kW, wyposażony w dwa noże stałe i cztery obrotowe oraz sito o wielkości oczka 40 mm. Wulkanizat dozowano grawitacyjnie przez komorę zasypową, a wytworzony granulat odbierano ze skrzynki znajdującej się u podstawy urządzenia. Uzyskany materiał poddano separacji grawitacyjnej na wibracyjnym przesiewaczu laboratoryjnym firmy Kason, wyposażonym w trzy pokłady sit (4,0; 1,25; 0,63 [mm]) i zgarniacze odbierające finalne i uboczne frakcje procesu granulacji (Rys. 4.26b).



Rysunek 4.26. Urządzenia laboratoryjne wykorzystywane podczas przygotowania materiałów: a) granulator, b) przesiewacz

Granulacja wyrobów kompozytowych EPDM w warunkach przemysłowych przebiega dwuetapowo. Sezonowany wyrób kompozytowy podlega w pierwszej kolejności wstępnej, a później właściwej granulacji. Linia granulacji składa się z: granulatora inicjującego (wstępnego) o mocy 75kW, granulatora właściwego o mocy 100 kW, wyposażonych w wysokoobrotowe wały tnące oraz przesiewacza wibracyjnego wraz z trzema pokładami sit o średnicy 3m, urządzeń peryferyjnych (taśmociągi podawcze, wentylatory, instalacje, filtry przeciwpyłowe) i układu pakowania.

4.3. Metody badań wytworzonych kompozytów polimerowych EPDM

Metody badań wszystkich parametrów gumy są już od wielu lat znormalizowane na poziomie międzynarodowym jak i krajowym. Standaryzacja, mająca na celu uzyskanie porównywalnych wyników badań, szczególnie podczas rutynowej pracy kontroli jakości, daje możliwość unikania błędów przy wykorzystywaniu danej metody badawczej.

Wszystkie badania przeprowadzono w kontrolowanych przez termohigrometr warunkach temperaturowo (21-25°C)-wilgotnościowych (40-60%).

4.3.1. Badanie możliwości przetwórczych otrzymanych kompozytów

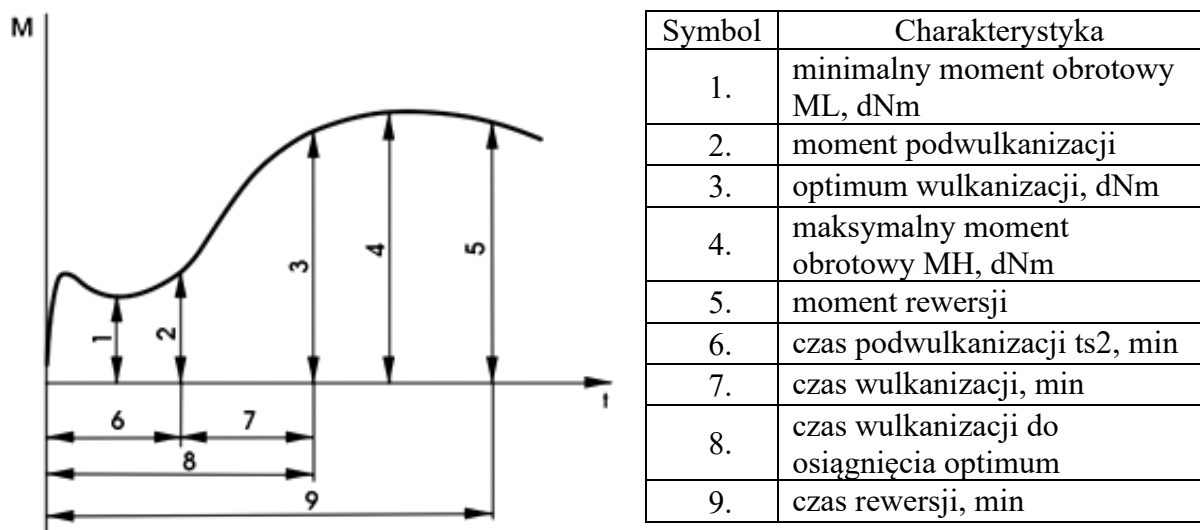
Zdolność do przetwarzania mieszanki gumowej, określana często mianem tzw. przerobowości, stanowi oprócz uzyskanych właściwości fizycznych i mechanicznych, istotny aspekt z technologicznego punktu widzenia. Przerobowość materiału gumowego daje możliwość wytworzenia „dobrych” mieszanek gumowych i wyrobów o funkcjonalnych właściwościach. Podstawowe właściwości mierzone w obrębie zdolności do przetwarzania to właściwości lepkosprężyste i charakterystyka wulkanizacji określana kinetyką sieciowania mieszanki gumowej.

4.3.1.1. Charakterystyka kinetyki sieciowania mieszanek gumowych

Parametry kinetyki wulkanizacji mieszanek gumowych oznaczano za pomocą wulkametru z oscylującym rotorem MDR one (TA Instruments) (Rys. 4.27) w temperaturze 175 °C, czasie wulkanizacji 10 minut, zgodnie z normą [158]. Próbkę, o określonej masie, wycinano przy użyciu wykrojnika pneumatycznego. Charakterystykę przebiegu wulkanizacji otrzymanych mieszanek gumowych przeprowadzono na podstawie charakterystyk: ML-minimalna wartość momentu obrotowego [dNm]; MH-najwyższa wartość momentu po określonym czasie [dNm]; różnica między nimi $\Delta M = MH - ML$ [dNm]; t_{s2} -czas, po którym następuje wzrost momentu obrotowego o 0,2Nm powyżej wartości ML, [min]; t_{50} -czas wulkanizacji, w którym moment obrotowy osiąga 50% momentu całkowitego (50% stopnia wulkanizacji: $ML + 0,5(MH - ML)$); t_{90} -czas wulkanizacji, w którym moment skrętny osiąga 90% momentu całkowitego ($ML + 0,9(MH - ML)$). Opisane charakterystyki reologiczne zaprezentowano na rysunku 4.28.



Rysunek 4.27. Wulkametr służący do określenia kinetyki wulkanizacji wraz z wykrojnikiem



Rysunek 4.28. Parametry kinetyki sieciowania mieszanki gumowej

4.3.1.2. Właściwości lepkością wytworzonych mieszanek gumowych

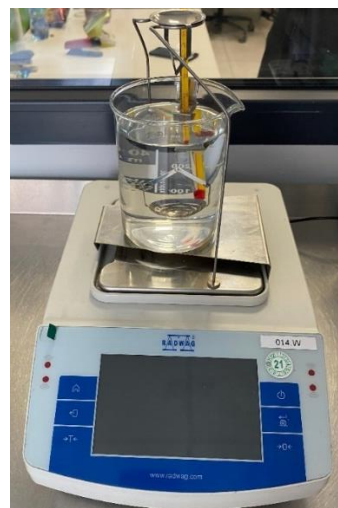
Pomiaru lepkości mieszanek gumowych dokonano za pomocą lepkościomierza (Rys. 4.29) z dyskiem ścinającym, model MV one (TA Instruments) w warunkach ML (1+4) 100°C. Metoda polega na pomiarze momentu obrotowego koniecznego do utrzymania ruchu obrotowego metalowego wirnika w komorze cylindrycznej. Komorę tę stanowią dwie matryce wypełnione mieszanką gumową. Stawiany przez mieszankę opór wyrażany jest w jednostkach umownych – stopniach według Mooney’a, które charakteryzują lepkość badanej mieszanki. Próbkę, w postaci krążka wyciętego za pomocą prasy tnącej (wykrojnik) i przeliczeniu masy w celu wypełnienia komory lepkościomierza, poddano badaniu. Wynik badania ilustrowany jest w formie graficznej. Dla badania lepkości mieszanki gumowej, zdefiniowanego jako ML(1+4)100, poszczególne symbole oznaczają odpowiednio: M- Mooney (od nazwiska twórcy metody); L-wirnik duży (z ang. large – duży); możliwość stosowania również wirnika S (small) dla materiałów o niskiej gęstości właściwej; 1-czas wstępnego ogrzewania przed uruchomieniem wirnika, [min]; 4-czas trwania badania liczony od uruchomienia wirnika do momentu uzyskania odczytu końcowego, [min]; 100-temperatura badania, [°C].

4.3.1.3. Oznaczenie gęstości mieszanek gumowych

Gęstość właściwą otrzymanych materiałów wyznaczono za pomocą wagi hydrostatycznej, tzw. densymetru, firmy Radwag, model: PS 360.R2 (Rys. 4.30) z przystawką, zgodnie z normą [159]. Jako wynik badania podano średnią z trzech pomiarów dla próbki.



Rysunek 4.29. Lepkościomierz wraz z wykrojnikiem



Rysunek 4.30. Gęstościomierz

4.3.2. Właściwości fizyczne wytworzonych kompozytów

4.3.2.1. Ocena wizualna

Wytworzone kompozyty oraz granulaty poddawano wzrokowej ocenie barwy przy użyciu komory świetlnej (Rys. 4.31) wyposażonej w kilka źródeł światła. Komora pokryta jest specjalną farbą, tzw. NG (neutral grey) w celu wyeliminowania warunków efektu kontrastu. Zakres pracy i parametry urządzenia odpowiadają zdefiniowanym w normie europejskiej standardom [160].



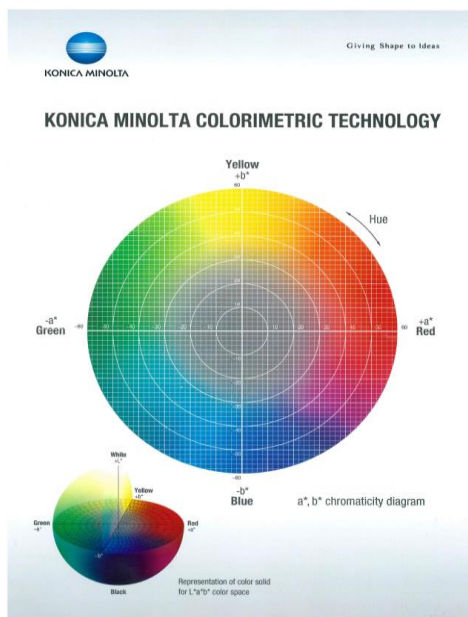
Rys. 4.31. Komora świetlna do oceny wizualnej próbek gumy

4.3.2.2. Badania kolorymetryczne

Zwulkanizowane, za pomocą prasy Fontijne próbki materiałów testowych, badano po 1 godzinie sezonowania w temperaturze pokojowej, kolorymetrem Chroma Meter CR-410 (Konica Minolta) przy użyciu programu SpectraMagic NX. Przed badaniem kolorymetrycznym zwulkanizowane próbki (wulkanizat referencyjny i próbki testowe) ścierano papierem ściernym o gradacji 60 w celu zmatowienia powłoki mającej kontakt z formą wulkanizacyjną. Badanie

trwa 3-4 sekundy, a wyniki badań barwy określa się w stosunku do wzorca próbki referencyjnej (wzorzec nr 17).

Kolorymetryczny model (Rys. 4.32) przestrzeni barw opisuje wzór $L^*a^*b^*$. Poszczególne osie modelu oznaczają: (L^*)-jasność, ($-a^*$)-udział barwy zielonej, ($+a^*$)-udział barwy czerwonej, ($-b^*$)-udział barwy niebieskiej, ($+b^*$)-udział barwy żółtej. Wartości a^* i b^* oscylują od -150 do +100, wartość L^* oscyluje w granicach od 0 (czern) do 100 (biel). Końcową ocenę barwy przedstawia wartość ΔE^*ab . Kolor określany jest jako zgodny (w porównaniu do referencji) jeśli $\Delta E^*ab < 2,0$.



Rysunek 4.32. Model kolorymetryczny przestrzeni barw [źródło: konicaminolta.eu, producent urządzenia]

4.3.3. Właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów

4.3.3.1. Oznaczenie twardości metodą Shore'a [161]

Twardość wulkanizatów określano za pomocą metody Shore'a z zastosowaniem elektronicznego twardościomierza nastolikowego Zwick/Roell typu A, model 3130 (Rys. 4.33.) zgodnie z normą PN-ISO 7619-1. Próbkę stanowiła zwulkanizowana mieszanka gumowa w postaci krążka o grubości 6 mm i średnicy 50mm. Oznaczenie polega na pomiarze oporu, jaki stawia badana kształtka kompozytu gumowego EPDM podczas zagłębiania w niej penetratora o określonych parametrach. Stosowany typ A twardościomierza charakteryzuje: średnica penetratora-1,25mm, średnica powierzchni natarcia na próbkę-0,79mm. Mierzony za pomocą sprężyny opór wyraża się w umownych jednostkach twardości Shore'a. Wynik, odwrotnie proporcjonalny do wielkości zagłębienia iglicy, określany jest jako średnia arytmetyczna z pięciu pomiarów jednej kształtki.

4.3.3.2. Właściwości wytrzymałościowe

Próbki testowe wulkanizowano w prasie wulkanizacyjnej Fontijne (warunki sieciowania: 30 minut, 160°C, 10MPa). Właściwości mechaniczne podczas rozciągania wulkanizatów oznaczano za pomocą maszyny wytrzymałościowej ComeTech (Rys. 4.34), zgodnie z wytycznymi stawianymi w wymaganiach normowych [162]. Za wynik przyjęto średnią z trzech pomiarów. Próbki poddawano próbie naprężenia-odkształcenia przy prędkości przesuwu głowicy krzyżowej 500 mm/min, przeprowadzając pomiary w temperaturze pokojowej. Na podstawie uzyskanej krzywej naprężenie-odkształcenie wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie (TSb, ang. tensile at break) oraz wydłużenie przy zerwaniu (Eb, ang. elongation at break). Uzyskane wyniki z pięciu próbek dla każdego kompozytu uśredniono.



Rysunek 4.33. Twardościomierz Zwick Roell do określania twardości zwulkanizowanej mieszanki gumowej



Rysunek 4.34. Maszyna wytrzymałościowa ComeTech

4.3.3.3. Badanie właściwości próbek starzonych

Wybrane próbki kompozytów poddano procesowi 14-dniowego starzenia termicznego przy użyciu suszarki laboratoryjnej, z nastawą temperaturową 70°C. Po starzeniu, ocenie właściwości poddano próbki do badań twardości w postaci krążków o grubości 6mm, gęstości i właściwości wytrzymałościowych w postaci wiosełek o grubości 2mm.

Szczegółowej analizie termicznej poddano kompozyty z zastosowanym, w postaci włókien celulozowych, dodatkiem organicznym. W tym przypadku wykonano termiczne testy starzeniowe przy użyciu dedykowanej komory termicznej o nazwie Q-Sun Xe-3-HS, produkcji Q-Lab, dającej możliwość odtworzenia uszkodzeń spowodowanych przez działanie widma światła słonecznego (340nm) o natężeniu promieniowania 0,51 W/m² (Rys. 4.35). Próbki granulatu zawierającego włókna z konopi indyjskich starzono przez 5000h w temperaturze 65°C zgodnie z normą [163], co pozwoliło odtworzyć uszkodzenia materiału gumowego, które powstają w ciągu miesięcy w warunkach atmosferycznych. Aparat badawczy Xe-3 jest w pełni funkcjonalną komorą do badań nie tylko odporności na światło, ale także oceny trwałości

koloru i fotostabilności. Wykorzystuje on trzy oddzielne lampy ksenonowe w celu zwiększenia wydajności.

Niezależnie od realizowanych, zgodnie z agendą badawczą dla wszystkich wytworzonych kompozytów testów, granulatu gumowy z napelniaczem celulozowym poddano także starzeniowym testom za pomocą UV w oparciu o normy DIN 4892-3 i DIN EN 14836. Zastosowano metodę C: Sztuczne starzenie za pomocą lamp UVB-313. Do badań użyto komory firmy Q-Lab, do przyspieszonych badań starzeniowych QUV. Dzięki testerowi przyspieszonego starzenia materiał wystawiano naprzemiennie na cykle światła UV i wilgoci w kontrolowanej, podwyższonej temperaturze 70°C. Pobieranie próbek następowało po: 895, 1790 i 2685 godzinach. Wpływ promieniowania UV na stabilność granulatu z dodatkiem włókien celulozowych realizowano w ramach kooperacji firmy Unirubber i Melos, z wykorzystaniem laboratorium badawczego 'Competence Center' w niemieckim oddziale Firmy.

4.3.3.4. Oznaczenie odporności na ścieranie metodą Schoppere-Schlobacha

Odporność na ścieranie badano na podstawie zwulkanizowanych mieszanek gumowych (w tym mieszanki referencyjnej) w postaci krążków o średnicy $16 \pm 0,2$ mm, wysokości 10 mm, zgodnie z normą [164]. Proces wulkanizacji prowadzono w 150°C w ciągu 30 minut. Oznaczenie polega na ścieraniu próbki gumy papierem ściernym. Wulkanizat odniesienia jak i próbki badanego materiału, zarówno przed jak i po ścieraniu na aparacie ważono na wadze Radwag. Podczas badań korzystano z aparatu wyposażonego w bęben o średnicy 150mm i długości 500mm, obracającego się ze stałą prędkością 40RPM/min (Rys. 4.36). Wyniki badań ścieralności określono jako średnią arytmetyczną dla trzech różnych próbek wulkanizatów tej samej mieszanki gumowej.



Rysunek 4.35. Ksenonowa komora do termicznych testów starzeniowych



Rysunek 4.36. Aparat do badania ścieralności metodą Schoppere-Schlobacha

Ścieralność na aparacie Schoppere-Schlobacha oblicza się jako stratę objętości próbki ścieranej (w centymetrach sześciennych, cm^3), wg wzoru:

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta M_t x \Delta M_{const}}{D x \Delta M_r}$$

gdzie,

ΔM_t - ubytek masy próbki badanej gumy, mg

ΔM_{const} - określona wartość ubytku masy próbki gumy wzorcowej – 200 mg,

D - gęstość badanej gumy, g/cm³

ΔM_r - rzeczywisty ubytek masy próbki gumy wykonanej z mieszanki, mg.

4.3.3.5. Określenie odkształcenia trwałego przy ściskaniu

Badanie odkształcenie trwałego (z ang. compression set) pozostałego po zwolnieniu naprężenia ściskającego stanowi istotną właściwość elastomerów i materiałów amortyzujących, jakimi są nawierzchnie sportowe i rekreacyjne o określonych parametrach użytkowych. Badaniom kompresji poddaje się w pełni zwulkanizowane próbki gumy otrzymane w wyniku termicznej wulkanizacji za pomocą prasy ciśnieniowej, przy użyciu odpowiedniej formy wulkanizacyjnej. Stopień odkształcenia można określić dwoma metodami: jako procent pierwotnej grubości próbki dla metody A (stała siła) lub procent pierwotnego ugięcia dla metody B (stałe ugięcie). Badań dokonano na podstawie metody B, w której próbka jest ściskana o 25%, wg wzoru:

$$C_B = [(t_0 - t_i) / t_0] * 100\%$$

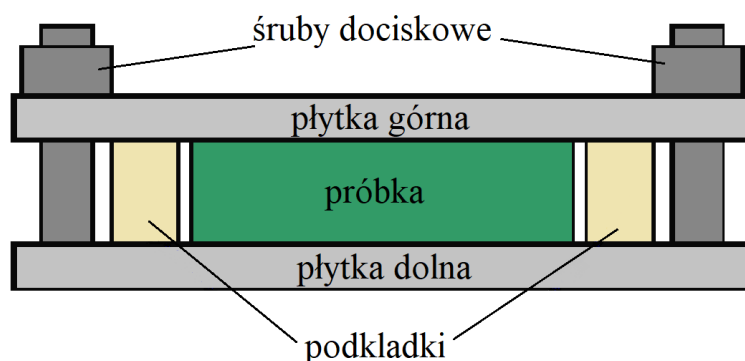
gdzie,

C_B - odkształcenie trwałe przy ściskaniu, %

t_0 – grubość próbki przed badaniem, mm

t_i – grubość próbki po badaniu, mm

Zestaw do ściskania przedstawiono na rys. 4.37. Stopień odkształcenia jest przyjmowany jako procent pierwotnego ugięcia po umożliwieniu materiałowi powrotu do normalnych warunków przez 30 minut. Między płytkami górną i dolną znajdują się podkładki, ograniczniki o wysokości 9,35mm. Próbki testowe to cylindryczne dyski o średnicy 30mm, grubości 13mm wykonane z materiału testowego w zaprojektowanej formie wulkanizacyjnej, zgodnie z dokumentem normatywnym [165].



Rysunek 4.37. Zasada działania urządzenia do badania odkształcenia trwałego przy ścisnaniu

4.3.4. Badanie właściwości fizykochemicznych i struktury wytworzonych kompozytów gumowych

Przeprowadzono badania fizykochemiczne wybranych surowców wchodzących w skład mieszanek gumowych, miazgi oraz zwulkanizowanych próbek kompozytów gumowych EPDM otrzymanych z zastosowaniem odpowiednich napełniaczy naturalnych i recyklingowych. Wykonano badania kalorymetryczne, termogravimetryczne, chromatograficzne, przeprowadzono analizę morfologiczną kompozytów oraz dokonano identyfikacji wiązań chemicznych w danej próbce.

4.3.4.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Oceny morfologii wytworzonych kompozytów dokonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Gemini Zeiss Supra 35. Analizy wykonano przy napięciu przyspieszającym wynoszącym 15 kV, przy wykorzystaniu sygnału z elektronów wtórnych SE, obrazujących topografię powierzchni. Do badań wykorzystano:

- surowce chemiczne w postaci sproszkowanej; substancje aplikowano na podstawkę aluminiową, do której przyklejono taśmę węglową; analizie morfologicznej poddano materiały wchodzące w skład podstawowy mieszanek gumowych, jak: kauczuk EPDM, EPDM-off-spec, LDPE, węglan wapnia, barwnik żelazowy, stearyna, tlenek cynku, MBT, TMTM, ZDEC, miazga oraz surowce testowe: haloizyt, UPS-BL, UPS-NS, włókna konopne, dodatki przeciwdrobnoustrojowe,
- zwulkanizowane próbki (tzw. wioselka, wykonane na potrzeby badań wytrzymałościowych) poddane jednoosiowemu rozciąganiu,
- zwulkanizowane przełomy próbek,

na które naniesiono powłokę stopu złoto-pallad metodą PVD (physical vapour deposition), wykorzystując napyłarkę próżniową Bal-Tec SCD 050. Do określenia składu chemicznego wybranych kompozytów wykorzystano składowy element SEM, technikę spektroskopii energodispersyjnej (EDS) – urządzenie UltraDry EDS Detector, firmy Thermo Scientific.

W wybranych kompozytach (np. wulkanizat z napełniaczem konopnym, WPC) strukturę morfologiczną oceniono pod mikroskopem cyfrowym z wbudowaną kamerą o rozdzielczości 10Mpx (Leica DVM6).

4.3.4.2. Badania termograwimetryczne (TGA)

Pomiary odporności termicznej wykonano techniką analizy termograwimetrycznej polegającej na pomiarze zmiany masy próbki w funkcji temperatury podczas jej kontrolowanego ogrzewania w określonej atmosferze. Analizę termograwimetryczną (TG/DTG) przeprowadzono przy użyciu termoanalyzera Thermogravimetric Analyzer TGA8000 (PerkinElmer).

Umieszczone w komorze aparatu tygle korundowe (z otworem w pokrywie 70 μ l) z próbkami o masie 5-10 mg ogrzewano w atmosferze gazu w następujących warunkach:

- W zakresie temp: 40 - 300°C w atmosferze azotu z szybkością grzania: 40 °C /min
- W zakresie temp: 300 - 600°C w atmosferze azotu z szybkością grzania: 5 °C /min
- W zakresie temp: 600 - 1030°C w atmosferze tlenu z szybkością grzania: 40 °C /min

Badania TG/DTG mieszanki kompozytowej zawierającej WPC (granulatu i mieszanki niezwulkanizowanej) wykonano w zakresie temperatury: 25-600 °C w atmosferze azotu.

4.3.4.3. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

W celu wyznaczenia temperatur charakterystycznych przejść fazowych badanych układów zastosowano metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej. Analizę przeprowadzono przy użyciu DSC firmy NETZSCH (DSC 204F1 Phoenix). Badano próbki o masie ok. 5 – 10 mg, które umieszczono w tyglach aluminiowych z jednym otworem w pokrywie (40 μ l). Jako odnośnik zastosowano puste naczynko pomiarowe. Badania przeprowadzono ze stałą szybkością grzania/chłodzenia tj. 10°C/min., w zakresie temperatur -80: 200 °C i w atmosferze azotu (50 ml/mm).

Zastosowano program temperaturowy z dwoma cyklami grzania/chłodzenia, który składał się odpowiednio z następujących etapów:

1. Ogrzewanie w zakresie temperatury: 25 - 200 °C
2. Segment izotermiczny: t = 5 min. I cykl
3. Chłodzenie w zakresie temperatury: 200 - (-80 °C)
4. Segment izotermiczny: t= 5 min.
5. Ogrzewanie w zakresie temperatury: -80: 200 °C
6. Segment izotermiczny: t = 5 min. II cykl
7. Chłodzenie w zakresie temperatury: 200 - (-80 °C)
8. Ogrzewanie w zakresie temperatury: -80: 25 °C

Temperatury charakterystycznych przejść fazowych wyznaczono z drugiego cyklu grzania i chłodzenia. Badania DSC mieszanki kompozytowej zawierającej WPC (granulatu i mieszanki niezwulkanizowanej) wykonano w zakresie temperatury: -100 do 150°C. Temperatury charakterystycznych przejść fazowych wyznaczono i porównano z pierwszego i drugiego cyklu grzania i chłodzenia.

4.3.4.4. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Pomiary FTIR wykonano przy użyciu spektrofotometru FTIR-Spectrometer Tensor 27 z przystawką ATR (Bruker). Badania wykonano z wykorzystaniem kryształu diamentowego.

Widma rejestrowano w zakresie liczb falowych: 350-4000 cm^{-1} , z rozdzielczością 4 cm^{-1} , ilość skanów tło/próbka 32/64.

4.3.4.5. Chromatografia gazowa (GC)

Metodę chromatografii gazowej (gas chromatography, GC) wykorzystano jedynie przy kompozycie polimerowym zawierającym konopie indyjskie, ze względu na pochodzenie materiału organicznego. Pomiaru GC dokonano za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas typu „pułapka jonowa” Thermo Scientific ITQ1100, wg metody badawczej Headspace-GC-MS.

4.3.5. Trwałość kompozytu z materiałem organicznym w warunkach środowiskowych

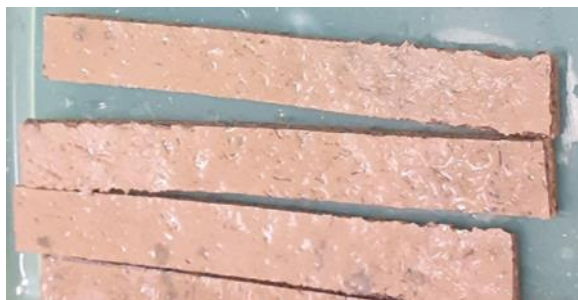
Odrębną analizę, którą z aplikacyjnego punktu widzenia stanowi odporność wytworzonych kompozytów na zewnętrzne warunki środowiskowe.

Ze względu na złożoność i długość badań potwierdzających właściwości użytkowe kompozytów w postaci granulatu na nawierzchnie sportowe, badania zrealizowano na początku projektu badawczego. Od wyników trwałości kompozytów zależała dalsza agenda badawcza, której celem było wytworzenie -bio kompozytu EPDM.

O ile dla kompozytów nienapełnionych dodatkiem organicznym, właściwości kompozytów zależą w głównej mierze od matrycy polimerowej i dobrze zaprojektowanego układu sieciującego, to w przypadku kompozytów zawierających materiał organiczny, ryzyko związane z ich odpornością rośnie.

Z wytworzonych mieszanek gumowych EPDM powstaje w wyniku mielenia granulatu o zdefiniowanej frakcyjności. Materiał po aplikacji posiada bezpośredni kontakt środowiskowy (gleba, powietrze, wody gruntowe) oraz ze względu na swoje funkcje użytkowe, jest eksploatowany przez ludzi. Dokonano oceny mikrobiologicznej, wytworzonego w warunkach przemysłowych materiału polimerowego.

Do celów badań, pobraną wytworzoną w skali przemysłowej mieszankę gumową, zwulkanizowano i przygotowano w postaci 30 pasków o wymiarach 15x4x100 mm (Rys. 4.38).



Rysunek 4.38. Widok próbek pasków gumowych EPDM

Przed przystąpieniem do testów wszystkie paski poddano kondycjonowaniu w warunkach normalnych przez okres 24h.

a) Testy degradacji

Degradację próbek oceniano w trzech środowiskach, tj. w wodzie, glebie i kompoście. Degradację w kompoście wykonano z wykorzystaniem materiału roślinnego – trawy pobranej z ogrodu. W celu przygotowania środowiska badawczego zmieszano w stosunku 1:1 około 1 miesięczny kompost oraz świeżo ściętą trawę. Wsad do badań przygotowywano tak, że na dno naczynia nakładano niewielką ilość mieszanki kompostowej, a następnie układano paski z EPDM (Rys. 4.39). Po położeniu pasków nakrywano je grubszą warstwą mieszanki kompostowej, tak, żeby dokładnie zakryć paski. Przed badaniem do pojemnika wlewano niewielką ilość wody kranowej.



Rysunek 4.39. Widok wsadu do badań degradacji w środowisku kompostu



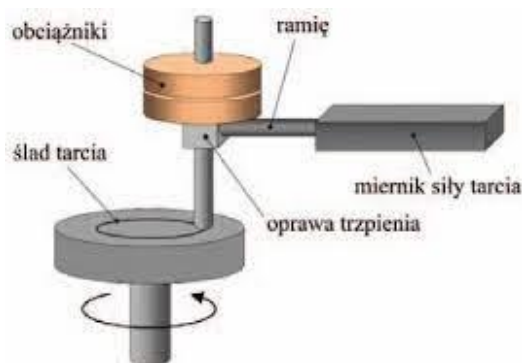
Rysunek 4.40. Widok wsadu do badań degradacji w środowisku gleby

Podobnie przygotowywano próbki do degradacji w glebie. Na dno naczynia nanoszono niewielką ilość ziemi ogrodowej, a następnie układano na niej paski (Rys. 4.40). Paski zasypywano dokładnie grubszą warstwą ziemi i przed badaniem wlewano do pojemnika niewielką ilość wody kranowej.

W przypadku testów degradacji w wodzie paski zanurzono w wodzie kranowej i następnie zamknięto w szczelnym naczyniu. Testy degradacji prowadzono za pomocą ciepłarki laboratoryjnej w temperaturze 70°C przez okres 3 tygodni. Wybór temperatury na poziomie 70°C nie był przypadkowy. Znana jest norma ISO-15814-1999, która odnosi się do polimerów biodegradowalnych, mających zastosowanie w chirurgii. W normie tej podane są wytyczne, które wprost wskazują na przetrzymywanie próbek w płynie Sorensena w temperaturze 70°C. Przy czym 1 miesiąc przetrzymywania próbek w temperaturze 70°C odpowiada ich przetrzymywaniu przez 1 rok w temperaturze 37°C. Można tylko dodać, że podwyższona temperatura procesu 70°C przez okres 3 tygodni miała więc zasymulować przyspieszony rozkład odpowiadający w warunkach zbliżonych do normalnych okresowi ok. 9 miesięcy.

b) Badania trybologiczne

Paski badano za pomocą testera trzpień/tarcza. Przykładowy węzeł tarcia takiego testera ilustruje rysunek 4.41.



Rysunek 4.41 Schemat przykładowego węzła tarcia testera trzpień/tarcza

Badania realizowano przy prędkości ślizgania wynoszącej $v=0,2\text{m/s}$, oraz sile nacisku równej $F_n = 3,7\text{N}$. Do badań, z pasków, wycięto krążki o średnicy 6mm i zamocowano je do powierzchni trzpienia, który ślizgał się po tarczy. Wartość prędkości ślizgania ustalono na najmniejszą możliwą dla konfiguracji urządzenia. Przyjęto, że ważnym jest żeby prędkość ślizgania była możliwie najmniejsza i powtarzalna w kolejnych testach. Przyjęto też, że nacisk normalny powinien odpowiadać w przybliżeniu naciskom jakie występują podczas przenoszenia ciężaru przez dorosłą osobę o masie 80 kg. Przyjmując średnie pole powierzchni stopy ludzkiej na poziomie $S=15000\text{mm}^2$ (30x5cm), oraz masę ciała $80\text{kg}\approx 800\text{N}$, daje to uśredniony nacisk jednostkowy na poziomie $p=0,054\text{MPa}$. Mając na uwadze, że pole powierzchni wyciętego krążka to $S_1=28,26\text{mm}^2$, a siła normalna to $F=3,7\text{N}$, daje to uśredniony nacisk jednostkowy na poziomie $p_1=0,13\text{MPa}$. Oznacza to, że przy przyjętych założeniach nacisk normalny na krążek uwzględnia współczynnik bezpieczeństwa na poziomie $n=2,5$.

c) *Badania właściwości mechanicznych*

Ocenę właściwości mechanicznych wykonano za pomocą maszyny wytrzymałościowej zgodnie z normą [161]. Z uwagi na fakt, iż do badań otrzymano konkretne próbki, pominięto etap przygotowywania próbek normatywnych. Ponieważ głównym celem badań mechanicznych była ocena porównawcza otrzymanych próbek z tego powodu uznano, że wystarczającym jest, iż próbki mają bliźniacze wymiary. Testy wykonano przy prędkości trawersy 50mm/min.

d) *Testy wygrzewania*

Testy wygrzewania zrealizowano zgodnie z warunkami wulkanizacji. Paski EPDM (5 sztuk) wygrzewano w piecu o temperaturze 162°C , przez okres 2h.

Po wygrzewaniu paski poddano kondycjonowaniu w warunkach normalnych przez okres 24h, a następnie poddano ocenia właściwości mechanicznych, trybologicznych oraz badaniom termograwimetrycznym i kalorymetrycznym.

4.3.6. Badania mikrobiologiczne kompozytu z materiałem organicznym

Celem przeprowadzonych badań była ocena zdolności namnażania drobnoustrojów w otoczeniu badanych powierzchni.

a) Ocena zdolności namnażania mikroorganizmów w obecności gumowych pasków każdy o powierzchni 4 cm² oznaczonych:

a/ pasek wyjściowy,

b/ pasek kompostowany.

Do badań zastosowano szczepy bakterii:

1/ *Staphylococcus aureus* - bakterie Gram(+) izolat ze środowiska,

2/ *Escherichia coli* - bakterie Gram (-) izolat ze środowiska,

oraz grzyby :

3/ *Candida albicans* - grzyb, izolat ze środowiska,

4/ *Aspergillus niger* - grzyb, izolat ze środowiska

Szczepy bakterii i grzybów przechowywano wg międzynarodowych standardów stosując Cryobank (Mast Diagnostica). Przed eksperymentem szczepy aktywowano w odżywczym podłożu płynnym TSB i po 24 godzinach inkubacji w cieplarni w temperaturze 35°C w warunkach tlenowych przygotowano ze szczepów zawiesiny o odpowiednim inokulum.

b) Ocena zdolności namnażania bakterii w obecności badanych pasków

Z 24-godzinnej hodowli szczepów wzorcowych bakterii wykonano zawiesinę o inokulum 10⁵ komórek bakterii/1 ml podłoża płynnego Muellera-Hinton. Paski wstępnie przepłukiwano jałową 0,85% solą fizjologiczną i poddano sterylizacji w celu neutralizacji drobnoustrojów kontaminujących badane materiały (wstępnie wykazano obecność dużych ilości przetrwalnikujących laseczek z rodzaju *Bacillus*). W następnym etapie umieszczano paski pojedynczo w sterylnych pojemnikach i dodawano po 20 ml odpowiednich zawiesin bakteryjnych. Hodowle inkubowano w cieplarni w temperaturze 36 ± 1°C. Po 24, 48 i 72 godzinnej inkubacji weryfikowano liczbę kolonii posiewając ilościowo zawiesiny na podłoża agarowe Chapmana (*S. aureus*) i MacConkeya (*E. coli*). Następnie obliczano średnią liczbę bakterii, dla każdej próbki. Badanie wykonywano w trzech powtórzeniach dla każdego badanego wyrobu. Nastawiono kontrole oceniające:

1/ wzrost bakterii w zastosowanym podłożu;

2/ jałowość badanych materiałów;

3/ jałowość stosowanego podłoża.

c) Ocena zdolności namnażania grzybów w obecności badanych pasków

Z 24-godzinnej hodowli grzybów *C. albicans* i *A. niger* wykonano zawiesiny o inokulum 10⁴ komórek /1 ml podłoża płynnego Saborauda. Badane próbki przygotowane jak wyżej zanurzono w zawieszynie przeniesionej po 20 ml do jałowych pojemników. Hodowle inkubowano w temperaturze pokojowej 21 ± 2°C. Po 24, 48 i 72 godzinnej inkubacji weryfikowano liczbę kolonii posiewając ilościowo zawiesiny na podłoża agarowe Saborauda i

obliczano dla każdej próbki średnią liczbę grzybów, które przeżyły. Badanie wykonywano w trzech powtórzeniach dla każdego badanego wyrobu. Nastawiono kontrole oceniające:

- 1/ wzrost grzybów w zastosowanym podłożu;
- 2/ jałowość badanych materiałów;
- 3/ jałowość stosowanego podłoża.

d) Ocena zdolności tworzenia biofilmu na powierzchni pasków gumowych

Badanie przeprowadzono w sterylnych pojemnikach, w których umieszczono przygotowane badane próbki. Następnie do poszczególnych pojemników przeniesiono po 20 ml zawiesiny bakterii *S. aureus* i *E. coli* oraz *C. albicans* i *A. niger* o inokulum 10^5 komórek bakterii/1 ml podłoża płynnego i dodawano po 200 μ l 1% roztworu TTC (chlerek 2, 3, 5 – trifenyloctetrazolinowy, SIGMA) w celu oceny obecności czerwonego formazanu powstającego w reakcji redukcji TTC przeprowadzanej przez aktywne metabolicznie drobnoustroje. Jest to metoda pozwalająca śledzić proces formowania się biofilmu przez drobnoustroje. Pojemniki z próbkami inkubowano w cieplarni w temperaturze $22\pm 1^\circ\text{C}$ w warunkach tlenowych przez 7 dni.

Po upływie inkubacji próbki wyjmowano z pojemników, a w celu usunięcia z ich powierzchni drobnoustrojów tworzących zawiesinę planktonową badane próbki przepłukano 3x w sterylnym roztworze PBS o pH 7,2 z dodatkiem jałowych perełek szklanych (czynnik mechaniczny) i na koniec płukania płytki zanurzano w dejonizowanej sterylnej wodzie destylowanej o pH=7. Próbki suszono i poddano ocenie makroskopowej. Badanie przeprowadzono w trzech powtórzeniach. Nastawiono kontrole oceniające jałowość badanych materiałów i podłoża hodowlanego.

5. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

5.1. Wizualna i kolorymetryczna ocena wytworzonych kompozytów

Za pomocą komory świetlnej oceniano wygląd powstałych wulkanizatów w postaci próbek do badań twardości i próbek do badań wytrzymałościowych (hantli). Ocena wizualna, stanowiąca wstępną ocenę powstałego kompozytu, dała możliwość porównania wytworzonych kompozytów testowych z próbką odniesienia. Materiał charakteryzowano pod względem: barwy (dodatkowe potwierdzenie za pomocą kolorimetru), obecności przebarwień, smug, porowatej struktury, zwiększonego stopnia adhezji do metalowych form wulkanizacyjnych, co świadczy o jakości wulkanizacji.

Spośród wytworzonych kompozytów zawierających napełniacz w postaci haloizytu (kalcynowanego lub surowego) zauważalna różnica w barwie mieszanki gumowej występowała, niezależnie od frakcji napełniacza, od 30%-owej jego zawartości. Dla kompozycji zawierających materiał organiczny, ze względu na obecność widocznych włókien o długości 2-5mm, materiał znacząco różnił się od mieszanki odniesienia. Z kolei dla mieszanek gumowych zawierających UPS-BL, 10-15% dodatek popiołu skutkowało wyraźnym ciemniejszym odcieniem powstałego materiału testowego. Dla próbek zawierających 40%-owy dodatek produktów spalania biomasy leśnej zaobserwowano przywieranie materiału gumowego do stalowych form wulkanizacyjnych, co z punktu widzenia przetwórstwa procesowego wyklucza jego zastosowanie.

Badaniom kolorymetrycznym poddano znaczną większość wytworzonych kompozytów EPDM.

a) Ocena barwy zwulkanizowanych mieszanek gumowych zawierających HK i HS

Otrzymane kompozycje poddano badaniom kolorymetrycznym, w świetle symulującym światło widzialne (D65) (Tab. 5.1), według formuły parametrów L, a, b. Wynik pomiaru ΔE^*ab jest zbliżony do próbki odniesienia dla 2%-owej zawartości dodatków haloizytu niezależnie od frakcji (ocena: TAK, tzn. $\Delta E^*ab < 2$). Spośród pozostałych próbek, jedynie w przypadku kompozycji z 30%-owym dodatkiem HK o najdrobniejszej frakcji, badanie kolorymetryczne potwierdza zgodność materiału (ocena: TAK) w stosunku do kompozycji wzorcowej. Wynik badania opisany jako 'Uwaga' charakteryzuje parametr $2,0 < \Delta E^*ab > 1,7$, zbliżony do wartości dopuszczalnej.

Tablica 5.1. Wyniki badań kolorymetrycznych próbek wulkanizatów HK

Numer próbki	Ocena (D65)	L*	a*	b*	dL*	da*	db*	ΔE^*ab
HK 1	TAK	48	15,2	9,29	0,96	-0,42	-0,26	1,08
HK 5	TAK	47,6	14,6	8,96	0,57	-1,03	-0,6	1,32
HK 7	TAK	46,4	15,1	9,4	-0,58	-0,55	-0,15	0,81
HK 9	UWAGA	46,3	14,1	8,79	-0,66	-1,52	-0,76	1,82
HK 10	NIE	45,5	12,9	7,97	-1,54	-2,73	-1,58	3,51

c.d. tablicy 5.1. Wyniki badań kolometrycznych próbek wulkanizatów HK

Numer próbki	Ocena (D65)	L*	a*	b*	dL*	da*	db*	ΔE^*_{ab}
HK 11	NIE	45	12,2	7,61	-1,95	-3,37	-1,95	4,35
HK 12	NIE	44,8	12,3	7,75	-2,18	-3,29	-1,81	4,34
HK 14	TAK	47,5	15,4	8,98	0,49	-0,23	-0,58	0,79
HK 15	TAK	48,3	15,3	8,96	1,35	-0,26	-0,6	1,50
HK 16	TAK	47,7	15,6	9,29	0,7	0,04	-0,26	0,75
HK 17	UWAGA	48,4	14,9	8,65	1,36	-0,67	-0,9	1,77
HK 18	NIE	48,2	14,1	8,03	1,17	-1,53	-1,52	2,46
HK 19	TAK	46,3	15,3	9,47	-0,71	-0,3	-0,08	0,77
HK 20	NIE	47,6	14,1	8,01	0,56	-1,5	-1,55	2,23
HK 21	UWAGA	45,4	14,7	9,18	-1,55	-0,92	-0,38	1,84
HK 22	NIE	45,7	14	8,81	-1,31	-1,63	-0,75	2,22
HK 23	NIE	45,8	11	6,92	-1,23	-4,6	-2,63	5,44
HK 24	NIE	46,1	12,4	7,73	-0,88	-3,24	-1,83	3,82
HK 25	TAK	48,4	15,4	9,53	1,37	-0,19	-0,03	1,38
HK 26	TAK	48,2	15,2	9,45	1,19	-0,38	-0,1	1,26
HK 27	TAK	48,1	15,3	9,48	1,14	-0,26	-0,07	1,17
HK 28	TAK	47,9	15,4	9,56	0,88	-0,25	0	0,91
HK 29	TAK	48,2	15,3	9,53	1,2	-0,29	-0,02	1,24
HK 30	TAK	47,7	15	9,45	0,71	-0,58	-0,11	0,93
HK 31	UWAGA	47,1	14,1	8,72	0,15	-1,55	-0,84	1,77
HK 32	NIE	46,9	13,2	8,26	-0,11	-2,42	-1,29	2,75
HK 33	NIE	46,3	12,8	8,06	-0,68	-2,85	-1,49	3,29
HK 34	NIE	45,9	12,8	8,08	-1,11	-2,8	-1,47	3,35
HK 35	NIE	46	12,1	7,72	-0,99	-3,47	-1,84	4,05
HK 36	NIE	45,4	10,5	6,78	-1,57	-5,09	-2,78	6,00
HK 37	TAK	47	15,8	9,97	-0,01	0,22	0,41	0,47
HK 38	TAK	46,9	15,6	9,8	-0,14	-0,01	0,25	0,28
HK 39	TAK	46,1	15,9	10	-0,92	0,27	0,45	1,06
HK 40	UWAGA	45,6	14,8	9,2	-1,35	-0,8	-0,35	1,61
HK 41	UWAGA	45,9	14,3	8,9	-1,06	-1,26	-0,65	1,77
HK 42	UWAGA	46,1	14,5	8,64	-0,93	-1,13	-0,91	1,72
HK 43	NIE	44,4	15,9	10,1	-2,63	0,27	0,51	2,69
HK 44	NIE	44	15,8	9,78	-3,01	0,15	0,23	3,02
HK 45	NIE	43,9	15,4	9,31	-3,07	-0,22	-0,24	3,09
HK 46	NIE	43,8	14,7	8,93	-3,19	-0,94	-0,62	3,38
HK 47	NIE	42,9	14,1	8,17	-4,06	-1,47	-1,39	4,54
HK 48	NIE	42,6	12,8	7,57	-4,35	-2,81	-1,99	5,54
HK 49	TAK	48,4	15,6	9,56	1,41	-0,02	0	1,41

c.d. tablicy 5.1. Wyniki badań kolometrycznych próbek wulkanizatów HK

Numer próbki	Ocena (D65)	L*	a*	b*	dL*	da*	db*	ΔE^*_{ab}
HK 50	TAK	48,5	15,7	9,94	1,52	0,09	0,38	1,57
HK 51	TAK	48,3	15,3	9,44	1,26	-0,3	-0,12	1,30
HK 52	TAK	48,1	15,7	9,69	1,11	0,07	0,14	1,12
HK 53	TAK	47,4	15,9	10,1	0,45	0,33	0,5	0,75
HK 54	TAK	47,5	15,9	9,93	0,53	0,25	0,38	0,70
HK 55	TAK	47,2	15,5	9,7	0,26	-0,11	0,14	0,31
HK 56	TAK	46,8	15	9,29	-0,16	-0,6	-0,26	0,68
HK 57	TAK	46,7	14,5	9,12	-0,31	-1,06	-0,44	1,18
HK 58	TAK	46,5	14,3	8,98	-0,54	-1,35	-0,57	1,56
HK 59	NIE	45,9	13,4	8,53	-1,06	-2,16	-1,03	2,62
HK 60	NIE	45,8	12,2	7,88	-1,22	-3,39	-1,67	3,97
HK 61	TAK	47	16,1	10,2	0,03	0,49	0,63	0,80
HK 62	TAK	47	16,1	10,1	0,05	0,45	0,52	0,69
HK 63	TAK	46,2	16,1	10,2	-0,82	0,48	0,61	1,13
HK 64	TAK	47,9	15,4	8,86	0,86	-0,25	-0,7	1,13
HK 65	TAK	48,1	15,3	8,74	1,07	-0,3	-0,82	1,38
HK 66	TAK	47,7	15,2	8,77	0,72	-0,37	-0,79	1,13
HK 67	UWAGA	47,6	14,6	8,34	0,56	-0,99	-1,21	1,66
HK 68	TAK	46,8	14,7	8,45	-0,16	-0,93	-1,1	1,45
HK 69	NIE	46,8	14,1	8,28	-0,22	-1,54	-1,27	2,01
HK 70	NIE	46,3	13,3	7,76	-0,68	-2,27	-1,79	2,98
HK 71	NIE	44,3	13,5	8,41	-2,67	-2,13	-1,14	3,60
HK 72	NIE	45,7	11,6	6,8	-1,27	-3,99	-2,75	5,01

Badania kolorymetryczne kompozycji z dodatkiem haloizytu surowego przedstawiono w tablicy 5.2. Zgodność barwy obserwuje się, niezależnie od wielkości ziaren, jedynie dla próbek z niewielką zawartością analizowanego napełniacza. Dla kompozytu napełnionego wyłącznie HS o wielkości cząstek 0,2-0,5mm (próbka HS 48) ΔE^*_{ab} wynosi 4,3. Dla porównania, parametr barwy kompozytu zawierającego tą samą frakcję haloizytu kalcynowanego (próbka HK 48) wynosi 5,54. Podobna zależność występuje dla pozostałych wulkanizatów, np. dla próbek HS 36 i HK 36 parametr decydujący o zgodności barwy wynosi odpowiednio 4,63 i 6,00.

Tablica 5.2. Wyniki badań kolometrycznych próbek wulkanizatów HS

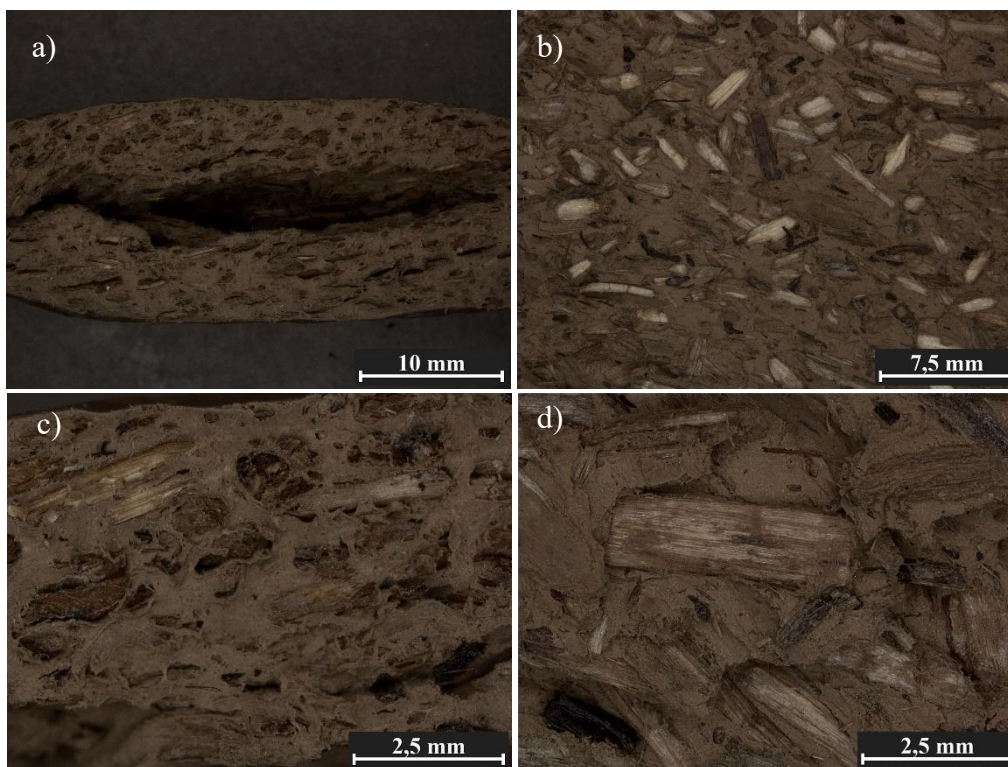
Numer próbki	Ocena (D65)	L*	a*	b*	dL*	da*	db*	ΔE^*_{ab}
HS 25	TAK	46,7	15,9	9,96	-0,28	0,3	0,41	0,58
HS 26	TAK	46,8	15,9	9,99	-0,19	0,29	0,44	0,56
HS 27	TAK	46,4	15,3	9,7	-0,62	-0,26	0,15	0,69

c.d. tablicy 5.2. Wyniki badań kolometrycznych próbek wulkanizatów HK

Numer próbki	Ocena (D65)	L*	a*	b*	dL*	da*	db*	ΔE^*_{ab}
HS 28	NIE	46,3	13,8	8,79	-0,72	-1,79	-0,77	2,08
HS 29	NIE	44,7	16	10,2	-2,3	0,36	0,62	2,41
HS 30	NIE	45,2	17	10,5	-1,75	1,37	0,96	2,42
HS 31	NIE	45,6	16,9	10,4	-1,4	1,33	0,87	2,12
HS 32	NIE	45,4	16,7	10,2	-1,63	1,07	0,63	2,05
HS 33	NIE	46,2	13,8	8,78	-0,78	-1,77	-0,77	2,08
HS 34	UWAGA	46,7	14,1	8,75	-0,3	-1,54	-0,8	1,76
HS 35	NIE	45,6	12,9	8,18	-1,44	-2,66	-1,37	3,33
HS 36	NIE	44,3	12,4	7,49	-2,67	-3,16	-2,06	4,63
HS 37	TAK	47,9	15,6	9,59	0,89	-0,04	0,03	0,89
HS 38	TAK	46,6	16,4	10	-0,4	0,76	0,46	0,97
HS 39	TAK	46,3	16,1	9,92	-0,72	0,51	0,37	0,96
HS 40	TAK	46,6	16,1	9,91	-0,43	0,48	0,35	0,73
HS 41	TAK	47,4	16	10,3	0,39	0,43	0,72	0,93
HS 42	TAK	46,1	16,2	9,94	-0,91	0,59	0,39	1,15
HS 43	NIE	45	16	9,74	-2,01	0,4	0,19	2,06
HS 44	NIE	44,9	15,3	9,32	-2,07	-0,29	-0,23	2,10
HS 45	NIE	44,7	14,6	8,87	-2,28	-1,04	-0,68	2,60
HS 46	NIE	44	13,9	8,55	-2,98	-1,7	-1	3,57
HS 47	NIE	44,5	13,1	8,1	-2,48	-2,5	-1,45	3,81
HS 48	NIE	44,1	12,9	7,89	-2,88	-2,73	-1,66	4,30

b) Ocena barwy zwulkanizowanych mieszanek gumowych zawierających materiał organiczny (WPC)

W przypadku kompozytów zawierających włókna konopne, badania kolorymetryczne nie dałyby wiarygodnego pomiaru barwy. Próbkę oceniono wizualnie przy użyciu komory świetlnej oraz za pomocą mikroskopu cyfrowego (Rys. 5.1). Zdjęcia mikroskopowe obrazują akceptowalny poziom jednorodności próbki i dyspersji napełniacza organicznego (Rys. 5.1b), przy widocznych rozwarstwieniach w ramach tej samej próbki kompozytu (Rys. 5.1a). O widocznym, w niewielkim stopniu braku adhezji matrycy polimerowej do napełniacza, w postaci otworu, poru będącym pozostałością po „wyrwaniu” włókna, świadczy zdjęcie na rys. 5.1d. Zapisany w karcie technicznej materiału celulozowego parametr długości włókien, znajduje potwierdzenie na rysunku 5.1d, gdzie długość włókien wynosi ok. 2.5-3.5mm.

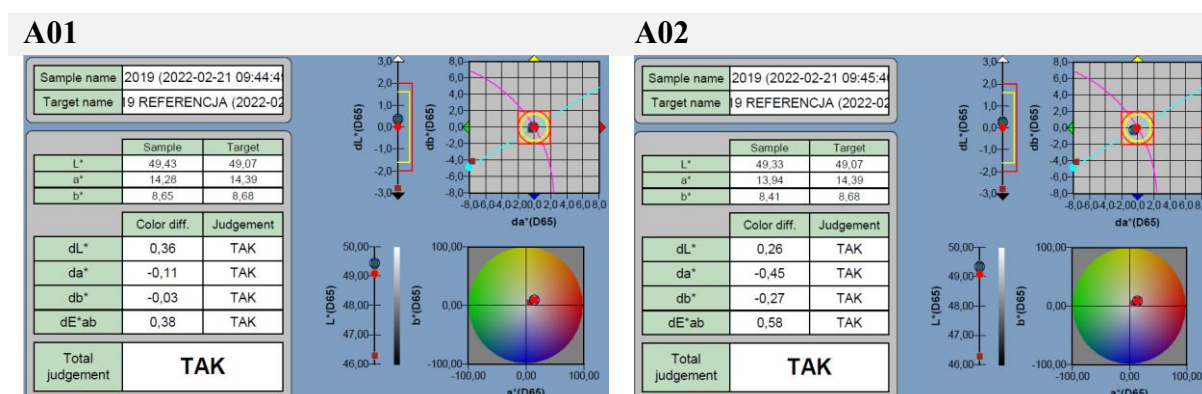


Rysunek 5.1. Struktura kompozytu WPC, mikroskop cyfrowy, powiększenia a) 12x, b) 15x, c) 50x, d) 100x

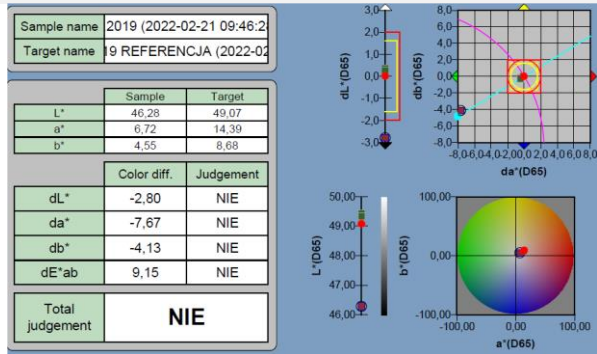
c) Ocena barwy zwulkanizowanych mieszanek gumowych zawierających UPS-BL

Przedstawione, w postaci wykresów zaczerpniętych z programu SpectraMagic NX, wyniki barwy próbek UPS-BL dla 19 kompozytów wytworzonych w warunkach laboratoryjnych, zaprezentowano na rysunkach 5.2 (seria A) i 5.3 (seria B).

Dla próbek kompozytowych zawierających drobniejszą, tj. poniżej $0,25 \mu\text{m}$, w ramach serii A mieszanin, występuje zgodność z barwą mieszanki odniesienia do poziomu 10% zawartości napelniacza. Dla próbki A03, w której zastosowano 30% popiołu, parametr ΔE jest znacznie powyżej wartości 2,0 i wynosi 9,15.

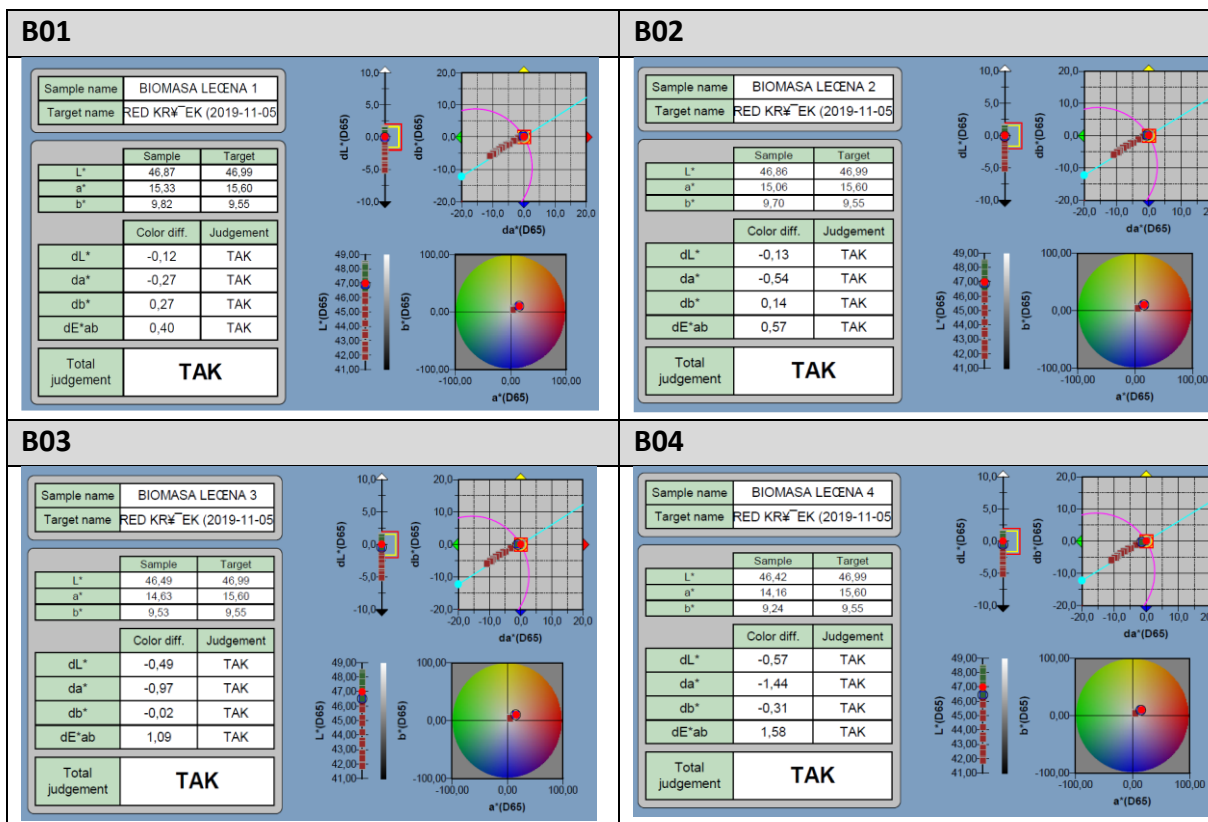


A03

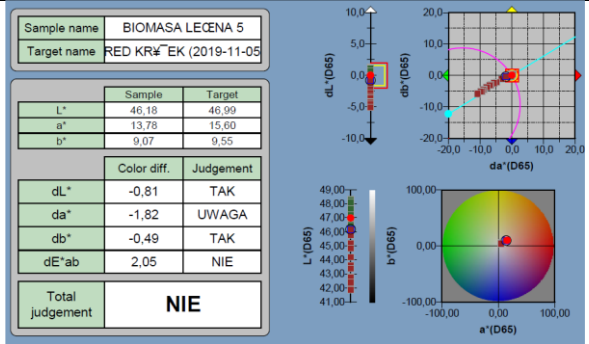


Rysunek 5.2. Wpływ zawartości UPS-BL frakcji <0,25 μ m (seria A) na właściwości kolorymetryczne otrzymanych kompozytów

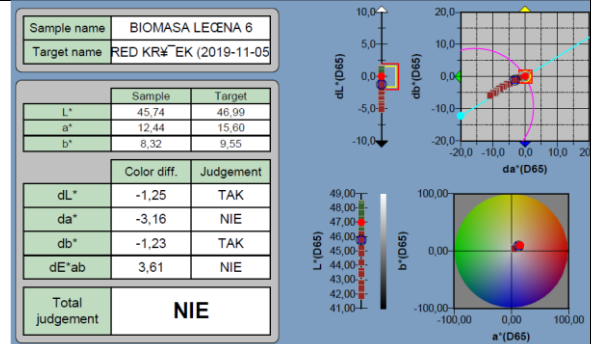
Odnosząc się do tych samych zawartości ubocznych produktów spalania biomasy leśnej, ale o innym uziarnieniu, zauważyć można spełnienie warunku brzegowego barwy dla próbek z 1%-ową zawartością popiołu z biomasy. Dla zawartości 10% UPS-BL w kompozytach A02 i B06, jedynie kompozycja z udziałem drobniejszej frakcji spełnia kryteria kolorymetryczne, na podstawie wartości ΔE równej 0,58, w porównaniu do 3,61 dla próbki B06. Analiza porównawcza kompozytów z 30%-ową zawartością popiołu wykazuje wysoki, ale zbliżony do siebie poziom zmiany barwy do wartości 9,15 i 8,51 (odpowiednio dla próbki A03 i B10).



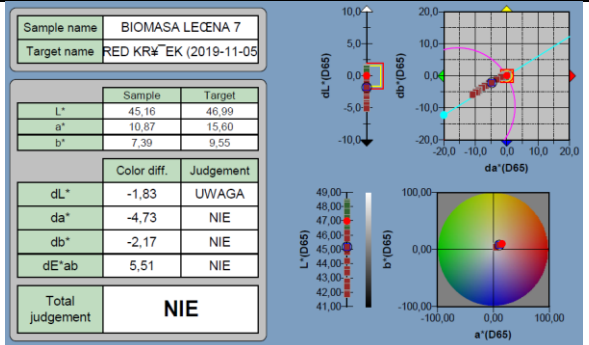
B05



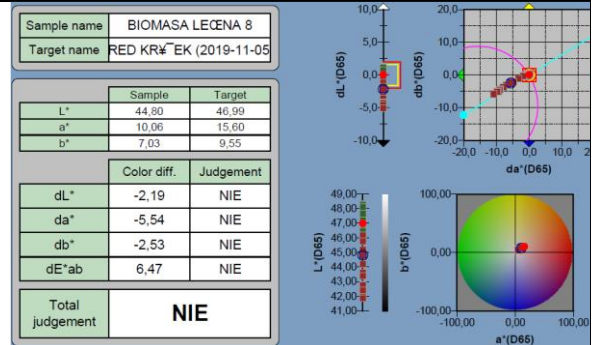
B06



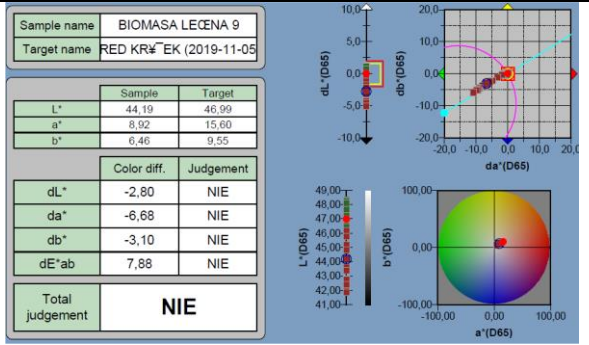
B07



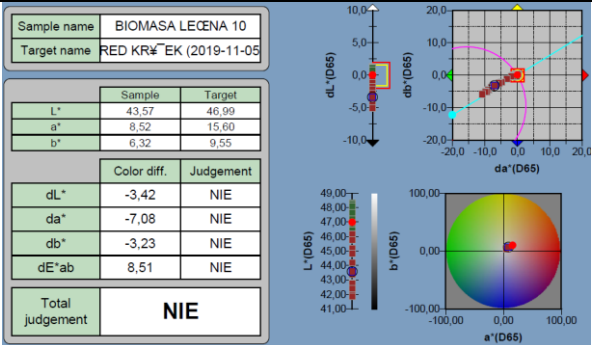
B08



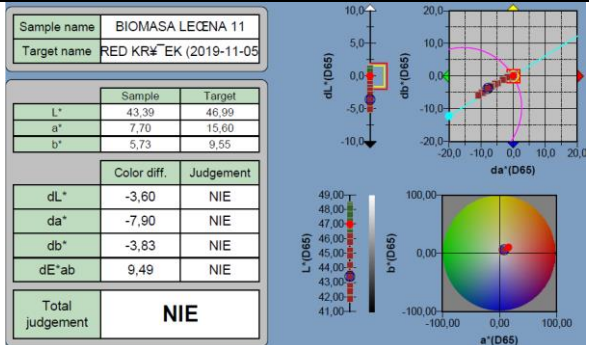
B09



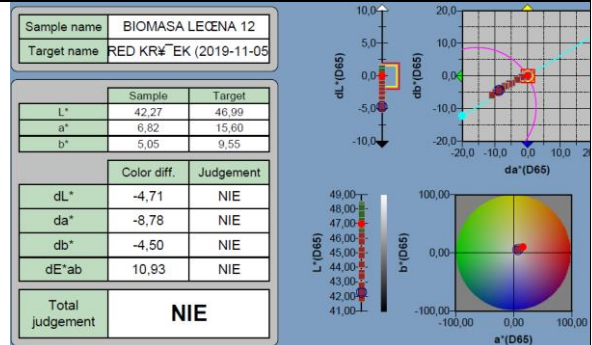
B10

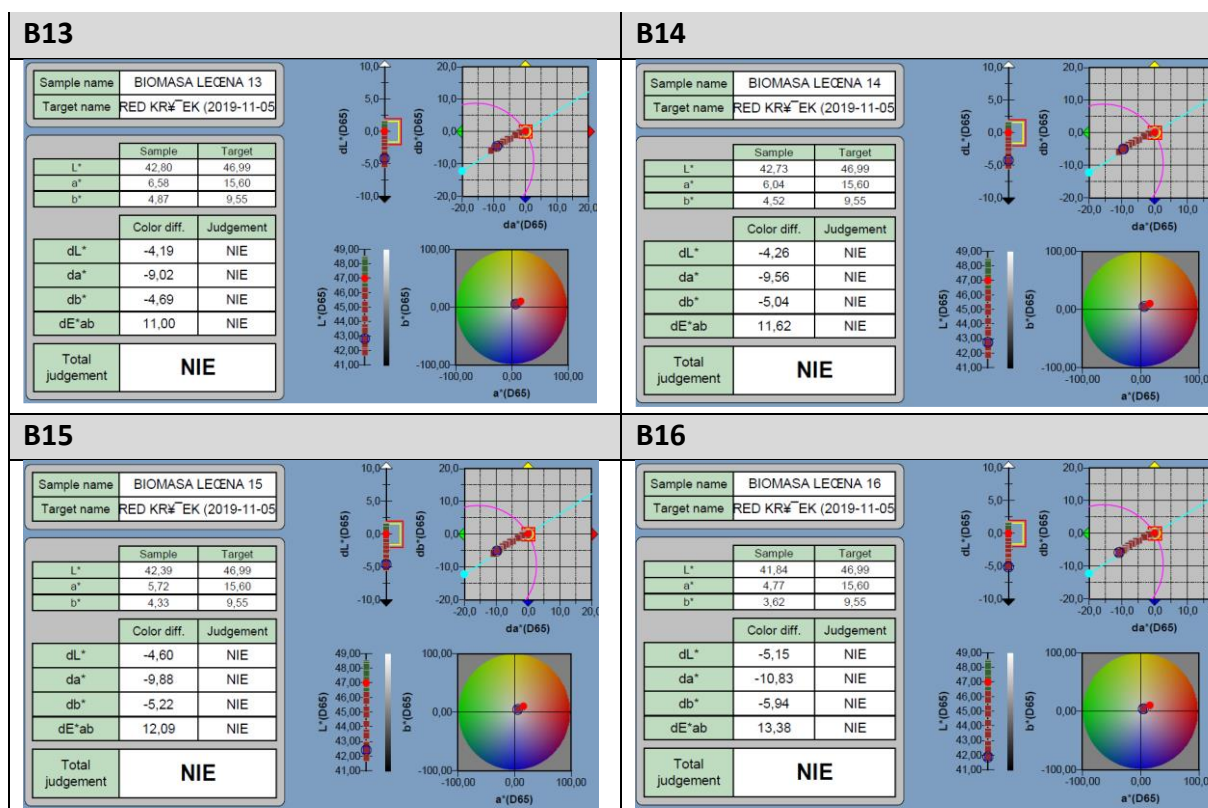


B11



B12





Rysunek 5.3. Wpływ zawartości UPS-BL frakcji $<45\mu\text{m}$ (seria B) na właściwości kolorymetryczne otrzymanych kompozytów

Dla pozostałych próbek serii B wartości parametru ΔE rosną wraz z większym udziałem dodatku drożdży do mieszanki.

d) Ocena barwy zwulkanizowanych mieszanek gumowych zawierających DP

Wyniki kolorymetryczne dla kompozycji z dodatkami przeciwdrobnoustrojowymi zaprezentowano w tabelicy 5.3. Spośród czterech dodatków, dwa z nich (kurkuma, imbir) posiadają charakterystykę kolorymetryczną (ΔE) mniejszą niż 2.0 oraz wartości niższe niż materiał referencyjny (kolor zielony). Przy wartości $\Delta E > 2.0$ zauważalna jest przez operatora różnica w barwie w stosunku do mieszanki odniesienia. W celu lepszej identyfikacji próbek wyniki wyróżniono: kolor czerwony oznacza wynik $\Delta E > 2.0$, kolor zielony definiuje wynik zgodny w porównaniu z materiałem wzorcowym.

Najkorzystniejszy stosunek barwy próbki do wzorca posiadała próbka z 2% zawartością imbiru (1,00) i 4% tego samego napełniacza (1,21). Dla pozostałych próbek różnica w barwie jest bardziej wyraźna. Najwyższe wartości parametru ΔE wykazywały próbki napełnione chrzanem (M05, M06) i ditlenkiem tytanu (M09, M10). Dla mieszanek gumowych zawierających chrzan, zmiana w barwie w stosunku do mieszanki referencyjnej wyniosła powyżej 50%.

Tablica 5.3. Wyniki badań kolorymetrycznych wulkanizatów z DP

Próbka	ΔE	Zmiana [%]
M00	1,92	0
kurkuma		
M01	1,60	-17%
M02	1,71	-11%
imbir		
M03	1,00	-48%
M04	1,21	-37%
chrzan		
M05	3,01	57%
M06	3,25	69%
dITLENEK TYTANU		
M09	2,44	27%
M10	2,87	49%

e) Ocena barwy zwulkanizowanych mieszanek gumowych zawierających UPS-NS

W przypadku kompozytów zawierających uboczne produkty spalania nawierzchni sportowej, wyniki badań kolorymetrycznych nie korelują z zawartością dodatku. Na podstawie tablicy 5.4 widać wpływ zwiększanego udziału (od 1% do 10%) poszczególnych frakcji napelniaaczy i ich wpływ na zmianę ΔE w ujęciu liczbowym oraz procentowym. Dodatek najdrobniejszej frakcji, tj. poniżej 36 μm , niezależnie od jej udziału, skutkował najwyższymi wartościami parametru ΔE , do wartości 131% w stosunku do mieszanki odniesienia. Najniższymi, tym samym najbardziej zbliżonymi do referencyjnych, wartościami ΔE charakteryzuje się próbki serii C (z jedną wartością powyżej próbki wzorcowej).

Tablica 5.4. Wyniki badań kolorymetrycznych wulkanizatów z UPS-NS

Próbka	ΔE	Zmiana [%]	Próbka	ΔE	Zmiana [%]
M00	1,92	0	-	-	-
< 36mm			71-160mm		
A_1_1%	1,32	-31%	C_9_1%	0,97	-49%
A_2_3%	2,85	48%	C_10_3%	1,34	-30%
A_3_5%	3,32	73%	C_11_5%	2,52	31%
A_4_10%	4,43	131%	C_12_10%	1,46	-24%
36-71mm					
B_5_1%	2,20	15%			
B_6_3%	1,77	-8%			
B_7_5%	1,33	-31%			
B_8_10%	3,70	93%			

5.2. Wpływ napelniaczy i bio-dodatków na właściwości reologiczne mieszanek gumowych

Ocenie kinetyki sieciowania poddano każdą, z wytworzonych w warunkach laboratoryjnych i w skali przemysłowej, mieszanek gumowych:

- Mieszanki polimerowe (120 krzywych wulkametrycznych) na bazie zmiennych zawartości różnych frakcji HK i HS,
- Mieszankę WPC na bazie włókien konopnych (4 krzywe sieciowania),
- Mieszanki z różną zawartością dwóch frakcji UPS-BL (22 krzywe wulkametryczne),
- Mieszanki z różną zawartością czterech dodatków przeciwdrobnoustrojowych (8 krzywych wulkametrycznych),
- Mieszanki z różną zawartością trzech frakcji UPS-NS (12 krzywych wulkametrycznych).

Z punktu widzenia przetwórstwa wyrobów gumowych, mieszanka gumowa powinna szybko osiągać optimum wulkanizacji t_{90} , czego pochodną są momenty ML i MH oraz charakteryzować się z punktu widzenia ekonomicznego, właściwą szybkością wulkanizacji. Akceptowalny zakres wyników dla parametrów wulkanizacji w warunkach laboratoryjnych zawiera tablica 5.5.

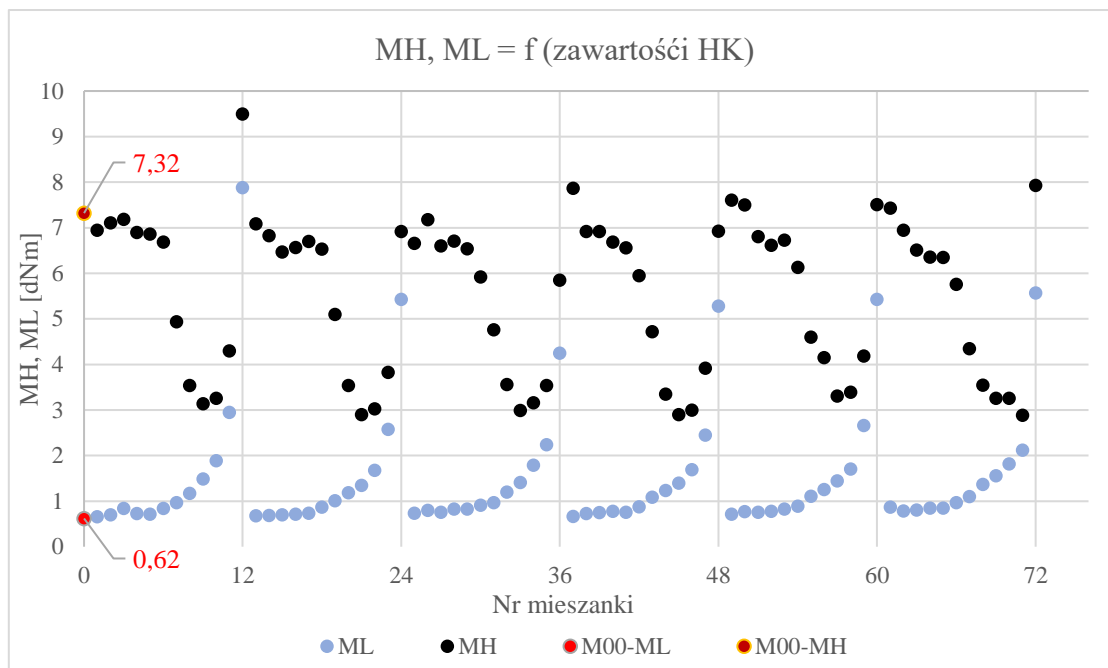
Tablica 5.5. Parametry kontrolne mieszanki dla badań wulkametrycznych

Własność	Jednostka	Warunki testu	Limit
ML	dNm	czas: 10 min temperatura: 175°C	< 1,2
MH			> 6,5
MH-ML			> 5,0
ts2	0,8-1,5		
t90	min		< 8,0

W celu lepszego zobrazowania zależności wynikających z kinetyki sieciowania mieszanek kompozytowych, wyniki reologiczne w oparciu o zmienną zawartość haloizytu kalcynowanego, zaprezentowano w postaci wykresów. Wyniki dla pozostałych napelniaczy, w przeważającej większości, przedstawiono w formie tabelarycznej.

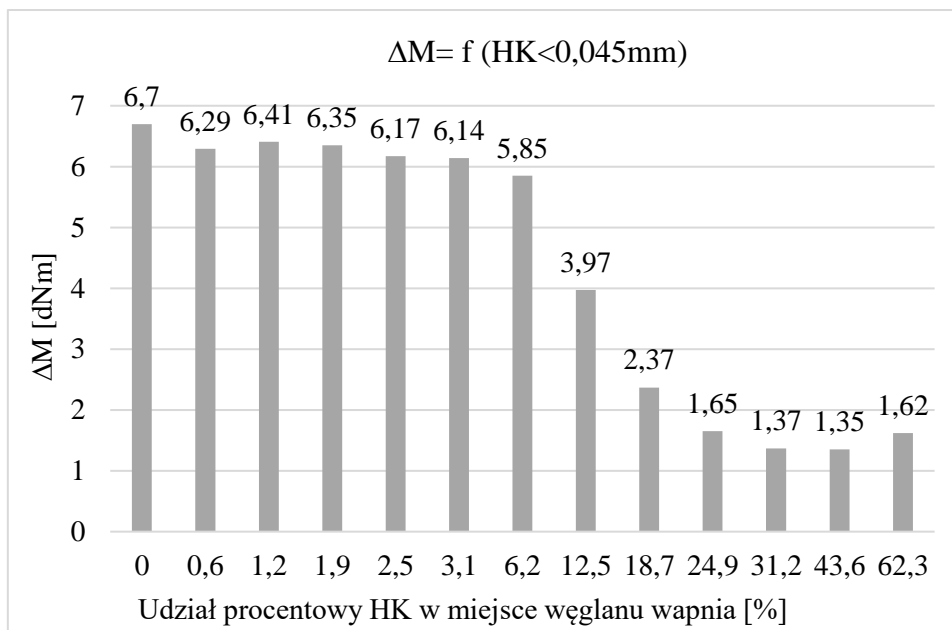
a) ocena kinetyki sieciowania kompozytów napelnionych HK i HS

Z przebiegu krzywych momentu obrotowego wynika, że minimalny moment obrotowy ML (Rys. 5.4.) rósł wraz z rosnącym udziałem haloizytu HK w kompozycjach, niezależnie od frakcji dodatku. Na rysunku 5.4. zobrazowano to na podstawie otrzymanych wyników z wulkametru. Wartość momentu minimalnego ML rośnie, dla każdej frakcji, wraz ze zwiększonym udziałem HK.



