

# Nowe tworzywa poliuretanowe z udziałem bionapełniacza<sup>\*)</sup>

Joanna Paciorek-Sadowska<sup>1),\*\*)</sup>, Bogusław Czupryński<sup>1)</sup>, Marcin Borowicz<sup>1)</sup>, Joanna Liszkowska<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.586](https://doi.org/10.14314/polimery.2015.586)

**Streszczenie:** Otrzymano nowe materiały poliuretanowe modyfikowane dodatkiem makuchów rzepakowych – produktu ubocznego przemysłu olejarskiego. Z udziałem 5–25 % mas. rozdrobnionych makuchów wytworzono sztywne pianki poli(uretanowo-izocyjanurowe) (PUR-PIR). Zbadano ich właściwości mechaniczne, termiczne oraz palność. Uzyskane pianki charakteryzują się mniejszą kruchością, palnością i mniejszym współczynnikiem przewodzenia ciepła niż pianka referencyjna, wytworzona wg tej samej receptury, ale bez bionapełniacza.

**Słowa kluczowe:** sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe, napełniacz, właściwości poliuretanów, bionapełniacz.

## New polyurethane materials containing biofiller

**Abstract:** New polyurethane materials modified with rapeseed cake, a by-product of oil industry, were prepared. By using 5–25 wt. % grounded cake as additive, rigid polyurethane-polyisocyanurate (PUR-PIR) foams were produced. The mechanical, thermal and flammable properties of the foams were investigated. The obtained foams were characterized by a lower brittleness, flammability and heat conductivity coefficient than the reference foam produced using the same procedure but without addition of the biofiller.

**Keywords:** rigid polyurethane-polyisocyanurate foam, filler, polyurethane properties, biofiller.

Pianki poliuretanowe (PUR) są zaliczane do najbardziej efektywnych materiałów termoizolacyjnych. Udział pianek poliuretanowych w całkowitym zużyciu materiałów izolacyjnych na świecie wynosi obecnie ok. 5 %, a ich powszechne zastosowanie wpłynęło na poprawę jakości życia [1–3] w różnych dziedzinach aktywności człowieka; dzięki swoim właściwościom użytkowym pianki PUR wyparły w dużym stopniu materiały tradycyjne [4–6]. Wzrost zainteresowania materiałami piankowymi w ostatnich latach jest skutkiem polityki tzw. zrównoważonego rozwoju, w wyniku której do receptury pianek wprowadza się surowce ze źródeł odnawialnych. Jest to działanie zmierzające do złagodzenia współczesnych problemów związanych z wyczerpywaniem się tradycyjnych źródeł surowcowych opartych na kopalinach, których przetwarzanie powoduje znaczne zanieczyszczenie środowiska naturalnego [7–13]. Proekologiczne działania stały się istotnym elementem roz-

woju przemysłu tworzyw PUR. Prowadzą one głównie do zastąpienia, częściowego lub całkowitego, polioli pochodzenia petrochemicznego ich roślinnymi odpowiednikami [14–16].

Obecny wzrost produkcji paliw z nasion roślin oleistych, wykorzystywanych w technologiach tzw. biodiesla, powoduje zwiększenie ilości wytoków, czyli makuchów pozostałych po wyciśnięciu oleju, oraz glicerolu tworzącego się w reakcji estryfikacji kwasów tłuszczowych [17]. Głównym surowcem stosowanym w Polsce do takiej produkcji jest rzepak. Wykorzystywanie olejów roślinnych do otrzymywania substancji chemicznych jest uzasadnione zarówno ekologicznie, jak i ekonomicznie. Powstające przy tym produkty uboczne, np. makuchy przy produkcji olejów roślinnych, są tylko w części zagospodarowane – służą jako pasza dla zwierząt. Makuchy powstają w ekologicznym procesie fizycznego tłoczenia nasion roślin oleistych – technologii, która do ekstrakcji związków olejowych nie stosuje rozpuszczalników organicznych, a więc nie powoduje emisji do atmosfery szkodliwych węglowodorów alifatycznych. Znaczne zwiększenie ilości makuchów w Polsce, związane z rozpowszechniającą się produkcją biopaliwa, zmusza jednak producentów oleju do poszukiwania alternatywnych metod wykorzystania wytoczyn. Odpowiednio wczesne opracowanie innowacyjnych metod utylizacji tego produktu zapobiegnie ewentualnym problemom

