Kompozyty poliuretanowych pianek sztywnych i napełniaczy roślinnych

Milena Leszczyńska, Joanna Ryszkowska, Mateusz Prządka, Anna Czajka, Leonard Szczepkowski

Wytyczne Unii Europejskiej dla Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ) zalecają m.in. przekształcanie odpadów poużytkowych i pozostałości poprodukcyjnych w zasoby. Dotyczy to zarówno odpadów surowców odnawialnych, jak i materiałów polimerowych. Wykorzystując obie grupy materiałów, polimery i pozostałości roślin, można wytwarzać biokompozyty, które są przedmiotem dużego zainteresowania zarówno naukowców, jak i przemysłu [1–7]. Osnowę biokompozytów stanowią polimery, często biopolimery, a jako napełniacze stosowane są dodatki z surowców odnawialnych. W tej grupie surowców są materiały pochodzenia zwierzęcego oraz roślinnego. Wśród napełniaczy naturalnych pochodzenia zwierzęcego można wyróżnić: jedwab, wełnę, pióra, włosy, sierść, skorupy. Napełniacze te mogą pochodzić z pozostałości po uboju zwierząt oraz z przemysłu spożywczego i być jednym z rozwiązań problemu zagospodarowania odpadów z produkcji zwierzęcej. Kompozyty wytwarzane są już z napełniaczy takich jak: jedwab [8,9], sierść trzody chlewnej [10], pióra drobiowe [11-15] oraz skorupki jaj [16]. Pozostałości roślin i są to najczęściej: łyko (len, konopie, juta, ramia, kenaf), liście (sizal, bananowiec, abaka, agawa, liście drzew, tytoń), nasiona (kapok, kawa, szyszki, pestki owoców), łodygi (ryż, kukurydza, słoma owsa, pszenicy, jęczmienia, żyta), trawy i trzciny (trzcina cukrowa, bambus, rzepak), łuski i łupiny (orzechy, słonecznik, kukurydza, owies, pszenica, jęczmień, żyto) oraz drewno miękkie i twarde. Od wielu lat prowadzone są badania mające na celu wytwarzanie z zastosowaniem tych materiałów tzw. kompozytów z napełniaczami naturalnymi (NFC) [17].

ompozyty NFC są wysokowydajnymi i ekologicznymi materiałami. Ich wdrażanie do produkcji wyrobów wymaga rozpropagowania wiedzy o surowcach odnawialnych oraz dbania o ich wysoką jakość. Czynnikiem decydującym o zwiększeniu produkcji NFC jest zapewnienie stałych dostaw napełniaczy naturalnych do ich wytwarzania, o możliwie powtarzalnych właściwościach pozyskiwanych z miejsc ulokowanych w pobliżu zakładów przetwórstwa tworzyw polimerowych (w odległości maksymalnie do 100 km). Korzystnym jest, aby do wytwarzania kompozytów NFC do popularnych aplikacji technicznych wykorzystywać napełniacze pochodzenia roślinnego poddane jak najmniejszej ilości dodatkowych operacji technologicznych.

W ramach pracy zaproponowano wytwarzanie sztywnych pianek poliuretanowych (SPPUR) z zastosowaniem napełniaczy naturalnych będących odpadami pochodzącymi z przemysłu rolno--spożywczego. Do wytwarzania kompozytów wykorzystano wytłoki owocowe, wytłoki ziemniaków, słomę, liście oraz drewno.

Polska w 2017 r. była europejskim liderem w produkcji owoców: jabłek (ok. 29%), wiśni (ok. 28%) i truskawek (ok. 17%). Znaczna ich ilość przeznaczona jest na produkcję soków, napojów, cydru, wina oraz przetworów owocowo-warzywnych. Największy udział w odpadach z owoców mają wytłoki. Szacuje się, że w Polsce powstaje ok. 200 tys. ton/rok wytłoków owocowych [18]. Pozostałe odpady z przemysłu rolno-spożywczego i liście drzew zaproponowane do wytwarzania kompozytów w ramach pracy także występują w Polsce w znacznych ilościach.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA Materiały

Osnowę kompozytów stanowiły sztywne pianki SPPUR, do których wytworzenia zastosowano następujące substraty: Rokopol RF551 – poliol o liczbie hydroksylowej LOH = 420 mg KOH/g i Rokopol G500 – poliol o liczbie hydroksylowej LOH = 300 mg KOH/g (PCC Rokita), TEGOSTAB B4900 – silikonowy środek powierzchniowo-czynny (Evonik Industries), katalizatory (układ katalityczny jest objęty *know-how* firmy FAMPUR Adam Przekurat, Bydgoszcz), woda destylowana zastosowana jako środek spieniający oraz izocyjanian – Ongronat TR4040 (BorsodChem Węgry).

