

Maciej Sienkiewicz^{1*}, Malwina Wawrowska¹, Karolina Wicierzycka¹, Helena Janik¹

Metody modyfikacji chemicznej powierzchni ziaren recyklatu gumowego oraz wyrobów gumowych prowadzące do poprawy ich adhezji do poliuretanu

W kompozytach poliuretanowo-gumowych słabe oddziaływania fizyczne i chemiczne polarnych osnów poliuretanowych z niepolarnymi cząstkami recyklatów gumowych powodują obniżanie ich wytrzymałości mechanicznej, w miarę zwiększania ilości recyklatu gumowego, który został użyty do ich otrzymania. Problem ten można rozwiązać poprzez modyfikację powierzchni ziaren recyklatu gumowego, na drodze różnego rodzaju procesów chemicznych i fizycznych. Chemiczne metody aktywacji powierzchni ziaren recyklatu gumowego polegają na jego modyfikacji za pomocą różnego rodzaju związków organicznych i nieorganicznych lub szczepieniu na jego powierzchni cząsteczek związków polarnych. Pozwala to na wbudowywanie w powierzchnię gumy grup chemicznych reaktywnych względem grup izocyjanianowych, które obecne są w surowcach wykorzystywanych w syntezie poliuretanów i w konsekwencji zwiększanie oddziaływań fizycznych i chemicznych między ziarnami recyklatu gumowego oraz poliuretanową osnową. W znaczący sposób wpływa to na polepszenie właściwości mechanicznych kompozytowych materiałów poliuretanowo-gumowych oraz rozszerzenie zakresu ich zastosowania. W niniejszym artykule scharakteryzowane zostały chemiczne metody modyfikacji recyklatu gumowego uzyskiwanego w procesie rozdrabniania użytkowych opon samochodowych oraz sposoby aktywacji powierzchni wyrobów gumowych otrzymywanych z kauczuku SBR, jak również z termoplastycznego kauczuku SBS, z zastosowaniem m.in. kwasu siarkowego(VI), gazowego chloru, kwasu trichloroizocyjanurowego (TCCA), soli sodowej kwasu dichlorocyjanurowego (NaDCC), silanów oraz metakrylanów glicydowych (GMA) i kwasu metakrylowego (MAA). W opisanych pracach udowodniono, że chemiczne metody modyfikacji poprawiają adhezję gumy do poliuretanu.

Słowa kluczowe: kompozyty poliuretanowo-gumowe, poliuretan, kompozyt, recyklat gumowy, guma, kauczuk, adhezja poliuretanu i gumy

Methods of chemical modification of the surface of rubber granulate and rubber goods which are improving their adhesion to polyurethane

Weak physical and chemical interactions of polar polyurethane matrices and nonpolar rubber granulate in polyurethane-rubber composites cause a reduction in mechanical properties, while increasing content of rubber granulate. This problem can be solved by modifying the surface of the grains of rubber granulate, by various types of chemical reaction and physical processes. Chemical methods of activating the surface of grain rubber granulate consist of the modification using various kinds of organic and inorganic compounds or implementation of polar compounds on its surface molecules. This allows to incorporate into the rubber surface chemical reactive groups towards isocyanate groups which are present in the

Dr inż. Maciej Sienkiewicz – stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej uzyskał w 2010 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Obecnie pracuje na stanowisku adiunkta w Katedrze Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Zainteresowania i praca naukowa związane są z poszukiwaniem innowacyjnych rozwiązań w zakresie syntezy, technologii wytwarzania, przetwórstwa oraz zastosowania w praktyce nowych funkcjonalnych materiałów elastomerowych, szczególnie opartych na poliuretanach. Prowadzi również badania dotyczące opracowania nowych rozwiązań materiałowych w zakresie zastosowania recyklatów gumowych, pochodzących z procesów rozdrabniania użytkowych opon samochodowych, jako bazy surowcowej wykorzystywanej do wytwarzania innowacyjnych polimerowo-gumowych wyrobów użytkowych oraz nowej generacji lepiszczy gumowo-asfaltowych.



¹ Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, ul. Narutowicza 11/12, Gdańsk

* Autor do korespondencji Maciej Sienkiewicz: e-mail: macsienk@pg.gda.pl

raw materials used in the synthesis of polyurethanes and, consequently, an increase of physical and chemical interactions between particles of rubber granulate, and the polyurethane matrix. This significantly affects improvement of the mechanical properties of polyurethane rubber composite and extends their possible applications. This article was described methods of chemical modification of recycled rubber obtained in the process of grinding waste car tires and elastomers obtained from styrene-butadiene rubber (SBR) and thermoplastic block copolymer styrene-butadiene-styrene (SBS), using sulfuric acid, chlorine gas, trichloroisocyanuric acid (TCCA), sodium dichlorocyanuric acid (NaDCC), silane, and glycidyl methacrylate (GMA) or methacrylic acid (MAA). It is clearly shown that the methods of chemical modification of rubber granulate significantly improves the adhesion to polyurethane.

Key words: polyurethane-rubber composites, polyurethane, composite material, rubber granulate, vulcanized rubber, rubber, adhesion of polyurethane and rubber

I. Wstęp

Rosnące z roku na rok zapotrzebowanie na wyroby gumowe, głównie opony samochodowe, wiąże się również z generowaniem ogromnej ilości odpadów gumowych, które pochodzą z wyrobów wycofywanych z eksploatacji. Dlatego też od wielu lat poszukuje się racjonalnie uzasadnionych i wysokowydajnych metod zagospodarowania odpadów gumowych, które pozwolą na ich wykorzystanie jako źródła surowców przydatnych do praktycznego zastosowania. Obecnie najbardziej rozpowszechnionym sposobem odzysku poeksploatacyjnych wyrobów gumowych jest ich mechaniczne rozdrabnianie. W wyniku procesu rozdrabniania otrzymuje się recyklaty gumowe m.in. w postaci granulatu i miazgi gumowego o zróżnicowanym stopniu rozdrobnienia [1–3]. Znalazły one zastosowanie głównie jako źródło surowca energetycznego [4–6] lub jako wypełnienie różnego rodzaju kompozycji, uzyskiwanych przez połączenie recyklatów gumowych z asfaltem i cementem [7–19] oraz ze związkami wielkocząsteczkowymi, głównie kauczukami [20–24], poliolefinami [25–30], poli(chlorkiem winylu) [31–34], a także żywicami epoksydowymi [35–38]. Szczególnym zainteresowaniem, ze względu na ich właściwości użytkowe, cieszą się również kompozycje, w których jako osnowę polimerową wykorzystuje się poliuretany, a jako napełniacz stosuje się recyklat gumowy. Tego rodzaju kompozyty poliuretanowo-gumowe znalazły zastosowanie w produkcji elastycznych kostek brukowych, nawierzchni placów zabaw i boisk sportowych oraz mat podłogowych [39–43]. Mieszanki recyklatu gumowego z poliuretanowym spoiwem wykorzystuje się również do otrzymywania opon pełnych, płyt wibroizolacyjnych oraz ekranów tłumiących hałas [44–47]. Recyklaty gumowe można zastosować także do otrzymywania spienionych materiałów poliuretanowo-gumowych, przeznaczonych do wytwarzania obuwia, wielowarstwowych nawierzchni oraz materiałów izolacyjnych [48–52].

