

# **Politechnika Krakowska**

**im. Tadeusza Kościuszki**

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Katedra Chemii i Technologii Polimerów

**PRACA DOKTORSKA**

Termoizolacyjne bio-pianki poliuretanowe  
o zmniejszonej palności

**mgr inż. Marcin Zemła**

Promotor: prof. dr hab. inż. Aleksander Prociak  
Promotor pomocniczy: dr inż. Sławomir Michałowski

Kraków 2024





Narodowe Centrum  
Badań i Rozwoju

Niniejsza praca doktorska została częściowo zrealizowana w ramach projektu pt. „Rozwój biomateriałów modyfikowanych nanokrystaliczną celulozą do zastosowań termoizolacyjnych w niskich temperaturach”, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, umowa nr M-ERA.NET2/2017/2/2018





Chciałbym serdecznie podziękować  
Promotorowi **prof. dr. hab. inż. Aleksandrowi Prociakowi**  
za nieocenioną pomoc, cenne wskazówki i poświęcony czas  
w trakcie powstawania mojej pracy doktorskiej

Promotorowi pomocniczemu **dr. inż. Sławomirowi Michałowskiemu**  
za przekazaną wiedzę, cierpliwość oraz pomoc  
w trakcie powstawania mojej pracy doktorskiej

Całemu zespołowi **Technologii Materiałów i Biomateriałów Poliuretanowych**  
za miłą atmosferę i cenne dyskusje

**Angelice Krawętkowskiej**  
za ogromne wsparcie i pomoc w korekcie pracy doktorskiej

**Moim rodzicom**  
za ogromne wsparcie i motywację



## Spis treści

Wykaz skrótów .....	11
CZEŚĆ LITERATUROWA .....	13
1. Wprowadzenie .....	15
2. Podstawowe surowce do wytwarzania poliuretanowych materiałów piankowych.....	17
2.1. Surowce poliolowe .....	17
2.2. Surowce izocyjanianowe .....	22
2.3. Katalizatory .....	26
2.4. Substancje powierzchniowo czynne .....	27
2.5. Porofory .....	28
2.6. Substancje zmniejszające palność .....	30
2.6.1. Związki zawierające halogeny.....	30
2.6.2. Związki zawierające fosfor i/lub azot.....	31
2.6.3. Związki mineralne .....	33
2.6.4. Związki zawierające bor .....	34
2.6.5. Inne substancje zmniejszające palność.....	34
3. Zasady działania substancji zmniejszających palność.....	36
3.1. Działanie substancji zmniejszających palność w fazie gazowej .....	36
3.2. Działanie substancji zmniejszających palność w fazie skondensowanej .....	37
4. Poliuretanowe materiały piankowe .....	38
4.1. Podział i zastosowanie .....	38
4.2. Charakterystyka zamkniętokomórkowych sztywnych pianek poliuretanowych..	39
5. Ograniczenie palności sztywnych pianek poliuretanowych.....	41
6. Wnioski z części literaturowej.....	51
CEL I ZAKRES PRACY .....	53
SCHEMAT PRACY BADAWCZEJ .....	55
BADANIA WŁASNE .....	57

7.	Stosowane surowce .....	59
7.1.	Synteza bio-polioli .....	59
7.2.	Podstawowe surowce do syntezy materiałów piankowych .....	60
7.3.	Substancje zmniejszające palność .....	62
8.	Synteza bio-polioli .....	64
8.1.	Synteza bio-poliolu 1.6Hex .....	64
8.2.	Synteza bio-poliolu TRE_TEA .....	65
8.3.	Metody badań bio-polioli .....	66
8.4.	Charakterystyka otrzymanych bio-polioli .....	68
9.	Poliuretanowe materiały piankowe .....	70
9.1.	Opis syntezy .....	70
9.2.	Metody badań pianek .....	72
9.2.1.	Analiza procesu spieniania kompozycji poliuretanowych oraz poliuretanowo-poliizocyjanurowych .....	72
9.2.2.	Analiza właściwości fizycznych .....	73
9.2.3.	Analiza palności .....	75
10.	Omówienie wyników badań materiałów piankowych .....	78
10.1.	Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane addytywnymi substancjami zmniejszającymi palność .....	78
10.1.1.	Kompozycje piankowe .....	78
10.1.2.	Reaktywność kompozycji piankowych .....	79
10.1.3.	Właściwości fizyko-mechaniczne pianek .....	82
10.1.4.	Parametry procesu spalania pianek .....	87
10.2.	Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane układami złożonymi z addytywnych i reaktywnych substancji zmniejszających palność .....	95
10.2.1.	Kompozycje piankowe .....	96
10.2.2.	Reaktywność kompozycji piankowych .....	96
10.2.3.	Właściwości fizyko-mechaniczne pianek .....	99

10.2.4.	Parametry procesu spalania pianek.....	105
10.3.	Sztywne pianki poliuretanowe otrzymane metodą ciągłą .....	112
10.3.1.	Kompozycje piankowe.....	113
10.3.2.	Właściwości fizyko-mechaniczne pianek.....	113
10.3.3.	Parametry procesu spalania pianek.....	117
10.4.	Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane proszkowymi substancjami zmniejszającymi palność .....	120
10.4.1.	Kompozycje piankowe .....	120
10.4.2.	Reaktywność kompozycji piankowych .....	121
10.4.3.	Właściwości fizyko-mechaniczne pianek.....	123
10.4.4.	Parametry procesu spalania pianek.....	130
10.5.	Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe z udziałem bio-poliolu TRE_TEA ...	135
10.5.1.	Kompozycje piankowe .....	135
10.5.2.	Reaktywność kompozycji piankowych .....	136
10.5.3.	Właściwości fizyko-mechaniczne pianek.....	140
10.5.4.	Parametry procesu spalania pianek.....	143
10.6.	Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe o różnych wartościach indeksu izocyjanianowego .....	149
10.6.1.	Kompozycje piankowe .....	149
10.6.2.	Reaktywność kompozycji piankowych .....	150
10.6.3.	Właściwości fizyko-mechaniczne pianek.....	151
10.6.4.	Parametry procesu spalania pianek.....	154
10.7.	Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe otrzymane metodą ciągłą.....	158
10.7.1.	Kompozycje piankowe .....	159
10.7.2.	Właściwości fizyko-mechaniczne pianek.....	159
10.7.3.	Parametry procesu spalania pianek.....	165
11.	Podsumowanie i wnioski z badań własnych .....	171
	Streszczenie .....	173

Abstract .....	174
Bibliografia .....	175
Wykaz osiągnięć naukowych.....	189

## Wykaz skrótów

AHP	fosfinian glinu
ATH	wodorotlenek glinu
PMDI	polimeryczny diizocyjanian difenylometylenu
TEP	fosforan trietylu
DMPP	n-propylofosfonian dimetylu
C	cyklopentan
EHC	efektywne ciepło spalania
GPC	chromatografia żelowa (z ang. <i>gel permeation chromatography</i> )
HFO	cis-1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-buten (Opteon™ 1100)
HRC	zdolność do wydzielania ciepła
IFR	układ pęczniejących substancji zmniejszających palność (z ang. <i>intumescent flame retardant</i> )
I <sub>NCO</sub>	indeks izocyjanianowy
LOI	graniczny indeks tlenowy (z ang. <i>limited oxygen index</i> )
MARHE	maksymalna średnia szybkość emisji ciepła
PCFC	mikrokalorymetr pirolizy i spalania
pHRR	maksymalne szybkości wydzielania ciepła w poszczególnych etapach rozkładu podczas badania z zastosowaniem PCFC
pHRR <sub>c</sub>	maksymalna szybkość wydzielania ciepła podczas testu z zastosowaniem kalorymetru stożkowego
PUR-PIR	poliuretanowo-poliizocyjanurowe
RE	N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonian dietylu
RM	(hydroksymetylo)fosfonian dietylu
SPPUR	szttywne pianki poliuretanowe
SZP	substancja zmniejszająca palność

THR	całkowita ilość wydzielonego ciepła w badaniu z zastosowaniem PCFC
THR <sub>c</sub>	całkowita ilość wydzielanego ciepła podczas testu z zastosowaniem kalorymetru stożkowego
T <sub>m</sub>	maksymalna temperatura spalania zmierzona kamerą termowizyjną
TRE_TEA	bio-poliol otrzymany przez transestryfikację oleju rzepakowego trietanolaminą
TSR	całkowita ilość wydzielanego dymu (z ang. <i>total smoke release</i> )
T <sub>sm</sub>	średnia maksymalnych temperatur podczas badania z użyciem kamery termowizyjnej
T <sub>1</sub> , T <sub>2</sub> , T <sub>3</sub>	temperatury występowania maksymalnych szybkości wydzielania ciepła podczas badania z zastosowaniem PCFC
t <sub>5</sub>	czas spalania 5 cm próbki
1.6Hex	bio-poliol otrzymany przez epoksydację oleju rzepakowego i otwarcie pierścieni oksiranowych 1.6-heksanodiolem



# **CZEŚĆ LITERATUROWA**



## 1. Wprowadzenie

Poliuretany (PUR) są grupą polimerów zawierających w swojej strukturze charakterystyczne wiązanie uretanowe. Otrzymywane są w reakcji poliaddycji izocyjanianów oraz związków zawierających grupy hydroksylowe. Są stosowane w wielu gałęziach przemysłu między innymi w izolacji termicznej oraz akustycznej, budownictwie, meblarstwie, tapicerstwie, przemyśle samochodowym, powłokach, klejach i sprzęcie medycznym [1–4]. Tak szerokie zastosowanie materiałów poliuretanowych jest możliwe ze względu na możliwość modyfikacji ich właściwości przez zastosowanie odpowiednich surowców podczas syntezy.