<sup>1)</sup> Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, Katedra Chemii i Technologii Poliuretanów, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

<sup>\*)</sup> Materiał prezentowany podczas konferencji „Poliuretany 2015 – współpraca na rzecz innowacji”, 9–11 września 2015 r., Kraków, Polska.

<sup>\*\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: [sadowska@ukw.edu.pl](mailto:sadowska@ukw.edu.pl)

z jego nadprodukcją. Celem naszej pracy jest wykorzystanie makuchów jako bionapełniacza sztywnych pianek poli(uretanowo-izocyjanianowych) (PUR-PIR) [18], wytworzenie pianek PUR-PIR wg nowych receptur, a następnie sprawdzenie przydatności takich materiałów do różnych zastosowań.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

– Polieter o nazwie handlowej Rokopol RF-551, produkt oksypropylenowania sorbitolu ( $L_{OH} = 420,0$  mg KOH/g) (prod. PCC Rokita SA w Brzegu Dolnym).

– Techniczny poliizocyjanian Ongromat CR 30-20 (prod. węgierskiej), którego głównym składnikiem jest 4,4'-diizocyjanian difenylometanu; gęstość Ongromatu CR 30-20 w temp. 25 °C wynosiła 1,23 g/cm<sup>3</sup>, lepkość 200 mPa · s, zawartość wolnych grup –NCO 31,0 % mas. Polieter i poliizocyjanian odpowiadały wymaganiom norm: ASTM D 2849-69 i ASTM D 1638-70.

– W charakterze katalizatora stosowano bezwodny octan potasu o nazwie handlowej katalizator 12 (prod. POCh, Gliwice), w postaci 33-proc. roztworu w glikolu dietylenowym oraz DABCO 33LV (prod. firmy Hüls, Niemcy), w postaci 33-proc. roztworu w glikolu dietylenowym.

– Stabilizatorem struktury komórkowej wytwarzanych pianek był polisiloksanopolioksyalkilenowy środek powierzchniowo czynny o nazwie Silicone L-6900 (prod. firmy Witco, Szwecja).

– Rolę poroforu pełnił ditlenek węgla powstający w reakcji wody z użytym poliizocyjanianem.

– Jako substancję zmniejszającą palność zastosowano fosforan tri(2-chloro-1-metyloetylowy) o nazwie handlowej Antiblaze TMCP (prod. firmy Albright and Wilson, Wielka Brytania).

– Napełniaczem były makuchy rzepakowe (prod. firmy stuja.pl Bydgoszcz, Polska), w postaci peletu, zmielone następnie w młynku laboratoryjnym. Postaci fizyczne

T a b e l a 1. Właściwości makuchów rzepakowych

T a b l e 1. Properties of rapeseed press cake

Sucha masa, %	Azot, %	Fosfor, g	Tłuszcz, %	Włókno surowe, %
93,13	5,25	11,99	15,48	12,6

użytych w badaniach makuchów przedstawia rys. 1, w tabeli 1 podano wybrane właściwości fizyczne zmielonego bionapełniacza.

### Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

Opracowanie nowej pianki PUR-PIR z dodatkiem makuchów rzepakowych wymagało przeprowadzenia badań mających na celu uzyskanie materiałów o właściwościach najkorzystniejszych dla danego zastosowania. Podstawą do ustalenia ilości surowca polioliowego była jego liczba hydroksylowa, dodatek izocyjanianu określano z uwzględnieniem stosunku grup NCO do –OH w mieszaninie reakcyjnej, który w przypadku sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych ustalono na 3:1. Obliczoną ilość izocyjanianu zwiększano o masę izocyjanianu niezbędną do przeprowadzenia reakcji z wodą, w wyniku której wydziela się porofor (CO<sub>2</sub>). Ustalono następnie zawartość środków pomocniczych, tj. katalizatorów, uniepalniaczy i środków powierzchniowo czynnych, wyrażoną w procentach mas. w odniesieniu do masy polioliu. Zaproponowane receptury pianek podano w tabeli 2.