W kompozytach polimerowych bardzo często dodatek napełniaczy proszkowych (m.in. sadzy lub krzemionki aktywnej) do osnowy powoduje tworzenie się warstwy przejściowej na granicy dwóch faz. W strefie granicznej zachodzą zjawiska adsorpcji makrocząstek osnowy na powierzchni cząstek napełniacza oraz

ich orientacja w przypadku polimerów polarnych, a także reakcje chemiczne między reaktywnymi grupami obecnymi w strukturze napełniacza i osnowy. Właściwości kompozytów polimerowych zależą więc od zjawisk fizycznych i chemicznych zachodzących na granicy faz osnowa–napełniacz. Z tego powodu, uzyskując wysoką zwilżalność napełniacza i dużą adsorpcję osnowy, można osiągnąć dobrą adhezję napełniacza i w konsekwencji bardzo dobre właściwości mechaniczne kompozytu [53].

Z badań dotyczących charakterystyki właściwości mechanicznych i użytkowych kompozytowych materiałów poliuretanowo-gumowych wynika, że słabe oddziaływania fizyczne i chemiczne polarnych osnow poliuretanowych z niepolarnymi cząstkami recyklatów gumowych powodują pogarszanie właściwości mechanicznych tego typu kompozytów, w miarę zwiększania ilości recyklatu gumowego, który został użyty do ich otrzymania [54–57]. Problem ten można jednak rozwiązać poprzez modyfikację powierzchni ziaren recyklatu gumowego, na drodze różnego rodzaju reakcji chemicznych i procesów fizycznych. W badaniach prowadzonych w tym kierunku oczekuje się, że sfunkcjonalizowanie recyklatów gumowych zwiększy siłę połączenia gumy z poliuretanową osnową w takim stopniu, aby podczas działania naprężeń nie następowało oderwanie adhezyjne poliuretanu od ziaren recyklatu gumowego.

W niniejszej pracy przedstawiono metody modyfikacji chemicznej zarówno recyklatu gumowego, jak i gumy oraz kauczuków, które prowadzą do zwiększenia oddziaływań chemicznych i fizycznych pomiędzy poliuretanem i gumą. W pracy scharakteryzowano również metody chemicznej aktywacji wyrobów gumowych wykonanych ze zwulkanizowanych siarką kauczuków syntetycznych oraz kauczuków termoplastycznych, które prowadzą do poprawy ich adhezji do elastomerów uretanowych oraz klejów poliuretanowych. Metody te z powodzeniem wykorzystywane są w przemyśle gumowym oraz obuwniczym w aktywacji powierzchni wyrobów gumowych, które łączone są z wyrobami poliuretanowymi. W naszej ocenie metody te mogą zostać również użyte w aktywacji powierzchni ziaren recyklatów gumowych i wpłynąć na poprawę właściwości mechanicznych kompozytów poliuretanowo-gumowych, które zostaną wytworzone z ich udziałem.

2. Chemiczne metody modyfikacji wyrobów gumowych

Chemiczne metody aktywacji powierzchni ziaren recyklatu gumowego, gumy czy kauczuków polegają na ich modyfikacji za pomocą różnego rodzaju związków organicznych i nieorganicznych lub szczepieniu na ich powierzchni cząsteczek związków polarnych. Pozwala to na wbudowywanie w strukturę zawartych w gumie kauczuków grup chemicznych reaktywnych względem grup izocyjanianowych, które obecne są w substratach wykorzystywanych w syntezie poliuretanów. Powoduje to zwiększenie oddziaływań fizycznych i chemicznych między ziarnami recyklatu gumowego oraz poliuretanową osnową i w konsekwencji w znaczący sposób wpływa na polepszenie właściwości mechanicznych kompozytowych materiałów poliuretanowo-gumowych oraz rozszerzenie zakresu ich stosowania [58–62].

2.1. Chemiczne metody modyfikacji powierzchni ziaren recyklatu gumowego

Pozytywny wpływ chemicznej modyfikacji odpadów gumowych na poprawę właściwości mechanicznych zawierających je kompozytów poliuretanowo-gumowych przedstawiono w pracy [58]. Badaniom poddano układy złożone z miazgi gumowego oraz polieterolowych i poli-dienolowych elastomerów uretanowych, otrzymanych z wykorzystaniem TDI i dioli: polibutadienowego, polioksypropylenowego oraz triolu oksypropylenowego. Napełniacz w postaci recyklatu gumowego, w celu poprawy jego adhezji do poliuretanu, poddano modyfikacji za pomocą 2-proc. roztworu bromu w metanolu, 36-proc. roztworu kwasu solnego, a także kwasu nadoctowego otrzymanego poprzez zmieszanie 100-proc. kwasu octowego oraz 30-proc. roztworu nadtlenu wodoru, przy stosunku masowym 1:1. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że kompozyty zawierające miazgę gumową modyfikowaną roztworem bromu w metanolu osiągają wyższe wskaźniki właściwości mechanicznych, niż kompozyty wytworzone z udziałem niemodyfikowanego recyklatu gumowego oraz recyklatu modyfikowanego kwasem solnym i kwasem nadoctowym. Ponadto modyfikacja miazgi gumowego kwasem solnym prowadzi do wydzielania siarkowodoru, co wyklucza tę metodę w wykorzystaniu przemysłowym. Metoda modyfikacji roztworem bromu w metanolu jest bardzo prosta, jednak długotrwała, ale w badaniach wykazano, że ta metoda aktywacji powierzchniowej recyklatu gumowego jest bardzo wydajnym sposobem na poprawę jego kompatybilności z poliuretanem.

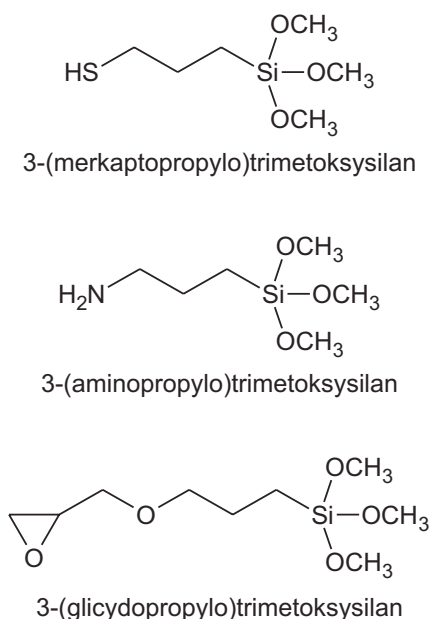
Inną metodę aktywacji powierzchni recyklatu gumowego przedstawił Baumann [59]. Jego badania dowiodły, że 30-minutowe traktowanie recyklatu gumowego

mieszaniną zawierającą 40% obj. dwutlenku siarki, 1% obj. fluoru oraz 59% obj. azotu pozwala na bardziej wydajną i efektywną aktywację jego powierzchni. Dodatek 40% mas. modyfikowanego w ten sposób recyklatu gumowego do elastomeru uretanowego, otrzymanego z diizocyjanianu toluilenu (TDI) i mieszaniny polioliu (Solukast) oraz 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodifenylometanu, spowodował podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie kompozytów poliuretanowo-gumowych o 4,5 MPa.