Obecnie PUR są jednym z najważniejszych tworzyw polimerowych [5]. Wartość rynku tworzyw PUR w 2021 roku szacowana była na 77,9 miliarda USD. Według przewidywań wartość rynku wzrośnie do 105,3 miliarda USD w 2026 roku [6]. Wśród wszystkich materiałów PUR największą skalą produkcji cieszą się pianki. Wartość globalnej produkcji pianek PUR w 2020 roku wyniosła 37,8 miliarda USD i przewiduje się jej wzrost do 54,3 miliarda USD w 2025 roku [6]. Wielkość produkcji tworzyw PUR w 2022 roku wyniosła blisko 25,8 mln ton i prognozowany jest jej wzrost do 31,3 mln ton w roku 2030, z tego około 26% stanowi produkcja sztywnej pianki poliuretanowej (SPPUR) [7,8]. Największe zastosowanie tworzyw PUR jest w Ameryce Północnej oraz Europie - odpowiednio około 33 i 27% wartości światowego rynku PUR [9–11].

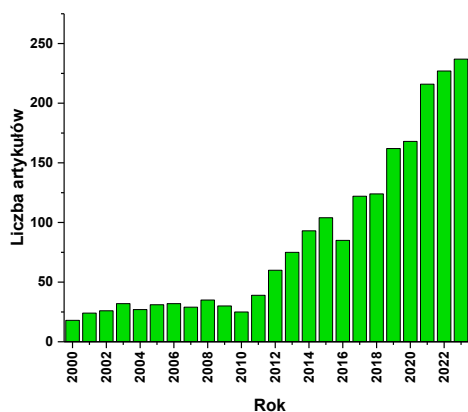
SPPUR charakteryzują się dobrymi właściwościami termoizolacyjnymi, wysoką wytrzymałością mechaniczną przy małej gęstości pozornej, małą chłonnością wody, dobrą przyczepnością do różnych powierzchni [3,12,13]. Właściwości te pozwalają na użycie pianek w izolacji termicznej budynków i urządzeń grzewczych oraz chłodniczych, między innymi jako rdzenie płyt warstwowych, rur preizolowanych, a także w postaci natrysku w miejscu zastosowania [5]. Jednak ze względu na swoją organiczną budowę oraz rozbudowaną powierzchnię właściwą SPPUR są łatwopalne, dlatego zastosowanie ich w budownictwie może być dopuszczone, gdy spełnią kryteria bezpieczeństwa dotyczące zachowania podczas spalania. Osiągnięcie tych wymogów jest możliwe przez dodawanie środków zmniejszających ich palność podczas wytwarzania materiałów piankowych. Dodatek substancji zmniejszających palność (SZP) powinien spowodować spowolnienie rozprzestrzeniania się ognia lub jego zagaszenie oraz zmniejszenie emisji dymów i toksycznych produktów rozkładu tworzywa [14]. Zmniejszenie szybkości spalania tworzywa może pozwolić na bezpieczną ewakuację ludzi oraz ułatwia zagaszenie pożaru, co skutkuje zmniejszeniem strat materialnych. Ograniczenie emisji

dymów jest równie ważne, ponieważ większość obrażeń i śmierci wynika z wdychania toksycznych gazów [15].

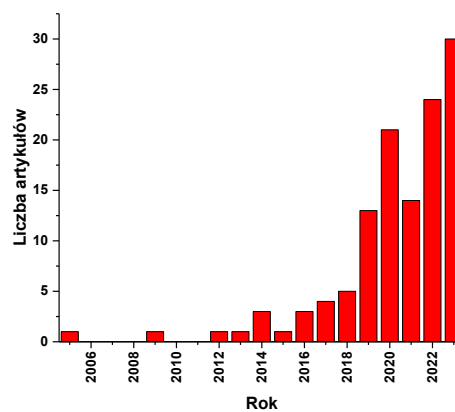
Obecnie rośnie zainteresowanie rozwojem bio-materiałów PUR ze względu na zrównoważony rozwój, ograniczenie śladu węglowego, jak i zmniejszenie stosowania surowców pochodzenia petrochemicznego [16]. Najczęstszym sposobem otrzymywania bio-pianek PUR jest modyfikacja kompozycji bio-poliolami. Dobrym źródłem surowców do produkcji bio-polioli są różnego rodzaju oleje roślinne z uwagi na ich niską cenę oraz dostępność w wielu miejscach na świecie [17]. Wielkość rynku bio-polioli z olejów roślinnych była szacowana w roku 2022 na 6,23 miliarda USD z rocznym przyrostem na poziomie 7,8%. Największy udział w tych przychodach ma część pochodząca z produkcji bio-polioli z oleju sojowego (36%) [18].

Zainteresowanie naukowców rozwojem trudnopalnych materiałów PUR otrzymywanych wyłącznie z surowców petrochemicznych z roku na rok rośnie, szczególnie od 2011 roku (Rysunek 1.1). Natomiast do roku 2018 badania związane z palnością PUR otrzymanych z surowców odnawialnych niemal nie były publikowane. Jednak ze względu na rozwój bio-materiałów PUR w ostatnich pięciu latach liczba artykułów dotyczących zmniejszenia ich palności znacznie wzrosła.

a)



b)



Rysunek 1.1. Liczba publikacji w bazie Scopus dotyczących zmniejszenia palności materiałów poliuretanowych: a) bez bio-komponentów, b) zawierające bio-komponenty.

Ze względu na rosnące zainteresowanie materiałami poliuretanowymi z udziałem surowców odnawialnych w niniejszej pracy określono wpływ bio-polioli oraz wybranych substancji zmniejszających palność na wybrane właściwości poliuretanowych materiałów piankowych. W badaniach szczególnie uwzględniono bezhalogenowe substancje zmniejszające palność, które obecnie będą zastępować związki zawierające chlor i brom.

## 2. Podstawowe surowce do wytwarzania poliuretanowych materiałów piankowych

### 2.1. Surowce poliolowe

Do wytwarzania piankowych materiałów PUR stosowane są surowce poliolowe zawierające co najmniej dwie grupy hydroksylowe. Rodzaj zastosowanego poliolu w znaczący sposób wpływa na właściwości pianek PUR. Parametrami charakteryzującymi poliole są między innymi liczba hydroksylowa oraz kwasowa, lepkość, średnia masa cząsteczkowa oraz funkcyjność. Składniki poliolowe o długich łańcuchach nadają gotowemu produktowi wyższą elastyczność, dlatego są stosowane w piankach elastycznych. Z drugiej strony poliole o niskich średnich masach cząsteczkowych oraz wysokich liczbach hydroksylowych (najczęściej od 200 do 800 mgKOH/g) stosowane w SPPUR są odpowiedzialne za ich sztywność [8,19]. Poliole stosowane w kompozycjach pianki PUR są głównie produkowane z surowców petrochemicznych, najczęściej w postaci poliestroli lub polieteroli. W tabeli 2.1 przedstawiano zalety i wady polioli o różnej budowie chemicznej.

Tabela 2.1. Zalety i wady polioli o różnej budowie chemicznej [20].

Rodzaj poliolu	Zalety	Wady
<b>Polieterole</b>	Odporność na hydrolizę, niska cena, mała lepkość, elastyczność	Niska stabilność na utlenianie i starzenie, niska stabilność termiczna, podwyższona palność
<b>Poliestrole alifatyczne</b>	Odporność na utlenianie, zwiększona wytrzymałość mechaniczna oraz odporność na działanie UV pianek PUR	Duża lepkość, mała odporność na hydrolizę
<b>Poliestrole aromatyczne</b>	Możliwość syntezy materiałów PUR o zwiększonej odporności ogniowej, dużej sztywności i małej przepuszczalności gazów	Duża lepkość, mała elastyczność

Polieterole są najczęściej syntezowanym rodzajem polioli. Ich produkcja stanowi około 70% wszystkich wytwarzanych polioli [20]. Najczęściej są otrzymywane z użyciem inicjatora

zawierającego kilka grup hydroksylowych lub aminowych, posiadającego aktywny atom wodoru (np. gliceryny, glikolu etylenowego, glikolu propylenowego, trimetylopropanu, sorbitolu, pentaerytrytolu lub etylenodiaminy) w reakcji kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia tlenku etylenu, tlenku propylenu lub tlenku butylenu [20,21]. Charakteryzują się wysoką odpornością na hydrolizę i niską ceną. Zmniejszają sztywność materiałów PUR przez co często są używane do produktów stosowanych w niskich temperaturach. Jednak materiały piankowe otrzymane z polieteroli charakteryzują się niższą wytrzymałością na ściskanie w porównaniu do analogicznych produktów wytworzonych z użyciem poliestroli.