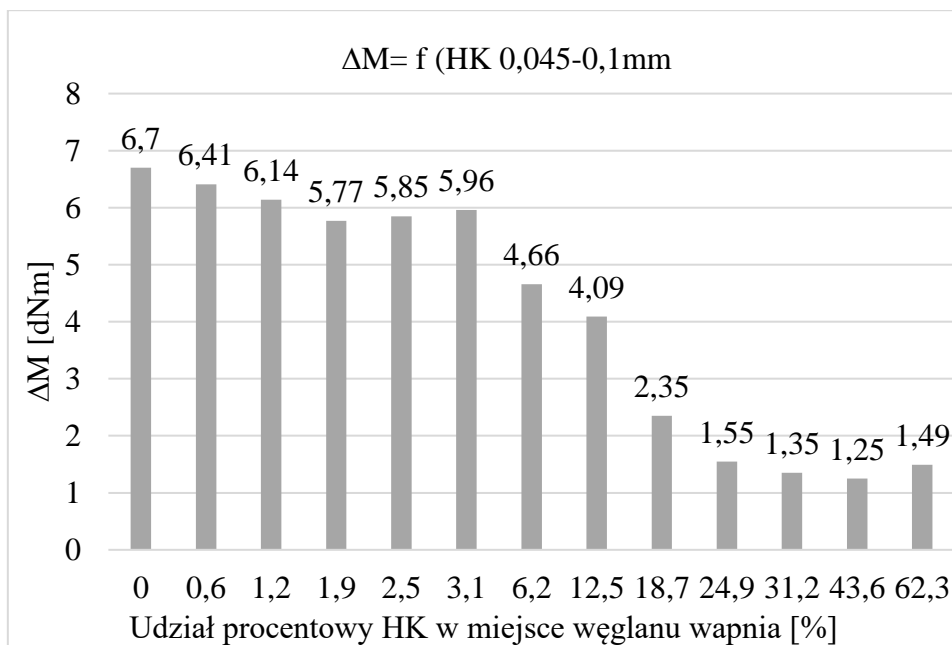
Rysunek 5.4. Wpływ zależności modułów MH i ML na właściwości przetwórcze mieszanek z dodatkiem HK

Największy wzrost parametru ML odnotowano dla mieszanek, w których jedynym wypełniaczem był HK (mieszanki HK12, HK36, HK48, HK60, HK72). Moment minimalny dostarcza informacji odnośnie przetwarzalności mieszanek gumowych. Wyższe wartości ML, definiujące wyższą lepkość początkową, mogą wpływać na ograniczenie w płynięciu, mieszanki EPDM np. w trakcie procesu ekstruzji. Powodem wzrostu wartości momentu minimalnego jest duży udział wypełniacza organicznego w postaci HK. W przypadku wartości MH - maksymalnego momentu obrotowego, jego wartości, wraz ze zwiększonym udziałem HK, charakteryzowały się tendencją spadkową. Parametr ten świadczy o sztywności mieszanki, a jego spadek mógł być spowodowany tworzeniem się aglomeratów w kompozycji wraz ze wzrostem udziału haloizytu. Przy zawartości HK od 0,6% do 6,2%, niezależnie od frakcji odnotowano najwyższe wartości MH, w porównaniu do pozostałych kompozycji, ale w większości niższe w odniesieniu do mieszanki referencyjnej M00 (wartości momentów MH, ML dla M00 zaznaczono na rys. 4.42). Parametry maksymalnego momentu obrotowego znajdują odzwierciedlenie w wartości MH-ML. Stąd też dla mieszanek EPDM o najwyższych parametrach MH: HK37 (frakcja 0,2-0,5mm) z 0,6% dodatkiem minerału, HK49 i HK50 (frakcja 0,5-0,8mm) charakteryzują się wyższą od mieszanki doniesienia gęstością sieciowania wynoszącą odpowiednio: 7,2; 6,89; 6,73 dNm (Rys. 5.8 i 5.9).

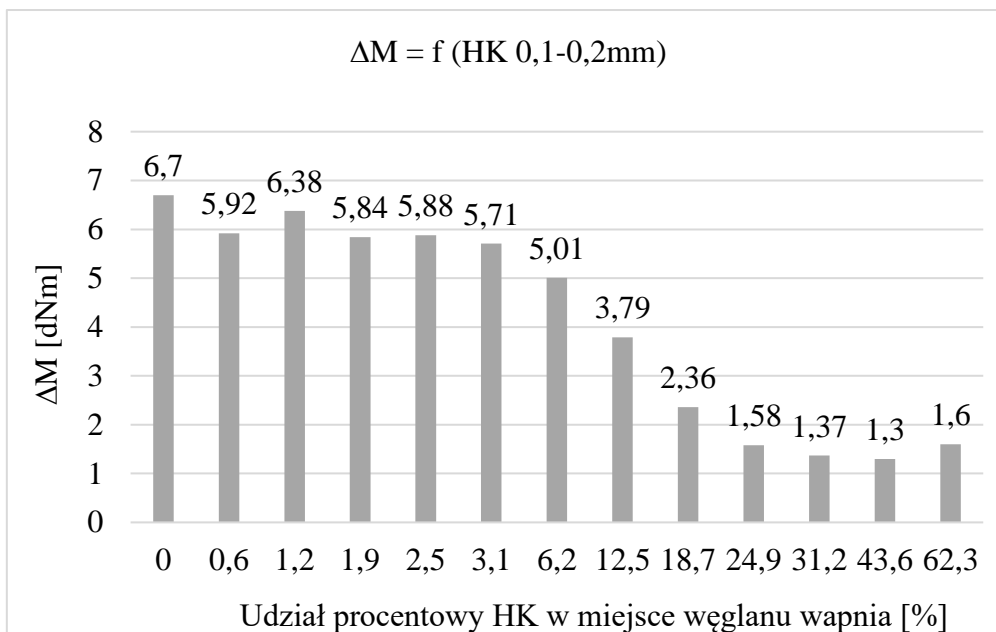


Rysunek 5.5. Wpływ zawartości HK < 0,045mm na $\Delta M = \text{MH} - \text{ML}$

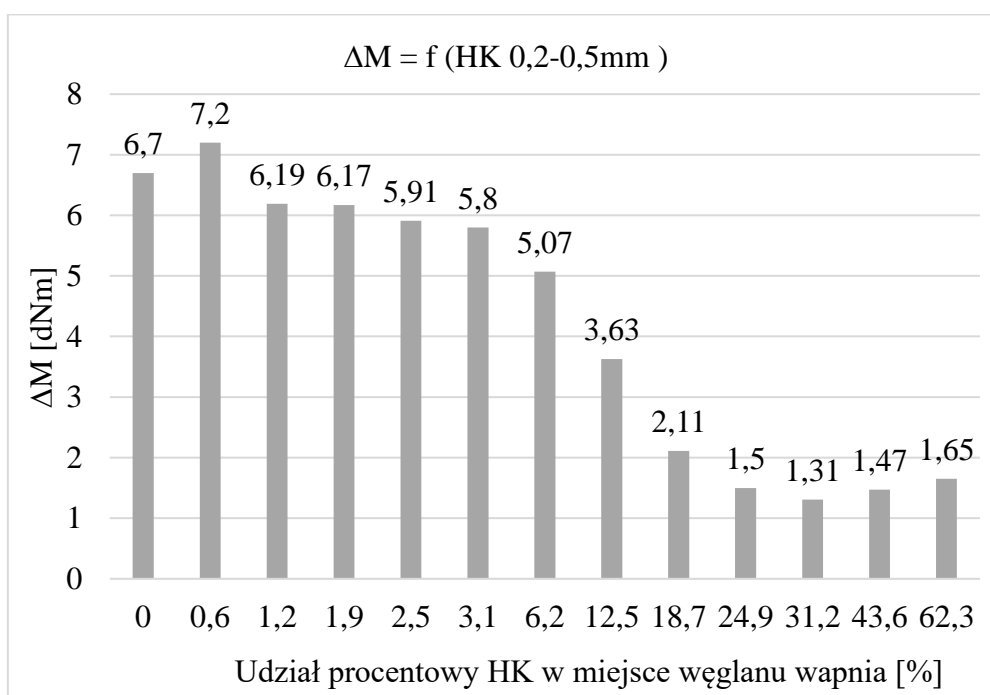
Na rysunkach 5.5-5.10 przedstawiono różnice w wartościach parametru ΔM z różnymi proporcjami wagowymi HK o różnych frakcjach (<0,045; 0,045-0,1; 0,1-0,2; 0,2-0,5; 0,5-0,8; >0,8 mm). Jak zaobserwowano, różnica momentów obrotowych wykazuje tendencję malejącą wraz ze wzrostem stosunku halozytu każdej z frakcji.



Rysunek 5.6. Wpływ zawartości HK 0,045-0,1 mm na $\Delta M = \text{MH} - \text{ML}$

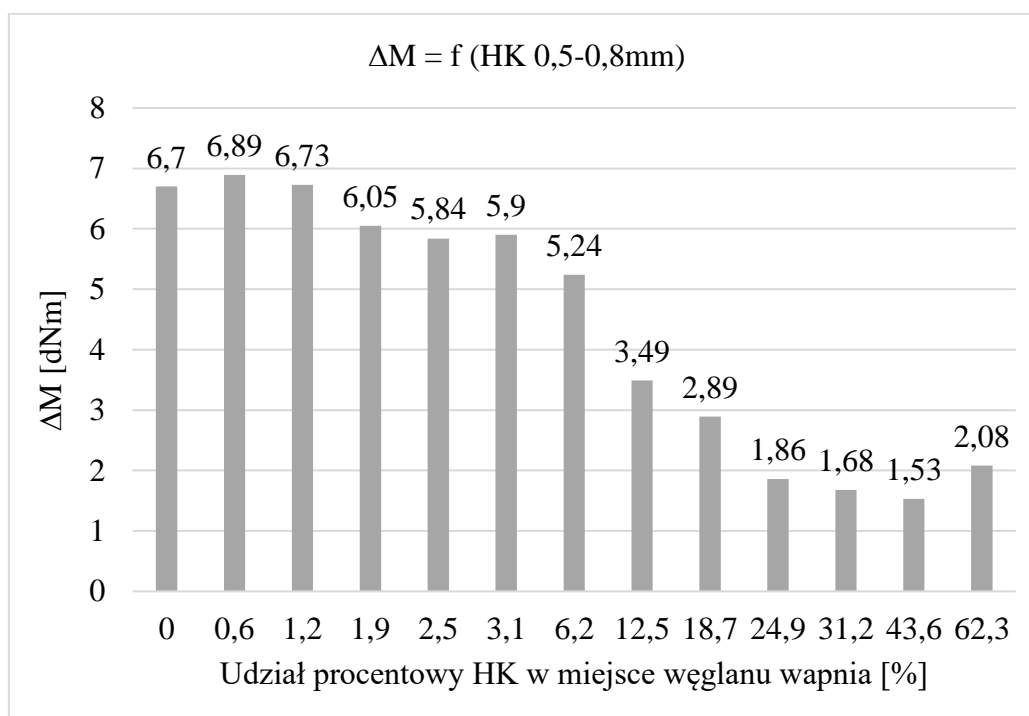


Rysunek 5.7. Wpływ zawartości HK 0,1-0,2 mm na $\Delta M = \text{MH} - \text{ML}$

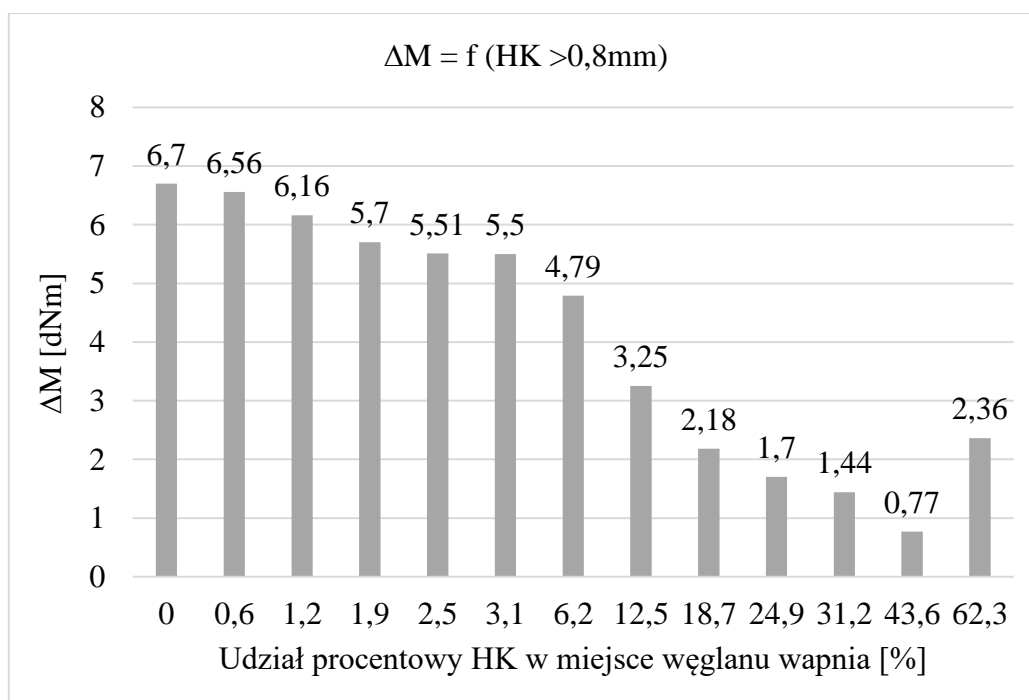


Rysunek 5.8. Wpływ zawartości HK 0,2-0,5 mm na $\Delta M = \text{MH} - \text{ML}$

Dla wszystkich mieszanek gumowych zawierających HK istnieje zauważalna zależność, tj. największy spadek momentu maksymalnego obserwuje się przy 12,5% zawartości HK, tj. odpowiednio dla mieszanek: HK08, HK19, HK31, HK43, HK55, HK67. Ze spadkiem MH wiąże się znaczny wzrost momentu minimalnego, co skutkuje obniżeniem gęstości sieciowania mieszanek gumowych (znaczny spadek w porównaniu do wartości $\Delta M = 6,7 \text{ dNm}$ dla mieszanki referencyjnej) wyrażonej poprzez różnicę między momentami MH i ML. Parametr ten pogarsza się o ok. 40% w stosunku do kompozycji odniesienia.



Rysunek 5.9. Wpływ zawartości HK 0,5-0,8 mm na $\Delta M = \text{MH} - \text{ML}$



Rysunek 5.10. Wpływ zawartości HK > 0,8 mm na $\Delta M = \text{MH} - \text{ML}$

Przy mieszankach gumowych z 62,3% zawartością HK (1:1 w stosunku do węgla wapnia) zauważono wzrost parametru MH-ML, który może nie świadczyć o poprawie samej gęstości sieciowania. W tym przypadku wysokie napełnienie minerałem o większej twardości cząstek powoduje wzrost parametru MH, poprzez wzrost sztywności kompozytu ze względu na ograniczenie mobilności łańcuchów gumowych w miarę wprowadzania wypełniaczy, co

przekłada się na wyższy wynik różnicy momentów maksymalnego i minimalnego. Przy wysokim napełnieniu, osnowa polimerowa nie jest w stanie zwilżyć wszystkich cząstek napełniacza. Między samymi cząstkami dochodzi do tarcia, co może powodować wzrost momentu obrotowego. Odnosząc się do rysunków 5.5-5.10 różnica między maksymalnym i minimalnym momentem obrotowym (MH i ML) kompozytów hybrydowych zwiększa się wraz ze wzrostem stosunku haloizytu, odzwierciedlając wzrost sztywności. Wzrost sztywności kompozytu następuje ze względu na ograniczenie mobilności łańcuchów gumowych w miarę wprowadzania napełniacza. Różnica tych wartości jest również związana z gęstością usieciowania kompozytu. Wraz ze wzrostem wartość wzrasta, oczekuje się, że gęstość usieciowania będzie rosła.

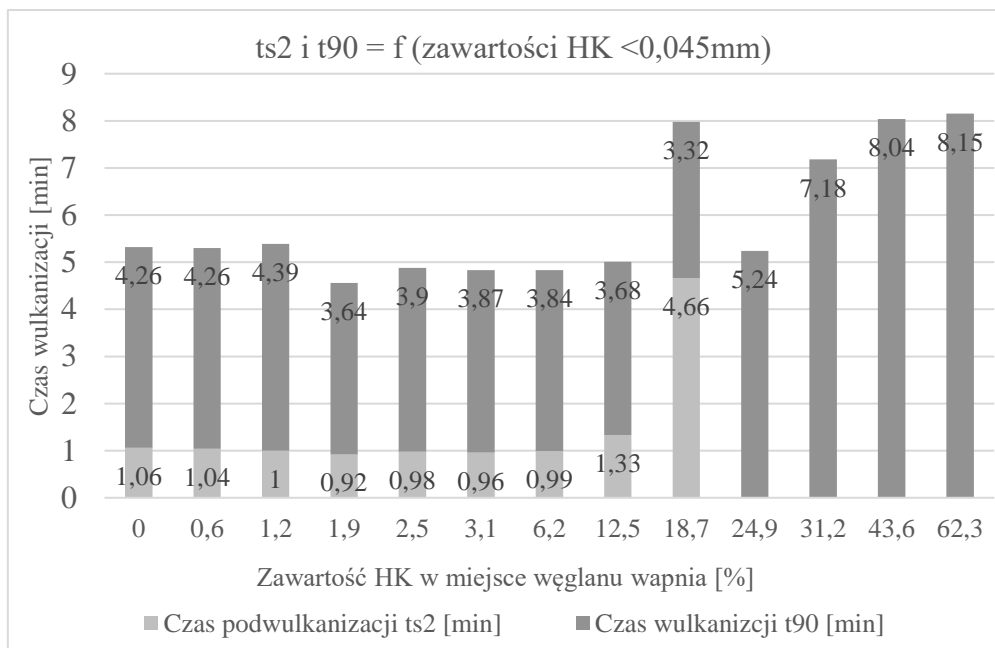
Średnie wartości ΔM , dla mieszanek gumowych poszczególnych frakcji HK do zawartości 6,2% włącznie, wynoszą odpowiednio:

- $<0,045\text{mm}$: 6,20 dNm,
- 0,045 - 0,1 mm: 6,00 dNm,
- 0,1-0,2 mm: 5,79 dNm,
- 0,2-0,5 mm: 6,06 dNm,
- 0,5-0,8 mm: 6,11 dNm,
- $>0,8\text{mm}$: 5,70 dNm,

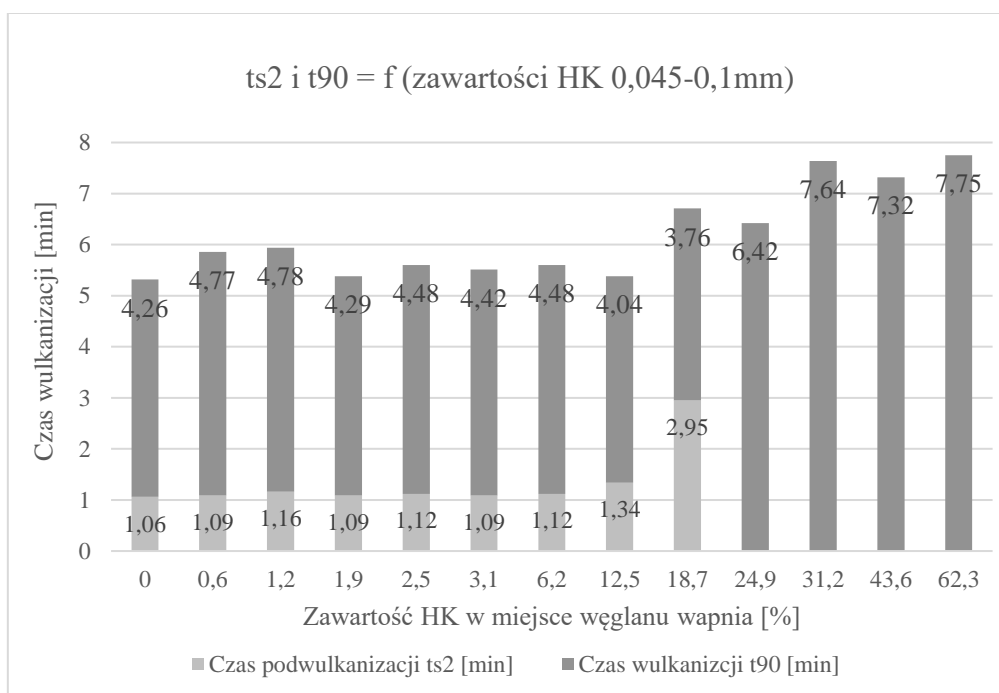
co pozwala założyć, że drobniejsza postać napełniacza, w tym przypadku $<0,045\text{mm}$, charakteryzuje się lepszym oddziaływaniem na granicy faz haloizyt-kauczuk, czego następstwem są lepsze właściwości reologiczne mieszanek gumowych, wyrażone przede wszystkim wyższymi wartościami ΔM gęstości sieciowania. Dla mieszanek zawierających grubszą frakcję HK, gęstość sieciowania maleje.

Czas podwulkanizacji ts_2 stanowi o bezpieczeństwie przerobu mieszanki, eliminując ryzyko tzw. skurczu materiału niewulkanizowanego. Czas ts_2 wraz z udziałem HK rośnie nieznacznie do udziału 12,5%. Widoczne wydłużenie ts_2 następuje przy udziale 18,7% HK w kompozycji. Od zawartości 24,9% urządzenie badawcze nie wskazywało pomiaru czasu. Niezależnie od frakcji HK, większy dodatek minerału spowodował wydłużenie czasów ts_2 i t_{90} , co stanowi negatywny aspekt z punktu widzenia przetwórstwa oraz oznacza brak możliwości uzyskania optymalnych właściwości kompozytu.

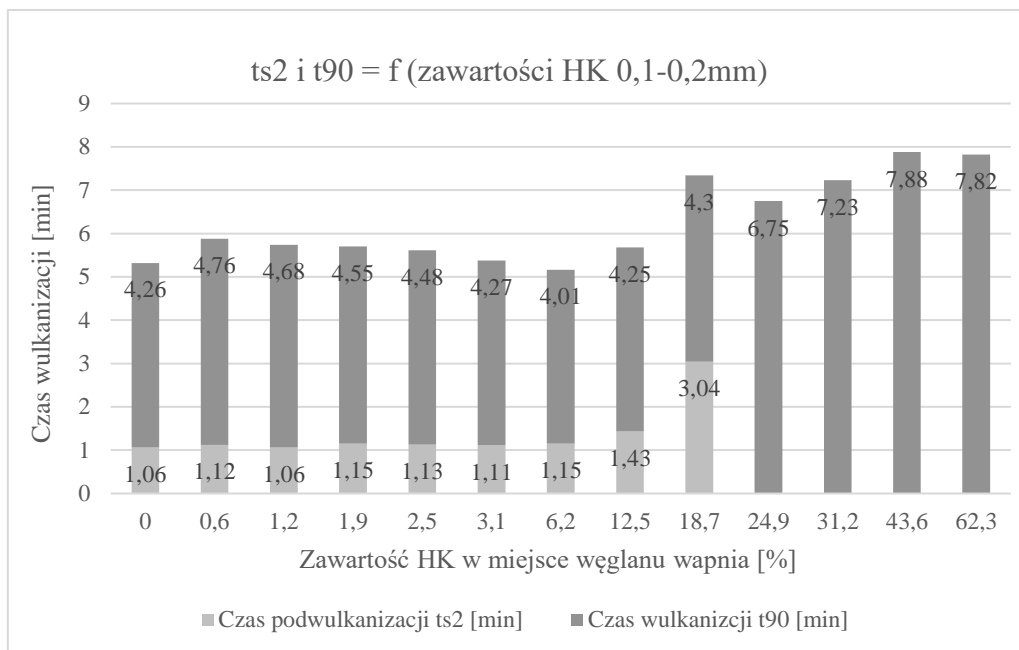
Na podstawie rysunków od 5.12 do 5.17 można zauważyć, że mieszanki zawierające do 12,5% HK charakteryzuje bezpieczeństwo procesu wulkanizacji, tj. czas ts_2 o wartościach 1,33-1,54 min jest porównywalny do mieszanki odniesienia i nie powoduje ryzyka podwulkanizacji kompozycji. Od zawartości 18,7% HK czas skurczu znacznie się wydłuża, osiągając nawet skrajne wartości 1,79 min i 6,21 min. Większe ilości HK w pozostałych receptach mieszanek EPDM (od zawartości 24,9% napełniacza) skutkują brakiem osiągniętego optimum wulkanizacji, co z procesowego i ekonomicznego punktu widzenia jest nieakceptowalne.



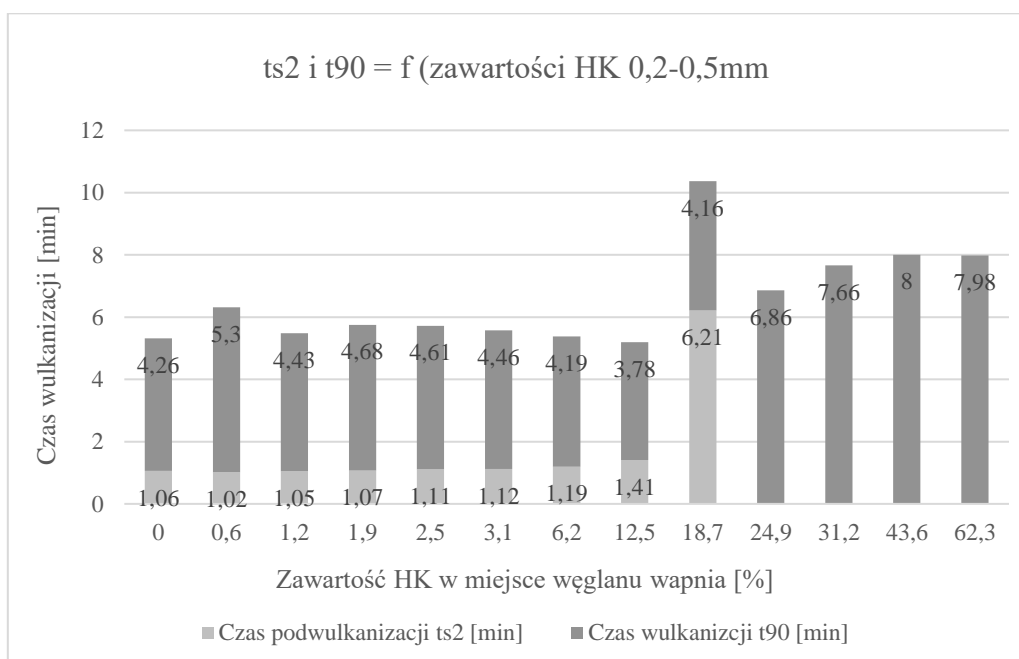
Rysunek 5.12. Wpływ zawartości HK <0,045mm na czasy wulkanizacji ts2 i t90



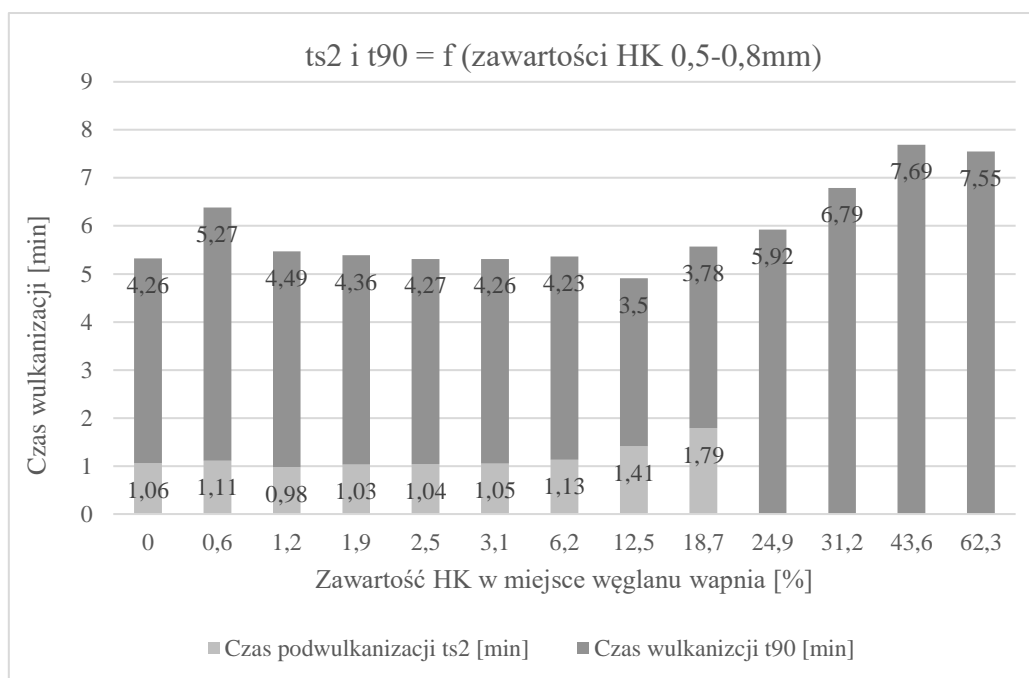
Rysunek 5.13. Wpływ zawartości HK 0,045-0,1mm na czasy ts2 i t90



Rysunek 5.14. Wpływ zawartości HK 0,1-0,2mm na czasy ts_2 i t_{90}

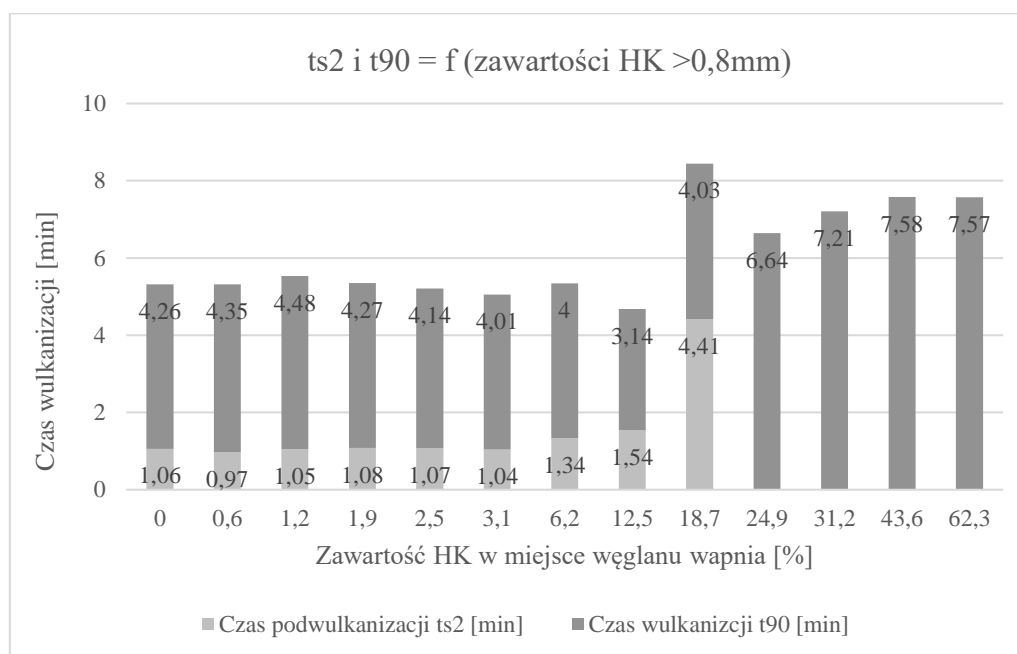


Rysunek 5.15. Wpływ zawartości HK 0,2-0,5 mm na czasy ts_2 i t_{90}



Rysunek 5.16. Wpływ zawartości HK 0,5-0,8mm na czasy wulkanizacji ts2 i t90

Dla mieszanek gumowych zawierających haloizyt surowy zależności dla wszystkich parametrów sieciowania są zbieżne z otrzymanymi dla HK. Mieszanki gumowe EPDM zawierające surową postać haloizytu charakteryzują niższe gęstości usieciowania wyrażone za pomocą różnicy momentów MH i ML.



Rysunek 5.17. Wpływ zawartości HK >0,8mm na czasy wulkanizacji ts2 i t90

Dla mieszanek gumowych poszczególnych frakcji HS do zawartości 6,2% włącznie, gęstości sieciowania wynoszą odpowiednio:

- <0,1mm: 4,86 dNm,

- 0,1-0,2 mm: 4,97 dNm,
- 0,2-0,5 mm: 4,89 dNm,
- >0,5mm: 5,05 dNm,

co stanowi o ok. 1dNm niższe wartości gęstości sieciowania w porównaniu do kompozytów z najdrobniejszą frakcją HK. Wstępna frakcja HK była drobniejsza od HS. Otrzymano z niej drobniejsze uziarnienie (<0,045mm) materiału zastosowanego do sporządzonych mieszanin z użyciem HK. Może się to przekładać na sztywność powstałych kompozytów polimerowych poprzez większą adhezję drobniejszego napełniacza o większej powierzchni właściwej z matrycą polimerową. Również wartości maksymalnego momentu obrotowego MH są wyższe dla kompozytów napełnionych kalcynowaną postacią haloizytu. Zastosowanie grubszych frakcji HS przekłada się na znaczny spadek momentu MH oraz gęstości sieciowania (Tab. 5.6, 5.7). Parametr sztywności wysokonapełnionych HS mieszanek gumowych jest znacznie niższy od tych z zastosowaniem HK. Dla mieszanek napełnionych haloizytem surowym, niezależnie od frakcji, 6,2% zawartości napełniacza (10% w stosunku do samego węgla wapnia) powoduje spadek ΔM poniżej do ok. 4dNm. Wynoszą one odpowiednio: HS06=3,88 (<0,1mm); HS30=3,96 (0,1-0,2mm); HS42=4,12 (0,2-0,5mm); HS54=3,89 (>0,5mm) dNm. Dla porównania 6,2% udział HK koreluje z następującymi wartościami ΔM dla poszczególnych frakcji: HK06=5,85 (<0,045mm) ; HK18=4,66 (0,045-0,1mm); HK30=5,01 (0,1-0,2mm), HK42=5,07 (0,2-0,5mm); HK54=5,24 (-,5-0,8mm); HK66=4,79 (>0,8mm). Odnosząc się tylko do tej samej frakcji 0,1-0,2mm dla próbek HS30 i HK30 zauważa się wyższą o 1dNm wartość ΔM dla kompozycji z frakcją kalcynowaną, HK. Dla kolejnych zmiennych mieszanin (>10% zawartości HS) zauważa się pogorszenie czasów wulkanizacji, tj. wydłużenie czasu podwulkanizacji (t_{s2}) oraz czasu optymalnego (t_{90}).

Tablica 5.6. Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem HS drobniejszych frakcji

Próbka	Frakcja HS	Wynik badania				
		ML	MH	MH-ML	ts2	t90
nr	[mm]	[dNm]			[min]	
M00	-	0,62	7,32	6,7	1,06	4,26
HS01	<0,1	0,77	6,29	5,52	1,05	4,27
HS02		0,8	6,07	5,27	1,09	3,73
HS03		0,83	5,7	4,87	1,05	3,66
HS04		0,85	5,82	4,97	1,08	3,67
HS05		0,91	5,56	4,65	1,16	3,51
HS06		1,01	4,89	3,88	1,21	3,3
HS07		1,17	3,11	1,94	2,42	3,59
HS08		1,35	2,55	1,2	-	5,95
HS09		1,68	2,9	1,22	-	7,45
HS10		2,01	3,2	1,19	-	7,52
HS11		3,11	4,36	1,25	-	7,62
HS12		5,89	7,24	1,35	-	7,56

cd. Tablicy 5.6. Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem HS drobniejszych frakcji

Próbka	Frakcja HS	Wynik badania				
		ML	MH	MH-ML	ts2	t90
nr	[mm]	[dNm]			[min]	
HS25	0,1-0,2	0,79	6,54	5,8	1,05	4,27
HS26		0,85	5,97	5,15	1,09	3,73
HS27		0,89	6,22	5,34	1,05	3,66
HS28		0,88	5,91	5,01	1,08	3,67
HS29		0,84	5,42	4,56	1,16	3,51
HS30		1,01	4,91	3,96	1,21	3,3
HS31		1,17	3,54	2,4	2,42	3,59
HS32		1,34	2,76	1,42	-	5,95
HS33		1,65	2,89	1,21	-	7,45
HS34		2,02	3,29	1,34	-	7,52
HS35		2,89	4,48	1,3	-	7,62
HS36		4,07	7,49	1,42	-	7,56

Tablica 5.7. Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem HS grubszych frakcji

Próbka	Frakcja HS	Wynik badania				
		ML	MH	MH-ML	ts2	t90
nr	[mm]	[dNm]			[min]	
M00	-	0,62	7,32	6,7	1,06	4,26
HS37	0,2-0,5	0,79	6,1	5,31	1,17	4,35
HS38		0,85	6,3	5,45	1,05	3,9
HS39		0,89	6,13	5,24	1,09	3,74
HS40		0,88	5,81	4,93	1,16	3,8
HS41		0,84	5,1	4,26	1,36	4,06
HS42		1,01	5,14	4,13	1,19	3,38
HS43		1,17	3,61	2,44	2,21	3,17
HS44		1,34	2,76	1,42	-	7,06
HS45		1,65	3,07	1,42	-	7,08
HS46		2,02	3,57	1,55	-	7,44
HS47		2,89	4,52	1,63	-	7,48
HS48		4,07	5,47	1,4	-	7,55
HS49	>0,5	0,78	6,65	5,87	1,06	4,15
HS50		0,78	6,02	5,24	1,15	3,95
HS51		0,99	6,79	5,8	1,16	4,37
HS52		0,85	5,56	4,71	1,04	3,64
HS53		0,86	5,7	4,84	1,25	3,56
HS54		0,95	4,84	3,89	-	3,42

cd. Tablicy 5.7. Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem HS grubszych frakcji

Próbka	Frakcja HS	Wynik badania				
		ML	MH	MH-ML	ts2	t90
nr	[mm]	[dNm]			[min]	
HS55		1,16	3,11	1,95	-	3,46
HS56		1,39	2,77	1,38	-	6,29
HS57		1,56	2,83	1,27	-	7,27
HS58		1,54	2,86	1,32	-	7,14
HS59		1,95	3,36	1,41	-	7,49
HS60		5,97	7,27	1,3	-	7,58

b) ocena kinetyki sieciowania kompozytów WPC

W tablicy 5.8 zaprezentowano wyniki badań reologicznych mieszanki z dodatkiem 10% włókien konopnych, otrzymanej w warunkach laboratoryjnych (próbki L01-L03) oraz w skali przemysłowej (próbka P04). Wyniki wszystkich próbek dotyczą kompozytu przygotowanego w powtarzalny sposób, w oparciu o taki sam skład surowcowy.

Tablica 5.8. Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem włókien konopnych

Nr próbki	Wynik badania				
	ML	MH	MH-ML	ts2	t90
	[dNm]			[min]	
L01	2,25	9,97	7,72	0,76	3,98
L02	2,06	9,57	7,51	0,85	4,05
L03	2,28	9,53	7,25	0,90	4,17
P04	2,92	8,63	5,71	0,92	3,1

Podstawową różnicę w parametrach kompozytów wytworzonych laboratoryjnie i wielkoskalowo na linii przemysłowej stanowią wyniki badań momentów obrotowych MH i ML oraz ich różnicy MH-ML. Niższe wartości momentu minimalnego dla próbek laboratoryjnych wynikają z większych sił ścinających jakie występują w mikserze laboratoryjnym jak i większej ilości sumarycznej obrotów podczas cyklu mieszania. Wyższa gęstość sieciowania mieszanek laboratoryjnych wynika z większej energii dostarczonej do kompozytu podczas homogenizacji składników. Optymalny czas wulkanizacji t90 uległ wyraźnemu skróceniu dla mieszanki P04 (próba wytworzona w skali produkcyjnej). Jest to najprawdopodobniej związane z obecnością na powierzchni cząstek napełniacza resztek niezwiązanego układu wulkanizującego. Pozostałość ta mogła zadziałać jako przyspieszacz z uwagi na zawartość, co poskutkowało inicjowaniem powstawania sieci przestrzennej kompozytu.

c) ocena kinetyki sieciowania kompozytów napełnionych UPS-BL

Badaniom reologicznym poddano 3 mieszanki serii A (A01-03), 16 kompozytów (mieszanki B01-16) polimerowych EPDM w ramach serii B, 3 mieszanki wytworzone w skali przemysłowej (seria C), co porównano z mieszanką wzorcową (mieszanka M00). Wyniki badań reologicznych przedstawiono w tablicy 5.9. W przypadku zastosowania sfunkcjonalizowanej termicznie biomasy leśnej o frakcji $<0,25\mu\text{m}$, zauważono stabilne wartości różnic między maksymalnym MH i minimalnym ML momentem obrotowym. Dodatkowo, przy zawartości 30% wag. wypełniacza organicznego (biomasa leśna) w miejsce węgla wapnia, odnotowano wzrost gęstości sieciowania mieszanki gumowej do wartości 6,77 dNm. Wartość ta jest wyższa o 0,82dNm w porównaniu do mieszanki odniesienia (M00). Większy udział napełniacza o drobnej frakcji, zbliżonej uziarnieniem do węgla wapnia wzmacnia matrycę polimerową, ułatwiając enkapsulację polimeru, co przekłada się na poprawę gęstości sieciowania kompozytu. Dla mieszanek gumowych sporządzonych w ramach serii B wzrost wartości zarówno t_{s2} jak i t_{90} nie stanowią ryzyka podczas procesu sieciowania osnowy wypełnionej produktami spalania biomasy leśnej o udziale do 5%. Dla mieszanek z czasami podwulkanizacji t_{s2} : 0,85 min (B06), 0,93min (B07), 0,95min (B08) ryzyko w przetwarzaniu procesowym rośnie, chociaż wartości te nie powinny powodować skurczu mieszanki podczas obróbki procesowej.

Tablica 5.9. Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem UPS-BL

Nr próbki	UPS-BL	Wynik badania				
		ML	MH	MH-ML	ts2	t90
	%	[dNm]			[min]	
M00	0	0,64	6,59	5,95	1,10	4,75
Frakcja $<0,25\mu\text{m}$						
A01	1	0,61	6,28	5,67	1,16	4,79
A02	10	0,53	6,12	5,59	1,21	4,86
A03	30	0,83	7,60	6,77	0,90	3,15
Frakcja $<45\mu\text{m}$						
B01	1	0,50	6,35	5,85	1,49	6,94
B02	2	0,56	6,65	6,09	1,37	6,79
B03	3	0,57	7,21	6,64	1,20	6,51
B04	4	0,55	6,54	5,99	1,19	6,40
B05	5	0,58	7,09	6,51	1,06	6,13
B06	10	0,61	7,06	6,45	0,85	5,12
B07	15	0,67	6,73	6,06	0,93	5,30
B08	20	0,73	6,52	5,79	0,95	5,30
B09	25	0,82	6,22	5,40	1,05	5,32
B10	30	0,81	5,18	4,37	1,37	4,84
B11	35	0,84	4,42	3,58	1,82	4,35
B12	40	0,81	3,04	2,23	2,54	2,56
B13	45	0,81	2,50	1,69	-	2,75

cd. Tablicy 5.9. Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem UPS-BL

Nr próbki	UPS-BL	Wynik badania				
		ML	MH	MH-ML	ts2	t90
	%	[dNm]			[min]	
B14	50	1,02	2,80	1,78	-	3,84
B15	55	0,96	2,49	1,53	-	3,81
B16	62,27	0,96	1,79	0,83	-	2,97
Fracja <45µm (próbki przemysłowe)						
M00	0	0,75	8,18	7,4	1,10	6,60
C01	4	1,87	7,25	5,38	1,13	4,18
C02	8	1,36	7,57	6,21	0,91	3,76
C03	12	2,33	8,01	5,68	0,80	3,36

W przypadku mieszanek gumowych z zawartością napełniacza organicznego o ziarnie <45µm i udziale do 20% (mieszanki B01-08), gęstość sieciowania, to jest różnica MH-ML jest porównywalna (Tab. 5.9). Spadek wartości różnicy MH-ML następuje w przypadku mieszanin o udziale napełniacza wynoszącym 25% i więcej. Minimalna wartość tej różnicy wynosi 0,83dNm dla kompozytu B16 o udziale napełniacza wynoszącym 62,27%, czyli materiału w którym węglan wapnia został całkowicie zastąpiony przez sfunkcjonalizowaną termicznie biomasę leśną.

Porównując kompozyty EPDM z takim samym udziałem masowym popiołu z biomasy leśnej (Tab. 5.10), a różną frakcją napełniacza, obserwuje się wysokie wartości przyrostu w kompozytach o niskim udziale napełniacza od 1 do 10% i wielkości cząstek <45µm. Z drugiej strony, zwiększenie udziału tej frakcji do 30% powoduje znaczny spadek przyrostu momentu obrotowego, do wartości 4,37dNm, co przekłada się na 47%-owe pogorszenie właściwości reologicznych.

Tablica 5.10. Porównanie gęstości sieciowania mieszanek kompozytowych z tym samym udziałem różnych frakcji UPS-BL

Zawartość UPS-BL w miejsce CaCO ₃ [%]	Przyrost momentu obrotowego MH-ML [dNm]			
	Próbka	<0,25µm	Próbka	<45µm
1	A01	5,67	B01	6,09
10	A02	5,59	B06	6,06
30	A03	6,77	B10	4,37

Analiza gęstości sieciowania mieszanek EPDM sporządzonych na bazie popiołu z biomasy leśnej o dwóch frakcjach przekłada się bezpośrednio na wyniki czasów wulkanizacji ts2 i t90. Kompozyt, z zastosowaną frakcją <0,25µm sfunkcjonalizowanej termicznie biomasy leśnej, charakteryzuje się zapewnionym bezpieczeństwem procesu wulkanizacji. Przedstawione na w tablicy 5.11 wyniki badań potwierdzają zbliżone do mieszanki

referencyjnej, właściwości kompozytu wypełnionego popiołem z biomasy leśnej o udziale do 10%, które zapewniają możliwość przetwarzania go w relatywnie krótkim czasie wulkanizacji. Przy udziale 30% biomasy leśnej w miejsce węgla wapnia, czas podwulkanizacji i optimum wulkanizacji posiadają znacznie niższe wartości. Ryzyko scorchu procesowego rośnie. Przy zastosowaniu różnych ilości frakcji <math><45\mu\text{m}</math> odnotowano dłuższe czasy wulkanizacji t90. Podobna zależność występuje dla czasów ts2 z wyjątkiem mieszanki zawierającej 10%-owy udział biomasy leśnej o frakcji <math><45\mu\text{m}</math> (Tab. 5.11).

Tablica 5.11. Porównanie czasów wulkanizacji mieszanek kompozytowych z tym samym udziałem różnych frakcji UPS-BL

Zawartość UPS-BL w miejsce CaCO ₃ [%]	Czas wulkanizacji [min]			
	<math><0,25\mu\text{m}</math>		<math><45\mu\text{m}</math>	
	ts2	t90	ts2	t90
1	1,16	4,79	1,49	6,94
10	1,21	4,86	0,85	5,12
30	0,9	3,15	1,37	4,84

Kompozyty na bazie EPDM zawierające sfunkcjonalizowane UPS-BL poddano testom w skali przemysłowej, co umożliwiło weryfikację koncepcji opartej na założeniach GOZ.

We współpracy ze spalarnią odpadów Pisz wytworzono na cele prób technologicznych 50 kilogramów popiołu z biomasy leśnej. Wykonano 3 próby z różnym udziałem UPS-BL oraz wytworzono mieszankę referencyjną w warunkach przemysłowych. Prezentację wyników badań pozwalających na identyfikację jakościowego i ilościowego wpływu zmiany proporcji dwuskładnikowej mieszanki wypełniaczy i frakcji ziarnowej sfunkcjonalizowanego popiołu z biomasy leśnej na parametry reologiczne powstałego kompozytu przedstawiono w tab. 5.9. Na podstawie danych można zauważyć spadek gęstości sieciowania kompozytów w stosunku do mieszanki odniesienia. Obniżenie ΔM związane jest ze wzrostem momentu minimalnego mieszanki, przy 12% zawartości UPS do 2,33dNm. Skokowy wzrost ML może powodować pogorszenie przetwarzalności mieszanki. Duży udział UPS-BL, spowodował, że cząstki nie odkształciły się, co wpłynęło na wyższe naprężenie ścinające. Wraz ze wzrostem udziału napelnacza obserwowano wzrost parametru MH, co świadczyć mogło o tworzeniu się aglomeratów w mieszaninie i przez to do wzrostu sztywności kompozytu. Efektem tego są coraz krótsze czasy wulkanizacji (ts2 i t90) wraz ze zwiększonym dodatkiem popiołu z biomasy leśnej. Czas podwulkanizacji ts2 dla prób przemysłowych z 4%, 8% i 12% zawartością popiołu BL, wynosił odpowiedni: 1,13; 0,91; 0,80 [min]. W przypadku t90, skócenie czasu w stosunku do przemysłowej mieszanki odniesienia, wyniosło: 37% (dla próby C01); 43% (C02) i 49% (C03).

d) ocena kinetyki sieciowania kompozytów napelnionych dodatkami przeciwdrobnoustrojowymi (DP)

Analizą parametrów sieciowania objęto cztery dodatki napelniające (Tab. 5.12). Spośród mieszanek zawierających dodatki przeciwdrobnoustrojowe (DP), szczególnie wyróżniają się

kompozycje z dodatkiem chrzanu, w proporcjach 2% i 4%. Dla mieszanek gumowych M05 i M06 obserwuje się znacznie wyższe wartości momentów minimalnych, przy czym dla mieszanki z podwójną ilością chrzanu, M06, wartość ML jest o 0,1dNm wyższa. Z kolei niższa wartość gęstości sieciowania, o 1dNm, w stosunku do M05, świadczy o gorszej dyspersji napełniacza i adhezji do matrycy polimerowej. W efekcie parametr sztywności kompozytu jest na najniższym poziomie 3,18dNm. Bezpieczeństwo przerobu mieszanki definiowane czasami wulkanizacji jest również ograniczone niższymi wartościami czasów. O ile ts2 nie będzie powodować podwulkanizacji mieszanki gumowej (wartość >0,8min), to ok. 3-krotnie niższy czas, aby osiągnąć optymalne właściwości zwulkanizowanej mieszanki, może stanowić o niewłaściwej dyspersji składników przed procesem sieciowania gumy. Wiązałoby się to z obniżeniem temperatury wulkanizacji i tym samym wydłużeniem procesu sieciowania kompozytu EPDM (negatywny aspekt pod względem ekonomicznym). Znacznie krótszy czas wulkanizacji t90 wykazują próbki z chrzanem, zarówno przy udziale 2 i 4%.

Tablica 5.12. Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem DP

Nr próbki	Udział DP	Wynik badania				
		ML	MH	MH-ML	ts2	t90
	%	dNm			min	
M00	0	0,62	8,29	7,67	1,47	7,09
Kurkuma						
M01	2	0,68	7,87	7,19	1,42	6,11
M02	4	0,67	6,89	6,22	1,44	5,28
Imbir						
M03	2	0,63	8,24	7,61	1,35	6,22
M04	4	0,63	7,78	7,21	1,27	5,37
Chrzan						
M05	2	0,80	5,05	4,25	0,97	2,05
M06	4	0,90	4,08	3,18	0,98	1,55
Ditlenek tytanu						
M09	2	0,66	9,26	8,60	0,97	5,44
M10	4	0,64	8,25	7,61	1,25	6,49

Mieszanki M01 (kurkuma), M03 (imbir), M09 (ditlenek tytanu) posiadają zbliżone wartości momentów minimalnych ML, o rozpiętości od 0,63dNm do 0,68dNm, na poziomie zbliżonym do mieszanki odniesienia (0,62dNm). Wyniki MH wykazują tendencję wzrostową lub spadkową w zależności od ilości napełniacza. Dla mieszanek o napełnieniu 2% wyniki są wyższe, na poziomie próbki odniesienia, a 4% dodatku DP powoduje spadek maksymalnego momentu obrotowego, co przekłada się na niższe sztywności kompozytów zawierające większą ilość DP w składzie.

e) ocena kinetyki sieciowania kompozytów napelnionych UPS-NS

Wyniki modułów i gęstości sieciowania wszystkich kompozycji EPDM, zawierających dodatki w postaci popiołów ze sfunkcjonalizowanej termicznie nawierzchni sportowej są porównywalne (Tab. 5.13). Jediną rozbieżność stanowią optymalne czasy wulkanizacji, których wartości mieszczą się w zakresie: 4,11-6,90 min.

Tablica 5.13. Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem UPS-NS

Nr próbki	UPS-NS	Wynik badania				
		ML	MH	MH-ML	ts2	t90
	%	[dNm]			[min]	
M00	0	0,67	6,79	6,12	1,23	5,01
< 36µm						
A_1_1%	1	0,620	7,45	6,83	1,38	6,90
A_2_3%	3	0,80	7,36	6,56	0,88	4,24
A_3_5%	5	0,85	7,53	6,68	0,80	4,35
A_4_10%	10	0,800	8,17	7,37	1,05	6,66
36-71µm						
B_5_1%	1	0,74	6,99	6,25	1,02	4,42
B_6_3%	3	0,78	7,44	6,66	0,89	4,11
B_7_5%	5	0,84	7,88	7,04	0,75	4,21
B_8_10%	10	0,86	8,72	7,86	0,96	6,65
71-160µm						
C_9_1%	1	0,80	6,95	6,15	1,31	6,44
C_10_3%	3	0,68	7,49	6,81	1,20	6,75

cd. Tablicy 5.13. Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem UPS-NS

Nr próbki	UPS-NS	Wynik badania				
		ML	MH	MH-ML	ts2	t90
	%	[dNm]			[min]	
C_11_5%	5	0,74	7,95	7,21	1,06	6,74
C_12_10%	10	0,88	8,98	8,10	0,86	6,45

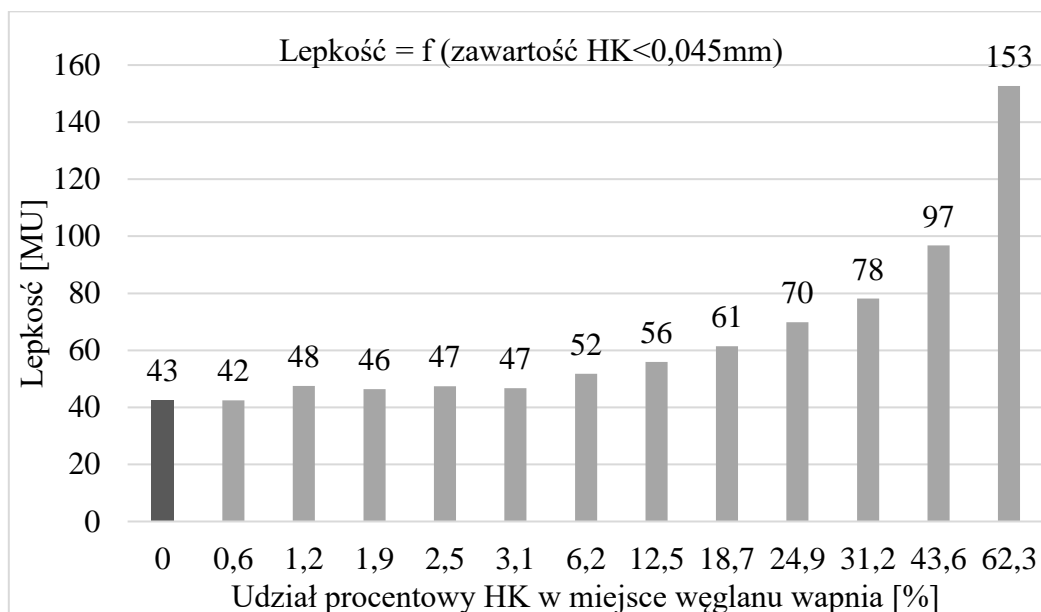
5.3. Ocena lepkości kinematycznej wytworzonych kompozytów

Badania lepkości dla wszystkich mieszanek gumowych EPDM prowadzono w warunkach ML (1+4)100°C.

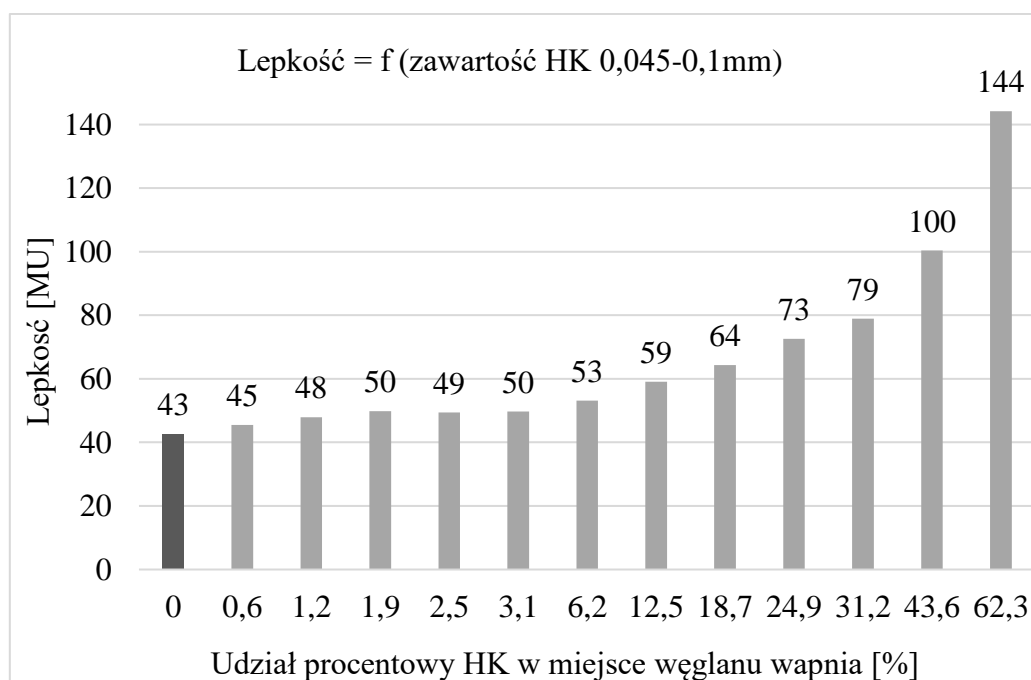
a) ocena lepkości kompozytów zawierających HK i HS

Lepkość Mooney'a badanych mieszanek różniła się w stosunku do mieszanki odniesienia (43MU) przy kompozycjach zawierających od 12,5% minerału, niezależnie od zastosowanej frakcji. Przyczyną jest silnie rozwinięta, zawierająca puste przestrzenie, struktura HK, w których mógł zostać uwieczony kauczuk. Mogło to skutkować zmniejszeniem udziału

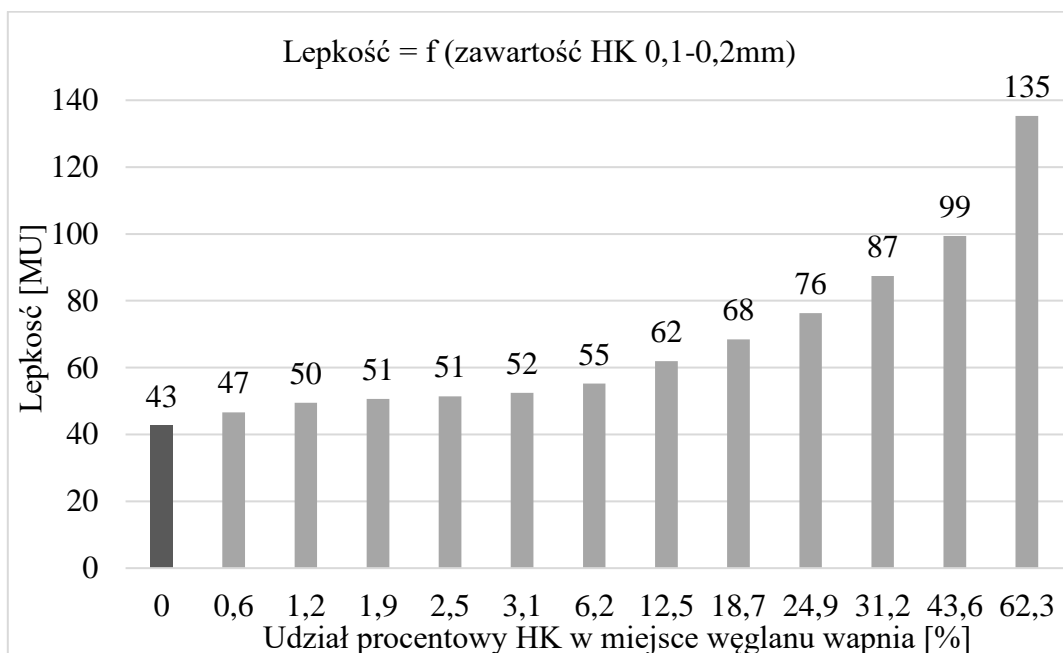
objętościowego kauczuku w stosunku do haloizytu, a przez to zwiększeniem lepkości kinematycznej. Dla kompozycji z większą, niezależnie od wielkości frakcji, ilością haloizytu, lepkość MU rośnie. Wyższe wartości lepkości wykazują mieszanki z udziałem większej frakcji minerału. Jak wykazano na rysunkach 5.18 i 5.19, ok. 24,9%-owy dodatek drobniejszej/grubszej frakcji haloizytu powodował znaczne zwiększenie lepkości, o ok. 30MU w porównaniu do mieszanki odniesienia. Większy wzrost lepkości notowano dla mieszanek zawierających haloizyt większej gradacji (Rys. 5.22, 5.23). Najwyższą wartość lepkości wykazuje kompozycja zawierająca 62,3% HK o frakcji >0,8mm, co stanowi 19%-owy wzrost lepkości w stosunku do mieszanki odniesienia (Rys. 5.23).



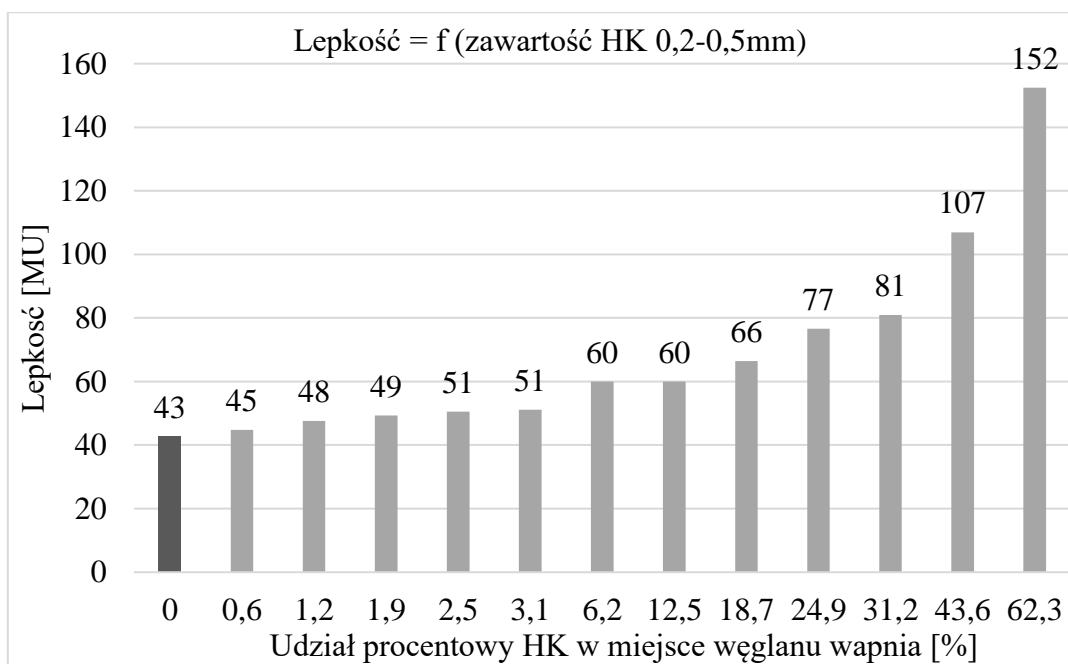
Rysunek 5.18. Wpływ zawartości HK<0,045mm na lepkość kinematyczną kompozytów



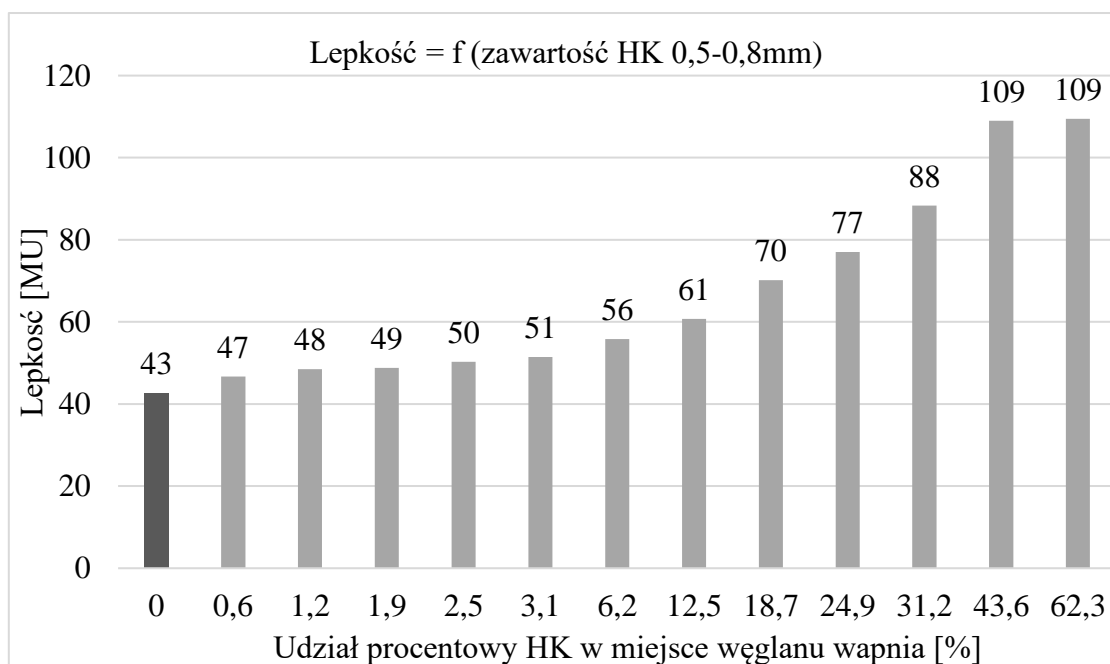
Rysunek 5.19. Wpływ zawartości HK 0,045-0,1mm na lepkość kinematyczną kompozytów



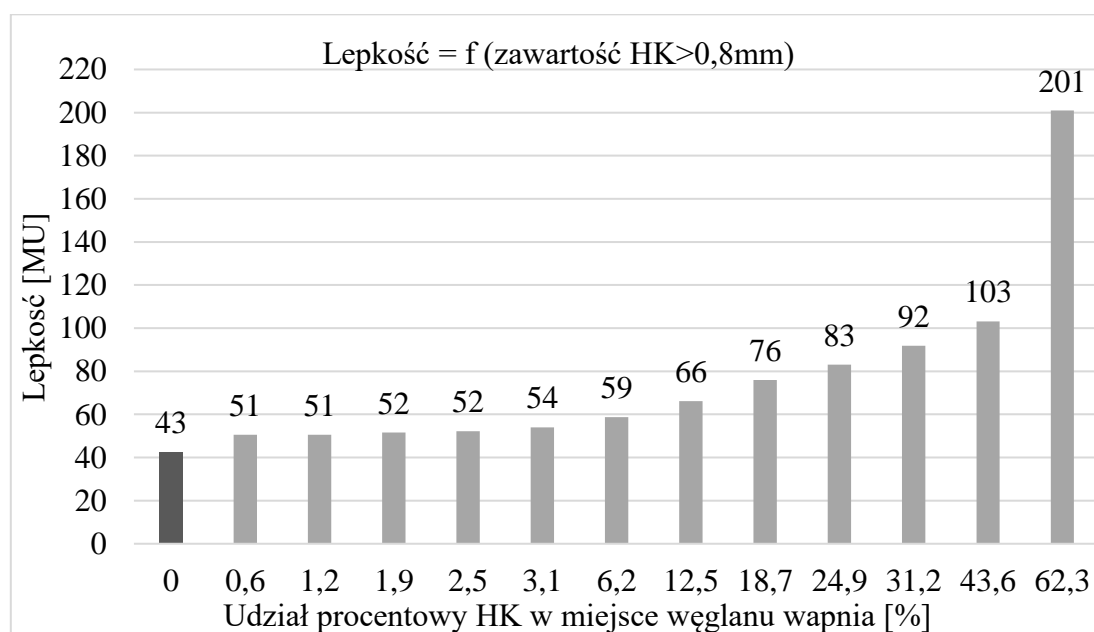
Rysunek 5.20. Wpływ zawartości HK 0,1-0,2mm na lepkość kinematyczną kompozytów



Rysunek 5.21. Wpływ zawartości HK 0,2-0,5mm na lepkość kinematyczną kompozytów



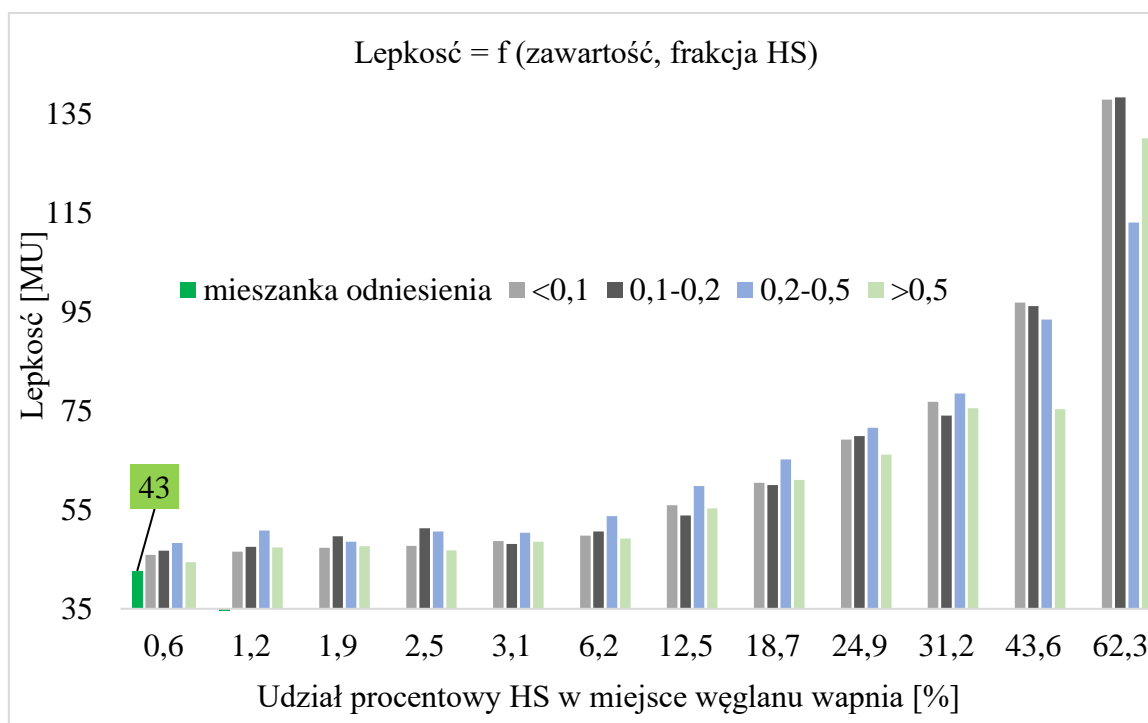
Rysunek 5.22. Wpływ zawartości HK 0,5-0,8mm na lepkość kinematyczną kompozytów



Rysunek 5.23. Wpływ zawartości HK >0,8mm na lepkość kinematyczną kompozytów

Wyniki lepkości kinematycznej dla kompozytów napełnionych haloizytem surowym są odzwierciedleniem zależności dla kompozycji z HK. Większy udział dodatku HS skutkuje wyższymi wartościami lepkości kinematycznej kompozytów EPDM.

Lepkości kompozycji HS rosną w obrębie tego samego udziału danej frakcji. Wyjaśnienie tego zjawiska może być związane z nieodkształcaniem się mieszanki, ze względu na obecność dużych cząstek i w efekcie rosnącymi naprężeniami wewnątrz struktury gumy (Rys. 5.24).



Rysunek 5.24. Wpływ zawartości frakcji haloizytu surowego na lepkość mieszanek EPDM

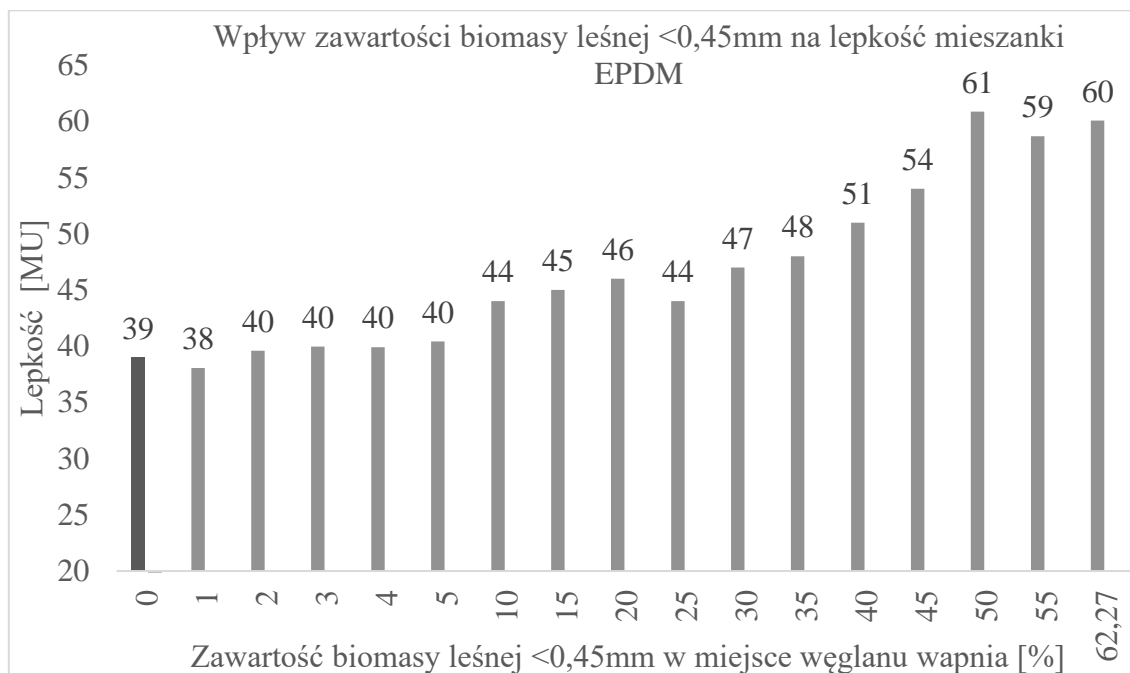
Analiza wykazuje także, że zastosowanie haloizytu surowego w kompozytach daje zbliżony, do napełnionych HK, trend wyników lepkości mieszanek. Otrzymane wyniki lepkości dla tych samych zawartości dwóch postaci haloizytu są niższe dla HS, szczególnie w przypadku kompozycji wysokonapełnionych. Różnica ta wynosi około 10MU, a dla kompozycji z mniejszym udziałem ok. 3-4MU

b) ocena lepkości kompozytów zawierających włókna konopi indyjskich

Dla laboratoryjnych (L01, L02, L03) mieszanek EPDM odnotowano następujące wyniki lepkości kinematycznej: 60,2; 58,0; 58,5 [MU]. W przypadku mieszanki wytworzonej w skali przemysłowej (P04) badanie wynosiło 61MU. Wzrost właściwości lepkością, po przeniesieniu skali wytworzenia, wynika z różnej, sumarycznej liczby obrotów w dwóch układach mieszających. O ile w warunkach laboratoryjnych możliwe jest zapewnienie właściwej homogenizacji, to w skali makro, podczas wytwarzania jednej jednostki produkcyjnej (namiar produkcyjny, tzw. batch), proces mieszania (kolejność dozowania składników, temperatura zrzutu, itp.) wymaga optymalizacji.

c) ocena lepkości kompozytów zawierających UPS-BL

Wyniki badań lepkości kinematycznej dowodzą, że przy większej zawartości napełniacza (powyżej 30%), będącym sfunkcjonalizowaną termicznie biomasą leśną (Rys. 5.25) wiskoza znacznie rośnie. Właściwość ta jest charakterystyczna zarówno dla mieszanek zawierających frakcję <0,25 μ m, jak i <45 μ m. Lepkość kinematyczna kompozytów EPDM (widoczne szczególnie dla serii B) rośnie wraz ze stopniem zastąpienia wypełniacza kredowego za pomocą sfunkcjonalizowanej termicznie biomasy leśnej. Wynik lepkości kinematycznej dla dwóch mieszanin z dwoma frakcjami UPS-BL są porównywalne (Tab. 5.14).



Rysunek 5.25. Wpływ zawartości UPS-BL serii B na lepkość kompozytów

Tablica 5.14. Porównanie lepkości kinematycznej mieszanek kompozytowych z tym samym udziałem różnych frakcji sfunkcjonalizowanej termicznie biomasy leśnej

Zawartość biomasy leśnej w miejsce CaCO ₃ [%]	Lepkość [MU]	
	Frakcja UPS-BL <0,25µm (seria A)	Frakcja UPS-BL <45µm (seria B)
1	41	38
10	42	44
30	44	47

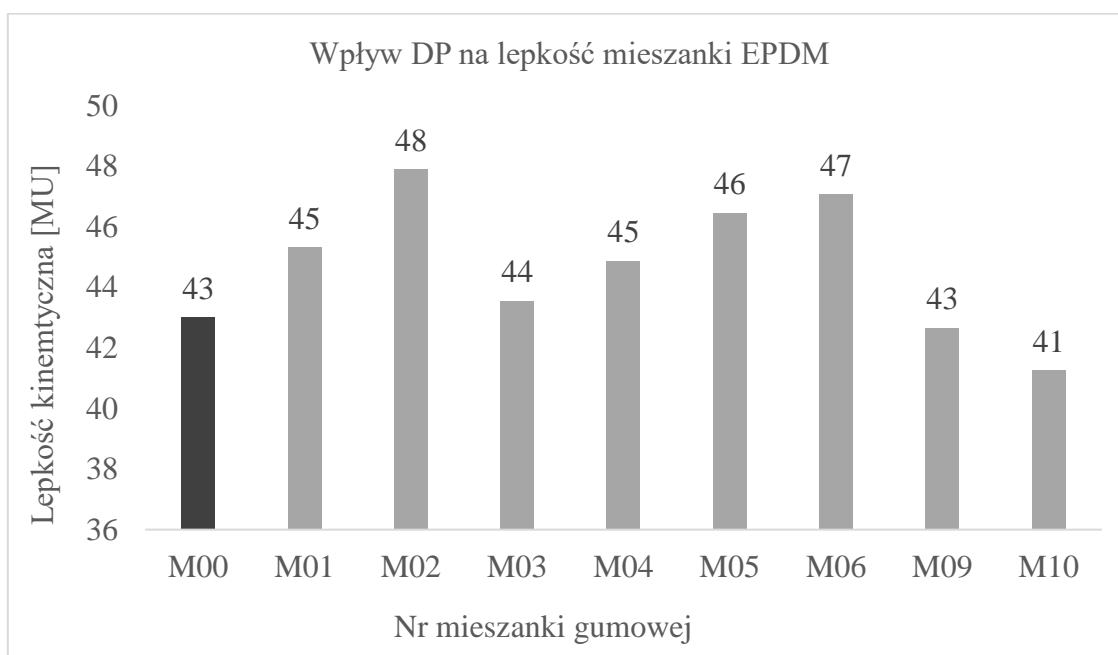
Dla namiarów produkcyjnych (C01, C02, C03) wykazano wyższe wartości lepkości w stosunku do mieszanin sporządzonych laboratoryjnie (Tab. 5.15). Wartość lepkości kinematycznej próbki C01 wytwarzanej podczas próby technologicznej i B04 wytworzonej w mikserze laboratoryjnym, jest o trzy jednostki lepkości wyższa. Wynika to z większej energii jaką dostarczono do mieszanki podczas jej przygotowania w laboratorium, czego następstwem jest niższa lepkość kompozytu wskutek efektywnego wrabiania i dyspergowania składników mieszanki. Lepkość próbki kompozytu C03, zawierającego 12% dodatku popiołu jest dużo wyższa w porównaniu do każdej kompozycji otrzymanej w laboratorium. Dla próbki B16 napelnionej popiołem z biomasy leśnej uzyskano lepkość 60MU, niższą od lepkości próbki C03 o 16 jednostek lepkości MU. Za tak duże dysproporcje odpowiadać może niewłaściwie zaprojektowany i przeprowadzony proces mieszania lub zbyt duże wypełnienie komory mieszającej miksera przemysłowego.

Tablica 5.15. Wyniki lepkości kinematycznej mieszanek gumowych wytworzonych w skali przemysłowej

Nr próbki	Zawartość biomasy leśnej w miejsce CaCO ₃ [%]	Lepkość [MU]
		Fracja UPS-BL <45µm
M00	0	42
C01	4	43
C02	8	50
C03	12	76

d) ocena lepkości kompozytów zawierających dodatki przeciwdrobnoustrojowe

Dla mieszanek gumowych zawierających dodatki przeciwdrobnoustrojowe, wyniki lepkości kinematycznej są równe i niższe jedynie dla kompozytów M09 i M10 napełnionych białą tytanową (43MU przy 2% dodatku, 41MU-4% TiO₂). Dla pozostałych mieszanek EPDM, lepkość kinematyczna rośnie wraz ze zwiększonym udziałem danego DP (Rys. 5.26). Dla kompozytów EPDM zawierających kurkumę, lepkość kinematyczna wzrosła o 3MU, a w przypadku kompozycji zawierającej 4% imbiru (próbka M04) i chrzanu (próbka M06) – 1MU.