Kolejnym sposobem aktywacji powierzchni recyklatu gumowego należącym do metod chemicznych jest zastosowanie gazowego chloru zmieszanego w różnych proporcjach z innymi gazami. McClinnis i jego współpracownicy [60] modyfikowali recyklat gumowy za pomocą mieszanin chloru z powietrzem oraz chloru z azotem, w których zawartość chloru zmieniano w zakresie 8–40% obj. Zmodyfikowany recyklat gumowy wykorzystywali następnie jako napełniacz piankowych kompozytów poliuretanowo-gumowych oraz elastomerów uretanowych. W kompozytach elastomerowych otrzymanych z handlowej żywicy uretanowej Arithane PET 95A (Air Products and Chemical Inc.) oraz 15% mas. recyklatu gumowego, zmodyfikowanego przy użyciu zarówno mieszaniny Cl_2/N_2 , jak i Cl_2 /powietrze, uzyskano ponad dwukrotnie wyższe wartości modułu sprężystości w porównaniu z ich analogami wytworzonymi z użyciem niemodyfikowanego recyklatu gumowego. Najwyższe wartości wymienionego modułu sprężystości uzyskały kompozyty zawierające recyklat gumowy aktywowany mieszaniną Cl_2/N_2 , o zawartości chloru wynoszącej 28,5% obj. Z kolei użycie 20% mas. modyfikowanego chlorem recyklatu w roli napełniacza pianek poliuretanowych, otrzymanych z handlowych systemów uretanowych, spowodowało poprawę ich wytrzymałości na rozdzielanie o ok. 2 N/m oraz nieznaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia względnego. Modyfikacja powierzchni recyklatu gumowego za pomocą chloru jest jednak metodą bardzo czasochłonną. Największą wydajność reakcji chlorowania w tym układzie uzyskuje się dopiero po ok. 30 minutach działania chloru gazowego. Dodatkowo do procesu modyfikacji recyklatu gumowego wymagane jest użycie specjalnej i kosztownej aparatury oraz dużej ilości gazowego chloru, dlatego wykorzystanie tej metody w warunkach przemysłowych jest znacznie ograniczone.

Zupełnie odrębną metodę aktywacji powierzchni odpadów gumowych przedstawił Izumoto w patencie z 2004 roku. Opatentowana metoda poprawy adhezji poliuretanu do recyklatu gumowego, polega na modyfikacji odpadów gumowych za pomocą 5-proc. roztworów silanowych promotorów adhezji w octanie etylu [61]. W swoich badaniach wykorzystał on trzy różne związki silanowe: 3-(merkaptopropylo)trimetoksylsilan, 3-(aminopropylo)trimetoksylsilan i 3-(glicydropropylo)trimetoksylsilan, których strukturę przedstawiono na Rysunku 1.

Modyfikacji roztworem związków silanowych poddany został recyklat gumowy o rozmiarach ziaren w zakresie 2–5 mm, który otrzymano w procesie rozdrabnia-



Rys. 1. Wzory strukturalne 3-(merkaptopropyl)trimetoksysilanu, 3-(aminopropyl)trimetoksysilanu i 3-(glicydopropyl)trimetoksysilanu [61]

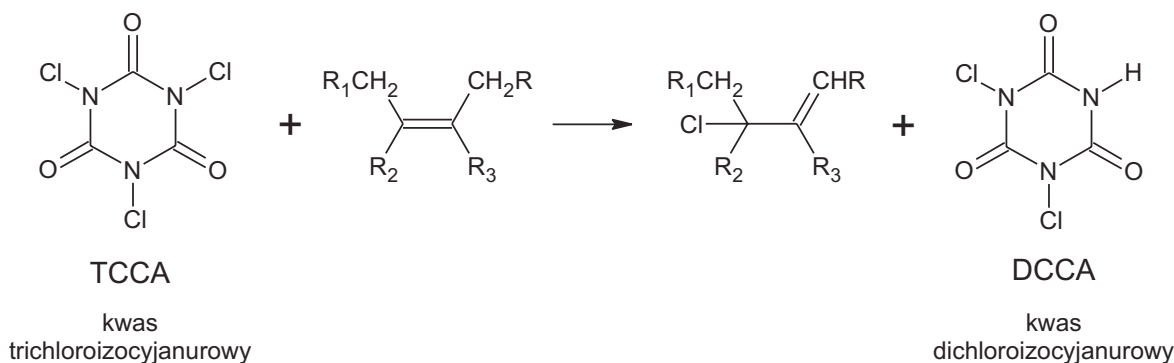
Fig. 1. The structural formulas of 3-(mercaptopropyl) trimethoxysilane, 3-(aminopropyl) trimethoxysilane and 3-(glycidopropyl) trimethoxysilane [61]

nia użytkowych opon. Badaniom wytrzymałości na rozciąganie poddano kompozyty otrzymane z handlowego poliuretanu typu Takenate F-179-5 (Mitsuni Takeda Chemicals Inc.) i modyfikowanego recyklatu gumowego, użytego w ilości 80% mas. Uzyskane wyniki badań wskazują, że zastosowanie silanowych promotorów adhezji spowodowało wzrost wytrzymałości na rozciąganie kompozytów. Najwyższą wartość wytrzymałości na rozciąganie osiągnęły materiały zawierające recyklat modyfikowany silanem z grupami tiolowymi, przy czym była ona ponad trzy razy większa od wytrzymałości kompozytów zawierających niemodyfikowane recyklaty gumowe. Badanie odporności kompozytów na starzenie termiczne w temperaturze 60°C wykazało również, że recyklaty gumowe modyfikowane silanami z grupami tiolowymi pozwoliły na uzyskanie materiałów poliuretanowo-gumowych charakteryzujących się lepszą odpornością na starzenie niż materiały kompozytowe uzyskane z udziałem recyklatów modyfikowanych za pomocą pozostałych związków silanowych. Dokładniejsze badania pozwoliły stwierdzić, że największą poprawę właściwości mechanicznych kompozytów uzyskuje się przez zastosowanie roztworów 3-(merkaptopropyl)trimetoksysilanu o stężeniach zmienianych w zakresie 1–3%.