Poliestrole syntezuje się w reakcji polikondensacji dikwasów karboksylowych (np. adypinowy, bursztynowy, glutarowy) i alkoholi zawierających dwie grupy hydroksylowe (np. glikol etylenowy, glikol dietylenowy, 1,4-butanodiol, 1,6-heksanodiol). Stanowią około 20% wszystkich produkowanych polioli [20]. Przez obecność dużej liczby wiązań wodorowych w poliestrolach otrzymane z ich udziałem materiały poliuretanowe charakteryzują się wyższą wytrzymałością mechaniczną, wyższą odpornością na działanie rozpuszczalników oraz odpornością termiczną (szczególnie dla poliestroli aromatycznych) w porównaniu do materiałów otrzymanych z udziałem polieteroli [21]. Wadą jest jednak ich wyższa cena oraz niższa odporność na hydrolizę w stosunku do polieteroli.

Inną metodą syntezy poliestroli jest glikoliza odpadowego poli(tereftalanu etylenu). Ze względu na obecność w ich strukturze pierścieni aromatycznych znajdują zastosowanie w odpornych termicznie SPPUR. Użycie takiego polioliu w kompozycjach PUR prowadzi do zmniejszenia przepuszczalności gazów przez materiały PUR.

Składniki polioliowe są również produkowane z surowców pochodzenia odnawialnego. Zastąpienie polioli petrochemicznych przez bio-polioli jest korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska ze względu na ograniczenie wydzielania gazów cieplarnianych oraz zgodność z koncepcją zrównoważonego rozwoju [22–24]. Przykładami surowców, z których można syntezować bio-polioli są między innymi oleje roślinne, kwasy tłuszczowe, lignina, polisacharydy, a także odpadowe oleje posmażalnicze.

Olejami roślinnymi, które mogą być stosowane do syntezy bio-polioli są m.in. olej rzepakowy [25], sojowy [26], rycynowy [27], palmowy [28], z rzodkwi oleistej [29], z gorczycy [30], dyniowy [31], sezamowy [31] oraz olej posmażalniczy [32]. Przeciwnicy bio-polioli z olejów roślinnych stwierdzają, że synteza takich komponentów będzie skutkować podnoszeniem cen żywności. Jednak z drugiej strony rośliny, z których produkowany jest olej

mogą być uprawiane na rekultywowanych terenach przemysłowych, przez co olej nie mógłby być użyty w celach spożywczych [33]. Dodatkowo warto zwrócić uwagę na oleje, które nie mogą być spożywane przez człowieka np. olej z rzodkwi oleistej zawierający kwas erukowy [29]. Innym przykładem jest odpadowy olej posmażalniczy. Jego zastosowanie jest pożądane z punktu widzenia zagospodarowania odpadów zgodnie z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym. Obecnie duża część zbieranego oleju posmażalniczego jest używana do syntezy biodiesla. Jednak coraz mocniej rozwijający się przemysł aut elektrycznych może wpłynąć korzystnie na produkcję bio-polioli, ze względu na zmniejszone zapotrzebowanie na paliwo [34]. We wczesnej fazie zainteresowania bio-poliolami głównie stosowano olej rycynowy z uwagi na obecność w jego strukturze grup hydroksylowych odpowiadającej liczbie hydroksylowej około 160 mgKOH/g. Taka liczba hydroksylowa jest odpowiednia do zastosowania w kompozycjach elastycznych pianek PUR, natomiast do produkcji SPPUR olej rycynowy musi być dodatkowo poddany modyfikacji prowadzącej do zwiększenia liczby hydroksylowej [35]. Z kolei inne czyste oleje roślinne nie mają w swojej strukturze grup hydroksylowych, które są zdolne do reakcji z grupami izocyjanianowymi. Możliwość zastosowania olejów roślinnych jako surowca do otrzymywania bio-polioli wynika z obecności wiązania estrowego oraz wiązań nienasyconych. Do metod modyfikacji wiązań nienasyconych należą między innymi epoksydacja z otwarciem pierścieni oksiranowych, hydroformylowanie oraz ozonoliza z redukcją, addycja tioli, metateza [23,36,37].

Modyfikacja ugrupowania estrowego polega najczęściej na reakcji transestryfikacji lub transamidacji z użyciem między innymi gliceryny, glikolu dietylenowego, pentaerytrytolu, trietanolaminy [38] lub dietanolaminy [38]. Modyfikacja wiązania estrowego prowadzi do otrzymania mieszaniny mono- i diestrów, mono- i dipochodnych kwasów tłuszczowych, gliceryny [39]. Otrzymane produkty mają niską masę cząsteczkową co sprawia, że syntezowane bio-poliole charakteryzują się małą lepkością. Liczba hydroksylowa bio-polioli w dużej mierze zależy od rodzaju użytego związku oraz jego stosunku molowego do oleju. Rodzaj najczęściej stosowanego oleju roślinnego głównie zależy od położenia geograficznego tj. w USA stosuje się najczęściej olej sojowy, w Azji palmowy oraz kokosowy, w Europie rzepakowy oraz słonecznikowy.

Reakcja epoksydacji, a następnie otwarcie pierścieni oksiranowych jest jedną z najważniejszych metod otrzymywania bio-polioli, ze względu na duże potencjalne zastosowanie produktów [40]. Charakterystykę bio-polioli można w łatwy sposób projektować zarówno przez odpowiedni stopień epoksydacji, jak i wybór substancji otwierającej pierścienie

oksyranowe. W pierwszym etapie następuje epoksydacja wiązań podwójnych przez nadkwas organiczny powstający *in-situ* w reakcji kwasu (mrówkowego lub octowego) z nadtlakiem wodoru. Proces jest prowadzony w obecności katalizatora homogenicznego (kwas siarkowy(VI)) lub heterogenicznego (żywice jonowymiennie). W drugim etapie następuje otwarcie pierścieni oksyranowych przez alkohole jedno- lub wielowodorotlenowe, aminy lub kwasy w obecności katalizatora (kwas siarkowy(VI), kwas tetrafluoroborowy). Zastosowanie reagentów zawierających jedną grupę hydroksylową lub aminową prowadzi do powstania produktów o małych liczbach hydroksylowych zawierających tylko drugorzędowe grupy hydroksylowe.

Bio-poliestrole aromatyczne mogą być również produkowane z kwasu 2,5-furanodikarboksylowego (FDCA) syntezowanego z fruktozy. Rhein i współautorzy [41] otrzymali bio-polirole w reakcji polikondensacji FDCA z glikolem dietylenowym, kopolikondensacji FDCA z kwasem bursztynowym i glikolem dietylenowym oraz FDCA z kwasem adypinowym i glikolem dietylenowym. Wytworzone bio-polirole charakteryzowały się liczbami hydroksylowymi od 330 do 364 mgKOH/g. Badacze użyli kwasu bursztynowego oraz adypinowego, aby zmniejszyć lepkość otrzymanych bio-polioli. Następnie otrzymano pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe (PUR-PIR) o indeksie izocyjanianowym 300 zastępując 85% ekwiwalentu grup hydroksylowych pochodzących z polioliu petrochemicznego przez nowy bio-poliol.

Kurańska i współautorzy [42] syntezowali bio-polirole z oleju posmażalniczego metodą epoksydacji i otwarcia pierścieni oksyranowych. Epoksydację prowadzono aż do otrzymania olejów o liczbach epoksydowych około 0,1; 0,2 i 0,3 mol/100g. Po otwarciu pierścieni oksyranowych glikolem dietylenowym otrzymano bio-polirole o liczbach hydroksylowych odpowiednio 113, 198 oraz 254 mgKOH/g. Z oleju epoksydowanego o najwyższej liczbie hydroksylowej otrzymano bio-poliol charakteryzujący się najwyższą lepkością, co wynikało z przebiegu ubocznych reakcji oligomeryzacji. Następnie otrzymywali otwartokomórkowe SPPUR, w których składnikiem polioliowym był wyłącznie otrzymany wcześniej bio-poliol. Z wszystkich bio-polioli otrzymano materiały piankowe o małej gęstości pozornej oraz zawartości komórek zamkniętych poniżej 10%.

Bresolin i współautorzy [27] otrzymywali bio-polirole z oleju rycynowego przez jego transestryfikację gliceryną. Do syntezy użyto glicerynę cz.d.a. oraz surową glicerynę w stosunku 5:1 do masy oleju otrzymując bio-polirole o liczbach hydroksylowych odpowiednio 540 (bio-poliol 1) oraz 353 mgKOH/g (bio-poliol 2). Reakcje prowadzono przez 2 godziny



w temperaturze 225°C w obecności wodorotlenku sodu jako katalizatora. Badacze wyjaśnili, że niższa liczba hydroksylowa bio-poliolu 2 wynika z wyższej zawartości wody w surowej glicerynie powodując wytworzenie wolnych kwasów tłuszczowych. Następnie otrzymane bio-polirole zastosowano w syntezie SPPUR o różnym indeksie izocyjanianowym.

