

Rdzenie konstrukcji kompozytowych z pianek półsztywnych do zastosowań w tarczach ochronnych dla strażaków

Joanna Ryszkowska^{1), *)}, Milena Leszczyńska¹⁾, Monika Auguścik¹⁾, Anna Bryskiewicz¹⁾, Marzena Półka²⁾, Bożena Kukfisz²⁾, Łukasz Wierzbicki¹⁾, Jędrzej Aleksandrowicz¹⁾, Leonard Szczepkowski³⁾, Rafał Oliwa⁴⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.2.6

Streszczenie: Przedmiotem badań były półsztywne pianki poliuretanowe zaliczane do grupy materiałów absorbujących energię, zastosowane do wytwarzania elementów konstrukcji tarcz ochronnych dla strażaków. W celu zwiększenia odporności pianek na działanie ognia modyfikowano je dodatkiem grafitu ekspandującego i Fyrol PNX. Otrzymano pianki trudnopalne, o zmniejszonej zapalności i ograniczonej ilości wydzielanego dymu, wykazujące zdolność do pochłaniania 12–19 % energii uderzenia. Wprowadzenie do wytwarzanej kompozycji piankowej odpadu gumowego pozwoliło na obniżenie ceny pianek o ok. 25 %.

Słowa kluczowe: półsztywne pianki poliuretanowe, absorpcja energii, palność.

Cores of composite structures made of semi-rigid foams for use as protecting shields for firefighters

Abstract: The subject of the paper are semi-rigid polyurethane foams. They belong to a group of energy-absorbing materials, which have been used for manufacture of structural components of protecting shields for firefighters. In order to increase the fire resistance of the foams they were modified by addition of expandable graphite and Fyrol PNX. As a result, flame retardant foams have been obtained, with reduced flammability and limited amount of smoke emission, having an ability to absorb impact energy in the amount of 12–19 %. By introducing a rubber waste during the manufacture of foam composition, the price of foams was reduced by about 25 %.

Keywords: semi-rigid polyurethane foams, energy absorption, flammability.

W wielu akcjach ratowniczych strażacy są narażeni na działanie fali uderzeniowej i ognia, powstałych w wyniku wybuchu różnych elementów wyposażenia wnętrza lub np. butli gazowych. Dotychczas zabezpieczeniem strażaków była jedynie odzież ochronna wykonana z tkanin o zwiększonej odporności na działanie ognia, policjanci natomiast mają na wyposażeniu tarcze z poliwęglanu. Zaproponowano więc wykonanie dla strażaków tarcz z tkanin o dużej odporności na działanie

ognia, wzmocnionych materiałami absorbującymi energię uderzenia, np. odławkami. Dzięki takiemu wyposażeniu zwiększy się bezpieczeństwo strażaków biorących udział w akcji, nawet w mniejszej odległości od miejsca zagrożenia. Bardzo istotna w wypadku tarcz przeznaczonych do zastosowania przez strażaków jest cena, wysoki koszt takich tarcz mógłby ograniczać możliwość ich powszechnego wykorzystania w wielu jednostkach straży pożarnej.

W zaproponowanych konstrukcjach tarcz odpowiednio dobrane materiały powinny absorbować energię mechaniczną, a także przenosić pęd fali uderzeniowej powstałej po wybuchu spowodowanym działaniem ognia. W wielu aplikacjach technicznych energię absorbują m.in. materiały poliuretanowe, takie jak pianki poliuretanowe o różnej gęstości [1–7], pianki integralne [8, 9] i auksetyczne [10, 11] oraz elastomery poliuretanowe [8]. W ostatnich latach bada się przydatność w takich aplikacjach również cieczy modyfikowanych ścinaniem i konstrukcji pianek auksetycznych z tymi cieczami [12]. W wypadku za-

¹⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa.

²⁾ Szkoła Główna Służby Pożarniczej, ul. Słowackiego 52/54, 01-629 Warszawa.

³⁾ FAMPUR Adam Przekurat Sp. z o.o., ul. Gersona 40/30, 85-305 Bydgoszcz.

⁴⁾ Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny, Zakład Kompozytów Polimerowych, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: ryszkowska.joanna@o2.pl

stosowania elastomerów poliuretanowych i pianek auksetycznych z udziałem cieczy modyfikowanych ścinaniem konstrukcje tarcz będą za ciężkie, a w wypadku użycia pianek auksetycznych, cieczy modyfikowanych ścinaniem i ich konstrukcji tarcze będą za drogie, dlatego w rozwiązaniach konstrukcji tarcz zaproponowano wykorzystanie pianek poliuretanowych. Zadaniem pianek poliuretanowych często jest absorpcja energii. Taką funkcję pełnią pianki stosowane w motoryzacji w celu ochrony pasażerów i pojazdów. Pianki poliuretanowe są używane do wytwarzania małych opakowań transportowych jako elementy absorbujące energię, np. w transporcie materiałów radioaktywnych [13], w lotnictwie [14–16]. Mogą być też stosowane do zabezpieczania statków na wypadek ataku terrorystycznego [5]. Według Woodfin [5] sztywne pianki poliuretanowe mają znakomitą zdolność do absorpcji i rozpraszania energii fali uderzeniowej. Charakterystyka pianek pod względem wielkości pochłanianej energii w dużym stopniu zależy od metody badawczej, co wykazali m.in. Koohbor i wspólnicy [13]. Do oceny zdolności do absorpcji energii pianek sztywnych lub półsztywnych i materiałów kruchych metody wykorzystujące rozciąganie materiałów nie są miarodajne, bardziej rzeczywiste wyniki można uzyskać w testach ściskania. W zależności od gęstości pozornej badanych pianek określa się maksymalne odkształcenie, na którego podstawie dobiera się maksymalną siłę ściskającą próbki, tak aby nie dochodziło do makroskopowych zniszczeń [17]. Dotychczas, charakteryzując elementy konstrukcyjne o decydującym znaczeniu w ochronie obiektów przed działaniem energii uderzeniowej, oceniano maksymalne obciążenie pianek i maksymalne rozproszenie przez nie energii w warunkach dużych szybkości obciążania. Wyniki tych badań często jednak były obarczone dużą liczbą błędów ze względu na małą, wynikającą z porowatej struktury wytrzymałość mechaniczną pianek w porównaniu z wytrzymałością materiałów litych [18]. Koohbor i wspólnicy [18] zaproponowali testy prowadzone z zastosowaniem średnich szybkości obciążania.