W naczyniu wykonanym z polipropylenu, o objętości 1 dm<sup>3</sup>, odważono poliizocyjanian – składnik B, w drugim – komponent polioliowy – składnik A (polieter z dodanymi substancjami pomocniczymi).

Składnik A zmieszano ze składnikiem B, a następnie dokładnie homogenizowano układ za pomocą mieszadła mechanicznego przez 10 s, całość przelano do formy, gdzie następował wzrost swobodny pianki. W badaniach

a)



b)



Rys. 1. Makuchy rzepakowe: a) w postaci peletu, b) w postaci zmielonej

Fig. 1. Rapeseed press cake: a) pellet, b) ground pellet

T a b e l a 2. Skład otrzymywanych sztywnych pianek PUR-PIR

T a b l e 2. Composition of obtained rigid PUR-PIR foams

Symbol pianki	Rokopol 551 g	Silikon L6900 g	DABCO g	Katalizator 12 g	Antiblaze TMCP, g	Woda g	Makuchy rzepakowe % (g)	MDI Ongromat 30-20, g
M0	66,8	5,4	3,2	8,0	54,0	3,15	0	250,6
M1	66,8	5,4	3,2	8,0	54,0	3,15	5 (15,9)	250,6
M2	66,8	5,4	3,2	8,0	54,0	3,15	10 (31,8)	250,6
M3	66,8	5,4	3,2	8,0	54,0	3,15	15 (47,5)	250,6
M4	66,8	5,4	3,2	8,0	54,0	3,15	20 (63,4)	250,6
M5	66,8	5,4	3,2	8,0	54,0	3,15	25 (79,3)	250,6

stosowano formę otwartą o wymiarach wewnętrznych 25 × 25 × 30 cm, wykonaną ze stali o grubości 1,5 mm.

W odniesieniu do każdej podanej w tabeli 2 receptury wykonano po pięć prób spieniania. Wytworzono piankę odniesienia M0, oraz 5 pianek z udziałem zmielonego makucha rzepakowego, oznaczonych symbolami od M1 do M5, o zawartości napelniacza 5–25 % mas. w stosunku do sumy mas polioliu i poliizocyjanianu. Otrzymane pianki po wyjęciu z formy termostatowano w temp. 120 °C w ciągu 4 h.

### Metodyka badań

– Przebieg procesu spieniania analizowano za pomocą elektronicznego stopera. Wyznaczano charakterystyczne czasy spieniania:  $t_s$  – czas startu, od chwili zmieszania składników A i B do początku wzrostu objętości mieszaniny reakcyjnej;  $t_w$  – czas wzrostu, od chwili zmieszania składników A i B do chwili, gdy pianka przestaje zwiększać swoją objętość;  $t_z$  – czas żelowania, od chwili zmieszania składników A i B do chwili, gdy piankę można wyjąć z formy bez uszkodzenia struktury.

– Wytrzymałość mechaniczną pianek badano przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej 5544 firmy Instron, zgodnie z PN-93/C-89071 (ISO 844). Oznaczano największe obciążenie powodujące zmniejszenie wysokości pianki o 10 % w stosunku do wysokości początkowej, zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki.

– Efekty cieplne towarzyszące procesom zachodzącym podczas ogrzewania otrzymanych pianek PUR-PIR oznaczano metodą DSC, z wykorzystaniem różnicowego kalorymetru skaningowego DSC Q200 firmy TA Instruments, w zakresie 25–400 °C, w atmosferze azotu.

