

Kazimierz Piszczek¹, Jolanta Tomaszewska²

Akademia Techniczno-Rolnicza, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

KOMPOZYTY Z RECYKLATÓW SZTYWNYCH PIANEK POLIURETANOWO-POLIIZOCYJANUROWYCH

Zbadano morfologię i niektóre właściwości kompozytów otrzymanych podczas formowania pod niskim i wysokim ciśnieniem mieszanin recyklatów sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR) z reaktywnym układem poliuretanowym złożonym z ciekłego kauczuku polibutadienowego Krasol NN22 zawierającego grupy izocyjanianowe i oligoeterolu Rokopolu TG 500. Recyklaty otrzymano przez rozdrobnienie pianek o gęstości pozornej: 171, 113 i 94 kg/m³.

Kompozyty zawierały 50, 70 i 90% wagowych recyklatów i były formowane pod niskim (0,05 MPa) i pod wysokim ciśnieniem (50 MPa). Recyklaty przygotowane z pianki o gęstości pozornej 171 kg/m³ stanowiły bryłki o różnym kształcie, w których zachowały się liczne pory pianki pierwotnej. Recyklaty pianek o mniejszych gęstościach pozornych stanowiły wydłużone twory zakończone charakterystycznymi zgrubieniami. Stwierdzono, że morfologia i właściwości otrzymanych kompozytów zależą zarówno od gęstości pozornej i morfologii pianki wyjściowej, jak również od składu i warunków formowania. Kompozyty charakteryzują się niejednorodną, porowatą morfologią. Gęstość i odporność na ściskanie wzrasta wraz ze wzrostem udziału recyklatów i ciśnienia podczas formowania. Przewodnictwo temperaturowe pianki pierwotnej, kompozytu formowanego pod niskim ciśnieniem i kompozytu formowanego pod wysokim ciśnieniem różnie w relacji 1:4:20.

COMPOSITES OF RECYCLATE RIGID PUR-PIR FOAMS

The morphology and properties of composites prepared by a low and high pressure compression moulding, from PUR-PIR foam and reactive polyurethane systems, were investigated. The reactive polyurethane system was a liquid polybutadiene rubber with isocyanate groups Krasol NN22 and oligoetherole Rokopol TG500 mixed in proportion 10:3. The recycles were prepared by grinding of foams with density of 171 (type A), 113 (type B) and 94 kg/m³ (type C) characterized by various morphology (Fig. 1a, 1c). The composites of the reactive polyurethane with 50, 70 and 90 wt.% of PUR-PIR recycles were formed by compression molding, using a high (50 MPa) and low (0.05 MPa) pressure procedure. As it may be seen on Figure 1b the recycles based on foam type A has an irregular form, in which a certain number of primary cells were preserved. On the contrary, the recycle of foam with lower density present predominantly elongated form (Fig. 1d).

It was ascertained that the morphology and the properties of the composites depend as well on the density and morphology of primary PUR-PIR foam as on the composition and processing conditions of the recycled systems. In composites, formed by a low pressure procedure, relative large and irregular cells may be observed (Fig. 2), on the contrary as a result of high pressure compression moulding composites with lower porosity are noted (Fig. 3). As higher the recycle content and forming pressure as higher the density and compression strength of the products (Figs 4 and 5). It was found also that the density and the mechanical properties of the composites are directly related to the density of the primary foams where the increase of the composites density leads to higher values of the compressive strength (Fig. 6).

A satisfactory uniform morphology and properties of the composites were observed for composites produced by the high pressure moulding. It was also found that the thermal diffusivity D increases with the composite density where the ratio between the relative values of D for primary foams, low pressure composites and high pressure composites may be presented as 1:4:20.