Celem przedstawionych w artykule badań było otrzymanie półsztywnych pianek poliuretanowych (SRPPUR) przeznaczonych do zastosowania na rdzenie konstrukcji tarcz dla strażaków. Osłony tych rdzeni wykonano z materiałów ognioochronnych zabezpieczających przed działaniem ognia. Opracowane materiały cechowały duża zdolność do absorpcji energii i stosunkowo niewielki koszt wytwarzania.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Półsztywne pianki zawierające zmielony odpad gumy oraz dodatki ograniczające palność wykonano wg receptury firmy FAMPUR. Podstawowe składniki użyte do ich wytworzenia to:

- Arcol® Polyol 1374 – trójfunkcyjny polieterol o liczbie hydroksylowej $LOH = 26$ mg KOH, zawartości wody poniżej 0,1 % mas. (Bayer);
- Daltoceol F526 – polieterol o liczbie hydroksylowej $LOH = 128$ mg KOH (Huntsman);
- diizocyjanian Ongronat 4040 – mieszanina monomerycznych izomerów i oligomerycznego metylenodifenylu-4,4'-diizocyjanianu (MDI) (Borsodchem);
- napełniacz – pył gumowy z SBR/EPDM (kauczuk butadienowo-styrenowy/kauczuk etylenowo-propylenowy) AGP4 (Noweko LTD);
- Fyrol PNX – uniepalniacz fosforowy (ICL Industrial Products);
- grafit ekspandujący EG 190 – uniepalniacz węglowy (Sinograf).

Wytwarzanie pianek

Polirole, wodę i dodatki modyfikujące (komponent A) mieszano za pomocą mieszadła szybkoobrotowego z prędkością 1000 obr./min w ciągu 60 s. Następnie do mieszaniny polioli wprowadzano napełniacz i mieszano z prędkością 800 obr./min. Po wstępnym rozprowadzeniu napełniacza do układu dodawano diizocyjanian i mieszano w ciągu 8 s z prędkością 500 obr./min. Tak przygotowane mieszaniny przelewano do otwartych form. W trakcie syntezy pianki wyznaczano czas startu, czas wzrostu i czas żelowania mieszaniny poliuretanowej.

Skład mieszanin oraz symbole próbek przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Skład i symbole próbek badanych pianek półsztywnych, przebieg ich syntezy

T a b l e 1. Composition and sample symbols of examined semi-rigid foam samples, course of their preparation

Oznaczenie próbki	Dodatki modyfikujące, zawartość % mas. *)	Czas startu t_1 s	Czas wzrostu t_2 s	Czas żelowania t_3 s
SR	Pianka odniesienia	24	78	79
SR-25R	Guma, 25	20	60	63
SR-25G	Grafit, 25	26	80	95
SR-25R 25G	Guma, 25; grafit, 25	24	75	95
SR-5F	Fyrol, 5	25	78	90
SR-5F 25R	Fyrol, 5; guma, 25	24	60	65
SR-5F 25R 25G	Fyrol, 5; guma, 25; grafit, 25	26	70	108

*) % mas./100 g składnika polioliowego.

*) wt %/100 g polyol component.

Metodyka badań

Parametry syntezy

Czas startu (t_1), wzrostu (t_2) oraz żelowania pianek (t_3) mierzono za pomocą stopera z dokładnością do 1 s, od chwili zmieszania składnika polioliowego z izocyjanianem. Przyjęto, że czas startu kończy się, gdy następuje zmiana barwy mieszaniny reakcyjnej i rozpoczyna się proces wzrostu pianek, trwający do osiągnięcia maksymalnej wysokości pianki, a czas żelowania biegnie do chwili, gdy jest możliwe wyciągnięcie z polimeru za pomocą bagietki tzw. nitek.

Spektroskopia w podczerwieni

Budowę chemiczną otrzymanych pianek poliuretanowych analizowano na podstawie widm absorpcyjnych w podczerwieni, zarejestrowanych za pomocą spektrofotometru Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) z przystawką ATR (*Attenuated Total Reflection*) w zakresie liczb falowych 4000–400 cm^{-1} . W wypadku każdej próbki wykonano 64 skany. Widma analizowano w programie OMNIC 8.2.0.387 firmy Thermo Fisher Scientific Inc.

Analiza termograwimetryczna

Badanie prowadzono z wykorzystaniem termograwimetru TGA Q500 firmy TA Instruments. Umieszczone na platynowych szalkach próbki o masie 10 ± 1 mg ogrzewano w atmosferze azotu od temperatury pokojowej do temperatury 800 °C z szybkością 10 °C/min. Wyniki analizowano w programie Universal Analysis 2000 wersja 4.7A firmy TA Instruments. Na podstawie krzywych termograwimetrycznych (TG) wyznaczano temperaturę odpowiadającą ubytkowi 5 % masy ($T_{5\%}$) oraz pozostałość masy w temp. 800 °C (U_{800}). Na podstawie krzywych pochodnej zmian masy (DTG) wyznaczano wartości temperatury odpowiadające maksymalnej szybkości poszczególnych etapów degradacji (T_1, T_2, T_3, T_4), szybkość ubytku masy na każdym etapie degradacji (V_1, V_2, V_3) oraz ubytek masy na każdym etapie (m_1, m_2, m_3).

Różnicowa kalorymetria skaningowa

Badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) prowadzono z zastosowaniem urządzenia TA Instruments DSC Q1000 w atmosferze helu przy użyciu hermetycznych tygli aluminiowych. Wykonano po trzy cykle analizy. W pierwszym cyklu analizy próbki o masie $6 \pm 0,5$ mg ogrzewano z szybkością 10 °C/min w zakresie temperatury od -90 °C do 200 °C. Następnie chłodzono je z szybkością 10 °C/min w zakresie temperatury od 200 °C do -90 °C. W kolejnym cyklu próbki ponownie ogrzewano z szybkością 10 °C/min w zakresie temperatury od -90 °C do 200 °C. Wyniki analizowano w programie Universal Analysis 2000 wersja 4.7A firmy TA Instru-

ments. Na podstawie krzywej uzyskanej w pierwszym cyklu ogrzewania wyznaczono temperaturę zeszklenia fazy miękkiej (T_{g1}), temperaturę i entalpię endotermicznej przemiany fazy miękkiej (odpowiednio: $T_{p1'}$, ΔH_1) oraz temperaturę i entalpię endotermicznej przemiany fazy twardej (odpowiednio: $T_{p2'}$, ΔH_2). Natomiast na podstawie krzywej uzyskanej w drugim cyklu ogrzewania wyznaczono temperaturę zeszklenia fazy miękkiej ($T_{g1'}$), temperaturę i entalpię endotermicznej przemiany fazy miękkiej (odpowiednio: $T_{p1'}$, $\Delta H_1'$) oraz temperaturę zeszklenia fazy twardej ($T_{g2'}$).

