

Renata NOWAK, Wojciech ŻUROWSKI

## OCENA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI MODYFIKOWANYCH KOMPOZYTÓW PVC STOSOWANYCH NA SPODY OBUWIA OCHRONNEGO

### Streszczenie

*W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości fizykomechanicznych i użytkowych kompozytów PVC modyfikowanych kauczukami, stosowanych na spody obuwia ochronnego. Do badań zastosowano polskie kauczuki typu KPN-124 i KPN-140 oraz dla porównania z importu firmy Goodyear typu Chemigum: P-8B-A, P-83 i PFC. Badania zostały wykonane w Spółce "Pol-Plast" w Pionkach. Stwierdzono, że dodatek Chemigumów wpływa korzystnie na właściwości kompozytów stosowanych na spody obuwia ochronnego.*

### WSTĘP

Polichlorek winylu jest jednym z najpopularniejszych i najdawniej stosowanych polimerów. Charakteryzuje się niską ceną, co związane jest z dostępnością surowców i względną prostotą syntezy, a także dobrymi własnościami użytkowymi, szerokimi możliwościami modyfikacji tych własności oraz podatnością przetwarzania niemal wszystkimi zasadniczymi metodami stosowanymi w przetwórstwie polimerów syntetycznych [1,2].

Polichlorek winylu (PVC) nie jest przetwarzany w postaci czystego polimeru. W zależności od projektowanych właściwości i kierunków zastosowań musi on zawierać odpowiednie środki pomocnicze. Są to przede wszystkim plastyfikatory, umożliwiające termoplastyczne przetwórstwo polimeru nadające tworzywu odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i elastyczność. Podstawowym zadaniem zmiekczaczy jest obniżenie temperatury zeszczenia polichloru winylu, a w rezultacie obniżenie niezbędnej temperatury żelowania i formowania w procesie przetwórstwa. Towarzyszy temu trwała poprawa takich właściwości polimeru, jak: elastyczność, udarność i odporność na niskie temperatury. Choć często stosuje się jako modyfikatory polimeryczne: alifatyczne poliestry oraz kopolimery etylenu i modyfikatory polietylenu, to aby poprawić odporność na uderzenie i nadać finalnemu produktowi więcej cech gumopodobnych jako plastyfikatory stosuje się proszkowy kauczuk nitylowy.

Przedmiotem badań są kopolimery butadienu i akrylonitrylu, często zawierające również trzeci monomer - styren, wykazujące zdolności uelastyczniające. W procesie tej modyfikacji występują oddziaływania pomiędzy polarnymi grupami chlorowymi i nitylowymi, wskutek czego dochodzi do uelastycznienia i zmiękczenia PVC. W zależności od stopnia polimeryzacji kauczuki mają postać kleistej masy lub materiału kauczukopodobnego [9]. Polwiplasty stosuje się głównie na spody obuwia: lite i spienione oraz wierzchy obuwia (np. na obuwie ochronne olejoodporne, przeciwdeszczowe), a także na obuwie całotworzywowe. Każdy z tych elementów jest eksploatowany w odmiennych warunkach i dlatego też stawia się im odmiennie wymagania [3,4,5,6].

Główne wymagania stawiane kompozycjom PVC (polwiplastom) na spody obuwia to:

- wytrzymałość na rozciąganie,
- wydłużenie względne przy rozciąganiu,
- wytrzymałość na rozdzieranie,
- twardość,
- dobre własności przetwórcze,

- wymagania specjalne: odporność na olej napędowy, tran, benzynę [7,8,10].

### 1. WYBÓR MATERIAŁU DO BADAŃ

Próbki do badań wykonano z mieszanek, których skład podano w Tabeli 1. Próbkę sezonowano przed walcowaniem przez 24 godziny. Mieszanek poddano ogrzewaniu i przepuszczono przez obracające się walce, następnie żelowano przez 6-8 minut w celu otrzymaniażądanego gatunku folii.

Kompozycje zostały wykonane na bazie polichloru winylu K-70, produkcji Zakładów Azotowych "ANVIL" we Włocławku. Kauczuki nitylowe KPN-124 i KPN-140 otrzymane zostały w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Kauczuków Tworzyw Winiowych w Oświęcimiu.