WSTĘP

Sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe (PUR-PIR) charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami termoizolacyjnymi. Odpowiedni dobór składników oraz warunków formowania umożliwia otrzymywanie pianek o zróżnicowanych właściwościach, stosownie do przewidywanych kierunków ich stosowania [1, 2]. Są one produkowane głównie w postaci płyt i kształtek powstałych w wyniku obróbki mechanicznej bloków lub jako systemy spieniane bezpośrednio w wypełnianych przestrzeniach. W procesach technologicznych oraz podczas stosowania powstają odpady, których bezpośrednie wykorzystanie jest bardzo ograni-

czony [3]. Po odpowiednim rozdrobnieniu, bez dodatkowej obróbki, recyklaty PUR-PIR próbowano wykorzystywać jako wypełniacze mieszanek gumowych, żywic epoksydowych i termoplastów [4, 5]. Mogą to być tylko termoplasty o niezbyt wysokich temperaturach przetwarzania, gdyż pianki nie wykazują dostatecznej stabilności cieplnej [6]. Z badań własnych wynika, że stosowanie takich recyklatów jako wypełniacza do polietylenu LDPE powoduje wyraźne pogorszenie jego właściwości mechanicznych [7-9].

W ogólnym rozumieniu kompozyt oznacza materiał co najmniej dwuskładnikowy, w którym jeden ze składników pełni rolę osnowy (matrycy), drugi zaś wzmoc-

¹ dr, ² mgr inż.

nienia [10, 11]. Składnika tworzącego wzmocnienie nie można w zasadzie stosować samodzielnie. Dopiero po jego umiejętnym połączeniu z drugim składnikiem razem tworzą materiał o określonych właściwościach. W przypadku recyklatów sztywnych pianek PUR-PIR trudno oczekiwać efektu wzmocnienia, jednak ich połączenie z innym polimerem może doprowadzić do utworzenia materiału o korzystnych właściwościach.

Stosunkowo duże koszty wytwarzania pianek PUR-PIR oraz duża objętość odpadów przy ich niewielkiej gęstości powodują, że najgorszym sposobem utylizacji jest ich składowanie. Uwzględniając powyższe argumenty podjęto badania nad wykorzystaniem rozdrobnionych odpadów sztywnych pianek PUR-PIR jako jednego ze składników materiału kompozytowego. Jako materiał wiążący (osnowę) wykorzystano reaktywny układ poliuretanowy, złożony z ciekłego kauczuku polibutadienowego z grupami izocyjanianowymi oraz Rokopolu TG.

METODYKA

Material

Do badań stosowano recyklaty otrzymane z odpadów technologicznych sztywnych pianek PUR-PIR prod. Polychem Systems w Poznaniu. Gęstość pozorna pianek wynosiła 120 (A), 40 (B) i 30 kg/m³ (C). Rozdrabnianie nieregularnych brył pianki prowadzono dwuetapowo w młynie udarowym typu Rapid 3, zaopatrzonym w sita o wymiarach oczek kolejno 2,5x2,5 mm i 0,7x0,7 mm. Otrzymano przemiały o swobodnym ciężarze nasypowym wynoszącym odpowiednio: 171, 113 i 94 kg/m³. W zamkniętym, szybkoobrotowym mieszalniku laboratoryjnym przemiały wymieszano z reaktywnym układem poliuretanowym złożonym z 10 cz.wag. ciekłego kauczuku polibutadienowego (masa cząsteczkowa 3780 g/mol, zawartość grup izocyjanianowych 8,6%) prod. Kaucuk S.A. Petrochemical Division Kralupy [12] i 3 cz.wag. Rokopolu TG 500 prod. ZCh Rokita w Brzegu Dolnym.

Przygotowanie próbek

Przygotowano kompozycje zawierające 50, 70 i 90% wagowych recyklatów. Kompozyty formowano na próbki cylindryczne pod niskim (0,05 MPa) oraz pod wysokim ciśnieniem (50 MPa) w formie, a następnie wygrzewano w temp. 90°C przez 1 godz. Po odformowaniu i wychłodzeniu oznaczono gęstość pozorną otrzymanych kompozytów oraz wytrzymałość na ściskanie. Wytrzymałość na ściskanie określono jako największą wartość naprężenia ściskającego do chwili zmniejszenia

