MECHANIKA
CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
MECHANICS
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ
1-M/2009
ZESZYT 3
ROK 106
ISSUE 3
YEAR 106

ALEKSANDER PROCIAK, SŁAWOMIR MICHAŁOWSKI*

SZTYWNE PIANKI POLIURETANOWE MODYFIKOWANE SUROWCAMI ODNAWIALNYMI

RIGID POLYURETHANE FOAMS MODIFIED WITH RENEWABLE RAW MATERIALS

S t r e s z c z e n i e

Badano wpływ surowców odnawialnych w postaci poliolu z oleju rzepakowego i włókna lnianego na wybrane właściwości sztywnych pianek poliuretanowych. Otrzymano materiały porowate o gęstości pozornej w zakresie 30-40 kg/m^3 i anizotropowej strukturze komórkowej. Dokonano oceny wpływu napełniacza włóknistego na przebieg procesu spieniania, strukturę komórkową oraz właściwości mechaniczne i termoizolacyjne otrzymanych materiałów porowatych. Stwierdzono możliwość zwiększenia surowców biodegradowalnych w recepturach pianek sztywnych bez pogorszenia ich właściwości fizyko-mechanicznych.

Słowa kluczowe: sztywne pianki poliuretanowe, poliol z oleju rzepakowego, włókno lniane

A b s t r a c t

Influence of renewable raw materials as rapeseed oil-based polyol and flax fibers on selected properties of rigid polyurethane foams was investigated. Cellular materials with apparent density 30-40 kg/m^3 and anisotropic cell structure were prepared. The influence of fiber filler on foaming process, cell structure, mechanical and heat insulating properties of the porous materials was estimated. Possibility of increasing biodegradable raw materials in formulation of rigid foams was found without worsening their physical-mechanical properties.

Keywords: rigid polyurethane foams, rapeseed oil-based polyol, flax fiber

* Dr inż. Aleksander Prociak, dr inż. Sławomir Michałowski, Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1. Wprowadzenie

Sztywne pianki poliuretanowe wzbudzają coraz większe zainteresowanie, jako najlepszy komercyjnie dostępny materiał termoizolacyjny. Obecnie, pomimo światowego kryzysu, nadal wzrasta zużycie surowców poliuretanowych w zakresie wytwarzania pianek sztywnych i szacuje się, że w roku 2012 wyniesie prawie 4,5 mln ton [1]. Jednocześnie, zrównoważony rozwój w dziedzinie materiałów poliuretanowych spowodował intensywny rozwój badań dotyczących wprowadzenia surowców odnawialnych w miejsce dotychczas stosowanych polioli pochodzenia petrochemiczego [2,3]. Źródłem nowych surowców do syntezy polioli są przede wszystkim oleje roślinne takie jak: sojowy, palmowy i rzepakowy [2-4]. Ponadto udział biodegradowalnych składników pochodzenia roślinnego w układach poliuretanowych można zwiększyć poprzez zastosowanie włókien naturalnych takich jak len, konopie, sizal [4,5].

Prezentowane badania miały na celu określenie możliwości zwiększenia udziału surowców odnawialnych w układach poliuretanowych przeznaczonych do otrzymywania pianek sztywnych. Polska jest krajem, w którym istnieją szerokie możliwości uprawy rzepaku i lnu. Dlatego w prowadzonych pracach surowce te zostały wykorzystane odpowiednio do wytworzenia poliolu z oleju rzepakowego i glikolu dietylenowego oraz włókien lnianych. Stosując wspomniane składniki biodegradowalne otrzymano sztywne pianki poliuretanowe oraz dokonano oceny ich struktury komórkowej i właściwości istotnych z aplikacyjnego punktu widzenia.

2. Omówienie wyników badań

2.1. Surowce i warunki spieniania

Opracowano recepturę sztywnej pianki poliuretanowej zawierającej poliol otrzymany z oleju rzepakowego. Receptura ta była następnie modyfikowana poprzez wprowadzenie włókna lnianego o długości do 1 mm. Pianki poliuretanowe otrzymywano metodą jednoetapową z układów dwukomponentowych. Komponent A zawierał składniki poliolowe i różne dodatki, w tym: substancję powierzchniowo czynną, katalizator, środki spieniające oraz włókno lniane. Do komponentu A dodawano izocyjanian (komponent B) i całość intensywnie mieszano przez 10s, a następnie tak uzyskaną mieszaninę wlewano do formy, w której zachodził proces spieniania swobodnego w kierunku poziomym. Ogólną recepturę otrzymywanych pianek poliuretanowych przedstawiono w tabeli 1.

Układy poliuretanowe modyfikowano poprzez zmianę ilości i rodzaju włókna lnianego, a także korygując ilość wody jako czynnika spieniającego, tak aby porównywane materiały referencyjny i modyfikowane charakteryzowały się podobną gęstością. Jako dodatkowy porofor fizyczny zastosowano cyklopentan.

Procesy spieniania realizowano w formie o długości 60 cm i szerokości 30 cm, która umożliwiała swobodny wzrost mieszaniny reakcyjnej w kierunku poziomym. Natomiast wzrost w kierunku pionowym ograniczony był do 5 cm.

Wprowadzenie włókna lnianego do poliolu powoduje znaczny wzrost lepkości mieszaniny. W przypadku 15 % wag. dodatku włókna lnianego do mieszaniny poliolu petroche-

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

micznego z poliolem z oleju rzepakowego (w stosunku wagowym 70:30) następuje wzrost lepkości z ok. 1500 do prawie 9000 mPa·s.

