

# Kompozyty sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych z korą dębu szypułkowego

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

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.666](https://doi.org/10.14314/polimery.2017.666)

**Streszczenie:** Otrzymano nowe materiały poliuretanowe w postaci sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR) modyfikowanych dodatkiem zmielonej kory dębu szypułkowego. Zawartość bionapełniacza wynosiła 0–25 % mas. w stosunku do sumy mas polioliu i poliizocyjanianu. Zbadano właściwości termiczne, mechaniczne, odporność na starzenie oraz palność wytworzonych pianek. Modyfikowane dodatkiem kory dębu pianki PUR-PIR wykazywały mniejsze niż pianka wzorcowa (niemodyfikowana) wartości kruchości, wytrzymałości na ściskanie, chłonności wody i nasiąkliwości oraz wartości gęstości pozornej, palności i odporności na starzenie zbliżone do wartości odpowiadających piance wzorcowej.

**Słowa kluczowe:** sztywne pianki PUR-PIR, właściwości pianek poliuretanowych, bionapełniacz.

## Composites of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams with oak bark

**Abstract:** New polyurethane materials – rigid polyurethane-polyisocyanurate (PUR-PIR) foams modified with ground pedunculate oak bark were obtained. The amount of added bio-filler varied from 0 to 25 % of the sum of polyol and polyisocyanate masses. The thermal, mechanical, aging and flammable properties of the produced foams were investigated. The PUR-PIR foams modified by addition of oak bark were characterized by lower brittleness, compressive strength and water absorption than those of reference foam. The apparent density, aging properties and flammability of the modified foams were similar to those of reference foam.

**Keywords:** rigid PUR-PIR foams, polyurethane foams properties, bio-fillers.

W ciągu ostatnich lat nastąpił gwałtowny wzrost stopnia wykorzystania napełniaczy pochodzenia drzewnego w produkcji tworzyw polimerowych. Przyczyniły się do tego przede wszystkim: niska cena surowca drzewnego, dobre właściwości użytkowe produkowanych materiałów polimerowych oraz aspekty ekologiczne. W dostępnej literaturze można znaleźć publikacje dotyczące otrzymywania kompozytów polimerowo-drzewnych na osnowie polimerów termoplastycznych: polietylenu (PE), polipropylenu (PP), poli(chloroku winylu) (PVC), kopolimeru poli(akrylonitryl-*co*-butadien-*co*-styren) (ABS) oraz polimerów termoutwardzalnych [1–3].

Tworzywa poliuretanowe (PUR) stanowią dużą grupę materiałów polimerowych (elastomery, żywice, pianki), stosowanych w wielu dziedzinach życia codziennego, m.in. w medycynie, obuwnictwie, motoryzacji i budownictwie. Dzięki korzystnym właściwościom użytkowym tworzywa poliuretanowe w dużym stopniu wyparły dotychczas używane materiały tradycyjne [4–8].

Pianki poliuretanowe zalicza się do najbardziej efektywnych materiałów termoizolacyjnych, jednak ich udział w całkowicie zużytej izolacji na świecie wynosi obecnie tylko ok. 5 % [4, 9]. Wynika to z wysokiego kosztu produkcji tego materiału w stosunku do kosztów wytwarzania powszechnie stosowanych styropianu i wełny. W styczniu 2017 r. weszły w życie nowe wymagania techniczne dotyczące termoizolacyjności budynków oraz oszczędności energii, zakładające stopniowe zmniejszenie maksymalnej wartości sumarycznego współczynnika przenikania ciepła, z 0,25 do 0,23 W/(m<sup>2</sup> · K) od 2017 r. oraz z 0,23 do 0,20 W/(m<sup>2</sup> · K) od 2021 r. Oznacza to, że dotychczas stosowane materiały termoizolacyjne, takie jak styropian, wełna mineralna lub szklana, będą używane w postaci grubszej warstwy izolacyjnej, co z kolei wiąże się z większym zużyciem materiałów do ich produkcji i wyższą ceną gotowego wyrobu – konkurencyjną w odniesieniu do ceny izolacji poliuretanowych [4, 10, 11].

Zwiększający się obszar zastosowań materiałów poliuretanowych implikuje szereg problemów związanych z zanieczyszczeniem środowiska, m.in. trudną biodegradację odpadów poużytkowych oraz wykorzystanie do produkcji surowców petrochemicznych [9–15]. Zgodnie z zasadami polityki zrównoważonego rozwoju zaczęto

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

\*) Autor do korespondencji; e-mail: [m.borowicz@ukw.edu.pl](mailto:m.borowicz@ukw.edu.pl)

wprowadzać do receptury materiałów poliuretanowych surowce ze źródeł odnawialnych. Proekologiczne działania stały się istotnym elementem rozwoju przemysłu tworzyw PUR. Obejmują one głównie częściowe lub całkowite zastąpienie polioli pochodzenia petrochemicznego ich roślinnymi odpowiednikami oraz wprowadzenie do receptury pianek tzw. bionapełniaczy [16–18]. Jako napełniacz pochodzenia roślinnego do produkcji poliuretanów zastosowano m.in. włókna roślinne [19, 20], ligninę [21, 22], celulozę [23, 24], mączkę drzewną [25] oraz produkty uboczne z przemysłu spożywczego [13, 26].