Do poliuretanowej osnowy wprowadzono po 15% (15 php – parts per hundred parts of polyol) napełniaczy z: wytłoków jabłek – jabłko Vitacel (JV), preparatu błonnikowego z jabłek (JB), wytłoków truskawki (T) i porzeczki (P), odpadów po przetwórstwie ziemniaków (Z), łusek owsa (O), słomy pszennej (S), liści lipy (LL), mączki drzewnej Lignocel C120 (L). Napełniacze JB, O oraz L otrzymane od firmy J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH nie zostały poddane dodatkowemu rozdrobnieniu. Pozostałe odpady pozyskane od krajowych przetwórców, rolników lub z własnej zbiórki rozdrobniono za pomocą młyna odśrodkowego firmy Retsch ZM 200 z zastoso-

Tal	bela	z 1.	Opi	s oznaczer	i wytwoi	rzonych	pianek
-----	------	------	-----	------------	----------	---------	--------

Oznaczenie materiału	Napełniacz
SPPUR	-
SPPUR_JV	wytłoki jabłek - vitacel
SPPUR_JB	wytłoki jabłek - błonnik
SPPUR_T	wytłoki truskawek
SPPUR_P	wytłoki porzeczek
SPPUR_Z	wytłoki ziemniaków
SPPUR_S	słoma pszenna
SPPUR_O	łuski owsa
SPPUR_LL	liście lipy
SPPUR L	maczka drzewna Lignocel C120

waniem sita o rozmiarze 500 $\mu m.$ Wszystkie napełniacze poddano suszeniu w temperaturze 70°C przez 8h.

Opis oznaczeń kompozytów zestawiono w tabeli 1.

Synteza kompozytów sztywnych pianek poliuretanowych

Syntezę pianek prowadzono metodą jednoetapową. Poliole i modyfikatory (przedmieszka poliolowa) wymieszano mieszadłem mechanicznym (1000 rpm, 60 s). Następnie do przedmieszki poliolowej dodano napełniacze, wymieszano układ (200 rpm, 30 s), po czym wprowadzono izocyjanian (1000 rpm, 8 s). Mieszan-kę przelano do otwartej formy polipropylenowej, umożliwiając swobodny wzrost pianek w kierunku pionowym. Pianki wygrzewano przez 30 min w temperaturze 70°C, po czym sezonowano w 22°C przy wilgotności 50% przez 24 h. Tak przygotowane pianki wyjęto z form, a po 14 dniach pocięto na kształtki potrzebne do badań właściwości. Pianki wykonano przy indeksie izocyjanianowym $I_{\rm NCO} = 113$.

Metodyka badań

W trakcie syntezy oznaczono czasy charakterystyczne pianek, wykorzystując stoper elektroniczny.

Budowę chemiczną pianek analizowano z zastosowaniem spektroskopii w poczerwieni z użyciem spektroskopu Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) z przystawką ATR (*attenu-ated total reflection*). Do pomiarów stosowano próbki o grubości 4 mm. Każdą próbkę skanowano 64 razy w zakresie liczb falowych 4000–400 cm⁻¹. Otrzymane widma analizowano używając programu Omnic Spectra 2.0 (Thermo Nicolet).

Temperatury przemian fazowych i ich efekty termiczne określono z zastosowaniem różnicowego kalorymetru skaningowego DSC Q1000 (TA Instruments). Próbki o masie 6 \pm 0,2 mg badano w atmosferze helu z użyciem hermetycznych naczynek aluminiowych, ogrzewając je z prędkością 10°C/min w zakresie temperatury -90°C–220°C.

Przebieg degradacji termicznej określono z zastosowaniem termograwimetru TGA Q500 (TA Instruments), badając próbki o masie 10 \pm 1 mg w atmosferze azotu. Próbki analizowano w zakresie temperatury od 25°C do 700°C z szybkością ogrzewania 10°C/min. W trakcie analizy TGA rejestrowano zmianę masy (TG) i pochodną tych zmian (DTG).

Wyniki badań DSC i TGA analizowano z użyciem oprogramowania Universal Analysis 2000 (wersja 4.7A firmy TA Instruments).

Strukturę porów pianek analizowano z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), używając aparatu SEM Hitachi TM3000. Próbki o wymiarach 20 x 20 x 3 mm napylono



Rys.1. Obrazy SEM napełniaczy

warstwą złota, używając napylarki Polaron SC7640, w celu uzyskania powierzchni o odpowiedniej do obserwacji przewodności. Proces napylania prowadzono przez 100 s przy natężeniu 6 mA. Obserwacje SEM przeprowadzono przy napięciu przyspieszającym 5kV. Analizy obrazu dokonano przy użyciu programu Aphelion Dev. firmy ADCIS.

Gęstość pozorną pianek wyznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 845:2010.