Ekkaphan i współautorzy [31] otrzymywali bio-polirole z oleju sezamowego i dyniowego w dwóch etapach. W pierwszym etapie nastąpiła epoksydacja wiązań podwójnych olejów z użyciem mieszaniny kwasu mrówkowego i nadtlenu wodoru w temperaturze około 50°C z jednoczesnym otwarciem pierścieni oksiranowych wodą. W ten sposób otrzymano półprodukt o liczbie hydroksylowej około 85 mgKOH/g w przypadku obu olejów. Biorąc pod uwagę brak informacji o liczbie epoksydowej nie wiadomo czy wszystkie pierścienie oksiranowe uległy otwarciu. Następnie w drugim etapie wytworzone półprodukty poddano reakcji transestryfikacji trietanolaminą w stosunku molowym 1:3. Reakcje prowadzono w temperaturze 150°C przez 3 godziny w obecności wodorotlenku litu jako katalizatora. Końcowe bio-polirole z oleju sezamowego i dyniowego charakteryzowały się liczbą hydroksylową równą odpowiednio 351 i 340 mgKOH/g. Lepkość otrzymanych bio-polioli zwiększyła się w porównaniu do lepkości półproduktu. Świadczy to o zachodzących reakcjach oligomeryzacji w wyniku otwierania się pierścieni oksiranowych, które pozostały po pierwszym etapie, przez grupy hydroksylowe obecne w innych cząsteczkach bio-poliolu. Następnie otrzymano SPPUR o gęstościach pozornych między 41 a 45 kg/m<sup>3</sup> i indeksie izocyjanianowym 175, w których jako składnik polirolowy użyto wyłącznie syntezowane bio-polirole. Wytworzone SPPUR miały zbliżoną wytrzymałość mechaniczną (238-240 kPa w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki), a także współczynnik przewodzenia ciepła (33,9-34,2 mW/m·K) niezależnie od rodzaju użytego bio-poliolu.

Innym istotnym surowcem odnawialnym używanym podczas produkcji komponentów polirolowych jest lignina, która stanowi jeden z podstawowych związków, z których zbudowane są ściany komórkowe roślin. Ligninę otrzymuje się jako produkt odpadowy podczas produkcji papieru. Zawiera w swojej budowie pierścienie aromatyczne, które zwiększają jej wytrzymałość oraz stabilność w wysokich temperaturach [24]. Aby zastosować ligninę w produkcji materiałów PUR wymagana jest jej kontrolowana degradacja (upłynnianie) w celu zmniejszenia jej masy cząsteczkowej. Upłynnianie ligniny prowadzi się z użyciem alkoholi wielowodorotlenowych (np. poli(glikolu etylenowego) [43], gliceryny [44]) w podwyższonej temperaturze. Reakcje można prowadzić poprzez ogrzewanie konwencjonalne, jednak coraz częściej z uwagi na mniejsze zużycie energii oraz przyspieszenie procesu (z kilku godzin do

minut) stosuje się ogrzewanie mikrofalowe. Inną metodą otrzymywania bio-polioli z ligniny jest oksypropylowanie z użyciem tlenku propylenu [45].

Gosz i współautorzy [46] upłyniali ligninę z użyciem mieszaniny 1,4-butanodiolu oraz gliceryny. Reakcje prowadzono w temperaturze 130°C, 150°C i 170°C przez 5 minut stosując reaktor mikrofalowy. Badacze otrzymali bio-poliolie o liczbach hydroksylowych w przedziale od 611 do 670 mgKOH/g. Następnie otrzymano pianki PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym równym 200 z udziałem 25% oraz 50% bio-poliolu o najwyższej liczbie hydroksylowej i lepkości 3300 mPa·s. Wzrost udziału bio-poliolu wpłynął znacznie na zwiększenie gęstości pozornej z 83 kg/m<sup>3</sup> dla pianki referencyjnej do 150 kg/m<sup>3</sup> dla pianki zawieranej 50% bio-poliolu.

## 2.2. Surowce izocyjanianowe

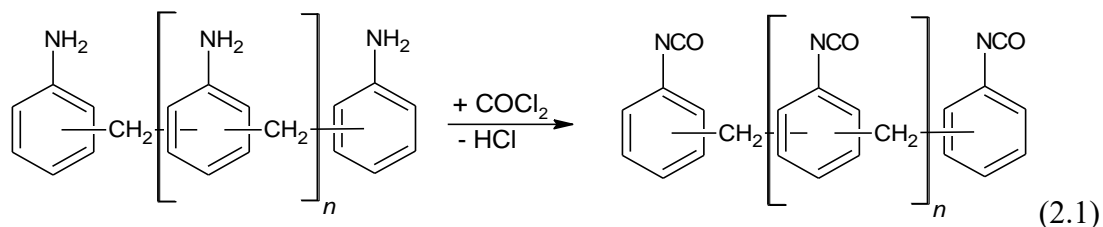
Drugim podstawowym surowcem potrzebnym do produkcji materiałów poliuretanowych są izocyjaniany. Zawierają w swojej strukturze polarne ugrupowania izocyjanianowe (-N=C=O) ze skumulowanymi wiązaniami podwójnymi, dzięki któremu charakteryzują się wysoką reaktywnością, szczególnie ze związkami zawierającymi aktywny atom wodoru [47]. Mogą mieć budowę alifatyczną, cykliczną lub aromatyczną, jednak w przypadku SPPUR najczęściej stosuje się izocyjaniany aromatyczne. Wśród nich wyróżnia się izomery diizocyjanianu toluilenu (TDI), izomery diizocyjanianu difenylometylenu (MDI) oraz ich oligomeryczną formę (PMDI) (Tabela 2.2) [48].

Tabela 2.2. Najczęściej stosowane izocyjaniany aromatyczne w syntezie poliuretanowych materiałów piankowych.

Nazwa	Wzór strukturalny
<b>2,4- i 2,6-diizocyjanian toluilenu (TDI)</b>	
<b>diizocyjanian difenylometylenu (MDI)</b>	
<b>polimeryczny diizocyjanian difenylometylenu (PMDI)</b>	

Praca z izocyjanianami musi być prowadzona w sposób ostrożny z uwagi na ich toksyczność. Do najczęstszych skutków oddziaływania izocyjanianów na organizm człowieka należą podrażnienia skóry, reakcje alergiczne, podrażnienia śluzówek, kaszel, astma [49]. Dodatkowo TDI zostało zaklasyfikowane do związków o potencjale rakotwórczym.

Syntezę MDI oraz PMDI rozpoczyna się od benzenu, który przekształca się do aniliny. Następnym krokiem jest kondensacja aniliny z użyciem formaldehydu w środowisku kwaśnym z wytworzeniem trzech izomerów metylenodianiliny oraz ich oligomerów. Otrzymane aminy reagują z fosgenem do chlorków kwasu karbaminowego, które rozkładają się pod wpływem temperatury na izocyjaniany oraz chlorowódor (2.1). PMDI od izomerów MDI oddziela się za pomocą destylacji próżniowej. Otrzymany w ten sposób PMDI posiada najczęściej w przedziale od 3 do 6 merów i w odróżnieniu do MDI jest cieczą w temperaturze pokojowej, której lepkość rośnie wraz ze wzrostem liczby merów [48].



Jak już wspomniano wcześniej, grupa izocyjanianowa łatwo reaguje ze związkami zawierającymi aktywny atom wodoru. Takimi substancjami są między innymi alkohole, aminy, a także woda. Obecne w alkoholach wielowodorotlenowych grupy hydroksylowe reagują z izocyjanianami z wytworzeniem charakterystycznego dla materiałów PUR ugrupowania uretanowego (2.2). Reakcja ta zachodzi najczęściej w obecności katalizatorów z wydzieleniem dużej ilości ciepła między 92 a 105 kJ/mol w zależności od rodzaju użytego alkoholu oraz izocyjanianu. Reaktywność grupy hydroksylowej w reakcji z izocyjanianową maleje wraz ze wzrostem jej rzędowości. Rozpad ugrupowania uretanowego zachodzi w podwyższonej temperaturze, która w dużej mierze zależy od jego budowy (Tabela 2.3). W przypadku pianek PUR, w wytworzeniu których najczęściej używa się izocyjaniany aromatyczne oraz polieterole temperatura rozkładu wynosi około 200°C.