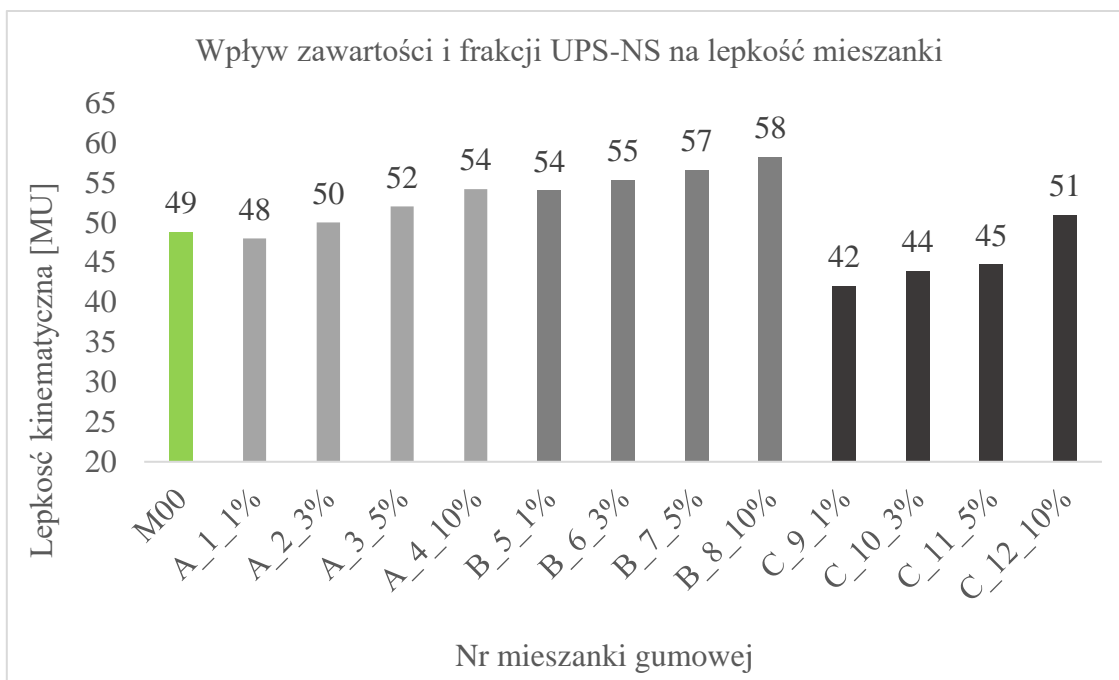


Rysunek 5.26. Wpływ zawartości dodatków przeciwdrobnoustrojowych na lepkość mieszanek gumowych

Wartość lepkości kinematycznej dla mieszanek gumowych zawierających 2% dodatek każdego z napełniaczy znajduje się w zakresie 43-46MU. Dwukrotnie większa ilość DP powoduje wzrost lepkości do poziomu 45-48MU (z wyjątkiem próbki M10 o wartości 41MU).

e) ocena lepkości kompozytów zawierających UPS-NS

W przypadku kompozytów napełnionych popiołem ze spalonej nawierzchni sportowej (Rys. 5.27) istotny jest wpływ zawartości UPS-NS w mieszaninie. Dla kompozycji serii A i B zawierających drobniejsze frakcje proszku (36-71 μ m i 71-160 μ m) wraz ze zwiększonym udziałem napełnienia analizowanym popiołem rośnie lepkość kinematyczna kompozytów od 48MU do 58MU. Dla kompozycji serii A lepkości rosną od 48MU (1% UPS-NS) do 54MU (10% UPS-NS). W przypadku serii B, z 36-71 μ m frakcją popiołu, wiskoza rośnie kolejno do: 54MU dla 1% dodatku, 55MU-3%, 57MU-5% i 58MU przy 10% zawartości napełniacza. Wartość lepkości jest niższa od mieszanki odniesienia M00 o jedną jednostkę lepkości tylko dla mieszaniny A_1_1% i wynosi 48MU. Dla serii C obserwuje się niższe, ale rosnące wraz ze zwiększaniem udziału UPS-NS o wielkości ziaren 71-160 μ m, lepkości kinematyczne kompozytów polimerowych. Dla mieszanki gumowej z najmniejszą zawartością popiołu o najgrubszej frakcji, lepkość wynosi 42MU, przy największym udziale-10%, kompozyt posiada 51MU lepkości.



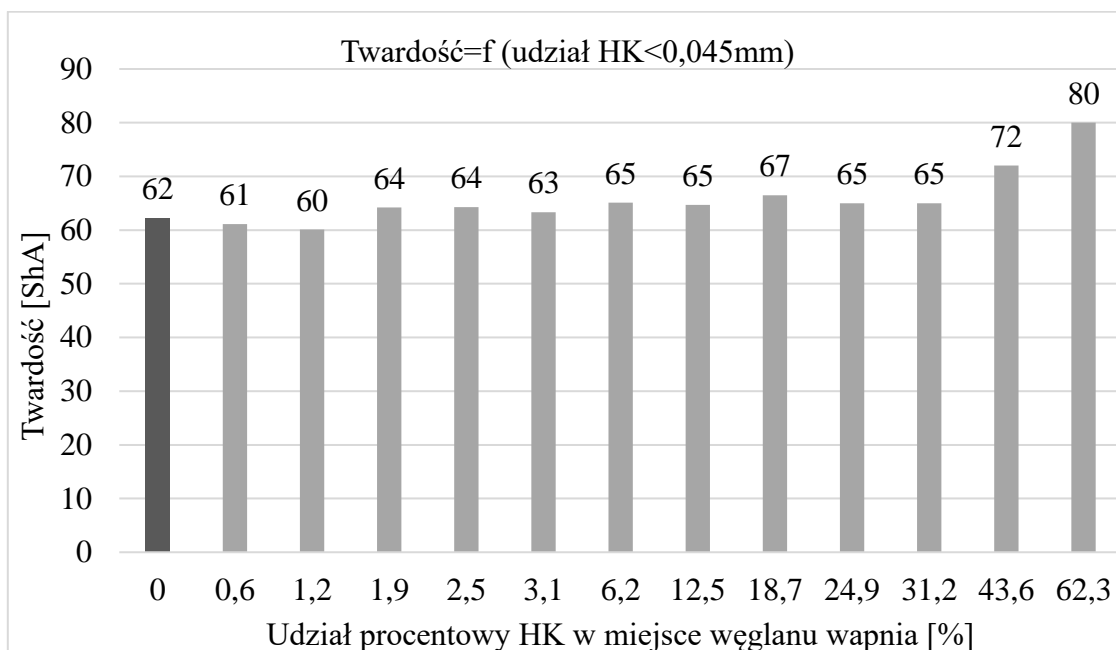
Rysunek 5.27. Wpływ zawartości i frakcji UPS-NS na lepkość mieszanki gumowej

5.4. Ocena właściwości trybologicznych wytworzonych kompozytów

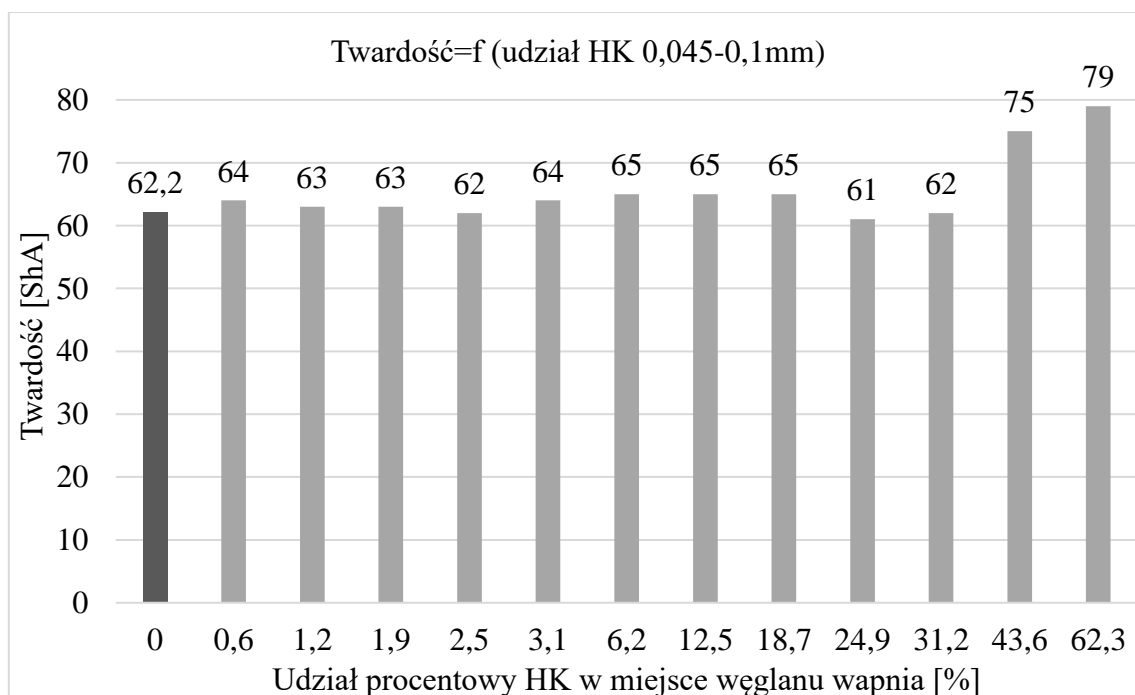
Dla wszystkich wytworzonych w warunkach laboratoryjnych i skali przemysłowej zbadano 100% próbek względem twardości. W przypadku stopnia ścierania i określenia odkształcenia trwałego po ściskaniu gumowych materiałów testowych, analizie poddano wyselekcjonowane próbki kompozytów polimerowych.

a) ocena twardości kompozytów zawierających HK i HS

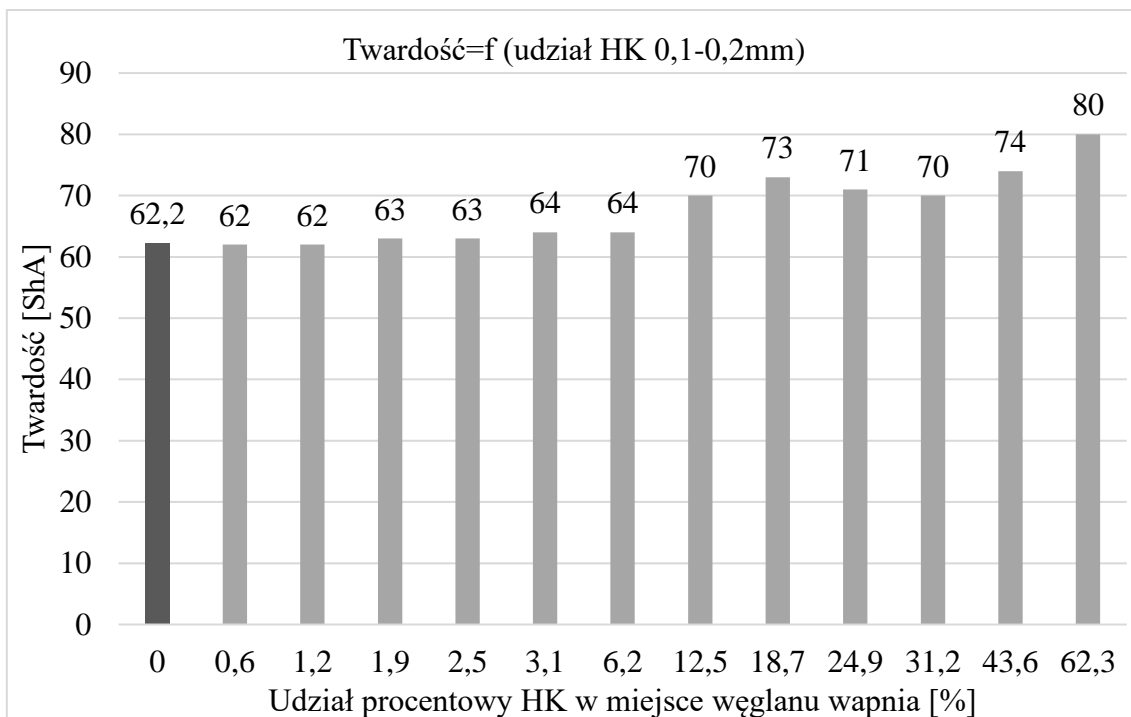
Na rysunkach 5.28-5.33 zaprezentowano wpływ poszczególnych frakcji o tych samych zawartościach haloizytu kalcynowanego na twardość kompozytów polimerowych.



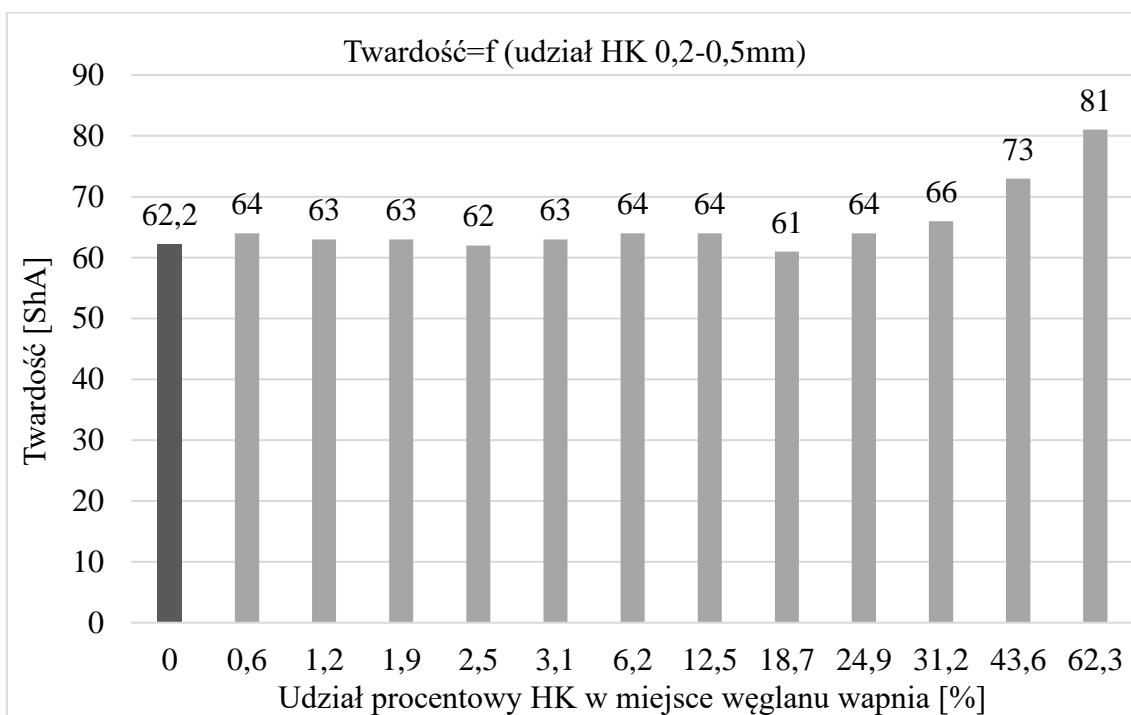
Rysunek 5.28. Wpływ zawartości HK<0,045mm na twardość



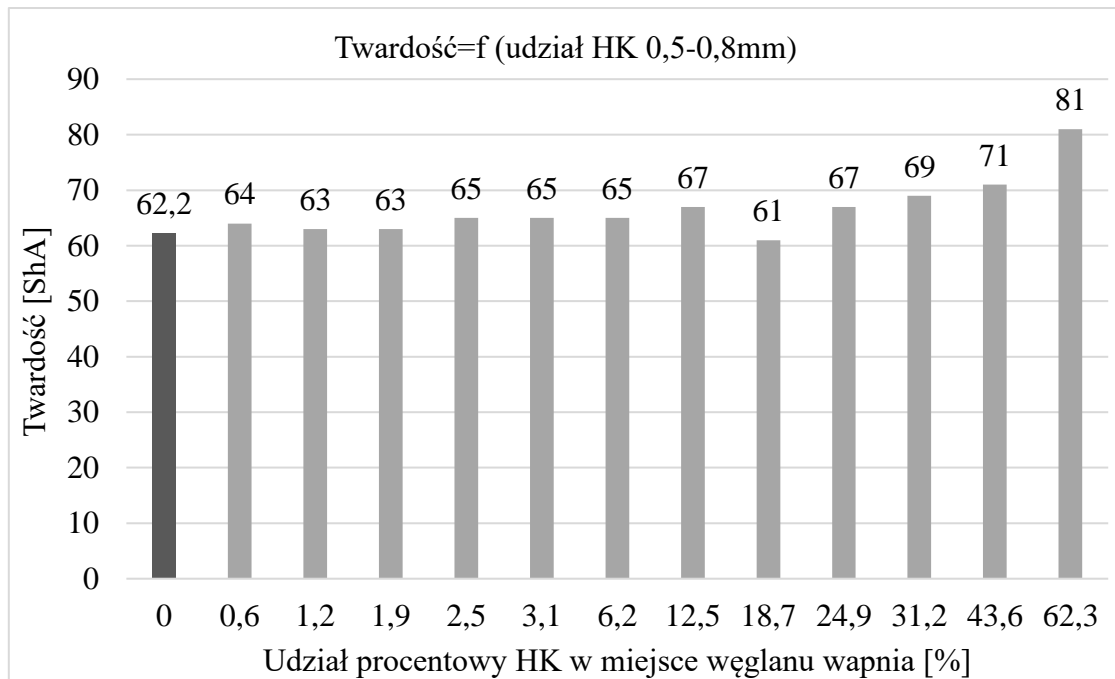
Rysunek 5.29. Wpływ zawartości HK 0,045-0,1mm na twardość



Rysunek 5.30. Wpływ zawartości HK 0,1-0,2mm na twardość

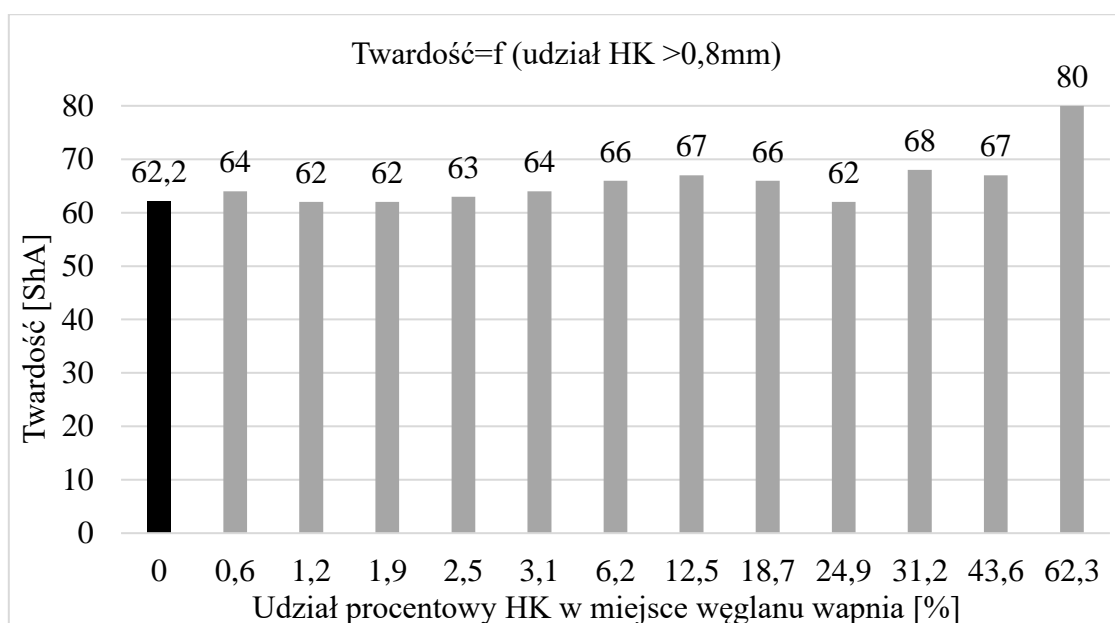


Rysunek 5.31. Wpływ zawartości HK 0,2-0,5mm na twardość



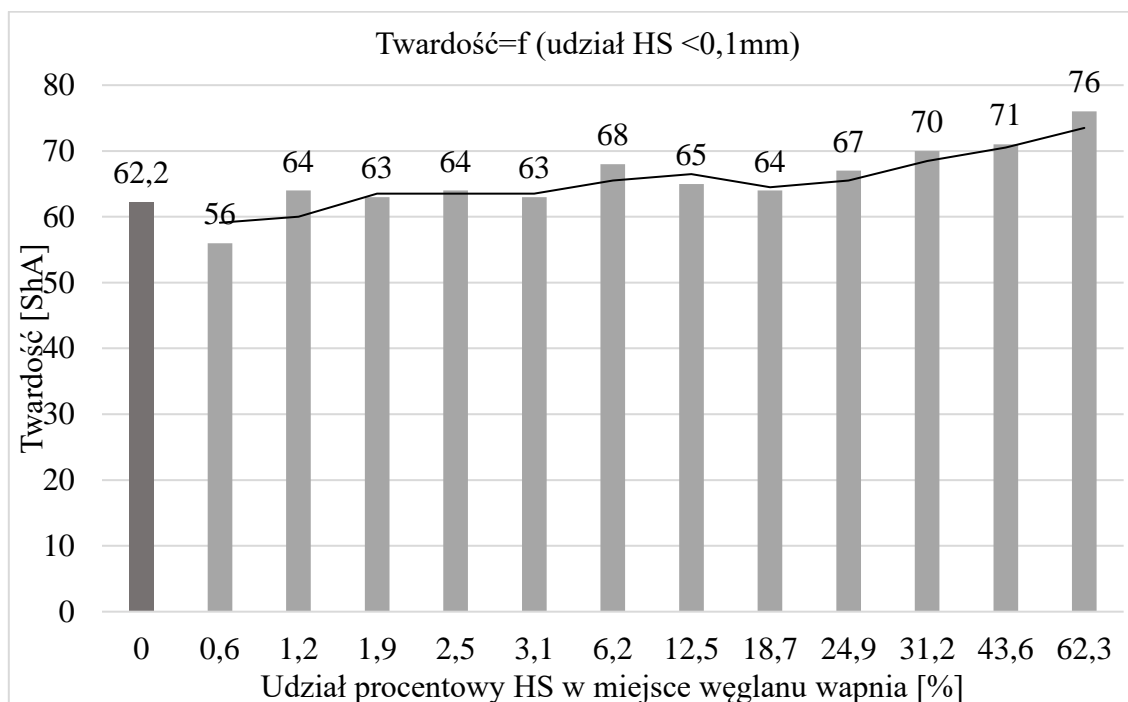
Rysunek 5.32. Wpływ zawartości HK 0,5-0,8mm na twardość

Niezależnie od frakcji napełniacza w postaci haloizytu kalcynowanego zakres twardości wszystkich kompozytów, w obrębie dwunastownikowej serii badań każdej frakcji, znajduje się w przedziale około 60-80ShA. Powtarzalną zależność i nieznaczny wpływ (wolno rosnąca zależność liniowa) każdej frakcji HK na wyniki twardości mieszanin obrazuje rysunek 5.34. Efekt spadku twardości, niezależnie od typu haloizytu, zauważalny jest dla mieszanek wysokonapełnionych. Przy zawartości HK/HS 24,9% (czasami już 18,7%) zauważa się spadek twardości, który następnie przy dalszym wzroście napełniacza rośnie do wartości maksymalnej. Przyczyną tej zależności może być zbyt duże stężenie napełniacza, który nie zostaje otoczony, związany przez cząstki polimeru, w efekcie czego spada sztywność, a tym samym twardość kompozytu.

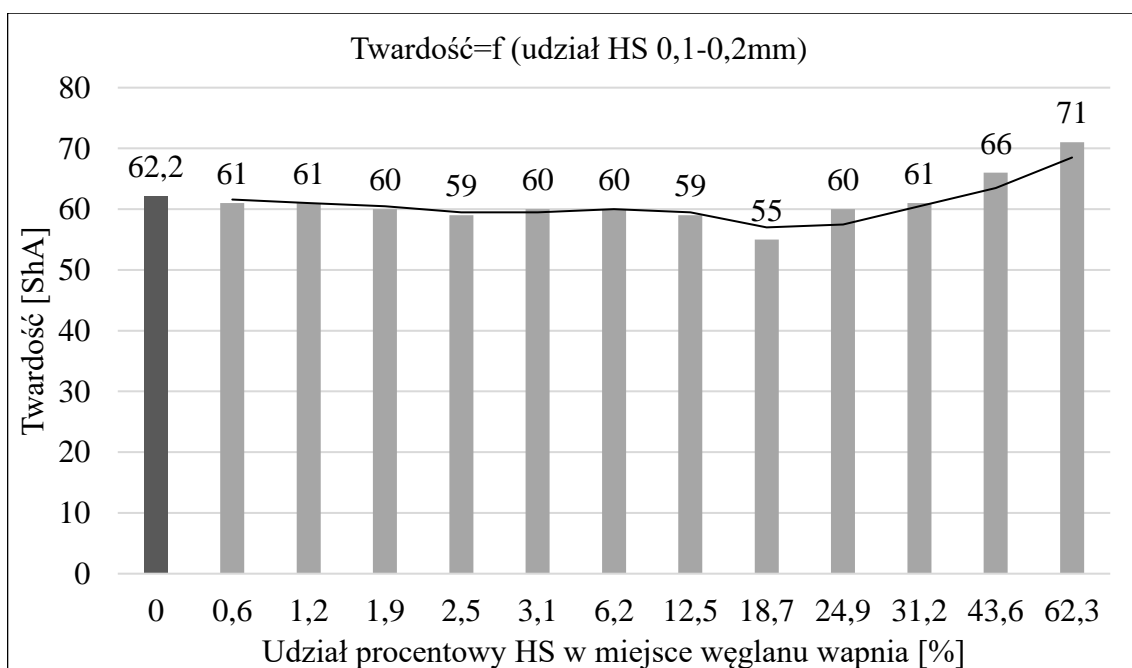


Rysunek 5.33. Wpływ zawartości HK >0,8mm na twardość

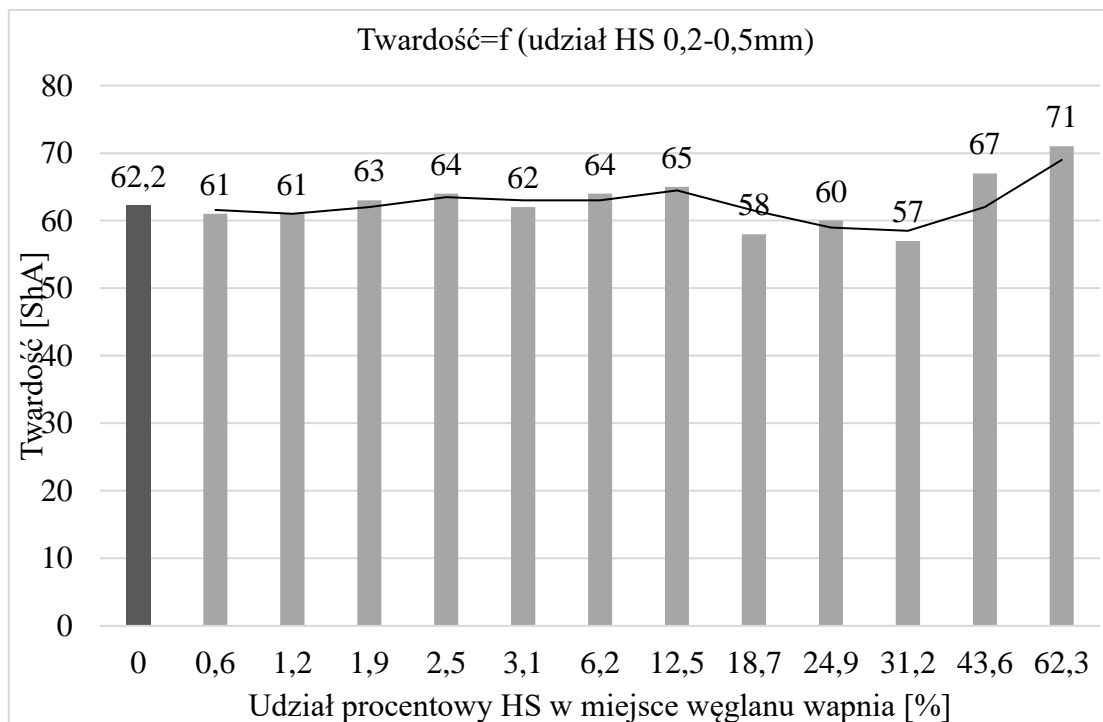
Po przekroczeniu ‘krytycznej’ zawartości napełniacza twardość nie rośnie z powodu wyższej gęstości sieciowania lecz z uwagi na wysoki udział cząstek stałych w kompozycie. W wyniku tego penetrator twardościomierza podczas pomiaru penetruje sztywną matrycę polimerową wysokonapełnionego kompozytu EPDM. Efekt obrazują rysunki 5.34 i 5.37, na których uwidoczniono linię trendu z widocznym minimum wartości dla kompozytów z HS o frakcjach: <0,1; 0,1-0,2; 0,2-0,5i >0,5 mm.



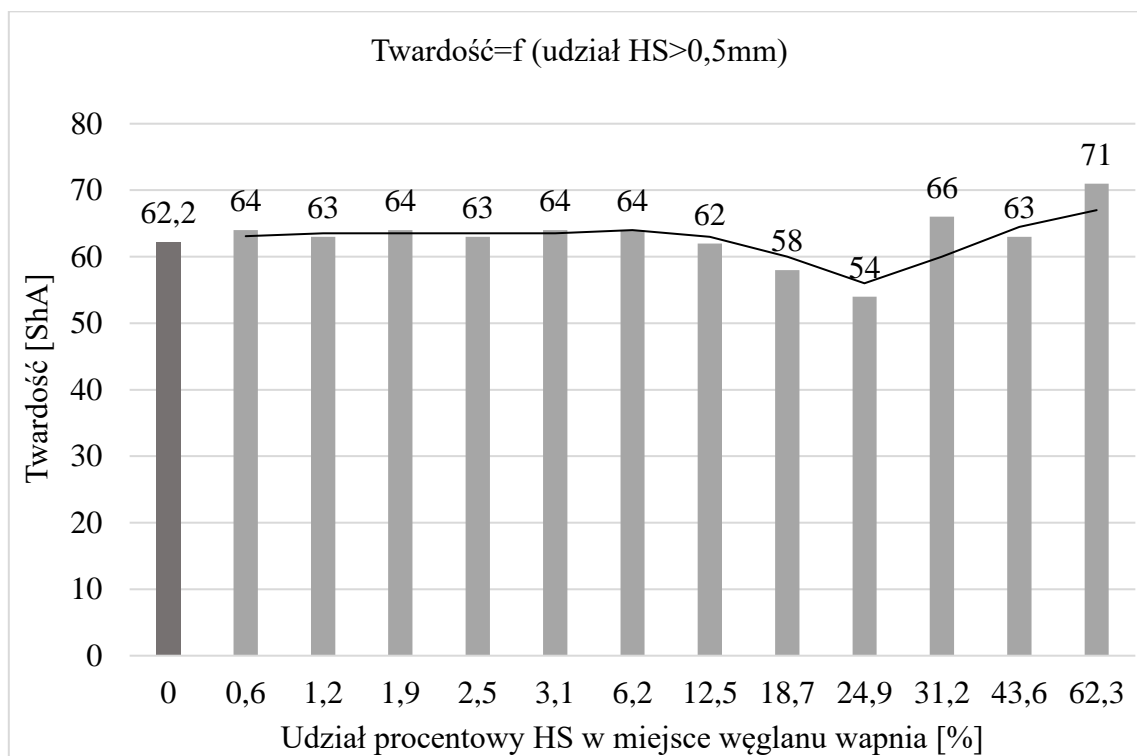
Rysunek 5.34. Wpływ frakcji HS <0,1mm na twardość mieszanki EPDM



Rysunek 5.35. Wpływ frakcji HS 0,1-0,2mm na twardość mieszanki EPDM



Rysunek 5.36. Wpływ frakcji HS 0,2-0,5mm na twardość mieszanki EPDM



Rysunek 5.37. Wpływ frakcji HS >0,5mm na twardość mieszanki EPDM

b) ocena twardości kompozytu WPC

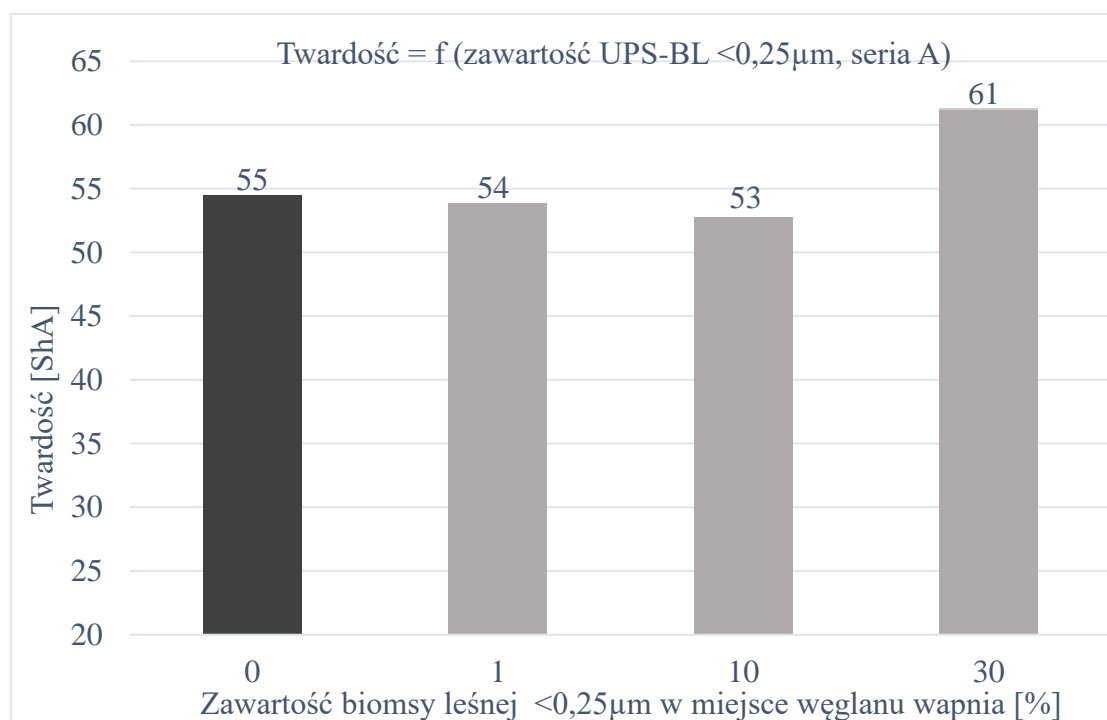
Określenie twardości mieszanki z dodatkiem konopi indyjskich nie jest jednoznaczne. W zależności od tego, jak penetrator twardościomierza penetruje próbkę, wynik charakteryzuje się dużym rozrzutem. Wiąże się to z pomiarem twardości w części próbki zawierającej lub nie włókno lub jego skupiska. Wyniki twardości dla próbek laboratoryjnych i przemysłowej wahają się w zakresie: 45-66 ShA.

Ze względu na znaczny rozrzut wyników twardości próbek niestarzonych, materiał nie został poddany ocenie wpływu temperatury na parametr twardości.

c) ocena twardości kompozytów zawierających UPS-BL

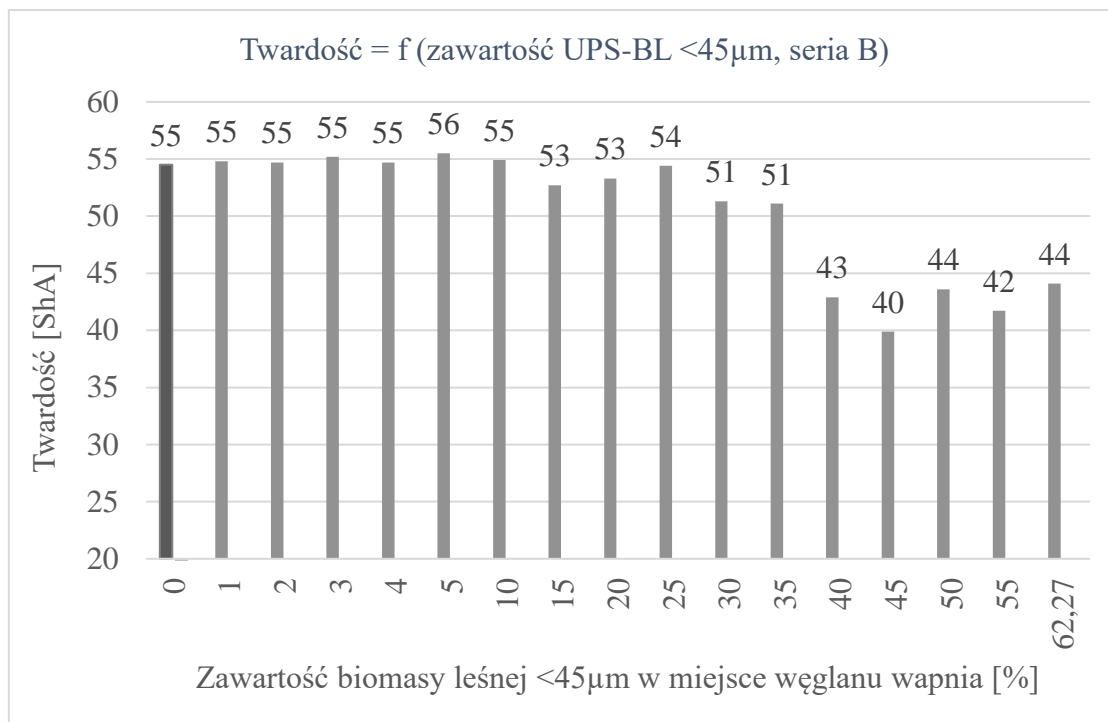
Dla mieszanek napełnionych UPS-BL o frakcji poniżej $0,25\mu\text{m}$, tj. serii A, do 10%-owej zawartości, zmienność parametru twardości jest nieznaczna i oscyluje w zakresie $\pm 1\text{ShA}$ (Rys. 5.38). Dopiero zwiększony do 30% udział produktu spalania biomasy leśnej w kompozycie odzwierciedla wyższą wartość twardości, do poziomu 61ShA.

Odnosząc się do, zaprezentowanej na rysunku 5.39 serii B, z dodatkiem $<45\mu\text{m}$ UPS-BL, parametr twardości jest stabilny dla kompozytów zawierających do 25% dodatku, a dla zawartości 30% i 35% popiołu wartość jest niższa o 3ShA lecz stabilna. Znaczący spadek twardości obserwuje się przy 40%-owej i większej zawartości UPS-BL, do wartości $42\pm 2\text{ShA}$.



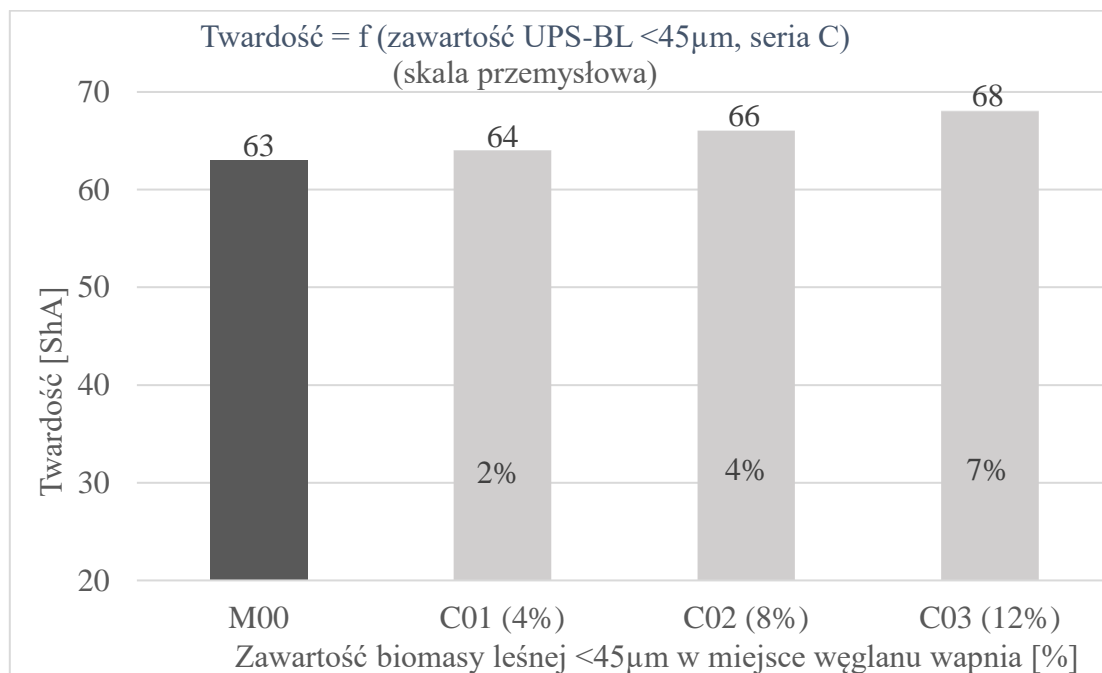
Rysunek 5.38. Wpływ zawartości biomasy leśnej $<0,25\mu\text{m}$ (seria A) na twardość mieszanki EPDM

Analiza wyników laboratoryjnych z zastosowaniem UPS-BL frakcji mniejszej niż $45\mu\text{m}$, pozwoliła na eskalację testów do warunków przemysłowych. W warunkach przemysłowych firmy Unirubber przygotowano i wytworzono trzy mieszanki gumowe o różnej zawartości popiołu z biomasy leśnej: C01, C02, C03 zawierające popiół w ilości odpowiednio 4, 8 i 12%.



Rysunek 5.39. Wpływ zawartości UPS-BL<45μm (seria B) na twardość mieszanki EPDM

Wyniki twardości, wytworzonych w warunkach przemysłowych, kompozytów są wyższe w porównaniu do wartości laboratoryjnych, średnio o 8-10 ShA (Rys. 5.40). Kolejno wytworzone mieszanki gumowe C01, C02 i C03 charakteryzowały się następującymi wartościami twardości: 64, 66 i 68 ShA, co stanowiło odpowiednio 2, 4 i 7% wzrost wartości parametru w stosunku do mieszanki odniesienia M00, przygotowanej w warunkach przemysłowych.



Rysunek 5.40. Wpływ zawartości UPS-BL <45μm (seria B), skala przemysłowa na twardość mieszanki EPDM

Poddane starzeniu termicznemu próbki serii A (A01-A03) i B (B01-B16) oraz M00 zbadano. Porównanie rysunków 5.38, 5.39 i tablicy 5.16 z wartościami twardości starzonych wulkanizatów gumowych pozwala zauważyć wyraźne zależności. Każda próbka materiału poddanego starzeniu termicznemu charakteryzuje się wyższymi wartościami twardości w porównaniu z materiałem pierwotnym. Dla zwulkanizowanej mieszanki odniesienia odnotowano wzrost twardości o 7 jednostek, dla próbek A01 i A02 – 8 jednostek skali ShA, a dla próbki A03 aż 12 ShA większą wartość parametru po starzeniu. Dla próbek serii B, do 10% zawartości UPS-BL, twardość po starzeniu rosła od 8ShA do 11ShA w stosunku do materiałów przed starzeniem. Dla starzonych próbek B07 i B08 twardość wyniosła 64ShA (55ShA dla próbek przed starzeniem), a dla próbki z 25% dodatkiem popiołu wzrosła o 11 jednostek twardości. Dla kolejnych próbek B10 (30% UPS-BL) i B11 (35% UPS-BL) twardość rosła o 9 ShA. Od próbki B12 zaobserwowano, podobnie jak dla materiałów przed procesem starzenia, skok wartości twardości do poziomu ok. 50 ShA, z czego najniższą wartość twardości, 47ShA, po starzeniu osiągnęła próbka B16 z całkowitym wypełnieniem w postaci UPS-BL.

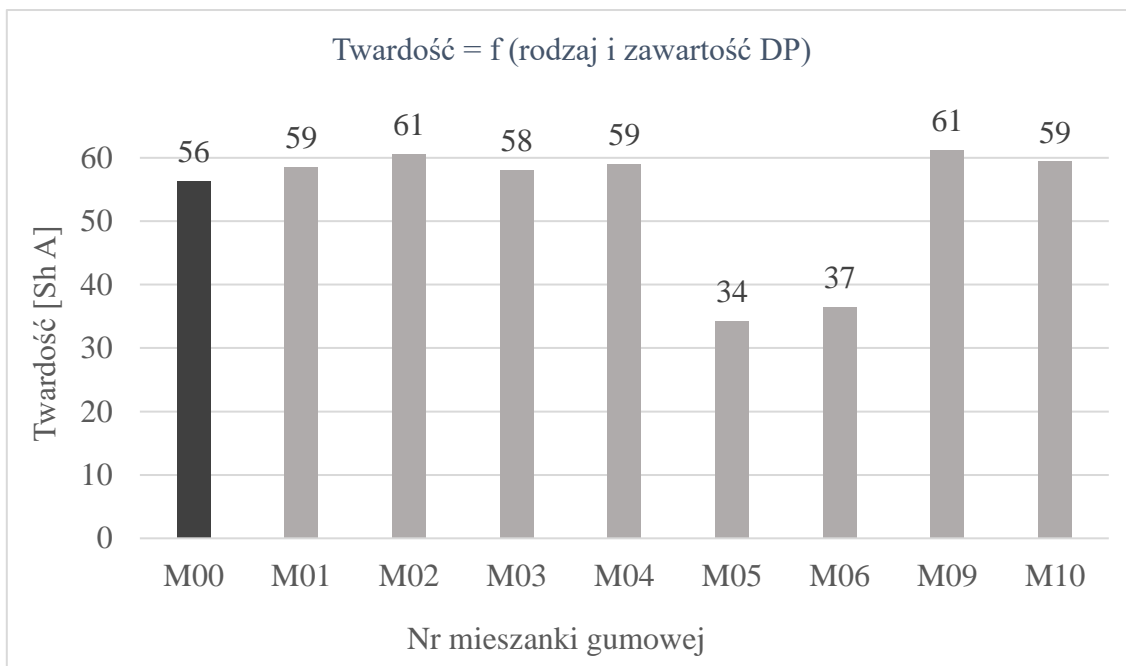
Tablica 5.16. Wyniki twardości próbek UPS-BL (seria A i B) poddanych starzeniu termicznemu

Nr próbki	M00	A01	A02	A03	B01	B02	B03	B04	B05	B06
Zawartość biomasy leśnej [%]	0	1	10	30	1	2	3	4	5	10
Twardość po starzeniu [ShA]	64	62	61	73	63	64	65	66	67	65
Nr próbki	B07	B08	B09	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
Zawartość biomasy leśnej [%]	15	20	25	30	35	40	45	50	55	62,27
Twardość po starzeniu [ShA]	64	64	65	60	60	50	49	49	49	47

d) ocena twardości kompozytów zawierających DP

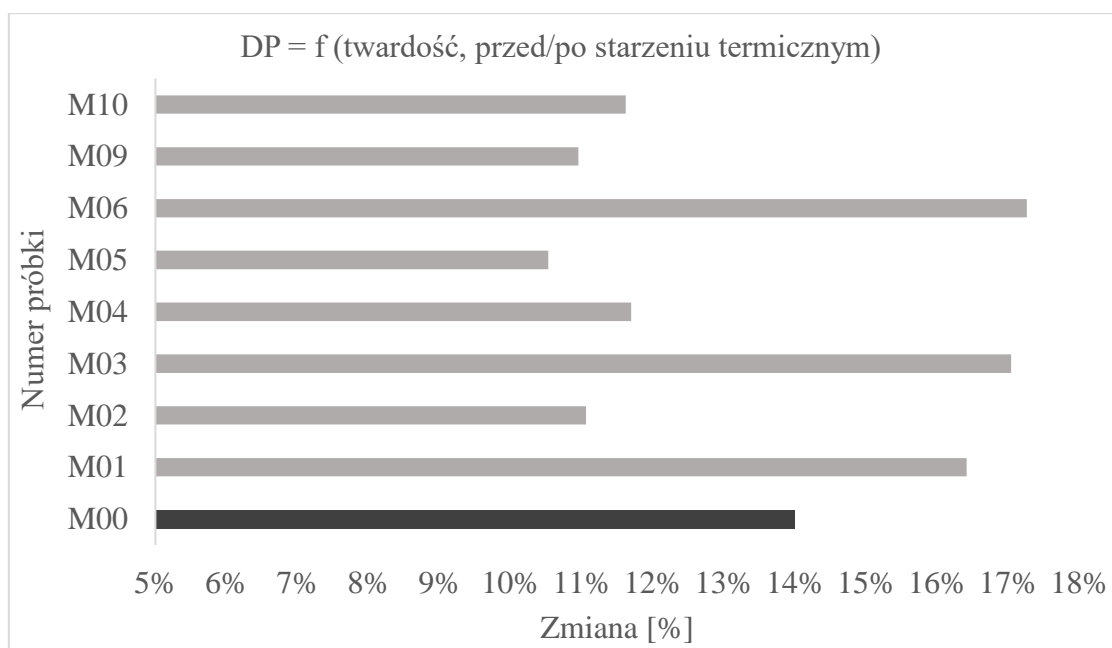
Wpływ dodatków przeciwdrobnoustrojowych na twardość mieszanki gumowej (Rys. 5.41) odnosi się wyłącznie do ich rodzaju. Zawartość 2% lub 4% danego dodatku nie powoduje znacznej zmiany twardości. Dla kompozytu z 4% zawartością kurkumy (M02) twardość jest wyższa o 2ShA od mieszaniny z 2% kurkumy (M01). Dla mieszanek z imbirem (M03, M04) i białą tytanową (M09, M10) twardości wynoszą odpowiednio: 58, 59, 61, 59 ShA. Dodatki przeciwdrobnoustrojowe w postaci kurkumy, imbiru i ditlenku tytanu powodują wzrost twardości kompozytów w porównaniu do mieszanki odniesienia M00. Twardość rośnie od dwóch do pięciu jednostek twardości ShA.

Dodatek chrzanu wpływa istotnie na twardość wytworzonych kompozytów EPDM M05 i M06. Spadek twardości do 34 i 37ShA, niezależnie od zawartości proszku, zgodny jest z niższym maksymalnym momentem obrotowym MH świadczącym o sztywności mieszanki.



Rysunek 5.41. Wpływ dodatków przeciwdrobnoustrojowych na twardość mieszanki EPDM

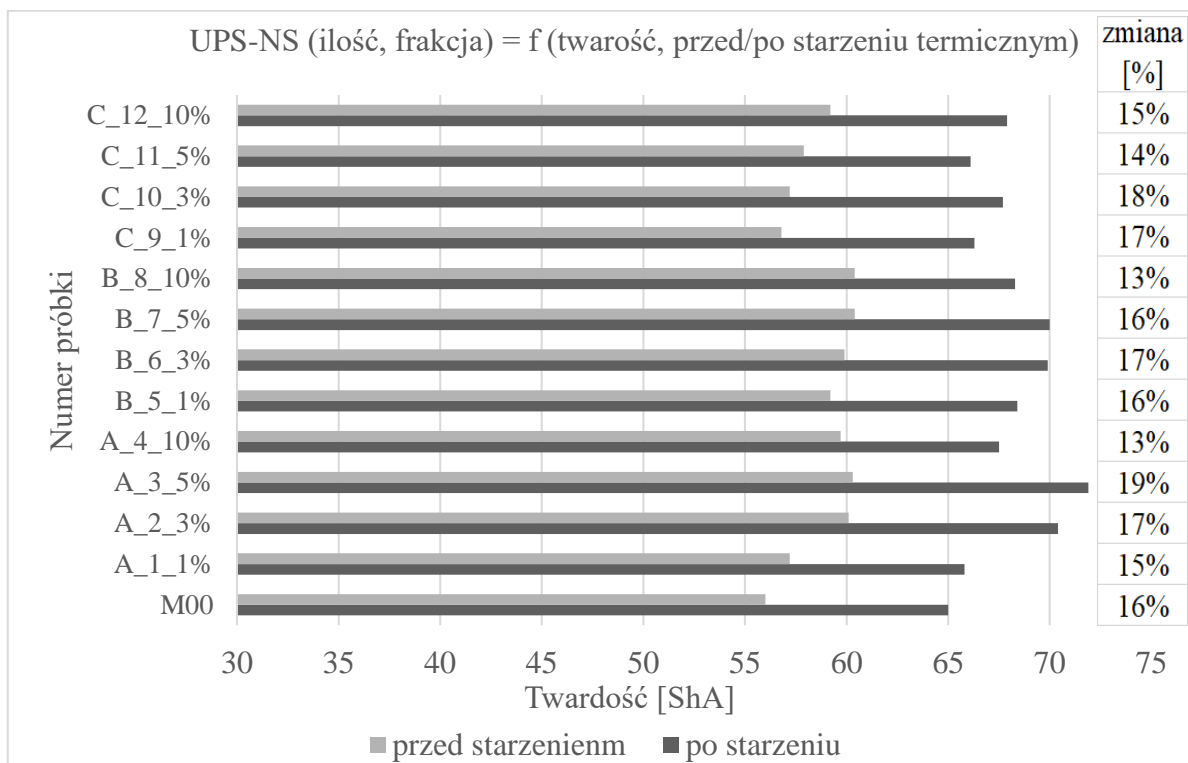
Twardości wszystkich wulkanizatów poddanych starzeniu termicznemu wzrosły co najmniej o 10% (Rys. 5.42). Najwyższe twardości po starzeniu, do wartości ok. 17%, wykazały próbki M01 (z 2% dodatkiem kurkumy), M03 (z 2% dodatkiem imbiru) i M06 (z 4% dodatkiem chrzanzu). Dla wulkanizatu odniesienia twardość wzrosła o 14%. Mniejsze zmiany w twardości wulkanizatów zaobserwowano w M02 (4% dodatek kurkumy), M04 (4% dodatek imbiru), M05 (2% dodatek chrzanzu) i dla kompozytów z ditlenkiem tytanu (M09, M10), które to wykazały najmniejszą rozbieżność wyników po starzeniu termicznym. Dla M10 (4% TiO_2) twardość wzrosła o 11,5% w stosunku do próbki przed starzeniem i o 0,5% w stosunku do wulkanizatu M09 (2% TiO_2).



Rysunek 5.42. Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z DP na twardość

e) ocena twardości kompozytów zawierających UPS-NS

Dla wulkanizatów zawierających proszek UPS-NS twardości rosną w zakresie $16\pm 3\%$ w stosunku do próbek niestarzonych do wartości 65-72ShA (Rys. 5.43). Nie zauważono żadnej zależności w uzyskanych wynikach twardości względem różnych frakcji proszków stosowanych w kompozytach.

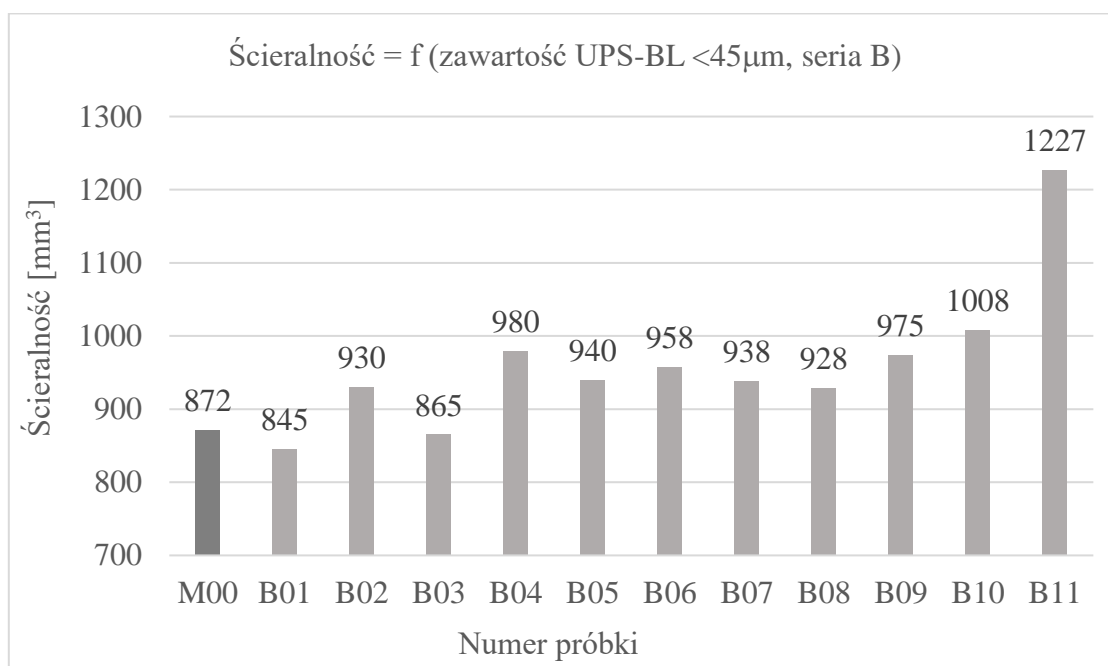


Rysunek 5.43. Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z UPS-NS na twardość

f) ocena ścieralności kompozytów zawierających UPS-BL

Wytworzone w warunkach laboratoryjnych kompozyty zawierające popiół UPS-BL poddano badaniom ścieralności metodą Schoppera-Schlobacha (Rys. 5.44). Dla wulkanizatu bazowego (M00) stopień wytarcia próbki, w przeliczeniu na objętość wyniósł 872mm^3 . Niższy ubytek materiału testowego zanotowano tylko dla próbek B01 i B03. Dla pozostałych materiałów, tj. dla wulkanizatów B02, B04-B09, ścieralność wynosi $930\text{-}980\text{mm}^3$. Dla kolejnych próbek parametr ulega pogorszeniu. Dla próbki zawierającej 30% UPS-BL (próbka B10) ścieralność wynosi 1008mm^3 , a dla kolejnej, B11 (35% dodatku)- 1227mm^3 . Jak pokazuje rysunek 4.82, w wynikach nie ujęto kompozytów zawierających więcej niż 35% UPS-BL. Próba badań ścieralności wulkanizatu B12 została przerwana. Spadek odporności na ścieranie jest spowodowany zbyt dużym udziałem cząstek stałych, które nie zostały zwilżone kauczukiem podczas wytwarzania i brakiem adhezji pomiędzy napełniaczem i osnową, co powoduje łatwe wyrywanie cząstek podczas badania i szybkie wytarcie materiału. Niewystarczający stopień adhezji wpływał na zmniejszenie, nie tylko odporności na ścieranie, ale wzrost twardości, lepkości kompozytów, a przez to pogorszenie procesów przetwórstwa.

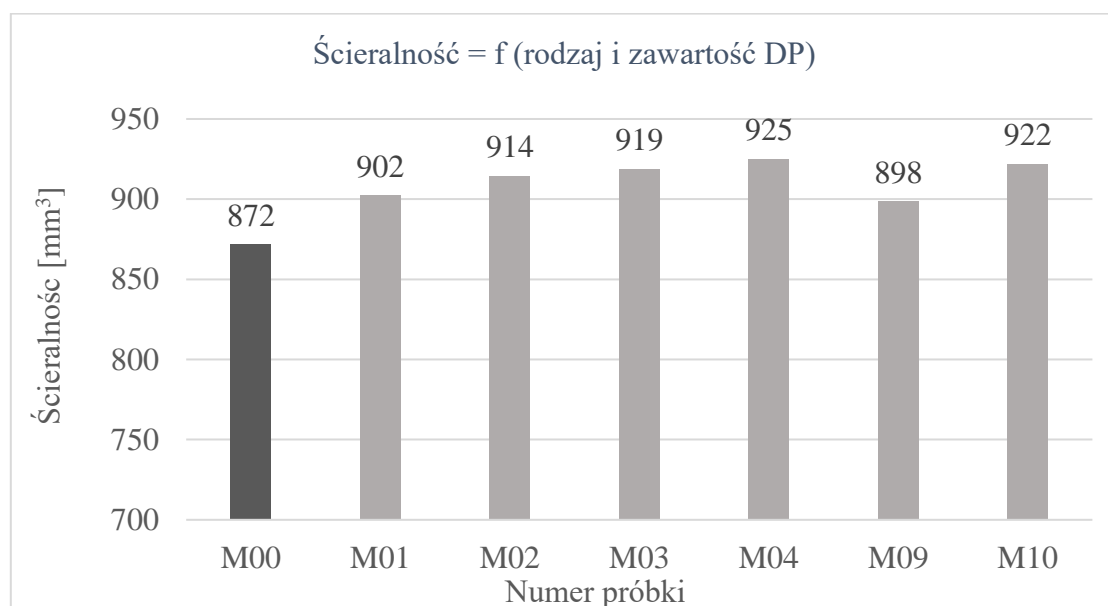
Wraz ze wzrostem stężenia UPS-BL następowało zmniejszenie odporności na ścieranie wytworzonych próbek, co wynika z mniejszych wartości gęstości sieciowania kompozytów, szczególnie od próbki B12 ($\Delta M=3,04\text{dNm}$). Zawartość UPS-BL powyżej 35% w kompozytach jest główną determinantą pogarszających się właściwości trybologicznych.



Rysunek 5.44. Wpływ zawartości UPS-BL (seria B) na ścieralność kompozytów

g) ocena ścieralności kompozytów zawierających DP

Dla kompozytów, w skład których wchodzi surowe przeciwdrobnoustrojowe zakres wyników ścieralności jest zbliżony i wynosi około 900mm^3 dla próbek zawierających 2% i 4% danego DP (Rys. 5.45).

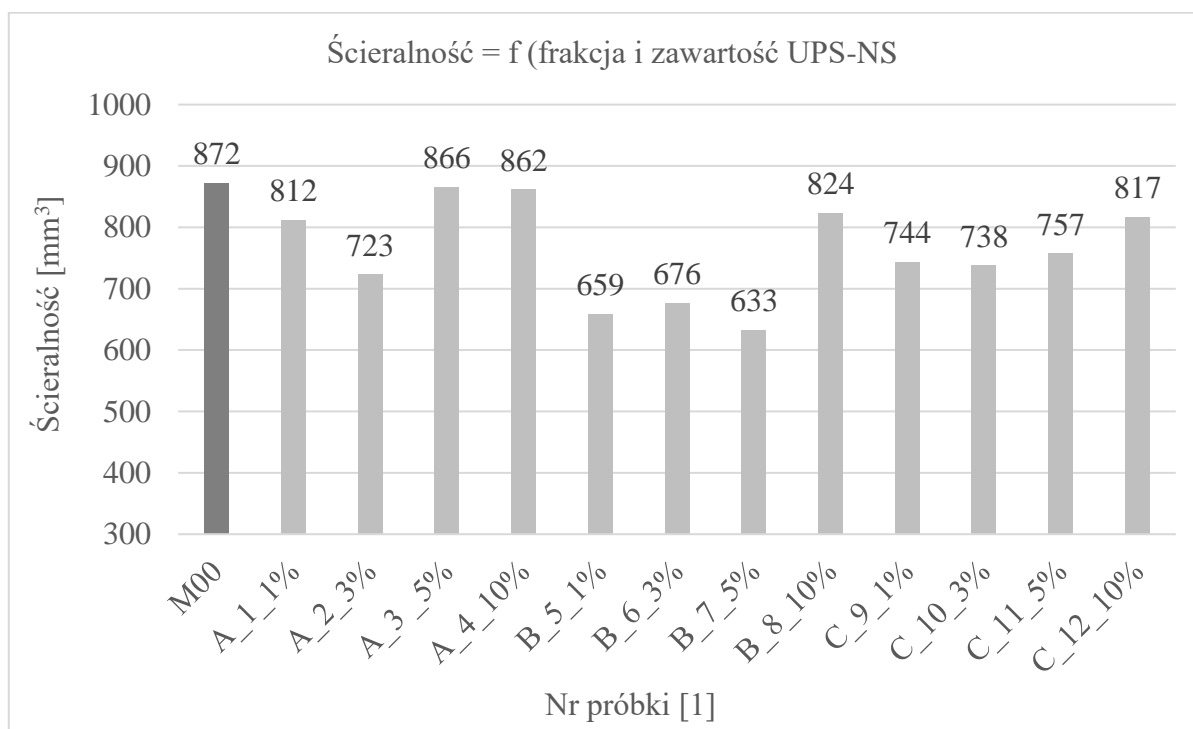


Rysunek 5.45. Wpływ dodatków przeciwdrobnoustrojowych na ścieralność mieszanki EPDM

W prezentowanych wynikach nie uwzględniono próbek chrzanu (M05, M06), których niska twardość determinuje zachowanie materiału podczas ścierania. Niska sztywność kompozytu M05 spowodowała „wrywanie”, a przez to niszczenie próbki na skutek tarcia obracającego się bębna ścierającego.

h) ocena ścieralności kompozytów zawierających UPS-NS

Poddane ścieralności wulkanizaty EPDM z UPS-NS wszystkich frakcji (<36 μ m, 36-71 μ m, 71-160 μ m) charakteryzuje mniejszy ubytek objętościowy w porównaniu z wulkanizatem odniesienia M00 (Rys. 5.46). Najmniejszą stratę objętościową odnotowano dla kompozytów zawierających pośrednią frakcję UPS-NS. Dla próbek zawierających 1, 3 i 5% popiołu startciu uległo ok. 650mm³ próbki, a przy 10%-owej zawartości-824mm³. W przypadku serii A mieszanin dla próbek o zawartości 1 i 3% UPS ścieralność spadała, dla pozostałych wyniosła 866 i 862mm³. Wulkanizaty serii C zawierające od 1-5% proszku ścierały się w podobnym stopniu pomniejszając objętość próbek o 744, 738 i 757mm³, dla próbki o największej (C_12_10%) ilości napełniacza poziom utraty objętości wyniósł 817mm³. Dla wszystkich kompozytów napełnionych UPS-NS poziom ścieralności materiałów, bez wpływu zastosowanej w mieszance frakcji popiołu, jest niższy niż dla mieszanki bazowej, przy czym największy ubytek próbek występuje dla mieszanin z 10%-ową zawartością UPS-NS.



Rysunek 5.46. Wpływ UPS-NS na ścieralność mieszanki EPDM

5.5. Właściwości wytrzymałościowe kompozytów EPDM

a) ocena właściwości wytrzymałościowych kompozytów z dodatkiem HK i HS

Wyniki badań właściwości mechanicznych przedstawiono w tablicy 5.17 oraz na rysunkach 5.47 i 5.48, na których pokazano porównanie wytrzymałości na rozciąganie oraz

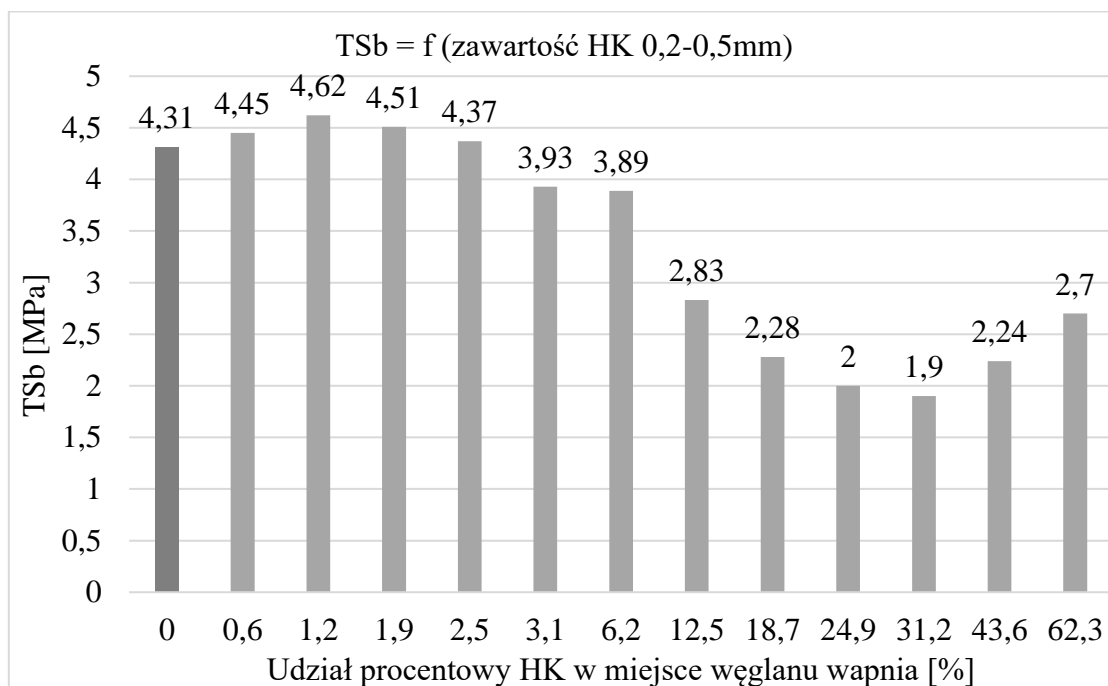
wydłużenia przy zerwaniu próbek materiałów zawierających haloizyt kalcynowany o frakcji 0,2-0,5mm z właściwościami sieciowanej mieszanki bazowej. TSb dla próbek wulkanizatów o zawartości napełniaczy do 3,1% (w przypadku HK<0,045mm do 6,2%) wynosi ok. 4MPa, przez co nie odbiega znacząco od wartości dla wulkanizatu zawierającego wyłącznie węglan wapnia (M00). W przypadku tych materiałów można mówić o kompatybilności napełniacza z polimerem. Przy większych ilościach każdej z frakcji wytrzymałość na rozciąganie maleje. Dla frakcji 0,20,5mm (Rys. 4.85) obserwuje się jednak rewersję wytrzymałości. Spadek TSb jest efektem tworzących się aglomeratów napełniacza, osłabiających wulkanizat. Wzrost wytrzymałości, po przekroczeniu stężenia napełniacza w ilości większej niż 50% napełniacza kredowego, wynikać może z otaczania przez polimer cząstek napełniacza dominującego, którego gęstość objętościowa jest większa. Wydłużenie przy zerwaniu w sposób analogiczny do pozostałych wulkanizatów odzwierciedlają kompozyty sporządzone przy użyciu frakcji HK 0,2-0,5mm. Gwałtowny spadek Eb następuje przy 12,5% napełnienia grubszych frakcji (>0,2mm), a dla najdrobniejszej (<0,045mm) przy 18,7% HK.

Tablica 5.17. Parametry mechaniczne kompozytów zawierających haloizyt kalcynowany

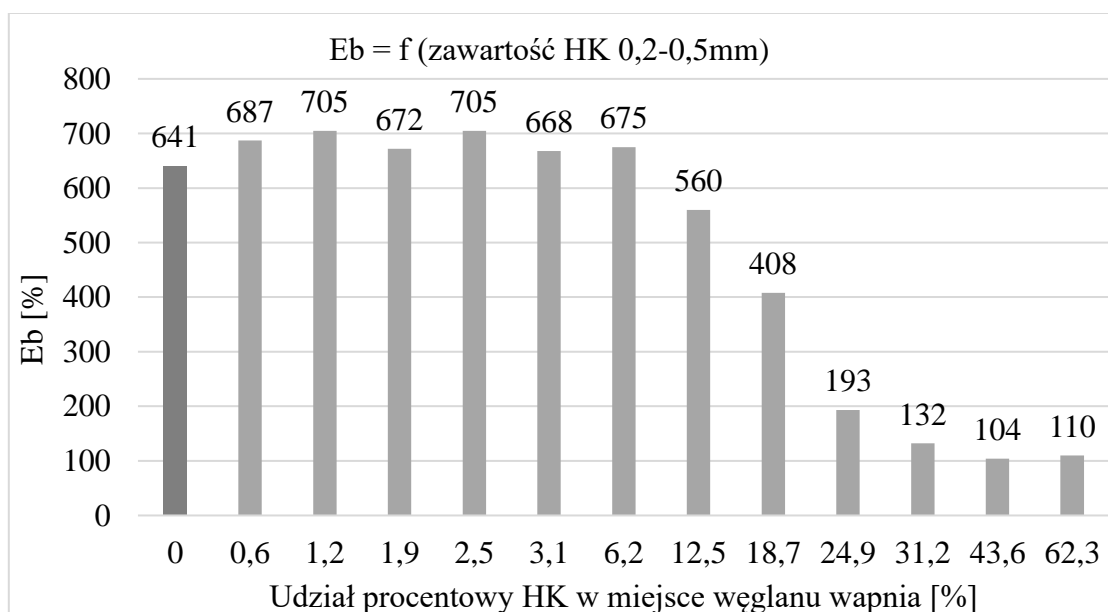
Udział HK [%]	Nr mieszanki	<0,045mm		Nr mieszanki	0,045-0,1mm		Nr mieszanki	0,1-0,2mm	
		TSb	Eb		TSb	Eb		TSb	Eb
		[MPa]	[%]		[MPa]	[%]		[MPa]	[%]
0,6	HK01	4,09	630	HK13	4,08	621	HK25	4,04	668
1,2	HK02	4,93	634	HK14	4,12	652	HK26	3,70	594
1,9	HK03	4,05	604	HK15	4,50	657	HK27	4,27	672
2,5	HK04	4,51	643	HK16	3,90	587	HK28	4,23	702
3,1	HK05	4,67	669	HK17	4,13	670	HK29	4,48	686
6,2	HK06	4,16	634	HK18	3,99	618	HK30	3,84	688
12,5	HK07	3,52	689	HK19	2,71	587	HK31	2,30	509
18,7	HK08	2,78	428	HK20	2,32	406	HK32	2,06	294
24,9	HK09	2,34	237	HK21	1,96	142	HK33	2,22	237
31,2	HK10	2,37	227	HK22	2,33	149	HK34	2,29	189
43,6	HK11	2,24	102	HK23	2,73	116	HK35	2,05	142
62,3	HK12	2,14	140	HK24	2,19	111	HK36	2,31	103
Udział HK [%]	Nr mieszanki	0,2-0,5mm		Nr mieszanki	0,5-0,8mm		Nr mieszanki	>0,8mm	
		TSb	Eb		TSb	Eb		TSb	Eb
		[MPa]	[%]		[MPa]	[%]		[MPa]	[%]
0,6	HK37	4,45	687	HK49	4,82	740	HK61	4,86	729
1,2	HK38	4,62	705	HK50	4,22	681	HK62	4,81	739
1,9	HK39	4,51	672	HK51	4,05	690	HK63	3,89	691
2,5	HK40	4,37	705	HK52	4,01	672	HK64	4,25	728
3,1	HK41	3,93	668	HK53	4,21	707	HK65	4,19	733
6,2	HK42	3,89	675	HK54	3,41	666	HK66	3,57	655
12,5	HK43	2,83	560	HK55	2,67	544	HK67	2,61	510
18,7	HK44	2,28	408	HK56	2,37	483	HK68	2,35	279
24,9	HK45	2,00	193	HK57	2,00	145	HK69	2,06	180

cd. Tablicy 5.17. Parametry mechaniczne kompozytów zawierających haloizyt kalcynowany

Udział HK [%]	Nr mieszanki	0,2-0,5mm		Nr mieszanki	0,5-0,8mm		Nr mieszanki	>0,8mm	
		TSb [MPa]	Eb [%]		TSb [MPa]	Eb [%]		TSb [MPa]	Eb [%]
31,2	HK46	1,90	132	HK58	2,35	150	HK70	2,13	173
43,6	HK47	2,24	104	HK59	2,56	141	HK71	1,94	120
62,3	HK48	2,70	110	HK60	2,78	124	HK72	2,91	107



Rysunek 5.47. Wpływ zawartości HK 0,2-0,5mm na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu



Rysunek 5.48. Wpływ zawartości HK 0,2-0,5mm na wydłużenie przy zerwaniu

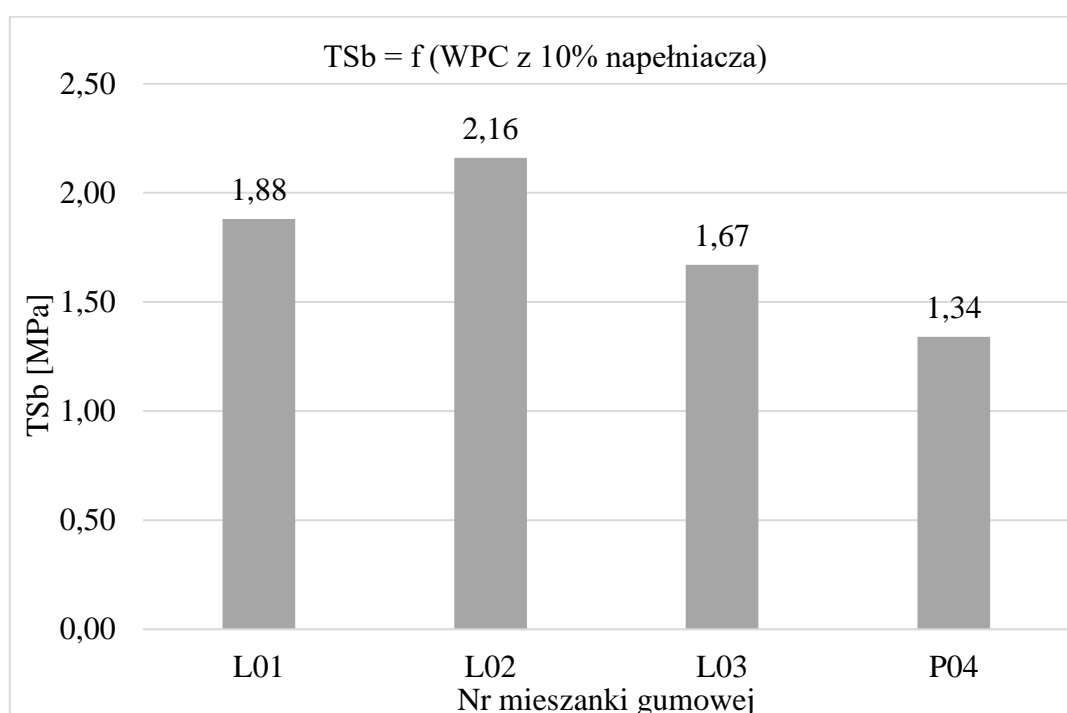
Uzyskane wyniki badań mechanicznych kompozytów zawierających haloizyt surowy analogicznie odzwierciedlają przynależność do tej samej grupy napelnaczy glinokrzemianowych, poprzez spadek wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu wraz ze zwiększonym udziałem HS. Parametry TSb dla kompozytów (Tab. 5.18) są jednak wyższe niż dla HK, a niższe wartości wytrzymałości wykazują kompozyty od 12,5% zawartości HS. W odniesieniu do Eb, spadek wartości obserwuje się przy 18,7% dodatku HS w kompozycji polimerowej EPDM.

Tablica 5.18. Parametry mechaniczne kompozytów zawierających haloizyt surowy

Udział HS [%]	Nr mieszanki	<0,1mm		Nr mieszanki	0,1-0,2mm	
		TSb [MPa]	Eb [%]		TSb [MPa]	Eb [%]
0,6	HS01	4,96	619	HS25	4,57	716
1,2	HS02	5,3	645	HS26	4,97	725
1,9	HS03	4,83	622	HS27	4,78	662
2,5	HS04	4,87	645	HS28	5,06	672
3,1	HS05	4,72	781	HS29	4,5	679
6,2	HS06	4,66	814	HS30	4,4	681
12,5	HS07	3,1	705	HS31	2,84	561
18,7	HS08	2,32	321	HS32	2,02	246
24,9	HS09	2,49	226	HS33	2,19	193
31,2	HS10	2,22	171	HS34	1,99	148
43,6	HS11	2,41	104	HS35	2,48	146
62,3	HS12	2,32	66	HS36	2,79	129
Udział HS [%]	Nr mieszanki	0,2-0,5mm		Nr mieszanki	>0,5mm	
		TSb [MPa]	Eb [%]		TSb [MPa]	Eb [%]
0,6	HS37	4,55	767	HS49	4,7	701
1,2	HS38	4,67	731	HS50	4,86	700
1,9	HS39	4,74	684	HS51	4,78	657
2,5	HS40	4,85	751	HS52	4,7	666
3,1	HS41	4,84	739	HS53	4,45	620
6,2	HS42	4,39	771	HS54	4,56	600
12,5	HS43	3,58	701	HS55	2,42	420
18,7	HS44	1,87	163	HS56	3,25	155
24,9	HS45	2,08	192	HS57	2,2	120
31,2	HS46	2,62	217	HS58	2,37	111
43,6	HS47	2,39	118	HS59	2,76	100
62,3	HS48	2,61	168	HS60	3,39	101

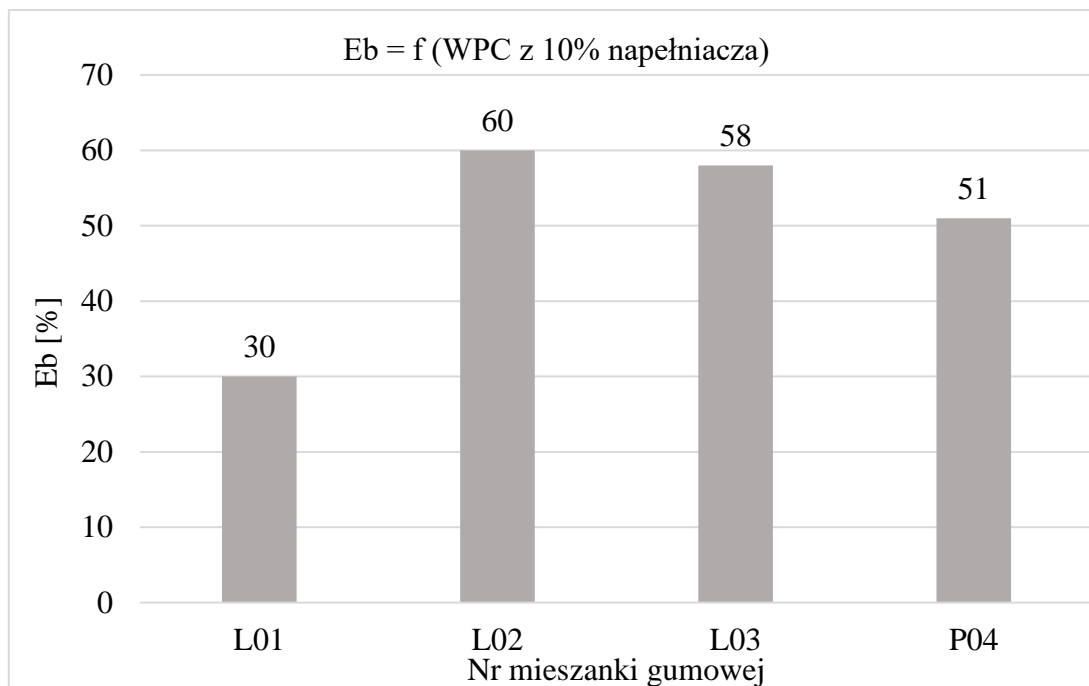
b) ocena właściwości wytrzymałościowych kompozytów WPC

Zastosowanie napełniacza organicznego w postaci długich włókien celulozowych w kompozycie polimerowym, w ilości 10% wag., ma istotny wpływ na właściwości mechaniczne sporządzonych wulkanizatów polimerowych (Rys. 5.49). Rozrzut w wynikach badań wytrzymałości na rozciąganie wynikać może z nierównomiernej, ale i trudnej do zapewnienia dystrybucji zastosowanych włókien w kompozycie, a przez to uzyskania niepowtarzalnych próbek, tzw. hantli, do badań. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów WPC wynosi 1,88; 2,16; 1,67MPa dla próbek laboratoryjnych i 1,34MPa (próbka P04) dla materiału wytworzonego w warunkach przemysłowych, co stanowi 200-250% gorszy wynik wobec wulkanizatu odniesienia.



