

JAN PIELICHOWSKI, ALEKSANDER PROCIAK<sup>\*)</sup>, SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI, DARIUSZ BOGDAŁ

Politechnika Krakowska  
Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych  
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

## Możliwości wykorzystania odpadów wybranych polimerów w produkcji spienionych tworzyw poliuretanowych

**Streszczenie** — Badaniom poddano sztywne pianki poliuretanowe (PUR), do modyfikacji których użyto produktów recyklingu odpadów spienionych poliuretanów lub polistyrenu (PS) lub suspenyjnego poli(chloru winylu) (PVC). Określono wpływ produktów glikolizy odpadów PUR, otrzymanych w warunkach ogrzewania mikrofalowego, oraz recyklatów PS i PVC, m.in. na strukturę komórkową, wytrzymałość mechaniczną przy ściskaniu, chłonność wody i palność wytworzonych piankowych materiałów termoizolacyjnych. Taki sposób zagospodarowania odpadów umożliwia zmniejszenie zużycia surowców pierwotnych oraz lotnych katalizatorów aminowych.

**Słowa kluczowe:** recykling, odpady polimerowe, modyfikacja, sztywne pianki poliuretanowe.

### APPLICATION OF SELECTED POLYMERIC WASTES IN THE FORMULATION OF RIGID POLYURETHANE FOAMS

**Summary** — The properties of rigid polyurethane foams which have been modified with recycled waste polymers such as foamed polyurethanes, polystyrene or suspension poly(vinyl chloride) have been studied. The influence of the glycolysates, which are produced during microwave heating of the PUR wastes (Table 1), polystyrene and poly(vinyl chloride) recyclates on the cell structure (Figs. 3 and 5, Table 3), compressive strength (Figs. 1, 2, 4 and 6), water absorption and flammability (Tables 2–7) of the obtained thermoinsulation foam materials was determined. The presented polymer waste management and utilization process allows for a decrease in the consumption of virgin materials and volatile amine catalysts.

**Keywords:** recycling, polymeric wastes, modification, rigid polyurethane foams.

Materiały polimerowe stanowią 7–14 % ogólnej masy (do 30 % objętości) odpadów komunalnych. W celu ich zagospodarowania konieczne jest współdziałanie administracji samorządowej i centralnej z przemysłem, oraz handlem i wykorzystanie istniejącego potencjału naukowo-technicznego [1].

W technologiach wytwarzania i procesach przetworstwa materiałów polimerowych stosuje się różnorodne dodatki pozwalające na uzyskanie produktów o żądanych właściwościach. Do takich dodatków zalicza się, m.in. chemiczne i fizyczne środki spieniające, dzięki którym można otrzymać polimerowe materiały porowate o szerokim zakresie gęstości pozornych, najczęściej od 15 do 1000 kg/m<sup>3</sup> [2].

Wszystkie typy polimerów mogą być poddawane spienianiu, jednak jako materiały porowate wytwarza się przede wszystkim poliuretany, polistyren, poli(chlorek winylu), polietylen, polipropylen oraz gumę. Rozróżnia się dwa podstawowe rodzaje odpadów ze spienionych

materiałów polimerowych, tj. odpady technologiczne (poprodukcyjne) i odpady użytkowe. Znacznie większe problemy stwarza recykling odpadów użytkowych. Często są one zawilgocone, zabrudzone innymi substancjami, mogą też zawierać zanieczyszczenia mechaniczne bądź chemiczne. Dlatego też, w celu ponownego wykorzystania muszą być na ogół poddane złożonemu procesowi technologicznemu [3, 4].

Analiza literaturowa pokazuje, że istnieje wiele możliwości modyfikacji składu mieszaniny surowców do otrzymywania poliuretanów (PUR) substancjami zarówno ciekłymi, jak i stałymi. Wśród stosowanych modyfikatorów, tzw. przedmieszki polioliowej uwzględnia się również produkty recyklingu surowcowego i materiałowego odpadów różnych polimerów. Odpady poliuretanowe dodaje się w postaci sproszkowanej bądź jako produkty solwolizy, a zwłaszcza glikolizy. Wybór zależy, m.in. od tego, w jakiej postaci tworzywa te były użytkowane — materiałów litych, spienionych, sztywnych o wysokim stopniu usieciowania lub elastomerów. Taka różnorodność surowców PUR umożliwia wytwarzanie szerokiej gamy produk-

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: aprociak@mail.pk.edu.pl

tów o zróżnicowanych właściwościach, odpowiednich do określonego zastosowania [5–10].

Sztywne pianki PUR o gęstości pozornej  $<50 \text{ kg/m}^3$  zalicza się do grupy najlepszych materiałów termoizolacyjnych. Użycie produktów recyklingu odpadów PUR lub innych tworzyw [takich jak polistyren (PS) bądź poli(chlorek winylu)] do modyfikacji pianek sztywnych jest korzystne, albowiem ze względu na długi czas eksploatacji porowatych materiałów termoizolacyjnych przez wiele lat nie powstaje odpad użytkowy. Zagospodarowanie odpadów PUR umożliwia ponadto zmniejszenie zużycia surowców pierwotnych oraz lotnych katalizatorów aminowych [5, 10–14].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu produktów glikolizy (prowadzonej w warunkach ogrzewania mikrofalowego [12–14]) odpadów PUR bądź rezyklatów PS i PVC na strukturę komórkową i wybrane właściwości uzyskiwanych z ich udziałem piankowych materiałów termoizolacyjnych [15, 16].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materialy