Kruchość badanych kompozytów oznaczono według normy ASTM C421.

Chłonność wody i stabilność wymiarową wytworzonych pianek analizowano w temperaturze 22°C. Trzy próbki o wymiarach 25x100x100 mm zważono i zmierzono, następnie zanurzono w wodzie na 24 godziny. Po tym czasie próbki wyjęto z wody, osuszono w pozycji pionowej, po czym ponownie zważono i zmierzono. Chłonność wody została wyliczona jako stosunek objętości pochłoniętej przez próbkę wody do początkowej objętości próbki. Stabilność wymiarową obliczono jako różnicę wymiarów próbki mierzonych w kierunku wzrostu pianki przed i po badaniu.

WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA Analiza napełniaczy

W zależności od rodzaju napełniacza obserwowano cząstki o kształcie włókien i owali w zmiennym rozmiarze (rys. 1). Spośród wytłoków najwięcej włókien zaobserwowano na obrazie wytłoków truskawek, zaś najdrobniejsze były cząstki łuski owsa. Słoma pszenna, liście lipy i mączka drzewna zawierały dużą ilość cząstek w postaci włókien. Pozostałości roślinne różnią się składem chemicznym. Zawierają one różną ilość składników pierwszorzędowych tj. lignina, celuloza i hemiceluloza oraz składników drugorzędowych tj. woski, tłuszcze i białka. Konsekwencją a)



Rys. 2. Krzywe DTG uzyskane w trakcie analizy termograwimetrycznej

tych różnic jest ich zróżnicowana charakterystyka termiczna, co przedstawiono na rys. 2.

Na podstawie termogramów DTG wyznaczono maksymalną szybkość rozkładu napełniaczy (V_{max}) i temperaturę, przy której ta szybkość została osiągnięta (T_{Vmax}) (tabela 2). Sygnały na krzywej DTG poniżej 140°C dla wytłoków oraz poniżej 160°C dla pozostałych napełniaczy wskazują, że napełniacze zawierają wodę będącą środkiem porotwórczym w procesie spieniania.

Przebieg syntezy pianek

Wprowadzenie napełniaczy roślinnych w znaczący sposób wpływa na przebieg syntezy pianek (rys. 3 i 4). Czas startu pianek mieści się w zakresie 40-52 s, czas wzrostu mieści się w granicach 214-243 s, a czas suchego lica w granicach 216-313 s. Najkrótszy czas wzrostu i czas suchego lica dotyczy pianki SPPUR, która nie zawiera napełniacza. Wydłużenie czasów charakterystycznych procesu spieniania jest wynikiem zwiększenia lepkości mieszanki substratów po wprowadzeniu napełniaczy oraz zmian reaktywności układu, co może wynikać ze składu chemicznego napełniaczy oraz zmian pH mieszanki po wprowadzeniu dodatków pochodzenia naturalnego.

Budowa chemiczna pianek

Spektroskopia w podczerwieni umożliwiła analizę budowy chemicznej otrzymanych kompozytów.

Na widmach FTIR (rys. 5) obserwowano pasma w zakresie liczb falowych 3286-3313 cm⁻¹, pochodzące od drgań rozciągających symetrycznych i asymetrycznych od wiązań grupy N-H. Wiązania te wchodzą w skład ugrupowania mocznikowego oraz uretanowego segmentów sztywnych makrocząsteczek PUR. Pasma w przedziale 1508-1512 cm⁻¹, pochodzą od drgań deformacyjnych tej grupy. Pasma dla liczb falowych 2967-2975 cm⁻¹ oraz 2866-2872 cm⁻¹ są wynikiem drgań rozciągających asy-





Tabela 2. Wybrane cechy napełniaczy oznaczone na podstawie analizy TGA

Napełniacz	T _{vmax} , °C	V _{max} , %/°C
wytłoki jabłek - vitacel (JV)	342	0,48
wytłoki jabłek - błonnik (JB)	340	0,57
wytłoki truskawek (T)	347	0,50
wytłoki porzeczek (P)	339	0,52
słoma pszenna (S)	319	1,00
łuski owsa (0)	298	0,85
liście lipy (LL)	325	0,34
mączka drzewna Lignocel C120 (L)	388	1,00