Skaningowa mikroskopia elektronowa

Obserwacje struktury wytworzonych pianek wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM Hitachi TM3000. Przed obserwacją próbki w kształcie sześciątów o boku ok. 1 cm napyłono złotem za pomocą napyłarki Polaron SC7640 przez 80 s przy natężeniu prądu 7 mA. Obserwacje prowadzono w warunkach napięcia przyspieszającego równego 15 keV.

Gęstość pozorną

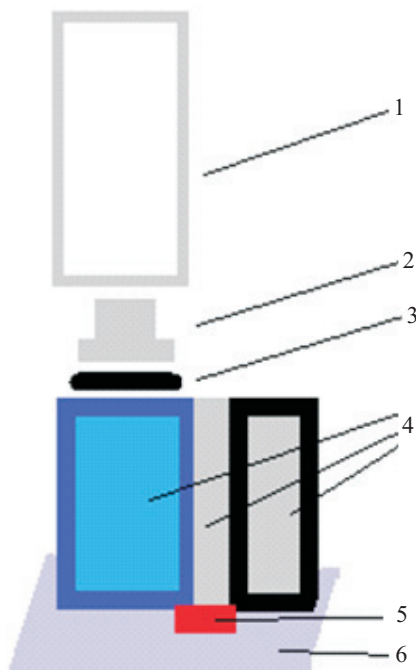
Gęstość pozorną (D) wyznaczano w odniesieniu do próbek w kształcie prostopadłościanów o wymiarach 50 x 50 x 50 mm. Próbki mierzono z dokładnością do $\pm 0,01$ mm, a następnie z dokładnością do $\pm 0,001$ g ważono na wadze analitycznej w powietrzu. Mierzono po 3 próbki z każdego rodzaju pianki, wynik uśredniano. Gęstość wyznaczano jako stosunek masy próbki do jej objętości.

Kruchość pianek

Badanie kruchości (K) SRPPUR przeprowadzono zgodnie z normą ASTM C 421-08. Próbki o wymiarach 25 x 25 x 25 mm ważono, a następnie umieszczano w dębowym bębnie aparatu wraz z dębowymi kostkami o wymiarach 19 x 19 x 19 mm. Bęben z kształtkami obracano z prędkością 60 obr./min przez 10 min, po czym ponownie ważono próbki. Wynikiem badania był procentowy ubytek masy próbek.

Zdolność do pochłaniania siły uderzenia

Stanowisko do oceny zdolności pochłaniania energii uderzenia (rys. 1) zbudowano zgodnie z brytyjską normą BS 7971-4:2002. Pierwszy etap badania polegał na wyznaczeniu wartości energii referencyjnej. W tym celu bijak (2) o masie 2 kg zrzucano z wysokości 26 cm, czyli z energią 5 J, na stolik, pod którym umieszczono czujnik siły (5). Na podstawie odczytanej wartości siły obliczano energię. W następnym etapie bijak zrzucano z energią 5 J na próbkę pianki (3), a odczytaną wartość siły przeliczano na energię. Obliczona różnica wartości energii odpowiadała energii pochłoniętej przez próbkę (absorpcji energii, A). W obliczeniach uwzględniano objętość próbek.



Rys. 1. Schemat stanowiska do badania zdolności pochłaniania siły uderzenia: 1) rurowa prowadnica, 2) element uderzający w próbkę, 3) zamocowana próbka, 4) trzyczęściowe kowadło, 5) czujnik siły, 6) podstawa kowadła

Fig. 1. Schematic of test setup for determination of energy absorbing efficiency: 1) guide tube, 2) impact body, 3) mounted sample, 4) three-part anvil, 5) force sensor, 6) anvil base

Graniczny wskaźnik tlenowy

Oznaczanie granicznego wskaźnika tlenowego (*LOI*) prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 4589-2:2006 z wykorzystaniem aparatu firmy Fire Testing Technology Limited w temp. 25 °C. Oznaczano minimalne stężenie tlenu w mieszaninie tlenu i azotu, podtrzymujące stałe palenie się próbki o wymiarach 100 x 10 x 10 mm. Stosowano skok stężenia tlenu 0,1 %.

Odporność na działanie ognia

Odporność na działanie ognia oceniano wg ISO 5660:2002 za pomocą mikrokalorymetru stożkowego Fire Testing Technology (Wielka Brytania), stosując strumień przepływu ciepła 35 kW/m². Wyznaczano czas do zapłonu (*TTI*), czas spalania płomieniowego (*T_f*), całkowite uwolnione ciepło (*THR*), ubytek masy w trakcie spalania (Δm_{CC}), średnią właściwą szybkość ubytku masy (*MLR*), średnią szybkość uwalniania ciepła (*HRR_{sp}*), maksymalną szybkość uwalniania ciepła (*HRR_{maks}*) oraz efektywne ciepło spalania (*HOC*).

Zapalność

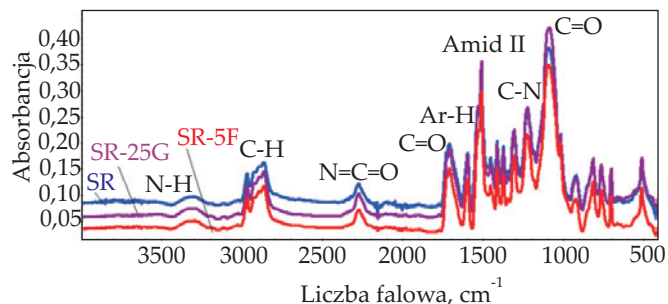
Badanie zapalności metodą wg PN-EN ISO 11925-2 obejmowało poddanie próbek usytuowanych pionowo

bezpośredniemu działaniu małego płomienia, bez udziału promieniowania cieplnego. Określano: czy po 15 s nie następował zapłon próbki (Z1), jaka była wysokość płomienia (Z2), czy spalanie było samoczynnie podtrzymywane (Z3) i jeśli tak, to w ciągu jakiego czasu (Z4), czy powstawały krople i inne produkty spalania (Z5), czy powstające krople i produkty spalania powodowały zapłon (Z6), jaka była ilość wydzielającego się dymu i jaki był jego kolor (Z7).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