- Alfapol RF-551 – polieterol o ciężarze cząsteczkowym ok. 600 i liczbie hydroksylowej  $L_{OH} = 430 \text{ mg KOH/g}$  (dostawca „AlfaSystems” Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym);
- Alfaster T-425R – poliestrol na podstawie bezwodnika ftalowego oraz glikolu etyleno-2-propylowego i liczbie hydroksylowej  $L_{OH} = 320 \text{ mg KOH/g}$  (dostawca „AlfaSystems” Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym);
- Alfaster T-450 – poliestrol na podstawie kwasu adypinowego i bezwodnika ftalowego oraz glikolu etylenowego w stosunku masowym 50:50, o liczbie hydroksylowej  $L_{OH} = 115 \text{ mg KOH/g}$  (dostawca „AlfaSystems” Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym);
- składnik izocyjanianowy – polimeryczny diizocyjanian difenylometanu (PMDI) zawierający 31,5 % mas. wolnych grup izocyjanianowych (dostawca „AlfaSystems” Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym);
- katalizator – Texacat DMCHA – dimetylocykloheksyloamina (producent „Texaco Chemical Deutschland GmbH”, Niemcy);
- substancja powierzchniowo czynna – L-6900, olej silikonowy (producent Momentive Performance Materials, USA);
- substancja powierzchniowo czynna – Alfapur SIL SR-321 (dostawca „AlfaSystems” Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym);
- środek spieniający – mieszanina węglowodorów nasyconych zawierająca co najmniej 95 % cyklopentanu, o temperaturze wrzenia  $49 \text{ }^\circ\text{C}$  (dostawca „AlfaSystem” Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym);
- środek spieniający – octan etylu (dostawca POCh, Gliwice);
- glikolizaty dwóch rodzajów odpadów poprodukcyjnych i dwóch rodzajów odpadów użytko-

wych otrzymywane metodą glikolizy z glikolem dietylenowym (DEG) w warunkach ogrzewania mikrofalowego w skali laboratoryjnej na Politechnice Krakowskiej.

### T a b e l a 1. Właściwości glikolizatów otrzymanych z różnych odpadów poliuretanowych

### T a b l e 1. Properties of the glycolysates obtained from various polyurethane wastes

Właściwość	Rodzaj glikolizatu			
	GPP	GUP	GPE	GUE
Zawartość części stałych, %	0	4,7	0,0	6,1
Zawartość wody, %	0,67	0,32	0,17	0,22
Liczba hydroksylowa, mg KOH/g	442	597	338	395

W tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości glikolizatów uzyskanych z:

- poprodukcyjnego odpadu pianki sztywnej (GPP) (stosunek odpad:DEG wynosił 2:1);
  - użytkowego odpadu pianki sztywnej z urządzeń chłodniczych (GUP) (stosunek odpad:DEG wynosił 1:1);
  - poprodukcyjnego odpadu lanego elastomeru (GPE) (stosunek odpad:DEG wynosił 2:1);
  - użytkowego, mikroporowatego elastomeru poliuretanowego (GUE) (stosunek odpad:DEG wynosił 2:1).
- Zawartość części stałych w glikolizatach obrazuje zanieczyszczenia obecne w odpadach użytkowych, natomiast znacznie większa wartość liczby hydroksylowej glikolizatu GUP jest efektem zastosowania równowagowego stosunku odpad-glikol, podczas gdy w pozostałych przypadkach proces glikolizy prowadzono przy użyciu dwukrotnego nadmiaru (masowo) odpadu.

### Sposób spieniania pianek

Składnik A zawierał mieszaninę polioli petrochemicznych (Alfapole, Alfastery) z wodą, substancją powierzchniowo czynną (L-6900 lub SR-321), katalizatorem (dimetylocykloheksyloamina), poroforem fizycznym (cyklopentan lub octan etylu) oraz odpowiednim glikolizatem poliuretanowym, bądź polistyrenem, bądź też poli(chlorkiem winylu). Składnik A mieszano w ciągu 10 s ze składnikiem B (polimeryczny diizocyjanian) po czym całość wlewano do formy, w której następował swobodny wzrost i sieciowanie pianki. Proces spieniania realizowano w różnych formach. W przypadku receptur zawierających glikolizaty spienianie prowadzono w kierunku poziomym, w formie o przekroju  $300 \times 50 \text{ mm}^2$ , natomiast swobodne spienianie układów z dodatkiem PS lub PVC przebiegało w kierunku pionowym, w formie o przekroju  $200 \times 200 \text{ mm}^2$ . Gotowe pianki sezonowano przez 24 h.

## Metody badań

Wykonano analizę struktury komórkowej i określone normami badania charakterystycznych dla tych materiałów właściwości, takich jak:

- gęstość pozorną ( $\text{kg/m}^3$ ) wg PN-80/C-89035 (ISO 845);
- wytrzymałość przy 10 % ściskaniu (kPa) wg PN-93/C-89071 (ISO 844);
- zawartość komórek zamkniętych (%) wg PN-ISO 4590;
- chłonność wody (% obj.) wg PN-69/C-89084 (ISO 2896).

Współczynnik przewodzenia ciepła ( $\lambda$ ,  $\text{mW/m} \cdot \text{K}$ ) wyznaczano za pomocą aparatu Laser Comp Heat Flow Instrument Fox 200. Pomiary prowadzono w średniej temperaturze 10 °C (temperatura zimnej płyty 0 °C i ciepłej płyty 20 °C).