metrycznych i symetrycznych grupy C-H, od której pochodzą też pasma od drgań deformacyjnych w przedziale 1450-1456 cm⁻¹ [21-24]. Sygnał przy wartości 1411 cm⁻¹ wskazuje na obecność pierścieni izocyjanurowych, natomiast pasma przy 1304-1307 cm⁻¹ wskazują na drgania deformacyjne grupy C-H [25]. Pasmo w zakresie liczb falowych 2272-2278 cm-1 pochodzi od grupy izocyjanianowej N=C=O. Świadczy to o tym, że użyty w nadmiarze izocyjanian w procesie syntezy nie przereagował w całości z grupami OH i NH2. Pasma występujące w zakresie liczb falowych 1701-1709 cm⁻¹ potwierdzają obecność grup karbonylowych C=O znajdujących się w ugrupowaniach uretanowych i mocznikowych. Sygnał o wartości 1593-1595 cm⁻¹ wskazuje obecność drgań szkieletowych grupy C=C w pierścieniu aromatycznym. Pik dla liczb falowych z przedziału 1219-1221 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciągającym grupy C-N. Pasmo w zakresie 1071–1073 cm⁻¹ świadczy o występowaniu drgań rozciągających grupy C-O-C. Wiązania te występują w segmentach giętkich makrocząsteczek powstałych z polieteroli [21-24].



Rys. 4. Czasy charakterystyczne kompozytów PUR ze słomą, łuskami owsa, liśćmi lipy i mączką drzewną



Rvs. 5.

pianek

Charakterystyka termiczna pianek

Aby określić podatność na degradację termiczną pianek wykonano analizę termograwimetryczną (rys. 6).

Nie zaobserwowano znaczących różnic w przebiegu krzywych TG i DTG w badanych materiałach. Na podstawie uzyskanych wykresów wyznaczono:

- Temperatury ubytku 2% i 5% masy materiału (T_{2%}, T_{5%});
- Temperaturę maksymalnej szybkości rozkładu wyodrębnionych etapów termicznej degradacji materiału (T₁, T₂);
- Pozostałość masy po degradacji w temperaturze 900°C (P₉₀₀).

W tabeli 3 zestawiono wyniki analizy krzywych TG i DTG uzyskanych w trakcie analizy TGA pianek. Temperatura odpowiadająca ubytkowi 2% masy (T2%) jest często wiązana z temperaturą, w której następuje odparowanie łatwo lotnych substancji z polimerów. Dla badanych materiałów temperatura ta zmienia się w zakresie 201-221°C. Temperatura ta jest największa dla materiału SPPUR, a jedynie dla SPPUR_P jest zbliżona do pianki wyjściowej i wynosi 219°C. Pozostałe napełniacze spowodowały spadek tej temperatury, mieszczący się na poziomie 7-21°C, w porównaniu do materiału nienapełnionego. Wraz z napełniaczami wprowadzamy do pianek wodę, której nie udało się usunąć w trakcie suszenia ze względu na silnie hydrofilowy charakter napełniaczy ligninocelulozowych. Jest to tzw. woda związana, czyli połączona wiązaniami wodorowymi z włóknami celulozy napełniaczy. Ponadto wraz z napełniaczami wprowadzamy też tzw. drugorzędowe składniki w postaci: wosków, olejów, tłuszczy i białek, które także odparowują w stosunkowo niskich temperaturach. Wprowadzenie napełniaczy może też powodować powstanie w trakcie syntezy pianek łatwo lotnych substancji. Najniższą temperaturę T_{2%} wykazywała pianka z dodatkiem wytłoków jabłek – JV (200°C), co świadczy o tym, że wraz z wprowadzeniem JV wprowadzamy największe ilości łatwo lotnych produktów w porównaniu do innych napełniaczy [25].

Temperatura T_{5%} często uznawana jest za temperaturę początku degradacji termicznej. Wartości T_{5%} zawierały się w zakresie 244–256°C. Dodatek napełniaczy nie spowodował dużych zmian T_{5%} w porównaniu do pianki wyjściowej. Świadczy to o tym, że wszystkie materiały z napełniaczami cechuje podobna podatność na degradację termiczną. Wiadomym jest, że początek termicznej degradacji zachodzi głównie w segmentach sztywnych makrocząsteczek PUR [26]. Pozwala to wysnuć wniosek, że dodatek napełniaczy roślinnych spowodował niewielkie zmiany w budowie tych segmentów w otrzymanych kompozytach polimerowych. Prawdopodobnie w kompozytach powstała nieco większa ilość wiązań mocznikowych, powstałych w trakcie reakcji wody z napełniaczy i grup NCO izocyjanianu.

Proces degradacji termicznej badanych pianek zachodzi w dwóch etapach. Pik, który wykazuje maksymalną szybkość

rozkładu w temperaturze T_1 , jest pasmem multipletowym powstałym w wyniku degradacji termicznej wiązań mocznikowych i uretanowych w sztywnych segmentach, oraz w wyniku rozkładu segmentów giętkich powstałych z mieszaniny polioli [25, 27, 28]. Pasmo wykazujące maksymalną szybkość degradacji w temperaturze T_2 powstało w wyniku termolizy pozostałości organicznych. Związki te pozostały po degradacji w trakcie etapu 1, są to pozostałości segmentów sztywnych i segmentów giętkich [27]. Degradacja wszystkich badanych materiałów zachodziła dwuetapowo. Zakresy temperatur każdego z etapów odczytane z krzywych DTG, zawierały się w przedziałach:

- T₁ 313–325°C, pik występował w zakresie 240–400°C;
- T₂ 464–477°C, pik występował w zakresie 400–550°C.