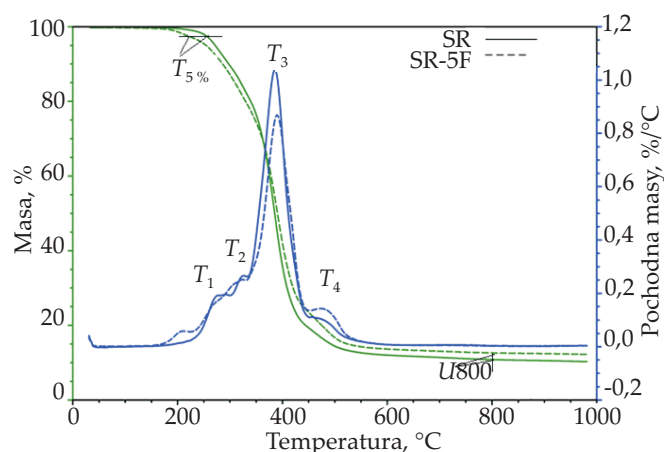
Czas startu większości otrzymanych pianek mieścił się w przedziale 24–26 s (tabela 1). Jedynie czas startu pianki zawierającej gumę był znacznie krótszy i wynosił ok. 20 s, co było wynikiem zwiększenia szybkości reakcji w obecności pyłu gumowego. Prawdopodobnie na powierzchni cząstek gumy wytworzyła się znaczna liczba wolnych rodników, przyspieszających przebieg polimerizacji pianek. Czas wzrostu pianek mieścił się w przedziale 60–80 s. Czas żelowania pianek z udziałem gumy lub gumy z Fyrolem był znacznie krótszy niż pianki referencyjnej. Czas *t₃* pozostałych pianek był wyraźnie dłuższy niż *t₃* pianki referencyjnej. Wydłużenie czasu *t₃* było spowodowane wprowadzeniem grafitu i Fyrolu. Fyrol to związek fosforowy, a jony fosforowe wpływają na zmianę pH układu, powodującą zahamowanie reakcji izocyjanianów z grupami zarówno hydroksylowymi, jak i uretanowymi oraz mocznikowymi [19]. Grafit, podobnie jak Fyrol, powoduje wydłużenie czasu żelowania. W procesie wytwarzania grafitu ekspandującego są stosowane silne związki utleniające, ich pozostałości mogą powodować zmianę pH układu, co skutkuje zmianą szybkości przebiegających reakcji.

Przykładowe widma FT-IR wytworzonych pianek PUR przedstawia rys. 2. W widmach można wyróżnić pasma typowe dla poliuretanów: 3100–3400 cm⁻¹ pochodzące od drgań walencyjnych grup N-H uretanów i moczników, 2800–3000 cm⁻¹ pochodzące od drgań walencyjnych C-H grup alkiowych, 1700–1730 cm⁻¹ odpowiadające drganiom walencyjnym C=O uretanów i moczników – I pasmo amidowe, 1520–1540 cm⁻¹ odpowiadające drganiom deformacyjnym grup N-H – II pasmo amidowe uretanów i moczników. Na podstawie zarejestrowanych widm nie



Rys. 2. Zestawienie przykładowych widm FT-IR pianek SR, SR-25G, SR-5F

Fig. 2. Examples of FT-IR spectra of SR, SR-25G, SR-5F foams



Rys. 3. Krzywe TGA i DTG pianek SR i SR-5F

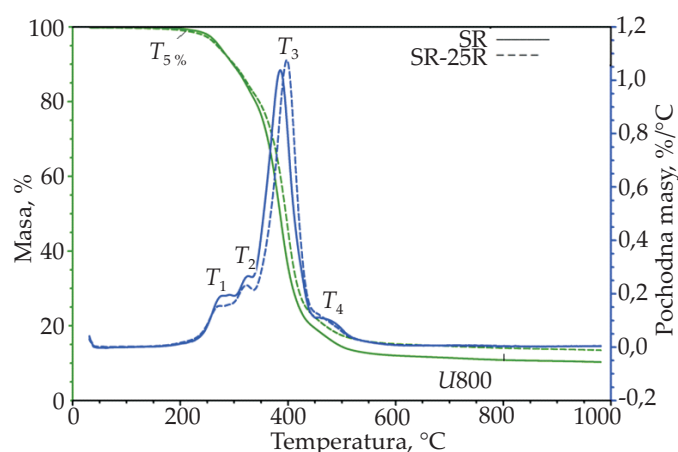
Fig. 3. TGA and DTG curves for SR and SR-5F foams

można wskazać istotnych różnic w budowie chemicznej i strukturze wytworzonych pianek. Poszczególne pasma różnią się intensywnością.

Wytworzone pianki charakteryzowano też na podstawie krzywych TGA, DTG i DSC. Przykładowe krzywe TGA i DTG opisujące przebieg degradacji termicznej pianek przedstawiono na rys. 3 i 4.

Obserwowane na krzywych DTG dwa, trzy lub cztery piki są związane z kolejnymi etapami degradacji wytworzonych pianek. Wyniki analizy termogravimetrycznej zestawiono w tabeli 2.

Temperatura odpowiadająca ubytkowi 5 % masy pianek, wyznaczająca początek procesu degradacji mieściła się w przedziale 254–272 °C. Najniższą temperaturę



Rys. 4. Krzywe TGA i DTG pianek SR i SR-25R

Fig. 4. TGA and DTG curves for SR and SR-25R foams

początku, a także maksymalnej szybkości degradacji, wykazywały pianki zawierające Fyrol. Na pierwszym etapie procesu uwidacznia się korzystny wpływ grafitu ekspandującego na przebieg degradacji, co skutkuje wzrostem temperatury odpowiadającej maksymalnej szybkości reakcji. Na drugim etapie, związanym z procesami degradacji wiązań uretanowych i mocznikowych [9], pianki zawierające Fyrol wykazywały największy ubytek masy. Degradacja na trzecim etapie wiązała się z rozkładem wiązań w fazie miękkiej pianek [9], a na etapie czwartym – z rozkładem ugrupowań aromatycznych w produktach degradacji z poprzednich etapów. W piankach z udziałem pyłu gumowego zjawiskom związanym z degradacją pianek towarzyszyły procesy degradacji

