

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Polimerów

Rozprawa doktorska

**SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI
NOWYCH UNIEPALNIONYCH PIANEK POLIURETANOWYCH
OTRZYMYWANYCH Z UŻYCIEM SUROWCÓW ODNAWIALNYCH**

mgr inż. Łukasz Piszczyk

Promotor: dr inż. Józef Tadeusz Haponiuk, prof. nadzw. PG

Gdańsk, 2011

Mamie,

Magdzie

Serdecznie dziękuję:

dr hab. inż. Józefowi Haponiukowi
za wsparcie, pomoc oraz za cenne wskazówki;

dr inż. Michałowi Strankowskiemu
za pomoc i wsparcie;

mgr inż. Magdalenie Danowskiej
za pomoc, wsparcie i motywacje;

prof. dr hab. inż. Adolfowi Balasowi
za pomoc i cenne wskazówki;

panu Andrzejowi Stelmasikowi
za pomoc i cenne wskazówki;

Wszystkim Pracownikom i Doktorantom Katedry Technologii Polimerów

Spis treści

| | |
|---|----|
| Spis treści | 6 |
| STRESZCZENIE | 9 |
| Streszczenie w języku angielskim | 10 |
| Wykaz ważniejszych skrótów i symboli | 11 |
| WSTĘP | 12 |
| I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA | 14 |
| 1. Sztywne pianki poliuretanowe | 14 |
| 2. Surowce stosowane w procesie otrzymywania spienionych materiałów poliuretanowych | 18 |
| 2.1. Surowce polioliowe | 18 |
| 2.2. Surowce izocyjanianowe | 22 |
| 2.3. Porofory | 23 |
| 2.4. Katalizatory | 25 |
| 2.5. Substancje powierzchniowo czynne | 27 |
| 2.6. Substancje dodatkowe | 28 |
| 3. Pianki poliuretanowe otrzymywane z wykorzystaniem surowców odnawialnych | 28 |
| 3.1. Pianki poliuretanowe otrzymywane przy udziale olejów roślinnych | 28 |
| 3.2. Pianki poliuretanowe otrzymywane z glikolizatów | 31 |
| 4. Nanokompozyty polimerowe | 33 |
| 4.1. Napełniacze krzemianowe, krzemiany warstwowe | 34 |
| 4.2. Nanokompozyty poliuretanowe | 36 |
| 4.3. Pianki poliuretanowe modyfikowane nanonapełniaczami | 38 |
| 5. Palność materiałów poliuretanowych | 41 |
| 5.1. Palność materiałów polimerowych | 41 |
| 5.2. Palność poliuretanów | 43 |
| 5.3. Wymagania przeciwpożarowe stawiane piankom poliuretanowym | 46 |
| 5.4. Metody uniepalniania pianek poliuretanowych | 46 |
| 5.5. Związki uniepalniające stosowane w technologii otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych | 48 |
| III. CELE POZNAWCZE I PRAKTYCZNE PRACY | 57 |
| IV. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA | 58 |
| A. SZTYWNE PIANKI POLIURETANOWO-POLIGLICERYNOWE | 58 |
| 6. Charakterystyka substratów poliglicerynowych | 58 |
| 6.1. Charakterystyka pozostałych substratów używanych do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych | 61 |
| 7. Synteza sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych | 64 |

| | |
|---|-----|
| 8. Metody badawcze oraz aparatura pomiarowa wykorzystana w trakcie realizacji prac badawczych | 65 |
| 9. Wyniki badań sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych | 72 |
| 9.1. Wyniki badań reologicznych przedmieszek polioliowych | 72 |
| 9.2. Badania struktury sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych | 77 |
| 9.3. Wyniki badań właściwości fizycznych | 87 |
| 9.4. Wyniki badań właściwości mechanicznych | 96 |
| 9.5. Wyniki badań właściwości termicznych | 99 |
| B. SZTYWNE PIANKI POLIURETANOWO-POLIGLICERYNOWE | |
| O ZMNIĘSZONEJ PALNOŚCI | 106 |
| 10. Charakterystyka substratów stosowanych do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności | 106 |
| 10.1. Związki uniepalniające | 106 |
| 11. Synteza sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności | 108 |
| 12. Badania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności | 109 |
| 12.1. Wyniki badań parametrów syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności | 109 |
| 12.2. Badania struktury sztywnych pianek poliuretanowo - poliglicerynowych o zmniejszonej palności | 116 |
| 12.3. Wyniki badań właściwości fizycznych | 130 |
| 12.4. Wyniki badań właściwości mechanicznych | 136 |
| 12.5. Wyniki badań właściwości termicznych | 145 |
| C. SZTYWNE NANOPIANKI POLIURETANOWO-POLIGLICERYNOWE | 152 |
| 13. Charakterystyka substratów stosowanych do syntezy nanopianek poliuretanowych | 152 |
| 13.1. Nanonapełniacze glinokrzemianowe | 152 |
| 14. Synteza sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych | 154 |
| 15. Badania sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych | 155 |
| 15.1. Wyniki badań syntezy sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych | 155 |
| 15.2. Wyniki badań struktury sztywnych nanopianek poliuretanowych | 162 |
| 15.3. Wyniki badań właściwości fizycznych | 177 |
| 15.4. Wyniki badań właściwości mechanicznych | 183 |
| 15.4. Wyniki badań właściwości termicznych | 191 |
| 16. Założenia technologiczne do projektu procesowego otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych | 196 |

| | |
|--|-----|
| 16.1. Schemat blokowy instalacji do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych..... | 196 |
| 16.2. Wyniki badań przechowywania mieszanin polioliowych | 197 |
| 17. Dyskusja uzyskanych wyników | 212 |
| 17.1. Wnioski końcowe..... | 219 |
| Literatura..... | 221 |
| Wykaz działalności naukowej..... | 228 |

STRESZCZENIE

Niniejsza praca pt. „*Synteza i właściwości nowych niepalnionych sztywnych pianek poliuretanowych otrzymywanych z użyciem surowców odnawialnych*” obejmuje zasadniczo dwie części. W pierwszej z nich, teoretycznej, na podstawie analizy danych literaturowych, przedstawiono aktualne trendy w rozwoju bazy surowcowej dla przemysłu poliuretanowego i omówiono wpływ wybranych sposobów modyfikacji bazy surowcowej na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych. W części tej zawarto również opis wybranych zagadnień związanych z modyfikacją sztywnych pianek poliuretanowych nanonapełniaczami na bazie glinokrzemianów warstwowych oraz opisano ich wpływ na właściwości użytkowe tych materiałów. Zaprezentowano także zagadnienia związane z palnością materiałów polimerowych, ze szczególnym uwzględnieniem pianek poliuretanowych oraz przedstawiono aktualne kierunki rozwoju technologii otrzymywania spienionych materiałów poliuretanowych o zmniejszonej palności.

W części eksperymentalnej opisano syntezę i właściwości sztywnych pianek referencyjnych z surowców petrochemicznych oraz z surowców odnawialnych – poligliceryn, których źródłem jest produkt uboczny przy produkcji biopaliw. Częściowe zastąpienie petrochemicznego polioliu poliglicerynami wpływa na obniżenie kosztów produkcji sztywnych pianek poliuretanowych oraz znajduje pozytywne odbicie w bilansie środowiskowym CO₂.

Kolejnym etapem było zbadanie wpływu czterech związków niepalniających bezhalogenowych (grafit ekspandowany, Fyrol PNX, fosforan trietylu, fosforan tri(2-butoksyetylu)) oraz trzech nanonapełniaczy (Cloisite 30B, Laponite RD, Bentonit) na strukturę, właściwości fizyko-mechaniczne oraz palność otrzymanych układów.

Otrzymane modyfikowane sztywne pianki poliuretanowe scharakteryzowano przy użyciu następujących metod badawczych: spektroskopii IR, mikroskopii optycznej, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), kalorymetru stożkowego i analizy termograwimetrycznej. Analiza uzyskanych wyników wykazała, że pianki z udziałem poligliceryn charakteryzowały się zbliżonymi właściwościami termoizolacyjnymi oraz mechanicznymi w porównaniu z piankami wzorcowymi.

Streszczenie w języku angielskim

Presented PhD thesis entitled *Synthesis and properties of new rigid polyurethane foams obtained from renewable raw materials*” consists of two basic parts. In the first part, containing analysis of literature data, current trends in development of raw materials for polyurethane synthesis and chosen results of known modification methods are presented and discussed. The first part of the thesis describes also techniques of polyurethanes’ modifications with nanofillers based on layered silicates and their influence on properties of polyurethane foams. In addition, the combustibility of polymers, in particular of rigid polyurethane foams, and recent trends in technology of synthesis of foamed polyurethanes with reduced combustibility level are presented.

In the experimental part of the thesis, a method of synthesis and properties of rigid foams from petrochemical and renewable raw materials are presented. As renewable raw materials, due to the potential cost reduction, polyglycerol – obtained from by-product in biofuel production was applied. Then the influence of 4 different halogen - free flame retardants (expandable graphite, alkyl phosphate oligomer (Fyrol PNX), triethyl phosphate, tris(2-butoxyethyl) phosphate) and 3 nanofillers (Cloisite 30B, Laponite RD, Bentonite) was investigated.

Resulting modified rigid polyurethane foams were characterized with use of different experimental methods and techniques. According to the resulting data, foams modified with polyglycerol have similar thermal insulation and mechanical properties comparing to foams obtained from petrochemical polyol.

Wykaz ważniejszych skrótów i symboli

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa;
PUR – poliuretan;
SPPUR – sztywne pianki poliuretanowe;
pMDI – polimeryczny 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu;
MDI - 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu;
ODP – potencjał niszczenia ozonosfery;
GWP – zwiększenie efektu cieplarnianego;
DABCO – 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan;
Polycat 41 – (1,3,5-tris -3-dimetyloaminopropylo)heksahydro -s-triazyna;
PT PUR – elastyczna pianka poliuretanowa;
SPC – środek powierzchniowo czynny;
EG – grafit ekspandowany;
PIR-PUR – sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyanurowe;
TEP – fosforan trietylu;
ATH – wodorotlenek glinu;
RF 551 – oligoeterol, produkt oksypropylenowania sorbitolu, $L_{OH} = 410$ [mg KOH/g];
Pole - poligliceryna o liczbie hydroksylowej $L_{OH} = 190$ [mg KOH/g];
PGK - poligliceryna o liczbie hydroksylowej $L_{OH} = 290$ [mg KOH/g];
 K_{tri} - 2-[2-(dimetyloamino)etoksy]etanol;
 K_{12} - 33% roztwór octanu potasu w glikolu etylenowym;
DMA – dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna;
MMT – montmorylonit;
XRD – dyfrakcja promieni rentgenowskich;
TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa;
FTIR – spektroskopia w podczerwieni;
TGA – analiza termogravimetryczna;
DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa;
OI – indeks tlenowy;
NMR – magnetyczny rezonans jądrowy;
EDX – spektrografia służąca do detekcji pierwiastków;
HRR – szybkość wydzielania ciepła;
MLR – szybkość ubytku masy;
HOC – efektywne ciepło spalania;
THR – całkowita ilość wydzielonego ciepła;
SEA – współczynnik osłabienia kontrastu;
 P_0 – pianka nienapełniona;
 P_0 RF 551 – pianka na bazie Rokopolu RF 551;
 $P_{6\%GE}$ – pianka zawierająca związek uniepalniający, grafit ekspandowany w ilości 6% mas.;
 $P_{6\%F}$ - pianka zawierająca związek uniepalniający, Fyrol PNX w ilości 6% mas.;
 $P_{3\%TEP}$ - pianka zawierająca związek uniepalniający, fosforan trietylu w ilości 3% mas.;
 $P_{3\%T}$ - pianka zawierająca związek uniepalniający, fosforanem tri(2-butoksyetylu) w ilości 3% mas.;
 $P_{3\%Cl_0}$ – pianka zawierająca nanonapełniacz Cloisite® 30B w ilości 3% mas.;
 P_{RD} – pianka zawierająca nanonapełniacz Laponite® RD;
 P_{BE} – pianka zawierająca nanonapełniacz Bentonit;
70 Pole – pianka na bazie poligliceryny Pole, gdzie zawartość poligliceryny w mieszaninie polioliowej wynosi 70% gramorównoważnika polioliu petrochemicznego;
35 PGK – pianka na bazie poligliceryny PGK, gdzie zawartość poligliceryny w mieszaninie polioliowej wynosi 35% gramorównoważnika polioliu petrochemicznego.

WSTĘP

W ostatnich latach obserwujemy ciągle wzrost produkcji materiałów poliuretanowych, których 80% stanowią pianki poliuretanowe. Spienione tworzywa uretanowe zyskały znaczącą pozycję wśród tworzyw piankowych ze względu na masowe zastosowanie w postaci sztywnej, elastycznej lub integralnej oraz na możliwości ich modyfikacji, poprzez zmienianie rodzaju surowców, ich wzajemnego stosunku ilościowego oraz warunków przetwórczych. W zależności od składu chemicznego otrzymywane pianki mogą mieć wysoką wytrzymałość mechaniczną, posiadać właściwości tłumiące, szczególną odporność na warunki atmosferyczne oraz na działanie rozpuszczalników organicznych czy olejów.

Wymagania stawiane piankom poliuretanowym, jako materiałom konstrukcyjnym, dotyczą ich właściwości mechanicznych, fizykochemicznych jak również palności. Obecnie obserwuje się wzrost zapotrzebowania na pianki o wysokich właściwościach mechanicznych, zmniejszonej palności oraz ograniczonym dymieniu w procesie spalania. Z tego też względu pojawia się potrzeba opracowania nowych układów surowcowych, w celu uzyskania materiałów o właściwościach spełniających wymogi norm jakościowych oraz bezpieczeństwa. Przepisy Unii Europejskiej zakazują od niedawna używania halogenowych związków uniepalniających, ze względu na ich toksyczny oraz negatywny wpływ na środowisko.

Poliole oraz izocyjaniany to podstawowe surowce stosowane w technologii otrzymywania spienionych materiałów poliuretanowych. Obecnie w przemyśle stosuje się głównie surowce pochodzenia petrochemicznego. Aktualnie prowadzi się coraz więcej prac związanych z zastąpieniem klasycznych surowców polioliowych polioliami pochodzenia roślinnego (otrzymanymi z oleju palmowego, rzepakowego, słonecznikowego, lnianego, rycynowego) oraz z glikolizatów.

W procesie otrzymywania biopaliw jednym z produktów ubocznych jest frakcja glicerynowa, której ilość wynosi około 12% wszystkich produktów. Stanowi ona odpad poprodukcyjny. W podjętych badaniach postanowiono pójść zgodnie z nowymi trendami w poszukiwaniu surowców ze źródeł odnawialnych i podjęto pracę zmierzającą do wykorzystania poligliceryn (otrzymanych w reakcjach polimeryzacji gliceryn), jako tańszego surowca polioliowego, mającego mniejszy wpływ na środowisko naturalne.

Istotą niniejszej pracy jest opracowanie nowych sztywnych pianek poliuretanowych z zastosowaniem poligliceryn jako zamiennika klasycznego składnika polioliowego oraz określenie wpływu tych substratów na strukturę i właściwości użytkowe sztywnych pianek

poliuretanowych. Taka modyfikacja może być alternatywą dla klasycznych pianek poliuretanowych (syntezowanych z petrochemicznych polioli) i może pozwolić na otrzymanie nowych materiałów charakteryzujących się odmiennymi, unikatowymi właściwościami.

Poliuretany zalicza się do materiałów łatwopalnych. Odnosi się to szczególnie do wyrobów piankowych, w których bardzo rozwinięta struktura komórkowa jest podatna na spalanie. Spalaniu poliuretanów towarzyszy wydzielanie toksycznych dymów i gazów. Aktualnie publikuje się coraz więcej prac dotyczących wprowadzenia do matrycy poliuretanowej środków zmniejszających palność, w tym także halogenopochodnych. W przedstawionej pracy podjęto badania nad uniepalnianiem sztywnych pianek poliuretanowych przy użyciu antypirenów bezhalogenowych i określeniu ich wpływu na właściwości użytkowe oraz palność sztywnych pianek poliuretanowych.

W ostatnich latach obserwujemy ciągły wzrost zainteresowania nanonapełniaczami, które stosowane są jako modyfikatory właściwości użytkowych materiałów polimerowych. Nanonapełniacze zaczynają być też stosowane w technologii otrzymywania materiałów poliuretanowych. W literaturze możemy znaleźć dużo informacji dotyczących wpływu nanonapełniaczy na właściwości użytkowe modyfikowanych materiałów, brakuje natomiast szczegółowej informacji na temat wpływu nanonapełniaczy na palność modyfikowanych nimi układów poliuretanowych. W podjętych badaniach przyjęto więc hipotezę, że wpływ nanonapełniaczy, głównie glinokrzemianów na palność, strukturę i właściwości użytkowe otrzymanych nowych sztywnych pianek poliuretanowych będzie korzystny.

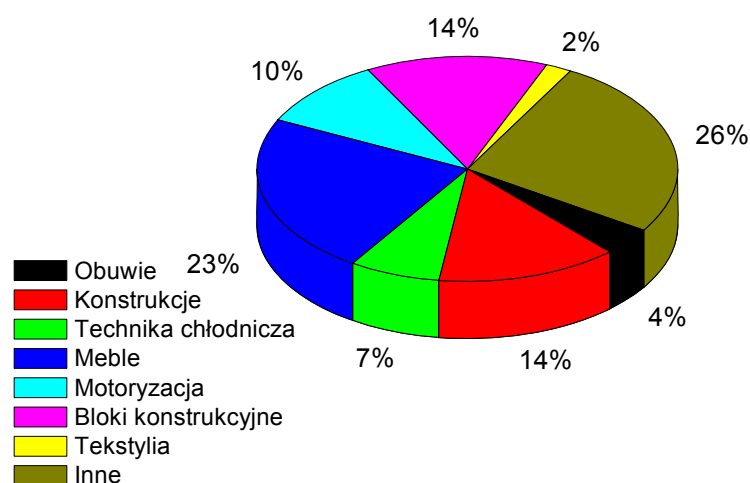
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Sztywne pianki poliuretanowe

Rozwój chemii i technologii poliuretanów jest znakomitym przykładem postępu, jaki dokonał się w ostatnich dziesięcioleciach w dziedzinie tworzyw sztucznych ^[1,2]. Poliuretany otrzymane przez Bayera w 1937 roku zostały bardzo szybko zauważone i wdrożone do produkcji. Wynalazek ten przyczynił się do powstania nowoczesnego przemysłu produkującego szereg odmian tych materiałów oraz surowców do ich wytwarzania ^[3,4,5,6]. Szczególną pozycję, jako produkty powszechnego użytku, zajmują pianki poliuretanowe, które dość szybko stały się materiałami produkowanymi masowo ^[7,8].

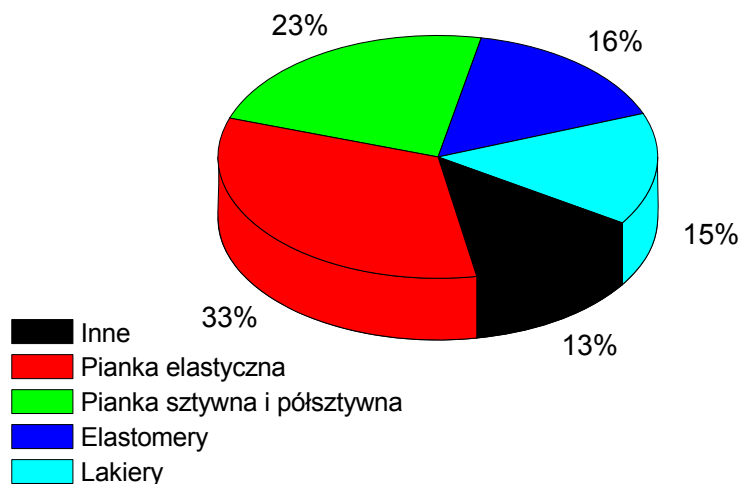
Pierwsze pianki poliuretanowe zastały otrzymane w 1947 r., również przez Bayera, natomiast poliuretany elastyczne zsyntezował po raz pierwszy Höchtelen w roku 1952. Kolejne lata przynosiły opracowania technologii wytwarzania poliuretanów w oparciu o poliestrole, a następnie polieterole, co znacznie obniżyło koszty produkcji poliuretanów ^[9]. Po raz pierwszy piankowe tworzywa uretanowo-izocyjanurowe spieniane chlorowcoalkanami otrzymał A. Sayight ^[10]. Otrzymane pianki charakteryzowały się większą odpornością cieplną i mniejszą palnością niż pianki poliuretanowe. Ich wadą była zbyt duża kruchość.

W Europie około 70% zapotrzebowania na PUR przypada na państwa Europy Zachodniej, gdzie wzrost zużycia w 2004 roku wynosił około 2,2% w skali roku ^[11]. Państwa Europy Wschodniej i Środkowej takie jak Turcja, Rosja, Polska to aktualnie te, gdzie produkuje się i zużywa z roku na rok coraz więcej poliuretanów, a roczny przyrost zużycia wynosi ok. 6 - 8%. Na rys. 1 przedstawiono kierunki zastosowań PUR w Europie w 2005 roku.



Rysunek 1. Kierunki zastosowań materiałów poliuretanowych w roku 2005 ^[12].

Światowa produkcja materiałów poliuretanowych, wśród których dominującą rolę odgrywają pianki elastyczne i sztywne, których procentowy udział wynosi 56%, w 2010 roku wyniosła ok. 17 mln ton. Na rysunku 2 zestawiono udział procentowy poszczególnych materiałów poliuretanowych ^[12].



Rysunek 2. Zestawienie głównych materiałów poliuretanowych i ich udział procentowy ^[12].

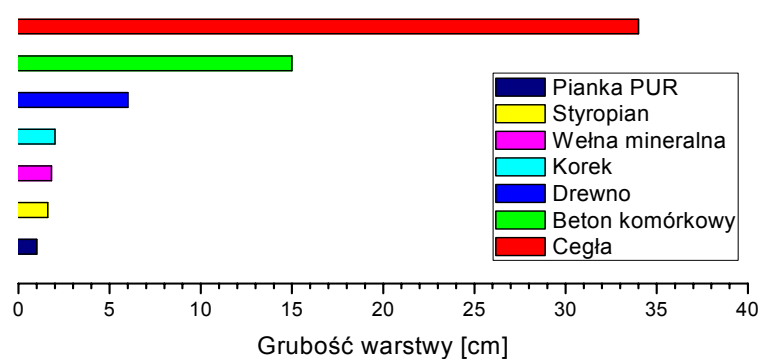
Poliuretany są jednymi z częściej stosowanych tworzyw sztucznych. Tylko w roku 2008 zapotrzebowanie krajów Europy na te materiały wynosiło 3,4 mln ton, co daje 7% całości zapotrzebowania na tworzywa sztuczne ^[13]. Wynika to z ogromnej ilości możliwych kompozycji PUR, a co za tym idzie szerokiego spektrum wykorzystywania materiałów poliuretanowych takich jak: artykuły techniczne, powłoki, pianki, materiały klejące, uszczelki, skóra syntetyczna, membrany ^[14].

Kierunki zastosowań sztywnych pianek poliuretanowych związane są z ich właściwościami fizycznymi (gęstość, współczynnik przewodnictwa ciepła) mechanicznymi (wytrzymałość na ściskanie, kruchość) oraz palnością ^[15]. Niezwykle ważnymi czynnikami warunkującymi rozwój tworzyw PUR są wyniki badań nad wyeliminowaniem z procesu ich produkcji związków zarówno toksycznych, jak i stanowiących zagrożenie dla życia i środowiska naturalnego ^[16].

Sztywne pianki poliuretanowe (SPU) charakteryzują się wysokim stopniem usieciowania, niską gęstością pozorną oraz porowatą strukturą. Materiały te zalicza się do grupy najlepszych z dostępnych na rynku materiałów termoizolacyjnych. W ostatnim okresie w systemach poliuretanowych, zwłaszcza przeznaczonych do

otrzymywania izolacji termicznych, wprowadzono wiele modyfikacji. Przede wszystkim zmieniono rodzaj poroforów fizycznych wykorzystywanych w procesach spieniania poliuretanów [17]. Bardzo dobre właściwości termoizolacyjne sztywnych pianek poliuretanowych wynikają przede wszystkim z niewielkiego przewodnictwa ciepłego gazu spieniającego oraz odpowiedniej struktury komórkowej [18,19,20].

Ze względu na bardzo dobre właściwości termoizolacyjne sztywne pianki poliuretanowe są stosowane w budownictwie. Wartość współczynnika przewodzenia ciepła (λ) tych pianek, mierzona w średniej temperaturze 10 °C, wynosi najczęściej od 0,018 do 0,025 W/m·K i jest znacznie niższa w porównaniu z wartościami tego parametru dla innych znanych materiałów termoizolacyjnych [21,22]. Na rysunku 3 przedstawiono porównanie grubości warstwy różnych materiałów, skutkującej takim samym stopniem izolacji cieplnej.

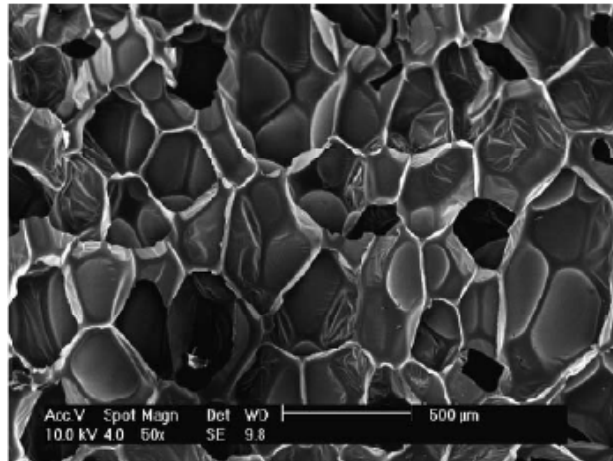


Rysunek 3. Porównanie grubości warstwy różnych materiałów potrzebnych do uzyskania tego samego efektu izolacji cieplnej [21].

Odpowiedni dobór surowców oraz warunki formowania umożliwiają otrzymanie pianek o zróżnicowanych właściwościach, stosownie do oczekiwanych kierunków ich eksploatacji. Pianki produkowane są zwykle w postaci płyt, kształtek lub jako systemy spienione bezpośrednio w wypełnianych przestrzeniach.

Sztywne pianki poliuretanowe znajdują także zastosowanie jako lekkie elementy konstrukcyjne. Tak wykorzystywane tworzywa piankowe mają strukturę o zamkniętych porach. Pianki o otwartych porach charakteryzują się całkowitą przepuszczalnością wody i powietrza oraz zwiększoną elastycznością [23].

Tworzywa piankowe posiadają budowę komórkową (rys. 4). Komórki są oddzielone od siebie żeberkami, które są swoistymi wzmocnieniami, tworzącymi się podczas procesu spieniania. Żeberka powstają w miejscu styku co najmniej trzech komórek, najczęściej w postaci pentagonalnych ścian. Poszczególne komórki składają się z 12 lub 14 ścian. Porowatość struktury ma duży wpływ na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych, im pory są mniejsze tym właściwości izolacyjne gotowego produktu są lepsze [24].



Rysunek 4. Struktura sztywnej pianki poliuretanowej [25].

Projektując sztywną piankę poliuretanową należy pamiętać, że istnieje wiele czynników, które mają istotny wpływ na jej właściwości użytkowe. Gęstość pozorną i zawartość komórek zamkniętych zależą od czynnika spieniającego. O jakości matrycy poliuretanowej stanowią składniki polioliowe oraz izocyjanianowe. Powyższe substraty uzupełnione katalizatorami, substancjami powierzchniowo czynnymi oraz odpowiednimi modyfikatorami są odpowiedzialne za uzyskanie pianki poliuretanowej o wymaganych właściwościach mechanicznych oraz fizyko-chemicznych [6,21].

W tabeli nr 1 przedstawiono przykładowe systemy pianek poliuretanowych oferowanych przez polskich producentów.

Tabela 1. Przykładowe systemy piankowe dostępnych na rynku [26,27,28].

| Lp. | Firma | System | Rodzaj | Zastosowanie |
|-----|------------------|---------------------|------------------------|---|
| 1 | Purinova | Izopianol 03 35N | natryskowe | Termoizolacyjna sztywna pianka |
| 2 | Purinova | Izopianol 50 45 P | blokowe | |
| 3 | Purinova | Izopianol 20 80 IS | konstrukcyjne | Produkcja sztywnej pianki, szczególnie do elementów formowanych (woblerki, ule, kłapy do kurników), elementy konstrukcyjne |
| 4 | Purinova | Izopianol 30 60 | do wyrobów formowanych | Termoizolacyjna sztywna pianka, szczególnie do elementów formowanych (woblerki, ule, spławiki) |
| 5 | Purinova | Izopianol 15 45 M | specyficzne (zalewowe) | Wypełnienie wielkogabarytowych przestrzeni konstrukcyjnych, izolacji zbiorników i chłodni |
| 6 | Polychem Systems | PUREX NG 0440 NF | natryskowe | Izolacje termiczne ścian, sufitów, dachów płaskich, zbiorników |
| 7 | Polychem Systems | PUREX WG 1012 NF 2K | zalewowe | Izolacja termiczna rurociągów, zbiorników, armatury, produkcji otulin termoizolacyjnych, elementów dekoracyjnych, płyt laminowanych |
| 8 | Polychem Systems | PUREX WG 30200 OR | zalewowe | |

2. Surowce stosowane w procesie otrzymywania spienionych materiałów poliuretanowych

Wiele związków chemicznych, stosowanych w przemyśle tworzyw sztucznych, wpływa negatywnie na człowieka oraz środowisko naturalne. Przepisy Unii Europejskiej ograniczają stosowanie niebezpiecznych związków chemicznych, co pociąga za sobą coraz większą potrzebę poszukiwań ekologicznych surowców i rozwiązań technologicznych [29,30].

W przypadku tworzyw poliuretanowych problem ochrony środowiska wystąpił po raz pierwszy w związku z koniecznością wyeliminowania tzw. freonów, które w XX w. były powszechnie stosowane jako czynniki spieniające w procesach wytwarzania pianek poliuretanowych (*Protokół Montrealski 1987*). Obecnie obserwuje się ukierunkowanie przemysłu chemicznego nie tylko na stosowanie substancji przyjaznych środowisku, ale także na wprowadzanie surowców ze źródeł odnawialnych oraz na rozwiązywanie problemu odpadów poprodukcyjnych i użytkowych na etapie projektowania procesów produkcyjnych [21].

2.1. Surowce poliolowe

2.1.1. Poliole na bazie petrochemicznej

Poliole są to związki wielowodorotlenowe, które w zależności od wprowadzonej grupy: estrowej czy eterowej, dzieli się na oligoestrole i oligoeterole. [9,12,21,31].

Oligoeterole są zwykle produkowane na bazie tlenku etylenu bądź tlenku propylenu i polimeryzowane z glikolami lub alkoholami wielowodorotlenowymi. Są odporne na hydrolizę, jednak ich wadą jest tendencja do utleniania zwłaszcza w podwyższonej temperaturze. Rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, zwykle mają postać bezbarwnych, nierozpuszczalnych w wodzie cieczy [32,33].

Oligoestrole otrzymuje się w reakcji glikoli z pochodnymi kwasu adypinowego lub tereftalowego. Pianki otrzymane z oligoestrolu charakteryzują się większą stabilnością termiczną [9,34].

W produkcji pianek poliuretanowych stosuje się także dodatki oksyloetylowanych lub oksylopropyloowanych pochodnych takich związków, jak: sacharoza, olej rycynowy, aminy aromatyczne i alifatyczne oraz sorbitol.

W tabeli 2 przedstawiono wybrane poliole stosowane w technologii sztywnych pianek poliuretanowych.

Tabela 2. Poliole poliestrowe stosowane do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych ^[26, 35, 36].

| Produkt | Firma | Liczba hydroksylowa [mg KOH/g] | Wygląd zewnątrzny/budowa | Zastosowanie |
|---------------|----------------|-----------------------------------|--|--|
| Poles 360/5 | Zachem S.A. | 340-400 | Ciecz | PUR pianka sztywna |
| Polios 420 | Purinova | 400-440 | Ciecz | PUR pianka sztywna, kleje |
| Polios 250 | Purinova | 240-260 | Ciecz barwy brązowej | PUR pianka sztywna, kleje |
| Polios 250 PA | Purinova | 230-260 | Ciecz | PUR - PIR |
| G1000 | Rokita S.A | 155-165 | Triol na bazie gliceryny | SPU |
| G441 | | 365-395 | Triol na bazie gliceryny | Sztywne pianki izolacyjne dla budownictwa i chłodziarstwa |
| G500 | | 290-310 | Triol na bazie gliceryny | |
| RS450 | | 310-330 | Poliol na bazie glikolu i sacharozy | |
| RF4855 | | 440-460 | Poliol na bazie sorbitolu | |
| RF551 | | 400-440 | Poliol na bazie sorbitolu | Sztywne pianki izolacyjne imitujące drewno dla budownictwa |
| RF55 | | 475-515 | Oksyalkilenowany sorbitol | Sztywne pianki izolacyjne dla budownictwa i chłodziarstwa |

2.1.2. Poliole z surowców roślinnych

W literaturze pojawia się coraz więcej informacji na temat polioli otrzymanych z olejów roślinnych. Surowce te pod względem budowy chemicznej są estrami gliceryny i wyższych nienasyconych kwasów tłuszczowych ^[37]. Do najbardziej rozpowszechnionych i najczęściej stosowanych olejów, z których otrzymuje się poliole, w zależności od położenia geograficznego, należą: dla Europy – olej rzepakowy, słonecznikowy ^[38,39], dla Azji – olej palmowy i kokosowy ^[40], dla USA olej sojowy ^[41,42,43]. Ogólne zainteresowanie otrzymywaniem polioli z surowców odnawialnych spowodowane jest ciągłym wzrostem cen gazu i ropy naftowej.

W Polsce najbardziej popularnym olejem, z którego można otrzymywać substraty polioloowe, jest olej rzepakowy, który jest triglicerydem nienasyconych wyższych kwasów

tłuszczowych, zawierającym średnio 61% reszt kwasu oleinowego, 21% reszt linolowego, 10% reszt linolenowego oraz 8% reszt nasyconych wyższych kwasów tłuszczowych. Pochodne oleju rzepakowego mogą być użyte jako reaktywne składniki do wytwarzania poliestrów, poliamidów oraz poliuretanów^[44].

Wytwarzanie polioli roślinnych może odbywać się na kilka sposobów. Jeden z nich polega na procesie dwuetapowym. W pierwszym etapie nienasycone kwasy tłuszczowe poddaje się reakcjom utleniania w celu uzyskania pochodnych epoksydowych, a następnie przeprowadza się reakcję otwarcia pierścieni epoksydowych w reakcji z donorami wodoru^[21, 45], co prowadzi do utworzenia grup hydroksylowych.

Epoksydacja oleju roślinnego może być prowadzona również w reakcji *in situ* z użyciem kwasu octowego i nadtlenu wodoru^[46] lub innych czynników utleniających.

W wyniku modyfikacji olejów roślinnych, można otrzymać poliole o liczbie hydroksylowej od kilkudziesięciu do powyżej 400 mg KOH/g oraz lepkości od kilkuset do ponad 10000 mPa·s^[21,47].

2.1.3. Poliole otrzymywane z gliceryny

Gliceryna od momentu swojego odkrycia stała się w krótkim czasie dostępna komercyjnie. Zaczęto używać jej do produkcji mydeł, kosmetyków oraz materiałów wybuchowych. W 1986 roku na skutek szybko rozwijającego się rynku kosmetyków i przetworzonej żywności produkcja gliceryny przekroczyła 555 tys. t. Zaczęto poszukiwać nowych źródeł tego surowca.

W tabeli 3 przedstawiono główne zastosowania gliceryn oraz ich udział w rynku.

Tabela 3. Zastosowanie gliceryny^[48].

| Zastosowanie | Udział w rynku |
|--------------------------|------------------|
| Farmaceutyki i kosmetyki | 26 |
| Estry | 17 |
| Żywice | 12 |
| <u>Poliole</u> | <u>12</u> |
| Żywność | 10 |
| Chemikalia różne | 10 |
| Przetwórstwo celulozy | 5 |
| Nitroceluloza | 4 |
| inne | 4 |

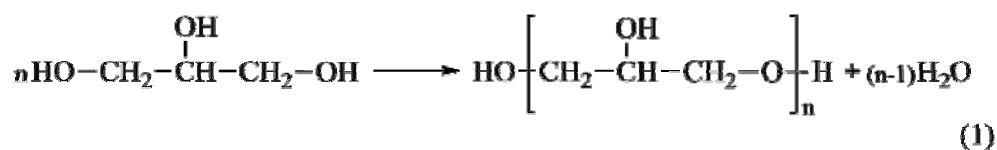
Wyszczególniona pozycja „poliole” w tabeli pokazuje zastosowanie gliceryny jako składnika polimeryzacji kondensacyjnej z kwasami wielozasadowymi, prowadzącej m.in. do żywic alkidowych, stosowanych w farbach olejowych. Polimery syntezowane z udziałem gliceryny, zwłaszcza poliestry, są z reguły biodegradowalne ^[48].

W ostatnich latach na skutek ciągle rosnących cen ropy naftowej Państwa Unii Europejskiej wydały nakaz oszczędzania oleju napędowego i stosowania w zamian biopaliwa. Dzięki ulgom podatkowym europejska produkcja biodiesla (dodawanego do oleju napędowego w ilościach od 5 do 20%) osiągnęła 3,18 mln t w 2005 r. (zdolności produkcyjne 4,23 mln t, z czego w Niemczech 1,9 mln t). Wynosiło to średnio 2% oleju napędowego sprzedanego w krajach Unii Europejskiej ^[49]. Dyrektywa unijna (weszła w życie w 2003 r.) obligowała kraje członkowskie do osiągnięcia 5,75% udziału biopaliw w rynku paliwowym w 2010 r. Zdolności wytwórcze biodiesla podwoiły się w Unii w ciągu 2 lat (2003–2005), a w 2006 r. przekroczyły 6 mln t. Do 2020 r. biopaliwa mają osiągnąć 20% zużycia paliw napędowych w Unii Europejskiej.

Na jedną tonę wytworzonych metylowych lub etylowych estrów kwasów tłuszczowych przypada 90 do 110 kg odpadowej gliceryny. Przed odprowadzeniem odpadowej gliceryny do ścieków trzeba oczyścić ją z katalizatora transestryfikacji (kwas lub zasada) i alkoholu (z reguły metanol), co pociąga za sobą koszty obciążające cenę biodiesla. Dodatkowo, odpadowa gliceryna musi być rozcieńczana, by nie zatruła złoza biologicznego w oczyszczalni ścieków, co zwiększa objętość ścieków. W ciągu 10 lat europejska produkcja gliceryny zwiększy się o 1,3 mln t, co dramatycznie wpłynie na jej rynek ^[48].

W Polsce biopaliwa otrzymuje się głównie w reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego ^[50,51,52]. Produktami tej reakcji są estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych oraz gliceryny. Jednym ze sposobów zagospodarowania odpadowej gliceryny jest reakcja polimeryzacji tego związku przy użyciu katalizatorów zasadowych ^[53,54,55,56], co prowadzi do otrzymania pełnowartościowego substratu polioliowego, służącego do otrzymywania materiałów polimerowych ^[57,58,59].

Poligliceryny otrzymuje się w reakcji polimeryzacji przy udziale katalizatorów (NaOH, KOH), glinokrzemianów i innych związków zasadowych (1). Są oligomerycznymi, hydrofilowymi związkami wielohydroksylowymi o średniej masie cząsteczkowej mieszczącej się w granicach od 750 do 3000 ^[60]. Poligliceryny rozpuszczają się w wodzie, wyższych oligomerach organicznych, alkoholu, rozpuszczalnikach polarnych. Są mało toksyczne i znalazły zastosowanie między innymi jako: środki powierzchniowo czynne, plastyfikatory, kleje, smary, środki bakteriobójcze i środki pianotwórcze ^[61,62].



2.1.4. Surowce poliolowe otrzymane z glikolizatów

Odpady materiałów poliuretanowych stanowią ok. 5,5% mas. całkowitej masy odpadów tworzyw sztucznych, a ich udział objętościowy jest znacznie większy. Poliuretany ponadto są stosunkowo drogim materiałem i dlatego ich ponowne użycie jest uzasadnione ekonomicznie [63,64].

Głównym celem metod recyklingu chemicznego jest otrzymanie produktu ciekłego, o właściwościach umożliwiających ponowne jego zagospodarowanie. Jednym z podstawowych problemów dotyczących recyklingu materiałów poliuretanowych jest fakt, że tworzywa te produkowane są w różnych postaciach i z różnych surowców. W literaturze opisanych jest kilka metod prowadzenia tego procesu przy użyciu różnych mediów (wody, alkoholi, glikoli, amin), jak również poprzez inne reakcje degradacji [21,65].

Najtańszą z przedstawionych wyżej metod otrzymywana ciekłych produktów z odpadów poliuretanowych jest ich glikoliza. Proces ten oraz możliwości wykorzystania glikolizatów do otrzymywania nowych materiałów poliuretanowych jest szeroko opisany w literaturze [66,67,68,69]. Obecnie proces glikolizy należy do rozwiązań, które są uwarunkowane ekonomicznie i zaczynają być stosowane na skalę przemysłową [70].

Głównym materiałem, który poddawany jest procesowi glikolizy na skalę przemysłową, jest poli(tereftalan etylenu) (PET) [71]. Od dawna znane są możliwości zastosowania poliolu otrzymanego w reakcji recyklingu PET i z powodzeniem zastosowanie go do otrzymywania pełnowartościowych porowatych materiałów poliuretanowych [72,73,74,75].

2.2. Surowce izocyjanianowe

Izocyjaniany stanowią drugą, obok polioli, grupę podstawowych substratów wykorzystywanych w technologii otrzymywania materiałów poliuretanowych. W technologii poliuretanów są to związki chemiczne posiadające co najmniej dwie grupy izocyjanianowe, które reagują w wyniku reakcji poliaddycji z grupami hydroksylowymi poliolu, tworząc ugrupowania uretanowe.

W technologii otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych najczęściej stosuje się ciekły, polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (pMDI).

Polimeryczny MDI jest ciekłym, nie destylowanym MDI lub pozostałością po destylacji MDI. Produkty handlowe są tańsze od czystego MDI, mają funkcyjność około 2,5 i lepkość rzędu 100÷300 mPa·s. Standardowy skład pMDI to 30÷50% izomeru 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu oraz tri-, tetra-, penta- i heksaizocyjaniany oraz około 10-20% poliizocyjanianów. Jest to izocyjanian stosowany głównie do wyrobu sztywnych pianek poliuretanowych.

Sztywne pianki poliuretanowe otrzymane z pMDI charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu z piankami otrzymanymi z pozostałych izocyjanianów (TDI, MDI). Zastosowanie polimerycznego diizocyjanianu difenylometanu pozwala otrzymać pianki o większej zdolności do opóźniania palenia oraz umożliwia zsyntezowanie spienionych materiałów poliuretanowych charakteryzujących się dobrą stabilnością termiczną [21].

W tabeli 4 zestawiono wybrane izocyjaniany dostępne na rynku.

Tabela 4. Surowce izocyjanianowe wybranych producentów [76].

| Nazwa handlowa | Typ | Nazwa producenta |
|--------------------------|------|------------------|
| Suprasec 5090 | pMDI | ICI |
| PAPI 901 | pMDI | Dow Chem. |
| Rubinate 1840 | pMDI | ICI |
| Caradate 30 | pMDI | Stell |
| Desmodur VP. PU 1520 A31 | pMDI | Bayer |

2.3. Porofory

Podstawowym środkiem spieniającym w technologii pianek PUR jest ditlenek węgla, powstający w reakcji izocyjanianu z wodą [9,21]. Oprócz wody, w technologii otrzymywania pianek poliuretanowych, stosuje się także porofory fizyczne. Użycie dodatkowego poroforu fizycznego zapewnia zmniejszenie gęstości pozornej, lepkości substratów oraz polepszenie właściwości termoizolacyjnych gotowych produktów [21,77].

Na mocy protokołów podpisanych w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku [78,79,80,81,82], skutecznie ograniczono stosowanie węglowodorów chloro-fluorowych (np. CFC-11), jako poroforów fizycznych, które w głównej mierze przyczyniały się do zubożenia warstwy ozonowej.

Obecnie porofory, aby mogły zostać wykorzystane w technologii spieniania materiałów poliuretanowych, muszą spełniać wiele różnorodnych wymogów.

W tabeli 5 przedstawiono kryteria doboru poroforów [83,84].

Tabela 5. Kryteria doboru poroforów ^[85,86].

| Kryteria | Cechy, kryteria |
|---------------------------|---|
| Kryteria fizyko-chemiczne | lotność |
| | molowe ciepło parowania |
| | reaktywność |
| | ciężar cząsteczkowy |
| | rozpuszczalność w surowcach do syntezy pianki PUR |
| | szybkość dyfuzji z poroforu z pianki |
| | współczynnik przewodzenia ciepła |
| Kryteria produkcyjne | toksyczność |
| | palność |
| | problemy technologiczne |
| | ryzyko ekonomiczne |
| Kryteria środowiskowe | potencjał niszczenia ozonosfery (ODP) |
| | wpływ na efekt cieplarniany (GWP) |

Na podstawie kryteriów fizyko-chemicznych stwierdzono, że idealny porofor fizyczny powinien charakteryzować się temperaturą wrzenia w zakresie 25÷50 °C.

Jeśli porofor posiada temperaturę wrzenia poniżej 25 °C, to uzyskana przy jego użyciu pianka ma tendencje do opadania, gdyż porofor odparowuje zbyt szybko, zanim jeszcze utworzy się struktura na tyle wytrzymała, by zatrzymać wydzielający się gaz. Natomiast w przypadku poroforu o temperaturze wrzenia powyżej 50 °C istnieje ryzyko powstania pianki o strukturze niecałkowicie wykształconej, z uwagi na jedynie częściowe odparowanie poroforu ^[9].

Inną, bardzo pożądaną, cechą poroforu jest dobra rozpuszczalność w mieszaninie polioliowej lub izocyjanianie oraz chemiczna bierność wobec składników mieszaniny pianotwórczej. Jest to szczególnie istotne w przypadku produkcji systemów piankowych, które są spieniane dopiero na miejscu zastosowania i często istnieje konieczność ich długiego przechowywania bądź transportu ^[77].

Węglowodory nasycone, stosowane zwykle jako kompozycje o szerokim spektrum temperatur wrzenia, są obecnie najczęściej używanymi poroforami do produkcji pianek sztywnych. Są one zwykle stosowane wraz z niewielkim dodatkiem wody. Woda reagując z izocyjanianem wydziela do układu porcje ciepła, która powoduje proces parowania poroforu fizycznego w początkowym etapie syntezy. Główną wadą węglowodorów jest łatwopalność i zdolność do tworzenia z powietrzem mieszanin wybuchowych. Zalety to mały ciężar cząsteczkowy i mały współczynnik przewodzenia cieplnego ^[87].

W tabeli 6 zestawiono właściwości poroforów stosowanych w technologii otrzymywania pianek poliuretanowych (gdzie ODP – potencjał niszczenia ozonosfery, GWP – zwiększenie efektu cieplarnianego, gdzie odniesienie stanowi ODP i GWP CFC-11).

Tabela 6. Właściwości poroforów stosowanych w technologii otrzymywania pianek poliuretanowych
[9,88,89]

| Nazwa | Wzór chemiczny | Temp. Wrzenia [°C] | ODP | GWP | Temp. Zapłonu [°C] | Zakres Wybuchu [% obj.] | Przewod. Ciepłne par [MW/m·K] | NDS [ppm] |
|-----------------|---|--------------------|------|-------|--------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------|
| CFC-11 | CFCl ₃ | 23,9 | 1,00 | 1,00 | brak | brak | 8,40 | 1000 |
| CFC-12 | CCl ₂ F ₂ | -29,8 | 1,00 | 2,80 | brak | brak | 9,65 | 1000 |
| HCFC -141b | CH ₃ CCl ₂ F | 32 | 0,11 | 0,09 | brak | 5,6 –17,7 | 9,70 | 500 |
| HCFC-22 | CHClF ₂ | -40,8 | 0,06 | 0,30 | brak | brak | 11,80 | 1000 |
| HCF -142 b | CH ₃ CCIF ₂ | -9,2 | 0,07 | 0,36 | brak | 9,0 –14,8 | 12,90 | 1000 |
| HFC 134a | CF ₃ CH ₂ F | -26,3 | 0 | 0,26 | brak | Brak | 12,30 | 1000 |
| HCF 245 ca | CF ₂ HCF ₂ CFH ₂ | 25,4 | 0 | 0,12 | brak | brak | 13,30 | b. d |
| HCF 245 fa | CF ₃ CH ₂ CHF ₂ | 15,3 | 0 | 0,21 | brak | brak | 14,00 | b. d |
| HFC 356 mffm | CF ₃ CH ₂ CH ₂ C F ₃ | 24,9 | 0 | 0,21 | brak | 7,3 – 9,6 | 14,70 | b. d |
| C – pentan | C ₅ H ₁₀ | 49,0 | 0 | <0,01 | - 39,00 | 1,1 – 8,7 | 12,00 | 600 |
| N – pentan | C ₅ H ₁₀ | 36,0 | 0 | <0,01 | - 40,00 | 1,3 – 8,0 | 14,80 | 600 |
| CO ₂ | CO ₂ | -87,8 | 0 | <0,01 | brak | brak | 16,50 | 5000 |

■ zabronione używanie ■ dozwolone używanie do 2030 roku ■ dozwolone używanie

2.4. Katalizatory

Niezbędnym surowcem do syntezy pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych są katalizatory. Mają one wpływ na jakość otrzymanej pianki, ale także na szybkość jej wytwarzania w poszczególnych etapach procesu. Stosując katalizatory mamy możliwość przyspieszenia jednej lub kilku z wielu reakcji, które zachodzą podczas tworzenia się pianek.

W syntezie sztywnych pianek PUR jako katalizatory stosuje się kwasy i zasady Lewisa. Mają one za zadanie zwiększyć szybkość procesu jak również sterować budową produktu na poziomie molekularnym i makrostrukturalnym kontrolując:

- kinetykę reakcji izocyjaniany – woda,
- kinetykę powstawania wiązań uretanowych, biuretowych i allofanianowych,
- szybkość żelowania,
- szybkość i ilość wydzielanego CO₂,
- czas odparowania poroforów fizycznych,

- gęstość pozorną pianki,
- strukturę i kształt komórek pianki ^[90].

Najbardziej wydajnymi katalizatorami z grupy zasad Lewisa są aminy trzeciorzędowe, które stosowane są do sterowania procesem spieniania pianek PUR, ze względu na szczególne właściwości przyspieszania reakcji izocyjanianów z wodą. Osiąga się dzięki ich wykorzystaniu wysokie wydajności wydzielania poroforu, przy stosowaniu surowców polioliowych o małej zdolności do tworzenia mieszaniny jednorodnej z wodą (poniżej 4% masowych), jak również możliwość użycia do procesu spieniania wody krystalizacyjnej pochodzącej z uwodnionych soli ^[9].

W tabeli 7 zestawiono najczęściej używane w syntezie pianek poliuretanowych katalizatory aminowe typu DABCO i Polycat.

Tabela 7. Wybrane katalizatory aminowe typu DABCO i Polycat ^[9, 91].

| Nazwa handlowa | Główne składniki | Uwagi |
|----------------|-------------------------------------|------------------------------|
| DABCO K – 15 | Oktawian potasowy w glikolu | 15% potasu |
| DABCO TMR | IV – rzędowa sól amoniowa w glikolu | - |
| DABCO TMR – 2 | IV – rzędowa sól amoniowa w glikolu | Opóźnione działanie |
| DABCO TMR – 3 | IV – rzędowa sól amoniowa w glikolu | TMR – 2 blokowany kwasem |
| Polycat 41 | Tris(dimetyloaminoetylo)triazyna | Stały katalizator |
| Polycat 5 | PMDETA | Silny katalizator spieniania |

Kolejną grupą katalizatorów używanych do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych są katalizatory metaloorganiczne. Katalizatory te stosowane są głównie do zwiększenia szybkości reakcji grup izocyjanianowych z grupami hydroksylowymi. Ich aktywności względne są wielokrotnie większe od aktywności amin trzeciorzędowych ^[9]. W syntezie sztywnych pianek poliuretanowych mają one za zadanie doprowadzić do wydajnego wzrostu łańcucha polimeru w otoczeniu konkurencyjnych reakcji izocyjanian – woda, odpowiedzialnych za proces spieniania.

W tabeli 8 zestawiono katalizatory metaloorganiczne używane w technologii otrzymywania pianek poliuretanowych.

Tabela 8. Katalizatory metaloorganiczne stosowane do otrzymywania materiałów poliuretanowych ^[9, 29]

| Nazwa | Zastosowanie |
|----------------------------|------------------------------------|
| Wodorowęglan sodu | Otrzymywanie półsztywnych PT PUR |
| Diocyan dibutylocynowy | PT PUR i sztywne pianki natryskowe |
| Dikaprylan cynawy | PT PUR blokowe, elastomery |
| Dilaurynian dibutylocynowy | Elastomery, PT PUR |
| Octan potasowy | Sztywne PT PUR |

| | |
|------------------------------|---|
| Tiokarboksylany dioktylocyny | Katalizatory o opóźnionym działaniu, PT PUR |
| Dichlorek dibenzyllocynowy | PT PUR |

2.5. Substancje powierzchniowo czynne

Substancje powierzchniowo czynne (SPC) mają duże znaczenie w technologii wytwarzania pianek, zwłaszcza tych o małych gęstościach, ponieważ umożliwiają m.in. otrzymanie materiałów o dobrych i równomiernych porach. SPC zapobiegają również opadaniu pianki po ustaniu wydzielania się poroforu [21]. Związki te są jednocześnie stabilizatorami pianki i czynnikami zmniejszającymi napięcie powierzchniowe. Umożliwiają dobre wymieszanie składników, stabilizują powstanie zarodków pęcherzyków gazu w mieszaninie reakcyjnej, zapobiegają łączeniu się pęcherzyków gazu oraz stabilizują proces formowania pianek i wpływają na jednolitą budowę otrzymanego wyrobu [21,92,93].

Obecnie jako środki powierzchniowo-czynne stosuje się głównie kopolimery polietero-polisiloksanowe [94]. Związki te zawierają w swojej strukturze zarówno część hydrofilową – polieterową, jak i hydrofobową – polisiloksanową. Część hydrofilowa nadaje związkowi mieszalność z surowcami poliuretanowymi, a część hydrofobowa jest odpowiedzialna za aktywność powierzchniową [95].

Dobierając odpowiedni SPC należy wziąć pod uwagę ciężar cząsteczkowy zarówno całego związku, jak i poszczególnych bloków kopolimeru. Jeśli reakcja polimeryzacji przebiega wolno, trzeba zastosować SPC o dużym ciężarze cząsteczkowym.

Podczas każdego z etapów syntezy pianki SPC spełnia odmienne funkcje [91]:

- podczas etapu pierwszego nadaje mieszaninie reakcyjnej odpowiedni stopień homogenizacji,
- następnie stabilizuje powstające w ciekłej mieszaninie reakcyjnej pęcherzyki poroforu,
- zapobiega łączeniu się małych porów w większe,
- ułatwia kontrolę płynności polimeryzującej mieszanki,
- umożliwia kontrolę czasu i stopnia otwarcia porów pianek.

Środki powierzchniowo czynne stosowane w technologii otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych charakteryzują się: lepkością mieszczącą się w granicach od 1200 do 1700 [mPa·s], liczbą hydroksylową mieszczącą się w granicach od 4 do 6 [mg KOH/g], liczbą kwasową mieszczącą się w granicach od 0,3 do 0,5 [mg KOH/g] i pH wynoszącym ok. 7,5 [96].

2.6. Substancje dodatkowe

Wymagania jakie są stawiane piankom jako materiałom konstrukcyjnym, zmuszają producentów do wprowadzenia w skład receptury substancji pomocniczych nadających spienionym materiałom poliuretanowym określonych, oczekiwanych właściwości. Do tego typu środków należą: nanonapełniacze, antypireny ^[97,98,99,100,101,102,103], pigmenty, związki opóźniające starzenie, napełniacze organiczne i nieorganiczne, włókna wzmacniające, środki ułatwiające odformowanie, ułatwiające przetwórstwo oraz zwiększające adhezję pianki do powierzchni ^[29,104].

3. Pianki poliuretanowe otrzymywane z wykorzystaniem surowców odnawialnych

Wzrost zainteresowania piankami poliuretanowymi, jako materiałami konstrukcyjnymi oraz bardzo dobrymi materiałami izolacyjnymi spowodował intensywny rozwój badań dotyczących wprowadzenia surowców odnawialnych do receptur piankowych w zamian klasycznego petrochemicznego polioliu ^[105]. Źródłem nowych surowców polioliowych są przede wszystkim oleje roślinne (rzepakowy, palmowy, sojowy) oraz glikolizaty. Ponadto udział biodegradowalnych składników pochodzenia roślinnego w układach poliuretanowych można zwiększyć poprzez zastosowanie napełniaczy pochodzenia naturalnego (np. włókien lnianych, szałowych) ^[106].

3.1. Pianki poliuretanowe otrzymywane przy udziale olejów roślinnych

A. Prociak ^[106,107,108] syntezował poliiole na podstawie olejów roślinnych (rzepakowego, sojowego, słonecznikowego i lnianego), które stosował do modyfikacji składu petrochemicznych systemów piankowych. Uzyskane z nich sztywne pianki poliuretanowe wytwarzano w dwóch formach, różniących się kierunkiem swobodnego wzrostu mieszaniny reakcyjnej. Badano gęstość pozorną, współczynnik przewodnictwa ciepła oraz przeprowadzono analizę struktury komórkowej. Badania wykazały, że częściowe zastąpienie w systemach PUR polioliu petrochemicznego poliiolem otrzymanym z oleju rzepakowego wpływa korzystnie na strukturę komórkową i właściwości termoizolacyjne pianek. Stwierdzono ogólną tendencję do tworzenia się pianek o większej gęstości pozornej. Pianki

spieniane w kierunku pionowym charakteryzowały się stosunkowo niewielką ilością komórek zamkniętych, zwłaszcza wtedy, kiedy dodatek polioliu rzepakowego wynosił 40 - 50% mas., co znacząco wpłynęło na pogorszenie właściwości termoizolacyjnych. Spienione materiały poliuretanowe otrzymywane w formie poziomej charakteryzowały lepszymi właściwościami termoizolacyjnymi. Zwiększenie udziału polioli z oleju rzepakowego lub sojowego do 50% mas. w mieszaninie spowodowało pogorszenie charakterystyki mechanicznej modyfikowanych pianek, oraz wpłynęło na stabilność wymiarową. Modyfikacja składu sztywnych pianek poliuretanowych polioliami na bazie olejów roślinnych pozwala na uzyskanie materiałów porowatych o dobrych właściwościach termoizolacyjnych (w porównaniu z układami petrochemicznymi). Dodatek do przedmieszki roślinnych składników w ilości powyżej 30%, może powodować niekorzystny przebieg procesu spieniania mieszaniny reakcyjnej.

S. Narine i in. ^[109] otrzymali sztywne pianki poliuretanowe z polioli zsyntezowanych z olejów roślinnych (rzepakowego, sojowego oraz rycynowego), których zawartość w przedmieszce wynosiła od 12 do 15% mas. Pianki porównywano między sobą przez określenie właściwości użytkowych (m.in. czasy przetwórcze, stabilność termiczna, wytrzymałość na ściskanie, gęstość pozorna, struktura oraz zawartość komórek zamkniętych). Pianki otrzymane z udziałem polioli sojowych i rycynowych charakteryzowały się niższymi czasami przetwórczymi oraz mniejszymi wartościami wytrzymałości na ściskanie. Natomiast pianki otrzymane na bazie oleju rzepakowego posiadały największą zawartość komórek zamkniętych. Gęstość pozorna otrzymanych układów była na poziomie 160 kg/m³.

R. Tanaka i in. ^[110] zsyntezowali pianki poliuretanowe z udziałem oleju palmowego jako składnika przedmieszki. Zawartość polioliu palmowego mieściła się w zakresie od 20 do 80% mas. przedmieszki. Pianki otrzymano metodą jednoetapową przy stosunku grup NCO/OH wynoszącym 1:1,2.

Przedmiotem badań H. Pawlika i in. ^[111] były elastyczne pianki poliuretanowe, które zsyntezowano z polioli otrzymanych z oleju palmowego. Udział procentowy polioliu palmowego w przedmieszce wynosił 30% mas. Badano sprężystość przy odbiciu, czas powrotu po odkształceniu, naprężenie przy ścisaniu oraz gęstość pozorną. Pianki poliuretanowe otrzymane przy udziale nowego polioliu palmowego wykazują cechy charakterystyczne dla pianek wiskoelastycznych. Prowadzone badania pokazują, że polirole zsyntezowane na bazie oleju palmowego mogą być stosowane w technologii otrzymywania elastycznych i wiskoelastycznych pianek poliuretanowych.

H. Pawlik i in. ^[112] badali pianki poliuretanowe zsyntezowane z udziałem polioliu palmowego otrzymanego metodą epoksydacji z otwarciem pierścienia oksiranowego. Pianki uzyskano metodą jednoetapową i spieniano ditlenkiem węgla powstałym w reakcji izocyjanianu z wodą. Badano gęstość pozorną, sprężystość przy odbiciu, czas powrotu po odkształceniu, naprężenie przy ściskaniu, wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie względne. Udział wagowy polioliu palmowego wynosił do 30% mas. Gęstość pozorną otrzymanych układów wynosiła około 55 kg/m³. Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału polioliu palmowych wzrasta twardość pianki. Zwiększenie udziału bio-polioliu w przedmieszce do 30% mas. powoduje prawie dwukrotny wzrost wytrzymałości przy 40% odkształceniu. Modyfikacja pianek spowodowała wzrost wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu z materiałem referencyjnym.

A. Prociak, S. Michałowski ^[113] badali zależność struktury komórkowej, przewodnictwo cieplne i wytrzymałość na ściskanie wytworzonych materiałów od zawartości polioliu z oleju rzepakowego i włókna lnianego w układzie poliuretanowym. Sztywne pianki poliuretanowe otrzymywano metodą jednoetapową. Wprowadzenie włókna lnianego do polioliu powoduje znaczny wzrost lepkości mieszaniny. Pianki wytworzone z oleju rzepakowego charakteryzują się strukturą o małych wymiarach komórek. Modyfikacja pianek włóknem lnianym o długości 1 mm (znacznie przekraczające wymiary komórek) w ilości 5% mas. w stosunku do przedmieszki polioliowej nie pogarsza właściwości termoizolacyjnych, ale dodatek krótszych włókien skutkuje pogorszeniem właściwości mechanicznych.

C. S. Lee i in. ^[114] zsyntezowali sztywne pianki poliuretanowe z polioliu na bazie oleju palmowego, które otrzymali metodą epoksydacji pierścienia oksiranowego. Uzyskane pianki scharakteryzowano poprzez oznaczenie: gęstości pozornej, zawartości komórek zamkniętych, stabilności termicznej, wytrzymałości na ściskanie oraz przewodności cieplnej. Jako czynnika spieniającego użyto wody. Badano również wpływ zmiany stosunku grup izocyjanianowych –NCO do hydroksylowych –OH na właściwości użytkowe otrzymanych wyrobów. Przy zwiększeniu stosunku grup NCO/OH otrzymane pianki charakteryzowały się większą gęstością pozorną i wyższym współczynnikiem wytrzymałości na ściskanie oraz większą zawartością komórek zamkniętych i mniejszym współczynnikiem przewodnictwa cieplnego.

Ti-peng Wang i in. ^[115] badali pianki poliuretanowe zsyntezowane z polioliu otrzymanego z wywaru ze słomy kukurydzianej (LCS). Materiały te otrzymano metodą jednoetapową przy stosunku grup izocyjanianowych do grup hydroksylowych wynoszącym 0,6. Spienione poliuretany charakteryzowano poprzez określenie wpływu wywaru na

właściwości użytkowe otrzymanych produktów. Wprowadzenie do układu polioliu otrzymanego z wywaru spowodowało spadek stabilności termicznej. Wraz ze wzrostem ilości LCS w recepturze, pianki charakteryzowały się wyższymi wytrzymałościami na rozciągane oraz wyższymi modułami Younga.

3.2. Pianki poliuretanowe otrzymywane z glikolizatów

Poliuretany są stosunkowo drogimi tworzywami i dlatego ich odzysk w postaci surowca, który można ponownie wykorzystać, wciąż budzi zainteresowanie. Ponadto istnieją inne czynniki przemawiające za potrzebą zagospodarowania odpadów poliuretanowych metodą recyklingu chemicznego, choćby takie, jak zmniejszenie zużycia wartościowych surowców pierwotnych (petrochemicznych) i możliwości poprawy wybranych właściwości zmodyfikowanych produktów^[116, 117].

B. Czupryński i in.^[118] modyfikowali sztywne pianki poliuretanowe napełniaczami proszkowymi: kredą i talkiem w ilości 15% mas. oraz boraksem w ilości 5% mas. Następnie tak otrzymane układy mielono i poddano glikolizie w glikolu dietylenowym lub etanoloaminie z dodatkiem stearynianu cynku. Uzyskany glikolizat scharakteryzowano poprzez oznaczenie: liczby hydroksylowej, zawartości wody, lepkości, gęstości, rozpuszczalności, zawartości glikolu oraz pH. W wyniku glikolizy odpadowych pianek poliuretanowych, modyfikowanych napełniaczami proszkowymi, otrzymano produkty z widocznymi osadami, które różniły się lepkością. Wszystkie glikolizaty były rozpuszczalne w większości rozpuszczalników, w tym w poliolach stosowanych do syntezy pianek poliuretanowych. Wykazują one zatem przydatność jako nowe poliole do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych.

B. Czupryński i in.^[119] zsyntezowali także sztywne pianki poliuretanowe z glikolizatów otrzymanych z odpadowych pianek poliuretanowych modyfikowanych napełniaczami proszkowymi. Pianki scharakteryzowano poprzez określenie m.in.: struktury, wytrzymałości na ściskanie, kruchości, gęstości pozornej, chłonności wody oraz palności. Zastosowanie glikolizatów do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych spowodowało polepszenie wytrzymałości na ściskanie, palności oraz zmniejszenie chłonności wody w stosunku do pianek wzorcowych.

J. Datta, K. Pniewska^[120] badali możliwości wykorzystania glikolizatów odpadowego polieterouretanu, jako substratu do syntezy elastomerów poliuretanowych. Odpadową piankę poddano glikolizie przy użyciu glikolu, 1,4-butanodiolu (BDO) lub glikolu

polioksyetylenowego (PEG 300). Otrzymane glikolizaty użyto jako przedłużacza prepolimeru izocyjanianowego, uzyskując elastomer poliuretanowy. Następnie badano właściwości mechaniczne zsyntezowanego materiału poprzez scharakteryzowanie zależności temperaturowej dynamicznego modułu zachowawczego, wytrzymałości na rozciąganie oraz twardości. Badania DMA wykazały, że materiały poliuretanowe uzyskane przy udziale glikolizatów mają większą wytrzymałość termomechaniczną niż typowe elastomery poliuretanowe o porównywaną twardość.

A. Prociak i J. Pielichowski^[117] badali możliwości wykorzystania produktów glikolizy odpadowych poliuretanów w doborze receptury termoizolacyjnych materiałów poliuretanowych. Glikolizie poddawano odpadową sztywną piankę poliuretanową przeznaczoną dla chłodnictwa. Reakcję prowadzono przy udziale glikolu dietylenowego. Następnie uzyskane w procesie glikolizy produkty mieszano z petrochemicznymi polioliolami i syntezyowano sztywne pianki poliuretanowe, które scharakteryzowano określając: gęstość pozorną, wytrzymałość na ściskanie, zawartość komórek zamkniętych, chłonność wody oraz współczynnik przewodnictwa ciepła. Optymalna ilość produktów glikolizy, którą można zastąpić składnikami polioliolowymi, w badanych układach wynosiła 30% mas. Kompozycje o takim udziale glikolizatu zapewniają uzyskanie pianek o podobnych, a niekiedy nawet korzystniejszych właściwościach użytkowych.

B. Czupryński i in.^[121] zsyntezowali sztywne pianki poliuretanowe, które następnie rozdrobnili i zmielili. Tak powstały przemiał poddano glikolizie w glikolu dietylenowym z dodatkiem etanoloaminy i stearynianu cynku. Otrzymany nowy składnik polioliolowy zastosowali do syntezy pianek. Następnie zsyntezowane pianki scharakteryzowali poprzez określenie: wytrzymałości na ściskanie, kruchości, chłonności wody, gęstości pozornej, przewodności cieplnej oraz stabilności termicznej. Gęstość pozorną zwiększyła się wraz ze wzrostem zawartości glikolizatu w przedmieszce polioliolowej. Podobną tendencję zaobserwowano dla wytrzymałości na ściskanie. Zastosowanie glikolizatów spowodowało obniżenie chłonności wody w porównaniu z pianką wzorcową.

B. Czupryński i in.^[122] badali właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych otrzymanych z dodatkiem produktów ich glikolizy. Pianki otrzymane zostały metodą jednoetapową z układu dwuskładnikowego w stosunku równoważnikowym grup NCO do OH, wynoszącym 3:1. Jako modyfikatora zastosowano wypełniacze drzewne typu Lignocel i części stałe wywaru kukurydzianego. Nieznaczny wzrost odporności termicznej pianek spowodował jedynie dodatek części stałych wywaru kukurydzianego

stosowanych w ilościach 2,5-10% mas. Najmniejszą odpornością termiczną charakteryzowały się pianki z dodatkiem pyłu drzewnego.

J. Pielichowski i in. ^[123] badali sztywne pianki poliuretanowe, do modyfikacji których użyto produktów recyklingu odpadowych spienionych poliuretanów, polistyrenu (PS) oraz suspensyjnego poli(chlorku winylu) (PVC). Określono wpływ produktów glikolizy odpadów PUR, PS oraz PVC m.in. na strukturę komórkową, wytrzymałość na ściskanie, chłonność wody i palność. Pianki otrzymano metodą jednoetapową z układu dwukomponentowego poprzez wymieszanie odpowiednich ilości substratów, wchodzących w skład mieszaniny polioliowej oraz czynnika izocyjanianowego, gdzie zawartość produktów recyklingu wynosiła do 30% mas. Udział modyfikatora PS lub PVC w systemie PUR skutkuje zmianą wielkości i kształtu komórek pianki oraz wpływa na wzrost gęstości pozornej. Modyfikacja piankowego układu poliuretanowego odpadami suspensyjnego PVC spowodowała wzrost wskaźnika tlenowego, a także wydłużenie czasu spalania.

4. Nanokompozyty polimerowe

Termin *nanokompozyt polimerowy* oznacza materiał dwufazowy, w którym w osnowie polimerowej są równomiernie rozmieszczone cząstki napełniacza, przy czym przynajmniej jeden z wymiarów tych cząstek nie przekracza 100 nanometrów ^[124].

Nanokompozyty uważane są za materiały XXI wieku i przewiduje się, że w najbliższych latach zakres ich zastosowań będzie dynamicznie wzrastał. W zależności od tego, ile wymiarów cząstek napełniacza nie przekracza 100 nanometrów, wyróżnia się trzy rodzaje nanokompozytów, w których:

- wszystkie trzy wymiary cząstek napełniacza wynoszą mniej niż 100 nanometrów (np. ditlenek krzemu),
- tylko dwa wymiary cząstek napełniacza wynoszą mniej niż 100 nanometrów (np. nanorurki),
- nanokompozyty, w których tylko jeden z wymiarów cząstek napełniacza nie przekracza 100 nanometrów (np. krzemianowe napełniacze płytkowe) ^[125,126,127,128].

Nanokompozyty polimerowe wytwarza się trzema głównymi metodami:

- metodą polimeryzacji *in situ*,
- metodą rozpuszczalnikową,
- metodą mieszania z termoplastami - najczęściej przy użyciu wylączarki.

Metoda polimeryzacji *in situ* (najstarsza z prezentowanych) stosowana jest głównie do otrzymywania kompozytów polimerów termoutwardzalnych. W obrębie tej metody można wyróżnić dwa zasadnicze etapy: pierwszy polega na wnikanii ciekłego monomeru pomiędzy płytki nanonapełniacza, zaś drugi etap obejmuje proces polimeryzacji, zachodzącej również pomiędzy płytkami nanonapełniacza ^[125,129].

Metoda rozpuszczalnikowa składa się z trzech zasadniczych etapów:

- przygotowanie zawiesiny modyfikowanego nanonapełniacza w rozpuszczalniku, który wnika pomiędzy płytki powodując zwiększenie odległości między nimi;
- rozpuszczenie polimeru w tym samym rozpuszczalniku i zmieszanie z przygotowaną w pierwszym etapie zawiesiną;
- odparowanie rozpuszczalnika i suszenie otrzymanego nanokompozytu.

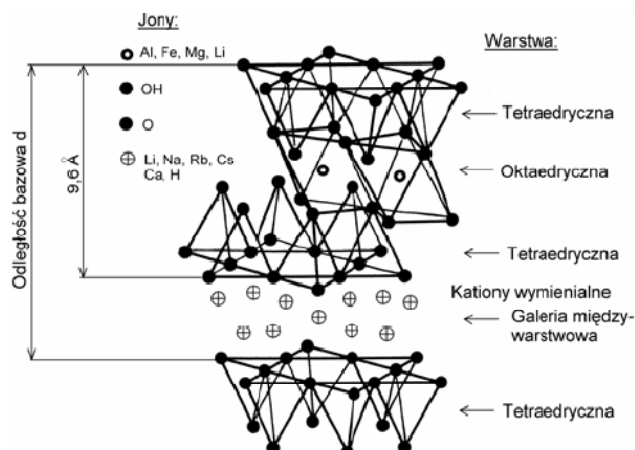
Metoda mieszania z termoplastem polega z kolei na mieszaniu nanonapełniacza z uplastycznionym polimerem. Praktyczne próby wykazały, że na etapie dodawania nanoglinek do termoplastów mogą być wykorzystane: wyłaczarki dwuślimakowe ze współbieżnymi ślimakami, gniotowniki plastyfikujące lub mieszarki zamknięte, zapewniające wystarczającą energię ścinania dla pełnej dyspersji nanoglinek.

Pierwsze prace z nanokompozytami polimerowymi prowadzone były już w latach 80-tych ubiegłego wieku przez koncern Toyota (nanokompozyty poliamidowe) ^[130], który zapoczątkował intensywne badania nad tymi materiałami i zastosowaniem różnych matryc polimerowych: między innymi poliepoksydów ^[131,132,133], polietylenu ^[134,135,136], poliamidu 6 i 11 ^[137,138,139,140] kauczuku naturalnego ^[141], poliizoprenu ^[142], poliimidów ^[143] oraz polistyrenu ^[144,145]. Obecnie prowadzone są intensywne badania nad zwiększeniem zakresu stosowania nanokompozytów polimerowych, głównie w przemyśle elektrotechnicznym i samochodowym oraz w produkcji opakowań.

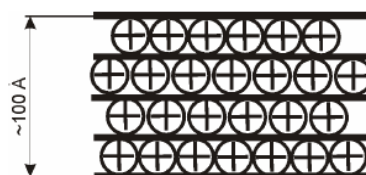
4.1. Napełniacze krzemianowe, krzemiany warstwowe

Krzemiany warstwowe są to minerały ilaste, których głównym składnikiem jest montmorylonit (MMT). Mineral ten jest zbudowany z pakietów trójwarstwowych 2:1, zawierających jedną warstwę oktaedryczną zamkniętą między dwiema warstwami tetraedrycznymi (Rys. 6). Poszczególne płytki połączone są wzajemnie siłami van der Waalsa, przy czym grubość warstwy pakietowej (lameli) wynosi ok. 1 nm (10 Å), a wymiary poprzeczne wahają się od ok. 300 Å do kilku mikrometrów - zależnie od składu i budowy krzemianu. Ze względu na charakter „luźnych” kationów międzywarstwowych wyróżnia się

montmorylonity sodowe (Na – MMT), wapniowe (Ca – MMT) lub wodorowe (H – MMT). Warstwowa budowa MMT jest przyczyną możliwości ich „pęcznienia”, co jest podstawą ich stosowania do wytwarzania nanokompozytów polimerowych. Lamelle krzemianowe tworzą cząstki podstawowe MMT (Rys. 7) - składające się z kilku (8-10) lamel [146].



Rysunek 5. Model struktury montmorylonitu składającej się z dwóch zewnętrznych warstw tetraedrycznych i wewnętrznej oktaedrycznej połączonych wspólnymi narożami obsadzonymi dwuwartościowym tlenem (2/3 naroży jest wspólnych) [147].



Rysunek 6. Schemat struktury cząstki montmorylonitu (MMT). (+) – kationy balansujące ujemny ładunek elektryczny warstw krzemianu [146].

Oprócz montmorylonitu w literaturze można znaleźć także inne stosowane nanonapełniacze z rodziny krzemianów warstwowych, do których należą np. hekoryt [148, 149] oraz saponit [150,151].

Tabela 9. Charakterystyczne parametry krzemianów warstwowych [126].

| Krzemian warstwowy | Wymiar cząsteczki [nm] | CEC (meq/100g) | Wzór |
|--------------------|------------------------|----------------|---|
| Montmorylonit | 100-150 | 110 | $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ |
| Hekorty | 200-300 | 120 | $M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ |
| Saponit | 50-60 | 86,6 | $M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ |

Powierzchnia właściwa zdyspergowanego montmorylonitu, wynosząca około 700 m²/g oraz duży współczynnik wymiany jonów CEC (ang. *Cation Exchange Capacity*), wynoszący od 80 do 150 meq/100g, spowodowały podjęcie prac, mających na celu zastosowanie montmorylonitu jako składnika nanokompozytów polimerowych. Jest to jednakże związek hydrofilowy, co powoduje jego ograniczoną kompatybilność z większością stosowanych polimerów. Istnieje zatem konieczność hydrofobizacji napełniaczy

glinokrzemianowych. Do najczęściej stosowanych modyfikatorów należą głównie kationy amoniowe, które są wprowadzane w miejsce kationów sodu. Ujemnie naładowana powierzchnia warstw kompensowana jest w krystalicznej strukturze międzywarstwowej przez kationy Na^+ lub Ca^{2+} . W roztworze wodnym mogą one być zastąpione przez kationy organiczne na drodze reakcji wymiany jonowej. Modyfikowane warstwowe glinokrzemiany znane są pod nazwą glinek organicznych (organoglinek) ^[126,129].

Rozwój materiałów modyfikowanych nanonapełniaczami jest podstawą produkcji wielu wyrafinowanych wyrobów. Badania podążają w dwóch kierunkach: do redukcji wymiarów istniejących materiałów, takich jak proszki lub tlenki metali, wykorzystaniu nowych technologii przetwórstwa, oraz rozwoju całkowicie nowych materiałów, takich jak nanorurki węglowe lub fulereny. W roku 2007 dynamicznie rozwijający się rynek nanomateriałów

w USA osiągnął 1 mld USD, przewiduje się wzrost tego rynku do ponad 35 mld USD do roku 2020. W obszarze tym znajdują się m.in.: płatkowe ścierniwa polerskie, nośniki danych wysokiej gęstości w elektronice, udoskonalona diagnostyka dla środowiska medycznego, transparentne osłony przeciwsłoneczne, ubrania odporne na zabrudzenie, odporne na zużycie wykładziny podłóg, tańsze powłoki wyposażenia przemysłu obronnego, paliwooszczędne komponenty dla motoryzacji, lakiery odporne na zarysowanie (samochodowe, podłogowe i meblowe), lepszy papier i farby dla poligrafii ^[152].

Tabela 10. Popyt na nanomateriały (mln USA) ^[152].

| Wyszczególnienie | 2002 | 2007 | 2012 | % wzrostu |
|-------------------------------|------|------|------|-----------|
| Popyt na nanomateriały w tym: | 200 | 1100 | 4500 | 33 |
| mineralne | 140 | 675 | 2100 | 28 |
| metale | 24 | 150 | 500 | 26 |
| polimery i chemikalia | 5 | 175 | 1400 | 56 |

4.2. Nanokompozyty poliuretanowe

Nanokompozyty polimerowe z wykorzystaniem matrycy poliuretanowej i odpowiednich nanonapełniaczy stwarzają szansę uzyskania nowych materiałów ^[153,154,155], w których mniej korzystne właściwości poliuretanów mogą zostać podwyższone bez pogorszenia ich najlepszych cech, co jest niestety bardzo trudne do osiągnięcia w przypadku zwykłej modyfikacji struktury chemicznej.

Zastosowanie nanokompozytów poliuretanowych nie jest tak szerokie, jak na przykład nanokompozytów polipropylenowych, jednak zainteresowanie nimi jest duże, ze względu na ogromne możliwości kształtowania ich właściwości, a co za tym idzie, nowe możliwości stosowania tych materiałów w różnych dziedzinach życia codziennego oraz w wielu gałęziach przemysłu. Potencjalne możliwości aplikacji nanokompozytów poliuretanowych są więc bardzo duże. Wybrane zastosowania i kierunki badań nanokompozytów poliuretanowych są przedstawione w dalszej części tego rozdziału.

B. K. Kim i in. ^[156] badali nanokompozyty poliuretanowe sporządzone w postaci dyspersji wodnych przy zastosowaniu organofilowego montmorylonitu (OMont). Handlowy organofilowy montmorylonit (Cloisite 25A z Southern Clay Products Inc.) eksfoliowano wstępnie przez rozmieszanie w substratach polioliowych i stosowano w syntezie prepolimeru. Zawartość montmorylonitu w nanokompozytach wynosiła do 5% mas. Badania przeprowadzone za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały, że w nanokompozytach warstwy montmorylonitu zostały interkalowane lub eksfoliowane. Wartości wytrzymałości na rozciąganie uległy w nanokompozytach podwyższeniu o ok. 100% (do 33,6 MPa), twardość wzrosła o ok. 10 °Sh A (do 86 °Sh A), jednakże obniżyły się wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu w stosunku do poliuretanu niemodyfikowanego. Szczególnie interesujące w przypadku tych nanokompozytów było wykształcenie się „plateau” właściwości lepkosprężystych (stwierdzone na podstawie zależności temperaturowej składowej zachowawczej dynamicznego modułu elastyczności E' w badaniach metodą DMA), jakie nie występowało w przypadku czystych poliuretanów.

R. Xu i in. ^[157] prowadzili z kolei badania nad otrzymaniem biomedycznych nanokompozytów na bazie poli(uretanomoczników) i organofilowego montmorylonitu (Cloisite 15A z Southern Clay Products Inc). Przeprowadzone badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) wykazały, że otrzymano układy interkalowane. W przypadku nanokompozytu o zawartości 20% montmorylonitu wartości modułu wzrosły o ok. 300%, zaś wytrzymałości na rozciąganie o ok. 30%. W przeciwieństwie do konwencjonalnych kompozytów wzrost wartości modułu nie powodował obniżenia wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu, gdyż w przypadku tego samego nanokompozytu, zawierającego 20% montmorylonitu, wydłużenie względne przy zerwaniu było wyższe o 50% w odniesieniu do poli(uretanomocznika) niemodyfikowanego. Ponadto stwierdzono znaczące zmniejszenie przepuszczalności gazów przez folie otrzymane z badanych nanokompozytów.

A. Pattanayak oraz S. C. Jana ^[158] otrzymali nanokompozyty poliuretanowe przy użyciu PPG, MDI oraz 1,4-butanodiolu. Zastosowano organicznie modyfikowany

montmorylonit o nazwie handlowej Cloisite 30B. Poliuretany otrzymano w masie, natomiast reaktywny nanonapełniacz dodawany był podczas różnych etapów syntezy polimerów. Prowadzono badania przy użyciu XRD, SEM, TEM, FTIR jak również analizowano wpływ nanonapełniacza na występowanie wiązań wodorowych w nanokompozytach poliuretanowych. Właściwości wytrzymałościowe otrzymanych układów wykazywały jednakże stosunkowo niskie wartości (ok. 7 MPa).