Aktywację powierzchni odpadów gumowych można również przeprowadzić metodą szczepienia na ich powierzchni polarnych związków. Fuhrmann i Karger-Kocsis [62] modyfikowali recyklat gumowy za pomocą metakrylanów glicydowych (GMA) i kwasu metakrylowego (MAA). Modyfikacja polegała na inicjowanym promieniowaniem UV szczepieniu monomerów GMA i MAA

na powierzchni recyklatu gumowego. Reakcja szczepienia katalizowana była dodatkowo za pomocą mieszaniny fotoinicjatorów, w skład której wchodziło 80% mas. 2-hydroksy-2-metylo-1-fenyl-1-propanonu oraz 20% mas. 1-hydroksycykloheksylofenyloketonu. Ilość monomerów zaszczipionych na powierzchni recyklatu oznaczano za pomocą odbiciowej spektroskopii w podczerwieni (FTIR-ATR) oraz rentgenowskiej spektroskopii elektronowej (XPS). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że wydajność reakcji szczepienia zależy od zastosowanego stężenia roztworu monomeru akrylowego w etanolu, zmienianego w zakresie 2–6 mol/dm³. W przypadku monomeru GMA największą wydajność szczepienia – wynoszącą ponad 42% – uzyskano, stosując roztwór o stężeniu 6 mol/dm³. W przypadku monomeru MAA maksymalna wydajność szczepienia była niższa niż GMA i wynosiła 19%, a uzyskano ją dla stężenia roztworu MAA wynoszącego 4 mol/dm³. Wpływ szczepienia na modyfikację powierzchniową recyklatów określono również na podstawie badań zmiany kąta zwilżania. Uzyskane rezultaty wskazują, że wraz ze wzrostem stężenia GMA w rozpuszczalniku kąt zwilżania zmodyfikowanego recyklatu malał i dla roztworu o stężeniu 6 mol/dm³ osiągnął wartość 66°. Dla porównania – kąt zwilżania recyklatu niemodyfikowanego wynosił 82°. Natomiast w przypadku MAA spadek kąta zwilżania pod wpływem szczepienia był wyższy niż dla GMA. Jednak najniższy kąt zwilżania wynoszący ok. 53° uzyskano dla najmniejszych stężeń użytych monomerów (2 i 4 mol/dm³). Ponieważ obiektem modyfikacji był recyklat gumowy otrzymany z nowoczesnych opon, wykonanych z gumy zawierającej głównie napełniacze mineralne, przeprowadzono również badania efektów szczepienia ich odpowiedników, które zawierały sadzę. Otrzymane wyniki badań dowodzą, że efektywne szczepienie pod wpływem promieniowania UV możliwe jest, gdy zawartość sadzy nie przekracza 15 phr. Jeżeli zawartość sadzy przewyższa wartość 30 phr reakcja szczepienia nie zachodzi.

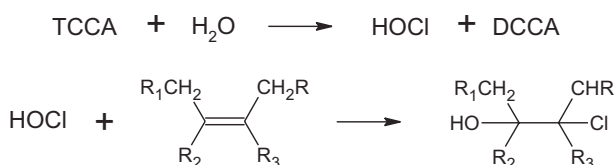
Alternatywną metodą do modyfikacji recyklatu gumowego za pomocą gazowego chloru jest modyfikacja za pomocą kwasu trichloroizocyjanurowego (TCCA). Związek ten jest krystalicznym ciałem stałym, rozpuszczalnym wyłącznie w substancjach organicznych, np. estrach i ketonach. Pod wpływem jego działania do makrocząsteczek kauczuków obecnych w powierzchni ziaren gumy przyłącza się chlor i powstają różne polarne grupy. W pracach [63–64] przedstawiono mechanizm chlorowania kauczuków za pomocą kwasu TCCA, polegający głównie na przyłączeniu do ich struktury atomu chloru pochodzącego od TCCA. Przyłączenie to następuje do atomu węgla w pozycji allilowej w stosunku do wiązania nienasyconego kauczuku dienowego i jednocześnie przebiega z eliminacją atomów wodoru. Dowiedziono również, że podczas reakcji chlorowania nie zachodzi przyłączenie kwasu TCCA i jego pochodnych do łańcuchów kauczuku. Proces chlorowania tą metodą przedstawiono schematycznie na Rysunku 2.



Rys. 2. Reakcja chlorowania kauczuków za pomocą kwasu trichloroizocyjanurowego (TCCA) [63]

Fig. 2. The chlorination reaction rubbers with TCCA [63]

Pod wpływem wilgoci zawartej w ziarnach recyklatu gumowego kwas TCCA może ulec również przemianie w kwas dichloroizocyjanurowy (DCCA) i kwas chlorowy(III) HOCl. Kwas chlorowy(III) niezwykle szybko ulega



Rys. 3. Reakcja wilgoci zawartej w recyklocie gumowym z kwasem TCCA oraz reakcja addycji kwasu chlorowego(III) z alkenem [63]

Fig. 3. The reaction of moisture present in the rubber regrind with TCCA and the addition reaction of chloric(III) acid with an alkene [63]

addycji do podwójnego wiązania i w procesie modyfikacji w strukturze kauczuków obecnych w gumie tworzą się również grupy hydroksylowe. Przebieg tych reakcji przedstawiono na Rysunku 3.

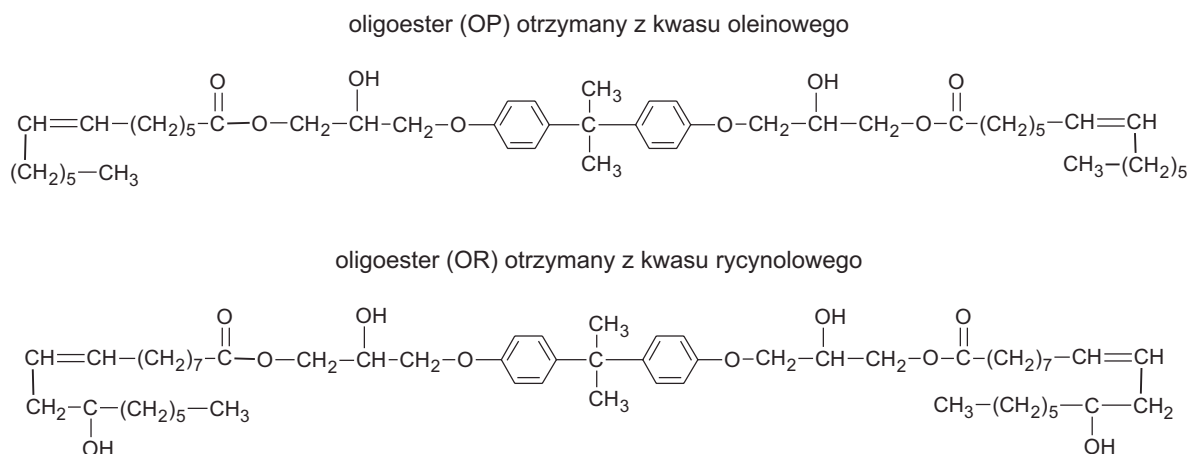
2.2. Chemiczne metody modyfikacji powierzchni gumy oraz kauczuków termoplastycznych