Celem naszej pracy było wykorzystanie odpadowej kory dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) w charakterze bionapełniacza sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR), wytworzenie takich pianek wg nowej receptury, a następnie ocena ich właściwości, a pośrednio przydatności tego napełniacza w produkcji tworzyw poliuretanowych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

– Polioli polieterowy: Rokopol RF-551, produkt oksypropylenowania sorbitolu,  $L_{OH} = 420,0$  mg KOH/g (prod. PCC Rokita SA, Brzeg Dolny);

– poliizocyjanian: Purocyn B, składający się głównie z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu o gęstości 1,23 g/cm<sup>3</sup> w temp. 25 °C i lepkości 200 mPa · s oraz zawartości wolnych grup NCO 31,0 % mas. (prod. Purinova Sp. z o.o., Bydgoszcz);

– układ katalityczny Katalizator 12: bezwodny octan potasu (prod. POCh, Gliwice) w postaci 33 % roztworu w glikolu dietylenowym (prod. Chempur, Piekary Śląskie) oraz DABCO (trietylenodiamina, prod. firmy Hüls, Niemcy) w postaci 33 % roztworu w glikolu dietylenowym;

– stabilizator struktury komórkowej: Silikon L6900 – polisiloksanopolioksalkilenowy środek powierzchniowo czynny (prod. Witco, Szwecja);

– porofor: Solkane HFC 365/227 – mieszanina 1,1,1,3,3-pentafluorobutanu i 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropanu w stosunku masowym 87 : 13 (prod. Solvay, Belgia);

– środek zmniejszający palność: Antiblaze TMCP – fosforan tri(2-chloro-1-metyloctoetylowy) (prod. Albright and Wilson, Wielka Brytania);

– napełniacz: kora dębu szypułkowego, wysuszona i zmielona w młynku laboratoryjnym do postaci mączki, o ziarnach wielkości < 500 μm [27].

Skład chemiczny użytej kory przedstawiono w tabeli 1.

### Otrzymywanie sztywnych pianek PUR-PIR

Receptury sztywnych pianek PUR-PIR z dodatkiem zmielonej kory dębowej opracowano na podstawie wyników badań mających na celu ustalenie składu środków pomocniczych (katalizatory, środek powierzchniowo czynny, środek zmniejszający palność i porofor) optymalnego dla uzyskania tworzyw o właściwościach najkorzystniejszych w wypadku danego zastosowania. Ilość surowca polioliowego ustalano, biorąc pod uwagę wartość liczby hydroksylowej, natomiast dodatek izocyjanianu – na podstawie stosunku równoważnikowego grup NCO do OH w mieszaninie reakcyjnej, w wypadku sztywnych pianek PUR-PIR wynoszącego 3 : 1. Ustalone zawartości katalizatorów, poroforu, środka zmniejszającego palność i środka powierzchniowo czynnego wyrażono w procentach masowych w odniesieniu do sumy mas polioli i poliizocyjanianu. Zaproponowaną recepturę pianki wzorcowej (DS0) podano w tabeli 2.

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

Składnik A dokładnie mieszano ze składnikiem B za pomocą mieszadła mechanicznego przez 10 s, całość przelano do formy, gdzie nastąpił swobodny wzrost otrzymywanych pianek. W badaniach stosowano formę otwartą wykonaną ze stali o grubości 1,5 mm i wymiarach wewnętrznych 25 x 25 x 30 cm.

Wytworzono piankę wzorcową DS0 (wg receptury z tabeli 2) oraz pięć różnych pianek modyfikowanych zmieloną korą dębu szypułkowego (DS1–DS5), o zawartości napełniacza od 5 do 25 % mas. w stosunku do sumy mas polioli i poliizocyjanianu. Otrzymane pianki po wyjęciu z formy termostatowano przez 4 h w temp. 120 °C.