J. Chen i in. ^[159] badali właściwości optyczne nanokompozytu poliuretanowego modyfikowanego ditlenkiem tytanu (TiO_2). Nanokompozyty otrzymano metodą rozpuszczalnikową. Przeprowadzono badania przy użyciu FTIR, XRD, TGA, DSC, TEM oraz SEM. Współczynnik emisji promieniowania podczerwonego dla nanokompozytu charakteryzował się niższą wartością w porównaniu z samym napełniaczem oraz z matrycą poliuretanową.

G. Chen i in. ^[160] przeprowadzili badania tribologiczne nanokompozytowych powłok poliuretanowych modyfikowanych krzemionką (nano – SiO_2). Nanokompozyty, zawierające nanokrzemionkę charakteryzują się mniejszym współczynnikiem tarcia oraz większą odpornością na zużycie, w porównaniu z nienapełnioną powłoką poliuretanową.

4.3. Pianki poliuretanowe modyfikowane nanonapełniaczami

Nanonapełniacze, głównie glinokrzemiany zaczynają być stosowane jako modyfikatory spienionych materiałów poliuretanowych ^[161,162].

W literaturze w ostatnich latach pojawiły się także prace związane z zastosowaniem nanonapełniacza jako środka zmniejszającego palność układów polimerowych. Modyfikacja matryc polimerowych nanonapełniaczami nie tylko korzystnie wpływa na stabilność termiczną, wytrzymałość mechaniczną i twardość, ale również powoduje zwiększenie efektu barierowego, istotnego w procesie palenia.

W związku z podwyższeniem stabilności termicznej i w głównej mierze barierowości, zwrócono uwagę na możliwość zastosowania nanododatków w celu poprawy odporności materiałów polimerowych na płomień. Poprawa właściwości mechanicznych, termicznych czy też barierowych jest możliwa dzięki wprowadzeniu już 5% masowych nanonapełniacza. W przypadku użycia nanonapełniacza w celu uniepalnienia polimeru, stosuje się większą zawartość tego związku (do ok. 15% mas.) w matrycy polimerowej, aniżeli w przypadku uzyskania klasycznego nanokompozytu. Wprowadzenie większych ilości nanonapełniacza, wpływa korzystnie na zmniejszenie palności polimeru, lecz pogarsza pozostałe właściwości

zsyntetyzowanego materiału. Poprzez dodatek glinokrzemianu warstwowego można uzyskać wzrost efektu barierowego, co z kolei prowadzi do zmniejszenia procesów dyfuzji w polimerze, a co z tym związane mniejszej palności otrzymanego układu hybrydowego.

X. Cao i in. ^[25] otrzymali nanokompozytowe pianki poliuretanowe z zastosowaniem montmorylonitu. Po analizie otrzymanych wyników autorzy stwierdzili że pianki otrzymane z użyciem nanonapełniacza charakteryzują się większą gęstością komórek. Jest to spowodowane tym, iż cząstki nanonapełniacza stanowią centra zarodkowania pęcherzyków gazu. Krzemiany organiczne zwiększają również odporność polimerów na działanie ognia. Dzieje się tak dzięki wytwarzaniu powierzchniowej zwęgliny, która tworzy fizyczną barierę dla wnikania ciepła w głąb materiału.

Autorzy T. Widya, Ch. Macosko ^[163] prowadzili badania nad wpływem montmorylonitu (MMT) na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych. Nanonapełniacz dyspergowali za pomocą ultradźwięków w składniku izocyjanianowym. Na podstawie badań strukturalnych autorzy zaobserwowali, że dodatek 1% mas. glinki spowodował zmniejszenie wielkości porów z 0,4 do 0,28 mm oraz zwiększenie ich ilości. Chromatografia gazowa wykazała dyfuzję poroforu z zamkniętych porów na zewnątrz pianki wraz ze wzrostem zawartości nanoglinki. Wprowadzenie 1% mas. nanonapełniacza spowodowało wzrost wartości właściwości wytrzymałościowych.

S. Chuayjuljit i in. ^[164] badali wpływ MMT na właściwości użytkowe sztywnych pianek poliuretanowych otrzymanych z polioliu na bazie oleju palmowego. Surowiec polioliowy uzyskano w reakcji transestryfikacji. Pianki modyfikowano sodowym montmorylonitem w ilości 1, 3 oraz 5% wag. i określono właściwości fizyko-mechaniczne (gęstość pozorną, wytrzymałość na ściskanie, twardość oraz stabilność termiczną). Pianki napełniane MMT charakteryzowały się większą ilością komórek zamkniętych o mniejszych średnicach, oraz większą gęstością pozorną i większą wytrzymałością na ściskanie w porównaniu z piankami nienapełnionymi. Wprowadzenie MMT spowodowało również poprawę stabilności termicznej.

G. Harikrishnan i in. ^[165] badali wpływ montmorylonitu, o handlowej nazwie Cloisite 20B na właściwości użytkowe sztywnych i elastycznych pianek poliuretanowych. Zastosowanie MMT jako modyfikatora spowodowało zmianę w strukturze otrzymanych materiałów. Pianki te charakteryzowały się bardziej rozwiniętą strukturą komórkową. MMT spowodował również wzrost wytrzymałości na ściskanie o około 24%.

P. Mondal i D.V. Khakhar ^[166] modyfikowali sztywne pianki poliuretanowe montmorylonitami: Cloisite 10A i Cloisite 30B. Pianki modyfikowane tymi

nanonapełniaczami charakteryzowały się gęstością pozorną w granicach do 140 do 160 kg/m³. Wytrzymałość na ściskanie wzrosła o 9% w stosunku do pianki wzorcowej dla spienionych materiałów uretanowych, modyfikowanych Cloisite 10A i 23% dla pianek modyfikowanych Cloisite 30B. Moduł zachowawczy modyfikowanych pianek w ilości 4% mas. wzrósł o 25% w obu przypadkach.

S. H. Kim i in. ^[167] badali wpływ nanonapełniacza pod handlową nazwą Cloisite 30B na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych. Spienione materiały otrzymano metodą jednoetapową z dwukomponentowego układu. Przed przystąpieniem do syntezy pianek, naukowcy w pierwszej kolejności zdyspergowali nanonapełniacz w kwasie 2-metylobutanowym, który następnie wymieszano z przedmieszką. Otrzymane pianki scharakteryzowano poprzez określenie wpływu nanonapełniacza na: gęstość pozorną, parametry przetwórcze, wytrzymałość na ściskanie oraz przewodnictwo cieplne. Wprowadzenie Cloisite 30B spowodowało wydłużenie czasów przetwórczych oraz wzrost stabilności termicznej w porównaniu z pianką wzorcową. Wytrzymałość na ściskanie oraz gęstość pozorną uzyskanych nanokompozytów malała wraz ze wzrostem ilości nanonapełniacza.

A. Lorenzetti i in. ^[168] badali wpływ naturalnego montmorylonitu oraz montmorylonitu modyfikowanego solą amoniową (Cloisite 30B) na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych. Nanonapełniacze dyspergowane były różnymi technikami (ultradźwiękami i naświetlaniem mikrofalowym) w polioliu i w izocyjanianie w czasie 5 min. Następnie przystąpiono do syntezy spienionych materiałów poliuretanowych i badano różnice w strukturze. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów autorzy doszli do wniosku, że zaprezentowane techniki rozmieszczenia nanonapełniacza w matrycy polimerowej dają podobne, korzystne rezultaty.

H. Mahfuz i in. ^[169] badali wpływ nanoproszków SiC i TiO₂ na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych. Autorzy dyspergowali nanonapełniacze w komponencie izocyjanianowym przy użyciu ultradźwięków w czasie 10 min. SPU otrzymano metodą jednoetapową przy udziale napełniaczy do 3% mas. Wprowadzenia tych nanonapełniaczy do matrycy poliuretanowej spowodowało wzrost jej stabilności termicznej oraz spowodowało wzrost wielkości komórek w stosunku do pianki wzorcowej.

P. Umasankar i in. ^[170] modyfikowali sztywne pianki poliuretanowe minerałem, wermikulitem ekspandowanym, w postaci nanocząstek. Pianki otrzymali metodą dwuetapową. Stabilność termiczna otrzymanych nanokompozytów wzrosła o 10% w stosunku

do pianek niemodyfikowanych. Wytrzymałość na ściskanie pianek zawierających nanowermikulit wzrosła o 35% w stosunku do pianek nienapełnionych.

W. Zatorski i in. ^[171] prowadzili badania nad uniepalnieniem pianek przy użyciu związków cynku, glinokrzemianów (*Nanofil 2*) i grafitu ekspandowanego. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wskaźnika tlenowego, autorzy doszli do wniosku, że wraz ze wzrostem ilości napełniacza w postaci glinokrzemianów modyfikowanych oraz związków cyny zmniejszała się palność badanych pianek. Dalsza analiza wykazała również, że pianki zawierające *Nanofil 2* charakteryzują się niższym wskaźnikiem tlenowym w porównaniu z piankami zawierającymi związki cyny. Dodanie do układu pianotwórczego grafitu ekspandowanego również przyczyniło się do podwyższenia wartości wskaźnika tlenowego. Najlepsze cechy, pod kątem palności, zostały zaobserwowane dla pianek modyfikowanych ekspandowanym grafitem w połączeniu z dodatkiem związków cynku i *Nanofil 2*.

Ł. Piszczyk i in. ^[172] przeprowadzili badania wpływu wybranych nanonapełniaczy na bazie montmorylonitu (Cloisite® 10A, Laponite® RD, Nanofil® 116) na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych. SPPUR otrzymywano metodą jednoetapową z układu dwuskładnikowego przy stosunku molowym grup NCO do OH wynoszącym 3:1. Nanonapełniacze były dodawane w ilości 5 i 10% mas. Badania wykazały, że najkorzystniejszym modyfikatorem właściwości sztywnych pianek PUR jest Cloisite® 10A. Dodatek tego nanonapełniacza spowodował wzrost wytrzymałości na ściskanie i wzrost stabilności termicznej oraz obniżenie chłonności pianek i kruchości.

5. Palność materiałów poliuretanowych

5.1. Palność materiałów polimerowych

Spalanie materiałów polimerowych jest zjawiskiem bardzo złożonym, zależnym od wielu czynników, spośród których do najważniejszych można zaliczyć:

- budowę chemiczną i stan agregacji materiału,
- gęstość, objętość, kształt produktu, szorstkość jego powierzchni oraz strukturę wewnętrzną,
- oddziaływanie z otoczeniem, w tym rozpraszanie ciepła uwolnionego w reakcjach egzotermicznych, sposoby chłodzenia,
- procesy degradacji termicznej i tlenowej oraz pirolizy,
- wpływ ciepła, promieniowania, strumieni cząstek aktywnych,

- sposób zapłonu, czas i energia potrzebna do zapalenia materiału w danych warunkach;
- szybkość spalania i wydzielania ciepła,
- szybkość powstawania związków toksycznych w procesie pirolizy i spalania,
- łatwość zgaszenia ognia po jego rozpaleniu.

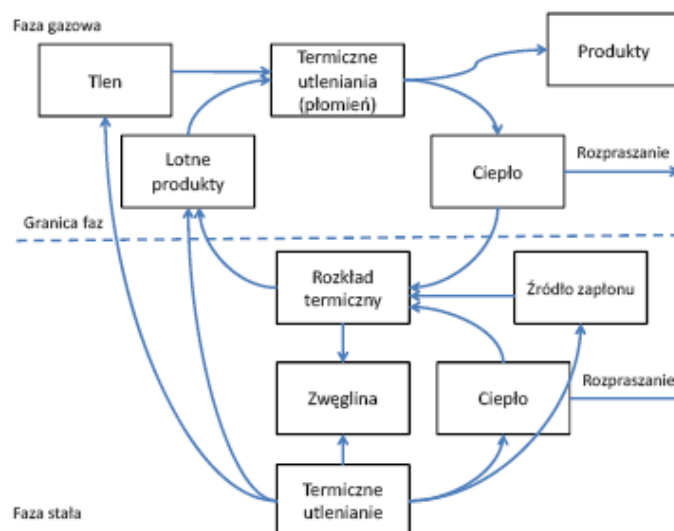
Spalanie rozpoczyna się od zapłonu. W praktyce warunki wpływające na zapalenie się materiałów polimerowych są bardzo zróżnicowane. Wynika to z różnorodności budowy chemicznej oraz stanów skupienia paliwa, źródeł zapłonu i oddziaływania otoczenia.

Wyróżniamy dwa mechanizmy płomienia.

1. Globalna rozpędowa (samoprzyspieszająca) egzotermiczna reakcja chemiczna, przebiegająca w całej objętości zajętej przez paliwo. Doprowadza do samoczynnego zapłonu materiału polimerowego, zwanego też zapłonem. Samozapłon jest zjawiskiem samorzutnym i przy krytycznych warunkach temperatury, ciśnienia i składu chemicznego materiału palnego powoduje jego zapalenie się. Bardzo często następstwem samozapłonu jest wybuch.

2. Egzotermiczna rozpędowa reakcja utleniania paliwa o charakterze lokalnym. Rozpoczyna się w określonym miejscu materiału palnego pod wpływem oddziaływania zewnętrznego. Z tą reakcją wiąże się zapłon wymuszony, który wymaga ingerencji zewnętrznego źródła ciepła. Utworzony płomień rozchodzi się swobodnie po całej objętości układu, aż do osiągnięcia jego granic.

Spalanie polimeru zazwyczaj rozpoczyna się od zapłonu wymuszonego. W warunkach eksploatacji najczęściej dochodzi do zapalenia się mieszanki gazowej powstałej w wyniku termooksydacyjnego rozkładu polimeru. Duży wpływ na powstawanie ognia wywiera zjawisko dyfuzji reagentów. Czynnikiem decydującym o zapłonie jest szybkość akumulacji ciepła wytworzonego w egzotermicznych reakcjach utleniania. W przypadku zapłonu wymuszonego wielkość układu nie odgrywa roli. Do zapoczątkowania reakcji utleniania niezbędne jest wstępne ogrzanie materiału polimerowego. Małokaloryczne źródła oddziałują z polimerem lokalnie, doprowadzając do miejscowego nagrzania się materiału i utworzenia ogniska spalania. Pożar może wystąpić pod warunkiem istnienia możliwości szerzenia się ognia. O zapaleniu się materiału polimerowego sygnalizuje pojawienie się świecenia lub tlenia, a także wzrost temperatury w bezpośrednim otoczeniu. Polimerowe materiały piankowe, powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu, spalają się bardzo szybko z wydzieleniem dużych ilości ciepła, dymu oraz toksycznych gazów. Przyspieszonemu spalaniu sprzyja dobrze rozwinięta powierzchnia tych materiałów [9,173,174,175]. Na rys. 10 przedstawiono mechanizm spalania materiałów polimerowych.



Rysunek 7. Mechanizm spalania materiałów polimerowych [176].

5.2. Palność poliuretanów

Poliuretany pozbawione antypirenow zalicza się do materiałów łatwopalnych. Odnosi się to głównie do wyrobów piankowych, w których bardzo rozwinięta powierzchnia porów ułatwia spalanie. Spalaniu PUR towarzyszy wydzielenie toksycznych dymów i gazów. Poliuretany ulegają rozkładowi w temp. powyżej 200 °C. Ze wzrostem temperatury, szczególnie w atmosferze gazu obojętnego, w produktach destrukcji zwiększa się udział cyjanowodoru i tlenków węgla. Wśród produktów rozkładu PUR znajdują się również tlenki azotu i nityle. Pary izocyjanianów unoszące się nad powierzchnią spalonego polimeru ulegają kondensacji, natomiast ciekłe poliiole ulegają dalszemu rozkładowi. Sztywne pianki poliuretanowe wykazują wyższą temperaturę zapłonu niż pianki elastyczne. Większa zawartość grup karbonylowych, wpływająca na zwiększenie energii kohezji sprawia, że pianki poliuretanowe są mniej palne niż pianki polietylenowe. Palność pianek PUR zależy od ich rodzaju, stopnia usieciowania i stanu fizycznego wyrobu.

W temperaturze wyższej od 200 °C w polimerze otrzymanym z TDI, pękaniu wiązań uretanowych towarzyszy wydzielenie cyjanowodoru. Oprócz niego powstają również inne związki (acetonitryl, akrylonitryl, propionitryl, benzonitryl, anilina, pirydyna, pirol i inne). Głównymi produktami lotnymi pirolizy poliuretanu otrzymanego z MDI są fenyloizocyjanian i p-toluenoizocyjanian, a także o-benzodinitryl, izochinolina oraz węglowodory: benzen, toluen, ksylen, bifenyl, naftalen, karbazol, dimetylobifenyl itp. Benzonitryl, który jest dominującym nielotnym produktem rozkładu, ulega dalszemu rozpadowi prowadzącemu do powstania HCN. Rodzaj i zawartość produktów pirolizy jest uwarunkowany budową

chemiczną poliuretanu. Utlenianiu ulegają trwałe grupy łańcuchów oraz produkty rozkładu termicznego grupy uretanowej [9,102,177].

Pianki poliuretanowe o gęstości pozornej 30 kg/m³ zawierają tylko 2,5 – 3% stałego polimeru, więc są tworzywami o małej ilości potencjalnie palnego materiału. Mimo to są materiałami łatwopalnymi, które podczas spalania wydzielają więcej dymu niż inne polimery. W trakcie spalania polimeru do atmosfery jest uwalniana duża ilość toksycznych gazów. W tabeli 9 przedstawiono skład produktów gazowych, powstałych podczas rozkładu termicznego sztywnych pianek poliuretanowych. W tabeli 11 przedstawiono charakterystykę głównych produktów spalania poliuretanów.

Tabela 11. Skład gazowych produktów rozkładu termicznego w temperaturze 500-800°C sztywnych pianek poliuretanowych [102].

| Produkt gazowy | Masa produktu gazowego mg/g pianki |
|-----------------------|---|
| CO ₂ | 300,0 - 400,0 |
| CO | 70,0 – 250,0 |
| HCN | 3,5 – 11,0 |
| NO ₂ | 0,4 – 1,2 |
| HCl | 6,5 |
| Związki organiczne | 0 – 50,0 |

Tabela 12. Charakterystyka głównych produktów spalania materiałów poliuretanowych ^[102].

| Nazwa produktu spalania | Stężenie [ppm] | Charakterystyka/Objawy / Uwagi |
|--|--|---|
| Tlenek węgla. CO | Poniżej 50 | nie stwarza bezpośredniego zagrożenia |
| | 50 | nie stwarza bezpośredniego zagrożenia życia, jeśli oddycha się takim powietrzem nie dłużej niż 8 godzin |
| | 200 | po 2-3 godzinach oddychania pojawiają się silne bóle głowy, a po 4-5 godzinach następuje omdlenie |
| | 800, 1600, 3200 | bóle głowy pojawiają się odpowiednio, po 45, 20 i 5 minutach. |
| Ditlenek węgla. CO ₂ | Zwiększone stężenie w powietrzu powoduje przyspieszenie oddechu. | |
| | 1000 | dwukrotnie zwiększa szybkość oddychania |
| | 1600 | pojawiają się szумы w uszach, bóle głowy, zaburzenia widzenia, kołatanie serca. |
| | 4800 | powoduje zanik świadomości, omdlenie i po kilku minutach śmierć |
| Cyjanowodór. HCN | 8000 | wywołuje natychmiastową śmierć wskutek uduszenia |
| | 20-35 | wywołują ciężkie bóle głowy |
| | 100 | po upływie godziny następuje zgon |
| | 300 | zabija ofiarę natychmiast |
| Związki azotu. NO, NO ₂ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅ | 20 | objawy zatrucia są nieznaczne |
| | 50 | występuje wyraźne podrażnienie oczu i górnych dróg oddechowych |
| | 90 | 30 minutach oddychania następuje obrzęk płuc |
| | 250 | powoduje śmierć w kilka minut |
| Halogenowodory. HCl, HBr, HF | 10 | wywołuje niewielkie podrażnienie błon śluzowych |
| HCl | 100 | znajdują się w granicy tolerancji organizmu |
| | 1000 | krótka inhalacja powoduje rozległy obrzęk płuc |
| | 2000 | człowiekowi oddychający przez 5 min grozi śmierć |
| HF | 50 -100 | może spowodować śmierć |
| Związki siarki. SO ₂ , SO ₃ i H ₂ S | 12 | wywołuje lekkie podrażnienie oskrzeli |
| | 20 | silne podrażnienie oczu i gwałtowne napady kaszlu |
| | 100-250 | stwarza poważne zagrożenie dla życia |
| | 600 | zabija ofiarę w ciągu kilku minut |
| H ₂ S | 900 | powoduje zgon ciągu 30 minut, |
| | 1000 | zabija w ciągu paru minut |
| Benzen | 500 ppm | powoduje lekkie podrażnienie błon śluzowych |
| | 1500-4000 | jest poważnym zagrożeniem dla życia |
| | 8000 | powoduje śmierć w ciągu kilku godzin, |
| | 20000 | zabija w ciągu 5 minut |

5.3. Wymagania przeciwpożarowe stawiane piankom poliuretanowym

Materiały poliuretanowe stosowane są w różnych środkach transportu. Wymagania przeciwpożarowe dla środków transportu ludzi, opisują między innymi następujące normy:

- zapalność: pianka trudno zapalna o indeksie tlenowym (OI) od 28 do 35% wg **PN-EN ISO 45-2**;
- prędkość rozprzestrzeniania się płomienia: Średnia prędkość rozprzestrzeniania się płomienia wg **PN-K-02512** lub **PN - 82/ C – 89023**;
- palność: średnio palna wg **PN-K-02508:1999** lub B2, B3 wg **DIN 4102**;
- właściwości dymowe: średnie właściwości dymowe wg **PN-K-02501/ASTM E 662-09**;
- stężenie tlenków węgla: średnie stężenie tlenków węgla wg **PN-93/K-02505** lub kalorymetru stożkowego;
- emisja substancji trujących podczas spalania wg **BSS 7239** i **ASTM E 662-93**. Stężenia poszczególnych związków chemicznych ujętych w normie przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Dopuszczalne stężenia substancji trujących podczas spalania, wg ASTM E 662-93.

| Związek chemiczny | Dopuszczalne stężenie [ppm] |
|--------------------|-----------------------------|
| CO | 3500 |
| CO ₂ | 90 000 |
| NO+NO ₂ | 100 |
| SO ₂ | 100 |
| HCl | 500 |
| HF | 100 |
| HBr | 100 |
| HCN | 100 |

5.4. Metody uniepalniania pianek poliuretanowych

W celu zwiększenia odporności pianek poliuretanowych na spalanie dodawane są do polimeru środki zmniejszające palność – antypireny (zazwyczaj związki chloru i fosforu). Środki te wprowadzane do sztywnej pianki poliuretanowej powinny spełniać poniższe warunki: zmniejszać ogólną palność, zmniejszyć wydzielanie dymu, nie zwiększać toksyczności gazowych produktów spalania, w jak najmniejszym stopniu

wpływać na właściwości użytkowe pianek, pozostawać w spienionym poliuretanie podczas długotrwałego użytkowania.

Istnieje szereg ogólnych metod ograniczania palności pianek poliuretanowych:

- rozcieńczanie mieszaniny reakcyjnej niepalnymi środkami,
- dodanie środków zmniejszających palność bez ich chemicznych wiązań z polimerem (środki addytywne),
- dodanie środków zmniejszających palność, wchodzących w reakcje z komponentami pianek (środki reaktywne),
- wytwarzanie podczas procesu spieniania wiązań chemicznych odpornych na wysoką temperaturę,
- stosowanie trudnopalnych aromatycznych poliizocyjanianów podczas wytwarzania pianek,
- połączenie powyższych metod,
- zwiększenie względnej zawartości pierścieni aromatycznych oraz zwiększenie stopnia usieciowania polimeru ^[102].

Antypireny, ze względu na sposób wprowadzenia, możemy podzielić na antypireny reaktywne i addytywne. Antypireny reaktywne modyfikują skład chemiczny tworzywa sztucznego poprzez wbudowanie w strukturę makrocząsteczek atomów pierwiastków zmniejszających palność. Dzięki temu są one na stałe związane z polimerem i nie ulatniają się podczas stosowania. Antypireny reaktywne używa się przede wszystkim do polimerów addycyjnych i kondensacyjnych (żywice poliestrowe, epoksydowe, poliuretany itp.) ze względu na łatwość ich wprowadzenia w łańcuch polimerowy poprzez grupy funkcyjne zdolne do reakcji polimeryzacji z wyjściowymi monomerami.

Antypireny addytywne dodawane są podczas przetwórstwa tworzywa. Nie łączą się w sposób chemiczny z atomami struktury cząsteczkowej polimeru. Często mogą służyć jednocześnie jako plastyfikatory i wypełniacze. Ich koszt jest mniejszy od antypirenów reaktywnych, jednak ich użycie może prowadzić do niekorzystnej zmiany właściwości użytkowych tworzywa ^[178].

Oddziaływanie antypirenów na przebieg reakcji spalania materiałów polimerowych jest procesem bardzo złożonym. Odbywa się według kilku mechanizmów jednocześnie, spośród których na ogół jeden wywiera wpływ dominujący, ale z upływem czasu kontrolę może przejąć inny. Utrudnia to precyzyjnie ustalenie mechanizmu działania inhibitora spalania. Na złożoność zjawiska wpływa wiele czynników, takich jak budowa chemiczna

polimeru i antypirenu, rodzaj wyrobu i jego właściwości fizyczne, obecność innych domieszek ^[102].

W znaczeniu ogólnym, modyfikacja zwiększająca odporność polimeru na działanie ognia polega na zmianie budowy chemicznej makrocząsteczek w celu otrzymania materiału o pożądanych właściwościach. Modyfikacja może spowodować poprawę termostabilności oraz wpływać na zmniejszenie: szybkości termodestrukcji, wydajności powstawania gazów palnych, toksyczności produktów spalania, powstawania koksu. Często nawet niewielka zmiana budowy chemicznej może znacząco zmienić właściwości produktu końcowego.

Odpowiedni dobór katalizatorów w mieszaninie reakcyjnej (poliole i izocyjaniany) można zmienić mechanizm prowadzący do otrzymania makrocząsteczek, które oprócz grupy uretanowej zawierają w łańcuchu różne ilości innych grup, np. izocyjanurowych ^[102,179].

Stabilność termiczną poszczególnych grup występujących w poliuretanach zestawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Stabilność termiczna ugrupowań powstających w wyniku reakcji izocyjanianów ^[9].

| Nazwa grupy | Temperatura rozkładu [°C] |
|---------------------------|---------------------------|
| Pierścień izocyjanuranowy | >270 |
| Grupa karbodimidowa | >270 |
| Grupa mocznikowa | 180-250 |
| Grupa uretanowa | 150-250 |
| Ugrupowanie biuretowe | 120-180 |
| Ugrupowanie allofanianowe | 120-180 |
| Pierścień uretidionowy | 120-170 |

5.5. Związki niepalniące stosowane w technologii otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych

W obecnych czasach najpopularniejszą grupą środków niepalniących stosowanych do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych są wciąż związki halogenowe. W przypadku zapłonu dodatki halogenowe wydzielają gryzący i toksyczny dym, który wpływa negatywnie na urządzenia, zanieczyszcza środowisko, a co najważniejsze zagraża zdrowiu i życiu ludzi ^[180]. Z tego powodu Unia Europejska wprowadziła w krajach członkowskich ograniczenia dotyczące ich stosowania. Przykładem tego działania może

być wprowadzona 1 lipca 2006 roku dyrektywa unijna, której celem jest zmniejszenie ilości substancji niebezpiecznych przenikających do środowiska z odpadów elektrycznych i elektronicznych. Ogranicza ona między innymi możliwość stosowania polibromowego difenyłu (PBB) i polibromowego eteru fenyloвого (PBDE) do 0,1% zawartości w materiale jednorodnym ^[181].

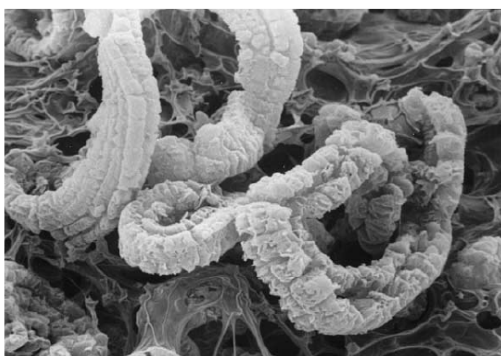
Obecnie halogenowe związki uniepalniające są zastępowane w technologii uniepalniania sztywnych pianek poliuretanowych nietoksycznymi związkami nieorganicznymi. Są one mniej efektywne niż antypireny halogenowe, co skutkuje koniecznością stosowania dwu-, trzykrotnie większych ilości tego rodzaju napełniaczy. Z powodu wprowadzania tak dużej ilości napełniacza istnieje prawdopodobieństwo obniżenia właściwości mechanicznych tworzywa, co z kolei może skutkować koniecznością modyfikacji uniepalnionego materiału. Aby zwiększyć wydajność antypirenów nieorganicznych, trwają liczne badania, mające na celu uzyskanie materiałów o jak najlepszych właściwościach uniepalniających, które nie zawierałyby halogenowych związków uniepalniających. Stosowane są w tym celu głównie: ekspandowany grafit, związki fosforowe i azotowe, wodorotlenki metali, nanonapełniacze.

5.5.1. Pianki poliuretanowe modyfikowane grafitem ekspandowanym

Do produkcji grafitu ekspandowanego (EG) wykorzystywane są naturalne płatki grafitowe. Płatek naturalnego grafitu jest kryształem składającym się z warstwowo ułożonych atomów węgla. W obrębie każdej warstwy atomy węgla są ściśle ze sobą połączone, jednak siły łączące poszczególne warstwy ze sobą są dużo słabsze. Grafit ekspandowany produkuje się przy użyciu kwasu siarkowego. Proces ten polega na utlenianiu płatków grafitu w kwasie siarkowym ^[182,183]. Wykorzystywane są także kwasy: azotowy i octowy ^[179]. Cząsteczki kwasu są łatwo absorbowane przez grafit ekspandowany dzięki kapilarnej strukturze płatków. Niskotemperaturowy grafit ekspandowany można także otrzymać przy wykorzystaniu kwasu nadchlorowego, czy kwasu fosforowego ^[184].

Działanie grafitu ekspandowanego, jako antypirenu, polega na wytworzeniu warstwy zwęglonej ^[182], spełniającej funkcję izolatora dzięki formacji niewielkich luk powietrznych pomiędzy warstwami grafitu. EG w zdecydowany sposób obniża oddawanie ciepła, utratę masy, produkcję dymu, oraz emisję toksycznych oparów. Nie wszystkie

formy grafitu ekspandowanego mogą być używane w celu obniżenia palności tworzyw. Jako uniepalniacz stosuje się niskotemperaturowy grafit ekspandowany. Pęcznienie następuje przy osiągnięciu tzw. temperatury krytycznej. Jest to temperatura, przy osiągnięciu której reakcja egzotermiczna, rozkład i zapłon następują spontanicznie. Wartość temperatury krytycznej jest zależna od składu chemicznego polimeru. W przypadku pianek poliuretanowych temperatura krytyczna waha się w przedziale 300 °C - 500 °C ^[182]. Na rys. 11 zaprezentowano zwęgloną warstwę na powierzchni pianki poliuretanowej. Można zaobserwować charakterystyczne struktury „worms”, które ograniczają przepływ ciepła oraz masy z polimeru do źródła ciepła. Zwęglona warstwa tworzy termiczną barierę, która ogranicza dyfuzję tlenu i zapobiega późniejszej degradacji matrycy polimerowej.



Rysunek 8. Mikrofotografia SEM pianki poliuretanowej napełnionej EG wraz z widocznym tworzeniem zwęglonej warstwy (powiększenie 50-krotnie) ^[185].

M. Modesti i A. Lorenzetti ^[185] zastosowali grafit ekspandowany, jako modyfikator palności oraz właściwości fizykomechanicznych pianek poliuretanowo-polizocyjanurowych (PIR-PUR). Jako czynnik spieniający użyto ditlenek węgla, który powstaje w reakcji izocyjanianu z wodą. Ilość użytego związku uniepalniającego w układzie pianowym wynosiła do 25% mas. Wprowadzenie EG spowodowało wydłużenie parametrów przetwórczych (wydłużenie czasów wzrostu oraz żelowania) oraz wzrost gęstości pozornej, natomiast wytrzymałość na ściskanie otrzymanych pianek malała wraz ze wzrostem ilości związku uniepalniającego w matrycy poliuretanowej. Użycie grafitu ekspandowanego jako modyfikatora palności dało dobre rezultaty.

X. Ch. Bian i in. ^[186] zsyntezowali sztywne pianki poliuretanowe napełnione grafitem ekspandowanym i monotlenkiem krzemu. Udział napełniaczy w matrycy poliuretanowej wynosił 10% mas. Kompozyty poliuretanowe zawierające SiO₂ charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi. Wytrzymałość na

ściskanie wzrosła do 0,74 MPa dla pianek modyfikowanych monotlenkiem krzemu. Zastosowanie układu napelniaczy WSi i EG spowodowało znaczne polepszenie palności oraz stabilności termicznej przy zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych modyfikowanych układów.

L. Shi i in. ^[187] badali wpływ grafitu ekspandowanego na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych (45 kg/m³). EG dyspergowany był w matrycy poliuretanowej przy użyciu wysokoobrotowego miksera przez czas około 10 min. Udział związku uniepalniającego wynosił od 0 do 20% mas. Wprowadzenie grafitu ekspandowanego spowodowało polepszenie palności oraz obniżenie indeksu tlenowego. Wraz ze wzrostem ilości napelniaacza zmieniła się także struktura otrzymanych materiałów. Pianki napelniane charakteryzowały się większymi, nieregularnymi komórkami.

M. Modesti i in. ^[188,189] modyfikowali pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe bezhalogenowymi związkami uniepalniającymi: grafitem ekspandowanym, fosforanem trietylu (TEP) i mieszaniną grafitu ekspandowanego - fosforan trietylu (EG-TEP). Jako poroforu użyto n-pentanu. Badano stabilność termiczną, palność, oraz właściwości fizykomechaniczne otrzymanych układów. Wprowadzenie do matrycy poliuretanowej grafitu ekspandowanego w ilości 20% mas. spowodowało wzrost przewodnictwa cieplnego z 26,2 do 30,6 mW/mK. Wraz ze wzrostem ilości związku uniepalniającego wytrzymałość na ściskanie uległa obniżeniu od wartości 90 kPa dla pianki wzorcowej do 48 kPa dla pianki napelnianej 25% wag. grafitem ekspandowanym. Zastosowanie mieszaniny EG-TEP spowodowało mniejszy spadek wytrzymałości na ściskanie niż, miało to miejsce w przypadku samego grafitu ekspandowanego.

5.5.2. Pianki PUR modyfikowane związkami fosforowymi i azotowymi

Związki zawierające fosfor tworzą ważną grupę środków obniżających palność, które w małym stopniu obciążają środowisko. Nie wydzielają trujących gazów podczas palenia i charakteryzują się niską toksycznością. W celu uniepalnienia piankowych tworzyw poliuretanowych wykorzystuje się fosforany, fosfor czerwony, fosforyny, fosfoniany i fosfamidy alkilowe ^[190,191,192]. Najczęściej stosowanym fosforowym związkiem uniepalniającym jest polifosforan amonu (APP). Wpływ na mechanizm działania antypirenu ma rodzaj uniepalnianego polimeru i warunki spalania. Fosfor zarówno obniża palność, jak i powoduje wytworzenie się na powierzchni materiału

szklistej warstwy utrudniającej palenie. Fosforowe związki uniepalniające działają zarówno w fazie skondensowanej (obniżają szybkość degradacji) jak i gazowej (wiązaną rodników). Podczas rozkładu powstają kwasy: fosforowy i polifosforowy. Tworzą one cienką warstwę na powierzchni spalanego materiału ograniczającą dostęp tlenu i ciepła.

W celu obniżenia palności często wprowadza się system związków uniepalniających. Prowadzone były badania nad układem $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHSO}_4$ [193]. Stosowanie diwodorofosforanu sodu z pirofosforanem sodu daje synergistyczny efekt uniepalniania sztywnych pianek poliuretanowych – tworzenie warstwy zwęglonej (kwas fosforowy) i stabilnością termiczną (nadmiar diwodorofosforanu sodu). Duża ilość azotu w strukturze polimeru zmniejsza jego palność podobnie do fosforu. Najczęściej stosowanymi związkami uniepalniającymi, zawierającymi azot są melamina ($\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)$) i mocznik (NH_2CONH_2). Melamina wykazuje cechy, dzięki którym dobrze spełnia się w roli związku uniepalniającego:

- w trakcie spalania absorbuje ciepło wytwarzane przez matrycę PUR,
- podczas rozkładu melaminy wydzielają się opary, zawierające azot, które rozrzedzają toksyczne gazy, powstałe wskutek rozkładu matrycy PUR,
- podczas ogrzewania melaminy zachodzi kondensacja, której produkty tworzą zwęgloną warstwę zwęgloną na powierzchni polimeru ograniczając jego palność.

M. Modesti i in. [194] badali wpływ bezhalogenowych związków uniepalniających na palność oraz właściwości fizykomechaniczne sztywnych pianek poliuretanowych. Jako związki uniepalniające zastosowano związki fosforu (polifosforan amonu oraz układ polifosforan amonu i cyjanuran melaminy). Wraz ze wzrostem ilości związku uniepalniającego wydłużały się czasy żelowania, wzrastała gęstość pozorna oraz kruchość otrzymanych układów, natomiast spadała wytrzymałość na ściskanie. Wprowadzenie do matrycy poliuretanowej fosforowych, bezhalogenowych związków uniepalniających spowodowało zwiększenie odporności układu na działanie ognia.

A. Prociak i in. [195] badali wpływ fosforowych związków uniepalniających (poli(fosforan amonu) (PFA), fosforan trietylenu oraz Fyrol-6) na palność, stabilność termiczną sztywnych pianek poliuretanowych spienianych n-pentanem. Wprowadzenie związków uniepalniających we wszystkich przypadkach spowodowało pogorszenie właściwości mechanicznych otrzymanych układów. Stabilność termiczna zsyntezowanych materiałów uległa natomiast poprawie w stosunku do pianek wzorcowych.

W. Zatorski i Z. K. Brzozowski [196] modyfikowali sztywne pianki poliuretanowe tlenkiem dichlorofenylofosforowym (PO). Pianki zsyntezowano metodą jednoetapową

z dwukomponentowego układu przy indeksie izocyjanianowym wynoszącym 3. Uzyskane materiały scharakteryzowano określając: indeks tlenowy, parametry przetwórcze, gęstość pozorną, chłonność wody. Wprowadzenie PO do układu pianotwórczego spowodowało wzrost OI z 22,1 do 23,6 oraz wydłużenie czasów przetwórczych. Gęstość pozorną oraz chłonności wody zmalała wraz ze wzrostem ilości związku uniepalniającego.

H. Singh i in. ^[197] zsyntezowali komponent fosforo-melaminowo-mocznikowo-formaldehydowy (PMUF) i następnie użyli go do modyfikacji pianek poliuretanowych. Badali wpływ tego antypirenu na właściwości użytkowe SPU. Układy napełnione charakteryzowały się znacznie większą stabilnością termiczną porównaniu z piankami nienapełnianymi. Parametry procesu spieniania – czas startu, wzrostu i żelowania, uległy wydłużeniu w miarę zawartości PMUF. Gęstość pozorną pianek wzrastała wraz ze wzrostem zawartości antypirenu.

Przedmiotem badań prowadzonych przez Ł. Piszczyka i in. ^[198] był wpływ wybranych związków uniepalniających na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych. SPPUR były modyfikowane odpowiednio: grafitem ekspandowanym, eterem bis(pentabromofenylowym) oraz fosforanem trietylenu w ilości 5 lub 10% mas. uniepalniacza. Sztywne pianki poliuretanowe zostały otrzymane metodą jednoetapową przy stosunku grup –NCO do –OH wynoszącym 3:1. Wprowadzenie do układu grafitu ekspandowanego nie spowodowało zmian struktury chemicznej w porównaniu z pianką bez związku uniepalniającego. Dodatek 10% tego napełniacza poskutkowało zwiększeniem wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z pianką nienapełnioną z 700 kPa na 900 kPa. Pianki napełnione fosforanem trietylenu charakteryzowały się strukturą o powiększonych porach w porównaniu z pianką nienapełnioną. Pianki otrzymane przy udziale eteru bis(pentabromofenylowego) posiadały najbardziej rozwiniętą strukturę komórkową, wykazywały najmniejszą chłonność wody oraz niewielką kruchość.

5.5.3. Nieorganiczne wodorotlenki

Wodorotlenek glinu (ATH) i wodorotlenek magnezu są najczęściej stosowanymi nieorganicznymi antypirenami w technologii uniepalniania materiałów polimerowych. Wodorotlenki te w kontakcie z ogniem rozkładają się endotermicznie odpowiednio: w 205 °C (ATH) i 300 °C Mg(OH)₂. Podczas rozkładu wydzielą się para wodna, która po przedostaniu się do strefy spalania ogranicza stężenie gazów palnych i tlenu. Utworzone tlenki osadzają się na powierzchni materiału, tworząc warstwę

ochronną, ograniczającą transport lotnych produktów do płomienia i tlenu do wnętrza tworzywa. Powoduje ona także ograniczenie emisji dymu.

Wodorotlenek glinu stosuje się do polimerów przetwarzanych w temperaturze do 200-220 °C. Spowodowane jest to jego stosunkowo niską temperaturą rozkładu. $\text{Al}(\text{OH})_3$ służy do uniepalniania takich materiałów wielkocząsteczkowych jak: elastomery ^[199], materiały termoutwardzalne i termoplastyczne. Wodorotlenek magnezu stosuje się głównie do uniepalniania tworzyw termoplastycznych i termoutwardzalnych, w tym szczególnie poli(tlenku fenylenu) (PPO) oraz mieszaniny polipropylen – poliamid (PP-PA).

Czupryński B. i in. ^[200] otrzymali sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe metodą jednoetapową z układu dwuskładnikowego w stosunku równoważnikowym grup –NCO do –OH równym 3:1. Pianki modyfikowano wodorotlenkiem glinu w ilości do 25% mas. i określono wpływ tego napełniacza na właściwości użytkowe. Czasy przetwórcze wydłużyły się wraz ze zwiększeniem ilości napełniacza, gęstość pozorna oraz wytrzymałość na ścislenie wzrosła odpowiednio od 41,3 kg/m³ do 54,7 kg/m³ i 164 kPa do 389,8 kPa. Wprowadzenie $\text{Al}(\text{OH})_3$ do układu spowodowało, że pianki te w teście poziomym czasu palenia określono jako samogasnące.

5.5.4. Efekt synergistyczny działania środków uniepalniających

Udział środka zmniejszającego palność w polimerze zasadniczo dochodzi do 40% masowych. Dodatek takiej ilości związku, który nie jest polimerem ma istotny wpływ na właściwości fizykomechaniczne i przetwórcze tworzywa. Zmniejszenie zawartości związków uniepalniających można osiągnąć przez tak zwany efekt synergistyczny. Polega on na tym, że sumaryczny efekt w opóźnieniu spalania mieszaniny złożonej z dwóch lub większej liczby składników może być większy od sumy indywidualnych działań tychże składników. Uzyskanie układów synergistycznych wymaga odpowiedniego doboru składników. Należy mieć przy tym na uwadze, że czynnik synergistyczny ułatwia transport aktywnych substancji do strefy ich działania, poza tym poszczególne substancje mogą działać w różnych temperaturach oraz fakt, że działają one pojedynczo oraz wspólnie.

M. Modesti i in. ^[201] badali efekt synergistyczny występujący pomiędzy antypirenami na bazie fosforu i nanonapełniaczami z grupy glinokrzemianów warstwowych oraz jego wpływ na właściwości użytkowe sztywnych pianek poliuretanowych. Spienione materiały poliuretanowe otrzymano w dwustopniowej metodzie. W pierwszym etapie, zmodyfikowany nanonapełniacz w ilości 5% całej masy

pianki dodano do składnika polioliowego i mieszano w temperaturze 120 °C, aż do momentu uzyskania dobrej dyspersji napelnacza. Następnie dodano pozostałe składniki mieszaniny polioliowej oraz fosforowy związek uniepalniający w ilości 10% mas. i całość mieszano, aż do uzyskania jednolitej masy. W drugim etapie mieszaninę polioliową zmieszano z izocyjanianem. Otrzymane pianki charakteryzowano poprzez określenie struktury komórkowej, stabilności termicznej oraz palności. Charakterystyka morfologiczna wykazała, iż struktury uzyskane przy użyciu niemodyfikowanych jak i modyfikowanych glinokrzemianów są interkalowane. Stabilność termiczna, wskaźnik tlenowy oraz badanie kalorymetrem stożkowym wykazały, że antypiren fosforowy dał dobre rezultaty w fazie gazowej oraz skondensowanej. Wykorzystanie efektu synergistycznego pomiędzy nanonapelnaczami oraz związkami uniepalniającymi daje dobre rezultaty, ponieważ pianki charakteryzują się dobrą odpornością na działanie ognia oraz nie następuje pogorszenie właściwości fizykomechanicznych.

S. Semenzato i in. ^[202] modyfikowali i badali sztywne pianki poliuretanowe otrzymywane z użyciem układu nanonapelnacz-związek uniepalniający (montmorylonit-difosforan (MMT-DP)). Pianki były otrzymywane metodą dwustopniową. W pierwszym etapie montmorylonit w ilości 5% mas. mieszano z poliiolem w temperaturze 110 °C. Następnie dodawano pozostałe składniki mieszaniny polioliowej (katalizatory, środki powierzchniowo-czynne, porofor) oraz uniepalniacz fosforowy w ilości 10% mas. i mieszano przez 1 min. Kolejnym etapem było homogenizowanie ze składnikiem izocyjanianowym. Zsyntezowane pianki poddano charakterystyce w celu określenia właściwości użytkowych. Wprowadzenie do układu MMT-DP spowodowało podwyższenie stabilności termicznej otrzymanych pianek oraz przesunięcie pików dyfrakcyjnych (XRD) w kierunku mniejszych kątów.

W. Zatorski i in. ^[203] modyfikowali sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe różnymi związkami uniepalniającymi (bromowym alifatycznym polieterem (Ixol B 251), fosforowym poliiolem (Exolit OP 560), ZnSnO₄ (Storflam ZS) i grafitem ekspandowanym (EG)) oraz glinokrzemianem (Nanofil 2). Opracowali cztery układy piankowe, które następnie badali, określając podstawowe właściwości fizykomechaniczne (czasy przetwórcze, gęstość pozorną, chłonność wody) oraz palność. Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe (PIR-PUR), zawierające Ixol B 251 oraz Nanofil 2 oraz Storflam ZS i EG charakteryzowały się lepszymi podstawowymi właściwościami w porównaniu z piankami niemodyfikowanymi. Spalanie pianek zostało ograniczone

poprzez występowanie w strukturze bromu, fosforu oraz pierścieni izocyjanurowych. Dodatek $ZnSnO_4$, nanoglinki oraz EG spowodował wzrost odporności na ogień.

5.5.5. Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane antypirenami na bazie boranu

J. Paciorek-Sadowska i in. przedstawili sposób otrzymania sztywnych pianek poliuretanowych z zastosowaniem, jako poliolu, nowego związku boroorganicznego zsyntezowanego w reakcji N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznika z kwasem borowym [204]. Otrzymane pianki charakteryzowały się mniejszą kruchością, większą wytrzymałością na ściskanie i większą zawartością komórek zamkniętych oraz ograniczoną palnością w stosunku do pianki wzorcowej. Badania parametrów procesu spieniania i właściwości użytkowych pianek doprowadziły do wniosku, że korzystne jest stosowanie nowego boroorganicznego poliolu jako składnika poliolowego i jednocześnie związku uniepalniającego.

B. Czupryński i in. [205] badali wpływ trzech związków boroorganicznych na stabilność termiczną oraz właściwości cieplne sztywnych pianek poliuretanowych. Sztywne pianki poliuretanowe otrzymano metodą jednoetapową przy stosunku grup –NCO do –OH wynoszącą 3:1. Jako związki uniepalniające użyto: boran tri(hydroksypropanolu) (BTHP), boran tri[(3-chloro-2-hydroksy-1-propoksy)propanolu] (BTCIHPP) oraz boran tri[(3-chloro-2-hydroksy-1-propoksy)-1-metyloetylu] (BTCIHPE). Badania TGA oraz DTG wykazały, że zastosowane w syntezie związki boru wykazują cechy klasycznego przedłużacza łańcuchów polimerowych. Posiadanie w strukturze atomów boru spowodowało polepszenie stabilności termicznej oraz właściwości cieplnych zsyntezowanych materiałów poliuretanowych.

B. Czupryński i in. [206] syntezowali boran tri(3-chloro-2-hydroksy-1-propoksy)-1-butylenu (TChHIB) w reakcji boranu tri(hydroksybutylenu) z epichlorohydryną. Następnie otrzymany antypiren użyto do modyfikacji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych i określili jego wpływ na właściwości użytkowe PIR-PUR. Pianki otrzymano metodą jednoetapową z układu dwuskładnikowego o stosunku równoważnikowym grup NCO/OH równym 3/1. Parametry procesu spieniania – czas startu, wzrostu i żelowania, uległy wydłużeniu w miarę zawartości TChHIB. Gęstość pozorna wszystkich pianek niezależnie od ich składu wynosiła 43 kg/m^3 . Zaobserwowano również, że wraz ze wzrostem zawartości napełniacza zwiększyła się wytrzymałość na ściskanie. Kruchość pianek uległa również poprawie.

III. CELE POZNAWCZE I PRAKTYCZNE PRACY

Sztywne pianki PUR otrzymane z surowców odnawialnych, a także ich uniepalnienie przy użyciu antypirenów bezhalogenowych oraz nanonapełniaczy na bazie glinokrzemianów warstwowych, to interesujący przedmiot badawczy. W obrębie tej grupy pianek dotychczas nie były prowadzone żadne systematyczne prace, dotyczące pianotwórczych układów zawierających poligliceryny uzyskane przy produkcji biopaliw.

Cele poznawcze i praktyczne pracy osiągnięto w kolejnych etapach:

- opracowanie układów surowcowych do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych,
- opracowanie układów uniepalniających na bazie antypirenów bezhalogenowych,
- opracowanie układów zawierających nanonapełniacze na bazie glinokrzemianów warstwowych,
- rozpoznanie struktury chemicznej otrzymanych produktów i wpływu zachodzących podczas syntezy procesów fizykochemicznych na ich właściwości,
- przebadanie właściwości mechanicznych oraz fizykochemicznych uzyskanych układów piankowych,
- określenie podstawowych parametrów dotyczących palności opracowanych pianek poliuretanowych,
- opracowanie założeń dla technologii otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych, modyfikowanych uniepalniaczami i nanonapełniaczami.

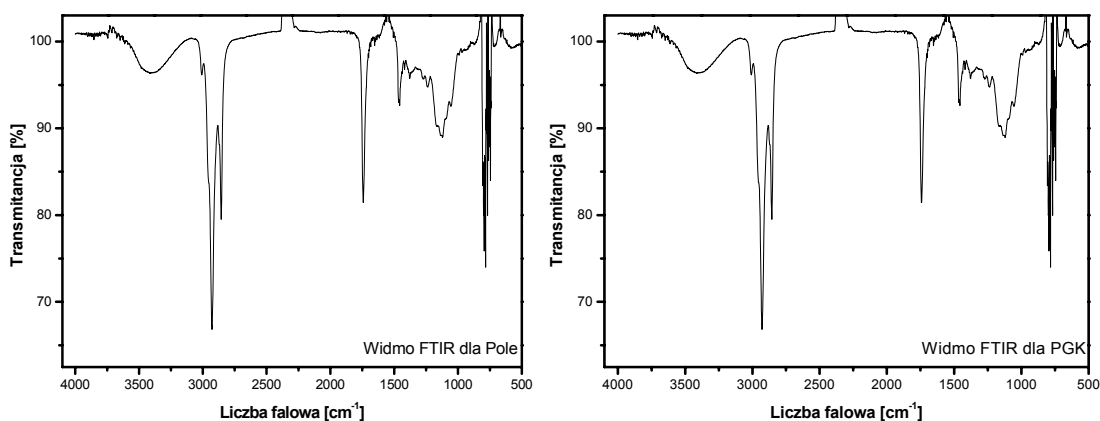
IV. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

A. SZTYWNE PIANKI POLIURETANOWO-POLIGLICERYNOWE

6. Charakterystyka substratów poliglicerynowych

Substraty poliglicerynowe przebadano w celu określenia struktury chemicznej, ciężaru cząsteczkowego oraz podstawowych właściwości fizycznych.

Na rys. 9 i 10 przedstawiono odpowiednio widma FTIR i spektroskopii masowej Maldy ToF zarejestrowane dla poligliceryn Pole i PGK. Zestawienie widm przedstawiono w tabelach 15 i 16.



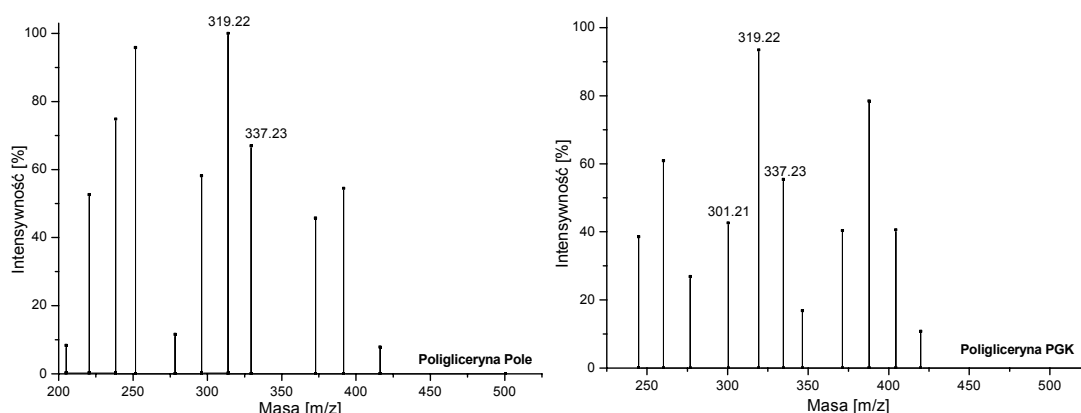
Rysunek 9. Widma FTIR zarejestrowane dla poligliceryn Pole i PGK.

Tabela 15. Analiza widm FTIR poligliceryn Pole i PGK.

| Charakterystyczne pasma | Liczba falowa [cm ⁻¹] | |
|--|-----------------------------------|-------------------|
| | Poligliceryna Pole | Poligliceryna PGK |
| ν (OH) | 3350 | 3330 |
| ν_{sym} (CH ₂) | 2920 | 2925 |
| ν_{niesym} (CH ₂) | 2855 | 2852 |
| ν (CO) | 1740 | 1735 |
| ν (COO) | 1128 | 1110 |

Na widmach IR widoczne jest pasmo przy ok. 3350 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań grupy hydroksylowej oraz dwa pasma – ok. 2920 i 2855 cm⁻¹ odpowiadające drganiom symetrycznym i niesymetrycznym wiązań C-H grup CH₂. Przy liczbie 1740 cm⁻¹ występuje pasmo drgań rozciągających wiązań grup CO które wraz

z pasmami drgań przy liczbie falowej ok. 1128 cm^{-1} potwierdza obecność wiązania eterowego w badanej próbce.



Rysunek 10. Widma Maldi ToF poligliceryn Pole i PGK.

Tabela 16. Analiza widma Maldi ToF poligliceryny Pole i PGK.

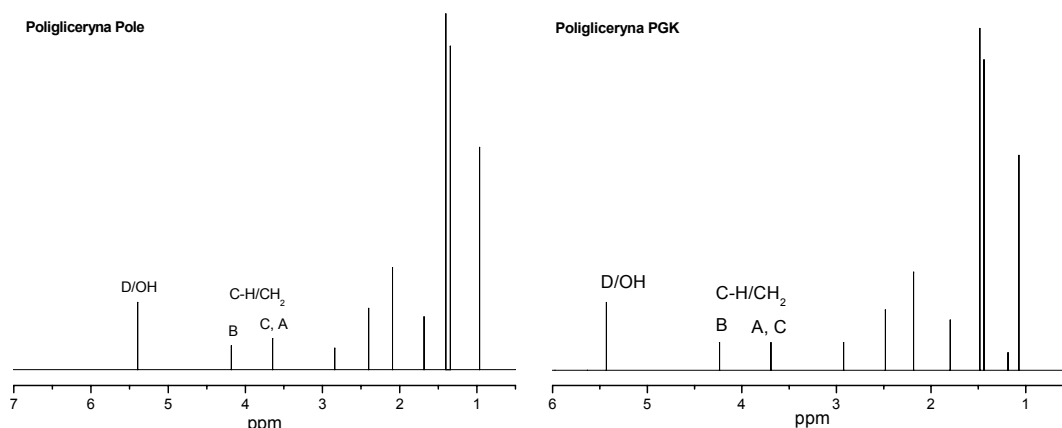
| Poligliceryna | Pik | Struktura | Ilość powtarzających się jednostek | Wyznaczona masa cząsteczkowa [Da] |
|---------------|--------|---|------------------------------------|-----------------------------------|
| Pole | 319,22 | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O})_4\text{H}$ | 4,07 | 1277,98 |
| | 337,23 | $-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHO})_6-$ | 6,07 | 2039,52 |
| PGK | 301,21 | $-(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O})_4-$ | 4,07 | 1204,80 |
| | 319,22 | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O})_4\text{H}$ | 6,07 | 1277,98 |
| | 337,23 | $-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHO})_6-$ | 4,07 | 2039,52 |

Na widmach Maldi ToF poligliceryn widoczne są piki 301,22, 319,22 oraz 337,23, które odpowiadają odpowiednio strukturom chemicznym: $-(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O})_4-$, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O})_4\text{H}$ oraz $-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHO})_6-$ które występują w badanych poliglicerynach.

Poligliceryna Pole składa się głównie z dwóch struktur chemicznych: $-(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O})_4-$ i reszt glicerynowych. Ilości powtarzających się jednostek strukturalnych w cząsteczce wynosi odpowiedni 4,07 oraz 6,07. Zakres wyznaczonej masy cząsteczkowej mieści się od 1278 do 2040 Da.

Analiza widm poligliceryny PGK wykazała istnienie trzech głównych jednostek strukturalnych: glicerolu, $-(\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{O})_4-$ oraz $-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHO})_6-$. Wyznaczona masa cząsteczkowa poligliceryny PGK zawarta jest w granicach od 1204,80 do 2039,52 Da. Pozostałe piki na widmach pochodzą od zanieczyszczeń oraz użytego rozpuszczalnika.

Wyniki badań wykonanych metodą magnetycznego rezonansu jądrowego przeprowadzonego dla poligliceryn zostały przedstawione na rys. 11.



Rysunek 11. Spektrogram NMR poligliceryn Pole oraz PGK.

Na spektrogramach stwierdzono występowanie sygnałów przy ok. 5.42 ppm (D), pochodzących od grupy hydroksylowej, a przy ok. 4,17 (B) i 3.17 (A, C) ppm, pochodzących od węgla w grupie CH₂. Sygnały występujące przy ok. 1,2 ppm pochodzą od rozpuszczalnika spektralnego DMSO.

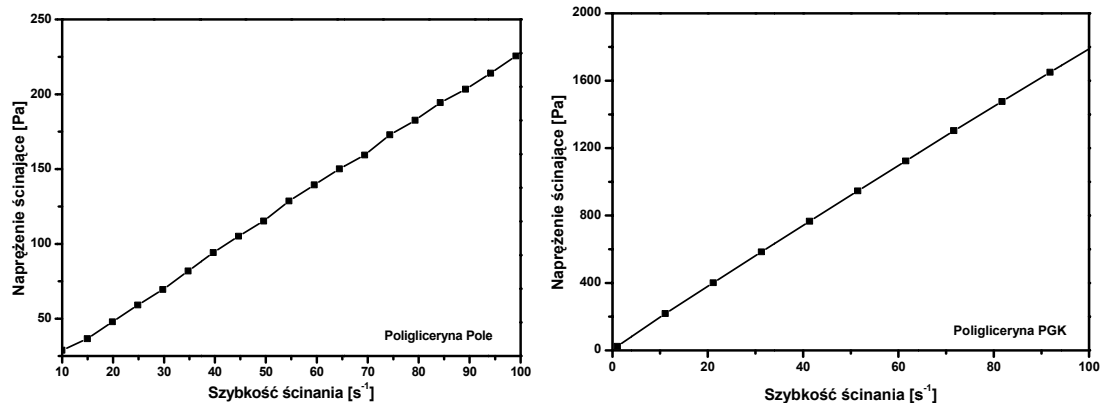
W tabeli 17 zestawiono wybrane właściwości fizyczne poligliceryn Pole i PGK.

Tabela 17. Właściwości fizyczne poligliceryn Pole oraz PGK.

| Właściwość | Poligliceryna Pole | Poligliceryna PGK |
|------------------------------|---------------------------|----------------------|
| L _{OH} [mgKOH/g] | 190 | 290 |
| d [kg/m ³] | 1040 | 1080 |
| Rodzaj cieczy (Rys. 12) | ciecz newtonowska | ciecz newtonowska |
| η [Pa·s] | Tabela 18 | |
| Rozrzut mas [Da] (Maldi ToF) | 1277,98 do 2039, 52 | 1204,80 do 2039, 52. |
| Zawartość wody [%] | 0,25 | 0,18 |
| Postać handlowa | jednorodna, brązowa ciecz | |
| Producent | Eco-Innova, Warszawa | |

Tabela 18. Zestawienie wartości lepkości przy różnych szybkościach ścinania.

| Poligliceryna | Szybkość ścinania [s ⁻¹] | | | | | | |
|------------------|--------------------------------------|-----|-----|------|------|-----|------|
| | 1 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| Lepkość η [Pa·s] | | | | | | | |
| Pole | 3,2 | 2,8 | 2,4 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,3 |
| PGK | 24,2 | 20 | 19 | 18,5 | 18,3 | 18 | 17,9 |



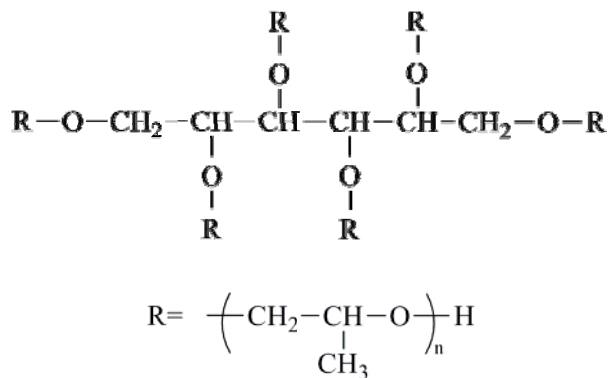
Rysunek 12. Zależność napężenia ścinającego od szybkości ścinania dla poligliceryn Pole oraz PGK.

6.1. Charakterystyka pozostałych substratów używanych do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych

Rokopol RF 551: produkt oksypropylenowania sorbitolu

Właściwości fizyczne (wg karty charakterystyki produktu):

- L_{OH} = 400 ÷ 440 [mg KOH/g];
- L_{OH} oznaczone = 410 [mg KOH/g];
- lepkość dynamiczna (20 °C) – 5844 cP;
- zawartość wody – 0,06%;
- liczba kwasowa – 0,02 [mg KOH/g];
- średnia masa cząsteczkowa – 800 [g/mol];
- gęstość – 1,090 [kg/m³] – T_{pom.} = 25 °C;
- rozpuszczalniki – etanol, metanol;
- temperatura zapłonu – 200 °C;
- postać handlowa – jednorodna, bezbarwna ciecz do żółtej;
- producent – Zakłady Chemiczne „Rokita” S.A., Brzeg Dolny.

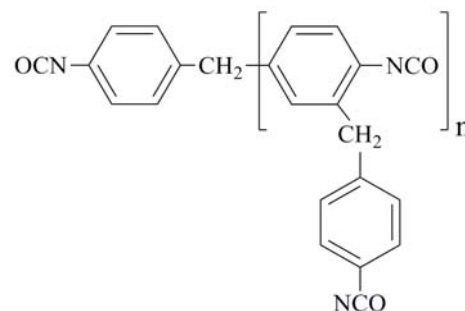


Rysunek 13. Wzór chemiczny Rokopolu RF 551.

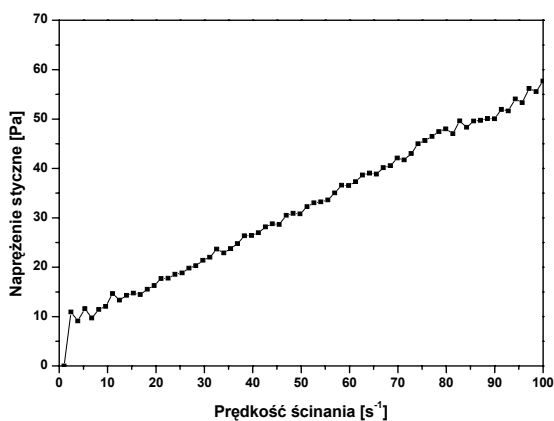
Izocyanian: polimeryczny 4,4'-diizocyanian difenylometanu (pMDI)

Właściwości fizyczne (wg karty charakterystyki produktu):

- średnia funkcyjność $f = 2,5 \div 3$;
- gęstość – 1,22 [kg/m³];
- oznaczone stężenie – NCO – 30 %;
- lepkość dynamiczna (20 °C) – 2,5 Pa·s;
- postać handlowa – ciemnobrązowa ciecz, bez zapachu;
- dystrybutor – Zakłady Chemiczne ZACHEM Bydgoszcz.



Rysunek 14. Wzór chemiczny pMDI.



Rysunek 15. Zależność naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania.

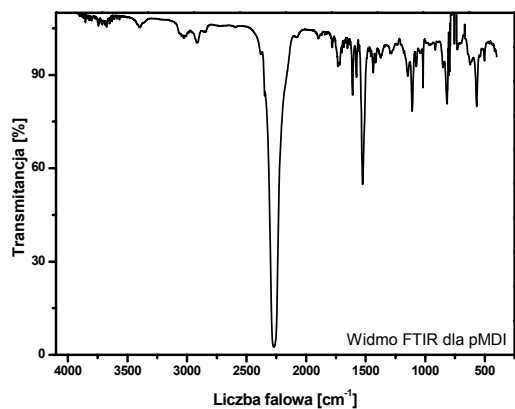


Tabela 19. Analiza widma FTIR pMDI.

| Charakterystyczne pasma | Liczba falowa [cm ⁻¹] |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ | 2920 |
| $\nu(\text{CN})$ | 2265 |
| $\nu(\text{CO})$ | 1721 |
| $\delta(\text{NH})$ | 1530 |
| $\nu(\text{CN})$ | 1110 |

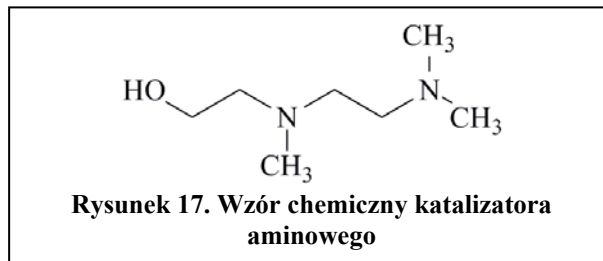
Rysunek 16. Widmo FTIR zarejestrowane dla pMDI.

Katalizatory:

Katalizator trimeryzacji: 2-[2-(dimetyloamino)etoksy]etanol (K_{tri})

Właściwości fizyczne (wg karty charakterystyki produktu):

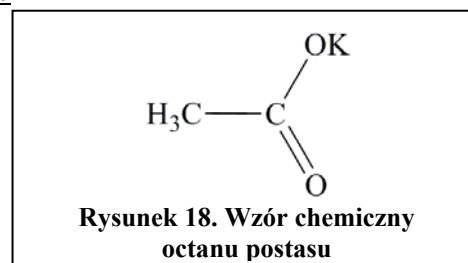
- masa cząsteczkowa – 133,19 [g/mol];
- temperatura wrzenia – 204 °C;
- temperatura zapłonu – 93 °C;
- postać handlowa – bezbarwna ciecz;
- producent – Sigma-Aldrich Sp. z o.o.



Katalizator metaloorganiczny: 33% roztwór octanu potasu w glikolu etylenowym (K_{12})

Właściwości fizyczne (wg karty charakterystyki produktu):

- postać handlowa – przezroczysta, gęsta ciecz;
- producent – POCH S.A.



Porofory:

Porofor fizyczny: n -pentan cz.

Właściwości fizyczne:

- gęstość: 0,63 g/cm³;
- temperatura topnienia: -130 °C;
- temperatura wrzenia: 36 °C;
- temperatura zapłonu: -34 °C;
- dolna granica wybuchowości - 1.4 % obj.;
- górna granica wybuchowości - 8.3% obj.;
- postać handlowa – ciecz o zawartości n-pentanu 99%;
- producent – POCH S.A.

Porofor chemiczny: woda destylowana H_2O

Właściwości fizyczne:

- gęstość – 1,0 [kg/m³];
- postać handlowa – klarowna ciecz.

Środek powierzchniowo czynny: Alfapur SIL SR-321

- postać handlowa – jednorodna, klarowna, żółta ciecz.
- dostawca – „AlfaSystems” Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym

7. Synteza sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych

Sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe otrzymano metodą jednoetapową z układu dwuskładnikowego przy stosunku grup NCO/OH wynoszącym 2:1. Składnik A otrzymano w wyniku dokładnego wymieszania (szybkość obrotów mieszadła 1800 obr/min., czas mieszania 30s), odpowiednich ilości Rokopolu RF551, poligliceryn Pole i PGK, katalizatorów, środka powierzchniowo-czynnego oraz poroforów. Poligliceryny wprowadzano w ilości odpowiadającej 35 lub 70% gramorównoważników oligoeterolu stosowanego przy otrzymywaniu próbek piankowych. Składnik B stanowił czynnik izocyjanianowy pMDI. Składnik A i B mieszano (szybkość obrotów mieszadła 1800 obr/min., czas mieszania 10s) w odpowiednim stosunku masowym i wlewano do otwartej formy, gdzie ulegały spienianiu. Otrzymane w ten sposób pianki wygrzewano w suszarce przez około 12 h w temperaturze 80 °C, a następnie sezonowano w temperaturze pokojowej przez 24 h.

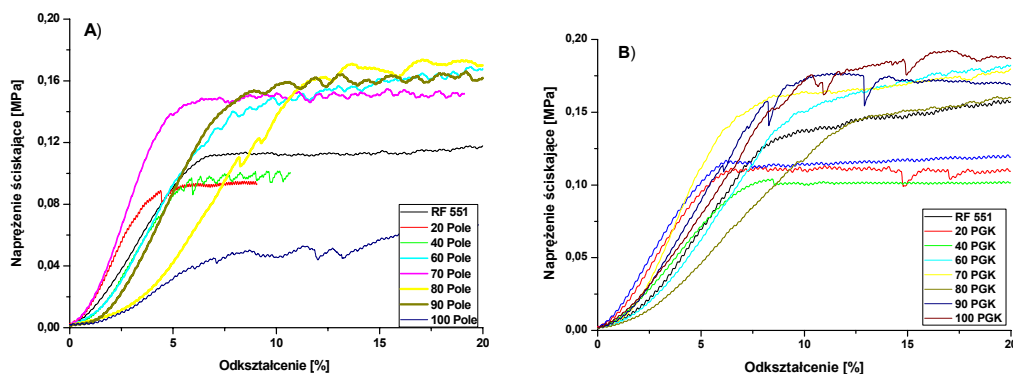
W tabeli 20 przedstawiono udział poszczególnych substratów wchodzących w skład pianek poliuretanowo- poliglicerynowych.

Tabela 20. Udział poszczególnych substratów wchodzących w skład sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Składnik | | Ilość [% mas.] | | |
|-----------------|--------------------|-----------------------|-----|------|
| Składnik A | Rokopol RF 551 | 15,3 | 9,9 | 4,6 |
| | Poligliceryny | 0,0 | 5,4 | 10,7 |
| | K _{tri} | 0,7 | | |
| | K ₁₂ | 0,7 | | |
| | n-pentan | 0,7 | | |
| | woda dest. | 1,6 | | |
| | SPC | 1,5 | | |
| Składnik B | diizocyjanian pMDI | 79,5 | | |

Stosując składnik A o różnej zawartości poligliceryn otrzymano szereg pianek, które następnie scharakteryzowano, wyznaczając wytrzymałość na ściskanie oraz gęstość

pozorną. Na rys. 19 zestawiono zachowanie otrzymanych pianek przy ściskaniu wyznaczone dla pianek o różnej zawartości poligliceryn Pole i PGK w przedmieszce.



Rysunek 19. Naprężenie ściskające pianek o różnej zawartości poligliceryn : A) Pole; B) PGK w mieszaninie polioliowej.

Na podstawie przeprowadzonych oględzin, badań wytrzymałościowych oraz pomiarów gęstości pozornej określono maksymalną zawartość poligliceryn w piance, którą określono jako 70% gramorównoważnika grup $-OH$ składnika polioliowego petrochemicznego. Pianki otrzymane przy użyciu poligliceryn w ilości większej niż ilość odpowiadająca 70% gramorównoważników grup $-OH$ Rokopolu RF 551, charakteryzowały się zbyt dużą gęstością pozorną, ok. 45 kg/m^3 (zakłada gęstość pozorna 30 kg/m^3) oraz strukturą komórkową o dużych porach. Wytrzymałość na ściskanie tych pianek była porównywalna z wynikiem otrzymanym dla pianek wzorcowych. Otrzymano również porównawczo pianki zawierające 35% gramorównoważników poligliceryn, czyli połowę przyjętej zawartości maksymalnej, co pozwoliło na lepsze scharakteryzowanie wpływu zawartości poligliceryn na właściwości użytkowe pianek.

8. Metody badawcze oraz aparatura pomiarowa wykorzystana w trakcie realizacji prac badawczych

Spektroskopia w podczerwieni (IR)

Widma w podczerwieni substratów stosowanych do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych wykonano w Pracowni Spektroskopii Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej przy użyciu IR z transformacją Fouriera *Genesis II* firmy Mattson w zakresie liczb falowych $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$. Widma rejestrowano w trybie odbiciowym.

Badania spektroskopowe w podczerwieni dla sztywnych pianek poliuretanowych wykonano techniką ATR przy użyciu spektrometru FTIR *Nicolet 8700*, firmy ThermoElectron Corporation, używając jednodobiciowej przystawki Specac Golden Gate z diamentowym elementem optycznym i grzanym stolikiem pomiarowym (do 200°C). Całość aparatury znajduje się w wyposażeniu Katedry Chemii Fizycznej, Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

Spektroskopia Ramana (RS)

Widma Ramana dla pianek poliuretanowych wykonano przy użyciu spektrometru *Jobin-Yvon T64000* z mikroskopem konfokalnym Olympus, sterowanym stolikiem XY, będącego w wyposażeniu Katedry Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej. W celu zarejestrowania widm zastosowano laser o długości fali 514,5 nm, mocy 50÷70 mW wraz z obiektywem długoogniskowym ($\times 50$). Czas akumulacji 196 widm wynosił około 12 sekund, zaś rozdzielczość aparatu ok. 4 cm^{-1} . Pomiarów wykonano w zakresie 3600 ÷ 500 cm^{-1} . W przypadku układów badanych za pomocą spektroskopii ramanowskiej występowało szerokie tło fluorescencji, które uniemożliwiało obserwację wszystkich pasm ramanowskich. Jednak zaobserwowana „szkodliwa” fluorescencja nie była relatywnie intensywna i możliwa do usunięcia za pomocą oprogramowania spektrometru (Labspec).

Spektroskopia Masowa Maldi ToF (Matrix-Assisted Laser Desorption / Ionization)

Widma mas substratów używanych do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych uzyskano techniką desorpcji/ionizacji laserowej wspomaganej matrycą (MALDI). Pomiarów przeprowadzono w Pracowni Spektrometrii Mas Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi przy zastosowaniu spektrometru czasu przelotu jonów (TOF-MS), model *Voyager-Elite* firmy PerSeptive Biosystems Inc. (Framingham, MA, USA). Próbkę do analizy przygotowano poprzez zmieszanie roztworu badanej substancji z roztworem matrycy i umożliwieniu krystalizacji matrycy. Jako technikę jonizacji stosowano naświetlanie uzyskanej próbki pulsami promieniowania laserowego o długości fali 337 nm.

Magnetyczny rezonans jądrowy NMR

Badania substratów poliglicerynowych metodą magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) przeprowadzono z użyciem spektrometru *AC 200 NMR BRUKER 200MHz*. będącego w wyposażeniu laboratorium Zakładu Fizyki Stosowanej, Instytutu Fizyki Doświadczalnej, Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki, Uniwersytet Gdański.

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Pomiary dyfrakcji promieni rentgenowskich zostały wykonane w Katedrze Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Wszystkie pomiary wykonano przy użyciu dyfraktometru Bragg'a-Brentano *X'PER PHILIPS*. Próbki były skanowane w zakresie kątów $2\theta = 0,5 \div 55^\circ$ przy prędkości skanowania $0.25^\circ/\text{s}$ i zastosowanym źródle promieniowania (40 kV, 30 mA) $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,1546 \text{ nm}$).

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Powierzchnie sztywnych pianek poliuretanowych modyfikowanych uniepalniaczami oraz nanonapełniaczami badano przy użyciu środowiskowego skaningowego mikroskopu elektronowego *Philips-FEI XL 30 ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope)*. Badania realizowano w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Spajania, Wydziału Mechanicznego, Politechniki Gdańskiej. Pomiary przeprowadzono w atmosferze pary wodnej, co umożliwia badania preparatów nieprzewodzących. Zakres możliwych powiększeń to od 6 do 1,200.000x w wysokiej próżni oraz od 250 do 400.000x w trybie środowiskowym.

Spektrografia EDX

Detekcje pierwiastków na powierzchni sztywnych pianek poliuretanowych modyfikowanych uniepalniaczami oraz nanonapełniaczami dokonano przy użyciu środowiskowego skaningowego mikroskopu elektronowego *Philips-FEI XL 30 ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope)* wyposażonego w spektrometr EDX – EDAX Sapphire® z ultra cienkim okienkiem do detekcji pierwiastków lekkich. Badania realizowano w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Spajania, Wydziału Mechanicznego, Politechniki Gdańskiej.

Mikroskopia optyczna

Powierzchnie sztywnych pianek poliuretanowych badano przy użyciu mikroskopu stereoskopowego *Bresser Advanced 1CD 10x – 160x*. Badania realizowano w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej.

Analizę zdjęć przeprowadzono przy użyciu programu komputerowego *ImageJ*, za pomocą którego możliwe było dokonanie pomiarów parametrów komórek struktury pianek poliuretanowych.

Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych (DMA)

Pomiary właściwości relaksacyjnych metodą analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMA) zostały przeprowadzone w pracowni analizy termicznej Katedry Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej przy użyciu aparatu *DMA Q800 TA Instruments, Dynamic Mechanical Analysis*. Próbki o wymiarach 37 x 12 x 5 mm badano przy pomocy uchwytów *Single Cantilever* w zakresie temperatury pomiaru -80 – 250 °C, przy szybkości ogrzewania 3 °C/min oraz częstotliwości 0,1 Hz. Jako medium chłodzące stosowano ciekły azot. Pomiary były prowadzone wg **ASTM D4065**.

Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość pianek poliuretanowych na ściskanie badano wg **PN – EN ISO 604:2006** w kierunku równoległym do kierunku wzrostu. Pomiaru dokonano dla próbek sześciennych o wymiarach 50 x 50 x 50 mm, które poddano ścisaniu w maszynie wytrzymałościowej *Zwick/Roell Z020* ze stałą prędkością 10 mm/min do 20% odkształcenia. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Kruchości pianek poliuretanowych

Oznaczenie kruchości pianek poliuretanowych przeprowadzono wg **ASTM C – 421 – 61**. Kruchości materiałów porowatych. W skrzyni o wymiarach 190 x 197 x 197 mm, wykonanej z drewna dębowego, obracającej się z prędkością 60 obr/min, umieszczano po 12 kostek pianki z każdego układu. Kruchość oznacza się jako procentowy ubytek masy dwunastu kostek pianki o boku 25 mm w czasie 10-minutowego

obrotu bębna w stosunku do masy początkowej. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Analiza termograwimetryczna (TGA)

Stabilność termiczną wykonano przy użyciu aparatu *NETZSCH TG 209*. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur 100 – 600 °C przy szybkości ogrzewania 15 °C/min, masy próbek wynosiły około 5 mg. Pomiary zostały przeprowadzone w atmosferze argonu. Badania przeprowadzono w Pracowni Fizyko-Chemicznej Uniwersytetu Gdańskiego.

Indeks tlenowy (OI)

Pomiary wskaźnika tlenowego wykonano w warunkach standartowych według normy **PN-EN ISO 45-2**. Próbki użyte do pomiaru miały kształt prostopadłościennych beleczek o wymiarach około 100x10x10 mm. Beleczyki umieszczano w kolumnie do pomiaru wskaźnika tlenowego i badano minimalne stężenie tlenu w mieszaninie tlenu i azotu, przy którym próbka się paliła. Wynik testu palności był średnią arytmetyczną z 5 próbek. Przed badaniem próbki kondycjonowano przez w atmosferze 23 °C, przez co najmniej 88 godzin. Pomiar zawartości tlenu wykonano stosując skok stężenia tlenu 0,5 %. Badania indeksu tlenu wykonano w pracowni Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie.

Kalorymetr stożkowy

Pomiary palności sztywnych pianek poliuretanowych wykonano przy użyciu kalorymetru stożkowego, wyposażonego w stożkowe źródło promieniowania cieplnego z czułym układem kontroli temperatury. Badania wykonano w Laboratorium Palności Instytutu Włókien Naturalnych w Poznaniu.

Klasyfikacja palności

Klasyfikację palności wykonano wg amerykańskiej normy **UL 94**, *Test poziomego palenia się dla klasy*. W teście UL 94 HB bada się przebieg palenia poziomo usytuowanego elementu z tworzywa sztucznego. Do badania użyto próbek w kształcie beleczek o wymiarach 127 x 12,7 x 12,7 mm. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Czas i prędkość palenia

Oznaczenie czasu palenia i prędkości palenia określono na próbkach o wymiarach 100 x 15 x 5 mm wg **PN -82/ C – 89023**. Na próbkach zaznaczono, z dokładnością 1 mm, osiem odcinków o długości 10 mm. Tak przygotowane próbki poddaje się zetknięciu z płomieniem palnika gazowego i podpała się badany materiał. Gdy próbka się zapali, palnik zostaje usunięty i mierzy się czas, w którym płomień dosięgnie określonego miejsca. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Właściwości reologiczne

Lepkość oraz naprężenie ścinające przedmieszek polioliowych badano przy użyciu reometru *R/S Portable*, będącego w wyposażeniu Zakładu Fizyki Stosowanej, Instytutu Fizyki Doświadczalnej, Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki, Uniwersytetu Gdańskiego. Pomiar prowadzono w zakresie prędkości ścinania od 1 do 100 s⁻¹.

Liczba kwasowa

Badanie liczby kwasowej przedmieszek polioliowych wykonano wg normy PN - EN ISO 14104:2004. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Liczba hydroksylowa

Oznaczenie liczby hydroksylowej składników poliglicerynowych oraz polieterowych wykonano wg normy **PN-93/C-89052/03**. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Zawartość wody metodą Karla Fischera

Zawartość wody substratów poliglicerynowych wyznaczono metodą Karla Fischera wg *PN-C-04086. Metoda CHT*. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Czasu startu, wzrostu i żelowania pianek

Czasy startu, wzrostu i żelowania pianek określano podczas wlewania każdorazowo takiej samej ilości mieszaniny pianotwórczej do otwartej formy. Czas startu jest mierzony

od momentu rozpoczęcia mieszania składnika izocyjanianowego z mieszaniną polioliową. Mieszanie każdorazowo trwało 10s. Pomiaru dokonano przy użyciu stopera elektronicznego. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Gęstość pozorna

Gęstość pozorną pianek poliuretanowych oznaczono wg **PN – EN ISO 845:2000**. Sześcienne kostki o objętości 125 cm³ zmierzono za pomocą suwmiarki z dokładnością do 0,1 mm, a następnie zważono na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Chłonność wody

Chłonność wody wyznaczono według **PN – EN ISO 62:2008**. Wysuszone krążki pianki o średnicy 20 mm i wysokości 10 mm umieszczono w naczyniu z wodą destylowaną o temperaturze pokojowej i obciążono. Po upływie 24 godzin próbki wyjęto z naczynia i po usunięciu nadmiaru wody zważono z dokładnością do 0,0001 g. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Współczynnik przewodnictwa ciepła

Współczynnik przewodnictwa ciepła mierzony był w średniej temperaturze 10 °C (temperatura zimnej płyty: 0 °C i ciepłej płyty: 20 °C) za pomocą aparatu *Laser Comp Heat Flow Instrument Fox 200*. Pomiaru przeprowadzono w Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechniki Krakowskiej.