W procesach poprawy adhezji rozdrobionych odpadów gumowych do poliuretanu można wykorzystać również opracowane na potrzeby przemysłu gumowego oraz obuwniczego metody aktywacji gumy, prowadzące do poprawy oddziaływań wyrobów gumowych oraz klejów i elastomerów uretanowych. Metody te używane m.in. przy klejeniu podeszew gumowych i poliuretanowych oraz produkcji trudnościeralnych wykładzin, które otrzymywane są przez łączenie płyt gumowych i płyt poliuretanowych. W naszej ocenie metody te z powodzeniem mogą zostać użyte w aktywacji recyklatów gumowych, które wykorzystywane są do produkcji kompozy-

tów poliuretanowo-gumowych. Dlatego w rozdziale tym scharakteryzowano metody chemicznej modyfikacji powierzchni wyrobów gumowych prowadzące do poprawy ich adhezji do elastomerów uretanowych.

W pracach [65–67] przedstawiono tanią i prostą metodę poprawy adhezji gumy i kauczuków do poliuretanu – na drodze modyfikacji powierzchni termoplastycznych kauczuków trójblokowych typu styren-butadien-styren (SBS) [67] oraz gumy otrzymanej z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) [65–66] – za pomocą kwasu siarkowego(VI). Metoda ta znana jest od dawna i z powodzeniem używa się jej do aktywacji gumy klejonej z powierzchnią metalu [65]. W pracach tych dowiedziano, że modyfikowanie powierzchni kauczuków trójblokowych typu styren-butadien-styren (SBS) oraz wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), prowadzone za pomocą kwasu siarkowego(VI) o różnych stężeniach, powoduje wzrost ich twardości w wyniku procesu cyklizacji łańcuchów węglowodorowych obecnych w gumie (SBR) i kauczukach typu SBS. Odbiciowa analiza spektroskopowa w podczerwieni FTIR-ATR wykazała, że obok procesu cyklizacji zachodzi również sulfonowanie makrocząsteczek kauczuków. Oprócz grup sulfonowych w łańcuchach kauczuków powstają ugrupowania typu (–C–SO₂–OR), grupy karbonylowe C=O i sprzężony układ wiązań podwójnych. Badania zmiany kąta zwilżania modyfikowanej kwasem siarkowym(VI) powierzchni wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) pozwoliły stwierdzić, że wraz ze zwiększeniem stężenia kwasu (50–95%), jak i czasu jego działania (0,5–5 min), następuje zmniejszenie kąta zwilżania gumy z 94° do 30° [65].

Analiza wyników uzyskanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dowiodła, że wydłużenie czasu działania kwasu powoduje znaczne rozwinięcie powierzchni gumy otrzymanej z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) oraz powstawanie na niej dużej ilości mikropęknięć. Wpływ działania kwasu siarkowego(VI) na siłę połączenia guma–poliuretan zbadano, używając trzech różnych układów: jednoskładnikowego termoplastycznego poliuretanu typu Desmocoll 510 (Bayer) oraz poliuretanów uzyskanych z diizocyjanianu toluilenu (TDI) i uprzednio zsyntezowanych oligoestrolu.



Rys. 4. Wzory strukturalne oligoestrów otrzymanych z kwasów oleinowego (OP) i rycynolowego (OR) [65]
 Fig. 4. Structural formulas of oligoesters derived from oleic acid (OA) and castor oil (CO) [65]

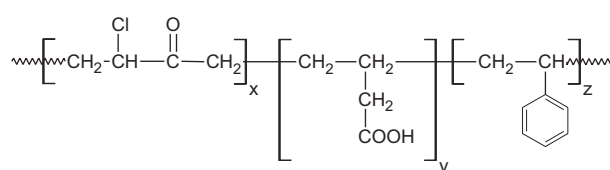
Oligoestry otrzymano z żywicy epoksydowej DGEBA (Synpol), kwasu oleinowego (OP) oraz kwasu rycynolowego (OR). Ich struktury przedstawiono na Rysunku 4.

Badania wykazały, że układ poliuretan–guma aktywowany kwasem siarkowym(VI) wykazuje wyższe wartości wytrzymałości złącza na rozwarstwienie niż jego odpowiednik poliuretan–niemodyfikowana guma [65]. Ponadto zwiększanie czasu zanurzania gumy otrzymanej z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) w kwasie i podwyższanie jego stężenia, powoduje znaczny wzrost wytrzymałości na rozwarstwienie połączonych materiałów. Jednak największą wytrzymałość na rozwarstwienie układów uzyskano dzięki użyciu do łączenia z gumą poliuretanu zawierającego w strukturze reszty kwasu rycynolowego (RP). Połączenia gumy z wymienionymi poliuretanami miały charakter kohezyjny i wytrzymałość na rozwarstwienie wynoszącą 12,7 kN/m. Wytrzymałość ta jest o 8,5 kN/m wyższa niż w przypadku układów uzyskanych z niemodyfikowanej gumy i o 6,4 kN/m lepsza przy zastosowaniu innych badanych poliuretanów. W pracy [65] wskazano również, że bardziej stabilne połączenie poliuretanu i gumy (SBR) powstanie wówczas, gdy grupy sulfonowe zostaną zobojętnione wodorotlenkiem amonu i utworzona zostanie para jonów SO^{3-} , NH^{4+} . W pracach [66–67] zwrócono również uwagę na możliwość znacznego pogorszenia adhezji poliuretanów do wulkanizatów kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) [66] oraz trójblokowego kauczuku styren-butadien-styren (SBS) [67], modyfikowanych kwasem siarkowym(VI), ze względu na obecność w nich substancji antyadhezyjnych w postaci plastyfikatorów. W badaniach przeprowadzonych na układzie otrzymanym z poliuretanu Desmocoll 510 (Bayer) i gumy uzyskanej z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR), modyfikowanej 95-proc. roztworem kwasu siarkowego(VI) wykazano, że kwas siarkowy(VI) tylko w nieznacznym stopniu usuwa warstwę plastyfikatorów z powierzchni gumy. Znacznie lepsze wyniki uzyskuje się, gdy modyfikowana guma zostanie przemyta eterem naftowym. Jednak po upływie 24 i 72 h wytrzymałość połączenia

guma–poliuretan ulega osłabieniu, ze względu na migrację plastyfikatorów z głębi gumy.