**Tabela 1.** Skład chemiczny kory dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.)

**Table 1.** Chemical composition of oak bark (*Quercus robur* L.)

Składnik	Celuloza	Hemicelulozy	Lignina	Garbniki	Substancje mineralne
Zawartość, % mas.	45,3	23,8	26,1	4,1	0,7

**Tabela 2.** Receptura wzorcowej sztywnej pianki PUR-PIR

**Table 2.** Formulation of reference rigid PUR-PIR foam

Symbol pianki	Rokopol RF-551 g	Silikon L6900 g (% mas.)	DABCO g (% mas.)	Katalizator 12 g (% mas.)	Antiblaze TMCP g (% mas.)	Solkane HFC 365/227 g (% mas.)	Purocyn B g
DS0	66,80	4,59 (1,7)	2,70 (1,0)	6,75 (2,5)	45,90 (17,0)	27,00 (10,0)	203,20

## 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 wyciągnąć z formy bez uszkodzenia struktury.

– Wytrzymałość na ściskanie oznaczano z zastosowaniem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej 5544 firmy Instron, zgodnie z PN-93/C-89071 (ISO 844). Określano maksymalne obciążenie wywołujące odkształcenie względne nie większe niż 10 % (obniżenie wysokości pianki w stosunku do wysokości początkowej, zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki).

– Analizę termogravimetryczną (TG) próbek pianek o masie 8–10 mg prowadzono w atmosferze azotu (szybkość przepływu 2 cm<sup>3</sup>/min) w zakresie temp. 25–600 °C (szybkość ogrzewania próbki 10 °C/min) przy użyciu aparatu firmy Mettler. Na podstawie zarejestrowanych termogramów wyznaczano temperaturę odpowiadającą 5 % ubytkowi masy ( $T_5$ ), temperaturę odpowiadającą 10 % ubytkowi masy ( $T_{10}$ ) i temperaturę odpowiadającą największemu ubytkowi masy ( $T_{maks}$ ).

– Kruchłość otrzymanych pianek określano zgodnie z normą ASTM C-421-61, jako procentowy ubytek masy 12 sześciennych kostek o boku 25 mm badanej pianki, podczas badania w prostopadłościenną skrzyni wykonanej z drewna dębowego, o wymiarach 190 x 197 x 197 mm, obracającej się wokół osi z prędkością 60 obr/min. Wypełnienie skrzyni stanowiły 24 kostki dębowe o wymiarach 20 x 20 x 20 mm. Ubytek masy, będący miarą kruchłości pianek ( $K$ ), obliczano z 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 (stosunek masy pianki do jej objętości geometrycznej) wyznaczano w odniesieniu do próbek w kształcie sześcianu o boku 50 mm wg normy ISO 845-1988.

– Przyspieszone starzenie pianek prowadzono w procesie termostataowania w ciągu 48 h w temp. 120 °C próbek w kształcie sześcianu o boku 50 mm.

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 w kierunku wzrostu przed termostataowaniem (mm),  $l$  – długość próbki w kierunku wzrostu po termostataowaniu (mm).

Ubytek masy pianek obliczano zgodnie z równaniem (3):

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

gdzie:  $m_0$  – masa próbki przed termostataowaniem (g),  $m$  – masa próbki po termostataowaniu (g).

Zmianę objętości geometrycznej obliczano zgodnie z równaniem (4):

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

gdzie:  $V_0$  – objętość próbki przed termostataowaniem (mm<sup>3</sup>),  $V$  – objętość próbki po termostataowaniu (mm<sup>3</sup>).

– Przewodnictwo cieplne pianek określano na podstawie współczynnika przewodzenia ciepła  $\lambda$ . Badano próbki pianki o wymiarach: 200 x 200 x 25 mm za pomocą aparatu FOX 200 firmy Lasercomp, w zakresie pomiarowym  $\lambda$  równym 20–100 mW/(m · K). Pomiaru wykonywano w seriach, w odstępach co 0,5 s, w średniej temperaturze pomiaru wynoszącej 10 °C (temperatura ciepłej płyty 20 °C, temperatura zimnej płyty 0 °C). Wartość współczynnika przewodzenia ciepła wyznaczano z równania 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).

– Nasiąkliwość i chłonność wody oznaczano wg normy DIN 53433, metodą polegającą na pomiarze masy próbki o wymiarach 150 x 150 x 25 mm przed zanurzeniem oraz po 24 h zanurzenia w wodzie destylowanej i jej powierzchniowym osuszeniu.

Nasiąkliwość wyznaczano ze wzoru (6):

$$N = \frac{m_N - m_s}{m_s} \cdot 100 \% \quad (6)$$

gdzie:  $N$  – nasiąkliwość po 24 h zanurzenia w wodzie (% mas.),  $m_N$  – masa próbki po 24 h zanurzenia (g),  $m_s$  – masa suchej próbki przed badaniem (g).