– Analizę struktury komórkowej pianek wykonano stosując program Aphelion. Zdjęcia struktury komórkowej rdzenia badanych materiałów wykonano w przekroju równoległym i prostopadłym do kierunku wzrostu pianek. Współczynnik anizotropii skalkulowano jako stosunek wysokości do szerokości komórki.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Modyfikacja układów piankowych glikolizatami odpadów poliuretanowych

Charakterystykę układów piankowych oraz wybrane właściwości fizyczne produktów spieniania z glikolizatem poprodukcyjnych odpadów pianki sztywnej PUR przedstawiono w tabeli 2.

Stwierdzono, że zastąpienie polioliu Alfapol RF-551 glikolizatem w ilości 30–40 % mas. pozwala na uzyskanie stabilnych wymiarowo pianek o bardzo dobrych właściwościach termoizolacyjnych. Dalsze zwiększanie udziału glikolizatu w przedmieszce polioliowej powoduje zaburzenie procesu spieniania, wzrost stopnia otwarcia komórek i w konsekwencji wzrost wartości współczynnika przewodzenia ciepła modyfikowanych pianek. Bardzo dobre cechy izolacyjne pianek modyfikowanych glikolizatem (PGPP30 i PGPP40) są efektem korzystnej struktury

komórkowej. Porównanie wybranych parametrów struktury komórkowej materiału referencyjnego i modyfikowanego glikolizatem przedstawiono w tabeli 3.

**T a b e l a 3.** Charakterystyka struktury komórkowej pianki referencyjnej i modyfikowanej glikolizatem

**T a b l e 3.** Characteristics of the foam cell structure: reference and modified with glycolysate

Parametr	Symbol pianki	
	REF	PGPP30
Liczba komórek na $\text{mm}^2$	31	58
Średnia powierzchnia komórek, $\text{mm}^2 \cdot 10^{-3}$	10,3	6,28
Pionowa średnica Fereta, $\mu\text{m}$	81,8	54,6
Pozioma średnica Fereta, $\mu\text{m}$	137,4	109,6
Współczynnik anizotropii	0,6	0,5

Pionową i poziomą średnicę Fereta wyznaczono na podstawie długości boków prostokąta, w który wpisany został przekrój komórki. Analiza pola powierzchni przekroju pianki uwidoczniła różnice w wielkości komórek. Pianka modyfikowana glikolizatem (PGPP30) zawiera komórki znacznie mniejsze. Wartość współczynnika anizotropii mniejsza od jedności oznacza, że komórki są wydłużone w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu ciepła w toku badania współczynnika przewodzenia ciepła.

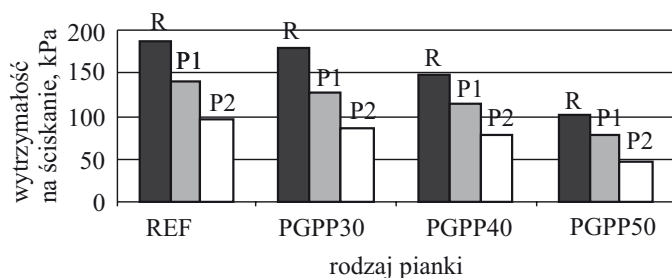
Zmiany wytrzymałości na ściskanie wyrobów cienkościennych są szczególnie wyraźne w kierunku prostopadłym do wzrostu pianki (rys. 1). Materiały te charakteryzują się zróżnicowanymi wymiarami komórek we wszystkich trzech kierunkach.

Wytrzymałość na ściskanie badano w kierunku równoległym (R) i w dwóch kierunkach prostopadłych (P1 i P2) do głównego kierunku wzrostu pianki, przy czym najbardziej krytyczny jest kierunek P2, w którym ekspansja pianki jest ograniczona w największym stopniu. Produkty, z 30 % mas. udziałem glikolizatu w przedmieszce polioliowej, charakteryzowały się tylko nieznacznie gorszymi właściwościami mechanicznymi w porównaniu z właściwościami pianki referencyjnej (bez recyklatu).

**T a b e l a 2.** Charakterystyka układów PUR oraz właściwości wytworzonych sztywnych pianek

**T a b l e 2.** Characteristics of the PUR systems and the properties of the obtained rigid foams

Symbol pianki	Udział składnika zmiennego w przedmieszce polioliowej, % mas.			Właściwości pianki		
	poliol RF-551	glikolizat	katalizator	gęstość pozorną $\text{kg/m}^3$	zawartość komórek zamkniętych, %	współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{mW/m} \cdot \text{K}$
REF	100	0	1,80	38,1	94,8	21,2
PGPP30	70	30	1,00	39,6	92,5	20,5
PGPP40	60	40	0,93	40,9	94,4	20,6
PGPP50	50	50	0,86	41,4	59,4	27,3



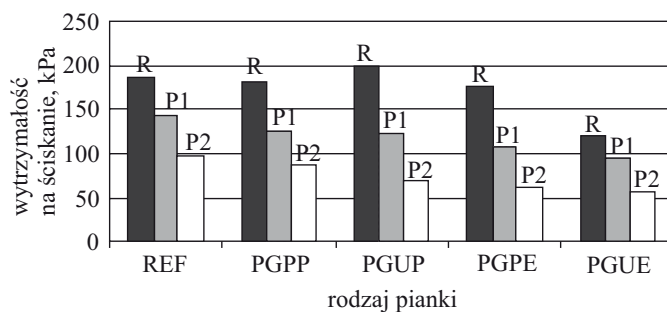
Rys. 1. Wytrzymałość przy 10-proc. ścisnaniu pianek poliuretanowych z różnym udziałem glikolizatu GPP: ■ – ściskanie w kierunku równoległym, ■ – P1, □ – P2 – w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki

Fig. 1. Compressive strength at 10 % of the PUR foams measured: ■ – parallel, and ■ – P1, □ – P2 – perpendicular to the foam rise direction

Zawartość 50 % mas. glikolizatu w przedmieszce poliolo-wej wpływała na wyraźne zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie (o ok. 45–50 %, w zależności od kierunku badania). Mała wytrzymałość pianki na ściskanie (poniżej 70–80 kPa) może być przyczyną znacznego jej skurczu, zwłaszcza w niskiej temperaturze [17]. Porównano także właściwości piankowego materiału referencyjnego z właściwościami pianek, w których w przedmieszce poliolo-wej 30 % mas. polioliu petrochemicznego zastąpiono różnymi glikolizata-ami (por. tabela 1). Skład układów piankowych i wybrane właściwości fizyczne produktów spieniania przedstawiono w tabeli 4. Stwierdzono, że zastąpienie polioliu Alfapol RF-551 w 30 % mas. glikolizata-ami odpadów zarówno poprodukcyjnych, jak i użytko-wych pozwala na uzyskanie stabilnych wymiarowo pianek o bardzo dobrych właściwościach termoizolacyj-nych.

Potwierdzono, że zmiany wytrzymałości na ściskanie w przypadku wyrobów cienkościennych są widoczne szczególnie w kierunku prostopadłym do wzrostu pianki (rys. 2).

Jak widać, tylko produkt PGPP zawierający glikolizat poprodukcyjnych odpadów pianki sztywnej, charaktery-zował się nieznacznie gorszymi właściwościami mecha-nicznymi niż pianka referencyjna REF. Obecność pozos-tałych glikolizatów powodowała już wyraźne zmniej-



Rys. 2. Wytrzymałość przy 10-proc. ścisnaniu pianek z udziałem różnych glikolizatów: ■ – w kierunku równoległym, ■ – P1, □ – P2 – w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki

Fig. 2. Compressive strength at 10 % of selected polyurethane foams with different types of glycolysates: ■ – parallel, and ■ – P1, □ – P2 – perpendicular to the foam rise direction

szenie wytrzymałości na ściskanie (o ok. 40–50 %), zwłaszcza w kierunku P2, prostopadłym do kierunku wydłużenia komórek.

Z tabeli 4 wynika, że modyfikacja układu referencyjnego glikolizatem piankowych odpadów użytko-wych umożliwia zastosowanie w procesie mniejszej ilości katalizatora, ze względu na większą reaktywność glikolizatu niż użytego polioliu petrochemicznego. Otrzymane materiały piankowe charakteryzują się zbliżoną gęstością pozorną. Ponadto, wskutek zmian struktury komórkowej (zwiększenie zawartości komórek zamkniętych i zmniejszenie współczynnika anizotropii), produkt modyfikacji wykazuje korzystniejsze właściwości termoizolacyjne. Pomimo zaobserwowanego nieznacznego pogorszenia wytrzymałości mechanicznej modyfikowanej pianki, w najbardziej krytycznym – prostopadłym do swobodnego kierunku wzrostu – wartość wytrzymałości jest wystarczająca do zachowania stabilności wymiarowej pianki [16].

#### Modyfikacja układów piankowych odpadami z polistyrenu i suspensyjnego poli(chlorku winylu)

Polistyren (PS) dodawano do przedmieszki poliolo-wej w postaci roztworu w octanie etylu, który jednocześ-

T a b e l a 4. Charakterystyka układów PUR oraz wybrane właściwości wytworzonych sztywnych pianek

T a b l e 4. Characteristics of the PUR formulations and selected properties of the obtained foams

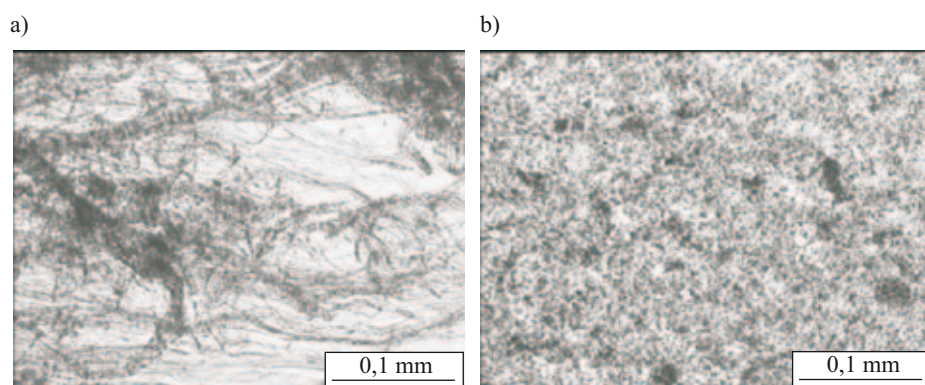
Symbol pianki	Udział składnika zmiennego w przedmieszce poliolo-wej, % mas.			Właściwości pianki		
	poliol RF-551	glikolizat	katalizator	gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	zawartość komórek zamkniętych, %	współczynnik przewodzenia ciepła, mW/m · K
REF	100	0	1,80	38,1	94,8	21,2
PGPP	70	30	1,00	39,6	92,5	20,5
PGUP	70	30	1,00	38,2	95,3	19,7
PGPE	70	30	1,00	35,7	97,4	19,6
PGUE	70	30	1,00	35,0	90,3	20,7

nie pełnił rolę poroforu fizycznego w badanych układach PUR. Trudności sprawiało równomierne rozproszenie recyklatu w całej objętości polioliu, a więc i wprowadzenie go w większej ilości. W związku z tym zastosowano dwa sposoby, mianowicie natrysk hydrodynamiczny roztworu PS w octanie etylu na powierzchnię polioliu bądź wprowadzanie polistyrenu w postaci proszku.