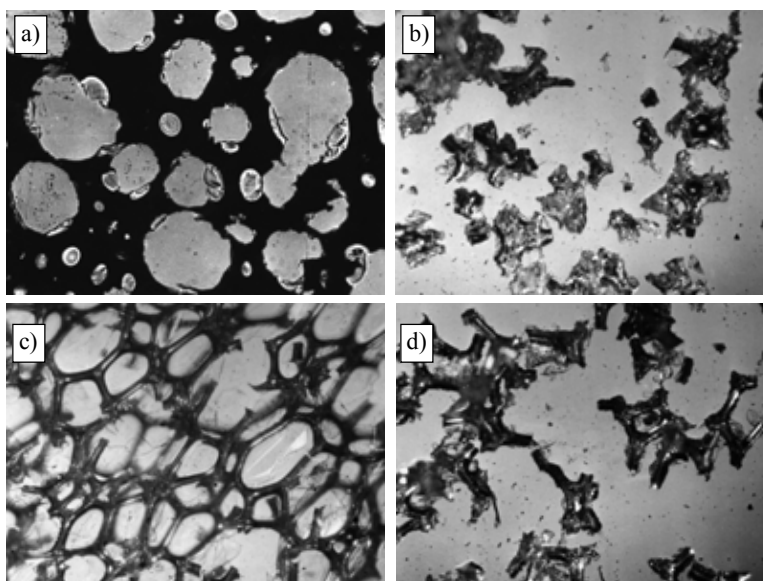
początkowej wysokości próbki o 10%. Dla niektórych próbek oznaczono dyfuzyjność temperaturową za pomocą zmodyfikowanej metody Ångströma [13, 14]. Zakładając, że ciepło właściwe poliuretanu tworzącego piankę i osnowę są zbliżone, uwzględniając każdorazowo gęstość pozorną próbek, określono wartość względnego przewodnictwa temperaturowego. Przeprowadzono także obserwacje mikroskopowe przekroju pianek przemiałów i ścinków otrzymanych kompozytów.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Morfologia pianek i recyklatów

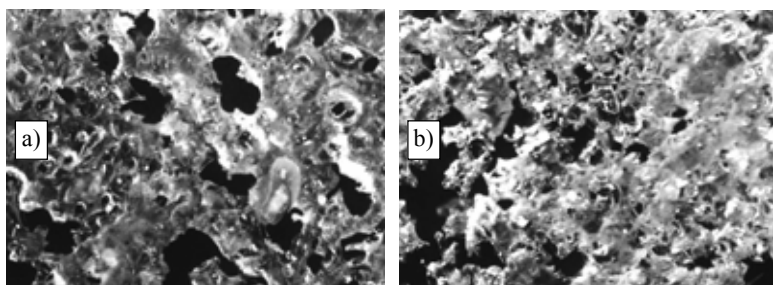
Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że w zależności od gęstości badane pianki wyraźnie różnią się morfologią. W piance typu A obserwuje się przeważnie pory o dużych (0,5÷0,7 mm) (rys. 1a) oraz o mniejszych rozmiarach. Grubość ścian pomiędzy porami jest porównywalna z wielkością porów. Recyklat tej pianki stanowią zróżnicowane pod względem kształtu i wielkości nieregularne bryłki o wymiarach do 0,5 mm, przy czym w niektórych bryłkach zachowane są pory z pianki pierwotnej (rys. 1b). W piankach typu B i C duże, regularne pory (komórki) wypełniają większość objętości pianki (rys. 1c). Grubość ścianek pomiędzy porami jest w całej objętości prawie identyczna (ok. 0,1 mm). Przemiał stanowią różnokształtne, przeważnie wydłużone twory o charakterystycznych zgrubieniach na końcu (kształt zbliżony do kości) (rys. 1d), a w niektórych (większych) ziarnach przemiału zachowane są otwarte fragmenty porów pianki.