– Analizę termogravimetryczną (TG) pianek o masie 8–10 mg wykonano w atmosferze azotu (przepływ 2 cm<sup>3</sup>/min) w zakresie 20–1000 °C (szybkość ogrzewania próbki 10 °C/min) z zastosowaniem aparatu firmy TA Instruments. Na podstawie zarejestrowanych termogramów wyznaczono  $T_5$  – temperaturę odpowiadającą 5-proc. ubytkowi masy,  $T_{10}$  – temperaturę odpowiadającą 10-proc. ubytkowi masy i  $T_m$  – temperaturę, odpowiadającą największemu ubytkowi masy badanej pianki.

– Kruchość otrzymanych pianek określano zgodnie z normą ASTM C-421-61, jako procentowy ubytek masy 12 kostek badanej pianki w kształcie sześcianu o boku 25 mm, podczas badania w znormalizowanym urządzeniu. Była nim skrzynia prostopadłościenna wykonana z drewna dębowego, o wymiarach 190 × 197 × 197 mm, obracająca się wokół osi z prędkością 60 obr/min. Wypełnienie skrzyni stanowiły 24 kostki dębowe o wymiarach 20 × 20 × 20 mm. Ubytek masy pianki, będący miarą jej kruchości, obliczano na podstawie równania (1):

$$K = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie:  $m_1$  – masa kształtek przed badaniem (g),  $m_2$  – masa kształtek po badaniu (g).

– Gęstość pozorną pianek oznaczano z wykorzystaniem próbek w kształcie sześcianu o boku 50 mm, wg normy ISO 845-1988. Obliczano stosunek masy pianki do jej objętości geometrycznej.

– Zmianę wymiarów liniowych pianek określano po 48 h termostatowania w temp. 120 °C. Próbki w kształcie sześcianu o boku 50 mm mierzono wzdłuż kierunku wzrostu pianki. Zmianę wymiarów liniowych obliczano zgodnie z równaniem (2):

$$\Delta l = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \% \quad (2)$$

gdzie:  $l_0$  – długość próbki przed termostatowaniem (mm),  $l$  – długość próbki po termostatowaniu (mm).

– Ubytek masy pianek oznaczano po 48 h termostatowania w temp. 120 °C próbek w kształcie sześcianu o boku 50 mm. Ubytek masy obliczano zgodnie z równaniem (3):

$$\Delta m = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100 \% \quad (3)$$

gdzie:  $m_0$  – masa próbki przed termostatowaniem (g),  $m$  – masa próbki po termostatowaniu (g).

– Zmianę objętości pianek oznaczano po 48 h termostatowania w temp. 120 °C próbek w kształcie sześcianu o boku 50 mm. Zmianę objętości obliczano zgodnie z równaniem (4):

$$\Delta V = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100 \% \quad (4)$$

gdzie:  $V_0$  – objętość próbki przed termostatowaniem,  $V$  – objętość próbki po termostatowaniu.



– Przewodnictwo cieplne pianek określano na podstawie pomiaru współczynnika przewodnictwa cieplnego  $\lambda$  próbek o wymiarach  $200 \times 200 \times 25$  mm. Wykorzystano aparat FOX 200 firmy Lasercomp, pozwalający na określenie wartości parametru  $\lambda$  w zakresie 20–100 mW/(m · K). Pomiary wykonywano w seriach, w odstępach co 0,5 s. Wartość współczynnika przewodzenia ciepła jest wyznaczana zgodnie z równaniem Fouriera (5):

$$q = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx} \quad (5)$$

gdzie:  $q$  – gęstość sumarycznego strumienia cieplnego (W/m<sup>2</sup>) transportowanego na drodze  $x$ ,  $\lambda$  – współczynnik przewodzenia ciepła (W/m · K),  $dT/dx$  – gradient temperatury w kierunku  $x$  (K/m).

– Zawartość komórek zamkniętych oznaczano wg normy PN-ISO 4590:1994, metodą II. W badaniach wykorzystano próbki pianki o wymiarach  $100 \times 30 \times 30$  mm. Metoda ta polega na wyznaczeniu względnego spadku ciśnienia na podstawie wskazań manometru, którego jedno ramię jest otwarte do atmosfery.