T a b e l a 2. Wyniki analizy TGA i DTG wytworzonych pianek

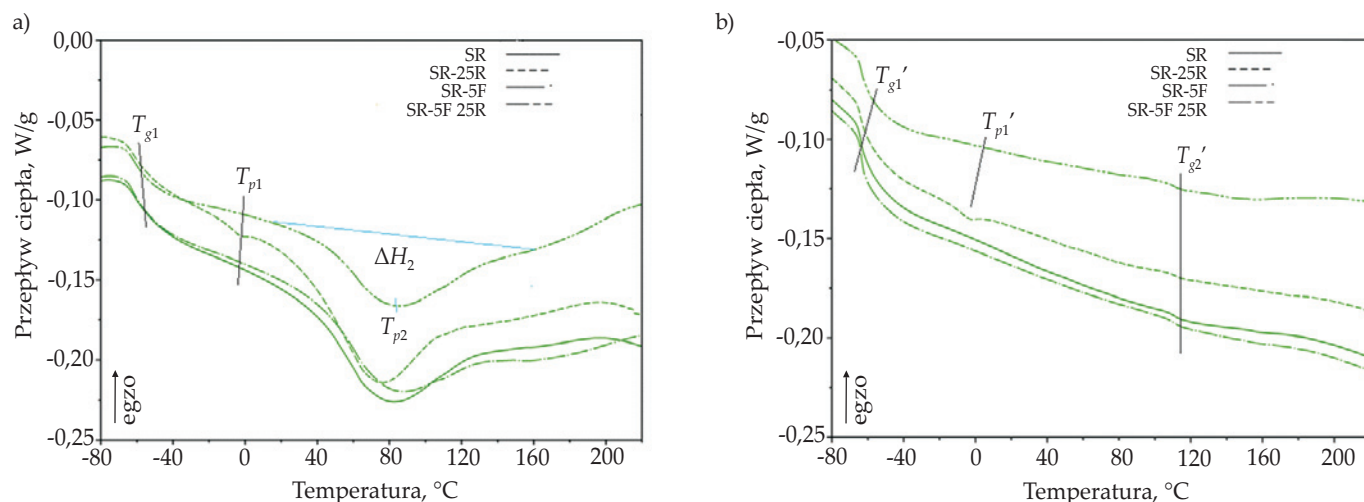
T a b l e 2. Results of TGA and DTG analyses of manufactured foams

Symbol próbki	$T_{5\%}$, °C	U800, %	T_V , °C	V_V , %/°C	m_V , %	$T_{2'}$, °C	$V_{2'}$, %/°C	$m_{2'}$, %	$T_{3'}$, °C	$V_{3'}$, %/°C	$m_{3'}$, %	$T_{4'}$, °C
SR	272	10,8	272	0,19	10,4	327	0,27	8,6	386	1,04	62,1	468
SR-25R	268	14,1	270	0,15	9,1	323	0,23	8,1	397	1,08	79,8	–
SR-25G	267	18,9	296	0,21	12,9	323	0,23	5,0	386	0,92	56,3	468
SR-25R 25G	266	21,1	300	0,20	12,0	323	0,22	5,8	392	0,90	54,4	465
SR-5F	254	12,6	268	0,16	9,7	321	0,25	10,4	390	0,87	56,6	476
SR-5F 25R	255	15,4	269	0,14	8,6	323	0,24	10,0	393	0,84	56,2	470
SR-5F 25R 25G	254	22,7	309	0,20	17,0	–	–	–	391	0,71	52,4	–

T a b e l a 3. Wyniki analizy krzywych DSC i inne właściwości pianek

T a b l e 3. Results of analysis of DSC curves and other foam properties

Symbol próbki	$T_{gl'}$, °C	$T_{pl'}$, °C	ΔH_V , J/g	$T_{p2'}$, °C	$\Delta H_{2'}$, J/g	$T_{gl'}$, °C	$T_{pl'}$, °C	$\Delta H_{1'}$, J/g	$T_{g2'}$, °C	D, kg/m ³	K, %	A, J/m ³	LOI, %	±LOI, %
SR	-61,4	–	–	79,6	34,5	-63,7	–	–	111	56,9 ± 2,5	4,7 ± 0,5	0,46	18,55	0,15
SR-25R	-63,0	–	–	79,4	32,7	-64,2	–	–	111	93,2 ± 1,3	4,6 ± 0,7	0,71	18,81	0,15
SR-25G	-62,0	-3,0	0,27	74,8	35,4	-64,2	-3,4	0,32	111	71,1 ± 4,1	8,1 ± 1,2	0,61	25,03	0,15
SR-25R 25G	-62,1	-2,9	0,25	79,3	30,6	-64,1	-3,4	0,35	111	92,5 ± 3,0	6,5 ± 0,8	0,77	25,21	0,15
SR-5F	-62,6	–	–	81,7	18,3	-63,7	–	–	111	66,8 ± 2,6	6,1 ± 0,6	0,60	21,03	0,15
SR-5F 25R	-61,7	–	–	82,8	18,9	-63,6	–	–	110	98,9 ± 1,1	5,4 ± 0,4	0,92	20,35	0,15
SR-5F 25R 25G	-61,7	-2,5	0,38	84,8	18,6	-64,1	-3,0	0,41	111	107,4 ± 1,7	6,6 ± 0,6	0,91	25,00	0,20



Rys. 5. Przykładowe termogramy DSC uzyskane w: a) pierwszym, b) drugim cyklu ogrzewania pianek SR, SR-25R, SR-5F, SR-5F 25R
 Fig. 5. Examples of DSC thermograms recorded during: a) first heating cycle, b) second heating cycle for SR, SR-25R, SR-5F and SR-5F 25R foams

gumy. Przykładowe krzywe obrazujące wpływ gumy na przebieg degradacji wytworzonych pianek przedstawia rys. 4. Pierwszy i drugi etap degradacji pianki napętnionej gumą przebiegał z mniejszą szybkością niż pianki referencyjnej, a na trzecim etapie szybkość degradacji się zwiększała, ale rosła też temperatura odpowiadająca maksymalnej szybkości degradacji.

Przykładowe termogramy DSC otrzymanych pianek przedstawiono na rys. 5.

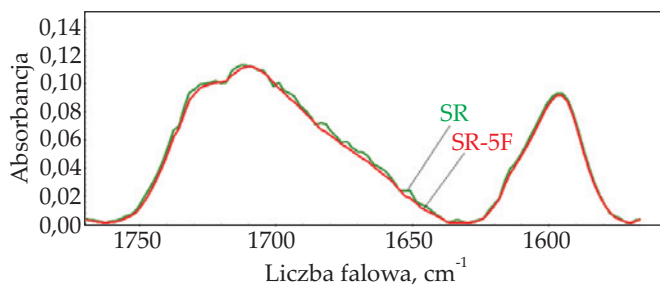
Na krzywej odpowiadającej pierwszemu cyklowi ogrzewania pianek występuje przebieg przypisane temperaturze zeszczenia (T_{g1}) i dwa piki przemian endotermicznych (T_{p1} , T_{p2}). Na krzywej drugiego cyklu ogrzewania dwa przebiegi odpowiadają temperaturze przemian zeszczenia (T_{g1}' , T_{g2}') i jeden pik – temperaturze przemiany endotermicznej (T_{p1}'). Wyniki analizy krzywych DSC zestawiono w tabeli 3.