Rysunek 5.49. Wpływ materiału organicznego na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu

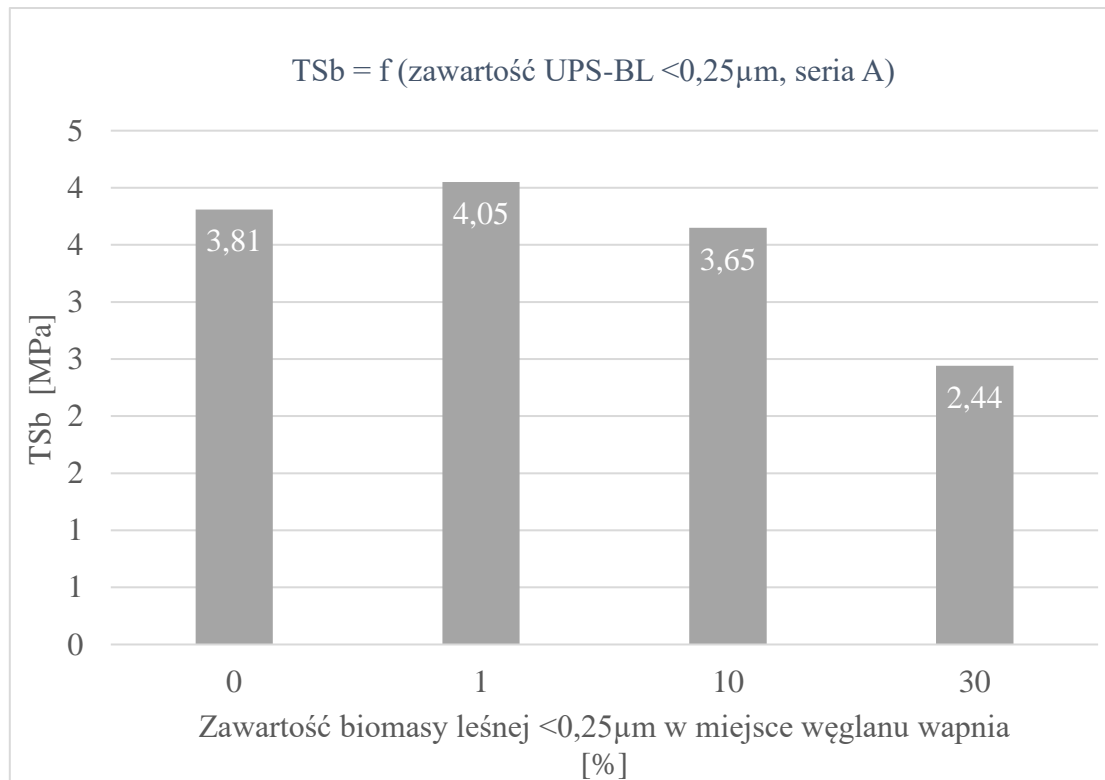
W przypadku wydłużenia w chwili zrywania dla kompozytu WPC wyniki są kilkudziesięciokrotnie gorsze od uzyskanego dla wulkanizatu bazowego (Rys. 5.50). Dla trzech próbek laboratoryjnych (L01-L03) i wytworzonej w warunkach przemysłowych (P04) E_b jest $\leq 60\%$ co, w odniesieniu do mieszanki referencyjnej M00 daje wynik gorszy o ok. 580%. Dla laboratoryjnej próbki L01 wydłużenie przy zerwaniu wynosi 30% i jest znacznie niższe od wartości otrzymanych dla pozostałych próbek. Przyczynę można upatrywać w tym, że mieszankę gumową L01 sporządzano jako pierwszą, tj. przy najchłodniejszym (przede wszystkim zimnych rotorach miksera) układzie mieszającym, utrudniając wchłanianie włókien konopnych w osnowę polimerową. W efekcie tego lepkość kinematyczna kompozycji jest większa (60,2MU), a przez to układ polimerowy sztywny i bardziej podatny na zerwanie.



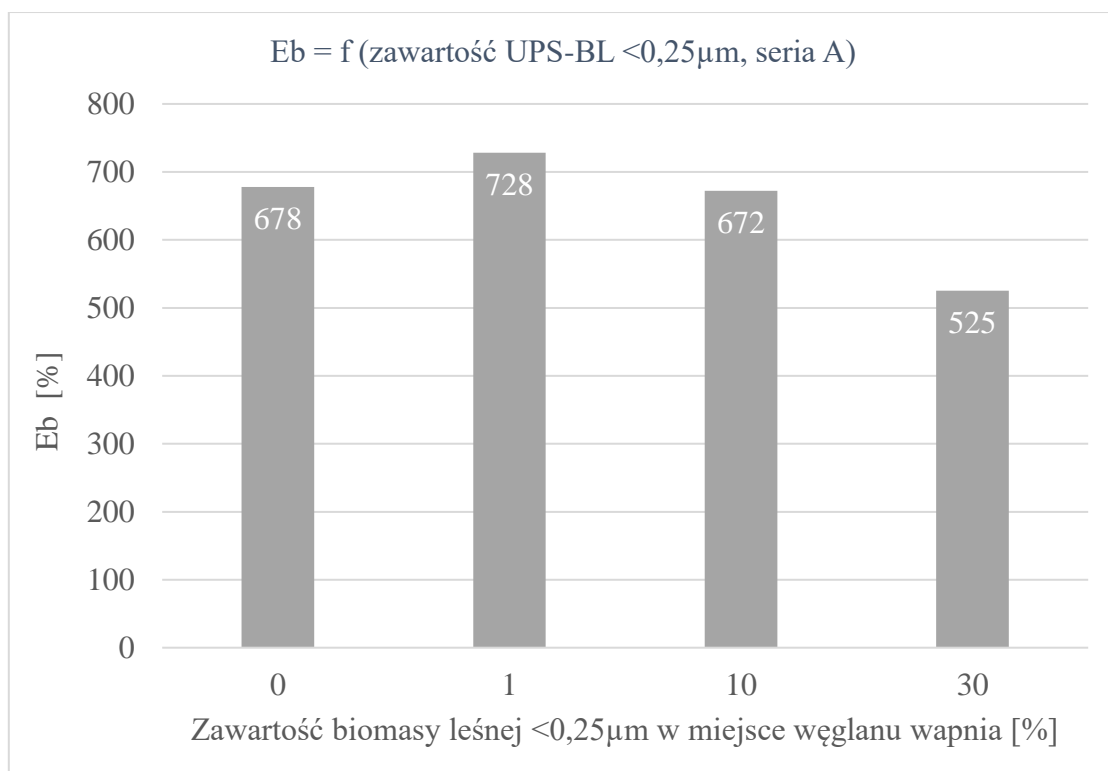
Rysunek 5.50. Wpływ materiału organicznego na wydłużenie przy zerwaniu

c) ocena właściwości wytrzymałościowych kompozytów z dodatkiem UPS-BL

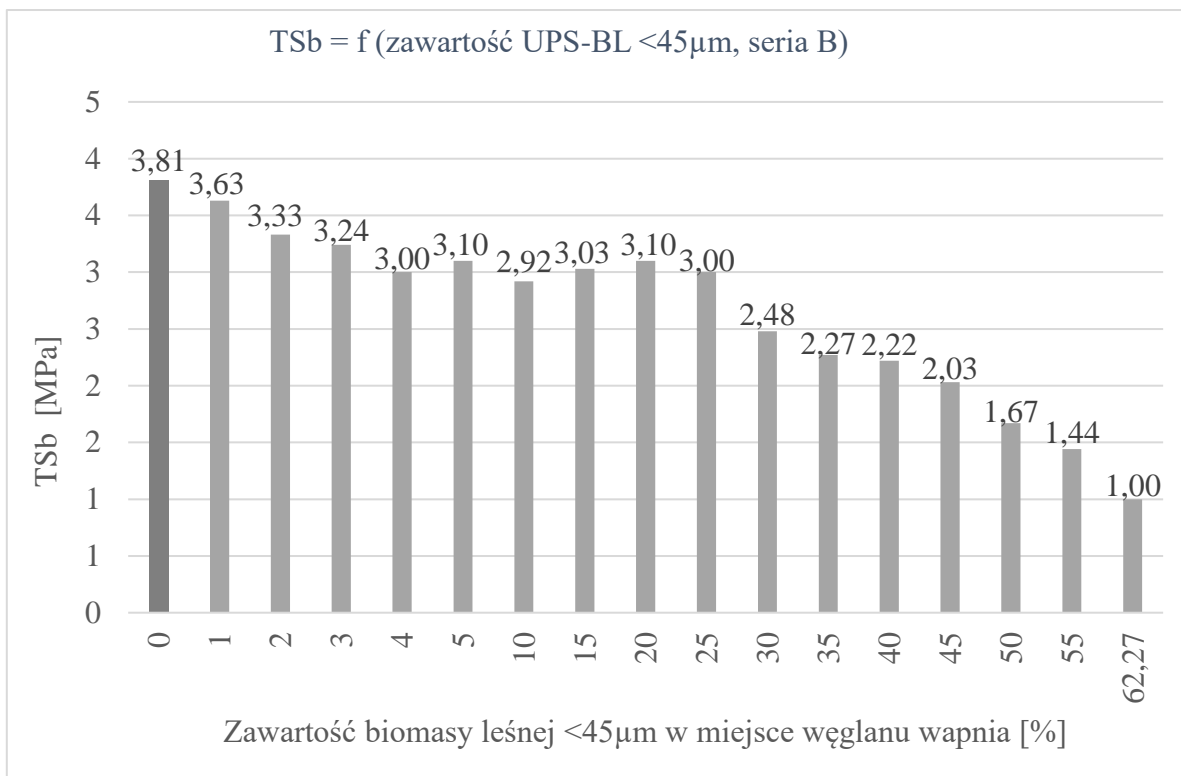
Dla sporządzonych trzech serii badań zawierających UPS-BL, wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie dla próbek laboratoryjnych (seria A, B) maleją wraz z rosnącym udziałem popiołu UPS-BL (Rys. 5.51 i 5.53). Próbka z 1% dodatku popiołu $<0,25\mu\text{m}$ charakteryzuje się wyższym TSb niż dla wulkanizatu odniesienia. Dla pozostałych próbek tej serii wyniki maleją do wartości 2,44MPa przy 30%-owym napełnieniu mieszaniny. Porównując właściwości laboratoryjnie wytworzonych wulkanizatów o tej samej zawartości UPS-BL lecz różnej frakcji ($<0,25\mu\text{m}$ i $<0,45\mu\text{m}$), kompozyty serii A posiadają wytrzymałości na wyższym poziomie. Dla kompozytu z udziałem 1% UPS różnica wytrzymałości wynosi 0,42MPa, przy 10%-0,73MPa, a dla 30%-owego napełnienia próbka serii B posiada marginalnie wyższą wartość. To samo porównanie dla wydłużenia przy zerwaniu wykazuje niższe parametry wytrzymałości dla próbek serii A. Wulkanizaty B01-B15 posiadają wyższe wydłużenia przy zerwaniu od mieszanki referencyjnej, poza próbką B16, której Eb wynosi 431% i jest o 247% niższe od wulkanizatu odniesienia (Rys. 5.52 i 5.54). Dla materiałów wytworzonych w skali przemysłowej (C01-C03) o różnej zawartości, tj. 4, 8, 12% UPS-BL, wytrzymałość wynosi ok. 3,5MPa i jest porównywalna do przemysłowego wulkanizatu bazowego z wartością 3,55MPa (Tab. 5.19).



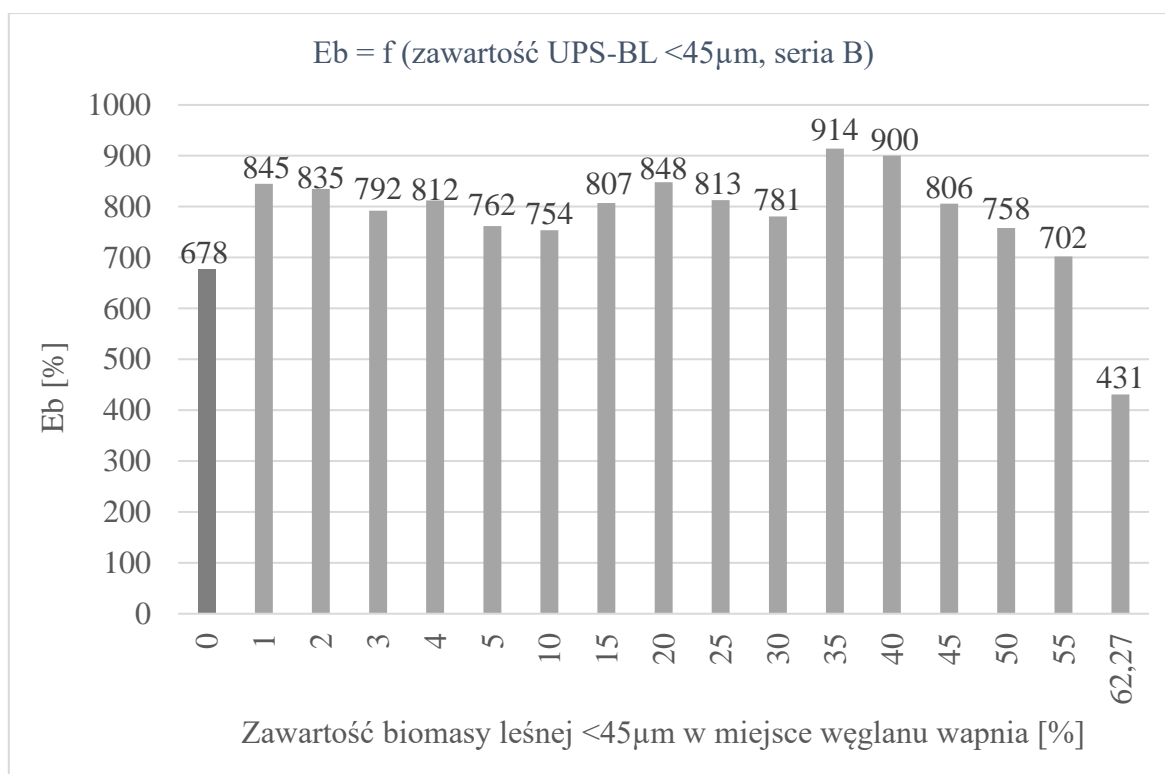
Rysunek 5.51. Wpływ zawartości biomasy leśnej <0,25μm (seria A) na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu



Rysunek 5.52. Wpływ zawartości biomasy leśnej <0,25μm (seria A) na wydłużenie przy zerwaniu



Rysunek 5.53. Wpływ zawartości biomasy leśnej <45µm (seria B) na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu



Rysunek 5.54. Wpływ zawartości biomasy leśnej <45µm (seria B) na wydłużenie przy zerwaniu

Tablica 5.19. Właściwości mechaniczne kompozytów z UPS-BL, sporządzonych w skali przemysłowej

Próbka	Zawartość UPS-BL w	TSb [MPa]	Eb [%]
nr	miejsce CaCO ₃ [%]	Fracja UPS-BL <45µm	
M00	0	3,55	618
C01	4	3,50	628
C02	8	3,48	716
C03	12	3,69	502

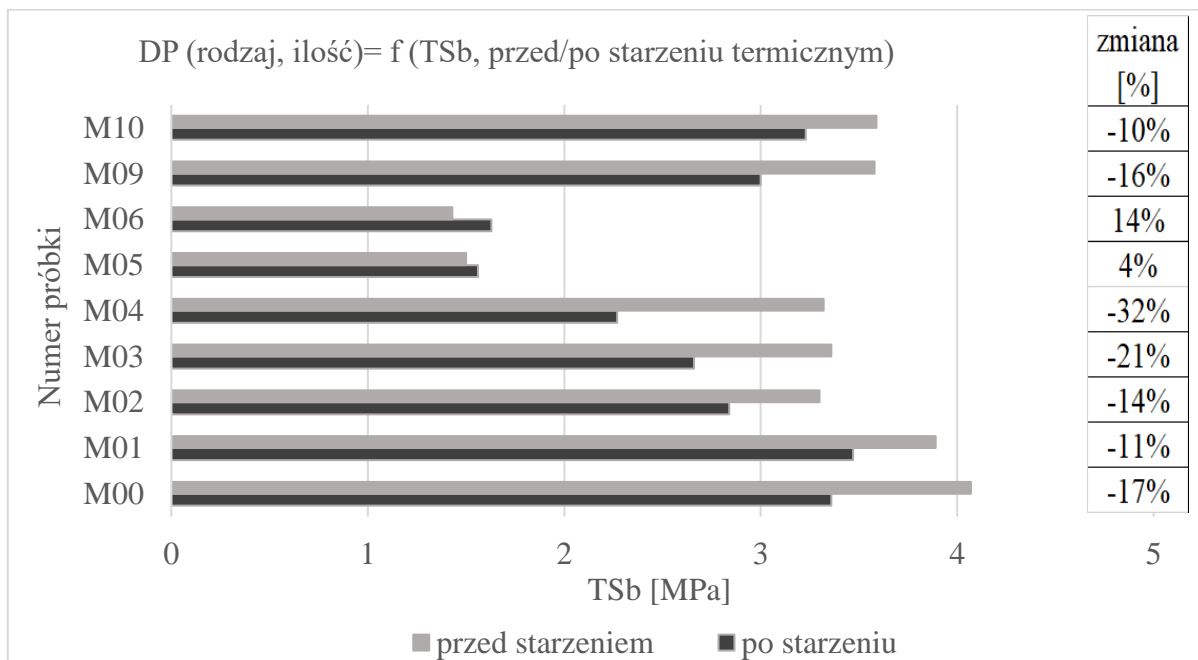
Spośród próbek, w których zastosowano uboczny produkt spalania biomasy leśnej, starzeniu termicznemu poddano próbki do badań wytrzymałościowych serii A (3 próbki) i serii B (16 próbek). Wyniki zaprezentowano w tablicy 5.20. Wytrzymałość na rozciąganie TSb i wydłużenie przy zerwaniu Eb maleją po czasie starzenia. Dla próbek serii A zauważono mniejszy spadek właściwości niż dla próbek serii B. Dla porównania, przy 30%-wym udziale frakcji <0,25µm (próbka A03), TSb zmalało o 0,35MPa (14%), dla próbki o tej samej zawartości proszku <45µm (próbka B10) o 0,56MPa (23%). Zmiana właściwości TSb dla starzonych próbek A01 i A02 jest nieduża, szczególnie w przypadku próbki A01-0,04MPa. Eb dla wulkanizatów serii A malej o ok. 120% wartości wydłużenia, dla próbki B10 (30% UPS-BL, <45µm) wynosi 203%. Dla kolejnych kompozytów, np. B12, B13 wydłużenie przy zerwaniu maleje odpowiednio o 310% i 384% wartościowo. Dla próbek o niższych wartościach Eb przed badaniem, pogorszenie parametrów Eb jest mniej zauważalne i wynosi dla próbki B14 215% (z 758% w stanie wyjściowym do 543% po badaniu po starzeniu).

Tablica 5.20. Właściwości mechaniczne kompozytów z UPS-BL po starzeniu termicznym dla serii A i B

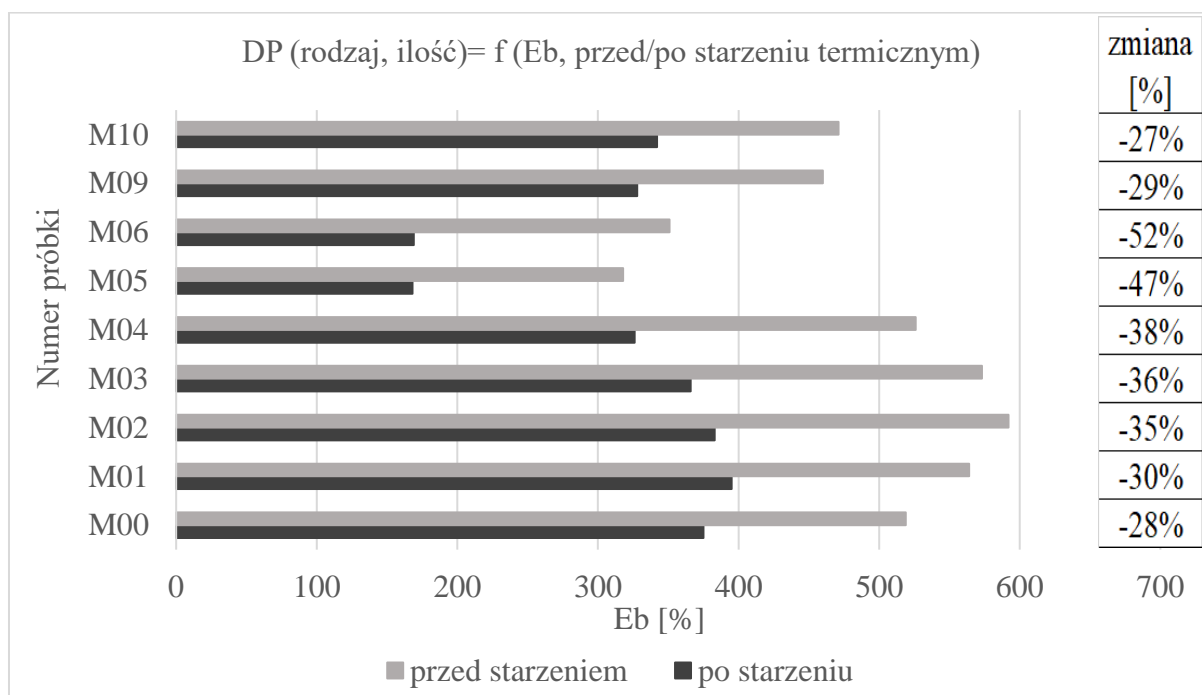
Nr próbki	M00	A01	A02	A03	B01	B02	B03	B04	B05	B06
Zawartość UPS-BL [%]	0	1	10	30	1	2	3	4	5	10
TSb po starzeniu [MPa]	3,66	4,01	3,45	2,09	3,64	3,27	3,11	2,87	2,77	2,68
Eb po starzeniu [%]	534	602	554	404	735	730	689	674	677	662
Nr próbki	B07	B08	B09	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
Zawartość UPS-BL [%]	15	20	25	30	35	40	45	50	55	62,27
TSb po starzeniu [MPa]	2,27	2,1	2,03	1,92	1,89	1,77	1,66	1,02	0,92	0,88
Eb po starzeniu [%]	632	611	601	578	588	590	530	543	523	387

d) ocena właściwości wytrzymałościowych kompozytów z dodatkiem DP

Dla wulkanizatów zawierających dodatki przeciwdrobnoustrojowe, większy wpływ starzenia odnotowano, w ujęciu procentowym (prawa strona rysunku), dla wydłużenia przy zerwaniu Eb (Rys. 5.56).



Rysunek 5.55. Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z DP na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu

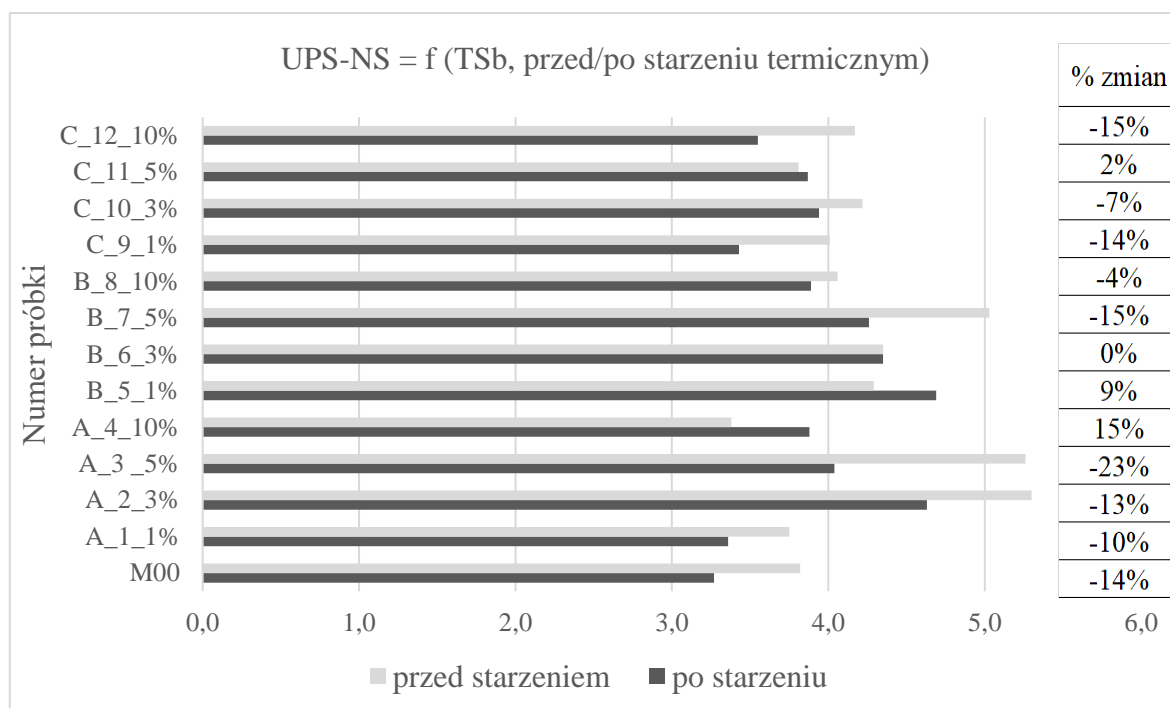


Rysunek 5.56. Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z DP na wydłużenie przy zerwaniu

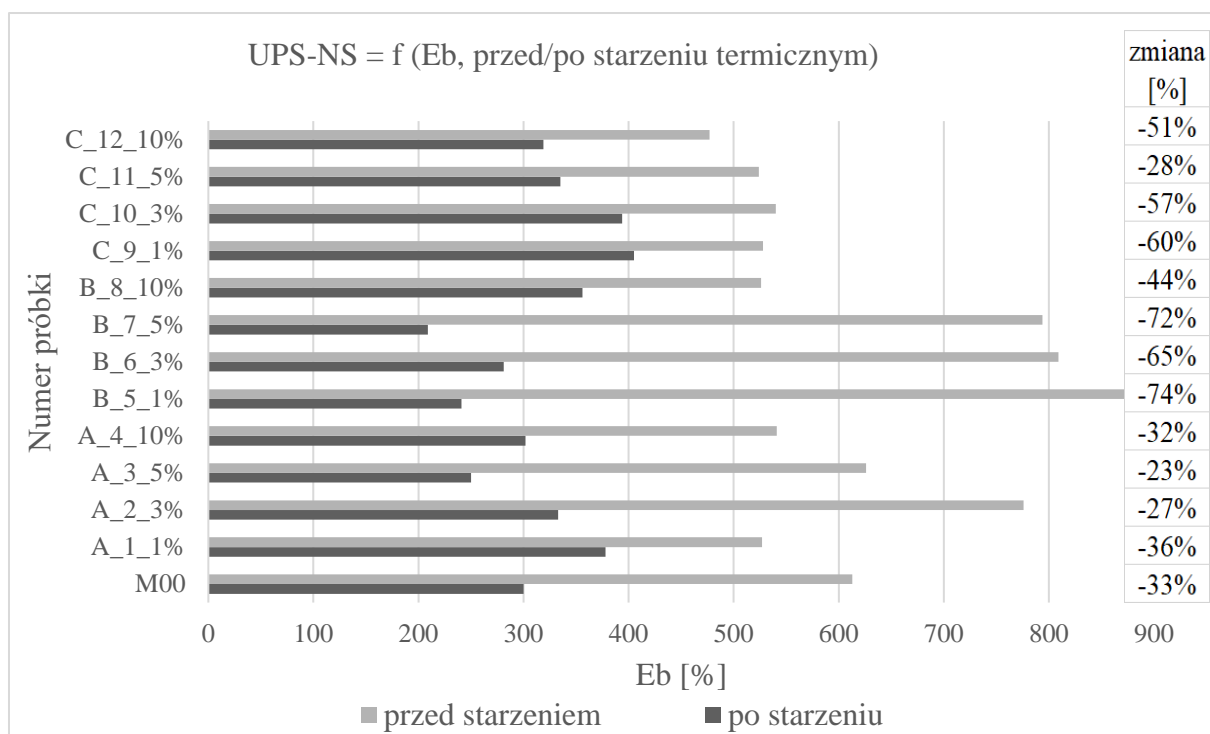
Największy wpływ starzenia termicznego zauważono przy Eb, dla próbek o najniższych właściwościach w stanie wyjściowym, zawierających o chrzan - M05 i M06. Spadek ten wyniósł ok. 50%. U pozostałym wulkanizatów Eb po starzeniu jest porównywalne z poziomem utraty właściwości dla M00 i wynosi $30 \pm 5\%$ w stosunku do próbek początkowych. Większy bądź mniejszy udział DP, 2% lub 4%, w obrębie danej próbki, nie przekłada się na zależności wynikowe parametrów TSb i Eb. W przypadku TSb starzenie miało największy wpływ na wulkanizaty sporządzone z imbiru – próbki M03 i M04, gdzie pogorszenie wytrzymałości wyniosło 21% (M03) i 32% (M04) (Rys. 5.55). Jedynie dla próbek chrzanu (M05 i M06) wartości parametru TSb po starzeniu są wyższe o 4% (M05) i 14% (M06). Może to wynikać z niedowulkanizowania mieszanki z tym dodatkiem przed starzeniem (niższe TSb, wyższe Eb) i jej dosięgniowanie podczas procesu starzenia (wyższe TSb, niższe Eb).

e) ocena właściwości wytrzymałościowych kompozytów z dodatkiem UPS-NS

W przypadku kompozytów zawierających UPS-NS wytrzymałość na rozciąganie maleje, w większości przypadków, a wydłużenie przy zerwaniu maleje dla wszystkich próbek zbadanych po starzeniu termicznym. Spadek właściwości mieści się w przedziale od -4% do -23%. Dla niektórych próbek wulkanizatów, bez jakiegokolwiek zależności, wartości TSb poprawiły się. Może to być częściowo związane z efektem, jaki założono dla próbki chrzanu lub też łączyć się z wiosełkiem, które podczas badań wytrzymałościowych „zerwało się” przedwcześnie w miejscu gdzie nastąpiła aglomeracja drobnych cząstek popiołu UPS-NS. Analizując wyniki na rys. 5.57 nie zauważa się korelacji, zależności względem składu kompozytów, czy użytych frakcji popiołu.



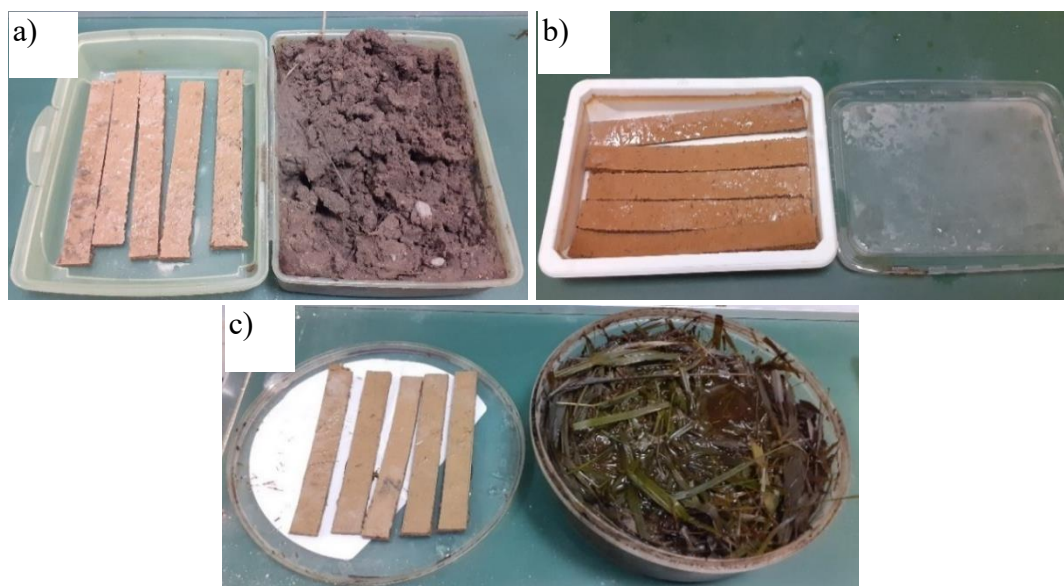
Rysunek 5.57. Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z UPS-NS na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu



Rysunek 5.58. Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z UPS-NS na wydłużenie przy zerwaniu

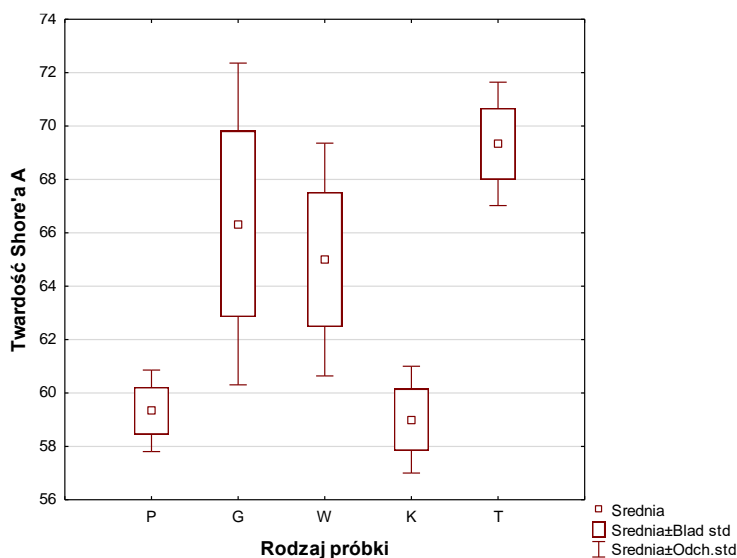
5.6. Ocena trwałości kompozytu z materiałem organicznym w warunkach środowiskowych

Wygląd badanych próbek po testach degradacji przedstawiono na rysunku 5.59. Jak widać z zamieszczonych fotografii - po wykonanych testach, wszystkie próbki przetrwały test wytrzymałościowy.



Rysunek 5.59. Widok próbek po testach degradacji: a) w glebie, b) w wodzie, c) w kompoście

W celu sprawdzenia ich faktycznych właściwości użytkowych wykonano szereg zróżnicowanych badań. W celu łatwiejszego opisu uzyskanych wyników próbki oznaczono: P04_P- w stanie wyjściowym, P04_G- po degradacji w glebie, P04_W- po degradacji w wodzie, P04_K- po degradacji w kompoście, P04_T- po testach wygrzewania. Na rys. 5.60 przedstawiono wyniki pomiarów twardości badanych próbek. Nieoczekiwanie okazało się, że próbki P04_T, G i W charakteryzowały się większą twardością niż próbka w stanie wyjściowym.

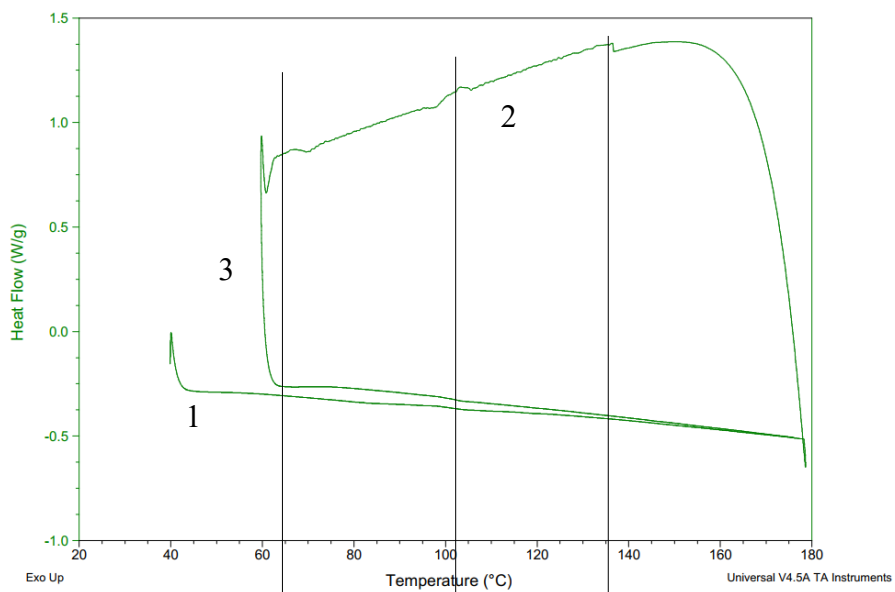


Rysunek 5.60. Wyniki pomiarów twardości próbek po testach degradacji i wygrzewania

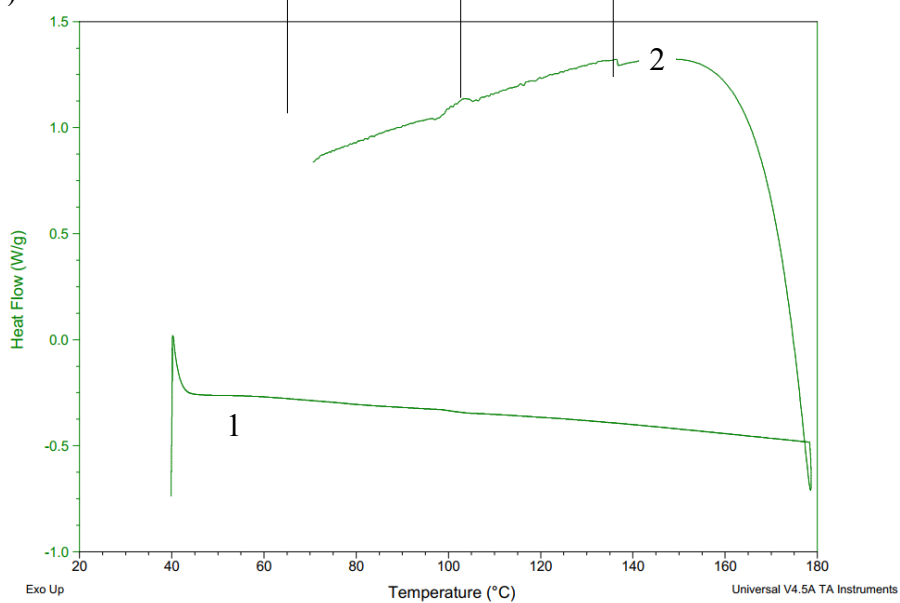
Jedynie próbka po teście degradacji w wodzie miała twardość zbliżoną do twardości próbki wyjściowej. W odniesieniu do próbki po testach wygrzewania (oznaczenie P04_T) można przypuszczać, że wzrost twardości nastąpił w wyniku lepszego przereagowania składników kompozycji, być może nie do końca kompatybilnej bądź też usunięcia niestabilnych składników lotnych z próbki podczas wygrzewania. Badanie DSC nie przyniosły wielu informacji o zachowaniu się badanych materiałów (Rys. 5.61). Obie próbki charakteryzują się występowaniem podobnych pików krystalizacyjnych podczas chłodzenia w obszarze temperatur: 98-105°C oraz 138°C (Rys. 5.61a, krzywa 2).

Odnosząc to do przebiegu wykresów z rysunku 5.62 (krzywe utraty masy TGA oraz pochodne termogravimetryczne DTG w funkcji temperatury), można zauważyć, że próbki ulegają dwustopniowej degradacji. Ubytki masy podczas pierwszego stopnia rozkładu wynoszą ~22 %; natomiast podczas drugiego ~18%. Temperatury maksymalnej szybkości degradacji (maksima na krzywych DTG) wynoszą odpowiednio 317°C; 466°C (próbki w stanie wyjściowym) oraz 325°C; 464°C (próbki po testach wygrzewania). Pozostałość sucha wynosi ~60%. Pierwszy etap degradacji (25-401°C) związany jest prawdopodobnie z wydzielaniem oleju używanego jako plastyfikator i/lub parafiny stosowanej jako środek smary oraz obecnego w próbce polietylenu— typowych składników występujących w EPDM. Drugi etap rozkładu (470°C) jest skutkiem degradacji głównych łańcuchów EPDM. Próbki po testach wygrzewania charakteryzują się nieco lepszą stabilnością termiczną w niższych temperaturach (podczas pierwszego stopnia degradacji) w porównaniu do próbek wyjściowych, co pozwala wnioskować, iż wygrzewanie usuwa składniki lotne z próbek poprawiając tym ich odporność termiczną.

a)

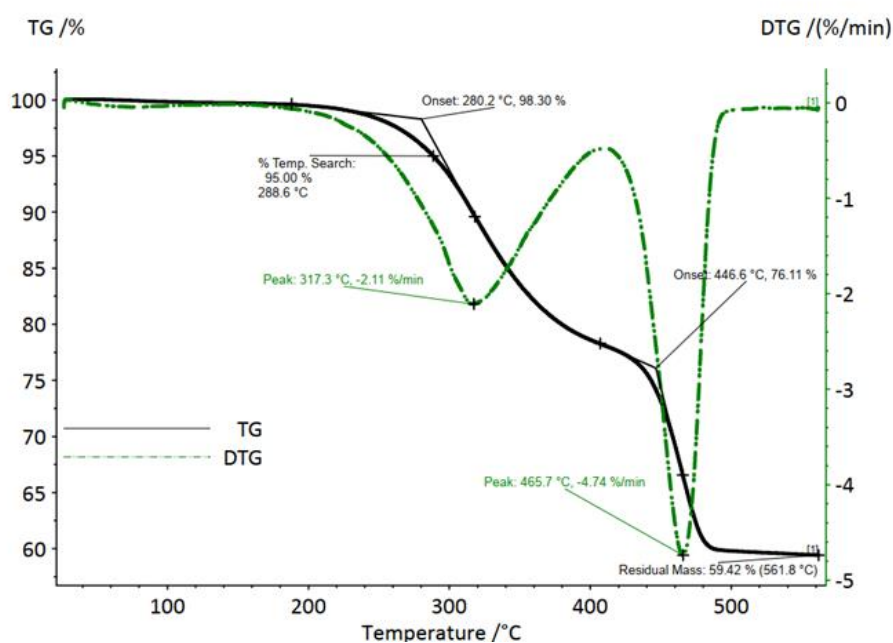


b)

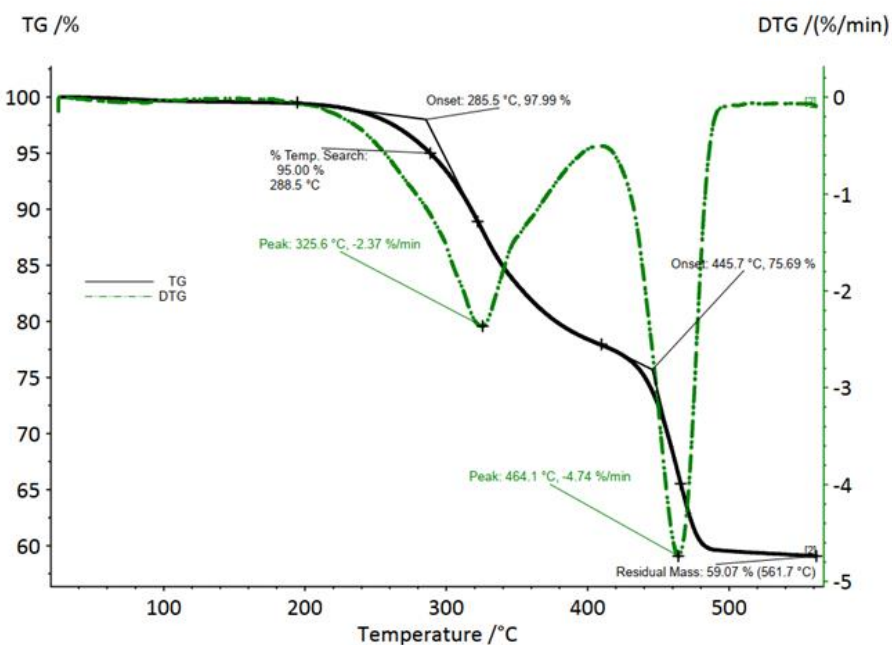


Rysunek 5.61. Wyniki badań za pomocą DSC: a) próbki w stanie wyjściowym, b) próbki po testach wygrzewania; 1- pierwsze grzanie, 2- chłodzenie, 3- drugie grzanie

a)



b)

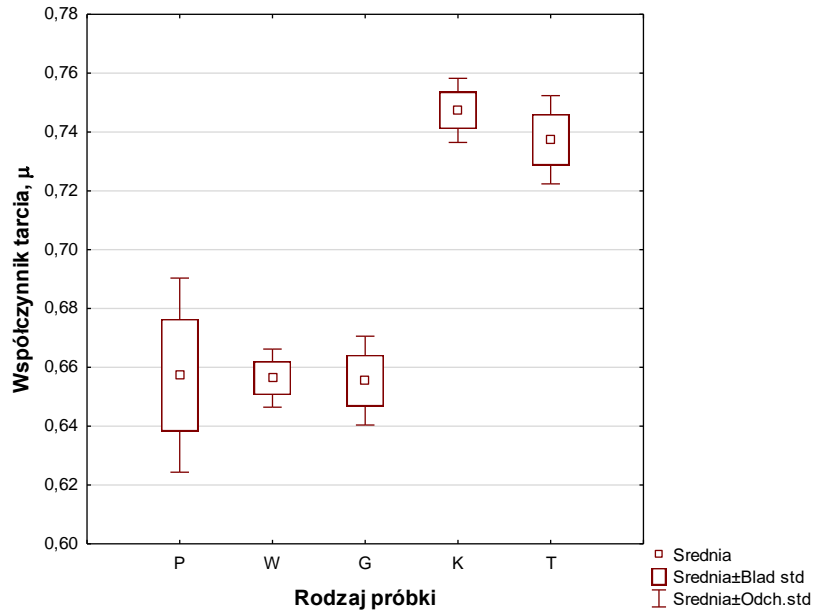


Rysunek 5.62. Wyniki badań TG/DTG dla próbek: a) w stanie wyjściowym, b) po testach wygrzewania

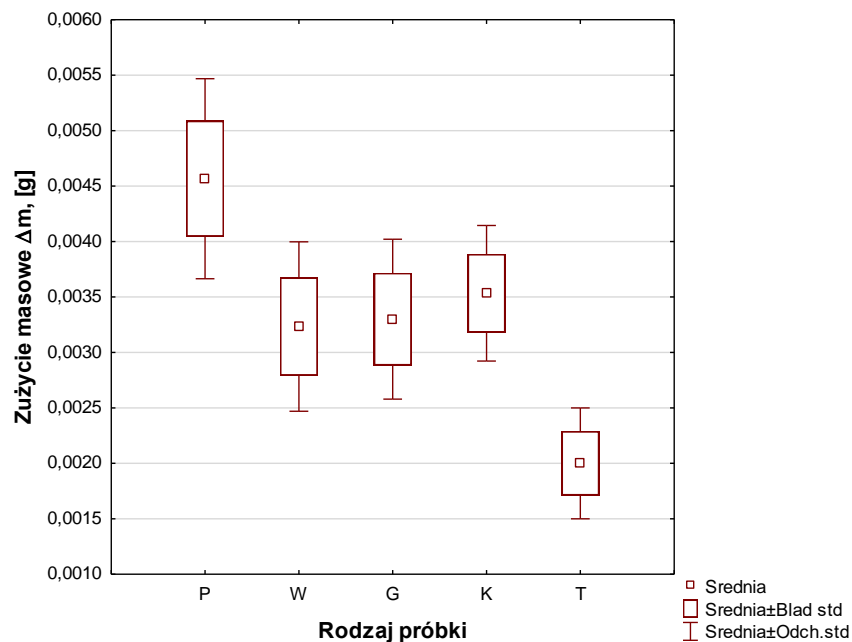
Na rysunkach 5.63 i 5.64 przedstawiono wyniki badań tribologicznych. Rysunek 5.63 ilustruje wartości oporów ruchu podczas badań trybologicznych z udziałem badanych próbek.

Jak widać z przedstawionych danych największe wartości współczynnika tarcia uzyskano w przypadku próbki degradowanej w środowisku kompostu oraz próbki po testach wygrzewania.

Najkorzystniejsze charakterystyki tarciove uzyskano dla próbki w stanie wyjściowym oraz po degradacji w wodzie i glebie.



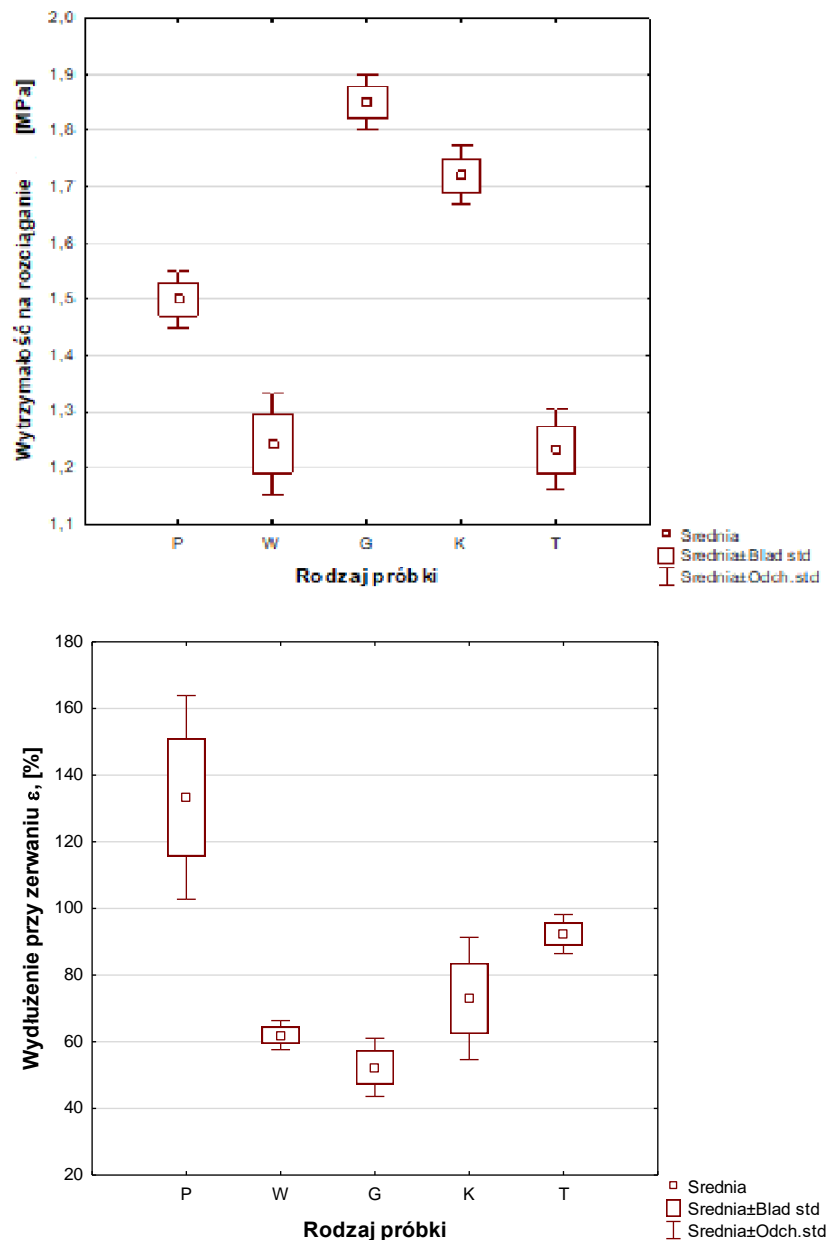
Rysunek 5.63. Porównanie wartości współczynnika tarcia dla badanych materiałów



Rysunek 5.64. Porównanie wartości zużycia masowego próbek po testach trybologicznych

Natomiast wyniki pomiarów zużycia ściernego próbek wskazują, że pomimo tego iż próbki po testach wygrzewania oraz degradacji w kompoście cechowały się największymi wartościami oporów ruchu, to w szczególności próbka po testach wygrzewania zużywała się najmniej. W przypadku próbki po degradacji w kompoście uzyskano podobne wartości zużycia masowego jak w przypadku próbek degradowanych w wodzie i glebie. Największe zużycie

uzyskano w przypadku próbki w stanie wyjściowym. Tak sprzeczne wyniki nie są zaskakujące w przypadku tworzyw sztucznych. Znanych jest wiele materiałów polimerowych, które zachowują się odwrotnie proporcjonalnie w badaniach tribologicznych. Jest to prawdopodobnie wynikiem wnikania wody w strukturę polimeru i zachodzenia pozornego zjawiska umocnienia/kondycjonowania wodnego. Dodatkowo struktura próbki wygrzewanej mogła transformować w bardziej krystaliczną, a faza krystaliczna ogólnie cechuje się lepszymi właściwościami użytkowymi. Sprzeczne wyniki w zakresie właściwości badanych próbek potwierdziły się też w ocenie ich cech mechanicznych (Rys. 5.65).



Rysunek 5.65. Wybrane wyniki oceny właściwości mechanicznych badanych próbek:
a) wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu, b) wydłużenie przy zerwaniu

Uzyskane wyniki oceny wytrzymałości na rozciąganie wskazują, że nastąpiła poprawa TSb, w przypadku próbek degradowanych w glebie i kompoście. Co może wskazywać, że względnie uboga obecność wody w środowisku wpływa na poprawę wytrzymałości na rozciąganie. W przypadku próbki degradowanej w środowisku wodnym zauważono najmniejszą wartość TSb. Podobnie w przypadku próbki wygrzewanej, gdzie bardzo możliwym jest, że doszło do częściowej degradacji temperaturowej struktury, co wpłynęło na uzyskany wynik. Natomiast w przypadku wydłużenia przy zerwaniu wszystkie próbki oprócz próbki w stanie wyjściowym zachowywały się podobnie. Uzyskano najwyższą wartość wydłużenia dla próbki w stanie wyjściowym i w pozostałych przypadkach mniej korzystne wartości wydłużenia, ale zbliżone wartości tego parametru dla pozostałych próbek. Podsumowując tą część badań można stwierdzić, że ciężko jest wskazać próbkę oraz konkretny proces degradacji/eksploatacji, który dawałby jednoznaczną odpowiedź na pytanie, która próbka/która z ocenianych sytuacji jest najbardziej korzystna lub niekorzystna dla jakości użytkowej badanych materiałów. W celu łatwiejszego wnioskowania w tym zakresie, w tabelicy 5.21 zestawiono wszystkie badane parametry.

Tablica 5.21. Porównanie cech użytkowych badanych próbek

Badana cecha Próbka	Twardość [ShA]	Współczynnik tarcia	Zużycie masowe Δm , [g]	Wytrzymałość na rozciąganie TSb [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu Eb, [%]
P04_P-stan wyjściowy	-	+	-	+	++
P04_W - po degradacji w wodzie	+	+	+	-	-
P04_G - po degradacji w glebie	+	+	+	++	-
P04_K - po degradacji w kompoście	-	-	+	++	-
P04_T - po wygrzewaniu	+	-	++	-	+

++ bardzo korzystne, + korzystne - niekorzystne

Zestawione w tablicy 5.21 parametry pozwalają lepiej porównać badane próbki. W świetle wykonanych badań oraz zestawionych badanych cech można powiedzieć, że pomijając próbkę w stanie wyjściowym, najkorzystniejszymi właściwościami cechuje się próbka degradowana w glebie, nieco mniej korzystne właściwości uzyskano dla próbki degradowanej w wodzie. Choć dalej jest trudno jednoznacznie wskazać próbkę, która spełniała by wszystkie oczekiwania w odniesieniu do wykonanych badań.

W dalszej części opisano wyniki badań mikrobiologicznych z udziałem próbki w stanie wyjściowym oraz próbki po degradacji w kompoście. W tabelicy 5.22 zamieszczono wyniki oceny namnażania kolonii bakteryjnych *S.aureus*.

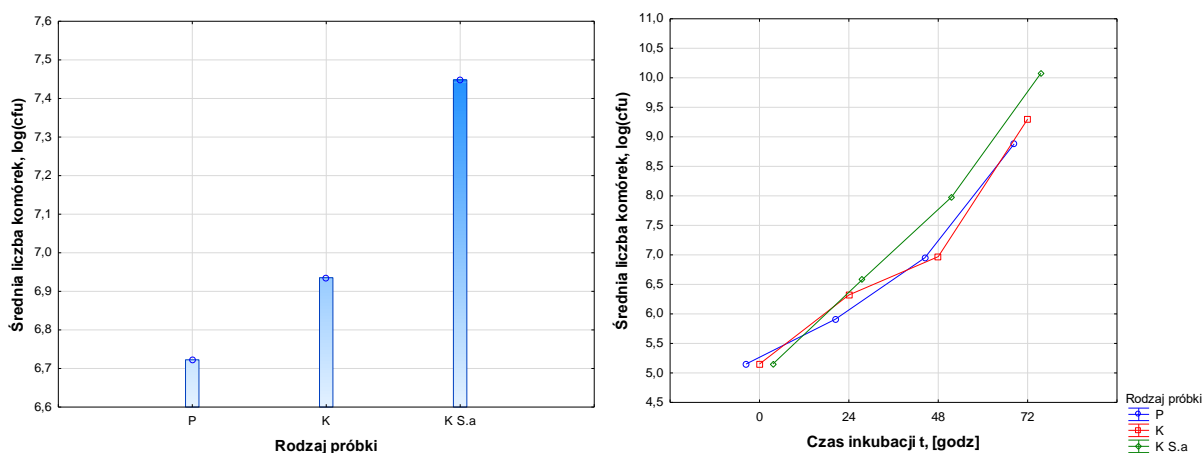
W przypadku badań w środowisku *S.aureus* uzyskano ok. 10% spadek rozwoju kolonii bakteryjnej dla próbki w stanie wyjściowym i ok. 7% spadek rozwoju kolonii bakteryjnych w przypadku próbki po kompostowaniu, porównując wyniki do próbki kontrolnej K S.a. Spadek rozwoju kolonii najbardziej uwidacznia się po ok. 48h inkubacji (Rys. 5.66).

Tablica 5.22. Ocena aktywności przeciwbakteryjnej badanych materiałów wobec *S. aureus*

Badany materiał	Czas inkubacji t, [h]	Średnia liczba komórek [cfu/ml]	Log ₁₀ (cfu)
Próbka P04_P	0	1,4 x 10 ⁵	5,15
	24	8,1 x 10 ⁵	5,91
	48	9 x 10 ⁶	6,95
	72	7,5 x 10 ⁸	8,88
Próbka P04_K	0	1,4 x 10 ⁵	5,15
	24	2,1 x 10 ⁶	6,32
	48	9,25 x 10 ⁶	6,97
	72	2 x 10 ⁹	9,3
Próbka P04_K S.a	0	1,4 x 10 ⁵	5,15
	24	3,8 x 10 ⁶	6,58
	48	9,6 x 10 ⁷	7,98
	72	1,2 x 10 ¹⁰	10,08

a)

b)

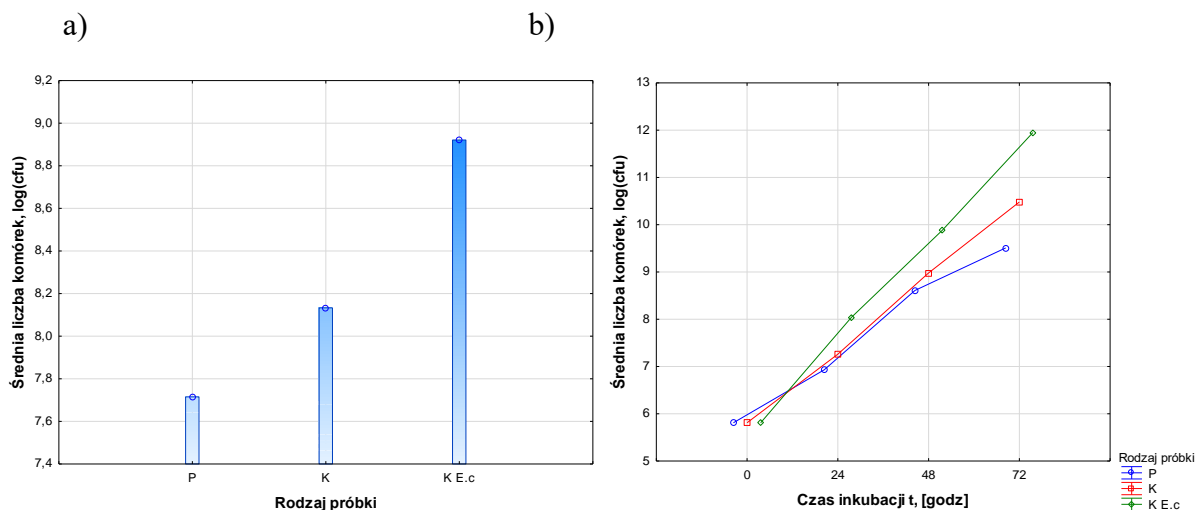


Rysunek 5.66. Wyniki badań mikrobiologicznych próbek w środowisku *S.aureus* - średnia liczba komórek bakteryjnych w zależności od: a) rodzaju próbki, b) czasu inkubacji

W tabelicy 5.23 i na rysunku 5.67 przedstawiono wyniki badań mikrobiologicznych, badanych próbek, w środowisku *E.coli*. Uzyskano ok. 15% spadek rozwoju kolonii bakteryjnych *E.coli* w przypadku próbki w stanie wyjściowym i ok. 10% spadek rozwoju kolonii dla próbki kompostowanej porównując do próbki kontrolnej K *E.c*. W tym przypadku już po 24h inkubacji zauważa się istotny spadek rozwoju kolonii *E.coli*.

Tablica 5.23. Ocena aktywności przeciwbakteryjnej badanych materiałów w obecności *E. coli*

Badany materiał	Czas inkubacji t, [h]	Średnia liczba komórek [cfu/ml]	Log ₁₀ (cfu)
Próbka P04_P	0	$6,4 \times 10^5$	5,81
	24	$8,5 \times 10^6$	6,93
	48	$4,1 \times 10^8$	8,61
	72	$3,2 \times 10^9$	9,51
Próbka P04_K	0	$6,4 \times 10^5$	5,81
	24	$1,8 \times 10^7$	7,26
	48	$9,6 \times 10^8$	8,98
	72	3×10^{10}	10,48
Próbka P04_K <i>E.c</i>	0	$6,4 \times 10^5$	5,81
	24	$1,1 \times 10^8$	8,04
	48	$7,5 \times 10^9$	9,88
	72	9×10^{11}	11,95

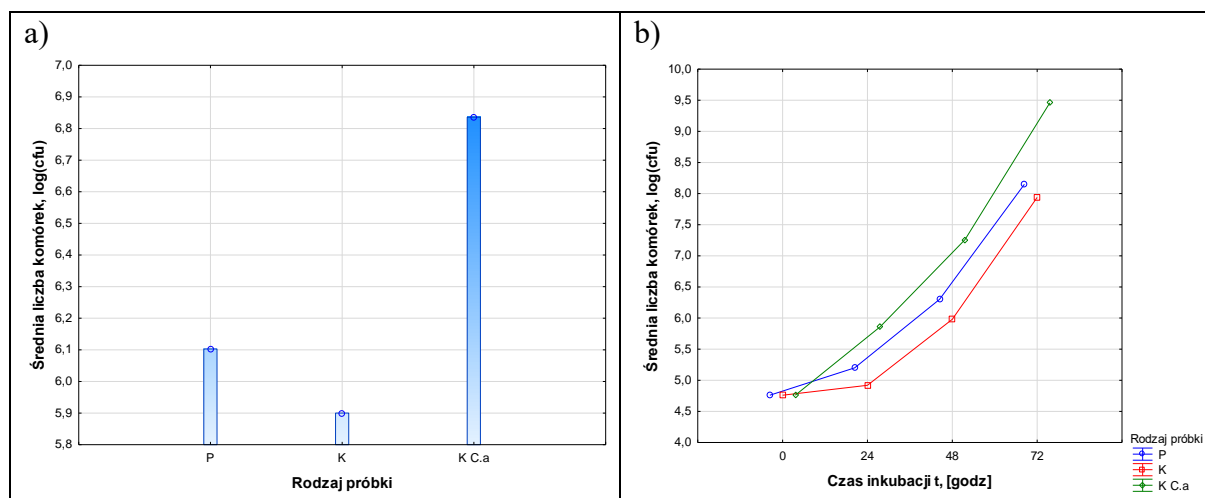


Rysunek 5.67. Wyniki badań mikrobiologicznych próbek w środowisku *E.coli* - średnia liczba komórek bakteryjnych w zależności od: a) rodzaju próbki, b) czasu inkubacji

W tabelicy 5.24 i na rysunku 5.68 zamieszczono wyniki badań mikrobiologicznych, badanych próbek, w środowisku *C. albicans*. Przedstawione dane wskazują, że w przypadku badań w środowisku grzyba *C. albicans* najmniejszy przyrost kolonii grzyba uzyskano dla próbki po degradacji w kompoście – spadek o ok. 15-17%. Natomiast w przypadku próbki w stanie wyjściowym spadek ten jest na poziomie ok. 11-13%, w odniesieniu do próbki kontrolnej K C.a. Korzystne zachowanie się badanych materiałów można stwierdzić już na początku testu – po 24h.

Tabela 5.24. Ocena aktywności przeciwgrzybiczej materiałów w obecności *C. albicans*

Badany materiał	Czas inkubacji t, [h]	Średnia liczba komórek [cfu/ml]	Log ₁₀ (cfu)
a/ Pasek gumowy wyjściowy	0	$5,7 \times 10^4$	4,76
	24	$1,6 \times 10^5$	5,2
	48	2×10^6	6,3
	72	$1,4 \times 10^8$	8,15
b/ Pasek gumowy kompostowany	0	$5,7 \times 10^4$	4,76
	24	$8,3 \times 10^4$	4,92
	48	$9,6 \times 10^5$	5,98
	72	$8,8 \times 10^7$	7,94
Kontrola wzrostu <i>C. albicans</i>	0	$5,7 \times 10^4$	4,76
	24	$7,3 \times 10^5$	5,86
	48	$1,8 \times 10^7$	7,26
	72	$2,9 \times 10^9$	9,46



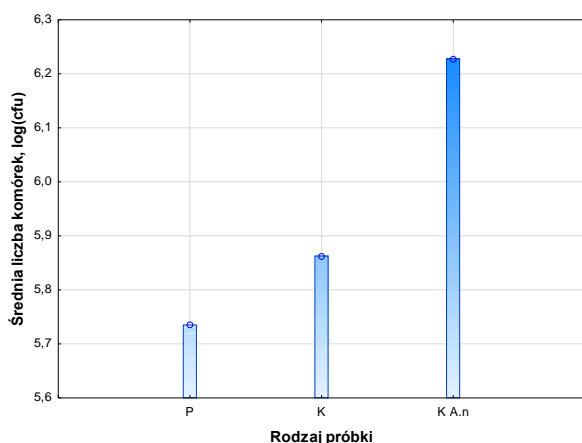
Rysunek 5.68. Wyniki badań mikrobiologicznych próbek w środowisku *C.albicans* - średnia liczba komórek bakteryjnych w zależności od: a) rodzaju próbki, b) czasu inkubacji

Podobne wyniki uzyskano w przypadku badań mikrobiologicznych w środowisku *A.niger* (Tab. 5.25, Rys. 5.69). Uzyskano korzystne zmniejszenie rozwoju kolonii grzybiczych dla próbki po degradacji w kompoście – spadek o ok. 5-6%, dla próbki w stanie wyjściowym o ok. 8% w porównaniu do próbki kontrolnej K A.n. Korzystne cechy badanych próbek zauważa się już na początku testu – po 24h.

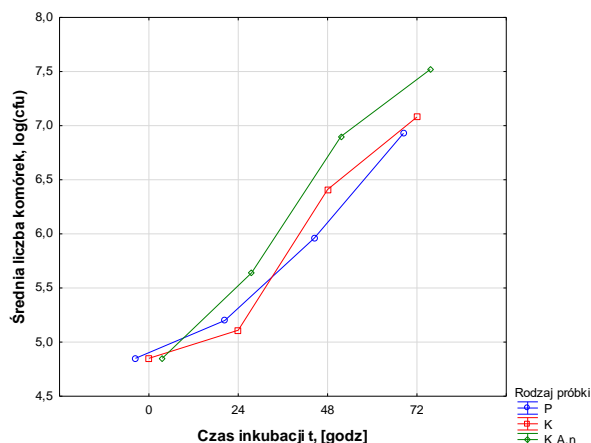
Tablica 5.25. Ocena aktywności przeciwgrzybiczej badanych materiałów wobec *A. niger*

Badany materiał	Czas inkubacji t, [h]	Średnia liczba komórek [cfu/ml]	Log ₁₀ (cfu)
Próbka P04_P	0	7×10^4	4,85
	24	$1,6 \times 10^5$	5,2
	48	$9,2 \times 10^5$	5,96
	72	$8,4 \times 10^6$	6,93
Próbka P04_K	0	7×10^4	4,85
	24	$1,3 \times 10^5$	5,11
	48	$2,6 \times 10^6$	6,41
	72	$1,2 \times 10^7$	7,08
Próbka P04_K A.n	0	7×10^4	4,85
	24	$4,4 \times 10^5$	5,64
	48	$7,9 \times 10^6$	6,9
	72	$3,3 \times 10^7$	7,52

a)



b)



Rysunek 5.69. Wyniki badań mikrobiologicznych próbek w środowisku *A.niger* - średnia liczba komórek bakteryjnych w zależności od: a) rodzaju próbki, b) czasu inkubacji

Uzupełnieniem ilościowych badań mikrobiologicznych są testy oceny tworzenia się biofilmu na powierzchni badanych próbek. W tablicy 5.26 przedstawiono w sposób

porównawczy – jakościowy tworzenie się biofilmu na powierzchni próbki P. Ogólnie można powiedzieć, że największe skupiska biofilmu obserwowano na bocznych powierzchniach/przekroju poprzecznym próbek.

Tablica 5.26. Ocena zdolności formowania biofilmu przez badane drobnoustroje na powierzchniach pasków gumowych (wyjściowych)

Badane próbki	Zdolność formowania biofilmu			
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>
Pasek gumowy wyjściowy -powierzchnia płaska	(+)	(+)	(+)	(+)
Pasek gumowy wyjściowy -powierzchnia boczna	(+)	(+)	(+)	(+++)
Oznaczenia: (+) - pojedyncze skupiska uformowanego biofilmu ; (++) - 1/3 powierzchni pokryta biofilmem; (+++) - 2/3 powierzchni pokrytej biofilmem; (++++) – cała powierzchnia pokryta biofilmem				

Przykładowe skupiska biofilmu ilustrują rysunki zamieszczone na rysunkach 5.70-5.73.



Rysunek 5.70. Biofilm wytworzony przez *S. aureus* na powierzchni płaskiej i bocznej próbki



Rysunek 5.71. Biofilm wytworzony przez *E. coli* na powierzchni płaskiej i bocznej próbki



Rysunek 5.72. Biofilm wytworzony przez *C. albicans* na powierzchni płaskiej i bocznej próbki



Rysunek 5.73. Biofilm wytworzony przez *A. niger* na powierzchni płaskiej i bocznej próbki

f) Ocena stabilności termicznej materiału organicznego WPC

W przypadku materiału z wypełnieniem organicznym (konopie indyjskie), przeprowadzono dodatkowe badania przy użyciu chromatografii gazowej, metodą Headspace. Badania zostały wykonane przez ówczesne Wrocławskie Centrum Badań EIT+ (obecnie Sieć Badawcza Łukasiewicz – PORT, Polski Ośrodek Rozwoju Technologii, Wrocław) w Laboratorium Chromatografii Gazowej.

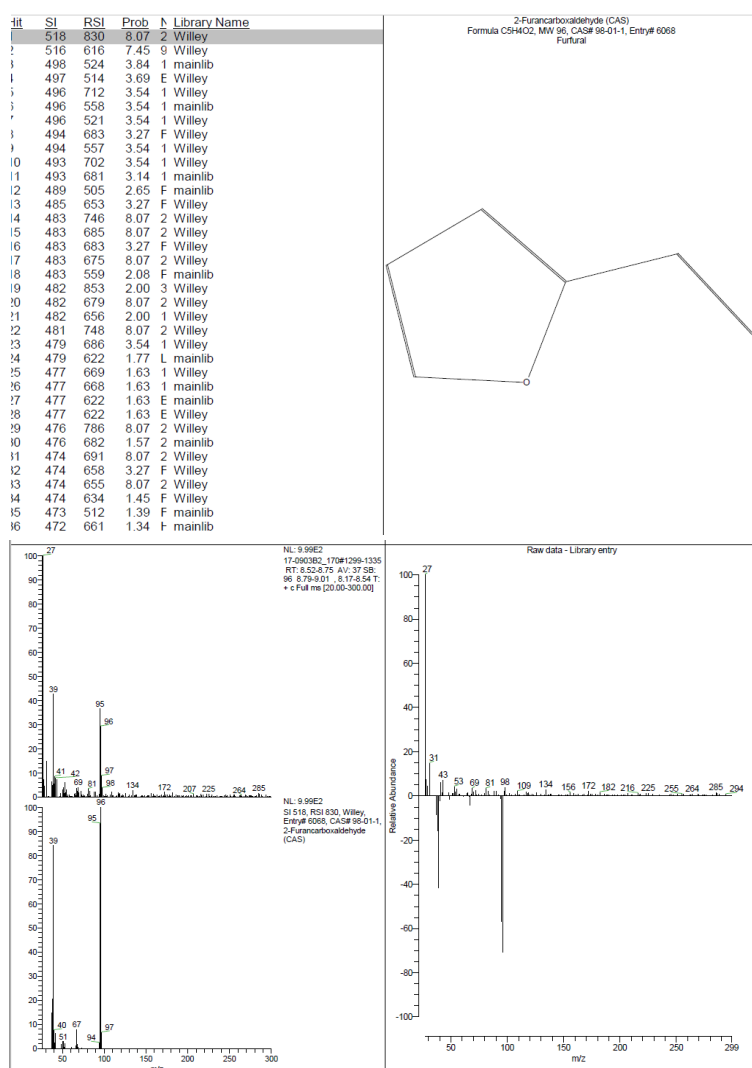
Badaniom poddano wytworzoną w warunkach laboratoryjnych mieszankę gumową EPDM z dodatkiem włókien z konopi indyjskich, surowiec w postaci włókien 2-5mm oraz wytworzony granulatu gumowy o frakcji 0,5-2,5mm. Próbkę została poddana analizie metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Każda z próbek została wygrzana i ustabilizowana w temperaturze 155°C oraz 170°C, a następnie pobrano fazę nadpowierzchniową i nastrzyknięto ją do urządzenia (analiza typu „headspace”). Temperatura badań objęła zakres wulkanizacji kompozytu EPDM.

Próbka granulatu EPDM z dodatkiem włókien wykazuje bardzo zbliżony skład jakościowy i ilościowy fazy nadpowierzchniowej w obu warunkach wygrzewania próbki. Dominują cztery składniki zidentyfikowane podczas analizy. Identyfikacja wskazuje na obecność 2 metylomerkapto- benzotiazolu i benzotiazolu (przyspieszaczy procesu

wulkanizacji) czy 2,6 di-tert-butylo-4-sec-butylo-fenolu (przeciwutleniacza stosowanego w procesach wulkanizacyjnych i przy produkcji tworzyw sztucznych).

Uzyskane wyniki świadczą o obecności w analizowanych próbkach gazowych furfuralu (w każdej z analizowanych próbek w obu temperaturach). Związek ten powstaje podczas suchej destylacji lub intensywnego ogrzewania z rozkładem materii organicznej (Rys. 5.74).

Ponadto zidentyfikowano obecność terpenów i terpenoidów w fazie gazowej nad próbką włókien w temperaturze 155°C oraz produktów ich rozkładu (benzofuran, okta- i pentadecenal) w temperaturze 170°C. Należy podkreślić, że chromatogramy próbek z obu temperatur różnią się znacznie, co może świadczyć o dekompozycji składników w temperaturze powyżej 155°C, a poniżej 170°C (odpowiadającej warunkom prowadzenia procesu wulkanizacji — 163°C).



Rysunek 5.74. Chromatogramy próbki granulatu gumowego EPDM zawierającego konopie indyjskie

Potwierdzeniem braku stabilności termicznej kompozytu napełnionego włóknami z konopi indyjskich są przeprowadzone testy Q-Sun. Materiał testowy w postaci granulatu gumowego, po 5000 godzin, uległ destabilizacji (Rys. 5.75), tzn. wskutek starzenia termicznego

matryca polimerowa uległa zniszczeniu, czego wynikiem są tzw. zbrylenia, zlepiania produktu finalnego.



Rysunek 5.75. Widok granulatu z włóknami konopi indyjskich po testach Q-Sun

5.7. Wpływ kompresji wytworzonych kompozytów na właściwości użytkowe nawierzchni rekreacyjno-sportowych

Odkształcalność materiału po ścisaniu stanowi istotną właściwość, szczególnie dla materiałów w postaci granulatu, które poddawane są obciążeniom dynamicznym i statycznym podczas eksploatacji. Zbyt duży poziom kompresji zmienia właściwości użytkowe nawierzchni (powierzchnia lita, twarda). Dla próbek, które są wysoce elastyczne (granulat wiązany poliuretanem), użyteczność jest również utrudniona, np. poprzez pękanie nawierzchni. Odkształcalność próbek odniesienia M00 kształtuje się na poziomie ok. 3,5% (3,83% dla próbki sporządzonej laboratoryjnie, 2,9% dla materiału przemysłowego). Dla próbek z udziałem 1,2% i 18,7% HK i HS najdrobniejszych frakcji, zauważono większy stopień odkształcenia dla próbek z haloizytem surowym. Dla kompozytów z 1,2% HS odkształcenie jest mniejsze (ok. 4%), a dla wulkanizatów z 18,7% proszku wynosi ok. 11-12% średnio. Dla próbek z HK grubość próbek po badaniu jest większa, co w przełożeniu na stopień odkształcenia daje wartości w zakresie 0,4-4% (Tab. 5.27).

Istotną różnicę w odkształceniu przy ścisaniu zauważono dla wulkanizatów zawierających UPS-BL. Dla materiału z 10% zawartością popiołu C_B wynosi ok. 3,8% (4% dla 1 próbki i 3,67% dla 2 próbek), a dla badanych wulkanizatów z 40% udziałem, ok. 19%. Przestrzenie między cząstkami napełniacza nie są wystarczająco interkalowane przez osnowę polimerową, przez co, po przyłożeniu podczas ścisania siły, kompozyt pozostaje upakowany. W przypadku DP materiały: kurkumy, imbiru i bieli tytanowej zachowały się podobnie pod wpływem ścisania. Wyjątek stanowi próbka z chrzanem, której grubość po badaniu zdecydowanie zmniejszyła się (22% odkształcenia). Dla ścisanych próbek z 3% i 10% UPS-NS wyniki dwóch próbek są porównywalne. Dla próbki B_6_3% C_B wynosi ok. 2,4%, a dla B_8_10% ok. 3%, co klasyfikuje je na poziomie lepszym niż dla próbek M00.

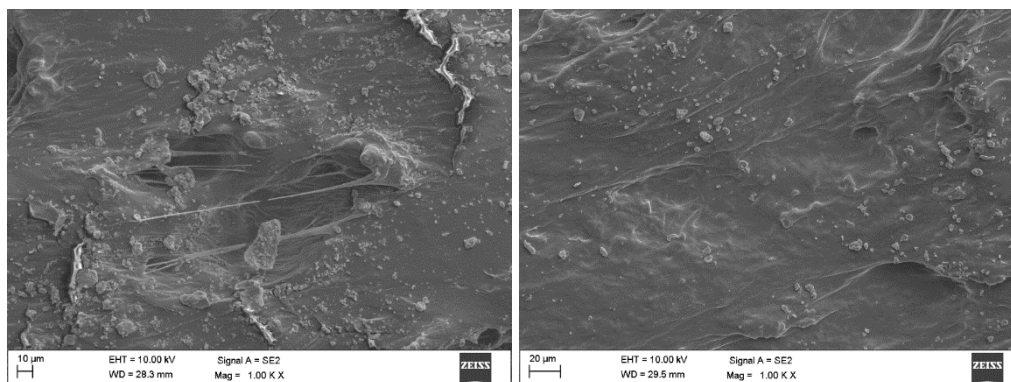
Materiał zwulkanizowany napełniony włóknami konopnymi wykazuje ujemną wartość odkształcenia, co oznacza, że po ścisaniu grubość próbek była większa o 2,23% i 1,28% niż przed badaniem. Włókna są stosunkowo elastyczne. Mogły się one także ułożyć w poprzek, przez co ich odkształcalność była mniejsza.