Chłonność  $Ch$  wyznaczano ze wzoru (7):

$$Ch = \frac{m_{Ch} - m_s}{m_s} \cdot 100 \% \quad (7)$$

gdzie:  $m_{Ch}$  – masa próbki po powierzchniowym osuszeniu (g),  $m_s$  – masa suchej próbki przed badaniem (g).

– Indeks tlenowy ( $OI$ ) otrzymanych pianek określano wg normy ASTM D 2863-1970 przy użyciu aparatu firmy Concept Equipment, z dokładnością do 0,1 %. Graniczne stężenie tlenu w mieszaninie tlenu z azotem, wystarczające do podtrzymania palenia się próbki ( $OI$ ) obliczano według równania (8):

$$OI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \cdot 100 \% \quad (8)$$

gdzie:  $[O_2]$  – graniczna zawartość tlenu (m<sup>3</sup>/h) w mieszaninie z azotem,  $[N_2]$  – zawartość azotu (m<sup>3</sup>/h) w mieszaninie z udziałem granicznej zawartości tlenu.

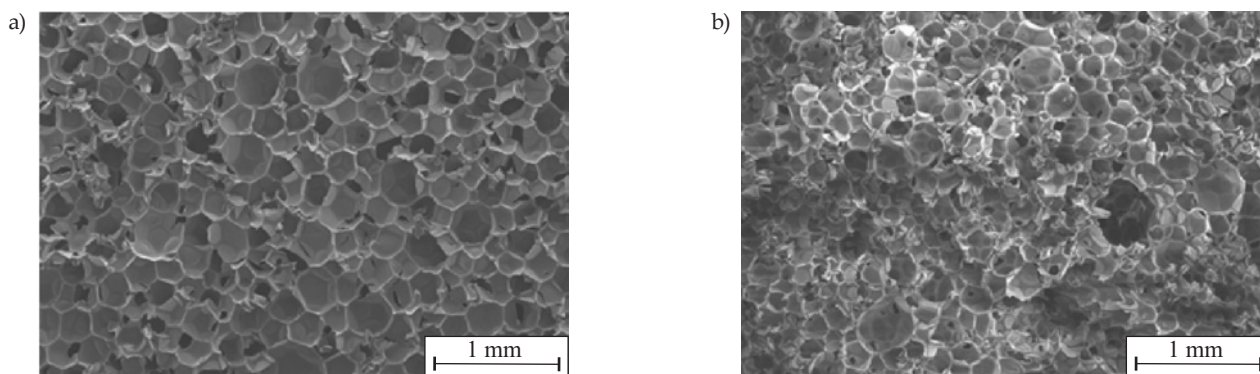


– Badania struktury zewnętrznej pianek prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy Hitachi.

– Badania struktury wewnętrznej i dyspersji napełniacza w osnowie PUR-PIR wykonano metodą mikrotomografii komputerowej ( $\mu$ CT) za pomocą mikrotomografu komputerowego SkyScan 1172 firmy Brücker.

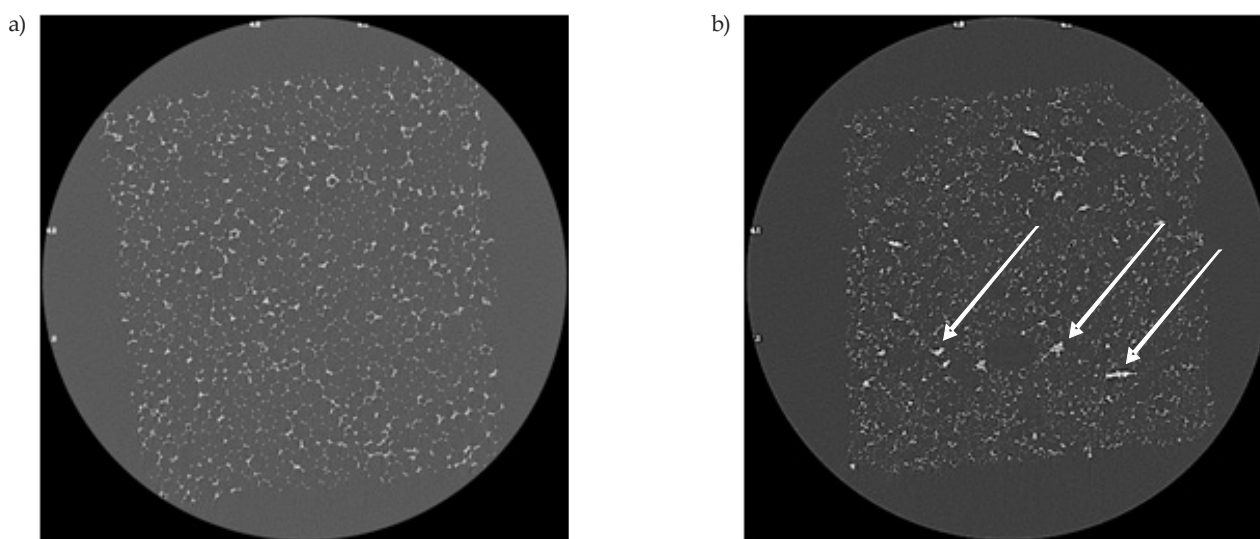
## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Otrzymane sztywne pianki PUR-PIR charakteryzowały się wartościami czasu startu ( $t_s$ ) w zakresie od 10 s w wypadku pianki wzorcowej DS0 do 18 s – pianki DS5, zawierającej największą ilość zmielonej kory dębu szypułkowego (25 % mas.), czas wzrostu ( $t_w$ ) DS0 wyniósł