Termoizolacyjność pianek

Do badania termoizolacyjności pianek skonstruowano stanowisko, składające się z opalarki elektrycznej, stalowej rury izolowanej wełną mineralną oraz statywów. Źródło ciepła stanowiła opalarka, połączona ze stalową rurą. Drugi koniec rury był izolowany pianką poliuretanową w kształcie płyty o wymiarach 100 x 100 x 20 mm. Czas działania ciepła na próbkę wynosił 5 min. Po tym czasie prowadzony był pomiar temperatury przy

użyciu kamery termowizyjnej *FLUKE Ti35*. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

Wzrost temperatury pianek podczas ich syntezy

Po zmieszaniu mieszaniny polioliowej ze składnikiem izocyjanianowym wykonano serię zdjęć ukazujących temperaturę na powierzchni materiału podczas wzrostu sztywnej pianki poliuretanowej w kubeczku polipropylenowym. Zdjęcia zostały wykonane przy użyciu kamery termowizyjnej *FLUKE Ti35*. Po zestaleniu się pianki dokonano pomiaru temperatury we wnętrzu spienionego materiału przy użyciu termopary. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów, Wydziału Chemicznego, Politechniki Gdańskiej.

9. Wyniki badań sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych

9.1. Wyniki badań reologicznych przedmieszek polioliowych

Właściwości reologiczne wyznaczono dla następujących mieszanin polioliowych: **P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK.**

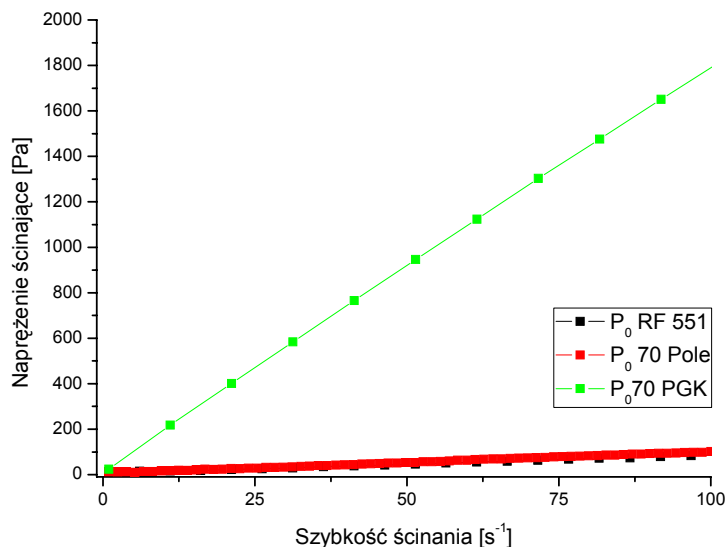
Mieszaniny polioliowe badano przy użyciu lepkościomierza Brookfielda *R/S Portable* w temperaturze 20 °C. Na rys. 20 przedstawiono zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania. W tabeli 21 zestawiono lepkość mieszanin polioliowych przy różnych szybkościach ścinania.

Tabela 21. Zestawienie lepkości przy różnych szybkościach ścinania.

| Próbka | Poliol | Szybkość ścinania $\dot{\gamma}$ [s ⁻¹] | | | | |
|----------------|---------|---|------|------|------|------|
| | | 1 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| | | Lepkość η [Pa·s] | | | | |
| P ₀ | RF 551 | 12,6 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| | 70 Pole | 12,6 | 1,2 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| | 70 PGK | 24,2 | 18,7 | 18,3 | 18,0 | 18,0 |

Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że wartości lepkości w określonej temperaturze (21 °C) i przy różnych szybkościach ścinania przedmieszek polioliowych P₀ RF 551 i P₀ 70 Pole są bardzo zbliżone. Mieszanina P₀ 70 PGK natomiast charakteryzuje się znacznie wyższą lepkością w całym zakresie stosowanych szybkości

ścianania. Różnice te spowodowane są wprowadzeniem do mieszaniny polioliowej poligliceryny PGK, która charakteryzuje się wyższym ciężarem cząsteczkowym niż poligliceryna Pole.



Rysunek 20. Zależność naprężenia ścinającego od prędkości ścinania dla przedmieszek polioliowych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

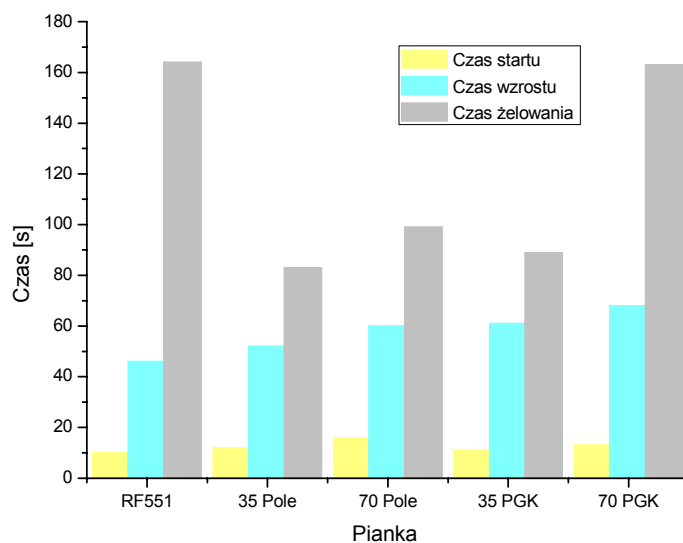
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów reologicznych mieszanin polioliowych, przeznaczonych do otrzymania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych, można stwierdzić, że badane mieszaniny polioliowe wykazują cechy cieczy newtonowskich. We wszystkich przypadkach wykresy zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania rozpoczynają się od punktu zerowego układu współrzędnych oraz wykazują prostoliniowy charakter.

9.1.2. Czasy startu, wzrostu i żelowania

Oznaczenia czasów przetwórczych przeprowadzono dla każdego przetwarzanego układu piankowego. Na rys. 21 zestawiono czasy startu, wzrostu i żelowania zarejestrowane dla pianki wzorcowej (RF 551) oraz dla pianek z udziałem poligliceryn (Pole, PGK).

Przeprowadzone pomiary czasów przetwórczych wykazują nieznaczne wydłużenie czasów startu oraz czasów wzrostu pianek otrzymanych przy udziale poligliceryn. Najdłuższy czas wzrostu zarejestrowano dla pianek P_0 70 PGK, był on dłuższy o 22s w porównaniu do czasu wzrostu pianki wzorcowej. Czasy żelowania pianek P_0 35 Pole, P_0 70 Pole oraz P_0 35 PGK były krótsze o około 55% w stosunku do czasu żelowania pianki

P₀ RF 551. Skrócenie czasów przetwórczych układów zawierających poligliceryny jest prawdopodobnie spowodowane większą reaktywnością tych układów oraz większym wzrostem temperatury, co wpłynęło na przyspieszenie reakcji poliaddycji.



Rysunek 21. Zestawienie czasów startu, wzrostu, żelowania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

9.1.3. Wyniki badań temperatury podczas reakcji

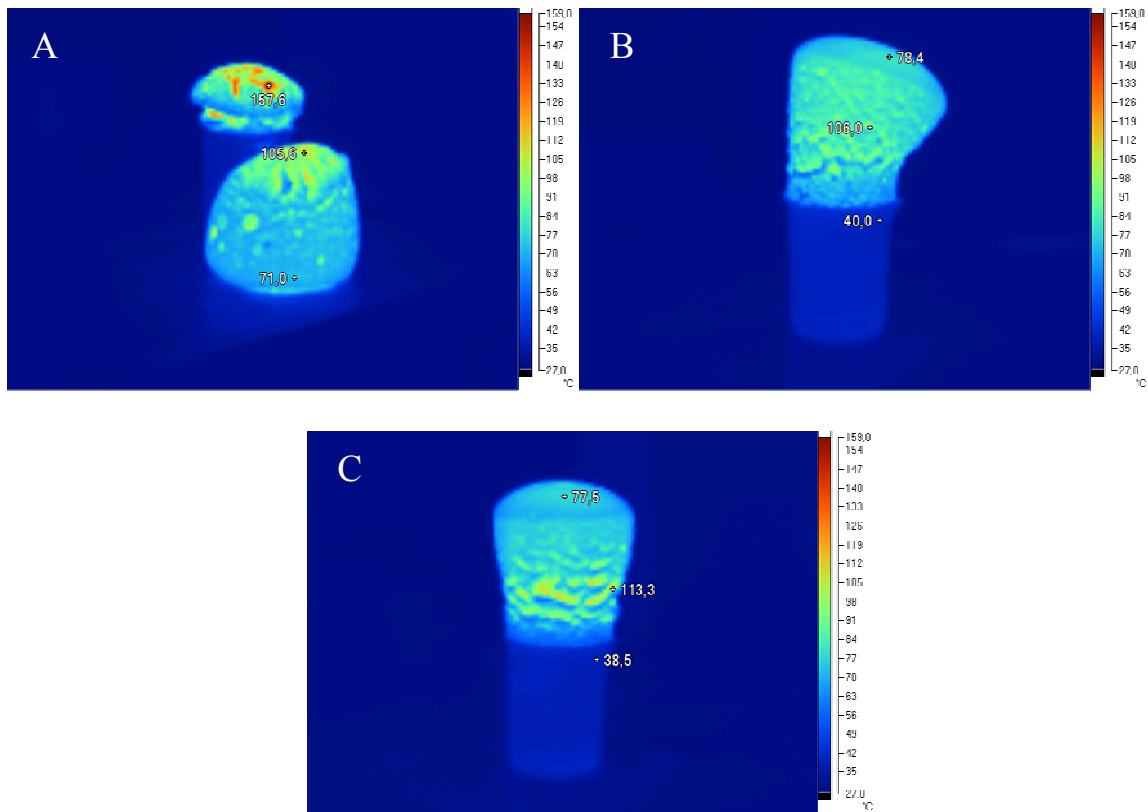
Reakcje otrzymywania spienionych materiałów poliuretanowych są reakcjami egzotermicznymi, w których wydzielają się duże ilości ciepła (ΔH ok. $22 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). Pomiar prowadzono przy użyciu kamery termowizyjnej *FLUKE Ti35* od momentu wymieszania składnika A ze składnikiem B do momentu zżelowania. Na rys. 22 przedstawiono zdjęcia P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK wykonane kamerą termowizyjną.

Na podstawie otrzymanych zdjęć stwierdzono, że temperatura na powierzchni pianek jest zbliżona dla różnych otrzymanych pianek i wynosi odpowiednio dla pianek wzorcowych RF 551 – $105 \text{ }^\circ\text{C}$, dla pianek uzyskanych przy udziale poligliceryn Pole w ilości 70% - $106 \text{ }^\circ\text{C}$ oraz dla pianek uzyskanych przy udziale PGK – $113 \text{ }^\circ\text{C}$.

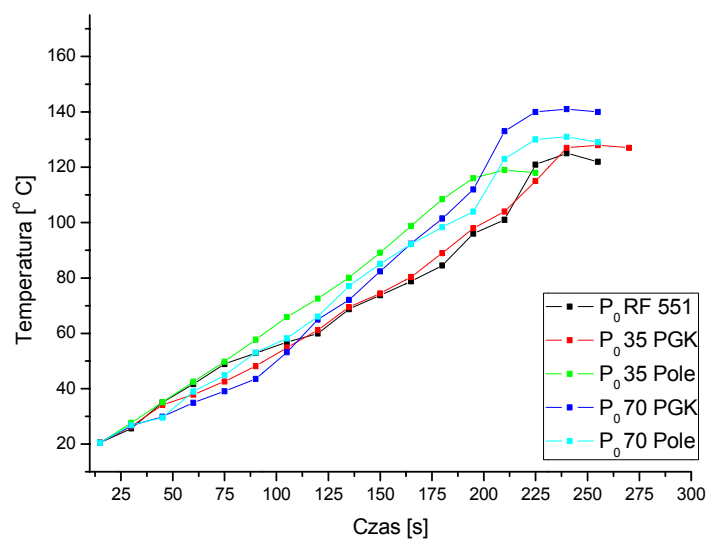
Prowadzono również równoległe pomiary temperatury wewnątrz pianki. Na rys. 23 zestawiono krzywe wzrostu temperatury w czasie. Temperatury rejestrowane były przy użyciu termopary. Pomiar prowadzono od momentu wymieszania składnika A ze składnikiem B do uzyskania maksymalnej temperatury i początku jej spadku co 15s.

Pianki poliuretanowe otrzymane przy udziale poligliceryn wykazują wyższy wzrost temperatury podczas syntezy w porównaniu z pianką wzorcową. Zjawisko to można wyjaśnić większą reaktywnością układu surowcowego na bazie poligliceryny

w porównaniu ze składem pianek referencyjnych. Dla pianek uzyskanych przy udziale poligliceryn PGK w ilości 70% zanotowano najwyższy wzrost temperatury, do 148 °C.



Rysunek 22. Zdjęcie z kamery termowizyjnej pianek podczas wzrostu: A) RF 551, B) 70 Pole, C) 70 PGK.



Rysunek 23. Wzrost temperatury w funkcji czasu podczas wzrostu i żelowania pianki.

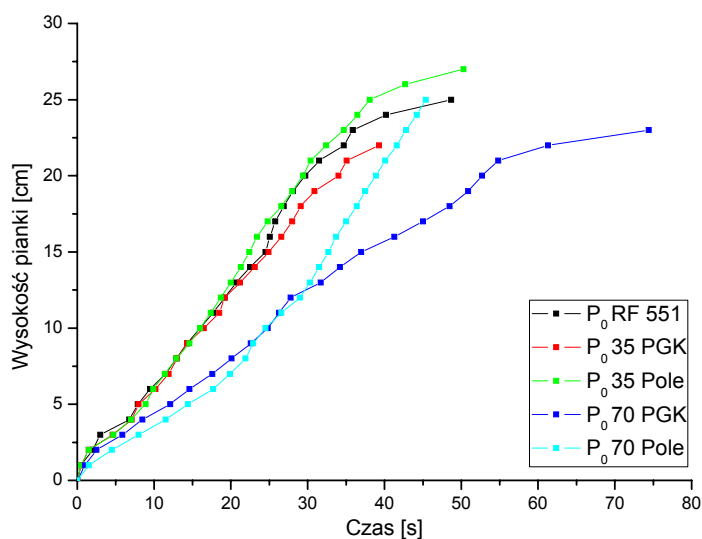
9.1.4. Wyniki badań pomiaru czasów wzrostu pianek

Badania czasu wzrostu pianki prowadzono dla następujących układów:
- P_0 RF 551, P_0 35 Pole, P_0 70 Pole, P_0 35 PGK, P_0 70 PGK.

Na rys. 24 przedstawiono wysokości pianek w zależności od czasu ich wzrostu.

Pianki P_0 RF 551, P_0 35 Pole, P_0 70 Pole, P_0 35 PGK, wykazują zbliżony czas osiągnięcia maksymalnej wysokości, o czym świadczy przebieg krzywych na rysunku 24. Pianka P_0 35PGK najszybciej, po 37s, osiągnęła maksymalną wysokość. Natomiast najdłużej rosła pianka P_0 70 PGK, osiągając punkt maksymalnej wysokości w czasie około 80s.

Przeprowadzone pomiary czasów przetwórczych oraz postępu reakcji wykazały, że pianki powstałe przy udziale poligliceryn w ilości 35% gramorównoważników polioliu petrochemicznego charakteryzują się lepszymi parametrami przetwórczymi niż pozostałe materiały porowate. Pianki te wykazują krótsze czasy żelowania oraz szybszy wzrost. Spowodowane jest to większą zawartością grup hydroksylowych w mieszaninie polioliowej oraz jej mniejszą lepkością.

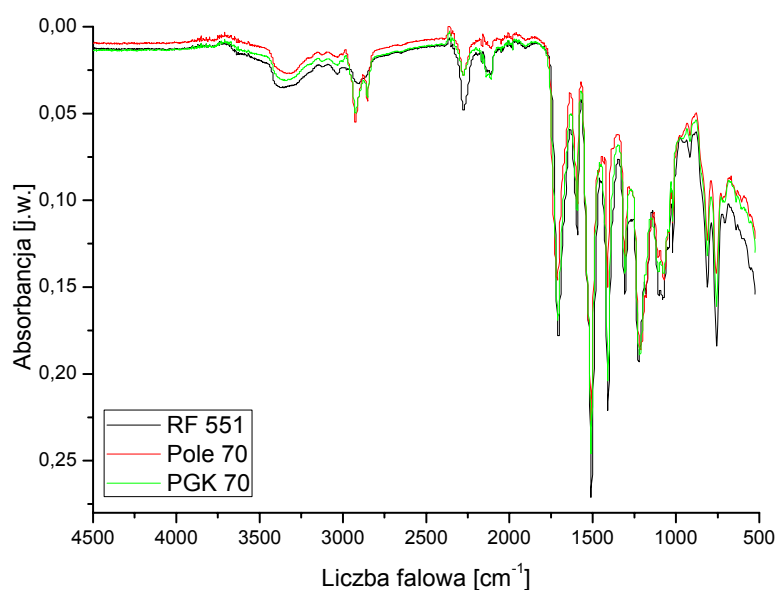


Rysunek 24. Zależności wzrostu pianek w czasie.

9.2. Badania struktury sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych

9.2.1. Wyniki badań uzyskanych przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (IR)

Widma FTIR uzyskane dla pianek poliuretanowych: **P₀ RF 551**, **P₀ 70 PGK** oraz **P₀ 70 Pole** zostały przedstawione na rys. 25. W tabeli 22 przedstawiono zestawienie widm charakteryzowanych pianek.



Rysunek 25. Widma FTIR zarejestrowane dla pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

Tabela 22. Zestawienie widm FTIR pianek P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK.

| Charakterystyczne pasma | P ₀ RF 551 | P ₀ 70 Pole | P ₀ 70 PGK |
|--|-----------------------------------|------------------------|-----------------------|
| | Liczba falowa [cm ⁻¹] | | |
| ν (NH) | 3350 | 3330 | 3390 |
| $\nu_{\text{sym.}}$ (CH ₂) | 2910 | 2925 | 2928 |
| ν_{niesym} (CH ₂) | 2850 | 2851 | 2851 |
| ν (NCO) | 2277 | 2283 | 2277 |
| Pierścienie izocyjanurowe | 1706 | 1716 | 1713 |
| ν (C-C) | 1591 | 1598 | 1595 |
| δ (NH) | 1507 | 1514 | 1510 |
| Pierścienie izocyjanurowe | 1406 | 1409 | 1406 |
| ν (CN) | 1311 | 1308 | 1315 |
| δ (CH ₂) | 1224 | 1217 | 1224 |
| ν (COO) | 1180 | 1105 | 1105 |

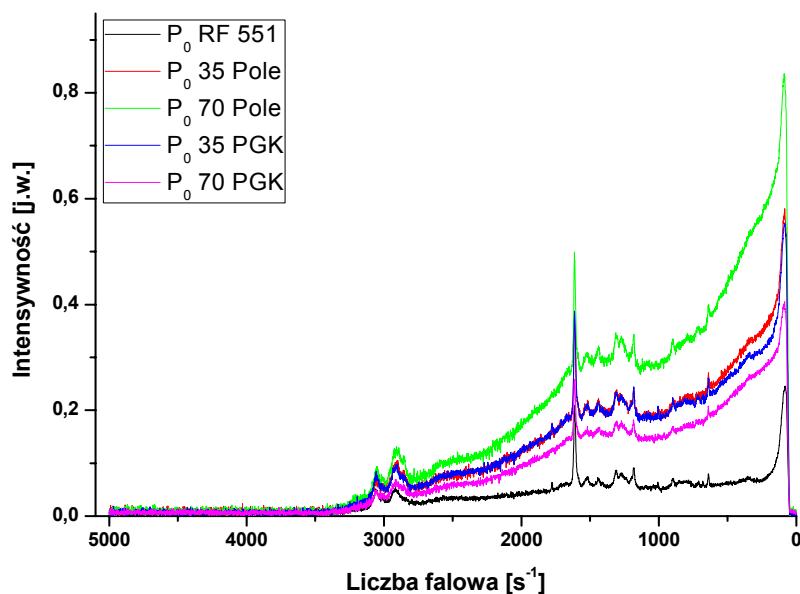
Na widmach FTIR sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych widoczne są pasma absorpcji przy liczbie falowej 3320 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań N-H II- rzędowych grup aminowych, dwa pasma – przy ok. 2840 i 2960 cm^{-1} związane z drganiami symetrycznymi i niesymetrycznymi wiązań C-H grup CH_2 jak również pasma drgań deformacyjnych wiązań C-H grup CH_2 przy ok. 1220 cm^{-1} . Na otrzymanych spektrogramach wyróżnić można wyraźne pasma absorpcji przy liczbie falowej ok. 1410 cm^{-1} i ok. 1706 cm^{-1} odpowiadające drganiom pierścieni izocyjanurowych. We wszystkich przypadkach zaobserwowano również maksima przy liczbie falowej ok. 1100 cm^{-1} , co potwierdza obecność wiązania C-O w badanych próbkach. We wszystkich badanych piankach wykryto pasmo absorpcji przy liczbie 2277 cm^{-1} pochodzące od grup NCO z niezwiązanych grup NCO.

Na podstawie analiz widm FTIR przeprowadzonych dla pianek poliuretanowo-poliglicerynowych można określić strukturę chemiczną otrzymanych materiałów. We wszystkich przypadkach potwierdzono występowanie pierścieni izocyjanurowych, niezwiązanych grup NCO oraz pozostałych charakterystycznych ugrupowań pochodzących od substratów wchodzących w skład pianki poliuretanowej. Natomiast przy użyciu metody IR (przy zastosowanej technice badawczej) niewykazano obecności wiązań allofanianowych, biuretowych oraz mocznikowych.

9.2.2. Wyniki badań uzyskane przy użyciu spektroskopii Ramana (RS)

W celu uzyskania dokładniejszej analizy struktury sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych, próbki poddano badaniom przy użyciu spektroskopii Ramana, która mogła wykazać obecność grup mocznikowych, allofanianowych oraz biuretowych. Pomiarom tym poddano następujące układy:

- P₀ RF 551, P₀ 35 Pole, P₀ 70 Pole, P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK.



Rysunek 26. Widma Ramana uzyskane dla pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

We wszystkich widmach ramanowskich można wyróżnić pasma charakterystyczne dla drgań asymetrycznych i symetrycznych wiązań C-H w grupie metylowej przy liczbie falowej ok. 3045 i 2910 cm^{-1} . We wszystkich przypadkach widoczne jest również intensywne pasmo drgań występujące przy liczbie falowej 1630 cm^{-1} , odpowiadającej drganiom grupy mocznikowej. Na widmach widoczne są również pasma drgań dla wiązań C-O (1308 cm^{-1}) oraz C-N występujące przy liczbie falowej ok. 1180 cm^{-1} .

Fragmenty struktury otrzymanych pianek zawierają więc podstawowe ugrupowania uretanowe oraz dodatkowo pierścienie izocyjanurowe i grupy mocznikowe.

9.2.3. Wyniki badań uzyskanych przy użyciu mikroskopii optycznej

W celu określenia wielkości porów powstałych podczas spieniania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych, otrzymane materiały poddano badaniom przy użyciu mikroskopu stereoskopowego *Bresser Advanced ICD* przy 10-krotnym powiększeniu. Zdjęcia zostały wykonane w trybie prześwietleniowym dla następujących pianek:

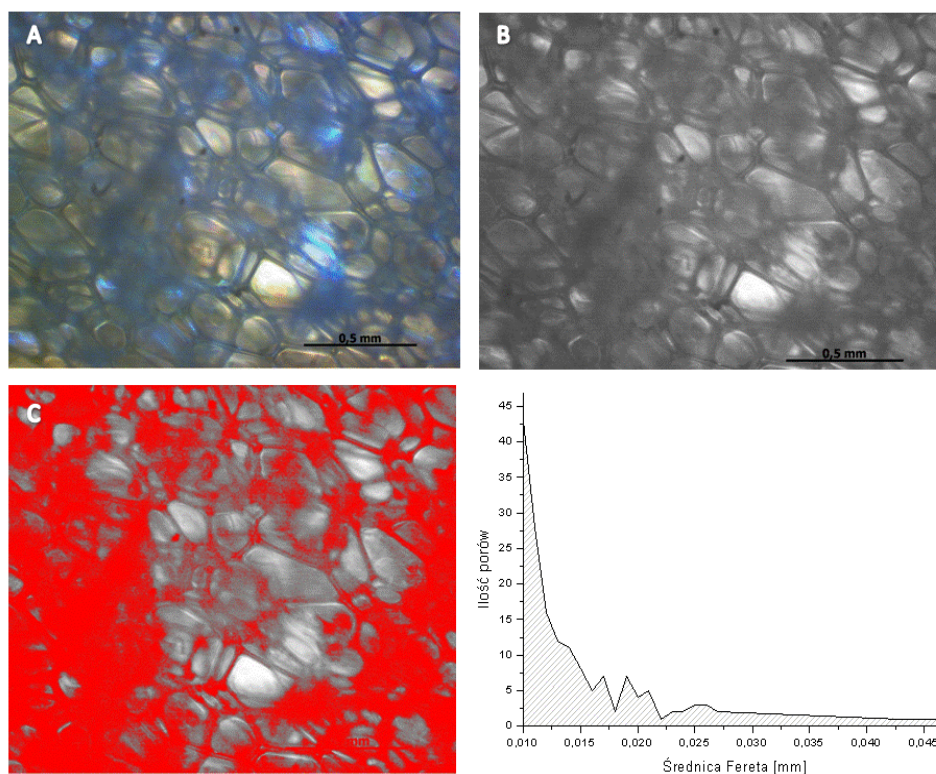
- P₀ RF 551, P₀ 35 Pole, P₀ 70 Pole, P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK.

W celu rzetelnego przeprowadzenia analizy struktury komórkowej badanych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych w badaniach wykorzystano komercyjne oprogramowanie komputerowe *ImageJ*. Program ten posłużył do przeprowadzenia pomiarów takich parametrów jak: liczebność, pole powierzchni i wymiary porów. Na rys.

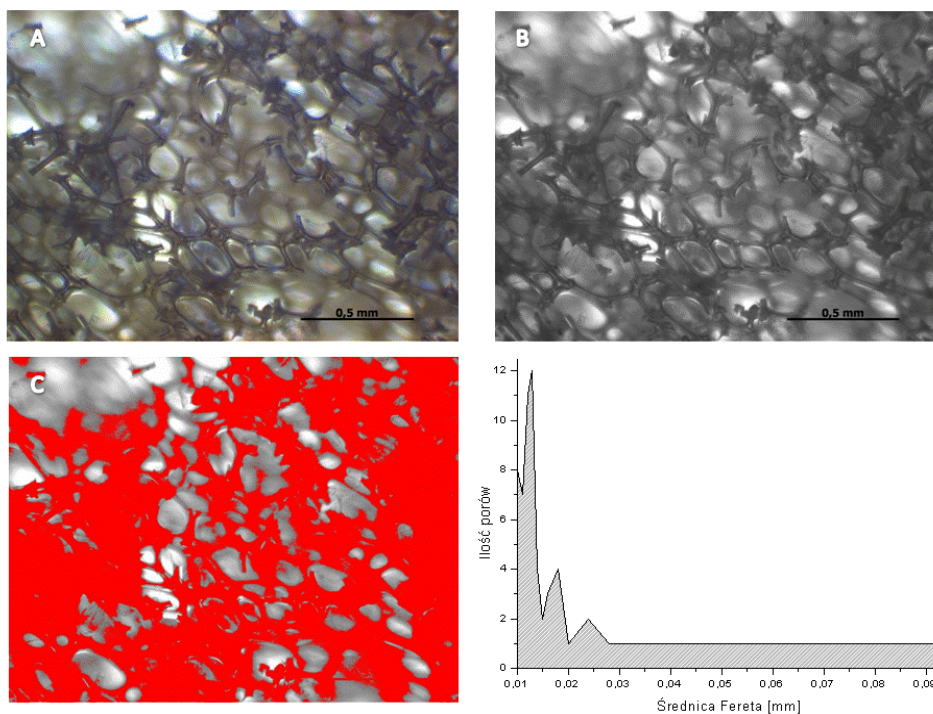
od 27 do 31 przedstawiono morfologię powierzchni pianek oraz rozkład średnic Fereta porów. W tabeli 23 zestawiono wybrane parametry struktury komórkowej pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

Na rys. 27-31 A przedstawiono strukturę komórkową sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych, której obraz poddano dalszym przekształceniom. Pierwszym etapem było przekształcenie zdjęcia na obraz 8 bitowy (rys. 27-31 B). Rys 27-31 C przedstawia obraz, który jest wynikiem zastosowania funkcji progowania (*ang. threshold*). Operacja ta umożliwia zaznaczenie wymiarów oraz kształtów porów, które mają być poddane analizie.

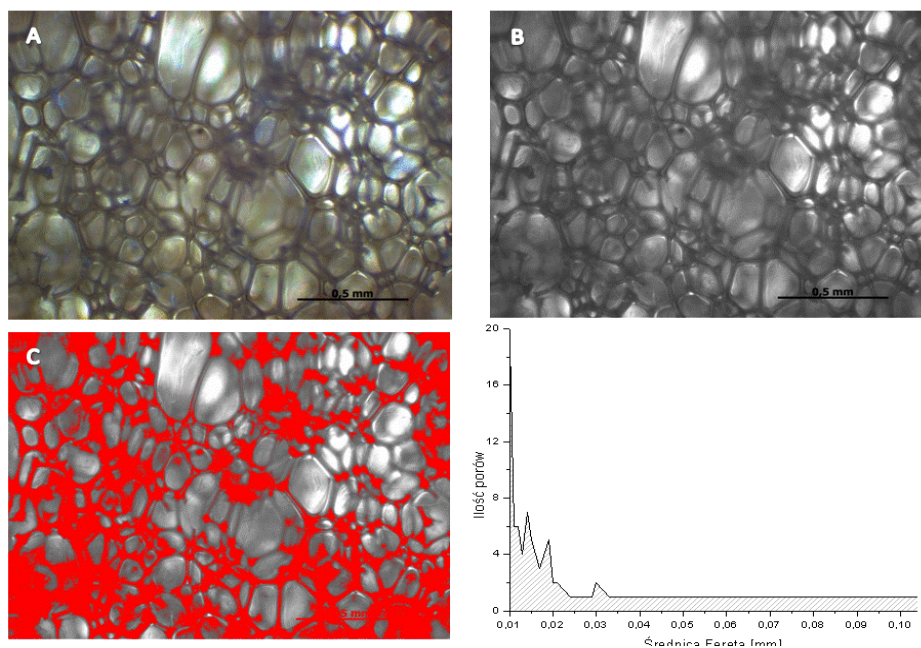
Z analizowanych obrazów eliminowano komórki, których średnice były mniejsze od 0,001 mm oraz tych które przekroczyły granicę zdjęć, ponieważ ich rzeczywisty kształt i wymiary nie są znane.



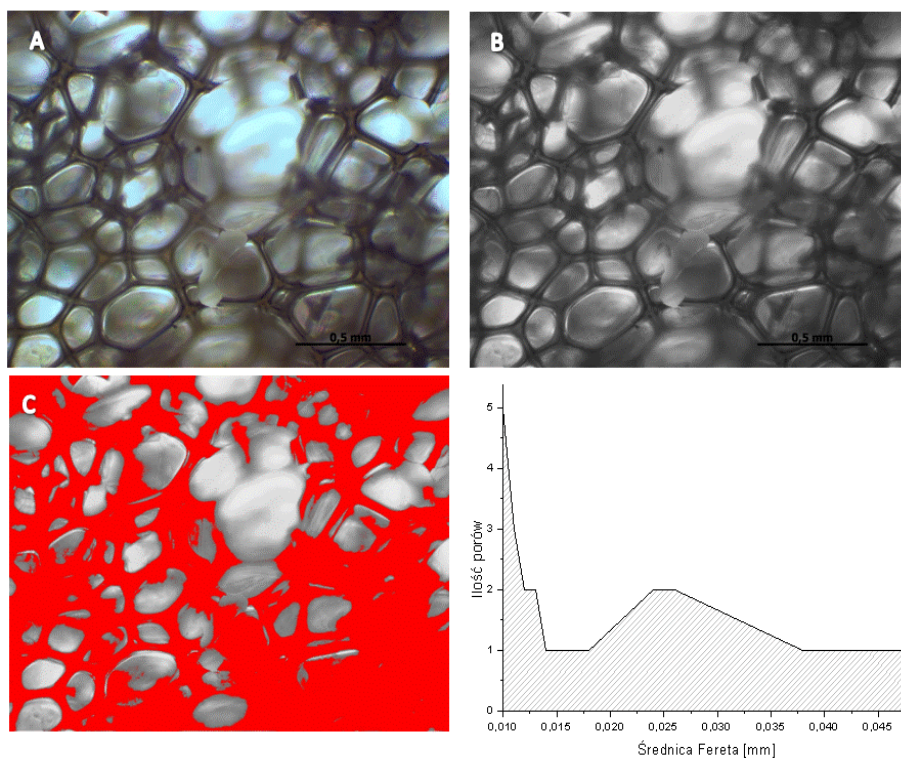
Rysunek 27. Morfologia powierzchni pianki P₀ RF 551w powiększeniu x10: A) Struktura komórkowa pianki, B) obraz struktury po binaryzacji, C) obraz struktury przygotowany do analizy oraz wykres pokazujący rozkład średnic Fereta badanej powierzchni.



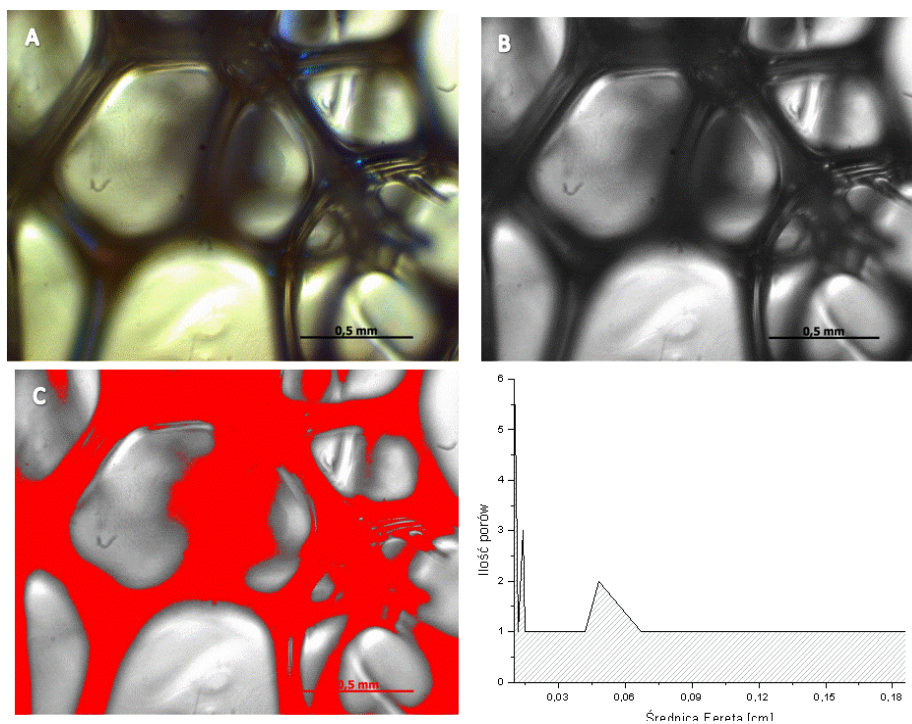
Rysunek 28. Morfologia powierzchni pianki P₀ 35 PGK w powiększeniu x10: A) Struktura komórkowa pianki, B) obraz struktury po binaryzacji, C) obraz struktury przygotowany do analizy oraz wykres pokazujący rozkład średnic Fereta badanej powierzchni.



Rysunek 29. Morfologia powierzchni pianki P₀ 70 PGK powiększeniu x10: A) Struktura komórkowa pianki, B) obraz struktury po binaryzacji, C) obraz struktury przygotowany do analizy oraz wykres pokazujący rozkład średnic Fereta badanej powierzchni.



Rysunek 30. Morfologia powierzchni pianki P₀ 35 Pole powiększeniu x10: A) Struktura komórkowa pianki, B) obraz struktury po binaryzacji, C) obraz struktury przygotowany do analizy oraz wykres pokazujący rozkład średnic Fereta badanej powierzchni.



Rysunek 31. Morfologia powierzchni pianki P₀ 70 Pole powiększeniu x10: A) Struktura komórkowa pianki, B) obraz struktury po binaryzacji, C) obraz struktury przygotowany do analizy oraz wykres pokazujący rozkład średnic Fereta badanej powierzchni.

Tabela 23. Wybrane parametry struktury komórkowej pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

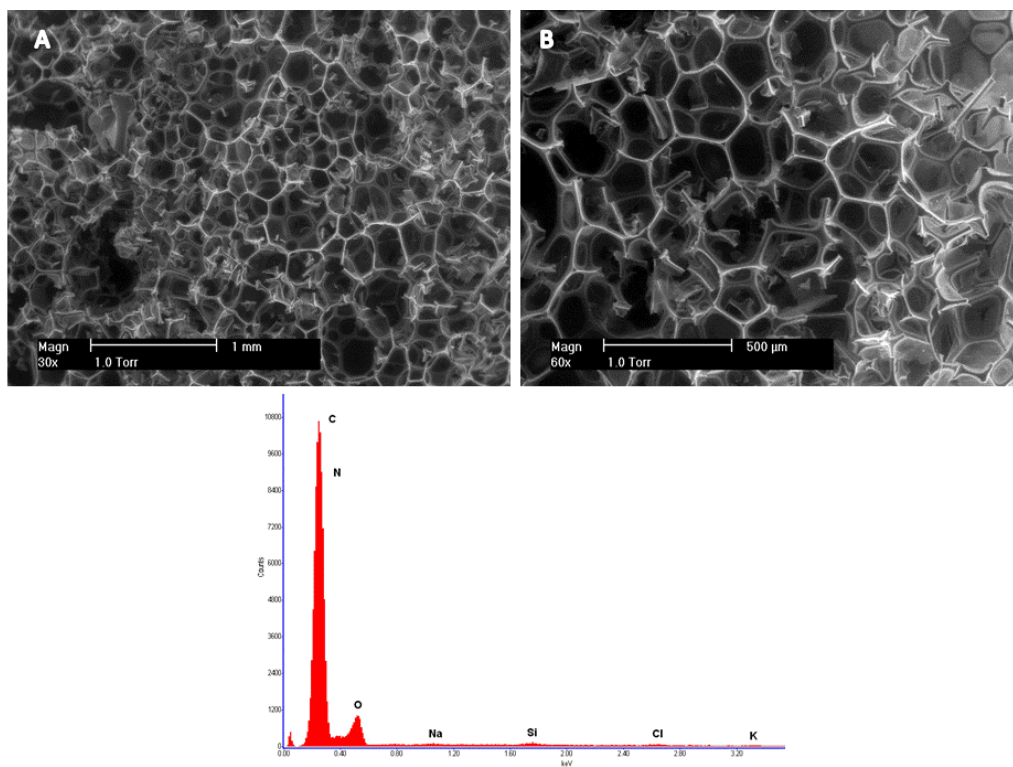
| Próbka | Poliol | Liczba analizowanych komórek | Średnie wymiary średnic komórek [mm] | Średnie pole powierzchni komórek [mm ²] |
|----------------|---------|------------------------------|--------------------------------------|---|
| P ₀ | RF 551 | 74 | 0,014 | 0,00061 |
| P ₀ | 35 Pole | 43 | 0,110 | 0,00910 |
| P ₀ | 70 Pole | 39 | 0,150 | 0,00210 |
| P ₀ | 35 PGK | 63 | 0,019 | 0,00078 |
| P ₀ | 70 PGK | 83 | 0,020 | 0,00480 |

Dane zebrane w tabeli 23 otrzymano po wykonaniu analizy 3 zdjęć, uzyskując w ten sposób średnie wartości poszczególnych parametrów obrazujących morfologię materiałów poliuretanowo-poliglicerynowych.

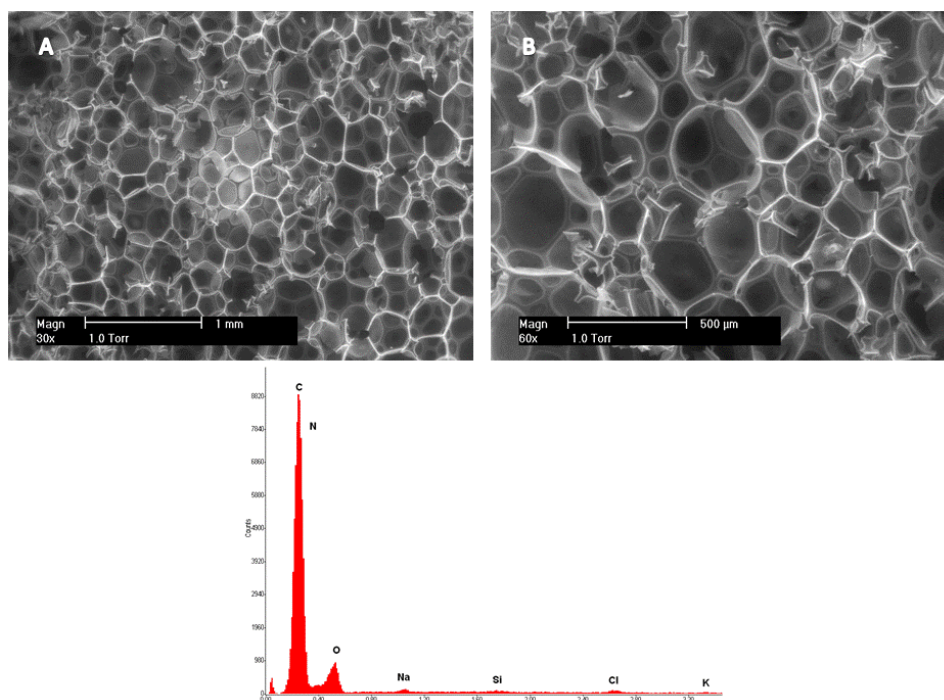
Analiza obrazu ukazuje różnice w morfologii spienionych materiałów poliuretanowo-poliglicerynowych. Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że zastosowanie poliglicerynu jako składnika polioliowego przyczyniło się do powstania struktur komórkowych charakteryzujących się większymi średnicami oraz większymi powierzchniami porów w stosunku do pianki wzorcowej. Pianki otrzymane na bazie poligliceryny Pole posiadały średnie średnice porów wynoszące odpowiednio 0,15 mm dla P₀ 35 Pole oraz 0,11 mm dla P₀ 70 Pole. Spowodowane jest to zawartością około 0,25% wody w tej glicerynie, co przyczyniło się do tego, że w trakcie spieniania wydzielilo się więcej ditlenku węgla oraz spowodowało zmniejszenie lepkości przedmieszki polioliowej. W przypadku pianek zsyntezowanych przy udziale poliglicerynu PGK nastąpiło wydłużenie średnic porów, ale nie w takim stopniu jak w przypadku zastosowania poligliceryny Pole. Wprowadzenie poliglicerynu do układu piankowego spowodowało również powstanie większej ilości porów otwartych.

9.2.4. Wyniki badań skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

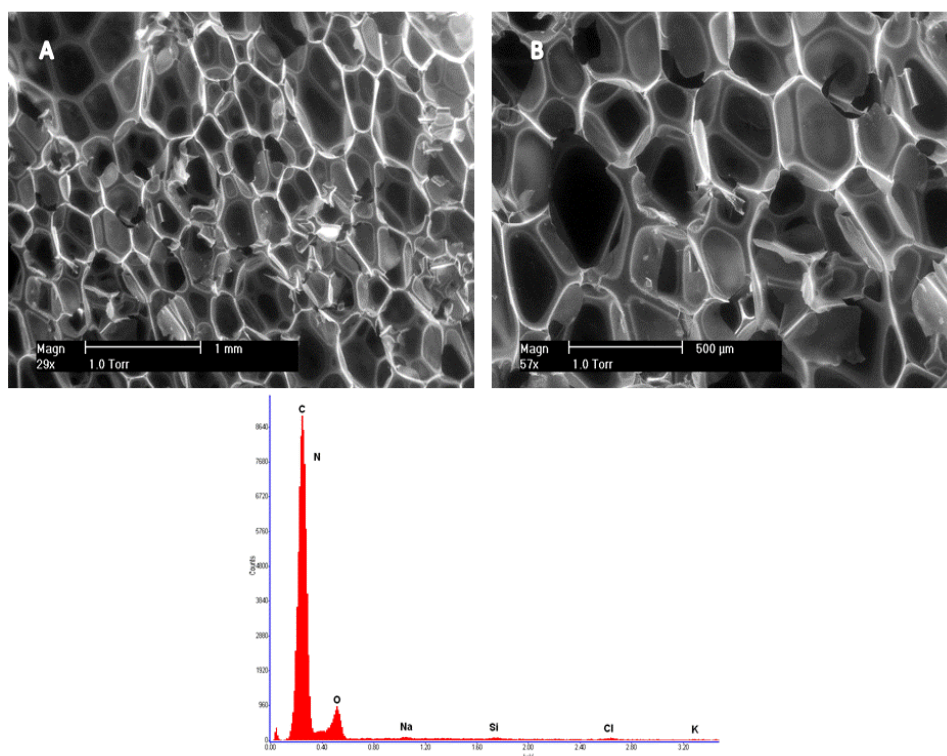
Sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe scharakteryzowano także przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Badaniu poddano powierzchnię próbki, która była wycinana w taki sposób, tak aby nie łamać struktury komórkowej. Badania prowadzono w atmosferze pary wodnej. Zarejestrowano obrazy mikroskopowe następujących pianek: **P₀ RF 551, P₀ 35 PGK, P₀ 35 Pole, P₀ 70 PGK oraz P₀ 70 Pole** wraz z spektrogramy EDX ukazującym pierwiastki wchodzące w skład struktury badanych materiałów. Obrazy powierzchni pianek poliuretanowych oraz spektrogramy EDX przedstawiono na rys. do 32 do 36.



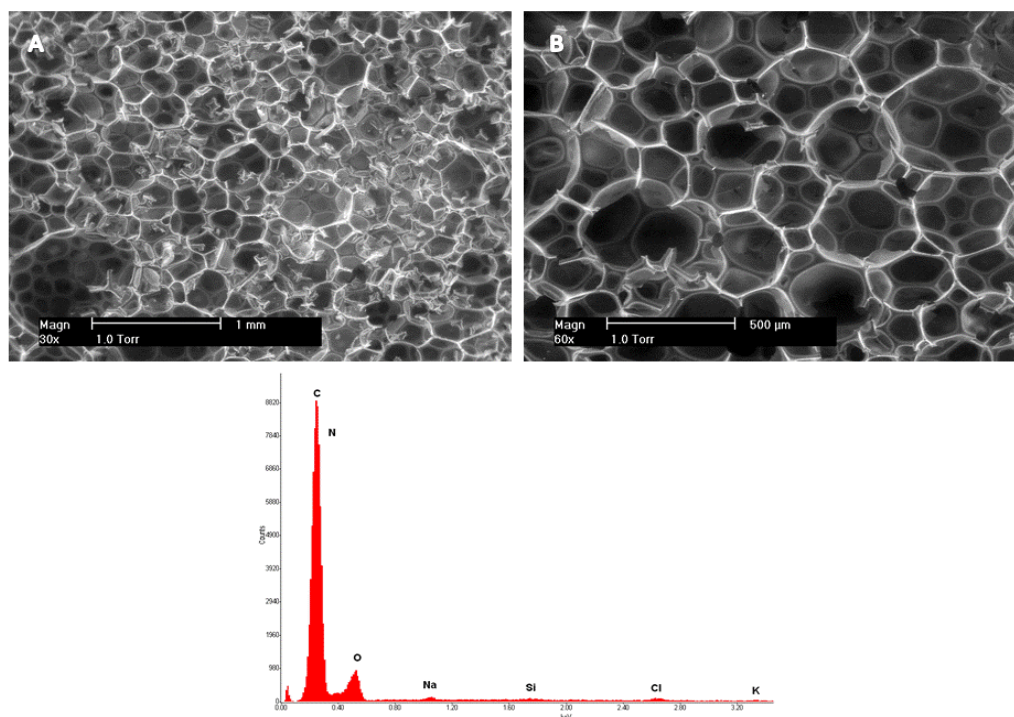
Rysunek 32. Mikrografy SEM powierzchni pianek P₀ RF 551 przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



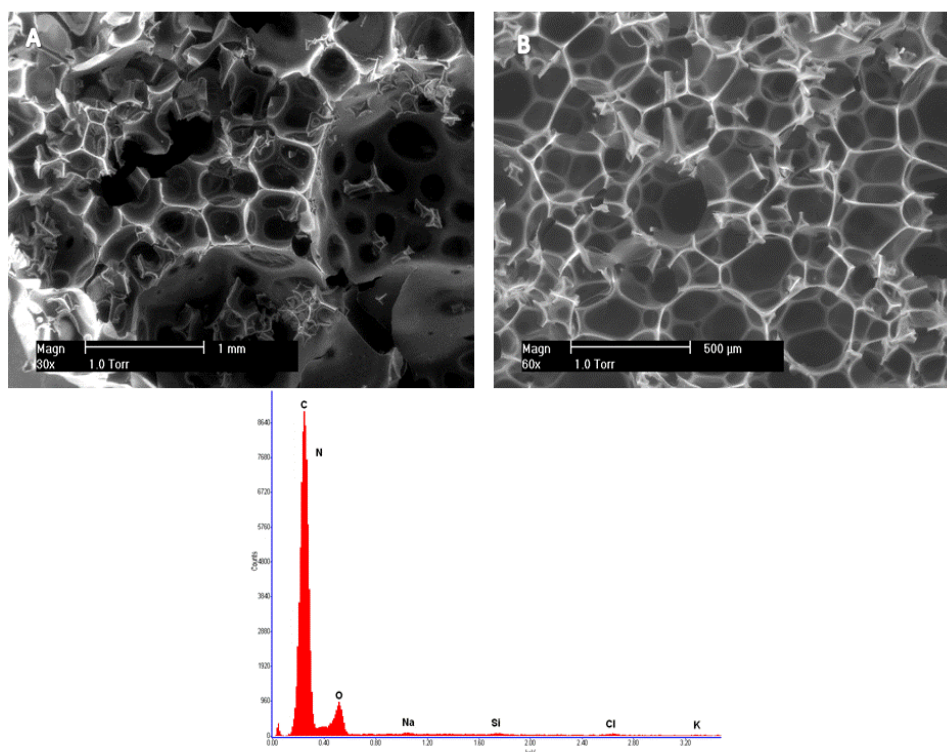
Rysunek 33. Mikrografy SEM powierzchni pianek P₀ 35 PGK przy powiększeniu: A) x30 i B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



Rysunek 34. Mikrografy SEM powierzchni pianek P₀ 35 Pole przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



Rysunek 35. Mikrografy SEM powierzchni pianek P₀ 70 PGK przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



Rysunek 36. Mikrografy SEM powierzchni pianek P₀ 70 Pole przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.

Pianki P₀ RF 551 spieniane były w otwartej formie, gdzie następował swobodny wzrost. Struktura komórkowa pianek otrzymanych w ten sposób charakteryzuje się dużym zróżnicowaniem kształtu oraz wielkości porów. Kolejnym czynnikiem, wpływającym na zróżnicowanie struktury, jest zastosowanie mieszaniny poroforów (n-pentan, woda) jako czynnika spieniającego. Na podstawie przedstawionej mikrografii SEM powierzchni pianki można stwierdzić, że P₀ RF 551 charakteryzuje się również małą zawartością komórek zamkniętych. W większości przypadków pory przyjmują kształt owalny. Na spektrogramach EDX pokazano charakterystyczne pierwiastki chemiczne, wchodzące w skład struktury komórkowej pianek, zebrane podczas skanowania powierzchni przez 80s. Widoczne są tam główne pierwiastki „budujące” strukturę takie jak C, N, O, Si oraz śladowe ilości Na, Cl i K. Cztery pierwsze stanowią budulec pianki, natomiast Na oraz Cl prawdopodobnie stanowią zanieczyszczenia surowcowe (głównie Rokopolu RF 551). Wykryty potas wprowadzony został w postaci katalizatora - octanu potasu.

Pianki P₀ 35 PGK otrzymane i spieniane były w podobny sposób jak P₀ RF 551. Sposób syntezy sprzyjał powstawaniu struktur charakteryzujących się małą zawartością komórek zamkniętych. Tak jak w przypadku pianki wzorcowej użycie mieszaniny poroforów przyczyniło się do powstania komórek o różnej wielkości. Spektrogramy EDX

nie wykazała różnicy w składzie chemicznym pianki na bazie poligliceryny PGK w stosunku do pianki wzorcowej.

Pianki P₀ 35 Pole również spieniane były w taki sam sposób jak w przypadku pianki wzorcowej. Użyto również tego samego czynnika spieniającego (mieszania n-pentanu i wody). Na zdjęciach przedstawionych na rys. od 32 do 36 zauważyć można, że pianki otrzymane przy użyciu poligliceryny charakteryzują się większymi porami oraz grubszyimi ściankami w stosunku do pianki P₀ RF 551. Spowodowane jest to najprawdopodobniej tym, iż poligliceryna Pole zawiera wodę, która działa jak dodatkowa ilość poroforu. Widać tu również anizotropię w strukturze komórkowej, która ukazuje kierunek swobodnego wzrostu pianki (spłaszczenie komórek w płaszczyźnie poziomej, wydłużone w kierunku pionowym). Natomiast analiza składu chemicznego przy użyciu metody EDX nie wykazała żadnych zmian w stosunku do pianki wzorcowej.

Na rysunkach 35 i 36 przedstawiono mikrografy zarejestrowane dla pianek powstałych przy udziale poligliceryny PGK w ilości 70%. W obu przypadkach wprowadzenie większej ilości poligliceryn spowodowało powstanie struktury komórkowej charakteryzującej się mniejszą zawartością komórek zamkniętych oraz było przyczyną większego zróżnicowania wielkości porów.

9.3. Wyniki badań właściwości fizycznych

9.3.1. Wyniki badań gęstość pozornej i chłonność wody

Pomiarom gęstości pozornej oraz chłonności wody poddano pianki:
- P₀ RF 551, P₀ 35 Pole, P₀ 70 Pole, P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK.

W tabeli 24 zestawiono średnie wyniki oznaczone dla trzech próbek z każdego układu.

Tabela 24. Zestawienie gęstości pozornej i chłonności wody.

| Próbka | Poliol | Gęstość pianki [kg/m ³] | Chłonność wody [%] |
|----------------|---------|-------------------------------------|--------------------|
| P ₀ | RF551 | 21,7 | 90 |
| | 35 Pole | 30,3 | 141 |
| | 70 Pole | 36,1 | 276 |
| | 35 PGK | 26,1 | 85 |
| | 70 PGK | 25,5 | 38 |

Gęstość pianki wzorcowej P₀ RF 551 wynosiła 21,72 kg/m³. Wprowadzenie do układu piankowego poligliceryn spowodowało wzrost gęstości pozornej we wszystkich przypadkach.

Częściowe zastąpienie petrochemicznego polioliu poligliceryną PGK wpłynęło korzystnie na chłonność wody zsyntezowanych pianek. P₀ 35 PGK i P₀ 70 PGK charakteryzowały się mniejszą chłonnością wody odpowiednio o 5% i 52% w stosunku do pianki wzorcowej. Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować, że pianki otrzymane przy użyciu poligliceryn PGK charakteryzują się większą zawartością komórek zamkniętych w porównaniu z pozostałymi materiałami.

9.3.2. Wyniki badań współczynnika przewodzenia ciepła

Pomiary współczynnika przewodzenia ciepła przeprowadzono dla pianek:

- P₀ RF 551, P₀ 35 Pole, P₀ 70 Pole, P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK.

Badania prowadzono w średniej temperaturze 10 °C (temperatura zimnej płyty 0 °C i ciepłej płyty 20 °C). Na rys. 25 przedstawiono wyniki pomiarów współczynnika przewodnictwa ciepła.

Tabela 25. Współczynnik przewodzenia ciepła pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Próbka | Poliol | Współczynnik przewodzenia ciepła [mW/m·K] |
|----------------|---------|---|
| P ₀ | RF551 | 33,7 |
| | 35 Pole | 33,4 |
| | 70 Pole | 42,1 |
| | 35 PGK | 34,0 |
| | 70 PGK | 36,3 |

Przeprowadzone badania wykazały, że modyfikacja układów poliuretanowych poliglicerynami, w ilości 35% gramorównoważnika Rokopolu RF 551, nieznacznie wpłynęła na współczynnik przewodzenia ciepła (λ dla P₀ RF 551 wynosi 33,7 [mW/m·K], dla P₀ 35 Pole wynosi 33,4 [mW/m·K] oraz dla P₀ 35 PGK wynosi 34,0 [mW/m·K]). Zwiększenie udziału poligliceryny w mieszaninie polioliowej spowodowało pogorszenie λ .

Na podstawie doniesień literaturowych oraz badań chłonności wody można wytłumaczyć to zjawisko tym, iż zwiększenie procentowej zawartości polioliu poliglicerynowego powoduje powstanie pianek, których struktura komórkowa charakteryzuje się mniejszą ilością komórek zamkniętych. Współczynnik przewodnictwa

ciepła zależy głównie od zawartości komórek zamkniętych. Im mniej komórek zamkniętych tym gorsza przewodność ciepła.

9.3.3. Wyniki badań termoizolacyjności pianek

Badanie termoizolacyjności zostało przeprowadzone dla następujących układów:

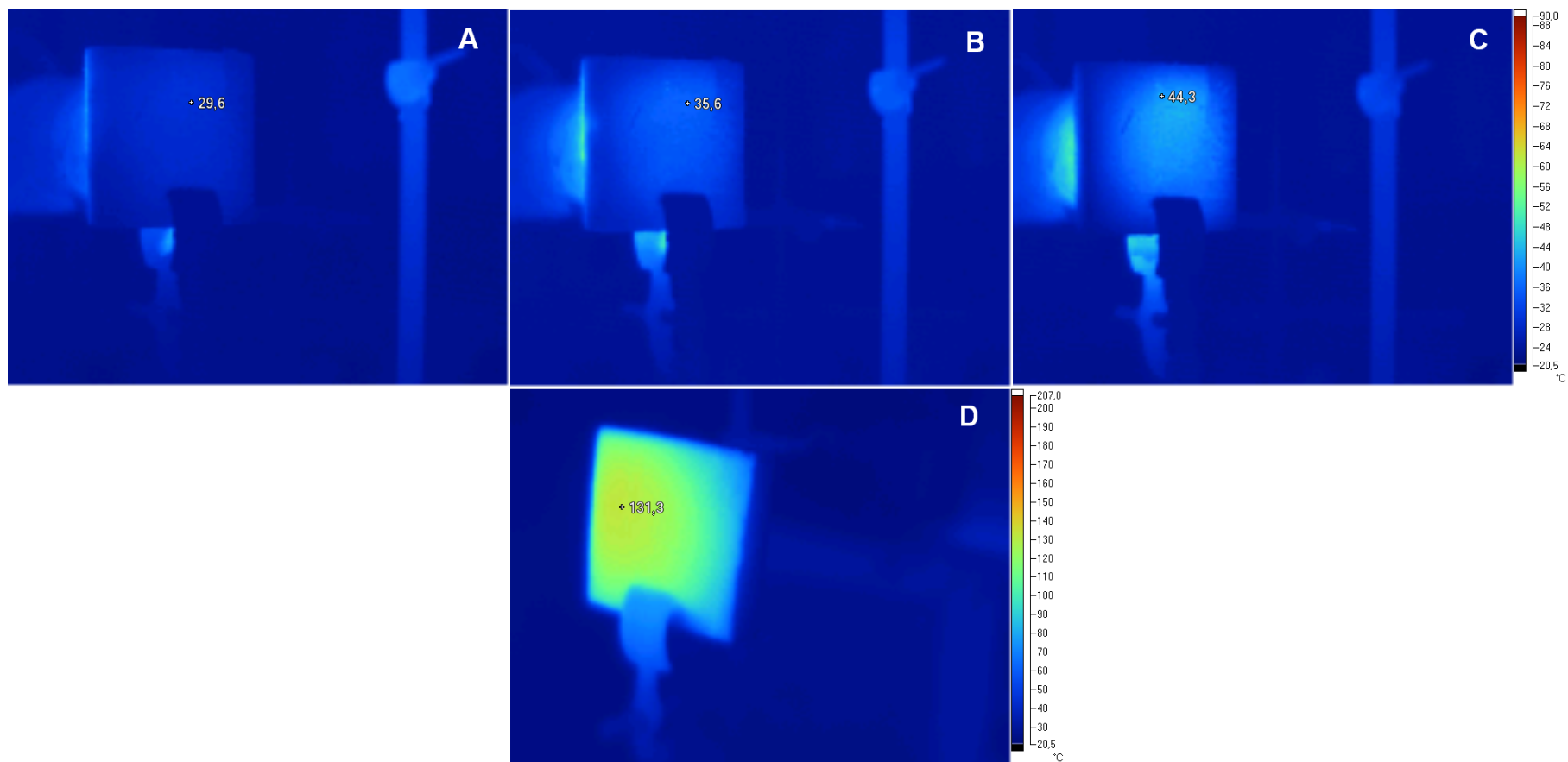
- **P₀ RF 551, P₀ 35 Pole, P₀ 70 Pole, P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK.**

Na rys. od 37 do 41 przedstawiono zdjęcia wykonane kamerą termowizyjną *FLUKE Ti35*. Ukazują one punkt o najwyższej temperaturze na zewnętrznej powierzchni pianki, do której z drugiej strony jest przyłożone źródło ciepła o temperaturze 100 °C (A), 200 °C (B), 300 °C (C) oraz punkt o najwyższej temperaturze na wewnętrznej powierzchni pianki zarejestrowanym od razu po odsunięciu próbki od źródła ciepła o temp. 300 °C (D). W tabeli 26 zestawiono maksymalne temperatury na zewnętrznej powierzchni pianki, do której jest przyłożone źródło ciepła o temperaturze 100 °C (A), 200 °C (B), 300 °C (C).

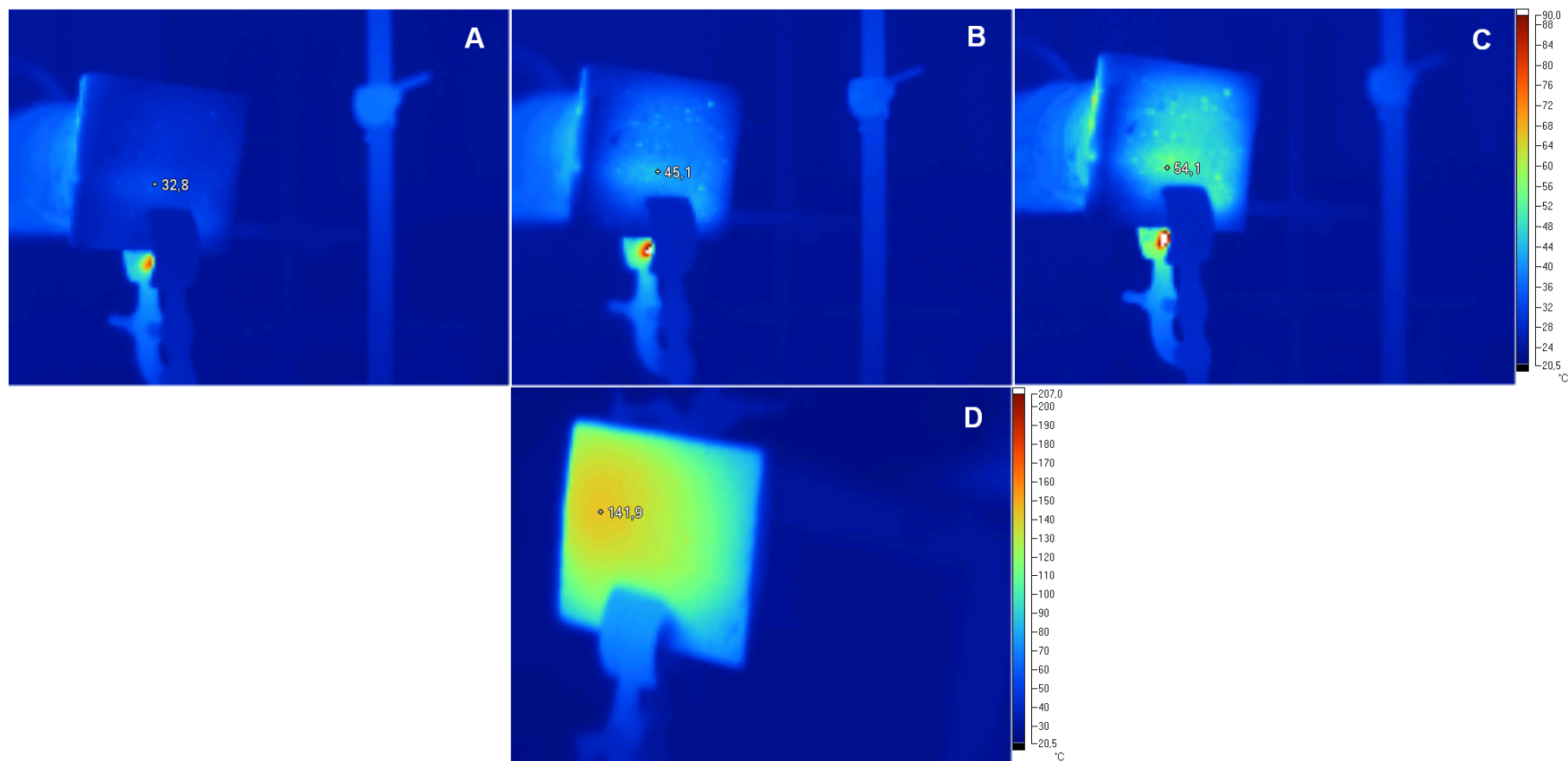
Tabela 26. Maksymalne temperatury na zewnętrznej powierzchni pianki, do której jest przyłożone źródło ciepła o temperaturze 100 °C (A), 200 °C (B), 300 °C (C).

| Zadana temperatura [°C] | Próbka | RF 551 | 35 Pole | 70 Pole | 35 PGK | 70 PGK |
|-------------------------|----------------|--------|---------|---------|--------|--------|
| 100 | P ₀ | 29,6 | 32,8 | 43,7 | 31,8 | 29,2 |
| 200 | | 35,6 | 45,1 | 61,9 | 37,3 | 36,5 |
| 300 | | 44,3 | 54,1 | 85,6 | 43,7 | 46,7 |

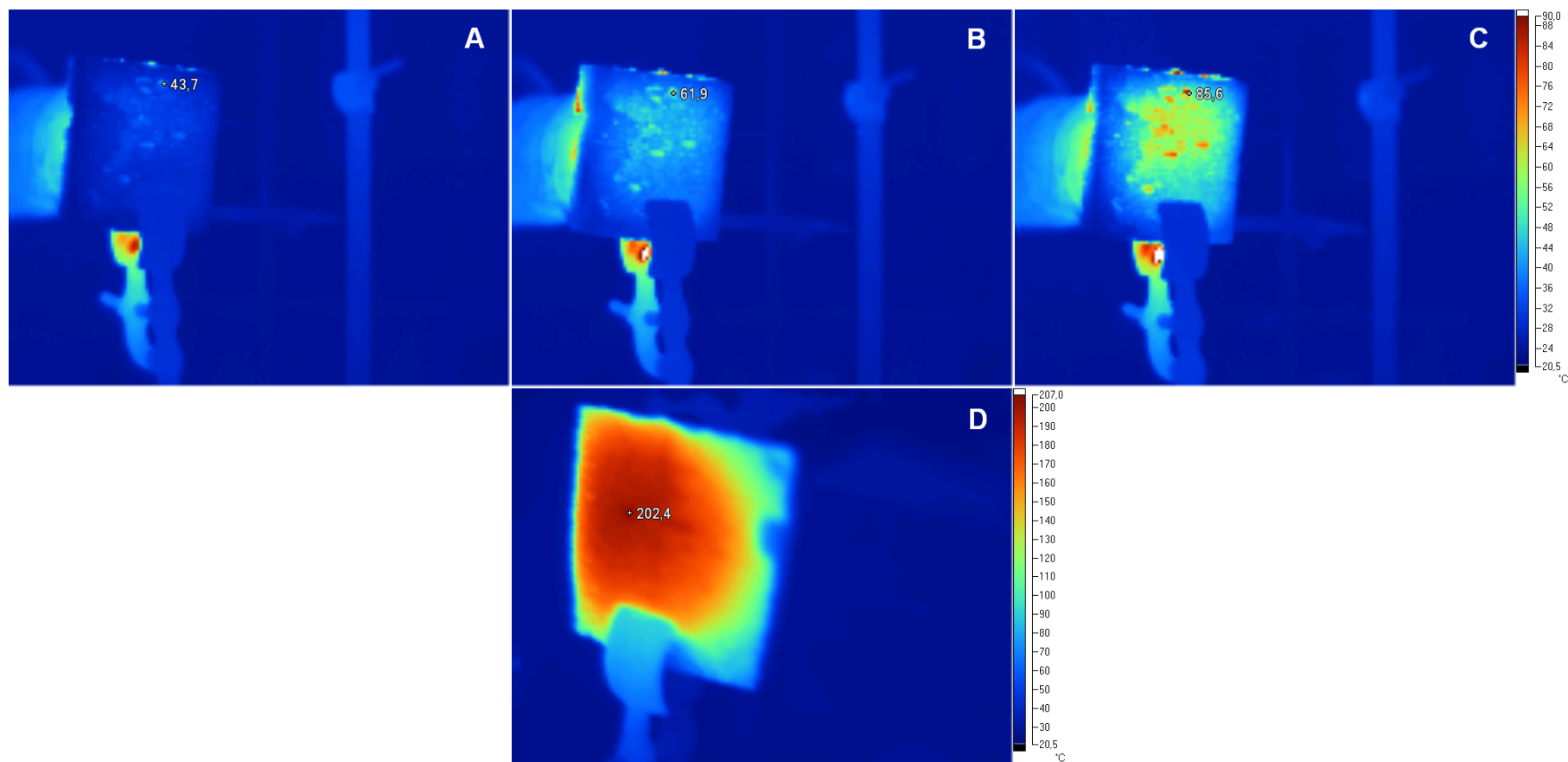
Z analizy przeprowadzonych pomiarów wynika, że najlepszymi właściwościami termoizolacyjnymi charakteryzują się pianki otrzymane z petrochemicznego polioliu Rokopolu RF 551. Zbliżoną termoizolacyjność można zaobserwować dla spienionych materiałów poliuretanowych: P₀ 35 Pole, P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK. Zależności te wynikają z faktu, iż pianki te posiadają podobną strukturę komórkową (kształt i wielkość porów). Natomiast pianki P₀ 70 Pole charakteryzują się największą ilością komórek otwartych oraz dużymi ich średnimi średnicami, co wpływa w głównej mierze na pogorszenie termoizolacyjności.



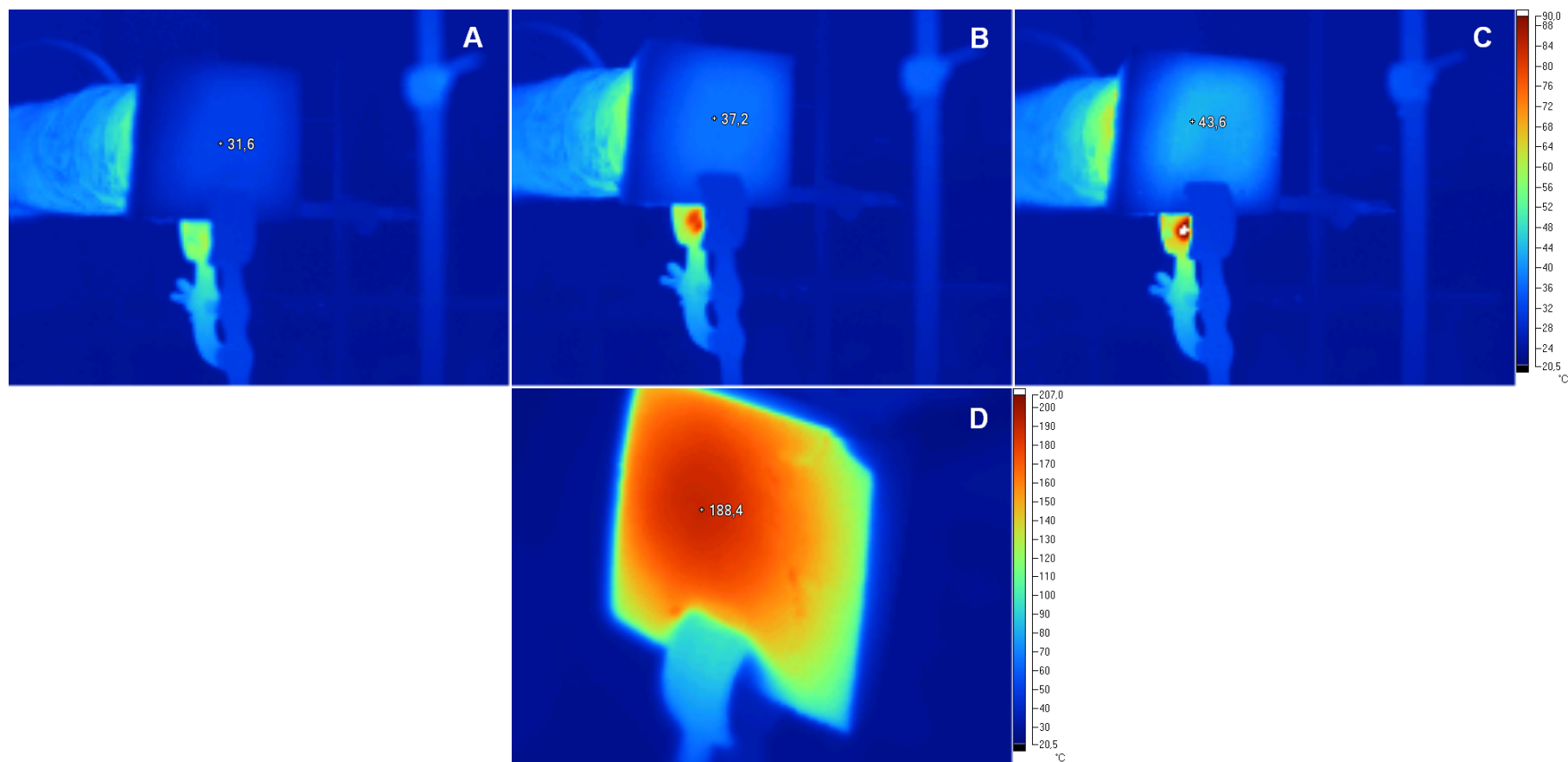
Rysunek 37. Zmiana maksymalnej temperatury na zewnętrznej powierzchni pianki otrzymanych na bazie Rokopolu (RF 551), przy zadanym źródle ciepła 100 °C (A), 200 °C (B), 300 °C (C) oraz punkt o najwyższej temperaturze na wewnętrznej powierzchni pianki od razu po odsunięciu od źródła ciepła o temp. 300 °C (D).



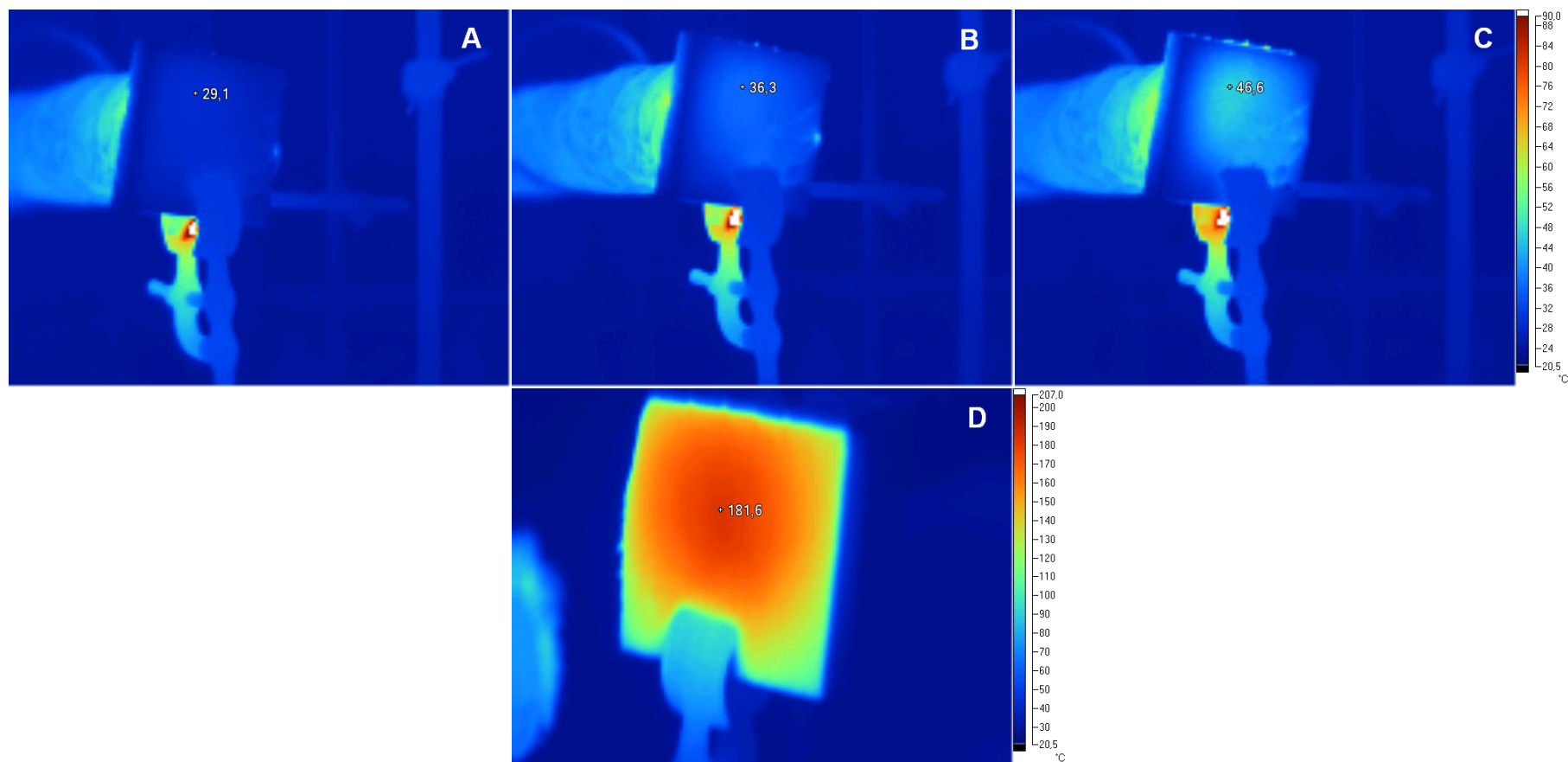
Rysunek 38. Zmiana maksymalnej temperatury na zewnętrznej powierzchni pianki z udziałem 35% Poligliceryny (Pole), przy zadanym źródle ciepła 100 °C (A), 200 °C (B), 300 °C (C) oraz punkt o najwyższej temperaturze na wewnętrznej powierzchni pianki od razu po odsunięciu od źródła ciepła o temp. 300 °C (D).



Rysunek 39. Zmiana maksymalnej temperatury na zewnętrznej powierzchni pianki z udziałem 70% Poligliceryny (Pole), przy zadanym źródle ciepła 100 °C (A), 200 °C (B), 300 °C (C) oraz punkt o najwyższej temperaturze na wewnętrznej powierzchni pianki od razu po odsunięciu od źródła ciepła o temp. 300 °C (D).



Rysunek 40. Zmiana maksymalnej temperatury na zewnętrznej powierzchni pianki z udziałem 35% Poligliceryny (PGK), przy zadanym źródle ciepła 100 °C (A), 200 °C (B), 300 °C (C) oraz punkt o najwyższej temperaturze na wewnętrznej powierzchni pianki od razu po odsunięciu od źródła ciepła o temp. 300 °C (D).



Rysunek 41. Zmiana maksymalnej temperatury na zewnętrznej powierzchni pianki z udziałem 70% Poligliceryny (PGK), przy zadanym źródle ciepła 100 °C (A), 200 °C (B), 300 °C (C) oraz punkt o najwyższej temperaturze na wewnętrznej powierzchni pianki od razu po odsunięciu od źródła ciepła o temp. 300 °C (D).

9.3.4. Wyniki badań ubytku masy i zmiany objętości pianek po sezonowaniu przez 48 h w temperaturze 120 °C

Pomiar ubytku masy i zmiany objętości przeprowadzono dla trzech próbek z każdego składu. Badaniom poddano następujące układy:

- P₀ RF 551, P₀ 35 Pole, P₀ 70 Pole, P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK.

W tabeli 27 przedstawiono otrzymane wyniki.

Tabela 27. Ubytek masy i zmiana objętości sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Próbka | Poliol | Ubytek masy [%] | Zmiana objętości [%] |
|----------------|---------|-----------------|----------------------|
| P ₀ | RF 551 | 1,3 | 2,5 |
| | 35 Pole | 1,8 | 2,7 |
| | 70 Pole | 2,1 | 4,1 |
| | 35 PGK | 2,3 | 2,2 |
| | 70 PGK | 2,5 | 2,8 |

Pomiary ubytku masy i zmiany objętości są badaniami, określającymi starzenie pianek poliuretanowych. Otrzymywane materiały, o określonych wymiarach, są sezonowane w cieplarni, w temperaturze 120 °C z wymuszoną cyrkulacją powietrza przez 48 godzin.

Na podstawie otrzymanych wyników ubytku masy, zaobserwowano, że pianki wzorcowe charakteryzują się najmniejszym spadkiem tej właściwości. Wprowadzenie do układów poligliceryn spowodowało zwiększenie ubytku masy we wszystkich przypadkach. Pianki uzyskane przy udziale poligliceryn, charakteryzowały się większą ilością wody, ponieważ była ona zawarta w poliglicerynach i stąd większy ubytek masy w porównaniu z pianką P₀ RF 551.

Wprowadzenie do systemu pianotwórczego poligliceryny PGK spowodowało podobną zmianę objętości w stosunku do pianki wzorcowej. Spowodowane jest tym, że pianki: P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK charakteryzowały się najlepiej rozwiniętą strukturą komórkową (dużo małych, dobrze rozwiniętych porów) spośród badanych. Pianki, zawierające w swojej recepturze poligliceryny Pole w ilości 70% charakteryzowały się najgorzej rozwiniętą strukturą, co przekłada się na stabilność wymiarową.

Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości fizycznych można stwierdzić, że bardziej korzystnymi cechami charakteryzowały się pianki, w których 35% gramorównoważnika polioliu petrochemicznego zastąpiono polioliem poliglicerynowymi.

9.4. Wyniki badań właściwości mechanicznych

9.4.1. Wynik badań wytrzymałości na ściskanie

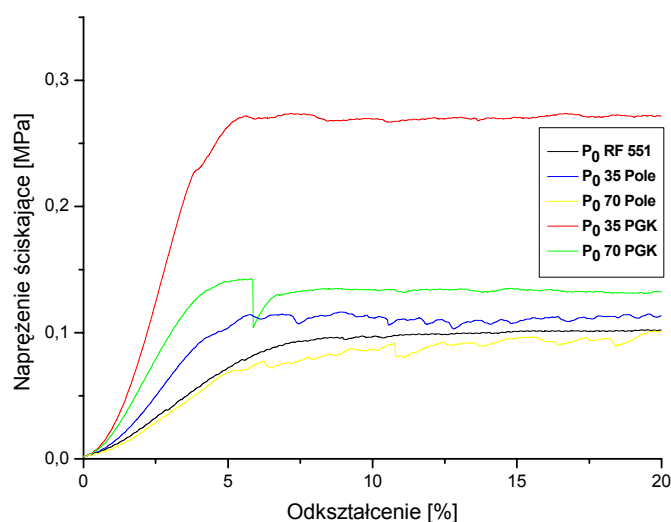
Badania wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono dla każdego składu materiału, przy przyłożeniu naprężenia ściskającego w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki. Na rys. 42 zestawiono rzeczywiste zmiany naprężenia ściskającego w funkcji odkształcenia dla pianek:

- P_0 RF 551, P_0 35 Pole, P_0 70 Pole, P_0 35 PGK, P_0 70 PGK.