**Tab. 1.** Skład badanych mieszanek [11].

Rodzaj surowca	Zawartość poszczególnych składników w cz. wag.			
	Próbka "0"	1	2	3
PVC K-70 Polichlorek winylu	100	100	100	100
Ergoplast FDO- ftalan dioktylowy	60	50	40	30
Ergoterm OTGO-bis-oktyloglikolan dioktylocyny	2	2	2	2
Ergoterm SC-sterynian wapniowy	1	1	1	1
Ergoplast ER-epoksydowany olej rzepakowy	3	3	3	3
Kauczuk nitylowy	0	10	20	30

### 2. METODY BADAŃ

W modyfikacjach polimerycznych PVC kauczukami nitylowymi przeznaczonych na spody obuwia ochronnego często wykonuje się badania wytrzymałościowe, oznaczanie twardości oraz badania właściwości użytkowych ze względu na przeznaczenie kompozytów. W związku z tym przeprowadzono badania powszechnie stosowanych materiałów.

Pomiary wytrzymałościowe wykonano zgodnie z normą PN-82/C-04205 i PN-86/C-0454 na maszynie wytrzymałościowej typu VEB Thuringer Industrieverk Ranenstein Typ 2131 w Spółce Pol-Plast S.A. w Pionkach. Natomiast badanie twardości wykonano za pomocą aparatu Shore'a zgodnie z normą PN-80/C-04238. Jeśli chodzi o właściwości użytkowe badano odporność na zużycie przy pomocy oleju silnikowego, napędowego, benzyny oraz odporność na działanie niskich temperatur.

## 2.1. Badanie wytrzymałości kompozytów PVC

### Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ )

Pomiar wykonano wg normy PN-82/C-04205. Próbkę w kształcie wiosełek wycięto z folii PVC o grubości  $l \pm 0,1$  mm zgodnie z kierunkiem walcowania. Pomiar wykonano w temperaturze  $293 \pm 2$  K ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Rozstaw szczęk wynosił 40 mm. Bezpośrednio przed pomiarem zmierzono grubość wiosełka za pomocą grubościomierza. Wyniki zestawiono w tabeli 2

Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ ) w MPa oblicza się ze wzoru:

$$R_r = \frac{F}{A_0} \quad (1)$$

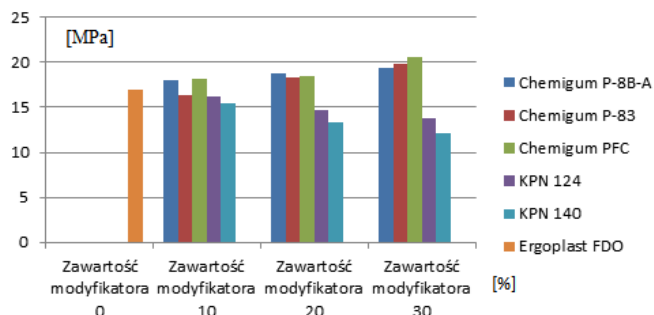
gdzie:

F - siła powodująca zerwanie próbki (daN)

$A_0$  - początkowe pole przekroju poprzecznego próbki (mm<sup>2</sup>)

**Tab. 2.** Wytrzymałość na rozciąganie w zależności od zastosowanego modyfikatora

Rodzaj modyfikatora	Zawartość modyfikatora [%]			
	0	10	20	30
Chemigum P-8B-A	0	18	18,7	19,3
Chemigum P-83	0	16,3	18,3	19,8
Chemigum PFC	0	18,1	18,5	20,6
KPN 124	0	16,2	14,7	13,8
KPN 140	0	15,4	13,4	12,1
Ergoplast FDO	16,9	0	0	0



**Rys. 1.** Wpływ kauczuków nitylowych na wytrzymałość na rozciąganie zmiękczonego PVC w zależności od rodzaju i ich ilości.

Na podstawie analizy wyników stwierdzono, że im większa ilość modyfikatora tym lepsze własności wytrzymałościowe na rozciąganie kauczuków typu Chemigum (P-83, PFC). Natomiast w przypadku krajowych kauczuków nitylowych im większa ilość dodanego modyfikatora w postaci kauczuku, tym mniejsza wytrzymałość plastyfikatów.