Temperatura zeszczenia fazy miękkiej (T_{g1}) wszystkich otrzymanych pianek mieściła się w przedziale $-61,7$ – $-63,0$ °C, a tylko na krzywych DSC pianek z udziałem grafitu zaobserwowano występowanie endotermicznej przemiany w fazie miękkiej w temp. $-2,5$ – $-3,0$ °C (T_{p1}). Entalpia tej przemiany ($\Delta H_1 = 0,25$ – $0,35$ J/g) jest związana ze zmianą uporządkowania. Na krzywych DSC wszystkich pianek występował pik przemiany w fazie twardej,

w temp. $79,4$ – $84,8$ °C (T_{p2}), związanej z dysocjacją wiązań wodorowych. Entalpia tej przemiany (ΔH_2) pianek zawierających Fyrol ($18,3$ – $18,9$ J/g) była znacznie mniejsza niż pozostałych próbek. Obecność Fyrolu wpływała na zmianę kinetyki reakcji syntezy pianek. Na tej podstawie można przypuszczać, że obserwowane różnice w wartości entalpii tej przemiany wynikają z różnej liczby wiązań powstających w tych materiałach. W celu weryfikacji tej hipotezy porównano widma FT-IR pianki SR i SR-5F w zakresie występowania pasm pochodzących od drgań grup karbonylowych (rys. 6). Procedurę wykonanego rozkładu pasm multipletowych opisano w pracy Ryszkowskiej [20]. Stwierdzono, że w piance zawierającej Fyrol powstaje o ok. 30 % mniej wiązań wodorowych łączących ugrupowania mocznikowe i uretanowe niż w piance odniesienia, co wyjaśnia przebieg dwóch pierwszych etapów jej degradacji.

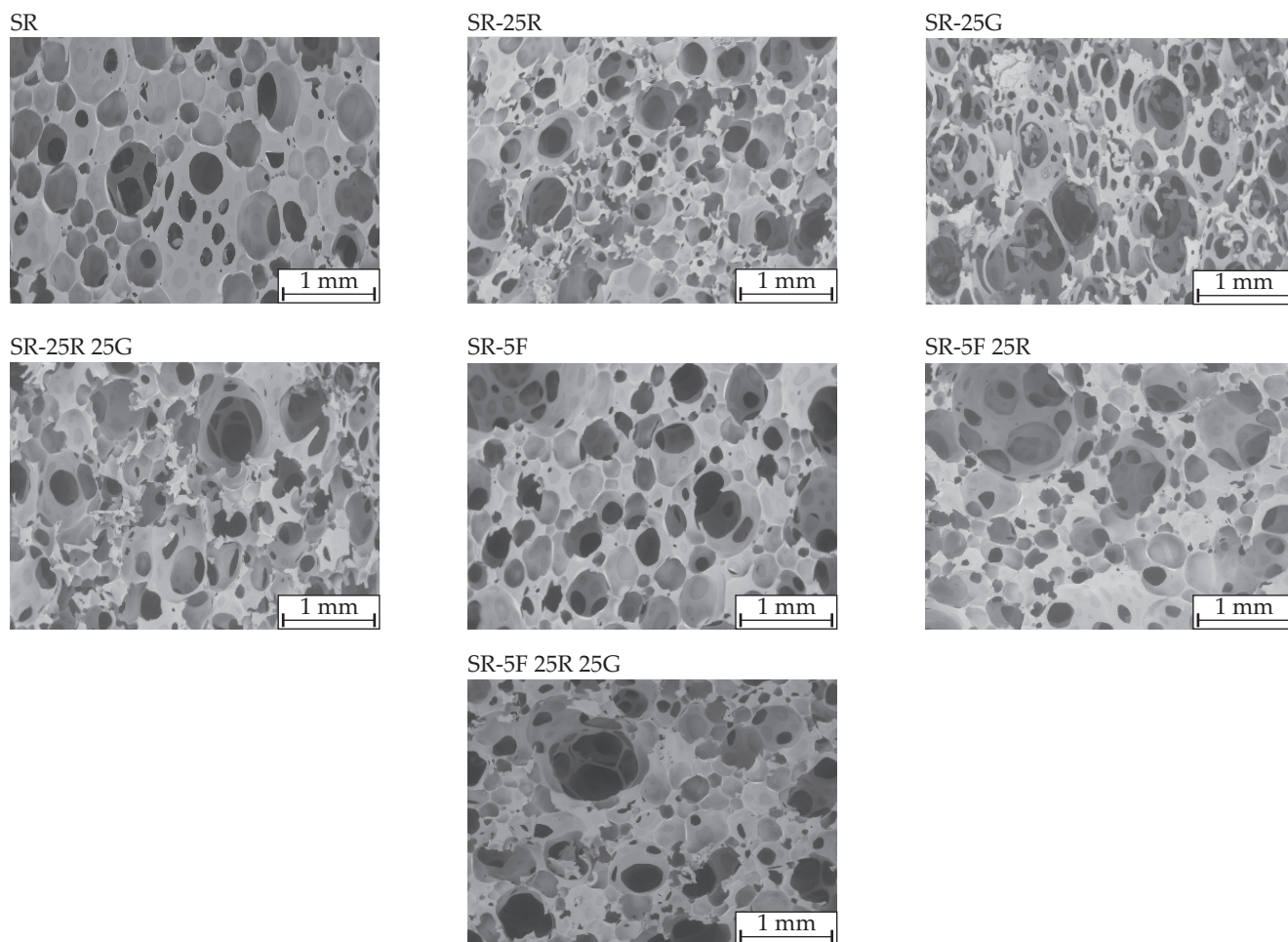
Na krzywej DSC drugiego cyklu ogrzewania wytworzonych pianek można zaobserwować nieznaczne przesunięcie przebiegi temperatury pierwszego zeszczenia (T_{g1}') i piku pierwszej przemiany endotermicznej (T_{p1}') w stronę mniejszych wartości. Zamiast drugiej przemiany endotermicznej występuje tu przemiana zeszczenia (T_{g2}'), co wskazuje na zmianę w wyniku ogrzewania budowy makrocząsteczek lub stopnia uporządkowania segmentów sztywnych w tych materiałach.