W zależności od metody otrzymane dyspersje miały różną postać. W przypadku natrysku hydrodynamicznego polistyren wytrażał się w przedmieszce poliolojowej w postaci nitek (rys. 3a). Po przekroczeniu 1 % mas. udziału następowało łączenie się nitek wytraconego re-

metodą wprowadzania okazała się metoda natrysku hydrodynamicznego w/w roztworu na powierzchnię mieszanego składnika poliolojowego (A). Właściwości pianek poliuretanowych wytworzonych z udziałem odpadowego PS przedstawiono w tabeli 5.

Dodatek modyfikatora polistyrenowego powodował istotny wzrost początkowej lepkości przedmieszki poliolojowej, bez względu na metodę wprowadzania do niej odpadu PS oraz nieznaczne zwiększenie gęstości pozornej piankowego produktu. Przebieg procesu spieniania układów modyfikowanych polistyrenem był podobny jak w przypadku kompozycji referencyjnej, co odzwier-



Rys. 3. Mikroskopowy obraz polioliu zawierającego 1,0 % mas. PS, wprowadzonego metodą: a) natrysku hydrodynamicznego, b) w postaci proszku  
Fig. 3. Microscopic image of polyol premix containing 1.0 wt. % PS introduced: a) by hydrodynamic spraying b) in the powdered form

cyklatu. W dyspersji uzyskanej z proszku następuje równomierne rozproszczenie polistyrenu, jednocześnie jednak powstają aglomeraty, a oblepienie cząstek proszku polistyrenowego poliolem, utrudniające dostęp do nich octanu etylu (nawet po 24 h) uniemożliwia rozpuszczenie cząstek PS w tym rozpuszczalniku (rys. 3b).

T a b e l a 5. Wybrane właściwości pianek poliuretanowych modyfikowanych polistyrenem

T a b l e 5. Selected properties of the foams modified with polystyrene

Metoda wprowadzenia PS	Ilość PS*) % mas.	Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	Współczynnik przewodzenia ciepła mW/m · K	Zawartość komórek zamkniętych, %	Współczynnik anizotropii
Natrysk hydrodynamiczny	—	40,0	28,3	74,4	1,04
	0,5	40,5	29,6	74,6	1,14
	1,0	41,0	29,8	74,8	1,16
	1,5	41,6	30,0	74,7	1,18
Proszek	0,5	40,8	28,5	73,8	1,08
	1,0	41,4	29,5	73,7	1,10
	1,5	41,9	29,8	73,8	1,14

\*) Zawartość recyklatu w stosunku do masy pianki referencyjnej.

Zatem ze względu na łatwość rozpuszczania odpadowego polistyrenu w octanie etylu najkorzystniejszą

metodą wprowadzania okazała się metoda natrysku hydrodynamicznego w/w roztworu na powierzchnię mieszanego składnika poliolojowego (A). Właściwości pianek poliuretanowych wytworzonych z udziałem odpadowego PS przedstawiono w tabeli 5.

metodą wprowadzania okazała się metoda natrysku hydrodynamicznego w/w roztworu na powierzchnię mieszanego składnika poliolojowego (A). Właściwości pianek poliuretanowych wytworzonych z udziałem odpadowego PS przedstawiono w tabeli 5.

Dodatek modyfikatora polistyrenowego powodował istotny wzrost początkowej lepkości przedmieszki poliolojowej, bez względu na metodę wprowadzania do niej odpadu PS oraz nieznaczne zwiększenie gęstości pozornej piankowego produktu. Przebieg procesu spieniania układów modyfikowanych polistyrenem był podobny jak w przypadku kompozycji referencyjnej, co odzwier-

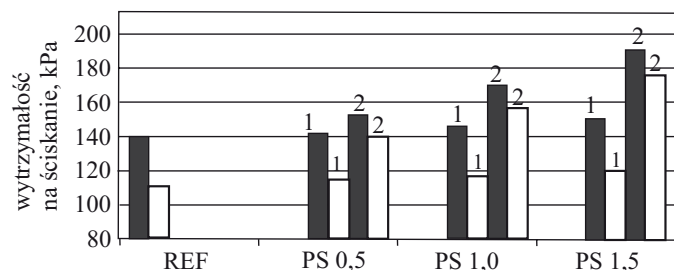
cia jednakowa zawartość komórek zamkniętych w otrzymanych piankach. Niemniej jednak, wraz ze wzrostem udziału dodatku PS zaobserwowano tendencję układów do tworzenia struktury bardziej anizotropowej. Niestety wraz ze wzrostem wartości współczynnika anizotropii wynikającym z wydłużenia komórek w kierunku ekspansji pianki następuje również zwiększenie współczynnika przewodzenia ciepła.