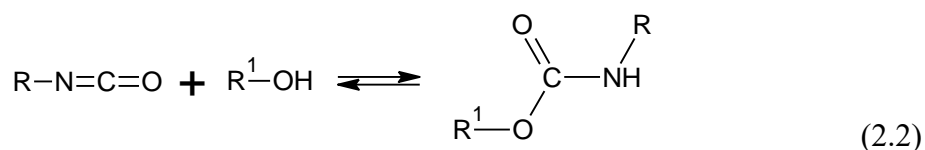
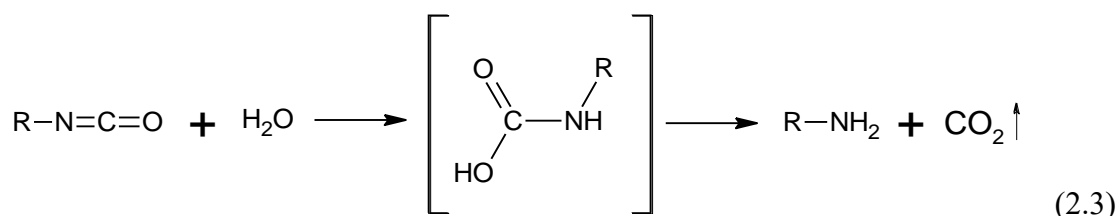


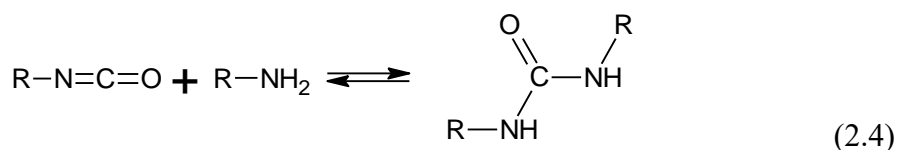
Tabela 2.3. Stabilność termiczna ugrupowania uretanowego o różnej strukturze [20].

Struktura grupy uretanowej	Średnia temperatura rozkładu, °C
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Alkil}-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{Alkil} \end{array}$	250
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Alkil}-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{Aryl} \end{array}$	200
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Aryl}-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{Alkil} \end{array}$	180
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Aryl}-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{Aryl} \end{array}$	120

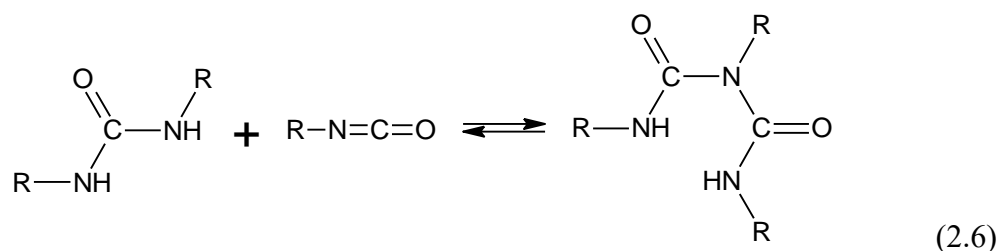
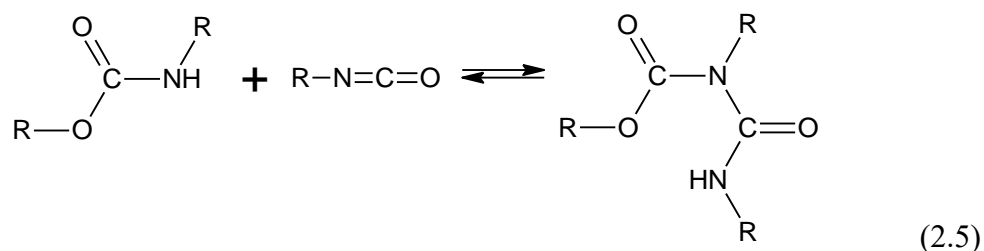
Reakcja izocyjanianów z wodą jest bardzo istotna z punktu widzenia wytwarzania pianek PUR. Podczas reakcji przechodzącej przez stadium nietrwałego kwasu karbaminowego zostaje wytworzona amina pierwszorzędowa oraz ditlenek węgla tym samym prowadząc do spienienia kompozycji (2.3). Ta reakcja generuje znacznie więcej ciepła niż w przypadku tworzenia ugrupowania uretanowego (około 197 kJ/mol) [8].



Otrzymana amina pierwszorzędowa jest jedną z najbardziej reaktywnych substancji względem grupy izocyjanianowej, dlatego niemal natychmiast wchodzi z nią w reakcje, tworząc ugrupowanie mocznikowe, wydzielając około 126 kJ/mol ciepła (2.4) [26]. Izocyjaniany reagują również z aminami o wyższej rzędowości, jednak szybkość tej reakcji zmniejsza się wraz ze wzrostem rzędowości - podobnie jak ma to miejsce w przypadku alkoholi. Ugrupowanie mocznikowe jest stabilne termicznie do temperatury około 250°C [50].

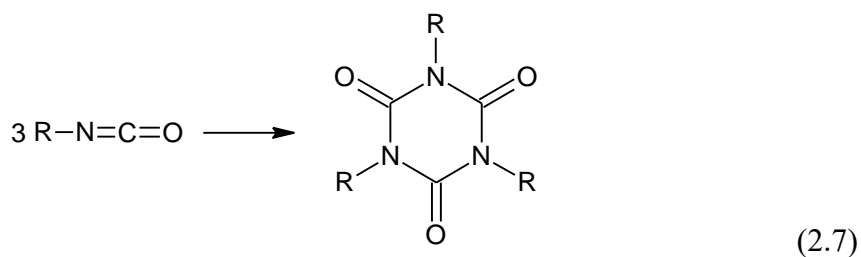


Grupy izocyjanianowe mogą dalej reagować z powstałymi ugrupowaniami uretanowymi oraz mocznikowymi, ponieważ zawierają w swojej strukturze aktywne atomy wodoru tworząc odpowiednio ugrupowanie allofanianowe (2.5) oraz biuretowe (2.6).



Ugrupowania te mogą powstawać, gdy w kompozycjach PUR występuje nadmiar składnika izocyjanianowego, prowadząc do zwiększenia usieciowania struktury. Dzieje się tak ponieważ reakcje przebiegają z niższą szybkością niż reakcje grup hydroksylowych i aminowych z izocyjanianem [51,52]. Powstałe ugrupowania są znacznie mniej stabilne termicznie od grupy uretanowej i mocznikowej. Rozkład grup allofanianowych ma miejsce w temperaturze około 106°C, a biuretowych w około 140°C [50]. Podsumowując, reaktywność grupy izocyjanianowej ze związkami zawierającymi aktywny atom wodoru zmniejsza się w następującym szeregu: alifatyczna amina pierwszorzędowa > aromatyczna amina pierwszorzędowa > pierwszorzędowa grupa hydroksylowa > drugorzędowa grupa hydroksylowa > trzeciorzędowa grupa hydroksylowa > grupa mocznikowa > grupa uretanowa [52].

Grupy izocyjanianowe mogą również ulegać różnego typu homoreakcjom. Jedną z ważniejszych reakcji jest egzotermiczna reakcja trimeryzacji (około 176 kJ/mol) z utworzeniem pierścienia izocyjanurowego (2.7).



Mogą one powstawać, gdy kompozycja pianki PUR opracowana jest z nadmiarem składnika izocyjanianowego w obecności katalizatorów trimeryzacji, w chwili gdy temperatura przekroczy około 120°C. Ich rozkład następuje w temperaturze powyżej 350°C [53]. Możliwe jest otrzymanie pianek poliizocyjanurowych (PIR) w syntezie, w której nie użyto składnika polioliowego. Jednak najczęściej otrzymywane są pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe (PUR-PIR) o indeksach izocyjanianowych od 150 do 300 [54].

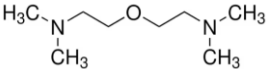

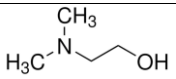
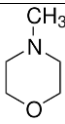
Pierścienie izocyjanurowe są znacznie bardziej stabilne termicznie od innych ugrupowań obecnych w SPPUR. Z tego względu ich tworzenie jest korzystne w przypadku wytwarzania pianek o zwiększonej odporności termicznej oraz zmniejszonej palności. Dodatkowo trimery powstałe z izocyjanianów aromatycznych promują tworzenie się zabezpieczającej zwęgliny na powierzchni palącego się materiału piankowego [55]. Obecność pierścieni izocyjanurowych wpływa również na wzrost sztywności i kruchości materiałów piankowych [56].

### **2.3. Katalizatory**

Podczas syntezy pianek PUR zachodzi szereg reakcji chemicznych, z których można wyróżnić trzy grupy – reakcje spieniania, żelowania oraz trimeryzacji. Podczas reakcji spieniania następuje reakcja pomiędzy składnikiem izocyjanianowym a wodą z wytworzeniem ditlenku węgla oraz amin pierwszorzędowych, które w dalszym ciągu reagują z izocyjanianem tworząc ugrupowania mocznikowe. Reakcje te przyspieszają z reguły katalizatory zawierające aminy trzeciorzędowe. Z kolei reakcje izocyjanianu z poliiolem odpowiadają za żelowanie kompozycji PUR. Typowymi katalizatorami żelowania są związki cynoorganiczne (np. 2-etyloheksanian cyny(II), dilaurynian dibutylocyny(IV)). W przypadku kompozycji PUR-PIR o zwiększonym indeksie izocyjanianowym konieczny jest udział katalizatorów trimeryzacji, które prowadzą do otrzymania pierścieni izocyjanurowych. Do najczęściej stosowanych należą sole metali alkalicznych i kwasów karboksylowych (np. octan potasu oraz oktanian potasu) oraz czwartorzędowe sole amoniowe (np. grupa związków DABCO® TMR) [48]. Warto jednak zauważyć, że wymieniony typy katalizatorów nie wpływają wyłącznie na jeden rodzaj reakcji. W tabeli 2.4 przedstawiono stałe szybkości reakcji żelowania oraz spieniania dla wybranych amin trzeciorzędowych. Wszystkie z wymienionych związków katalizują zarówno reakcje spieniania jak i żelowania, lecz w różnym stopniu. Z tego względu katalizatorami żelowania nazywane są substancje promujące reakcje żelowania w większym stopniu niż spieniania. W przeciwnym przypadku substancje nazywane są katalizatorami spieniania. Układ katalityczny musi zostać tak dobrany, żeby reakcje spieniania i żelowania

zachodziły z odpowiednią szybkością, a usieciowanie nastąpiło po etapie wzrostu pianki. Jeśli reakcje spieniania zachodzą dużo szybciej niż reakcje żelowania może nastąpić deformacja struktury komórkowej pianki.