Wyniki obserwacji struktury pianek z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przedstawiono na rys. 7. Wytworzone pianki cechuje otwarto-komórkowa struktura porów. Wprowadzenie pyłu gumowego wpływa na znaczne zmniejszenie porów w tworzących się pództywnych piankach. Mimo zastosowania szybkoobrotowego mieszadła do mieszania składników pianki z udziałem grafitu ekspandującego i gumy wykazuje bardziej regularną budowę porów niż pianka zawierająca tylko pył gumowy. Pianka z dodatkiem Fyrolu ma pory o znacznie mniejszych wymiarach



Rys. 6. Fragment widma FT-IR w zakresie 1560 – 1780 cm^{-1} pianek SR i SR-5F

Fig. 6. Fragments of FT-IR spectra of SR and SR-5F foams in the range of 1560 – 1780 cm^{-1}



Rys. 7. Obrazy SEM struktury pianek i ich modyfikacji
 Fig. 7. SEM images of foam structure and its modification

i o regularnym kształcie. Wprowadzenie dodatkowo gumy do pianki z Fyrolelem wpływa na duże zróżnicowanie porów pod względem wymiarów, ale nie zmienia ich kształtu. Pianka zawierająca trzy różne dodatki modyfikujące charakteryzuje się porami o zróżnicowanych wymiarach i nieregularnych kształtach ścianek.

W tabeli 3 zestawiono wyznaczone wartości gęstości pozornej (D) badanych materiałów. Wprowadzenie dodatków modyfikujących spowodowało zwiększenie gęstości pianek, największe w wypadku gumy. Obecność dodanych cząstek na ogół wpływa też na zwiększenie kruchości pianek (K).

Wyniki analizy zdolności pianek do absorpcji energii (A) zestawiono w tabeli 3. Półsztywna pianka referencyjna absorbuje energię $0,46 \text{ J/m}^3$, natomiast pianki modyfikowane energię z przedziału $0,53\text{--}0,92 \text{ J/m}^3$. Zdolność do absorpcji energii pianek zawierających modyfikujące dodatki zwiększa się nawet dwukrotnie. W pracy Goods i wspólr. [17] wykazano, że absorpcja energii przez pianki zależy proporcjonalnie od ich gęstości. Pianki wykazujące największą zdolność do absorpcji energii (SR-5F 25R i SR-5F 25R 25G) cechuje też największa gęstość.

Wpływ dodatków zastosowanych do modyfikacji palności pianek oceniono na podstawie zmian wartości granicznego wskaźnika tlenowego (LOI) (tabela 3) oraz

wyników badań z zastosowaniem mikrokalorymetru stożkowego (tabela 4). Wprowadzenie do kompozycji piankowej gumy nie zmienia wartości LOI pianek, dodatek Fyrolu zwiększa LOI o trzy jednostki, natomiast obecność w piance grafitu lub jego mieszanin z innymi dodatkami powoduje, że otrzymane pianki można zaliczyć do grupy materiałów trudnopalnych ($LOI > 21$ %).

Pianki zawierające gumę paliły się dłużej niż pianka referencyjna SR. W wypadku pianek z udziałem grafitu obserwowano mniejszy o ok. 31 % ubytek masy w trakcie spalania niż pianki referencyjnej. Średnia właściwa szybkość ubytku masy jest najmniejsza w wypadku pianek z grafitem i mieszaniną grafitu z gumą. Pianka z udziałem gumy cechowała się nieco większą wartością MLR , a pozostałe pianki wykazywały wartość znacznie większą. Pianki z grafitem lub z jego mieszaninami charakteryzują się znacznie mniejszymi: całkowitym uwolnionym ciepłem, średnią szybkością uwalniania ciepła i maksymalną szybkością uwalniania ciepła oraz efektywnym ciepłem spalania niż pianka niemodyfikowana. Większą odporność na działanie ognia pianek z udziałem grafitu potwierdzają też wyniki analizy granicznego wskaźnika tlenowego.

Wyniki badania zapalności pianek poddawanych bezpośredniemu działaniu pojedynczego płomienia zesta-

T a b e l a 4. Wyniki badań wytworzonych pianek z zastosowaniem kalorymetru stożkowego**T a b l e 4.** Results of cone calorimeter tests of manufactured foams

Symbol próbki	TTI s ^{*)}	T_f s	THR MJ/m ²	Δm_{CC} %	MLR g/(m ² · s)	HRR_{sr} kW/m ²	HRR_{maks} kW/m ²	HOC MJ/kg
SR	7	319	12,6	84,9	9,34	40,0	105,4	11,9
SR-25R	18	512	20,8	87,2	4,59	41,9	107,2	12,2
SR-25G	9	470	3,6	53,3	2,06	5,3	22,7	3,0
SR-25R 25G	12	495	8,6	53,5	2,23	17,7	46,7	8,4
SR-5F 25R	9	302	19,1	85,5	9,07	65,0	112,9	11,1
SR-5F 25R 25G	12	570	6,7	53,0	9,34	11,8	23,6	5,7

*) Wyjaśnienia w tekście.

*) See explanations in text.

T a b e l a 5. Wyniki pomiaru zapalności próbek**T a b l e 5.** Results of ignitability tests

Symbol próbki	Sposób przystawienia płomienia	Z1	Z2, cm	Z3	Z4, s	Z5	Z6	Z7
SR	Krawędziowy	tak	17	tak	18	nie	nie	szary
	Powierzchniowy	tak	15	tak	20	nie	nie	szary
SR-25R	Krawędziowy	tak	15	tak	20	nie	nie	szary
	Powierzchniowy	tak	13	tak	22	nie	nie	szary
SR-25G	Krawędziowy	nie	–	nie	–	nie	nie	śladowe ilości
	Powierzchniowy	nie	–	nie	–	nie	nie	śladowe ilości
SR-25R 25G	Krawędziowy	nie	–	nie	–	nie	nie	śladowe ilości
	Powierzchniowy	nie	–	nie	–	nie	nie	śladowe ilości
SR-5F	Krawędziowy	tak	15	tak	20	nie	nie	ciemny szary
	Powierzchniowy	tak	10	nie	–	nie	nie	ciemny szary
SR-5F 25R	Krawędziowy	tak	10	tak	–	nie	nie	szary
	Powierzchniowy	tak	11	nie	–	nie	nie	szary
SR-5F 25R 25G	Krawędziowy	tak	10	tak	–	nie	nie	szary
	Powierzchniowy	tak	10	nie	–	nie	nie	szary

wiono w tabeli 5. Stwierdzono, że pianki zawierające grafit lub grafit w mieszaninie z gumą charakteryzują się dużo mniejszą zapalnością niż pozostałe pianki, ponadto wydzielają niewielkie ilości dymu. W trakcie ogrzewania grafit ekspandujący pęcznieje, wielokrotnie zwiększając swoją objętość tworzy warstwę ochronną, ograniczającą palność pianek.