Wprowadzenie do poliuretanowego układu odpadów PS znacznie poprawia wytrzymałość na ściskanie pianek sztywnych, zarówno w kierunku równoległym, jak i prostopadłym do kierunku wzrostu pianki (rys. 4).

W przypadku, gdy udział PS, wprowadzonego metodą natrysku hydrodynamicznego do układu PUR, wynosił 1,5 % mas. stwierdzono zwiększenie wytrzymałości pianki na ściskanie o ok. 35 % i 60 %, odpowiednio, w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku wzrostu pianki, natomiast gdy polistyren wprowadzany w postaci proszku wzrost ten był niewielki i wynosił tylko 7–9 % w obu kierunkach.

W układach PUR modyfikowanych suspensyjnym poli(chlorkiem winylu) zawartość odpadu dochodziła nawet do 30 % mas. Suspensyjny PVC dodawano do przedmieszki polieterowo-poliestrowej (składnik A) składającej się z mieszaniny polioli RF-551 oraz T-425R lub T450 (w stosunku 50:50 % mas.), a następnie energicznie mieszano mieszadłem mechanicznym.

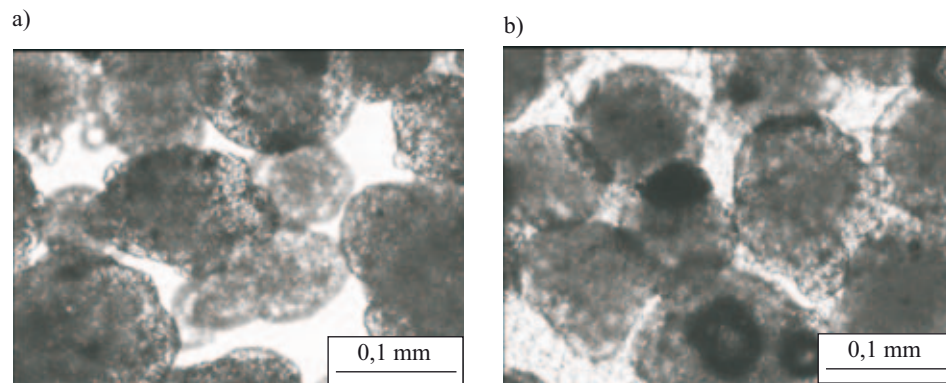
Przed przystąpieniem do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych, dyspersje PVC w kompozycjach poli-



Rys. 4. Wyttrzymałość pianek modyfikowanych polistyrenem na ściskanie w kierunku równoległym — ■ i prostopadłym — □ do kierunku wzrostu pianki; 1 — PS wprowadzony w postaci proszku, 2 — PS wprowadzony metodą natrysku hydrodynamicznego

Fig. 4. Compressive strength of polyurethane foams modified with polystyrene measured: ■ — parallel, and □ — perpendicular to the foam rise direction; 1 — PS in the powdered form, 2 — PS introduced by hydrodynamic spraying

olowych po 24 h sezonowania poddawano obserwacji mikroskopowej. Jak widać (rys. 5), otrzymane układy są niejednorodne. Jedną fazę stanowi mieszanina polioli, drugą natomiast recyklat w postaci ziarna. Obserwuje się granice obrysu ziaren PVC, co świadczy o tym, że ziarna modyfikatora nie wykazały tendencji do plastyfikacji poliesterami w układach polioliowych.



Rys. 5. Mikroskopowy obraz dyspersji polioliowej zawierającej 20 % mas. suspensyjnego PVC: a) układ polioli RF-551/T-425R, b) układ polioli RF-551/T-450

Fig. 5. Microscopic image of polyol dispersion with 20 wt. % of suspension PVC; a) RF-551/T-425R polyol system, b) RF-551/T-450 polyol system

Wpływ obecności odpadu PVC na wybrane właściwości pianek obrazuje tabela 6. Modyfikacja PUR poli(chlorkiem winylu) powodowała znaczne zwiększenie gęstości pozornej otrzymanych pianek, nawet o ok. 20 % w przypadku 30 % mas. dodatku modyfikatora. Modyfikowane pianki charakteryzowały się nieco gorszymi właściwościami termoizolacyjnymi niż materiał referencyjny.

Znacznie mniejsze wartości współczynnika przewodzenia ciepła pianek modyfikowanych PVC niż produktów spieniania z PS są, przede wszystkim, skutkiem większej zawartości komórek zamkniętych.

Wyttrzymałość na ściskanie w obu kierunkach pianek modyfikowanych odpadowym suspensyjnym PVC ule-

gała pogorszeniu wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego PVC (rys. 6), jednak nie wpłynęło to na stabilność wymiarową otrzymanych materiałów.

T a b e l a 6. Wybrane właściwości pianek poliuretanowych modyfikowanych poli(chlorkiem winylu)

T a b l e 6. Selected properties of the foams modified with poly(vinyl chloride)

Układ polioliowy	Ilość PVC*) % mas.	Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	Współczynnik przewodzenia ciepła mW/m · K	Zawartość komórek zamkniętych, %	Współczynnik anizotropii
RF-551/T-425R	—	45,1	23,1	91,6	1,14
	10	47,2	24,2	88,1	1,39
	20	50,6	24,3	88,1	1,31
	30	57,1	24,4	83,4	1,21
RF-551/T-450	—	42,0	23,5	88,7	1,23
	10	43,1	23,9	88,1	1,11
	20	47,5	23,8	91,0	1,05
	30	53,2	24,3	94,2	1,25

\*) Zawartość recyklatu w stosunku do masy pianki referencyjnej.