W tabeli 28 zestawiono średnie wyniki uzyskane w próbach ściskania (gdzie $M_{0,02}$ – moduł Younga, $\sigma_{10\%}$ i $\sigma_{20\%}$ jest to naprężenie ściskające przy odkształceniu 10 i 20%).

Tabela 28. Wybrane parametry opisujące wytrzymałość na ściskanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Próbka | Poliol | $M_{0,02}$ [MPa] | Wytrzymałość na ściskanie [kPa] | |
|--------|---------|------------------|---------------------------------|-----------------|
| | | | $\sigma_{10\%}$ | $\sigma_{20\%}$ |
| P_0 | RF 551 | 1,25 | 96 | 100 |
| | 35 Pole | 1,80 | 110 | 113 |
| | 70 Pole | 1,00 | 87 | 100 |
| | 35 PGK | 4,25 | 260 | 270 |
| | 70 PGK | 2,90 | 134 | 130 |



Rysunek 42. Zależność naprężenia ściskającego od odkształcenia pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

Wprowadzenie do układu piankowego poligliceryn spowodowało, niemalże we wszystkich przypadkach, podwyższenie wytrzymałości na ściskanie określone przy odkształceniu 10 i 20%. Dla pianek powstałych przy udziale PGK wzrost odporności na ściskanie wyniósł 200% dla P₀ 35 PGK i 55% dla P₀ 70 PGK w stosunku do pianki wzorcowej. Moduł Younga podobnie jak w przypadku naprężenia ściskającego jest wyższy dla pianek otrzymanych przy udziale poligliceryny PGK oraz Pole 35%.

Przyczyną wzmocnienia pianek jest wzrost ich gęstości pozornej. Spienione materiały poliuretanowe uzyskane przy udziale PGK charakteryzowały się wyższą gęstością pozorną w stosunku z P₀ RF 551 oraz dobrze wykształconą strukturą komórkową (duża ilość, małych równomiernie rozmieszczonych porów).

W przypadku zastosowania poligliceryn Pole jako składnika polioliowego nie zaobserwowano wyraźnego wzmocnienia sztywnych pianek poliuretanowych, mimo iż pomiary gęstości pozornej wykazały jej wzrost. Wytrzymałość na ściskanie pianek P₀ 35 Pole i P₀ 70 Pole wynosiła odpowiednio 100 i 90 kPa. W przypadku tych spienionych materiałów poliuretanowych użycie poligliceryn przyczyniło się do powstania pianek o słabiej rozwiniętej strukturze komórkowej, która charakteryzowała się większą ilością porów znacznie większych niż w przypadku pianek P₀ 35 PGK i dla P₀ 70 PGK.

9.4.2. Wyniki badań kruchości

Badaniom kruchości poddano następujące układy:

- P₀ RF 551, P₀ 35 Pole, P₀ 70 Pole, P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK.

W tabeli 29 zestawiono uzyskane wyniki oznaczone na trzech próbach z każdego układu.

Tabela 29. Kruchość sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Próbka | Poliol | Kruchość [%] |
|----------------|---------|--------------|
| P ₀ | RF551 | 17 |
| | 35 Pole | 61 |
| | 70 Pole | 85 |
| | 35 PGK | 33 |
| | 70 PGK | 32 |

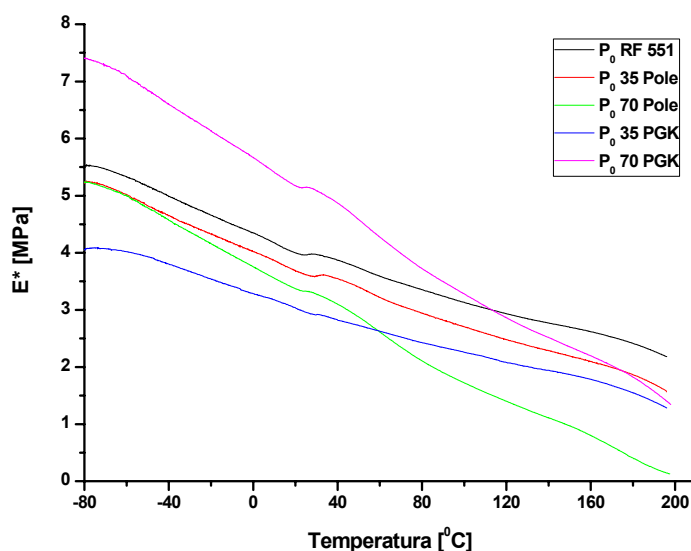
Na podstawie otrzymanych wyników kruchości, stwierdzono, że zastąpienie petrochemicznego polioliu poliglicerynami spowodowało zwiększenie kruchości badanych

układów. Pianki otrzymane na bazie Pole charakteryzowały się kruchością większą od pianki wzorcowej odpowiednio o 258 i 400 % dla P₀ 35 Pole dla P₀ 70 Pole. Zwiększenie tego parametru spowodowane jest budową komórkową pianek. Struktura pianek otrzymanych na bazie poligliceryn charakteryzowała się większymi porami, które podczas próby kruchości łatwiej się łamały, co dawało większy ubytek masy w stosunku do pianki wzorcowej.

9.4.3. Wyniki badań uzyskane przy użyciu dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej (DMA)

Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych (DMA) charakteryzuje właściwości lepkosprężyste materiałów i pozwala na określenie zależności temperaturowych dynamicznego modułu zespolonego E* i jego składowych: modułu zachowawczego E' i modułu stratności E''. Temperaturowe charakterystyki dynamicznego modułu sprężystości zostały zarejestrowane podczas ogrzewania dla pianek: - P₀ RF 551, P₀ 35 Pole, P₀ 70 Pole, P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK.

Na rys. 43. zestawiono E* w funkcji temperatury. Krzywe temperaturowe odzwierciedlają zachowanie się materiału podczas eksploatacji, w temperaturach od -80 °C do 200 °C, szerszym od zakresu ich stosowania.



Rysunek 43. Zależność składowej zachowawczej w funkcji temperatury.

Wprowadzenie poligliceryn do układu piankowego spowodowało prawie we wszystkich przypadkach obniżenie wartości składowej zachowawczej dynamicznego modułu sprężystości pianek w całym zakresie temperatur. Wyjątkowo, zastąpienie

petrochemicznego polioliu poligliceryną PGK w ilości 70% spowodowało wzrost modułu zachowawczego w niższych temperaturach.

W tabeli 30 zestawiono E^* w temperaturach $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pianki te nie wykazały, w badaniach DMA, stanu elastycznego z powodu dużej gęstości usieciowania.

Tabela 30. Zestawienie wartości E^* pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Próbka | Poliol | Wartości modułu E^* w charakterystycznych temperaturach [MPa] | | | | |
|----------------|---------|--|------|------|------|------|
| | | -50 | 0 | 50 | 100 | 150 |
| P ₀ | RF 551 | 5,18 | 4,36 | 3,72 | 3,10 | 2,70 |
| | 35 Pole | 4,86 | 4,04 | 3,40 | 2,70 | 2,17 |
| | 70 Pole | 4,86 | 3,75 | 2,90 | 1,70 | 0,97 |
| | 35 PGK | 3,92 | 3,28 | 2,70 | 2,26 | 1,85 |
| | 70 PGK | 6,87 | 5,68 | 4,57 | 3,31 | 2,37 |

9.5. Wyniki badań właściwości termicznych

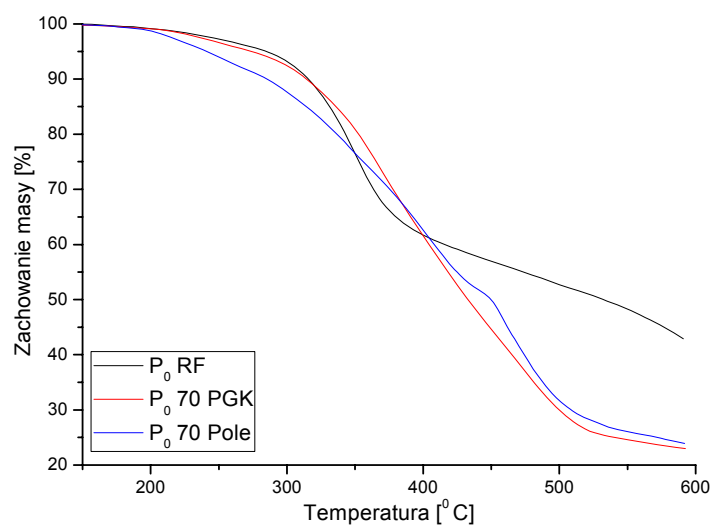
9.5.1. Wyniki badań stabilności termicznej uzyskane przy użyciu analizy termogravimetrycznej (TGA)

W celu wyznaczenia parametrów rozkładu termicznego sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych poddano je analizie termogravimetrycznej. Temperatury charakteryzujące rozkład termiczny otrzymanych pianek zestawiono w tabeli 31. Przedstawiono wartości odpowiadające temperaturom, w jakich badane próbki traciły 5, 10, 50% masy oraz temperaturom w jakich dochodziło do maksymalnej szybkości ubytku masy (T_{\max}) zarówno dla pianki wzorcowej jak i pianek otrzymanych przy użyciu poligliceryn. Analizę termogravimetryczną przeprowadzono dla następujących układów:
- P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK.

Tabela 31. Charakterystyka rozkładu termicznego sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Próbka | Poliol | Ubytek masy [%] | | | T _{max} [°C] |
|----------------|---------|------------------|-----|-----|-----------------------|
| | | 5 | 10 | 50 | |
| | | Temperatura [°C] | | | |
| P ₀ | RF551 | 286 | 316 | 533 | 353 |
| | 70 Pole | 237 | 285 | 450 | 420 |
| | 70 PGK | 271 | 316 | 433 | 480 |

Na rys. 44 przedstawiono zależność zachowania masy od temperatury zarejestrowane dla pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.



Rysunek 44. Zależność zachowania masy od temperatury zbadana dla pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

Stabilność termiczna pianek otrzymanych przy udziale poligliceryn była niższa niż pianek wzorcowych. Temperatury, w których zostało 95% początkowej masy są dla pianek P₀ 70 Pole i P₀ 70 PGK niższe odpowiednio o 49 °C oraz o 15 °C w stosunku do układu niemodyfikowanego. Obniżenie stabilności termicznej otrzymanych układów spowodowane było prawdopodobnie mniejszą ilością pierścieni izocyjanurowych w strukturze pianek na bazie poligliceryn.

9.5.2. Wyniki badań indeksu tlenowego (OI)

Pomiar indeksu tlenowego został wyznaczony dla następujących układów:

- P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK.

Próbki użyte do pomiaru miały kształt prostopadłościennych beleczek o wymiarach około 100x10x10 mm. Belecзки umieszczano w kolumnie do pomiaru indeksu tlenowego i badano minimalne stężenie tlenu w mieszaninie tlenu i azotu, przy którym próbka się paliła. W tabeli 32 zestawiono wyniki uzyskanych pomiarów.

Tabela 32. Wskaźnik tlenowy wyznaczony dla P₀ RF551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK.

| Próbka | Poliol | Indeks tlenowy [%] |
|----------------|---------|--------------------|
| P ₀ | RF 551 | 22,54 |
| | 70 Pole | 22,05 |
| | 70 PGK | 21,69 |

Charakteryzowane sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe na podstawie otrzymanych wyników wskaźnika tlenowego zakwalifikowano do grupy materiałów samogasnących. Materiały samogasnące charakteryzują się indeksem tlenowym zawartym w granicach od 21 do 28% [207]. Zsyntezowane pianki poliuretanowo-poliglicerynowe charakteryzują się OI wynoszącym odpowiednio 22,54% dla P₀ RF 551, 22,05% P₀ 70 Pole oraz 21,69% dla P₀ 70 PGK, więc spełniają to kryterium.

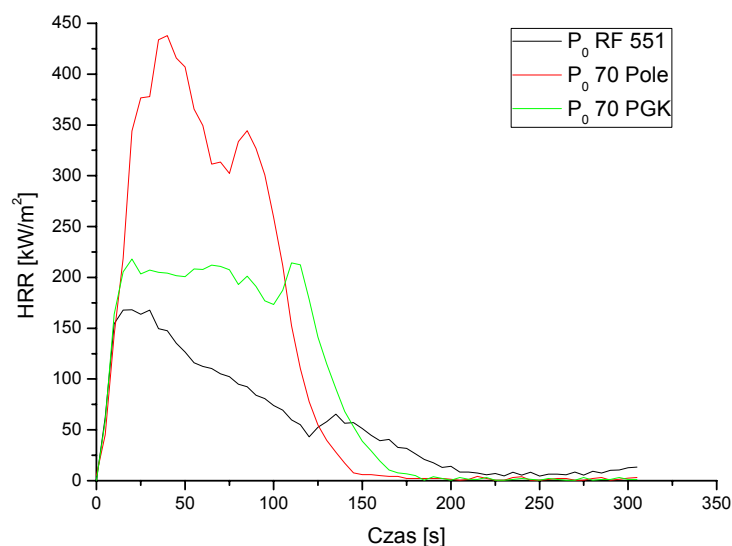
9.5.3. Wyniki badań palności przeprowadzonych metodą kalorymetru stożkowego

Badaniom reakcji na ogień poddano następujące układy:

- P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK.

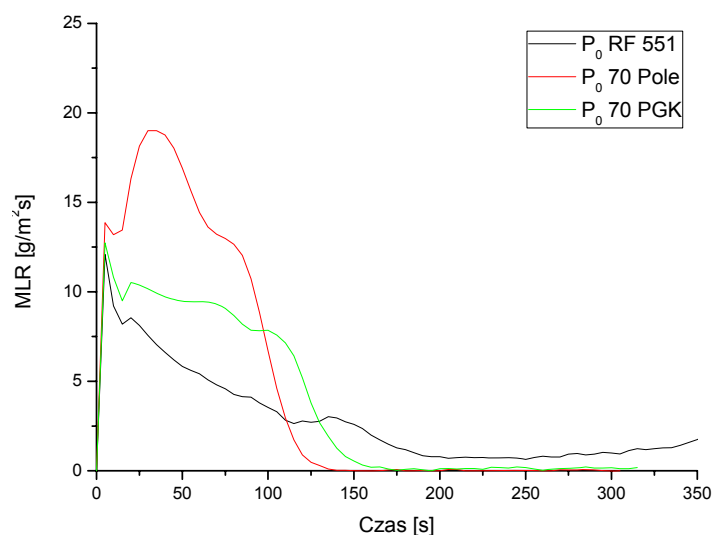
Badania przeprowadzono na trzech próbach z każdego składu.

Najważniejszym parametrem określającym charakterystykę pożarową materiałów jest szybkość wydzielania ciepła HRR [kW/m²] oraz jej maksymalna wartość. Na rys. 45 przedstawiono szybkości wydzielania ciepła w czasie, natomiast na rys. 46 wartości szybkości ubytku masy MLR [g/s·m²]. W tabeli 33 zestawiono średnie wartości parametrów palnościowych pianek P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK oznaczone metodą kalorymetru stożkowego.



Rysunek 45. Średnia szybkość wydzielania się ciepła HRR wyznaczone metodą kalorymetru stożkowego.

Na rys. 46 przedstawiono graficznie średnią szybkość ubytku masy (MLR), która charakteryzuje dynamikę spalania badanego materiału.



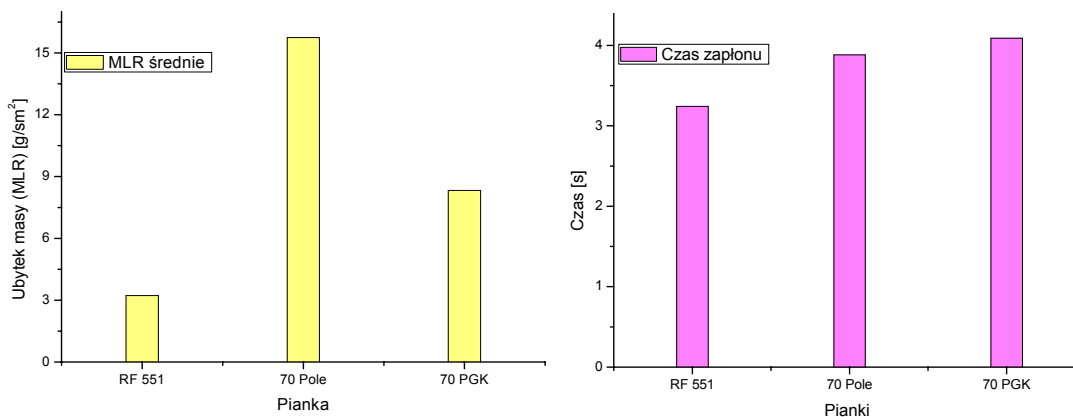
Rysunek 46. Średnia szybkość ubytku masy MLR wyznaczone metodą kalorymetru stożkowego.

Przebieg krzywych HRR świadczy o intensywnym i szybkim spalaniu badanych próbek. Pianki powstałe przy użyciu poligliceryny Pole wykazywały znacznie większą szybkość wydzielania ciepła od P₀ RF 551 i P₀ 70 PGK.

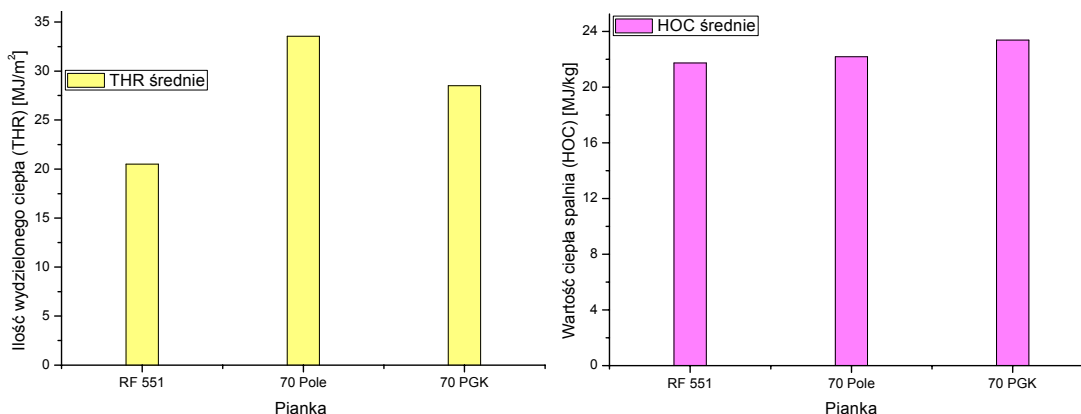
Czas zapłonu (rys. 47) dla pianek P₀ RF 551 wynosił 3,24s, dla Pianki P₀ 70 Pole 3,88 s oraz dla P₀ 70 PGK 4,09s.

Dla pianek otrzymanych z poligliceryny Pole szybkość ubytku masy jest większa niż dla próbek P₀ RF 551 i P₀ 70 PGK. Najniższe wartości średniej szybkości ubytku masy MLR zaobserwowano w przypadku pianki P₀ RF 551. Wykazywały one także najkrótszy czas zapłonu. Średnie ciepło spalania HOC (rys. 48) było na podobnym poziomie dla

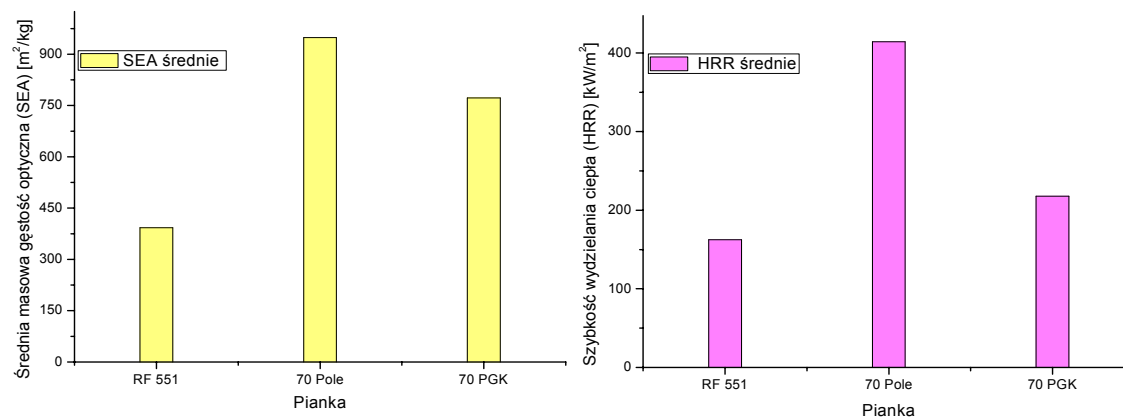
wszystkich badanych próbek. Najwyższą całkowitą ilość wydzielonego ciepła THR zaobserwowano odpowiednio w przypadku spalania spienionych materiałów poliuretanowych otrzymanych z poligliceryn. Zmiany masowej gęstości optycznej w czasie badania pokazały, iż właściwości dymotwórcze są najwyższe w przypadku pianek z udziałem Pole i PGK, zaś znacznie mniejsze w przypadku pianek wzorcowych.



Rysunek 47. Średnia szybkość ubytku masy oraz średnie czasy zaplonu.



Rysunek 48. Średnie wartości ciepła spalania HOC oraz całkowitej ilości wydzielonego ciepła THR.



Rysunek 49. Maksymalne wartości szybkości wydzielenia ciepła HRR oraz średnia masowa gęstość optyczna SEA

Najkorzystniejsze właściwości wpływające na charakterystykę pożarową wykazują sztywne pianki poliuretanowe z petrochemicznego polioliu. Wykazywał on najniższą

szybkość wydzielania ciepła HRR, najniższą szybkość ubytku masy MLR, wydzielął najmniejsze ilości dymów (SEA) oraz wydzielił najmniej całkowitego ciepła w czasie trwania testu (THR). Gorsze właściwości pożarowe wykazały pianki otrzymane przy udziale poligliceryn.

Tabela 33. Średnie wartości palnościowych pianek P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK oznaczone metodą kalorymetru stożkowego

| Parametr | Pianka | | |
|--|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| | P ₀ RF 551 | P ₀ 70 Pole | P ₀ 70 PGK |
| Czas zapalenia [s] | 3,24 | 3,88 | 4,09 |
| Szybkość ubytku masy [g/sm ²] | 3,23 | 15,72 | 8,33 |
| Wartość ciepła spalnia [MJ/kg] | 21,73 | 22,19 | 23,38 |
| Ilość wydzielonego ciepła [MJ/m ²] | 20,5 | 33,56 | 28,5 |
| Szybkość wydzielania się ciepła [kW/m ²] | 162,53 | 414,49 | 217,72 |
| Masowa gęstość optyczna [m ² /kg] | 392,74 | 948,99 | 771,91 |

9.5.4. Wyniki badań klasyfikacji palności wg UL 94 HB oraz czasów i prędkości palenia

Badanie klasyfikacji palności zostało przeprowadzone dla trzech pianek z każdego układu. Pomiarom poddano następujące pianki:

- P₀ RF551, P₀ 35 Pole, P₀ 70 Pole, P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK.

Oddziaływanie płomienia na próbkę trwało 30s lub do upalenia się 25,4 mm próbki. Klasa palności ustalana była tylko w przypadku gdy spalanie ustało przed upaleniem się 101,6 mm próbki. W tabeli 34 przedstawiono klasę palności, czas palenia się próbek, długość upalenia się próbki w przypadku gdy długość ta nie przekroczyła 101,6 mm oraz prędkość palenia.

Tabela 34. Klasyfikacja palności otrzymanych pianek nienapelnionych.

| Próbka | Poliol | Klasa palności wg UL 94 HB | Długość upalenia się próbki [mm] | Czas palenia [s] | Prędkość palenia [mm/s] |
|----------------|---------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------|
| P ₀ | RF551 | - | - | 24 | 4,2 |
| P ₀ | 35 Pole | - | - | 25 | 4,0 |
| P ₀ | 70 Pole | - | - | 22 | 4,6 |
| P ₀ | 35 PGK | - | - | 24 | 4,2 |
| P ₀ | 70 PGK | - | - | 24 | 4,2 |

Modyfikacja składów piankowych poliglicerynami nie przyniosła żadnych zmian w klasie palności wg UL 94 HB. Pianki te nie spełniały wymogów normy. We wszystkich przypadkach czas palenia oraz prędkość są duże, co wynika ze struktury porowatej pianek oraz obecności węglowodorowego czynnika spieniającego. Analizując czasy i prędkości palenia można zaobserwować niewielkie zmiany dla spienionych materiałów poliuretanowych otrzymanych przy udziale poligliceryny Pole. Dla P₀ 35 Pole czas palenia wydłużył się o 1s, a co za tym idzie zmniejszyła się prędkość palenia o 0,2 mm/s, natomiast dla P₀ 70 Pole czas palenia skrócił się o 2s, a prędkość palenia wzrosła o 0,4 mm/s w porównaniu do pianki wzorcowej.

B. SZTYWNE PIANKI POLIURETANOWO-POLIGLICERYNOWE O ZMNIJSZONEJ PALNOŚCI

10. Charakterystyka substratów stosowanych do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności

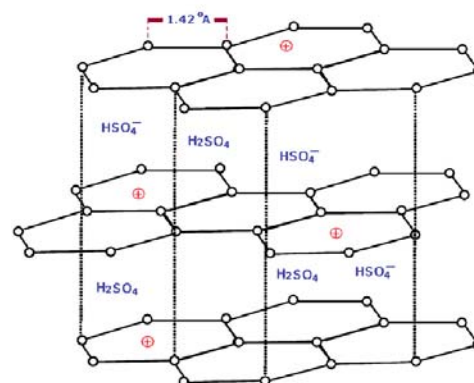
Do otrzymania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności zastosowano surowce przedstawione we wcześniejszej części pracy, w rozdziale 8 oraz przedstawione poniżej związki niepalniające.

10.1. Związki niepalniające

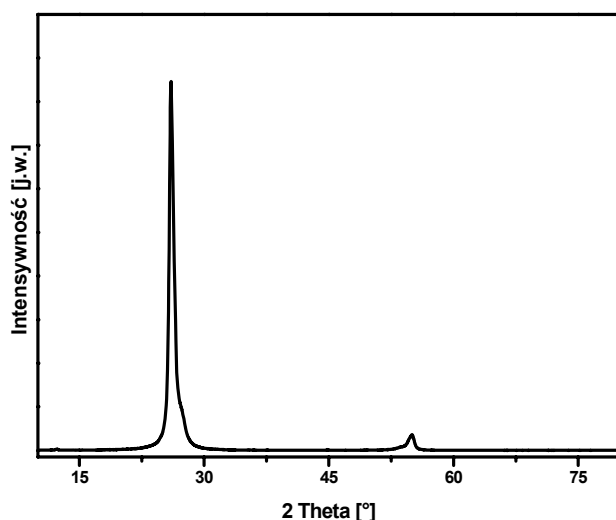
Grafit ekspandowany (EG)

Właściwości fizyczne wg karty charakterystyki:

- postać - czarne płatki,
- czystość – 99%,
- pH - 6-8,
- kwasowość – 0,5 [mg KOH/g],
- zawartość H₂O – do 1%,
- wielkość ziarna – 0,3 mm,
- producent- Nordmann, Rassmann, GmbH.



Rysunek 50. Struktura grafitu ekspandowanego



Rysunek 51. Dyfraktogram XRD grafitu ekspandowanego.

Tabela 35. Kąt 2θ i d_{001} dla grafitu ekspandowanego

| 2θ [°] | d_{001} |
|---------------|-----------|
| 26,22 | 10,99 |
| 54,96 | 23,04 |

Oligomeryczny etylofosforan etylu: Fyrol PNX

Właściwości fizyczne wg karty charakterystyki:

- postać - przezroczysta ciecz,
- kwasowość < 2,0 [mgKOH/g],
- zawartość H₂O - <0,1%;
- zawartość fosforu - 19%;
- temperatura zapłonu - 208°C.
- producent: ICL Supresta. Inc;

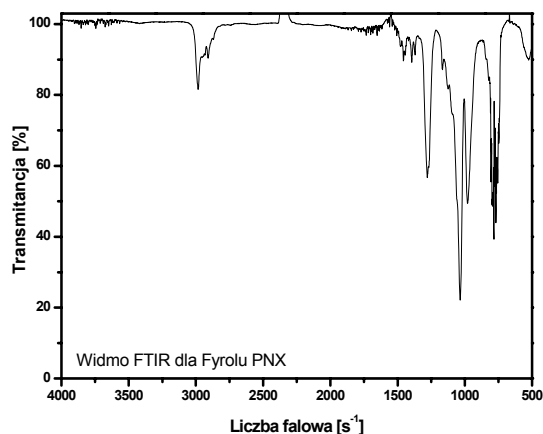
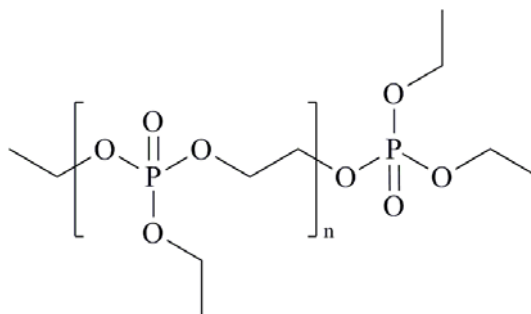


Tabela 36. Analiza widma FTIR Fyrolu PNX.

| Charakterystyczne pasma | Liczba falowa [cm ⁻¹] |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ | 2981 |
| $\delta(\text{CH}_2)$ | 1284 |
| $\nu(\text{POC})$ | 1036 |
| $\nu(\text{POC})$ | 984 |

Rysunek 52. Widmo FTIR zarejestrowane dla Fyrolu PNX

Fosforan trietylu - TEP

Właściwości fizyczne wg karty charakterystyki:

- postać – transparentna oleista ciecz;
- zawartości H₂O < 0,2 %;
- kwasowość – 0,2 [mgKOH/g].
- producent- Nordmann, Rassmann, GmbH.

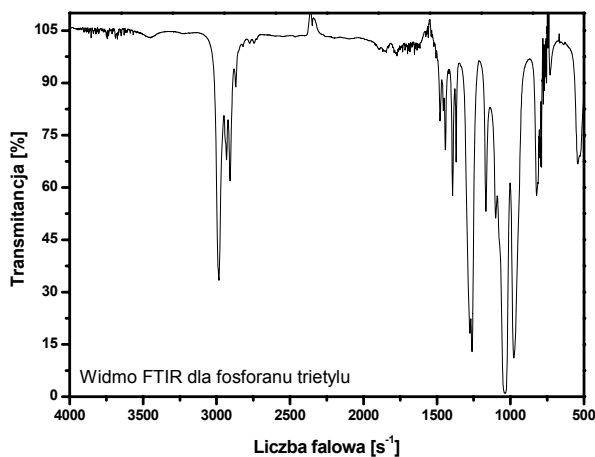
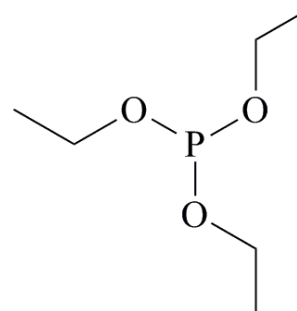


Tabela 37. Analiza widma FTIR fosforanu trietylu.

| Charakterystyczne pasma | Liczba falowa [cm ⁻¹] |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{vm}}(\text{CH}_2)$ | 2981 |
| $\nu_{\text{niesvm}}(\text{CH}_2)$ | 2908 |
| $\delta(\text{CH}_2)$ | 1263 |
| $\nu(\text{POC})$ | 1036 |
| $\nu(\text{POC})$ | 987 |

Rysunek 53. Widmo FTIR zarejestrowane dla fosforanu trietylu.

Fosforan tri(2-butoksyetylu) - Phosflex T-BEP

Właściwości fizyczne wg karty charakterystyki:

- postać - bezbarwna ciecz;
- zawartość fosforu - 7,8%;
- lepkość dynamiczna - 12 mPa·s;
- zawartość H₂O <0,2.
- producent – ICL Supresta. Inc.

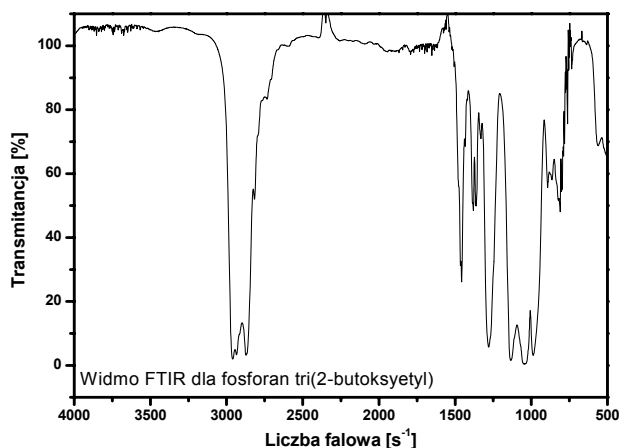
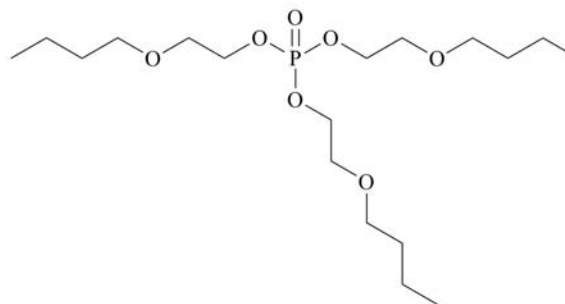


Tabela 38. Analiza widma FTIR fosforanu tri(2-butoksyetylu).

| Charakterystyczne pasma | Liczba falowa [cm ⁻¹] |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| $\nu_{\text{vm}}(\text{CH}_2)$ | 2960 |
| $\nu_{\text{niesvm}}(\text{CH}_2)$ | 2871 |
| $\delta(\text{CH}_2)$ | 1287 |
| $\nu(\text{COO})$ | 1135 |
| $\nu(\text{POC})$ | 1024 |
| $\nu(\text{POC})$ | 987 |

Rysunek 54. Widmo FTIR zarejestrowane dla fosforanu tri(2-butoksyetylu).

11. Synteza sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności

Sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe o zmniejszonej palności otrzymywane były w sposób przedstawiony w rozdziale 9. Do mieszaniny polioliowej składającej się z: oligoeterolu (Rokopol RF 551), poligliceryny (Pole lub PGK), środka powierzchniowo-czynnego, katalizatorów i wody, dodawany był w ilości 3, 6 lub 9% mas. pianki związek uniepalniający (grafit ekspandowany, fosforan trietylu, Fyrol PNx lub fosforan tri(2-butoksyetylu). Całość homogenizowano przy użyciu homogenizatora przez około 2-3 min (1800 obr./min). Następnie do mieszaniny dodawano n-pentan w określonej ilości i całość mieszano bagietką. Składnik B stanowił pMDI. Składniki A i B mieszano (szybkość obrotów mieszadła 1800 obr/min., czas mieszania 10s) w odpowiednim stosunku masowym i wiano do otwartej formy, gdzie zachodziło spienianie. Otrzymane

w ten sposób pianki wygrzewano w suszarce przez około 12 h w temperaturze 80 °C, a następnie sezonowano w temperaturze pokojowej przez 24 h.

W tabeli 39 przedstawiono skład mieszaniny użytej do spieniania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

Tabela 39. Skład mieszaniny użytej do spieniania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

| Składnik | | Ilość [% mas.] |
|--|------------------------------|----------------|
| Diizocyjanian pMDI | | 59,2 ÷ 79,4 |
| Oligoeterol RF 551 | | 3,4 ÷ 15,2 |
| Poligliceryna Pole | | 0 ÷ 33,4 |
| Poligliceryna PGK | | 0 ÷ 23,1 |
| Olej silikonowy SC - 246 | | 1,1 ÷ 1,5 |
| Polycat 41 | | 0,6 ÷ 0,8 |
| Roztwór octanu potasu w glikolu etylenowym | | 0,6 ÷ 0,8 |
| Woda destylowana | | 1,2 ÷ 1,6 |
| Porofor n-pentan | | 0,6 ÷ 0,8 |
| Uniepalniacz | Grafit ekspandowany | 0 ÷ 9 |
| | Fyrol PNX | 0 ÷ 9 |
| | Fosforan tri(2-butoksyetylu) | 0 ÷ 9 |
| | Fosforan trietylu | 0 ÷ 9 |

12. Badania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności

12.1. Wyniki badań parametrów syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności

12.1.1. Wyniki badań właściwości reologicznych mieszanin polioliowych

Pomiary zmiany naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania zostały przeprowadzone dla następujących układów:

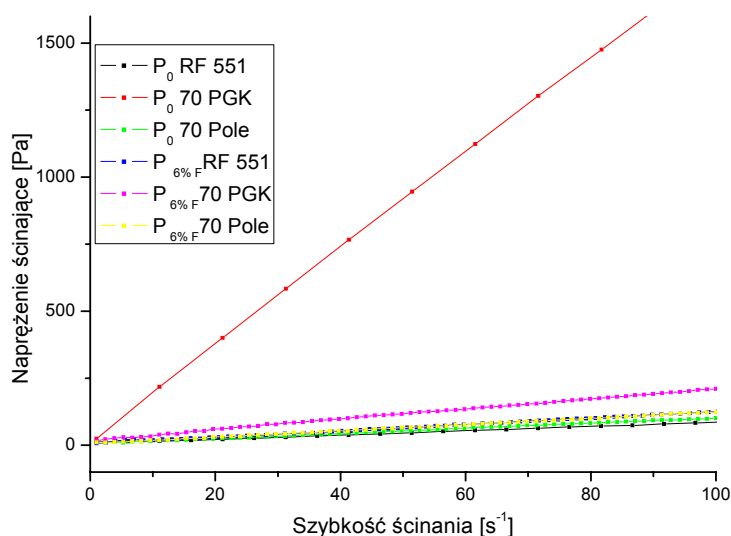
- P₀ RF 551, P₀ 70 PGK, P₀ 70 Pole,
- P_{6%F} RF 551, P_{6%F} 70 PGK, P_{6%F} 70 Pole.

Na rys. 55 zaprezentowane zostały zmiany naprężenia ścinającego w zależności od szybkości ścinania dla przedmieszek polioliowych, pianek wzorcowych oraz pianek modyfikowanych Fyrolem PNX. W tabeli 40 przedstawiono wartość lepkości przy różnych prędkościach ścinania wyliczone z wartości tg stycznej dla krzywych płynięcia.

Tabela 40. Lepkości wyznaczona przy różnych szybkościach ścinania.

| Próbka | Poliol | Szybkość ścinania γ [s^{-1}] | | | | |
|------------------|---------|---|------|------|------|-----|
| | | 1 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| | | Lepkość η [$Pa\cdot s$] | | | | |
| P ₀ | RF 551 | 12,6 | 1 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| | 70 Pole | 12,6 | 1,2 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| | 70 PGK | 24,2 | 18,7 | 18,3 | 18,0 | 18 |
| P _{6%F} | RF 551 | 6,33 | 1,4 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| | 70 Pole | 10,8 | 1,4 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| | 70 PGK | 14,3 | 2,7 | 2,4 | 2,2 | 2,1 |

Modyfikacja przedmieszek polioliowych oligomerycznym uniepalniaczem fosforowym spowodowała spadek lepkości badanych układów. Największą zmianę lepkości stwierdzono dla przedmieszek polioliowych otrzymanych na bazie poligliceryny PGK, gdzie po modyfikacji związkami uniepalniającymi zmniejszyła się ona o około 16 Pa·s w całym zakresie stosowanych szybkości ścinania. Spowodowane było to prawdopodobnie rozrzedzeniem układu, wynikającym z wprowadzenia antypirenu. Zmiany te można zaobserwować na rys. 55 przedstawiającym zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania przedmieszek polioliowych modyfikowanych Fyrolem PNX.



Rysunek 55. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla mieszanin polioliowych.

Na podstawie krzywych płynięcia zauważono, że dodatek Fyrolu PNX do mieszaniny polioliowej nie spowodował zmian charakteru właściwości układu. Mieszaniny polioliowe nadal wykazują charakter cieczy newtonowskiej. Zmienił się tylko kąt nachylenia krzywej płynięcia mieszaniny polioliowej P₀ 70 PGK w kierunku mniejszych wartości. Spowodowane jest to zmniejszeniem lepkości mieszaniny polioliowej na skutek wprowadzenia związku uniepalniającego o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, w porównaniu substratami polioliowymi.

12.1.2. Wyniki badań czasów przetwórczych

Czasy przetwórcze: czas startu, wzrostu i żelowania oznaczane były każdorazowo dla każdego składu pianki. W tabeli 42 przedstawiono uzyskane wyniki pomiarów. W celach porównawczych w tabeli 41 zestawiono czasy startu, wzrostu i żelowania pianek wzorcowych. Na rys. 56 zestawiono czasy żelowania uzyskane podczas syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

Tabela 41. Czasy startu, wzrostu i żelowania dla wzorcowych sztywnych pianek poliuretanowych.

| Poliol | Próbka | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] |
|---------|----------------|-----------------|------------------|--------------------|
| RF551 | P ₀ | 10 | 46 | 164 |
| 35 Pole | P ₀ | 12 | 52 | 83 |
| 70 Pole | P ₀ | 16 | 60 | 99 |
| 35 PGK | P ₀ | 11 | 61 | 89 |
| 70 PGK | P ₀ | 13 | 68 | 163 |

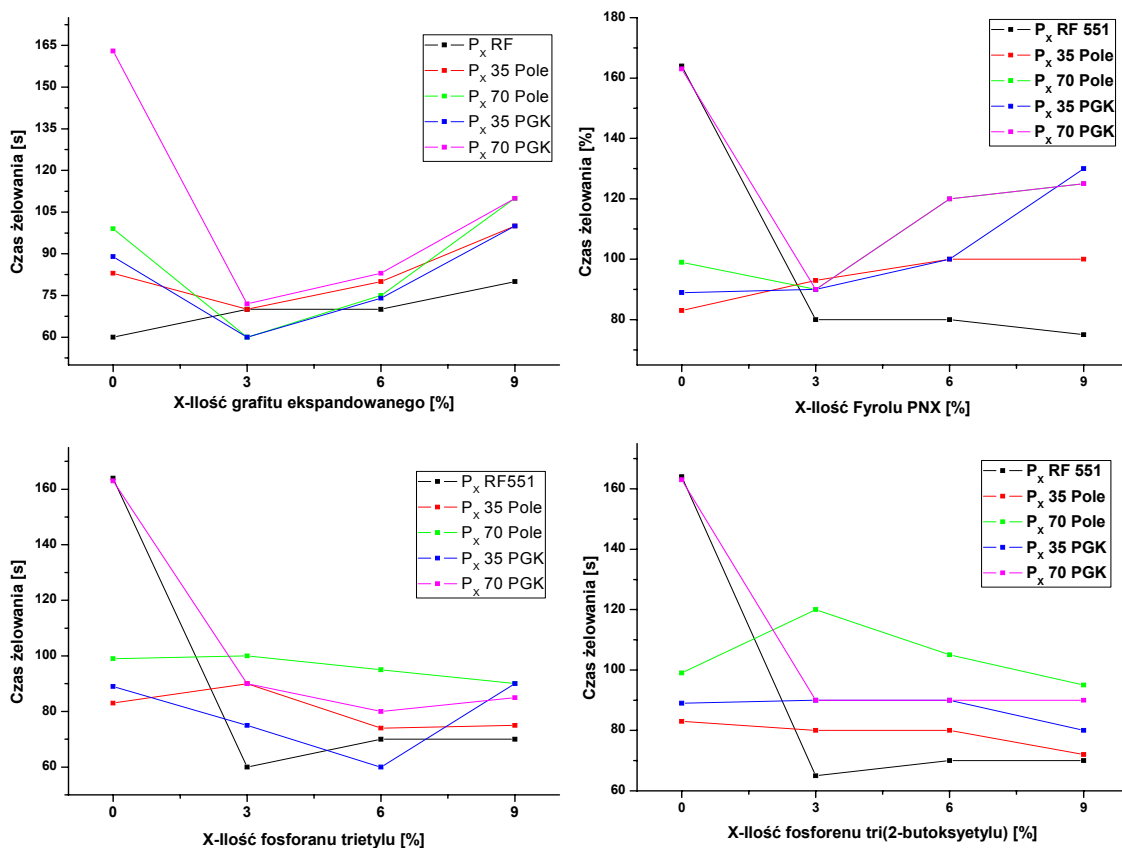
Porównując czasy przetwórcze zarejestrowane dla układów modyfikowanych związkami uniepalniającymi, najwolniejszymi systemami okazały się te, które zawierały Fyrol PNX. We wszystkich przypadkach wprowadzenie maksymalnie stosowanej ilości związku uniepalniającego spowodowało wydłużenie czasów żelowania w stosunku do czasów uzyskanych dla pianek wzorcowych. Spowodowane jest to zmianą lepkości mieszanin polioliowych w stosunku do mieszanin polioliowych użytych do pianek niemodyfikowanych. Zastosowanie ciekłych związków uniepalniających skutkowało dużym rozrzedzeniem mieszaniny polioliowej, co przyczyniło się nieznacznie do zmniejszenia lepkości oraz do skrócenia czasów startu.

Tabela 42. Czas startu, wzrostu i żelowania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

| Poliol | Próbka | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] | Próbka | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] | Próbka | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] | Próbka | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] |
|---------|--------------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------|-----------------|------------------|--------------------|---------------------|-----------------|------------------|--------------------|-------------------|-----------------|------------------|--------------------|
| RF551 | P _{3%} GE | 15 | 45 | 70 | P _{3%} F | 5 | 50 | 80 | P _{3%} TEP | 10 | 30 | 60 | P _{3%} T | 8 | 45 | 65 |
| | P _{6%} GE | 10 | 50 | 70 | P _{6%} F | 7 | 60 | 80 | P _{6%} TEP | 8 | 40 | 70 | P _{6%} T | 8 | 50 | 70 |
| | P _{9%} GE | 10 | 40 | 80 | P _{9%} F | 7 | 60 | 75 | P _{9%} TEP | 8 | 40 | 70 | P _{9%} T | 8 | 45 | 70 |
| 35 Pole | P _{3%} GE | 12 | 45 | 70 | P _{3%} F | 14 | 66 | 93 | P _{3%} TEP | 20 | 50 | 90 | P _{3%} T | 20 | 60 | 80 |
| | P _{6%} GE | 12 | 85 | 80 | P _{6%} F | 15 | 70 | 100 | P _{6%} TEP | 17 | 50 | 74 | P _{6%} T | 15 | 60 | 80 |
| | P _{9%} GE | 8 | 55 | 100 | P _{9%} F | 15 | 60 | 100 | P _{9%} TEP | 15 | 40 | 75 | P _{9%} T | 18 | 55 | 72 |
| 70 Pole | P _{3%} GE | 17 | 70 | 60 | P _{3%} F | 12 | 50 | 90 | P _{3%} TEP | 20 | 50 | 100 | P _{3%} T | 30 | 100 | 120 |
| | P _{6%} GE | 14 | 65 | 75 | P _{6%} F | 10 | 70 | 120 | P _{6%} TEP | 18 | 60 | 95 | P _{6%} T | 25 | 90 | 105 |
| | P _{9%} GE | 15 | 70 | 110 | P _{9%} F | 15 | 75 | 125 | P _{9%} TEP | 15 | 55 | 90 | P _{9%} T | 20 | 75 | 95 |
| 35 PGK | P _{3%} GE | 7 | 40 | 60 | P _{3%} F | 10 | 60 | 90 | P _{3%} TEP | 8 | 55 | 75 | P _{3%} T | 10 | 60 | 90 |
| | P _{6%} GE | 8 | 45 | 74 | P _{6%} F | 14 | 70 | 100 | P _{6%} TEP | 5 | 30 | 50 | P _{6%} T | 15 | 70 | 90 |
| | P _{9%} GE | 14 | 60 | 100 | P _{9%} F | 15 | 75 | 130 | P _{9%} TEP | 7 | 45 | 60 | P _{9%} T | 10 | 60 | 80 |
| 70 PGK | P _{3%} GE | 10 | 40 | 72 | P _{3%} F | 12 | 50 | 90 | P _{3%} TEP | 10 | 55 | 90 | P _{3%} T | 30 | 70 | 90 |
| | P _{6%} GE | 12 | 60 | 83 | P _{6%} F | 10 | 70 | 120 | P _{6%} TEP | 10 | 50 | 80 | P _{6%} T | 18 | 60 | 90 |
| | P _{9%} GE | 12 | 80 | 110 | P _{9%} F | 15 | 75 | 125 | P _{9%} TEP | 10 | 50 | 85 | P _{9%} T | 15 | 70 | 90 |

Oznaczenie próbek zawierających związki uniepalniające:

GE – grafit ekspandowany, F – Fyrol PNX, TEP – fosforan trietylu, T – fosforan tri(2-butoksyetylu).



Rysunek 56. Zestawienie czasów żelowania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

Sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe modyfikowane grafitem ekspandowanym charakteryzowały się nieznacznie dłuższymi czasami żelowania w stosunku do pianek nienapełnionych. Na podstawie otrzymanych wyników można określić, że najbardziej korzystnymi czasami przetwórczymi charakteryzowały się spienione materiały poliuretanowe modyfikowane uniepalniaczami w ilości 3 i 6% mas. Zastosowane 3% mas. antypirenow spowodowało skrócenie czasów żelowania dla układów zawierających grafit ekspandowany oraz fosforan trietylu. Wprowadzanie dalszej ilości uniepalniaczy powodowało nieznaczne wydłużenie czasów żelowania.

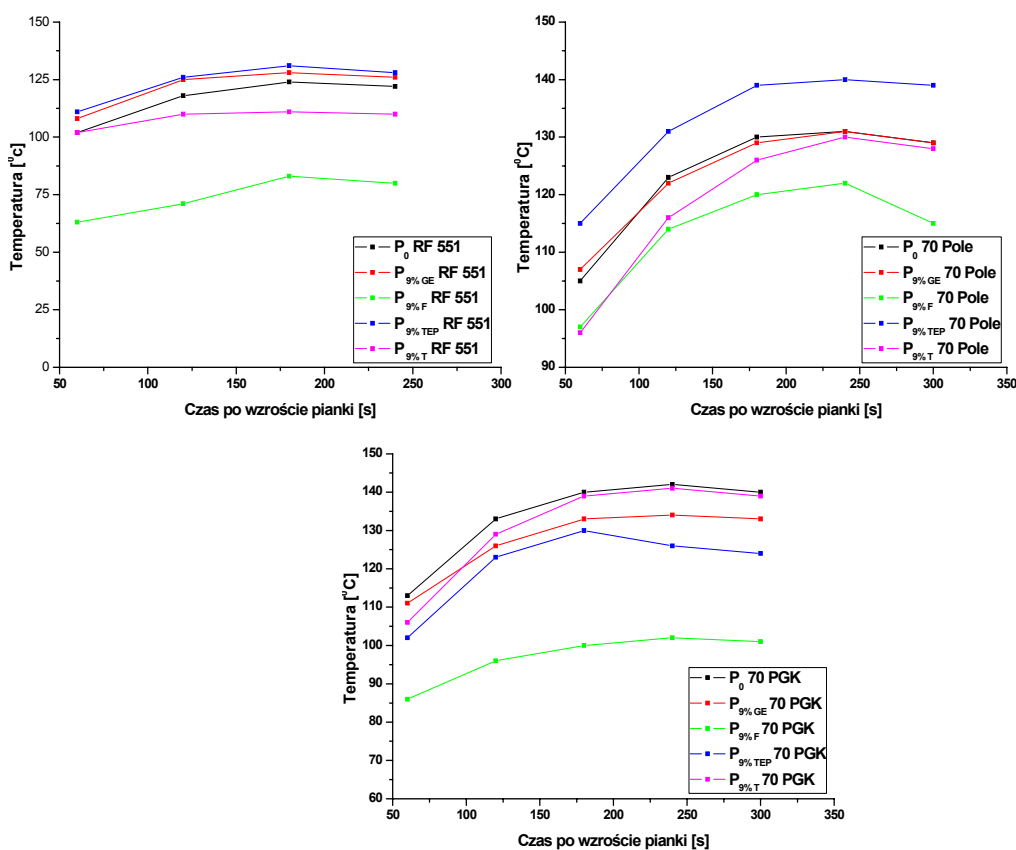
12.1.3. Wyniki pomiaru temperatury podczas reakcji syntezy pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności

Pomiar temperatury reakcji przeprowadzono dla następujących układów:

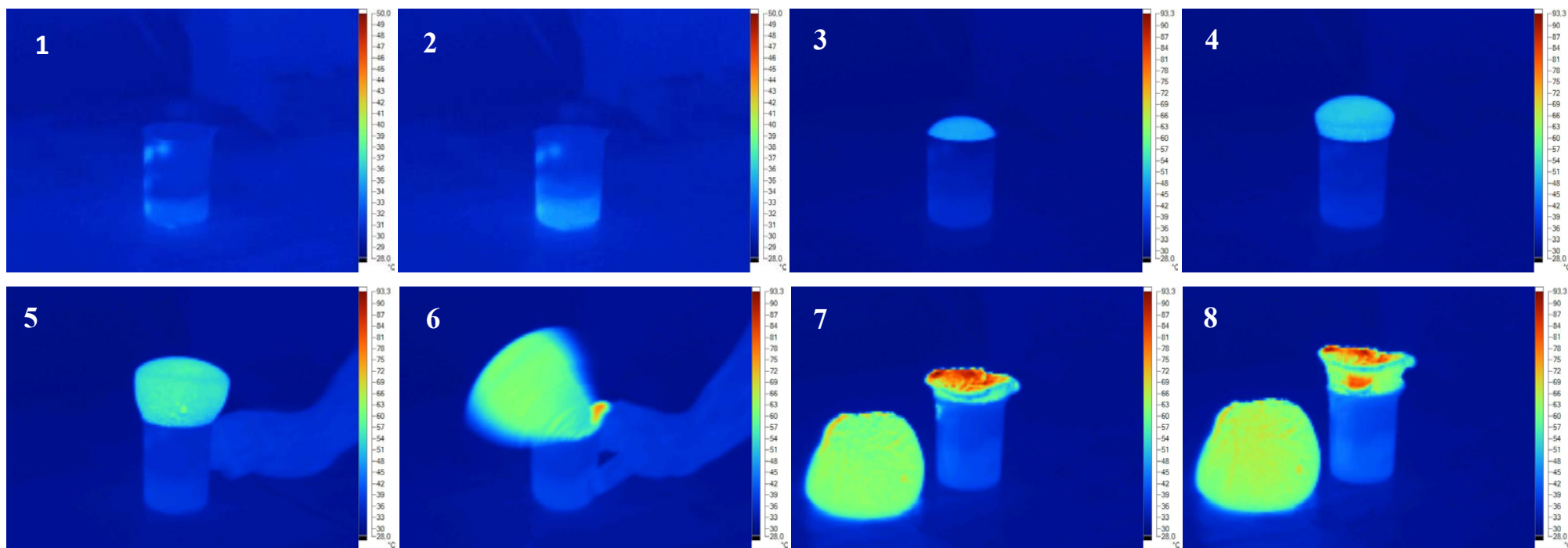
- P_{9%} GE RF 551, P_{9%} F RF 551, P_{9%} TEP RF 551, P_{9%} T RF 551,
- P_{9%} GE 70 Pole, P_{9%} F 70 Pole, P_{9%} TEP 70 Pole, P_{9%} T 70 Pole,

- P_{9%} GE 70 PGK, P_{9%} F 70 PGK, P_{9%} TEP 70 PGK, P_{9%} T 70 PGK.

Na rysunku 57 przedstawiono zdjęcia, wykonane przy użyciu kamery termowizyjnej, obrazujące rozkład temperatur podczas startu, wzrostu i żelowania sztywnej pianki poliuretanowej modyfikowanej Fyrolem PNX. Na rys. 58 przedstawiono charakterystykę temperaturową rejestrowaną w etapie żelowania pianek do momentu osiągnięcia maksymalnej temperatury. Szczegółową analizę temperatur podczas syntezy SPU zaprezentowano w tabeli XX. Pomiary temperatury zostały wykonane na zewnętrznej powierzchni (kamera termowizyjna) oraz wewnątrz (termopara).



Rysunek 57. Zestawienie temperatur zarejestrowanych w etapie żelowania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.



Rysunek 58. Rozkład temperatur zarejestrowany podczas wzrostu i żelowania sztywnych pianek poliuretanowych modyfikowanych Fyrolelem PNX.

Pianki poliuretanowo-poliglicerynowe niemodyfikowane charakteryzowały się maksymalnymi temperaturami wynoszącymi odpowiednio dla P₀ RF 551 – 123 °C, dla P₀ 70 PGK – 142 °C. Wprowadzenie do tych systemów piankowych uniepalniaczy Fyrolu PNx i fosforanu tri(2-butoksyetylu) spowodowało mniejszy wzrost temperatur zarejestrowanych podczas postępu reakcji otrzymywana spienionych materiałów poliuretanowych. Największe obniżenie temperatury, o 50 °C, zaobserwowano dla P_{9%F} RF 551. Modyfikacja układów piankowych grafitem ekspandowanym oraz fosforanem trietylu wpłynęła nieznacznie na zmiany wartości temperatur zarejestrowanych w trakcie syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych w porównaniu z piankami wzorcowymi. Pomiar temperatury na powierzchni wykazały, iż pianki z udziałem związków uniepalniających charakteryzowały się niższymi temperaturami na zewnętrznej powierzchni w stosunku do spienionych materiałów poliuretanowych niemodyfikowanych. Największe różnice zanotowano dla sztywnych pianek poliuretanowych otrzymanych na bazie Rokopolu RF 551 oraz poligliceryny Pole, a także napełnianych Fyrolem PNx w ilości 9% mas.

Analizując wpływ związków uniepalniających na wartości temperatury mierzone podczas syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych można stwierdzić, że związki fosforanowe w większym stopniu wpływają na zmniejszenie tego parametru niż grafit ekspandowany. Spowodowane jest to mniejszą ilością grup reaktywnych na skutek wprowadzenia związków uniepalniających, co powoduje mniejsze przyspieszenie reakcji i mniejszy całkowity efekt cieplny.

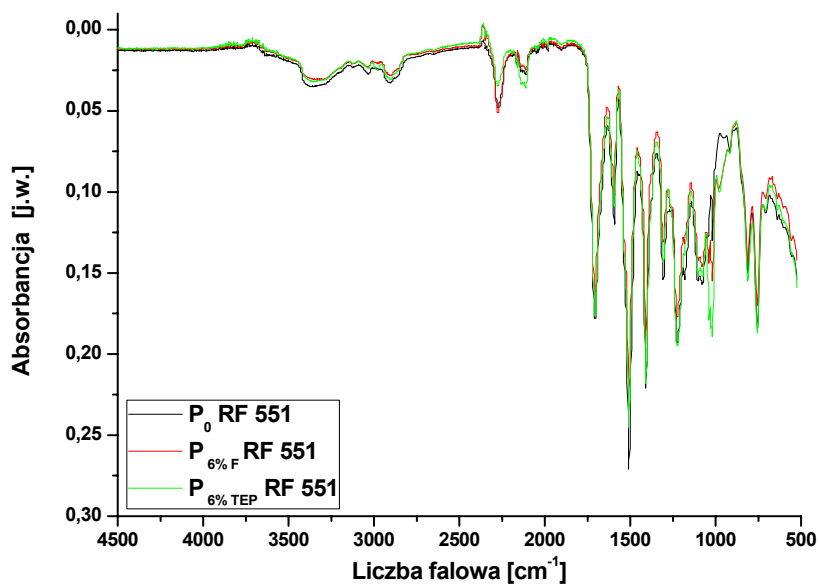
12.2. Badania struktury sztywnych pianek poliuretanowo - poliglicerynowych o zmniejszonej palności

13.2.1. Wyniki badań uzyskanych przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (IR)

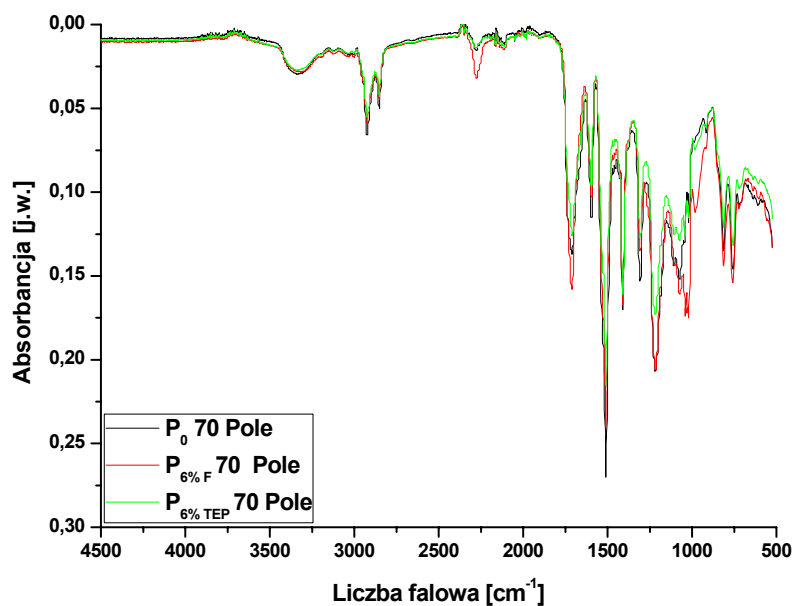
Badaniom struktury przy użyciu techniki spektroskopii w podczerwieni poddano następujące materiały:

- P₀RF 551, P_{6%F} RF 551, P_{6%TEP} RF 551,
- P₀ 70 Pole, P_{6%F} 70 Pole, P_{6%TEP} 70 Pole,
- P₀ 70 PGK, P_{6%F} 70 PGK, P_{6%TEP} 70 PGK.

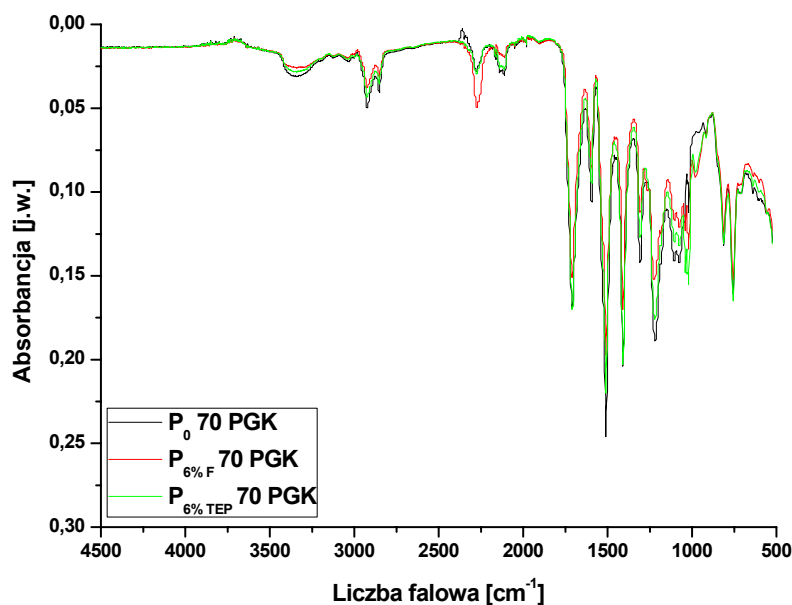
Widma sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności przedstawiono na rys. od 59 do 61. Zestawienie badanych widm sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych przedstawiono w tabeli 43.



Rysunek 59. Widma FTIR pianek: P₀ RF 551, P_{6%F} RF 551, P_{6%TEP} RF 551.



Rysunek 60. Widma FTIR pianek: P₀ 70 Pole, P_{6%F} 70 Pole, P_{6%TEP} 70 Pole.



Rysunek 61. Widma FTIR pianek: P₀ 70 PGK, P_{6%F} 70 PGK, P_{6%TEP} 70 PGK.

Na widmach otrzymanych dla sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności widoczne są pasma przy 3320 cm⁻¹, odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań N-H II-rzędowych grup aminowych, dwa pasma – ok. 2840 i 2960 cm⁻¹, odpowiadające drganiom symetrycznym i niesymetrycznym wiązań C-H grup CH₂ oraz pasma drgań deformacyjnych wiązań C-H grup CH₂ (ok. 1510 cm⁻¹). Przy liczbie falowej ok. 1410 cm⁻¹ widoczne są intensywne pasma pochodzące od drgań pierścieni izocyjanurowych. We wszystkich przypadkach zaobserwowano również maksima pasma przy liczbie falowej ok. 1100 cm⁻¹, co potwierdza obecność wiązania C-O w badanych próbkach. Dla pianek napełnionych fosforowymi związkami uniepalniającymi zaobserwowano z kolei pasma pochodzące od grupy POC przy liczbie falowej ok. 1039 cm⁻¹. W przypadku badanych pianek zaobserwowano pasmo drgające przy liczbie 2277cm⁻¹, pochodzące od grup NCO z niezwiązanego izocyjanianu.

Tabela 43. Zestawienie widm FTIR pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

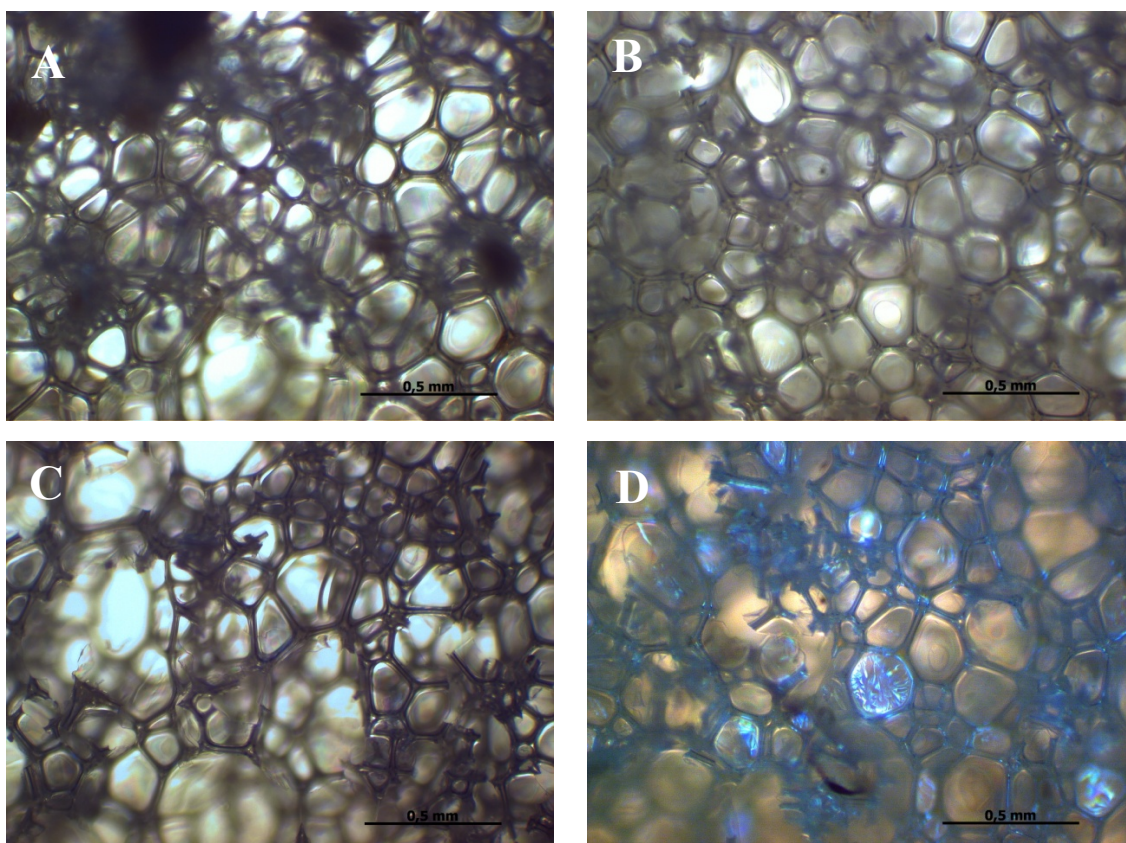
| Charakterystyczne pasma | P ₀ RF 551 | P _{6%F} RF 551 | P _{6%TEP} RF 551. | P ₀ 70 Pole | P _{6%F} 70 Pole | P _{6%TEP} 70 Pole. | P ₀ 70 PGK | P _{6%F} 70 PGK | P _{6%TEP} 70 PGK. |
|--|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| | Liczba falowa [cm ⁻¹] | | | Liczba falowa [cm ⁻¹] | | | Liczba falowa [cm ⁻¹] | | |
| ν (NH) | 3350 | 3240 | 3380 | 3370 | 3380 | 3350 | 3390 | 3320 | 3370 |
| $\nu_{\text{sym.}}$ (CH ₂) | 2910 | 2910 | 2935 | 2925 | 2925 | 2925 | 2921 | 2925 | 2921 |
| ν_{niesym} (CH ₂) | 2850 | 2847 | 2847 | 2854 | 2854 | 2854 | 2857 | 2857 | 2857 |
| ν (CN) | 2277 | 2270 | 2277 | 2277 | 2277 | 2283 | 2270 | 2277 | 2273 |
| Pierścienie izocyjanurowe | 1706 | 1710 | 1710 | 1712 | 1713 | 1710 | 1716 | 1710 | 1706 |
| ν (C-C) | 1591 | 1598 | 1598 | 1594 | 1595 | 1595 | 1595 | 1595 | 1595 |
| δ (CH ₂) | 1507 | 1507 | 1507 | 1508 | 1510 | 1510 | 1510 | 1510 | 1514 |
| Pierścienie izocyjanurowe | 1406 | 1406 | 1409 | 1406 | 1406 | 1413 | 1414 | 1413 | 1409 |
| δ (NH) | 1224 | 1230 | 1227 | 1217 | 1217 | 1217 | 1227 | 1220 | 1217 |
| ν (COO) | 1180 | 1180 | 1090 | 1120 | 1100 | 1095 | 1100 | 1089 | 1092 |
| ν (POC) | - | 1024 | 1031 | - | 1030 | 1032 | - | 1024 | 1021 |

12.2.2. Wyniki badań uzyskane metodą mikroskopii optycznej przy użyciu mikroskopu stereoskopowego.

Badania morfologii powierzchni przy użyciu mikroskopu stereoskopowego przeprowadzono dla 25 próbkach następujących układów:

- P₀ RF 551, P_{9%GE} RF 551, P_{9%F} RF 551, P_{9%TEP} RF 551, P_{9%T} RF 551,
- P₀ 35 Pole, P_{9%GE} 35 Pole, P_{9%F} 35 Pole, P_{9%TEP} 35 Pole, P_{9%T} 35 Pole,
- P₀ 70 Pole, P_{9%GE} 70 Pole, P_{9%F} 70 Pole, P_{9%TEP} 70 Pole, P_{9%T} 70 Pole,
- P₀ 35 PGK, P_{9%GE} 35 PGK, P_{9%F} 35 PGK, P_{9%TEP} 35 PGK, P_{9%T} 35 PGK,
- P₀ 70 PGK, P_{9%GE} 70 PGK, P_{9%F} 70 PGK, P_{9%TEP} 70 PGK, P_{9%T} 70 PGK.

Na rys. od 62 do 66 przedstawiono morfologię powierzchni pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności. W tabelach od 44 do 48 zestawiono wybrane parametry struktury komórkowej charakteryzowanych materiałów piankowy chwyznaczone przy użyciu programu *ImageJ*.

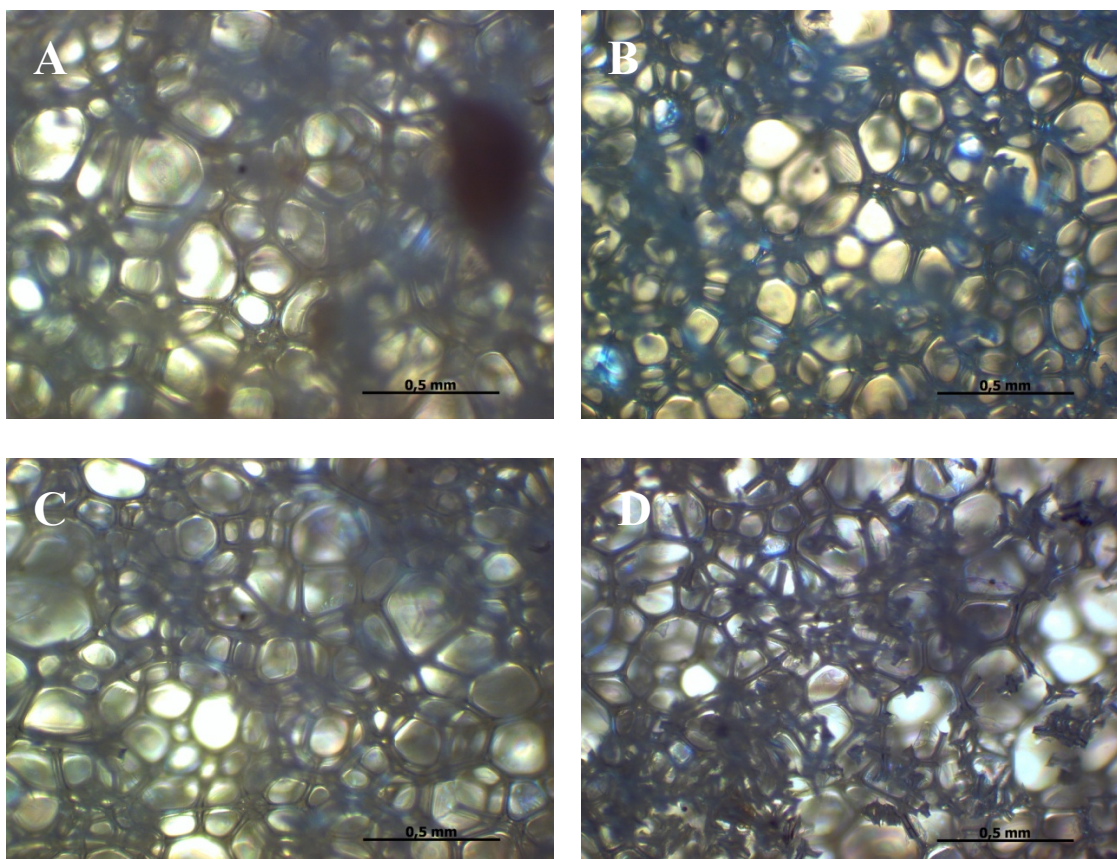


Rysunek 62. Morfologia powierzchni pianek: A) P_{9%GE} RF 551, B) P_{9%F} RF 551, C) P_{9%TEP} RF 551, D) P_{9%T} RF 551.

Tabela 44. Wybrane parametry struktury komórkowej pianek P_{9%GE} RF 551, P_{9%F} RF 551, P_{9%TEP} RF 551, P_{9%T} RF 551.

| Próbka | Poliol | Liczba analizowanych komórek | Uśrednione wymiary średnic komórek [mm] | Uśrednione pole powierzchni komórek [mm ²] |
|--------------------|--------|------------------------------|---|--|
| P ₀ | RF 551 | 74 | 0,014 | 0,00061 |
| P _{9%GE} | RF 551 | 65 | 0,017 | 0,00035 |
| P _{9%F} | RF 551 | 70 | 0,018 | 0,00059 |
| P _{9%TEP} | RF 551 | 80 | 0,029 | 0,00040 |
| P _{9%T} | RF 551 | 75 | 0,015 | 0,00020 |

Na podstawie analizy dokonanej przy użyciu programu ImageJ, określono wpływ stosowanych związków niepalniących na parametry struktury komórkowej pianek, otrzymanych z poliolu pochodzenia petrochemicznego. Średnia średnica komórek pianki P₀ RF 551 wynosiła 0,014 mm. Wprowadzenie do układu piankowego modyfikatorów palności spowodowało zwiększenie średnic komórek badanych materiałów. Największe średnice komórek uzyskano dla pianek modyfikowanych fosforanem trietylu (0,029 mm). Natomiast największymi średnimi polami powierzchni charakteryzowały się sztywne pianki poliuretanowe nienapełnione.

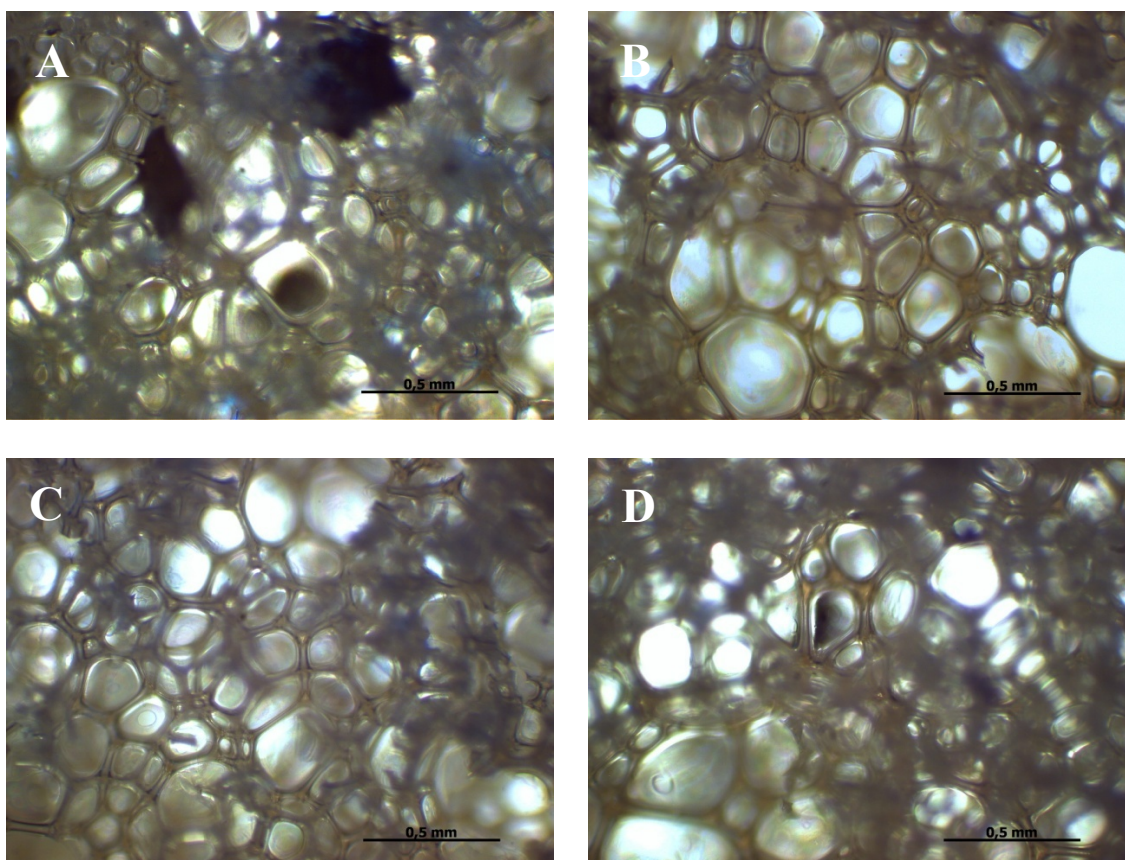


Rysunek 63. Morfologia powierzchni pianek: A) P_{9%GE} 35 Pole, B) P_{9%F} 35 Pole, C) P_{9%TEP} 35 Pole, D) P_{9%T} 35 Pole.

Tabela 45. Wybrane parametry struktury komórkowej pianek: P_{9%GE} 35 Pole, P_{9%F} 35 Pole, P_{9%TEP} 35 Pole, P_{9%T} 35 Pole.

| Próbka | Poliol | Liczba analizowanych komórek | Średnie wymiary średnic komórek [mm] | Średnie pole powierzchni komórek [mm ²] |
|--------------------|---------|------------------------------|--------------------------------------|---|
| P ₀ | 35 Pole | 43 | 0,015 | 0,00091 |
| P _{9%GE} | 35 Pole | 65 | 0,013 | 0,00048 |
| P _{9%F} | 35 Pole | 60 | 0,021 | 0,00013 |
| P _{9%TEP} | 35 Pole | 68 | 0,022 | 0,00076 |
| P _{9%T} | 35 Pole | 67 | 0,033 | 0,00031 |

Uśrednione średnice pianek poliuretanowych, otrzymanych na bazie poligliceryny Pole w ilości 35%, mieszczą się w granicach od 0,013 do 0,15 mm. Wprowadzenie do składu związków uniepalniających spowodowało zmniejszenie średnic oraz pól powierzchni komórek. Największą zmianę średniej średnicy zanotowano dla pianki modyfikowanej grafitem ekspandowanym, gdzie zmniejszył się z 0,15 mm dla P₀ 35 Pole do 0,013 mm (P_{9%GE} 35 Pole). Najbardziej widoczną zmianę powierzchni komórek zaobserwowano dla pianek modyfikowanych Fyrolem PNX, których pole zmniejszyło się z 0,0091 mm² (P₀ 35 Pole) do 0,00013 mm² (P_{9%F} 35 Pole).

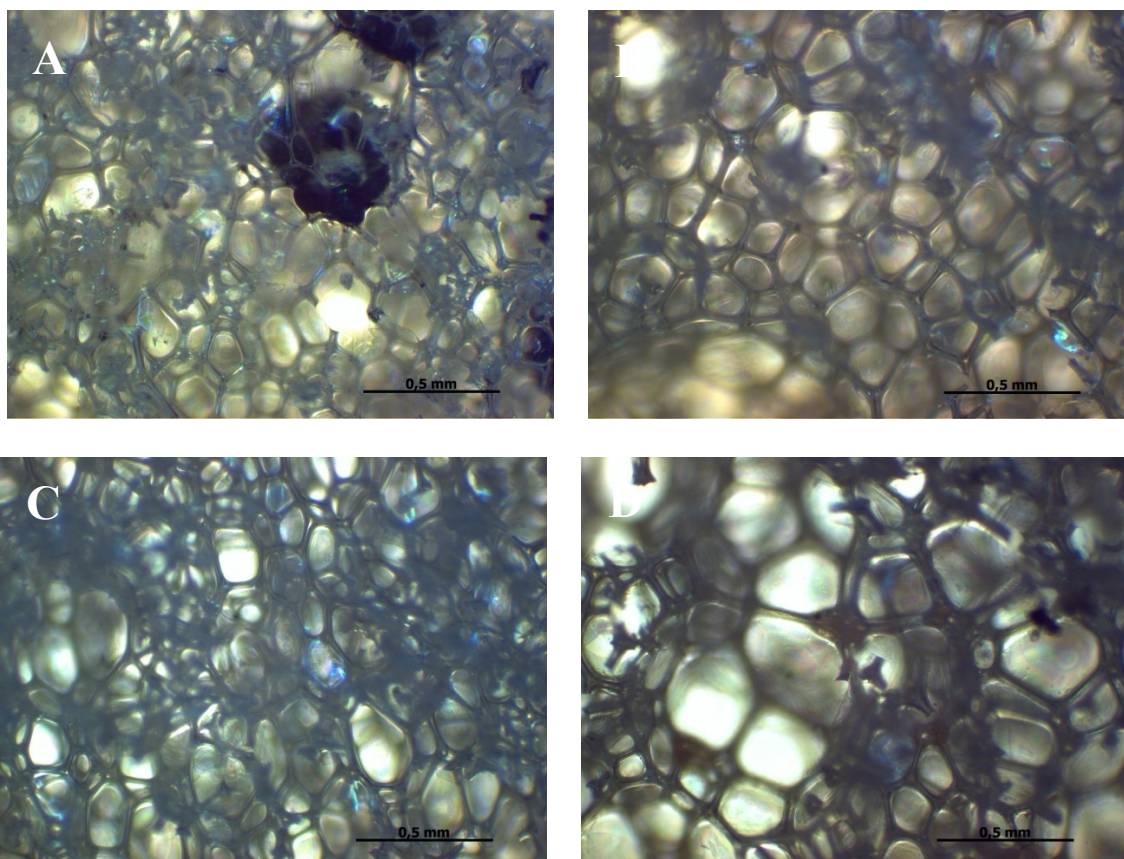


Rysunek 64. Morfologia powierzchni pianek: A) P_{9%GE} 70 Pole, B) P_{9%F} 70 Pole, C) P_{9%TEP} 70 Pole, D) P_{9%T} 70 Pole.