Niskie ceny grafitu ekspandującego i odpadów gumowych pozwalają obniżyć koszt wytworzenia pianek z ich udziałem o ok. 25 %.

PODSUMOWANIE

Pianki pólstyryne są stosowane jako materiał elementów pochłaniających energię. W celu zwiększenia odporności na działanie ognia zmodyfikowano ich skład dodatkiem grafitu ekspandującego i Fyrolu, natomiast odpady w postaci miálu gumowego wprowadzono, aby obniżyć ich cenę. W wyniku modyfikacji grafitem ekspandującym uzyskano pianki zakwalifikowane do grupy materiałów trudnopalnych, o zdolności pochłaniania 12–19 % energii fali uderzeniowej. Opracowane materiały

można więc stosować do wytwarzania elementów tarcz dla strażaków.

Praca została wykonana w ramach projektu rozwojowego nr DOBR-BIO6/02/50/2014 pt.: „Opracowanie metod neutralizacji zagrożenia wybuchu wytypowanych zbiorników z gazami technicznymi, w tym alternatywnymi źródłami zasilania w środowisku pożarowym na potrzeby ratowników biorących udział w akcjach ratowniczo-gaśniczych”, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

LITERATURA

- [1] Raspet R., Griffiths S., Powers J. i in.: “Attenuation of blast waves using foam and other materials”, USA-CERL technical manuscript N-89/01, US Army Corps of Engineers, 1988.
- [2] Raspet R., Butler P.B., Jahani F.: *Applied Acoustics* **1987**, 22, 243.
[http://dx.doi.org/10.1016/0003-682X\(87\)90042-9](http://dx.doi.org/10.1016/0003-682X(87)90042-9)
- [3] Borisov A.A., Gelfand B.E., Kudimov V.M. i in.: *Acta Astronautica* **1978**, 5, 1027.

- [http://dx.doi.org/10.1016/0094-5765\(78\)90007-3](http://dx.doi.org/10.1016/0094-5765(78)90007-3)
- [4] Kitagawa K., Yasuhara M., Takayama K.: *Shock Waves* **2006**, 15, 437.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00193-006-0042-1>
- [5] Woodfin R.L.: "Using rigid polyurethane foams (RPF) for explosive blast energy absorption in applications such as anti-terrorist defenses", Sandia report SAND2000-0958, 2000.
<http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2000/000958.pdf>
- [6] Gelfand B.E., Gubanov A.V., Timofeev E.I.: *Fizika Goreniya i Vzryva* **1981**, 17, 129.
- [7] Komissarov P.V., Borisov A.A., Sokolov G.N., Lavrov V.V.: *Journal of Physics: Conference Series* **2016**, 751, 01020.
- [8] Szycher M.: "Szycher's Handbook of Polyurethanes", CRS Press, Boca Raton, 1999.
- [9] Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J.: „Materiały poliuretanowe”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014.
- [10] Lisiecki J., Błażejewicz T., Kłysz S., Gmurczyk G.: *Modelowanie inżynierskie* **2011**, 42, 241.
- [11] Li Y., Zeng C.: *Polymer* **2016**, 87, 98.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.076>
- [12] Nakonieczna P., Wierzbicki Ł., Śladowska B. i in.: *Composites Theory and Practice* **2017**, 17 (2), 67.
- [13] Seo K.S., Cho C.H., Hong S.I.: *Packaging, Transport, Storage & Security of Radioactive Material* **2005**, 16, 145.
<http://dx.doi.org/10.1179/174650905775295387>
- [14] Gibson L.J., Ashby M.F.: "Cellular Solids: Structure and Properties, Second edition", Oxford 1997.
- [15] Gardner N., Wang E., Kumar P., Shukla A.: *Experimental Mechanics* **2012**, 52, 119.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11340-011-9517-9>
- [16] Koohbor B., Kidane A.: *Materials & Design* **2016**, 102, 151.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.031>
- [17] Goods S.H., Neuschwanger C.L., Henderson C., Skala D.M.: "Mechanical Properties and Energy Absorption Characteristics of a Polyurethane Foam", SAND97-8490, UC-404, 1997.
<https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/485941/>
- [18] Koohbor B., Kidane A., Lu W.-Y.: *Polymer Testing* **2016**, 54, 48.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2016.06.023>
- [19] Wirpsza Z.: „Poliuretany. Chemia, technologia i zastosowanie”, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1991.
- [20] Ryszkowska J.: *Polimery* **2012**, 57, 777.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.777>

Otrzymano 31 VII 2017 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

K. Sowa-Kasprzak, J. Żwawiak, L. Zaprutko – Organozele jako nowoczesne nośniki leków

S. Chen, Y. Qin, J. Song, B. Wang – Wpływ dodatku mikrosfer szklanych na właściwości kompozytów tkaniny z włókna kwarcowego z ciekłym kauczukiem silikonowym (j. ang.)

J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, B. Czupryński, J. Liszkowska, E. Tomaszewska – Zastosowanie haloizytu jako napełniacza do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

J. Heidarian – Starzenie fluoroelastomeru napełnionego nanorurkami węglowymi w płucce wiertniczej na bazie oleju (j. ang.)

K.J. Wilczyński – Wyznaczanie krzywych lepkości polimerowych kompozytów drzewnych na podstawie ograniczonej liczby pomiarów reometrycznych

C.-L. Wei, H. Chang, Y.-C. Lee, R. Lee, T.-W. Luo, J.-H. Chen – Analiza metodą elementów skończonych zginania trójpunktowej belki teowej wykonanej z wysoko zorientowanego dwuosiowo materiału polimerowego (j. ang.)

P. Poszwa, P. Muszyński, K. Mrozek, M. Szostak – Wpływ rodzaju cieczy chłodzącej oraz parametrów przepływu na skuteczność chłodzenia form wtryskowych

M. Sołtysiński, K. Piszczek, D. Romecki, S. Narożniak, J. Tomaszewska, K. Skórczewska – Przetwarzanie technologicznych odpadów pianek poliuretanowych i poużytkowych materacy poliuretanowych na polirole – zastosowania przemysłowe (j. ang.)