Duży wpływ na wyniki modyfikacji trójblokowego kauczuku typu styren-butadien-styren (SBS) za pomocą kwasu siarkowego(VI) ma również ilość styrenu użytego do jego syntezy [67]. Badania przeprowadzone na przykładzie kauczuków SBS zawierających 33, 44 i 55% mas. styrenu wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości styrenu w tych kauczukach następuje zmniejszenie ich kąta zwilżania po modyfikacji kwasem siarkowym(VI). Na uwagę zasługuje również fakt, że powiększanie rozmiarów próbek kauczuku, zawierającego 55% styrenu, poddanego modyfikacji kwasem siarkowym(VI), nie powoduje żadnych zmian w morfologii powierzchni, co zostało potwierdzone w badaniach wykonanych techniką SEM.

Analiza wyników badań wpływu kwasu TCCA na zmianę struktury trójblokowego kauczuku styrenowo-butadienowo-styrenowego (SBS), uzyskanych za pomocą rentgenowskiej spektroskopii elektronowej XPS oraz odbiciowej spektroskopii w podczerwieni FTIR-ATR, wskazuje, że w strukturze łańcuchów kauczuku oprócz chloru znajdują się również grupy karbonylowe ($\text{C}=\text{O}$), estrowe ($-\text{COOR}$) oraz karboksylowe ($-\text{COOH}$) [68]. Pozwoliło to na określenie przybliżonej struktury zmodyfikowanych kwasem TCCA łańcuchów kauczuku SBS, którą zaprezentowano na Rysunku 5.



Rys. 5. Struktura łańcuchów kauczuku styrenowo-butadienowo-styrenowego (SBS) zmodyfikowanych kwasem TCCA [68]

Fig. 5. Structure of styrene-butadiene-styrene rubber (SBS) modified by TCCA [68]

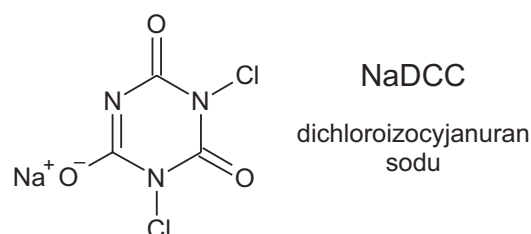
Zastosowanie kwasu trichloroizocyjanurowego (TCCA) do modyfikacji powierzchniowej gumy pozostaje przedmiotem szeroko prowadzonych badań. Uzyskane dotychczas rezultaty wskazują, że kwas TCCA może w dużym stopniu zwiększyć polarność gumy i jej kompatybilność w stosunku do poliuretanów. Na przebieg modyfikacji gumy za pomocą roztworów TCCA duży wpływ mogą mieć zarówno warunki prowadzenia procesu chlorowania, jak i ilość zastosowanego kwasu oraz rodzaj rozpuszczalnika użytego do jego rozpuszczenia.

W pracy [69] przedstawiono wyniki badań dotyczące modyfikacji gumy otrzymanej z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) za pomocą 0,5-proc. i 2-proc. roztworów kwasu TCCA, przygotowanych przy użyciu różnych estrów: octanu etylu (EA), propylu (PA) oraz butylu (BA). Zastosowanie trzech rozpuszczalników do przygotowania roztworów TCCA o różnej prężności par, pozwoliło na określenie wpływu szybkości ich odparowania na proces modyfikacji powierzchni kauczuku zawartego w wulkanizatach SBR. Analiza widm uzyskanych metodą spektroskopii odbiciowej w podczerwieni FTIR-ATR wykazała, że chlorowanie gumy, prowadzone za pomocą roztworów kwasu TCCA, powoduje powstawanie na jej powierzchni wymienionych uprzednio polarnych grup C–Cl i C=O. Stwierdzono również, że użycie jako rozpuszczalników PA i BA wywołuje migrację plastyfikatorów do powierzchni gumy, co skutkuje powstawaniem warstwy antyadhezyjnej. Stwierdzono również, że modyfikacja gumy otrzymanej z kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) za pomocą roztworów kwasu TCCA w użytych estrach, wywołuje obniżenie wartości jej kąta zwilżania. Największy spadek wynoszący 30° wartości kąta zwilżania gumy z kauczuku SBR nastąpił po użyciu jako modyfikatora 0,5-proc. roztworu kwasu TCCA w octanie etylu. W przypadku roztworów TCCA w octanie propylu i octanie butylu spadek wartości kąta zwilżania modyfikowanej gumy był niewielki, ponieważ wynosił ok. 10° i był zbliżony do rezultatów uzyskanych dla czystych rozpuszczalników. Fakt ten autorzy wyjaśniają obecnością wosków, które pod wpływem tych rozpuszczalników migrują do powierzchni wyrobów gumowych. Badania adhezji wulkanizatów kauczuku SBR do handlowego poliuretanu typu Desmocol 530 (Bayer), ocenianej w teście wytrzymałości złącza na rozwarstwienie, wykazały znaczną jej poprawę w przypadku połączenia poliuretanu z wulkanizatem SBR modyfikowanym kwasem trichloroizocyjanurowym. Wytrzymałość na rozwarstwienie połączenia poliuretanu z gumą niemodyfikowaną utrzymywała się na poziomie ok. 0,5 kN/m, a po jego modyfikacji uległa podwyższeniu nawet do 12 kN/m [69].

W pracy [70] wykazano, że zwiększenie stężenia kwasu TCCA w octanie etylu do 7% znacznie osłabia adhezję modyfikowanej gumy otrzymanej z kauczuku styrenowo-butadienowego (SBR). Wytrzymałość na rozwarstwienie złącza uzyskanego przy zastosowaniu takiego stężenia modyfikatora wynosi tylko ok. 2 kN/m [70].

Na wytrzymałość połączenia poliuretanu z wulkanizatami kauczuku butadienowo-styrenowego modyfikowanymi za pomocą kwasu TCCA ma również wpływ czas prowadzenia reakcji chlorowania. W pracy [71] wykazano, że wydłużenie czasu działania roztworu kwasu trichloroizocyjanurowego na gumę powoduje wzrost stopnia modyfikacji i nieznacznie obniża, o 2–4 kN/m, wytrzymałość jego połączenia z poliuretanem.

Wykorzystanie kwasu trichloroizocyjanurowego do modyfikacji gumy czy kauczuku może być w dużym stopniu ograniczone, ze względu na jego reaktywność chemiczną i działania korozyjne oraz małą stabilność w kontakcie z wilgocią. Dodatkowo kwas TCCA jest rozpuszczalny wyłącznie w związkach organicznych, które są palne i niebezpieczne dla środowiska naturalnego. Dlatego obecnie do aktywacji powierzchni gumy preferowane jest wykorzystanie rozpuszczalnej w wodzie soli sodowej kwasu dichloroizocyjanurowego (NaDCC), której strukturę przedstawiono na Rysunku 6 [72].