### Wydłużenie względne

Wydłużenie względne przy zerwaniu ( $E_r$ ) w % oblicza się ze wzoru:

$$E_r = \frac{l_r - l_0}{l_0} \times 100\% \quad (2)$$

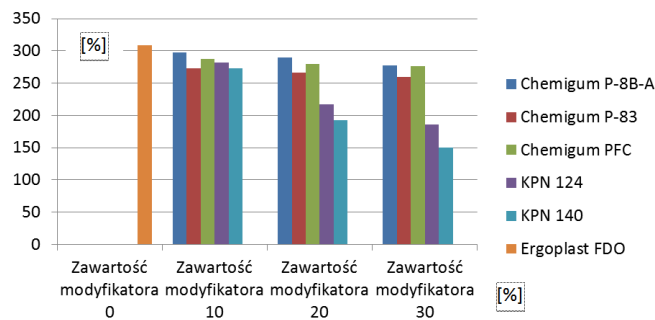
gdzie:

$l_r$  - długość odcinka pomiarowego w chwili zerwania próbki (mm)

$l_0$  - początkowa długość odcinka pomiarowego (mm)

**Tab. 3.** Wpływ kauczuków nitylowych na wydłużenie względne przy zerwaniu kompozycji PVC

Rodzaj modyfikatora	Zawartość modyfikatora [%]			
	0	10	20	30
Chemigum P-8B-A	0	298	290	277
Chemigum P-83	0	273	266	260
Chemigum PFC	0	287	280	276
KPN 124	0	282	217	186
KPN 140	0	273	192	150
Ergoplast FDO	309	0	0	0



**Rys. 2.** Wpływ kauczuków nitylowych na wydłużenie przy zerwaniu kompozycji PVC w zależności od rodzaju i ich ilości

Dodatek zarówno importowanych, jak i krajowych kauczuków nitylowych, zwłaszcza KPN-140 powoduje obniżenie wydłużenia względnego przy zerwaniu. Im większa ilość modyfikatora, tym mniejsze wydłużenie względne.

### Wytrzymałość na rozdzielanie

Wytrzymałość na rozdzielanie ( $R_{rd}$ ) w daN/cm, obliczono ze wzoru:

$$R_{rd} = \frac{P_{rd}}{h} \quad (3)$$

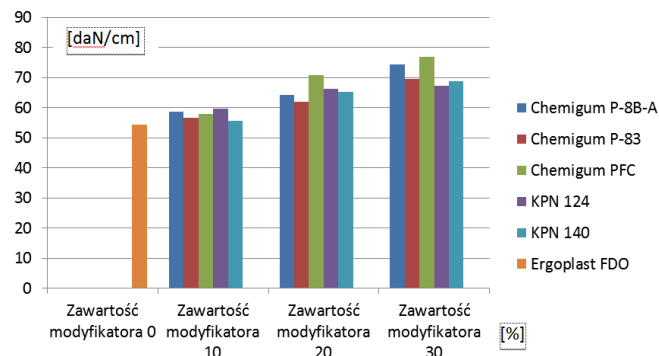
gdzie:

$P_{rd}$  - max siła przy której nastąpiło zerwanie próbki (daN)

h - grubość początkowa próbki (cm)

**Tab. 4.** Wpływ kauczuków nitylowych na wytrzymałość na rozdzielanie kompozycji PVC

Rodzaj modyfikatora	Zawartość modyfikatora [%]			
	0	10	20	30
Chemigum P-8B-A	0	58,6	64,2	74,4
Chemigum P-83	0	56,6	62	69,5
Chemigum PFC	0	57,8	70,8	76,8
KPN 124	0	59,6	66,2	67,3
KPN 140	0	55,5	65,3	68,8
Ergoplast FDO	54,3	0	0	0



**Rys. 3.** Wpływ kauczuków nitylowych na wytrzymałość na rozdzielanie zmiękczonego PVC w zależności od rodzaju i ich ilości