Tabela 2.4. Stałe szybkości reakcji żelowania oraz spieniania wybranych katalizatorów aminowych [59].

Wzór związku	Stała szybkości reakcji żelowania, min <sup>-1</sup>	Stała szybkości reakcji spieniania, min <sup>-1</sup>
	56	158
	49	98
	10	68
	7,5	14

Ograniczenie emisji lotnych związków organicznych oraz związanego z nim nieprzyjemnego zapachu, podczas wytwarzania poliuretanowych materiałów piankowych, jest możliwe przez zastosowanie katalizatorów aminowych, które wbudowują się w strukturę PUR [57]. Takie substancje najczęściej zawierają grupę hydroksylową lub aminową (I lub II rzędową). Jednak wbudowanie katalizatora reaktywnego zmniejsza jego aktywność, z tego względu udział tych katalizatorów musi być większy w porównaniu do katalizatorów niereaktywnych [58].

## 2.4. Substancje powierzchniowo czynne

Substancje powierzchniowo czynne (surfaktanty) poprawiają emulgację zwiększając kompatybilność pomiędzy użytymi surowcami. Wpływają one również na zarodkowanie komórek, stabilizują ściany komórkowe, co zapobiega zapadaniu się pianki, a także zmniejszają napięcie powierzchniowe [45]. Wspomniane wcześniej substancje zwykle dodawane są do kompozycji pianek PUR w ilościach od 0,5 do 3,5% w stosunku do masy składników polioliowych. Surfaktanty są zbudowane z łańcucha polisiloksanowego, na którym szczepione

są kopolimery polietero-polisiloksanowe. Charakteryzują się średnią masą cząsteczkową między 15000 a 30000 g/mol, z której część pochodząca od tlenku etylenu stanowi najczęściej między 30% a 60%, a część siloksanowa od 25% do 35% [60]. Wybór odpowiedniej substancji powierzchniowo czynnej zależy od preferowanych właściwości SPPUR, a także użytych surowców. W zamkniętokomórkowych piankach PUR substancje powierzchniowo czynne mają za zadanie uniemożliwić łączenie oraz pękanie komórek. Stabilizacja komórek w czasie wzrostu pianki jest możliwa przez wytworzenie monowarstwy surfaktantu na granicy faz, co zwiększa elastyczność powierzchni [61]. Natomiast w materiałach otwartokomórkowych mają pozwolić na otrzymanie drobnokomórkowej struktury o cienkich ścianach komórkowych, które pękają w odpowiednim momencie procesu spieniania nie doprowadzając do zapadnięcia się pianki.

Wzrost długości łańcucha polisiloksanowego wpływa na wzrost aktywności powierzchniowej surfaktantu, która zwiększa stabilizację komórek. Część polieterowa wpływa natomiast na kompatybilność z innymi surowcami, szczególnie na rozpuszczalność substancji powierzchniowo czynnej w polioliu. Składnik polieterowy musi mieć odpowiednią długość, ponieważ wpływa on również na zmniejszenie aktywności powierzchniowej. Z tego względu przy projektowaniu struktury surfaktantu należy uwzględnić jego potencjalne zastosowanie [61].

## **2.5. Porofory**

W każdej kompozycji piankowej PUR konieczne jest użycie środka spieniającego. Porofory dzielimy na dwie grupy – porofory chemiczne oraz fizyczne (gaz powstaje po odparowaniu cieczy o niskiej temperaturze wrzenia). Poroforem chemicznym jest substancja, która w wyniku reakcji powoduje wydzielanie gazu. W syntezie poliuretanowych materiałów piankowych takim poroforem jest woda, która jak wcześniej wspomniano reaguje z grupą izocyjanianową z wytworzeniem aminy pierwszorzędowej oraz ditlenku węgla, który powoduje spienienie kompozycji. W przypadku poroforów fizycznych następuje odparowanie cieczy o niskiej temperaturze wrzenia, pod wpływem ciepła wydzielonego w egzotermicznych reakcjach przebiegających w czasie syntezy poliuretanu. Z tego względu temperatura podczas wytwarzania pianek może zostać obniżona. Jest to szczególnie istotne dla bardzo reaktywnych kompozycji, przy których temperatura w rdzeniu pianki zbliża się do 180°C, co mogłoby spowodować częściową degradację tworzywa, a czasami nawet samozapłon materiału piankowego. Zastosowanie poroforów fizycznych w syntezie zamkniętokomórkowych pianek



PUR ma jeszcze jeden cel dotyczący termoizolacyjności. Wybierając do receptury PUR substancję, której pary mają niższy współczynnik przewodzenia ciepła niż CO<sub>2</sub> możemy otrzymać materiały piankowe o lepszych właściwościach termoizolacyjnych [61]. W takim wypadku gaz o niskim współczynniku przewodzenia ciepła jest zamknięty w komórkach. Jednakże gazy zamknięte w komórkach jak i powietrze mogą dyfundować z i do komórek [31]. Szybkość dyfuzji gazów zależy od wielu czynników zarówno od zastosowanych surowców do syntezy pianki, rodzaju poroforu, jak i ewentualnego materiału, którym może być pokryta pianka [54].

Szeroko stosowanymi i tanimi porofoarami fizycznymi są węglowodory. W praktyce do tej grupy zalicza się izomery pentanu, heksan oraz cykloheksan, których wpływ na tworzenie efektu cieplarnianego (GWP) jest niewielki, a potencjał do niszczenia warstwy ozonowej (ODP) jest równy zero [61]. Temperatury wrzenia izopentanu, n-pentanu oraz cyklopentanu są równe odpowiednio 28°C, 36°C oraz 49°C. Spośród tych izomerów pentanu najniższym współczynnikiem przewodzenia ciepła charakteryzuje się cyklopentan jednak jest on najdroższym z nich. Ze względu na obniżenie kosztów stosowane są również mieszaniny cyklopentanu z izopentanem [62]. Jednak zastosowanie ich w kompozycjach zamkniętokomórkowych pianek PUR wpływa na zmniejszenie odporności materiału piankowego na działanie ognia [63].

Dotychczas wyszczególniono 4 generacje porofoforów fizycznych zawierających halogeny [64]. Pierwsza i druga generacja, które zostały nazwane freonami zawierały odpowiednio chlorofluorowęglowodory (CFC) oraz hydrochlorofluorowęglowodory (HCFC). Substancje te w znaczny sposób wpływają na GWP. Jednak na podstawie protokołu montrealskiego zastosowanie CFC zostało zabronione z uwagi na wysoką wartość ODP. W protokole uwzględniono również HCFC, których stosowanie powinno być ograniczane [65]. Ustalenia w Kioto z 1997 roku nakazały również znaczne ograniczenie zastosowania oraz monitorowanie HCFC [66]. Do trzeciej generacji zaliczane są hydrofluorowęglowodory (HFC), których ODP jest równy zero, lecz ze względu na wciąż wysoki poziom GWP użycie tej grupy związków również jest ograniczane na podstawie poprawki do protokołu montrealskiego z Kigali w 2016 roku [4]. Porofory czwartej generacji powinny charakteryzować się bardzo niskimi wartościami GWP oraz ODP wynoszącymi zero. W praktyce takie parametry mają hydrofluoroolefiny, które są stabilne chemicznie, nietoksyczne oraz zwykle niepalne.

## 2.6. Substancje zmniejszające palność

Substancje zmniejszające palność (SZP) mają za zadanie ograniczyć szybkość rozprzestrzeniania się ognia, wydzielanie ciepła oraz dymu. Dodawane do pianek PUR zwiększają bezpieczeństwo, którego normy są określone w wymaganiach prawnych. Istnieją różne kryteria podziału SZP ze względu na możliwość wbudowania się w łańcuch polimerowy, budowę czy też zasadę działania. W poniższym rozdziale zostanie przedstawiony podział substancji zmniejszających palność ze względu na ich budowę [67].