– Chłonność wody oznaczano wg normy DIN 53433, na podstawie pomiaru siły wyporu hydrostatycznego próbki o wymiarach  $150 \times 150 \times 25$  mm, zanurzonej w wodzie destylowanej w ciągu 24 h.

– Indeks tlenowy (IO) otrzymanych pianek określano wg normy ASTM D 2863-1970 przy użyciu aparatu firmy Concept Equipment, pozwalającego na wyznaczenie IO z dokładnością do 0,1 %. Wyznaczono procentowe graniczne stężenie tlenu w mieszaninie składającej się z tlenu i azotu, dostateczne do podtrzymania palenia się próbki. Indeks tlenowy obliczono według równania [6].

$$OI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \cdot 100 \% \quad (6)$$

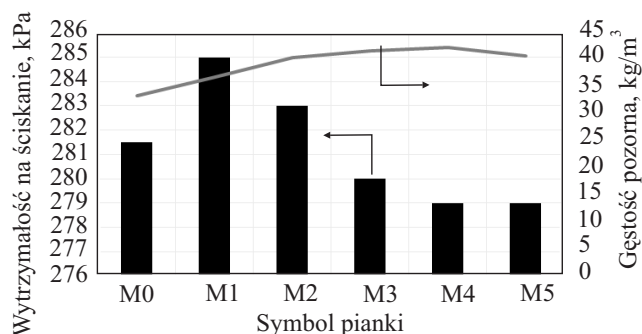
gdzie:  $[O_2]$  – objętościowy przepływ tlenu przy stężeniu granicznym (m<sup>3</sup>/h),  $[N_2]$  – objętościowy przepływ azotu przy stężeniu granicznym tlenu (m<sup>3</sup>/h).

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Zastosowane w kompozycji piankowej zmielone makuchy rzepakowe w istotnym stopniu wpłynęły na właściwości mechaniczne otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR.

Wytworzone sztywne pianki charakteryzowały się wartościami  $t_s$  w zakresie od 6 s pianki referencyjnej M0 do 13 s pianki M5, zawierającej największą ilość zmielonych makuchów rzepakowych, czas  $t_w$  pianki M0 wynosił 15 s, natomiast w odniesieniu do pianek modyfikowanych zmielonymi makuchami, niezależnie od ilości napelniacza, był prawie dwukrotnie dłuższy (29 s). Wartości  $t_z$  wszystkich otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR były równe 31 s.

Gęstość pozorną to jeden z najważniejszych czynników decydujących o właściwościach mechanicznych sztywnych pianek PUR-PIR. Stwierdzono, że wraz ze



Rys. 2. Korelacja między wytrzymałością na ściskanie a gęstością pozorną sztywnych pianek PUR-PIR z różnym udziałem napelniacza

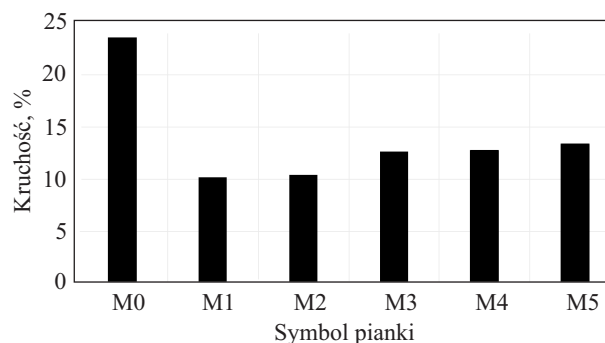
Fig. 2. Correlation between the compressive strength and apparent density of rigid PUR-PIR foams with various filler content

zwiększającym się udziałem zmielonych makuchów rzepakowych, zwiększała się gęstość pozorną pianek PUR-PIR, mimo że każda z receptur zawierała taką samą ilość wody jako czynnika generującego spieniaczy CO<sub>2</sub>. Gęstość pozorną pianki M0 była równa 36,3 kg/m<sup>3</sup>, natomiast gęstość pozorną pianki M5, zawierającej 25 % mas. napelniacza, wynosiła 39,5 kg/m<sup>3</sup> (rys. 2).