W obu przemiałach obecna jest niewielka ilość bar-



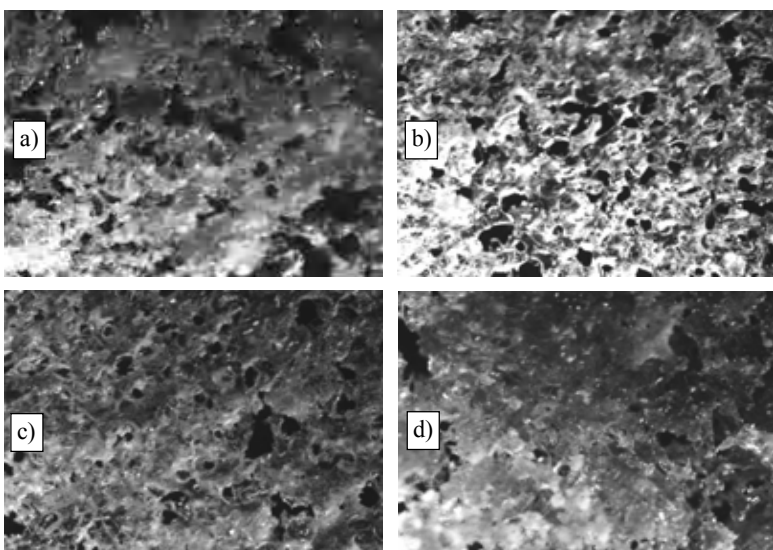
Rys. 1. Morfologia pianki oraz przemiałów: a) pianka typu A, b) przemiał pianki typu A, c) pianka typu B, d) przemiał pianki typu B, pow. 25x

Fig. 1. Morphology of foams and grists: a) foam type A, b) grist of foam type A, c) foam type B, d) grist of foam type B, magnification 25x



Rys. 2. Morfologia kompozytów formowanych pod niskim ciśnieniem: a) kompozyt z udziałem 50% recyklatu pianki typu A, b) kompozyt z udziałem 50% recyklatu pianki typu C, pow. 25x

Fig. 2. Morphology of low pressure moulded composites: a) 50 wt.% foam type A recycle contents, b) 50 wt.% foam type C recycle contents, magnification 25x



Rys. 3. Morfologia kompozytów z udziałem recyklatu pianki typu C formowanych pod ciśnieniem 50 MPa: a) 50% recyklatu, b) 70% recyklatu, pow. 25x

Fig. 3. Morphology of high pressure moulded composites (50 MPa) foam recycle type C: a) 50 wt.% foam recycle contents, b) 70 wt.% foam recycle contents, magnification 25x

dzo drobnych ziaren o wymiarach mniejszych niż 0,1 mm (pył). Z obserwacji przekrojów kształtek cylindrycznych formowanych pod niskim ciśnieniem wynika, że są one w dużym stopniu niejednorodne. W całej objętości występują liczne, duże pory zamknięte. Powstały one prawdopodobnie wskutek nierównomiernego wypełnienia przestrzeni międzyziarnowych przemiatu przez ciekły układ poliuretanowy (rys. 2). Występują także niewielkie pory, które stanowią prawdopodobnie zachowaną w przemiale pozostałość pierwotnej porowatości pianki. W przypadku kompozytu z udziałem pianki typu A udział porów jest wyraźnie większy (rys. 2a) niż w przypadku pianki typu B i C (rys. 2b).

Porowatość kompozytów maleje wraz ze wzrostem udziału recyklatu. W przypadku kompozytów formowanych pod wysokim ciśnieniem obserwowano podobne zmiany w morfologii (rys. 3), z tym że ilość porów du-

żych była niewielka, wyraźnie wzrasta natomiast upakowanie materiału i jego jednorodność.

Właściwości kompozytów

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono zależność gęstości i wytrzymałości na ścislenie kompozytów formowanych pod niskim (rys. 4) i wysokim ciśnieniem (rys. 5) od typu i udziału recyklatu. Wzrost udziału recyklatów powoduje zmniejszenie gęstości i wytrzymałości na ścislenie otrzymanych kompozytów. Im większa początkowa gęstość pianki, tym większe wartości gęstości i wytrzymałości kompozytów. Oznaczeń tych nie wykonano dla próbek zawierających 70% i 90% recyklatu pianki typu C, gdyż rozpadły się one podczas odformowania. Kompozyty formowane pod wysokim ciśnieniem charakteryzują się większą gęstością i wyraźnie większą odpornością na nacisk.