### 2.6.1. Związki zawierające halogeny

Związki organiczne zawierające w swojej strukturze brom lub chlor są bardzo skutecznymi substancjami zmniejszającymi palność. Efekt ograniczania palności rośnie wraz ze wzrostem zawartości halogenu w związku [68]. Mechanizm zmniejszania palności przez związki zawierające halogeny polega na zatrzymaniu rodnikowych reakcji utleniania w fazie gazowej. Pomimo takich właściwości ich użycie jest ograniczane ze względu na zwiększanie wydzielania dymu oraz szkodliwych substancji, szczególnie halogenowodoru w trakcie spalania [69]. Wpływ halogenowych SZP na ludzi i zwierzęta może wiązać się z szeroką gamą działań niepożądanych, w tym zaburzeniami endokrynologicznymi, immunotoksycznością, negatywnym wpływem na płodność oraz rozwój płodu, funkcjonowania tarczycy i układu nerwowego oraz potencjalną chorobą nowotworową [70]. Jako pierwsze zostały wycofane substancje zawierające brom, a w szczególności polibromowane etery difenylowe oraz bifenyly, które wykazują wydzielanie bromowanych dioksyn oraz furanów przez cały okres użytkowania [71,72]. Wykazano również, że te związki przejawiają dużą zdolność do bioakumulacji. W Europie związki bromowane stanowią 5,5% rynku substancji zmniejszających palność. Mimo wielu zaleceń oraz ograniczeń bromowane SZP wciąż stanowią aż 29% rynku w Azji, a szczególnie duże użycie zaobserwowano w Chinach.

W celu ograniczenia zużycia SZP o dużej zawartości chloru zainteresowano się związkami zawierającymi w swojej budowie chlor i fosfor. Wciąż często stosowaną SZP w piankach PUR jest fosforan tris(2-chloro-1-metyloetylu) (TCPP), który został sklasyfikowany jako związek potencjalnie niekorzystny dla organizmów żywych [73]. Europejska Agencja Chemii (ECHA) ma zamiar ograniczyć wprowadzenie na rynek substancji zawierających TCPP, fosforan tris(2-chloroetylu) (TCEP) oraz fosforan tris[2-chloro-1-(chlorometylo)etylu] (TDCP) zarówno w artykułach przeznaczonych dla dzieci, jak i materacach, jednak wciąż czeka na bardziej szczegółowe wyniki badań [74]. Na ten moment

badania na temat rakotwórczości TCPP nie zostały ukończone, jednak ze względu na podobieństwo w budowie chemicznej do innych rakotwórczych związków ich zastosowanie nie jest zalecane [71]. Niemniej jednak w wielu stanach USA w latach 2021-2022 wycofano wiele estrów chloro-fosforowych z użycia w piankach tapicerskich i artykułach dla dzieci [75]. Z tego względu zapewne kwestią czasu jest wprowadzenie podobnych ograniczeń w Unii Europejskiej, a następnie rozszerzenie ich na inne materiały PUR.

### **2.6.2. Związki zawierające fosfor i/lub azot**

Największym beneficjentem ograniczeń w zastosowaniu halogenowych SZP są związki zawierających fosfor. Ich zastosowanie w tworzywach sztucznych z roku na rok rośnie [76]. Jako SZP są używane związki organiczne jak i nieorganiczne, w których fosfor może być na różnych stopniach utlenienia (0, I, III, V). Mogą być to między innymi fosforany, fosfiny, fosfoniany, fosforyny, a także czerwony fosfor [77]. Wzrost zawartości fosforu w związku wpływa na zwiększenie efektu zmniejszenia palności. Porównując ze sobą halogenowe oraz fosforowe SZP przy tej samej zawartości halogenu i fosforu w tych związkach, większą efektywność zmniejszania palności wykazują substancje fosforowe. Dodatkowo podczas spalania fosforowe SZP nie powodują wydzielania tak toksycznych i korozyjnych związków, jak halogenowodorów oraz halogenowanych dioksyn i furanów. Związki zawierające fosfor często nie ulegają bioakumulacji, ponieważ biodegradują, w odróżnieniu od chloropochodnych SZP. Natomiast wadą fosforowych SZP jest ich wyższa cena w porównaniu do związków halogenowych [78,79].

Związki fosforu w czasie spalania mogą zatrzymywać rodnikowe reakcje utleniania w fazie gazowej przez rodniki  $PO\cdot$  i  $PO_2\cdot$ . Ponadto, często rozkładają się do kwasu polifosforowego oraz pirofosforowego, tym samym promując tworzenie ochronnej zwęgliny na powierzchni tworzywa. Ogranicza ona przepływ ciepła ze strefy ognia do wnętrza materiału, co spowalnia procesy degradacji termicznej, a także spowalnia transport palnych gazowych produktów termicznego rozkładu do strefy ognia [80]. Stopień utlenienia fosforu w związku w dużym stopniu wpływa na mechanizm działania SZP. Wyższy stopień utlenienia fosforu w substancji zmniejszającej palność wpływa na jej lepsze działanie w fazie skondensowanej, a związki zawierające fosfor na niższych stopniach utlenienia wykazują lepsze działanie w fazie gazowej [81].

Związki zawierające azot stanowią ważną grupę bezhalogenowych SZP. Podczas spalania rozkładają się w endotermicznej reakcji z wytworzeniem niepalnych gazów takich jak

azot, amoniak, ditlenek węgla lub woda, które zmniejszają stężenie tlenu oraz palnych gazowych produktów rozkładu tworzywa. Warto zauważyć, że te SZP mniej efektywnie zmniejszają palność materiałów PUR niż związki fosforowe. Szczególnie dużym zainteresowaniem cieszą się jednak SZP, które zawierają w swojej strukturze zarówno azot, jak i fosfor ze względu na synergiczny efekt zmniejszania palności tych atomów [82]. Efekt synergiczny fosforowo-azotowych SZP wynika z różnej zasady działania części fosforowej i azotowej. W czasie spalania część fosforowa promuje tworzenie ochronnej zwęgliny, gdyż rozkłada się do kwasu polifosforowego, a część azotowa rozkłada się na niepalne gazy, które powodują korzystne spęcznienie warstwy ochronnej. Najczęściej stosowanymi komercyjnie azotowymi oraz fosforowo-azotowymi SZP są melamina, poli(fosforan amonu) lub poli(fosforan melaminy) [79].

Zarówno związki fosforowe i azotowe, jak i fosforowo-azotowe mogą występować w formie reaktywnych lub addytywnych SZP. Reaktywne SZP muszą zawierać grupy hydroksylowe lub aminowe, przez co możliwe jest ich wbudowanie w strukturę PUR, w przeciwieństwie do addytywnych, które są tylko rozproszone w matrycy polimerowej. Największą przewagą substancji addytywnych nad reaktywnymi jest ich niższa cena oraz prostota modyfikacji kompozycji PUR, ze względu na brak konieczności ponownych obliczeń receptury. Jednak z uwagi na brak kowalencyjnego połączenia addytywne SZP mają tendencje do dyfuzji z materiału polimerowego [78].

Azotowym środkiem zmniejszającym palność jest melamina i jej pochodne. Jej zaletami są między innymi niska cena przy wysokiej zawartości azotu. Jednak ze względu na słabą kompatybilność z matrycą PUR jej zastosowanie powoduje obniżenie wytrzymałości mechanicznej materiałów piankowych [83]. Jej rozkład jest silnie endotermiczny (około 1968 kJ/mol), w trakcie którego wydziela się woda, amoniak oraz ditlenek węgla [79]. Melamina może stanowić również surowiec do produkcji reaktywnych SZP. Lubczak i współautorzy [84] otrzymywali oligoeterol w reakcji melaminy z węglanem etylenu oraz węglanem propylenu w małej skali laboratoryjnej (0,25 dm<sup>3</sup>), średniolaboratoryjnej (1 dm<sup>3</sup>) oraz wielkolaboratoryjnej 6 dm<sup>3</sup>. Przebieg reakcji kontrolowano przez oznaczanie nieprzereagowanego węglanu, a czas reakcji był między 8 a 13 godzin w zależności od stosunku reagentów. Następnie badacze otrzymali SPPUR z użyciem syntezowanych związków bez określenia ich liczby hydroksylowej. Jako SZP stosuje się również sole melaminy takie jak cyjanuran oraz fosforan melaminy, a także poli(fosforan melaminy), które różnią się stabilnością termiczną [79,85].

Fosforowe i azotowe substancje zmniejszające palność często są składnikami pęczniejących układów zmniejszających palność (z ang. *intumescent flame retardant* - IFR). Układy IFR składające się z kwasu nieorganicznego lub jego soli, źródła węgla oraz poroforu tworzą na powierzchni palącego się tworzywa piankową warstwę ochronną. W praktyce w układach stosowane są poli(fosforan amonu) lub poli(fosforan melaminy), które są źródłem kwasu promującego zwęglanie w połączeniu z melaminą lub cyjanuranem melaminy, które powodują spienienie warstwy. Trzecim składnikiem będącym źródłem węgla są najczęściej alkohole wielowodorotlenowe takie jak pentaerytrytol lub sorbitol. Od ilości atomów węgla w źródle węgla zależy ilość powstałej warstwy ochronnej, a od ilości grup hydroksylowych szybkość zwęglania [86,87]. Zaletami stosowania IFR w kompozycjach pianek PUR jest znacznie wzmocniona ognioodporność w połączeniu z ograniczonym wydzieleniem dymu. Możliwa jest synteza jednego związku, który łączy ze sobą wszystkie trzy efekty układu IFR [87].