Tabela 1

Receptura sztywnych pianek poliuretanowych

Surowce	Typ	Części wagowe
Poliol petrochemiczny	Alfapol RF-551	70-100
Poliol z oleju rzepakowego	PK09	0-30
Włókno naturalne	Włókno lniane	0-15
Substancja powierzchniowo czynna	L-6900	1,8
Katalizator	DMCHA	1,9
Woda	komunalna	1,5
Porofory fizyczne	cyklopentan	12
Izocyjanian	PM 200	Indeks NCO 110

2.2. Struktura i właściwości otrzymanych materiałów porowatych

W wyniku zastąpienia 30 % wag. poliolu petrochemicznego RF-551 poliolem z oleju rzepakowego następuje wyraźne pogorszenie właściwości mechanicznych otrzymanych pianek sztywnych, przy czym jest to widoczne i istotne szczególnie w kierunku prostopadłym do kierunku spieniania układu poliuretanowego. Ponadto taka modyfikacja przedmieszki poliolowej powoduje zmiany struktury komórkowej otrzymywanych pianek. Zwiększenie anizotropii komórek i wydłużenie ich w kierunku swobodnego wzrostu (poziomym) mieszaniny reakcyjnej korzystnie wpływa na właściwości termoizolacyjne tworzywa modyfikowanego. Podczas pomiarów współczynnika przewodzenia przepływ ciepła następuje w kierunku prostopadłym do kierunku wydłużenia komórek w piance.

Zaobserwowano, że modyfikacja układu poliuretanowego włóknem lnianym w ilości do 15% wag. (w stosunku do składników poliolowych) nie powoduje znaczącego zakłócenia procesu ekspansji mieszaniny reakcyjnej, co m.in. mogłoby skutkować podwyższeniem gęstości pozornej materiałów piankowych. Porównanie wybranych właściwości otrzymanych pianek PUR przedstawiono w tabeli 2.

Uzyskane rezultaty wskazują, że wprowadzenie włókna lnianego do układów poliuretanowych zawierających poliol z oleju rzepakowego nie tylko umożliwia zwiększenie udziału surowców odnawialnych w piankach sztywnych, ale również nieznacznie poprawia ich właściwości mechaniczne. Istotna jest szczególnie wyraźna poprawa wytrzymałości na ściskanie w najbardziej krytycznym kierunku prostopadłym (P2) do kierunku wydłużenia komórek. Jest to m.in. związane z anizotropią komórek. W przypadku pianki referencyjnej i zmodyfikowanej dodatkiem włókien lnianych (PPRWL5) wartości współczynnika anizotropii są najwyższe. Oznacza to bardziej izotropową strukturę komórkową i lepszą stabilność wymiarową tych pianek w porównaniu do pozostałych analizowanych materiałów.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Tabela 2

Wybrane właściwości sztywnych pianek poliuretanowych

Właściwość	Rodzaj pianki PUR				
	PR	PPR	PPRWL5	PPRWL10	PPRWL15
Zawartość poliolu rzepakowego w przedmieszce poliolowej, % wag.	0	30	30	30	30
Dodatek włókna lnianego na 100 g polioli	0	0	5	10	15
Współczynnik anizotropii komórek w przekroju pionowym bocznym	0,53	0,51	0,48	0,49	0,56
Zawartość komórek zamkniętych	98,5	91,7	94,9	96,1	95,8
Gęstość pozorna, kg/m^3	35,4	35,0	35,6	35,4	36,3
Współczynnik przewodzenia ciepła, mW/m·K	20,5	20,2	20,9	20,8	21,0
Wytrzymałość przy 10% ściskaniu, kPa					
w kierunku równoległym	238,9	177,7	184,4	213,9	186,0
w kierunku prostopadłym 1	121,2	78,8	88,4	93,4	80,5
w kierunku prostopadłym 2	84,6	53,0	87,7	73,3	70,1

3. Wnioski

Olej rzepakowy jest interesującym odnawialnym źródłem surowca do wytwarzania polioli przeznaczonych zarówno do produkcji poliuretanowych pianek sztywnych, jak i ich kompozytów z włóknami naturalnymi.

Modyfikacja układu poliuretanowego poliolem z oleju rzepakowego powoduje plastyfikację matrycy polimerowej i nieznacznie zwiększa anizotropię struktury komórkowej pianek formowanych w postaci płyt cienkościennych.

Wprowadzenie taniego włókna lnianego w ilości do 15% wag. w stosunku do przedmieszki poliolowej umożliwia zwiększenie udziału składników biodegradowalnych, przy zachowaniu wystarczającej płynności układu poliuretanowego i bez pogorszenia właściwości produktu piankowego.

Wsparcie finansowe badań:
Umowa o dofinansowanie projektu nr *UDA-POIG.01.03.01-24-092/08-00* z dnia *26 lutego 2009r. pt. „Nowe przyjazne dla środowiska kompozyty polimerowe z wykorzystaniem surowców odnawialnych”* realizowana w ramach Działania 1.3 PO IG, Poddziałania 1.3.1. Projekt współfinansowany ze środków *Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego* oraz ze środków *budżetu państwa* w ramach *Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013*.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Literatura

[1] Peacock R., *Reviewed and Revised – The Global Polyurethane Industry 2005 – 2012: Future Prospects in an Uncertain World*, UTECH Europe, Conference Papers on CD. Maastricht 2009.
[2] Prociak A., *Poliuretanowe materiały termoizolacyjne nowej generacji*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, *2008.*
[3] Petrović Z.S., *Polyurethanes from Vegetable Oils*, Polymer Reviews, *2008, 48, 109.*
[4] Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T.(editors), *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, CRC Press, 2005.
[5] Błędzki A.K., Zhang W.,Chate A., *Composites Science and Technology 2001*, 61, 2405.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