Tablica 5.27. Wyniki badań odkształcenia trwałego na ściskanie

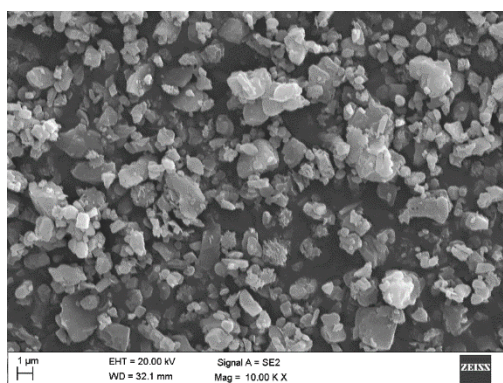
Napełniacz		Nr próbki	Wielkość ziaren	t ₀ (1)	t ₀ (2)	t _i (1)	t _i (2)	C _B (1)	C _B (2)
Rodzaj	Ilość [%]			[mm]				[%]	
Próbka odniesienia		M00 lab.	-	12,90	12,94	12,45	12,40	3,49	4,17
		M00 przem.		13,08	13,10	12,74	12,68	2,60	3,21
Haloizyt kalcynowany	1,2	HK02	<0,045	12,21	12,84	11,66	12,34	4,50	3,89
	18,7	HK08		12,83	11,03	12,71	10,77	0,94	2,36
	1,2	HK26	0,1-0,2	12,82	11,82	12,80	11,77	0,16	0,42
	18,7	HK32		12,90	11,18	12,68	10,99	1,71	1,70
Haloizyt surowy	1,2	HS02	<0,1	13,09	13,06	12,52	12,54	4,35	3,98
	18,7	HS08		13,81	14,10	12,30	12,61	10,93	10,57
	1,2	HS26	0,1-0,2	13,16	13,12	12,64	12,61	3,95	3,89
	18,7	HS32		14,84	14,74	12,59	13,40	15,16	9,09
WPC	10	P04	2-5	13,01	13,23	13,30	13,40	-2,23	-1,28
UPS-BL	10	B06	<0,045	13,00	13,07	12,48	12,59	4,00	3,67
	40	B12		13,11	13,07	10,68	10,56	18,54	19,20
DP	4	M02	<0,1	12,98	13,02	12,54	12,61	3,39	3,15
	4	M04		13,09	13,12	12,49	12,47	4,58	4,95
	4	M06		15,69	16,08	12,14	12,53	22,63	22,08
	4	M10		13,01	12,93	12,56	12,49	3,46	3,40
UPS-NS	3	B_6_3%	0,036-0,071	13,05	13,02	12,7	12,74	2,68	2,15
	10	B_8_10%		13,38	13,27	12,98	12,86	2,99	3,09

5.8. Wyniki badań morfologii powierzchni wytworzonych kompozytów polimerowych

Metodą skaningowej mikroskopii elektronowej dokonano obserwacji powierzchni składników mieszanek gumowych, mieszanki odniesienia i wybranych testowych mieszanek laboratoryjnych. Na rysunkach 5.76-5.84 zamieszczono mikrografie dla następujących surowców chemicznych: EPDM (Rys. 5.76), węglan wapnia (Rys. 5.77), pigment (Rys. 5.78), LDPE (Rys. 5.79), zespołu sieciującego: MBT (Rys. 5.80a), siarka (Rys. 5.80b), kwas stearynowy (Rys. 5.81a), tlenek cynku (Rys. 5.81b), TMTM (Rys. 5.82a), ZDEC (Rys. 5.82b) oraz miąż gumowy, poprodukcyjny EPDM (Rys. 5.83) i SBR (Rys. 5.84).

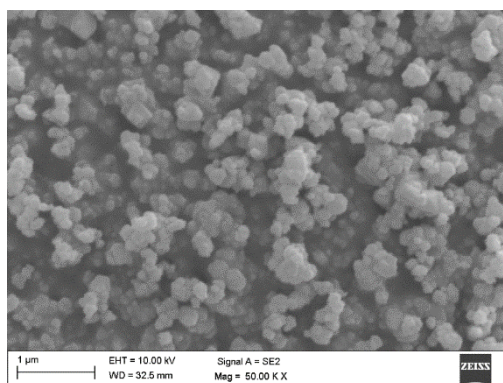


Rysunek 5.76. Morfologia powierzchni kauczuku a) EPDM, b) EPDM off-spec

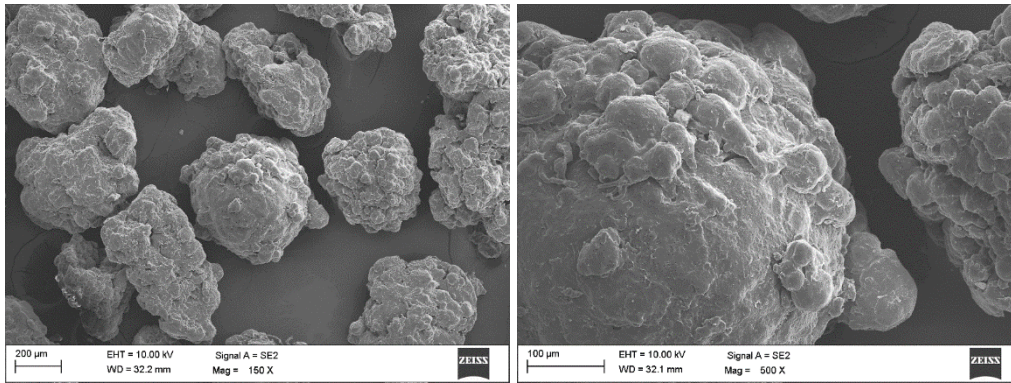


Rysunek 5.77. Morfologia cząstek węgla wapnia

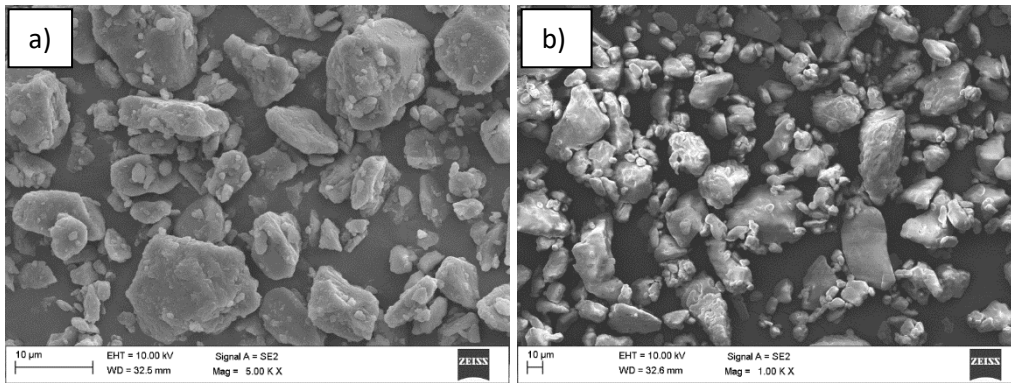
Poddany analizie mikroskopowej SEM węgla wapnia, potwierdzono, że wielkość cząstek jest zgodna z kartą materiałową surowca.



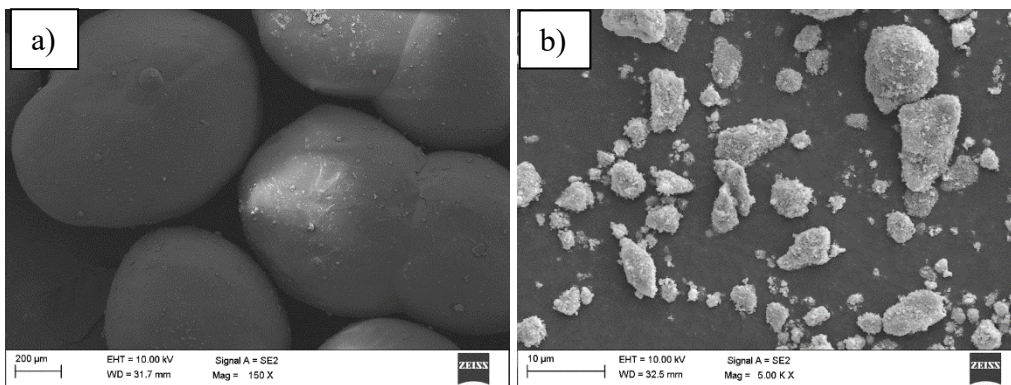
Rysunek 5.78. Morfologia cząstek pigmentu żelazowego



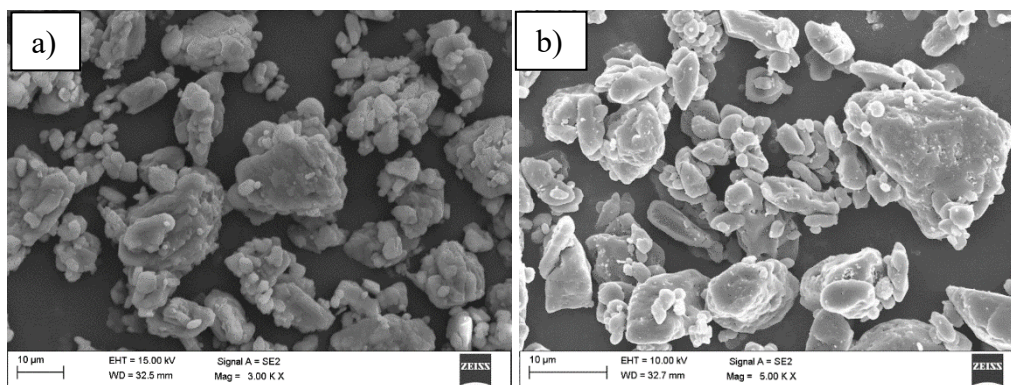
Rysunek 5.79. Morfologia cząstek LDPE



Rysunek 5.80. Morfologia cząstek (a) MBT, (b) siarki

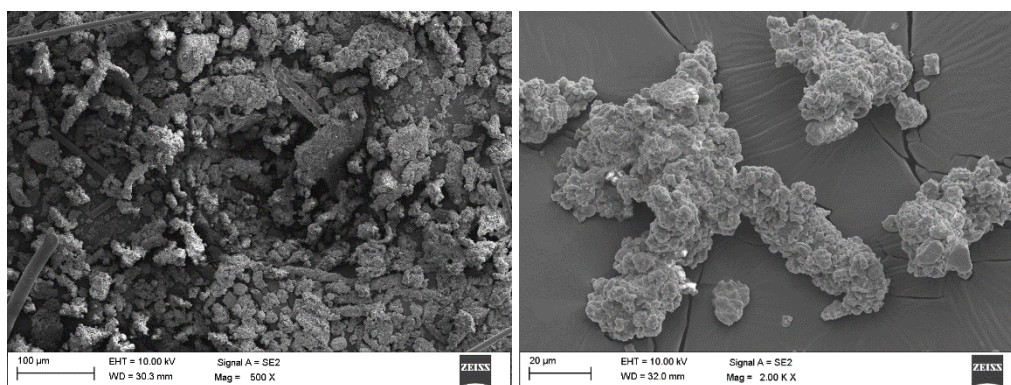


Rysunek 5.81. Morfologia cząstek (a) kwasu stearynowego, (b) tlenku cynku



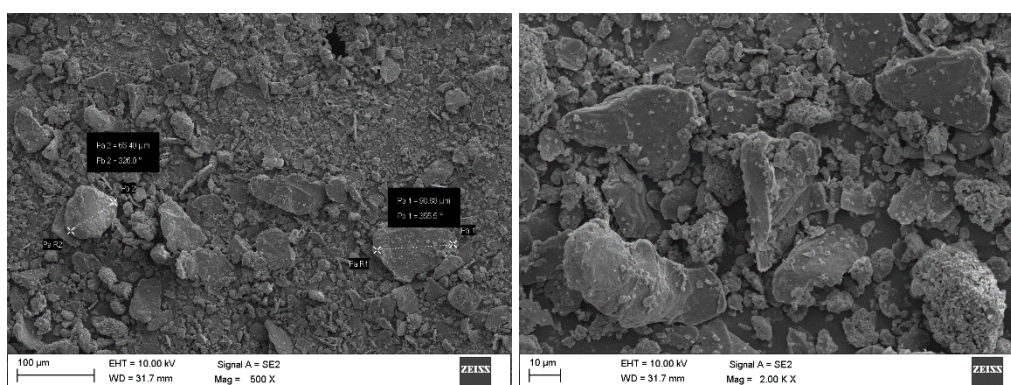
Rysunek 5.82. Morfologia cząstek (a) TMTM, (b) ZDEC

Miał powstały z mieszanki pierwotnej, jako odpad poprodukcyjny, stanowi często dodatek do mieszanek, obniżający koszt materiałów produkowanych w mieszalnicach, również w zakładzie przemysłowym Unirubber. Zdjęcia mikroskopowe frakcji pyłowej ukazują nieregularne kształty powierzchni, co jest następstwem procesu granulacji (Rys. 5.83-5.84).

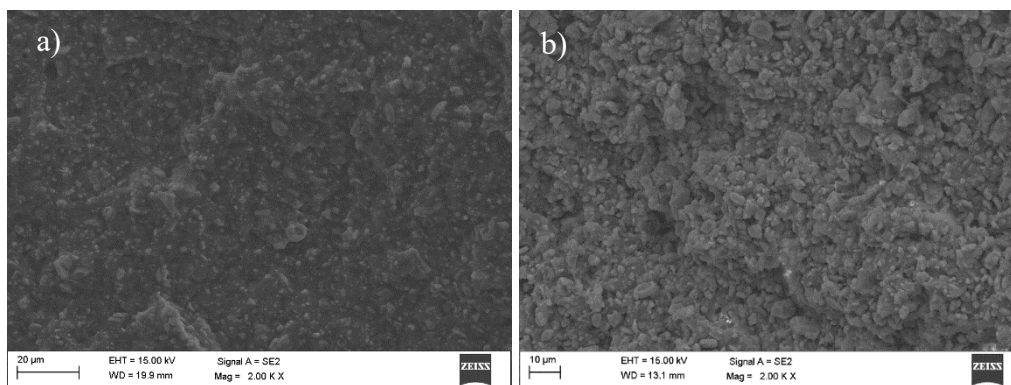


Rysunek 5.83. Morfologia cząstek mialu gumowego EPDM

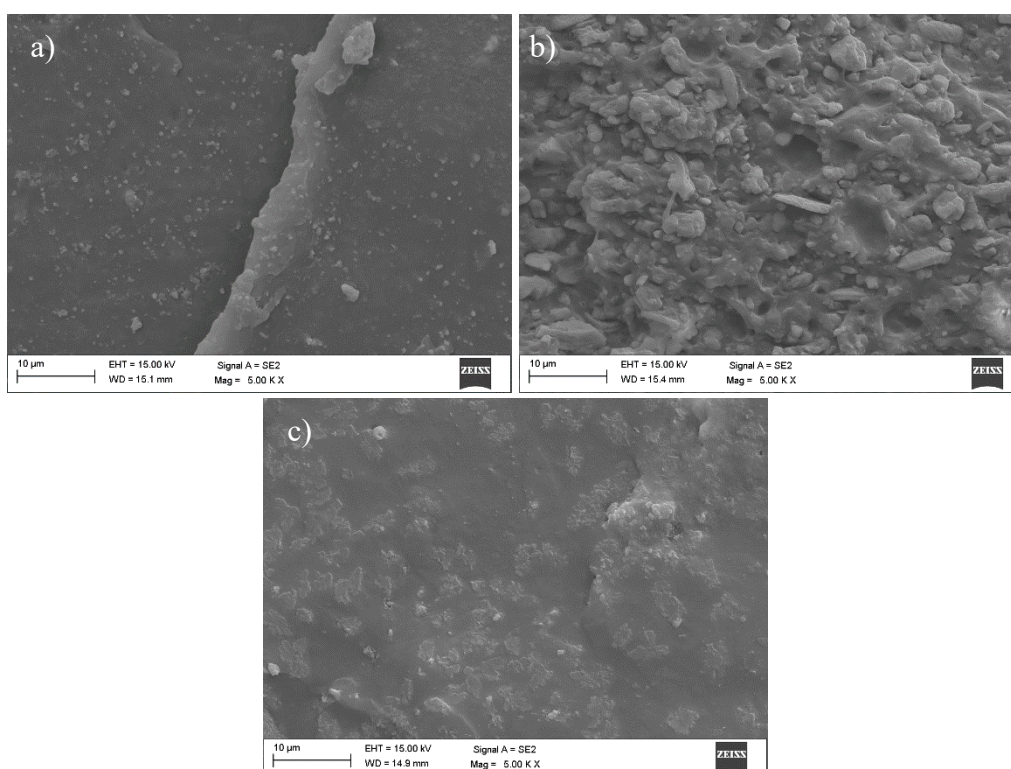
Na rysunku 5.85 przedstawiono morfologię SEM wulkanizatu mieszanki referencyjnej M00, w której struktura przełomu zarówno po zginaniu jak i rozciągnięciu nie zawiera zanieczyszczeń i nie zawierała nieciągłości.



Rysunek 5.84. Morfologia cząstek mialu gumowego SBR po recyklingu



Rysunek 5.85. Przełom zwulkanizowanej mieszanki odniesienia M00 (a) po rozciągnięciu (b)

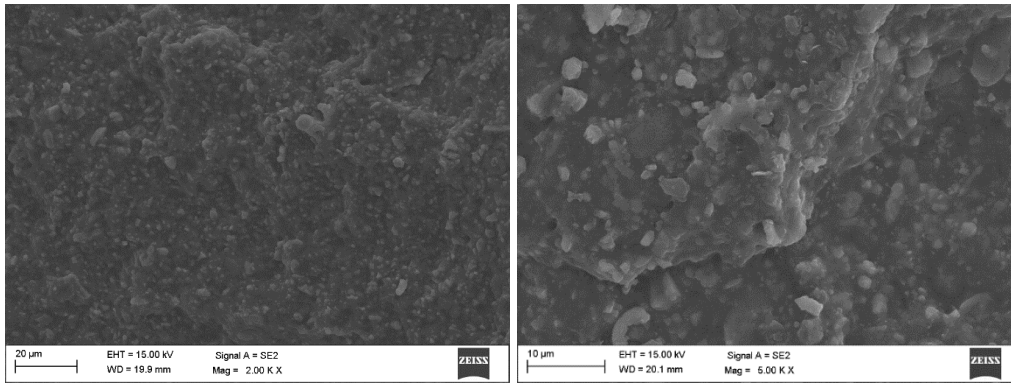


Rysunek 5.86. Struktura materiału M00 po próbie rozciągania nie zawierającego (a) wypełniacza-węglanu wapnia, (b) barwnika, (c) węglanu wapnia i barwnika

a) analiza struktury kompozytów zawierających haloizyt

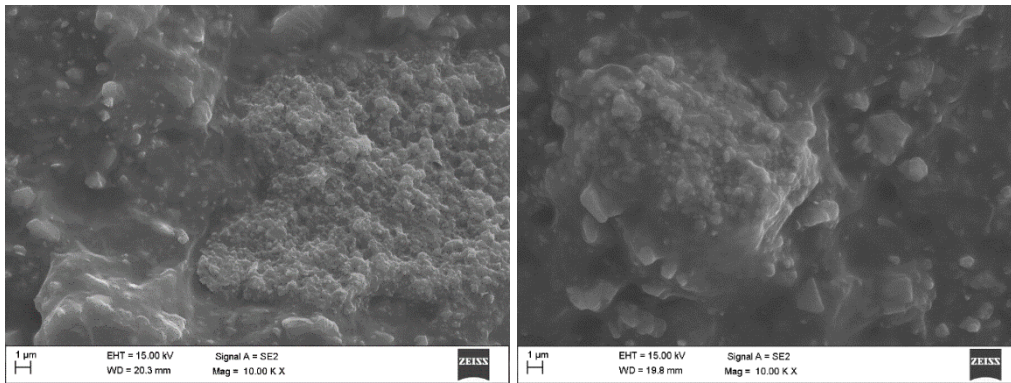
W zakresie badań strukturalnych kompozytów haloizytowych, opisowi poddano wybrane mikrofotografie SEM próbek przełomów i po rozciągnięciu, które stanowiły o zmieniających się właściwościach kompozytów wraz z dodatkiem wypełniacza (zmienna zawartość i uziarnienie) haloizytowego.

W przypadku próbek z niewielką zawartością HK, analiza struktury przełomu wykazała, że dyspersja składników jest zachowana, o czym świadczą rysunki 5.87. Przy większej zawartości HK w miejsce wypełniacza kredowego wulkanizat wykazuje niejednorodności struktury.



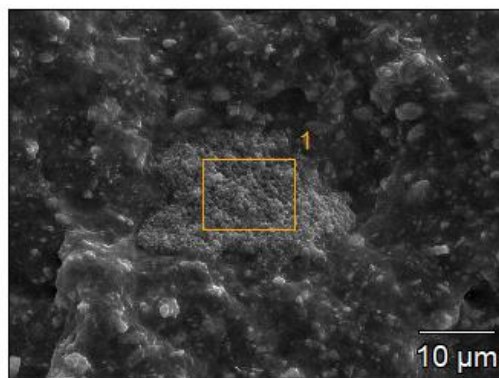
Rysunek 5.87. Przełom próbki HK02 zawierającej 1,2% HK <0,045mm

Dla próbki wulkanizatu nr HK08 zaobserwowano większe aglomeraty haloizytu (Rys. 5.88), tylko powierzchniowo związane z matrycą polimerową. Analiza składu chemicznego (Rys. 5.92b) potwierdza obecność cząstek haloizytu w analizowanym obszarze.



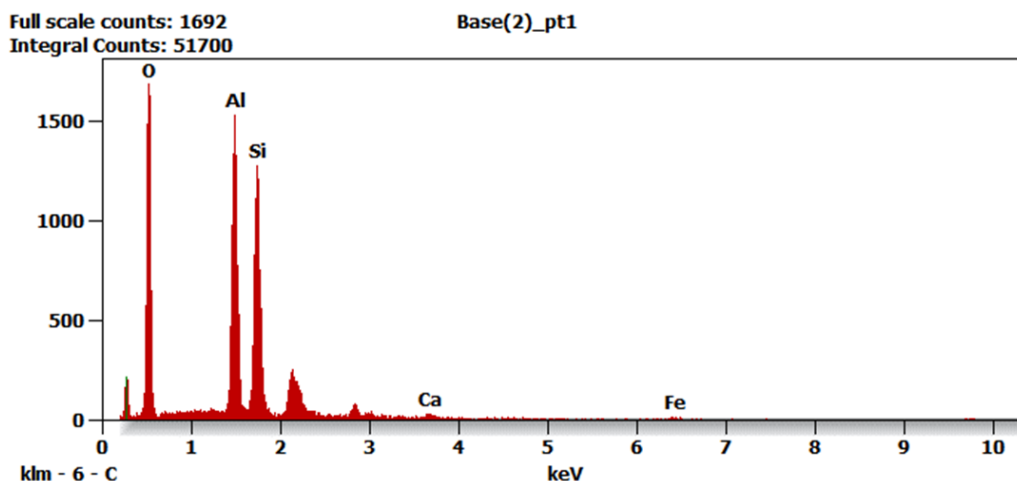
Rysunek 5.88. Przełom próbki HK08 zawierającej 18,7% HK <0,045mm

Base(2)



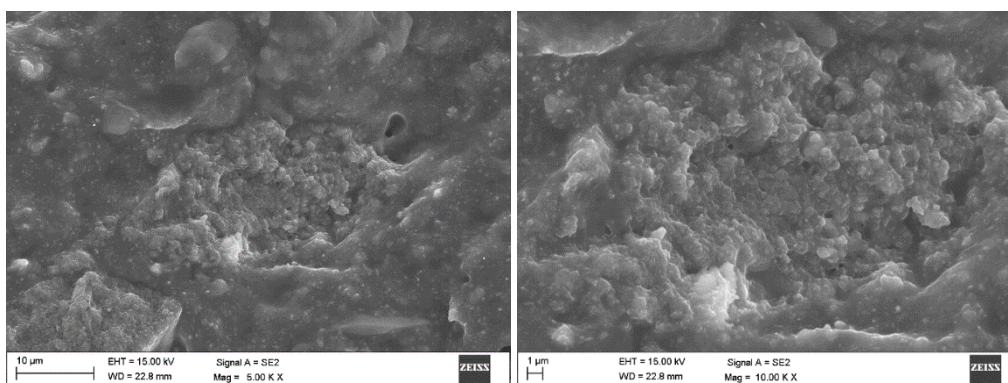
Rysunek 5.88a. Przełom próbki HK08 zawierającej 18,7% HK <0,045mm z zaznaczonym obszarem podczas badania metodą EDS

<i>Weight %</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
<i>Base(2)_pt1</i>	46.2	23.1	27.9	0.8	1.9

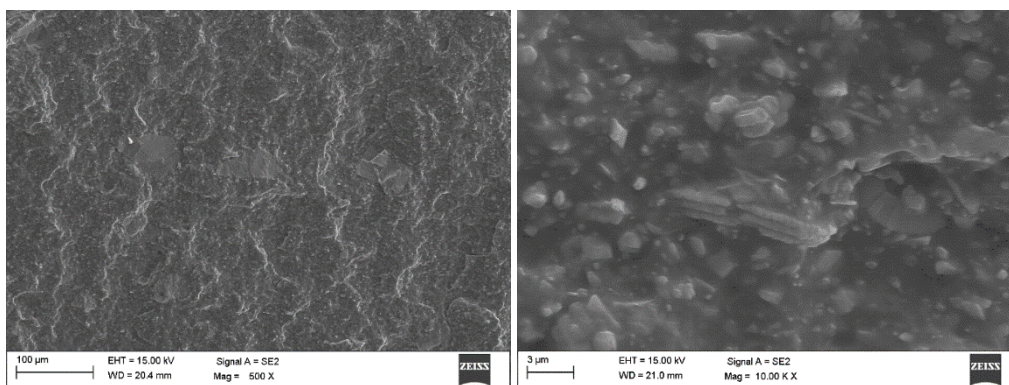


Rysunek 5.88b. Mikroanaliza rentgenowska z obszaru zaznaczonego na rysunku 5.88a wraz z udziałem ilościowym pierwiastków zamieszczonym w tablicy próbki HK08 zawierającej 18,7% HK <0,045mm

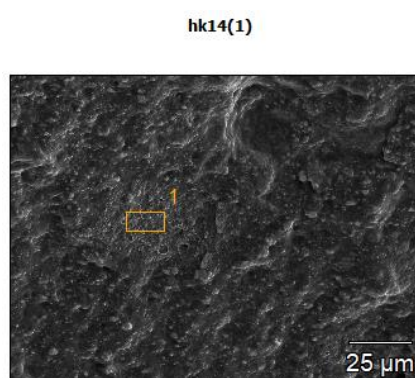
Duży udział cząstek haloizytu widoczny jest w próbce HK12, zawierającej 62,3% HK w kompozycji, szczególnie przy dużym powiększeniu (Rys. 5.89). Na rys. 5.90, dla próbki HK14, widoczne są duże skupiska niezdypergowanego surowca. Rysunki 5.90a i b świadczą o obecności haloizytu. Wyniki badań EDS dla próbki HK20 świadczą o obecności haloizytu kalcynowanego (Rys. 5.91a, b).



Rysunek 5.89. Przełom po zginaniu próbki HK12 zawierającej 62,3% HK <0,045mm

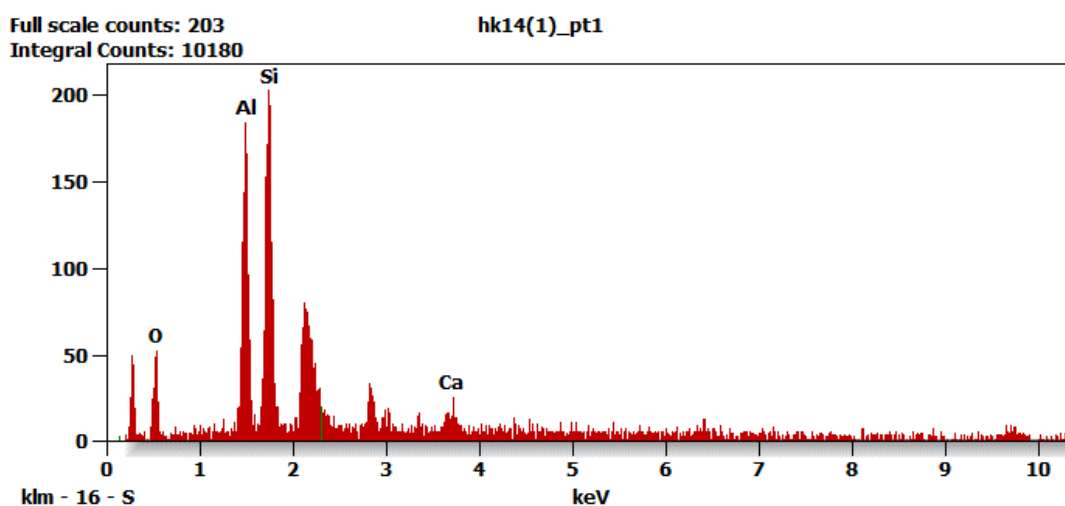


Rysunek 5.90. Przełom próbki HK14 zawierającej 1,2% HK 0,045-0,1mm

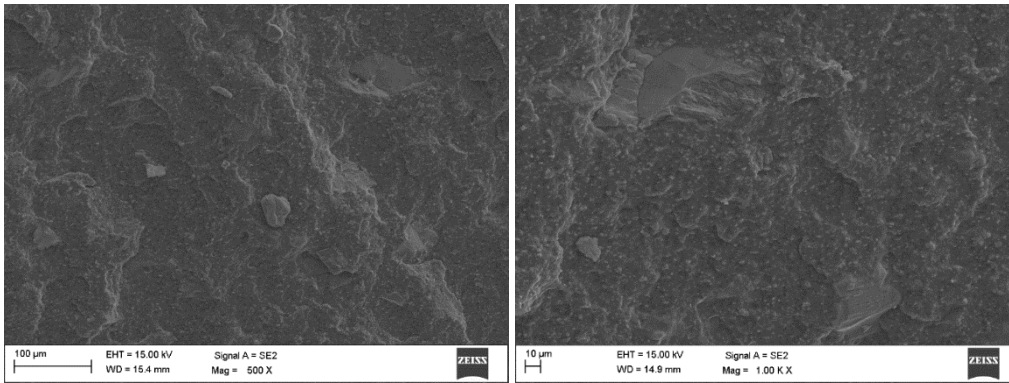


Rysunek 5.90a. Przełom próbki HK14 zawierającej 1,2% HK 0,045-0,1mm z zaznaczonym obszarem podczas badania metodą EDS

<i>Weight %</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>
<i>hk14(1)_pt1</i>	19.3	27.0	47.0	6.7

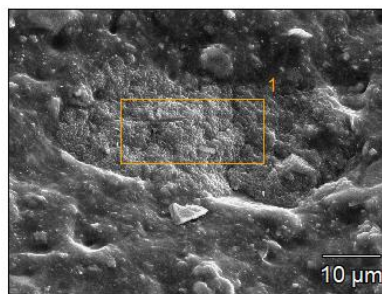


Rysunek 5.90b. Mikroanaliza rentgenowska z obszaru zaznaczonego na rysunku 5.90a wraz z udziałem ilościowym pierwiastków zamieszczonym w tabeli próbki HK14 zawierającej 1,2% HK 0,045-0,1mm

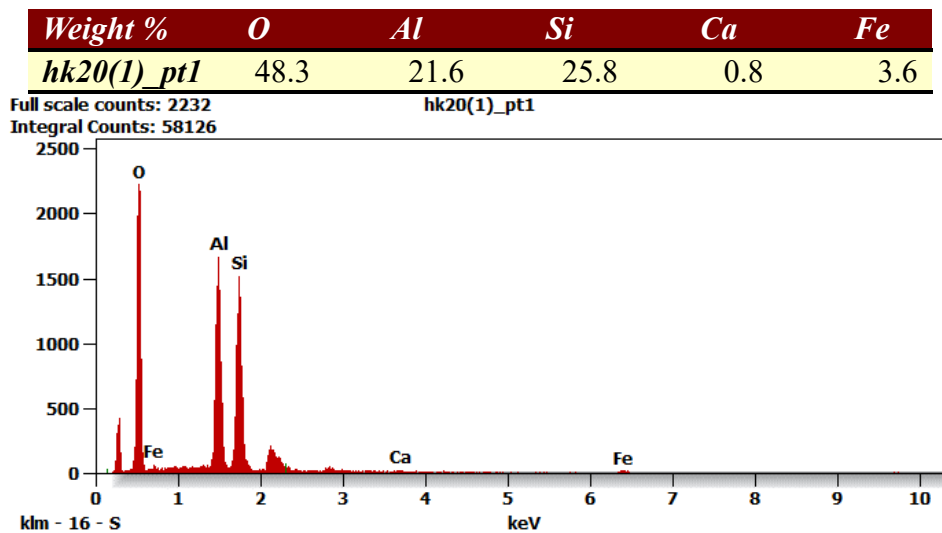


Rysunek 5.91. Przelom próbki HK20 zawierającej 18,7% HK 0,045-0,1

hk20(1)

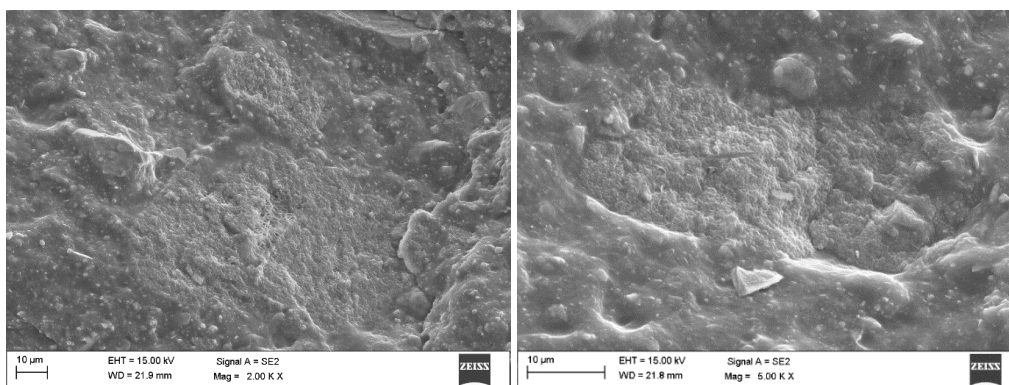


Rysunek 5.91a. Przelom próbki HK20 zawierającej 18,7% HK 0,045-0,1mm z zaznaczonym obszarem podczas badania metodą EDS

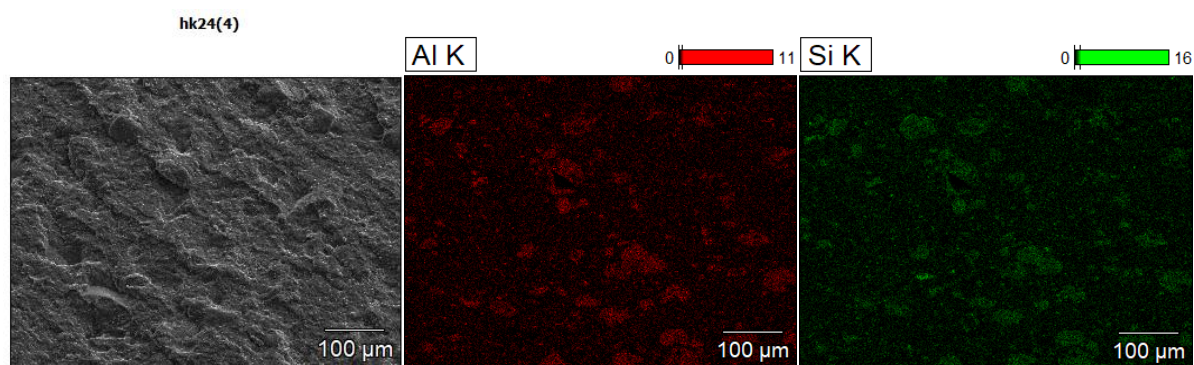


Rysunek 5.91b. Mikroanaliza rentgenowska z obszaru zaznaczonego na rysunku 5.91a wraz z udziałem ilościowym pierwiastków zamieszczonym w tablicy próbki HK20 zawierającej 18,7% HK 0,045-0,1mm

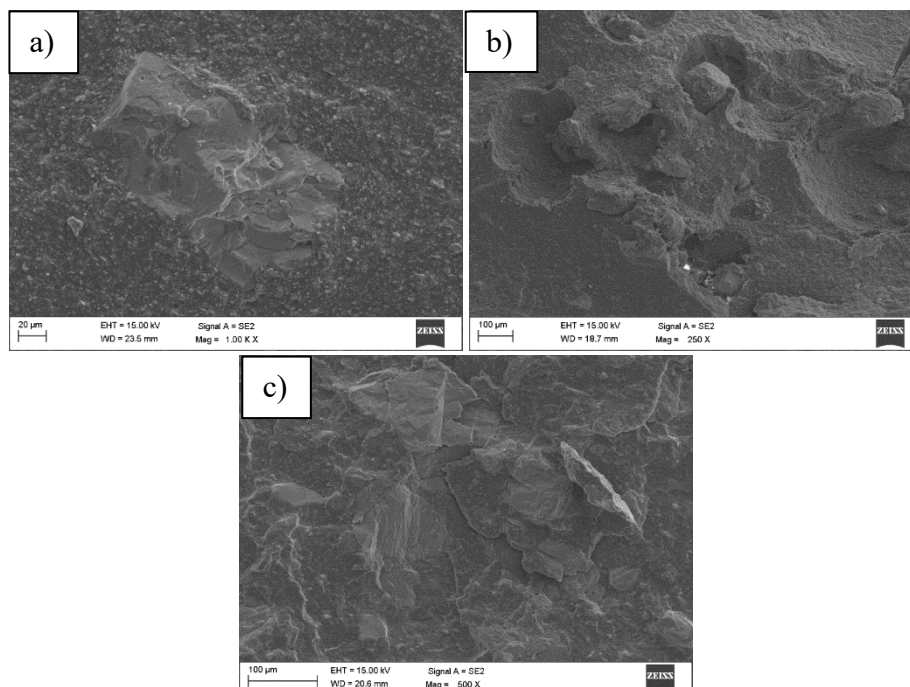
Obecność halozytu o frakcji 0,045-0,1 zauważalna jest w przelomie próbki nr HK24, w której kreda została zastąpiona w 62,3% (1:1) przez halozyt (Rys. 5.92). Również analiza powierzchni, mapa pod kątem pierwiastków wykazuje obecność Al i Si charakterystycznych dla halozytu (Rys. 5.92b).



Rysunek 5.92. Przełom próbki próbki HK24 zawierającej 62,3% HK 0,045-0,1mm



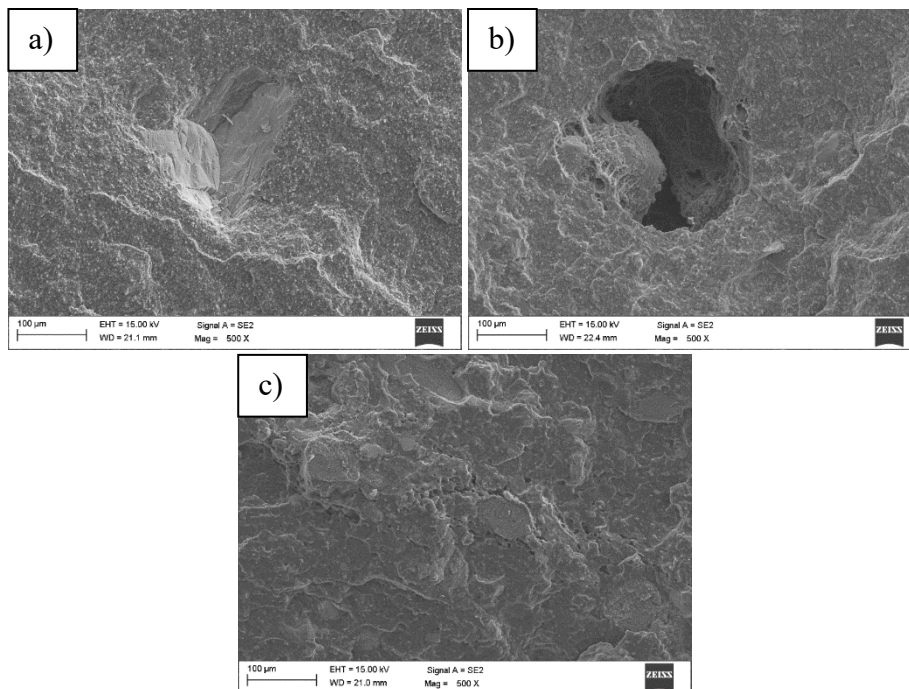
Rysunek 5.92b. Przełom próbki HK24 zawierającej 62,3% HK 0,045-0,1mm oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków Al i Si.



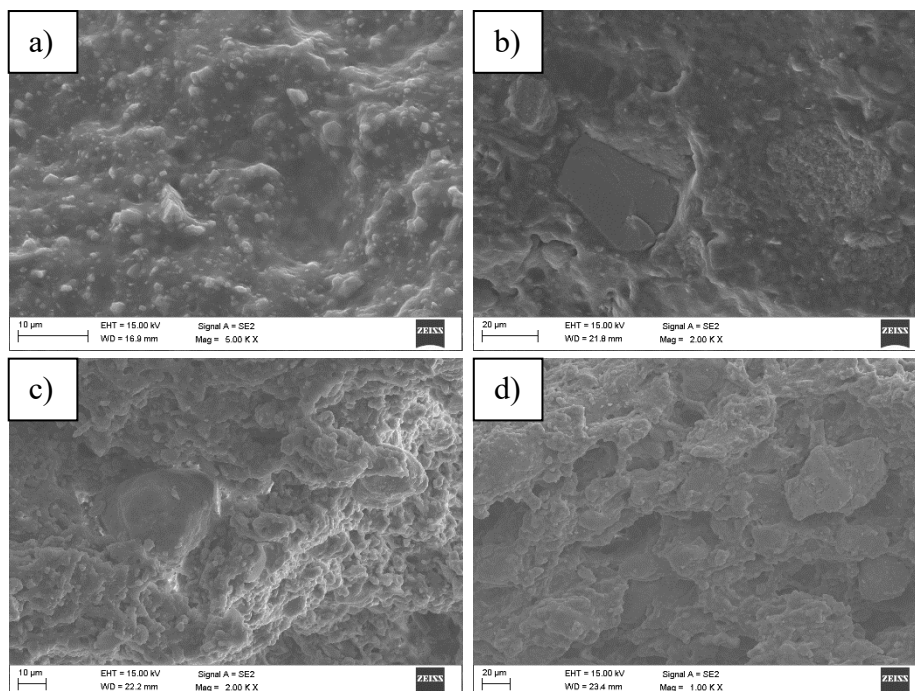
Rysunek 5.93. Przełom próbek HK26 (a), HK32 (b), HK 36 (c), zawierających odpowiednio 1,2%; 18,7%; 62,3% HK 0,1-0,2mm

Przy niedużych zawartościach halozytu większych frakcji nie zauważono braku homogeniczności próbek. Dla kompozytów z największą frakcją halozytu kalcynowanego

poziom niejednorodności jest widoczny w największym stopniu. Dla próbki H68 widoczne są otwory, które powstały na skutek braku adhezji haloizytu do polimeru (Rys. 5.94b). W przypadku próbek kompozytów z HS (Rys. 5.95) małe stężenie napełniacza nie zmienia struktury wulkanizatu, przy zastąpieniu węglanu wapnia przez HS, struktura jest niejednolita, z widocznymi oznakami braku adhezji międzyfazowej.



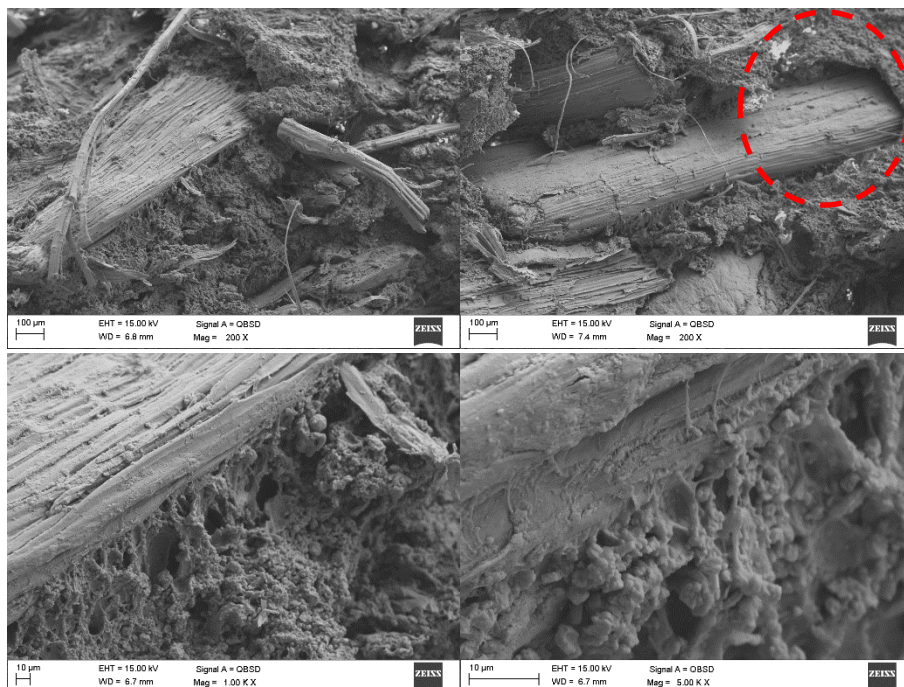
Rysunek 5.94. Przełom próbek HK62 (a), HK68 (b), HK 72 (c), zawierającej odpowiednio 1,2%; 18,7%; 62,3% HK >0,8mm



Rysunek 5.95. Przełom próbek HS o frakcji <0,1mm: HS02 (a), HS12 (b) oraz frakcji 0,2-0,5mm: HS38 (c), HS48 (d) zawierających odpowiednio 1,2% (a, c); 62,3% (b, d)

b) analiza struktury kompozytu zawierającego włókna z konopii indyjskich

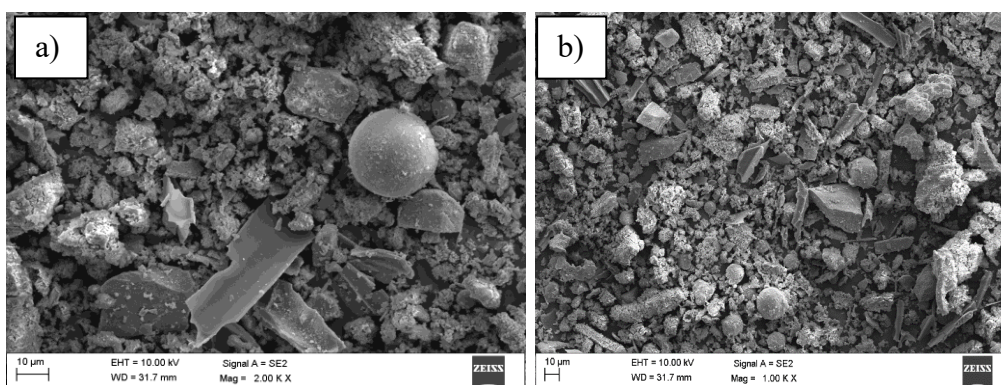
Zaprezentowana na rysunku 5.96 struktura próbki rozciąganej P04 pokazuje wysoki poziom adhezji napelniacz-osnowa polimerowa. Są jednak widoczne (zaznaczono na czerwono) miejsca, wolne przestrzenie świadczące o braku adhezji włókna.



Rysunek 5.96. Struktura po rozciągnięciu próbki P04 zawierającej 10% włókien z konopii indyjskich (kompozyt WPC)

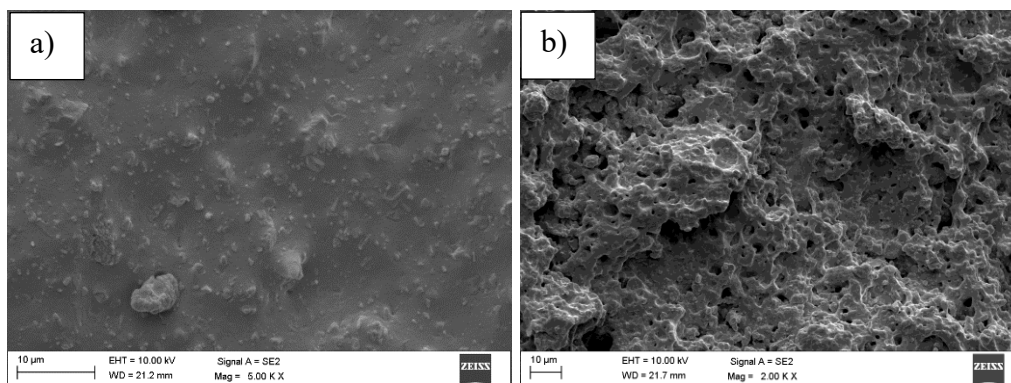
c) analiza struktury kompozytów zawierających UPS-BL

Badaniom morfologicznym poddano popiół pochodzący z biomasy leśnej (Rys. 5.97). Dokonano także analizy powierzchni próbek przełomu i po rozciągnięciu wulkanizatów mieszanek gumowych zawierających grubszą (<45 μ m) frakcję popiołu z biomasy leśnej. Rysunek 5.97 obrazuje niejednorodną postać analizowanego materiału, w postaci płytek, blaszek, struktur owalnych, co świadczy o jego pochodzeniu (poddana obróbce termicznej mieszanina zrębek, wiór celulozowych).

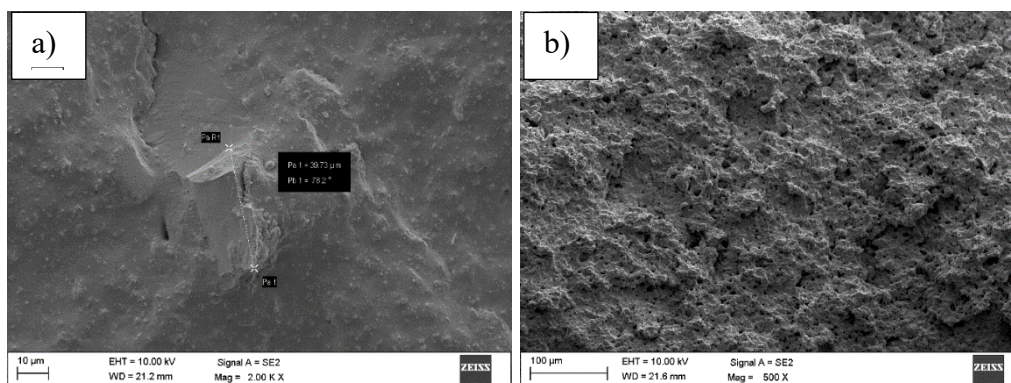


Rysunek 5.97. Morfologia cząstek popiołów UPS-BL o frakcjach: <0,25 μ m (a) i <45 μ m (b).

Zmieszczane na rysunkach 5.98 i 5.99 morfologie próbek A01 i B01, obrazują jednorodną strukturę kompozytów zawierających 1% UPS-BL, różnej frakcji.

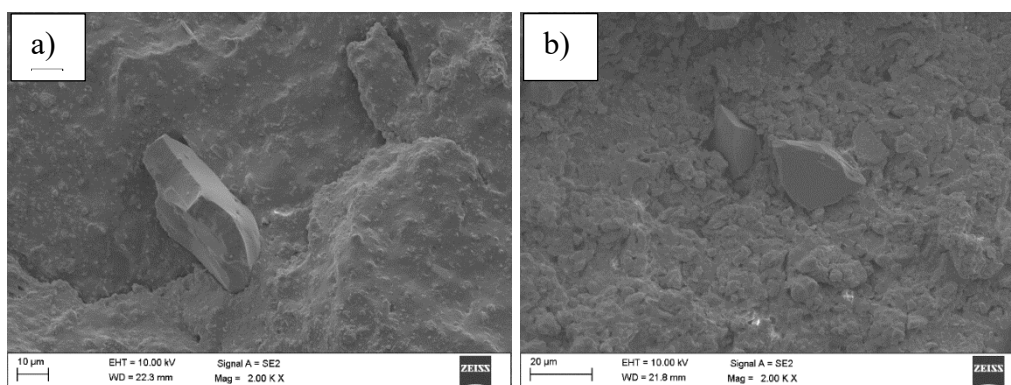


Rysunek 5.98. Przełom próbki A01 zawierającej 1% UPS-BL < 0,25 µm zginanej (a) i po rozciągnięciu (b)

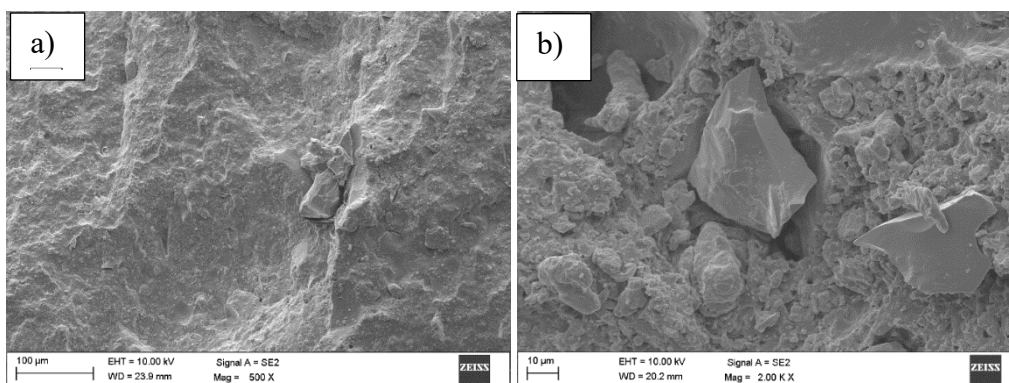


Rysunek 5.99. Przełom próbki B01, zawierającej 1% UPS-BL < 45 µm zginanej (a) i po rozciągnięciu (b)

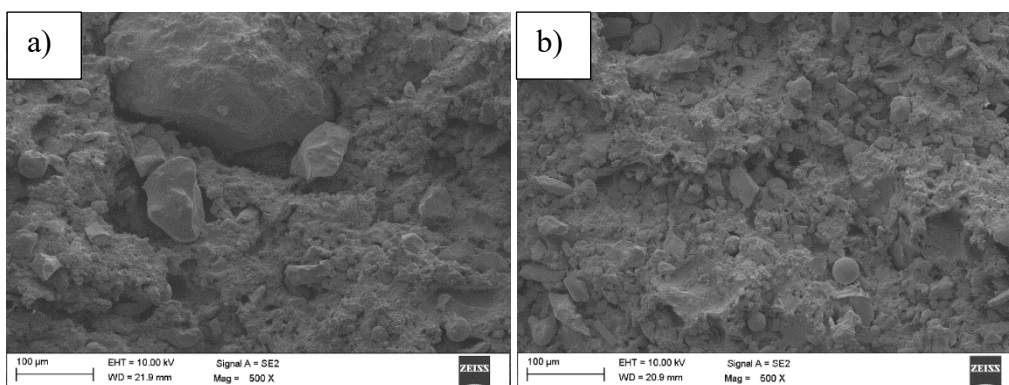
Na rysunkach 5.100, 5.101, 5.102 obserwuje się pogarszającą się dyspergowalność w próbkach, w których zawartość UPS-BL < 45 µm rośnie (B06-10%, B08-20%, B12-40%, B16-62,3%).



Rysunek 5.100. Przełom próbki B06, zawierającej 10% UPS-BL < 45 µm zginanej (a) i po rozciągnięciu (b)



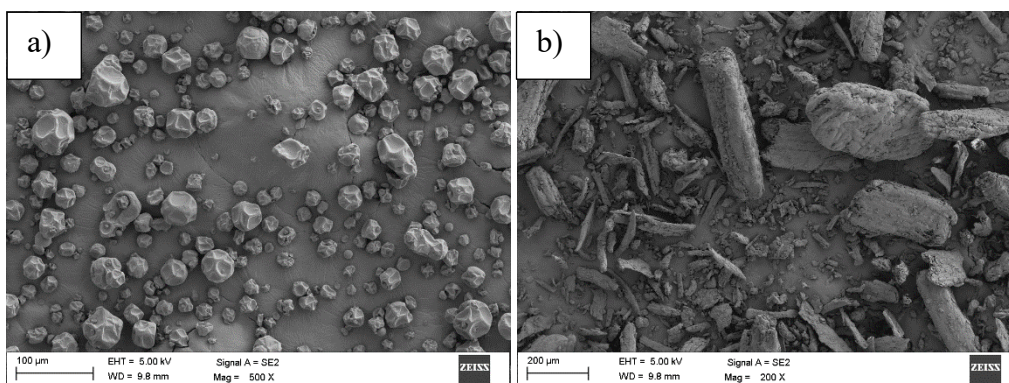
Rysunek 5.101. Przełom próbki B08, zawierającej 20% UPS-BL $<45\mu\text{m}</math> zginanej (a) i po rozciągnięciu (b)$

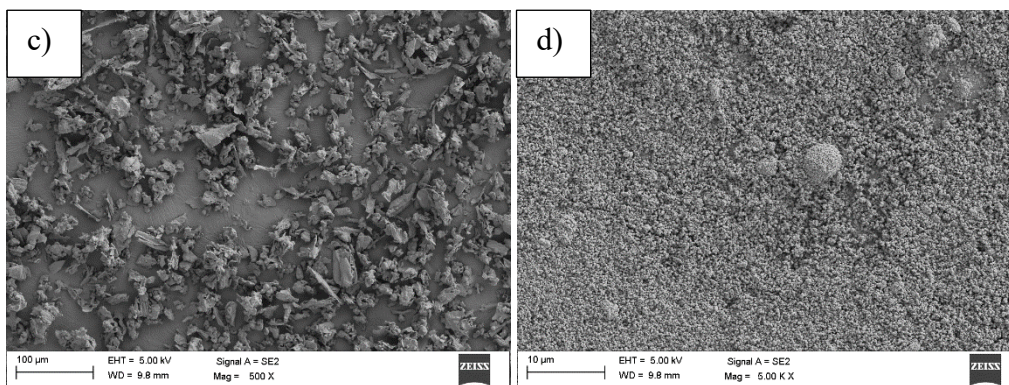


Rysunek 5.102. Przełom po rozciągnięciu próbki (a) B12 zawierającej 40% UPS-BL i (b) B16 zawierającej 62,3% UPS-BL

d) analiza struktury kompozytów zawierających DP

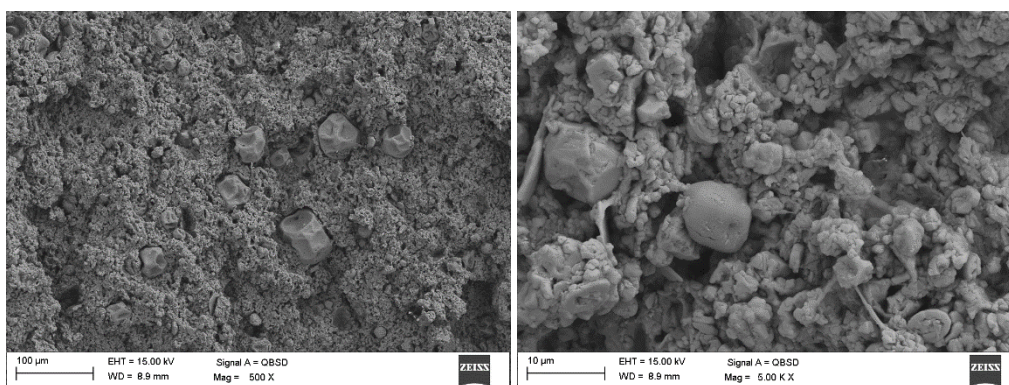
Dodatki przeciwdrobnoustrojowe cechuje różnicowana morfologia. Kurkuma (Rys. 5.103a) przypomina kulę z wklęsłymi ścianami. Imbir (Rys. 5.103b) wyróżnia się cząstką przypominającą kształtem włókno, chrzan (Rys. 5.103c) posiada nieregularny kształt, a biel tatanowa (Rys. 5.103d) posiada drobną postać cylindryczną.



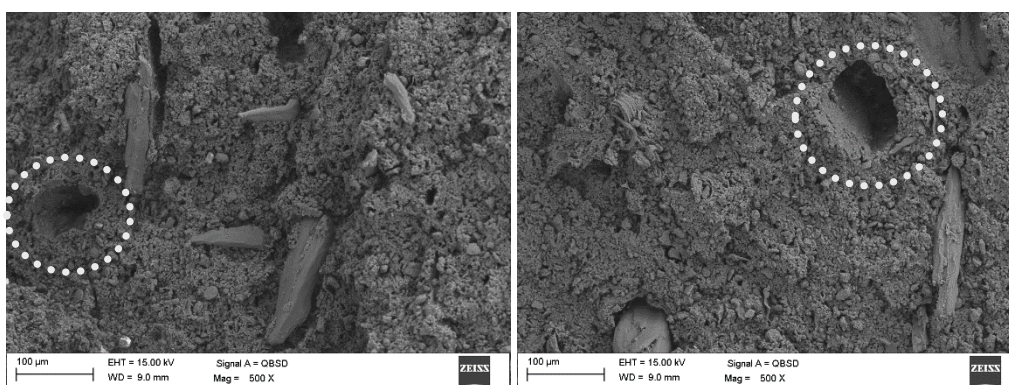


Rysunek 5.103. Morfologia dodatków przeciwdrobnoustrojowych DP a) kurkuma, b) imbir, c) chrzan, d) biel tytanowa

Zaprezentowano strukturę dla kompozytów z większą (4%) ilością danego dodatku. Stopień adhezji kurkumy (Rys. 5.104) i chrzanu (Rys. 5.106) do osnowy polimerowej jest porównywalny. Dla próbki M04 (Rys. 5.105) z imbirem widoczne jest wgłębienie powstałe wskutek rozciągania, co świadczy o słabszej adhezji napełniacza.

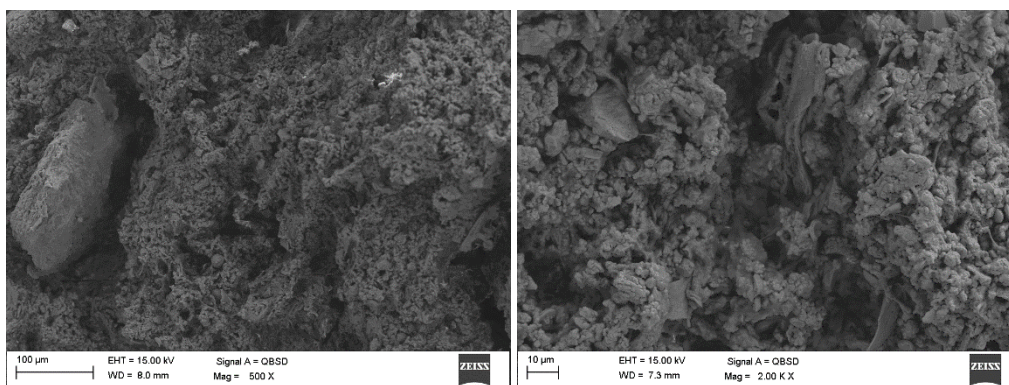


Rysunek 5.104. Przelom po rozciągnięciu próbki M02 zawierającej 4% kurkumy

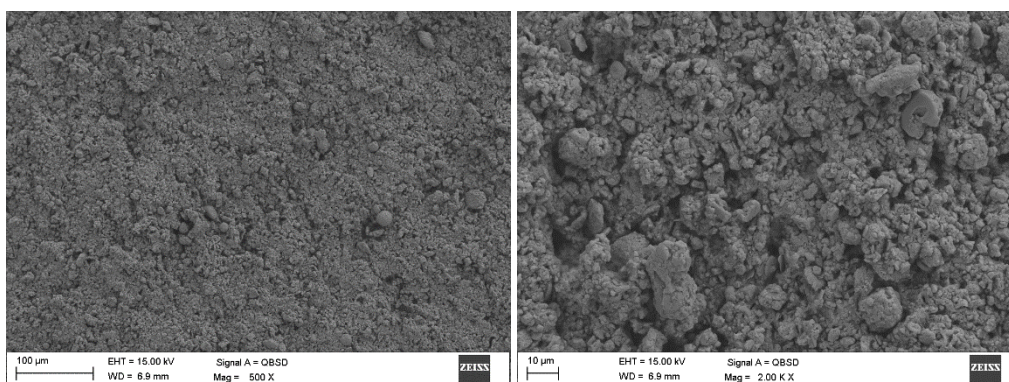


Rysunek 5.105. Przelom po rozciągnięciu próbki M04 zawierającej 4% imbiru

W przypadku próbki napełnionej ditlenkiem tytanu (M10), zarówno dystrybucja jak i adhezja napełniacza jest akceptowalna (Rys. 5.107).



Rysunek 5.106. Przełom po rozciągnięciu próbki M06 zawierającej 4% chrznanu



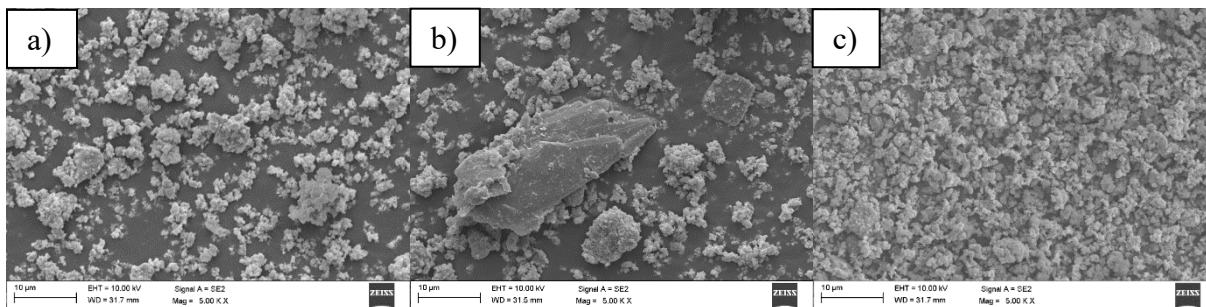
Rysunek 5.107. Przełom po rozciągnięciu próbki M10 zawierającej 4% ditlenku tytanu

e) *analiza struktury kompozytów zawierających UPS-NS*

Dla ubocznych produktów spalania nawierzchni sportowej, ocenie struktury poddano:

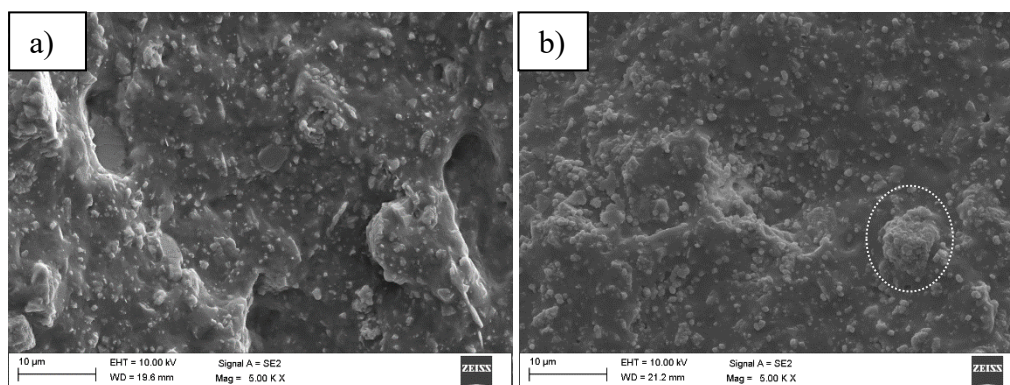
- Proszek frakcji: <math><36\mu\text{m}</math>, 36-71 $\mu\text{m}</math>, 71-160 $\mu\text{m}</math>,$$
- Przełomy i próbki poddane jednoosiowemu rozciągnięciu serii A (<math><36\mu\text{m}</math>): z 3% i 10% zawartością popiołu z nawierzchni sportowej (A_2_3%, A_4_10%),
- Przełomy i próbki poddane jednoosiowemu rozciągnięciu serii B (36-71 $\mu\text{m}</math>): z 3% i 10% zawartością popiołu z nawierzchni sportowej (B_6_3%, B_8_10%),$
- Przełomy i próbki poddane jednoosiowemu rozciągnięciu serii C (71-160 $\mu\text{m}</math>): z 3% i 10% zawartością popiołu z nawierzchni sportowej (C_10_3%, C_12_10%).$

Mikrofotografie SEM (Rys. 5.108) przedstawiają powierzchnie pyłów z trzech frakcji. Cechami charakterystycznymi wszystkich próbek są: chropowatość ziaren, ich nieregularny kształt oraz duże rozwinięcie powierzchni. Napelniacz o takiej postaci jest korzystny, z punktu widzenia adhezji na granicy faz proszek-kauczuk, co wpływa dodatnio pod względem przerobowości mieszanek gumowych z udziałem UPS-NS. Obecność dużych cząstek o płaskiej powierzchni (Rys. 5.108b) może się przekładać na słabsze oddziaływanie do matrycy polimerowej EPDM.



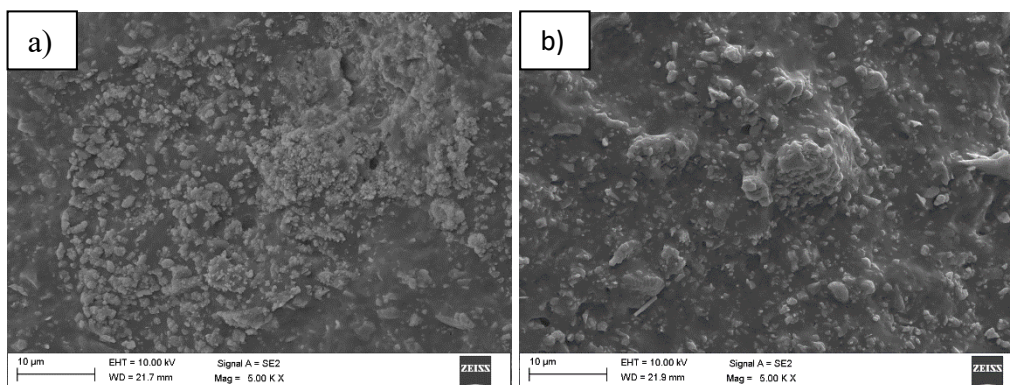
Rysunek 5.108. Morfologia cząstek UPS-NS a) $< 36 \mu\text{m}$; b) $36-71 \mu\text{m}$; c) $71-160 \mu\text{m}$

Wprowadzenie do mieszanki coraz większej ilości UPS-NS (10%) powoduje powstawanie aglomeratów, tworzących lokalne punkty naprężeń między fazami (Rys. 5.109b).

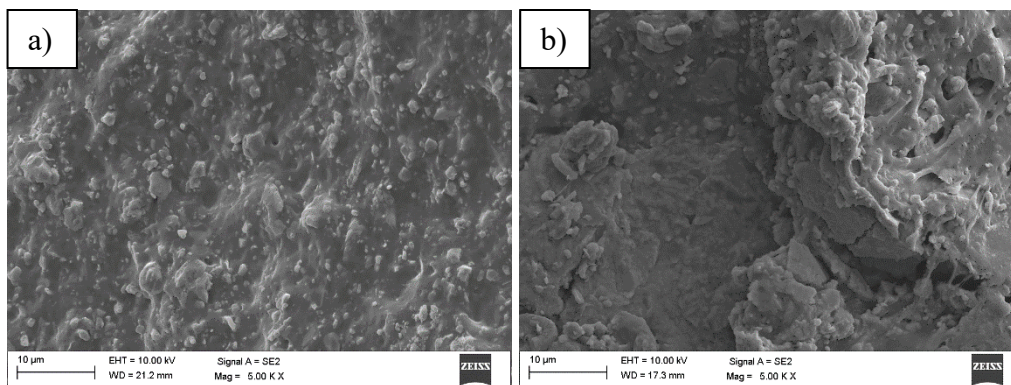


Rysunek 5.109. Przełom próbek a) A_2_3%, zawierającej 3%, b) A_4_10%, zawierającej 10% frakcji $< 36 \mu\text{m}$ w miejsce węgla wapnia

Na rysunkach 5.109a, 5.110a, 5.111a przedstawiono mikrofotografie próbek z 3% zawartością UPS_NS o różnym stopniu uziarnienia, w których przełom był czysty, bez widocznych słabych punktów w strukturze. Przełom wulkanizatów z 10% zawartością proszków różnił się stopniem jednorodności próbki, widocznymi rozwarstwieniami, niejedolitą strukturą powierzchni wulkanizatów (Rys. 5.109b, 5.110b, 5.111b), przy czym morfologia próbki z najgrubszą frakcją popiołu wyróżnia się najgorszą adhezją (puste przestrzenie w osnowie polimerowej).

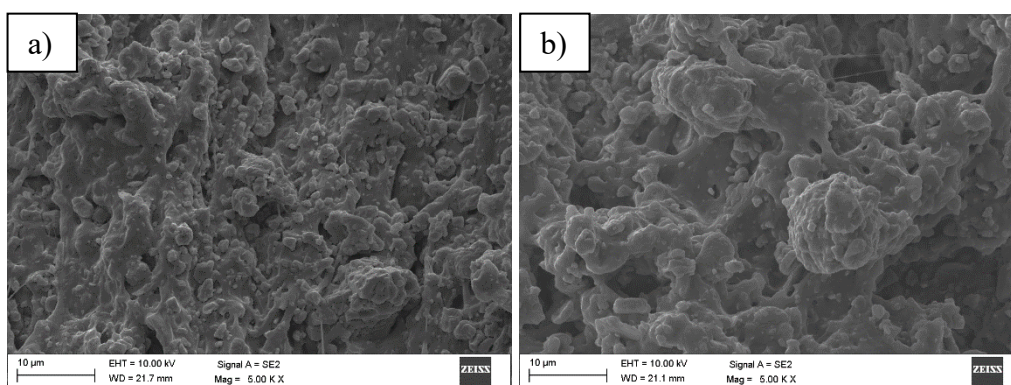


Rysunek 5.110. Przełom próbek a) B_6_3%, zawierającej 3%, b) B_8_10%, zawierającej 10% frakcji $36-71 \mu\text{m}$ w miejsce węgla wapnia

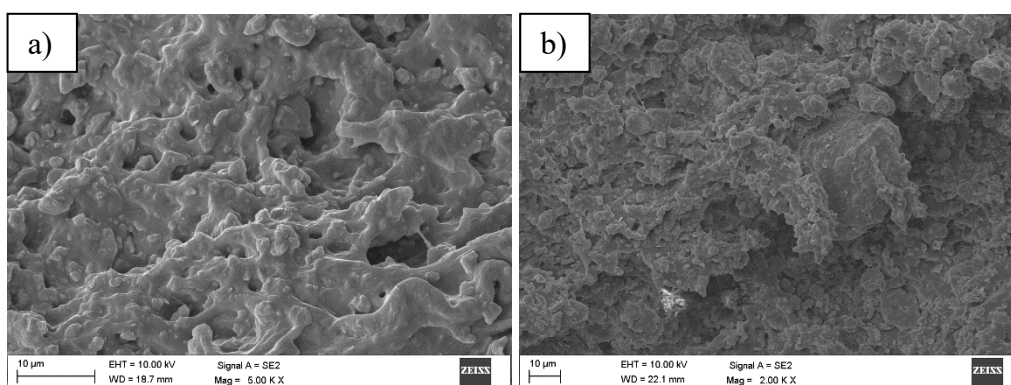


Rysunek 5.111. Przelom próbek a) C_10_3%, zawierającej 3%, b) C_12_10%, zawierającej 10% frakcji 71-160 µm w miejsce węgla wapnia

Dla próbek rozciąganych (Rys. 5.112a, 5.113a) struktura morfologiczna jest jednolita, związana, w przypadku większej zawartości popiołu widoczne są miejsca o słabszej adhezji między matrycą polimerową a proszkiem UPS.



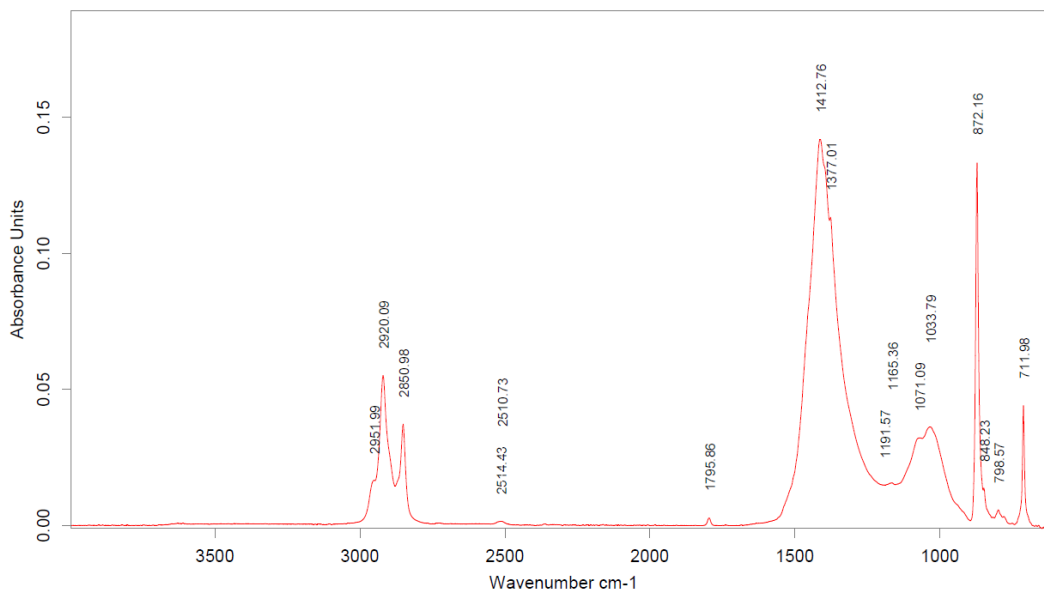
Rysunek 5.112. Przelom rozciąganych próbek a) A_2_3%, zawierającej 3%, b) A_4_10%, zawierającej 10% frakcji < 36 µm w miejsce węgla wapnia



Rysunek 5.113. Przelom rozciąganych próbek a) C_10_3%, zawierającej 3%, b) C_12_10%, zawierającej 10% frakcji 71-160 µm w miejsce węgla wapnia

5.9. Analiza spektralnych pomiarów kompozytów w podczerwieni

Spektroskopia FTIR w trybie ATR może być wykorzystana zarówno do opisu struktury faz występujących w danym materiale, jak i identyfikacji charakterystycznych wiązań chemicznych obecnych w badanej próbce.



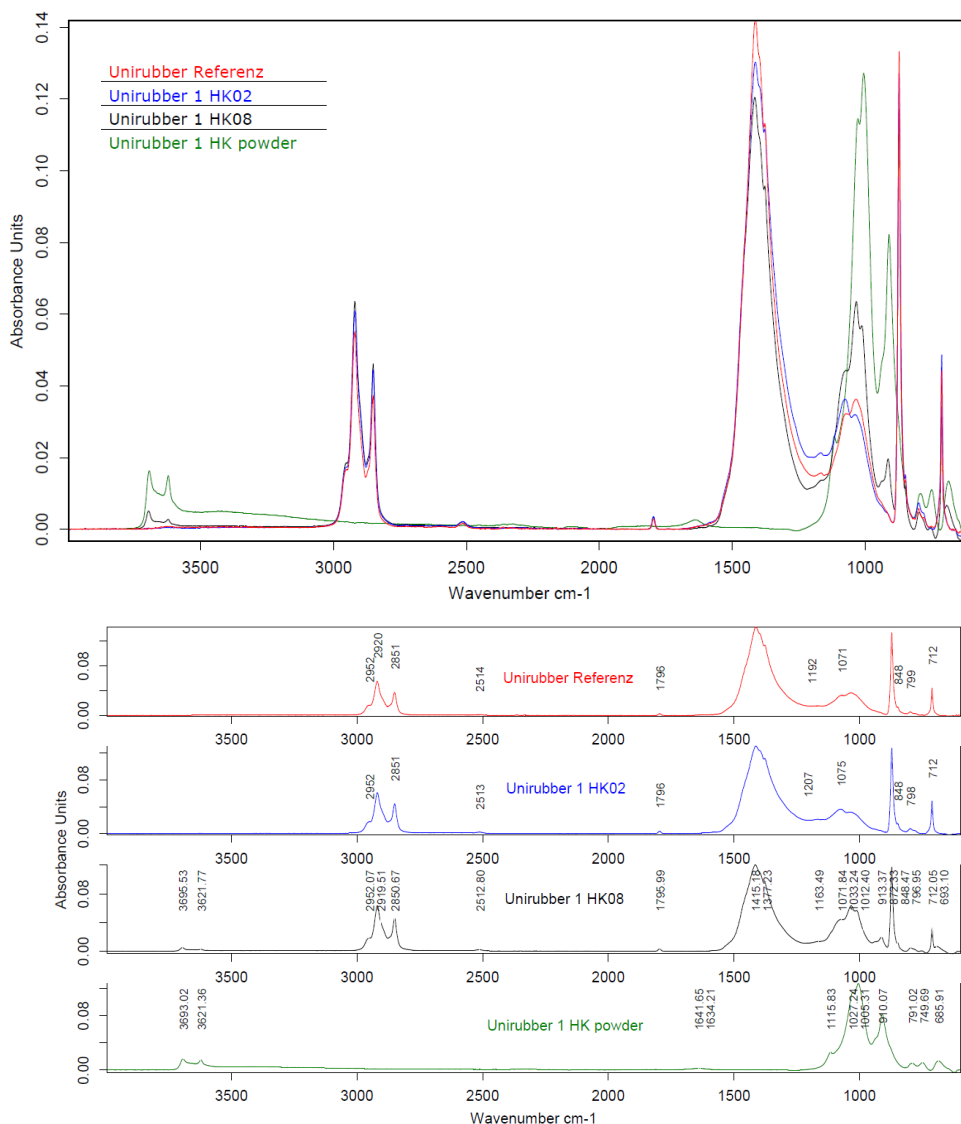
Rysunek 5.114. Widmo FTIR materiału odnośnikowego M00

W przypadku analizy spektroskopowej próbki odnośnikowej M00 (Rys. 5.114) pasma pomiędzy liczbami falowymi: 2800 a 3000 cm⁻¹ są powiązane z ugrupowaniami CH, CH₂ i CH₃ pochodzącymi od EPDM/PE. Piki przy liczbach falowych: 2850 cm⁻¹ i 2920 cm⁻¹ przypisano symetrycznym oraz asymetrycznym drganiom rozciągającym grupy -CH₂. Pasma przy liczbie falowej 2951 cm⁻¹ pochodzi od asymetrycznego wiązania grupy -CH₃, natomiast piki przy: 1377 cm⁻¹ i 1412 cm⁻¹ wynikają odpowiednio z trybu drgań nożycowych -CH₂ i symetrycznego trybu rozciągania grup: -CH i -CH₃ z jednostki propylenowej materiału EPDM. Szeroki pik przy liczbie falowej 1071 cm⁻¹ oraz pasmo przy 1191 cm⁻¹ przypisane są drganiom rozciągającym C-O-C i drganiom szkieletowym C-C, natomiast pasma w zakresie liczb falowych: 1040-1030 cm⁻¹ – drganiom zginającym -CH. Na widmie FTIR zaobserwowano również inne piki: 711 cm⁻¹ (falowanie ugrupowania -CH) i 806 cm⁻¹ (>C-CH-) nienasycone ze względu na obecność dienu. Pik przy liczbie falowej 848 cm⁻¹ przypisany jest pasmu absorpcji, które powstało w wyniku drgań grup C=C. Pojawia się niewielki pik, który można przypisać absorpcji ketonów przy liczbie falowej 1795 cm⁻¹. Obecność tej grupy karbonylowej w próbce wskazuje, że w procesie produkcyjnym miał miejsce proces utleniania. Zhao i wsp. [166] przypisali obecność tlenu w próbce reakcjom utwardzania zachodzącym pomiędzy EPDM, siarką i innymi środkami. W okolicy liczby falowej: 1390 cm⁻¹ zlokalizowany jest szeroki pik pochodzący od grupy CO₃²⁻ w strukturze napelnacza, który częściowo maskuje pik charakterystyczny dla EPDM odpowiadający drganiu zginającego CH₃ przy liczbie falowej 1376 cm⁻¹ [167]. Ponadto na widmach znajdują się piki przy liczbach falowych: 872 i 712 cm⁻¹ (nakładające się częściowo z drganiami wiązań -CH), pochodzące od węglanu wapnia odpowiadające asymetrycznym i symetrycznym drganiom deformującym grupy CO₃²⁻ [168].