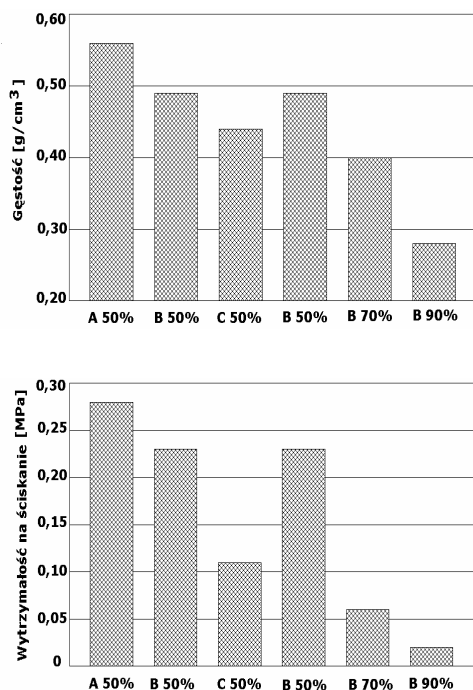
Analizując wzajemne relacje tych właściwości stwierdzono ogólnie, że wzrost gęstości kompozytów powoduje wzrost wytrzymałości na ścislenie (rys. 6). Niewielki rozrzut wyników obserwowany dla pianek wyjściowych i kompozytów formowanych pod wysokim ciśnieniem potwierdza ich wyraźnie większą jednorodność w porównaniu z kompozytami formowanymi pod niskim ciśnieniem. Jest to zgodne z wcześniejszą mikroskopową oceną jednorodności morfologicznej próbek.

Dyfuzyjność temperaturowa pianki typu B wynosi $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, kompozytu zawierającego 50% recyklatu pianki B formowanego przy niskim ciśnieniu $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, natomiast kompozytu formowanego przy wysokim ciśnieniu $6,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Obliczone na tej podstawie przewodnictwo temperaturowe tych materiałów różnie odpowiednio w proporcji 1:4:20.

PODSUMOWANIE

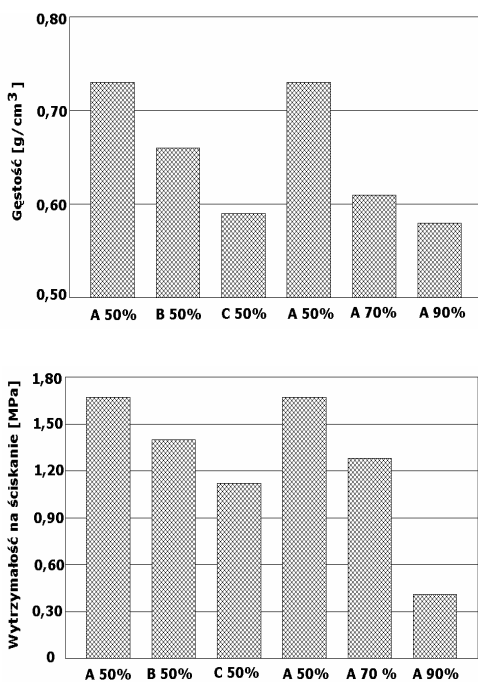
Przeprowadzone badania wykazały, że odpady technologiczne można rozdrobnić przy użyciu młynów udarowych powszechnie stosowanych w przetwórstwie tworzyw polimerowych. Morfologia i właściwości kompozytów otrzymanych z recyklatów zmieszanych z reaktywnym układem poliuretanowym zależą od właściwości i morfologii pianek wyjściowych, udziału recyklatów i warunków formowania. Wzrost gęstości początkowej pianek, wzrost udziału recyklatu i ciśnienia podczas formowania powodują wzrost gęstości kompozytów i ich odporności na ścislenie. Jednocześnie wraz

ze wzrostem gęstości kompozytów szybko maleją ich właściwości termoizolacyjne. Na podstawie otrzymanych wyników możliwe jest takie przygotowanie kompozytów, aby spełniały one właściwości niezbędne do przewidywanych zastosowań.