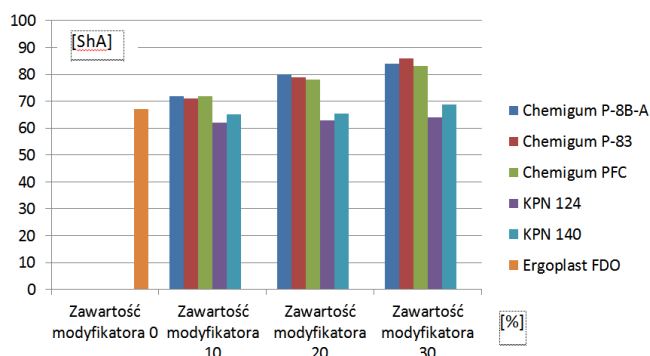
Na podstawie otrzymanych wyników że najlepsze właściwości wytrzymałościowe na rozdzieranie zaobserwowano w kompozytach PVC modyfikowanych kauczukami nitylowymi typu Chemigum PFC. W przypadku polskich kauczuków można zauważyć, że również powodują wzrost wytrzymałości na rozdzieranie, ale w mniejszym stopniu niż Chemigumy.

**Badanie twardości Shore'a**

Pomiar twardości Shore'a wykonano zgodnie z normą PN-80/C-04238 mierząc opór, jaki stawia badana próbka podczas zagłębiania w niej iglicy o określonym kształcie i wymiarach. Próbki wycięte z folii o grubości 1 mm o kształcie prostokątnych płytek o wymiarach 130 x 50mm umieszczono na stoliku pomiarowym aparatu Shore'a i płynnym ruchem dociśnięto twardościomierz tak, że jego stopka przylegała do próbki.

**Tab. 5. Wpływ kauczuków nitylowych na twardość Shore'a [ShA]**

Rodzaj modyfikatora	Zawartość modyfikatora [%]			
	0	10	20	30
	Twardość Shore'a [ShA]			
Chemigum P-8B-A	-	72	80	84
Chemigum P-83	-	71	79	86
Chemigum PFC	-	72	78	83
KPN 124	-	62	63	64
KPN 140	-	65	65,5	66
Ergoplast FDO	67	-	-	-



**Rys. 4. Wpływ kauczuków nitylowych na twardość Shore'a w zależności od rodzaju i ilości kauczuków nitylowych.**

Analizując wyniki badań, dla kauczuków typu Chemigum obserwuje się wzrost twardości wraz ze wzrostem ilości dodanego modyfikatora. Największą twardość wykazują plastyfikaty z dodatkiem Chemigumów P-8B-A i P-83, a nieco mniejszą Chemigum PFC. Natomiast dodatek krajowych kauczuków, zwłaszcza KPN-124 powoduje obniżenie twardości kompozycji PVC.

**Badanie właściwości użytkowych**

W prowadzonych badaniach wg normy PN-78/C-89067 jako kryterium oceny przyjęto wielkość ekstrakcji oznaczoną metodą wagową. Próbki wycięto z folii o grubości 2 mm w kształcie kwadratu o bokach 50 mm zważono z dokładnością do 0,0001 g, a następnie zawieszono w oleju silnikowym Superol na 72 godziny w temperaturze pokojowej (20 ± 3°C). Próbki po wyjęciu z oleju płukano benzyną i osuszano bibułą, a następnie poddano klimatyzacji na powietrzu przez 24 godziny, po czym ponownie zważono.

Zmianę masy badanej próbki po zanurzeniu (X) obliczono ze wzoru:

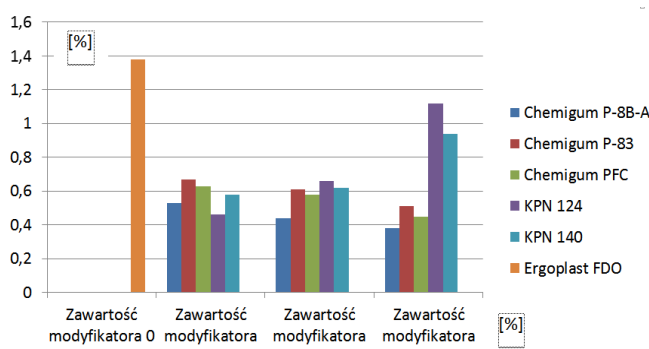
$$X_i = \frac{lm_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \tag{4}$$

gdzie:  
 m<sub>1</sub> - masa próbki przed zanurzeniem(g),  
 m<sub>2</sub> - masa próbki po wyjęciu z kąpieli (g)