Najniższą wartością temperatury T₁ charakteryzował się materiał nienapełniony SPPUR ,dla którego wartość tej temperatury wynosi 313°C. Temperatury maksymalnej szybkości rozkładu w tym etapie w powstałych kompozytach różnią się nieznacznie od temperatury dla SPPUR. Największą temperaturę T₁ wykazuje pianka SPPUR_P (325°C). Temperatura T₂ także zmienia się w niewielkim zakresie, różnice między pianką odniesienia, a materiałami z napełniaczami są niewielkie. Największą wartością T₂ cechuje się pianka SPPUR, najmniejszą natomiast pianka z dodatkiem jabłka Vitacel SPPUR_JV oraz pianka z dodatkiem Lignocelu C120 SPPUR_L.

Pozostałość masy po spaleniu, wyznaczona w temperaturze 900°C, jest najniższa dla materiału bez dodatku napełniacza i wynosi około 7,5%. Dodatek każdego rodzaju napełniacza w takiej samej ilości, spowodował zwiększenie wartości pozostałości. Największa ilość materiału pozostałego po spaleniu, na poziomie ponad 10%, wystąpiła dla materiałów z dodatkiem słomy (SPPUR_S) oraz liści lipy (SPPUR_LL). Na podstawie



Rys. 6. Przykładowe termogramy pianek

Tabela 3. Zestawienie wyników analizy termograwimetrycznej badanych materiałów

Próbka	Temperatura ubytku masy		D [0/]	т	Ŧ		
PTODKa	T _{2%}	T _{5%}	۳ ₉₀₀ [%]		1 ₂		
SPPUR	221	254	7,79	313	477		
SPPUR_JV	200	244	8,63	317	464		
SPPUR_JB	210	249	9,05	317	468		
SPPUR_T	211	252	8,87	325	470		
SPPUR_P	219	256	8,04	315	471		
SPPUR_Z	201	248	8,57	323	471		
SPPUR_S	212	252	10,48	315	472		
SPPUR_O	210	254	8,87	321	465		
SPPUR_LL	208	253	10,06	321	472		
SPPUR_L	214	254	9,19	321	464		

przedstawionych wyników zaobserwowano, że rodzaj napełniacza miał istotny wpływ na ilość materiału pozostałego po procesie degradacji termicznej badanych kompozytów polimerowych. W przypadku kompozytów przeznaczonych do zastosowań, od których wymagana jest wysoka odporność na działanie ognia, napełniacze roślinne mogą w połączeniu z antypirenami typu intumescent (pęczniejącymi np. grafit ekspandowany) sprzyjać tworzeniu warstwy zwęgliny. Warstwa ta pełni rolę fizycznej bariery dla przepływu energii pomiędzy płonącą warstwą a resztą polimeru, dzięki czemu opóźnia dalsze jego palenie [29].

Na rys. 7 a i b przedstawiono termogramy DSC uzyskane w pierwszym oraz drugim cyklu ogrzewania pianki SPPUR.

Na krzywej DSC uzyskanej w wyniku pierwszego cyklu ogrzewania zaobserwowano występowanie endotermicznego piku, którego minimum opisuje temperaturę przemiany (T) wraz z odpowiadającą jej entalpią przemiany (ΔH). Sygnał ten związany jest z przemianą porządek – nieporządek w fazie twardej poliuretanu. Przemiana ta zachodzi w zakresie 25-170°C. W trakcie pierwszego cyklu ogrzewania dochodzi do dysocjacji wiązań wodorowych w fazie twardej, co sprzyja zwiększeniu ruchliwości makrocząsteczek PUR. W tym stanie dochodzi do zmiany uporządkowania w materiale. Stan ten sprzyja separacji fazy miękkiej i fazy twardej w trakcie chłodzenia materiału. W wyniku zachodzących procesów ponownie tworzą się wiązania wodorowe, pomiędzy segmentami sztywnymi i tworzy się faza twarda o wyższym stopniu uporządkowania twardych domen. Tworzenie się wiązań wodorowych w poliuretanie jest jednak procesem na tyle powolnym, że na termogramie uzyskanym w wyniku drugiego cyklu ogrzewania nie występuje endotermiczny pik pochodzący od wiązań wodorowych w fazie o mniejszym stopniu uporządkowania. W drugim cyklu ogrzewania na termogramie zaznacza się temperatura zeszklenia segmentów sztywnych (Tg) [30]. Wyniki analizy DSC zostały zestawione w tabeli 4.