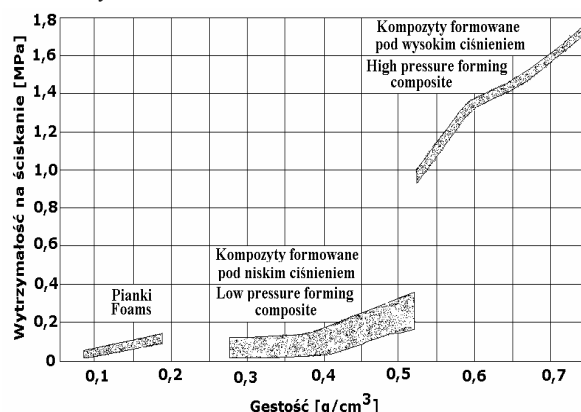
Rys. 4. Zależność gęstości i wytrzymałości na ściskanie kompozytów formowanych pod niskim ciśnieniem (0,05 MPa) od rodzaju i udziału recyklatów

Fig. 4. Density and compressive strength of low pressure moulded (0.05 MPa) composite materials with different type and content of recyclates



Rys. 5. Zależność gęstości i wytrzymałości na ściskanie kompozytów formowanych pod wysokim ciśnieniem (50 MPa) od rodzaju i udziału recyklatów

Fig. 5. Density and compressive strength of high pressure moulded (50 MPa) composite materials with different type and content of recyclates



Rys. 6. Zależność wytrzymałości na ściskanie od gęstości pianek i kompozytów

Fig. 6. Compressive strength of foams and composite materials with different density

Podziękowania

Autorzy składają serdeczne podziękowania mgr inż. Marlenie Świtalskiej za pomoc w przygotowaniu próbek oraz mgr inż. Izabeli Kruszelnickiej i mgr inż. Arkadiuszowi Klozińskiemu za przeprowadzenie badań przewodnictwa cieplnego.

LITERATURA

- [1] Handbook of polymeric foams and foam technology, praca zbiorowa (D. Klempler, K.C. Frisch) Hanser Pub. 1994, 74.
- [2] Wirpsza Z., Poliuretany, chemia, technologia, zastosowanie, WNT, Warszawa 1991.
- [3] Patent USA 3832220, (1974).
- [4] Recykling materiałów polimerowych, praca zbiorowa pod red. A.K. Błędzkiego, WNT, Warszawa 1997, 96.
- [5] Kardasz D., Tarkowski Z., Błędzki A.K., Materiały Konferencji Naukowej nt. Kompozyty i kompozycje polimerowe, Szczecin 1997, 295.
- [6] Czupryński B., Ekologia i Technika, Bydgoszcz 1998, 1, 8.
- [7] Piszczek K., Tomaszewska J., Zajchowski S., Materiały Konferencji Recyrkulacja w budowie maszyn, Bydgoszcz 1999, 13.
- [8] Piszczek K., Zajchowski S., Materiały Konferencji nt. Polimery i kompozyty polimerowe, Prace Naukowe Katedry Budowy Maszyn Politechniki Śląskiej, nr 1/2000, Ustroń 2000, 201.
- [9] Piszczek K., Zajchowski S., Banasiak A., Materiały Konferencji nt. Recyrkulacja w budowie maszyn, Prace Wydziału Nauk Technicznych BTN, Bydgoszcz 2001, seria A, nr 33, 199.
- [10] Żuchowska D., Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa 1995, 99.
- [11] Wilczyński A.P., Polimerowe kompozyty włókniste, WNT, Warszawa 1999, 9.
- [12] Jurkowski B., Jurkowska B., Sporządzanie kompozycji polimerowych, WNT, Warszawa 1995.

- [13] Cermak J., Technicy pruvodce aplikaceni kapalneho polibutadienu Krasol, Kaucuk S.A., Kralupy 1997.
- [14] Prociak A., Pielichowski J., Sterzyński T., Polymer Testing 2000, 19, 705.
- [15] Prociak A., Sterzyński T., Pielichowski J., Polymer Eng. and Sci. 1999, 39, 9, 1689.

Recenzent
Danuta Żuchowska