Tabela 46. Wybrane parametry struktury komórkowej pianek P_{9%GE} 70 Pole, P_{9%F} 70 Pole, P_{9%TEP} 70 Pole, P_{9%T} 70 Pole.

| Próbka | Poliol | Liczba analizowanych komórek | Średnie wymiary średnic komórek [mm] | Średnie pole powierzchni komórek [mm ²] |
|--------------------|---------|------------------------------|--------------------------------------|---|
| P ₀ | 70 Pole | 39 | 0,110 | 0,00210 |
| P _{9%GE} | 70 Pole | 65 | 0,023 | 0,00013 |
| P _{9%F} | 70 Pole | 70 | 0,019 | 0,00086 |
| P _{9%TEP} | 70 Pole | 78 | 0,014 | 0,00012 |
| P _{9%T} | 70 Pole | 82 | 0,017 | 0,00083 |

Pianka P₀ 70 Pole charakteryzowała się uśrednioną średnicą komórek, wynoszącą 0,11 mm oraz polem powierzchni komórek wynoszącym 0,0021 mm². Wprowadzenie do układu związków uniepalniających spowodowało zmniejszenie średnic oraz pól powierzchni komórek. Największy wpływ środka uniepalniającego zaobserwowano w przypadku stosowania fosforanem trietylu, gdzie po wprowadzeniu tego napełniacza średnica wynosiła 0,014 mm a średnie pole powierzchni 0,00012 mm².

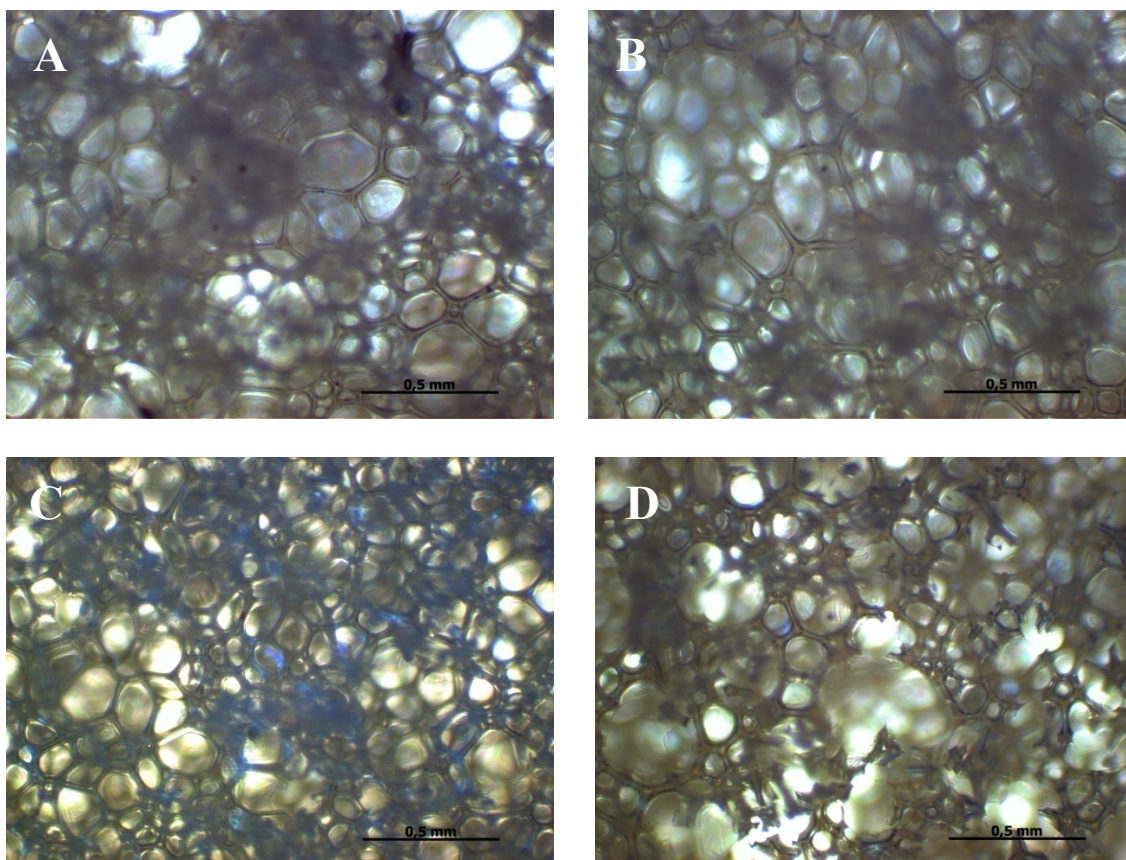


Rysunek 65. Morfologia powierzchni pianek: A) P_{9%GE} 35 PGK, B) P_{9%F} 35 PGK, C) P_{9%TEP} 35 PGK, D) P_{9%T} 35 PGK.

Tabela 47. Wybrane parametry struktury komórkowej pianek P_{9%GE} 35 PGK, P_{9%F} 35 PGK, P_{9%TEP} 35 PGK, P_{9%T} 35 PGK.

| Próbka | Poliol | Liczba analizowanych komórek | Średnie wymiary średnic komórek [mm] | Średnie pole powierzchni komórek [mm ²] |
|--------------------|--------|------------------------------|--------------------------------------|---|
| P ₀ | 35 PGK | 63 | 0,019 | 0,00078 |
| P _{9%GE} | 35 PGK | 70 | 0,014 | 0,00042 |
| P _{9%F} | 35 PGK | 60 | 0,022 | 0,00016 |
| P _{9%TEP} | 35 PGK | 60 | 0,029 | 0,00021 |
| P _{9%T} | 35 PGK | 65 | 0,036 | 0,00039 |

Spienione materiały poliuretanowe, otrzymane przy udziale poligliceryny PGK w ilości 35% mas., charakteryzowały się komórkami o większych średnicach w porównaniu z pozostałymi układami. Modyfikacja uniepalniaczami fosforowymi spowodowała zwiększenie średnic komórek. Wprowadzenie do układu fosforanu tri(2-butoksyetylu) spowodowało zwiększenie średnic komórek o 0,015 mm w stosunku po P₀ 35 PGK. Zastosowanie grafitu ekspandowanego, jako modyfikatora palności spowodowało zmniejszenie średnicy porów o 26%.



Rysunek 66. Morfologia powierzchni pianek: A) P_{9%GE} 70 PGK, B) P_{9%F} 70 PGK, C) P_{9%TEP} 70 PGK, D) P_{9%T} 70 PGK.

Tabela 48. Wybrane parametry struktury komórkowej pianek P_{9%GE} 70 PGK, P_{9%F} 70 PGK, P_{9%TEP} 70 PGK, P_{9%T} 70 PGK.

| Próbka | Poliol | Liczba analizowanych komórek | Średnie wymiary średnic komórek [mm] | Średnie pole powierzchni komórek [mm ²] |
|--------------------|--------|------------------------------|--------------------------------------|---|
| P ₀ | 70 PGK | 83 | 0,020 | 0,00480 |
| P _{9%GE} | 70 PGK | 60 | 0,015 | 0,00070 |
| P _{9%F} | 70 PGK | 65 | 0,023 | 0,00073 |
| P _{9%TEP} | 70 PGK | 70 | 0,021 | 0,00056 |
| P _{9%T} | 70 PGK | 68 | 0,028 | 0,00063 |

Pianka P₀ 70 PGK charakteryzowała się średnicami porów wynoszącymi około 0,02 mm i średnimi polami powierzchni porów 0,0048 mm². Zastosowanie jako związków uniepalniających, związków fosforowych przyczyniło się do niekorzystnego powiększenia parametrów strukturalnych. Modyfikacja grafitem ekspandowanym zadziałała w odwrotny sposób. Dla tych pianek zanotowano zmniejszenie średnicy o 25%.

Modyfikacja sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych związkami zmniejszającymi palność, znacząco wpływa na parametry charakteryzujące strukturę komórkową tych materiałów. Uniepalnienie pianek, zsyntezowanych z petrochemicznego polioliu oraz poligliceryny PGK, spowodowało zwiększenie średnic porów, za wyjątkiem pianek zawierających w swoim składzie grafit ekspandowany.

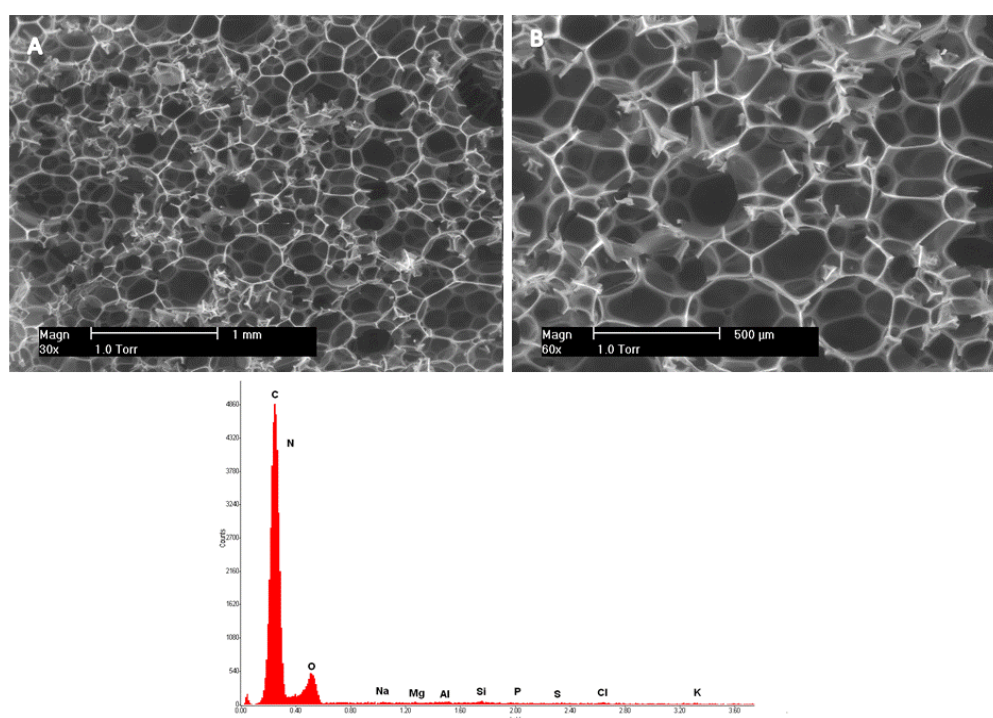
12.2.3. Wyniki badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

Badania morfologii powierzchni sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności przeprowadzono w atmosferze pary wodnej przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Zarejestrowano obrazy mikroskopowe dla następujących pianek:

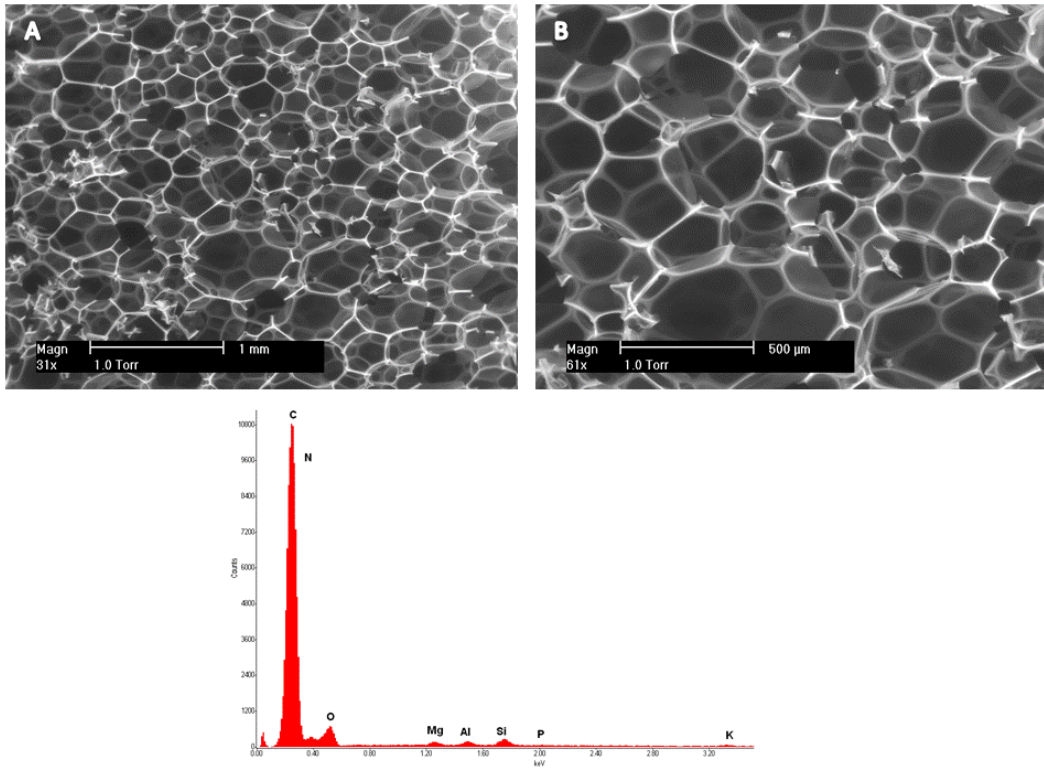
- P₀ RF 551, P_{9%GE} RF 551, P_{9%F} RF 551,
- P₀ 35 Pole, P_{9%GE} 35 Pole, P_{9%F} 35 Pole,
- P₀ 35 PGK, P_{9%GE} 35 PGK, P_{9%F} 35 PGK.

Przeprowadzono również analizę powierzchni pianek przy zastosowaniu techniki EDX pokazującymi rozkład pierwiastków. Obrazy powierzchni pianek poliuretanowych oraz spektrogramy EDX przedstawiono na rys. do 67 do 72.

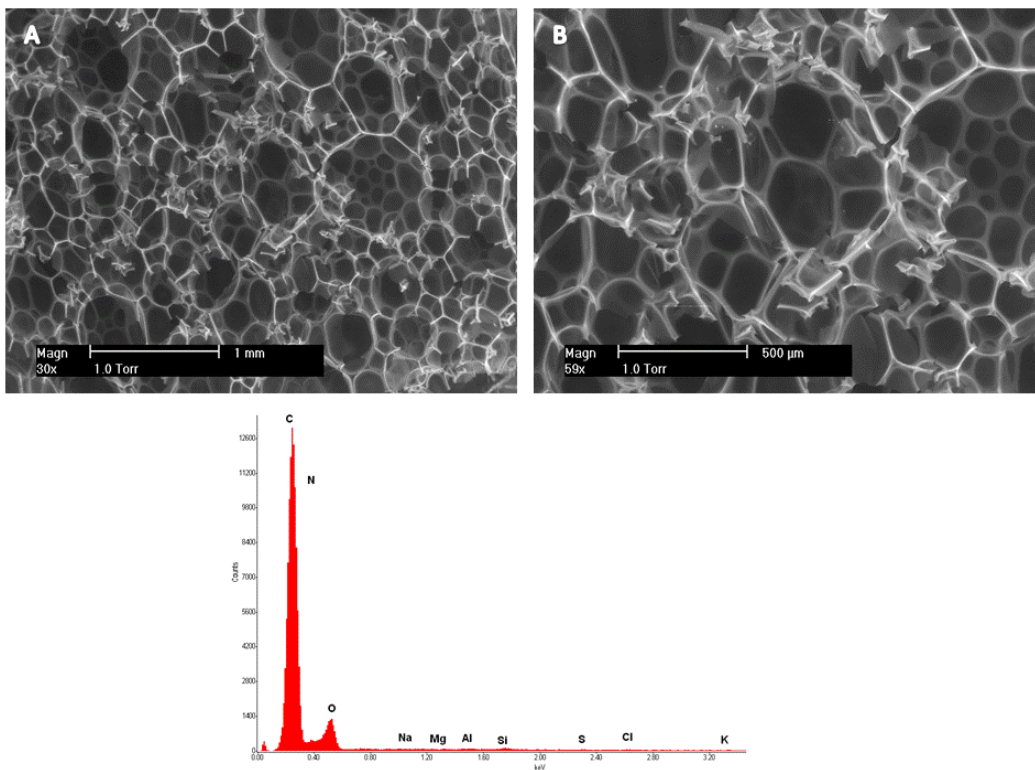
Sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe o zmniejszonej palności spieniane były w otwartej formie w kierunku pionowym, co skutkowało powstaniem struktury komórkowej, charakteryzującej się dużą zawartością porów otwartych. Prowadzenie procesu spieniania w taki sposób warunkuje powstawanie różnic w anizotropii komórek, w różnych fragmentach pianki. Mając to na uwadze, próbki do badań pobierane były we wszystkich przypadkach z wewnętrznej części pianki, gdzie nie występowało oddziaływanie dna oraz brzegów formy na mieszaninę reakcyjną.



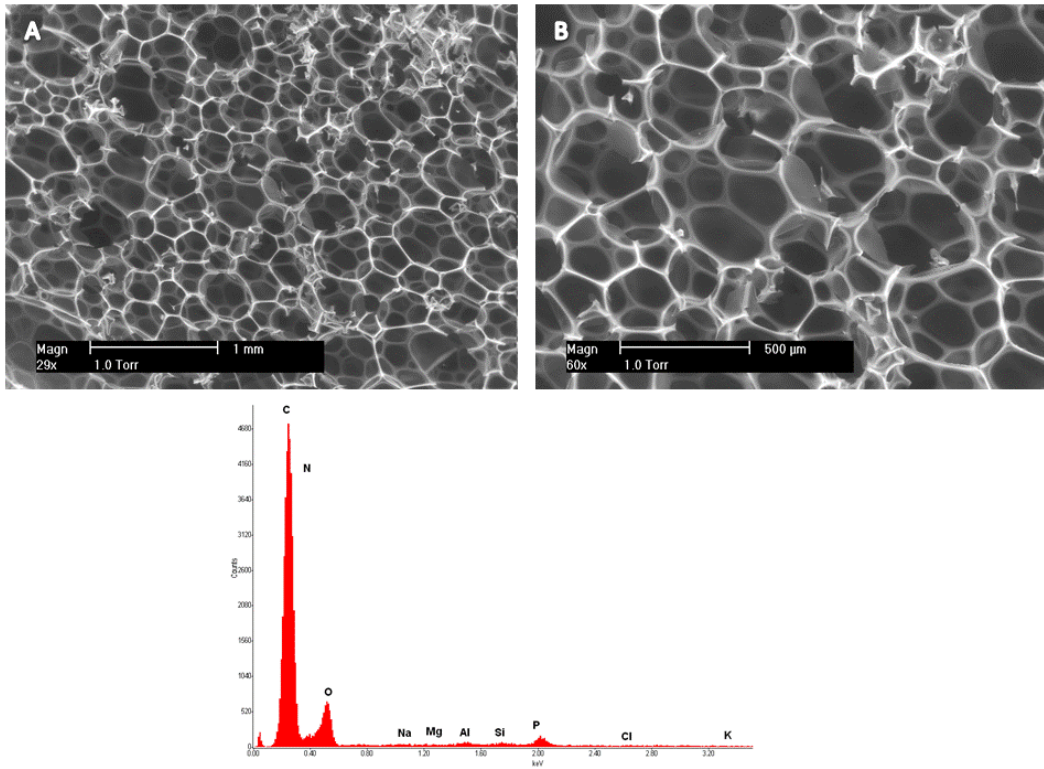
Rysunek 67. Mikrografy SEM powierzchni pianek P 9% GE RF 551 przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni



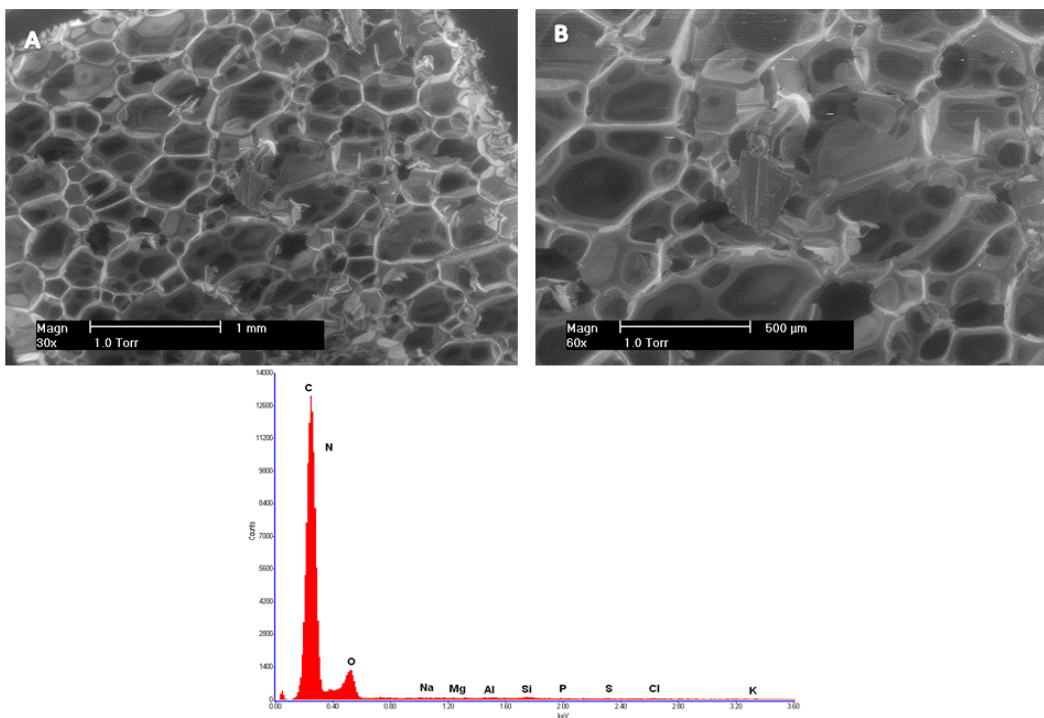
Rysunek 68. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%} F RF 551 przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



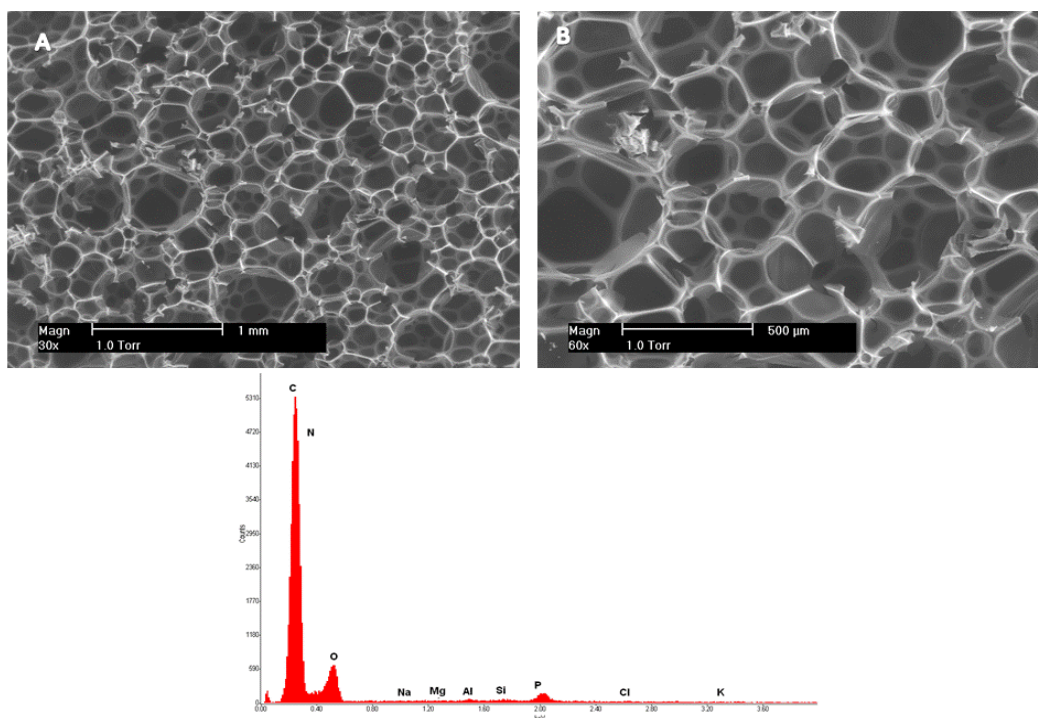
Rysunek 69. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%} GE 35 Pole przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



Rysunek 70. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%F} 35 Pole przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



Rysunek 71. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%GE} 35 PGK przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni



Rysunek 72. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%}F 35 PGK przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz s spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.

Na podstawie przedstawionej mikrografii SEM powierzchni pianek otrzymanych na bazie poliolu pochodzenia petrochemicznego i modyfikowanych grafitem ekspandowanym lub Fyrolu PNX można stwierdzić, że badane pianki nie różnią się znacznie od siebie. W obu tych przypadkach widoczne są owalne struktury komórkowe o małych rozmiarach. Pianki te charakteryzują się również dużą zawartością porów otwartych, czego potwierdzeniem był pomiar chłonności wody. Analiza powierzchni pianek przy użyciu techniki EDX wykazała główne pierwiastki wchodzące w skład struktury pianek. Widoczne są pierwiastki budujące strukturę pianki poliuretanowej: C, N, O, Si oraz śladowe ilości Na, Cl i K, które stanowią zanieczyszczenia surowca polioloowego. Na spektrogramach EDX widoczne są również pierwiastki, S oraz P, które pochodzą od stosowanych uniepalniaczy. Siarka pochodzi od grafitu ekspandowanego, P jest głównym pierwiastkiem uniepalniającym występującym w strukturze Fyrolu PNX.

Wprowadzenie do układu piankowego na bazie poligliceryny Pole, grafitu ekspandowanego, przyczyniło się do powstania nieregularnej, ze względu na wielkości porów, struktury komórkowej, która charakteryzuje się brakiem anizotropii oraz dużą zawartością komórek otwartych. Na spektrogramie widoczne są główne pierwiastki wchodzące w skład pianki poliuretanowej oraz siarka pochodząca od grafitu ekspandowanego.

Wprowadzenie do układu Fyrolu PNX spowodowało otrzymanie struktury komórkowej charakteryzującej się względnym udziałem struktur anizotropowych oraz bardziej równomierną wielkością porów o owalnym kształcie. Spektrogramy EDX wykazał występowanie fosforu w materiale modyfikowanych pianek.

Podobną tendencję do otrzymywania nieregularnej struktury komórkowej pianek poliuretanowych modyfikowanych grafitem ekspandowanym zauważono również dla pianek otrzymanych z udziałem poligliceryny PGK. Wprowadzenie do układu grafitu spowodowało zaburzenie anizotropii, kształtu oraz wielkości porów. Wprowadzenie Fyrolu PNX zadziałało w podobny sposób jak w przypadku pianek na bazie Rokopolu RF 551 i poligliceryny Pole. Na spektrogramy podobnie jak w przypadku pozostałych pianek, widoczne są również pierwiastki charakterystyczne dla spienionych materiałów poliuretanowych (C, O, N) oraz pochodzące od stosowanych uniepalniaczy (P).

12.3. Wyniki badań właściwości fizycznych

12.3.1. Wyniki badań gęstości pozornej oraz chłonności wody

Gęstość pozorną i chłonność wody wyznaczano na podstawie średniej wartości wyznaczonej z trzech prób przeprowadzonych dla każdego składu. W tabeli 50 zestawiono uzyskane wyniki gęstości pozornej oraz chłonności wody dla badanych pianek o zmniejszonej palności. W tabeli 49 dla porównania zestawiono gęstość pozorną i chłonność wody dla pianek niemodyfikowanych związkami uniepalniającymi.

Tabela 49. Zestawienie gęstości pozornej oraz chłonności wody dla pianek wzorcowych.

| Próbka | Poliol | Gęstość pianki [kg/m ³] | Chłonność wody [%] |
|----------------|---------|-------------------------------------|--------------------|
| P ₀ | RF551 | 21,7 | 90 |
| | 35 Pole | 30,3 | 141 |
| | 70 Pole | 36,1 | 276 |
| | 35 PGK | 26,1 | 85 |
| | 70 PGK | 25,5 | 38 |

Wprowadzenie do układu piankowego związków uniepalniających spowodowało wzrost gęstości pozornej badanych pianek. Gęstość spienionych materiałów nienapełnionych mieściła się w granicach od 21 do 36 kg/m³. Modyfikacja grafitem ekspandowanym spowodowała zwiększenie gęstości pozornej od 28 kg/m³ (P_{3%GE} 35

PGK) do wartości 43 kg/m^3 dla $P_{9\%GE}$ 70 Pole. Modyfikacja przy użyciu EG przyczyniła się również do znacznego zwiększenia chłonności wody sztywnych pianek otrzymanych z petrochemicznego polioliu oraz poligliceryny PGK. Dla pianek na bazie RF 551 chłonność wody zwiększyła się o 150% i około 80% dla 35 PGK oraz o około 70% dla 70 PGK. W przypadku spienionych materiałów poliuretanowych otrzymanych na bazie poligliceryny Pole chłonność wody uległa zmniejszeniu w stosunku do pianek wzorcowych.

Gęstość pozorna pianek modyfikowanych Fyrolem PNX, fosforanem trietylu oraz fosforanem tri(2-butoksyetulu) zwiększa się wraz ze wzrostem ilości napelnacza. Najwyraźniej można to zaobserwować na przykładzie pianek $P_{3\%F}$ 70 Pole, gdzie gęstość wynosiła 35 kg/m^3 , dla $P_{6\%F}$ 70 Pole - 35 kg/m^3 i $P_{9\%F}$ 70 Pole - 43 kg/m^3 . Modyfikacja ta, podobnie jak w przypadku pianek napełnianych grafitem ekspandowanym, przyczyniła się do zwiększenia chłonności pianek na bazie Rokopolu RF 551 oraz poligliceryny PGK. Zastosowanie związków uniepalniających jako modyfikatorów sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych spowodowało zwiększenie chłonności wody, pianek otrzymanych na bazie poligliceryny Pole.

Tabela 50. Gęstość pozorna i chłonność wody sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

| Poliol | Próbka | Gęstość pozorna [kg/m ³] | Chłonność wody [%] | Próbka | Gęstość pozorna [kg/m ³] | Chłonność wody [%] | Próbka | Gęstość pozorna [kg/m ³] | Chłonność wody [%] | Próbka | Gęstość pozorna [kg/m ³] | Chłonność wody [%] |
|---------|--------------------|--|-----------------------|-------------------|--|-----------------------|---------------------|--|-----------------------|-------------------|--|-----------------------|
| RF551 | P _{3%} GE | 31 | 278 | P _{3%} F | 31 | 138 | P _{3%} TEP | 28 | 150 | P _{3%} T | 24 | 102 |
| | P _{6%} GE | 40 | 227 | P _{6%} F | 32 | 201 | P _{6%} TEP | 29 | 335 | P _{6%} T | 25 | 110 |
| | P _{9%} GE | 30 | 359 | P _{9%} F | 29 | 222 | P _{9%} TEP | 28 | 212 | P _{9%} T | 27 | 132 |
| 35 Pole | P _{3%} GE | 29 | 102 | P _{3%} F | 31 | 154 | P _{3%} TEP | 27 | 177 | P _{3%} T | 32 | 128 |
| | P _{6%} GE | 34 | 97 | P _{6%} F | 32 | 158 | P _{6%} TEP | 27 | 198 | P _{6%} T | 32 | 140 |
| | P _{9%} GE | 34 | 173 | P _{9%} F | 35 | 108 | P _{9%} TEP | 26 | 293 | P _{9%} T | 32 | 135 |
| 70 Pole | P _{3%} GE | 35 | 154 | P _{3%} F | 35 | 158 | P _{3%} TEP | 34 | 160 | P _{3%} T | 41 | 91 |
| | P _{6%} GE | 37 | 156 | P _{6%} F | 39 | 129 | P _{6%} TEP | 36 | 176 | P _{6%} T | 33 | 126 |
| | P _{9%} GE | 43 | 140 | P _{9%} F | 43 | 127 | P _{9%} TEP | 30 | 255 | P _{9%} T | 32 | 169 |
| 35 PGK | P _{3%} GE | 28 | 176 | P _{3%} F | 32 | 382 | P _{3%} TEP | 25 | 184 | P _{3%} T | 26 | 107 |
| | P _{6%} GE | 31 | 146 | P _{6%} F | 34 | 127 | P _{6%} TEP | 25 | 200 | P _{6%} T | 36 | 100 |
| | P _{9%} GE | 34 | 114 | P _{9%} F | 36 | 254 | P _{9%} TEP | 29 | 128 | P _{9%} T | 28 | 153 |
| 70 PGK | P _{3%} GE | 35 | 108 | P _{3%} F | 36 | 159 | P _{3%} TEP | 37 | 124 | P _{3%} T | 51 | 71 |
| | P _{6%} GE | 36 | 152 | P _{6%} F | 40 | 122 | P _{6%} TEP | 32 | 159 | P _{6%} T | 33 | 111 |
| | P _{9%} GE | 36 | 102 | P _{9%} F | 41 | 245 | P _{9%} TEP | 33 | 131 | P _{9%} T | 37 | 117 |

12.3.2. Wyniki badań termoizolacyjności pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności

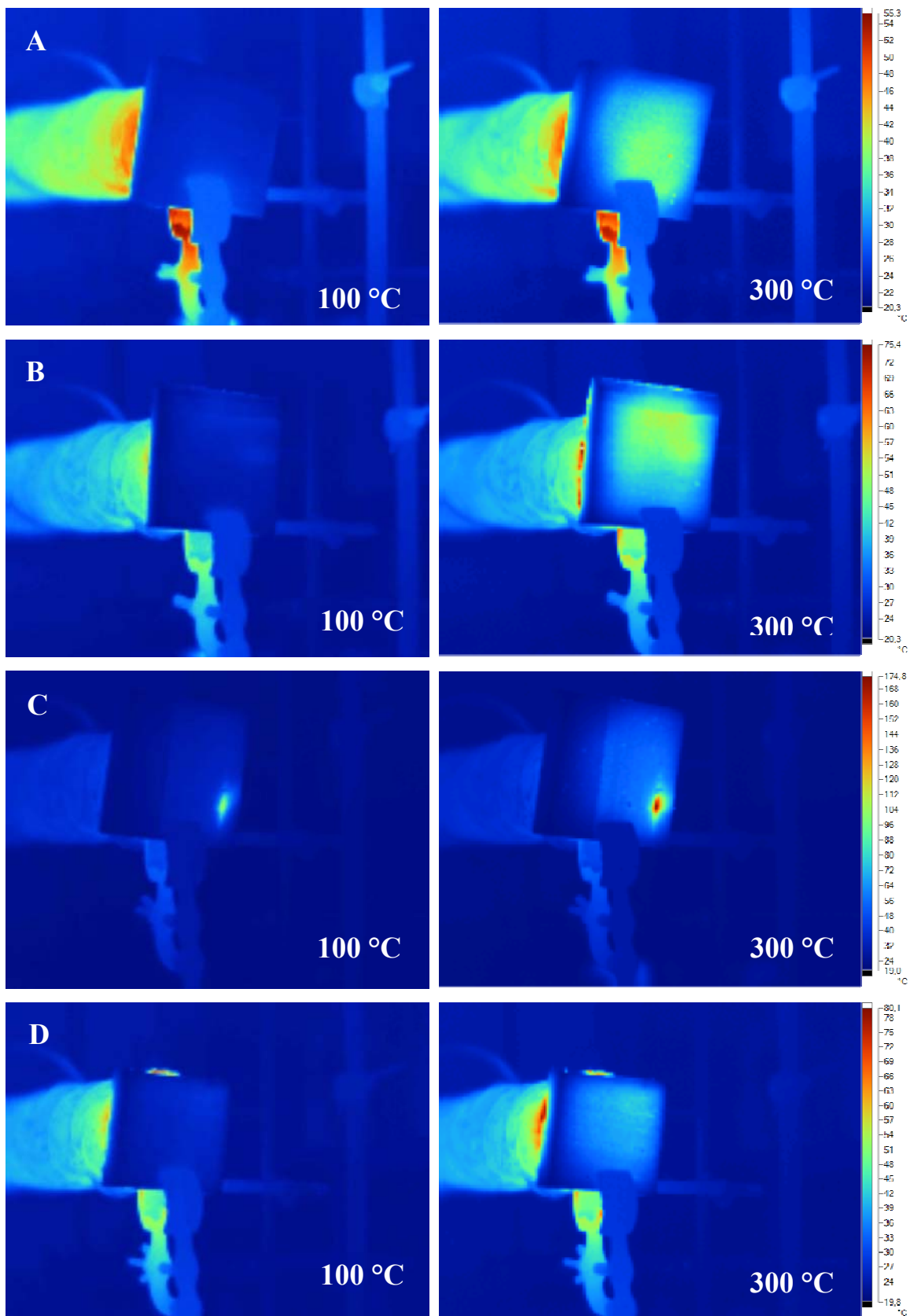
Pomiar właściwości termoizolacyjnych został przeprowadzony dla następujących systemów:

- $P_{9\%GE}$ RF 551, $P_{9\%GE}$ 35 Pole, $P_{9\%GE}$ 70 Pole, $P_{9\%GE}$ 35 PGK, $P_{9\%GE}$ 70 PGK,
- $P_{9\%F}$ RF 551, $P_{9\%F}$ 35 Pole, $P_{9\%F}$ 70 Pole, $P_{9\%F}$ 35 PGK, $P_{9\%F}$ 70 PGK,
- $P_{9\%TEP}$ RF 551, $P_{9\%TEP}$ 35 Pole, $P_{9\%TEP}$ 70 Pole, $P_{9\%TEP}$ 35 PGK, $P_{9\%TEP}$ 70 PGK,
- $P_{9\%T}$ RF 551, $P_{9\%T}$ 35 Pole, $P_{9\%T}$ 70 Pole, $P_{9\%T}$ 35 PGK, $P_{9\%T}$ 70 PGK.

Na rys. 73 przedstawiono przykładowe zdjęcia obrazujące termoizolacyjność pianek o zmniejszonej palności, o grubości 20 mm, modyfikowanych związkami niepalniającymi w ilości 9% mas. W tabeli 51 zestawiono maksymalne temperatury na zewnętrznej powierzchni pianki, do której po stronie wewnętrznej przyłożone jest źródło ciepła o temperaturze 100 °C, 200 °C, 300 °C.

Tabela 51. Maksymalne temperatury na zewnętrznej powierzchni pianki, do której po stronie wewnętrznej przyłożone jest źródło ciepła o temperaturze 100 °C, 200 °C, 300 °C.

| Zadana temperatura [°C] | Próbka | Poliol | | | | |
|-------------------------|--------------|--------|---------|---------|--------|--------|
| | | RF 551 | 35 Pole | 70 Pole | 35 PGK | 70 PGK |
| 100 | P_0 | 29,9 | 32,8 | 43,7 | 31,8 | 29,2 |
| 200 | | 35,6 | 45,1 | 61,9 | 37,3 | 36,5 |
| 300 | | 44,3 | 54,1 | 85,6 | 43,7 | 46,7 |
| 100 | $P_{9\%GE}$ | 26,9 | 30,1 | 28,1 | 27,6 | 29,0 |
| 200 | | 34,0 | 35,8 | 37,6 | 32,1 | 40,4 |
| 300 | | 40,6 | 39,8 | 52,4 | 41,2 | 51,4 |
| 100 | $P_{9\%F}$ | 29,6 | 27,6 | 27,8 | 27,6 | 27,9 |
| 200 | | 33,6 | 31,4 | 32,8 | 32,1 | 29,1 |
| 300 | | 37,0 | 38,5 | 39,1 | 41,2 | 32,3 |
| 100 | $P_{9\%TEP}$ | 28,3 | 27,8 | 29,8 | 30,4 | 27,8 |
| 200 | | 35,6 | 33,8 | 52,1 | 36,8 | 35,2 |
| 300 | | 41,4 | 39,9 | 67,9 | 43,9 | 41,2 |
| 100 | $P_{9\%T}$ | 32,6 | 28,4 | 35,8 | 52 | 27,5 |
| 200 | | 38,3 | 34,2 | 51,5 | 68 | 31,1 |
| 300 | | 47,8 | 42,6 | 68,5 | 90 | 40,8 |



Rysunek 73. Termoizolacyjność pianek otrzymanych na bazie Rokolopu RF 551, modyfikowanych uniepalniaczami: A) grafitem ekspandowanym, B) Fyrolem PNX, C) fosforanem trietylu, D) fosforanem tri(2-butoksyetylu).

Przy zadanej temperaturze 100 i 200 °C pianki poliuretanowo-poliglicerynowe modyfikowane uniepalniaczami charakteryzowały się lepszymi właściwościami termoizolacyjnymi w stosunku do pianek wzorcowych, za wyjątkiem spienionych materiałów poliuretanowych otrzymanych przy udziale 35 PGK i napełnianych fosforanem tri(2-butoksyetylu). Najbardziej korzystny wpływ na właściwości termoizolacyjne syntezowych pianek wykazywał Fyrol PNX. Wprowadzenie tego związku uniepalniacego do układu piankowego spowodowało podwyższenie termoizolacyjności. Przy największej temperaturze, wynoszącej 300 °C temperatura na powierzchni pianki wynosiła 37 °C i była o ok. 7 °C niższa w porównaniu do pianki wzorcowej - P₀ RF 551. Także w przypadku pianek otrzymanych z udziałem poligliceryn PGK i Pole najlepszym materiałem izolującym ciepło okazały się spienione materiały poliuretanowe napełnione Fyrolem PNX, gdzie temperatura rejestrowana po przeciwnej stronie źródła ciepła (300 °C) mieściła się w zakresie od 32,3 - 39,1 °C (P₀ RF 551 – 44,3 °C).

12.2.3. Wyniki pomiarów ubytku masy i zmiany objętości pianek po termostataowaniu przez 48 h w temperaturze 120 °C

Pomiar ubytku masy i zmiany objętości przeprowadzono dla trzech próbek z każdego składu. Pomiar przeprowadzony został dla następujących pianek:

- P_{9%GE} RF 551, P_{9%GE} 70 Pole, P_{9%GE} 70 PGK,
- P_{9%F} RF 551, P_{9%F} 70 Pole, P_{9%F} 70 PGK,
- P_{9%TEP} RF 551, P_{9%TEP} 70 Pole, P_{9%TEP} 70 PGK,
- P_{9%T} RF 551, P_{9%T} 70 Pole, P_{9%T} 70 PGK.

W tabeli 52 zestawiono uzyskane wyniki ubytku masy i zmiany objętości sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

Tabela 52. Ubytek masy i zmiana objętości sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

| Próbka | Poliol | Ubytek masy [%] | Zmiana objętości [%] |
|-------------------|---------|-----------------|----------------------|
| P ₀ | RF 551 | 1,3 | 2,5 |
| | 70 Pole | 2,1 | 4,1 |
| | 70 PGK | 2,5 | 2,8 |
| P _{9%GE} | RF 551 | 1,8 | 4,6 |
| | 70 Pole | 2,1 | 4,7 |
| | 70 PGK | 2,0 | 4,5 |

| | | | |
|--------------------|---------|-----|-----|
| P _{9%F} | RF 551 | 2,5 | 1,1 |
| | 70 Pole | 2,6 | 1,4 |
| | 70 PGK | 2,3 | 2,3 |
| P _{9%TEP} | RF 551 | 1,5 | 5,8 |
| | 70 Pole | 2,3 | 4,3 |
| | 70 PGK | 2,1 | 1,8 |
| P _{9%T} | RF 551 | 1,5 | 1,7 |
| | 70 Pole | 2,3 | 1,9 |
| | 70 PGK | 1,8 | 1,4 |

Masa i objętość próbek, po 48 godzinnym termostataowaniu w temperaturze 120 °C, zmieniają się nieznacznie. Najmniejszą zmianę masy, wynoszącą 1,3%, zaobserwowano dla P₀ RF 551 oraz 1,5% dla P_{9%TEP} RF 551 i P_{9%T} RF 551. Największe zmiany masy zanotowano dla pianek modyfikowanych Fyrolem PNX. Zmiany objętości pianek modyfikowanych związkami uniepalniającymi na bazie fosforu wynoszą około 2%. Wprowadzenie do układu grafitu ekspandowanego spowodowało zwiększenie zmiany objętości wynoszące około 4,6%.

12.4. Wyniki badań właściwości mechanicznych

12.4.1. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie

Pomiar wytrzymałości na ściskanie w warunkach statycznych przeprowadzono dla 60 układów piankowych biorąc po trzy próbki z każdego składu. Na rys. od 74 do 77 zestawiono krzywe obrazujące przebieg zmian naprężenia ściskającego w funkcji odkształcenia. W tabeli 53 w celu porównawczym zestawiono uzyskane wyniki w próbach ściskania dla pianek niemodyfikowanych. W tabeli 54 przedstawiono uzyskane wyniki w próbach wytrzymałości na ściskanie, zarejestrowane dla pianek modyfikowanych związkami uniepalniającymi.

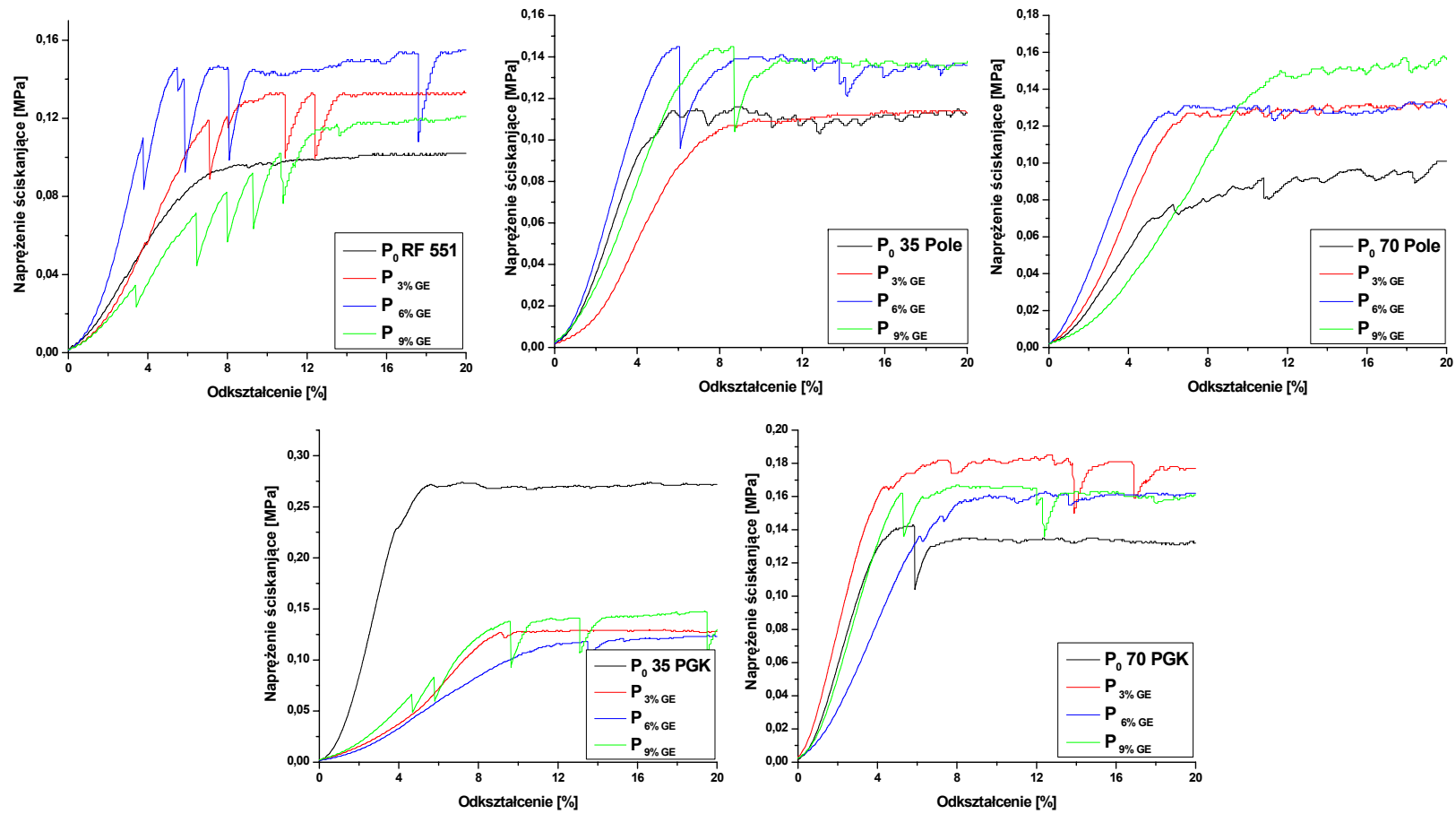
Tabela 53. Wytrzymałości na ściskanie pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Próbka | Poliol | $M_{0,02}$ [MPa] | Wytrzymałość na ściskanie [kPa] | |
|----------------|---------|------------------|---------------------------------|-----------------|
| | | | $\sigma_{10\%}$ | $\sigma_{20\%}$ |
| P ₀ | RF 551 | 1,25 | 96 | 100 |
| | 35 Pole | 1,80 | 110 | 113 |
| | 70 Pole | 1,00 | 87 | 100 |
| | 35 PGK | 4,25 | 260 | 270 |
| | 70 PGK | 2,90 | 134 | 130 |

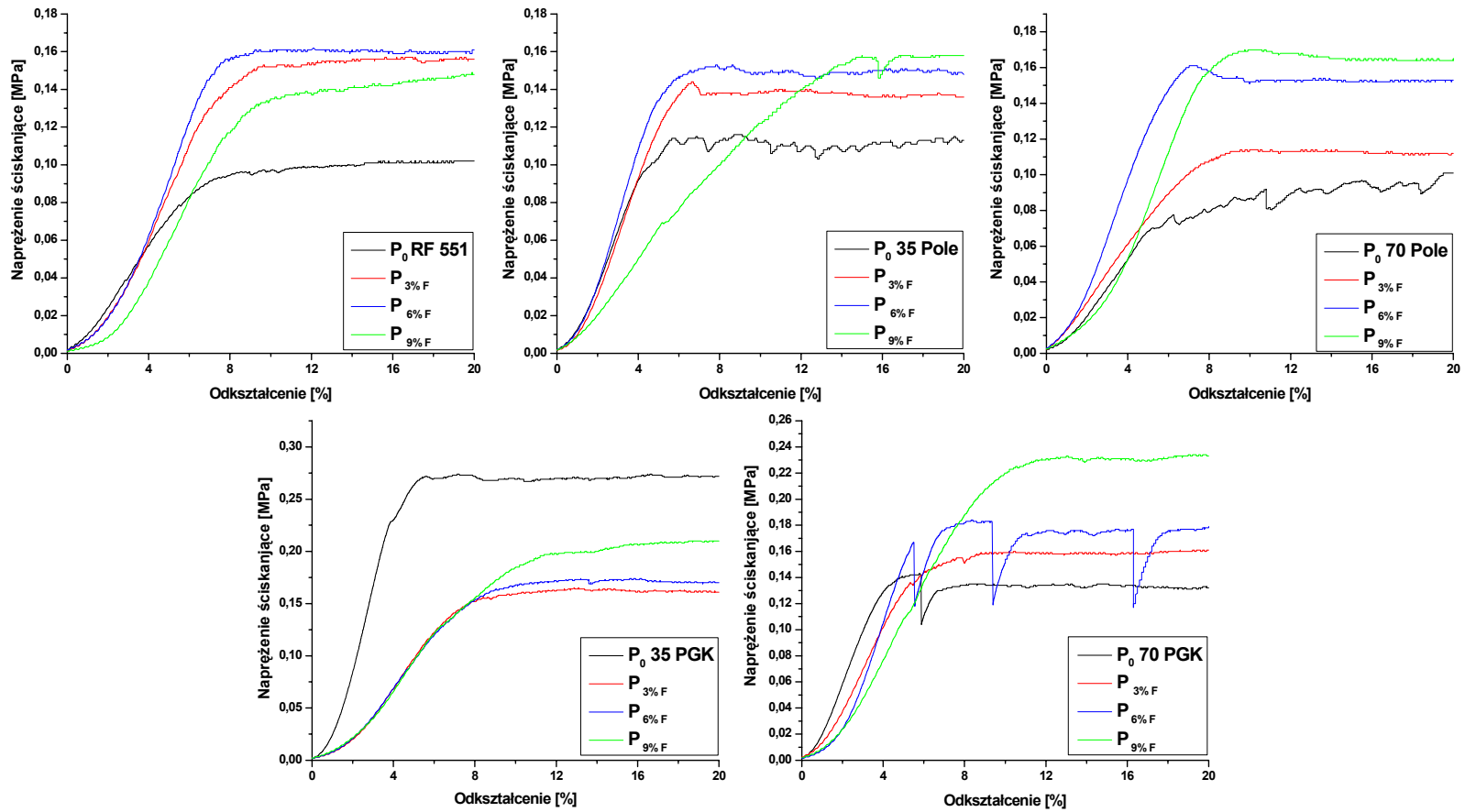
Najwyższą wartość wytrzymałości na ściskanie materiałów nienapełnionych, wynoszącą 270 kPa, wykazuje pianka otrzymana z 35% poligliceryny PGK, natomiast najniższymi wartościami (ok. 85 kPa) charakteryzowały się pianki na bazie Rokopolu RF 551 i z udziałem 70% poligliceryny Pole.

Modyfikacja związkami uniepalniającymi sztywnych pianek poliuretanowych otrzymanych na petrochemicznym polioliu spowodowała spadek modułów Younga we wszystkich przypadkach, za wyjątkiem pianek zawierających 6% mas. grafitu ekspandowanego, fosforanu trietylu oraz fosforanu tri(2-butoksyetylu), gdzie nastąpiła poprawa tej właściwości. Natomiast wytrzymałość na ściskanie wyznaczona przy 10 i 20% odkształceniu wykazała wzrost, osiągając maksymalną wartość wynoszącą 160 kPa dla pianki P_{6%F} RF 551. Pianki nienapełniane otrzymane z poligliceryny Pole charakteryzowały się wytrzymałością na ściskanie w granicach ok. 90 kPa i modułami w zakresie o 1 do 1,8 MPa. Wprowadzenie związków uniepalniających spowodowało niemalże we wszystkich przypadkach poprawę wytrzymałości na ściskanie wyznaczoną przy 10 i 20% odkształceniu. W przypadku pianek zawierających fosforan trietylu zanotowano spadek wytrzymałości na ściskanie o około 5% w stosunku do pianek niemodyfikowanych (35% Pole).

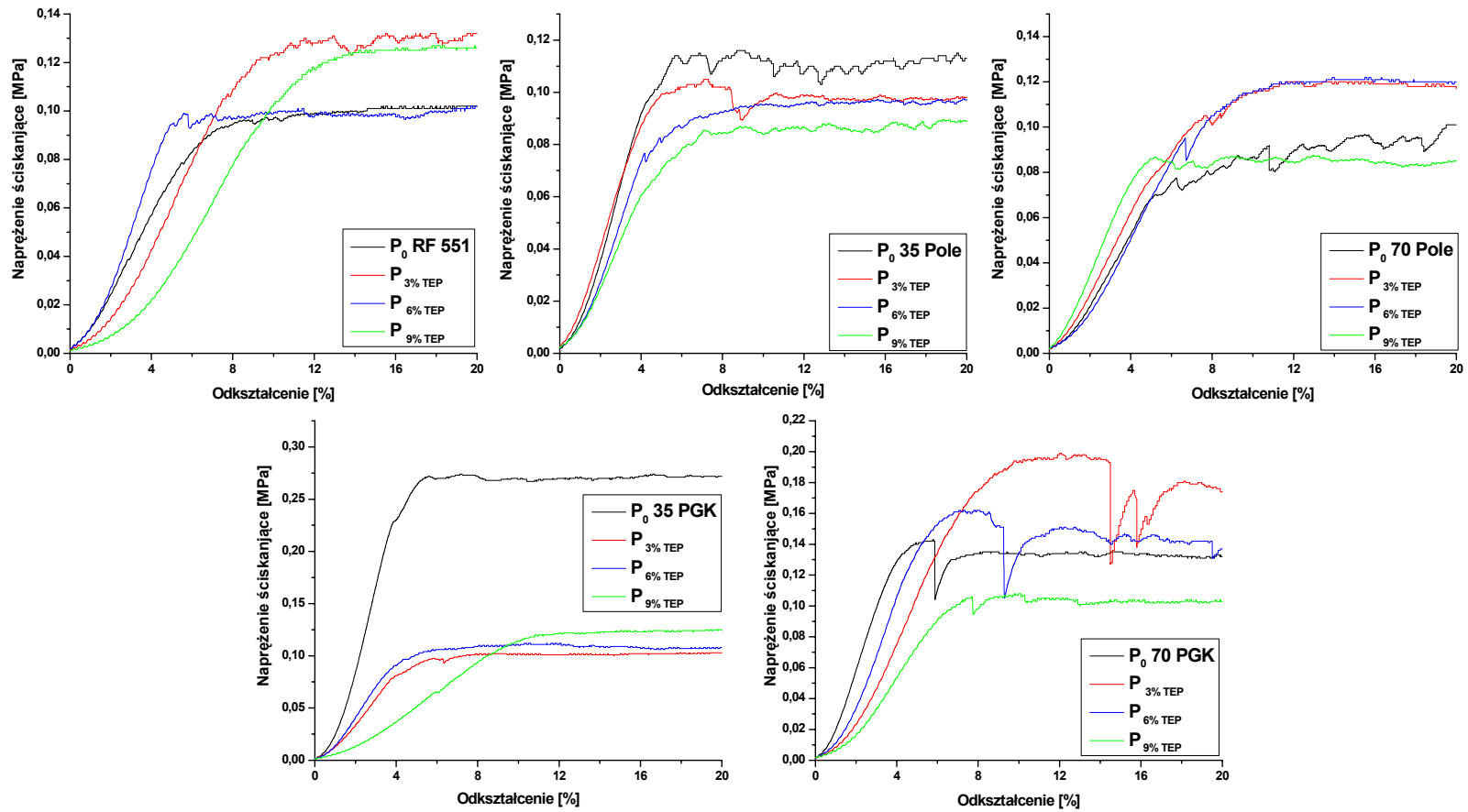
Wprowadzenie do układu piankowego na bazie poligliceryny PGK w ilości 35% związków uniepalniających spowodowało obniżenie wytrzymałości na ściskanie oraz obniżenie wartości modułu Younga we wszystkich przypadkach. Modyfikacja związkami uniepalniającymi układów zawierających 70% poligliceryny PGK spowodowała poprawę wytrzymałości na ściskanie oraz spadek modułu Younga badanych pianek. Największą poprawę wytrzymałości na ściskanie przy odkształceniu 10% i 20% zanotowano dla pianki P_{3%T} 70 PGK (gdzie wzrost wytrzymałości wyniósł odpowiednio 178 kPa i 210 kPa w stosunku do pianki niemodyfikowanej).



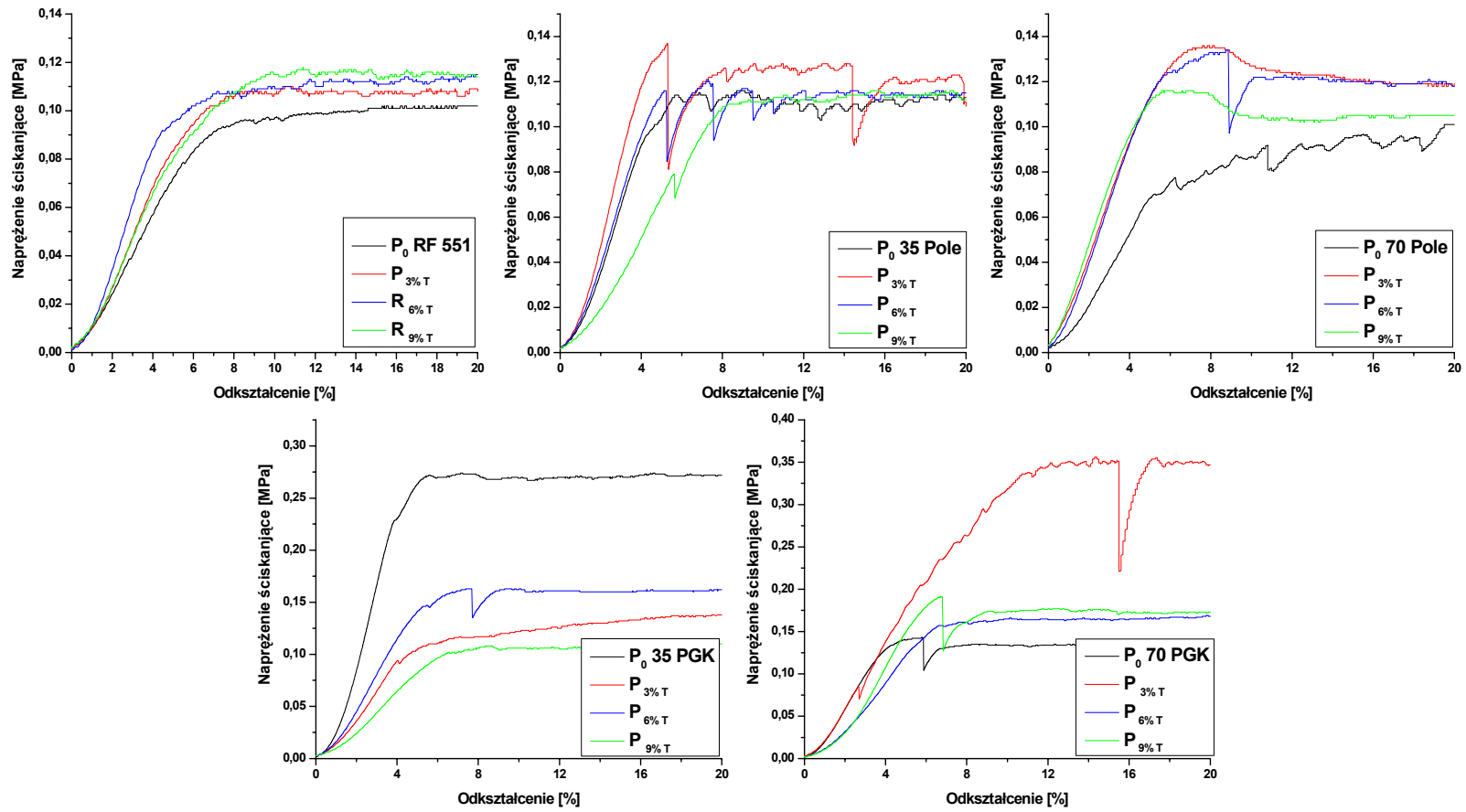
Rysunek 74. Napężenie ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek modyfikowanych grafitem ekspandowanym.



Rysunek 75. Napężenie ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek modyfikowanych Fyrolem PNX.



Rysunek 76. Napężenia ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek modyfikowanych fosforanem trietylu.



Rysunek 77. Napężenie ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek modyfikowanych fosforanem tri(2-butoksyetylu).

Tabela 54. Zestawienie wartości naprężenia ściskającego dla pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

| Poliol | Próbka | M _{0,02} [MPa] | Wytrzymałość na ściskanie [kPa] | | Próbka | M _{0,02} [MPa] | Wytrzymałość na ściskanie [kPa] | | Próbka | M _{0,02} [MPa] | Wytrzymałość na ściskanie [kPa] | | Próbka | M _{0,02} [MPa] | Wytrzymałość na ściskanie [kPa] | |
|---------|--------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------|-------------------|----------------------------|---------------------------------|------------------|
| | | | σ _{10%} | σ _{20%} | | | σ _{10%} | σ _{20%} | | | σ _{10%} | σ _{20%} | | | σ _{10%} | σ _{20%} |
| RF551 | P _{3%} GE | 1 | 131 | 132 | P _{3%} F | 0,9 | 135 | 156 | P _{3%} TEP | 1,9 | 123 | 132 | P _{3%} T | 1,2 | 107 | 108 |
| | P _{6%} GE | 1,9 | 142 | 155 | P _{6%} F | 0,9 | 152 | 160 | P _{6%} TEP | 1,3 | 99 | 101 | P _{6%} T | 1,7 | 109 | 114 |
| | P _{9%} GE | 0,8 | 91 | 120 | P _{9%} F | 0,5 | 160 | 148 | P _{9%} TEP | 0,3 | 103 | 125 | P _{9%} T | 1,2 | 114 | 114 |
| 35 Pole | P _{3%} GE | 0,7 | 108 | 113 | P _{3%} F | 1,6 | 149 | 135 | P _{3%} TEP | 2,0 | 97 | 97 | P _{3%} T | 2,4 | 125 | 122 |
| | P _{6%} GE | 2,2 | 139 | 137 | P _{6%} F | 1,8 | 138 | 149 | P _{6%} TEP | 1,4 | 94 | 97 | P _{6%} T | 1,9 | 110 | 115 |
| | P _{9%} GE | 1,4 | 132 | 137 | P _{9%} F | 0,9 | 122 | 157 | P _{9%} TEP | 1,2 | 84 | 88 | P _{9%} T | 0,9 | 110 | 115 |
| 70 Pole | P _{3%} GE | 1,3 | 128 | 133 | P _{3%} F | 1,4 | 114 | 111 | P _{3%} TEP | 1,2 | 115 | 120 | P _{3%} T | 1,9 | 126 | 118 |
| | P _{6%} GE | 2,0 | 128 | 133 | P _{6%} F | 1,8 | 152 | 152 | P _{6%} TEP | 0,8 | 115 | 117 | P _{6%} T | 1,9 | 121 | 118 |
| | P _{9%} GE | 0,6 | 136 | 158 | P _{9%} F | 0,8 | 169 | 164 | P _{9%} TEP | 1,7 | 85 | 84 | P _{9%} T | 2,3 | 104 | 104 |
| 35 PGK | P _{3%} GE | 0,8 | 126 | 129 | P _{3%} F | 1,1 | 159 | 161 | P _{3%} TEP | 1,6 | 100 | 102 | P _{3%} T | 1,8 | 122 | 138 |
| | P _{6%} GE | 0,55 | 104 | 122 | P _{6%} F | 1,1 | 166 | 171 | P _{6%} TEP | 2,0 | 112 | 107 | P _{6%} T | 2,3 | 162 | 161 |
| | P _{9%} GE | 1 | 138 | 147 | P _{9%} F | 1,1 | 184 | 209 | P _{9%} TEP | 0,6 | 113 | 124 | P _{9%} T | 1,2 | 106 | 104 |
| 70 PGK | P _{3%} GE | 4 | 181 | 177 | P _{3%} F | 1,9 | 158 | 160 | P _{3%} TEP | 1,2 | 192 | 175 | P _{3%} T | 2,9 | 318 | 350 |
| | P _{6%} GE | 1,5 | 159 | 161 | P _{6%} F | 1,1 | 182 | 178 | P _{6%} TEP | 1,7 | 133 | 137 | P _{6%} T | 2,9 | 164 | 168 |
| | P _{9%} GE | 2,5 | 165 | 161 | P _{9%} F | 1,1 | 220 | 232 | P _{9%} TEP | 0,8 | 107 | 103 | P _{9%} T | 1,5 | 173 | 173 |

Gdzie:

M_{0,02} – moduł Younga [MPa],

σ_{10%} - wytrzymałość na ściskanie przy 10% odkształceniu,

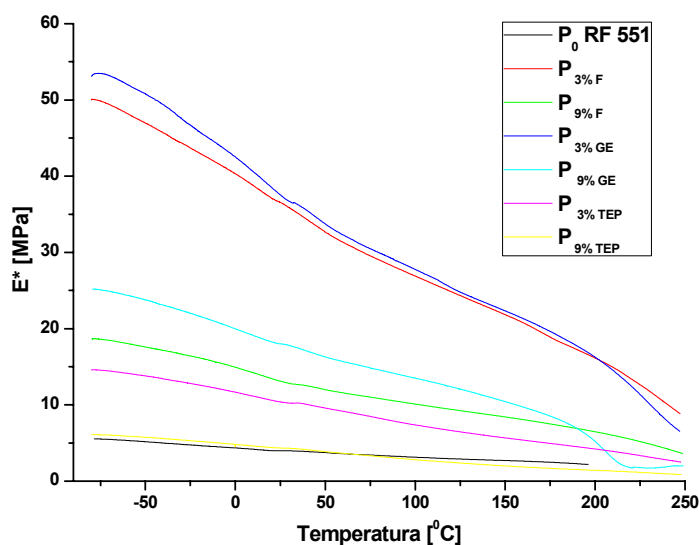
σ_{20%} - wytrzymałość na ściskanie przy 20% odkształceniu.

12.4.2. Wyniki badań uzyskane przy użyciu dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej (DMA)

W pomiarach przy użyciu dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej wyznaczono moduł zespolony E^* przy zginaniu jednopunktowym dla następujących układów:

- P_0 RF 551, $P_{3\%GE}$ RF 551, $P_{9\%GE}$ RF 551, $P_{3\%F}$ RF 551, $P_{9\%F}$ RF 551, $P_{3\%TEP}$ RF 551, $P_{9\%TEP}$ RF 551.

Charakterystyki temperaturowe E^* przedstawiono na rys. 78. W tabeli 55 zestawiono wartości modułu zachowawczego w charakterystycznych temperaturach.



Rysunek 78. Zależność modułu zespolonego E^* w zależności od temperatury.

Tabela 55. Wartości modułu E^* w charakterystycznych temperaturach.

| Poliol | Próbka | Wartości modułu E^* w charakterystycznych temperaturach [MPa] | | | | |
|--------|--------------|--|------|------|------|------|
| | | -50 | 0 | 50 | 100 | 150 |
| RF 551 | P_0 | 5,18 | 4,36 | 3,72 | 3,1 | 2,7 |
| | $P_{3\%GE}$ | 51,0 | 42,6 | 33,7 | 27,8 | 22,0 |
| | $P_{9\%GE}$ | 23,9 | 20,1 | 16,2 | 13,6 | 10,3 |
| | $P_{3\%F}$ | 46,8 | 40,5 | 32,6 | 26,7 | 21,4 |
| | $P_{9\%F}$ | 17,7 | 15,0 | 12,0 | 10,3 | 8,3 |
| | $P_{3\%TEP}$ | 13,7 | 11,8 | 9,6 | 7,4 | 5,4 |
| | $P_{9\%TEP}$ | 5,9 | 5,0 | 4,1 | 3 | 1,9 |

Temperaturowe charakterystyki modułu zespolonego wykazały, że wprowadzenie do układu związków uniepalniających spowodowało zwiększenie sztywności i sprężystości otrzymanych materiałów. Największy wzrost E^* w całym zakresie temperatur zauważono dla pianek zawierających 3% mas. grafitu ekspandowanego oraz 3% mas. Fyrolu PNX. Pianki te charakteryzowały się największą zmiennością modułu E^* . Świadczy o tym kąt nachylenia krzywych na wykresie oraz wartości modułów zespolonych. Dla pianki $P_{3\%GE}$ RF 551 E^* w temperaturze $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wynosił 51 MPa a w $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ wynosił 27,8 MPa (spadek o 23,2 MPa) oraz dla pianki $P_{3\%F}$ RF 551 spadek E^* wynosił 19,8 MPa.

Najbardziej stabilne okazały się pianki P_0 RF 551 oraz $P_{9\%TEP}$ RF 551, gdzie spadek modułu zespolonego wyniósł odpowiednio 2,08 MPa i 2,9MPa. Pianki te wykazywały najniższe wartości E^* w całym zakresie stosowanych temperatur.

12.4.3. Wyniki badań kruchości

Kruchość wyznaczano na podstawie średniej wartości określonej z trzech prób przeprowadzonych dla każdego składu. W tabeli 57 dla porównania zestawiono wyniki uzyskane dla pianek niemodyfikowanych. Natomiast w tabeli 58 zestawiono uzyskane wyniki kruchości dla badanych pianek o zmniejszonej palności.

Tabela 56. Kruchość pianek niemodyfikowanych

| Próbka | Poliol | Kruchość [%] |
|--------|---------|--------------|
| P_0 | RF551 | 17 |
| | 35 Pole | 61 |
| | 70 Pole | 85 |
| | 35 PGK | 33 |
| | 70 PGK | 32 |

Tabela 57. Kruchość sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

| Poliol | Próbka | Kruchość [%] | Próbka | Kruchość [%] | Próbka | Kruchość [%] | Próbka | Kruchość [%] |
|--------|-------------|--------------|------------|--------------|--------------|--------------|------------|--------------|
| RF551 | $P_{3\%GE}$ | 38 | $P_{3\%F}$ | 33 | $P_{3\%TEP}$ | 46 | $P_{3\%T}$ | 34 |
| | $P_{6\%GE}$ | 31 | $P_{6\%F}$ | 29 | $P_{6\%TEP}$ | 46 | $P_{6\%T}$ | 38 |
| | $P_{9\%GE}$ | 33 | $P_{9\%F}$ | 27 | $P_{9\%TEP}$ | 30 | $P_{9\%T}$ | 36 |

| | | | | | | | | |
|---------|--------------------------|----|-------------------------|----|---------------------------|----|-------------------------|----|
| 35 Pole | P_{3%} GE | 24 | P_{3%} F | 26 | P_{3%} TEP | 13 | P_{3%} T | 24 |
| | P_{6%} GE | 35 | P_{6%} F | 24 | P_{6%} TEP | 30 | P_{6%} T | 25 |
| | P_{9%} GE | 38 | P_{9%} F | 24 | P_{9%} TEP | 38 | P_{9%} T | 31 |
| 70 Pole | P_{3%} GE | 55 | P_{3%} F | 28 | P_{3%} TEP | 43 | P_{3%} T | 28 |
| | P_{6%} GE | 54 | P_{6%} F | 31 | P_{6%} TEP | 43 | P_{6%} T | 48 |
| | P_{9%} GE | 49 | P_{9%} F | 45 | P_{9%} TEP | 62 | P_{9%} T | 39 |
| 35 PGK | P_{3%} GE | 20 | P_{3%} F | 23 | P_{3%} TEP | 24 | P_{3%} T | 24 |
| | P_{6%} GE | 19 | P_{6%} F | 29 | P_{6%} TEP | 24 | P_{6%} T | 21 |
| | P_{9%} GE | 26 | P_{9%} F | 28 | P_{9%} TEP | 36 | P_{9%} T | 36 |
| 70 PGK | P_{3%} GE | 33 | P_{3%} F | 42 | P_{3%} TEP | 43 | P_{3%} T | 31 |
| | P_{6%} GE | 34 | P_{6%} F | 40 | P_{6%} TEP | 57 | P_{6%} T | 41 |
| | P_{9%} GE | 43 | P_{9%} F | 27 | P_{9%} TEP | 52 | P_{9%} T | 41 |

Kruchość pianek otrzymanych na bazie Rokopolu RF 551 wynosiła 17%. Wprowadzenie do układu związków uniepalniających spowodowało wzrost kruchości modyfikowanych pianek. Najniekorzystniej wpływającym związkiem uniepalniającym na kruchość pianek na polioliu petrochemicznym okazał się fosforan trietylu, który po wprowadzeniu do układu zwiększył kruchość o 270%. Modyfikacja układów piankowych na bazie poligliceryn Pole oraz 35 PGK związkami uniepalniającymi spowodowała poprawę kruchości modyfikowanych pianek. Największą poprawę kruchości o 48% zanotowano dla pianki **P_{3%}TEP 35 Pole**, których kruchość wynosiła 13%.

12.5. Wyniki badań właściwości termicznych

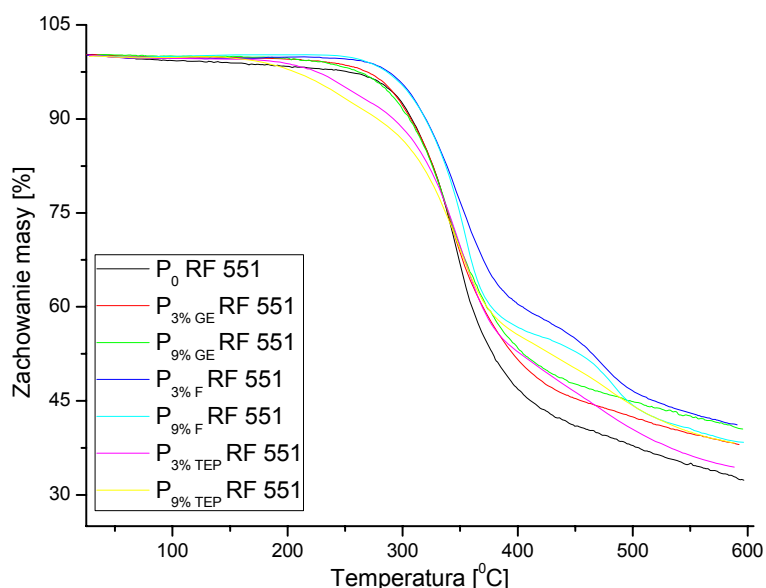
12.5.1. Wyniki badań stabilności termicznej

Badania stabilności termicznej przeprowadzono dla 7 typów pianek z następujących układów:

- **P₀ RF 551,**
- **P_{3%}GE RF 551, P_{9%}GE RF 551,**
- **P_{3%}F RF 551, P_{9%}F RF 551,**
- **P_{3%}TEP RF 551, P_{9%}TEP RF 551.**

Temperatury charakteryzujące rozkład termiczny badanych pianek zestawiono w tabeli 58. Przedstawiono wartości odpowiadające temperaturom w jakich badane próbki

traciły 5, 10, 50% masy oraz temperaturom w jakich dochodziło do maksymalnej szybkości ubytku masy. Na rys. 79 przedstawiono zależność zachowania masy od temperatury dla sztywnych pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności.



Rysunek 79. Zależności zachowania masy od temperatury dla pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności.

Tabela 58. Charakterystyka rozkładu termicznego sztywnych pianek poliuretanowych o zmniejszonej palności.

| Poliol | Próbka | Ubytek masy [%] | | | T _{max} [°C] |
|--------|--------------------|------------------|-----|-----|-----------------------|
| | | 5 | 10 | 50 | |
| | | Temperatura [°C] | | | |
| RF551 | P ₀ | 286 | 316 | 407 | 353 |
| | P _{3%GE} | 287 | 307 | 409 | 330 |
| | P _{9%GE} | 283 | 305 | 424 | 336 |
| | P _{3%F} | 302 | 319 | 479 | 354 |
| | P _{9%F} | 300 | 319 | 468 | 355 |
| | P _{3%TEP} | 250 | 290 | 418 | 339 |
| | P _{9%TEP} | 234 | 273 | 451 | 342 |

Sztywne pianki poliuretanowe zawierające Fyrol PNX traciły 5% masy w temperaturach o ok. 16 °C i 14 °C wyższych w porównaniu z pianką wzorcową (P₀ RF 551). Temperatury odpowiadające 50% ubytku masy dla pianek P_{3%F} RF 551 i P_{9%F} RF 551, są wyższe odpowiednio o 72 °C i 61 °C w stosunku do pianki referencyjnej. Temperatury, w których dochodzi do maksymalnej szybkości ubytku masy, dla próbek P_{3%F} RF 551 i P_{9%F} RF 551 są porównywalne z temperaturami obserwowanymi dla pianek nienapełnionych.

W przypadku pianek modyfikowanych grafitem ekspandowanym temperatury odpowiadające 5% ubytku masy jest o 1 °C wyższa dla P_{3%GE} RF 551 i o 3 °C dla P_{9%GE} RF 551. Temperatury, w których następuje 50% ubytek masy zarejestrowany dla tych układów są o 2 °C i o 17 °C wyższe w porównaniu z pianką wzorcową.

Wprowadzenie do układu fosforanu trietylu spowodowało zmniejszenie stabilności termicznej modyfikowanych układów. Temperatury odpowiadające 5% ubytku masy są o 36 °C i 52 °C niższe w porównaniu z temperaturą pianki P₀ RF 551, gdyż zachodziło częściowe odparowanie związku niepalniającego. W miarę wzrostu temperatury, stabilność układów zawierających fosforan trietylu rosła, osiągając temperatury odpowiadające 50% ubytku masy o 11 i 44 °C wyższe niż dla pianki wzorcowej.

12.5.2. Wyniki badań indeksu tlenowego

Indeks tlenowy wyznaczono dla składów:

- P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK,
- P_{9%F} RF 551, P_{9%F} 70 Pole, P_{9%F} 70 PGK.

W tabeli 59 zestawiono wyniki pomiarów indeksu tlenowego dla pianek niemodyfikowanych oraz napełnianych Fyrolem PNX.

Tabela 59. Indeks tlenowych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych modyfikowanych Fyrolem PNX.

| Próbka | Poliol | Indeks tlenowy [%] |
|------------------|---------|--------------------|
| P ₀ | RF 551 | 22,54 |
| | 70 Pole | 22,05 |
| | 70 PGK | 21,69 |
| P _{9%F} | RF 551 | 27,23 |
| | 70 Pole | 26,07 |
| | 70 PGK | 27,18 |

Badane sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe należą do grupy materiałów samogasnących. Wprowadzenie do układów pianotwórczych fosforowego związku niepalniającego spowodowało wzrost indeksu tlenowego o ok. 5 % w stosunku do pianek nienapełnianych. Fyrol PNX najskuteczniej wpłynął na polepszenie indeksu tlenowego w przypadku pianek otrzymanych z 70 % udziałem poligliceryny PGK (wzrost OI o 5,49%). W żadnym przypadku nie udało się otrzymać materiałów należących do grupy materiałów niepalnych.

12.5.3. Wyniki badań klasyfikacji palności wg UL 94 HB oraz czasu i prędkości palenia

Pomiary klasy palności, prędkość oraz czas palenia został przeprowadzony dla 60 układów dla trzech próbek z każdego składu. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w tabeli do 60 do 64.