Zaobserwowano znaczne różnice w wartościach entalpii przemiany porządek - nieporządek oraz odpowiadającej jej temperaturze dysocjacji wiązań wodorowych w fazie twardej SPPUR. Temperatura zeszklenia segmentów sztywnych pianki i jej kompozytów waha się w przedziale 116-131°C. Dodatek napełniaczy roślinnych wpłynął na jej wartość, co pozwala wnioskować, że spowodowały to zmiany w budowie tych domen.

Tabela 4. Zestawienie wynikow analizy DSC						
Oznaczenie próbki	ΔH, J/g	T,°C	Tg,°C			
SPPUR	26,3	124	122			
SPPUR_JV	22,1	68	128			
SPPUR_JB	24,8	128	124			
SPPUR_T	29,9	120	126			
SPPUR_P	33,8	119	129			
SPPUR_Z	30,3	125	125			
SPPUR_S	27,3	127	119			
SPPUR_O	27,8	120	128			
SPPUR_LL	24,6	88	131			
SPPUR_L	16,6	138	116			





Rys. 8. Obrazy SEM wybranych materiałów



Rys. 7. Termogramy DSC pianki SPPUR: a) pierwszy cykl ogrzewania próbki, b) drugi cykl ogrzewania próbki

Struktura komórkowa pianek

W ramach analizy struktury komórkowej pianek wykonano obserwacje z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (rys. 8). Na podstawie wykonanych obrazów struktury materiałów wykonano pomiary rozmiarów porów. Wyznaczono średnią średnicę porów oraz współczynnik anizotropii, który wyliczono jako stosunek długości porów do ich szerokości.

Pianka SPPUR charakteryzuje się strukturą zamkniętokomórkową o niewielkim udziale porów otwartych. Kompozyty z napełniaczami różnią się strukturą porów w porównaniu do pianki SPPUR. Obserwuje się kompozyty o bardzo nieregularnych rozmiarach i kształtach porów (SPPUR_LL) oraz o kształtach i regularności porów zbliżonej do struktury SPPUR (SPPUR_JV). W obserwowanych materiałach można było także zauważyć obecność napełniaczy i ich aglomeratów. W tabeli 5 zestawiono wyniki analizy rozmiarów i współczynnika anizotropii porów.

Dodatek napełniaczy używanych w niniejszej pracy wpłynał na kształt porów i ich rozmiar. Rozmiar średniej średnicy porów dla SPPUR wynosi 407 µm. Część kompozytów charakteryzuje się porami o rozmiarze mniejszym niż SPPUR (SPPUR_P, SPPUR_T), średnie średnice pozostałych pianek uległy zwiększeniu. Wszystkie kompozyty charakteryzowały się znacznie większym rozrzutem rozmiarów średniej średnicy porów w stosunku do SPPUR. Wyniki te potwierdzają, że wprowadzenie napełniaczy powoduje znaczące zmiany w strukturze kompozytów. Liczba i jednorodność mikropęcherzyków gazu, powstających podczas mechanicznego mieszania nieprzereagowanej substancji, determinuje zarodkowanie piany, a wraz z pozostałymi substratami wpływa na liczbę, rozmiar i regularność komórek uzyskanych w piance. Dodatek cząstek stałych, jakimi są napełniacze, zakłóca proces nukleacji i wpływa na ilość komórek oraz na grubość ich ścian [21]. Zastosowanie dodatków naturalnych nie wpłynęło istotnie na współczynnik anizotropii porów.

Tabela 5. Zestawienie wyników analizy SEM badanych materiałów

Próbka	Współczynnik anizotropii	Średnia średnica porów, µm	Odchylenie standardowe średniej średnicy, µm
SPPUR	1,6	407	93
SPPUR_JV	1,7	415	197
SPPUR_JB	1,7	475	182
SPPUR_T	1,5	402	157
SPPUR_P	1,6	399	110
SPPUR_Z	1,7	488	239
SPPUR_S	1,6	533	229
SPPUR_O	1,6	469	205
SPPUR_LL	1,6	495	236
SPPUR_L	1,7	530	254

Właściwości fizykomechaniczne pianek

Gęstość pozorna jest jednym z najważniejszych parametrów pianek poliuretanowych. Z gęstością związana jest ich struktura, stabilność wymiarowa, właściwości mechaniczne oraz termoizolacyjne [31]. Na rys. 9 przedstawiono wyniki analizy gęstości pozornej badanych materiałów.