Widma EPDM zawierają również sygnały pochodzące od 2-Merkaptobenzotiazolu (MBT) stosowanego jako przyspieszacz wulkanizacji. Piki zlokalizowane przy liczbie falowej w zakresie 1068-1076 cm^{-1} odpowiadają pasmom pochodzącym od drgań rozciągających C-S pochodzących od wiązania S-C=S oraz od wiązania C=S. Natomiast piki zlokalizowane przy 1030-1040 cm^{-1} są przypisywane drganiom zginającym -CH i drganiom rozciągającym C=S. Piki zlokalizowane w rejonie 780- 800 cm^{-1} przypuszczalnie mogą również pochodzić od MBS lub od pozostałych dodatków: oleju parafinowego, kwasu stearynowego lub monosulfidu tetrametylotiuramu (TMTM) również wchodzących w skład EPDM [169].

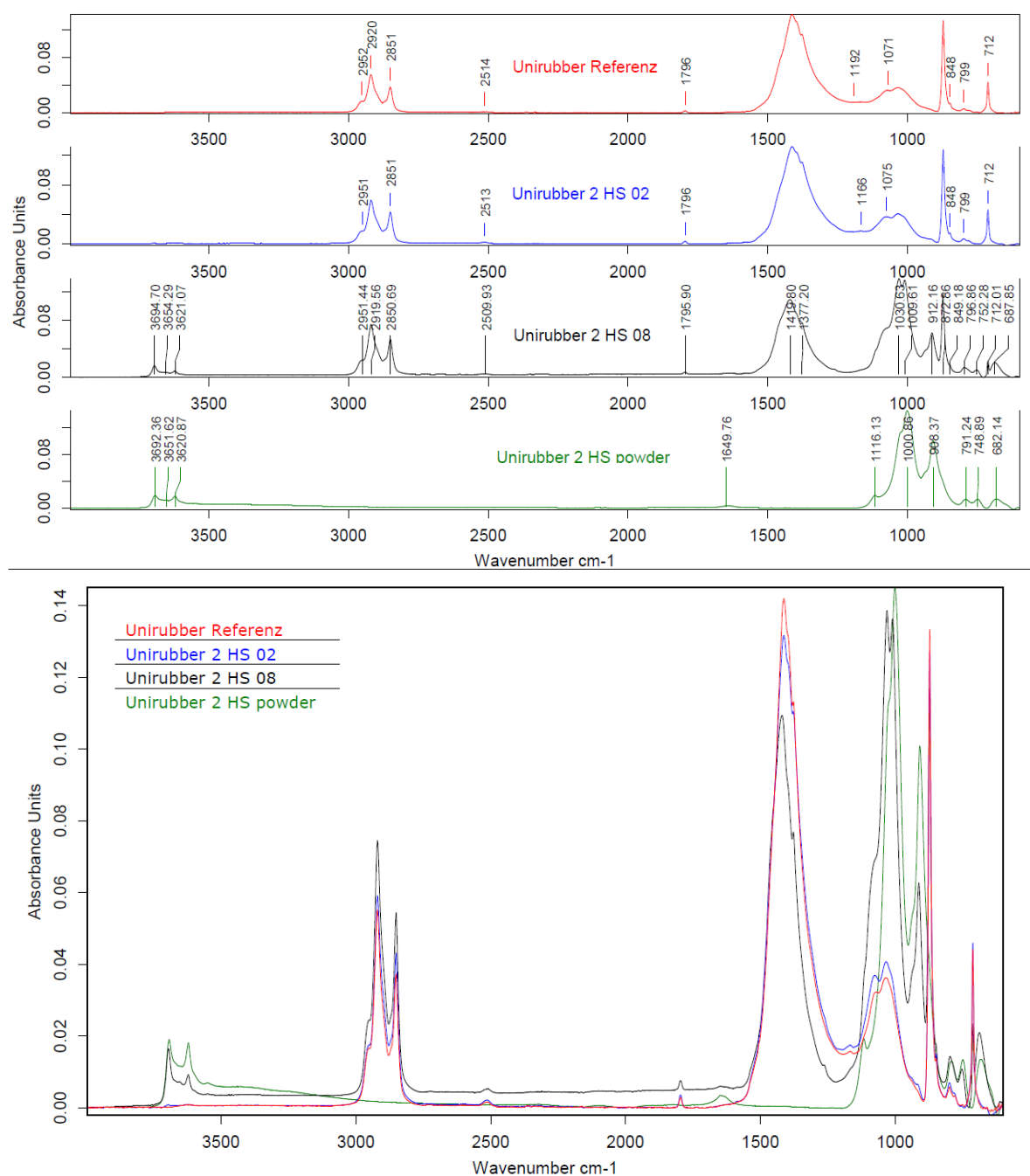
a) analiza spektralna wybranych kompozytów z dodatkiem HK i HS

Przeprowadzono badania FTIR wybranych mieszanek kompozytowych zawierających dwie postaci haloizytu. W celu ułatwienia analizy wyników, zebrane dane spektralne przedstawiono na zestawionych widmach (Rys. 5.115, 5.116), zawierających odpowiednio: mieszankę M00



Rysunek 5.115. Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00 (czerwone widmo), proszek haloizytu (zielone widmo), mieszanka kompozytowa HK02 (niebieskie widmo) oraz HK08 (bordowe widmo)

(Unirubber Referenz), proszki haloizytu oraz odpowiednie mieszanki kompozytowe z frakcjami haloizytu kalcynowanego (Unirubber HK02, HK08) oraz surowego (Unirubber HS02, HS08).



Rysunek 5.116. Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00 (czerwone widmo), proszek haloizytu (zielone widmo) mieszanka kompozytowa zawierająca frakcje HS02 (niebieskie widmo) oraz HS08 (bordowe widmo)

Haloizyt to naturalnie występujący glinokrzemian ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wydobywany ze złóż naturalnych (minerałów ilastych z grupy kaolinitów). Widma w podczerwieni próbek haloizytu (Rys. 5.115) wykazują następujące pasma drgań: przy liczbach falowych 3693 i 3621 cm^{-1} , które przypisane są dwóm pasmom rozciągającym Al_2OH (każde OH jest połączone z

dwoma atomami Al). Nie zaobserwowano, typowych dla haloizytu dwóch pozostałych grup – OH, które powinny występować przy liczbach falowych: 3650 cm^{-1} i 3670 cm^{-1} [170, 171]. Niewielkie pasmo przy liczbie falowej 1649 cm^{-1} , odpowiada drganiom zginającym zaadsorbowanej wody. Pasma przy liczbie falowej: $1115\text{--}1116\text{ cm}^{-1}$ przypisane jest wierzchołkowemu wiązaniu Si–O, natomiast pasma przy liczbach falowych: 1027 i $685\text{--}682\text{ cm}^{-1}$ przypisane są prostopadłym drganiom rozciągającym Si–O–Si [172]. Pasma obserwowane przy $908\text{--}911\text{ cm}^{-1}$ są spowodowane odpowiednio deformacją O–H grup hydroksylowych na wewnętrznej powierzchni napełniaczy i deformacją O–H wewnętrznych grup hydroksylowych. Pozostałe pasma przy liczbach falowych: 791 i 749 cm^{-1} można przypisać drganiom translacyjnym O–H jednostek haloizytu. Wszystkie te obserwacje sugerują obecność więcej niż jednego rodzaju wody w strukturze haloizytu, zarówno surowym, jak i kalcynowanym.

Podczas procesu kalcynacji napełniaczy, który prowadzony jest w wysokich temperaturach, haloizyt tworzy nieuporządkowaną strukturę, co powoduje przesunięcie pasma drgań przy liczbie falowej: 1000 cm^{-1} w stronę wyższych liczb falowych: 1027 cm^{-1} . Poszerzenie i przesunięcie pasma odpowiadającego drganiom Si–O–Si wynika z procesu kalcynacji. W tym przypadku wzrasta średni kąt wiązania Si–O–Si związany z zaburzeniem układu mineralnego [173]. Jednocześnie na widmie HK zauważa się przesunięcie pasma przy ok. 908 cm^{-1} na 910 cm^{-1} , co wskazuje na dehydroksylację procesu wynikającego z ogrzewania haloizytu. Pasma przy liczbie falowej: 791 cm^{-1} ma to samo położenie, co w haloizycie niepoddawany kalcynacji. Może to być spowodowane poprzez rozpad uporządkowanej siatki Si_2O_5 i oddzielenie krzemionki od tlenku glinu [173].

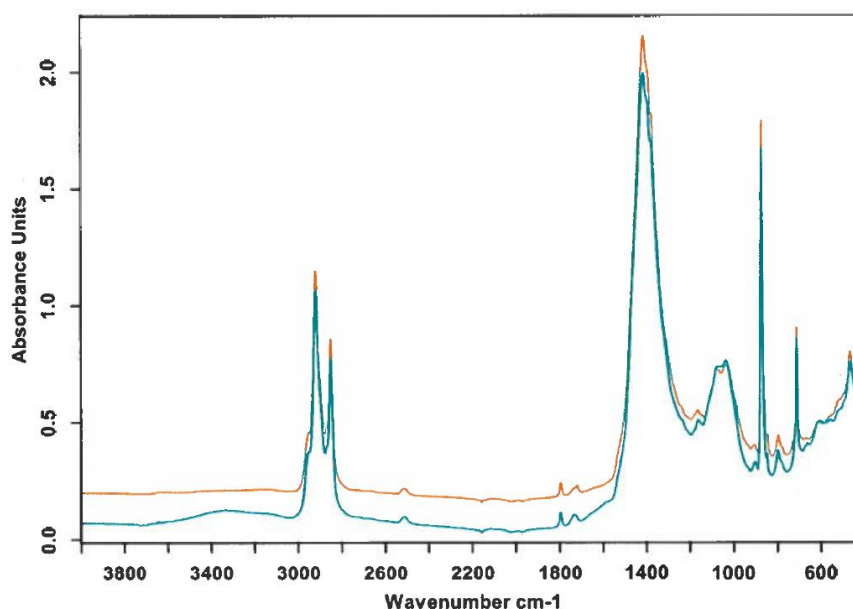
W przypadku materiałów kompozytowych, wpływ napełniaczy zauważa się w próbkach zawierających większe ilości (18,7%) napełniaczy: HS08 oraz HK08. W tym przypadku, pojawienie się pasm pochodzących od haloizytu (przy liczbach falowych 912 cm^{-1} - 913 cm^{-1} (Al–O), $3621\text{--}3644\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$) w próbkach kompozytów może wskazywać na oddziaływania pojawiające się pomiędzy napełniaczami a EPDM (zarówno na krawędzi, jak i wewnątrz haloizytu). W przypadku dodatku haloizytu kalcynowanego wpływ na matrycę jest większy, o czym świadczy większa intensywność pasm na widmie IR. Dodatek małej ilości (1,2%) frakcji HK02 oraz HS02 do mieszanki kompozytowej nie jest wykrywany przez aparat FTIR.

b) analiza spektralna wybranych kompozytów WPC z dodatkiem konopi indyjskich

W ramach analizy spektroskopowej układów zawierających włókna konopne zestawiono na rys. 5.117 widma FTIR próbek WPC (granulatu oraz mieszanki niezwulkanizowanej) oraz wykonano tablicę (Tab. 5.28), w której porównano charakterystykę pasm absorpcji mieszanin kompozytowych i granulatu z EPDM. Zarówno w granulacie, jak i mieszance niezwulkanizowanej, widma posiadają charakterystyczne dla terpolimeru pasma, jednak zaobserwowano kilka pasm różniących się od istniejących w EPDM [174]. Pojawienie się pasma zlokalizowanego przy liczbach falowych: 903 cm^{-1} (granulat) i 907 cm^{-1} (mieszanka) związane jest ze specyficznym drganiem rozciągającym wiązania C–O, drgań szkieletowych CO i niesymetrycznego pierścienia w celulozie i hemicelulozie. Nowe pasma w obszarze liczby falowej: $423\text{--}558\text{ cm}^{-1}$ wynikają z obecności związków mineralnych, występujących w włóknie konopnym. Na widmie granulatu pojawiło się niewielkie szerokie pasmo w zakresie liczby

falowej 3100-3600 cm^{-1} , które związane jest z drganiami rozciągającymi grupy -OH (pochodzących z celulozy, hemicelulozy). Pasma jest szerokie i obejmuje między- i wewnątrzcząsteczkowe drgania wiązań wodorowych w celulozie [175]. W zakresie liczby falowej: 600-700 cm^{-1} zaobserwowano specyficzne pasmo wiązania -OH wyginającego się poza płaszczyznę.

W granulacie i mieszance niezwulkanizowanej zaobserwowano przesunięcie pasma C-O (w EPDM, 1191 cm^{-1}) w stronę krótszych liczb falowych wynoszących: 1162 cm^{-1} (granulat) oraz 1166 cm^{-1} (mieszanka niezwulkanizowana), pasma te są charakterystyczne dla grup funkcyjnych występujących w celulozie i są związane z asymetrycznymi drganiami C-O-C w wiązaniach glikozydowych. Przesunięcia w tym zakresie, a także w zakresie liczb falowych: 1034-1076 cm^{-1} (C-C, C-OH, C-H –wibracje pierścieniowe i grupowe) oraz pojawienie się nowych pasm, sugeruje istnienie oddziaływań międzyfazowych pomiędzy EPDM a włóknami konopnymi w granulacie i mieszance niezwulkanizowanej.



Rysunek 5.117. Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: granulat (jasny niebieski); mieszanka niezwulkanizowana (pomarańczowy)

Tablica 5.28. Charakterystyka widm IR badanych widm: EPDM, granulatu i mieszanki niezwulkanizowanej

Liczba falowa [cm^{-1}]			Drganie/wiązanie/grupa funkcyjna
EPDM	Granulat	Mieszanka niezwulkan.	
-	3200-3500	-	drgania rozciągające O-H
2920	2920	2920	drgania rozciągające asymetryczne CH
2850	2851	2851	drgania rozciągające symetryczne CH_2 grupy metylenowej

1795	1796	1796	drgania rozciągające C=O
-	1734	1721	Drgania rozciągające C=O, drgania zginające OH zaadsorbowanej wody
1412	1413	1414	drgania nożycowe CH ₂
1191	1162	1166	drgania CO ₃ ²⁻ drgania rozciągające C-O-C
1071	1076	1076	drgania rozciągające C-S w wiązaniu S-C=S, drgania rozciągające C-O, C-C
1033	1035	1037	drgania zginające CH, drgania rozciągające C=S
-	903	907	drgania zginające OH
872	872	872	drgania zginające C-H, drgania rozciągające C=S drgania deformacyjne CO ₃ ²⁻
796	798	798	
711	712	712	asymetryczne drgania deformacyjne CO ₃ ²⁻
-	606	611	symetryczne drgania deformacyjne CO ₃ ²⁻
-	558, 468, 423	514,468,426	Pasma od dodatków mineralnych

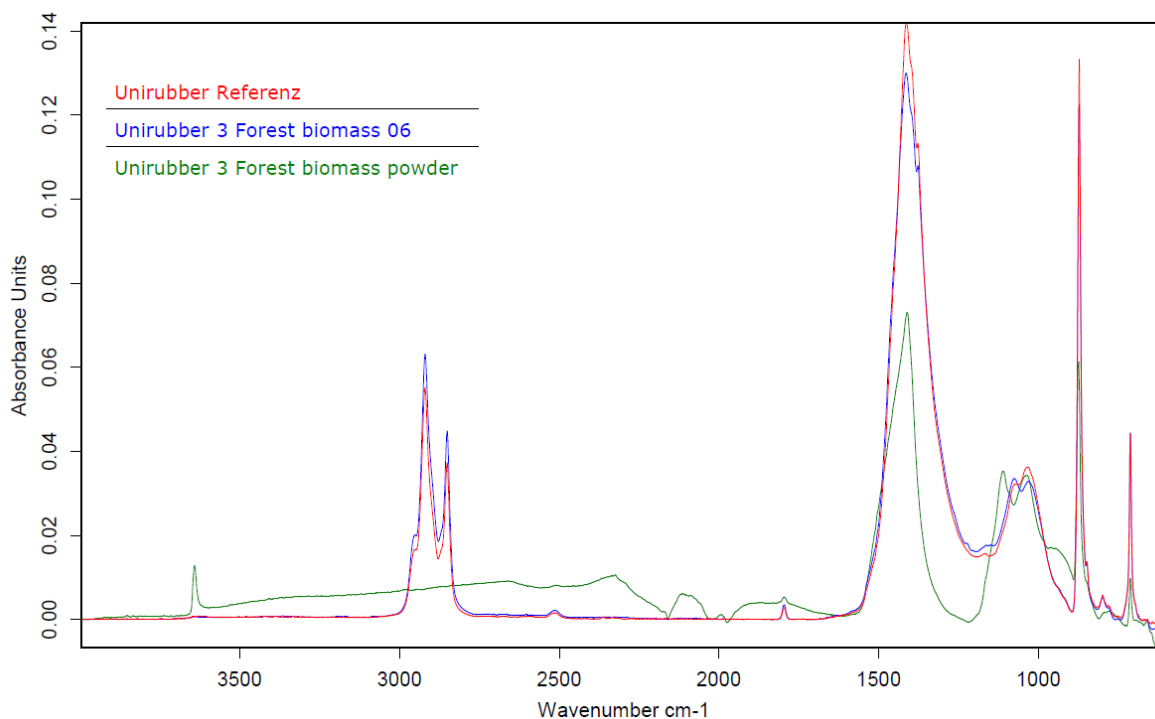
c) Analiza spektralna wybranych kompozytów z dodatkiem UPS-BL

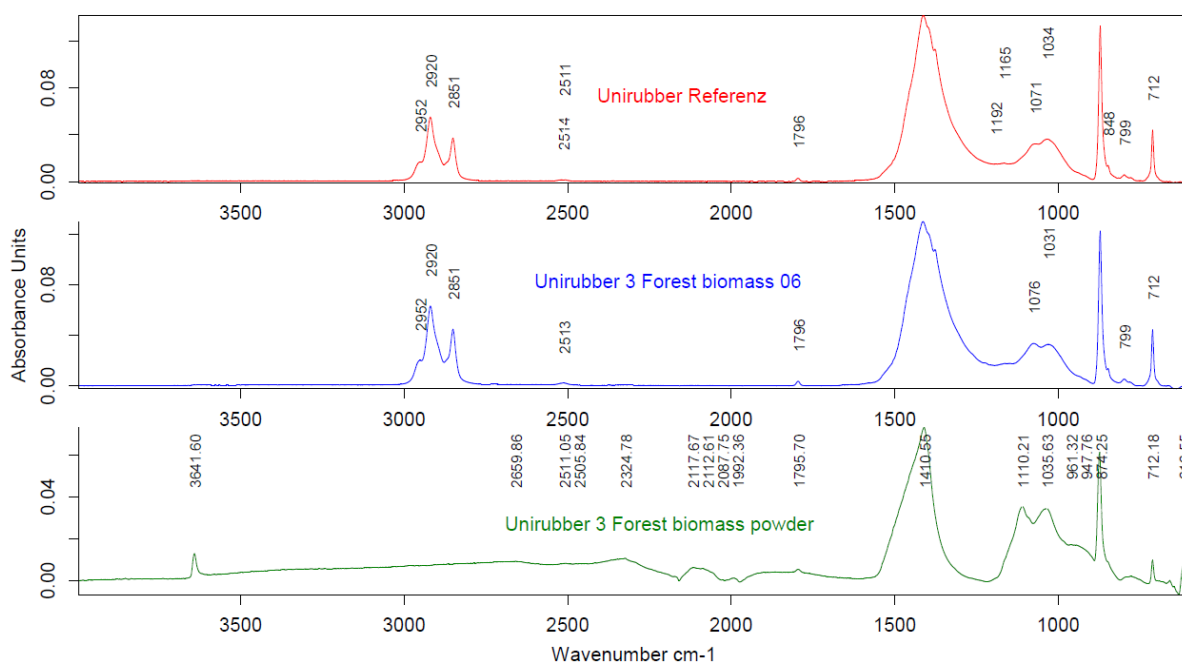
Na rysunku 5.118 przedstawiono zebrane dane spektralne zawierające odpowiednio: mieszankę M00 (Unirubber Referenz), proszków UPS oraz odpowiedniej mieszanki kompozytowej. Widmo proszku ubocznych produktów spalania biomasy leśnej, ze względu na nakładanie się wielu drgań pochodzących z różnych ugrupowań, charakteryzuje się niewielkim, lecz szerokim pasmem w zakresie liczb falowych: 2000-3600 cm⁻¹. W zakresie tym występować mogą ugrupowania O-H, pochodzące z H₂O. Niewielkie ostre pasmo przy liczbie falowej 3641 cm⁻¹ odpowiadać może swobodnej, niezasocjowanej grupie O-H. W próbkach popiołów z biomasy leśnej obecność pasm absorpcji wody przypisuje się zarówno możliwej absorpcji H₂O przed pomiarami, jak i obecności minerałów ilastych, czy faz o charakterze glinowo-krzemianowym, zawierających zaadsorbowaną wodę [176].

Uboczne produkty spalania biomasy leśnej, zgodnie z tablicami 4.3 i 4.4 zawierają mieszaninę różnorodnych tlenków, których drgania wiązań występują w podobnym zakresie liczby falowej, co powoduje, że pasma nakładają się na siebie na widmie FTIR. Nie mniej jednak, możemy zauważyć obecność pasm, które są typowe dla popiołów z biomasy i które są związane z drganiami wiązań krzemowych, krzemowo-glinowych itd, tj. ugrupowania Si-O (1110 cm⁻¹, 1035 cm⁻¹), asymetryczne drgania rozciągające Si-O-Si, Si-O-Al, Al-O-Al (712 cm⁻¹, 616 cm⁻¹) [177]. Interpretacja widm jest o tyle trudna, gdyż w obszarze liczby falowej 900 cm⁻¹- 1250 cm⁻¹ mogą występować mieszane pasma pochodzące od drgań np. odpowiadających [178]: asymetrycznym drganiom rozciągającym Si-O- rozerwanych mostków

tlenowych, asymetrycznym drganiom rozciągających Si-O- w sąsiedztwie glinu, symetrycznym drganiom rozciągających Si-O- w sąsiedztwie krzemu. Pasma przy liczbach falowych ok. 712 cm^{-1} i 874 cm^{-1} oraz 1410 cm^{-1} , wynikać mogą również z drgań wiązania C-O [179]. Pasma przy liczbie falowej około 712 cm^{-1} i 1035 cm^{-1} mogą być również powiązane z trybem odpowiednio rozciągania wiązania Al-O i symetrycznego zginania grupy Al-OH [180]. Niewielkie pasma zarejestrowane pomiędzy $2918\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$, związane mogą być z oscylacjami rozciągającymi wiązań P-OH, natomiast pasma w obszarze liczby falowej ok 612 cm^{-1} z drganiem wiązania Fe-O. Wiązania Si-OH wykazują absorpcje, często w pojedynczym paśmie, w okolicy liczby falowej: 874 cm^{-1} .

Widma FTIR materiałów kompozytowych zawierających frakcję spalonej biomasy leśnej ujawniły charakterystyczne dla terpolimeru pasma. Nie zauważono przesunięć oraz obecności innych pasm, pochodzących od dodatku spalonej biomasy, co można interpretować jako oznakę braku jej interakcji z grupami molekularnymi EPDM lub zbyt małej ilości zastosowanej frakcji UPS w mieszance kompozytowej.





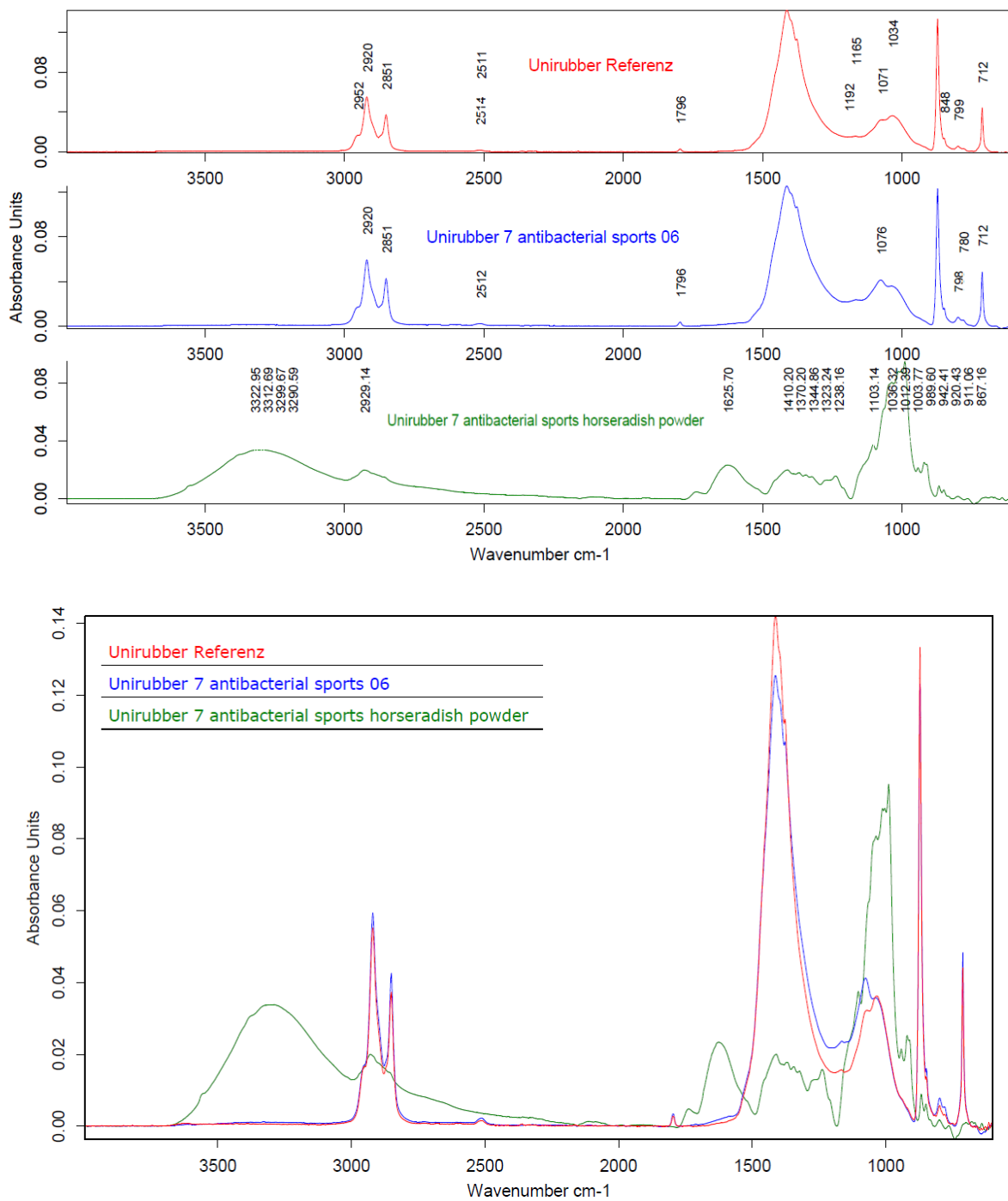
Rysunek 5.118. Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00 (czerwone widmo), proszek produktu ubocznego spalanej biomasy (zielone widmo) mieszanka kompozytowa B06 zawierająca UPS-BL (niebieskie widmo)

d) analiza spektralna wybranych kompozytów z dodatkami przeciwdrobnoustrojowymi

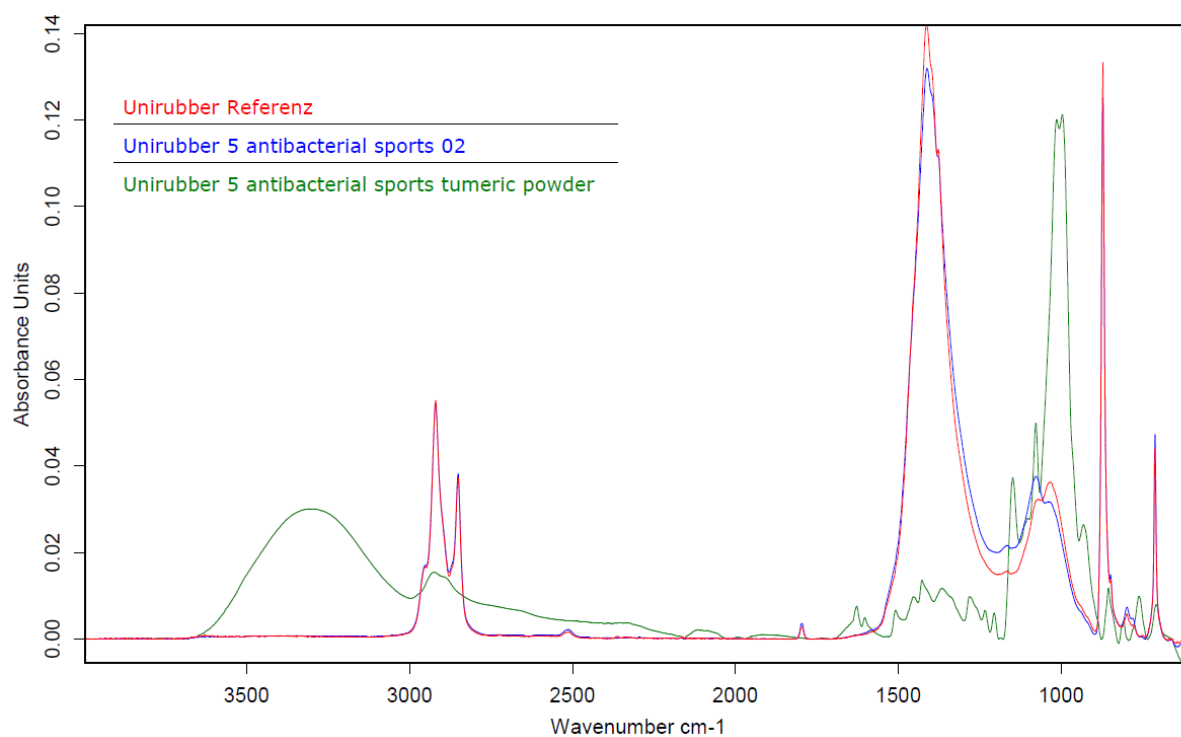
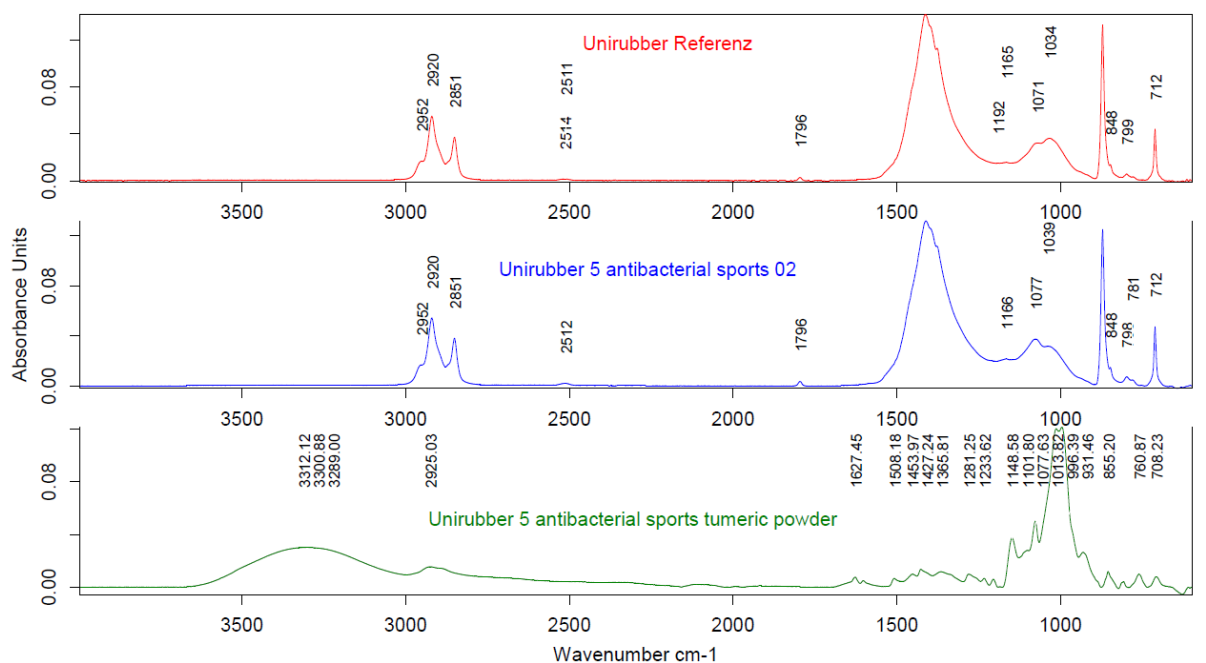
W celu scharakteryzowania grup funkcyjnych proszku chrzanu oraz określenia jego wpływu na kompozyty polimerowe wykonano widma w podczerwieni proszku chrzanu 06 oraz odpowiedniej mieszanki kompozytowej M06. Widma porównano z widmem terpolimeru M00 (Rys. 5.119). Chrzan jest surowcem, który ma złożony skład (pektyny, składniki mineralne, kwas foliowy, związki roślinne, w tym glukozynolany), dlatego pasma poszczególnych wiązań mogą się na siebie nachodzić. W ramach pracy, omówiono wiązania, które dają najsilniejsze sygnały. Na widmie zauważa się duże szerokie pasmo w obszarze liczby falowej: $3000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$, które przypisać można drganiom rozciągającym ugrupowania OH ($3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) oraz N-H ($3530\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$). W obszarze tym występują wiązania wodorowe intermolekularne ($3400\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$) oraz intramolekularne ($3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$), które są odpowiedzialne za aktywność biologiczną polisacharydów występujących w roślinach [181]. Drgania rozciągające wiązań CH w związkach alifatycznych występują w zakresie liczby falowej: 2929 cm^{-1} , natomiast drgania deformacyjne kołyszące przy ok. $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$. Pasma C-O może pojawiać się w obszarze liczby falowej: $1320\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$, a pasmo deformacyjne grupy OH przy około $\sim 1440\text{--}1395\text{ cm}^{-1}$ i $950\text{--}910\text{ cm}^{-1}$. Jednakże pasma w obszarze $1440\text{--}1395\text{ cm}^{-1}$ mogą nie dać się rozróżnić od pasm zginających CH, które występują w tym samym obszarze liczby falowej (1410 cm^{-1}). Pasma drgań deformacyjnych NH obserwowane jest w obszarze liczby falowej: $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ (1625 cm^{-1}), natomiast drgania kołyszące NH pojawiają się w okolicy $\sim 910\text{--}665\text{ cm}^{-1}$. Na widmie są też obecne drgania rozciągające CN, występujące w zakresie liczby falowej: $1250\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$. Ze względu na skład, w chrzanie może występować enzym: peroksydaza chrzanowa, co powoduje, że drgania zginające pochodzące od ugrupowania: Fe-OH mogą być

powiązane z pikami w obszarze liczb falowych: 1625 i 1112 cm^{-1} , oraz Fe-O w obszarze: $\sim 890\text{-}454 \text{ cm}^{-1}$ [182]. Duże pasmo w obszarze liczby falowej około: 1103-989 cm^{-1} jest pasmem charakterystycznym dla polisacharydów oraz może być też związane z nakładaniem się związków o charakterze nieorganicznym.

W przypadku widma mieszanek kompozytowych, niewielkie przesunięcie pasm zauważono w zakresie liczb falowych 1000-1100 cm^{-1} , co świadczy o bardzo niewielkich oddziaływaniach składników chrzanu z EPDM.



Rysunek 5.119. Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00 (czerwone widmo), proszek chrzanu 06 (zielone widmo), mieszanka kompozytowa M06 chrzanu (niebieskie widmo)

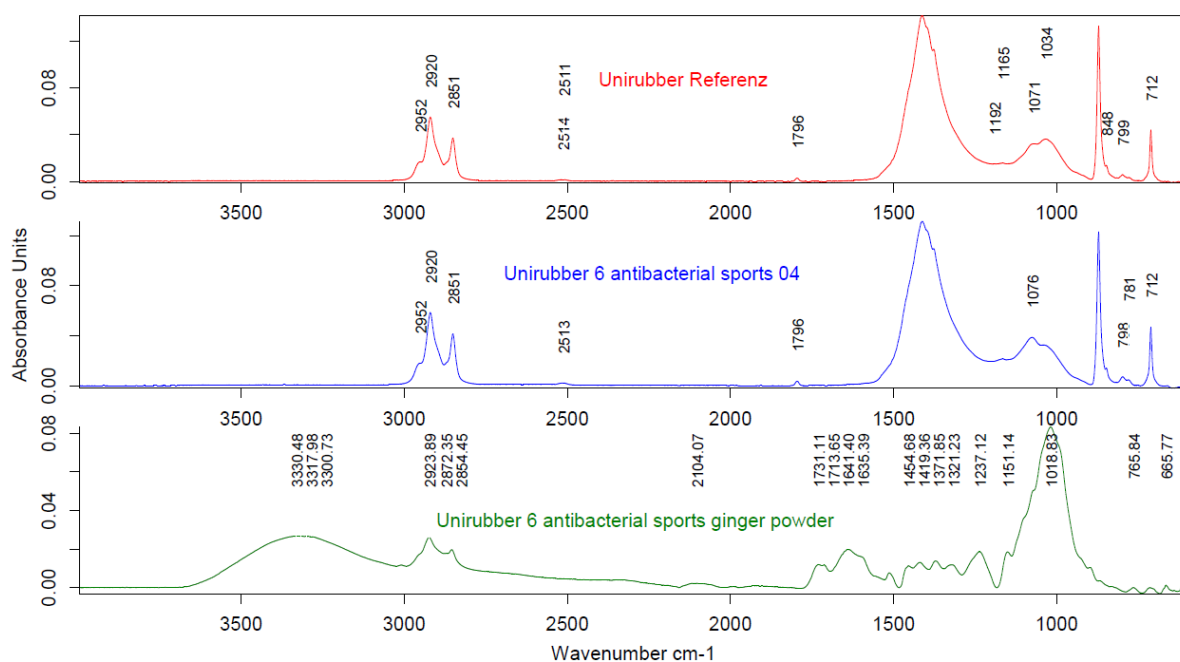


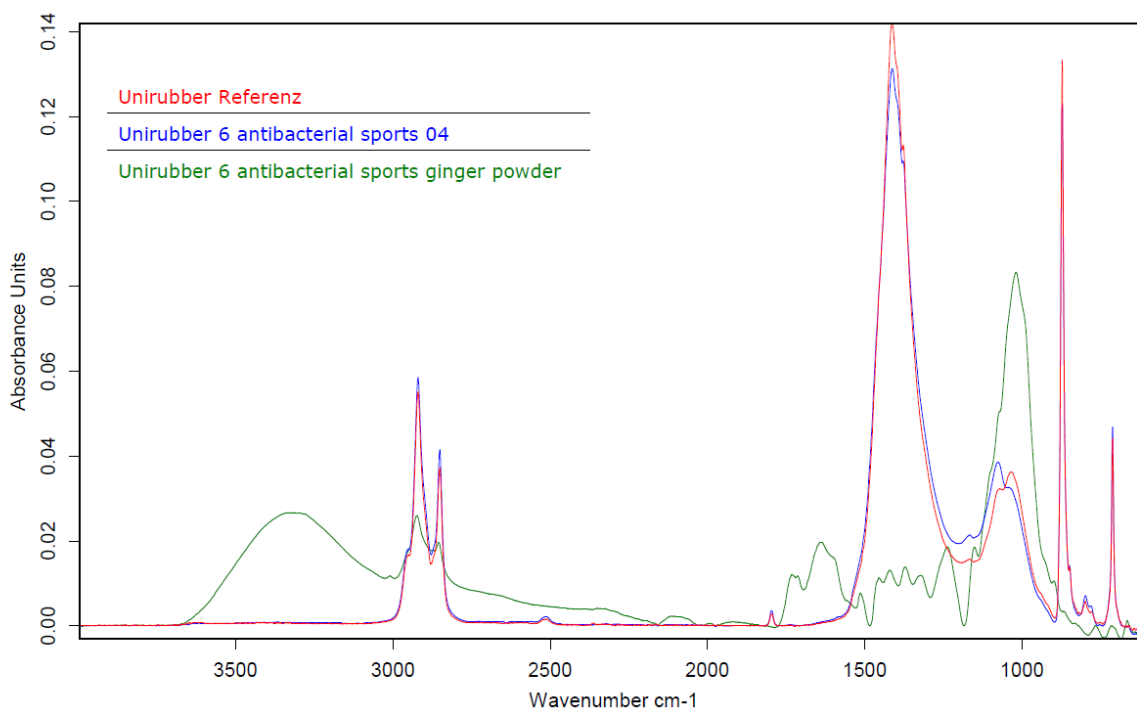
Rysunek 5.120. Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00 (czerwone widmo), proszek kurkumy 02 (zielone widmo), mieszanka kompozytowa M02 zawierająca frakcje kurkumy (niebieskie widmo)

Na rys. 5.120 przedstawiono widma w podczerwieni proszku kurkumy, odnośnika EPDM, oraz odpowiedniej mieszanki kompozytowej M02. Kurkuma w proszku zawiera kurkuminoidy (np. kurkuminę, demetoksykurkuminę, bisdemetoksykurkuminę) [183]. Na

widmie IR występuje zatem szerokie pasmo przy liczbie falowej: 3000–3500 cm^{-1} (z największą intensywnością przy liczbie falowej 3289 cm^{-1}), które jest charakterystyczne dla materii organicznej, odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania wodorowego grupy -OH. Wibracje symetryczne i asymetryczne grupy -CH₃ oraz -CH₂ przypisane są pasmu, znajdującemu się przy liczbie falowej: 2925 cm^{-1} . Pasma przy ~1454 cm^{-1} i ~1423 cm^{-1} odpowiadają aromatycznym drganiom rozciągającym pierścienia benzenowego. Drgania rozciągające przy liczbach falowych: 1627 cm^{-1} i 1508 cm^{-1} przypisywane są częściowo nakładającym się drganiom rozciągającym o charakterze alkenów (C=C) i sprzężonego karbonylu (C=O) [184]. Przy liczbie falowej 1627 cm^{-1} występują również nadtony aromatycznych grup -CH. Aromatyczne drgania rozciągające pierścienia benzenowego występują w obszarze liczb falowych: 1453-1427 cm^{-1} , podczas gdy pasma wyśrodkowane przy liczbach falowych: 1233 cm^{-1} i 1148 cm^{-1} pochodzą z drgań rozciągających odpowiednio wiązań C-O (w tym wibracje pasma fenolowego C-O). Szerokie pasmo przy liczbie falowej: 1200-980 cm^{-1} , jest pasmem charakterystycznym dla polisacharydów oraz związków nieorganicznych obecnych w kurkumie.

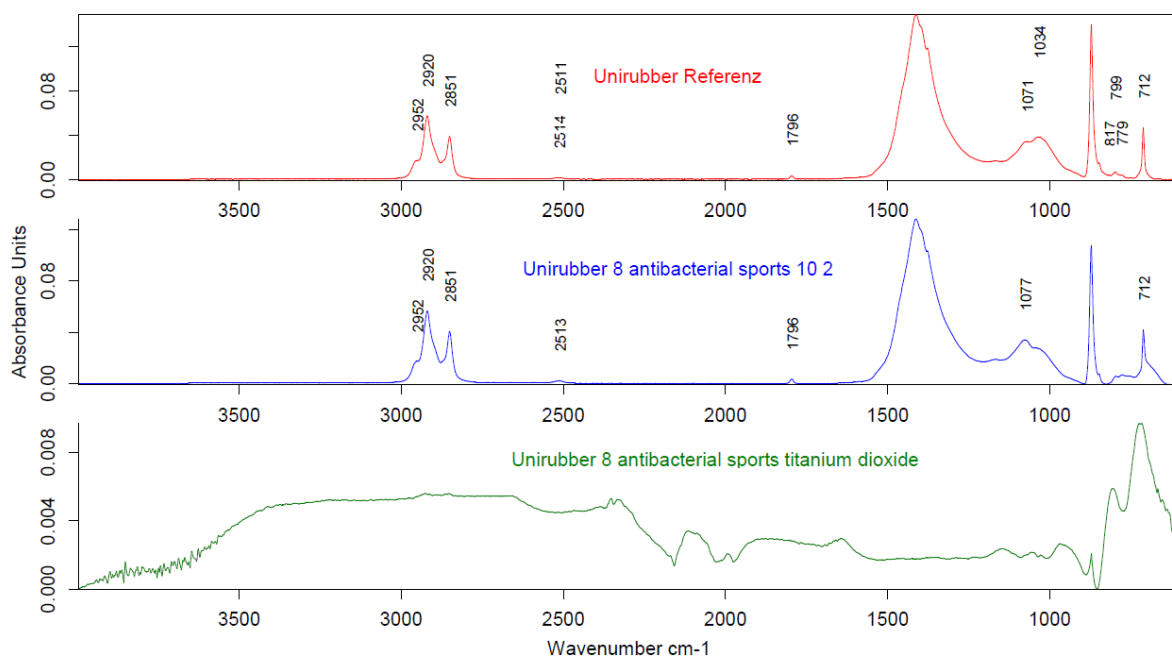
Widmo IR mieszaniny kompozytowej EPDM oraz kurkumy, pokazało charakterystyczne piki EPDM z niewielkim przesunięciem i zmienioną intensywnością pasm w zakresie liczb falowych: 1500 cm^{-1} -1000 cm^{-1} , a więc charakterystycznych pików kurkumy, co może świadczyć o pewnych interakcjach pomiędzy EPDM i związkami kurkumy.





Rysunek 5.121. Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00 (czerwone widmo), proszek imbiru 04 (zielone widmo), mieszanka kompozytowa M04 zawierająca frakcje imbiru (niebieskie widmo)

Proszek imbiru zawiera kwasy organiczne, takie jak cytrynowy, jabłkowy, szczawiowy, bursztynowy i winowy, a także gingerol, który odpowiada za jego ostry smak [185], także skrobię (ok. 12%) oraz amylazę (18-30%). Poza tym, imbir jest materiałem składającym się z szerokiej gamy związków, takich jak: witaminy, minerały, aminokwasy (tryptofan, tyrozyna i cysteina) czy olejki eteryczne, dlatego widmo FTIR (Rys. 5.121) zawiera pasma wiązań mieszanych, nachodzących na siebie. Widmo charakteryzuje się obecnością szerokiego pasma w zakresie liczby falowej: 3600 – 3000 cm⁻¹, charakterystycznego dla materii organicznej, odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązań wodorowych O–H (również w fenolowych ugrupowaniach hydroksylowych) oraz wiązań N–H. Piki przy liczbach falowych: 2872 cm⁻¹ i 2923 cm⁻¹ przypisano symetrycznym oraz asymetrycznym drganiom rozciągającym grupy -CH₂. Pasma pochodzące od wiązań C–O (również wibracje pasma fenolowego C–O) występuje w obszarze liczby falowej: 1237 cm⁻¹, a pasmo deformacyjne grupy -OH w obszarze ok~ 1440-1395 cm⁻¹. Pasma te nakładają się z drganiami zginającymi ugrupowań: CH, które występują w tym samym obszarze liczby falowej (1410 cm⁻¹). Pasma drgań deformacyjnych NH oraz drgania C=N obserwowane są w obszarze liczby falowej: 1641 cm⁻¹, natomiast drgania kołyszące NH ~910-665 cm⁻¹. Na widmie obecne są też drgania rozciągające -CN, występujące w zakresie liczby falowej: 1250-1020 cm⁻¹. Aromatyczne drgania rozciągające pierścienia benzenowego występują w obszarze liczb falowych: 1454-1419 cm⁻¹, pasma przy ~1641 cm⁻¹ pochodząca od drgania rozciągającego wiązania C=C (oraz C=N), wiązanie zginające C=C pojawia w obszarze liczby falowej: 997 cm⁻¹, podczas gdy pik przy liczbie falowej: 1731 cm⁻¹ odpowiada wiązaniu C=O. Drgania wiązań N=C=N pojawiają się w postaci niewielkiego pik przy liczbie falowej ok. 2000 cm⁻¹.

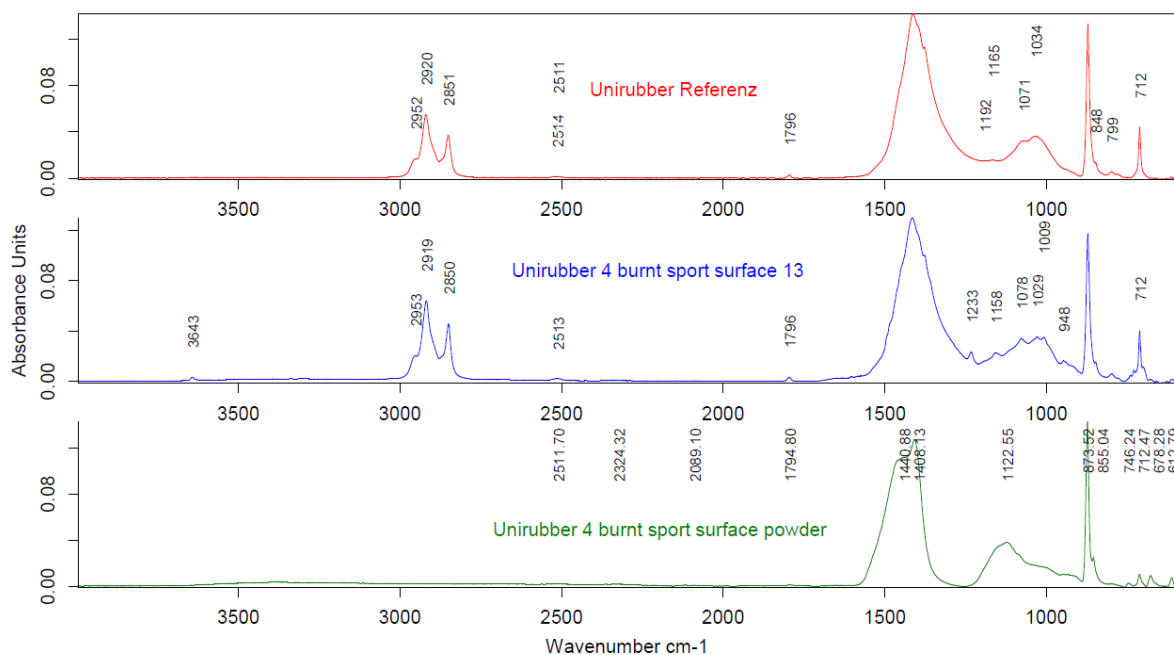
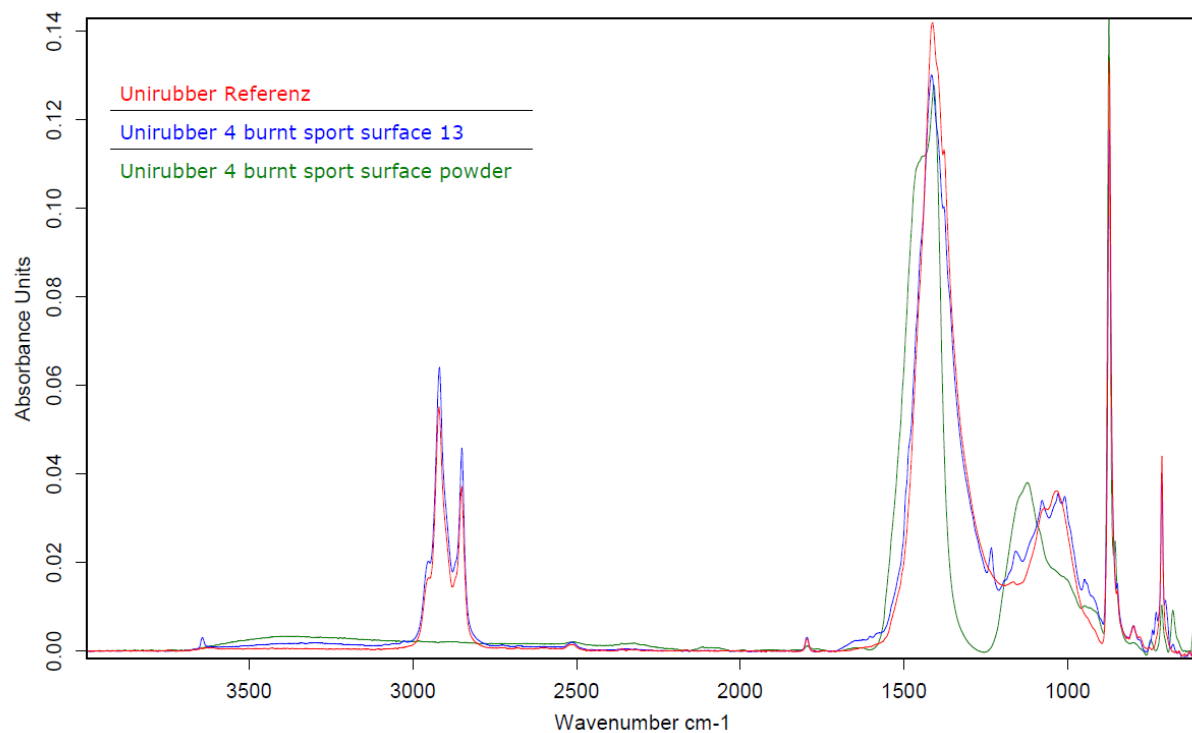


Rysunek 5.122. Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00(czerwone widmo), proszek TiO₂ (zielone widmo), mieszanka kompozytowa zawierająca TiO₂ (niebieskie widmo)

Widmo TiO₂ zostało przedstawione w dużym powiększeniu (Rys. 5.122). Na widmie pojawia się szerokie pasmo w zakresie liczny falowej 2100 cm⁻¹- 3600 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających OH (głównie w zakresie ~3400 cm⁻¹), drgania zginające od tej grupy pojawiają się przy liczbie wynoszącej ok. ~1640 cm⁻¹, świadcząc o dużym stopniu zawilgocenia próbki. Na widmie pojawiają się charakterystyczne pasma dla rutyłu oraz anatazu, przy liczbach falowych: 400-500 cm⁻¹ oraz 600-700 cm⁻¹, które związane są z występowaniem drgań rozciągających wiązania Ti-O-Ti. Szeroki zakres pików od 1800~2200 cm⁻¹ jest przypisany do drgań zginających Ti-O [186]. Widmo FTIR potwierdza występowanie dużych zanieczyszczeń w przygotowanych próbkach, być może wynikających z niedostatecznego oczyszczenia TiO₂ z substratów stosowanych podczas syntezy.

e) analiza spektralna wybranych kompozytów z dodatkiem UPS-NS

Widmo ubocznych produktów spalania nawierzchni sportowych (Rys. 5.123) zawiera pasma substancji mineralnych pochodzących od kredy, czyli węglanu wapnia, który występuje głównie w postaci kalcytu. Na widmie FTIR, kalcyt charakteryzuje się trzema pasmami absorpcji podczerwieni: przy liczbach falowych: ~1440 cm⁻¹, ~ 873 cm⁻¹ i ~712 cm⁻¹ [187], które odpowiadają asymetrycznym i symetrycznym drganiom deformującym grupy CO₃²⁻. Na wszystkie te pasma wpływają różne sposoby interakcji wiązań C-O jednostki węglanowej z promieniowaniem podczerwonym.



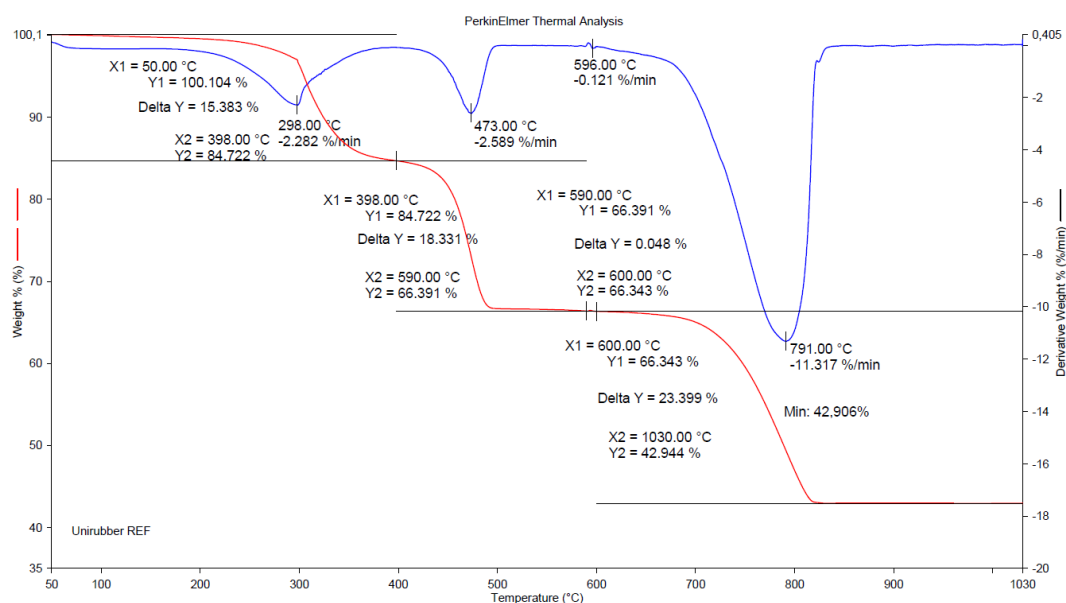
Rysunek 5.123. Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00 (czerwone widmo), uboczne produkty spalania nawierzchni sportowych (zielone widmo), mieszanka kompozytowa B_8_10% zawierająca 10% proszku o frakcji 36-71 μ m (niebieskie widmo)

Obecność niewielkiego pasma przy liczbie falowej : 855 cm^{-1} może świadczyć o śladowych ilościach innej odmiany węgla wapnia –aragonitu [188]. Pasma przy liczbie falowej 1122 cm^{-1} pochodzi od ugrupowania C-O. Nieznaczne pasma absorpcji w obszarze

liczby falowej: 3000-3500 cm^{-1} wykazały obecność niewielkich śladów wilgoci (drgań rozciągających OH). Widmo mieszanki kompozytowej zawierającej uboczne produkty spalania nawierzchni sportowej wykazały pojawienie się pasm pochodzących od napełniaczy oraz liczne przesunięcia pasm w porównaniu do widma próbki M00. Pojawienie się na widmie niewielkiego pasma w obszarze liczby falowej 3643 cm^{-1} świadczy o zawilgoceniu próbki, lub/i o występowaniu np. drgań wiązań z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [189]. Niewielkie poszerzenie pasma przy liczbie falowej $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ może świadczyć o pojawieniu się niewielkiej ilości wiązań C=C (drgania zginające od tego wiązania przy liczbie falowej 712 cm^{-1} mogą nakładać się z drganiami wiązania zginającego CH). Obecność nowego pasma w zakresie liczb falowych: 1233 cm^{-1} związane jest z drganiem zginającym wiązania C-O-H. Pojawienie się nowych pasm i przesunięcia w zakresie drgań wiązań CO_3^{2-} sugeruje istnienie oddziaływań w mieszaninie kompozytowej.

5.10. Termiczna analiza próbek kompozytów gumowych

Analizę termogravimetryczną wykonano w celu oceny stabilności termicznej badanych materiałów. Rozkład termiczny próbek jest procesem złożonym, podczas którego zachodzi wiele przemian chemicznych oraz wytwarzana jest duża ilość nowych związków o małej masie cząsteczkowej. Metoda analizy termicznej umożliwia określanie zmian właściwości chemicznych i fizycznych materiałów w wyniku zmiany temperatury w funkcji czasu. Do analizy otrzymanych wyników, oprócz krzywej TG, wykorzystano również termogravimetryczną krzywą różniczkową DTG, dzięki której możliwe jest dokładniejsze ustalenie początku i końca każdej przemiany chemicznej, wiążącej się ze zmianą masy. Analiza krzywych TG/DTG daje możliwość uzyskania informacji ilościowych dotyczących masy wydzielonych produktów gazowych oraz oceny stabilności termicznej próbek.



Rysunek 5.124. Widma TG/DTG próbki M00

Tablica 5.29. Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG/DTG próbki M00 (Δm - ubytek masy podczas pomiaru TG; R – pozostałość sucha w próbce; T_{DTG} - temperatura maksymalnej szybkości degradacji)

Próbka	Δm_1 [%]	Δm_2 [%]	Δm_3 [%]	R [%]	T_{DTG1} [°C]	T_{DTG2} [°C]	T_{DTG3} [°C]
M00	15,38	18,33	23,39	42,94	298	473	791

Rysunek 5.124 przedstawia profile analizy TGA (utrata masy) i DTG (pochodna termograwimetryczna) w funkcji temperatury próbki odnośnikowej M00. Na podstawie analizy termogramów stwierdzono, że całkowity ubytek masy M00 wynosi ~57%. Próbka M00 ulega trzystopniowej degradacji. Ubytki masy podczas pierwszego stopnia rozkładu wynoszą ok.15,38%; podczas drugiego ok. 18,33% natomiast trzeciego 23,39% (Tab. 5.29). Temperatury maksymalnej szybkości degradacji (maksima na krzywych DTG) wynoszą odpowiednio 298°C; 473°C, 791°C. Wyznaczone temperatury maksymalnej szybkości degradacji są zgodne z temperaturami rozkładu kauczuku EPDM [190]. Pierwszy etap degradacji (25-401°C) związany jest prawdopodobnie z wydzielaniem oleju używanego jako plastyfikator i/lub parafiny stosowanej jako środek smary oraz obecnego w próbce polietylenu— typowych składników występujących w EPDM. Drugi etap rozkładu z temperaturą maksymalnej szybkości degradacji $T_{DTG2}=470^\circ\text{C}$ jest skutkiem cięcia głównych łańcuchów oraz reakcji sieciowania gumy EPDM [74]. Niektórzy naukowcy [191] śledzili proces degradacji EPDM za pomocą chromatografii gazowej, aby potwierdzić, że głównymi produktami rozkładu są: CO_2 , H_2O , CO , CH_4 i C_2H_6 . Temperatura 470°C oscyluje również w granicach temperatury degradacji obecnego w mieszance LDPE [192]. Trzeci etap degradacji to reakcje utleniania oraz rozkład CaCO_3 . Rozkład bezwodnych węglanów wapnia może zachodzić w różnych temperaturach w zależności od wielkości i krystaliczności kryształów (kalcytu, waterytu i aragonitu) [193], rozkład węglanu wapnia w fazie kalcytu występuje w temperaturze od 700°C do 800°C. Powyżej 800°C próbka stabilizuje się, to znaczy jej masa pozostaje praktycznie niezmienną. W pozostałości stanowiącej ~43% są obecne substancje nieorganiczne, dodatki mineralne oraz niezdegradowana sadza [190].

a) analiza termiczna kompozytów z dodatkiem HK i HS

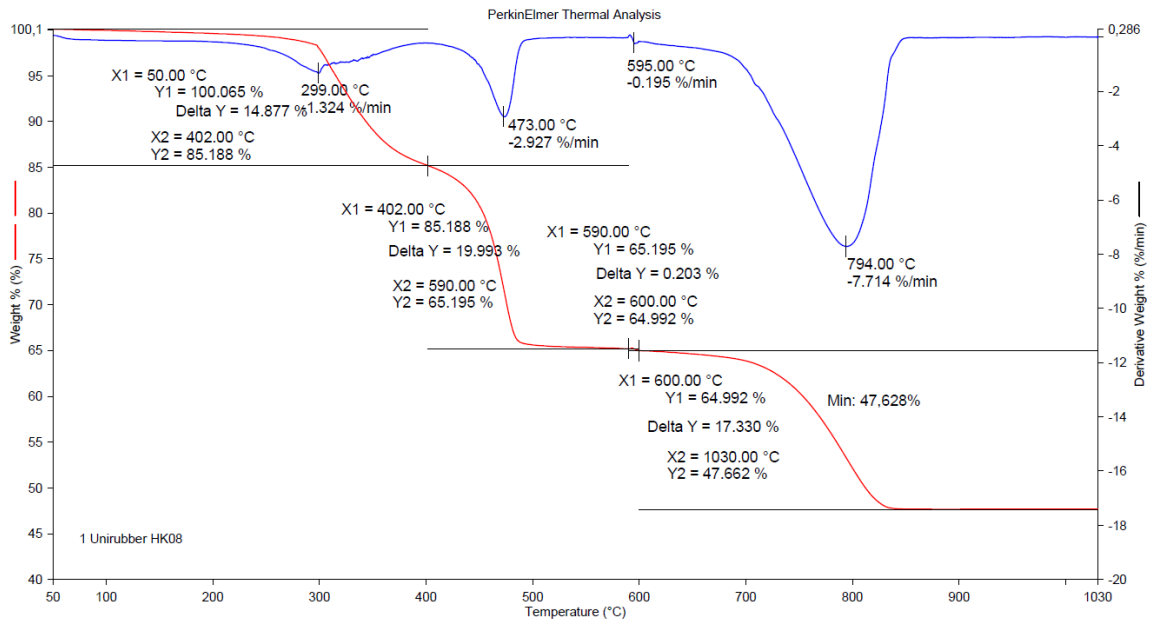
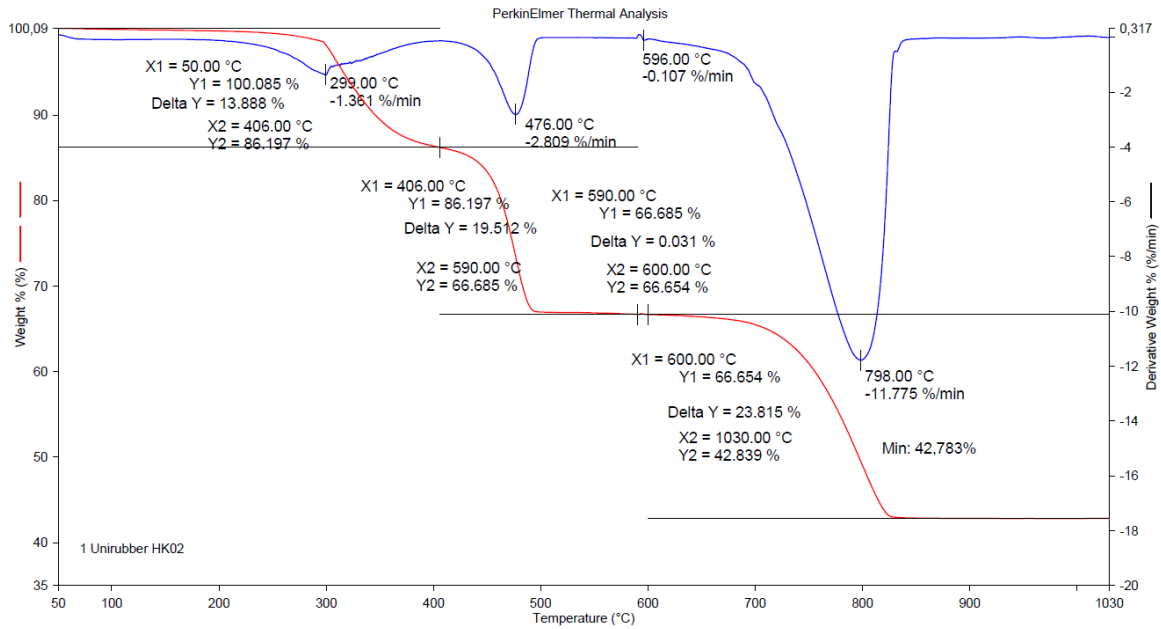
Przeprowadzono badania TG/DTG wybranych mieszanek kompozytowych zawierających cztery frakcje haloizytu kalcynowanego: HK02, HK08, HK26, HK32 oraz surowego: HS02, HS08, HS26, HS32. W celu ułatwienia analizy wyników, zebrane dane termiczne przedstawiono na termogramach na rys. 5.125, 5.126 oraz w postaci tablicy 5.30, gdzie wyniki porównano z próbką M00. Krzywe TG/DTG próbek wykazały trzystopniową degradację w zakresach temperatur: 50-400 °C; 400-600 °C; 600-900 °C (z wyjątkiem próbki zawierającej frakcje HS32, gdzie dodatkowa degradacja pojawia się przy temp ok 700 °C). Stwierdzono, że ubytek masy w pierwszym etapie rozkładu (50-400°C) jest nieco mniejszy dla mieszanek kompozytowych w porównaniu do próbki odniesienia (z wyjątkiem frakcji HS32), podczas gdy

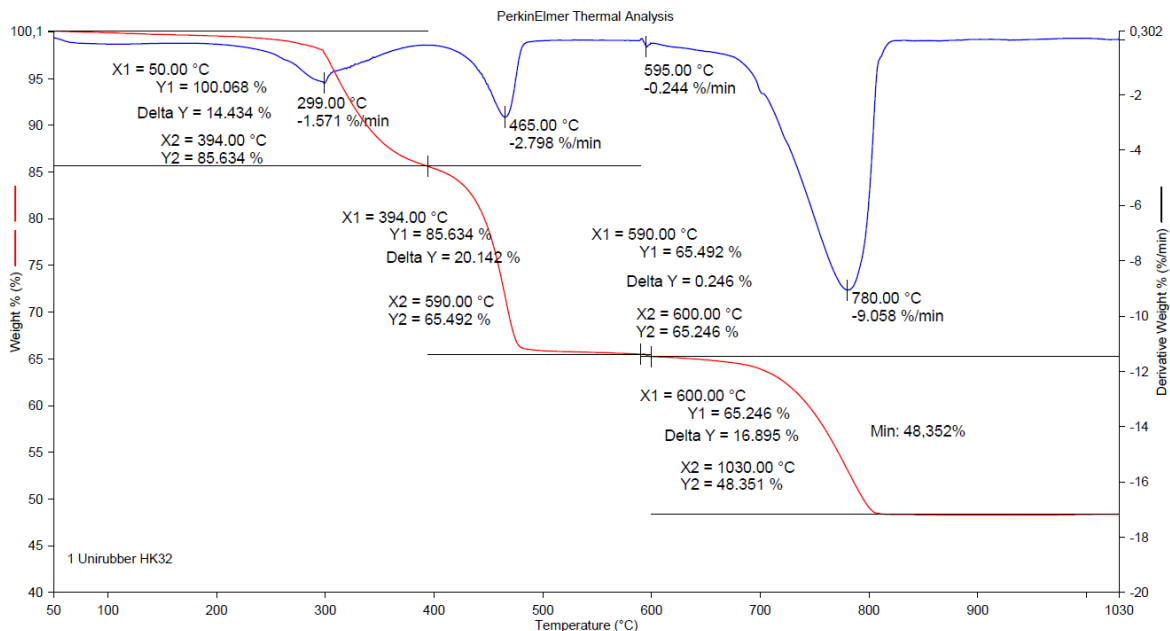
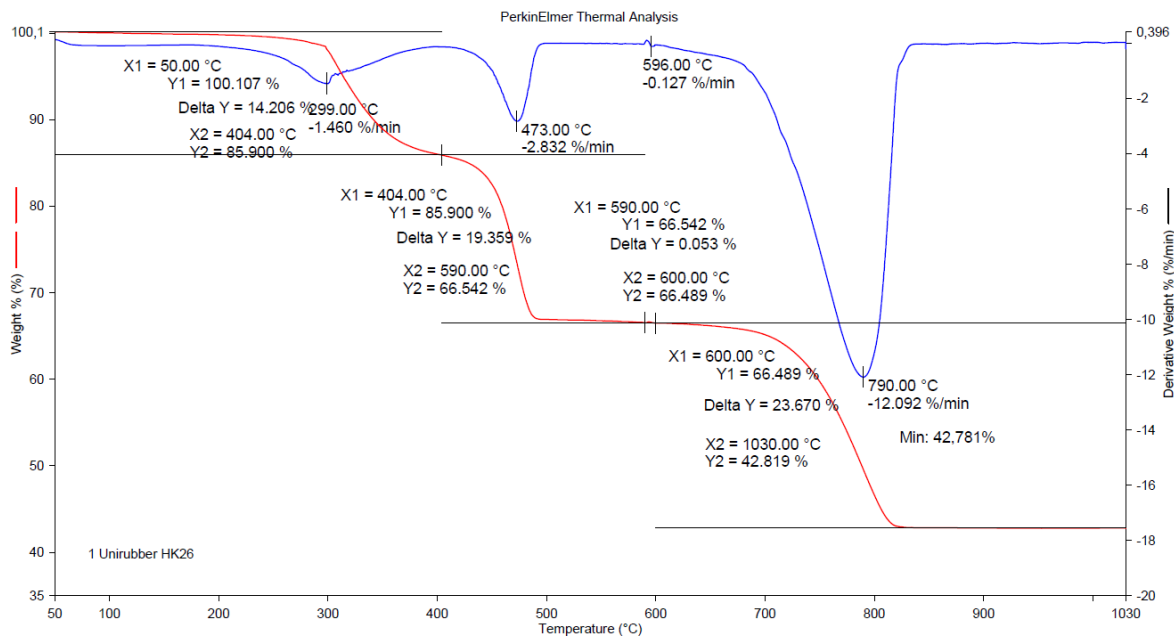
w drugim etapie rozkładu (400-600°C) ubytek masy jest większy. Spowodowane jest to tym, iż w niższych temperaturach następuje stopniowy proces odwadniania i utraty wody, znajdującej się pomiędzy warstwami haloizytu [194]. Według literatury, odwodnienie haloizytu występuje zwykle w temperaturach od 50°C do 150°C, jednak aby usunąć fizycznie zaadsorbowaną i międzywarstwą wodę, wymagana jest temperatura 400°C [195]. Silny spadek masy mieszanek kompozytowych widoczny jest w zakresie temperatur 400–600°C, wskazując na dehydroksylację grup AlOH, co jest zgodne z temperaturą dehydroksylacji haloizytu, zachodzącą przy około 450–600°C [194]. Zauważono, że całkowity ubytek masy mieszanek zawierających niewielkie (1,2%) frakcje haloizytu <0,045mm HK, <0,1 mm HS, oraz 0,1-0,2 mm zarówno surowego, jak i kalcynowanego, jest porównywalny do ubytku próbki M00, podczas gdy mieszanki zawierające haloizyt w większej ilości (18,7%) charakteryzują się znacznie mniejszym całkowitym ubytkiem masy. Oznacza to, że to nie rozmiar, a jego ilość wpływa na stabilność termiczną materiału kompozytowego. Mieszanki kompozytowe zawierające frakcje haloizytu kalcynowanego degradują wolniej w porównaniu do mieszanek zawierających haloizyt surowy. Kalcynacja haloizytu powoduje zmiany w strukturze krystalicznej minerału, zmieniając w nim nie tylko właściwości takie jak: powierzchnia właściwa, wielkość porów, czy rozmiar, ale również budowę chemiczną [196]. Podczas kalcynacji zachodzą wysokotemperaturowe procesy dehydroksylacji (m. in. utrata porządku dalekiego zasięgu, rozdzielenie krzemionki i tlenku glinu w arkuszach czworościennych i oktaedrycznych haloizytu), zatem staje się on bardziej stabilny termicznie, co wpływa na stabilność termiczną mieszanki kompozytowej zawierającej HK. Rozkład węglanu wapnia występuje w temperaturze od 700°C do 800°C. Powyżej 800°C próbki się stabilizują, to znaczy ich masa pozostaje praktycznie niezmienną.