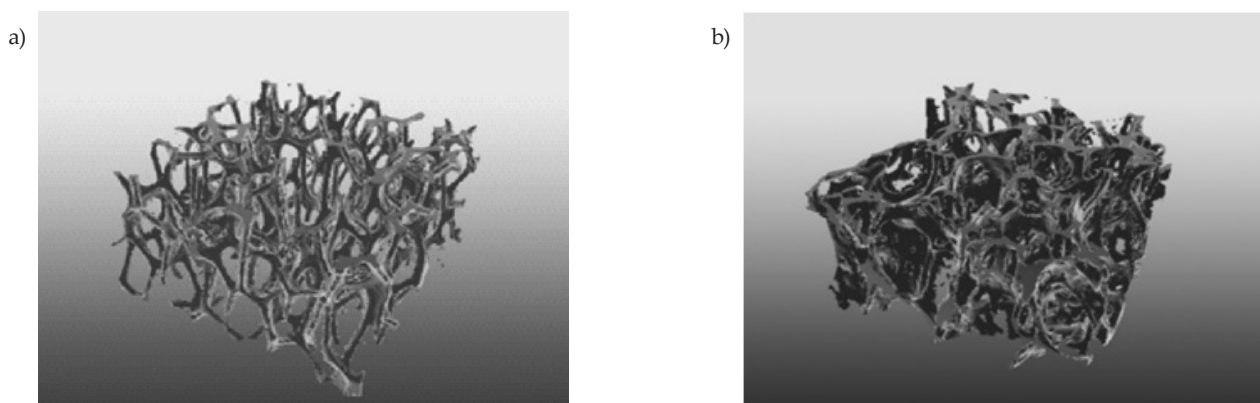
Rys. 1. Mikrofotografia SEM: a) pianki DS0, b) pianki DS5

Fig. 1. SEM micrographs: a) reference foam (DS0), b) modified foam (DS5)



Rys. 2. Mikrotomogram: a) pianki DS0, b) pianki DS5

Fig. 2. Microtomographic images: a) reference foam (DS0), b) modified foam (DS5)



Rys. 3. Wizualizacja 3D struktury wewnętrznej: a) pianki DS0, b) pianki DS5

Fig. 3. 3D visualization of internal structure: a) reference foam (DS0), b) modified foam (DS5)

34 s, natomiast w odniesieniu do pianek modyfikowanych zaobserwowano systematyczne zwiększanie wartości  $t_w$  do 66 s w wypadku DS5. Wartości czasu żelowania ( $t_z$ ) zwiększały się wraz z ilością wprowadzonego napełniacza, od 29 s – pianki wzorcowej do 54 s – pianki z 25 % mas. zawartością kory dębu.

Właściwości użytkowe otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR w istotnym stopniu zależą od ich struktury. Wpływ dodatku bionapełniacza na strukturę pianek oceniano na podstawie mikrofotografii SEM pianki wzorcowej oraz pianki zawierającej 25 % mas. mielonej kory dębu szypułkowego. W wypadku tych próbek wykonano także nieinwazyjne badanie mikrotomograficzne ( $\mu$ CT), umożliwiające ocenę struktury wewnętrznej przekroju pianki oraz trójwymiarową wizualizację wybranego jej wycinka (rys. 1–3).

Zaobserwowano, że pianka niezawierająca kory charakteryzuje się regularnymi wymiarami porów, bez zaburzeń strukturalnych. Natomiast struktura pianki modyfikowanej zmieloną korą dębu (DS5) zawiera nieregularne pory z dużą ilością zaburzeń struktury wynikających z obecności wbudowanych w osnowę cząstek bionapełniacza.

Mikrotomogram przekroju struktury wewnętrznej skanowanej pianki potwierdził te obserwacje, czyli regularność porów pianki wzorcowej oraz zakłócenia w strukturze pianki modyfikowanej spowodowane obecnością bionapełniacza, ponadto pozwolił na graficzne przedstawienie rozmieszczenia ziaren napełniacza na powierzchni przekroju (intensywniejsze białe punkty zaznaczone białą strzałką, rys. 2b). Stwierdzono, że rozmieszczenie ziaren zmieloną korą dębu szypułkowego w osnowie pianki poliuretanowej było nieuporządkowane.