**Odporność plastyfikatu PVC na działanie oleju silnikowego**

**Tab. 6. Wpływ kauczuków nitylowych na odporność na olej silnikowy kompozycji PVC**

Rodzaj modyfikatora	Zawartość modyfikatora [%]			
	0	10	20	30
	Odporność na działanie oleju silnikowego[%]			
Chemigum P-8B-A	-	0,53	0,44	0,38
Chemigum P-83	-	0,67	0,61	0,51
Chemigum PFC	-	0,63	0,58	0,45
KPN 124	-	0,46	0,66	1,12
KPN 140	-	0,58	0,62	0,94
Ergoplast FDO	1,38	-	-	-



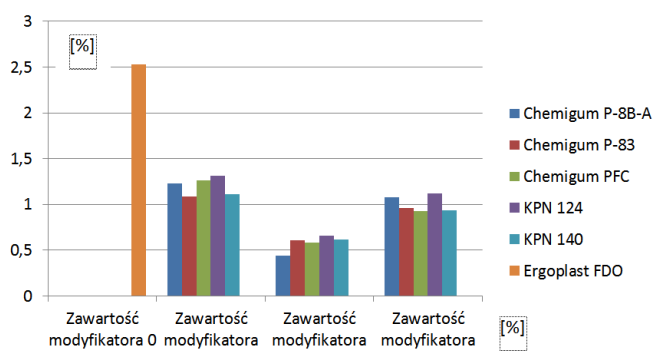
**Rys. 5. Wpływ kauczuków nitylowych na odporność na olej silnikowy kompozycji PVC w zależności od rodzaju i ich ilości**

Modifikacja kompozycji PVC kauczukami typu Chemigum znacznie poprawia odporność na działanie oleju silnikowego, tym bardziej im większy ich udział. Najbardziej korzystny wpływ wykazuje Chemigum P-8B-A. Kauczuki KPN-124 i KPN-140 również są odporne na działanie oleju silnikowego.

**Odporność plastyfikatu PVC na działanie oleju napędowego**

**Tab. 7. Wpływ kauczuków nitylowych na odporność na olej napędowy kompozycji PVC [%]**

Rodzaj modyfikatora	Zawartość modyfikatora [%]			
	0	10	20	30
	Odporność na działanie oleju napędowego [%]			
Chemigum P-8B-A	0	1,32	1,23	1,08
Chemigum P-83	0	1,74	1,09	0,96
Chemigum PFC	0	1,92	1,26	0,93
KPN 124	0	2,22	1,31	1,12
KPN 140	0	2,36	1,11	0,96
Ergoplast FDO	2,53	0	0	0



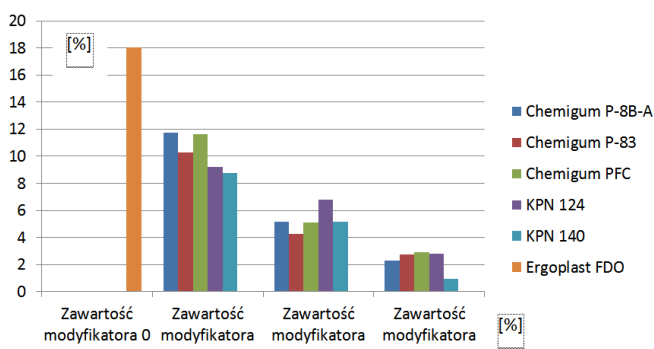
**Rys. 6.** Wpływ kauczuków nitylowych na odporność na olej napędowy kompozycji PVC w zależności od rodzaju i ich ilości

W przypadku odporności plastyfikatów PVC na działanie oleju napędowego najlepsze własności wykazuje kauczuk Chemigum P-83 oraz KPN-140.

### Odporność plastyfikatu PVC na działanie benzyny

**Tab. 8.** Wpływ kauczuków nitylowych na odporność na benzynę kompozycji PVC [%]

Rodzaj modyfikatora	Zawartość modyfikatora			
	0	10	20	30
	Odporność na działanie benzyny [%]			
Chemigum P-8B-A	0	11,74	5,14	2,31
Chemigum P-83	0	10,26	4,28	2,76
Chemigum PFC	0	11,63	5,11	2,88
KPN 124	0	9,19	6,77	2,78
KPN 140	0	8,74	5,18	2,31
Ergoplast FDO	18,05	0	0	0



**Rys. 7.** Wpływ kauczuków nitylowych na odporność na benzynę kompozycji PVC w zależności od rodzaju i ich ilości

Modyfikacja kompozycji PVC za pomocą kauczuków nitylowych zarówno krajowych jak i importowanych wpływa na zwiększenie odporności na benzynę.