Tabela 60. Klasa palności oraz czas i prędkość palenia sztywnych pianek poliuretanowo-policerynowych.

| Próbka | Poliol | Klasa palności wg UL 94 HB | Długość upalenia się próbki [mm] | Czas palenia [s] | Prędkość palenia [mm/s] |
|----------------|---------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------|
| P ₀ | RF551 | - | - | 24 | 4,2 |
| P ₀ | 35 Pole | - | - | 25 | 4,0 |
| P ₀ | 70 Pole | - | - | 22 | 4,6 |
| P ₀ | 35 PGK | - | - | 24 | 4,2 |
| P ₀ | 70 PGK | - | - | 24 | 4,2 |

Tabela 61. Klasa palności oraz czas i prędkość palenia sztywnych pianek poliuretanowo-policerynowych modyfikowanych grafitem ekspandowanym.

| Próbka | Poliol | Klasa palności wg UL 94 HB | Długość upalenia się próbki [mm] | Czas palenia [s] | Prędkość palenia [mm/s] |
|-------------------|---------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------|
| P _{3%GE} | RF551 | C | 31 | 11 | 2,8 |
| | 35 Pole | C | 80 | 28 | 2,8 |
| | 70 Pole | C | 88 | 51 | 1,7 |
| | 35 PGK | C | 57 | 16 | 3,6 |
| | 70 PGK | C | 90 | 22 | 3,2 |
| P _{6%GE} | RF551 | C | 24 | 14 | 1,5 |
| | 35 Pole | C | 22 | 15 | 1,4 |
| | 70 Pole | C | 32 | 22 | 1,5 |
| | 35 PGK | C | 40 | 11 | 3,7 |
| | 70 PGK | C | 70 | 52 | 1,8 |
| P _{9%GE} | RF551 | C | 21 | 18 | 1,4 |
| | 35 Pole | C | 19 | 15 | 1,3 |
| | 70 Pole | C | 29 | 32 | 0,9 |
| | 35 PGK | C | 32 | 15 | 2,2 |
| | 70 PGK | C | 29 | 17 | 1,7 |

Tabela 62. Klasa palności oraz czas i prędkość palenia sztywnych pianek poliuretanowo-policlicerynowych modyfikowanych Fyrolem PNX.

| Próbka | Poliol | Klasa palności wg UL 94 HB | Długość upalenia się próbki [mm] | Czas palenia [s] | Prędkość palenia [mm/s] |
|------------------|---------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------|
| P _{3%F} | RF551 | C | 39 | 8 | 4,9 |
| | 35 Pole | C | 48 | 20 | 2,4 |
| | 70 Pole | C | 69 | 22 | 3,1 |
| | 35 PGK | C | 38 | 16 | 2,4 |
| | 70 PGK | C | 45 | 18 | 2,5 |
| P _{6%F} | RF551 | C | 28 | 8 | 3,6 |
| | 35 Pole | C | 42 | 25 | 1,7 |
| | 70 Pole | C | 69 | 36 | 1,9 |
| | 35 PGK | C | 30 | 13 | 2,3 |
| | 70 PGK | C | 38 | 16 | 2,4 |
| P _{9%F} | RF551 | C | 18 | 12 | 1,5 |
| | 35 Pole | C | 19 | 15 | 1,3 |
| | 70 Pole | C | 60 | 27 | 2,2 |
| | 35 PGK | C | 49 | 18 | 2,8 |
| | 70 PGK | C | 54 | 44 | 1,2 |

Tabela 63. Klasa palności oraz czas i prędkość palenia sztywnych pianek poliuretanowo-policlicerynowych modyfikowanych fosforanem trietylu.

| Próbka | Poliol | Klasa palności wg UL 94 HB | Długość upalenia się próbki [mm] | Czas palenia [s] | Prędkość palenia [mm/s] |
|--------------------|---------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------|
| P _{3%TEP} | RF551 | - | - | 19 | 5,3 |
| | 35 Pole | C | 45 | 20 | 2,3 |
| | 70 Pole | C | 26 | 14 | 1,9 |
| | 35 PGK | - | - | 14 | 7,2 |
| | 70 PGK | C | 25 | 15 | 1,7 |
| P _{6%TEP} | RF551 | C | 29 | 21 | 1,4 |
| | 35 Pole | C | 43 | 22 | 2,0 |
| | 70 Pole | C | 25 | 27 | 0,9 |
| | 35 PGK | C | 54 | 17 | 3,2 |
| | 70 PGK | C | 49 | 20 | 2,5 |
| P _{9%TEP} | RF551 | C | 19 | 13 | 1,5 |
| | 35 Pole | C | 41 | 19 | 2,1 |
| | 70 Pole | C | 57 | 29 | 2,0 |
| | 35 PGK | C | 41 | 22 | 1,9 |
| | 70 PGK | C | 49 | 22 | 2,2 |

Tabela 64. Klasa palności oraz czas i prędkość palenia sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych modyfikowanych fosforanem tri(2-butoksyetylu).

| Próbka | Poliol | Klasa palności wg UL 94 HB | Długość upalenia się próbki [mm] | Czas palenia [s] | Prędkość palenia [mm/s] |
|------------------|---------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------|
| P _{3%T} | RF551 | - | - | 9 | 11,3 |
| | 35 Pole | - | - | 16 | 6,3 |
| | 70 Pole | - | - | 37 | 2,7 |
| | 35 PGK | - | - | 32 | 3,1 |
| | 70 PGK | - | - | 20 | 5,1 |
| P _{6%T} | RF551 | - | - | 14 | 7,2 |
| | 35 Pole | - | - | 23 | 4,4 |
| | 70 Pole | - | - | 60 | 1,7 |
| | 35 PGK | - | - | 31 | 3,3 |
| | 70 PGK | - | - | 20 | 5,1 |
| P _{9%T} | RF551 | C | 27,2 | 14 | 1,9 |
| | 35 Pole | - | - | 28 | 3,6 |
| | 70 Pole | - | - | 15 | 6,7 |
| | 35 PGK | C | 44,9 | 18 | 2,5 |
| | 70 PGK | - | - | 23 | 4,4 |

Na podstawie pomiarów klasy palności wg normy UL 94 HB stwierdzono że pianki niemodyfikowane nie kwalifikują się do żadnej klasy palności i należą do grupy materiałów łatwopalnych.

Modyfikacja sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych grafitem ekspandowanym spowodowała, że badane materiały spełniały klasą palności C wg UL 94 HB. Oznacza to, że spienione materiały poliuretanowe po odsunięciu źródła płomienia samoistnie gasły na odcinku do 101,6 mm. W miarę zwiększenia ilości związku niepalniącego w składzie pianki, długość spalonej części próbki ulegała skróceniu. Podobną tendencję zauważono także podczas pomiarów prędkości palenia, gdzie prędkość palenia ulegała zmniejszeniu w miarę zwiększenia ilości związku niepalniącego.

Wprowadzenie do układu spienionych materiałów poliuretanowo-poliglicerynowych Fyrolu PNX spowodowało otrzymanie układów charakteryzujących się klasą palności C. Tak jak w przypadku modyfikacji układu piankowego grafitem ekspandowanym, wraz ze wzrostem ilości związku niepalniącego - Fyrolu PNX prędkość palenia uległa spowolnieniu oraz długość palącej się próbki (odcinak na którym był prowadzony pomiar).

Użycie fosforanu trietylu jako modyfikatora palności, poskutkowało otrzymaniem pianek charakteryzujących się klasą palności C. Podobnie jak w przypadku zastosowania grafitu ekspandowanego oraz Fyrolu PNx zauważono, że w miarę wzrostu ilości związku uniepalniającego maleje prędkość palenia się próbki.

Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów prędkości oraz długości odcinka palenia, stwierdzono, że w większości przypadków pianki modyfikowane fosforanem tri(2-butoksyetylu) nie posiadają klasy palności wg UL 94 HB. Z tej grupy jedynie pianki P_{9%}T RF 551 oraz P_{9%}T 35 PGK charakteryzują się klasą palności C.

C. SZTYWNE NANOPIANKI POLIURETANOWO-POLIGLICERYNOWE

13. Charakterystyka substratów stosowanych do syntezy nanopianek poliuretanowych

Do otrzymania sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych zastosowano surowce przedstawione w rozdziale 8 oraz związki przedstawione poniżej.

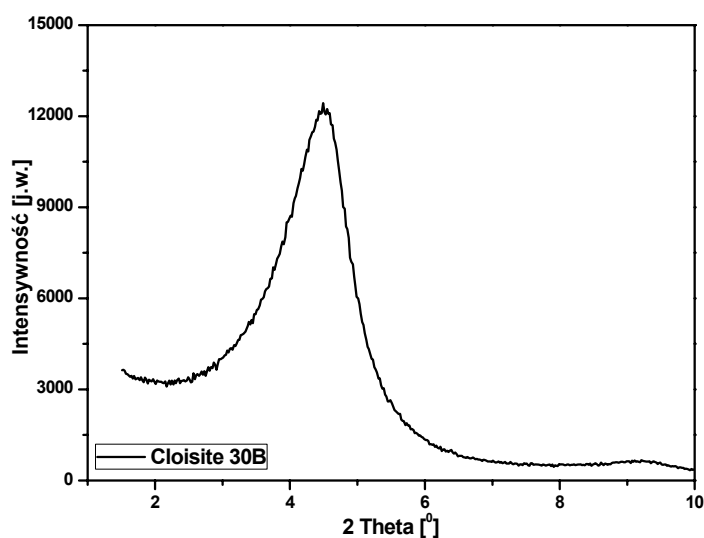
13.1. Nanonapełniacze glinokrzemianowe

Cloisite® 30B

Cloisite 30B jest naturalnym montmorylonitem modyfikowanym czwartorzędową solą amoniową.

Właściwości wg karty charakterystyki substratu:

- organiczny modyfikator - MT2EtOH,
- zawartość modyfikatora - 90 meq/100g,
- zawartość wilgoci < 2%,
- d_{001} (XRD) – 1,85 nm,
- postać handlowa – biały proszek, bez zapachu,
- producent - Southern Clay Products, Inc.



Rysunek 80. Dyfraktograf XRD Cloisite 30B.

Tabela 65. Kąt 2Θ i d_{001} Cloisite 30B.

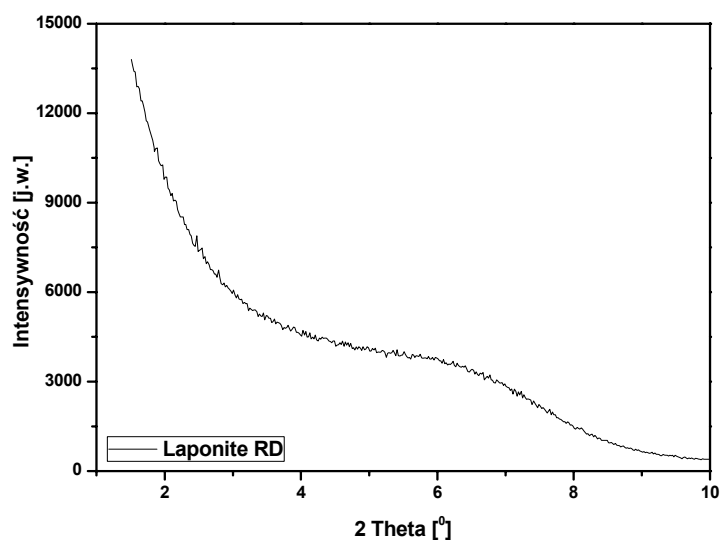
| 2Θ [°] | d_{001} |
|---------------|-----------|
| 4,58 | 1,92 |

Laponite® RD

Laponite RD jest syntetycznym montmorylonitem.

Właściwości wg karty charakterystyki substratu:

- średnica ziarna – ok. 10 nm.;
- nierozpuszczalny w wodzie;
- postać handlowa – biały proszek, bez zapachu;
- producent - Southern Clay Products, Inc.



Rysunek 81. Dyfraktograf XRD Laponite RD.

Tabela 66. Skład chemiczny Laponite RD.

| Związek Chemiczny | Zawartość [%] |
|-------------------|---------------|
| SiO ₂ | 59,5 |
| MgO | 27,5 |
| Li ₂ O | 0,8 |
| Na ₂ O | 2,8 |

Tabela 67. Kąt 2θ i d₀₀₁ Laponite RD.

| 2θ [°] | d ₀₀₁ |
|--------|------------------|
| - | - |

Bentonit

Bentonit jest minerałem, zawierającym co najmniej 75% montmorylonitu. Stosowano produkt o nazwie handlowej Bentonite.

Właściwości wg karty charakterystyki substratu:

- odległość między warstwami – 1,25 nm.
- zdolność wymiany kationów – 116 meq/100g,
- średnia wielkość galerii – 12 μm,
- postać handlowa – biały proszek, bez zapachu;
- producent - Southern Clay Products, Inc.

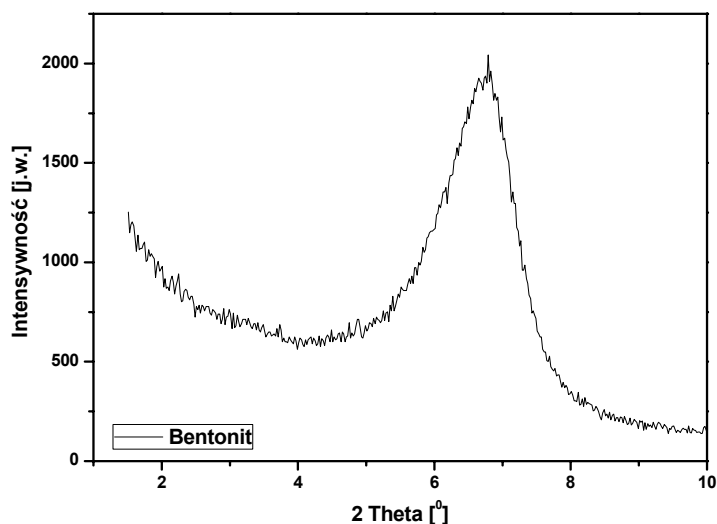


Tabela 68. Kąt 2Θ i d_{001} Bentonite.

| 2Θ [°] | d_{001} |
|---------------|-----------|
| 6,82 | 1,29 |

Rysunek 82. Dyfraktograf XRD Bentonite.

14. Synteza sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych

Sztywne nanopianki poliuretanowo-poliglicerynowe otrzymywano metodą jednoetapową, stosunek molowy grup NCO/OH wynosił 2:1. W pierwszym etapie otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych przygotowano mieszaninę polioliową (Składnik A). W tym celu wymieszano odpowiednie ilości substratów wchodzących w skład tej mieszaniny oraz nanonapełniacza w ilości 3, 6 lub 9% mas., przy użyciu homogenizera przez okres 10 min., z prędkością ok. 3500 obr/min. Następnie do kubka polipropylenowego dodano odpowiednią ilość izocyjanianu (Składnik B) i mieszano przez 10 s. Tak przygotowaną mieszaninę przelano do otwartej formy, ogrzanej do temperatury 60 °C gdzie następowało spienianie. Otrzymane w ten sposób pianki wygrzewano w suszarce przez około 24 h w temperaturze 60 °C, a następnie sezonowano w temperaturze pokojowej przez 24 h.

W tabeli 69 przedstawiono skład mieszaniny polioliowej użytej do otrzymywania sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

Tabela 69. Skład mieszaniny polioliowej do otrzymywania sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Składnik | | Ilość [% mas.] |
|--|--------------|----------------|
| Diizocyanian pMDI | | 59,2 ÷ 79,4 |
| Oligoeterol RF 551 | | 3,4 ÷ 15,2 |
| Poligliceryna Pole | | 0 ÷ 33,4 |
| Poligliceryna PGK | | 0 ÷ 23,1 |
| Olej silikonowy SC - 246 | | 1,1 ÷ 1,5 |
| Polycat 41 | | 0,6 ÷ 0,8 |
| Roztwór octanu potasu w glikolu etylenowym | | 0,6 ÷ 0,8 |
| Woda destylowana | | 1,2 ÷ 1,6 |
| Porofor n-pentan | | 0,6 ÷ 0,8 |
| Nanonapełniacz | Cloisite 30B | 0 ÷ 9 |
| | Laponite RD | 0 ÷ 9 |
| | Bentonit | 0 ÷ 9 |

15. Badania sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych

15.1. Wyniki badań syntezy sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych

15.1.1. Wyniki badań właściwości reologicznych mieszanin polioliowych.

Pomiary zmiany naprężenia ścinającego w zależności od szybkości ścinania zostały przeprowadzone dla następujących układów:

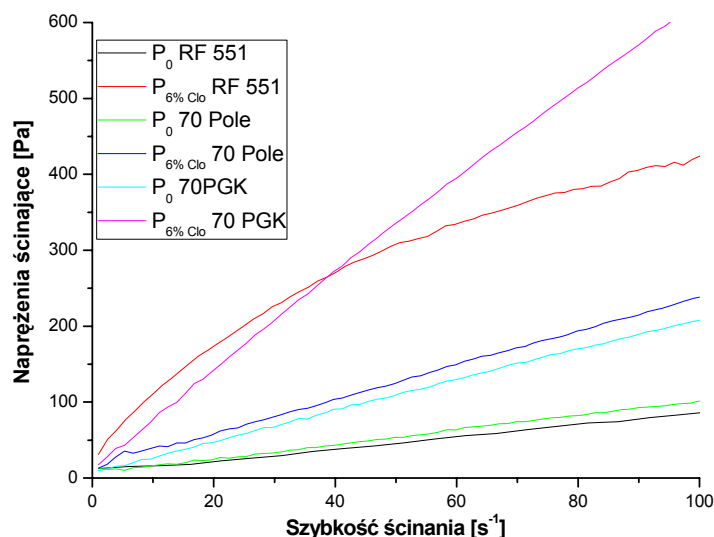
- P₀ RF 551, P₀ 70 PGK, P₀ 70 Pole,
- P_{6%Cl₀} RF 551, P_{6%Cl₀} 70 PGK, P_{6%Cl₀} 70 Pole.

Na rys. 84 zaprezentowano krzywe płynięcia mieszanin polioliowych zawierających Cloisite 30B. W tabeli 70 przedstawiono lepkości przy określonych szybkościach ścinania.

Tabela 70. Lepkość mieszanin polioliowych wyznaczona przy różnych szybkościach ścinania.

| Próbka | Poliol | Szybkość ścinania γ [s^{-1}] | | | | |
|---------------------|---------|---|------|------|------|------|
| | | 1 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| | | Lepkość η [Pa·s] | | | | |
| P ₀ | RF 551 | 3,58 | 1,00 | 0,89 | 0,79 | 0,79 |
| | 70 Pole | 12,70 | 1,30 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | 70 PGK | 10,00 | 2,33 | 2,14 | 2,14 | 2,14 |
| P _{6% Clo} | RF 551 | 31,40 | 7,89 | 6,20 | 4,96 | 4,22 |
| | 70 Pole | 13,28 | 2,74 | 2,48 | 2,39 | 2,39 |
| | 70 PGK | 17,60 | 6,90 | 6,61 | 6,44 | 6,26 |

Lepkość mieszanin polioliowych zawierających Cloisite 30B, zgodnie z oczekiwaniami, była wyższa w porównaniu do mieszaniny polioliowej pianek wzorcowych. Największy wzrost lepkości, o 4,4 Pa·s, zauważono dla mieszaniny polioliowej P_{6% Clo} 70 PGK. Mieszaniny polioliowe otrzymane z udziałem poligliceryny Pole po modyfikacji nanonapełniaczem Cloisite 30B zwiększyły swoją lepkość o ok. 1,3 Pa·s. Wzrost lepkości mieszanin polioliowych modyfikowanych przy użyciu Cloisite 30B spowodowany jest wprowadzeniem nanonapełniacza, który jest interkalowany przez łańcuchy i przez to ogranicza ich ruchliwość substratów polieterowych oraz poliglicerynowych.



Rysunek 83. Zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania dla mieszanin polioliowych.

Na podstawie krzywych płynięcia mieszanin polioliowych zawierających Cloisite 30B stwierdzono, że zastosowanie tego napełniacza nie wpływa w większości przypadków na zmianę charakteru właściwości badanych mieszanin. Próbkę P₀ RF 551, P₀ 70 Pole,

P_0 70 PGK, $P_{6\%Cl_0}$ 70 Pole, $P_{6\%Cl_0}$ 70 PGK wykazują cechy cieczy newtonowskich, ponieważ proste przechodzą przez początek układu współrzędnych i charakteryzują się prostoliniowym przebiegiem.

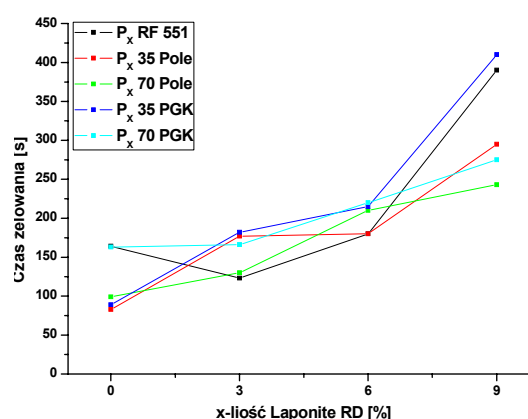
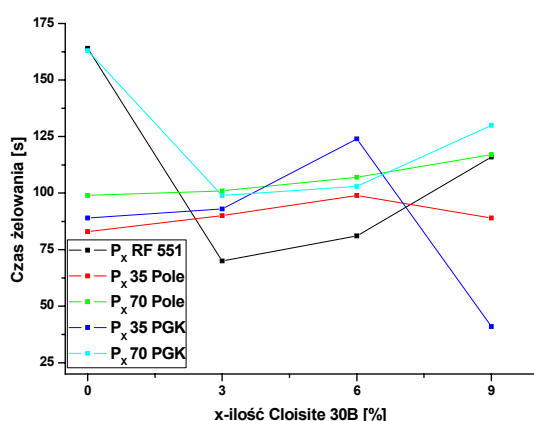
Przebieg krzywej płynięcia przedmieszki $P_{6\%Cl_0}$ RF 551 charakteryzuje się wyraźnym zaokrągleniem wraz ze wzrostem prędkości ścinania. Taki przebieg krzywej charakterystyczny jest dla nienewtonowskich cieczy pseudoplastycznych.

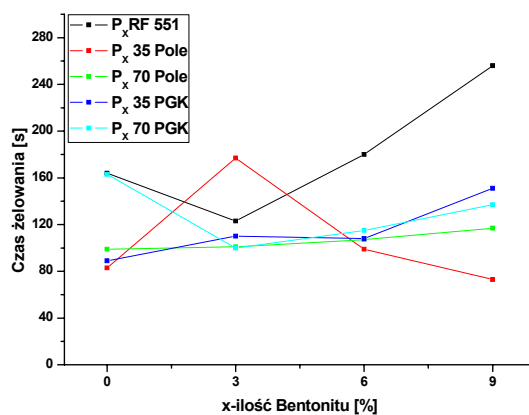
15.1.2. Wyniki pomiarów czasów startu, wzrostu i żelowania

Czasy startu, wzrostu i żelowania oznaczane były każdorazowo dla każdego składu pianki. W tabeli 72 przedstawiono uzyskane wyniki pomiarów dla układów zawierających nanonapełniacze. W celu porównawczym, w tabeli 71, przedstawiono czasy przetwórcze uzyskane dla pianek wzorcowych. Na rys. 84 zestawiono czasy żelowania uzyskane podczas syntezy sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

Tabela 71. Czasy startu, wzrostu i żelowania otrzymanych pianek wzorcowych.

| Poliol | Próbka | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] |
|---------|--------|-----------------|------------------|--------------------|
| RF551 | P_0 | 10 | 46 | 164 |
| 35 Pole | P_0 | 12 | 52 | 83 |
| 70 Pole | P_0 | 16 | 60 | 99 |
| 35 PGK | P_0 | 11 | 61 | 89 |
| 70 PGK | P_0 | 13 | 68 | 163 |





Rysunek 84. Zestawienie czasów żelowania: A) pianek modyfikowanych Cloisite 30B, B) pianek modyfikowanych Laponite RD, C) pianek modyfikowanych Bentonitem.

Najbardziej widoczne zmiany czasu żelowania zaobserwowano dla układów modyfikowanych Laponite RD. Wprowadzenie tego napełniacza spowodowało wydłużenie czasu żelowania we wszystkich badanych układach. Największe zmiany czasu żelowania zanotowano dla pianek otrzymanych przy udziale 35% PGK zawierającej 9% mas. nanonapełniacza. Czas żelowania wydłużył się o 320s w stosunku do pianki wzorcowej.

Sztuczne pianki poliuretanowe na bazie poligliceryny PGK oraz Pole 70% napełniane Bentonitem charakteryzowały się wydłużeniem czasów żelowania w miarę wzrostu ilości nanonapełniacza w układzie. W przypadku pianek otrzymane z Rokopolu RF 551, po wprowadzeniu 3% mas. Bentonitu, czasu żelowania uległ skróceniu o 37s. Dalsze wprowadzanie tego nanonapełniacza skutkowało wydłużeniem czasów żelowania. Odwrotną tendencję zauważono dla pianek uzyskanych przy 35% udziale poligliceryny Pole. W tym przypadku wprowadzenie 3% mas. Bentonitu spowodowało wydłużenie czasów żelowania modyfikowanych układów. Wprowadzenie większych ilości nanonapełniacza powodowało skrócenie czasów żelowania badanych układów.

Tabela 72. Czasy startu, wzrostu i żelowania pianek modyfikowanych nanonapełniaczami.

| Poliol | Próbka | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] | Próbka | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] | Próbka | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] |
|---------|---------------------|-----------------|------------------|--------------------|--------------------|-----------------|------------------|--------------------|--------------------|-----------------|------------------|--------------------|
| RF551 | P _{3%} Clo | 10 | 60 | 70 | P _{3%} RD | 13 | 61 | 123 | P _{3%} BE | 13 | 68 | 123 |
| | P _{6%} Clo | 10 | 60 | 81 | P _{6%} RD | 15 | 80 | 180 | P _{6%} BE | 14 | 73 | 180 |
| | P _{9%} Clo | 10 | 81 | 116 | P _{9%} RD | 15 | 130 | 390 | P _{9%} BE | 15 | 121 | 256 |
| 35 Pole | P _{3%} Clo | 17 | 80 | 90 | P _{3%} RD | 13 | 71 | 177 | P _{3%} BE | 13 | 71 | 177 |
| | P _{6%} Clo | 11 | 70 | 99 | P _{6%} RD | 19 | 100 | 180 | P _{6%} BE | 15 | 77 | 99 |
| | P _{9%} Clo | 10 | 62 | 89 | P _{9%} RD | 20 | 140 | 295 | P _{9%} BE | 10 | 50 | 73 |
| 70 Pole | P _{3%} Clo | 25 | 78 | 101 | P _{3%} RD | 23 | 86 | 130 | P _{3%} BE | 12 | 51 | 101 |
| | P _{6%} Clo | 25 | 85 | 107 | P _{6%} RD | 25 | 115 | 210 | P _{6%} BE | 14 | 61 | 107 |
| | P _{9%} Clo | 25 | 94 | 117 | P _{9%} RD | 39 | 165 | 243 | P _{9%} BE | 18 | 70 | 117 |
| 35 PGK | P _{3%} Clo | 11 | 77 | 93 | P _{3%} RD | 13 | 80 | 182 | P _{3%} BE | 10 | 47 | 110 |
| | P _{6%} Clo | 11 | 92 | 124 | P _{6%} RD | 16 | 102 | 215 | P _{6%} BE | 11 | 58 | 108 |
| | P _{9%} Clo | 12 | 31 | 41 | P _{9%} RD | 19 | 120 | 410 | P _{9%} BE | 11 | 68 | 151 |
| 70 PGK | P _{3%} Clo | 10 | 68 | 99 | P _{3%} RD | 13 | 90 | 166 | P _{3%} BE | 10 | 73 | 100 |
| | P _{6%} Clo | 18 | 72 | 103 | P _{6%} RD | 15 | 104 | 220 | P _{6%} BE | 11 | 79 | 115 |
| | P _{9%} Clo | 24 | 81 | 130 | P _{9%} RD | 17 | 120 | 275 | P _{9%} BE | 13 | 67 | 137 |

Oznaczenie próbek zawierających nanonapełniacze:

Clo – oznacza nanonapełniacz Cloisite 30B,

RD – oznacza nanonapełniacz Laponite RD,

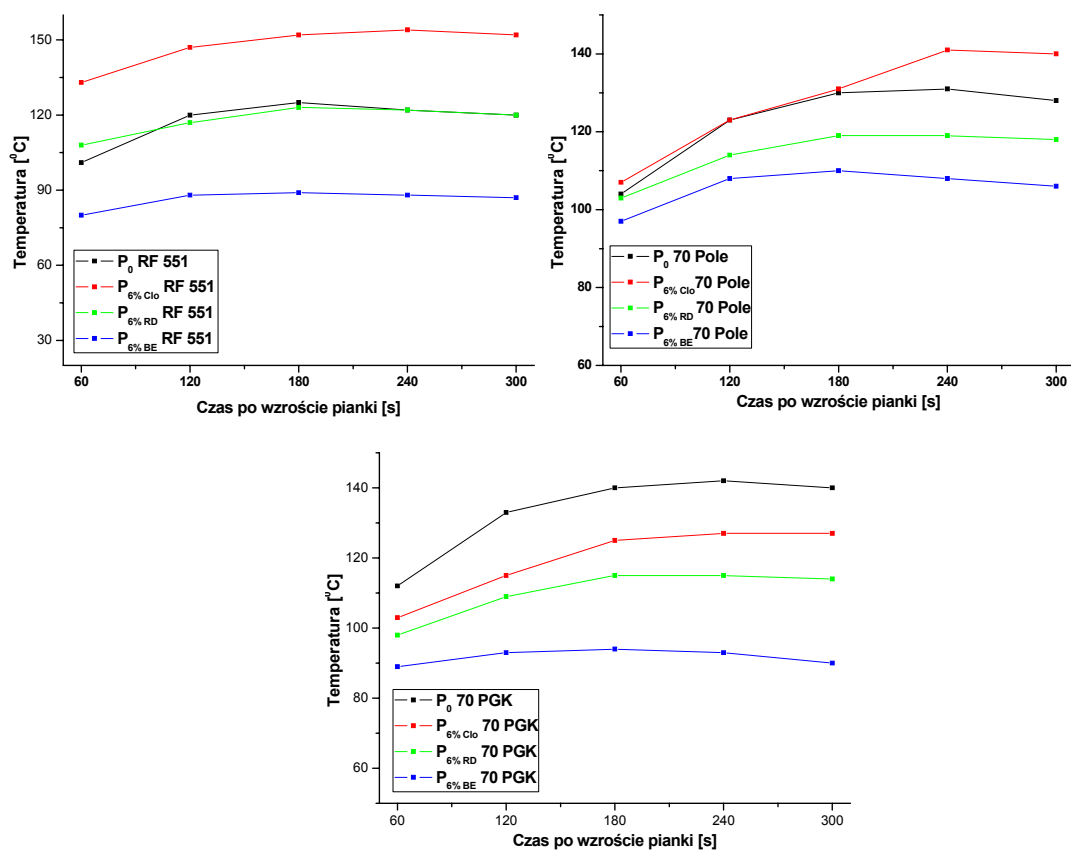
BE – oznacza nanonapełniacz Bentonit.

15.1.3. Pomiar temperatury podczas syntezy nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych

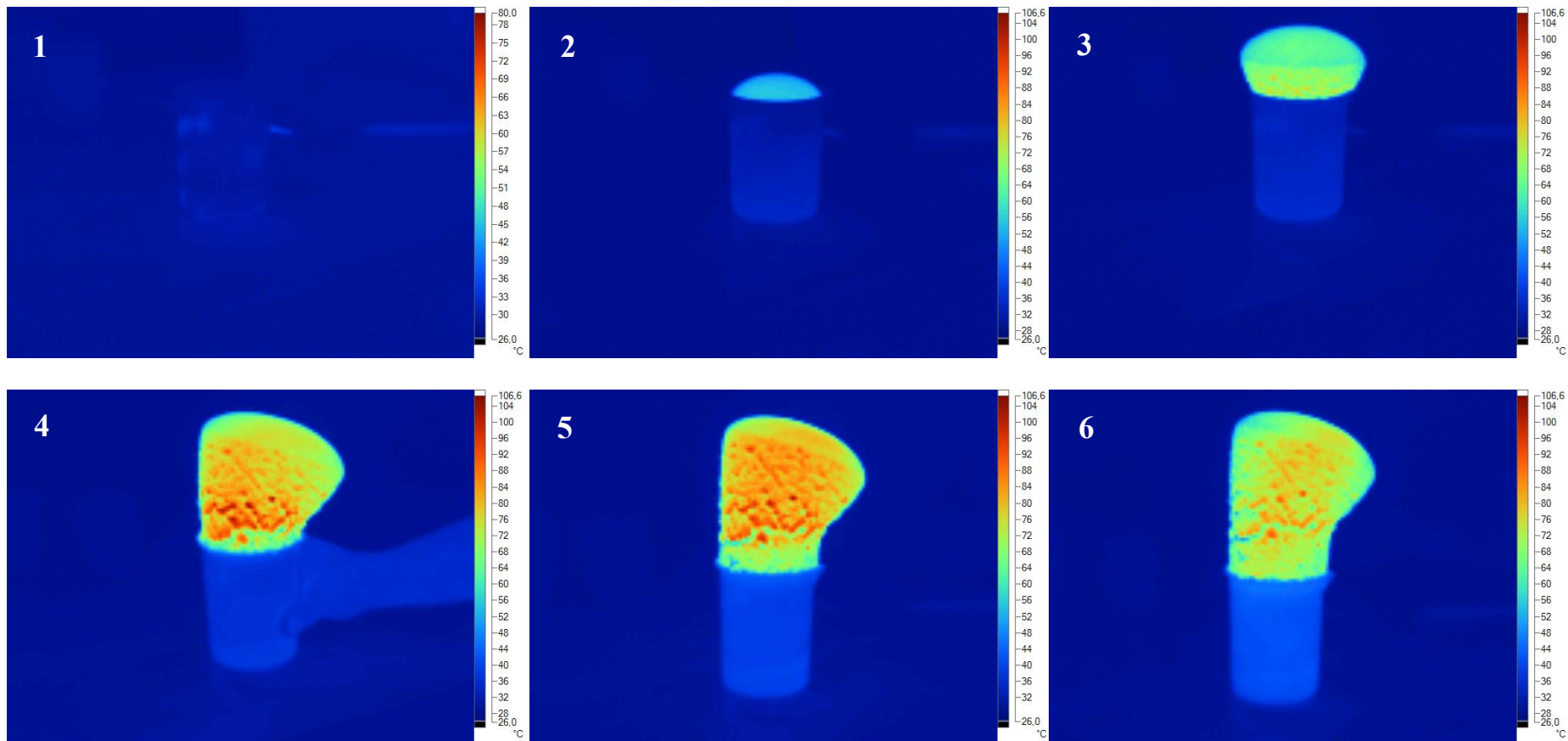
Pomiar temperatury podczas syntezy nanopianek przeprowadzono dla następujących układów:

- P_{9%} Cl₀ RF 551, P_{9%} RD RF 551, P_{9%} BE RF 551,
- P_{9%} Cl₀ 70 Pole, P_{9%} RD 70 Pole, P_{9%} BE 70 Pole,
- P_{9%} Cl₀ 70 PGK, P_{9%} RD 70 PGK, P_{9%} BE 70 PGK.

Na rys. 85 przedstawiono zdjęcia wykonane przy użyciu kamery termowizyjnej, obrazujące rozkład temperatur podczas wzrostu i żelowania pianki P_{6%}Cl₀ RF 551.



Rysunek 85. Zestawienie temperatur zarejestrowanych podczas syntezy sztywnych nanopianek poliuretanowych.



Rysunek 86. Rozkład temperatur zarejestrowany podczas wzrostu i żelowania sztywnych pianek poliuretanowych modyfikowanych Cloisite 30B.

Modyfikacja sztywnych pianek poliuretanowych na bazie Rokopolu RF 551 oraz poligliceryny Pole nanonapełniaczem Cloisite 30B spowodowała większy wzrost temperatury podczas reakcji. W tym przypadku nanonapełniacz Cloisite 30B zadziałał jako dodatkowy czynnik katalizujący reakcje otrzymania sztywnych pianek poliuretanowych

Wprowadzenie do układów piankowych pozostałych nanonapełniaczy (Laponite RD i Bentonite) przyczyniło się do obniżenia temperatury podczas otrzymywania sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

Obniżenie temperatury reakcji otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych w skutek zastosowania Laponite RD oraz Bentonite spowodowane było tym, iż nanonapełniacze te są bardziej hydrofilowe niż Cloisite 30B oraz powodują mniejszy wzrost gęstości mieszaniny reakcyjnej, co ułatwia uwalnianie ciepła na zewnątrz.

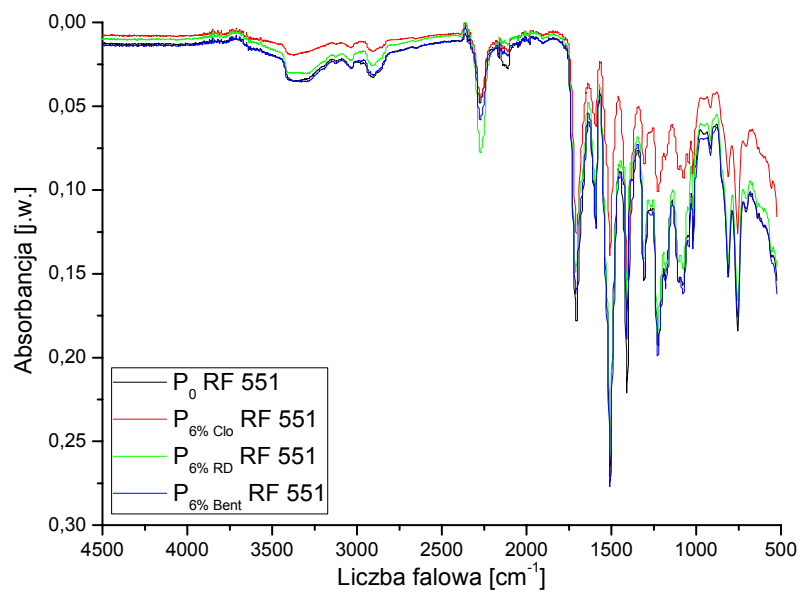
15.2. Wyniki badań struktury sztywnych nanopianek poliuretanowych

15.2.1. Wyniki badań uzyskane przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (IR)

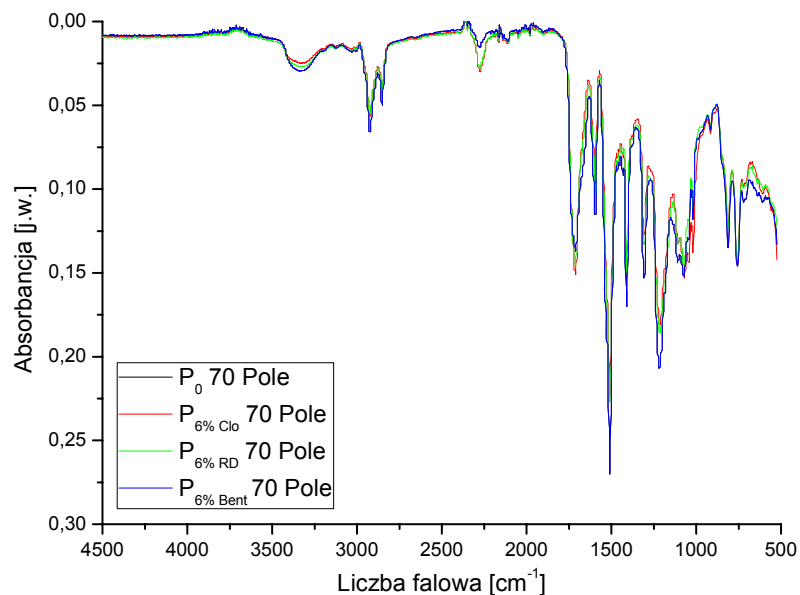
Badaniom spektroskopowym poddano następujące materiały:

- **P₀RF 551, P_{6%Cl₀} RF 551, P_{6%RD} RF 551, P_{6%BE} RF 551,**
- **P₀ 70 Pole, P_{6%Cl₀} 70 Pole, P_{6%RD} 70 Pole, P_{6%BE} 70 Pole,**
- **P₀ 70 PGK, P_{6%Cl₀} 70 PGK, P_{6%RD} 70 PGK, P_{6%RD} 70 PGK.**

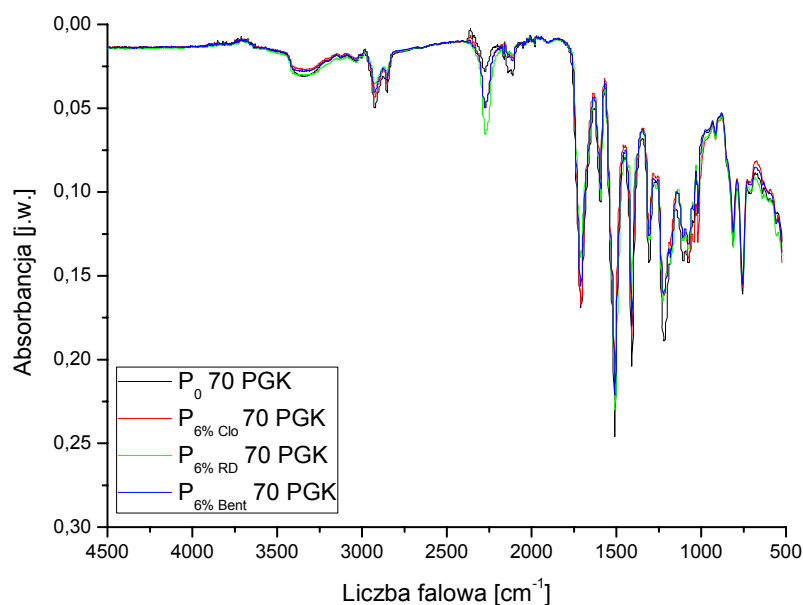
Widma sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych przedstawiono na rys. od 87 do 89. Zestawienie widm badanych pianek przedstawiono w tabeli 73.



Rysunek 87. Widma FTIR nanopianek na bazie Rokopolu RF 551.



Rysunek 88. Widma FTIR nanopianek na bazie poligliceryny Pole.



Rysunek 89. Widma FTIR nanopianek na bazie poligliceryny PGK.

Na widmach FTIR nanopianek poliuretanowych widoczne są dwa pasma przy liczbach falowych ok. 2910 i 2850 cm^{-1} , odpowiadające drganiom symetrycznym i niesymetrycznym wiązań C-H grup CH_2 oraz pasma drgań deformacyjnych wiązań C-H grup CH_2 przy ok. 1510 cm^{-1} . Pasma przy liczbie falowej ok. 1190 cm^{-1} świadczą o obecności grupy eterowej w badanych materiałach. Na widmach widoczny jest szeroki pik przy około 3370 cm^{-1} , który odpowiada drganiom rozciągającym wiązań N-H II-rzędowych grup aminowych. Przy liczbie falowej ok. 1221 cm^{-1} , we wszystkich przypadkach, widoczne jest pasmo, odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C-N. Na widmach widoczne jest intensywne maksimum absorpcji przy liczbie falowej ok. 2270 cm^{-1} , świadczące o obecności w badanych próbkach niezwiązanych grup NCO.

Dla wszystkich badanych pianek modyfikowanych nanonapełniaczami, na zarejestrowanych widmach przy liczbach falowych wynoszących odpowiednio ok. 1050 i 930 cm^{-1} widoczne są pasma związane z drganiami wiązań Si-O oraz Si-H pochodzących od glinokrzemianów.

Tabela 73. Zestawienie widm FTIR nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

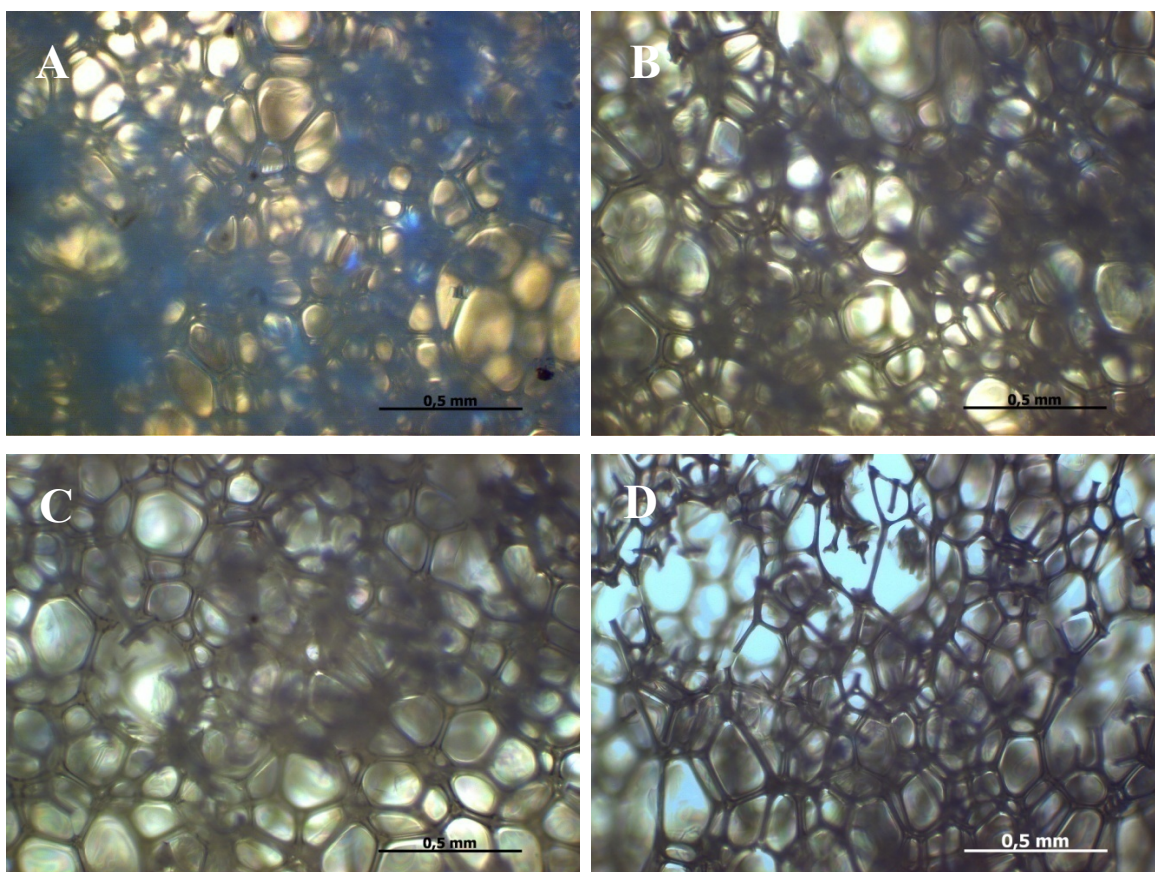
| Charakterystyczne pasma | P ₀ RF 551 | P _{6%Cl₀} RF 551 | P _{6%RD} RF 551 | P _{6%BE} RF 551 | P ₀ 70 Pole | P _{6%Cl₀} 70 Pole | P _{6%RD} 70 Pole | P _{6%BE} 70 Pole | P ₀ 70 PGK | P _{6%Cl₀} PGK | P _{6%RD} PGK | P _{6%BE} PGK |
|--|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Liczba falowa [cm ⁻¹] | | | | | | | | | | | |
| ν (NH) | 3350 | 3300 | 3380 | 3380 | 3370 | 3330 | 3340 | 3390 | 3390 | 3345 | 3367 | 3330 |
| ν_{sym} (CH ₂) | 2910 | 2905 | 2911 | 2921 | 2925 | 2925 | 2920 | 2921 | 2921 | 2923 | 2932 | 2928 |
| ν_{niesym} (CH ₂) | 2850 | 2847 | 2864 | 2864 | 2854 | 2854 | 2857 | 2883 | 2857 | 2851 | 2854 | 2851 |
| ν (CN) | 2277 | 2270 | 2270 | 2270 | 2277 | 2280 | 2277 | 2283 | 2270 | 2277 | 2267 | 2280 |
| Pierścień izocyjanurowy | 1706 | 1706 | 1706 | 1706 | 1712 | 1713 | 1716 | 1716 | 1716 | 1716 | 1710 | 1706 |
| ν (C-C) | 1591 | 1598 | 1598 | 1591 | 1594 | 1595 | 1598 | 1595 | 1595 | 1595 | 1595 | 1591 |
| δ (CH ₂) | 1507 | 1510 | 1510 | 1510 | 1508 | 1515 | 1514 | 1510 | 1510 | 1512 | 1507 | 1514 |
| Pierścień izocyjanurowy | 1406 | 1409 | 1413 | 1409 | 1406 | 1416 | 1409 | 1406 | 1414 | 1414 | 1410 | 1406 |
| δ (NH) | 1224 | 1224 | 1224 | 1217 | 1217 | 1217 | 1218 | 1213 | 1227 | 1221 | 1227 | 1224 |
| ν (COO) | 1180 | 1180 | 1180 | 1085 | 1120 | 1116 | 1112 | 1112 | 1100 | 1112 | 1180 | 1105 |
| ν (Si-O) | - | 1018 | 1024 | 1018 | - | 1065 | 1075 | 1075 | - | 1072 | 1072 | 1065 |
| ν (Si-H) | - | 920 | 916 | 923 | - | 913 | 913 | 916 | - | 920 | 920 | 920 |

15.2.2. Wyniki badań uzyskane przy użyciu mikroskopu stereoskopowego

Badania mikroskopowe morfologii powierzchni zostały wykonane dla próbek z następujących układów:

- P₀ RF 551, P_{3%Cl₀} RF 551, P_{3%RD} RF 551, P_{3%BE} RF 551,
- P₀ 35 Pole, P_{3%Cl₀} 35 Pole, P_{3%RD} 35 Pole, P_{3%BE} 35 Pole,
- P₀ 70 Pole, P_{3%Cl₀} 70 Pole, P_{3%RD} 70 Pole, P_{3%BE} 70 Pole,
- P₀ 35 PGK, P_{3%Cl₀} 35 PGK, P_{3%RD} 35 PGK, P_{3%BE} 35 PGK,
- P₀ 70 PGK, P_{3%Cl₀} 70 PGK, P_{3%RD} 70 PGK, P_{3%BE} 70 PGK.

Na rys. od 90 do 94 przedstawiono morfologię powierzchni pianek, zawierających nanonapełniacze. W tabelach od 74 do 78 przedstawiono wybrane parametry struktury komórkowej badanych pianek.

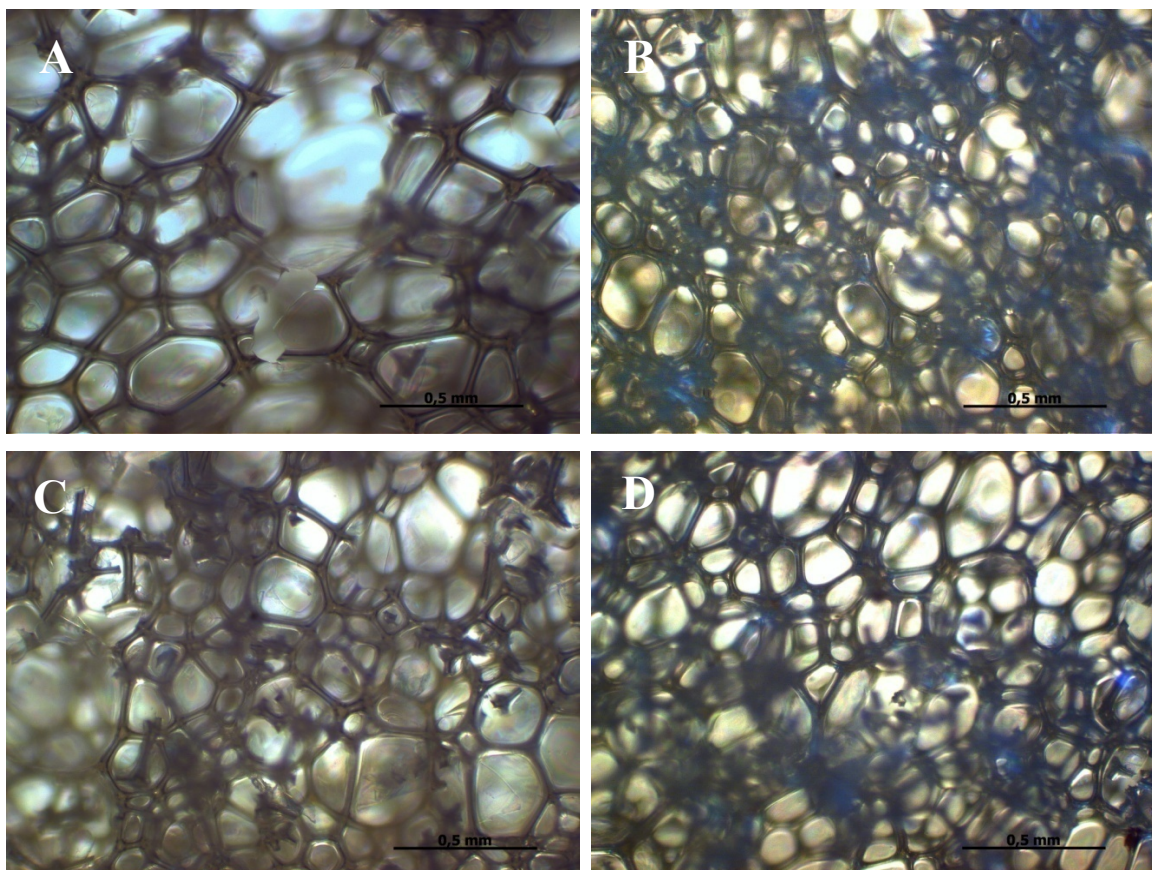


Rysunek 90. Morfologia powierzchni pianek: A) P₀ RF 551, B) P_{3%Cl₀} RF 551, C) P_{3%RD} RF 551, D) P_{3%BE} RF 551.

Tabela 74. Wybrane parametry struktury komórkowej pianek P₀ RF 551, P_{3% Clo} RF 551, P_{3%RD} RF 551, P_{3%BE} 35 RF 551.

| Próbka | Poliol | Liczba analizowanych komórek | Średnie wymiary średnic komórek [mm] | Średnie pole powierzchni komórek [mm ²] |
|--------------------|--------|------------------------------|--------------------------------------|---|
| P ₀ | RF 551 | 74 | 0,014 | 0,00061 |
| P _{3%Clo} | RF 551 | 60 | 0,017 | 0,00054 |
| P _{3%RD} | RF 551 | 65 | 0,018 | 0,00051 |
| P _{3%BE} | RF 551 | 78 | 0,030 | 0,00062 |

Parametry struktury komórkowej sztywnych pianek poliuretanowych otrzymanych na bazie Rokopolu RF 551, po modyfikacji nanonapełniaczami, uległy nieznacznej zmianie. Wprowadzenie nanonapełniaczy do układu piankowego, przyczyniło się do zwiększenia średnic porów tych materiałów kolejno o 0,003 mm dla pianek z Cloisite 30B, i o 0,004 mm dla P_{3%RD} RF 551. Największe zmiany wynoszące 0,016 mm średniej średnicy wystąpiły w przypadku modyfikacji układu Bentonitem.

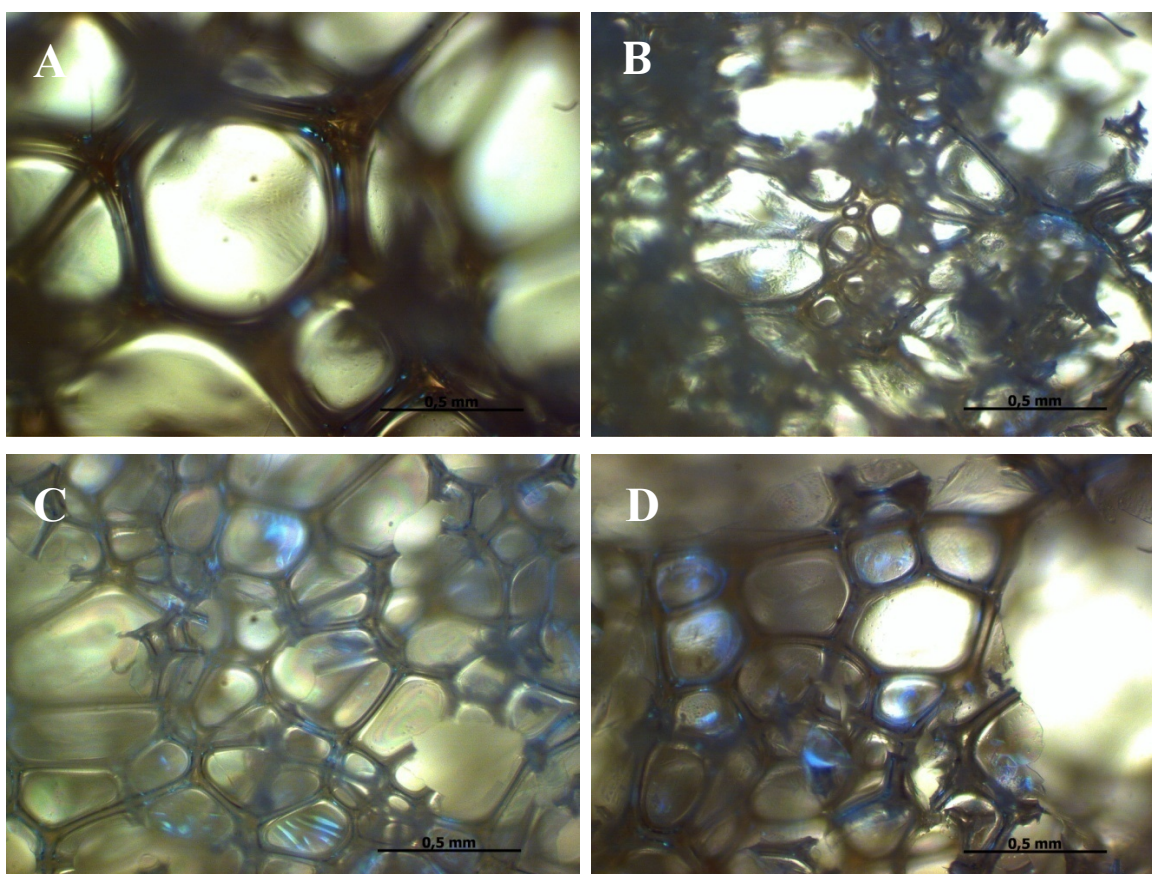


Rysunek 91. Morfologia powierzchni pianek: A) P₀ 35 Pole, B) P_{3%Clo} 35 Pole, C) P_{3%RD} 35 Pole, D) P_{3%BE} 35 Pole.

Tabela 75. Wybrane parametry struktury komórkowej pianek P₀ 35 Pole, P_{3%Cl₀} 35 Pole, P_{3%RD} 35 Pole, P_{3%BE} 35 Pole.

| Próbka | Poliol | Liczba analizowanych komórek | Średnie wymiary średnic komórek [mm] | Średnie pole powierzchni komórek [mm ²] |
|-------------------------------|---------|------------------------------|--------------------------------------|---|
| P ₀ | 35Pole | 43 | 0,150 | 0,00910 |
| P _{3%Cl₀} | 35 Pole | 60 | 0,016 | 0,00058 |
| P _{3%RD} | 35 Pole | 78 | 0,015 | 0,00029 |
| P _{3%BE} | 35 Pole | 82 | 0,020 | 0,00083 |

Modyfikacja układu pianowego otrzymanego przy udziale poligliceryny Pole nanonapełniaczami spowodowała znaczne zmiany w strukturach komórkowych otrzymanych pianek. Zastosowanie nanonapełniaczy spowodowało zmniejszenie średnich średnic komórek o rząd wielkości. Największe zmiany średniej średnicy komórek zauważono dla pianki P_{3%RD} 35 Pole, gdzie nastąpiło zmniejszenie o 0,135 mm. Średnie pole powierzchni również uległo pomniejszeniu na skutek modyfikacji układów piankowych nanonapełniaczami.

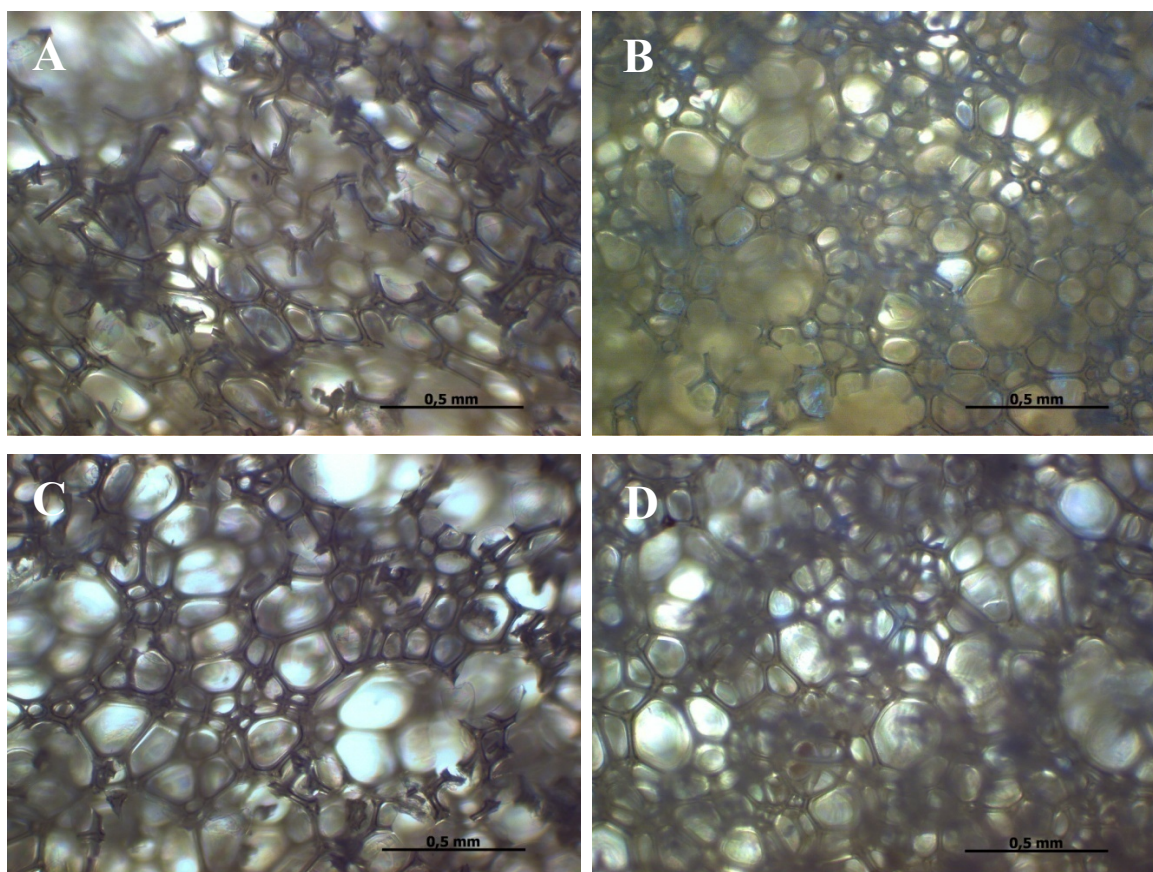


Rysunek 92. Morfologia powierzchni pianek: A) P₀ 70 Pole, B) P_{3%Cl₀} 70 Pole, C) P_{3%RD} 70 Pole, D) P_{3%BE} 70 Pole.

Tabela 76. Wybrane parametry struktury komórkowej pianek P₀ 70 Pole, P_{3%Cl₀} 70 Pole, P_{3%RD} 70 Pole, P_{3%BE} 70 Pole.

| Próbka | Poliol | Liczba analizowanych komórek | Średnie wymiary średnic komórek [mm] | Średnie pole powierzchni komórek [mm ²] |
|-------------------------------|---------|------------------------------|--------------------------------------|---|
| P ₀ | 70 Pole | 39 | 0,110 | 0,00210 |
| P _{3%Cl₀} | 70 Pole | 90 | 0,023 | 0,00017 |
| P _{3%RD} | 70 Pole | 87 | 0,012 | 0,00011 |
| P _{3%BE} | 70 Pole | 98 | 0,019 | 0,00019 |

Użycie do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych poligliceryny Pole w ilości 70%, spowodowało powstanie struktury komórkowej, zbudowanej z porów o średnim polu powierzchni wynoszącym 0,0021 mm² i średnicy 0,11 mm. Modyfikacja składu tych pianek nanonapełniaczami przyczyniła się do powstania materiałów o zdecydowanie mniejszych polach powierzchni porów oraz mniejszych średnicach. Największe obniżenie tych parametrów zauważono dla pianek napełnianych Laponite RD, gdzie średnica komórek zmniejszyła się o 0,098 mm (82,7%), a pole powierzchni o 0,00199 mm²(91%).

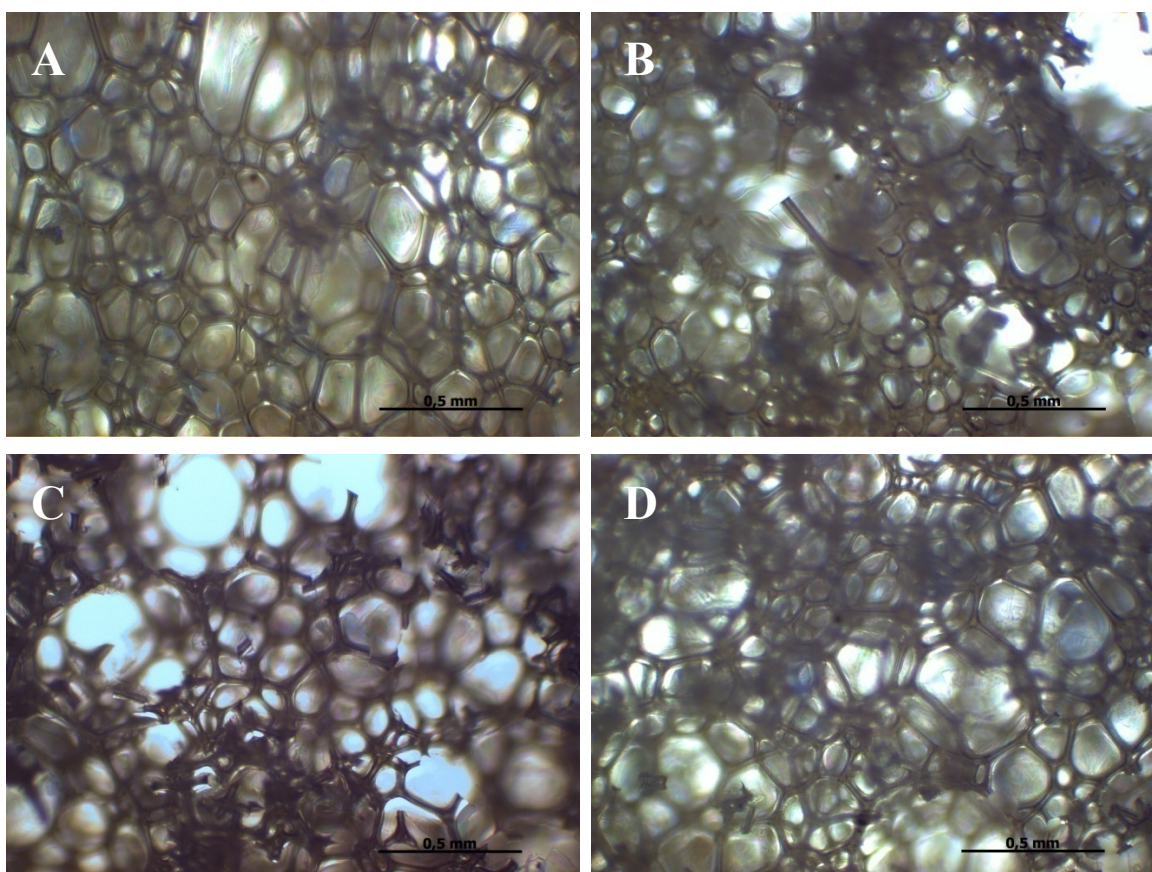


Rysunek 93. Morfologia powierzchni pianek: A) P₀ 35 PGK, B) P_{3%Cl₀} 35 PGK, C) P_{3%RD} 35 PGK, D) P_{3%BE} 35 PGK.

Tabela 77. Wybrane parametry struktury komórkowej pianek P₀ 35 PGK, P_{3% Clo} 35PGK, P_{3%RD} 35 PGK, P_{3%BE} 35 PGK.

| Próbka | Poliol | Liczba analizowanych komórek | Średnie wymiary średnic komórek [mm] | Średnie pole powierzchni komórek [mm ²] |
|--------------------|--------|------------------------------|--------------------------------------|---|
| P ₀ | 35 PGK | 63 | 0,019 | 0,00078 |
| P _{3%Clo} | 35 PGK | 89 | 0,015 | 0,00037 |
| P _{3%RD} | 35 PGK | 97 | 0,016 | 0,00050 |
| P _{3%BE} | 35 PGK | 95 | 0,031 | 0,00048 |

Wprowadzenie do układu piankowego z udziałem poligliceryny PGK w ilości 35% nanonapełniaczy, Cloisite 30B oraz Laponite RD, spowodowało zmniejszenie średnic oraz pól powierzchni porów. Największe zmiany tych parametrów zaobserwowano dla pianki z udziałem Laponite RD. Natomiast zastosowanie Bentonite jako modyfikatora właściwości użytkowych pianki, spowodowało zwiększenie średnicy o 0,012 mm w stosunku do pianki wzorcowej.



Rysunek 94. Morfologia powierzchni pianek: A) P₀ 70PGK, B) P_{3%Clo} 70PGK, C) P_{3%RD} 70PGK, D) P_{3%BE} 70PGK.

Tabela 78. Wybrane parametry struktury komórkowej pianek P₀ 70 PGK, P_{3% Cl₀} 70 PGK, P_{3%RD} 70 PGK, P_{3%BE} 70 PGK.

| Próbka | Poliol | Liczba analizowanych komórek | Średnie wymiary średnic komórek [mm] | Średnie pole powierzchni komórek [mm ²] |
|-------------------------------|--------|------------------------------|--------------------------------------|---|
| P ₀ | 70 PGK | 83 | 0,020 | 0,00480 |
| P _{3%Cl₀} | 70 PGK | 78 | 0,022 | 0,00013 |
| P _{3%RD} | 70 PGK | 82 | 0,020 | 0,00010 |
| P _{3%BE} | 70 PGK | 94 | 0,024 | 0,00012 |

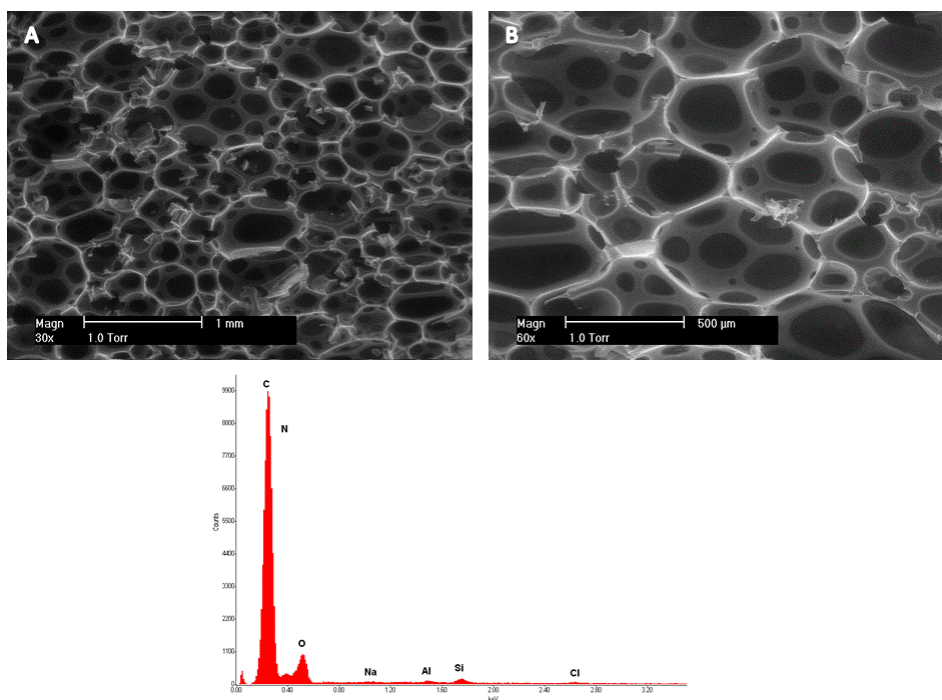
Dla pianek otrzymanych z udziałem poligliceryny PGK w ilości 70% mas. zastosowana modyfikacja nanonapełniaczami nie przyniosła dużych zmian w przypadku średnich średnic komórek piankowych. Widoczne są jednak zmiany w wielkości pól powierzchni porów. Wprowadzanie do układu nanonapełniaczy przyczyniło się do zmniejszenia pola powierzchni komórek. Największe zmiany tego parametru zaobserwowano dla pianek modyfikowanych Laponite RD.

15.2.3. Wyniki badań uzyskane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

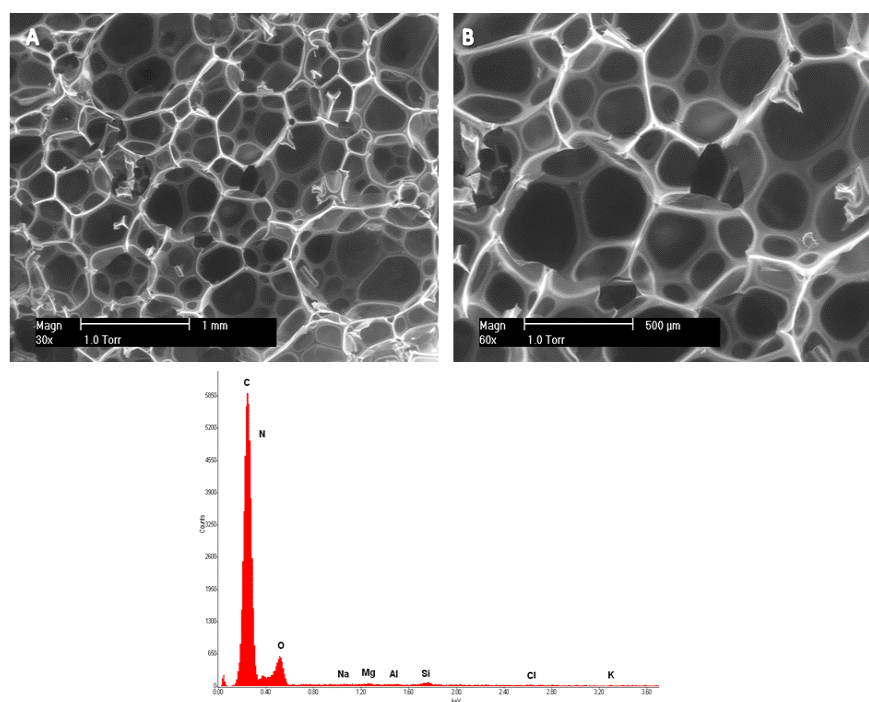
Badania morfologii powierzchni sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych modyfikowanych nanonapełniaczami przeprowadzono przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Pomiary przeprowadzono dla następujących układów:

- P₀ RF 551, P_{9%Cl₀} RF 551, P_{9%RD} RF 551, P_{9%BE} RF 551,
- P₀ 35 Pole, P_{9%Cl₀} 35 Pole, P_{9%RD} 35 Pole,
- P₀ 35 PGK, P_{9%Cl₀} 35 PGK, P_{9%RD} 35 PGK.

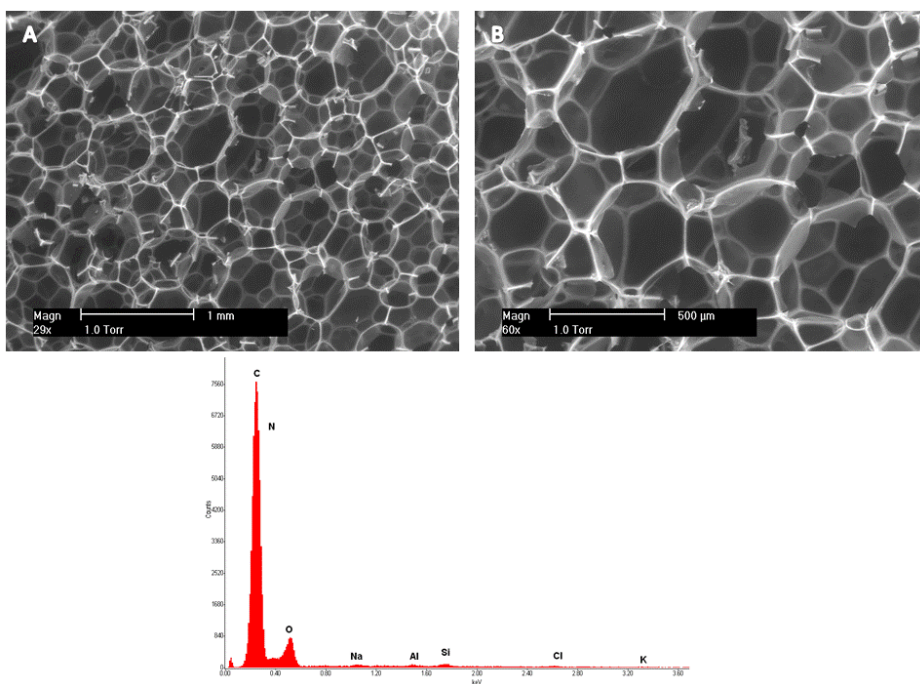
Dla tych samych układów przeprowadzono również pomiary powierzchni pianek przy użyciu techniki EDX, pokazującej rodzaj pierwiastków chemicznych, budujących strukturę spienionych materiałów poliuretanowych. Obrazy powierzchni sztywnych nanopianek poliuretanowych oraz spektrogramy EDX przedstawiono na rys. do 95 do 101.



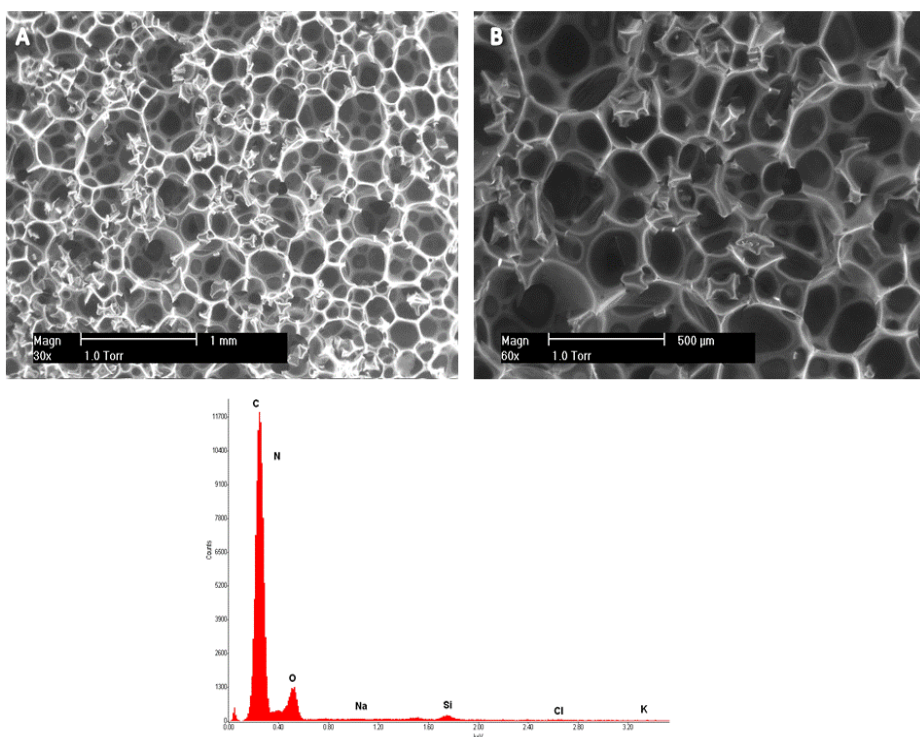
Rysunek 95. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%} Cl₀ RF 551 przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



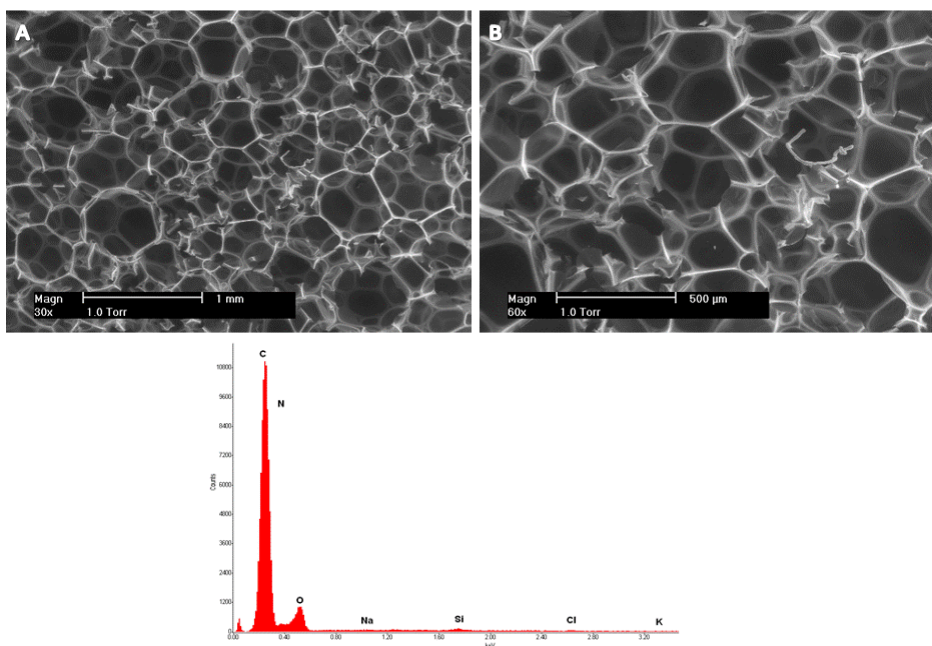
Rysunek 96. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%} RD RF 551 przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



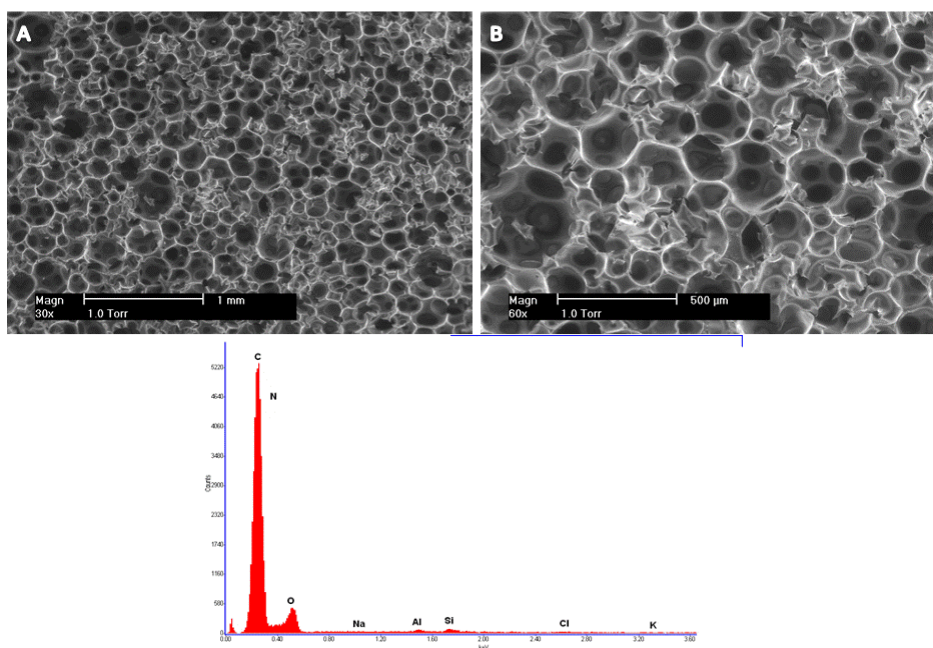
Rysunek 97. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%} BE RF 551 przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy f EDX zebrany z badanej powierzchni.



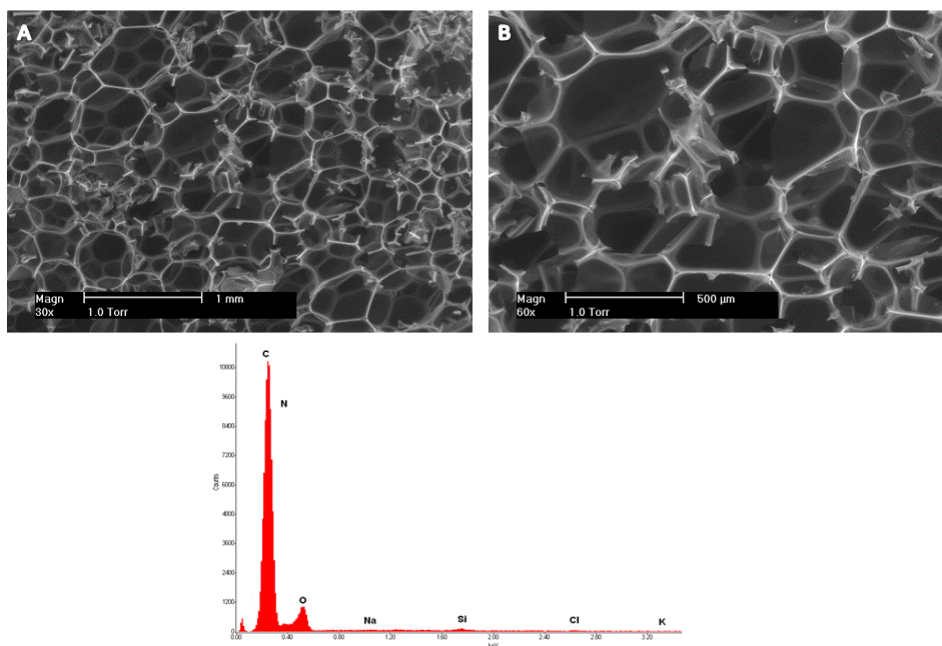
Rysunek 98. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%} Cl₀ 35 Pole przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



Rysunek 99. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%RD} 35 Pole przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



Rysunek 100. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%ClO} 35 PGK przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.



Rysunek 101. Mikrografy SEM powierzchni pianek P_{9%} RD 35 PGK przy powiększeniu: A) x30, B) x60 oraz spektrogramy EDX zebrany z badanej powierzchni.

Sztywne nanopianki poliuretanowo-poliglicerynowe otrzymywano i spieniano w taki sam sposób, jak pianki o zmniejszonej palności (proces spieniania odbywał się w otwartej formie w kierunku pionowym). Prowadzenie procesu spieniania w taki sposób sprzyja powstawaniu pianek o dużych ilościach otwartych porów. Próbkę do zdjęć SEM i analizy EDX pobierane były z wewnętrznej części pianki.

Na podstawie analizy mikrogramów pianek poliuretanowych na bazie Rokopolu RF 551 stwierdzono, że wprowadzenie nanonapełniaczy wpływa na zmiany kształtu struktury komórkowej. Modyfikacja układów piankowych Cloisite 30B spowodowała powstanie owalnych komórek z zaznaczoną anizotropią (spłaszczenie komórek w kierunku wzrostu pianki). Pianki poliuretanowe napełniane Laponite RD oraz Bentonite wyróżniały się niejednorodną strukturą komórkową.