Wytrzymałość na ściskanie otrzymanych pianek, badana w kierunku prostopadłym, nie zmieniała się w istotnym stopniu po wprowadzeniu do nich bionapelniacza i wynosiła ok. 280 kPa.

Natomiast wraz ze wzrostem udziału bionapelniacza zmniejszyła się kruchość wszystkich modyfikowanych pianek PUR-PIR. Największą kruchością, wynoszącą 23,5 % odznaczała się pianka referencyjna M0, o najmniejszej gęstości. Wprowadzenie 25 % mas. makuchów rzepakowych skutkowało zmniejszeniem kruchości pianek do wartości około 13 % (rys. 3).

Jedną z podstawowych cech, jakimi muszą się charakteryzować materiały izolacyjne stosowane w budownictwie jest dobra odporność termiczna. Zwiększona temperatura powoduje pękanie wiązań i degradację polimeru, czego skutkiem jest ubytek masy pianki. Przykładowe



Rys. 3. Zależność kruchości sztywnych pianek PUR-PIR od zawartości napelniacza

Fig. 3. Dependence between brittleness of rigid PUR-PIR foams and filler content

wyniki analizy termogravimetrycznej próbek otrzymanych pianek PUR-PIR przedstawiono w tabeli 3.

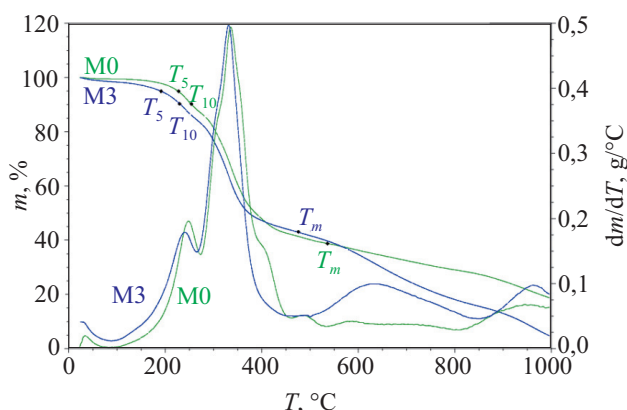
**Tabela 3.** Wyniki analizy termogravimetrycznej próbek pianki referencyjnej M0 oraz pianki modyfikowanej – M3

**T a b l e 3.** Results of thermogravimetric analysis of reference foam (M0) and modified foam (M3)

Symbol pianki	$T_5, ^\circ\text{C}$	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$
M0	225	260	540
M3	180	230	475

Rysunek 4 przedstawia termogramy TG próbek M0 i M3.

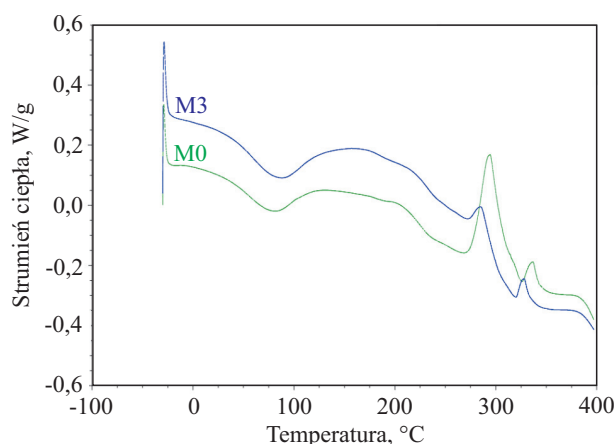
W przypadku pianki M3 już w temp. ok. 50 °C nastąpił kilkuprocentowy ubytek masy, związany prawdopodobnie z rozkładem substancji białkowych zawartych w makuchach rzepakowych, a także odparowaniem wody. Próbka pianki M0, niezawierająca bionapełniacza, wykazywała większą odporność termiczną. Zaobserwowany 5-proc. ubytek masy następował dopiero w temp. ok. 200 °C.