Metodą mikrotomografii wykonano także trójwymiarową wizualizację wewnętrznej struktury (rys. 3a i 3b) dowolnie wybranego sześciennego fragmentu badanej pianki, potwierdzającej istotne zmiany kształtu komórek oraz rozrzutu wymiarów porów w piankach po wprowadzeniu zmieloną korą dębową do osnowy PUR-PIR.

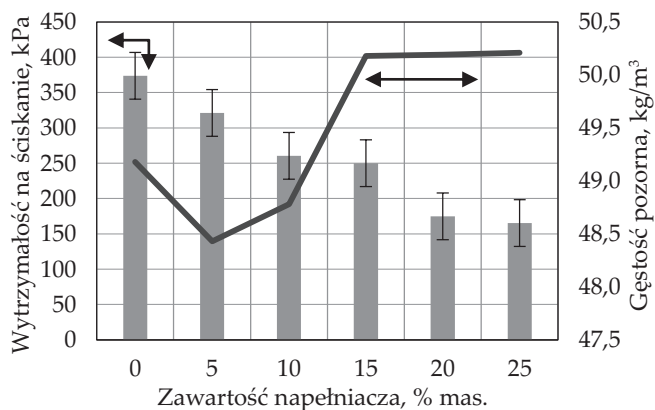
Gęstość pozorna to jeden z najważniejszych czynników decydujących o właściwościach mechanicznych sztywnych pianek PUR-PIR. Stwierdzono, że wprowadzenie bionapełniacza do osnowy poliuretanowej powoduje nieznaczne zwiększenie gęstości pozornej pianki wraz ze zwiększającym się jego udziałem. Gęstość pozorna pianki DS0 była równa  $49,18 \text{ kg/m}^3$ , natomiast pianki DS5 zawierającej 25 % mas. bionapełniacza wynosiła  $50,21 \text{ kg/m}^3$  (rys. 4).

Wytrzymałość otrzymanych materiałów na ściskanie w kierunku prostopadłym zmniejszała się po wprowadzeniu do osnowy PUR-PIR bionapełniacza, z 373 kPa (DS0) do 165 kPa (DS5). Wynikało to ze zmian strukturalnych (rys. 2 i 3) powstałych w osnowie PUR-PIR po wprowadzeniu do niej zmieloną korą dębu szypułkowego. Obecność nieregularnych porów oraz zakłóceń struktury wpływała na zmniejszenie wytrzymałości próbek. W tym wypadku zmiana gęstości była niewielka, nie zauważono więc wpływu gęstości pozornej na wytrzymałość na ściskanie otrzymanych pianek (rys. 4).

Wraz ze zwiększającą się zawartością zmieloną korą dębową w osnowie PUR-PIR zmniejszała się też kruchość wszystkich modyfikowanych pianek. Zaobserwowano wyraźną zależność kruchości pianek od ilości wprowadzonego do osnowy bionapełniacza. Największą kruchość, wynoszącą 40 %, wykazywała pianka wzorcową DS0, natomiast najmniejszą, równą 21 %, pianka zawierająca 25 % mas. zmieloną korą dębu szypułkowego (rys. 5). Zmniejszenie kruchości wynikało z obecności w piankach modyfikowanych mniejszych komórek o grubszych ściankach (rys. 1b).

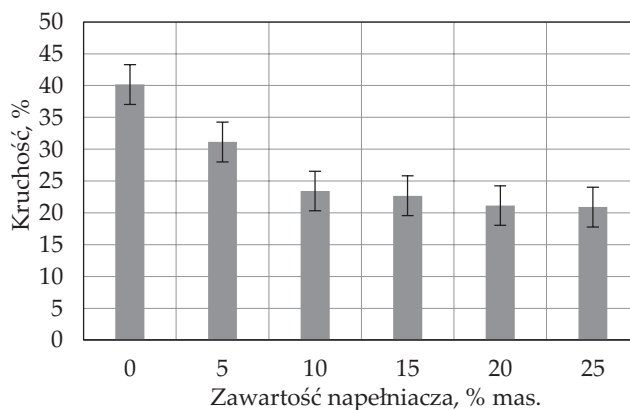
Materiały termoizolacyjne powinny wykazywać przede wszystkim dużą odporność termiczną, niewielką palność oraz małą wartość współczynnika przewodzenia ciepła.