Gęstość pozorna pianek mieści się w zakresie 49–93 kg/m³. Dodatek napełniaczy naturalnych spowodował spadek gęstości pozornej kompozytów o około 24-42%, mimo, że zastosowano napełniacze o dużej gęstości pozornej wynoszącej 990-1400 kg/m³ [32]. Różnice w gęstości pozornej kompozytów wynikają z różnic w zawartości wody wprowadzanej z napełniaczami oraz z różnic w ich budowie chemicznej. Spadek gęstości pozornej badanych materiałów może być spowodowany wpływem napełniacza na reaktywność systemu poliuretanowego i lepkość mieszanki reakcyjnej [31]. Gęstość pozorna jest ściśle związana ze strukturą pianek poliuretanowych, m.in. wraz z jej wzrostem maleje wielkość komórek materiału [33-35].

Wysoka kruchość SPPUR w wielu przypadkach ogranicza ich zastosowanie, obniża czas użytkowania materiału i sprzyja niszczeniu jego struktury. Pianki wykazujące dużą kruchość generują duża ilość pyłów, co jest niebezpieczne dla zdrowia człowieka [21, 36]. Rysunek 10 przedstawia wyniki procentowego ubytku masy badanych próbek w trakcie pomiarów.

Najmniejszą kruchością cechuje się pianka SPPUR. Dodatek napełniaczy spowodował wzrost kruchości w porównaniu do materiału referencyjnego. Na wzrost tego parametru ma wpływ niższa gęstość pozorna kompozytów w stosunku do SPPUR oraz rodzaj zastosowanego dodatku naturalnego [21, 30]. Zwykle kruchość sztywnych pianek poliuretanowych zawiera się w zakresie od 2 do 49% [37]. Zaobserwowano, że badane materiały,

pomimo dodatku napełniaczy naturalnych, które podwyższają ten parametr, w dalszym ciągu charakteryzują się korzystnymi wartościami kruchości. Niska kruchość jest wymagana w wielu zastosowaniach, m.in. w strukturach typu "sandwich" oraz w pumeksach kosmetycznych [30].

Wyniki badania chłonności wody przedstawiono na rys. 11.

Wytworzone materiały charakteryzowały się niską chłonnością wody o wartości 2,3-3,5% dla kompozytów oraz 1,4% dla pianki wyjściowej. Niska wartość chłonności wody może być spowodowana dużą zawartością komórek

zamkniętych w wytworzonych materiałach [36].

Badanie stabilności wymiarowej umożliwia określenie procentowej zmiany wymiarów wytworzonych materiałów. Wyniki analizy stabilności wymiarowej kompozytów przedstawiono na rys. 12.

Dla pianki bez napełniaczy obserwowano skurcz materiału o 0,16%, natomiast dla pianek z dodatkiem napełniaczy obserwowano zmiany w zakresie od -0,4% do 1,6%. W piankach oferowanych na rynku stabilność wymiarowa wynosi < 15% [38]. Wszystkie pianki wytworzone w ramach pracy cechuje stabilność wymiarowa mieszcząca się w tej granicy.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wprowadzenie napełniaczy naturalnych wpłynęło na przebieg procesu syntezy planek poliuretanowych, a także na ich strukturę, charakterystykę termiczną i właściwości użytkowe. Wyniki analizy wskazują na zwiększenie udziału fazy twardej zbudowanej z fragmentów makrocząsteczek zawierających wiązania mocznikowe po wprowadzeniu dodatków naturalnych. Zastosowanie surowców odnawialnych do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych spowodowało zmniejszenie gęstości pozornej materiałów w porównaniu z pianką referencyjną, a także wzrost kruchości i chłonności wody, jednakże wartość tych parametrów nie wykracza poza zakres parametrów stosowanych w przemyśle materiałów porowatych. Wytworzone pianki cechują się stabilnością wymiarową mieszczącą się w wymaganych przez odbiorców granicach. Przedstawione wyniki badań wskazują na duże możliwości zagospodarowania odpadów przemysłu rolno-spożywczego do wytwarzania kompozytów sztywnych pianek poliuretanowych, których synteza jest korzystna zarówno ze względów ekologicznych jak i ekonomicznych.



Rys. 9. Gęstość pozorna pianek



Rys. 10. Wpływ rodzaju napełniacza na kruchość badanych materiałów



Rys. 11. Wpływu rodzaju napełniacza na chłonność wody kompozytów

LITERATURA

[1] A. Ashori, A. Nourbakhsh: Waste Manage., 2010,30, 680–684.

[2] F.M. Al-Oqla, S. Sapuan, M.R. Ishak i in.: Comput Electron Agr, 2015, 113, 116–127.

[3] L. Teuber, V. Osburg, W. Toporowski i in.: J. Clean. Prod. 2015, 110, 9–15.

[4] J. Holbery, D. Houston: JOM 2006, 58, 80–86.

[5] C. He, R. Hou, J. Xue, D. Zhu: For Prod J, 2013, 63, 61–66.
[6] T. Vaisanen, A. Haapala, R. Lappalainen i in.: Waste Manage, 2016, 54, 62–73.

[7] K. McCormick, N. Kautto: Sustainability, 2013, 5, 2589–2608.