**Rys. 4.** Termogramy TG pianki referencyjnej M0 i pianki modyfikowanej M3

**Fig. 4.** TG thermograms of reference foam (M0) and modified foam (M3)

Największy ubytek masy pianki M0 postępujący z największą szybkością, wynoszącą 2,44 % mas./min stwierdzono w przedziale 200–610 °C. W tym przedziale temperatury zazwyczaj rozpadają się wiązania uretanowe oraz łańcuchy polioksypropylenowe, a także wiązania karboimidowe, mocznikowe i eterowe w polioliu oraz, relatywnie najtrwalsze termicznie, pierścienie izocyjanurowe. Na skutek degradacji termicznej badanej pianki w atmosferze obojętnej powstały różne produkty – stałe, ciekłe i gazowe. W wyniku przeprowadzonego ogrzewania otrzymano popiół w ilości 20 % mas. naważki początkowej badanej próbki.



**Rys. 5.** Termogramy DSC pianki referencyjnej M0 i pianki modyfikowanej M3

**Fig. 5.** DSC thermograms of reference foam (M0) and modified foam (M3)

Rysunek 5 przedstawia termogramy DSC próbek M0 i M3.

Na termogramie pianki M0 zaobserwowano trzy ekstrema odpowiadające przemianom o różnym charakterze energetycznym. Pierwsza przemiana ma naturę endotermiczną, rozpoczyna się już w temp. ok. 20 °C i przebiega do 150 °C. Przypuszczalnie jest związana z dyfuzją inertnego poroforu wewnątrz pianki. Pozostałe dwie przemiany o charakterze egzotermicznym zachodzą kolejno, w zakresie 250–320 °C i 325–340 °C. W tych przedziałach temperatury przebiega wiele reakcji związanych z rozkładem wiązań występujących w piance PUR-PIR. Są to m.in.: degradacja wiązań uretanowych, mocznikowych i grup eterowych fragmentów polioksypropylenowych polioliu, a w wyższej temperaturze – rozkład karboimidów i izocyjanuranów. Efekty energetyczne tych przemian w warunkach beztlenowych mają naturę endotermiczną, jednak na pierwszym etapie depolimeryzacji poliuretanów, w temp. ok. 150 °C, często są odtwarzane oligomeryczne izocyjaniany i diole, które mogą reagować z powstającymi związkami małowymaglowymi jako potencjalnymi utleniaczami, co może tłumaczyć obserwowane niewielkie efekty egzotermiczne w temp. powyżej 250 °C. Zarejestrowany przebieg degradacji próbki M3 jest bardzo podobny. Tu również można zauważyć piki odpowiadające trzem przemianom. O ile przemiany pierwsza i trzecia są niemal identyczne jak w przypadku próbki M0, to przemiana druga (egzotermiczna) jest bardziej złożona. Na jej sumaryczny efekt energetyczny wpływają zarówno reakcje omówione powyżej, jak i procesy destrukcji chemicznej złożonych substancji organicznych zawartych w makuchach rzepakowych.

Poważnym problemem związanym z użytkowaniem pianek poliuretanowych jest ich palność oraz towarzyszące spalaniu uwalnianie toksycznych gazów, a także emisja dużych ilości dymu. Parametrem charakteryzującym odporność na płomień materiałów polimerowych

jest wskaźnik tlenowy ( $IO$ ). Pianka M0 wykazywała najniższą wartość  $IO$  równą 21,4 %. Wskaźnik tlenowy wszystkich pianek modyfikowanych makuchami rzepakowymi wynosił 25 %. Taka wartość pozwoliła zaliczyć te pianki do materiałów trudnopalnych. Wzrost wartości wskaźnika tlenowego pianek modyfikowanych bionapełniaczem można tłumaczyć jego składem chemicznym, opartym na różnorodnych związkach organicznych.

Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że nie istnieje ścisła zależność między stabilnością wymiarów, ubytkiem masy i zmianą objętości pianek, a ilością wprowadzonego do pianek makucha rzepakowego. Ubytek masy wszystkich próbek poddanych przyspieszonemu starzeniu w suszarce nie przekroczył 3 %. Podobnie zmiany wymiarów liniowych pianek starzonych nie przekraczały 1 %. Można stwierdzić, że otrzymane modyfikowane pianki PUR-PIR spełniają całkowicie wymagania dla tego typu wyrobów stosowanych w przemyśle.

Dodatek bionapełniacza do opracowanych układów spowodował polepszenie właściwości termoizolacyjnych wytworzonych materiałów piankowych. Wartość współczynnika  $\lambda$  pianki referencyjnej M0 wynosiła 34,2 mW/(m · K), a pianki M5 o kilka procent mniej, mianowicie 32,6 mW/(m · K).

Obecność w kompozycji piankowej zmielonych makuchów rzepakowych przyczyniła się do zwiększenia chłonności wody sztywnych pianek. Chłonność wody pianki M0 wynosiła 1,5 %, a pianek z bionapełniaczem — do 4,5 %. Jest to jednak wartość, która pozwala na zastosowanie takich pianek w charakterze materiałów izolacyjnych w budownictwie, nawet w środowisku o dużej wilgotności.

#### PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania umożliwiły opracowanie receptur technologicznych pianek PUR-PIR napełnionych makuchami rzepakowymi, charakteryzujących się dobrymi właściwościami termoizolacyjnymi. Wykazano, że zmielone makuchy rzepakowe mogą być atrakcyjnym bionapełniaczem pianek PUR, pozwalającym na otrzymanie nowego materiału o bardzo dobrych właściwościach użytkowych: mniejszej kruchości i palności oraz

wartości współczynnika przewodzenia ciepła niż niemodyfikowane pianki PUR-PIR.

Przedstawione w artykule wyniki badań zostały zgłoszone do opatentowania, nr P-408 868.

#### LITERATURA

- [1] Żabski L., Papiński J.: *Izolacje* **2012**, 6, 54.
- [2] Król P.: *Polimery* **2009**, 54, 487.
- [3] Zarzyka I.: *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 120, 1624. <http://dx.doi.org/10.1002/app.33069>
- [4] Lubczak J., Łukasiewicz B., Myśliwiec B.: *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 127, 2057. <http://dx.doi.org/10.1002/app.37738>
- [5] Petersson A., Thomsen M.H., Hauggaard-Nielsen H., Thomsen A.-B.: *Biomass and Bioenergy* **2007**, 31, 812.
- [6] Wirpsza Z., Białkowska A.: *Polimery* **2002**, 47, 347.
- [7] Białkowska A., Wirpsza Z.: *Polimery* **2002**, 47, 706.
- [8] Wall C., Kircherer A.: "Designing sustainable product using eco-efficiency analysis", Polyurethane 2005, Technical Conference and Trade Fair, 17–19 October, Houston 2005.
- [9] Lubczak J., Chmiel-Szukiewicz E., Duliban J. i in.: *Przemysł Chemiczny* **2014**, 10, 1690. <http://dx.doi.org/10.12916/przemchem.2014.1690>
- [10] Randall D., Lee S.: "The polyurethanes books", Willey Ltd., 2002.
- [11] Prociak A.: „Materiały poliuretanowe nowej generacji”, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2008.
- [12] *Pat. PL 194 121* (2007).
- [13] Danowska M., Piszczyk Ł., Strankowski M. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130, 2272.
- [14] Cabulis U., Sevastyanova I., Andersons J., Beverte I.: *Polimery* **2014**, 59, 207. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.207>
- [15] Prociak A.: *Polimery* **2008**, 53, 195.
- [16] *Pat. US 7 674 925* (2010).
- [17] Kalembasa S., Adamiak E.A.: *Acta Agrophysica* **2010**, 15 (2), 323.
- [18] Strzeliński J.: *Wiadomości Zootechniczne* **2006**, 44, 3.
- [19] Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: „Palność polimerów i materiałów polimerowych”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne WNT, 2010.