Rys. 6. Wzór strukturalny soli sodowej kwasu dichloroizocyjanurowego (NaDCC) [72]

Fig. 6. The structural formula of the sodium salt of dichloroisocyanuric (NaDCC) [72]

W pracy [72] wykazano, że działającą solą NaDCC na zwulkanizowany siarką kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) oraz termoplastyczny kauczuk typu SBS, uzyskuje się produkty, zawierające w warstwie powierzchniowej ugrupowania polarne i odznaczające się mniejszym o ok. 10° kątem zwilżania, w porównaniu z materiałami modyfikowanymi kwasem TCCA rozpuszczonym w octanie etylu. Natomiast badania wytrzymałości połączenia wulkanizatów kauczuku SBR modyfikowanych za pomocą 1-proc. roztworu NaDCC z poliuretanem wskazują, że wytrzymałość na rozwarstwienie tego typu materiałów jest tylko nieznacznie niższa niż w przypadku zastosowania wulkanizatów kauczuków SBR modyfikowanych za pomocą 3-proc. roztworu kwasu TCCA w octanie etylu i wynosi ok. 8–10 kN/m.

3. Podsumowanie

Dane literaturowe przedstawione w pracy wskazują, że prowadzone są intensywne badania, których celem jest poszukiwanie praktycznie użytecznych rozwiązań dla modyfikacji powierzchni ziaren recyklatu gumowego oraz wyrobów wykonanych z termoplastycznych kauczuków typu SBS oraz gumy na pod-

stawie SBR, prowadzące do poprawy ich adhezji do polarnych polimerów, w tym szczególnie klejów i elastomerów uretanowych. Z przytoczonych źródeł literaturowych wynika, że modyfikacja chemiczna powierzchni ziaren recyklatów gumowych oraz wyrobów wykonanych z gumy i kauczuków termoplastycznych pozwala polepszyć adhezję tych materiałów do poliuretanów oraz uzyskać poprawę właściwości mechanicznych otrzymywanych kompozytowych materiałów poliuretanowo-gumowych.

Jednym z najbardziej korzystnych sposobów chemicznej aktywacji powierzchni recyklatu gumowego oraz wyrobów z gumy i kauczuków termoplastycznych jest metoda polegająca na zastosowaniu jako modyfikatora ich powierzchni soli sodowej kwasu dichloroizocyjanurowego (NaDCC). Na powierzchni zwulkanizowanego kauczuku (SBR) oraz termoplastycznego kauczuku (SBS) po modyfikacji solą NaDCC powstają ugrupowania polarne polepszające ich właściwości adhezyjne, a modyfikowane w ten sposób produkty mają mniejszy kąt zwilżania powierzchni niż produkty niemodyfikowane lub modyfikowane za pomocą roztworu kwasu trichloroizocyjanurowego (TCCA) w octanie etylu. Ponadto sól NaDCC wykazuje tylko nieznacznie mniejszy wpływ na aktywność powierzchni wulkanizatów kauczuku SBR względem poliuretanu. Za użyciem soli NaDCC w roli modyfikatora recyklatów gumowych przemawia także jej zdolność do rozpuszczania się w wodzie, dzięki czemu z procesu aktywacji wyrobów gumowych można wyeliminować szkodliwe dla środowiska naturalnego rozpuszczalniki organiczne.

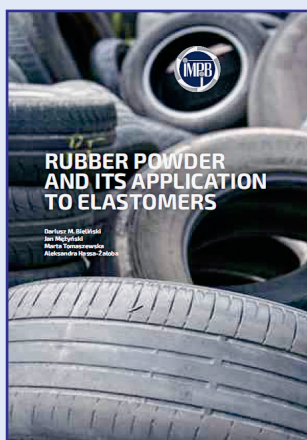
Literatura

- Karger-Kocsis J., Meszaros L., Barany T., *J. Mater. Sci.* 2013, **48**, 1, 1–38.
- Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas A., *Waste Manage. (Oxford)*, 2012, **32**, 1742–1751.
- Januszewicz K., Melaniuk M., Klugmann-Radziemska E., *Elastomery*, 2010, **14**, 2, 10–16.
- Gieréa R., Smith K., Blackford M., *Fuel* 2006, **85**, 2278–2285.
- Pipilikaki P., Katsioti M., Papageorgiou D., Fragoulis D., Chaniotakis E., *Cem. Concr. Compos.* 2005, **27**, 843–847.
- Amari T., Themelis N.J., Wernick I.K., *Resour. Policy* 1999, **25**, 179–188.
- Akisetty C.K., Lee S.-J., Amirkhanian S.N., *Constr. Build. Mater.* 2009, **23**, 565–573.
- Presti D.L., *Constr. Build. Mater.* 2013, **49**, 863–881.
- Liang M., Xin X., Fan W., Sun H., Yao Y., Xing B., *Constr. Build. Mater.* 2015, **74**, 124–131.
- González V., Martínez-Boza F.J., Navarro F.J., Gallegos C., Pérez-Lepe A., Páez A., *Fuel Process. Technol.* 2010, **91**, 1033–1039.
- Shu X., Huang B., *Constr. Build. Mater.* 2014, **67**, 217–224
- Presti D.L., *Constr. Build. Mater.* 2013, **49**, 863–881.
- Celik O.N., Atis C.D., *Constr. Build. Mater.* 2008, **22**, 1143–1147.
- Cao W., *Constr. Build. Mater.* 2007, **21**, 1011–1015.
- Navarro F.J., Partal P., Martínez-Boza F., Gallegos C., *Fuel*, 2004, **83**, 2041–2049.
- Shu X., Huang B., *Constr. Build. Mater.* 2014, **67**, 217–224.
- Benazzouk A., Douzane O., Langlet T., Mezreb K., Roucoult J.M., Quéneudec M., *Cem. Concr. Compos.* 2007, **29**, 732–740.
- Benazzouk A., Douzane O., Langlet T., Mezreb K., Quéneudec M., *Cem. Concr. Compos.* 2006, **28**, 650–657.
- Bigozzi M.C., Sandrolini F., *Cem. Concr. Res.* 2006, **36**, 735–739.
- Formela K., Cysewska M., *Polimery*, 2014, **59**, 3, 231–238.
- Sobhy M.S., Mahdy M.M.M., El-Fayoumi M.A.K., Abdel-Bary E.M., *Polym. Test* 1997, **16**, 349–362.
- Kim S.W., Park H.Y., Lim J.C., Jeon I.R., Seo K.H., *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 2396–2406.
- Ishiaku U.S., Chong C.S., Ismail H., *Polym. Test.* 2000, **19**, 507–521.
- Seung-Cheol Han, Min-Hyeon Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **85**, 2491–2500.
- Lima P., Magalhaes da Silva S. P., Oliveira J., Costa V., *Polym. Test.* 2015, **45**, 58–67.
- Ramarad S., Khalid M., Ratnam C.T., Luqman Chuah A., Rashmi W., *Prog. Mater. Sci.*, 2015, **72**, 100–140.
- Rajeev R.S., De S.K., *Rubber Chem. Technol.* 2004, **77**, 569–578.
- Sonnier R., Leroy E., Clerc L., Bergeret A., Lopez-Cuesta L.M., *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 2375–2379.
- Colom X., Carrillo F., Cañavate J., *Composites: Part A*, 2007, **38**, 44–50.
- Ausias G., Thuillier S., Omne's B., Wiessner S., Pilvin P., *Polymer* 2007, **48**, 3367–3376.
- Orrit-Prat J., Mujal-Rosas R., Rahhali A., Marin-Genesca M., Colom-Fajula X., Belana-Punseti J., *J. Compos. Mater.* 2011, **45**, 11, 1233–1243.
- Ghaisas S.S., Kale D.D., Kim J.G., Jo B.W., *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **91**, 1552–1558.
- Tipanna M., Kale D.D., *Rubber Chem. Technol.* 1997, **70**, 815–819.
- Naskar A.K., Bohowmick A.K., De S.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **84**, 622–631.
- Noriman N.Z., Ismail H., Rashid A.A., *Polym. Test.* 2010, **29**, 200–208.
- Kaynak C., Celikbilek C., Akovali G., *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 1125–1132.
- Kaynak C., Sipahi-Saglam E., Akovali G., *Polymer* 2001, **42**, 4393–4399.
- Bagheri R., Williams M.A., Pearson R.A., *Polym. Eng. Sci.* 1997, **37**, 245–251.
- Magryta J., *Elastomery* 2011, **15**, 5, 7–11.
- Patent – USA, 6702514, 2004.
- Patent – USA, 6896964, 2005.
- Patent – PL, 17589, 2011.
- Sikora J.W., Ostaszewska U., *Elastomery* 2010, **14**, 2, 17–25.
- Zhang X., Lu Z., Tian D., Li H., Lu C., *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, **127**, 5, 4006–4014.