Tablica 5.30. Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG próbki M00 oraz mieszanek kompozytowych zawierających różne frakcje HK i HS (Δm - ubytek masy podczas pomiaru TG; R – pozostałość sucha w próbce; T_{DTG} - temperatura maksymalnej szybkości degradacji)

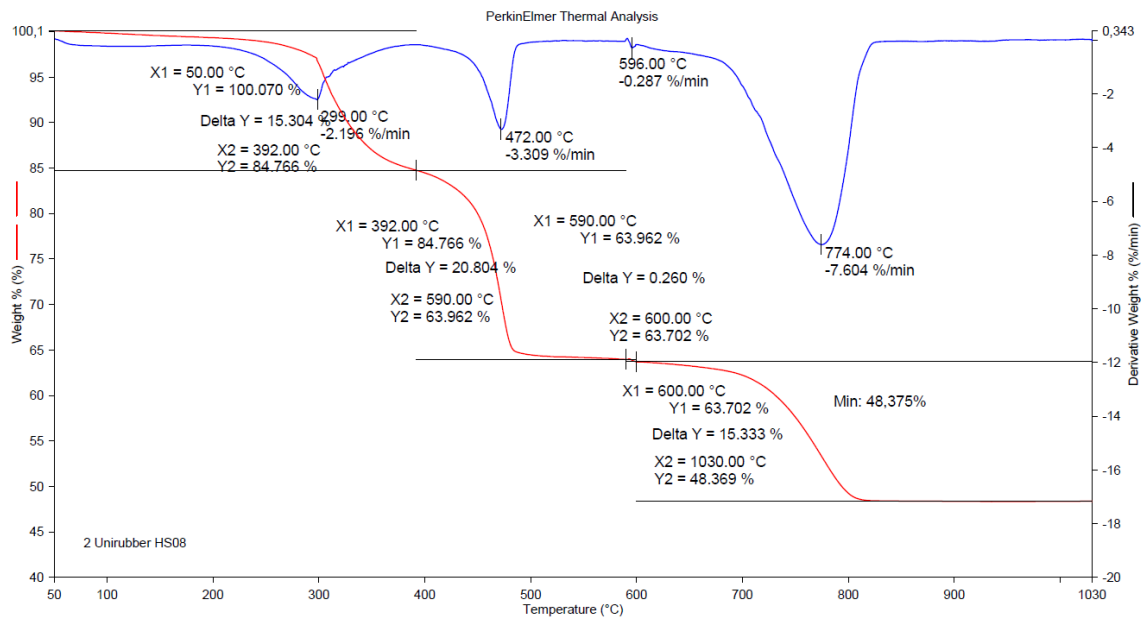
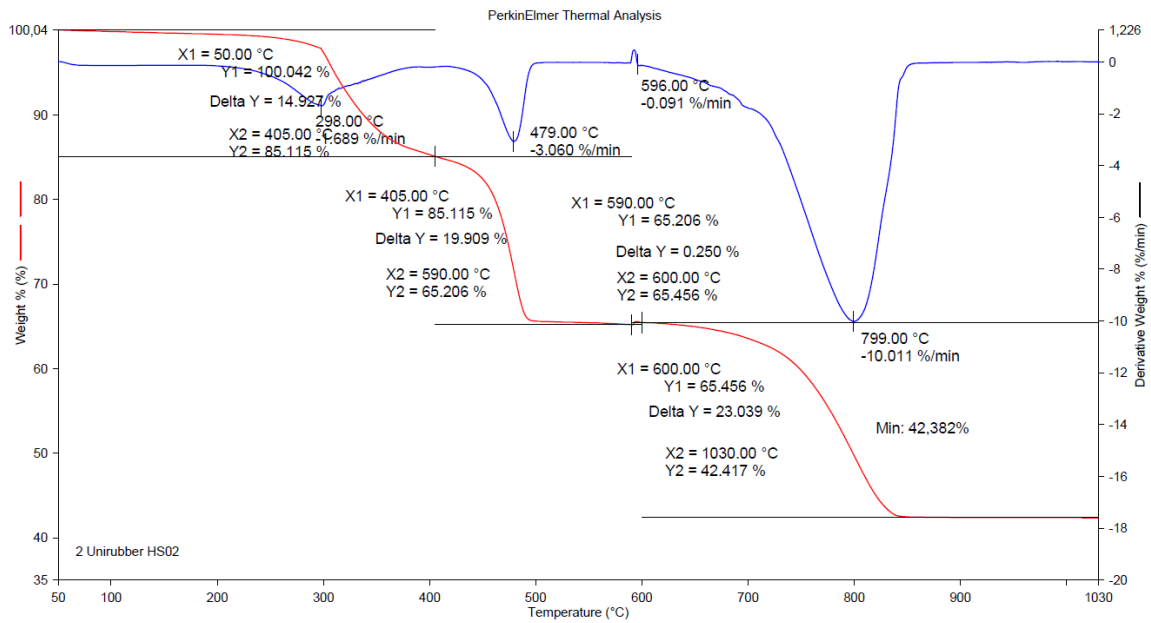
Próbka	Δm_1 [%]	Δm_2 [%]	Δm_4 [%]	R. [%]	T_{DTG1} [°C]	T_{DTG2} [°C]	T_{DTG4} [°C]
M00	15,38	18,33	23,39	42,94	298	473	791
HK02	13,89	19,51	23,81	42,84	299	476	798
HS02	14,9	19,9	23,0	42,41	298	479	799
HK08	14,9	19,99	17,33	47,26	299	473	794
HS08	15,3	20,8	15,3	48,37	299	472	774
HK26	14,2	19,4	23,7	42,82	299	473	790
HS26	14,6	19,5	23,6	42,37	298	478	794

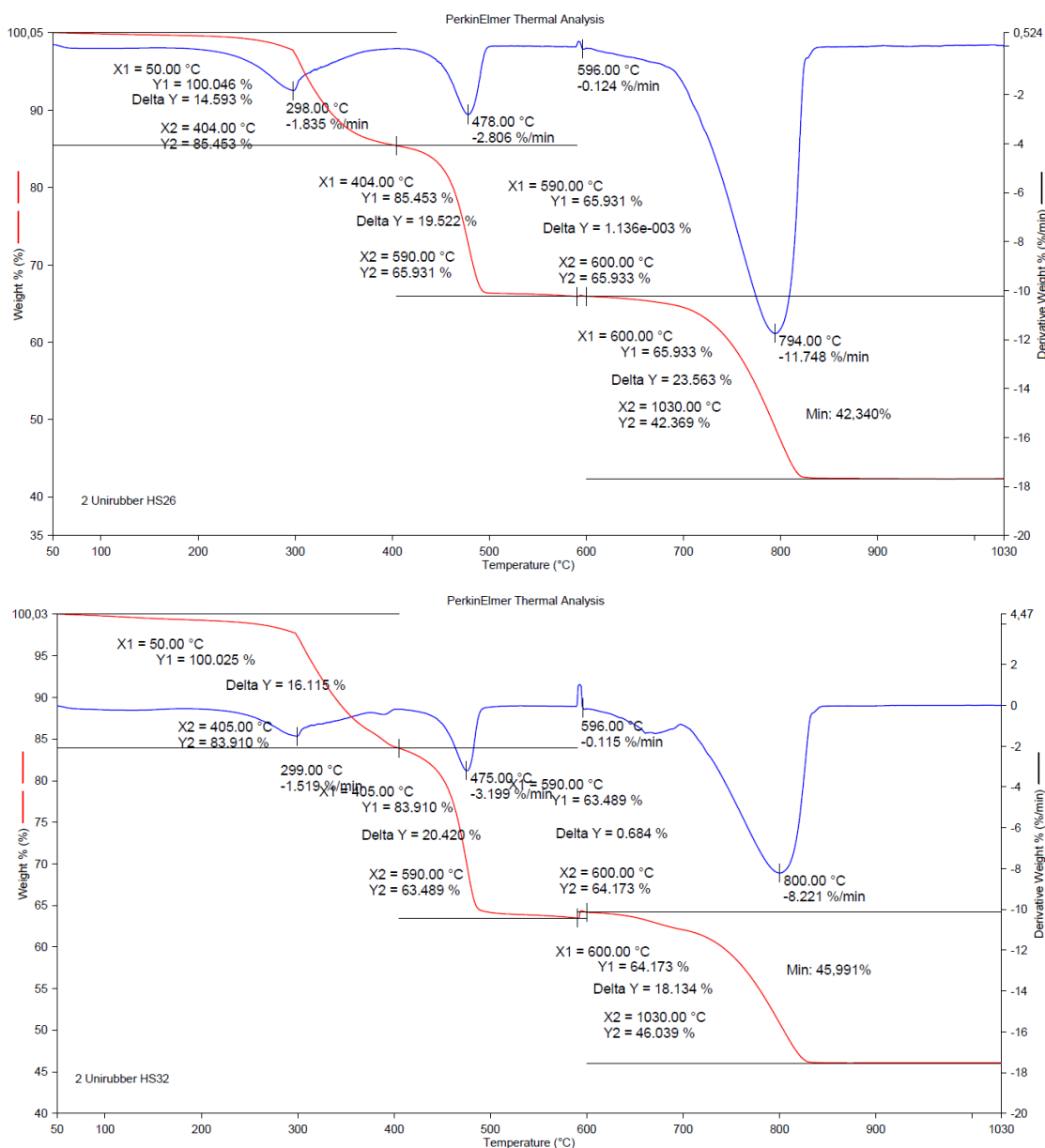
HK32	14,4	20,1	16,9	48,35	299	465	780
HS32	16,1	20,4	18,1	46,04	299	475	800





Rysunek 5.125. Termogramy TG/DTG próbek zawierających: HK02, HK08, HK26, HK32





Rysunek 5.126. Termogramy TG/DTG próbek zawierających: HS02, HSO8, HS26, HS32

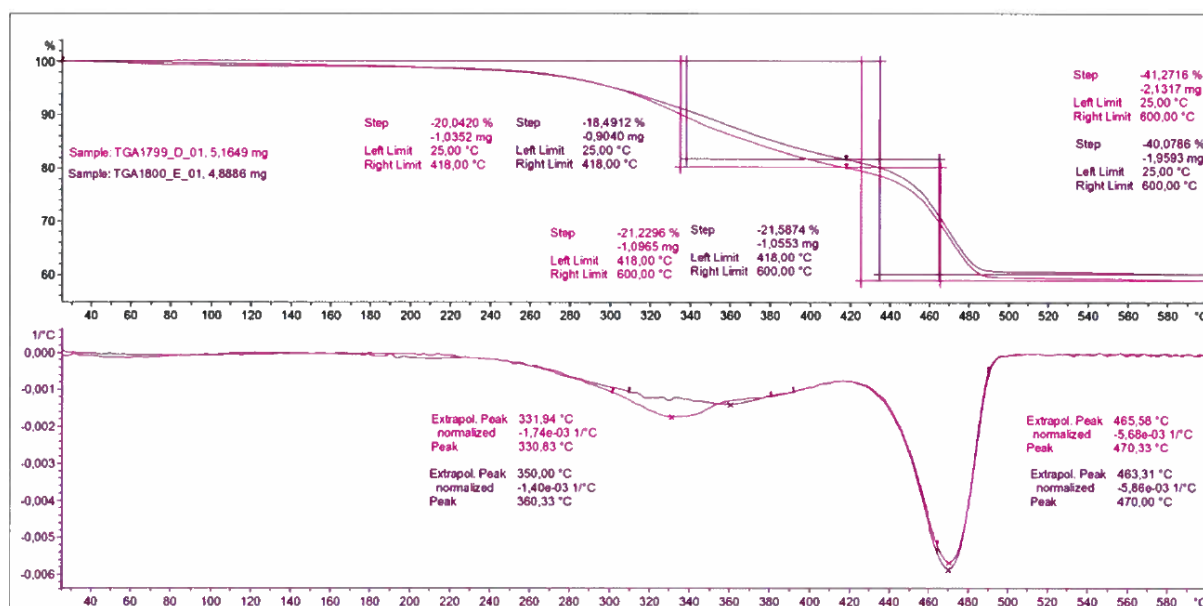
b) analiza termiczna kompozytów WPC z dodatkiem włókien konopnych

Na rys. 5.127 przedstawiono termogramy TG/DTG dla granulatu w postaci sypkiej oraz mieszanki przed wulkanizacją. Zarówno granulat w postaci sypkiej oraz mieszanka przed wulkanizacją ulegają dwuetapowej degradacji (Rys. 5.127) w temp. 20-600 °C, w powyższych warunkach nie obserwuje się degradacji kredy. Ubytki masy mieszczą się w zakresie 18,5 — 20,0% oraz 21,2 — 21,6% (Tab. 5.31). Temperatury maksymalnej szybkości degradacji (maksima na krzywych DTG) wynoszą 331-360°C podczas pierwszego etapu dekompozycji oraz 470°C w drugim etapie rozkładu. Podczas analizy TG/DTG zaobserwowano większą stratę masy próbek w porównaniu do M00 (Tab. 5.29). Związane to jest z obecnością włókien celulozowych w badanych próbkach. Według literatury, włókna roślinne wyróżnia specyfika spalania, związana głównie z uwalnianiem jej podstawowych składników: celulozy,

hemicelulozy (wchodzącej w skład ścian komórkowych) oraz ligniny (będącej czynnikiem wiążącym obecny w wtórnej ścianie komórkowej) [197]. Zmiany efektów cieplnych w zakresie temperatur 230°C-350°C związane mogą być głównie z rozkładem hemicelulozy, w zakresie temperatur 280°C-400°C: rozkładem celulozy, a w zakresie temperatur 200°C-550°C z rozkładem ligniny. Dlatego omawiane próbki charakteryzują się większymi wartościami Δm_1 oraz Δm_2 w porównaniu do M00. Dla próbki po procesie wulkanizacji (granulatu D) znacznemu przesunięciu ulega temperatura maksymalnej szybkości degradacji (T_{DTG1}) z wartości 360°C (dla próbki przed wulkanizacją — E) do 330°C. Drugi etap rozkładu z temperaturą maksymalnej szybkości degradacji ~470°C jest skutkiem cięcia głównych łańcuchów, degradacji obecnego w granulatach polietylenu oraz reakcji sieciowania gumy EPDM [198, 199]. W pozostałości suchej stanowiącej 59,9-65% są obecne nieorganiczne wypełniacze (węglan wapnia), jak i dodatki mineralne.

Tablica 5.31. Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG/DTG dla M00, granulatu i mieszanki niewulkanizowanej (Δm - ubytek masy podczas pomiaru TG; R- pozostałość sucha (600°C) T_{DTG} - temperatura maksymalnej szybkości degradacji)

Próbka	Δm_1 [%]	Δm_2 [%]	R [%]	T_{DTG1} [°C]	T_{DTG2} [°C]
M00	15,38	18,33	65	298	473
Granulat	20	21,2	58,7	331	470
mieszanka niewulkanizowana	18,5	21,6	59,9	360	470



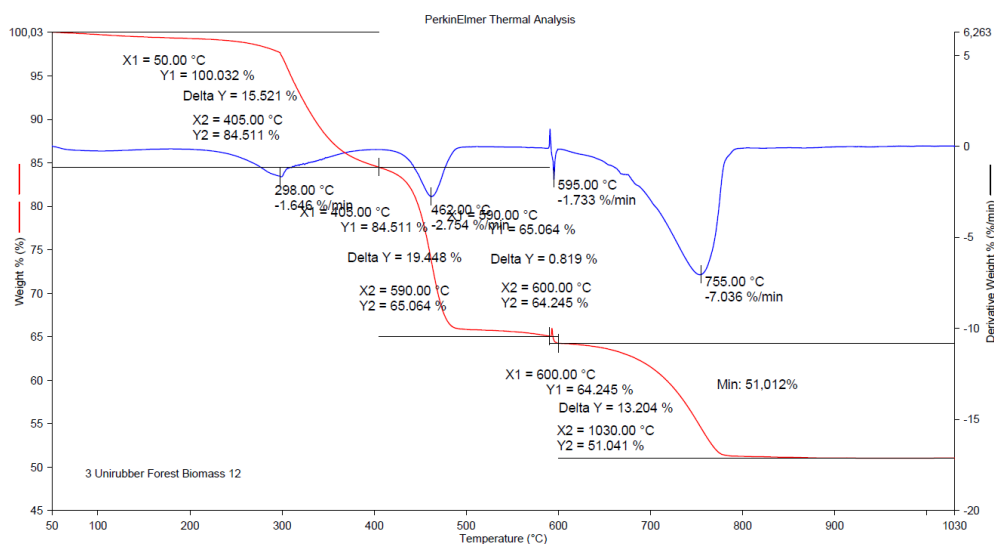
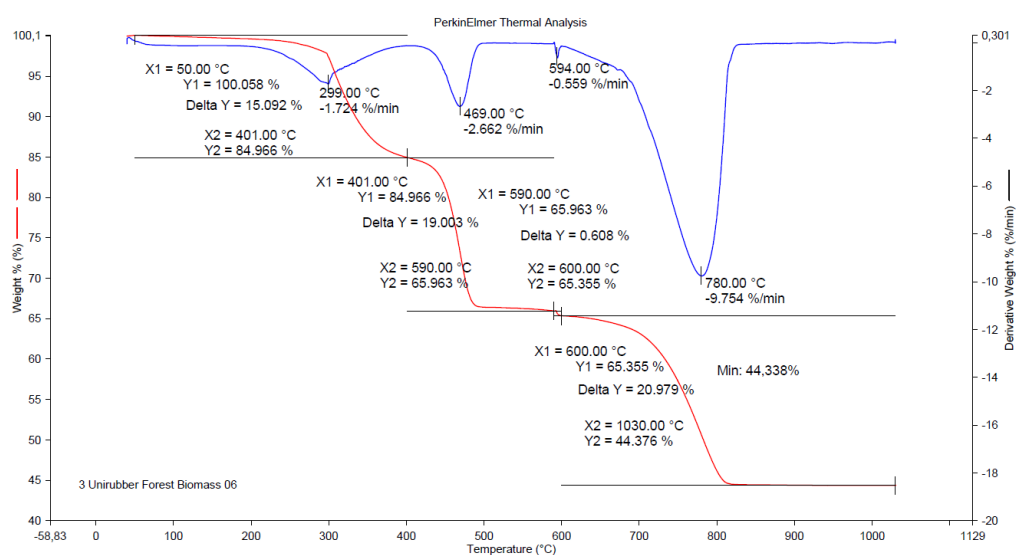
Rysunek 5.127. Zestawienie termogramów TG/DTG dla próbek granulatu w postaci sypkiej (D) oraz mieszanki przed wulkanizacją (E)

c) analiza termiczna kompozytów z dodatkiem UPS-BL

Przeprowadzono badania TG/DTG wybranych mieszanek kompozytowych B06 i B12 zawierających dwie zawartości UPS-BL w mieszance kompozytowej. Wyniki przedstawiono na termogramach na rysunku 5.128 oraz w postaci tablicy 5.32, gdzie wyniki porównano z próbką M00. Krzywe TG/DTG wykazały 3-stopniową degradację próbek w zakresach temperatury: 50-400 °C; 400-600 °C; 600-900 °C. Stwierdzono, że całkowity ubytek masy mieszanek zawierających B06 oraz B12 jest znacznie niższy od całkowitego ubytku masy próbki M00, jednak odporność termiczna próbek kompozytowych jest niższa. Z pochodnej krzywej termogravimetrycznej wynika, że temperatury maksymalnej szybkości degradacji dla pierwszej przemiany chemicznej wynoszą ok 298-299°C; dodatek UPS nie wpływa na jej wartość. Drugi etap utraty masy, wynoszącej około 18-19,5% w zakresie temperatur 400–600°C, związany jest ze skomplikowanym rozkładem termicznym mieszanek kompozytowych, EPDM i PE, fragmentacją cząsteczek, w tym powstawaniem nowych wiązań w wyniku zachodzących reakcji sieciowania. Obróbka termiczna powyżej 600°C (do 1000°C) w trzecim etapie wiąże się z reakcjami utleniania i degradacji powstałych produktów, a także rozkładem kredy (rozkład węglanu wapnia występuje w temperaturze od 700°C do 800°C). Powyżej 800°C masa próbki pozostaje niezmienną. Jak można zauważyć, następuje przesunięcie temperatur maksymalnych szybkości degradacji próbek w stronę niższych temperatur, szczególnie dla mieszanki zawierającej B12, co oznacza, że mieszanki te charakteryzują się mniejszą stabilnością termiczną w porównaniu do M00 (degradują w niższych temperaturach; T_{DTG2} i T_{DTG3} próbki B12 niższe o 11 °C i 36 °C). Zatem można wnioskować, iż dodatek UPS wpływa bardziej na przyspieszenie procesów degradacyjnych i rozkładu głównego łańcucha, a w mniejszym stopniu na rozkład kredy (w trzecim etapie straty masy niższe o 10% w porównaniu do M00). Pozostałości suche w popiele mieszanek kompozytowych wynoszą ~44 i ~51% (stanowią je substancje nieorganiczne i dodatki mineralne).

Tablica 5.32. Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG próbki M00 oraz mieszanek kompozytowych zawierających B06 i B12 (Δm - ubytek masy podczas pomiaru TG; R – pozostałość sucha w próbce; T_{DTG} - temperatura maksymalnej szybkości degradacji)

Próbka	Δm_1 [%]	Δm_2 [%]	Δm_3 [%]	R [%]	T_{DTG1} [°C]	T_{DTG2} [°C]	T_{DTG3} [°C]
M00	15,38	18,33	23,39	42,94	298	473	791
B06	15,09	19,00	20,98	44,38	299	469	780
B12	15,52	19,44	13,20	51,04	298	462	755

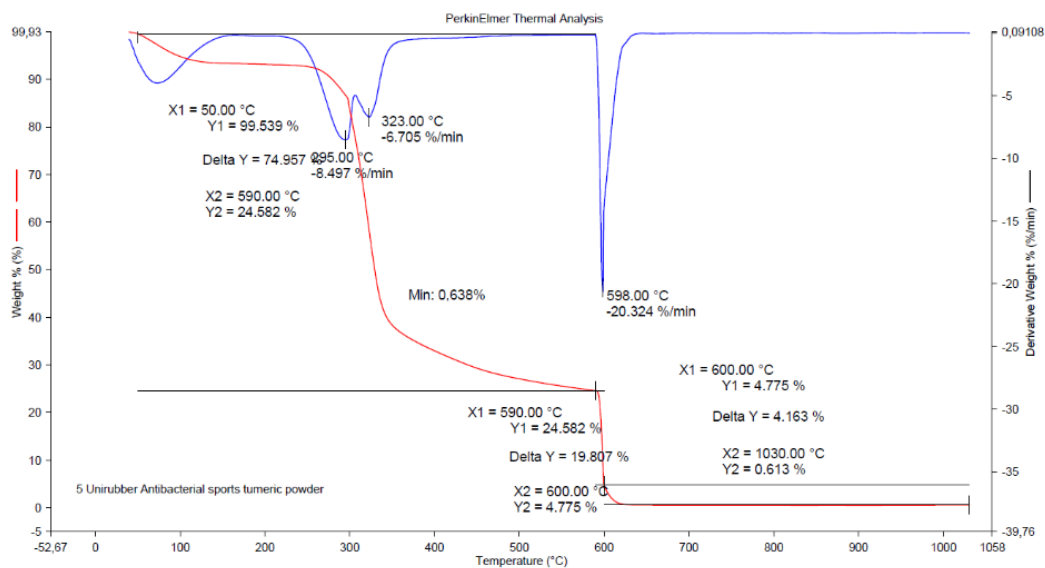


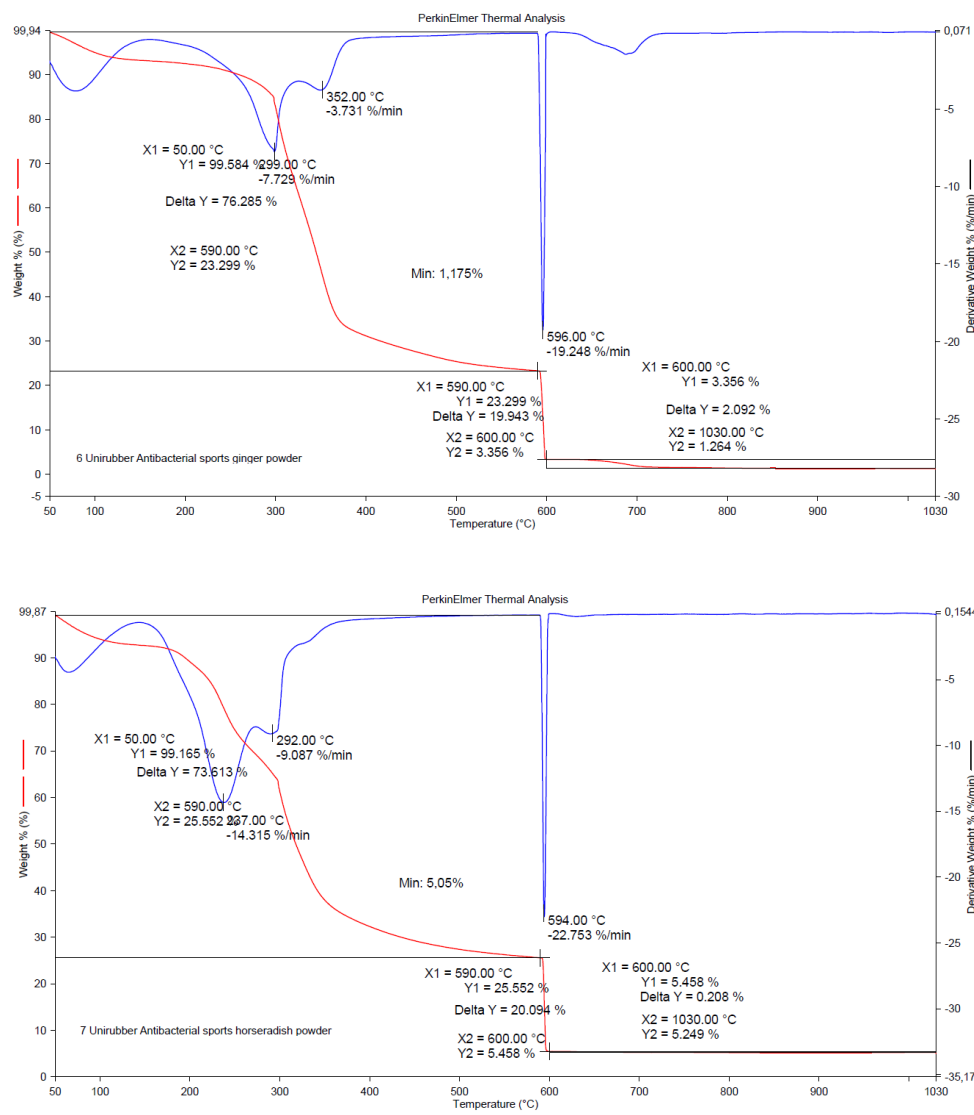
Rysunek 5.128. Termogramy TG/DTG próbek B06 i B12

d) analiza termiczna kompozytów z dodatkami przeciwdrobnustrojowymi

Zbadano stabilność termiczną proszków: kurkumy, imbiru, chrzanu i bieli tytaniowej (Rys. 5.129, 5.130) oraz mieszanek kompozytowych zawierających powyższe napełniacze (Rys. 5.131, Tab. 5.33). Całość procesu degradacji próbek proszków: chrzanu, kurkumy oraz imbiru można podzielić na cztery główne etapy: usuwanie wilgoci i bardzo lekkich składników lotnych oraz olejków eterycznych (<math><120^{\circ}\text{C}</math>); rozkład substancji organicznych, w tym: degradacja hemicelulozy ($220\text{--}315^{\circ}\text{C}$); rozkład ligniny i celulozy ($315\text{--}400^{\circ}\text{C}$), rozkład skrobi (>$300^{\circ}\text{C}$) oraz degradacja ligniny (>450°C). Ostatnia strata masy jest przypisana utlenieniu materii organicznej wytworzonej przez atmosferę utleniającą [200]. Zarówno chrzan, imbir, jak i kurkuma zawierają wodę oraz lotne substancje w ilości ok. 7% (spadek masy na termogramie do 120°C). Powyżej temperatury 200°C rozpoczyna się rozkład termiczny próbek. Dla imbiru

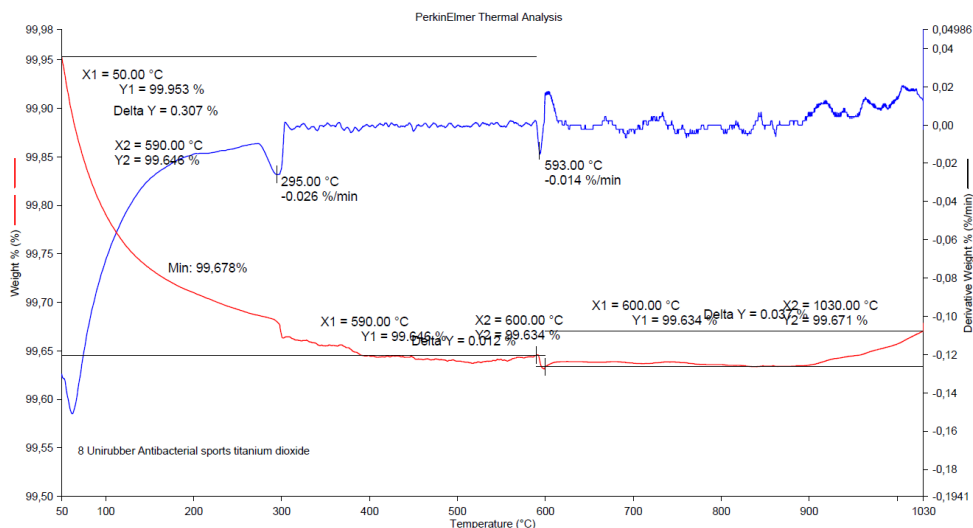
i kurkumy rozkład próbek jest 3 stopniowy, natomiast w przypadku proszku imbiru pojawia się dodatkowy pik na termogramie w temp. ok $\sim 700^{\circ}\text{C}$. Pierwsze piki na DTG w zakresie temperatur $200\text{--}325^{\circ}\text{C}$ odpowiadają termicznemu rozkładowi materiału kurkumy, imbiru i chrzanu, w tym chityny, hemicelulozy i celulozy, natomiast drugi w zakresie temperatur $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$ stanowi drugi etap rozkładu związków (spalania zwęglenia). Piki DTG przypisywane rozkładowi celulozy zaobserwowano odpowiednio w temp. 292°C , 323°C i 352°C dla chrzanu, kurkumy i imbiru. Ramiona DTG wszystkich krzywych obserwowane w temperaturze $\sim 299^{\circ}\text{C}$ są spowodowane odgazowaniem hemiceluloz (dla chrzanu w temperaturze ok. 237°C). Depolimeryzacja skrobi zachodzi w temperaturach powyżej 300°C , gdzie często rozkład wiązań amylopektyny przyczynia się do rozkładu skrobi [201]. Rozkład termiczny ligniny zachodzi w szerokim zakresie temperatur, od 200°C do 900°C [202]. Początek degradacji termicznej w stosunkowo niskich temperaturach następuje głównie na skutek obecności w ligninie pozostałych węglowodanów, takich jak hemiceluloza. W przypadku imbiru zaobserwowano w temp. $\sim 700^{\circ}\text{C}$ dodatkowe utlenianie materii organicznej. Próbkę chrzanu, kurkumy ulegają prawie całkowitej dekompozycji podczas ogrzewania do temperatury 600°C , imbiru $\sim 700^{\circ}\text{C}$, natomiast zaobserwowany ubytek masy na krzywej TG wynosi $\sim 94\text{--}96\%$, co wskazuje, że proszki uległy prawie całkowitemu rozkładowi (ich pozostałość stanowią tylko 4-6% masy początkowej próbki). Jeśli chodzi o zawartość pozostałości suchej (popiołu), na ogół spotyka się wartości poniżej 0,3%, wyższe wartości można powiązać z zawartością np. fosforu, który jest powszechnie obserwowany np. w różnego typu skrobiach [185].





Rysunek 5.129. Termogramy TG/DTG próbek zawierających kurkumę (tumeric); imbir (ginger); chrzan (horseradish)

Termogram TG/DTG proszku TiO_2 charakteryzuje się niewielkim spadkiem masy, wynoszącym ok. 0,3 %, spowodowanym ulotnieniem się związków lotnych. Utrata masy obserwowana w temperaturze około 200°C wynika z usunięcia z próbki luźno związanej wody. Etap niewielkiego rozkładu w temperaturze ok 295°C wynika z minimalnej dehydroksylacji próbki [203]. Powyżej 400°C utrata masy staje się niewielka.



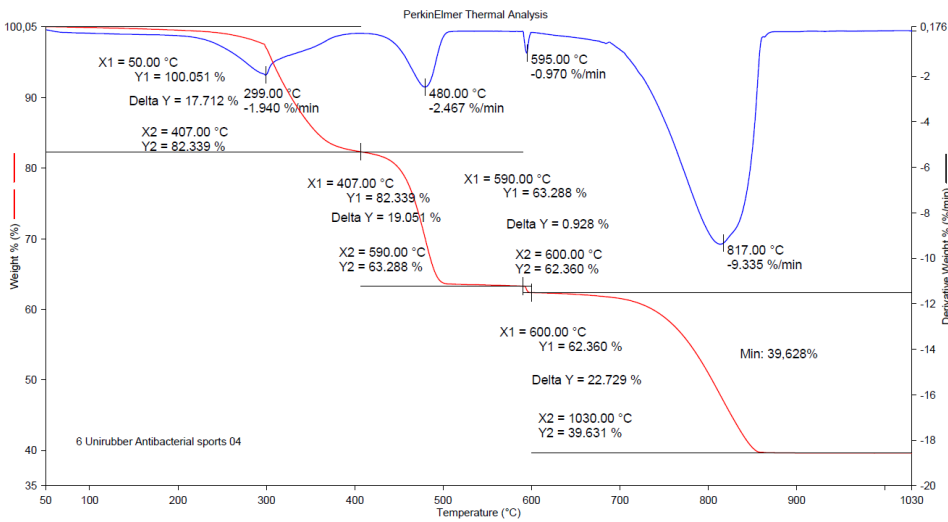
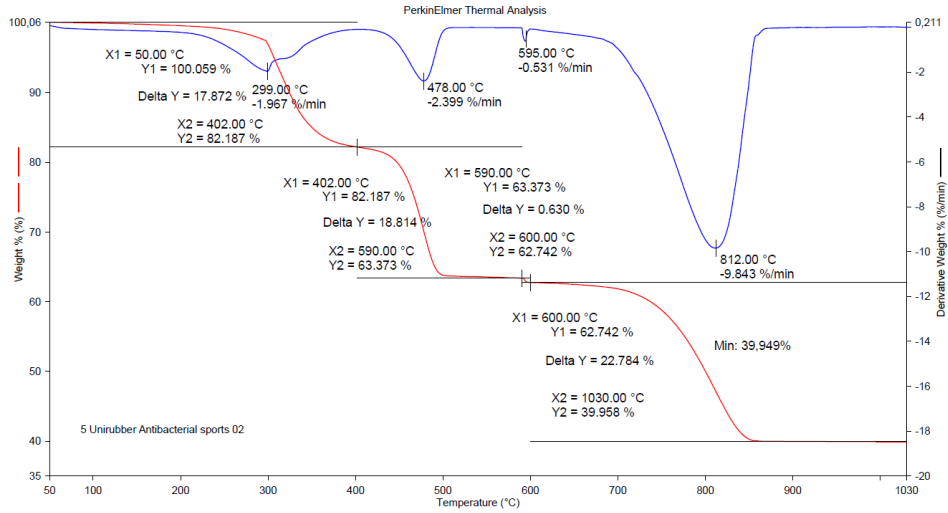
Rysunek 5.130. Termogramy TG/DTG próbki proszku TiO₂

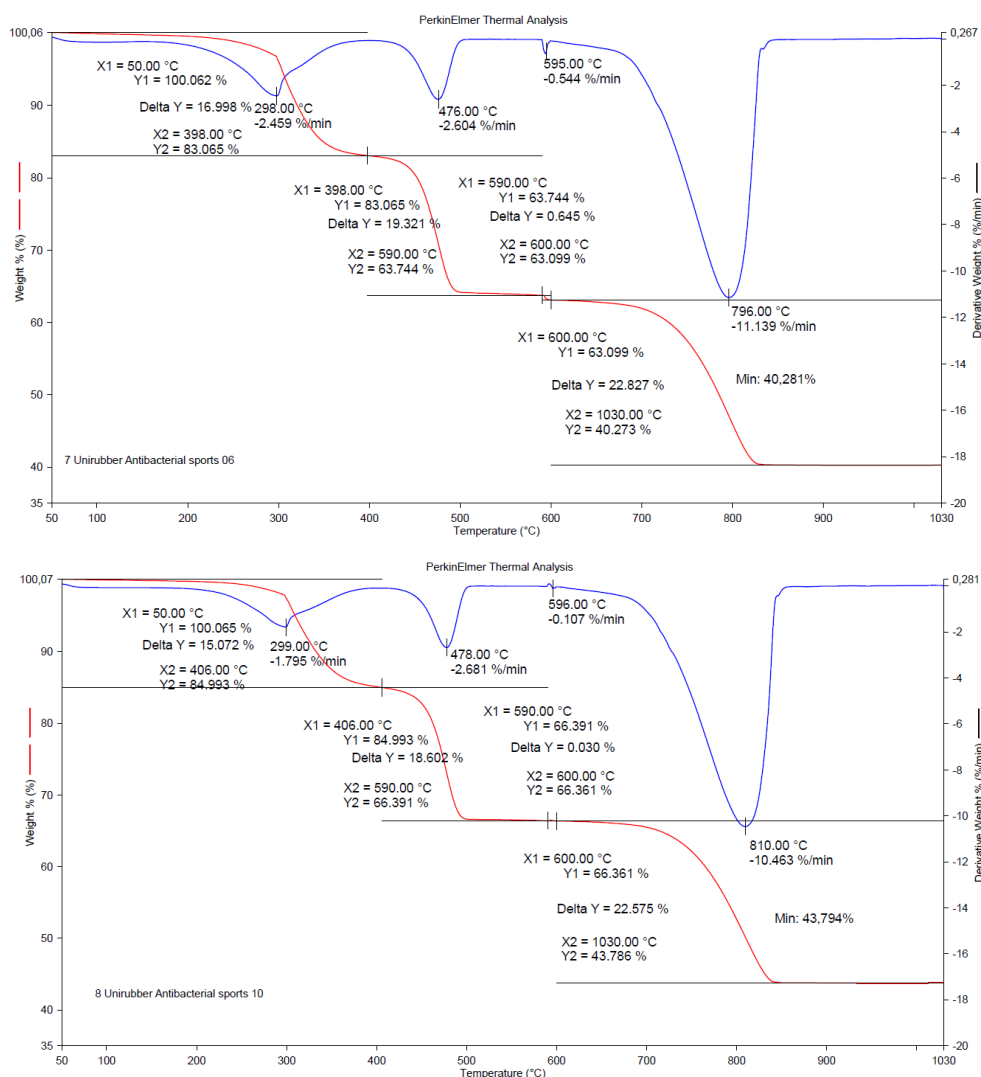
W przypadku mieszanek kompozytowych M02, M04, M06 zawierających frakcje DP (Rys. 5.131, Tab. 50), zauważa się różny wpływ dodatków na stabilność termiczną próbek w porównaniu do M00. W niższych temperaturach (pierwszego i drugiego etapu degradacji), mieszanki kompozytowe charakteryzują się nieznacznie większą utratą masy w porównaniu do próbki odnośnikowej (o około 1,7-2,5% (I) i 0,5-1% (II)). Utrata masy w pierwszym etapie wynika z zastosowania napełniaczy o charakterze hydrofilowym, parowaniu wody oraz z rozkładu dodatkowych związków organicznych, występujących w imbirze, chrzanie i kurkumie. Związki organiczne zawierają polisacharydy, dlatego pierwsze zjawisko degradacji zachodzi w temperaturze powyżej 200°C, a drugie w okolicach 300-500°C, prawdopodobnie na skutek depolimeryzacji z utworzeniem wody, CO i CH₄ [204]. Choć straty masy: Δm_1 i Δm_2 są nieco wyższe w porównaniu do próbki M00, próbki degradują szybciej w wyższych temperaturach. W 3 etapie degradacji strata masy próbek kompozytowych jest mniejsza w porównaniu do M00, następuje przesunięcie maksymalnej szybkości degradacji próbek w stronę wyższych temperatur (w przypadku próbek zawierających M02 i M04 o 21 °C i 26 °C). Oznacza to, że dodatek M02, M04 i M06 wpływa pozytywnie na końcową stabilność termiczną próbek. W przypadku mieszanek kompozytowych zawierających TiO₂ zauważa się opóźniający wpływ na degradację matrycy w I i II etapie (mniejsze ubytki masy) oraz pozytywny wpływ na rozkład kredy i procesy utleniające. W tym przypadku pozostałość sucha wynosi około 56%.

Tablica 5.33. Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG próbki M00 oraz mieszanek kompozytowych zawierających M00; M02; M04, M08, M10 (Δm - ubytek masy podczas pomiaru TG; R – pozostałość sucha w próbce; T_{DTG} - temperatura maksymalnej szybkości degradacji)

Próbka	Δm_1 [%]	Δm_2 [%]	Δm_3 [%]	R [%]	T _{DTG1} [°C]	T _{DTG2} [°C]	T _{DTG3} [°C]
M00	15,38	18,33	23,39	42,94	298	473	791

M02	17,87	18,81	22,78	39,95	299	478	812
M04	17,71	19,05	22,73	39,63	299	480	817
M06	17	19,32	22,82	40,28	298	476	796
M10	15,07	18,6	22,58	56,25	299	478	810





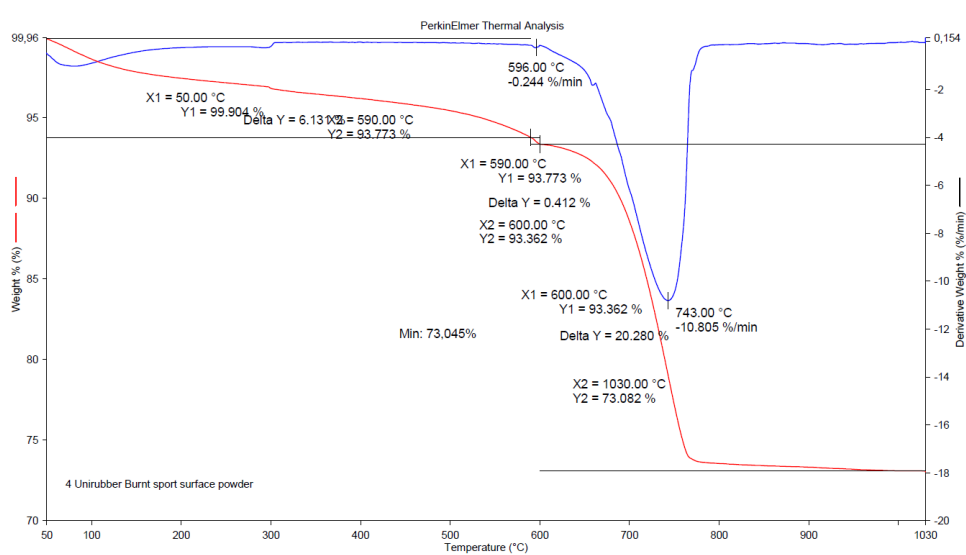
Rysunek 5.131. Termogramy TG/DTG próbek zawierających kurkumę (M02); imbir (M04); chrzan (M06) oraz TiO₂ (M10)

e) Analiza termiczna kompozytów z dodatkiem UPS-NS

Analizie termogravimetrycznej poddano proszki UPS-NS oraz kompozyty zawierające UPS-NS o frakcji 36-71 μ m (Rys. 5.133, Tab. 5.34). Rozkład proszku UPS-NS przedstawiono na rys. 5.132. Zgodnie z analizą FTIR, proszek UPS-NS zawiera niewielkie ilości wody, co potwierdza analiza TG: w zakresie temp. 50-150°C nastąpił 1-2% ubytek masy. Zaobserwowano bardzo niski stopień utraty masy popiołu w temp.: 50-600°C; jedynie około 7%. Stratę tę można przypisać utlenianiu niektórych składników organicznych, które nie uległy całkowitemu spalaniu, a także odparowaniu części materii nieorganicznej z popiołu przy dalszym wzroście temperatury [205]. Powyżej 600°C zaobserwowano wyraźny wzrost ubytku masy ~27%. Może to wynikać z większej szybkości osadzania się cząstek zwęglenia podczas wyższych temperatur spalania [206], a także z reakcji utleniania, usuwania i rozkładu składników nieorganicznych. Jak wskazała analiza elementarna (Tab. 4.6), popiół UPS-NS zawiera ok. 49% CaO (jest to tzw. popiół lotny o wysokiej zawartości wapnia; HCFA). Proces

rozkładu węgla wapnia w CaO zachodzi w zakresie temperatur: 600°C–680°C i 700°C–800°C, dlatego na termogramie proszku w tym zakresie temperatur nastąpiła ~20% utrata masy.

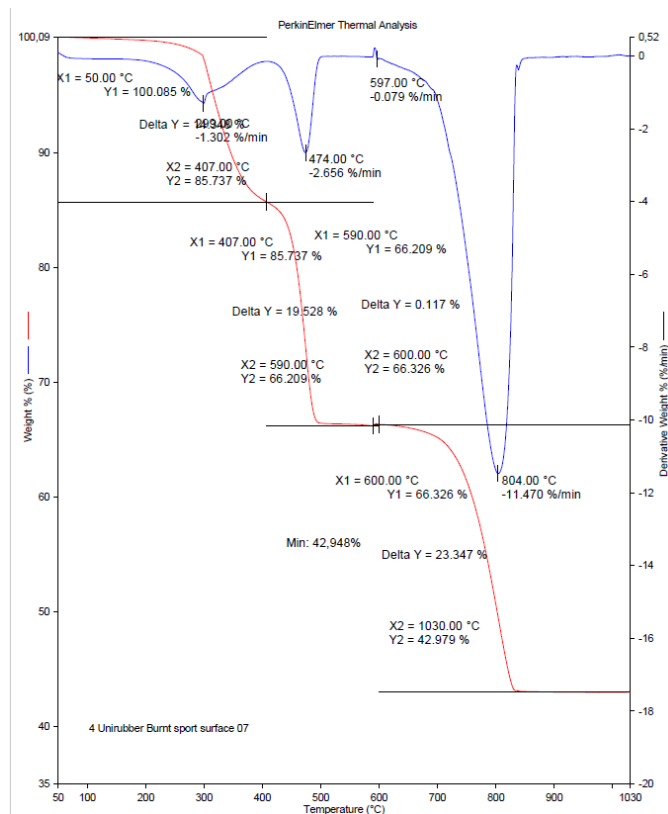
Dodatkowo, popiół lotny o wysokiej zawartości wapnia (CaO) jest również produktem rozkładu CaCO₃, który występuje w próbkach mieszanek kompozytowych oraz w próbce odniesienia. Rozkład bezwodnych węglanów wapnia może zachodzić w różnych temperaturach w zależności od wielkości i krystaliczności kryształów (kalcytu, waterytu i aragonitu) [207]. Rozkład węgla wapnia w formie kalcytu występuje w temperaturze od 700°C do 800°C, zatem można przypuszczać, że jest to dominujący skład kredy. Jak można zauważyć, w poszczególnych etapach degradacji mieszanek kompozytowych występują różne tendencje utraty masy i zmiany szybkości przemiany w zależności od ilości UPS-NS. Wynik ten może być związany z dużą niejednorodnością próbki dodanych popiołów, a co za tym idzie, różnych przemian chemicznych i procesów rozkładu. Termogramy TG/DTG wskazują na przesunięcie temperatur maksymalnych szybkości degradacji próbek w stronę wyższych temperatur (z wyjątkiem T_{DTG2} dla mieszanki z B_8_10%), co oznacza, że mieszanki te charakteryzują się większą stabilnością termiczną w porównaniu do M00. Mieszanka kompozytowa B_8_10% charakteryzuje się największą wartością pozostałości suchej po badaniu.

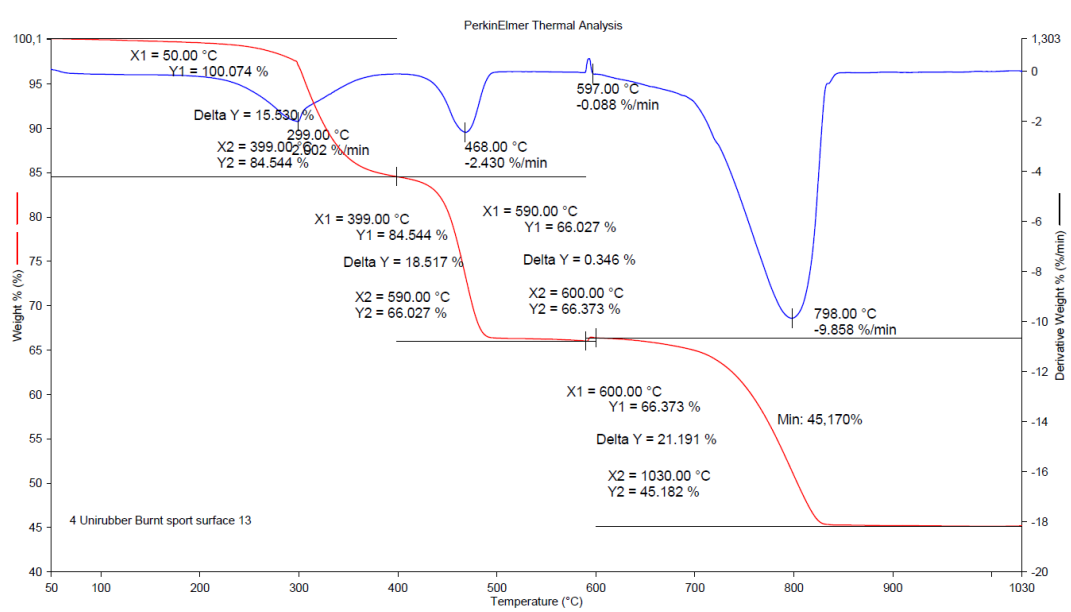


Rysunek 5.132. Termogramy TG/DTG próbki proszkowej UPS-NS

Tablica 5.34. Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG/DTG próbek M00 i mieszanek kompozytowych zawierających: B_6_3% i B_8_10%. (Δm - ubytek masy podczas pomiaru TG; R- pozostałość sucha; T_{DTG} - temperatura maksymalnej szybkości degradacji).

Próbka	Δm_1 [%]	Δm_2 [%]	Δm_3 [%]	R [%]	T_{DTG1} [°C]	T_{DTG2} [°C]	T_{DTG3} [°C]
M00	15,38	18,33	23,39	42,94	298	473	791
B_6_3%	14,26	19,53	23,35	42,98	299	474	804
B_8_10%	15,53	18,52	21,20	45,18	299	468	798





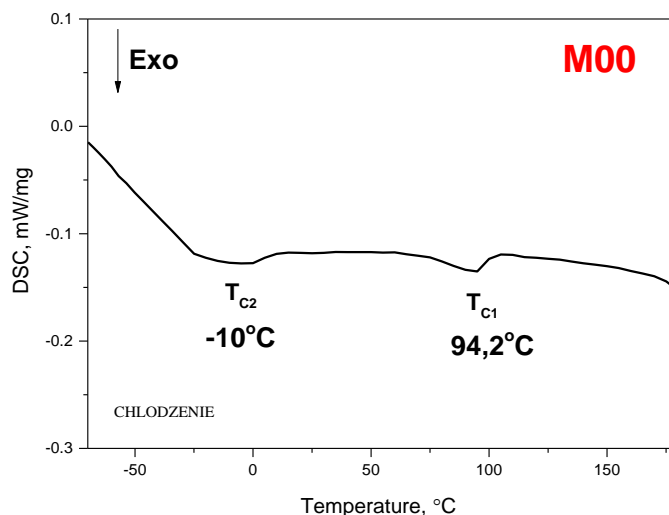
Rysunek 5.133. Termogramy TG/DTG próbek B_6_3% i B_8_10% zawierających UPS-NS

5.11. Przemiany fazowe wytworzonych kompozytów polimerowych

Analizę skaningowej kalorymetrii różnicowej wykonano w celu zaobserwowania przemian fazowych zachodzących w badanych próbkach. Właściwości EPDM silnie zależą od specyficznej budowy tego terpolimeru, w tym od stosunku etylenu do propylenu, zawartości dienu i masy cząsteczkowej, tworząc szeroki zakres zastosowań. W badanych próbkach zawartość etylenu wynosi powyżej 60% wag. a więc materiał wykazuje domeny krystaliczne ze względu na długie sekwencje etylenowe (przy zawartości poniżej 55% wag. etylenu kopolimer wykazywałby morfologię amorficzną). Zatem częściowo krystaliczne domeny mogą wpływać na wytrzymałość mechaniczną elastomeru poprzez tworzenie odwracalnych fizycznych wiązań poprzecznych (sieciowanie) [208, 209]. Zawartość etylenu w elastomerze EDPM ma zatem wpływ na charakterystykę końcowego zastosowania materiału (wysoka zawartość etylenu nadając bardziej krystaliczny charakter EPDM, zwiększa jego temperaturę zeszklenia T_g i temperaturę topnienia T_m).

Na termogramie próbki M00 zauważyć można niewielkie przejście szkliste (temperaturę zeszklenia), topnienie podczas ogrzewania (związane z topnieniem niewielkich ilości kryształów) oraz krystalizację podczas chłodzenia (Rys. 5.133). Temperatura najbardziej wyraźnego przejścia szklistego dla M00 oscyluje w granicach -55 do -60°C , co odpowiada temperaturze zeszklenia EPDM [210]. Na termogramie uzyskanym podczas ogrzewania próbki zauważono obecność małego piku endotermicznego w obszarze temperatury $\sim 111,3^\circ\text{C}$, odpowiadającego za topnienie długich sekwencji polietylenu. Według literatury, kryształy usieciowanych kauczuków EPDM są mniejsze niż kryształy czystych EPDM, co powoduje, że piki krystaliczne odpowiadające krystalizacji krótkich łańcuchów etylenowych w EPDM pojawiają się w temp. $>60^\circ\text{C}$ (22°C i 58°C) [211]. Krystalizacja próbki M00 pojawia się w obszarze temperatur: -10°C oraz $92,4^\circ\text{C}$, zatem wszelkie przesunięcia pików krystalizacyjnych mogą wynikać z zastosowanych dodatków, czy też z kompatybilności segmentów łańcucha

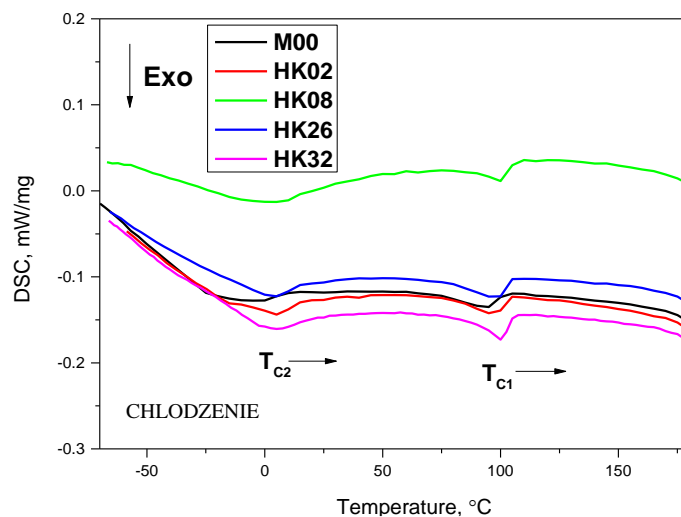
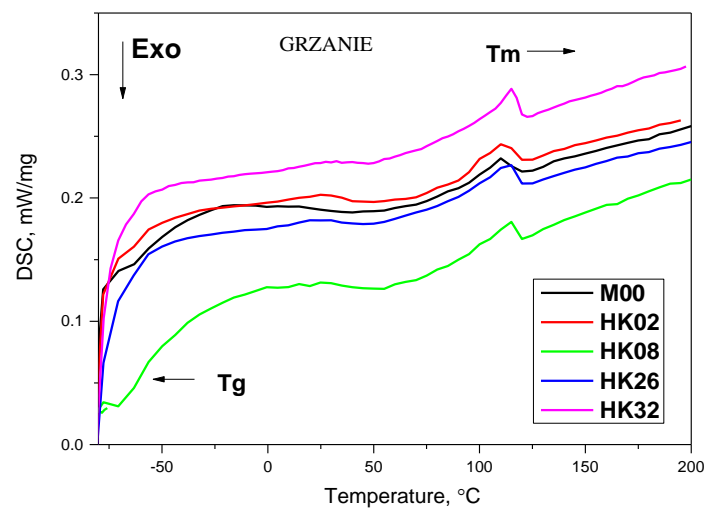
propylenowego fazy EPDM z segmentami łańcucha etylenowego. Krystalizacja w temperaturze około 0°C (-10°C) może wpływać na właściwości próbek, powodując ich zmniejszoną odporność na zimno [212].



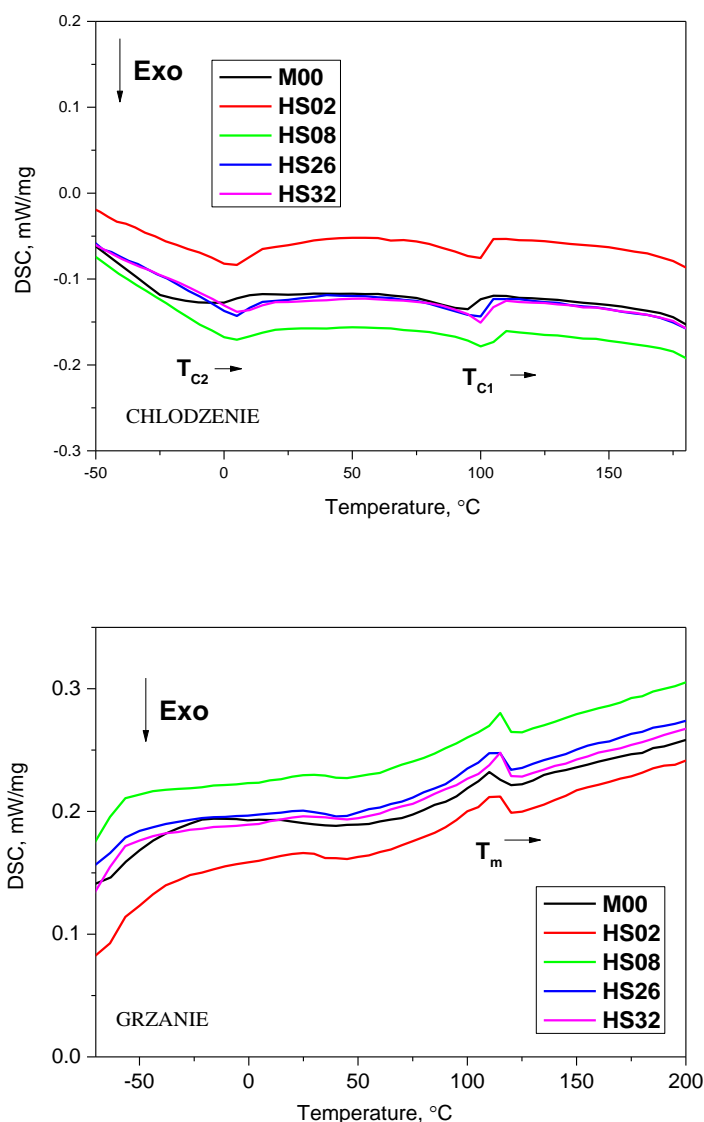
Rysunek 5.134. Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbki M00

a) *Analiza przemian fazowych kompozytów z dodatkiem HK i HS*

Rysunek 5.135 przedstawia termogramy DSC mieszanek kompozytowych zawierających cztery frakcje haloizytu kalcynowanego: HK02, HK08, HK26, HK32 oraz surowego: HS02, HS08, HS26, HS32 (Rys. 5.136). Wszystkie analizowane próbki materiałów dają podobne tendencje, T_g i T_m zmieniają się wraz z zawartością dodawanych napełniaczy, co świadczy o pojawiających się interakcjach pomiędzy EPDM i proszkami haloizytu. W przypadku dodatku haloizytu kalcynowanego oraz surowego, następuje przesunięcie T_g , T_m i T_c w stronę wyższych temperatur; pojawia się również szeroki garb na termogramie w obszarze temperatury: $\sim 25^\circ\text{C}$, (podczas grzania). Przedstawione zmiany wartości temperatury maksymalnej szybkości krystalizacji sugerują, że zastosowane dodatki mogą pełnić rolę tzw. czynników zarodkujących, które częściowo przyspieszają proces krystalizacji polimeru oraz wpływają na wzrost uporządkowania łańcuchów polimerowych. Segmenty łańcucha o wyższej krystaliczności łatwiej dopasowują się i krystalizują w wyższej temperaturze, co prowadzi do rozdzielenia faz i oddzielnej krystalizacji w niższej temperaturze segmentów łańcucha o gorszej zdolności krystalizacji. Otrzymane wyniki są zgodne z badaniami dostępnymi w literaturze, gdzie napełniacze haloizytowe pełnią rolę nukleantów, zwiększając krystalizację matrycy polimerowej oraz zmniejszając rozmiary sferolitów [213].



Rysunek 5.135. Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbek zawierających: M00, HK02, HK08, HK26, HK32

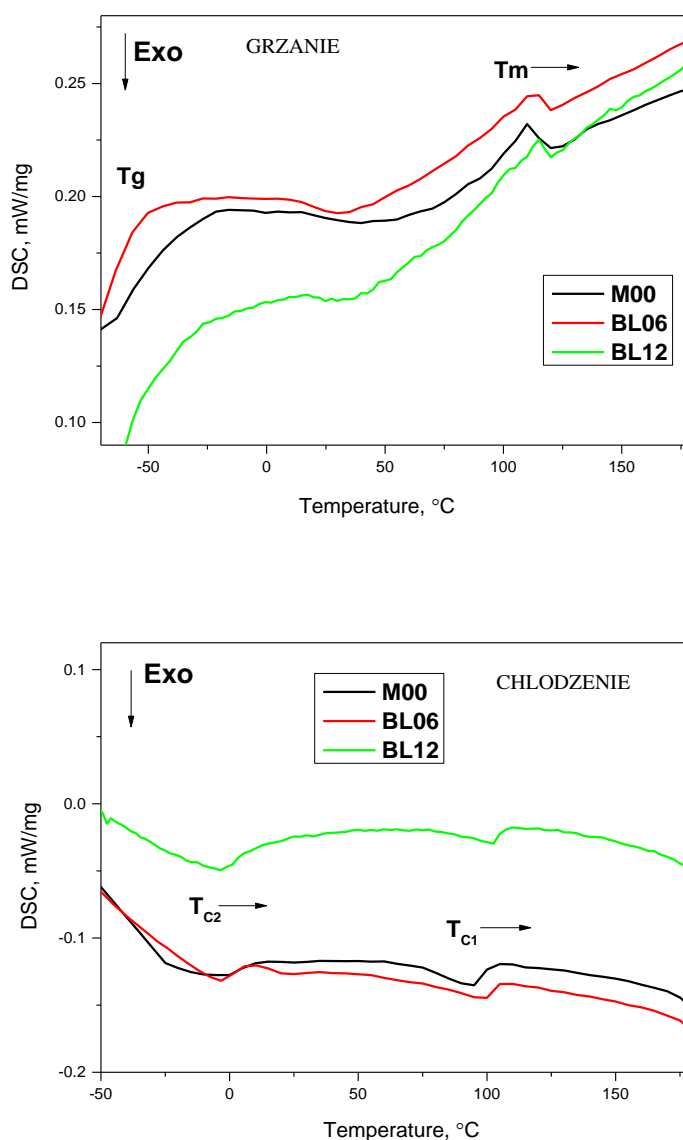


Rysunek 5.136. Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbek zawierających: M00, HS02, HS08, HS26, HS32

b) Analiza przemian fazowych kompozytów z dodatkiem włókien konopnych

W ramach badań termicznych wykonano badania DSC próbek zawierających włókna konopne. Badania zestawiono i porównano z wynikami pierwszego i drugiego ogrzewania/chłodzenia. Informacje z pierwszego ogrzewania, wskazują na bezpośrednie właściwości badanych materiałów, natomiast z drugiego ogrzewania, obrazują właściwości materiału po wymazaniu przeszłości termo-mechanicznej wynikającej z ich przetwarzania. Badane próbki cechuje obecność analogicznych przemian fazowych (Rys. 5.137). Dla obu materiałów na krzywych pierwszego ogrzewania zaobserwowano podwójny pik topnienia (13 20°C, 40-41°C), który na krzywych drugiego ogrzewania przekształca się w pojedynczy pik w

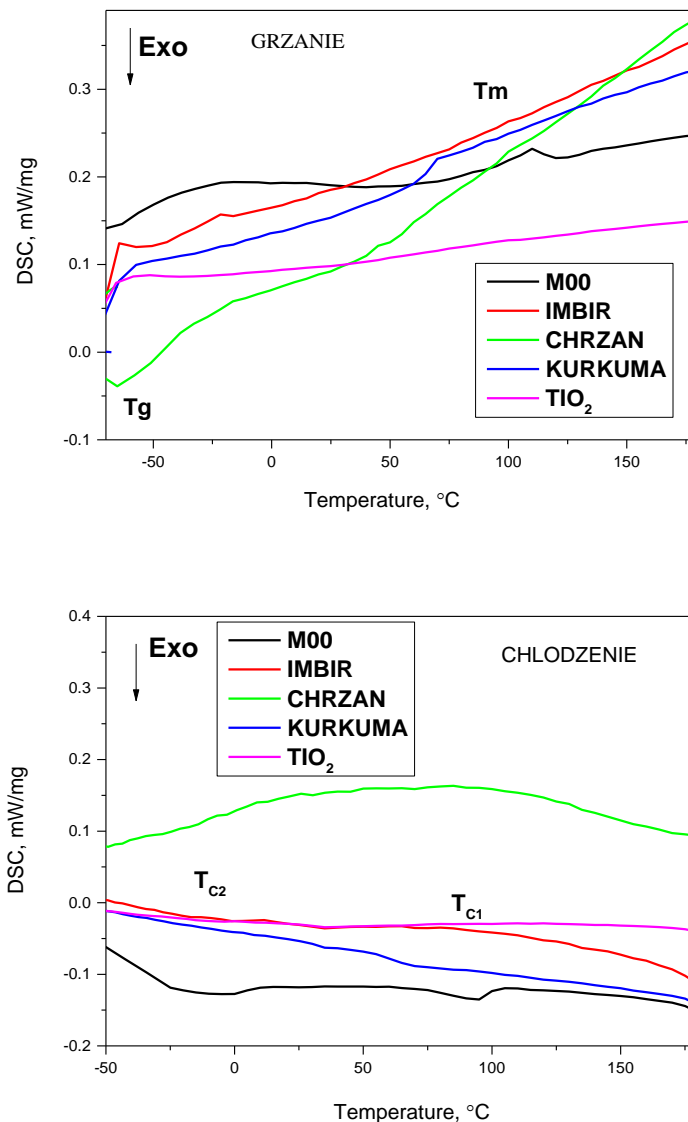
zarodkujących, które przyspieszają proces krystalizacji polimeru oraz wpływają na wzrost uporządkowania łańcuchów polimerowych.



Rysunek 5.138. Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbek zawierających: M00, B06, B12

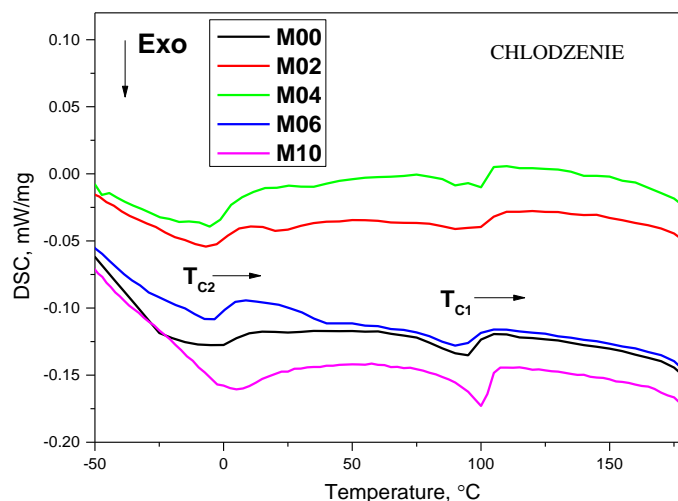
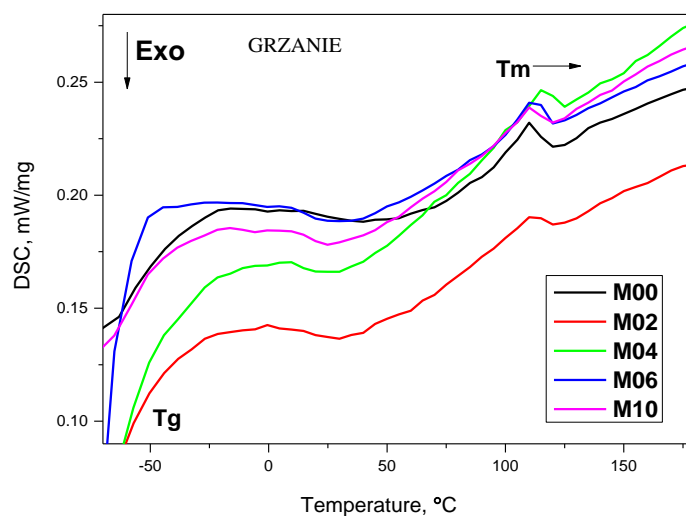
d) analiza przemian fazowych kompozytów z dodatkami przeciwdrobnoustrojowymi

Otrzymano termogramy DSC proszków: kurkumy, imbiru, chrzanu i bieli tytanowej (Rys. 5.139) oraz porównano ich wpływ na zmianę parametrów termicznych materiałów kompozytowych (Rys. 5.140). Proszki kurkumy, imbiru i chrzanu charakteryzują się występowaniem temperatury zeszklenia, odpowiednio w obszarze temp. 60 °C; -25 °C i 25°C. Temperatury te wynikają z przemian termicznych naturalnych składników występujących w proszkach.



Rysunek 5.139. Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbki M00 oraz proszków: imbiru, chrzanu, kurkumy i TiO₂

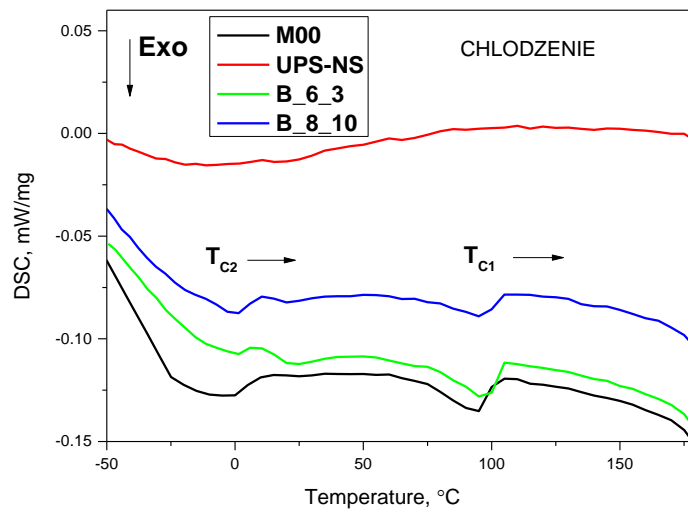
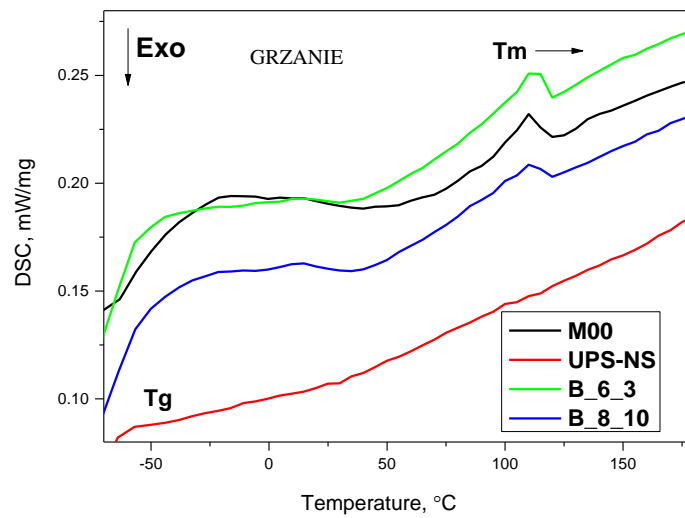
W przypadku mieszanek kompozytowych M02, M04, M06 i M10 (Rys. 5.140), zauważa się podobny wpływ dodatków na przemiany termiczne próbek powodując, w porównaniu do M00, nieznaczne przesunięcie T_c i T_m w stronę wyższych temperatur. Przedstawione zmiany wartości temperatury krystalizacji sugerują, że zastosowane dodatki mogą pełnić rolę tzw. czynników zarodkujących, które przyspieszają proces krystalizacji polimeru. W przypadku mieszanek kompozytowych zawierających imbir, T_g wykazuje wartość podobną do M00, w pozostałych przypadkach, T_g jest trudne do oszacowania. Imbir nie powoduje zmiany temperatur: T_g i T_m, co wskazuje na niskie interakcje pomiędzy EPDM i proszkiem imbiru.



Rysunek 5.140. Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbek: M0, M02 (z kurkumą), M04 (z imbirem), M06 (chrzanem), M10 (TiO_2)

e) analiza przemian fazowych kompozytów z dodatkiem UPS-NS

Analizie DSC poddano proszek UPS-NS oraz mieszanki kompozytowe B_6_3% oraz B_8_10% (Rys. 5.141). Piki krystalizacyjne przesunięte są w stronę wyższych temperatur w porównaniu do próbki M00, co sugeruje, że napełniacze poprawiają ruchliwość łańcuchów molekularnych. Napełniacze pełnią rolę czynnika nukleującego, na którym tworzą się heterogeniczne zarodki krystalizacji.



Rysunek 5.141. Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbek kompozytów B_6_3% i B_8_10%, proszku UPS-NS

6. PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy zbadano wpływ wyselekcjonowanych napełniaczy pochodzenia naturalnego lub napełniaczy powtórnie wykorzystywanych, pochodzących z recyklingu lub spalania w myśl koncepcji Gospodarki w Obiegu Zamkniętym, na właściwości fizyczne, chemiczne oraz eksploatacyjne w nowo opracowanych kompozytach polimerowych EPDM. Wyniki badań potwierdzają postawioną tezę, że zastosowanie ekologicznych składników stanowiących wypełnienie kompozytów na bazie EPDM umożliwia optymalizację ich właściwości użytkowych oraz zapewnia możliwość recyklingu i ponownego wykorzystania po okresie eksploatacji. Szczególną uwagę poświęcono surowcom będącym potencjalnymi, nowymi i poprawiającymi właściwościami eksploatacyjne kompozytów. Niektóre badane napełniacze mogą być składnikami kolorowych mieszanek i granulatów stosowanych w nawierzchniach sportowych i rekreacyjnych. Analizom laboratoryjnym poddano kompozyty polimerowe zawierające haloizyt w postaci surowej i kalcynowany, włókna z konopi indyjskich, uboczne produkty spalania biomasy leśnej i nawierzchni sportowych oraz dodatki przeciwdrobnoustrojowe, jak kurkuma, chrzan, imbir i ditlenek tytanu. W celu szerszych możliwości aplikacyjnych nowo opracowanych materiałów kompozytowych, a w szczególności aby spełnić podstawowy warunek programu „Doktorat wdrożeniowy” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego i częściowo wykorzystać oraz wdrożyć do produkcji przedstawione w pracy rozwiązania, materiał został wytworzony w warunkach laboratoryjnych oraz porównywalnych warunkach przemysłowych. Z uwagi na konieczność stosowania dużych ilości, często kosztownych materiałów wsadowych w przypadku produkcji przemysłowej, wybrano jedynie kilka materiałów zbadanych wcześniej w warunkach laboratoryjnych, które charakteryzowały się akceptowalnymi właściwościami. Pozwoliło to znacznie obniżyć wysokie koszty wykonanych badań. Niestety ograniczony budżet projektu, a w szczególności czas jego realizacji nie pozwoliły wykonać niektórych badań dla wszystkich nowo opracowanych kompozytów. W szczególności dotyczy to badań degradacji w różnych środowiskach, które były prowadzone przez 4 tygodnie lub badań mikrobiologicznych. Wytworzone w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych mieszaniny zawierające ww. napełniacze poddano ocenie, przy wykorzystaniu typowych technologii, urządzeń i metod badawczych stosowanych w przemyśle gumowym, w szczególności wykorzystywanych przez Firmę Unirubber.

W kompozytach zawierających haloizyt zbadano wpływ rodzaju, wielkości cząstek oraz udziału napełniacza. Z uwagi na dużą, lokalną dostępność tego materiału oraz jego niski koszt jest on bardzo interesujący pod względem wdrożeniowym przez Firmę Unirubber, stąd zakres wytworzonych materiałów do badań z tym napełniaczem był szczególnie szeroki. W szczególności wytworzono 72 mieszanki gumowe z napełniaczem HK i 48 z HS. Niestety wyniki badań wykazały, że węglan wapnia można zastąpić jedynie haloizytem w ilości kilku procent. Wraz z rosnącym udziałem haloizytu, parametry przetwórcze mieszanek ulegają pogorszeniu. Kompozyty o napełnieniu większym niż 6,2% wag. charakteryzuje spadek gęstości sieciowania $\Delta M = M_H - M_L$ do wartości poniżej 5dNm, przy jednoczesnym wzroście, minimalnego momentu obrotowego ML, a dla wysoko napełnionych mieszanek, spadku maksymalnego momentu MH. Z przeprowadzonych badań wynika, że zwiększenie zawartości haloizytu o większej granulacji powodowało dalsze pogorszenie właściwości fizykochemicznych mieszanin, jak znaczne wydłużenie czasów podwulkanizacji ts2 i optimum

t90 oraz wzrost twardości wulkanizatów. Sztywność wytworzonych kompozytów rośnie z większym udziałem haloizytu, przy jednoczesnym wzroście lepkości kinematycznej, co wpływało na właściwości przetwórcze powstałych mieszanin. Wyższa lepkość Mooneya będąca następstwem większych naprężeń ścinających przyczyniła się do gorszych właściwości wytrzymałościowych (TSb, Eb) kompozycji z większym udziałem glinokrzemianu. Największe lepkości, rzędu >100MU, osiągnęły mieszanki zawierające 62,3% haloizytu, co stanowiło wynik znacznie wyższy niż mieszanki referencyjnej (43MU). Pogorszenie właściwości mechanicznych wynika z niejednorodnej struktury, która nie uległa homogenizacji w procesie wytwarzania. Jest to efekt silnie zaglomerowanych cząstek haloizytu, które trudno rozbić podczas mieszania z gumą i prawdopodobnie słabej zwilżalności powierzchni cząstek haloizytu przez gumę. Należy podkreślić, że badań zwilżalności nie prowadzono i jest to jedynie przypuszczenie z uwagi na jego hydrofilowy charakter, co potwierdzają dane literaturowe [77].

Również kalcynacja haloizytu nie poprawia jego dyspersji w osnowie kauczuku. Najprawdopodobniej właściwości haloizytu można poprawić przez rozdrobnienie cząstek, stosując mechaniczne mielenie w środowisku surfaktantów, aby zapobiec wtórnej aglomeracji i sfunkcjonalizować powierzchnię cząstek, co zwiększy ich zwilżalność. Jest to jednak proces kosztowny i nieoptymalny w stosunku do wytwarzania materiału referencyjnego napełnionego jedynie kredą. Szczególnie wysoką niejednorodnością struktury i brakiem adhezji haloizytu do osnowy polimerowej zaobserwowano na mikrofotografiach SEM dla próbek HK36 z 62,3% haloizytu o frakcji 0,1-0,2mm i HK68 z udziałem 18,7% frakcji >0,8mm. Wprowadzenie do mieszanki dużej ilości haloizytu powodowało powstawanie aglomeratów, które wpływały na pogorszenie wszystkich właściwości oprócz twardości, która jest najwyższa dla tych materiałów. Ważnym czynnikiem, z punktu widzenia zastosowania produktu końcowego z napełniaczem HK/HS jest aspekt wizualny. Ogólnie mniejsze cząstki oraz niewielki udział zapewniają jednorodny kolor produktu. Badania kolorymetryczne wykazały, że wulkanizaty zawierające frakcję drobniejszą niż 0,045mm mogą być stosowane w większej ilości i nadal będą spełniać wymagania stawiane zwulkanizowanej mieszance odniesienia M00. Podsumowując wyniki badań kompozytów z udziałem haloizytu należy podkreślić, że nie spełniają one oczekiwanych właściwości, stąd zaniechano dalszych badań np. próby starzenia, badań mikrobiologicznych czy odporności na ścieranie.

W przypadku materiału wypełnionego włóknami z konopi indyjskich (WPC) ograniczono zakres badań jedynie do włókien o długości od 2 do 5 mm i udziale masowym wynoszącym 10%. Jednak w przypadku tego napełniacza wykonano szerszy zakres badań obejmujących testy starzeniowe, analizę metodą chromatografii gazowej, zachowanie w różnych środowiskach oraz badania mikrobiologiczne. Na podstawie badań wstępnych założono, że granulaty z tym napełniaczem będzie miał potencjał wdrożeniowy i ma służyć jako, tzw. wypełnienie sztucznej trawy. Wyniki prac laboratoryjnych wykonanych w Firmie Unirubber i badań wykonanych przez laboratoria zewnętrzne, wbrew pozytywnym doniesieniom literaturowym, przyczyniły się do zmiany koncepcji tworzenia kompozytu napełnionego materiałem organicznym. Kompozyt testowy, ze względu na zastosowany napełniacz organiczny o wielkości włókien 2-5mm, wyróżniał się znacznie wyższymi wartościami momentów (minimalnego: >2dNm, maksymalnego >9dNm – Tab. 5.8) oraz gęstością sieciowania (>7dNm-Tab. 5.8), przy jednocześnie odpowiednim właściwościom zapewniających możliwość przetwarzania kompozytu, wyrażonym za pomocą parametru ts2 ok. 0,9min. Wyższe wartości momentów obrotowych, szczególnie MH (Tab. 5.8),

decydującego o sztywności, spowodowały wzrost lepkości kompozytów wytworzonych w warunkach laboratoryjnych (L01-L03) i przemysłowych (P04) mieszanek gumowych do poziomu, odpowiednio ok. 58MU i 61MU. Niestety wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu są znacznie niższe w porównaniu do mieszanki odniesienia, pomimo dobrej dyspersji składników widocznej podczas obserwacji w mikroskopie cyfrowym (Rys. 5.1) w rozciąganej jednoosiowo próbce wulkanizatu i wynoszą ok. 1,8MPa (TSb) i ok. 50% (Eb) (Rys. 5.49-5.50). Pomimo niższych właściwości mechanicznych wytworzonych kompozytów z napełniaczem WPC w warunkach laboratoryjnych od materiału referencyjnego, wykonano próbę w warunkach przemysłowych. Szeroko zakrojone badania wytworzonych kompozytów obejmowały przykładowo trwające 5000h starzeniowe testy termiczne (Rys. 5.75), z uwzględnieniem promieniowania UV, które wykluczyły zastosowanie tego rodzaju napełniacza z uwagi na nieakceptowalne właściwości. Ponadto materiał, w wyniku testów starzeniowych uległ kompaktacji i zbryleniu, czego następstwem byłoby zniszczenie nawierzchni sportowej. Podczas analizy granulatu za pomocą chromatografii gazowej stwierdzono obecność substancji rakotwórczej w postaci furfuralu, powstającej wskutek prowadzonej w temperaturze 163°C wulkanizacji w parowym autoklawie przemysłowym (Rys. 5.74). Furfural stanowi uboczny składnik rozkładu materii organicznej, pochodzący z włókien celulozowych. Te wyniki zadecydowały o braku możliwości aplikacyjnych kompozytu wypełnionego włóknami konopi indyjskich.

Z punktu widzenia Przedsiębiorstwa duże możliwości aplikacyjne posiadają produkty określanego mianem bio lub eko. Spełniają one oczekiwania rynkowe i mogą stanowić konkurencyjną ofertę wychodząc naprzeciw potrzebom użytkowników. Zatem kolejnym zastosowanym napełniaczem do wytworzenia nowo opracowanych kompozytów były produkty uboczne spalania biomasy leśnej oraz nawierzchni sportowej. Uboczny produkt spalania biomasy leśnej (UPS-BL) jest bardzo interesujący pod względem ekonomicznych. W tym celu wytworzono trzy serie mieszanek gumowych z udziałem UPS-BL o wielkości cząstek poniżej 0,25 μ m (seria laboratoryjna A), poniżej 45 μ m (seria laboratoryjna B) oraz seria C w skali przemysłowej na podstawie wyników badań laboratoryjnych serii B. Badania kolorymetryczne wykazały, że mniejsze cząstki zmieniają barwę mieszanki w mniejszym stopniu niż duże w stosunku do barwy mieszanki referencyjnej. Dodatek proszku o mniejszych cząstkach i udziale 10% nie zmienia barwy, natomiast dodatek dużych cząstek w ilości jedynie 5% już tak (Rys. 5.2 i 5.3). Porównując parametry kinetyki sieciowania mieszanin z proszkiem gruboziarnistym, można zauważyć, że gęstość sieciowania kompozytu waha się, ale jest zbliżona do wartości materiału referencyjnego, aż do zawartości 20%. Powyżej tego udziału właściwości reologiczne spadają. W przypadku napełniacza drobnoziarnistego w którym maksymalny udział proszku wynosił 30% gęstość sieciowania jest wyższa od materiału M00 (Tab. 5.9). W przypadku materiałów wytwarzanych w warunkach przemysłowych można zauważyć na przykładzie próbek referencyjnych, że warunki wytwarzania nie są takie same. Gęstość sieciowania próbek referencyjnych wytwarzanych w warunkach laboratoryjnych jest niższa od materiałów produkowanych w skali przemysłowej. Gęstość sieciowania materiałów eksperymentalnych serii C w warunkach przemysłowych jest w każdym wypadku niższa w stosunku do materiału M00. Ogólnie można stwierdzić, że wraz ze wzrostem udziału proszku UPS-BL czasy wulkanizacji spadają, co jest niekorzystne w procesie technologicznym. W przypadku dużych ilości napełniacza o dużych cząstkach, tj. pow. 20% czas podwulkanizacji zaczyna rosnąć (Tab. 5.9).

Analizując wyniki badań lepkości, próbki wytworzone w warunkach laboratoryjnych o udziale 30% napelnacza charakteryzują się porównywalną lepkością do materiału referencyjnego tj. 43MU (Tab. 5.14). Niestety próbki wytwarzane w warunkach przemysłowych posiadają znacznie wyższą lepkość dochodzącą do 76MU przy udziale proszku zaledwie 12% (Tab. 5.15). Ciekawym zjawiskiem jest silny spadek twardości próbek UPS-BL wypełnionych dużymi cząstkami o udziale przekraczającym 25% (Rys. 5.39). Proszek drobnoziarnisty o udziale 30% powoduje wzrost twardości w stosunku do materiału referencyjnego (rys. 5.38) podobnie proszek gruboziarnisty o udziale 12% w próbkach wytworzonych w skali przemysłowej (rys. 5.40). Analizując wyniki badań wytrzymałości na zerwanie, wraz ze wzrostem udziału proszku widać wyraźną tendencję spadkową. Jedynie próbka C03 charakteryzuje się nieco wyższą wytrzymałością w stosunku do materiału referencyjnego (tablica 5.19). Przedstawione wyniki dla materiałów napelnionych popiołami z biomasy leśnej wskazują ogólnie, że właściwości kompozytu spadają. Ewentualnym rozwiązaniem byłoby częściowe zastąpienie węglanu wapnia drobnymi cząstkami UPS-BL, niestety z uwagi na ich wysoki koszt takie rozwiązanie jest nieekonomiczne. Również badania materiałów wypełnionych drobnymi cząstkami były ograniczone z uwagi na ich cenę. Wyniki badań tego napelnacza wskazują, że właściwości materiałów mocno zależą od warunków wytwarzania, tj. laboratoryjnych lub przemysłowych.