Analiza termogravimetryczna (TG) otrzymanych próbek pianki PUR-PIR wykazała, że po wprowadzeniu zmieloną korą dębu szypułkowego do osnowy poliure-



Rys. 4. Zależność wytrzymałości na ściskanie i gęstości pozornej sztywnych pianek PUR-PIR od zawartości napełniacza

Fig. 4. Dependence of compressive strength and apparent density of rigid PUR-PIR foams on the filler content



Rys. 5. Zależność kruchości sztywnych pianek PUR-PIR od zawartości napełniacza

Fig. 5. Dependence of brittleness of rigid PUR-PIR foams on the filler content

tanu zwiększały się wartości  $T_5$  i  $T_{10}$  pianki PUR-PIR, nie zmieniała się natomiast wartość  $T_{maks}$  (tabela 3). Wynika to z większej odporności termicznej bionapełniacza niż osnowy poliuretanowej w atmosferze gazu obojętnego, ponieważ zawarte w korze dębowej związki organiczne w wyższej temperaturze ulegają termicznemu rozkładowi a nie utlenieniu.

**T a b e l a 3.** Wyniki analizy TG pianek DS0 i DS5 oraz kory dębu szypułkowego

**T a b l e 3.** Results of thermogravimetric analyses of DS0 and DS5 foams and oak bark

Symbol próbki	$T_5$ , °C	$T_{10}$ , °C	$T_{maks}$ , °C
DS0	195	240	340
DS5	225	260	340
Kora dębową	250	270	350

Poważnym problemem wynikającym z użytkowania pianek PUR jest ich palność oraz związane z tym uwalnianie toksycznych gazów, a także emisja dużych ilości dymu w trakcie spalania. Parametrem charakteryzującym odporność na płomień materiałów polimerowych jest indeks tlenowy (OI). Pianka DS0 wykazywała największą wartość tego parametru, wynoszącą 27,3 %. Dodatek do osnowy PUR-PIR zmielonej kory dębu szypułkowego powodował zmniejszenie OI do 26,5 %. Jest to związane z budową chemiczną bionapełniacza. Zawarte w nim związki celulozowe i lignina łatwo ulegają spalaniu w utleniającej atmosferze płomienia.

Na podstawie wyników przyspieszonych badań starzeniowych otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR stwierdzono, że ubytki masy nie przekraczają 0,7 %, zmiany wymiarów liniowych -0,8 %, a zmiany objętości geometrycznej -1,5 %. Wytworzone zmodyfikowane pianki PUR-PIR spełniają całkowicie wymagania określone dla tego typu materiałów stosowanych w przemyśle.

Dodatek bionapełniacza do osnowy PUR-PIR spowodował nieznaczne zwiększenie współczynnika przewodzenia ciepła  $\lambda$  otrzymanych pianek z 22 mW/(m · K) pianki wzorcowej DS0 do 24 mW/(m · K) pianki DS5.

Obecność kory dębowej w modyfikowanych piankach przyczyniła się do nieznacznego zmniejszenia ich nasiąkliwości i chłonności wody. Parametry te wynosiły, odpowiednio, 10,9 % i 2,6 % pianki wzorcowej oraz 10,7 % i 2,5 % pianki z największą zawartością bionapełniacza. Także wartości nasiąkliwości i chłonności wody pozwalają na zastosowanie wytworzonych pianek jako materiałów izolacyjnych w budownictwie, nawet w środowisku o dużej wilgotności [28].

## PODSUMOWANIE

Opracowano nowe receptury sztywnych pianek PUR-PIR modyfikowanych zmieloną korą dębu szypułkowego. Wykazano, że modyfikowane pianki PUR-PIR charakteryzują się bardzo korzystnymi właściwościami

użytkowymi, takimi jak: niewielka kruchość, mała chłonność wody, dobra odporność na starzenie, nieduży współczynnik przewodzenia ciepła, a jednocześnie niewysokim kosztem wytwarzania.