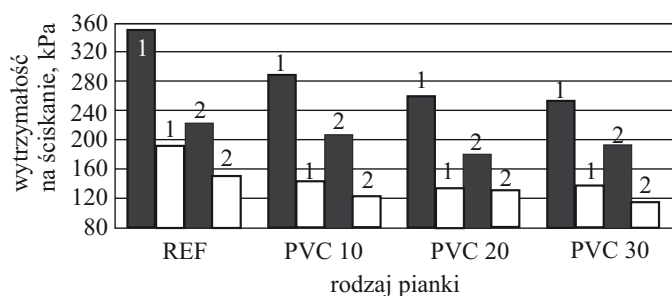
Zmiany w palności wytworzonych pianek PUR modyfikowanych PVC przedstawiono w tabeli 7.

T a b e l a 7. Parametry procesu spalania pianek modyfikowanych PVC w mieszaninie 23 % obj. tlenu i 77 % obj. azotu

T a b l e 7. Parameters of the burning process of the foam modified with PVC in a gaseous mixture of 23 vol. % of oxygen and 77 vol. % of nitrogen

Ilość PVC*) % mas.	Czas spalania 5 cm próbki, s	Maksymalna temperatura, °C	Indeks tlenowy, %
—	25	664	19,5
10	18	639	20,0
20	19	612	20,5
30	36	618	21,3

\*) Zawartość recyklatu w stosunku do masy pianki referencyjnej.



Rys. 6. Wytrzymałość pianek modyfikowanych PVC na ściskanie w kierunku równoległym – ■ i prostopadłym – □; 1 – układ polioliowy RF-551/T-425R, 2 – układ polioliowy RF-551/T-450

Fig. 6. Compressive strength of polyurethane foams modified with PVC measured: ■ – parallel, and □ – perpendicular to the foam rise direction; 1 – RF-551/T-425R polyol system, 2 – RF-551/T-450 polyol system

Stwierdzono, że 30 % mas. dodatek odpadowego PVC w układzie z PUR powoduje wzrost indeksu tlenowego o ok. 10 % i wydłużenie czasu spalania próbki, jednocześnie zmniejsza maksymalną temperaturę palącego się materiału o ok. 50 °C.

Pianki poliuretanowe modyfikowane dodatkiem odpadów polimerowych poddano również badaniu chłonności wody. Zaobserwowano, że ze wzrostem udziału PS lub PVC w piance zmniejsza się jej chłonność wody (nawet o ok. 50 %) w porównaniu z chłonnością materiału referencyjnego. Zjawisko to było spowodowane przede wszystkim hydrofobowym charakterem samego modyfikatora [18].

#### PODSUMOWANIE

Odpady porowatego polistyrenu lub poli(chloru winylu), a także glikolizaty odpadowych poliuretanów z powodzeniem mogą być stosowane jako substancje modyfikujące układy PUR do otrzymywania pianek sztywnych.

Wprowadzenie modyfikatorów polimerowych do kompozycji PUR powoduje na ogół skrócenie charakterystycznych dla procesu spieniania czasów: kremowania, żelowania oraz suchego lica.

Zastąpienie 30 % mas. handlowego surowca polioliowego przez produkt glikolizy pozwala na zredukowanie ilości użytego w procesie katalizatora aminowego oraz uzyskanie mieszaniny o małej lepkości, umożliwiającej łatwe formowanie materiałów piankowych. Otrzymane pianki sztywne o strukturze drobnokomórkowej są stabilne wymiarowo, wykazują podobne właściwości mechaniczne oraz korzystniejsze termoizolacyjne w porównaniu z odpowiednimi właściwościami pianki referencyjnej bez udziału glikolizatu.

Udział modyfikatora polistyrenowego lub poli(chloru winylu) w systemie PUR skutkuje zmianą wielkości i kształtu komórek pianki.

Gęstość pozorna pianek modyfikowanych PS i PVC zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora, co jest wynikiem wprowadzenia dodatku polimerowego bez zwiększenia ilości poroforu. Natomiast chłonność wody pianek modyfikowanych PS lub PVC zmniejsza się ze wzrostem ich zawartości w układzie PUR.

Właściwości termoizolacyjne pianek modyfikowanych dodatkiem PS lub PVC ulegają zmianie – stwierdzono wzrost współczynnika przewodzenia ciepła wraz ze wzrostem udziału modyfikatora.

Wytrzymałość na ściskanie pianek modyfikowanych PS wzrasta zarówno w kierunku równoległym, jak i prostopadłym do kierunku wzrostu pianki, zaś wytrzymałość na ściskanie pianek modyfikowanych suspensyjnym PVC zmniejsza się, również w obu kierunkach. Wszystkie modyfikowane materiały piankowe były stabilne wymiarowo.

Pod wpływem modyfikacji układów PUR odpadami suspensyjnego PVC następuje wzrost indeksu tlenowego pianek, a także wydłużenie czasu oraz niższa temperatura ich spalania.

Opracowane, nowe korzystne ekologiczne rozwiązania zagospodarowania odpadów z PUR, PS i PVC pozwalają na otrzymanie dobrej jakości piankowych tworzyw termoizolacyjnych o długotrwałym zastosowaniu.

Praca wykonana w ramach PBZ-MNiSW-5/3/2006.