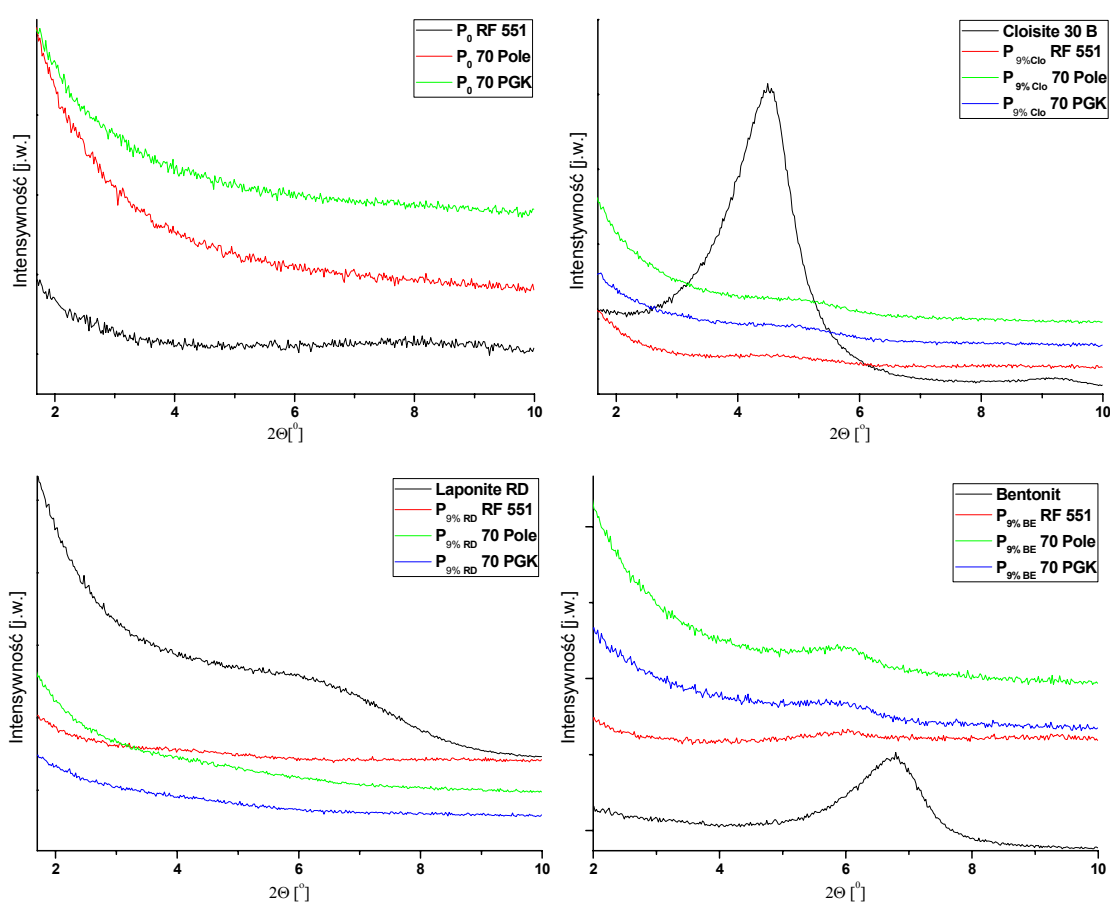
Pianki poliuretanowo-poliglicerynowe zsyntezowane z udziałem poligliceryny Pole oraz PGK, modyfikowane Cloisite 30B i Laponite RD charakteryzowały się większą ilością mniejszych porów. W obu przypadkach komórki przyjmowały kształt owalny, bez wyraźnie zaznaczonej anizotropii.

15.2.4. Wyniki badań uzyskane metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD)

Pomiary dyfrakcji promieni rentgenowskich przeprowadzono dla 12 próbek dla układów:

- P_0 RF 551, P_0 70 Pole, P_0 70 PGK,
- $P_{9\%Cl_0}$ RF 551, $P_{9\%Cl_0}$ 70 Pole, $P_{9\%Cl_0}$ 70 PGK,
- $P_{9\%RD}$ RF 551, $P_{9\%RD}$ 70 Pole, $P_{9\%RD}$ 70 PGK,
- $P_{9\%BE}$ RF 551, $P_{9\%BE}$ 70 Pole, $P_{9\%BE}$ 70 PGK.

Na rys. 102 przedstawiono dyfraktogramy XRD.



Rysunek 102. Dyfraktogramy XRD nanopianek poliuretanowych.

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przeprowadzono w celu zbadania, czy nastąpił wzrost odległości międzyplaszczynowej w strukturze krzemianu warstwowego wprowadzonego do matrycy polimerowej, co by oznaczało, że zaszedł proces interkalacji. Wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej oraz odległości międzyplaszczynowej przedstawiono w tabeli 79.

Tabela 79. Wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej sztywnych pianek poliuretanowych.

| Próbka | Poliol | 2 Θ [°] | d ₀₀₁ [nm] |
|---------------|---------|----------------|-----------------------|
| Cloisite® 30B | - | 4,58 | 1,92 |
| Laponite® RD | - | - | - |
| Bentonit | - | 6,82 | 1,29 |
| - | RF551 | - | - |
| - | 70 Pole | - | - |
| - | 70 PGK | - | - |

Na podstawie analizy dyfraktogramu XRD, charakteryzującego pianki modyfikowane stosowanymi nanonapełniaczami, nie zaobserwowano maksimumów dyfrakcyjnych, co może świadczyć o uzyskaniu struktury eksfoliowanej (wymaga to jednak potwierdzenia przy użyciu innych technik badawczych np. mikroskopii transmisyjnej).

15.3. Wyniki badań właściwości fizycznych

15.3.1. Wyniki badań gęstości pozornej oraz chłonności wody

Gęstość pozorna oraz chłonność wody została oznaczona dla trzech próbek z każdego układu. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 80.

Dodatek nanonapełniacza zwykle powoduje wzrost gęstości ^[208], jednak w przypadku modyfikacji układu 70 Pole nanonapełniaczem Bentonite w ilości 9% mas., gęstość pozorna zmalała z 36,1 do 28,7 kg/m³. Zmniejszenie gęstości w porównaniu z piankami nienapełnionymi, zaobserwowano również w przypadku modyfikacji nanonapełniaczem Laponite RD układu zawierającego 35% udział Poligliceryny Pole.

Modyfikacja pianek poliuretanowo-poliglicerynowych nanonapełniaczem Cloisite 30B spowodowała wzrost gęstości pozornej napełnianych wszystkich układów. Pianki zawierające 9% mas. Cloisite 30B charakteryzowały się największą gęstością pozorną wśród badanych układów.

Obniżenie wartości chłonności wody można uzyskać poprzez dodatek nanonapełniacza Cloisite 30B, natomiast wzrost chłonności wody można otrzymać dodając hydrofilowego nanonapełniacza, jakim jest Bentonite. Pianki z dodatkiem tego nanonapełniacza charakteryzowały się największą najwyższą chłonnością wody wśród badanych układów.

Tabela 80. Gęstość pozorna oraz chłonność wody oznaczona dla pianek modyfikowanych nanonapełniaczami.

| Poliol | Próbka | Gęstość pozorna [kg/m³] | Chłonność wody [%] | Próbka | Gęstość pozorna [kg/m³] | Chłonność wody [%] | Próbka | Gęstość pozorna [kg/m³] | Chłonność wody [%] |
|---------------|---------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------|---|-----------------------------------|
| RF551 | P_{3%} Clo | 33,4 | 50 | P_{3%} RD | 32,4 | 90 | P_{3%} BE | 25,4 | 106 |
| | P_{6%} Clo | 34,4 | 89 | P_{6%} RD | 33,5 | 78 | P_{6%} BE | 23,9 | 138 |
| | P_{9%} Clo | 56,4 | 123 | P_{9%} RD | 32,6 | 132 | P_{9%} BE | 22,8 | 188 |
| 35 Pole | P_{3%} Clo | 34,5 | 50 | P_{3%} RD | 28,8 | 76 | P_{3%} BE | 29,1 | 105 |
| | P_{6%} Clo | 36,1 | 32 | P_{6%} RD | 29,6 | 147 | P_{6%} BE | 26,1 | 115 |
| | P_{9%} Clo | 42,1 | 40 | P_{9%} RD | 26,7 | 144 | P_{9%} BE | 24,3 | 122 |
| 70 Pole | P_{3%} Clo | 39,7 | 79 | P_{3%} RD | 33,5 | 111 | P_{3%} BE | 30,3 | 177 |
| | P_{6%} Clo | 41,6 | 73 | P_{6%} RD | 32,7 | 103 | P_{6%} BE | 29,1 | 414 |
| | P_{9%} Clo | 56,2 | 29 | P_{9%} RD | 31,1 | 140 | P_{9%} BE | 28,7 | 327 |
| 35 PGK | P_{3%} Clo | 38,2 | 45 | P_{3%} RD | 30,7 | 44 | P_{3%} BE | 28,0 | 60 |
| | P_{6%} Clo | 44,6 | 26 | P_{6%} RD | 29,5 | 99 | P_{6%} BE | 25,4 | 146 |
| | P_{9%} Clo | 96,4 | 36 | P_{9%} RD | 30,1 | 105 | P_{9%} BE | 26,6 | 113 |
| 70 PGK | P_{3%} Clo | 37,2 | 38 | P_{3%} RD | 36,7 | 63 | P_{3%} BE | 31,5 | 73 |
| | P_{6%} Clo | 49,2 | 25 | P_{6%} RD | 33,3 | 57 | P_{6%} BE | 29,6 | 57 |
| | P_{9%} Clo | 58,7 | 55 | P_{9%} RD | 29,5 | 130 | P_{9%} BE | 27,6 | 130 |

15.3.2. Wyniki badań termoizolacyjności nanopianek

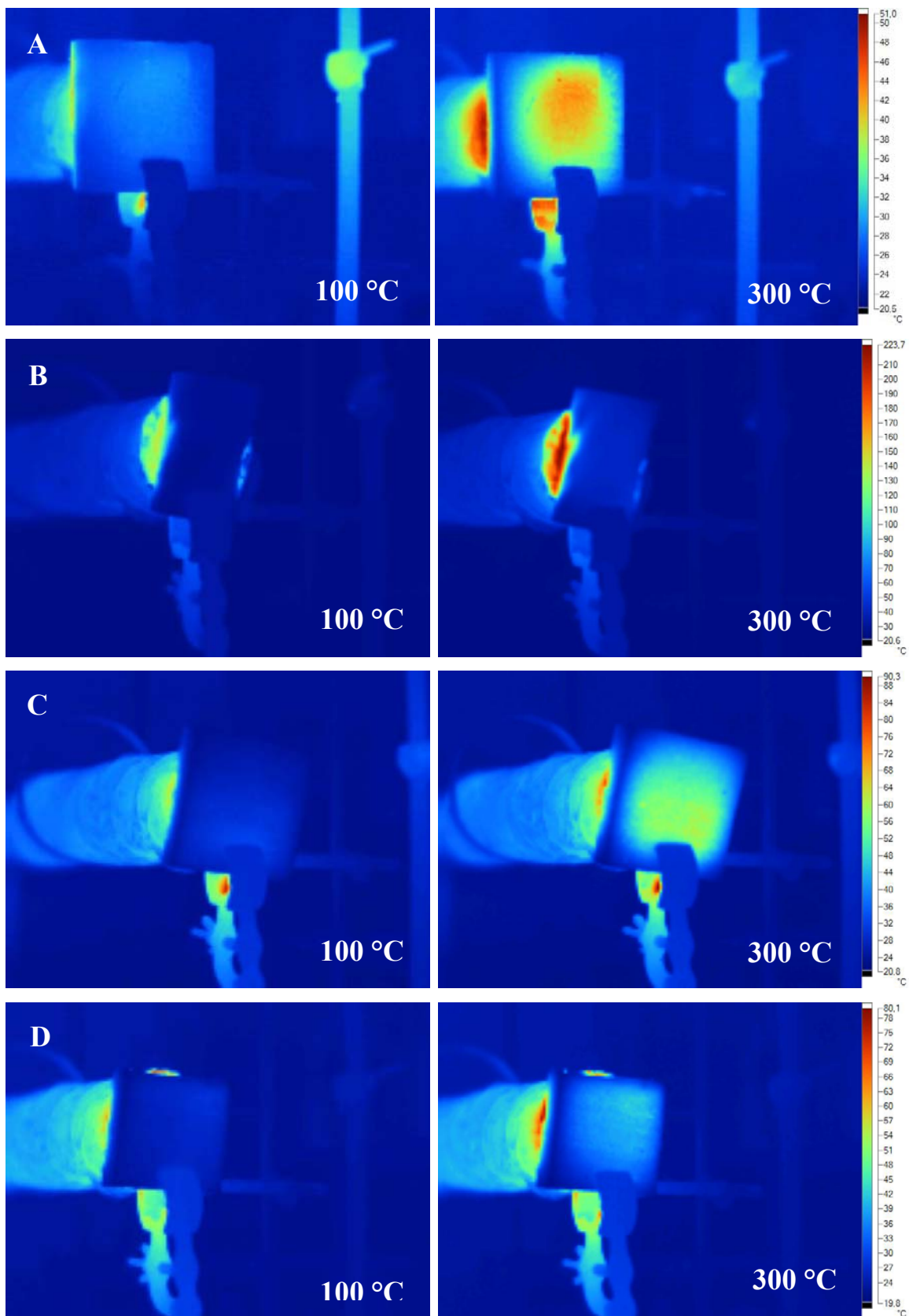
Badanie termoizolacyjności nanopianek zostało przeprowadzone dla reprezentatywnych pianek z wyselekcjonowanych układów:

- **P₀ RF 551, P₀ 35 Pole, P₀ 70 Pole, P₀ 35 PGK, P₀ 70 PGK,**
- **P_{9% Clo} RF 551, P_{9% Clo} 35 Pole, P_{9% Clo} 70 Pole, P_{9% Clo} 35 PGK, P_{9% Clo} 70 PGK,**
- **P_{9% RD} RF 551, P_{9% RD} 35 Pole, P_{9% RD} 70 Pole, P_{9% RD} 35 PGK, P_{9% RD} 70 PGK,**
- **P_{9% BE} RF 551, P_{9% BE} 35 Pole, P_{9% BE} 70 Pole, P_{9% BE} 35 PGK, P_{9% BE} 70 PGK.**

Na rys. 104 przedstawiono przykładowe zdjęcia wykonane kamerą termowizyjną *FLUKE Ti35* obrazujące termoizolacyjność pianek otrzymanych na bazie Rokopolu RF 551 modyfikowanych, Cloisite 30B, Laponite RD albo Bentonitem. Ukazują one punkt o najwyższej temperaturze na zewnętrznej powierzchni pianki, do której jest przyłożone jest drugiej strony źródło ciepła o temperaturze 100 °C i 300 °C. W tabeli 81 zestawiono maksymalne temperatury na zewnętrznej powierzchni pianki, do której jest przyłożone źródło ciepła o temperaturze 100 °C (A), 200 °C (B), 300 °C (C) dla wszystkich 20 wyselekcjonowanych układów.

Tabela 81. Maksymalne temperatury na zewnętrznej powierzchni pianki, do której jest przyłożone źródło ciepła o temperaturze 100 °C, 200 °C, 300 °C.

| Zadana temperatura [°C] | Próbka | Poliol | | | | |
|-------------------------|---------------------|--------|---------|---------|--------|--------|
| | | RF 551 | 35 Pole | 70 Pole | 35 PGK | 70 PGK |
| 100 | P ₀ | 29,6 | 32,8 | 43,7 | 31,8 | 29,2 |
| 200 | | 35,6 | 45,1 | 61,9 | 37,3 | 36,5 |
| 300 | | 44,3 | 54,1 | 85,6 | 43,7 | 46,7 |
| 100 | P _{9% Clo} | 31,3 | 24,5 | 36,9 | 25,0 | 25,0 |
| 200 | | 54,3 | 30,3 | 49,2 | 25,0 | 28,3 |
| 300 | | 56,6 | 37,0 | 65,9 | 29,2 | 36,5 |
| 100 | P _{9% RD} | 32,4 | 27,6 | 26,3 | 29,1 | 26,3 |
| 200 | | 45,8 | 37,3 | 32,6 | 37,0 | 34,8 |
| 300 | | 60,6 | 47,0 | 37,9 | 37,0 | 44,3 |
| 100 | P _{9% BE} | 27,8 | 36,8 | 67,9 | 26,9 | 25,5 |
| 200 | | 34,9 | 45,3 | 107,6 | 38,5 | 32,6 |
| 300 | | 42,9 | 55,4 | 148,6 | 52,6 | 42,4 |



Rysunek 103. Efekt termoizolacyjności nanopianek otrzymanych na bazie Rokolopu RF 551: A) niemodyfikowane, B) zawierające Cloisite 30B, C) zawierające Laponite RD, D) zawierające Bentonite.

Pianki nienapełnione charakteryzują się podobną, stosunkowo niską, przewodnością, jedynie pianka z 70% udziałem Poligliceryny Pole wykazuje największe temperatury na zewnętrznej powierzchni próbki (dla temperatury źródła ciepła 300 °C), wynoszące 85,6 °C, spowodowane jest to strukturą o dużych komórkach.

Z dalszej analizy wynika, że przewodność pianek na bazie Rokopolu RF 551 można zmniejszyć modyfikując je 9% mas. dodatkiem nanonapełniacza Bentonite (obniżenie temperatury na zewnętrznej powierzchni próbki o 2 °C).

Pianki z udziałem 35% Poligliceryny Pole oraz 35 i 70% Poligliceryny PGK w celu obniżenia przewodności termicznej najlepiej modyfikować dodatkiem 9% mas. nanonapełniacza Cloisite 30B. Pianka P_{9%Cl₀} 35 PGK charakteryzuje się najniższą przewodnością termiczną.

Najlepszym modyfikatorem pianki, o największych komórkach - 70 Pole jest nanonapełniacz Laponite RD. 9% mas. tego napełniacza spowodowała spadek temperatury (przy zadanym cieple 300 °C) z 85,6 °C do 37,9 °C.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów termoizolacyjności pianek wydaje się najbardziej korzystne prowadzenie większych ilości nanonapełniaczy, ponieważ wraz ze wzrostem ilości tych modyfikatorów w układzie, rośnie ich termoizolacyjność. Ilość wprowadzonego nanonapełniacza musi być tak dobrana, żeby układ posiadał również dobre właściwości fizyko-mechaniczne, tak aby zaszedł proces spieniania.

15.3.3. Wyniki badań ubytku masy i zmiany objętości po termostatowaniu przez 48 h w temperaturze 120 °C

Pomiar ubytku masy i zmiany objętości przeprowadzono dla trzech próbek z każdego składu. Badaniom poddano następujące układy:

- P_{9%Cl₀} RF 551, P_{9%Cl₀} 70 Pole, P_{9%Cl₀} 70 PGK,
- P_{9%RD} RF 551, P_{9%RD} 70 Pole, P_{9%RD} 70 PGK,
- P_{9%BE} RF 551, P_{9%BE} 70 Pole, P_{9%BE} 70 PGK.

W tabeli 82 zaprezentowano uzyskane wyniki ubytku masy i zmiany objętości badanych układów.

Tabela 82. Ubytek masy i zmiana objętości sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Próbka | Poliol | Ubytek masy [%] | Zmiana objętości [%] |
|--------------------|---------|-----------------|----------------------|
| P ₀ | RF 551 | 1,3 | 2,5 |
| | 70 Pole | 2,1 | 4,1 |
| | 70 PGK | 2,5 | 1,1 |
| P _{9%ClO} | RF 551 | 1,5 | 4,3 |
| | 70 Pole | 2,1 | 5,7 |
| | 70 PGK | 1,9 | 5,5 |
| P _{9%RD} | RF 551 | 3,2 | 1,7 |
| | 70 Pole | 2,5 | 5,5 |
| | 70 PGK | 2,4 | 4,8 |
| P _{9%BE} | RF 551 | 2,1 | 5,3 |
| | 70 Pole | 2,3 | 4,8 |
| | 70 PGK | 1,8 | 3,4 |

Ubytek masy sztywnych pianek poliuretanowych na bazie Rokopolu RF 551, wyniósł 1,3%. Wprowadzenie nanonapełniaczy spowodowało zwiększenie ubytku masy w stosunku do pianki wzorcowej. Największe zmiany tego parametru, wynoszące 1,9%, zauważono przy modyfikacji układów Laponite RD.

Pianki poliuretanowo-poliglicerynowe zawierające poligliceryny Pole, po 48 h termostatowaniu w 120 °C charakteryzują się ubytkiem masy na poziomie 2,1%. Wprowadzenie do układu nanonapełniaczy nie wpłynęło na zmianę tego parametru. Również w przypadku pianek otrzymanych z udziałem PGK modyfikowanych glinokrzemianami nie spowodowało dużych masy.

Modyfikacja układów piankowych nanonapełniaczami spowodowała większe zmiany objętości w czasie wygrzewania dla wszystkich badanych układach. Największą zmianą objętości charakteryzowały się pianki na bazie poligliceryny PGK napełnionej Cloisite 30B.

15.4. Wyniki badań właściwości mechanicznych

15.4.1. Wytrzymałość na ściskanie

Badania wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono dla 150 próbek, biorąc po trzy z każdego składu materiału, w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki. Na rysunkach od 104 do 106 przedstawiono przebiegi rejestrowane przez program pomiarowy dla pojedynczych próbek dla naprężenia ściskającego od odkształcenia otrzymanych pianek. W tabeli 83 przedstawiono parametry wytrzymałościowe pianek wzorcowych. W tabeli 84 zestawiono moduł Younga i wytrzymałości na ściskanie zarejestrowane przy 10 i 20% odkształceniu dla nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

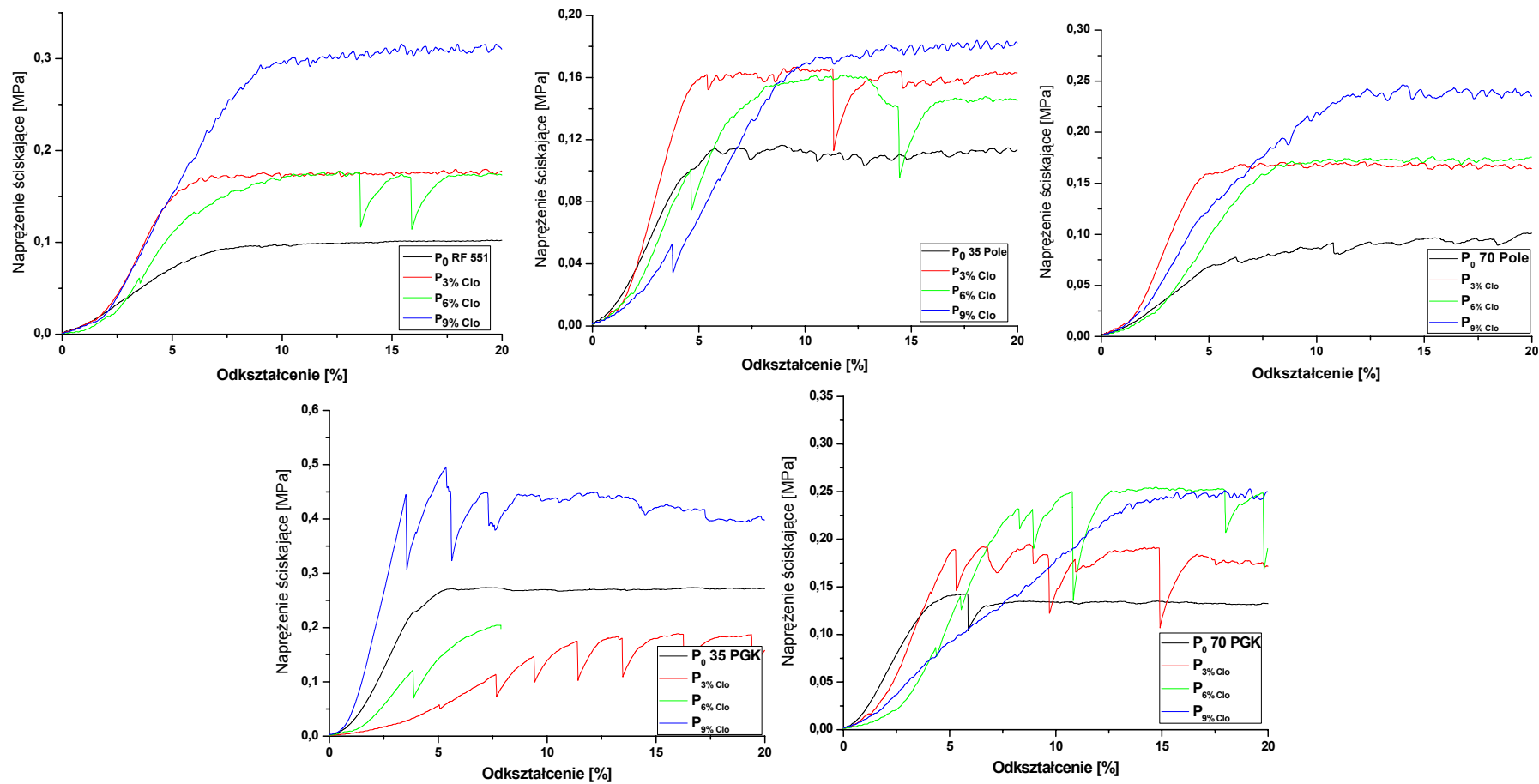
Tabela 83. Zestawienie wytrzymałości na ściskanie pianek wzorcowych.

| Próbka | Poliol | $M_{0,02}$ [MPa] | Wytrzymałość na ściskanie [kPa] | |
|----------------|---------|------------------|---------------------------------|-----------------|
| | | | $\sigma_{10\%}$ | $\sigma_{20\%}$ |
| P ₀ | RF 551 | 1,25 | 96 | 100 |
| | 35 Pole | 1,80 | 110 | 113 |
| | 70 Pole | 1,00 | 87 | 100 |
| | 35 PGK | 4,25 | 260 | 270 |
| | 70 PGK | 2,90 | 134 | 130 |

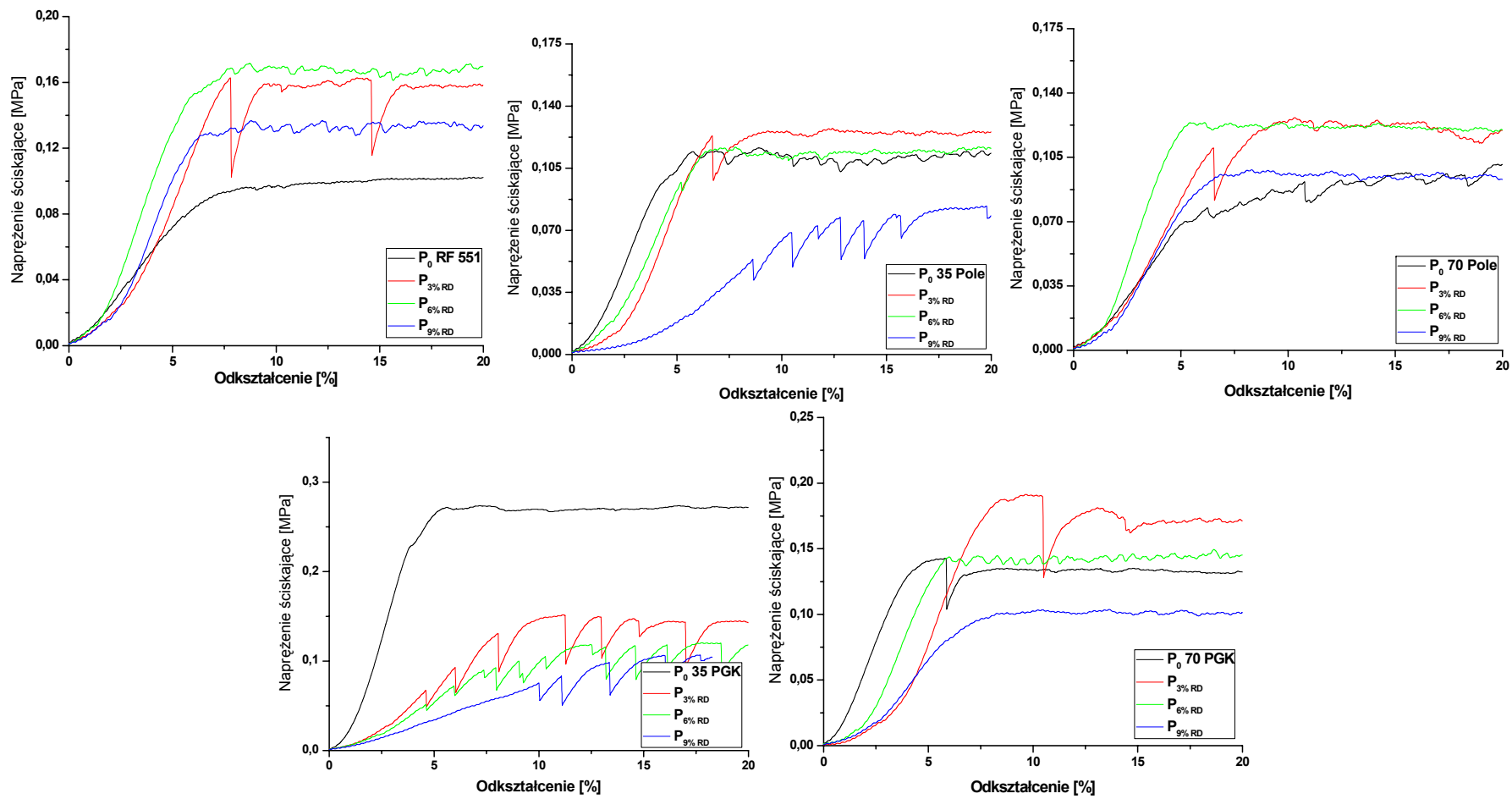
Wytrzymałość na ściskanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych zawarta była w przedziale od 0,08 MPa do 0,27 MPa. Wprowadzenie do układu nanonapełniacza Cloisite 30B spowodowało podwyższenie wytrzymałości dla wszystkich badanych układów. Pianki na bazie poligliceryny 35 PGK charakteryzowały się najwyższą wytrzymałością na ściskanie wynoszącą 0,4 MPa. Natomiast największy przyrost tego parametru, wynoszący 0,16 MPa zanotowano dla pianek otrzymanych z udziałem 70% poligliceryny Pole.

Modyfikacja układów piankowych z Rokopolu RF 551 nanonapełniaczami spowodowała wzrost wytrzymałości na ściskanie przy odkształceniu 10 i 20%. Największą poprawę wytrzymałości zanotowano w przypadku modyfikacji układu nanonapełniaczem Cloisite 30B, gdzie wprowadzenie 9% mas. zwiększyło $\sigma_{10\%}$ i $\sigma_{20\%}$ o 227 i 247% odpowiednio w porównaniu z pianką referencyjną.

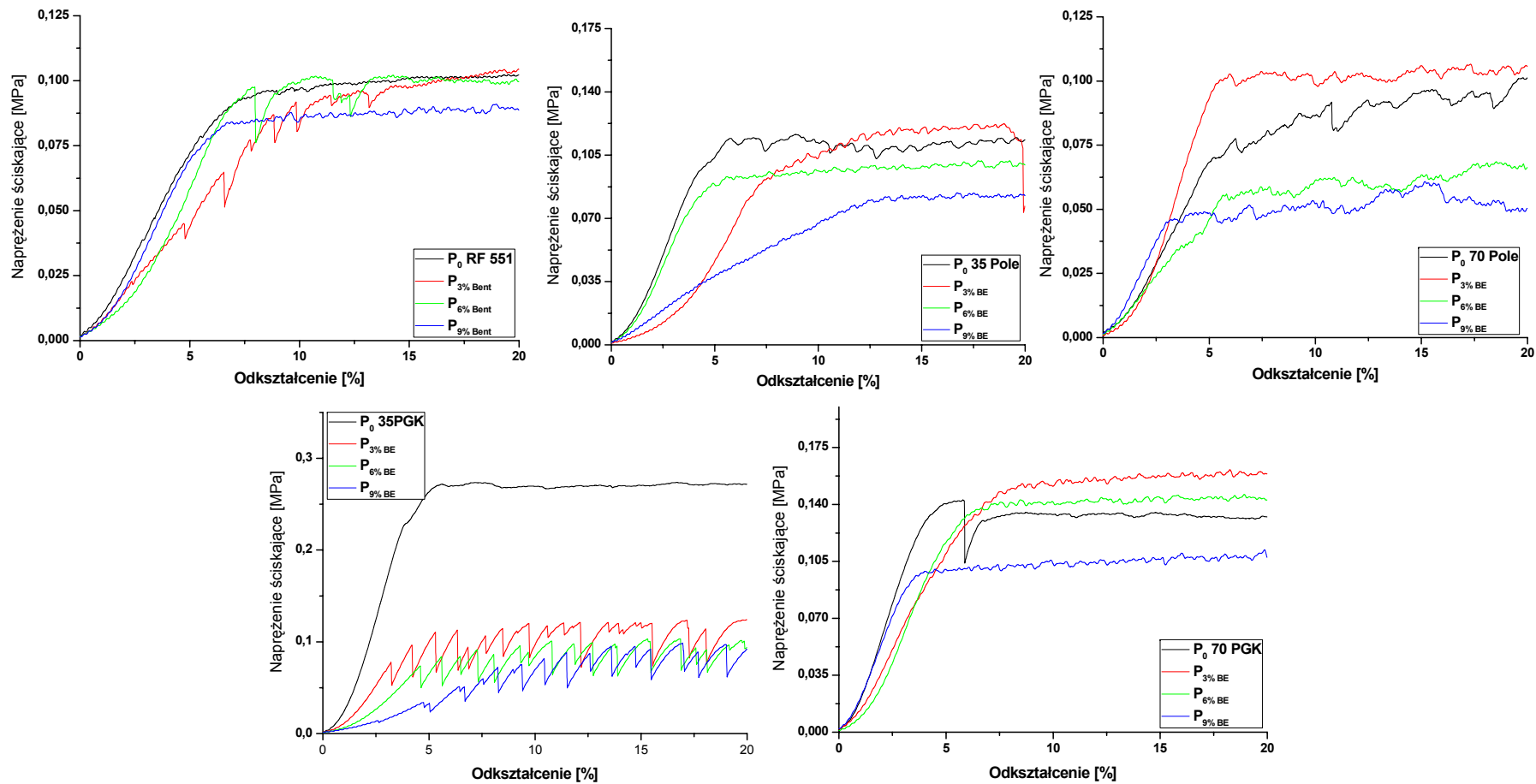
Poprawę wytrzymałości na ściskanie zauważono również w przypadku modyfikacji układów otrzymanych z udziałem poligliceryn Pole (35 i 70 %) oraz 35% PGK.



Rysunek 104. Naprężenie ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek modyfikowanych Cloisite 30B.



Rysunek 105. Napężenie ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek modyfikowanych Laponite RD.



Rysunek 106. Napężenie ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek modyfikowanych Bentonite.

Tabela 84. Zestawienie średnich wytrzymałości na ściskanie pianek modyfikowanych nanonapełniaczami.

| Poliol | Próbka | M _{0,02} [MPa] | Wytrzymałość na ściskanie [kPa] | | Próbka | M _{0,02} [MPa] | Wytrzymałość na ściskanie [kPa] | | Próbka | M _{0,02} [MPa] | Wytrzymałość na ściskanie [kPa] | |
|---------|---------------------------------|----------------------------|------------------------------------|------------------|--------------------|----------------------------|------------------------------------|------------------|--------------------|----------------------------|------------------------------------|------------------|
| | | | σ _{10%} | σ _{20%} | | | σ _{10%} | σ _{20%} | | | σ _{10%} | σ _{20%} |
| RF551 | P _{3%} Cl ₀ | 1,3 | 174 | 176 | P _{3%} RD | 0,9 | 158 | 157 | P _{3%} BE | 0,9 | 90 | 103 |
| | P _{6%} Cl ₀ | 0,92 | 170 | 176 | P _{6%} RD | 1,45 | 169 | 169 | P _{6%} BE | 1,6 | 99 | 100 |
| | P _{9%} Cl ₀ | 1,3 | 295 | 313 | P _{9%} RD | 0,85 | 130 | 132 | P _{9%} BE | 0,9 | 85 | 85 |
| 35 Pole | P _{3%} Cl ₀ | 1,75 | 165 | 162 | P _{3%} RD | 0,55 | 125 | 125 | P _{3%} BE | 0,42 | 105 | 113 |
| | P _{6%} Cl ₀ | 1,15 | 158 | 146 | P _{6%} RD | 0,9 | 111 | 116 | P _{6%} BE | 0,75 | 96 | 100 |
| | P _{9%} Cl ₀ | 0,85 | 169 | 182 | P _{9%} RD | 0,2 | 65 | 82 | P _{9%} BE | 1,45 | 66 | 82 |
| 70 Pole | P _{3%} Cl ₀ | 0,95 | 169 | 165 | P _{3%} RD | 0,95 | 125 | 119 | P _{3%} BE | 0,9 | 101 | 105 |
| | P _{6%} Cl ₀ | 1,95 | 171 | 174 | P _{6%} RD | 1,35 | 121 | 119 | P _{6%} BE | 0,9 | 61 | 66 |
| | P _{9%} Cl ₀ | 1,4 | 219 | 236 | P _{9%} RD | 0,65 | 96 | 93 | P _{9%} BE | 1,4 | 51 | 50 |
| 35 PGK | P _{3%} Cl ₀ | 0,6 | 157 | 183 | P _{3%} RD | 0,75 | 146 | 145 | P _{3%} BE | 1,85 | 116 | 123 |
| | P _{6%} Cl ₀ | 1,85 | - | - | P _{6%} RD | 0,75 | 101 | 118 | P _{6%} BE | 0,9 | 87 | 98 |
| | P _{9%} Cl ₀ | 9 | 435 | 401 | P _{9%} RD | 0,45 | 75 | 102 | P _{9%} BE | 0,45 | 69 | 87 |
| 70 PGK | P _{3%} Cl ₀ | 1,9 | 174 | 175 | P _{3%} RD | 0,55 | 190 | 170 | P _{3%} BE | 1,85 | 152 | 158 |
| | P _{6%} Cl ₀ | 0,7 | 238 | 244 | P _{6%} RD | 0,85 | 141 | 145 | P _{6%} BE | 1,3 | 140 | 142 |
| | P _{9%} Cl ₀ | 1,25 | 178 | 244 | P _{9%} RD | 0,55 | 102 | 100 | P _{9%} BE | 2,7 | 103 | 110 |

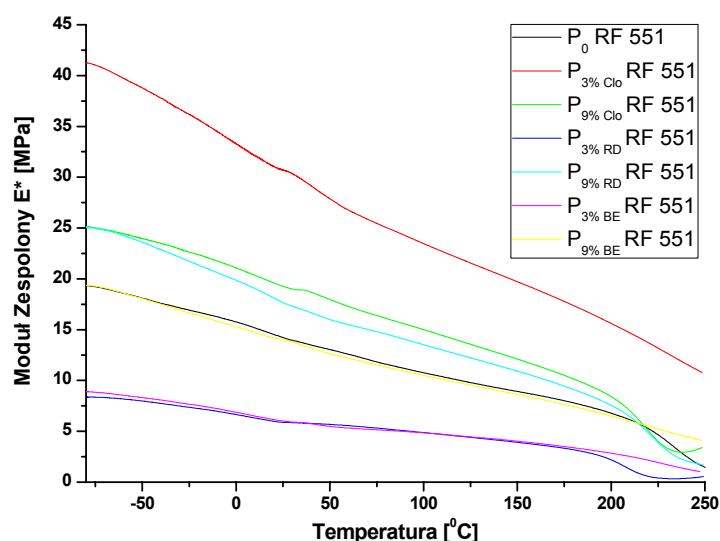
W przypadku sztywnych pianek z 35% PGK wprowadzenie do układu nanonapełniaczy spowodowało spadek wytrzymałości na ściskanie wraz ze wzrostem ilości nanonapełniacza w układzie. Spowodowane było to najprawdopodobniej tym, że przy większej ilości nanonapełniacza w układzie w próbach ściskania występowało zjawisko cięcia struktur komórkowych przez wprowadzony nanonapełniacz.

15.4.2. Wyniki badań uzyskane przy użyciu dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej (DMA)

W badaniach przy użyciu metody dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej wyznaczono moduł zespolony E^* dla następujących układów:

- P₀ RF 551,
- P_{3%Cl₀} RF 551, P_{9%Cl₀} RF 551,
- P_{3%RD} RF 551, P_{9%RD} RF 551,
- P_{3%BE} RF 551, P_{9%BE} RF 551.

Charakterystyki temperaturowe zespolonego modułu sprężystości E^* zarejestrowane podczas pomiarów metoda DMA zostały przedstawione na rys. 107 W tabeli 85 zestawiono wartości modułu zespolonego w charakterystycznych temperaturach.



Rysunek 107. Zależność modułu zespolonego E^* od temperatury.

Tabela 85. Zestawienie wartości zespolonego modułu sprężystości E^* sztywnych nanopianek poliuretanowych.

| Poliol | Próbka | Wartość modułu zespolonego w charakterystycznych temperaturach [MPa] | | | | |
|--------|---------------------|--|------|------|------|------|
| | | -50 | 0 | 50 | 100 | 150 |
| RF 551 | P ₀ | 18,1 | 15,8 | 12,8 | 10,7 | 8,9 |
| | P _{3% Clo} | 38,8 | 33,2 | 27,8 | 23,5 | 19,8 |
| | P _{9% Clo} | 24,0 | 21,3 | 18,0 | 15,1 | 12,3 |
| | P _{3% RD} | 8,0 | 6,7 | 5,7 | 4,9 | 3,9 |
| | P _{9% RD} | 23,6 | 19,9 | 16,0 | 13,5 | 10,9 |
| | P _{3% BE} | 8,4 | 6,7 | 5,6 | 4,9 | 3,9 |
| | P _{9% BE} | 18,1 | 15,6 | 12,5 | 10,7 | 8,9 |

Pianki modyfikowane Cloisite 30B oraz Laponitem RD wykazują wyższe wartości E^* w całym zakresie stosowanych temperatur, niż pianki wzorcowe. Największy przyrost modułu zespolonego zaobserwowano dla pianek modyfikowanych Cloisite 30B w ilości 3% mas. Wprowadzenie większej ilości tego nanonapełniacza (9% mas.) do tej samej pianki spowodowało zmniejszenie modułu E^* w stosunku do pianki P_{3% Clo} RF551. W przypadku modyfikacji przy użyciu Laponite RD, wzrost ilości tego nanonapełniacza powodował wzrost E^* w całym zakresie stosowanych temperatur, natomiast w przypadku Bentonitu, zastosowanie 3% mas. tego nanonapełniacza spowodowało zmniejszenie modułu zespolonego w stosunku do pianki wzorcowej.

15.4.3. Wyniki badań kruchości

Kruchość wyznaczano na podstawie średniej wartości określonej z trzech prób przeprowadzonych dla każdego składu. W tabeli 87 zestawiono uzyskane wyniki kruchości badanych nanopianek, natomiast w tabeli 86 w celu porównawczym zestawiono wyniki uzyskane dla pianek niemodyfikowanych.

Tabela 86. Kruchość pianek niemodyfikowanych

| Próbka | Poliol | Kruchość [%] |
|----------------|---------|--------------|
| P ₀ | RF551 | 17 |
| | 35 Pole | 61 |
| | 70 Pole | 85 |
| | 35 PGK | 33 |
| | 70 PGK | 32 |

Tabela 87. Kruchość sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o zmniejszonej palności.

| Poliol | Próbka | Kruchość [%] | Próbka | Kruchość [%] | Próbka | Kruchość [%] |
|---------|---------------------------------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------|
| RF551 | P _{3%} Cl ₀ | 27 | P _{3%} RD | 10 | P _{3%} BE | 33 |
| | P _{6%} Cl ₀ | 33 | P _{6%} RD | 28 | P _{6%} BE | 25 |
| | P _{9%} Cl ₀ | 42 | P _{9%} RD | 60 | P _{9%} BE | 35 |
| 35 Pole | P _{3%} Cl ₀ | 42 | P _{3%} RD | 29 | P _{3%} BE | 70 |
| | P _{6%} Cl ₀ | 45 | P _{6%} RD | 40 | P _{6%} BE | 78 |
| | P _{9%} Cl ₀ | 40 | P _{9%} RD | 40 | P _{9%} BE | 94 |
| 70 Pole | P _{3%} Cl ₀ | 56 | P _{3%} RD | 56 | P _{3%} BE | 30 |
| | P _{6%} Cl ₀ | 43 | P _{6%} RD | 59 | P _{6%} BE | 51 |
| | P _{9%} Cl ₀ | 60 | P _{9%} RD | 54 | P _{9%} BE | 49 |
| 35 PGK | P _{3%} Cl ₀ | 29 | P _{3%} RD | 27 | P _{3%} BE | 28 |
| | P _{6%} Cl ₀ | 39 | P _{6%} RD | 28 | P _{6%} BE | 26 |
| | P _{9%} Cl ₀ | 23 | P _{9%} RD | 40 | P _{9%} BE | 31 |
| 70 PGK | P _{3%} Cl ₀ | 53 | P _{3%} RD | 39 | P _{3%} BE | 38 |
| | P _{6%} Cl ₀ | 31 | P _{6%} RD | 54 | P _{6%} BE | 48 |
| | P _{9%} Cl ₀ | 31 | P _{9%} RD | 60 | P _{9%} BE | 60 |

Modyfikacja sztywnych pianek otrzymanych na bazie petrochemicznego polioliu nanonapełniaczami spowodowała wzrost kruchości badanych materiałów, za wyjątkiem pianki P_{3%RD} RF 551, gdzie zauważono poprawę tego parametru o 7%.

Kruchość niemodyfikowanych pianek z udziałem poligliceryn Pole wynosiła 61% (P₀ 35 Pole) i 85% dla (P₀ 70 Pole). Wprowadzenie do układów piankowych na bazie Pole nanonapełniaczy spowodowało zmniejszenie kruchości we wszystkich przypadkach, za wyjątkiem pianki P_{9%BE} 35 Pole, gdzie nastąpił wzrost o 33% w stosunku do pianki referencyjnej.

Kruchość pianek otrzymanych z udziałem poligliceryny PGK po modyfikacji nanonapełniaczami mieściła się w granicach od 27 do 60 %. Wzrost kruchości po wprowadzeniu nanonapełniaczy zanotowano głównie dla pianek, gdzie udział poligliceryny PGK wynosił 70%. Dla tych pianek wprowadzenie 9% mas. Laponite RD i Bentonite spowodowało wzrost tego parametru o 28% w stosunku do pianki nienapełnionej.

15.4. Wyniki badań właściwości termicznych

15.4.1. Wynik badań stabilności termiczna metodą TGA

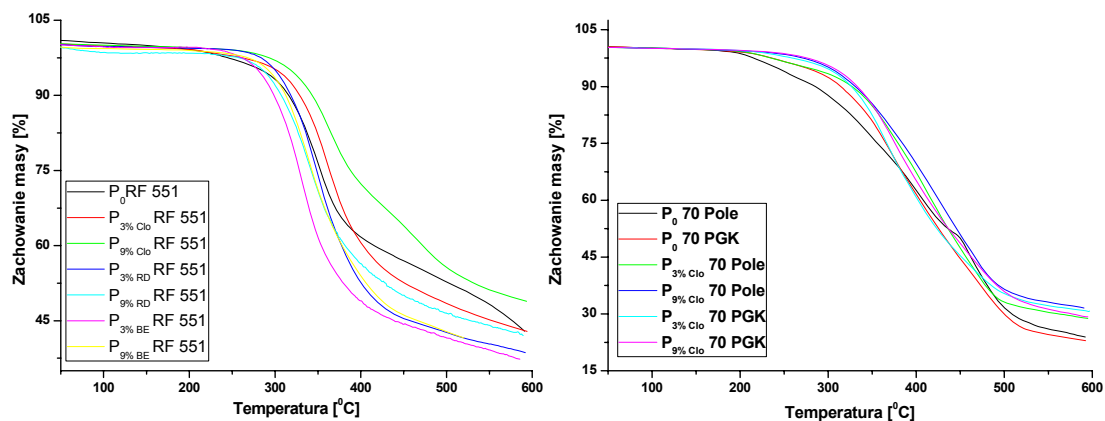
Parametry rozkładu termicznego otrzymanych materiałów wyznaczono przy użyciu analizy termogravimetrycznej. Zestawienie temperatur charakteryzujących rozkład termiczny przeprowadzono dla 12 typów pianek dla następujących układów:

- P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK,
- P_{3% Cl₀} RF 551, P_{3% Cl₀} 70 Pole, P_{3% Cl₀} 70 PGK,
- P_{9% Cl₀} RF 551, P_{9% Cl₀} 70 Pole, P_{9% Cl₀} 70 PGK.
- P_{3% RD} RF 551, P_{3% BE} RF 551,
- P_{9% RD} RF 551, P_{9% BE} RF 551.

Wartości odpowiadające początkom rozkładu, gdy badane próbki traciły 5, 10 i 50 % masy oraz temperatury, charakteryzujące rozkład sztywnych pianek poliuretanowych zestawiono w tabeli 88. Na rys. 109 przedstawiono zależność zachowania masy nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych od temperatury.

Tabela 88. Charakterystyka rozkładu termicznego sztywnych nanopianek poliuretanowych.

| Próbka | Poliol | Ubytek masy [%] | | | T _{max} [°C] |
|--------------------------------|---------|------------------|-----|-----|-----------------------|
| | | 5 | 10 | 50 | |
| | | Temperatura [°C] | | | |
| P ₀ | RF551 | 286 | 316 | 533 | 353 |
| | 70 Pole | 237 | 285 | 450 | 325 |
| | 70 PGK | 271 | 316 | 433 | 480 |
| P _{3% Cl₀} | RF551 | 302 | 328 | 480 | 364 |
| | 70 Pole | 272 | 326 | 442 | 356 |
| | 70 PGK | 297 | 325 | 430 | 349 |
| P _{9% Cl₀} | RF551 | 319 | 343 | 574 | 361 |
| | 70 Pole | 302 | 330 | 453 | 362 |
| | 70 PGK | 306 | 333 | 445 | 368 |
| P _{3% RD} | RF551 | 300 | 318 | 410 | 359 |
| P _{9% RD} | | 287 | 306 | 448 | 356 |
| P _{3% BE} | RF551 | 280 | 298 | 392 | 336 |
| P _{3% BE} | | 293 | 312 | 418 | 356 |



Rysunek 108. Stabilność termiczna sztywnych nanopianek poliuretanowych.

Sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe zawierające 9% mas. Cloisite 30B traciły 5% masy w temperaturach o ok. 33, 65 i 35 °C wyższych w porównaniu z temperaturami uzyskanymi dla pianek P₀ RF551, P₀ 70 Pole i P₀ 70 PGK odpowiednio. W przypadku 50% ubytku masy różnica temperatury dla P_{9%}Clo RF551 wynosiła 41 °C w porównaniu z temperaturą wyznaczoną do pianki wzorcowej. W przypadku spienionych materiałów poliuretanowych otrzymanych na bazie poligliceryn Pole i PGK modyfikowanych Cloisie 30B ubytek 50% masy następuje w niższych temperaturach niż dla pianki P_{9%}Clo RF 551 wynoszą odpowiednio dla P_{9%}Clo 70 Pole 453 °C i dla P_{9%}Clo 70 PGK 445 °C.

Temperatury, w której dochodzi do maksymalnej szybkości ubytku masy, dla pianek P_{9%}Clo RF 551, P_{9%}Clo 70 Pole i P_{9%}Clo 70 PGK są odpowiednio o 8, 9 i 15 °C wyższe w odniesieniu do temperatury pianki wzorcowej. W przypadku pianek modyfikowanych Laponitem RD temperatury odpowiadające 5% ubytkiem masy są 1 °C (dla P_{9%}RD RF 551) i 14 °C (dla P_{3%}RD RF 551) wyższe niż temperatura pianki referencyjnej. Zastosowanie 3% mas. Bentonitu spowodowało obniżenie temperatury odpowiadającej 5% ubytku masy o 6 °C w porównaniu z pianką wzorcową.

15.4.2. Wyniki badań indeksu tlenowego

Indeks tlenowy został wyznaczony dla następujących pianek:

- **P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK,**
- **P_{9%Cl₀} RF 551, P_{9%Cl₀} 70 Pole, P_{9%Cl₀} 70 PGK.**

W tabeli 89 zestawiono wyniki pomiarów indeksu tlenowego dla pianek niemodyfikowanych oraz napełnianych nanonapełniaczem Cloisite 30B.

Tabela 89. Indeks tlenowych sztywnych nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Próbka | Poliol | Indek tlenowy [%] |
|-------------------------------|---------|-------------------|
| P ₀ | RF 551 | 22,54 |
| | 70 Pole | 22,05 |
| | 70 PGK | 21,69 |
| P _{9%Cl₀} | RF 551 | 24,10 |
| | 70 Pole | 21,91 |
| | 70 PGK | 21,94 |

Badanie indeksu tlenowego sztywnych pianek poliuretanowych modyfikowanych Cloisite 30B wykazało, że wprowadzenie tego nanonapełniacza do układów piankowych nie wpłynęło znacznie na zmiany indeksu tlenowego. Pianki otrzymane na bazie Rokopolu RF 551 zawierające 9% mas. Cloisite 30B charakteryzowały się najwyższym indeksem tlenowym (24, 10%) wśród badanych nanopianek poliuretanowych.

Modyfikacja sztywnych pianek otrzymanych z udziałem poligliceryn Pole i PGK nanonapełniaczem Cloisite 30B nie przyniosła praktycznie żadnych zmian indeksu tlenowego, który pozostawał na poziomie niespełna 22 %. Wszystkie badane pianki można na podstawie wielkości indeksu tlenowego zaliczyć do grupy materiałów samogasnących.

15.4.3. Wyniki badań klasyfikacji palności wg UL 94 HB oraz czasu i prędkości palenia

Badanie klasyfikacji palności zostało przeprowadzone dla 150 próbek, po trzy z każdego układu. Klasa palności została ustalona wg normy UL 94 HB. Oddziaływanie płomienia na próbkę trwało 30 s lub do upalenia się 25,4 mm próbki. Klasa palności ustalana była tylko w przypadku gdy spalanie ustało przed upaleniem się 101,6 mm próbki.

W tabelach do 90 do 93 przedstawiono klasę palności, długość upalenia się próbki, czas palenia się próbek oraz prędkość palenia się próbki.

Tabela 90. Klasa palności oraz czas i prędkość palenia sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

| Próbka | Poliol | Klasa palności wg UL 94 HB | Długość upalenia się próbki [mm] | Czas palenia [s] | Prędkość palenia [mm/s] |
|----------------|---------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------|
| P ₀ | RF551 | - | - | 24 | 4,2 |
| P ₀ | 35 Pole | - | - | 25 | 4,0 |
| P ₀ | 70 Pole | - | - | 22 | 4,6 |
| P ₀ | 35 PGK | - | - | 24 | 4,2 |
| P ₀ | 70 PGK | - | - | 24 | 4,2 |

Tabela 91. Klasa palności oraz czas i prędkość palenia sztywnych nanopianek poliuretanowych modyfikowanych Cloisite 30B.

| Próbka | Poliol | Klasa palności wg UL 94 HB | Długość upalenia się próbki [mm] | Czas palenia [s] | Prędkość palenia [mm/s] |
|---------------------|---------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------|
| P _{3%} Clo | RF551 | C | 34 | 16 | 2,1 |
| P _{6%} Clo | | C | 45 | 19 | 2,3 |
| P _{9%} Clo | | C | 34 | 40 | 0,8 |
| P _{3%} Clo | 35 Pole | - | - | 52 | 1,9 |
| P _{6%} Clo | | - | - | 22 | 4,6 |
| P _{9%} Clo | | - | - | 47 | 2,1 |
| P _{3%} Clo | 70 Pole | - | 101,2 | 60 | 1,7 |
| P _{6%} Clo | | - | 101,1 | 60 | 1,7 |
| P _{9%} Clo | | C | 72,6 | 60 | 1,2 |
| P _{3%} Clo | 35 PGK | - | - | 49 | 2,0 |
| P _{6%} Clo | | C | 52,2 | 36 | 1,4 |
| P _{9%} Clo | | C | 26,1 | 47 | 0,6 |
| P _{3%} Clo | 70 PGK | - | - | 30 | 3,4 |
| P _{6%} Clo | | - | - | 38 | 2,7 |
| P _{9%} Clo | | - | 89,3 | 60 | 1,5 |

Tabela 92. Klasa palności oraz czas i prędkość palenia sztywnych nanopianek poliuretanowych modyfikowanych Laponite RD.

| Próbka | Poliol | Klasa palności wg UL 94 HB | Długość upalenia się próbki [mm] | Czas palenia [s] | Prędkość palenia [mm/s] |
|--------------------|--------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------|
| P _{3%} RD | RF551 | - | - | 20 | 5,0 |
| P _{6%} RD | | - | - | 31 | 3,3 |
| P _{9%} RD | | - | - | 26 | 3,9 |

| | | | | | |
|--------------------|---------|---|-------|----|-----|
| P _{3%} RD | 35 Pole | - | 101,2 | 20 | 5,0 |
| P _{6%} RD | | - | 101,1 | 52 | 1,9 |
| P _{9%} RD | | - | - | 21 | 4,8 |
| P _{3%} RD | 70 Pole | - | - | 53 | 1,9 |
| P _{6%} RD | | - | 101,2 | 48 | 2,1 |
| P _{9%} RD | | - | 101,1 | 45 | 2,2 |
| P _{3%} RD | 35 PGK | C | 79,4 | 46 | 1,7 |
| P _{6%} RD | | - | - | 31 | 3,3 |
| P _{9%} RD | | - | - | 22 | 4,6 |
| P _{3%} RD | 70 PGK | - | - | 42 | 2,4 |
| P _{6%} RD | | - | 101,2 | 30 | 3,3 |
| P _{9%} RD | | - | 101,1 | 25 | 4,0 |

Tabela 93. Klasa palności oraz czas i prędkość palenia sztywnych nanopianek poliuretanowych modyfikowanych Bentonitem.

| Próbka | Poliol | Klasa palności wg UL 94 HB | Długość upalenia się próbki [mm] | Czas palenia [s] | Prędkość palenia [mm/s] |
|--------------------|---------|----------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------|
| P _{3%} BE | RF551 | - | - | 14 | 7,2 |
| P _{6%} BE | | - | - | 11 | 9,2 |
| P _{9%} BE | | - | - | 31 | 3,3 |
| P _{3%} BE | 35 Pole | - | - | 51 | 2,0 |
| P _{6%} BE | | - | - | 43 | 2,3 |
| P _{9%} BE | | - | - | 41 | 2,5 |
| P _{3%} BE | 70 Pole | - | 101,4 | 60 | 1,7 |
| P _{6%} BE | | - | - | 31 | 3,3 |
| P _{9%} BE | | - | - | 15 | 6,7 |
| P _{3%} BE | 35 PGK | - | - | 31 | 3,3 |
| P _{6%} BE | | - | - | 36 | 2,8 |
| P _{9%} BE | | - | - | 40 | 2,5 |
| P _{3%} BE | 70 PGK | - | - | 45 | 2,2 |
| P _{6%} BE | | - | - | 37 | 2,7 |
| P _{9%} BE | | - | - | 42 | 2,4 |

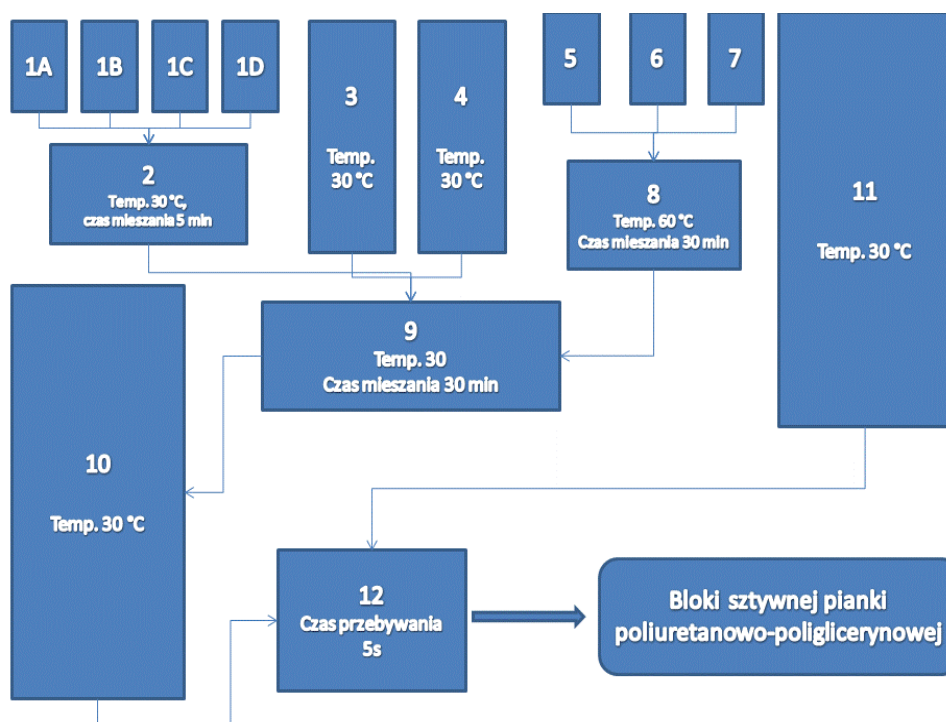
Pianki na bazie Rokopolu RF 551 modyfikowane Cloisite 30B charakteryzowały się najmniejszą palnością. Dodatek 3-9% mas. Cloisite 30B spowodował samogaśnięcie pianek (klasa wg UL 94 HB C). Pianki z 35% udziałem poligliceryny PGK modyfikowane 3 i 6% dodatkiem Cloisite 30B również posiadały klasę palności C, przy czym czas palenia się próbki był dłuższy. Pianka P_{9%Cl₀} 70 Pole posiadała również klasę palności C.

Dodatek nanonapełniaczy Laponite RD oraz Bentonite wydłuża czas palenia, jednak pianki z dodatkiem tych nanonapełniaczy nie spełniają wymagań normy i nie posiadają klasy palności wg UL 94 HB, poza jedną pianką – P_{3%RD} 35 PGK (klasa C).

16. Założenia technologiczne do projektu procesowego otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych

16.1. Schemat blokowy instalacji do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych

Na rys. 109 przedstawiono schemat blokowy instalacji do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych w postaci bloków. Instalacja ta umożliwia otrzymywanie bloków z sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności lub bloków z nanopianek poliuretanowo-poliglicerynowych.



Rysunek 109. Schemat blokowy instalacji do produkcji sztywnych poliuretanowo-poliglicerynowych w postaci bloków: 1 - zbiorniki składników mieszanki aktywującej (A – katalizator aminowy, B – katalizator metaloorganiczny, C – środek powierzchniowo-czynny, D – woda komunalna), 2 – mieszalnik mieszanki aktywującej, 3 – zbiornik ze składnikiem polieterowym, 4 - zbiornik ze składników poliglicerynowym, 5 – zbiornik ze składnikiem polieterowym, 6 – zbiornik z nanonapełniaczem, 7 – zbiornik z związkami uniepalniającymi, 8 – wysokoobrotowy mieszalnik, 9 – mieszalnik mieszanki polioliowej, 10 – zbiornik mieszanki polioliowej, 11 – zbiornik z składnikiem izocyjanianowym, 12 – głowica mieszająca – dozująca.

Proces technologiczny otrzymywania bloków z sztywnej pianki poliuretanowo-poliglicerynowej, jak również bloków sztywnej pianki modyfikowanej związkami uniepalniającymi lub nanonapełniaczami składa się z następujących etapów: przygotowania surowców, spieniania oraz dojrzewania.

Przygotowanie surowców rozpoczyna się od sporządzenia mieszaniny aktywującej. Przygotowuje się ją w mieszalniku 2 (temp. ok. 30 °C, czas mieszania 5 min), do których ze zbiorników 1 wprowadza się katalizatory aminowe, metaloorganiczne, wodę i środek powierzchniowo-czynny. W przypadku, gdy prowadzony jest proces otrzymywania sztywnej pianki poliuretanowo-poliglicerynowej modyfikowanej związkami uniepalniającymi lub nanonapełniaczami przygotowywana jest również mieszanina modyfikatora z poliolem w wysokoobrotowym mieszalniku 8 (czas mieszania 30 min, temp. ok. 60 °C, mieszanie przy użyciu mieszadła śmigłowego, ok. 2800 obr/min). Następnie mieszaninę aktywującą doprowadza się do mieszalnika mieszaniny polioliowej 9, gdzie następuje wymieszanie (temp. ok. 30 °C, czas mieszania 5 min) ze składnikiem polieterowym i poliglicerynowym. Do mieszalnika 9, doprowadzona jest również mieszanina polieteru z modyfikatorami (związkami uniepalniającymi lub nanonapełniaczami) z mieszalnika 8. W celu zapewnienia ciągłej produkcji, mieszanina polioliowa z mieszalnika 9 doprowadzana jest do zbiornika 10 (zbiornik mieszaniny polioliowej), skąd całość podawana jest do głowicy dozująco-mieszającej, gdzie następuje wymieszanie ze czynnikiem izocyjanianowym (czas mieszania ok. 5s). Następnie mieszanina reakcyjna wylewana jest na wyłożony papierem przenośnik taśmowy, gdzie następuje spienianie. Otrzymane bloki są cięte i transportowane do wentylowanej hali, gdzie następuje etap dojrzewania.

16.2. Wyniki badań przechowywania mieszanin polioliowych

Do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych w przemyśle stosuje się gotowe systemy, składające się ze składników A i B. Bardzo ważne jest, aby te składniki można było długo przechowywać bez zmiany ich właściwości. W systemach komercyjnych składnik poliizocyjanianowy w szczelnie zamkniętych pojemnikach można przechowywać do 6 miesięcy w temperaturze od -15 °C do 20 °C. Natomiast przedmieszka polioliowa, ze względu na to, że jest mieszaniną różnych surowców, może zmieniać swoje właściwości już po krótkim okresie przechowywania, co ogranicza jej stosowanie po dłuższym czasie składowania ^[31].

Badanie przedmieszki polioliowe przechowywane były w ciemnym pomieszczeniu, bez dostępu światła słonecznego w temperaturze pokojowej. Przed pobieraniem próbek do badań przedmieszki były każdorazowo mieszane przy użyciu mechanicznego mieszadła.

16.2.1. Liczba kwasowa

Liczba kwasowa była badana po 1, 2, 3, 4, 6 i 8 tygodniach od przygotowania mieszaniny. Liczba kwasowa została zbadana dla następujących układów:

- **P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK,**
- **P_{6%} GE RF 551, P_{6%} GE 70 Pole, P_{6%} GE 70 PGK,**
- **P_{6%} F RF 551, P_{6%} F 70 Pole, P_{6%} F 70 PGK,**
- **P_{6%} TEP RF 551, P_{6%} TEP 70 Pole, P_{6%} TEP 70 PGK,**
- **P_{6%} T RF 551, P_{6%} T 70 Pole, P_{6%} T 70 PGK,**
- **P_{6%} Cl₀ RF 551, P_{6%} Cl₀ 70 Pole, P_{6%} Cl₀ 70 PGK,**
- **P_{6%} RD RF 551, P_{6%} RD 70 Pole, P_{6%} RD 70 PGK.**
- **P_{6%} BE RF 551, P_{6%} BE 70 Pole, P_{6%} BE 70 PGK.**

Otrzymane wyniki zostały przedstawione w tabeli 94.

Tabela 94. Liczba kwasowa mieszanin zbadana po 1, 2, 3, 4, 6 oraz 8 tygodniach od przygotowania mieszaniny polioliowej.

| Próbka | Poliol | Liczba kwasowa [mgKOH/g] | | | | | |
|---------------------------------|---------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | Po 1 tyg. | Po 2 tyg. | Po 3 tyg. | Po 4 tyg. | Po 6 tyg. | Po 8 tyg. |
| P ₀ | RF551 | 5,33 | 5,62 | 5,86 | 6,40 | 5,33 | 4,80 |
| | 70 Pole | 6,40 | 6,40 | 8,26 | 8,53 | 8,61 | 8,53 |
| | 70 PGK | 5,33 | 6,59 | 7,06 | 7,99 | 7,93 | 7,99 |
| P _{6%} Cl ₀ | RF551 | 5,06 | 6,93 | 6,40 | 6,53 | 5,33 | 5,86 |
| | 70 Pole | 5,13 | 5,33 | 9,59 | 10,13 | 9,59 | 11,19 |
| | 70 PGK | 7,99 | 7,46 | 9,06 | 9,21 | 8,53 | 10,13 |
| P _{6%} RD | RF551 | 6,40 | 5,33 | 5,33 | 3,73 | 3,73 | 3,20 |
| | 70 Pole | 6,33 | 6,40 | 6,93 | 5,86 | 6,40 | 6,93 |
| | 70 PGK | 6,93 | 7,00 | 7,35 | 7,99 | 6,93 | 7,46 |
| P _{6%} Bent | RF551 | 6,93 | 7,46 | 5,06 | 5,86 | 6,40 | 4,80 |
| | 70 Pole | 6,40 | 7,99 | 9,59 | 8,53 | 7,99 | 7,99 |
| | 70 PGK | 7,46 | 8,53 | 9,06 | 6,40 | 6,93 | 9,06 |
| P _{6%} GE | RF551 | 3,99 | 3,99 | 5,06 | 5,33 | 5,33 | 5,33 |
| | 70 Pole | 5,06 | 5,59 | 6,92 | 7,19 | 6,92 | 8,52 |

| | | | | | | | |
|--------------------|---------|------|------|------|------|------|------|
| | 70 PGK | 4,53 | 5,86 | 5,06 | 5,33 | 6,12 | 6,39 |
| P _{6%F} | RF551 | 5,33 | 5,86 | 8,26 | 9,06 | 9,06 | 9,06 |
| | 70 Pole | 5,86 | 4,53 | 7,46 | 7,46 | 7,99 | 8,26 |
| | 70 PGK | 5,59 | 6,92 | 7,46 | 7,99 | 6,92 | 7,99 |
| P _{6%TEP} | RF551 | 3,73 | 3,19 | 3,99 | 4,26 | 4,53 | 4,26 |
| | 70 Pole | 4,79 | 5,33 | 5,59 | 5,86 | 5,59 | 5,86 |
| | 70 PGK | 5,33 | 5,59 | 4,79 | 6,39 | 5,33 | 6,39 |
| P _{6%T} | RF551 | 4,79 | 3,73 | 3,99 | 3,73 | 4,79 | 4,79 |
| | 70 Pole | 4,26 | 5,06 | 5,33 | 6,66 | 5,59 | 6,39 |
| | 70 PGK | 4,26 | 5,33 | 5,33 | 6,39 | 6,92 | 6,39 |

Analiza otrzymanych wartości liczby kwasowej oznaczanej przez 8 tygodni wykazuje nieznaczny wzrost tej wartości do 4 tygodnia, spowodowane to może być powolnymi reakcjami zachodzącymi między poszczególnymi składnikami mieszaniny polioliowej. Po 4 tygodniu dla układów zawierających poligliceryny nastąpiła stabilizacja, gdyż wartości po 8 tygodniu są na podobnym poziomie jak miało to miejsce w tygodniu czwartym. Dla przedmieszki P₀ RF 551 po czwartym tygodniu nastąpił spadek wartości o 1,5 mg KOH/g.

Dla pianek modyfikowanych grafitem ekspandowanym zmiany te po przechowywaniu przez 8 tygodni utrzymywała się na poziomie: 1,34 mg KOH/g dla P_{6%GE} RF 551, 3,46 mg KOH/g dla P_{6%GE} 70Pole oraz 1,86 mg KOH/g dla P_{6%GE} 70PGK. Największe zamiany liczby kwasowej zanotowano dla mieszaniny polioliowej do otrzymywania spienionych materiałów poliuretanowych napełnianych Fyrolem PNx, które były na poziomie 3,73 mg KOH/g dla pianek na Rokopolu RF 551 oraz 2,4 mg KOH/g dla pianek na bazie poligliceryn.

Wprowadzenie do układów piankowych fosforanu trietylu oraz fosforanu tri(2-butoksyetylu) nie powodowało tak dużych zmian liczby kwasowej jak przy zastosowaniu Fyrołu PNx. Dla tych układów największy wzrost stwierdzono dla P_{6%T} 70 Pole i P_{6%T} 70 Pole, wynoszący 2,13 mg KOH/g. Dla pozostałych mieszanin wzrost ten był na poziomie około 1 mg KOH/g.

16.2.2. Wyniki badań zmiany właściwości reologicznych mieszanin polioliowych zawierające nanonapelniacze

Pomiary zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania mieszanin polioliowych przeprowadzono dla następujących układów:

- P_0 RF 551, P_0 70 Pole i P_0 70 PGK,
- $P_{6\%F}$ RF 551, $P_{6\%F}$ 70 Pole, $P_{6\%F}$ 70 PGK,
- $P_{6\%Cl_0}$ RF 551, $P_{6\%Cl_0}$ 70 Pole, $P_{6\%Cl_0}$ 70 PGK.

W tabeli 95 przedstawiono wartości lepkości dla wybranych szybkości ścinania badanych mieszanin polioliowych. Na rys. 110 zestawiono krzywe płynięcia w zależności od szybkości ścinania.

Tabela 95. Lepkości mieszanin polioliowych w różnych szybkościach ścinania, badanych w dzień syntezy pianek (P_0) oraz po 32 tygodniach przechowywania ($P(I)$).

| Poliol | Próbka | Szybkość ścinania γ [s^{-1}] | | | | |
|---------|------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| | | Lepkość η [Pa·s] | | | | |
| RF 551 | P_0 | 3,58 | 1,00 | 0,89 | 0,79 | 0,79 |
| | $P_0(I)$ | 7,86 | 1,40 | 1,35 | 1,35 | 1,35 |
| | $P_{6\%F}$ | 6,88 | 1,46 | 1,22 | 1,22 | 1,22 |
| | $P_{6\%F}(I)$ | 9,43 | 1,75 | 1,37 | 1,31 | 1,31 |
| | $P_{6\%Cl_0}$ | 31,40 | 7,89 | 6,20 | 4,96 | 4,22 |
| | $P_{6\%Cl_0}(I)$ | 52,60 | 15,2 | 13,3 | 10,8 | 10,64 |
| 70 Pole | P_0 | 12,70 | 1,19 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | $P_0(I)$ | 4,30 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 |
| | $P_{6\%F}$ | 10,13 | 1,43 | 1,31 | 1,28 | 1,28 |
| | $P_{6\%F}(I)$ | 7,47 | 1,75 | 1,49 | 1,49 | 1,49 |
| | $P_{6\%Cl_0}$ | 13,28 | 2,74 | 2,48 | 2,39 | 2,39 |
| | $P_{6\%Cl_0}(I)$ | 13,91 | 4,61 | 4,18 | 4,14 | 4,01 |
| 70 PGK | P_0 | 10,00 | 2,33 | 2,14 | 2,14 | 2,14 |
| | $P_0(I)$ | 16,00 | 4,00 | 4,00 | 3,88 | 3,88 |
| | $P_{6\%F}$ | 16,00 | 2,79 | 2,48 | 2,21 | 2,21 |
| | $P_{6\%F}(I)$ | 12,00 | 4,17 | 3,96 | 3,9 | 3,9 |
| | $P_{6\%Cl_0}$ | 17,60 | 6,90 | 6,61 | 6,44 | 6,26 |
| | $P_{6\%Cl_0}(I)$ | 27,10 | 12,32 | 11,69 | 11,21 | 10,88 |

Przechowywanie przedmieszek polioliowych przez 32 tygodnie wpłynęło na zmianę lepkości badanych układów. Największy przyrost lepkości zaobserwowano dla mieszaniny polioliowej otrzymanej przy 70% udziale poligliceryny Pole (o około 63%). Dla przedmieszki pianki wzorcowej oraz pianki otrzymanej z udziałem PGK przyrost ten wyniósł około 50%.

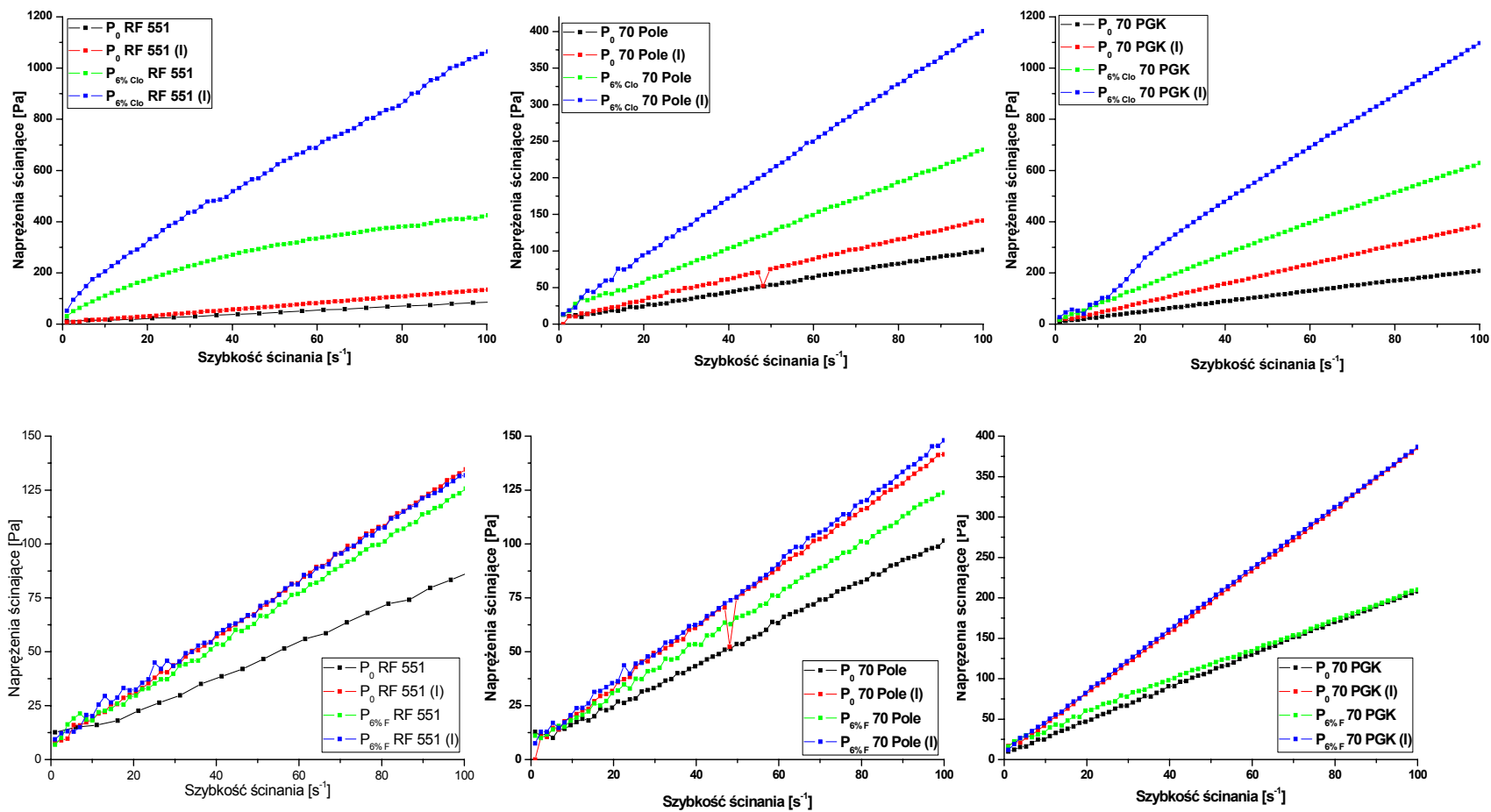
Przechowywanie mieszanin polioliowych powoduje zwiększenie lepkości badanych układów. Lepkość mieszanin polioliowych zawierających nanonapełniacz Cloisite 30B, po 32 tygodniach przechowywania, była o ok. 100 % większa w stosunku do pozostałej lepkości mieszanin.

Lepkość badanych przedmieszek polioliowych, otrzymanych na bazie polioliu petrochemicznego oraz poligliceryn Pole i PGK i modyfikowanych Fyrolem PNX wzrasta po przechowywaniu przez 32 tygodnie. Przyczyną zwiększenia tej właściwości reologicznej jest odparowanie n-pentanu co doprowadziło do zagęszczenia układu.

Przedmieszki polioliowe przechowywane przez trzydzieści dwa tygodnie wykazują, podobnie jak mieszaniny polioliowe nieprzechowywane, cechy cieczy newtonowskich. We wszystkich badanych próbkach, w warunkach prostego ścinania, wystąpiła zależność wprost proporcjonalna pomiędzy naprężeniem stycznym i szybkością ścinania, a otrzymane wykresy przechodzą przez początek układu współrzędnych

Sezonowanie mieszanin polioliowych nie wpłynęło na zmianę charakteru właściwości reologicznych badanych substancji. Składniki A otrzymane przy udziale poligliceryn i napełnione Cloisite 30B wykazywały cechy cieczy newtonowskich przed i po przechowywaniu.

Podobnie zachowały się mieszaniny z Cloisite 30B na bazie Rokopolu RF 551. Przed i po przechowywaniu przez 32 tygodnie wykazywały one cechy cieczy nienewtonowskich, pseudoplastycznych.



Rysunek 110. Krzywe płynięcia mieszanin poliolowych zawierających nanonapelniaacz Cloisite 30B oraz związek uniepalalnijacy Fyrol PNX, nieprzechowywanych i przechowywanych przez 32 tygodnie.

16.2.3. Czas przetwórcze startu, wzrostu i żelowania

Czasy przetwórcze wyznaczone były dla następujących układów:

- **P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK,**
- **P_{6%Cl₀} RF 551, P_{6%Cl₀} 70 Pole, P_{6%Cl₀} 70 PGK,**
- **P_{6%BE} RF 551, P_{6%BE} 70 Pole, P_{6%BE} 70 PGK,**
- **P_{6%GE} RF 551, P_{6%GE} 70 Pole, P_{6%GE} 70 PGK,**
- **P_{6%F} RF 551, P_{6%F} 70 Pole, P_{6%F} 70 PGK,**
- **P_{6%TEP} RF 551, P_{6%TEP} 70 Pole, P_{6%TEP} 70 PGK,**
- **P_{6%T} RF 551, P_{6%T} 70 Pole, P_{6%T} 70 PGK.**

W tabeli 96 zestawiono czas startu, wzrostu oraz żelowania pianek otrzymanych z mieszanin polioliowych przechowywanych bez sezonowania i po 2, 4 i 6 tygodniach od momentu ich przygotowania.

Przechowywanie mieszanin polioliowych zawierających nanonapełniacze zdecydowanie wpłynęło na czasy przetwórcze otrzymywanych sztywnych pianek poliuretanowych. Czas żelowania pianek otrzymanych na bazie petrochemicznego polioliu oraz modyfikowanych Cloisite 30B, po dwutygodniowym przechowywaniu wydłużył się o 13s. Dalsze przechowywanie mieszaniny polioliowej skutkowało skróceniem czasu żelowania do 66s (4 tygodnie przechowywania) i do 70s (6 tygodni przechowywania). Natomiast modyfikacja układu Bentonite spowodowała skrócenie czasu żelowania o 103s po drugim tygodniu sezonowania i wystąpiło ustabilizowanie się tego parametru na stałym poziomie wynoszącym ok. 75s. Modyfikacja nanonapełniaczami mieszanin polioliowych na bazie poligliceryn skutkowała w zbliżony sposób, jak w przypadku układów na Rokopolu RF 551. Stabilizacja układów również następowała po drugim tygodniu przechowywania mieszanin polioliowych

Przechowywanie przedmieszek polioliowych wpłynęło na parametry przetwórcze pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.

Czasy przetwórcze badanych pianek na bazie petrochemicznego polioliu po sześciotygodniowym przechowywaniu przedmieszek polioliowych, wydłużają się o około 40% dla pianek napełnianych grafitem ekspandowanym, fosforanem trietylu oraz

fosforanem tri(2-butoksyetylu). Natomiast w przypadku spienionych materiałów poliuretanowych z dodatkiem Fyrolu PNX czas żelowania wydłużył się o 120s.