45. Sorbal M., Samagaio A.J.B., Ferreira J.M.F., Labrincha J.A., *J. Mater. Process. Technol.* 2003, **142**, 427–433.
46. Hong Z., Bo L., Guangsu H., Jia.H., *J. Sound. Vib.* 2007, **304**, 400–406.
47. Makuch J., „Maty wibroizolacyjne we wrocławskich torach tramwajowych” – *Materiały XIV Konferencji Naukowo-Technicznej „Drogi Kolejowe 2007”, Poznań-Rosnówko*, 19–20.10.2007.
48. Formela K., Stankiewicz P., Haponiuk J., *Elastomery* 2011, **15**, 4, 26–32.
49. Piszczczyk Ł., Hejna A., Formela K., Danowska M., Strankowski M., *Cell. Polym.* 2015, **34.2**, 45–62.
50. Cachaço A.G., Afonso M. D., Pinto M.L., *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, **129**, 2873–2881.
51. Patent – USA, 5055339, 1991.
52. Patent – USA, 5846461, 1998.
53. Koszkuł J., „Materiały polimerowe”, WPCz, Częstochowa 1999.
54. Czupryński M., *Polimery* 2004, **49**, 2, 110–113.
55. Aciermo D., Ciccarelli I., Romano V., Russo P., *Macromol. Symp.* 2007, **247**, 244–251.
56. Yang H.-S., Kim, D.-J., Lee Y.K., Kim, H.-J., Jeon J.-Y., Kang C.-W., *Bioresource Technol.* 2004, **95**, 61–65.
57. Sułkowski W.W., Danch A., Moczyński M., Radoń A., Sułkowska A., Borek J., *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004, **78**, 905–921.
58. Jęczalik J., *Elastomery* 2005, **9**, 3, 19–24.
59. Patent – USA, 4833205, 1989.
60. Patent – USA, 5506283, 1995.
61. Patent – USA, 2004/0030053, 2004.
62. Fuhrmann I., Karger-Kocsis J., *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **89**, 1622–1630.
63. Lawson D.F., Kim K.J., Fitz T.L., *Rubber Chem. Technol.* 1996, **69**, 245–252.
64. Naskar A. K., S. K.De. Bhowmick A. K., *Rubber Chem. Technol.* 2001, **74**, 4, 645–661.
65. Sandip D. Desai, Anurag L. E., Vijay Kumar Sinha, *J. Polym. Res.* 2003, **10**, 141–149.
66. Cepeda-Jiménez C.M., Pastor-Blas M.M., Ferrándiz-Gómez T.P., Martin-Martinez J.M., *J. Adhes. Sci. Technol.* 2001, **15**, 1323–1350.
67. Cepeda-Jiménez C.M., Pastor-Blas M.M., Ferrándiz-Gómez T.P., Martin-Martinez J.M., *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2001, **21**, 161–172.
68. Pastor-Blas M.M., Martin-Martinez J.M., *J. Adhes.* 2002, **78**, 39–77.
69. Romero-Sánchez M.D., Pastor-Blas M.M., Martin-Martinez J.M., *Int. J. Adhes. Adhes.* 2001, **21**, 325–337.
70. Pastor-Blas M.M., Ferrándiz-Gómez T.P., Martin-Martinez J.M., *J. Adhes. Sci. Technol.* 2000, **14**, 561–581.
71. Romero-Sánchez M.D., Pastor-Blas M.M., Ferrándiz-Gómez T.P., Martin-Martinez J.M., *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2001, **21**, 101–106.
72. Cepeda-Jiménez C.M., Pastor-Blas M.M., Martin-Martinez, Gottschalk P., *J. Adhes. Sci. Technol.* 2002, **16**, 257–283.

Instytut IMPiB oferuje monografię autorstwa Dariusza M. Bielińskiego, Jana Mężyńskiego, Marty Tomaszewskiej oraz Aleksandry Hassa-Żałoby pt.:

„Rubber powder and its application to elastomers”



Monografia jest skierowana do szerokiego grona odbiorców: jednostek naukowych, przedstawicieli przemysłu gumowego, specjalistów zajmujących się recyklingiem odpadów gumowych, a także do osób mających zamiar inwestować w nowe projekty dotyczące recyklingu gumy. Może stanowić cenną pomoc dla studentów i nauczycieli akademickich kierunków technicznych.

Monografia zawiera interesujący materiał literaturowy i eksperymentalny dotyczący zastosowań, właściwości oraz metod otrzymywania granulatów, miazg i pyłów gumowych w wyniku recyklingu odpadów gumowych. Zawiera także liczne wyniki badań własnych w obszarze wykorzystania miazgi gumowego jako składnika mieszanek kauczukowych oraz opisy metod dewulkanizacji i modyfikacji powierzchniowej.

Monografia wydana została w języku angielskim.

Cena jednego egzemplarza 50 zł + VAT 5% (do ceny zostaną dołączone koszty wysyłki).

Zamówienia prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
Oddział Elastomerów i Technologii Gumy; 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30
e-mail: t.jedrzejak@impib.pl, fax: (22) 723 71 96, tel. (22) 723 60 25 do 29 wew. 289 lub 250