[8] Y. Kim, O.H. Kwon, W.H. Park i in.: Adv Compos Mater, 22(6), 2013, 437–449.

[9] M-P. Ho, H. Wang, K-T. Lau i in.: J Appl Polym Sci, 2013, 127
(4), 2389–2396.

[10] S. Siengchin, V. Rungsardhong: J Thermoplast Compos Mater, 2012, 26 (8), 1025–1040.

[11] J.R. Barone, W.F. Schmidt: Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers, Compos Sci Technol 2005, 65, 173–181.

[12] K. Wrześniewska-Tosik, S. Zajchowski, A. Bryśkiewicz i in.: Feathers as a Flame-Retardant in Elastic Polyurethane Foam, Fibres Text East Eur, 2014, 1 (103), 119–128.

[13] M. Zieleniewska, J. Ryszkowska, A. Bryśkiewicz i in.: Polimery, 2017, 62(2), 127–135.

[14] K. Wrześniewska-Tosik, M. Marcinkowska, A. Niekraszewicz i in.: Fibres Text. East. Eur. 2011, 19, nr 6 (89), 118.

[15] K. Wrzesniewska-Tosik, S. Zajchowski, J. Ryszkowska i in.: Polimery, 2015, 60 (2), 109–117.

[16] M. Zieleniewska, M. Leszczynski, L. Szczepkowski i in.:

Polymer Degradation and Stability, nr 132, 2016, ss. 78-86, [17] J. Ryszkowska: Materiały poliuretanowe wytwarzane z

zastosowaniem surowców odnawialnych, Oficyna Wydawnicza PW, 2019.

[18] J. Cybulska, A. Zdunek i in.: Przemysł fermentacyjny i owocowo- warzywny, 9 (57), 2013, 27.

[19] N.V. Gama, A. Ferreira, A. Barros-Timmons: Materials, 11, 2018, 1841.

[20] M. Akkoyun, E. Suvaci: J. Appl. Polym. Sci. 133, 2016, 43658.

[21] A. Wolska, M. Goździkiewicz, J. Ryszkowska: Journal of Materials Science, 2012, 47.15: 5627-5634.

[22] R. Mazurkiewicz, A. Rajca, E. Salwińska i in.: Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków





organicznych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.

[23] Ł. Piszczyk, A. Hejna, K. Formela i in.: Polimery, 2014, 59: 783-791.

[24] L. Jiao, H. Xiao, Q. Wang, J. Sun: Polymer Degradation and Stability, 2013, 98.12: 2687-2696.

[25] A. Bryśkiewicz, M. Zieleniewska, K. Przyjemska i in.: Polymer Degradation and Stability, 2016, 132: 32-40.

[26] C. Bueno-Ferrer, E. Hablot, M. Del Carmen Garrigós i in.:

Polymer Degradation and Stability, 2012, 97.10: 1964-1969.

[27] M. Zieleniewska, M. K. Leszczyński, L. Szczepkowski i in.: Polymer Degradation and Stability, 2016, 132: 78-86.

[28] X. Zheng, G. Wang, W. Xu: Polymer Degradation and Stability, 2014, 101: 32-39.

[29] A.F. Grand, C.A. Wilkie: Fire Retardancy of Polymeric Materials. CRC Press, 2000.

[30] M. Zieleniewska, M. K. Leszczyński, M. Kurańskai i in.: Indusrial Crops and Products, 2015, 74: 887-897.

[31] A. Prociak, G. Rokicki, J. Ryszkowska: Materiały poliuretanowe, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014.

[32] K. Malińska: Inżynieria i Ochrona Środowiska 2012, t. 15, nr 2, s. 155-167.

[33] M. Thirumal, D. Khastgir, N.K. Singha, B. S. i in.: Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108.3: 1810-1817.

[34] O.J. Kwon, S.T. Oh, S.D. Lee i in.: Fibers and Polymers, 2007, 8.4: 347-355.

[35] M. Zieleniewska, L. Szczepkowski, M. Krzyżowska i in.: Polimery, 2016, 61: 807-814.

[36] B. D. Saz-Orozco, M. V. Alonso, M. Oliet i in.: Composites Part B, 2015, 80, 154-161.

[37] J. Paciorek-Sadowska, B. Czupryński, J. Liszkowska, M. Borowicz: Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 2014, 53.2: 099-100
[38] http://www.quadfoam.pl/pianka-poliuretanowa/pobrano
22.05.2017.

mgr inż. Milena Leszczyńska

dr hab. inż. Joanna Ryszkowska, prof. Uczelni

mgr inż. Mateusz Prządka

mgr inż. Anna Czajka

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

dr Leonard Szczepkowski

Firma FAMPUR Adam Przekurat

ul. Gersona 40/30, 85-305 Bydgoszcz