Kolejna seria wulkanizatów zawierających cztery napelnicze w postaci dodatków przeciwdrobnoustrojowych (DP), tj. kurkuma (M01, M02), imbir (M03, M04) i ditlenek tytanu (M09, M10) charakteryzują się parametrami reologicznymi na zbliżonym poziomie. Gęstości sieciowania kompozytów zawierających 2% dodatku trzech napelnaczy DP są wysokie (>7dNm), w wyniku 4% dodatku maleją o 1dNm (dla kurkumy i bieli tytanowej) i 0,4dNm dla imbiru. Najniższe ΔM i najkrótsze czasy wulkanizacji posiadają kompozyty z chrzanem, M05, M06 (Tab. 5.12). Biel tytanowa jest często stosowanym pigmentem silnie wybielającym, więc jak się można było spodziewać wyniki badań kolorymetrycznych są negatywne dla tego napelnacza mimo, że jego udział był niski (Tab. 5.3). Podobnie odbarwieniom uległy wulkanizaty zawierające chrzan, które dodatkowo charakteryzują się niską gęstością sieciowania i twardością, co tłumaczy niską sztywność mieszanki. Twardości te wynoszą 34ShA (M05) i 37ShA (M06). Dla pozostałych wulkanizatów twardość jest porównywalna i mieści się w zakresie 58-61ShA. Powtarzalne i porównywalne wyniki dla odkształcenia trwałego po ścisaniu, stanowią o potencjale dodatków w stosowanych sztucznych nawierzchniach elastycznych. Wyjątek stanowi chrzan, z którym kompozyt wykazał brak odporności na ściskanie. Oceniając przydatność przedstawionych napelnaczy w postaci dodatków przeciwdrobnoustrojowych, można wnioskować, że niewielki udział kurkumy lub imbiru może mieć zastosowanie jako częściowy zamiennik węglanu wapnia. Potwierdza to także analiza termograwimetryczna, w której udowodniono, że DP poprawiają stabilność termiczną kompozytów w porównaniu do mieszanki bazowej. Niskie właściwości kompozytów z dodatkiem chrzanu całkowicie wykluczają ten materiał, natomiast biel tytanowa może mieć zastosowanie w przypadku pożądanego białego koloru finalnego produktu.

Zastosowanie dodatków przeciwdrobnoustrojowych pochodzenia naturalnego w kompozytach wykorzystywanych na nawierzchniach sportowych, przyszkolnych boiskach wielofunkcyjnych, czy wodnych placach zabaw, w postaci granulatu gumowego podkreśliłoby nie tylko znaczenie Przedsiębiorstwa w branży, ale przede wszystkim przyczyniłoby się do propagowania idei przyjaznemu środowisku. Dlatego też, rozwijając tematykę badawczą

zrealizowaną w ramach pracy doktorskiej, firma Unirubber zawarła umowę z prestiżową jednostką badawczą specjalizującą się w badaniach mikrobiologicznych, z zastrzeżeniem właściwości wyników, w ramach której, przygotowany dotychczas materiał badawczy zostanie oceniony pod kątem funkcjonalności.

Optymalną alternatywą dla węgla wapnia jest uboczny produkt spalania nawierzchni sportowej, który zgodnie z założeniami gospodarki w obiegu zamkniętym może być ponownie użyty do produkcji nowych kompozytów. Zatem oprócz energii jaką uzyskujemy z procesu spalania zużytych nawierzchni sportowych, których generalnie utylizacja jest kosztowna, możemy otrzymać napełniacz w postaci popiołu, na cenę którego składa się jedynie koszt transportu. Wyniki badań tych materiałów potwierdzają relatywnie wysokie właściwości podczas badań wulkametrycznych. Niezależnie od wielkości cząstek oraz ich udziału wszystkie otrzymane parametry (Tab. 5.13.) spełniają warunki parametrów kontrolnych przedstawionych w tabelicy 5.5. Wydaje się, że maksymalny udział napełniacza UPS-NS jaki zastosowano, wynoszący jedynie 10%, może być większy z uwagi na obiecujący trend rosnących właściwości podczas badań wulkametrycznych wraz ze wzrostem udziału popiołu. Niestety nie potwierdza tego ocena kolorymetryczna. Prawdopodobnie występujące przebarwienia wynikają raczej z braku jednorodności mieszanki, a nie ze wzrostu udziału lub wielkości cząstek. Wyniki badań lepkości ujawniły, że w zależności od udziału popiołu i wielkości cząstek, wartość lepkości w stosunku do materiału referencyjnego może się obniżyć o ok. 15 lub wzrosnąć o ok. 18%. Wydaje się, że zmiany te są akceptowalne i wymagają potwierdzenia podczas testów w warunkach przemysłowych. Wyniki badań twardości jednoznacznie potwierdzają, że zamiana węgla wapnia na popiół UPS-NS wpływa korzystnie na wzrost twardości w stanie przed i po starzeniu, natomiast pod względem ścieralności lepiej zachowują się próbki wysoko napełnione w stosunku do nisko napełnionych.

Zasadność zastosowania tego napełniacza potwierdza fakt, że w Polsce, w roku 2023 rozstrzygnięto 848 przetargów związanych z inwestycjami sportowo- rekreacyjnymi, co stanowi wzrost w stosunku do 2022r. o 17%. Przyszłe inwestycje zajmą powierzchnię ok. 1,2mln m². Wiąże się to z wytworzeniem ok. 2,6 mln kg granulatu, który za kilka lat będzie trzeba wymienić, a poużytkowy poddać utylizacji, podobnie jak jest obecnie z rewitalizacją boisk przyszkolnych, tzw. Orlików. W związku z powyższym Unirubber jako Partner Przemysłowy podczas realizacji projektu, planuje wyjść naprzeciw oczekiwaniom wszystkich i wystąpić, w ramach dostępnych środków Unii Europejskiej o dotację na projekt badawczo-rozwojowy. Projekt będzie realizowany, prawdopodobnie zgodnie z tzw. ścieżką SMART, w oparciu o konsorcjum łączące środowisko nauki i przemysłu, tj. Unirubber, jako kooperant przemysłowy i Politechnika Śląska jako jednostka naukowa.

Niewątpliwą korzyścią byłoby zaprojektowanie i wytworzenie kompozytu, w ramach jednej mieszanki gumowej, o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych oraz posiadającego napełniacz w postaci ubocznego produktu spalania nawierzchni sportowej.

7. WNIOSKI KOŃCOWE

Wykonane badania oraz analiza uzyskanych wyników pozwoliły sformułować następujące wnioski końcowe:

1. Wyniki badań potwierdzają postawioną tezę, że napełniaczem kompozytów na bazie EPDM mogą być produkty pochodzące z recyklingu, w szczególności uboczne produkty spalania nawierzchni sportowej, które przy odpowiednim udziale w zamian za dotychczas stosowany węglan wapnia, nie obniżają właściwości gotowego produktu.
2. Ze względu na wdrożeniowy charakter pracy doktorskiej, zaproponowano zastąpienie węglanu wapnia różnorodnymi cząstkami innych materiałów o zmiennej wielkości, kształcie i gęstości. Zastosowanie w projekcie tanich i łatwo dostępnych materiałów do wytwarzania kompozytów jest niewątpliwie uzasadnione, aby zapewnić obniżenie kosztów produkcji przy zachowaniu porównywalnych właściwości z dotychczas stosowanym napełniaczem.
3. Większość zastosowanych alternatywnych napełniaczy oprócz chrzanu i konopi indyjskich można stosować w niewielkich ilościach w miejsce obecnie stosowanej kredy i nie pogarszają one wtedy właściwości w stosunku do materiału referencyjnego. Najprawdopodobniej funkcjonalizacja powierzchni zastosowanych cząstek poprawiłby ich zwilżalność, dyspersyjność i w efekcie właściwości końcowe kompozytu, jednak przy odpowiednio małych ilościach mogą one być zastosowane.
4. Najlepszym rozwiązaniem z badanych napełniaczy jest zastosowanie ubocznego produktu spalania nawierzchni sportowej jako częściowego zamiennika kredy, co pozwala uzyskać energię w procesie spalania, a jego produkty ponownie zastosować do wytwarzania nowej mieszanki gumowej. Ponadto właściwości wytworzonych kompozytów w zależności od udziału popiołu i wielkości jego cząstek są porównywalne, a często lepsze od materiału referencyjnego.
5. Wyniki badań mikrobiologicznych materiałów wypełnionych włóknami konopi indyjskich, podyktowane oczekiwaniami Partnera Przemysłowego, związanymi z wytworzeniem bio produktu, wykluczyły możliwość wdrożenia go do produkcji. O ile, wyniki badań mikrobiologicznych ujawniły, że kompozyty wykazują odporność na rozwój zarówno kolonii bakteryjnych, jak i grzybiczych, to analiza metodą chromatografii gazowej i długie testy starzeniowe, ze względu na obecność substancji rakotwórczych, brak stabilności termicznej w warunkach procesowych i efekt kompaktacji, dowiodła braku możliwości ich zastosowania.
6. Wyniki badań z udziałem dodatków przeciwdrobnoustrojowych (DP), ujawniły, że zastosowanie niektórych z nich w miejsce węglanu wapnia, jest możliwe. Należy rozważyć zastosowanie domieszki DP do np. mieszanki wypełnionej popiołem z nawierzchni sportowych. Takie kompozyty mogłyby być stosowane na nawierzchniach placów zabaw przeznaczonych szczególnie dla małych dzieci.

7. Optymalny czas wulkanizacji wynoszący dla mieszanki referencyjnej poniżej 8 min. jest zbyt krótki w przypadku zastosowania alternatywnych napełniaczy zwłaszcza o wysokim udziale. Wydaje się, że tak krótki czas nie pozwala na homogenizację niektórych eksperymentalnych wulkanizatów, o czym świadczą wyniki badań. Należy zauważyć, że zdolności dyspersyjne zastosowanych, alternatywnych napełniaczy są różne. Zatem należałoby rozważyć wstępną homogenizację wszystkich składników mieszanki, aby w relatywnie krótkim czasie wulkanizacji zależnym od czasu sieciowania były równomiernie rozprowadzone w osnowie EPDM.
8. Ze względu na trudny do określenia trend zmian właściwości kompozytów zależny do udziału alternatywnych cząstek napełniacza lub ich wielkości niezbędne są dalsze, bardziej szczegółowe badania, które pozwolą na określenie konkretnego nowo opracowanego składu mieszanki gumowej o możliwościach aplikacyjnych.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Branża Gumowa. Wzrost znaczenia polskich producentów na świecie. Analiz Międzynarodowy Department Strategii. Warszawa : PKO Bank Polski, 2018.
- [2] (GUS) Główny Urząd Statystyczny. Produkcja wyrobów przemysłowych w latach 2015-2019. Warszawa : brak nazwiska, 2020.
- [3] Traczyk B. i Żuk J. GOZ. [Online] 19 grudzień 2019. www.gov.pl/web/klimat/goz.
- [4] Wójcicki D. Przemysł chemiczny nie ma przed sobą innej drogi niż GOZ. *Chemia i Biznes*. 2021, 3.
- [5] Hua Zheng, Yong Zhang, Zonglin Peng, *Polymer Testing*, 2004, no. 23, s. 217–223.
- [6] Jurkowski B., Urbanowicz R., Szostak M., Patent Polski 168 416 B1, 1992.
- [7] Ekoimpuls. [Online] [Zacytowano: 28.08.2023.] <https://www.eko-impuls.pl/o-projekcie/>
- [8] Smejda- Krzewicka A. i inni. Przegląd metod recyklingu wyrobów gumowych. *Przetwórstwo tworzyw*. 2012, Tom 18, 5.
- [9] Pająk T. Podstawowe uwarunkowania procesu współspalania odpadów w piecach cementowych.. Warszawa : Polski Cement, 2014.
- [10] Forowicz K. www.opony.com.pl. [Online] Rzeczpospolita, 26 09 2000. [Zacytowano: 28 08 2023.] <https://www.opony.com.pl/arttykul/recykling-opon>
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów emisyjnych z instalacji (Dz.U.2003 Nr 163 poz.1584)- wydane na podstawie art.145 ust. 1 pkt. 1 oraz art.146 ust.2 i 4 ustawy Prawo ochrony środowiska. 4 sierpnia 2003.
- [12] Tahmoorian F., Samali B. i Yeaman J. Modified asphalt. In evaluation of structural and thermal properties of rubber and HDPE for utilization as binder modifier. Londyn : brak nazwiska, 2018.
- [13] Nizamuddin S., Boom Y. J. i Giustozzi F. Sustainable polymers frim recycled waste plastics and their virgin counterparts as modifiers: A comprehensive review. *Polymers*. 2021, 13.
- [14] Tayfur S., Ozen H. i Aksoy A. Investigation of rutting performance of asphalt mixtures containing polymer modifiers. *Construction and building materials*. 2007, Tom 21, 2.
- [15] Isacsson U. i Zeng H. Low- temperature cracking of polymer-modified asphalt. *Materials and structures*. 1998, 31.
- [16] Gorkem C. i Sengoz B. Predicting stripping and moisture induces damage of asphalt concrete prepared with polymer modified bitumen and hydrated lime. *Construction and building materials*. 2009, Tom 23, 6.
- [17] Alatas T. i Yilmaz M. Effects of different polymers on mechanical properties of bituminous binders and hot mixtures. *Construction and building materials*. 2013, Tom 42.

- [18] von Quintus H. L., Mallela J. i Buncher M. Quantification of effect of polymer-modified asphalt on flexible pavement performance. *Transportation Research Record: Journal of the transportation research board*. 2001, 1.
- [19] Wong G. K. i inni. Electron spin resonance study of bituminous substances and asphaltenes. *Asphaltenes and asphalts*. 2000, 2.
- [20] Li B. i inni. Evaluation of the adhesion characteristic of material composition for polyphosphoric acid and SBS modified bitumen based on surface free energy theory. *Construction and building materials*. 2021, Tom 266, B.
- [21] Ragaert K., Delva L. i van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste management*. 2017, Tom 69.
- [22] Wang T., Yi T. i Yuzhen Z. The compatibility of SBS-modified asphalt. *Petroleum science and technology*. 2010, Tom 28, 7.
- [23] Sybilski D. i drogowym Zastosowanie odpadów gumowych w budownictwie. *Przegląd budowlany*. 2009. 5.
- [24] Das A. i Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced industrial and engineering polymer research*. 2020, 3.
- [25] Kosmela P. i inni. Ground tire rubber filled flexible polyurethane foam- effect of waste rubber treatment on composite performance. *Materials MDPI*. 2021, 14.
- [26] Piszczyk Ł. i inni. Effect of ground tire rubber on structural, mechanical and thermal properties of flexible polyurethane foams. *Iranian polymer journal*. 2015, 24.
- [27] Karger-Kocsis J. Waste tyre rubber- what to do next? *Express polymer letter*. 2013, 7.
- [28] Brendan Rodgers, edited; *Rubber Compounding, Chemistry and Applications*; The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, Ohio;
- [29] Czupryński M., *Elastomery poliuretanowe napełniane granulatem gumowym*, *Polimery* 2004, 49, nr 2
- [30] Ji Y. i Sun Q. Experimental and numerical investigation of recycled rubber foam concrete. *Alexandria engineering journal*. 2023, Tom 76.
- [31] Ji Y. i Sun Q. Experimental and numerical investigation of recycled rubber foam concrete. *Alexandria engineering journal*. 2023, Tom 76.
- [32] Yang D., Liu M. i Ma Z. Properties of the foam concrete containing waste brick powder derived from construction and demolition waste. *Journal of building engineering*. 2020, Tom 32.
- [33] Sukontasukkul P. i Chaikaew Ch. Properties of concrete pedestrian block mixed with crumb rubber. *Construction and building materials*. 2006, Tom 20, 7.
- [34] Gerges N. N., Issa C. A. i Fawaz S. A. Rubber concrete: mechanical and dynamical properties. *Case studies in construction materials*. 2018, Tom 9.
- [35] l-Tayeb M. M. i inni. Effect of partial replacements of sand and cement by waste rubber on the failure characteristics of concrete. *Polymer-plastics technology and engineering*. 2012, Tom 51, 6.

- [36] Richardson A. i inni. Crumb rubber used in concrete to provide freeze-thaw protection (optimal partical size). *Journal of cleaner production*. 2016, Tom 112, 1.
- [37] Grinys A. i inni. Mechanical properties and durability of rubberized and SBR latex modified rubberized concrete. *Construction and building materials*. 2020, Tom 248.
- [38] Ge Y.-X. i inni. Preparation and study of composite sound absorbing foam concrete. *J.guizhou Nor, Univ. (Natur Sci.)*. 2019, Tom 37, 5.
- [39] Zgłoszenie patentowe: WIPO ST 10/C PL443554], Sposób wytwarzania materiału budowlanego z wykorzystaniem odpadowego miazgu gumowego i materiał budowlany wytworzony tym sposobem
- [40] Silva A. C.Q. i inni. Natural polymers-based materials: a contribution to a greener future. *Molecules*. 2022, Tom 27, 1.
- [41] Klemm D. i inni. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie intenational edition*. 2005, Tom 44, 22.
- [42] Silva N. H.C.S. i inni. Protein--based materials: from sources to innovative sustainable materials for biomedical applications. *Journal of materials chemistry B*. 2014, 24.
- [43] Basu S. i inni. Utilization of bio-polymeric additives for sustainable production strategy in pulp and paper manufacturing: a comprehensive review. *Carbohydrate polymer technologies and applisactions*. 2021, Tom 2.
- [44] Hu Ch. i inni. Ions-induced gelation of alginate: mechanisms and applications. *International journal of biological macromolecules* . 2021, Tom 177.
- [45] Ibrahim S. i inni. Biopolymers from crop plants. *Reference module in materials science and materials engineering*. 2019
- [46] Tongdeesoontorn W. i Rawdkuen S. Gelatin-based films and coatings for food packaging applications. *Reference module in food science*. 2019.
- [47] Priyadarshi R. i Rhim J.-W. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. *Innovative food science&emerging technologies*. 2020, Tom 62.
- [48] Nechita P. i Roman M. Review on polysaccharides used in coatings for food packaging papers. *Coatings*. 2020, Tom 10, 6.
- [49] Song J., Winkeljann B. i Lieleg O. Biopolymer-based coatings: promising strategies to improve the biocompatibility and funtionality of materials used in biomedical engineering. *Advanced materials interfaces*. 2020, Tom 7, 17.
- [50] Graca M. F.P. i inni. Hyaluronic acid-based wound dressings: a review. *Carbohydrate polymers*. 2020, Tom 241.
- [51] Desidery L. i Lanotte M. Polymers and plastics: types, properties, and manufacturing. *Plastic waste for sustainable asphalt roads*. 2022.
- [52] Grisken C. i inni. Investigation of structure-morphology-function relationship of plastomers used to produce low mold shrinkage thermoplastic olefins. *European Polymer Journal*. 2021, Tom 159, 5.

- [53] Weissert F. C. . 3. Selection of product use. [aut. książki] Work Reference. Encyclopedia of materials. Science and technology. 2001.
- [54] Takeoka Y., Liu S. i Asai F. Improvement of mechanical properties of elastic materials by chemical methods. Science and technology of advanced materials . 2020.
- [55] Xie R. i inni. Glass transition temperature from the chemical structure of conjugated polymers. Nature Communications. 2020, 11.
- [56] Ahmed J. i inni. A novel method for fluid pour-point prediction by molecular dynamics simulations. Tribology Transactions. 2021, Tom 64, 4.
- [57] Pod redakcją Sadhan K.De i Jim R. White. Poradnik Technologa Gumy. Instytut Przemysłu Gumowego ‘Stomil’. Piastów. 2003.
- [58] Ptak S. Plastyfikatory naftowe dla przemysłu gumowego- odparafinowanie plastyfikatora TDAE. Nafta-gaz. 2017, 9.
- [59] Steinmec F. i Bartyzel A. Aromatyczne plastyfikatory naftowe dla przemysłu gumowego. Praca zbiorowa. Elastomery i przemysł gumowy. Piastów- Łódź , 2006.
- [60] Aman Alikhani M. i Taghvaei Ganjali S. The influence of on-carcinogenic petroleum-based process oils on tire compounds' performance. Iran polymer and petrochemical institute. 2013.
- [61] Tonkonogov B. P., Os'mushnikov V. A. i Katimova A. F. Use of environmentally friendly plasticizers, obtained by propane deasphalting in tire rubbers. Chemistry and technology of fuels and oils. 2015, Tom 50, 6.
- [62] Bijina V. i inni. Recent trends in industrial and academic developments of green tyre technology. Polymer bulletin. 2023, Tom 80.
- [63] Choophun N. i inni. Natural rubber composites reinforced with green silica from rice husk: effect of filler loading on mechanical properties. Journal of composites science. 2022, Tom 6, 12.
- [64] Tsai P.-J. i inni. Health-risk assesment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a carbon black manufacturing industry. Science of the total environment. 2001, Tom 278, 1-3.
- [65] Hussain M.N.M. i inni. Influence of silica materials on synthesis of elastomer nanocomposites: a review. Journal of elastomers&plastisc. 2019, Tom 52.
- [66] Salina Sarkawi S., Dierkes W. K. i Noordermeer J.W.M. Morphology of silica-reinforced natural rubber: the effect of silane coupling agent. Rubber chemistry and technology. 2015, Tom 88, 3.
- [67] Lu P. i Hsieh Y.-L. Highly pured amorphous silisa nano-disks from rice straw. Powder technology. 2012, Tom 225.
- [68] Steven Soen, Restiawaty E. i Bindar Y. Routes for energy and bio-silica production from rice husk: a comprenehsive review and emerging prospect. Renewable and sustainable energy reviews. 2021, Tom 149.

- [69] Shim J., Velmurugan P. i Oh B.-T. Extraction and physical characterization of amorphous silica made from corn cob ash at variable pH conditions via sol gel processing. *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2015, Tom 30.
- [70] Seroka N. S., Taziwa R. T. i Khotseng L. Extraction and synthesis of silicon nanoparticles (SiNPs) from sugarcane bagasse ash: a mini-review. *Applied sciences*. 2022, Tom 12, 5.
- [71] Joshi U. R., Roy R. i Gursumeeran Satsangi P. Investigation of bamboo leaves as an alternative source of silica: extraction, characterization and its application as an adsorbent for methylene blue sequestration. *Chemistry select*. 2022, Tom 7, 21.
- [72] Skelhorn D. Calcium carbonate's application in rubber. *Materials science. Rubber world*. 1997.
- [73] Sheikh S.H. i inni. *Journal of reinforced plastics and composites*. 2017. Tom 36, 16.
- [74] Wu W. i Tian L. Formulation and morphology of kaolin-filled rubber composites. *Applied clay science*. 2013, Tomy 80-81.
- [75] Zhang Y. i inni. Characterization of kaolinite/ styrene butadiene rubber composite: mechanical properties and thermal stability. 2016. Tomy 124-125.
- [76] Joussein E, Petit S, Churchman J et al (2005) Halloysite clay minerals—a review. *Clay Miner* 40:383–426. [https://doi.org/ 10.1180/0009855054040180](https://doi.org/10.1180/0009855054040180)
- [77] Wierzbička E. i inni. Funkcjonalizowany nanonapełniacz polimerów – otrzymywanie, charakterystyka i zastosowanie. *Polimery*. 2016, Tom 61, 10.
- [78] Legocka I, Wierzbička E. Zahari T., Osawaru O., Wpływ modyfikowanego haloizytu na strukturę, właściwości cieplne i mechaniczne poliamidu 6, *Polimery*, 2013, 58, nr 1
- [79] Lecouvet B., Sclavons M., Bourbigot S., Devaux J. Bailly C.: Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: Structure and properties. *Polymer*
- [80] Du M., Guo B., Liu M., Jia D.: Thermal decomposition and oxidation ageing behaviour of polypropylene/ halloysite nanotube nanocomposites. *Polymers and Polymer Composites*, 15, 321–328 (2007).
- [81] Jia Z., Luo Y., Guo B., Yang B., Du M., Jia D.: Reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LLDPE. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 607–613 (2009).
- [82] Du M., Guo B., Jia D.: Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene). *European Polymer Journal*, 42, 1362–1369 (2006).
- [83] Szpilska K., Czaja K. i Kudła S. Thermal stability and flammability of polyolefin/halloysite nanotubes composites. *Polimery*. 2015, Tom 60, 11/12.
- [84] Ferrante F. i inni. Adsorption Studies of Molecules on the Halloysite Surfaces: A Computational and Experimental Investigation. *The journal of physical chemistry*. 2017, 121.

- [85] Zhang Y.T. i inni. Potent. antibacterial activity of a novel silver nanoparticle-halloysite nanotube nanocomposite powder. *J.Inorg.Biochem.* 2013, 118.
- [86] Mostoni S. i inni. Zinc-based curing activators: new trends for reducing zinc content in rubber vulcanization process. *Catalysts.* 2019.
- [87] Heideman G. Zinc oxide levels in sulphur vulcanisation of rubber compounds. Ph.D. Thesis. University of Twente, Enschede, The Netherlands. 2004.
- [88] Zanchet A. i inni. Activator from sugar cane as a green alternative to conventional vulcanization additives. *J. Clean. Prod. .* 2018, 174.
- [89] Alam M.N., Kumar V. i Park S-S. Advances in rubber compounds using ZnO and MgO as co-cure activators. *Advances in functional rubber and elastomer composites.* 2022, Tom 14, 23.
- [90] Naebpetch W. i inni. Influence of accelerator/sulphur and co-agent/peroxide ratios in mixed vulcanisation systems on cure characteristics, mechanical properties and heat aging resistance of vulcanised SBR. *Plastics, rubber and composites.* 2016, Tom 45, 10.
- [91] Zaikin A.E. i Akhmetov A.R. influence of the peroxide vulcanization coagent on the properties of a blend of polypropylene with hydrogenated styrene-butadiene-styrene block copolymer. *Russian journal of applied chemistry.* 2019, Tom 92.
- [92] Kruzalak J., Sykora S. i Hudec I. Peroxide vulcanization of natural rubber. Part II: effect of peroxides and co-agents. *Journal of polymer engineering.* 2014, Tom 35.
- [93] Kruzalak J., Kvasnicakova A. i Hudec I. Peroxide curing systems applied for cross-linking of rubber compounds based on SBR. *Advanced industrial and engineerig polymer research.* 2020, Tom 3, 3.
- [94] Maciejewska M., Sowińska A. i Kucharska J. Organic zinc salts as pro-ecological activators for sulfur vulcanization of styrene-butadiene rubber. *Polymers.* 2019, Tom 11, 10.
- [95] Shahrampour H. i Motavalizadehkakhky A. The effects of sulfur curing systems (insoluble-rhombic) on physical and thermal properties of the matrix polymeric of styrene butadiene rubber. *Petroleum chemistry.* 2017, Tom 57.
- [96] Dondi D. i inni. The mechanisms of sulphur-only and catalytic vulcanization of polybutadiene: an EPR and DFT study. *European polymer journal.* 2015, Tom 62.
- [97] Heideman G. i inni. Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies. *Journal of applied polymer science.* 2005, Tom 95, 6
- [98] Dondi D. i inni. The mechanisms of the sulphur-only and catalytic vulcanization of polybutadiene: An EPR and DFT study. *European polymer journal.* 2015, 62.
- [99] Shahrampour H. i Motavalizadehkakhky A. The effects of sulfur curing systems (insoluble-rhombic) on physical and thermal properties of the matrix polymeric of styrene butadiene rubber. *Petroleum chemistry.* 57
- [100] Hsissou R. i Elharfi A. Rheological behavior of three polymers and their hybrid composites (TGEEBA/MDA/PN), (HGEMDA/MDA/PN) and

- (NGHPBAE/MDA/PN). Journal of King Saud University- Science. 2020, Tom 32, 1.
- [101] Hsissou R. i inni. Development rheological and anticorrosion property of epoxy polymer and its composite. Heliyon. 2019, Tom 5, 11.
- [102] Amrollahi S. i inni. Synthesis of polyaniline-modified graphene oxide for obtaining a high performance epoxy nanocomposite film with excellent UV blocking/antioxidant/anti-corrosion capabilities. Composites Part B: Engineering. 2019, Tom 173.
- [103] Nagarajan B. i inni. Additive manufacturing ferromagnetic polymers using stereolithography- Materials and process development. Manufacturing letters. 2019, Tom 21.
- [104] Devnani G. L. i Sinha S. Effect of nanofillers on the properties of natural fiber reinforced polymer composites. Materialstoday: proceedings. 2019, Tom 18, 3.
- [105] Ahmadijokani F. i inni. Effects of hybrid carbon-aramid fiber on performance of non-asbestos organic brake friction composites. Wear. 2020, Tomy 452-453.
- [106] Maek Y-M. i inni. Thermal transfer, interfacial, and mechanical properties of carbon fiber/polycarbonate-CNT composites using infrared thermography. Polymer testing. 2020, Tom 81.
- [107] Hsissou R. i inni. Trifunctional epoxy polymer as corrosion inhibition material for carbon steel in 1.0M HCl: MD simulations, DFT and complexation computations. Inorganic chemistry communications. 2020, Tom 115.
- [108] Mehra N. i inni. Thermal transport in polymeric materials and across composite interfaces. Applied materialstoday. 2018, Tom 12.
- [109] Zheng S. i inni. Waterborne bio-based epoxy coatings for the corrosion protection of metallic substrates. Progres in organic coatings. 2019, Tom 136.
- [110] Yuan H. i inni. Improved interfacial adhesion in carbon fiber/polyether sulfone composites through an organic solvent-free polyamic acid sizing. Applied surface science. 2013, Tom 279.
- [111] Vinecevic-Gaile Z. i inni. Data on physical and chemical characterization of wood combustion products derived at cogeneration power plants. Data in brief. 2021, Tom 36.
- [112] Kaewpruk Ch. i inni. Utilization of sawdust and wood ash as a filler in natural rubber composites. Materials science inc. nanomaterials & polymers. 2021, Tom 6, 3.
- [113] Lubura J. i inni. Natural rubber composites using hydrothermally carbonized hardwood waste biomass as a partial reinforcing filler- Part I: Structure, morphology, and rheological effects during vulcanization. Polymers. 2023, Tom 15, 5.
- [114] Kijeński J., Kijeńska M. i Osawaru O. Włókna roślinne jako zamiennik włókien mineralnych w kompozytach termoplastów- wizja Forda czy Al Gore'a? Polimery. 2016, Tom 61, 7-8.

- [115] Słubik A. i Wieczorek D. Włókna bambusowe jako napełniacz kompozytów polimerowych. *Technologia i jakość wyrobów* . 2021, Tom 66.
- [116] Gungor A., Akbay I. K. i Ozdemir T. Waste walnut shell as an alternative bio-based filler for the EPDM, mechanical, thermal, and kinetic studies. *Journal of material cycles and waste*
- [117] Vilela C. i inni. Synthesis and characterization of new CaCO₃/cellulose nanocomposites prepared by controlled hydrolysis of dimethylcarbonate. *Carbohydrate polymers*. 2010, Tom 79, 4
- [118] Carvalho T. i inni. Latest advances on bacterial cellulose-based materials for wound healing, delivery systems, and tissue engineering. *Biotechnology journal* . 2019, Tom 14, 12.
- [119] Vilela C. i inni. 1 Development and applications of cellulose nanofibres based polymer nanocomposites. [aut. książki] Bafekrpour Ehsan. *Advanced composite materials: properties and applications*. brak miejsca : De Gruyter Open Poland, 2017.
- [120] Pinto R. J.B. i inni. Cellulose nanocrystals/chitosan-based nanosystems: synthesis, characterization and cellular uptake on breast cancer cells. *Nanomaterials*. 2021, Tom 11, 8.
- [121] Barata J. F.B. i inni. fluorescent bioactive corrole grafted-chitosan films. *Biomacromolecules*. 2016, Tom 17, 4.
- [122] Tome L. C. i inni. The role of nanocellulose fibres, starch and chitosan on multipolysaccharide based films. *Cellulose*. 2013, Tom 20.
- [123] Moreirinha C. i inni. Antioxidant and antimicrobial films based on brewers spent grain arabinoxylans, nanocellulose and feruloylated compounds for active packaging. *Food hydrocolloids*. 2020, Tom 108.
- [124] Pinto R. J.B, i inni. Highly electroconductive nanopapers based on nanocellulose and copper nanowires: a nwe generation of flexible and sustainable electrical materials. *ACS Applied materials interfaces*. 2020, Tom 12, 10.
- [125] Martins N. C.T. i inni. Electrostatic assembly of Ag nanoparticles onto nanofibrillated cellulose for antibacterial paper products. *Cellulose*. 2012, Tom 19.
- [126] Kruzalak J. i inni. Application of sulfur and peroxide curing systems for cross-linking of rubber composites filled with calcium lignosulfonate. *Polymers*. 2022, Tom 14, 9.
- [127] Bajwa D. S. i inni. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial crops and products*. 2019, Tom 139.
- [128] Wang N. i inni. Improving Interfacial Adhesion of PLA/Lignin Composites by One-Step Solvent-Free Modification Method. *Journal of Renewable Materials*. 2020, Tom 9, 8.

- [129] Dutta K. i Singh A. Chemical modification of lignin and thereafter grafting with lactic acid for flexible polymer film preparation. *Journal of applied polymer science*. 23, 2022, 139.
- [130] Dąbrowski K., Pawłowska U. i Dębek C. Elastomery o właściwościach biobójczych Cz.1. Przegląd literaturowy . *Polimery*. 2019, 6.
- [131] Sienkiewicz N. i inni. Curcuminum as a natural compound in the synthesis of rigid polyurethane foams with enhanced mechanical, antibacterial and anti-ageing properties. *Polymer testing*. 2019, Tom 79.
- [132] Członka S. i inni. Bio-based polyurethane composite foams with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. . *Materials*. 2020, Tom 13, 5.
- [133] Członka S. i inni. Nutmeg filler as a natural compound for the production of polyurethane composite foams with antibacterial and anti-aging properties. *Polymer testing*. 2020, Tom 86
- [134] Liszkowska J. i inni. The effect of accelerated aging conditions on the properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams modified by cinnamon extract. *Applied sciences*. 2019, Tom 9, 13.
- [135] Uliasz- Bocheńczyk A., Pawluk A. i Pyzalski M. Charakterystyka popiołów ze spalania biomasy. *Gospodarka surowcami mineralnymi – mineral resources management*. 32, 2016, 3.
- [136] Koukouzas N. i inni. Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass–coal mixture derived from circulating fluidised bed combustion technology. *Journal of Hazardous Materials*. 169, 2009.
- [137] Alonso M.M. i inni. Olive biomass ash as an alternative activator in geopolymer formation: A study of strength, radiology and leaching behaviour. *Cement and Concrete Composites*.
- [138] de Moraes Pinheiro S.M. i inni. Olive-stone biomass ash (OBA): An alternative alkaline source for the blast furnace slag activation. *Construction and building materials*. 2018, 178.
- [139] Valvez S. i inni. Olive Stones as Filler for Polymer-Based Composites: A Review. *Materials*. 14, 2021, 4.
- [140] Rodriguez G. i inni. Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds. *Bioresuorce Technology*. 99, 2008, 13.
- [141] Parparita E. i inni. Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. *Materials&Design (1980-2015)*. 56, 2014.
- [142] Winkler H. Renewable energy policy in South Africa: policy options for renewable electricity. *Energy Policy*. 33, 2005.
- [143] Worathanakul P., Payubnop W. i Muangpet A. Characterization for posttreatment effect of bagasse fiber ash for silica extraction. *World Acad Sci Eng Technol*. 56, 2009, 2.

- [144] Kanking S. i inni. Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural rubber compound. *Materials&Design*. 41, 2012.
- [145] Phormmedetch S. i Pattmaprom C. Compatibility improvement of rice husk and bagasse fiber ashes with natural rubber by molten-state maleation. *Eur J Sci Res*. 43, 2010.
- [146] Sae-Oui P., Rakdee C. i Thanmathorn P. Use of rice husk ash as filler in natural rubber vulcanizates: In comparison with other commercial fillers. *Journal od Applied Polymer Science*. 2002.
- [147] Ginting E.M. i inni. Microstructure and thermal properties of natural rubber compound with palm oil boilers ash for nanoparticle filler. *Case Studies in Thermal Engineering*. 17, 2020.
- [148] Ooi Z.X., Ismail H. i Bakar A.A. Optimisation of oil palm ash as reinforcement in natural rubber vulcanisation: A comparison between silica and carbon black fillers. *Polymer Testing*. 32, 2013, 4.
- [149] Siti Alwani M. i inni. Fundamental approaches for the application of pineapple leaf fiber in high performance reinforced composites. *Polimery*. 59, 2014, 11-12.
- [150] Bieliński D., Dobrowolski O., Oelusarski L., *Polimery* 2007,52, nr 7-8
- [151] PN-EN 196-2:2013-11. Metody badania cementu -- Część 2: Analiza chemiczna cement
- [152] PN-EN ISO 11885: 2009: Jakość wody - Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)
- [153] PN-EN 12457-2: 2006 Charakteryzowanie odpadów-Wymywanie-Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów, Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)
- [154] EPA Method 7473: 2007 Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry.
- [155] Matea Ban a,b,*, Thomas Luxbacher c,d, Johannes Lützenkirchen e, Alberto Viani f, Sabrina Bianchi b,g, Klaudia Hradil h, Andreas Rohatsch a, Valter Castelvtr
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 624 (2021) 126761. Evolution of calcite surfaces upon thermal decomposition, characterized by electrokinetics, in-situ XRD, and SEM
- [156] Kompozyty na bazie EPDM zawierające UPS wytwarzane zgodnie z zasadami Circular Economy Piotr Sakiewicz, M. Marczak, Krzysztof Piotrowski, Izabella Maj, Mateusz Lis, G. Matula, Sylwester Kalisz; część monografii: Praca zbiorowa pod redakcją Sylwestra KALISZA, Optymalizacja procesu spalania i waloryzacja ubocznych produktów spalania dla wypełnienia założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2023

- [157] PN-ISO 471 – Guma – Temperatura, wilgotność oraz czas kondycjonowania i badania
- [158] PN-ISO 3417:2015-2 Mieszanka gumowa - oznaczenie przebiegu wulkanizacji za pomocą wulkametry z oscylującym rotorem
- [159] PN-ISO 2781:1996 met. A. Oznaczanie gęstości
- [160] ISO 3664: 2009. Audyt warunków oświetleniowych
- [161] ISO 7619-1:2010: Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of indentation hardness - Part 1: Durometer method (Shore hardness);
- [162] PN-ISO 37:2007 Guma i kauczuk termoplastyczny – oznaczanie właściwości wytrzymałościowych przy rozciąganiu
- [163] DIN EN 4892-2 Plastics - Methods of Exposure to Laboratory Light Sources - Part 2: Xenon-arc lamps
- [164] PN-ISO 4649: 2007 Guma i kauczuk termoplastyczny – oznaczanie odporności na ścieranie za pomocą aparatu z obracającym się bębniem
- [165] PN-ISO 815:1998 - Guma i kauczuk termoplastyczny -- Oznaczanie odkształcenia trwałego po ścisnieniu w temperaturze otoczenia, podwyższonej lub niskiej
- [166] Q. Zhao, X. Li and J. Gao, Aging behavior and mechanism of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber in fluorescent UV/condensation weathering environment", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, pp. 339-343, 2009.
- [167] Analysis of Rubbers by FTIR-Method to Remove Calcium Carbonate in Rubbers, *Application News, Spectrophotometric Analysis, Shimadzu*, No.A416.
- [168] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37, 892-899.
- [169] Sanches, N.B. et al., Characterization of Additives Typically Employed in EPDM Formulations by Using FT-IR of Gaseous Pyrolyzates, *Polimeros*, 24 (3), 269-275, 2014
- [170] Gaaz, T.S.; Sulong, A.B.; Kadhun, A.A.H.; Al-Amiery, A.A.; Nassir, M.H.; Jaaz, A.H. The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites. *Molecules* 2017, 22, 838.
<https://doi.org/10.3390/molecules22050838>
- [171] V. Khunova, J. Kristof, I. Kelnar, J. Dybal, The effect of halloysite modification combined with in situ matrix modifications on the structure and properties of polypropylene/halloysite nanocomposites, *eXPRESS Polymer Letters, Nanocomposites polypropylene halloysite modification*, 2013, 1788-618X
- [172] Beata Szczepanik, Piotr Słomkiewicz, Magdalena Garnuszek, Kamil Czech, Dariusz Banaś, Aldona Kubala-Kukuś, Ilona Stabrawa, The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies, *Journal of Molecular Structure*, Volume 1084, 2015, Pages 16-22, ISSN 0022-2860, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.12.008>.

- [173] Effect of calcinated halloysite on structure and properties of rigid poly(vinyl chloride) composites, *Chemical and Process Engineering* 2022, 43 (3), 383–404
- [174] S. Gunasekaran, R.K. Natarajan, A. Kala, FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives, *Spectrochimica Acta Part A* 68 (2007) 323-330.
- [175] Viola Hospodarova, Eva Singovszka, Nadezda Stevulova, Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials, *American Journal of Analytical Chemistry*, Vol.9 No.6, 2018
- [176] Fastelli, M.; Cambi, C.; Zucchini, A.; Sassi, P.; Pandolfi Balbi, E.; Pioppi, L.; Cotana, F.; Cavalaglio, G.; Comodi, P. Use of Biomass Ash in Reinforced Clayey Soil: A Multiscale Analysis of Solid-State Reactions. *Recycling* 2023, 8, 5. <https://doi.org/10.3390/recycling8010005>
- [177] Fastelli, M.; Cambi, C.; Zucchini, A.; Sassi, P.; Pandolfi Balbi, E.; Pioppi, L.; Cotana, F.; Cavalaglio, G.; Comodi, P. Use of Biomass Ash in Reinforced Clayey Soil: A Multiscale Analysis of Solid-State Reactions. *Recycling* 2023, 8, 5. <https://doi.org/10.3390/recycling8010005>
- [178] Wons, Wojciech & Murzyn, Pawel & Kłosek-Wawrzyn, Ewelina. (2015). Struktura składników popiołów lotnych o różnej granulacji. *Materiały Ceramiczne/Ceramic Materials*. 67. 407-412.
- [179] Habte, L.; Shiferaw, N.; Mulatu, D.; Thenepalli, T.; Chilakala, R.; Ahn, J.W. Synthesis of Nano-Calcium Oxide from Waste Eggshell by Sol-Gel Method. *Sustainability* 2019, 11, 3196. <https://doi.org/10.3390/su11113196>
- [180] K. Djebaili, Z. Mekhalif, A. Djelloul, XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al₂O₃ Scales Grown on PM2000 Alloy, *Journal of Spectroscopy* 2015, 868109, <https://doi.org/10.1155/2015/868109>
- [181] Anna Pielesz, Dorota Biniaś, Joanna Wiczorek, Spektroskopia FTIR w podczerwieni w ocenie wiązań wodorowych hydrożeli ziół, *Polimery w Medycynie* 2011, T. 41, Nr 4
- [182] Tavares, T.S.; da Rocha, E.P.; Esteves Nogueira, F.G.; Torres, J.A.; Silva, M.C.; Kuca, K.; Ramalho, T.C. Δ -FeOOH as Support for Immobilization Peroxidase: Optimization via a Chemometric Approach. *Molecules* 2020, 25, 259. <https://doi.org/10.3390/molecules25020259>
- [183] Cocean, A.; Cocean, I.; Cimpoesu, N.; Cocean, G.; Cimpoesu, R.; Postolachi, C.; Popescu, V.; Gurlui, S. Laser Induced Method to Produce Curcuminoid-Silanol Thin Films for Transdermal Patches Using Irradiation of Turmeric Target. *Appl. Sci.* 2021, 11, 4030. <https://doi.org/10.3390/app11094030>
- [184] Sandhuli S. Hettiarachchi, Shashiprabha P. Dunuweera, Asiri N. Dunuweera, R. M. Gamini Rajapakse Synthesis of Curcumin Nanoparticles from Raw Turmeric Rhizome, *ACS Omega* 2021, 6, 8246–8252
- [185] Oliveira, Cristina Soltovski de; Bisinella, Radla Zabian Bassetto; Bet, Camila Delinski; Beninca, Cleoci; Demiate, Ivo Mottin; Schnitzler, Egon. Braz. Physicochemical, Thermal, Structural and Pasting Properties of Unconventional Starches from Ginger (*Zingiber officinale*) and White Yam (*Dioscorea* sp.) *arch.*

biol. technol ; 62: e19180579, 2019. <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2019180579>

- [186] Deependra D. Mulmi, Dinesh Thapa, Biplav Dahal, Dinesh Baral, Pratima R. Solanki, "Spectroscopic Studies of Boron Doped Titanium Dioxide Nanoparticles," *International Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 4, No. 3, pp. 172-178, September 2016. doi: 10.17706/ijmse.2016.4.3.172-178
- [187] Lior Regev, Kristin M. Poduska, Lia Addadi, Steve Weiner, Elisabetta Boaretto, Distinguishing between calcites formed by different mechanisms using infrared spectrometry: archaeological applications, *Journal of Archaeological Science*, Volume 37, Issue 12, 2010, Pages 3022-3029, ISSN 0305-4403, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.06.027>
- [188] Toffolo, M.B.; Regev, L.; Dubernet, S.; Lefrais, Y.; Boaretto, E. FTIR-Based Crystallinity Assessment of Aragonite–Calcite Mixtures in Archaeological Lime Binders Altered by Diagenesis. *Minerals* 2019, 9, 121. <https://doi.org/10.3390/min9020121>
- [189] Lior Regev, Kristin M. Poduska, Lia Addadi, Steve Weiner, Elisabetta Boaretto, Distinguishing between calcites formed by different mechanisms using infrared spectrometry: archaeological applications, *Journal of Archaeological Science*, 37, Issue 12, 2010, 3022-3029, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.06.027>.
- [190] D. Bougueded et al., Physico-chemical study of thermally aged EPDM used in power cables insulation *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 22 (6), 3207-3215, 2015, doi: 10.1109/TDEI.2015.005227
- [191] Tomer, N.; Delor-Jestin, F.; Singh, R.; Lacoste, J. Cross-linking assessment after accelerated ageing of ethylene propylene diene monomer rubber. *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 457–463.
- [192] Lee et al. / *Jurnal Teknologi (Science & Engineering)* 75:11 (2015) 107-112.
- [193] W. A. Wirawan et al. (Eds.): ICORT 2022, AER 220, pp. 294–300, 2023. https://doi.org/10.2991/978-94-6463-126-5_31
- [194] Tomaszewska J, Wieczorek M, Skórczewska K, Klapiszewska I, Lewandowski K, Klapiszewski Ł. Preparation, Characterization and Tailoring Properties of Poly(Vinyl Chloride) Composites with the Addition of Functional Halloysite-Lignin Hybrid Materials. *Materials (Basel)*. 2022 Nov 16;15(22):8102. doi: 10.3390/ma15228102
- [195] Ao Zhang, Yinmin Zhang*, Zhiling Zhu, Thermal properties of Halloysite nanotubes (HNTs) intercalation complexes-A review, *ChinaBiofilms* 201, E3S Web of Conferences 131, 01055 (2019) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201913101055>
- [196] Liangliang Deng, Peng Yuan, Dong Liu, Peixin Du, Junming Zhou, Yanfu Wei, Yaran Song, Yaqi Liu, Effects of calcination and acid treatment on improving benzene adsorption performance of halloysite, *Applied Clay Science*, Volume 181, 2019, 105240, ISSN 0169-1317, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105240>.

- [197] Agnieszka Kijo-Kleczkowska, Magdalena Szumera, Adam Gnatowski, Dominik Sadkowski, Comparative thermal analysis of coal fuels, biomass, fly ash and polyamide, *Energy*, Volume 258, 2022, 124840, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124840>.
- [198] A. M. Radzi, S. M. Sapuan, M. Jawaid, and MR. Manson, Influence of Fibre Contents on Mechanical and Thermal Properties of Roselle Fibre Reinforced Polyurethane Composites. *Fibers and Polymers*, 18, 2017, 18, 1353-1358.
- [199] Pallab Das, Pankaj Tiwari, Valorization of packing plastic by slow pyrolysis, *Resources, Conservation and Recycling* 128, 2018, 69-77
- [200] Masoud Asadieraghi, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions, *Energy Conversion and Management*, Volume 82, 2014, Pages 71-82, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.007>.
- [201] Roger Santana Kuk, Lucas Henrique Waiga, Cristina Soltovski de Oliveira, Camila Delinski Bet, Luiz Gustavo Lacerda, Egon Schnitzler, Thermal, structural and pasting properties of brazilian ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) starch, *Ukrainian Food Journal*. 2017. Volume 6. Issue 4, 664-685
- [202] Amanda de S. M. de Freitas, Jéssica S. Rodrigues, Cristiane C. Maciel, Ariane A.F. Pires, Ana Paula Lemes, Marystela Ferreira, Vagner R. Botaro, Improvements in thermal and mechanical properties of composites based on thermoplastic starch and Kraft Lignin, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 184, 2021, Pages 863-873, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.153>.
- [203] M. Abdennouri, A. Elhalil, M. Farnane, H. Tounsadi, F.Z. Mahjoubi, R. Elmoubarki, M. Sadiq, L. Khamar, A. Galadi, M. Baâlala, M. Bensitel, Y. El hafiane, A. Smith, N. Barka, Photocatalytic degradation of 2,4-D and 2,4-DP herbicides on Pt/TiO₂ nanoparticles, *Journal of Saudi Chemical Society*, Volume 19, Issue 5, 2015, Pages 485-493, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.06.007>.
- [204] Zohuriaan MJ, Shokrolahi F 2004. Thermal studies on natural and modified gums. *Polym. Testing* 23(5):575-579
- [205] Fang, X., and Jia, L. (2012). "Experimental study on ash fusion characteristics of biomass," *Bioresour. Technol.* 104, 769-774. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.11.055
- [206] Bakker, R. R., Jenkins, B. M., and Williams, R. B. (2002). "Fluidized bed combustion of leached rice straw," *Energ. Fuel.* 16(2), 356-365. DOI: 10.1021/ef010197w
- [207] W. A. Wirawan et al. (Eds.): ICORT 2022, AER 220, pp. 294–300, 2023. https://doi.org/10.2991/978-94-6463-126-5_31
- [208] R. Orza, "Investigation of peroxide crosslinking of EPDM rubber by solid-state NMR," PhD thesis at Eindhoven University of Technology, 2008

- [209] S. Samaržija-Jovanović, V. Jovanović, G. Marković, M. Marinović-Cincović, J. Budinski-Simendić, and B. Janković, “Ethylene–Propylene–Diene Rubber-Based Nanoblends: Preparation, Characterization and Applications,” in *Rubber Nano Blends*, Springer Series on Polymer and Composite Materials, 2017, pp. 281–349.
- [210] Wang, Z.B.; Cheng, X.K.; Zhao, J. Dynamically vulcanized blends of polyethylene–octene elastomer and ethylene–propylene–diene terpolymer. *Mater. Chem. Phys.* 2011, 126, 272–277
- [211] Song, L.-F.; Bai, N.; Shi, Y.; Wang, Y.-X.; Song, L.-X.; Liu, L.-Z. Effects of Ethylene-Propylene-Diene Monomers (EPDMs) with Different Moony Viscosity on Crystallization Behavior, Structure, and Mechanical Properties of Thermoplastic Vulcanizates (TPVs). *Polymers* 2023, 15, 642.
<https://doi.org/10.3390/polym15030642>
- [212] Kenta WATANABE, Sadayuki N AKANO, Development of EPDM with Excellent Cold Resistance, UMITOMO , KAGAKU”, vol. 2018.
https://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/files/docs/03_2018e.pdf
- [213] KRYSZYNA KELAR, JOANNA OLEJNICZAK, KINGA MENCEL Modyfikacja poliamidu 6 haloizytowymi nanorurkami, *POLIMERY* 2013, 58, nr 1
- [214] Wang, Y.-X.; Wang, C.-C.; Shi, Y.; Liu, L.-Z.; Bai, N.; Song, L.-F. Effects of Dynamic Crosslinking on Crystallization, Structure and Mechanical Property of Ethylene-Octene Elastomer/EPDM Blends. *Polymers* 2022, 14, 139.
<https://doi.org/10.3390/polym14010139>

9. SPIS RYSUNKÓW

Numer rysunku	Opis
1.1.	Produkcja gumy naturalnej i syntetycznej na świecie [tys.t]
1.2.	Struktura produkcji opon według rodzaju
2.1.	Instalacja do przetwarzania materiału recyklingowego EPDM/SBR
2.2.	Globalne roczne zapotrzebowanie na plastyfikatory naftenowe
2.3.	Efekt Payne'a wulkanizatów NR i DPNR wypełnionych krzemionką w nieobecności i obecności silanowego środka sprzęgającego, TESPT [66]
2.4.	Widmo EDS haloizytu modyfikowanego mocznikiem
2.5.	Strefa inhibicji HNTs i HNTs-Ag NPs przeciwko (a) E. coli i (b) S. aureus w warunkach 24-godzinnej inkubacji w temp. 37°C
2.6.	Srukturna morfologiczna (od lewej): trocin (WA), popiołu drzewnego (SD), sadzy (CB)
3.1.	Schemat badań, wytworzonych w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych, kompozytów EPDM
4.1.	Wytrząsarka sitowa użyta do przesiewu surowych postaci haloizytu kalcynowanego (HK) i surowego (HS)
4.2.	Przesiewacz optyczny (Camsizer)
4.3.	Fracje haloizytu kalcynowanego (po lewej) i surowego (po prawej) po przesianiu
4.4.	Analiza sitowa frakcji HK: a) <0,045; b) 0,045-0,1; c) 0,1-0,2; d) 0,2-0,5; e) 0,5-0,8; f) >0,8 mm
4.5.	Analiza sitowa frakcji HS: a) <0,1; b) 0,1-0,2; c) 0,2-0,5; d) >0,5 mm
4.6.	Włókna indyjskie jako składnik kompozycji polimerowych
4.7.	Uboyczny produkt spalania biomasy leśnej jako składnik kompozycji polimerowych
4.8.	Rozkład wielkości cząstek UPS-BL
4.9.	Dyfraktogram dla proszku UPS-BL
4.10.	Dodatki przeciwdrobnoustrojowe: a) kurkuma, b) imbir, c) chrzan, d) biel tytanowa
4.11.	Wyniki pomiaru i rozkład wielkości cząstek dla próbki chrzanu
4.12.	Wyniki pomiaru i rozkład wielkości cząstek dla próbki kurkumy
4.13.	Wyniki pomiaru i rozkład wielkości cząstek dla próbki imbiru
4.14.	Wyniki pomiaru i rozkład wielkości cząstek dla próbki TiO ₂
4.15.	Poużytkowa nawierzchnia sportowa (podbudowa i warstwa wierzchnia)
4.16.	Uboyczne produkty spalania (UPS) użytkowej nawierzchni sportowej (a- frakcja < 36 μm, b-36 – 71 μm, c-71 – 160 μm)
4.17.	Dyfraktogram dla proszku UPS-NS
4.18.	Rozkład wielkości ziaren mialu EPDM
4.19.	Wytwarzanie mieszanki gumowej z udziałem włókien z konopi indyjskich, a) na przemysłowej wylączarce jednoślindakowej, b) widok wstęgi mieszanki gumowej
4.20.	Urządzenia laboratoryjne a) Mikser laboratoryjny Brabender PlastiCorder, b) Walcarka laboratoryjna Polymix 110L, Servitec
4.21.	Wytworzone w skali laboratoryjnej mieszanki z użyciem HK
4.22.	Wytworzone w skali laboratoryjnej mieszanki z użyciem UPS-BL
4.23.	Mikser Michelin z wagowym podajnikiem taśmowym
4.24.	Prasa wulkanizacyjna laboratoryjna Fontijne

4.25.	Autoklaw parowy
4.26.	Urządzenia laboratoryjne wykorzystywane podczas przygotowania materiałów: a) granulador, b) przesiewacz
4.27.	Wulkametr służący do określenia kinetyki wulkanizacji wraz z wykrojnikiem
4.28.	Parametry kinetyki sieciowania mieszanki gumowej
4.29.	Lepkościomierz wraz z wykrojnikiem
4.30.	Gęstościomierz
4.31.	Komora świetlna do oceny wizualnej próbek gumy
4.32.	Model kolorymetryczny przestrzeni barw
4.33.	Twardościomierz Zwick Roell do określania twardości zwulkanizowanej mieszanki gumowej
4.34.	Maszyna wytrzymałościowa ComeTech
4.35.	Ksenonowa komora do termicznych testów starzeniowych
4.36.	Aparat do badania ścieralności metodą Schoppera-Schlobacha
4.37.	Zasada działania urządzenia do badania odkształcenia trwałego przy ściskaniu
4.38.	Widok próbek pasków gumowych EPDM
4.39.	Widok wsadu do badań degradacji w środowisku kompostu
4.40.	Widok wsadu do badań degradacji w środowisku gleby
4.41.	Schemat przykładowego węzła tarcia testera trzpień/tarcza
5.1.	Struktura kompozytu WPC, mikroskop cyfrowy, powiększenia a) 12x, b) 15x, c) 50x, d) 100x
5.2.	Wpływ zawartości UPS-BL frakcji <0,25 μ m (seria A) na właściwości kolorymetryczne otrzymanych kompozytów
5.3.	Wpływ zawartości UPS-BL frakcji <45 μ m (seria B) na właściwości kolorymetryczne otrzymanych kompozytów
5.4.	Wpływ zależności modułów MH i ML na właściwości przetwórcze mieszanek z dodatkiem HK
5.5.	Wpływ zawartości HK <0,045mm na $\Delta M = MH - ML$
5.6.	Wpływ zawartości HK 0,045-0,1 mm na $\Delta M = MH - ML$
5.7.	Wpływ zawartości HK 0,1-0,2 mm na $\Delta M = MH - ML$
5.8.	Wpływ zawartości HK 0,2-0,5 mm na $\Delta M = MH - ML$
5.9.	Wpływ zawartości HK 0,5-0,8 mm na $\Delta M = MH - ML$
5.10.	Wpływ zawartości HK > 0,8 mm na $\Delta M = MH - ML$
5.12.	Wpływ zawartości HK <0,045mm na czasy wulkanizacji ts2 i t90
5.13.	Wpływ zawartości HK 0,045-0,1mm na czasy ts2 i t90
5.14.	Wpływ zawartości HK 0,1-0,2mm na czasy ts2 i t90
5.15.	Wpływ zawartości HK 0,2-0,5 mm na czasy ts2 i t90
5.16.	Wpływ zawartości HK 0,5-0,8mm na czasy wulkanizacji ts2 i t90
5.17.	Wpływ zawartości HK >0,8mm na czasy wulkanizacji ts2 i t90
5.18.	Wpływ zawartości HK <0,045mm na lepkość kinematyczną kompozytów
5.19.	Wpływ zawartości HK 0,045-0,1mm na lepkość kinematyczną kompozytów
5.20.	Wpływ zawartości HK 0,1-0,2mm na lepkość kinematyczną kompozytów
5.21.	Wpływ zawartości HK 0,2-0,5mm na lepkość kinematyczną kompozytów
5.22.	Wpływ zawartości HK 0,5-0,8mm na lepkość kinematyczną kompozytów
5.23.	Wpływ zawartości HK >0,8mm na lepkość kinematyczną kompozytów
5.24.	Wpływ zawartości frakcji haloizytu surowego na lepkość mieszanek EPDM
5.25.	Wpływ zawartości UPS-BL serii B na lepkość kompozytów

5.26.	Wpływ zawartości dodatków przeciwdrobnoustrojowych na lepkość mieszanek gumowych
5.27.	Wpływ zawartości i frakcji UPS-NS na lepkość mieszanki gumowej
5.28.	Wpływ zawartości HK <0,045mm na twardość
5.29.	Wpływ zawartości HK 0,045-0,1mm na twardość
5.30.	Wpływ zawartości HK 0,1-0,2mm na twardość
5.31.	Wpływ zawartości HK 0,2-0,5mm na twardość
5.32.	Wpływ zawartości HK 0,5-0,8mm na twardość
5.33.	Wpływ zawartości HK >0,8mm na twardość
5.34.	Wpływ frakcji HS <0,1mm na twardość mieszanki EPDM
5.35.	Wpływ frakcji HS 0,1-0,2mm na twardość mieszanki EPDM
5.36.	Wpływ frakcji HS 0,2-0,5mm na twardość mieszanki EPDM
5.37.	Wpływ frakcji HS >0,5mm na twardość mieszanki EPDM
5.38.	Wpływ zawartości biomasy leśnej <0,25 μ m (seria A) na twardość mieszanki EPDM
5.39.	Wpływ zawartości UPS-BL <45 μ m (seria B) na twardość mieszanki EPDM
5.40.	Wpływ zawartości UPS-BL <45 μ m (seria B), skala przemysłowa na twardość mieszanki EPDM
5.41.	Wpływ dodatków przeciwdrobnoustrojowych na twardość mieszanki EPDM
5.42.	Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z DP na twardość
5.43.	Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z UPS-NS na twardość
5.44.	Wpływ zawartości UPS-BL (seria B) na ścieralność kompozytów
5.45.	Wpływ dodatków przeciwdrobnoustrojowych na ścieralność mieszanki EPDM
5.46.	Wpływ UPS-NS na ścieralność mieszanki EPDM
5.47.	Wpływ zawartości HK 0,2-0,5mm na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu
5.48.	Wpływ zawartości HK 0,2-0,5mm na wydłużenie przy zerwaniu
5.49.	Wpływ materiału organicznego na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu
5.50.	Wpływ materiału organicznego na wydłużenie przy zerwaniu
5.51.	Wpływ zawartości biomasy leśnej <0,25 μ m (seria A) na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu
5.52.	Wpływ zawartości biomasy leśnej <0,25 μ m (seria A) na wydłużenie przy zerwaniu
5.53.	Wpływ zawartości biomasy leśnej <45 μ m (seria B) na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu
5.54.	Wpływ zawartości biomasy leśnej <45 μ m (seria B) na wydłużenie przy zerwaniu
5.55.	Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z DP na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu
5.56.	Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z DP na wydłużenie przy zerwaniu
5.57.	Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z UPS-NS na wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu
5.58.	Wpływ starzenia termicznego wulkanizatów z UPS-NS na wydłużenie przy zerwaniu
5.59.	Widok próbek po testach degradacji: a) w glebie, b) w wodzie, c) w kompoście
5.60.	Wyniki pomiarów twardości próbek po testach degradacji i wygrzewania
5.61.	Wyniki badań za pomocą DSC: a) próbki w stanie wyjściowym, b) próbki po testach wygrzewania; 1- pierwsze grzanie, 2- chłodzenie, 3- drugie grzanie
5.62.	Wyniki badań TG/DTG dla próbek: a) w stanie wyjściowym, b) po testach wygrzewania
5.63.	Porównanie wartości współczynnika tarcia dla badanych materiałów

5.64.	Porównanie wartości zużycia masowego próbek po testach trybologicznych
5.65.	Wybrane wyniki oceny właściwości mechanicznych badanych próbek: a) wytrzymałość na rozciąganie przy zerwaniu , b) wydłużenie przy zerwaniu
5.66.	Wyniki badań mikrobiologicznych próbek w środowisku <i>S.aureus</i> - średnia liczba komórek bakteryjnych w zależności od: a) rodzaju próbki, b) czasu inkubacji
5.67.	Wyniki badań mikrobiologicznych próbek w środowisku <i>E.coli</i> - średnia liczba komórek bakteryjnych w zależności od: a) rodzaju próbki, b) czasu inkubacji
5.68.	Wyniki badań mikrobiologicznych próbek w środowisku <i>C.albicans</i> - średnia liczba komórek bakteryjnych w zależności od: a) rodzaju próbki, b) czasu inkubacji
5.69.	Wyniki badań mikrobiologicznych próbek w środowisku <i>A.niger</i> - średnia liczba komórek bakteryjnych w zależności od: a) rodzaju próbki, b) czasu inkubacji
5.70.	Biofilm wytworzony przez <i>S. aureus</i> na powierzchni płaskiej i bocznej próbki
5.71.	Biofilm wytworzony przez <i>E. coli</i> na powierzchni płaskiej i bocznej próbki
5.72.	Biofilm wytworzony przez <i>C. albicans</i> na powierzchni płaskiej i bocznej próbki
5.73.	Biofilm wytworzony przez <i>A. niger</i> na powierzchni płaskiej i bocznej próbki
5.74.	Chromatografy próbki granulatu gumowego EPDM zawierającego konopie indyjskie
5.75.	Widok granulatu z włóknami konopi indyjskich po testach Q-Sun
5.76.	Morfologia powierzchni kauczuku a) EPDM, b) EPDM off-spec
5.77.	Morfologia cząstek węgla wapnia
5.78.	Morfologia cząstek pigmentu żelazowego
5.79.	Morfologia cząstek LDPE
5.80.	Morfologia cząstek (a) MBT, (b) siarki
5.81.	Morfologia cząstek (a) kwasu stearynowego, (b) tlenku cynku
5.82.	Morfologia cząstek (a) TMTM, (b) ZDEC
5.83.	Morfologia cząstek miazgi gumowego EPDM
5.84.	Morfologia cząstek miazgi gumowego SBR po recyklingu
5.85.	Przełom zwulkanizowanej mieszanki odniesienia M00 (a) po rozciągnięciu (b)
5.86.	Struktura materiału M00 po próbie rozciągania nie zawierającego (a) napełniacza-węgla wapnia, (b) barwnika, (c) węgla wapnia i barwnika
5.87.	Przełom próbki HK02 zawierającej 1,2% HK <0,045mm
5.88.	Przełom próbki HK08 zawierającej 18,7% HK <0,045mm
5.88a.	Przełom próbki HK08 zawierającej 18,7% HK <0,045mm z zaznaczonym obszarem podczas badania metodą EDS
5.88b.	Mikroanaliza rentgenowska z obszaru zaznaczonego na rysunku 5.88a wraz z udziałem ilościowym pierwiastków zamieszczonym w tablicy próbki HK08 zawierającej 18,7% HK <0,045mm
5.89.	Przełom po zginaniu próbki HK12 zawierającej 62,3% HK <0,045mm
5.90.	Przełom próbki HK14 zawierającej 1,2% HK 0,045-0,1mm
5.90a.	Przełom próbki HK14 zawierającej 1,2% HK 0,045-0,1mm z zaznaczonym obszarem podczas badania metodą EDS
5.90b.	Mikroanaliza rentgenowska z obszaru zaznaczonego na rysunku 5.90a wraz z udziałem ilościowym pierwiastków zamieszczonym w tablicy próbki HK14 zawierającej 1,2% HK 0,045-0,1mm
5.91.	Przełom próbki HK20 zawierającej 18,7% HK 0,045-0,1

5.91a.	Przełom próbki HK20 zawierającej 18,7% HK 0,045-0,1mm z zaznaczonym obszarem podczas badania metodą EDS (punkty 1-5)
5.91b.	Mikroanaliza rentgenowska z obszaru zaznaczonego na rysunku 5.91a wraz z udziałem ilościowym pierwiastków zamieszczonym w tablicy próbki HK20 zawierającej 18,7% HK 0,045-0,1mm
5.92.	Przełom próbki próbki HK24 zawierającej 62,3% HK 0,045-0,1mm
5.92b.	Przełom próbki HK24 zawierającej 62,3% HK 0,045-0,1mm oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków Al i Si.
5.93.	Przełom próbek HK26 (a), HK32 (b), HK 36 (c), zawierających odpowiednio 1,2%; 18,7%; 62,3% HK 0,1-0,2mm
5.94.	Przełom próbek HK62 (a), HK68 (b), HK 72 (c), zawierającej odpowiednio 1,2%; 18,7%; 62,3% HK >0,8mm
5.95.	Przełom próbek HS o frakcji <0,1mm: HS02 (a), HS12 (b) oraz frakcji 0,2-0,5mm: HS38 (c), HS48 (d) zawierających odpowiednio 1,2% (a, c); 62,3% (b, d)
5.96.	Struktura po rozciąganiu próbki P04 zawierającej 10% włókien z konopii indyjskich (kompozyt WPC)
5.97.	Morfologia cząstek popiołów UPS-BL o frakcjach: <0,25 μ m (a) i <45 μ m (b).
5.98.	Przełom próbki A01 zawierającej 1% UPS-BL<0,25 μ m zginanej (a) i po rozciąganiu (b)
5.99.	Przełom próbki B01, zawierającej 1% UPS-BL <45 μ m zginanej (a) i po rozciąganiu (b)
5.100.	Przełom próbki B06, zawierającej 10% UPS-BL<45 μ m zginanej (a) i po rozciąganiu (b)
5.101.	Przełom próbki B08, zawierającej 20% UPS-BL<45 μ m zginanej (a) i po rozciąganiu (b)
5.102.	Przełom po rozciąganiu próbki (a) B12 zawierającej 40% UPS-BL i (b) B16 zawierającej 62,3% UPS-BL
5.103.	Morfologia dodatków przeciwdrobnoustrojowych DP a) kurkuma, b) imbir, c) chrzan, d) biel tytanowa
5.104.	Przełom po rozciąganiu próbki M02 zawierającej 4% kurkumy
5.105.	Przełom po rozciąganiu próbki M04 zawierającej 4% imbiru
5.106.	Przełom po rozciąganiu próbki M06 zawierającej 4% chrzanu
5.107.	Przełom po rozciąganiu próbki M10 zawierającej 4% ditlenku tytanu
5.108.	Morfologia cząstek UPS-NS a) <36 μ m; b) 36-71 μ m; c) 71-160 μ m
5.109.	Przełom próbek a) A_2_3%, zawierającej 3%, b) A_4_10%, zawierającej 10% frakcji < 36 μ m w miejsce węgla wapnia
5.110.	Przełom próbek a) B_6_3%, zawierającej 3%, b) B_8_10%, zawierającej 10% frakcji 36-71 μ m w miejsce węgla
5.111.	Przełom próbek a) C_10_3%, zawierającej 3%, b) C_12_10%, zawierającej 10% frakcji 71-160 μ m w miejsce węgla wapnia
5.112.	Przełom rozciąganych próbek a) A_2_3%, zawierającej 3%, b) A_4_10%, zawierającej 10% frakcji < 36 μ m w miejsce węgla wapnia
5.113.	Przełom rozciąganych próbek a) C_10_3%, zawierającej 3%, b) C_12_10%, zawierającej 10% frakcji 71-160 μ m w miejsce węgla wapnia
5.114.	Widmo FTIR materiału odnośnikowego M00
5.115.	Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00 (czerwone widmo), proszek haloizytu (zielone widmo), mieszanka kompozytowa HK02 (niebieskie widmo) oraz HK08 (bordowe widmo)

5.116.	Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00 (czerwone widmo), proszek haloizytu (zielone widmo) mieszanka kompozytowa zawierająca frakcje HS02 (niebieskie widmo) oraz HS08 (bordowe widmo)
5.117.	Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: granulaty (jasny niebieski); mieszanka niezwulkanizowana (pomarańczowy)
5.118.	Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00 (czerwone widmo), proszek produktu ubocznego spalanej biomasy (zielone widmo) mieszanka kompozytowa B06 zawierająca UPS-BL (niebieskie widmo)
5.119.	Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: terpolimer (czerwone widmo), proszek chrzanu 06 (zielone widmo), mieszanka kompozytowa M06 chrzanu (niebieskie widmo)
5.120.	Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: termopolimer (czerwone widmo), proszek kurkumy 02 (zielone widmo), mieszanka kompozytowa M02 zawierająca frakcje kurkumy (niebieskie widmo)
5.121.	Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: termopolimer (czerwone widmo), proszek imbiru 04 (zielone widmo), mieszanka kompozytowa M04 zawierająca frakcje imbiru (niebieskie widmo)
5.122.	Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: termopolimer (czerwone widmo), proszek TiO ₂ (zielone widmo), mieszanka kompozytowa zawierająca TiO ₂ (niebieskie widmo)
5.123.	Zestawienie widm FTIR dla badanych próbek: M00 (czerwone widmo), uboczne produkty spalania nawierzchni sportowych (zielone widmo), mieszanka kompozytowa B_8_10% zawierająca 10% proszku o frakcji 36-71µm (niebieskie widmo)
5.124.	Widma TG/DTG próbki M00
5.125.	Termogramy TG/DTG próbek zawierających: HK02, HK08, HK26, HK32
5.126.	Termogramy TG/DTG próbek zawierających: HS02, HSO8, HS26, HS32
5.127.	Zestawienie termogramów TG/DTG dla próbek granulatu w postaci sypkiej (D) oraz mieszanki przed wulkanizacją (E)
5.128.	Termogramy TG/DTG próbek B06 i B12
5.129.	Termogramy TG/DTG próbek zawierających kurkumę (tumeric); imbir (ginger); chrzan (horseradish)
5.130.	Termogramy TG/DTG próbki proszku TiO ₂
5.131.	Termogramy TG/DTG próbek zawierających kurkumę (M02); imbir (M04); chrzan (M06) oraz TiO ₂ (M10)
5.132.	Termogramy TG/DTG próbki proszkowej UPS-NS
5.133.	Termogramy TG/DTG próbek B_6_3% i B_8_10% zawierających UPS-NS
5.134.	Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbki M00
5.135.	Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbek zawierających: M00, HK02, HK08, HK26, HK32
5.136.	Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbek zawierających: M00, HS02, HS08, HS26, HS32
5.137.	Termogramy DSC dla próbek granulatu w postaci sypkiej oraz mieszanki przed wulkanizacją
5.138.	Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbek zawierających: M00, B06, B12
5.139.	Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbki M00 oraz proszków: imbiru, chrzanu, kurkumy i TiO ₂

5.140.	Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbek: M0, M02 (z kurkumą), M04 (z imbirem), M06 (chrzanem), M10 (TiO ₂)
5.141.	Termogramy DSC: (a) podczas ogrzewania; (b) podczas chłodzenia próbek kompozytów B 6 3% i B 8 10%, proszku UPS-NS

10. SPIS TABLIC

Numer tablicy	Opis
2.1.	Dopuszczalna zawartość metali dla określonych grup odpadów
2.2.	Wyniki wytrzymałości na ściskanie cylindrów betonowych
4.1.	Rozkład uziarnienia w próbkach HK
4.2.	Parametry fizyczne i chemiczne włókien
4.3.	Skład popiołu i strata prażenia UPS-BL
4.4.	Analiza elementarna popiołu UPS-BL
4.5.	Ilościowy skład fazowy proszku UPS-BL określony metodą XRD
4.6.	Skład popiołu i strata prażenia UPS-NS
4.7.	Analiza elementarna popiołu UPS-NS
4.8.	Ilościowy skład fazowy proszku UPS-NS określony metodą XRD
4.9.	Skład mieszanki referencyjnej M00
4.10.	Proporcje napelniaczy haloizytowych względem węgla wapnia
4.11.	Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napelniacza HK
4.12.	Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napelniacza HS
4.13.	Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napelniacza UPS-BL
4.14.	Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napelniacza DP
4.15.	Kompozycje polimerowe (identyfikacja mieszanek) wraz z zawartością danej frakcji napelniacza UPS-NS
5.1.	Wyniki badań kolometrycznych próbek wulkanizatów HK
5.2.	Wyniki badań kolometrycznych próbek wulkanizatów HS
5.3.	Wyniki badań kolorymetrycznych wulkanizatów z DP
5.4.	Wyniki badań kolorymetrycznych wulkanizatów z UPS-NS
5.5.	Parametry kontrolne mieszanki dla badań wulkametrycznych
5.6.	Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem HS drobniejszych frakcji
5.7.	Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem HS grubszych frakcji
5.8.	Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem włókien konopnych
5.9.	Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem UPS-BL
5.10.	Porównanie gęstości sieciowania mieszanek kompozytowych z tym samym udziałem różnych frakcji UPS-BL
5.11.	Porównanie czasów wulkanizacji mieszanek kompozytowych z tym samym udziałem różnych frakcji UPS-BL
5.12.	Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem DP
5.13.	Wyniki badań reologicznych kompozytów EPDM z zastosowaniem UPS-NS
5.14.	Porównanie lepkości kinematycznej mieszanek kompozytowych z tym samym udziałem różnych frakcji sfunkcjonalizowanej termicznie biomasy leśnej

5.15.	Wyniki lepkości kinematycznej mieszanek gumowych wytworzonych w skali przemysłowej
5.16.	Wyniki twardości próbek UPS-BL (seria A i B) poddanych starzeniu termicznemu
5.17.	Parametry mechaniczne kompozytów zawierających haloizyt kalcynowany
5.18.	Parametry mechaniczne kompozytów zawierających haloizyt surowy
5.19.	Właściwości mechaniczne kompozytów z UPS-BL, sporządzonych w skali przemysłowej
5.20.	Właściwości mechaniczne kompozytów z UPS-BL po starzeniu termicznym dla serii A i B
5.21.	Porównanie cech użytkowych badanych próbek
5.22.	Ocena aktywności przeciwbakteryjnej badanych materiałów wobec <i>S. aureus</i>
5.23.	Ocena aktywności przeciwbakteryjnej badanych materiałów w obecności <i>E. coli</i>
5.24.	Ocena aktywności przeciwgrzybiczej badanych materiałów w obecności <i>C. albicans</i>
5.25.	Ocena aktywności przeciwgrzybiczej badanych materiałów wobec <i>A. niger</i>
5.26.	Ocena zdolności formowania biofilmu przez badane drobnoustroje na powierzchniach pasków gumowych (wyjściowych)
5.27.	Wyniki badań odkształcenia trwałego na ściskanie
5.28.	Charakterystyka widm IR badanych widm: EPDM, granulatu i mieszanki niewulkanizowanej
5.29.	Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG/DTG próbki M00
5.30.	Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG próbki M00 oraz mieszanek kompozytowych zawierających różne frakcje HK i HS
5.31.	Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG/DTG dla M00, granulatu i mieszanki niewulkanizowanej
5.32.	Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG próbki M00 oraz mieszanek kompozytowych zawierających B06 i B12
5.33.	Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG próbki M00 oraz mieszanek kompozytowych zawierających M00; M02; M04, M08, M10
5.34.	Parametry termiczne wyznaczone w badaniu TG/DTG próbek M00 i mieszanek kompozytowych zawierających: B 6 3% i B 8 10%.
5.35.	Przemiany fazowe w WPC

STRESZCZENIE

Tytuł pracy:

Optymalizacja własności eksploatacyjnych kompozytów na bazie terpolimeru EPDM napełnianych biokomponentami oraz funkcjonalizowanych nanostrukturalnymi dodatkami mineralnymi

Streszczenie:

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono sposób otrzymywania oraz wyniki badań nowo opracowanych materiałów kompozytowych na bazie EPDM (etylen-propylen-dien monomer) z zastosowaniem wybranych dodatków, napełniaczy pochodzenia naturalnego oraz ubocznych produktów spalania biomasy leśnej i sztucznej nawierzchni sportowej.

W części teoretycznej scharakteryzowano przemysł gumowy, stojące przed nim możliwości, ale i wyzwania związane z zagospodarowaniem materiałów poużytkowych.

Część doświadczalną stanowią wyniki badań własnych. Scharakteryzowano dwie postacie haloizytu, włókna z konopi indyjskich, dodatki przeciwdrobnoustrojowe i dwa typy ubocznych produktów spalania (z biomasy leśnej i sztucznej nawierzchni sportowej). Opisano metodykę wytwarzanych materiałów w skali laboratoryjnej i przemysłowej oraz metody badań, kompozytów polimerowych.

Nowo opracowane materiały kompozytowe scharakteryzowano pod kątem możliwości poszukiwania zależności między rodzajem napełniacza, jego stopniem zdyspergowania, a zmianą właściwości fizycznych, mechanicznych i fizykochemicznych. Udowodniono, że kompozyty zawierające napełniacze do pewnego stężenia, wykazują stabilne, a często korzystniejsze właściwości w stosunku do mieszanki odniesienia. Często jednak, po przekroczeniu ilości krytycznej, parametry ulegają pogorszeniu. W przypadku dodatków przeciwdrobnoustrojowych i ubocznych produktów spalania nawierzchni sportowej, zaobserwowano stabilne właściwości reologiczne mieszanek gumowych, akceptowalne lepkości kinematyczne, parametry mechaniczne zarówno przed jak i po starzeniu oraz porównywalne z materiałem bazowym właściwości trybologiczne, jak twardość i ścieralność wulkanizatów. Dla wybranych próbek przeprowadzono analizy: SEM, GC, FT-IR, TGA i DSC.

W końcowej części pracy zostały sformułowane wnioski o charakterze ogólnym i szczegółowym. Zostały również nakreślone kierunki dalszych prac badawczych i rozwojowych.

Słowa kluczowe: EPDM, haloizyt, węglan wapnia, dodatki przeciwdrobnoustrojowe, gospodarka w obiegu zamkniętym, uboczne produkty spalania

ABSTRACT

Thesis title:

Optimisation of performance properties of EPDM terpolymer-based composites filled with biocomponents and functionalized with nanostructured mineral additives

Abstract:

This dissertation presents the preparation and test results of newly developed composite materials based on EPDM (ethylene-propylene-diene monomer) using selected additives, fillers of natural source and by-products of forest biomass combustion and artificial sports surfaces.

The theoretical part characterises the rubber industry, the opportunities but also the challenges of managing post-consumer materials.

The experimental section consists of the results of own research. Two forms of halloysite, hemp fibres, antimicrobial additives and two types of combustion by-products (from forest biomass and artificial sports surfaces) are characterised. Laboratory- and industrial-scale fabrication and test methods, of polymer composites, are described. The newly formulated composite materials were characterised in terms of the possibility to search for a correlation between the type of filler, its rate of dispersion and the change in physical, mechanical and physicochemical properties. It has been shown that composites containing fillers up to a specific concentration, exhibit stable and often more positive properties compared to the reference compound. Often, however, performance is affected once the critical amount is exceeded. In the case of antimicrobial additives and by-products of sport surface combustion, stable rheological properties of the rubber compounds, acceptable kinematic viscosities, mechanical parameters both before and after ageing, and comparable tribological properties to the reference material, such as hardness and the abrasion resistance of the vulcanized compounds, were observed. Analyses were carried out for selected samples: SEM, GC, FT-IR, TGA and DSC.

In the final part of the study, general and specific conclusions were formulated. The direction of further research and development work is also indicated.

Keywords: EPDM, halloysite, calcium carbonate, antibacterial additives, circular economy, combustion by-products