#### LITERATURA

1. Rynek Chemiczny 2005, nr 12, XXXII.
2. Lee S. T., Park C. B., Ramesh N. S.: „Polymeric Foams: Science and Technology”, Taylor & Francis Group, LLC 2007.
3. Wenda H.: Rynek Chemiczny 2007, nr 5, X.
4. Błędzki A. K.: „Recykling materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 1997.
5. Scheirs J.: „Polymer Recycling”, J. Wiley & Sons Ltd, 2001.
6. Frisch K. C.: Polimery 1998, 43, 579.
7. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J., Czupryńska J.: Polimery 2002, 47, 104.
8. Review on 2006 API Conference. Polyurethanes Magazine International 2006, 5, 298.
9. Kacperski M., Spychaj T.: Polym. Adv. Technol. 1999, 10, 620.
10. Prociak A.: Rynek Chemiczny 2006, nr 12, 33.
11. Prociak A., Pielichowski J.: Przem. Chem. 2003, 82, 951.
12. Prociak A., Pielichowski J.: „Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology”, REWAS 2004, Madrid, Spain, vol. III, str. 2351.
13. Prociak A.: „Termoizolacyjne materiały poliuretanowe nowej generacji”, Wyd. Politechniki Krakowskiej, 2008.
14. Bogdał D., Prociak A.: „Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology”, Blackwell Publishing, 2007.
15. Bogdał D., Prociak A., Michałowski S., Pielichowski J.: „Glikoliza odpadów poliuretanowych w polu promieniowania mikrofalowego”, 7. Środkowo-Europejska Konferencja Recykling i Odzysk Materiałów Polimerowych Nauka-Przemysł, Międzydroje—Kopenhaga 2008.

16. Prociak A., Michałowski S., Pielichowski J., Bogdał D.: „Pianki sztywne modyfikowane produktami glikolizy po-produkcyjnych i użytkowych odpadów poliuretanowych”, 8. Środkowo-Europejska Konferencja Recykling i Odzysk Materiałów Polimerowych Nauka-Przemysł, Ustroń 2009.
17. Prociak A., Michałowski S., Bogdał D., Pielichowski J.: „Zastosowanie glikolizatów odpadów poliuretanowych w syntezie pianek sztywnych” w [15].
18. Prociak A., Michałowski S., Pielichowski J., Bogdał D.: „Badanie właściwości i ocena oraz określenie kierunków zastosowań uzyskanych produktów recyklingu surowcowego i materiałowego poliuretanów, polistyrenu i poli(chloru winylu)” w [16].

## RECENZJE

**PRACA ZBIOROWA „8<sup>th</sup> GLOBAL WPC AND NATURAL FIBRE COMPOSITES CONGRESS AND EXHIBITION” (8. Światowy Kongres Kompozyty z drewnem i włóknami naturalnymi), red. prof. dr hab. inż. Andrzej K. Błędzki, dr Volker E. Sperber, Uniwersytet Kassel, wyd. PPH ZAPOL Dmochowski, Sobczyk Sp. J. w Szczecinie, ISBN 978-83-7518-226-2, 546 stron**

Lektura Materiałów Konferencyjnych ww. kongresu zawierających teksty wystąpień, w tym: 4 referatów plenarnych, 40 komunikatów i 31 posterów, uzmysławia czytelnikowi jak ogromny rozwojowy skok dokonał się w nauce o kompozytach zawierających napełniacze pochodzenia roślinnego.

Treść książki obejmuje badania zarówno podstawowe, jak i stosowane dotyczące WPC (*Wood Polymer Composite*), technologie, maszyny oraz urządzenia wykorzystywane w ich przetwórstwie, w tym informacje nt.:

– biopolimerów (O. Braun, S. Lindner) z uwzględnieniem zagadnień związanych z ich stosowaniem, warunków prawnych i problemów rynku, a także prognoz dotyczących tworzyw odnawialnych w aspekcie światowych cen ropy, węgla i gazu oraz możliwości uzupełnienia (lecz nie zastąpienia) istniejących tworzyw konwencjonalnych;

– możliwości i ograniczeń w przetwórstwie WPC metodą wytlaczania (P. Heidemeyer, I. Radovanovic, K. Kretschmer i M. Bastian), w tym stan wiedzy na temat sposobów mieszania, metod wytlaczania i współwytlaczania uwzględniający zalety i niektóre wady przetwórstwa WPC;

– aktualnych problemów przetwórstwa PVC z napełniaczem drzewnym, struktury morfologicznej kompozytów oraz zagadnień ekologicznych;

– metod przetwórstwa kompozytów napełnionych włóknami naturalnymi.

Książka przedstawia również obecne i przyszłościowe spojrzenie na możliwości zastosowań tych materiałów zaprezentowane przez przedstawicieli znanych firm jak: BASF SE, DSM, DuPont de Nemours i Evonik.

Publikacja jest bogatym źródłem informacji dla osób zajmujących się badaniami, przetwórstwem i zastosowaniem kompozytów z napełniaczami pochodzenia naturalnego, zwłaszcza drewnem.

Ww. książkę w cenie 250 Euro + 7 % VAT można zamówić: Petra Ziegler, Carl Hanser Verlag, Kolberger Straße 22, D – 81679 München, tel.: +49/89/99 830-522, e-mail: [seminare@hanser.de](mailto:seminare@hanser.de)

**Stanisław Zajchowski**  
**Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy**  
**Bydgoszcz**