### Odporność plastyfikatu PVC na działanie niskich temperatur

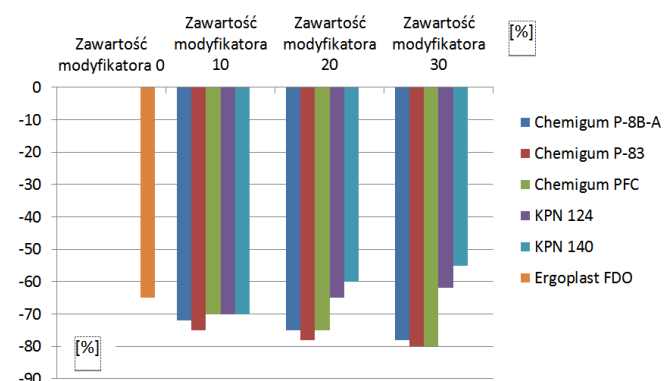
Badanie odporności plastyfikatów na niskie temperatury wykonano zgodnie z normą PN-86/C-89055 na próbkach folii w postaci pasków o wymiarze 130 x 10 x 1 mm. Ochłodzono próbki w kształcie paska złożonego w pętlę do określonej temperatury, a następnie ściśnięciu tej pętli płytą dociskającą do odległości równej dwukrotnej grubości badanej próbki. Próbki umieszczono w zaciskach przyrządu, opuszczono górną dociskającą płytę przyrządu w ten sposób, aby jej dolna powierzchnia znajdowała się w odległości 30 mm od górnej powierzchni podstawy przyrządu. Następnie przyrząd wraz z próbkami zanurzono w kąpeli oziębiającej.

Po 900 s (15 min) przebywania w kąpeli w zadanej temperaturze opuszczono górną płytę dociskającą do odległości

równej dwukrotnej grubości badanych próbek. Po upływie 40 sekund przyrząd z próbkami wyjmowano z kąpeli i poddano próbki oględzinom. Temperatura, w której żadna próbka nie wykazała pęknięć (lub złamań) widocznych nieuzbrojonym okiem przyjmowano jako wynik pomiaru.

**Tab.9.** Wpływ kauczuków nitylowych na odporność na niskie temperatury kompozycji PVC [°C].

Rodzaj modyfikatora	Zawartość modyfikatora [%]			
	0	10	20	30
	Odporność na niskie temperatury [°C]			
Chemigum P-8B-A	0	-72	-75	-78
Chemigum P-83	0	-75	-78	-80
Chemigum PFC	0	-70	-75	-80
KPN 124	0	-70	-65	-62
KPN 140	0	-70	-60	-55
Ergoplast FDO	-65	0	0	0



**Rys. 8.** Wpływ kauczuków nitylowych na odporność na niskie temperatury kompozycji PVC w zależności od rodzaju i ilości

Im większy udział kauczuków nitylowych typu Chemigum, tym wyższa odporność na niskie temperatury kompozytów PVC. Natomiast w przypadku krajowych kauczuków nitylowych, odporność plastyfikatów w niskich temperaturach jest stabilna tylko przy małych ilościach wagowych. Wraz ze wzrostem dodanego modyfikatora znacząco zmniejsza się odporność kompozycji PVC na działanie niskich temperatur.

### PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Stosowanie Chemigumów do modyfikacji kompozycji PVC na spody obuwi ochronnego jest bardzo korzystne, gdyż oprócz poprawy odporności na benzynę i oleje uzyskuje się plastyfikaty o bardzo wysokiej odporności na niskie temperatury. Jeśli chodzi o krajowe kauczuki nitylowe ich działanie należy wstępnie ocenić pozytywnie tym nie mniej niektóre właściwości, głównie mrozoodporność wymagają jeszcze dopracowania i poprawy. W tym celu należałoby przeprowadzić badania stabilności w danym zakresie temperatur biorąc pod uwagę wybór kauczuku o różnej zawartości akrylonitrylu.