## LITERATURA

- [1] Zajchowski S., Tomaszewska J.: „Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa II/2008”, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie, Lublin 2008, str. 183–188.
- [2] Segerholm B.K., Ibach R., Westin M.: *BioResources* **2012**, 7, 4575.
- [3] Gozdecki C., Wilczynski A.: *Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW. Forestry and Wood Technology* **2015**, 91, 65.
- [4] Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J.: „Materiały poliuretanowe”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014, str. 11–19.
- [5] Czupryński B.: „Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów”, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2004, str. 9–15.
- [6] Szycher M.: “Szycher’s handbook of polyurethanes”, CRC Press., Washington 1999.
- [7] Swinarew B.: *Przetwórstwo tworzyw* **2014**, 20, 252.
- [8] Swinarew B.: *Przetwórstwo tworzyw* **2015**, 21, 428.
- [9] Żabski L., Papiński J.: *Izolacje* **2012**, 6, 54.
- [10] „Rozporządzenie Ministra Transportu, Budownictwa i Gospodarki Morskiej z dnia 5 lipca 2013 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie”, Dz.U. 2013 poz. 926.
- [11] Prociak A.: „Materiały poliuretanowe nowej generacji”, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2008.
- [12] Król P., Król B., Chmielarz P. i in.: *Przemysł Chemiczny* **2015**, 94, 558.  
<http://dx.doi.org/10.15199/62.2015.4.14>
- [13] Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Borowicz M. i in.: *Polimery* **2015**, 60, 586.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.586>
- [14] Lubczak J., Łukasiewicz B., Myśliwiec B.: *Journal Applied Polymer Science* **2013**, 127, 2057.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.37738>
- [15] Zarzyka I.: *Journal Applied Polymer Science* **2011**, 120, 1624.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.33069>
- [16] Kausar A.: *Advances in Materials Science* **2015**, 15, 14.  
<http://dx.doi.org/10.1515/adms-2015-0019>
- [17] Kirpluks M., Cabulis U., Zeltins V. i in.: *Autex Research Journal* **2014**, 14, 259.  
<http://dx.doi.org/10.2478/aut-2014-00>
- [18] Santos dos D.J., Tavares L.B., Batalha G.F.: *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* **2012**, 54, 211.
- [19] Kurańska M., Prociak A., Kirpluks M. i in.: *Composites Science and Technology* **2013**, 75, 70.



- <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.11.014>
- [20] Geller S., Weissenborn O., Gude M. i in.: *Polimery* **2016**, 61, 125.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.125>
- [21] Hatakeyama H., Ohsuga T., Hatakeyama T.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2014**, 118, 23.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-014-3959-0>
- [22] Luo X., Mohanty A., Misra M.: *Industrial Crops and Products* **2013**, 47, 13.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.01.040>
- [23] Park S.H., Oh K.W., Kim S.H.: *Composites Science and Technology* **2013**, 86, 82.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.07.006>
- [24] Seydibeyoglu M.O., Oksman K.: *Composites Science and Technology* **2008**, 68, 908.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.08.008>
- [25] Aranguren M.L., Gonzalez J.F., Mosiewicki M.A.: *Polymer Testing* **2012**, 31, 7.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.09.001>
- [26] Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J.: *Journal of Porous Material* **2011**, 18, 631.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10934-010-9419-8>
- [27] Surmiński J.: „Kora: budowa anatomiczna, skład chemiczny, możliwości wykorzystania”, Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań 1996.
- [28] Radziszewska-Zielina E.: *Przegląd Budowlany* **2009**, 4, 32.

Otrzymano 10 X 2016 r.

## WROCLAWSKIE CENTRUM BADAŃ EIT+

zaprasza na pierwsze seminarium

### „Bezpieczeństwo stosowania materiałów w produktach innowacyjnych – NANOTOX”

Wrocław, 24 października 2017 r.

Rosnąca popularność nanomateriałów oraz ich obecność w innowacyjnych produktach i niemal w każdej dziedzinie życia, wymaga rzetelnej wiedzy na temat bezpieczeństwa ich stosowania oraz ich wpływu na środowisko. Ogromne znaczenie ma zatem przedstawienie potencjalnych zagrożeń wynikających ze stosowania tych materiałów oraz sprawdzonych metod badawczych do oceny ich właściwości.

#### Tematyka:

- „Nanotechnologia i nanomateriały – definicje, odmienne właściwości, wytwarzanie nanoczątek o określonych właściwościach” (EIT+)
- „Polskie i Europejskie normy prawne dotyczące wytwarzania i komercyjnego stosowania nanomateriałów, bezpieczeństwo pracy z nanomateriałami” (EIT+)
- „Zastosowania nanomateriałów w przemyśle” (prezentacja firmy NanoPure)
- „Metody charakteryzacji nanomateriałów – charakteryzacja fizykochemiczna, charakteryzacja nanotoksykologiczna” (EIT+)
- „Certyfikat NanoSop” (prezentacja TUV Sud Polska)

Udział w konferencji jest bezpłatny.

Zgłoszenia prosimy wysyłać na adres mailowy: [komunikacja@eitplus.pl](mailto:komunikacja@eitplus.pl).

Zgłoszenie powinno zawierać: imię i nazwisko, pełną nazwę firmy/institucji wraz z adresem pocztowym, mail, nr tel.

**Miejsce konferencji:** Wrocławskie Centrum Badań EIT+, ul. Stabłowicka 147, Wrocław.

**Informacje:** Anna Kolbe-Penek, tel. +48 502 397 298, Klaudia Piątek: +40 519 186 532, e-mail: [komunikacja@eitplus.pl](mailto:komunikacja@eitplus.pl)