W przypadku przedmieszek na bazie poligliceryn jest podobnie. Pianki otrzymane z przedmieszki na bazie Pole charakteryzowały się dłuższymi czasami przetwórczymi odpowiednio o 80 s dla P_{6%GE} 70 Pole i P_{6%F} 70 Pole, 25s dla P_{6%TEP} 70 Pole oraz 130s dla P_{6%T} 70 Pole w stosunku do pianek zsyntezowanych z niesezonowanych mieszanin polioliowych.

Dla spienionych materiałów poliuretanowych na bazie poligliceryny PGK przechowywanie przedmieszek polioliowych spowodowało wydłużenie czasów żelowania w granicach od 53 do 100% w stosunku do pianek zsyntezowanych z niesezonowanych mieszanin polioliowych.

Tabela 96. Zestawienie czasów startu, wzrostu i żelowania pianek otrzymanych z mieszanin polioliowych przechowywanych przez 0, 2, 4 i 6 tygodni.

| Próbka | Poliol | 0 Tydzień | | | 2 Tydzień | | | 4 Tydzień | | | 6 Tydzień | | |
|----------------------|---------|-----------------|------------------|--------------------|-----------------|------------------|--------------------|-----------------|------------------|--------------------|-----------------|------------------|--------------------|
| | | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] | Czas startu [s] | Czas wzrostu [s] | Czas żelowania [s] |
| P ₀ | RF551 | 10 | 46 | 164 | 10 | 54 | 57 | 10 | 70 | 82 | 10 | 76 | 80 |
| | 70 Pole | 16 | 60 | 99 | 21 | 128 | 138 | 17 | 129 | 131 | 23 | 144 | 150 |
| | 70 PGK | 13 | 68 | 163 | 14 | 94 | 105 | 13 | 96 | 99 | 13 | 120 | 150 |
| P _{6%} Clo | RF551 | 10 | 60 | 81 | 11 | 92 | 94 | 13 | 65 | 66 | 11 | 69 | 70 |
| | 70 Pole | 25 | 85 | 107 | 30 | 86 | 86 | 24 | 62 | 71 | 20 | 88 | 89 |
| | 70 PGK | 18 | 72 | 103 | 19 | 89 | 91 | 19 | 94 | 101 | 15 | 67 | 67 |
| P _{6%} Bent | RF551 | 14 | 73 | 180 | 10 | 70 | 77 | 10 | 71 | 71 | 12 | 81 | 82 |
| | 70 Pole | 14 | 61 | 107 | 30 | 174 | 180 | 29 | 160 | 161 | 34 | 181 | 198 |
| | 70 PGK | 11 | 79 | 115 | 18 | 130 | 140 | 22 | 118 | 144 | 19 | 150 | 164 |
| P _{6%} GE | RF551 | 10 | 50 | 70 | 11 | 52 | 56 | 10 | 60 | 102 | 9 | 75 | 95 |
| | 70 Pole | 14 | 65 | 75 | 14 | 106 | 125 | 17 | 90 | 130 | 20 | 125 | 155 |
| | 70 PGK | 12 | 60 | 83 | 17 | 96 | 140 | 15 | 86 | 140 | 15 | 110 | 150 |
| P _{6%} F | RF551 | 7 | 60 | 80 | 12 | 93 | 210 | 13 | 90 | 205 | 12 | 80 | 300 |
| | 70 Pole | 10 | 70 | 120 | 27 | 137 | 175 | 32 | 120 | 194 | 22 | 130 | 200 |
| | 70 PGK | 10 | 70 | 120 | 17 | 118 | 226 | 22 | 120 | 200 | 22 | 140 | 240 |
| P _{6%} TEP | RF551 | 8 | 40 | 70 | 7 | 38 | 46 | 13 | 60 | 100 | 9 | 70 | 90 |
| | 70 Pole | 18 | 60 | 95 | 19 | 109 | 120 | 20 | 90 | 105 | 18 | 100 | 110 |
| | 70 PGK | 10 | 50 | 80 | 12 | 80 | 87 | 15 | 90 | 100 | 12 | 87 | 110 |
| P _{6%} T | RF551 | 8 | 50 | 70 | 9 | 40 | 47 | 10 | 55 | 70 | 10 | 80 | 100 |
| | 70 Pole | 25 | 90 | 105 | 22 | 114 | 130 | 23 | 95 | 140 | 17 | 120 | 135 |
| | 70 PGK | 18 | 60 | 90 | 10 | 90 | 113 | 17 | 80 | 110 | 14 | 100 | 140 |

16.2.4. Wyniki badań gęstości pozornej oraz chłonność wody

Gęstość pozorna oraz chłonność wody została oznaczona po 0, 2, 4 i 6 tygodniach od przygotowania mieszaniny dla następujących układów:

- **P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK,**
- **P_{6%Cl₀} RF 551, P_{6%Cl₀} 70 Pole, P_{6%Cl₀} 70 PGK,**
- **P_{6%BE} RF 551, P_{6%BE} 70 Pole, P_{6%BE} 70 PGK,**
- **P_{6%GE} RF 551, P_{6%GE} 70 Pole, P_{6%GE} 70 PGK,**
- **P_{6%F} RF 551, P_{6%F} 70 Pole, P_{6%F} 70 PGK,**
- **P_{6%TEP} RF 551, P_{6%TEP} 70 Pole, P_{6%TEP} 70 PGK,**
- **P_{6%T} RF 551, P_{6%T} 70 Pole, P_{6%T} 70 PGK.**

Otrzymane wyniki zostały przedstawione w tabeli 97.

Po 2 tygodniach sezonowania mieszaniny polioliowej zaobserwowano wzrost gęstości wszystkich otrzymanych pianek, w porównaniu do gęstości pianek otrzymanych od razu. Po kolejnych tygodniach gęstość pozorna nieznacznie rosła w przypadku wszystkich pianek. Największą różnicą gęstości charakteryzują się pianki napełnione Cloisite 30B (4-krotny wzrost).

Gęstość pozorna oznaczona dla pianek zawierających związki uniepalniające, zeszytowane z nieseszytowanymi mieszaninami polioliowymi mieści się w granicach od 25 do 40 kg/m³. Przechowywanie przedmieszek przez 2 tygodnie spowodowało zwiększenie gęstości pozornej we wszystkich badanych przypadkach. Największy przyrost gęstości zanotowano dla pianek na bazie poligliceryny PGK z 6% mas. udziałem grafitu ekspandowanego. Przyczyną zwiększenia się gęstości pozornej sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych jest częściowe odparowanie poroforu fizycznego (n-pentanu) z przedmieszek polioliowych w trakcie ich przechowywania. Dalsze sezonowanie komponentu A w małym stopniu wpływa na zmianę gęstości pozornej otrzymywanych sztywnych spienionych materiałów poliuretanowych.

Tabela 97. Gęstość pozorna pianek otrzymanych po 0, 2, 4 oraz 6 tygodniach od przygotowania mieszaniny polioliowej.

| Próbka | Poliol | Gęstość pozorna [kg/m ³] | | | | Chłonność wody [%] | | | |
|--------------------------------|---------|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | Po 0 tygodniach | Po 2 tygodniach | Po 4 tygodniach | Po 6 tygodniach | Po 0 tygodniach | Po 2 tygodniach | Po 4 tygodniach | Po 6 tygodniach |
| P ₀ | RF551 | 21 | 30 | 30 | 29 | 85 | 101 | 96 | 94 |
| | 70 Pole | 36 | 40 | 44 | 44 | 276 | 54 | 50 | 53 |
| | 70 PGK | 25 | 37 | 36 | 37 | 38 | 67 | 62 | 69 |
| P _{6% Cl_o} | RF551 | 34 | 117 | 147 | 175 | 89 | 10 | 8 | 9 |
| | 70 Pole | 41 | 131 | 144 | 191 | 73 | 12 | 10 | 7 |
| | 70 PGK | 49 | 141 | 144 | 177 | 25 | 12 | 9 | 5 |
| P _{6% BE} | RF551 | 23 | 29 | 34 | 36 | 138 | 105 | 96 | 106 |
| | 70 Pole | 29 | 34 | 34 | 35 | 414 | 100 | 111 | 100 |
| | 70 PGK | 29 | 33 | 33 | 39 | 57 | 90 | 104 | 106 |
| P _{6% GE} | RF551 | 40 | 31 | 29 | 33 | 227 | 205 | 196 | 180 |
| | 70 Pole | 37 | 43 | 41 | 43 | 97 | 142 | 182 | 175 |
| | 70 PGK | 36 | 53 | 47 | 51 | 152 | 65 | 95 | 105 |
| P _{6% F} | RF551 | 32 | 34 | 35 | 47 | 201 | 53 | 68 | 99 |
| | 70 Pole | 39 | 44 | 40 | 43 | 129 | 121 | 73 | 64 |
| | 70 PGK | 40 | 51 | 55 | 56 | 122 | 113 | 100 | 35 |
| P _{6% TEP} | RF551 | 29 | 30 | 30 | 32 | 335 | 256 | 249 | 96 |
| | 70 Pole | 36 | 44 | 39 | 39 | 176 | 158 | 201 | 174 |
| | 70 PGK | 32 | 38 | 25 | 33 | 159 | 58 | 79 | 115 |
| P _{6% T} | RF551 | 25 | 30 | 30 | 35 | 110 | 102 | 101 | 91 |
| | 70 Pole | 33 | 41 | 38 | 39 | 126 | 115 | 259 | 211 |
| | 70 PGK | 33 | 43 | 35 | 44 | 111 | 79 | 81 | 75 |

Chłonność wody pianek nienapełnionych otrzymanych po 2 tygodniach od przygotowania mieszaniny jest zwykle większa w porównaniu do chłonności pianek otrzymanych od razu. Pianka z udziałem 70% Poligliceryny Pole otrzymana po 2 tygodniach wykazuje 5-krotnie mniejszą chłonność (276 na 54 %), jest to spowodowane wyparowaniem poroforu fizycznego z sezonowanej mieszaniny, który powodował powstanie struktury o bardzo dużych i częściej otwartych komórkach.

Pianki modyfikowane nanonapełniaczem Cloisite 30B otrzymane po 2 tygodniach od przygotowania mieszaniny charakteryzowały się bardzo dużą gęstością pozorną, co wpływa również na zmniejszenie chłonności.

Pianki napełnione Bentonitem charakteryzowały się podobnymi zależnościami.

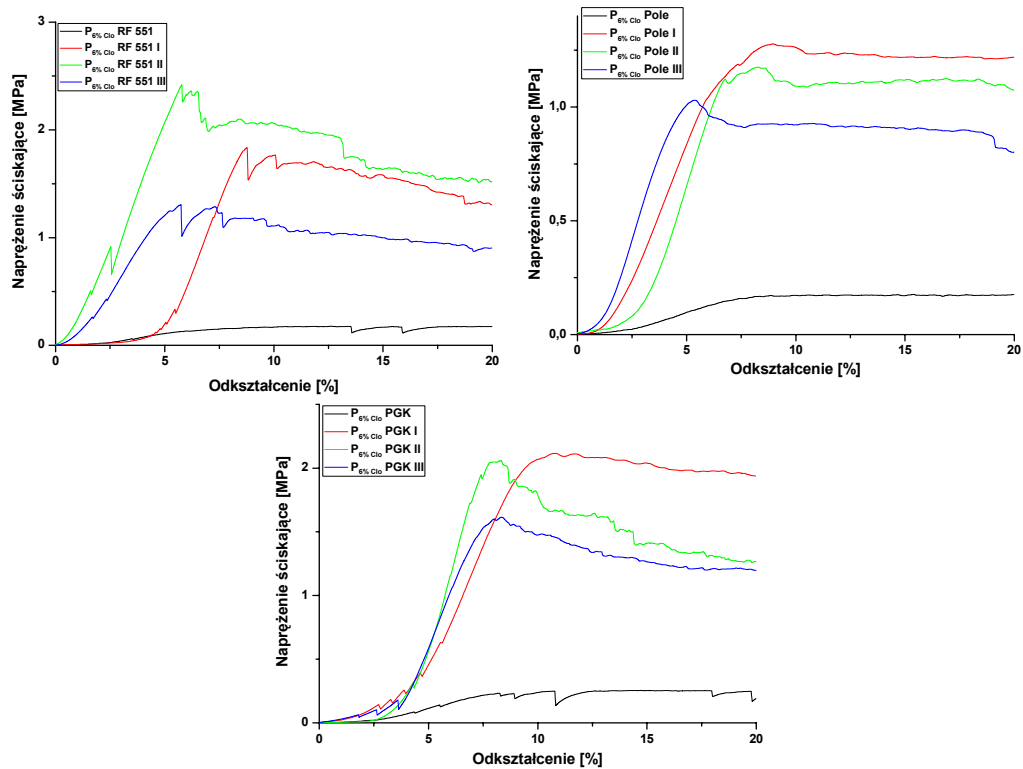
Przechowywanie mieszanin poliolowych przez dwa tygodnie, zawierających uniepalniacze fosforowe oraz grafit ekspandowany, znacząco wpływa na poprawę chłonności wody badanych układów. Pianki na bazie Rokopolu RF 551, modyfikowane Fyrolem PNX, wykazywały zmniejszenie chłonności wody o z 276% do ok. 52% w stosunku do materiału otrzymanego z nieprzechowywanej przedmieszki poliolowej. Na podstawie otrzymanych wyników chłonności wody pianek otrzymanych z mieszanin poliolowych, przechowywanych przez 4 tygodnie trudno jest doszukać się prawidłowości, ogólnie mówiąc, wzrasta jednak ilość porów zamkniętych, co może mieć związek z ubytkiem n-pentanu z przechowywanej mieszaniny poliolowej.

16.2.5. Wyniki badań wytrzymałość na ściskanie

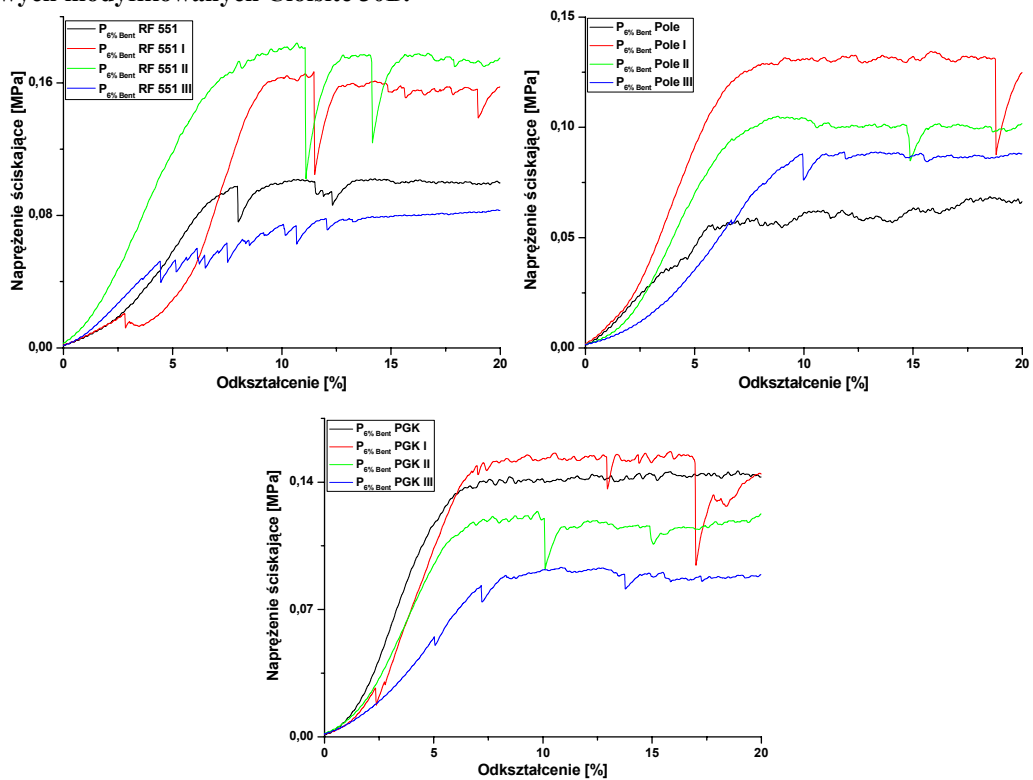
Badania wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono dla pianek otrzymanych z wyselekcjonowanych układów:

- **P₀ RF 551, P₀ 70 Pole, P₀ 70 PGK,**
- **P_{6%Cl₀} RF 551, P_{6%Cl₀} 70 Pole, P_{6%Cl₀} 70 PGK,**
- **P_{6%BE} RF 551, P_{6%BE} 70 Pole, P_{6%BE} 70 PGK,**
- **P_{6%GE} RF 551, P_{6%GE} 70 Pole, P_{6%GE} 70 PGK,**
- **P_{6%F} RF 551, P_{6%F} 70 Pole, P_{6%F} 70 PGK,**
- **P_{6%TEP} RF 551, P_{6%TEP} 70 Pole, P_{6%TEP} 70 PGK,**
- **P_{6%T} RF 551, P_{6%T} 70 Pole, P_{6%T} 70 PGK.**

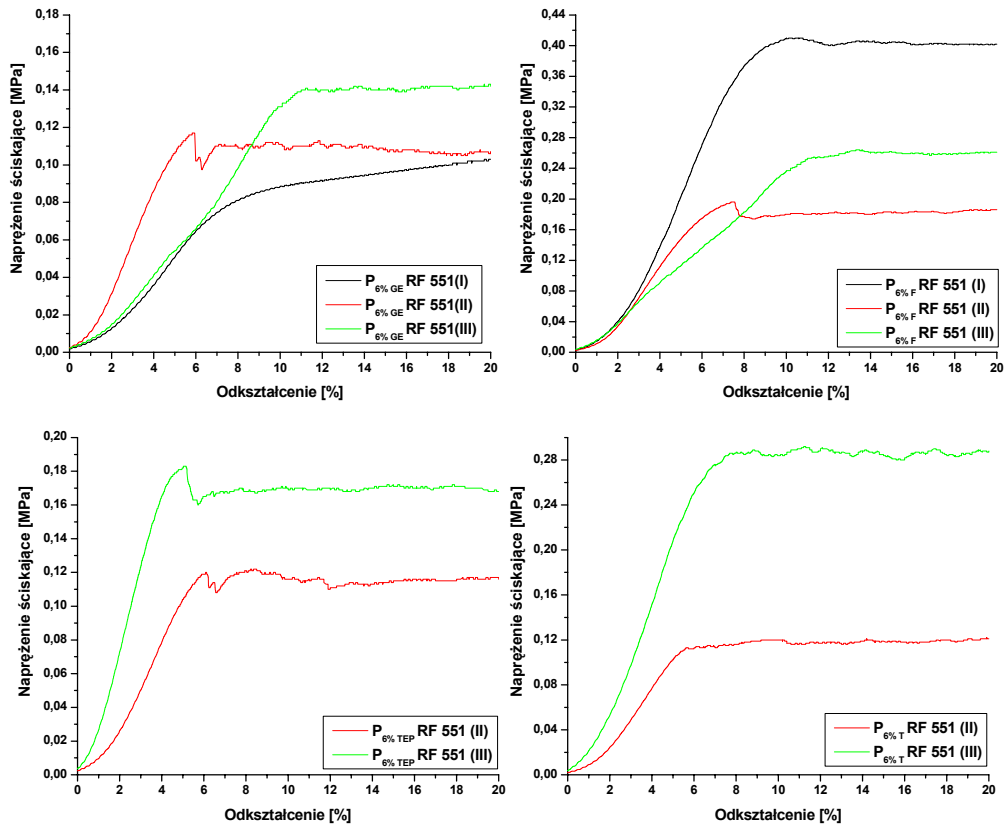
Na rys. od 111 do 115 zestawiono krzywe obrazujące naprężenie ściskające w funkcji odkształcenia, zarejestrowane dla pianek otrzymanych z sezonowanych przedmieszek poliolowych. Oznaczenia na wykresach: I – przechowywanie przez 2 tygodnie, II – przechowywanie przez 4 tygodnie, III – przechowywane przez 6 tygodni.



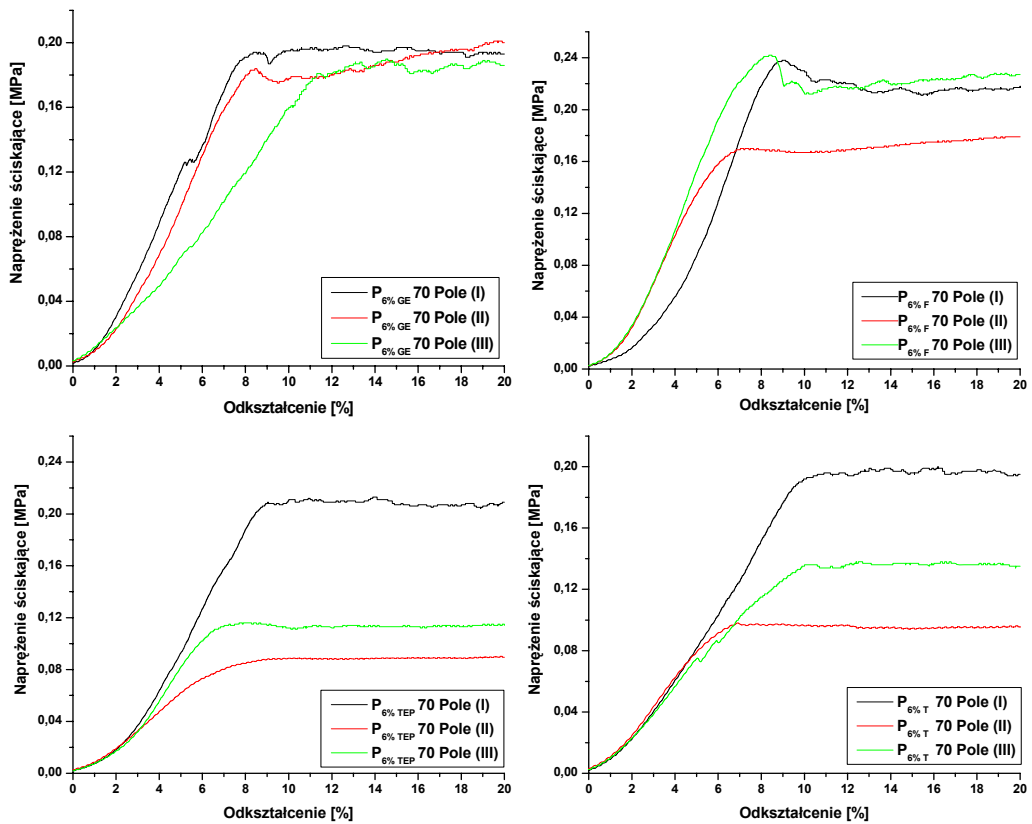
Rysunek 111. Naprężenie ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek otrzymanych z mieszanin polioliowych modyfikowanych Cloisite 30B.



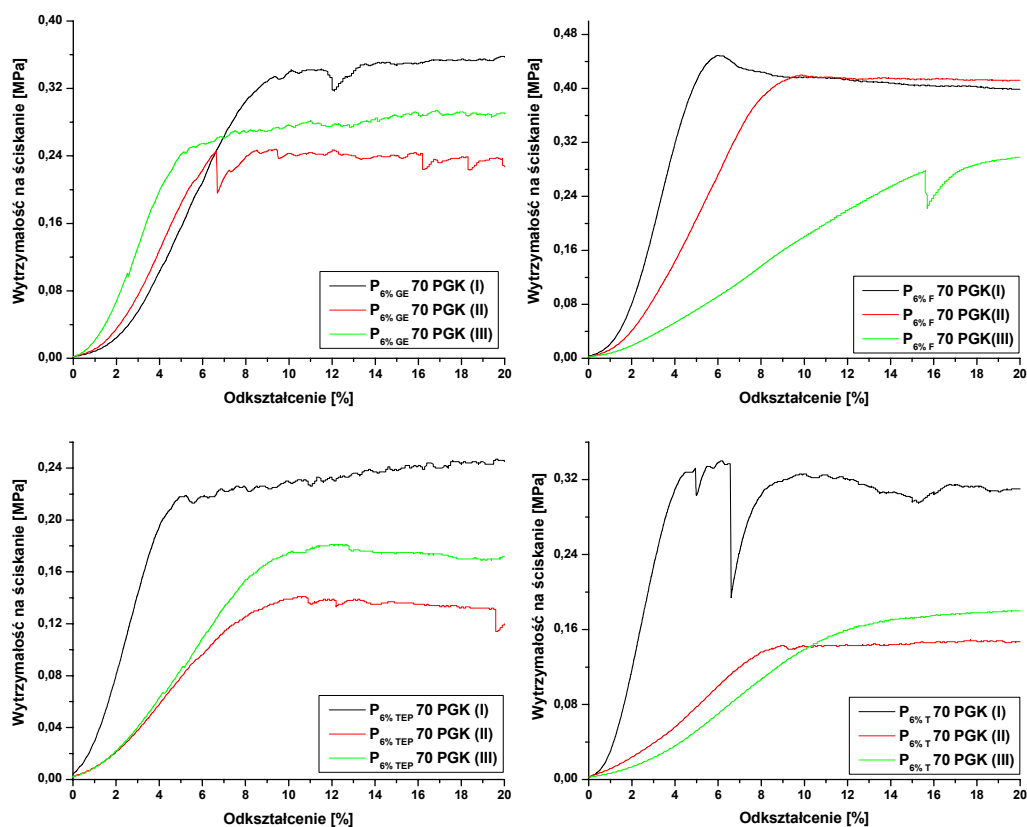
Rysunek 112. Naprężenie ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek otrzymanych z mieszanin polioliowych modyfikowanych Bentonitem.



Rysunek 113 Naprężenie ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek otrzymanych z mieszanin polioliowych na bazie Rokopolu RF 551 .



Rysunek 114. Zmiana Naprężenie ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek otrzymanych z mieszanin polioliowych na bazie poligliceryny Pole.



Rysunek 115. Zmiana Naprężenie ściskające w funkcji odkształcenia dla pianek otrzymanych z mieszanin polioliowych na bazie poligliceryny PGK.

Sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe, otrzymane z mieszanin polioliowych sezonowanych przez 2 tygodnie, charakteryzują się większą wytrzymałością na ściskanie niż pianki otrzymane z sporządzonej bezpośrednio przed spienieniem mieszaniny polioliowej. Zmiana ta spowodowana jest zwiększeniem się gęstości pozornej, na skutek częściowego odparowania poroforu fizycznego.

Wytrzymałość na ściskanie pianek otrzymanych z Rokopolu RF 551 wzrasta proporcjonalnie do czasu składowania mieszaniny polioliowej z 103 kPa do 143 kPa. Naprężenie ściskające pianek otrzymanych z udziałem poligliceryny PGK, podobnie jak w przypadku pianek na bazie RF 551, spada wraz ze wzrostem czasu sezonowania. Największy spadek wytrzymałości z 340 kPa do 180 kPa, wykazały badania przeprowadzone dla pianek modyfikowanych fosforanem tri(2-butoksyetylu).

Największe zmiany wytrzymałości na ściskanie, stwierdzone po dwutygodniowym przechowywaniu przedmieszki polioliowej, zarejestrowano dla pianki zsyntezowanej przy udziale poligliceryny PGK w ilości 70%, modyfikowanej Fyrolelem PNX.

Dalsze przechowywanie mieszanin polioliowych nie przyniosły tak widocznych zmian jak w przypadku pierwszych dwóch tygodni.

17. Dyskusja uzyskanych wyników

Głównym założeniem, które realizowałem w trakcie niniejszej pracy było wprowadzenie poligliceryny otrzymanej z odpadowej gliceryny, pochodzącej z produkcji biopaliw, jako surowca polioliowego, do układu piankowego oraz zbadanie wpływu tej modyfikacji na strukturę, właściwości fizyko-mechaniczne oraz właściwości palne gotowych wyrobów.

Podjęcie takiej tematyki było podyktowane obecną sytuacją na rynku paliwowym. Wyraźnie obserwowany jest wzrost ceny ropy, co z kolei spowodowało wydanie nakazów unijnych zastąpienia petrochemicznego oleju napędowego olejami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych. Według badań przeprowadzonych w 2007 roku przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi zużycie biopaliwa w Polsce wyniesie w 2011 roku 6,2% (udział rynku paliw), natomiast w 2014 r. 7,5% ^[209,210,211]. Przy produkcji 1 tony biopaliwa powstaje ok. 100 kg odpadowej gliceryny. Wzrost zużycia biopaliw powoduje powstanie większej ilości odpadowej gliceryny, która stanowi poważny problem. Poszukuje się nowych rozwiązań technologicznych, które umożliwią zagospodarowanie tego produktu.

Technologia otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych, przedstawiona w niniejszej pracy, stanowi nowatorskie rozwiązanie zagospodarowania poligliceryn (produkt otrzymany z doświadczalnej linii technologicznej produkującej polioli z odpadu glicerynowego), jako składnika polioliowego do produkcji spienionych materiałów poliuretanowych. Opracowałem 5 układów piankowych, różniących się składem (Pole, PGK) i ilością (35%, 70% w stosunku do petrochemicznego polioliu) poligliceryn, których zakładana gęstość pozorna wynosiła około 25 kg/m³.

Na podstawie przeprowadzonych wstępnych badań właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych stwierdziłem, że wprowadzenie większej ilości niż 70% poligliceryny do mieszaniny polioliowej, powoduje zwiększenie gęstości pozornej pianek do ok. 45 kg/m³, a struktura komórkowa tych pianek charakteryzuje się dużymi i otwartymi komórkami. Podobną zależność otrzymał A. Prociak ^[21,108,123] modyfikując układy poliuretanowe polioliami z olejów roślinnych. Dodatek tego surowca w ilości powyżej 30% wag. powodował powstawanie struktury o otwartych porach, czego następstwem było pogorszenie właściwości termoizolacyjnych gotowego wyrobu. A. Prociak prowadził również badania związane z zastąpieniem petrochemicznego polioliu glikolizatem otrzymanym z odpadowej sztywnej pianki poliuretanowej. Optymalna ilość

glikolizatu, którą można zastąpić składniki poliolowe w układach piankowych wynosiło 30%. Kompozycje o takiej zawartości glikolizatu zapewniały uzyskanie pianek o podobnych właściwościach jak produkty otrzymane z petrochemicznych polioli.

W mojej pracy wprowadzenie do układu poligliceryny PGK, o większym ciężarze cząsteczkowym skutkowało zwiększeniem lepkości mieszanin poliolowych oraz wydłużeniem czasów przetwórczych sztywnych pianek. Mieszaniny poliolowe na bazie petrochemicznego polioliu oraz z udziałem poligliceryn wykazywały cechy cieczy newtonowskich.

Na podstawie widm FTIR potwierdziłem obecność ugrupowań charakterystycznych dla poliuretanów. Ponadto stwierdziłem występowanie w strukturze pierścieni izocyjanurowych przy liczbie falowej ok. 1710 i 1410 cm^{-1} , zgodnie z danymi literaturowymi ^[212,213]. Wbrew oczekiwaniom nie zaobserwowałem w badaniach metodą FTIR ugrupowań mocznikowych. W celu dokładniejszej analizy przeprowadziłem badania przy zastosowaniu spektroskopii Ramana, gdzie potwierdziłem występowanie ugrupowań mocznikowych przy liczbie falowej ok. 1630 cm^{-1} . Na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopowych nie stwierdziłem występowania ugrupowań allofanianowych i biuretowych.

Morfologia powierzchni pianek analizowałem była przy użyciu programu komputerowego *Image*, który posłużył do wyznaczenia parametrów strukturalnych (średnica Fereta, pole powierzchni). Wprowadzenie poligliceryn spowodowało zwiększenie średnic komórek od 0,014 mm do 0,020 mm oraz od 0,014 mm do 0,15 mm, odpowiednio dla PGK i Pole. Spowodowane było to obecnością wody w poliglicerynach (0,25% - Pole, 0,18% - PGK, wyznaczone metodą Karla Fischera), powodując wydzielanie większej ilości ditlenku węgla w trakcie spieniania. Wykonane wcześniej badania wykazały wysoki współczynnik chłonności wody, co sugerowałoby dużą zawartość otwartych porów.

Taki sam związek zauważyłem w badaniach współczynnika przewodzenia ciepła oraz pomiarów termoizolacyjności pianek. Dodatek poligliceryn powodował pogorszenie tych właściwości.

W celu potwierdzenia obecności porów otwartych wykonałem pomiary przy użyciu SEM, na mikrografach zaobserwowano dużą ilość otwartych komórek. W pracy ^[123] stwierdzono, że zastąpienie petrochemicznego polioliu glikolizatem w ilości, 30-40% mas. pozwala na uzyskanie stabilnych wymiarowo pianek o dobrych właściwościach termoizolacyjnych. Dalsze zwiększenie udziału glikolizatu w przedmieszce poliolowej

spowodowało zaburzenie procesu spieniania, wzrost stopnia otwarcia komórek i w konsekwencji wzrost przewodnictwa ciepła.

Modyfikacja pianek poliglicerynami spowodowała wzrost gęstości pozornej otrzymanych pianek. Wytrzymałość na ściskanie tych układów charakteryzowała się wyższymi wartościami, co pozwala stwierdzić, iż wzrost gęstości wpływa na polepszenie właściwości mechanicznych.

Właściwości termiczne sztywnych pianek poliuretanowych modyfikowanych poliglicerynami określono przy użyciu następujących metod: termograwimetrycznej analizy termicznej, indeksu tlenowego, kalorymetru stożkowego oraz klasy palności wg UL 94HB.

Wprowadzenie poligliceryn do układu nieznacznie obniżyło stabilność termiczną. Temperatura odpowiadająca 5% ubytku masy dla pianki referencyjnej (P₀ RF 551) wyniosła 286 °C, natomiast układów P₀ 70 Pole oraz P₀ 70 PGK odpowiednio 237 i 271 °C. Modyfikacja mieszaniny polioliowej poliglicerynami nie wpłynęła na zmianę indeksu tlenowego, który utrzymywał się na poziomie 22%.

Czas zapłonu określony metodą kalorymetru stożkowego dla pianki P₀ RF 551 wynosił 3,24s, natomiast dla P₀ 70 Pole oraz P₀ 70 PGK odpowiednio 3,88s i 4,09s. Pianki uzyskane przy udziale poligliceryny Pole wykazały znacznie większą szybkość wydzielania się ciepła od pozostałych układów. Wyniki badań klasy palności wszystkich pięciu układów wykazały, iż nie spełniają one wymogów tej normy, czyli są materiałami łatwopalnymi.

Wprowadzenie do układu obu rodzajów poligliceryn, w różnym stosunku ilościowym, nie miało znaczącego wpływu na właściwości użytkowe gotowego produktu. Reasumując poligliceryny otrzymane z odpadowych gliceryn powstałych przy produkcji biopaliw z pewnością mogą być wykorzystane do produkcji pełnowartościowych sztywnych pianek poliuretanowych.

Aby zwiększyć potencjał komercyjny otrzymanych układów poliuretanowo-poliglicerynowych prowadziłem dalszą modyfikację, przy użyciu związków uniepalniających oraz nanonapełniaczy, w celu polepszenia właściwości użytkowych sztywnych pianek. Jako związki uniepalniające użyto: grafit ekspandowany, Fyrol PNX, fosforan trietylu oraz fosforan(2-butoksyetylu), oraz 3 rodzaje nanonapełniaczy (Cloisite 30B, Laponite RD, Bentonit) w ilości 3, 6 i 9% mas.

Wybór użytych w pracy związków uniepalniających podyktowany był aspektem ekologicznym podjętym w pracy. Uniepalniacze te należą do grupy związków

bezhalogenowych. Dodatkowym czynnikiem była ich dostępność, jak również doświadczenie w opracowywaniu układów piankowych o zmniejszonej palności na bazie tych związków. Nanonapełniacze użyte do modyfikacji sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych stanowiły związki różnego pochodzenia: montmorylonit naturalny, syntetyczny oraz modyfikowany.

Wprowadzenie do układu piankowego związków uniepalniających spowodowało zmniejszenie lepkości modyfikowanych mieszanin polioliowych. Zmiany właściwości reologicznych spowodowane są wprowadzeniem związków o mniejszym ciężarze cząsteczkowym niż substratów polioliowych. W przypadku zastosowania nanonapełniaczy zaobserwowano wzrost lepkości badanych układów. Na podstawie krzywych płynięcia mieszanin polioliowych, zawierających nanonapełniacze zaobserwowano również, że układy te wykazują cechy cieczy nienewtonowskich (pseudoplastycznych). Zmiana charakteru przebiegu krzywych płynięcia mieszanin polioliowych zawierających nanonapełniacze spowodowane są ograniczeniem ruchliwości łańcuchów substratów polioliowych przez oddziaływanie z nanonapełniaczami (łańcuch polimerowy interkaluje pomiędzy płytki nanonapełniacza).

Zauważyłem korelacje między właściwościami reologicznymi a czasami przetwórczymi – większa lepkość układu powoduje wydłużenie czasów przetwórczych (startu, wzrostu, żelowania) badanych układów.

Badania struktury sztywnych pianek poliuretanowych modyfikowanych związkami uniepalniającymi i nanonapełniaczami przeprowadziłem przy użyciu spektroskopii w podczerwieni. Na podstawie otrzymanych widm stwierdziłem obecność pierścieni izocyjanurowych oraz ugrupowań pochodzących od wprowadzonych modyfikatorów. Przy liczbie falowej, wynoszącej ok. 1024 cm^{-1} zaobserwowano występowanie drgań rozciągających, pochodzących od POC (w przypadku związków uniepalniających na bazie fosforu).

W przypadku pianek modyfikowanych glinokrzemianami w badaniach FTIR zaobserwowałem występowanie pasm odpowiadającym ugrupowaniom SiO oraz SiH przy liczbie falowej odpowiednio ok. 1070 cm^{-1} oraz 920 cm^{-1} . Uzyskane wyniki znalazły potwierdzenie w pracy J. Krzaczkowskiej ^[214], która badała strukturę nanokompozytów typu polimer/glinokrzemian oraz w pracy ^[215], gdzie badano wpływ glinokrzemianu na właściwości pianek poliuretanowych.

Na podstawie zdjęć mikroskopowych zaobserwowałem, iż strukturę komórkową sztywnych pianek poliuretanowych można kontrolować przy zastosowaniu odpowiedniego

doboru związków uniepalniających oraz nanonapełniaczy. Modyfikacja związkami uniepalniającymi, pianek poliuretanowo-poliglicerynowych o największych porach (35% oraz 70% Pole), spowodowała powstanie komórek o mniejszych średnicach.

Związki uniepalniające na bazie fosforu wprowadzone do pozostałych układów przyczyniły się do uformowania struktury o większych porach. Użycie nanonapełniaczy nieznacznie wpływa na wielkość komórek układów wzorcowych, za wyjątkiem układów z gliceryną Pole, gdzie zauważono duże zmiany. Największą poprawę struktury komórkowej, po modyfikacji związkami uniepalniającymi oraz nanonapełniaczami, zaobserwowano dla pianek zsyntezowanych przy udziale poligliceryny Pole. Przykładowo średnica komórek niemodyfikowanej pianki P₀ 35 Pole wynosiła 0,15 mm, natomiast po modyfikacji grafitem ekspandowanym (związek uniepalniający) czy Laponite RD lub Cloisite 30B (nanonapełniacz) wartość ta zmalała o rząd wielkości, odpowiednio do 0,013 i 0,015 mm. Nanonapełniacze te mogą działać jako miejsca nukleacji dla pęcherzyków gazu. Wprowadzenie tych związków spowodowało także wzrost lepkości mieszanin, co skutkowało wolniejszym wzrostem pianki, a w konsekwencji uzyskaniem dobrze rozwiniętej struktury (o dużej ilości małych komórek).

Podobne badania prowadzili Mondal i in. ^[166], których porównywali wpływ nanonapełniaczy (Cloisite 30B, Cloisite 10A) na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych. Badania struktury pianek wykazały, iż modyfikacja tymi nanonapełniaczami spowodowała powstanie bardziej uporządkowanej struktury, przy czym układ zawierający Cloisite 30B charakteryzował się strukturą o większej ilości komórek o mniejszej średnicy. S.H. Kim i in. ^[216] zastosowali do modyfikacji sztywnych pianek poliuretanowych nanonapełniacza Cloisite 30B. Według wyników opisanych w pracy ^[216] wprowadzenie tego nanonapełniacza spowodowało wydłużenie czasów przetwórczych w porównaniu do pianki wzorcowej, zmniejszenie średnicy komórek oraz obniżenie wytrzymałości na ściskanie.

Chłonność wody badanych układów poliuretanowych modyfikowanych związkami uniepalniającymi w większości przypadków uległa zwiększeniu. Zauważyłem jednak, że wprowadzenie 3% mas. tych związków (grafit ekspandowany, Fyrol PNX, fosforan trietylu, fosforan tri(2-butoksyetylu)) do układu P₀ 70 Pole spowodowało nawet 3-krotne obniżenie tego parametru. Natomiast w przypadku użycia nanonapełniaczy stwierdzono, że chłonność wody wszystkich układów można obniżyć poprzez wprowadzenie nanonapełniacza Cloisite 30B w ilości 6% mas.

Na podstawie badań wytrzymałości na ściskanie układów modyfikowanych nanonapełniaczami zaobserwowałem taką samą zależność, jak w przypadku pianek wzorcowych. Mianowicie, wzrost gęstości (układy z dodatkiem Cloisite 30B) układów skutkowało wzrostem wytrzymałości na ściskanie. Udział Laponite RD oraz Bentonite powodował zmniejszenie gęstości pozornej, a w konsekwencji pogorszenie właściwości mechanicznych.

Zależność ta znajduje potwierdzenie w pracy S.H. Kim i in. ^[216], gdzie autorzy modyfikowali sztywne pianki poliuretanowe nanonapełniaczem Cloisite 30B i następnie badali współzależności fizyczne i mechaniczne otrzymanych układów oraz w pracy S. Chuayjulji i in. ^[217], którzy modyfikowali sztywne pianki poliuretanowe otrzymane przy udziale oleju palmowego, glinokrzemianem sodowym.

W przeprowadzonych przeze mnie badaniach modyfikacji związkami uniepalniającymi zależność ta występowała tylko dla układów z udziałem gliceryny PGK (wzrost gęstości), dla pozostałych układów nie zaobserwowano prawidłowości. Największy wzrost wytrzymałości na ściskanie układu P_0 PGK zaobserwowano przy dodatku 3% mas. fosforanu tri(2-butoksyetylu) i wynosił on 356 kPa.

M. Modesti i in. ^[98] badał wpływ grafitu ekspandowanego na właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Wprowadzenie do układu grafitu ekspandowanego nie powodowało znacznych zmian gęstości, natomiast przyczyniło się do obniżenia wytrzymałości na ściskanie.

Na podstawie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej XRD nie stwierdziłem występowania maksimów dyfrakcyjnych, co prawdopodobnie świadczy o uzyskaniu struktury eksfoliowanej w badanych materiałach. Badania przeprowadzone przez S. Chuayjulji i in. ^[217] wykazały, że pianki na bazie oleju palmowego modyfikowane glinokrzemianem sodowym wykazują prawdopodobnie strukturę eksfoliowaną. Podobne badania zostały przeprowadzone przez Z. Xu i in. ^[218], którzy otrzymali strukturę eksfoliowaną sztywnych pianek poliuretanowych modyfikowanych Cloisite 30B oraz montmorylonitem sodowym.

Modyfikacja nanonapełniaczami wpłynęła na poprawę stabilności termicznej wszystkich otrzymanych przeze mnie układów. Najbardziej efektywne okazało się zastosowanie Cloisite 30B, który spowodował wzrost temperatury, odpowiadającej 5% ubytkowi masy, dla układów z 70% udziałem Pole o 65 °C. W przypadku związków uniepalniających najlepszą stabilnością termiczną charakteryzował się układ $P_{3\%F}$ RF 551, gdzie nastąpiła poprawa o 16 °C w stosunku do pianki wzorcowej.

W pracach [216,217,218] autorzy modyfikowali sztywne pianki poliuretanowe nanonapełniaczami na bazie glinokrzemianów warstwowych i badali ich wpływ na stabilność termiczną otrzymanych pianek. We wszystkich przypadkach wprowadzenie montmorylonitu powodowało wzrost stabilności termicznej modyfikowanych układów.

Taki sam efekt osiągnięto w pracy [219] w rezultacie modyfikacji układu grafitem ekspandowanym. Najlepszą stabilność termiczną osiągnięto przy udziale 20% tego związku. Modyfikacja sztywnych pianek poliuretanowych Fyrolem PNX spowodowała wzrost indeksu tlenowego, w stosunku do pianek wzorcowych, z ok. 22% do około 27%. Użycie związków uniepalniających, poza fosforanem tri(2-butoksyetylu), wpłynęło na zwiększenie odporności materiałów na działanie ognia. Dla materiałów modyfikowanych nanonapełniaczami spodziewano się zmniejszenia prędkości spalania, jednak nieoczekiwanie zaobserwowano, iż Cloisite 30B przyczynił się do uzyskania materiałów samogasnących. Ponadto dodatek nanonapełniaczy spowodował zmniejszenie prędkości spalania w porównaniu z piankami modyfikowanymi związkami uniepalniającymi.

W pracy zawarto również zagadnienia technologiczne związane z procesem otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych w postaci bloków oraz przeprowadzono badania, mające na celu określenie optymalnego czasu przechowywania mieszanin polioliowych.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdziłem, że z punktu widzenia technologicznego, najbardziej korzystne okazało się otrzymywanie wyrobów po 2 tygodniach sezonowania mieszanin polioliowych. Gotowe produkty charakteryzowały się wyższą wytrzymałością na ściskanie oraz niższą chłonnością wody w porównaniu do pianek otrzymanych z niesezonowanej mieszaniny polioliowej. Spowodowane jest to odparowaniem nadmiaru poroforu fizycznego oraz stabilizacją układu.

Podobne prace prowadził B. Czupryński [31], który badał wpływ N,N'-di(2,5-dioksa-7-hydroksy-8-chlorooktylo)mocznika na starzenie mieszanin polioliowych do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Na podstawie przeprowadzonych badań (lepkości, gęstości pozornej) stwierdzono, że mieszaniny polioliowe przechowywane przez 3000 h nie zmieniły swoich właściwości i nadal wykazują cechy cieczy newtonowskich.

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań, nasuwa się wniosek, iż właściwości sztywnych pianek poliuretanowych są podatne nawet na niewielkie modyfikacje związkami uniepalniającymi oraz nanonapełniaczami. Poprzez odpowiedni

dobór rodzaju surowców oraz ich ilości możemy zaprojektować gotowy wyrób tak, aby spełniał założone wymagania.

Założeniem tej pracy było rozpoznanie wpływu różnych układów surowcowych na właściwości gotowego produktu. Aby opracowane sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe mogły zostać wdrożone muszą uzyskać aprobatę Instytutu Technologii Budownictwa.

Opracowane pianki prawdopodobnie spełniają wymagania Instytutu Technologii Budownictwa, jednak dla uzyskania lepszej konkurencyjności, przed komercjalizacją opracowanych nowych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych należałoby dodatkowo zmodyfikować skład surowcowy tak, aby charakteryzował się lepszą odpornością na ogień, mniejszym współczynnikiem przewodnictwa cieplnego oraz strukturą o większej ilości komórek zamkniętych.

17.1. Wnioski końcowe

1. Do mieszaniny polioliowej stosowanej przy otrzymywaniu sztywnych pianek poliuretanowych można wprowadzić poligliceryny o masie cząsteczkowej około 2030 Da w ilości do 70% gramorównoważników petrochemicznego polioliu. W pracy otrzymano 5 układów piankowych różniących się składem (dwie poligliceryny: Pole i PGK) i ilością (35 i 70% gramorównoważników petrochemicznego polioliu), które modyfikowano wybranymi związkami uniepalniającymi lub nanonapełniaczami.
2. Wprowadzenie większej ilości poligliceryn niż 70% gramorównoważników Rokopolu RF 551 powodował pogorszenie struktury komórkowej (powstanie mniejszej ilości komórek o dużych średnicach) oraz wzrost gęstości pozornej do ok. 45 kg/m^3 (zakładana gęstość pozorna ok. 25 kg/m^3)
3. Sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe otrzymane w sposób opisany w pracy posiadają oprócz charakterystycznych dla poliuretanów ugrupowań, również pierścienie izocyjanurowe oraz ugrupowania mocznikowe. Nie wykryto występowania ugrupowań alofaniańskich i biuretowych w strukturze pianek.
4. Metoda EDX może być stosowana do analizy rozmieszczenia związków uniepalniających i nanonapełniaczy w strukturze sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych i ich zachowaniu w procesie spalania.

5. Opracowany sposób pomiaru termoizolacyjności sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych przy użyciu kamery termowizyjnej jest przydatny do oceny właściwości fizycznych pianek poliuretanowych.
6. Występuje korelacja pomiędzy gęstością pozorną a wytrzymałością na ściskanie. Im większa gęstość pozorna tym wyższa wytrzymałość na ściskanie.
7. Wprowadzenie do układów piankowych związków uniepalniających: grafitu ekspandowanego, Fyrolu PNX, fosforanu trietylu lub glinokrzemianów warstwowych: Cloisite 30B, Laponite RD powoduje polepszenie właściwości: mechanicznych, strukturalnych oraz odporności na ogień sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych.
8. Pianki otrzymane na bazie poligliceryn podobnie jak pianki na bazie Rokopolu RF 551 są materiałami łatwopalnymi (bark klasy palności wg UL 94HB).
9. Badania palności oznaczone metodą kalorymetru stożkowego wykazały że: czas zapłonu sztywnych pianek poliuretanowo-poliglicerynowych jest na poziomie 3,5s, średnia wartość ciepła spalania wynosi ok. 22,2 MJ/kg oraz ilość wydzielonego ciepła dla pianek na bazie Rokopolu wynosi 20,5 MJ/m², dla pianek P₀ 70 Pole 33,56 MJ/m² oraz dla pianek P₀ 70 PGK 28,5 MJ/m².
10. Spienione materiały poliuretanowo-poliglicerynowe zawierające w swoim składzie związki uniepalniające typu grafit ekspandowany, Fyrol PNX, fosforan trietylu, charakteryzują się klasą palności C (wg UL 94 HB) i mogą być sklasyfikowane jako materiały samogasnące. Wskaźnik tlenowy tych materiałów jest na poziomie ok. 27% .
11. Cloisite 30B jest najlepszym modyfikatorem właściwości mechanicznych spośród stosowanych w pracy nanonapełniaczy. Pianki zawierające ten glinokrzemian warstwowy charakteryzują się klasą palności C wg normy UL 94 HB.
12. Sztywne nanopianki poliuretanowo-poliglicerynowe charakteryzują się najprawdopodobniej strukturą eksfoliowaną, ponieważ nie występują maksima dyfrakcyjne na dyfraktogramach XRD.
13. Sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe modyfikowane Fyrolelem PNX i Cloisite 30B charakteryzują się lepszymi właściwościami użytkowymi niż pianki otrzymane przy udziale nanonapełniaczy: Laponite RD, Bentonite i związków uniepalniających: grafitu ekspandowanego, fosforanu trietylu, fosforanu tri(2-butoksyetylu).
14. Opracowane, innowacyjne sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe mają porównywalne właściwości wytrzymałościowe z piankami otrzymanymi na bazie

petrochemicznego polioliu (Rokopolu RF 551) i mogą być stosowane tam, gdzie dotychczas używa się komercyjnych sztywnych pianek poliuretanowych.

Literatura

- ¹ Żach P.: *Tworzywa Sztuczne i Chemia*, **2**, 2006, 11.
- ² Woods G.: *The ICI Polyurethane Book*, (1985), John Wiley & Sons, New York.
- ³ Bayer O.: *Angew. Chem.* **A59**, 1947, 275.
- ⁴ Reegen S. L., Frisch K. C.: *Advances In Urethane Science and Technology*, tom 2, Westport Conn 1973.
- ⁵ Czech Z., Koćmierowska M., *Polimery* **51**, 2006, 456,
- ⁶ Szycher M., Ph.D., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, Florida 1999.
- ⁷ Morgan P.W.: *J. Appl. Polym. Sci.* **40**, 1990, 1771.
- ⁸ Engel L. P. i in.: *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. – Chem. Phys.* **C33**, 1993, 239.
- ⁹ Wirpsza Z., *Poliuretan.*, *Chemia, Technologia, Zastosowanie*, WNT, Warszawa, 1991.
- ¹⁰ Sayigh A. A. R., *Advances in Urethane Science and Technology tom 3*, Westport, Technomic, 1974, **5**, 346.
- ¹¹ Strona internetowa: <http://tworzywa.com.pl/>, z dnia 05.01.2011.
- ¹² Randall D., Lee S. (editors), *The polyurethanes book*, Wiley Ltd., 2002.
- ¹³ Strona internetowa: <http://tworzywa.com.pl/>, z dnia 05.01.2011.
- ¹⁴ Chattopadhyay D.K., Webster D.C., *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 2009, 1086.
- ¹⁵ Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J., Jaskółowski W., *Polimery* **55**, 2010, 99.
- ¹⁶ Kijewska D., Błajeta B., *Bezpieczeństwo pracy nauka i praktyka*, **10**, 1999, 11.
- ¹⁷ Błędzki A., Faruk O., Kirschling H., Kühn J., Jaskiewicz A., *Polimery* **51**, 2006, 697.
- ¹⁸ Dębski K., Magiera J., *J. Polym. Eng.* **22**, 2002, 137.
- ¹⁹ Placido E., Arduini-Schuster M. C., Kuhn J., *Infrared Phys. Technol.* **46**, 2005, 219.
- ²⁰ Biedermann A., Kudoke C., Merten A., Minogue E., Rotermund U., Ebert H., *J. Cell. Plas.*, **37**, 2001, 467.
- ²¹ Prociak A., *Poliuretanowe materiały termoizolacyjne nowej generacji*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2008
- ²² Żabski L., Papiński J., *Materiały i Technologie, Prezentacja*, **IV**, 2010.
- ²³ Król P.: *Prog. Mate. Sci.*, **52**, 2007, 915.
- ²⁴ Nowicki Ł., Praca Dyplomowa, Politechnika Gdańska Wydział Chemiczny 2008.
- ²⁵ Cao X., Lee J. L., Widya T., Macosko C., *Polymer*, **46**, 2005, 775.
- ²⁶ Strona domowa firmy: <http://www.purinova.com>, 11.05.2010r
- ²⁷ Strona domowa firmy: <http://www.polychem-systems.com.pl>, 15.05.2010r
- ²⁸ Strona domowa firmy: <http://www.bauder.de>, 15.05.2010r.
- ²⁹ Danowska M. *Praca dyplomowa*, Politechnika Gdańska, 2010.
- ³⁰ Prociak A.: *Przemysł Chemiczny*, **9**, 2007, 918.
- ³¹ Czupryński B.: *Polimery*, **41**, 1996, 222.

-
- ³² Ciemniak G., Szczepkowski L., Cieśla T.: *Polimery*, **4**, 1987, 480.
- ³³ Masłowski H., Czupryński B., Kozłowski K., Jeszke Z., *Polimery*, **20**, 1984, 118.
- ³⁴ Dominguez-Rosado E., Liggat J. J., Snape C. E., Eling B., Pichtel J., *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 2002, 1.
- ³⁵ Strona domowa firmy: <http://www.zachem.com.pl>, 11.05.2010r.
- ³⁶ Strona domowa firmy: <http://www.pcc.rokita.pl>, 11.05.2010r.
- ³⁷ Bogoczek R., Kociołek-Balawejder E., *Technologia chemiczna organiczna, surowce i półprodukty*, Wyd. Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, Wrocław 1992.
- ³⁸ Petrović Z., *Polym. Revies.*, **48**, 2008, 109.
- ³⁹ Prociak A., *Cell. Polymer.*, **26**, 2007, 381.
- ⁴⁰ Pawlik H., Prociak A., Pielichowski J., *Czasopismo Techniczne*, 1-Ch., 2009, 111.
- ⁴¹ Zhang L., A Dissertaion Submitted To The Faculty Of The Graduate School of The University of Minnesota, September, 2008, Minneapolis, Minnesota.
- ⁴² Yeganeh H., Mehdizadeh M.R., *Eur. Polym. J.*, **40**, 2004, 1233.
- ⁴³ Zlatanac A., Lava C., Zhang W., Petrovic Z.S., *J. Polym. Sci B: Polym. Phys.*, **42**, 2004, 809.
- ⁴⁴ Lligadas G., Ronda J.C., Galina ., Cadiz V., *Polym.*, **2**, 2010, 440.
- ⁴⁵ Prociak A., *Rynek Chemiczny*, **7-8**, 2007, 17.
- ⁴⁶ Szałajko U., Fiszer S., *Przemysł Chemiczny*, **7-8**, 2003, 18.
- ⁴⁷ Ionescu M., Petrovic Z.S., Javini I., Stojadinov J., *Polyurethane Technical Conference and Trade Fair*, 17-19 October 2005, Houston 2005.
- ⁴⁸ Kijeński J., Krawczyk Z., *Przemysł Chemiczny*, **86**, 2007, 273.
- ⁴⁹ Ruwwe J., Markolwitz M., *Przemysł Chemiczny*, **85**, 2006, 1546.
- ⁵⁰ Fabisz E., Morawski I., *Przemysł Chemiczny*, **77**, 1998, 297.
- ⁵¹ Żmudzińska-Żurek B., Buzdygan S., *Przemysł Chemiczny*, **81**, 2002, 656.
- ⁵² Radziemska E., Lewandowski W., Szukalska E., Tynek M., Pustelnik A., Ciunel K., *Chemia. Dydaktyka. Ekologia. Metrologia*, **14**, 2009, 79.
- ⁵³ Gariti A., Aserin A., Zaidman B., *Technical*, 1981, 878.
- ⁵⁴ Patent US 4950441.
- ⁵⁵ Patent US 4895681.
- ⁵⁶ Patent US 3932532.
- ⁵⁷ Ionescu M., Petrović Z.S., *J. Cell. Plast.*, **46**, 2010, 232.
- ⁵⁸ Sunder A., Mülhaupt, Frey H., *Macrome.*, **33**, 2000, 309.
- ⁵⁹ Wan D., Fu Q., Huang J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 2006, 509.
- ⁶⁰ Hill K., *Pure Appl. Chem.*, **79**, 2007, 1999.
- ⁶¹ Mazo P., Yarce O., Rios L.A., *Polimeros*, **20**,
- ⁶² Application Datta Sheet, *Solvay Chemicals*, **7**, 2008.
- ⁶³ Modesti M., *Advances in Urethane Science and Technology*, **13**, 1996, 237.
- ⁶⁴ Scheirs J., *Polymer Recyclng*, Wiley Ltd. 2001.
- ⁶⁵ Ostrysz R., Wardzińska E., Pęczek P., Miszewska A., *Przemysł Chemiczny*, **86**, 2007, 300.
- ⁶⁶ Datta J., *J. Elast. Plast.*, **42**, 2010, 117.
- ⁶⁷ Datta J., Haponiuk J.T., Stelmasik A., Zgłoszenie Patentowe 23/2010.

-
- ⁶⁸ Datta J., Kacprzyk M., *Przemysł Chemiczny*, **88**, 2009, 67.
- ⁶⁹ Datta J., Haponiuk J.T., *Materiały Polimerowe '2010*, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin, 2010, s. 203.
- ⁷⁰ Sendijarevic V., *J. Cell. Plast.*, **43**, 2007, 31.
- ⁷¹ Kacperski M., Spychaj T., *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 1999, 620.
- ⁷² Rossi P., Kosior E., Iovenitti P., Massod S., Sbarski I., *Progr. Rub, Plast. Recycl. Tech.*, **19**, 2003, 51.
- ⁷³ Ostrysz R, Penczek P., Wieczorek D., *Prace Naukowe Instytutu Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej*, **63**, 2002, 215.
- ⁷⁴ Kacperski M., Spychaj T., *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 1999, 620.
- ⁷⁵ Patent US 5252615, 1993.
- ⁷⁶ Strony domowe firm zestawionych w tabeli nr 4.
- ⁷⁷ Wirpsza Z., *Polimery*, **40**, 1995, 208.
- ⁷⁸ Protokół Montrealski 1987.
- ⁷⁹ Protokół Londyński 1990.
- ⁸⁰ Protokół Kopenhadzki 1992.
- ⁸¹ Protokół Wiedeński 1995.
- ⁸² Protokół w Kyoto 1997.
- ⁸³ Patent US 5750586, 1998.
- ⁸⁴ Patent US 607197, 2000.
- ⁸⁵ Patent US 5750586, 1998.
- ⁸⁶ Patent US 607197, 2000.
- ⁸⁷ Frish K. C., *Polimery*, **41**, 1996, 193.
- ⁸⁸ Bogdan M., Williams D., Verbiest P. J., *Cell. Plast.*, **37**, 2001, 58.
- ⁸⁹ Modesti M., Lorenzetti A., Dall'Acqua C., *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 2005, 260.
- ⁹⁰ Vratsanos M. S., *J. Cell. Plast.*, **29**, 1993, 230.
- ⁹¹ Czupryński B., *Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów*, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2004.
- ⁹² Zhang X. D., Davis H. T., Macosco C. W., *J. Cell. Plast.*, **35**, 1999, 458.
- ⁹³ Czupryński B., *Polimery*, **43**, 1998, 109.
- ⁹⁴ Rościszewski P., Zielecka M., *Silikony właściwości i zastosowanie*, WNT, Warszawa 2002.
- ⁹⁵ Rossmly J. K., *J. Cell. Plast.*, **17**, 1981, 319.
- ⁹⁶ Adamowski A., Nowakowski B., Nowakowski W., Papiński J., *Polimery*, 1973.
- ⁹⁷ Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J., *Polimery*, **53**, 2008, 133.
- ⁹⁸ Modesti M., Lorenzetti A., *Euro. Polym. J.*, **39**, 2003, 263.
- ⁹⁹ Modesti M., Lorenzetti A., Simioni F., Camino G., *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 2002, 195.
- ¹⁰⁰ Brzozowski Z., Kijeńska D., Zatorski W., *Plastics Online*.
- ¹⁰¹ Iwko J., *Tworzywa Sztuczne i Chemia*, **6**, 2009, 38.
- ¹⁰² Janowska G, Przygocki W., Włochowicz A., *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa 2007
- ¹⁰³ Pietruszka N., Brzozowski Z.: *Polimery*, **3**, 2000, 184.

-
- ¹⁰⁴ Żuchowaka D., *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa, 2000.
- ¹⁰⁵ Petrović Z. S.: *Polym. Revi.*, **48**, 2008, 109.
- ¹⁰⁶ Prociak A., Michałowski S.: *Mechanika. Czasopismo Techniczne*, **3**, 2009, 249.
- ¹⁰⁷ Prociak A., Gaca K., Michałowski S.: *Modyfikacja Polimerów. Stan i perspektywy w roku 2009*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2009.
- ¹⁰⁸ Prociak A.: *Polimery*, **53**, 2008, 195.
- ¹⁰⁹ Narine S. S., Kong X., Bouzidi L., Sporns P.: *J Amer Oil Chem Soc*, **84**, 2007, 65.
- ¹¹⁰ Tanaka R., Hirose S., Hatakeyama H.: *Bioresource Technology*, **99**, 2008, 3810.
- ¹¹¹ Pawlik H., Prociak A., Pielichowski J.: *Modyfikacja Polimerów. Stan i perspektywy w roku 2009*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2009.
- ¹¹² Pawlik H., Prociak A., Rojek P., Bogdał D.: *Materiały Polimerowe '2010*, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin, 2010, 481-484.
- ¹¹³ Prociak A., Michałowski S.: *Materiały Polimerowe'2010*, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin, 2010, s.527
- ¹¹⁴ Lee C. S., Ooi T. L., Chuah C. H., Ahmad S.: *J. Am Oil Chem. Soc.*, **84**, 2007, 1161.
- ¹¹⁵ Wang T., Li D., Wang J., Yin J., Chen X. D., Mao Z., *Chemi. Engine. Rese. Des.*, **86**, 2008, 416.
- ¹¹⁶ Pielichowski J., Puszyńska A.: *Technologia tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 1998.
- ¹¹⁷ Prociak A., Pielichowski J.: *Polimery*, **50**, 2005, 682.
- ¹¹⁸ Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J., Lewandowski R.: *Mechanika. Czasopismo Techniczne*, **106**, 2009, 77.
- ¹¹⁹ Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Mechanika. Czasopismo Techniczne*, **3 (106)**, 2009, 73.
- ¹²⁰ Datta J., Pniewska K.: *Polimery*, **58**, 2008, 27.
- ¹²¹ Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J.: *Polimery*, **55**, 2010, 314.
- ¹²² Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J., Lewandowski R., *Przemysł Chemiczny*, **89**, 2010, 734.
- ¹²³ Pielichowski J., Prociak A., Michałowski S., Bogdał D., *Polimery*, **55**, 2010, 757.
- ¹²⁴ Paul D. R., Robeson L. M.: *Polymer* **49**, 2008, 3187.
- ¹²⁵ Gołębieski J., *Przemysł Chemiczny*, **83**, 2004, 15.
- ¹²⁶ Strankowski M., *Praca doktorska*, Politechnika Gdańska Wydział Chemiczny, 2006
- ¹²⁷ Ryszkowska J., *Inżynieria Materiałowa*, **163**, 2008, 121.
- ¹²⁸ Khudyakov I. V., Zopf R. D., Turro N. J.: *Desig. Mono. Polym.*, **12**, 2009, 279..
- ¹²⁹ Królikowski W., Rostaniec Z., *Kompozyty*, 2004, **9**, 3-15.
- ¹³⁰ Bieliński D., Rajkiewicz M., Mikołajska A., Majewski K., *Elastomery*, **11**, 2007.
- ¹³¹ Yasmin A., Abot J. L., Daniel I. M., *Scripta Materialia*, **49**, 2003, 81.
- ¹³² Kornmanna X., Lindberg H., Berglunda L. A., *Polymer* **42**, 2001, 1303.
- ¹³³ Kornmanna X., Lindberg H., Berglunda L. A., *Polymer* **42**, 2001, 4493.
- ¹³⁴ Gołębieski J., *Inżynieria Materiałowa*, **154**, 2006,
- ¹³⁵ Liu X., Wu Q., *Polymer*, 2001, **42**, 10013.
- ¹³⁶ Garcia-Lopez D., Picazo O., Merino J. C., Pastor J.M., *Europ. Polym. J.*, **39**, 2003. 945.

-
- ¹³⁷Koyima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **31**, 1993, 2493.
- ¹³⁸Hagesawa N., Okamoto H., Kato M., Usuki A., Sato N., *Polymer*, **44**, 2003, 2933.
- ¹³⁹ Wu S. H., Wang F. Y., Chang W. Ch, Kuo Ch.T., Kuan H.Ch., Chen W.J., *Materials Letters*, **49**, 2001, 327.
- ¹⁴⁰ He Ch., Liu T., Tjiu W. Ch., Sue H. J., Yee A. F.: *Macromolecules*, **41**, 2008, 193.
- ¹⁴¹ Varghese S., Karger-Kocsis J.: *Polymer*, **44**, 2003, 4921.
- ¹⁴² Jeona H. S, Rameshwarama J. K., Kimb G., Weinkauff D. H.: *Polymer*, **44**, 2003, 5749.
- ¹⁴³ Delozier D. M., Orwoll R.A., Cahoon J. F., Johnston N. J, Smith Jr. J. G., W. Conell, *Polymer*, **43**, 2002, 813.
- ¹⁴⁴ Fu X., Qutubuddin S., *Mater. Lett.*, **42**, 2000, 12.
- ¹⁴⁵ Tseng Ch.-R., Wu J.-Y, Lee H.-Y., Chang F.-Ch., *Polymer*, **42**, 2001, 10063.
- ¹⁴⁶ Alexandre M., Dubois P., *Mat. Sci. a. Eng.* **28**, 2000, 1.
- ¹⁴⁷ Giannelis E.P., Krishnamoor R., Manias E., *Adv. Polym. Sci.*, **118**, 1999, 108.
- ¹⁴⁸ Singhal R. G, Capracotta M. D., Martin J. D., Khan S. A., Fedkiw P. S., *J. Po. Sour.*, **128**, 2004, 247.
- ¹⁴⁹ Walls H. J., Riley M. W, Singhal R. R., Spontak R. J., Fedkiw P. S, Khan S. A., *Advan. Functi. Mater.*, **3**, 2003, 710.
- ¹⁵⁰ Kuan H. C, Ma C. C. M., Chuang W. P., Su H. Y, *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2005, 1.
- ¹⁵¹ Wu T. M, Lien X. H., Hsu S. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **94(5)**, 2004, 2196.
- ¹⁵² Piecyk L., *Tworzywa sztuczne i chemia*, **2**, 2006, 20..
- ¹⁵³ Finnigan B., Martin D., Halley P., Truss R., Campbell K., *Polymer*, **45**, 2004, 2249.
- ¹⁵⁴ Kim J. Y., Jung W. Ch., Park K. Y., Suh K. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2003, 3130.
- ¹⁵⁵ J. Chen Shoong Chin, *M. Sc. Thesis*, Department of Chemical Engineering, The University of Queensland, St. Lucia, Australia, 2002.
- ¹⁵⁶ Kim B. K., Seo J. W., Jeong H. M.: *Europ. Polym. J.*, 2003, **39**, 85-91.
- ¹⁵⁷ Xu R., Manias E., Snyder A. J., Runt J., *Macromolecules*, 2001, **34**, 337.
- ¹⁵⁸ Pattanayak A., Jana S. C., *Polymer*, 2005, **46**, 3275.
- ¹⁵⁹ Chen J., Zhon Y., Nan Q., Sun Y., Ye X., Wang Z., *Appli. Surfa. Sc.*, **61**, 2006, 9154.
- ¹⁶⁰ Chen G., Wei M., Chen J., Huang J., Dufresne A., Chang R., *Polymer*, **49**, 2008, 1860.
- ¹⁶¹ Lee J. L., Zeng Ch., Cao X., Han X., Shen J., Xu G., *Compo. Sci. Techno.*, **65**, 2005, 2344.
- ¹⁶² Saha M. C., Kabir Md. E., Jeelani S., *Mater. Sci. Enginee. A*, **479**, 2008, 213.
- ¹⁶³ Widya T., W. Macosko Ch. W., *J. Macromole. Sci.. Part B: Physics*, **44**, 2005, 897.
- ¹⁶⁴ Chuayjuljit S., Maungchareon A., Saravari O.: *J. Reinfo. Plast. Compo.*, 2008.
- ¹⁶⁵ Harikrishnan G., Patro T. U., Khakhar D. V., *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 2006, 7126.
- ¹⁶⁶ Mondal P., Khakhar D.V., *J. Appli. Polym. Sci.* **103**, 2007, 2802.
- ¹⁶⁷ Kim S. H., Lee M. C., Kim H. D., Park H. C., Jeong H. M., Yoon K. S., Kim B. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 2010, 1992 .
- ¹⁶⁸ Lorenzetti A., Hrelja D., Besco S., Roso M., Modesti M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 2010, 3667.
- ¹⁶⁹ Mahfuz H., Rangari V. K., Islam M. S., Jeelani S., *Composites: Part A*, **35**, 2004, 453.
- ¹⁷⁰ Umasankar Patro T., Harikrishnan G., Misra A., Khakhar D. V., *Polym. Engine. Sci.*, 2008, 1778.

-
- ¹⁷¹ Zatorski W., Brzozowski Z., Kolbrecki A., *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 2008, 2071.
- ¹⁷² Piszczyk Ł., Danowska M., Strankowski M., Haponiuk J.T., *Materiały Polimerowe '2010*, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, Szczecin, 2010, s.507
- ¹⁷³ Wójcikowski S., *Spalanie*, Warszawa, WNT 1969.
- ¹⁷⁴ Włodarczyk E., *Wstęp do mechaniki wybuchu*, Warszawa, WNT 1994.
- ¹⁷⁵ Półka M., Tworzywa sztuczne w pożarze , *Przegląd pożarniczy* , **11**, 2003.
- ¹⁷⁶ Haponiuk T.J., Piszczyk Ł., Stelmasik A., Strankowski M., Leszkowski K., Przeprowadzenie w skali laboratoryjnej i technicznej badań przemysłowych, dotyczących składów chemicznych pianek poliuretanowych o obniżonej palności. Praca zamawiana przez STER Sp. z o.o.
- ¹⁷⁷ Pielichowski J., *Chemia polimerów*, Kraków, AGH 2003.
- ¹⁷⁸ Iwko J., *Tworzywa sztuczne i Chemia*, **6**, 2009, 24.
- ¹⁷⁹ Chattopadhyay D.K., Webster D.C., *Progr. Polym. Sci.*, **34**, 2009, 1068.
- ¹⁸⁰ Thirumal M., Khastgir D., Singha N., Manjunath B., Naik Y.: *J. Appli. Polym. Sci.*, 2008.
- ¹⁸¹ Dyrektywa ROHS 2002/95/WE – Ograniczenie użycia substancji niebezpiecznych
- ¹⁸² Bhagat V., *Polyurethane foam association*, USA 2001, **5**.
- ¹⁸³ Meng X., Ye L., Zhang X., *J. Appli. Polym. Sci.*, 2009
- ¹⁸⁴ Zongrong Y., Xuemei L., *Materials research bulletin*, **43**, 2008,.
- ¹⁸⁵ Modesti M., Lorenzetti L., *Europ. Polym. J.*, **39**, 2003, 263.
- ¹⁸⁶ Bian X. Ch., Tang J. H., Li Z. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 2008, 3871.
- ¹⁸⁷ Shi L., Li Z. M., Xie B. H., Wang J. H., Tian Ch. R., Tang M. B., *Polym. Int.*, **55**, 2006, 862.
- ¹⁸⁸ Modesti M., Lorenzetti A., *Polym. Degrad. Stabil.*, **72**, 2002, 167-173.
- ¹⁸⁹ Modesti M., Lorenzetti A., Simioni F., Camino G., *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 2002, 195.
- ¹⁹⁰ Brzozowski Z., Kijewska D., Zatorski W., *Plastics Reviev*, **9**, 2001.
- ¹⁹¹ Lin M., Tsen W., Shu Y., Chuang F., *J. Appli. Polym. Sci.*, **79**, 2001.
- ¹⁹² Duquesne S., Delobel R., Le Bras M., Camino G., *Polym. Degrad. Stabli.*, **77**, 2002,.
- ¹⁹³ Kulesza K., Pielichowski K., Kowalski Z., *J. Ther. Anal. Calor.*, **86**, 2006, 475
- ¹⁹⁴ Modesti M., Lorenzetti A., Simioni F., Checchin M., *Polym. Degrad. Stabi.*, **74**, 2001, 475.
- ¹⁹⁵ Prociak A., Pielichowski J., Modesti M., Simioni F., Checchin M., *Polimery*, **46**, 2001, 692.
- ¹⁹⁶ Zatorski Z., Brzozowski Z. K., *International Conference Innovative Materials and Technologies for Surface Transport*, 7-8. 11. 2005, 201-206, Gdańsk, Polska.
- ¹⁹⁷ Singh H., Jain A. K., Sharma T. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2008, 2718.
- ¹⁹⁸ Piszczyk Ł., Stępień S., Strankowski M., Haponiuk J.T., Modyfikacja Polimerów. Stan i perspektywy w roku 2009. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2009.
- ¹⁹⁹ Pinto U. A., Visconte L. L. Y., Gallo J., Nunes R. C. R., *Polym. Degrad. Stabili.*, **69**, 2000, 257.
- ²⁰⁰ Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska j., *Polimery*, **53**, 2008, 133.
- ²⁰¹ Modesti M., Lorenzetti A., Besco S., Hrelja D., Semenzato S., Bertani R., Michelin R. A., *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 2008, 2166.
- ²⁰² Semenzato S., Lorenzetti A., Modesti M., Ugel E., Hrelja D., Besco S., Michelin R. A., Sassi A., Facchin G., Zorzi F., Bertani R., *Appli. Clay Sci.*, **44**, 2009, 35.
- ²⁰³ Zatorski W., Brzozowski Z. K., Kolbrecki A., *Polym. Degrad. Stabili.*, **93**, 2008, 2071.

-
- ²⁰⁴ Paciorek-Sadowska J., *Polimery*, **55**, 2010, 373.
- ²⁰⁵ Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **95**, 2005, 400.
- ²⁰⁶ Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J., *Polimery*, **49**, 2004, 187.
- ²⁰⁷ Baranowski W., Koszkuł J., Koldej J., *Przegląd budowlany*, **11**, 2006, 25.
- ²⁰⁸ S.H., Lee M.C., Kim H.D., Park H.C., Jeong H.M., Yoon K.S., Kim B.K., *J. Appli. Polym. Sci.* **117**, 2010, 1992
- ²⁰⁹ Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi, *Rynek biopaliw w Polsce. Stan obecny i prognozy na przyszłość światła posiadanego potencjału surowcowego*, Raport z września 2007.
- ²¹⁰ Uchwała Rady Ministrów NCW na lata 2008-2013.
- ²¹¹ Wieloletni program promocji Biopaliw lub innych paliw odnawialnych na lata 2008-2014.
- ²¹² Samborska – Skowron R., *Praca Doktorska*, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Gdańsk 2003.
- ²¹³ Kościelecka A. *Acta Polym.*, **42**, 1991, 221
- ²¹⁴ Krzaczkowska J., *Praca Doktorska*, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Fizyki, Poznań 2007.
- ²¹⁵ Semenezato S., Lorenzetti A., Modesti M., Ugel E., Hrelja D., Besco S., Michelin R.A., Sassi A., Facchin G., Zorzi F., Bertani R., *Appli. Clay Sci.*, **44**, 2009, 35.
- ²¹⁶ Kim S.H., Lee M.C., Kim H.D., Park H.C., Jeong H.M., Yoon K.S., Kim B.K., *J. Appli. Polym. Sci.* **117**, 2010, 1992.
- ²¹⁷ Chuayjulji S., Maungchareon A., Saravari O., *J. Reinf. Plast. Compos.*, **00**, 2008, 00.
- ²¹⁸ Xu Z., Kong W., Zhou M., Peng M., *Chine. J. Polym. Sci.*, **28**, 2010, 615.
- ²¹⁹ Shi L., Li Z., Xie B., Wang J., Tian Ch., Yang M., *Polym. Inter.*, **55**, 2006, 862.

Wykaz działalności naukowej

Publikacje

Ł. Piszczyk, M. Danowska, M. Strankowski, I. Gibas, J.T. Haponiuk, *Rigid polyurethane foams modified with selected flame retardants and nanofillers*, publikacja po recenzji (2011, Advanced Composites Letters).

Datta J., **Piszczyk Ł.**; Kompozycje poliuretanowo – szklane; Przemysł Chemiczny; nr 11 (86), 2007, 1075 - 1078.

Datta J., **Piszczyk Ł.**; Analiza właściwości wytrzymałościowych elastomerów uretanowych napelnionych włóknem szklanym; Elastomery; nr 3 (58), 2006, 15-19.

Zgłoszenia patentowe

- **P 392854** *Mieszanina betonowa zwłaszcza do wytwarzania strunobetonowych słupów wirowanych i sposób wytwarzania tych słupów.*

- **P 392064** *Ekologiczna sztywna pianka poliuretanowa.*

- **P 392065** *Ekologiczna sztywna pianka poliuretanowa.*

Komunikaty pokonferencyjne

Ł. Piszczyk, M. Danowska, M. Strankowski, J.T. Haponiuk, *Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane wybranymi nanonapelniaczami*, Materiały Polimerowe '2010/ red. T. Spychaj, S. Spychaj, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technicznego w Szczecinie, Szczecin 2010, s. 507-510

Ł. Piszczyk, M. Mehamed, M. Strankowski, J.T. Haponiuk, *The influence of different flame retardants on thermal stability, mechanical and physical properties of rigid polyurethane foams blown with n-pentane*, 13th International symposium of students and young mechanical engineers "Advances in chemical and mechanical engineering" Gdańsk 2010, s. 301-305

Piszczyk Ł., Stępień S., Strankowski M., Haponiuk J.T.; *Wpływ uniepalniaczy na właściwości mechaniczne sztywnych pianek poliuretanowych*. Modyfikacja Polimerów: stan i perspektywy w roku 2009 / red. R. Steller; D. Żuchowska. - Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej. - Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2009. - S. 227-230.

Komunikaty ustne

Ł. Piszczyk, Haponiuk J.T., - *Synteza i właściwości nowych uniepalnionych pianek poliuretanowych*, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej ; materiały, Gdańsk 27-28.09.2010.

Ł. Piszczyk, Haponiuk J.T., - *Konferencja: Materiały Polimerowe Pomierania – Plast 2010*, Kołobrzeg, 8 – 11 czerwca 2010.

Ł. Piszczyk, Haponiuk J.T., - *XIII International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers*, Gdańsk, 20 – 22.05.2010.

Ł. Piszczyk, Haponiuk J.T., *Wpływ uniepalniaczy na właściwości mechaniczne i termiczne sztywnych pianek poliuretanowych*; XIX Konferencja Naukowa, Modyfikacja Polimerów, Wrocław-Karczowiska 20-23 września 2009.

Ł. Piszczyk, Haponiuk J.T., *Badania nad zastosowaniem nowych układów surowcowych w materiałach poliuretanowych*, Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 22-23.09.2008.

Postery

Danowska M., **Piszczyk Ł.**, Strankowski M., Haponiuk J.T., *New Generation of Polyurethane Rigid Foams*, 13th Moscow International Salon of Inventions and Innovation Technologies "ARCHIMEDES – 2011", 05-08.04.2011, Moskawa, Rosja.

Danowska M., **Piszczyk Ł.**, Strankowski M., Haponiuk J.T., *Sztywne pianki poliuretanowe nowej generacji*, Międzynarodowe Targi i Konferencja Przemysłu Chemicznego, Katowice, Spodek 23 – 24.02.2011.

Piszczyk Ł., Danowska M., Strankowski M., Haponiuk J. T. *Sztywne pianki poliuretanowe nowej generacji*, Technicon Innowacje : 6 Targi Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji, Gdańsk 13-14.10.2010.

Piszczyk Ł., Haponiuk J. T.; *Synteza i właściwości nowych uniepalnionych pianek poliuretanowych*, Seminarium Politechnika Gdańska : uniwersytet przedsiębiorczy XXI wieku: sesja plakatowa: streszczenia, Gdańsk, 24-25 maja 2010.

Piszczyk Ł., Strankowski M., Danowska M., Haponiuk J. T.; *Uniepalnione sztywne pianki poliuretanowe*, 5 Targi Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji Technicon Innowacje, Gdańsk 28-29.10.2009.

Haponiuk J.T., Strankowski M., **Piszczyk Ł.**, Gibas I.; *Działalność Badawczo-Rozwojowa Katedry Technologii Polimerów*, 5 Targi Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji Technicon Innowacje, Gdańsk 28-29.10.2009.

Gibas I., Janik H., **Piszczyk Ł.**; *Polimery dla medycyny*; 5 Targi Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji Technicon Innowacje, Gdańsk 28-29.10.2009.

Granty i stypendia

- Stypendium naukowe z projektu: *Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnej technologii*, nr POKL.04.01.01-00-368/09.

- Stypendium naukowe na rok akademicki 2010/2011.

- *Nowe uniepalnione sztywne pianki poliuretanowo-poliglicerynowe*, grant badawczo-promotorski nr 4007/B/T02/2010/39.

- *Synteza i właściwości nowych uniepalnionych pianek poliuretanowych*, InnoDoktorant– stypendia dla doktorantów, II edycja.

Nagrody i wyróżnienia

Srebrny Medal wystawy EXPOCHEM, 23 – 24.02.2011, Katowice, Spodek.

Laureat konkursu „Najlepszy Projekt – Bioinnowacje 2010” odbywającego się w ramach konferencji Bioinnovation International Summit.

Udział w projektach wdrożeniowych wspieranych przez Agencję Rozwoju Przedsiębiorczości (PARP)

Przeprowadzenie w skali laboratoryjnej i ¼-technicznej badań, dotyczących opracowania mieszanki betonowej o polepszonych właściwościach. Praca zamawiana przez: Przedsiębiorstwo Przemysłu Betonowego PREFABET – Kurzętnik Sp. z o.o.

Przeprowadzenie w skali laboratoryjnej i technicznej badań przemysłowych, dotyczących składów chemicznych pianek poliuretanowych o obniżonej palności. Praca zamawiana przez STER Sp. z o.o.

Udział w projektach Programów Ramowych lub innych konkursach Unii Europejskiej

Elastyczne powłoki ochronne w zbiornikach tankowców jako alternatywna metoda dostosowania zbiorników do wymagań ochrony EUREKA E!3614 CORET.