Modyfikacja kompozycji PVC kauczukami nitylowymi, zarówno typu Chemigum jak i kauczukami krajowymi powoduje wzrost wytrzymałości na rozdieranie oraz twardość w miarę wzrostu ich udziału. Największą twardość wykazują plastyfikaty z dodatkiem Chemigumów P-8B-A i P-83, a najmniejszą Chemigum PFC. Natomiast dodatek krajowych kauczuków zwłaszcza KPN-124 powoduje obniżenie twardości kompozycji PVC.

Krajowe kauczuki nitylowe obniżają wytrzymałość na rozciąganie i częściowo wydłużenie względne przy zerwaniu, co może świadczyć, że kauczuki te mają słabsze działanie uelastyczniające.



Największą wytrzymałość na rozciąganie mają kauczuki typu Chemigum PFC oraz P - 83.

Dodatek kauczuków nitylowych typu Chemigum do kompozycji PVC powoduje niewielki spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu w porównaniu z kauczukami krajowymi.

Największą wytrzymałość na rozdzieranie mają kauczuki typu Chemigum PFC.

W mniejszym stopniu natomiast wrasta wytrzymałość krajowych kauczuków nitylowych.

Im większy udział modyfikatorów typu Chemigum zwłaszcza P-83 i PFC, tym większa odporność na działanie oleju silnikowego, napędowego, benzyny i niskich temperatur. Jeśli chodzi o krajowe kauczuki KPN-124 i KPN-140 odporność na olej napędowy i benzynę wzrasta, natomiast maleje odporność na olej silnikowy i niskie temperatury.

## BIBLIOGRAFIA

1. Gajewski M., Chemia i technologia elastomerów. Skrypt nr 5. Politechnika Radomska 1997
2. Roszkowski T., Folie z polichloru winylu. WNT Warszawa 1969.
3. Oblój-Muzaj M., Świerż - Motysia B., Szablowska B., Polichlorek winylu. WNT Warszawa 2013.
4. Żenkiewicz M., Stepczyńska M., Karasiewicz T., Moraczewski K., Rytlewski P., Metody badań i oceny niektórych właściwości tworzyw polimerowych. Wydawnictwo Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz 2012.
5. Szlezyngier Wł., Brzozowski Z., Tworzywa sztuczne, polimery specjalne inżynierskie. Tom II Politechnika Rzeszowska 2012.
6. Dobrosz K., Matysiak A., Tworzywa sztuczne - materiałoznawstwo i przetwórstwo. WSiP Warszawa 1994.
7. Witekowie M., Podstawy chemii i przetwórstwo polimerów. Politechnika Łódzka. Łódź 1972.
8. Rudzka R., Polimery 1971, nr 9 - 10.
9. Lipski R., Rozwój produkcji materiałów obuwniczych w Polsce. Referat wygłoszony na VI Kongresie SWP w Łodzi, 1988 opublikowany w Wiadomości Produkcyjne 1998 nr 7.
10. Szczesio M., Sobczyński J., Własności elastyczne i mrozoodporność materiałów na spody obuwia - Materiały VI Międzynarodowej Konferencji Naukowej Obuwników i Garbarzy. Radom, 24 - 25 V 1990.
11. Szlezyngier W., Tworzywa sztuczne. Tom I, Politechnika Rzeszowska. Rzeszów 1996.
12. Receptura składu mieszanki wg autorstwa Ryszarda Lipskiego.

*carried out in the Company 'Pol-Plast 'in Pionki. It was found that the addition of Chemigumów positive effect on the properties of composites used on the soles of safety footwear.*

Autorzy:

mgr inż. **Renata Nowak** – Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Wydział Mechaniczny

dr hab. inż. **Wojciech Żurowski** – Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Wydział Mechaniczny; wzurow@uthrad.pl

## EVALUATION OF SOME PROPERTIES OF MODIFIED COMPOSITES USED PVC SOLES OF SAFETY FOOTWEAR

### *Abstract*

*The paper presents the results of physical and mechanical properties and performance rubbers modified PVC composites used on the soles of safety footwear. The study used the type rubbers Polish KPN-124 and KPN-140 and for comparison with imports Goodyear Chemigum type: P-8B-A, P-83 and PFC. The study was*