### **2.6.3. Związki mineralne**

Wodorotlenek glinu jest najczęściej stosowaną, a razem z wodorotlenkiem magnezu najważniejszą mineralną SZP [76]. Zasada działania substancji nieorganicznych jako SZP polega na obniżeniu temperatury podczas spalania w reakcji ich rozkładu z wydzieleniem niepalnego tlenku metalu oraz wody. Endotermiczny rozkład wodorotlenku glinu (około 1200 kJ/kg) oraz magnezu (około 1400 kJ/kg) odbywa się odpowiednio w temperaturze zbliżonej do 200°C oraz 320°C, co skutkuje zmniejszeniem szybkości degradacji termicznej tworzywa. Tym samym zmniejsza się ilość związków, które mogą zostać spalane w strefie ognia [79]. Powstający tlenek metalu pełni dwie funkcje: (i) absorbuje gazowe produkty rozkładu tworzywa oraz (ii) tworzy na powierzchni materiału ochronną warstwę. Efekty te skutkują ograniczeniem wydzielenia dymu i innych produktów spalania. Dodatkowo powstająca woda powoduje rozcieńczenie palnych i utleniających gazów w strefie ognia. Aby mineralna SZP efektywnie zmniejszała palność polimeru to rozkład SZP i polimeru powinien zachodzić w zbliżonych temperaturach [79]. Substancje zmniejszające palność o mniejszym znaczeniu, które można zastosować w materiałach PUR są glinokrzemiany warstwowe takie jak haloizyt, montmorylonit oraz bentonit [88,89].

Zaletą mineralnych SZP jest głównie niska cena, niekorozyjność oraz nietoksyczność. Jednak, aby uzyskać zadowalający efekt zmniejszenia palności należy ich użyć w dużych ilościach, które wpływają na właściwości materiału. Przez tworzenie układów SPZ złożonych

z substancji mineralnych i innych np. fosforowych lub fosforowo-azotowych można zarówno ograniczyć ilość stosowanych substancji, jak i zmniejszyć wpływ znacznego wzrostu lepkości kompozycji PUR z ich udziałem [68].

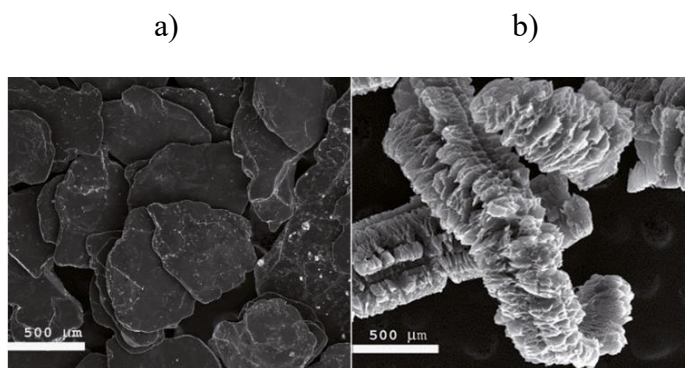
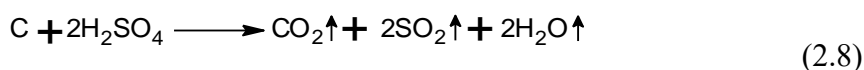
#### **2.6.4. Związki zawierające bor**

Substancje zawierające bor również są stosowane w celu zmniejszania palności materiałów PUR. Związki te rozkładają się z wydzielaniem kwasu borowego, tlenku boru oraz wody, która prowadzi do obniżenia temperatury w strefie ognia. Działają również w fazie skondensowanej tworząc ochronną szklistą warstwę na powierzchni PUR, a także powodują promowanie tworzenia zwęgliny ograniczającej przepływ ciepła i masy, ograniczając wydzielanie dymu [72,90]. Podczas spalania kwas borowy może reagować z grupami izocyjanianowymi prowadząc do silnie usieciowanej struktury zabezpieczającej materiał piankowy [91]. Jednak najlepsze ograniczenie palności jest możliwe z połączeniem związków boru z substancjami zarówno fosforowymi i azotowymi, jak i fosforowo-azotowymi [92]. Związki borowe istnieją w dwóch formach – addytywnych i reaktywnych SZP. Zastosowanie reaktywnych substancji zawierających bor może wpłynąć na zwiększenie wytrzymałości mechanicznej przez lepsze uporządkowanie struktury polimeru [93]. Organiczne związki boru otrzymywane są w reakcji kwasu borowego z alkoholami lub związkami zawierającymi pierścienie oksiranowe. Paciorek-Sadowska i współautorzy [94] syntezowali reaktywny związek zawierający bor i azot w reakcji kwasu borowego z N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksy-propylo)mocznikiem w stosunku 1:3 z wydajnością 91,2%. Otrzymany produkt charakteryzował się lepkością równą 185 mPa·s i liczbą hydroksylową równą 372 mgKOH/g, która jest odpowiednia do zastosowania w syntezie SPPUR, które badacze opisali w osobnym artykule [95]. Również Zarzyka i współautorzy [92] otrzymywali związek borowo-azotowy w reakcji kwasu borowego z N,N'-bis(2-hydroksypropylo)oksamidem w stosunku molowym 2:1. Następnie przeprowadzono reakcje wcześniej otrzymanego półproduktu z węglanem propylenu w stosunkach molowych 1:6, 1:10 oraz 1:14. przez 9-11 godzin w temperaturze 160°C, otrzymując produkty o liczbach hydroksylowych od 374 do 613 mgKOH/g. Jako SZP można stosować również nieorganiczne związki boru jak np. poli(boran sodu), poli(boran amonu), boran cynku, wapnia oraz magnezu [96–98].

#### **2.6.5. Inne substancje zmniejszające palność**

Grafit ekspandowany jest stosowany w piankach PUR jako pęcznijąca SZP. Jest otrzymywany z grafitu przez interkalację najczęściej kwasem siarkowym(VI) lub innym

kwasem takim jak octowy czy azotowy(V) [53]. Podczas działania na grafit ekspandowany wysoką temperaturą (około 220°C) następuje jego rozkład na CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> i wodę powodując około stukrotne pęcznienie, wskutek czego tworzone są charakterystyczne struktury tzw. „wormsy” (2.8) (Rysunek 2.1). Spęczniała warstwa chroni polimer przed dalszą degradacją przez ograniczenie transportu ciepła w głąb materiału oraz ogranicza generowanie dymu [69]. Dodatkowo powstałe niepalne gazy powodują zmniejszenie stężenia tlenu oraz palnych gazów w strefie ognia. Efektywność w ograniczeniu palności przez grafit ekspandowany zależy od wielkości cząstek – im większe, tym skuteczność rośnie [80]. Jednak przez słabą kompatybilność z matrycą PUR wpływa na obniżenie zawartości komórek zamkniętych, pogorszenie wytrzymałości na ściskanie oraz termoizolacyjności.



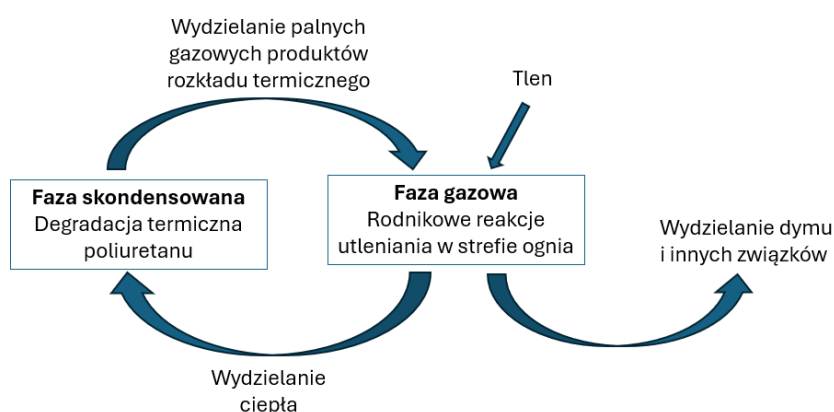
Rysunek 2.1. Grafit ekspandowany: a) przed działaniem wysokiej temperatury i b) po działaniu wysokiej temperatury [99].

Związki zawierające krzem mają za zadanie zwiększyć odporność termiczną otrzymanych materiałów PUR, a tym samym zmniejszyć ich palność. Mogą również pomagać w tworzeniu zwęgliny, jak i zatrzymywać rodnikowe reakcje utleniania [53,77].

Związki zawierające atomy siarki również mogą być stosowane jako SZP materiałów PUR. Związki powstające z rozkładu tych substancji mogą działać w fazie gazowej, zmniejszając stężenie palnych gazów oraz tlenu w strefie działania ognia. Jednak takie substancje są bardzo rzadko stosowane ze względu na emisję gazów takich jak SO<sub>2</sub> czy H<sub>2</sub>S [79,100].

### 3. Zasady działania substancji zmniejszających palność

Podczas spalania następuje termiczny rozkład PUR, wskutek którego uwalniają się palne gazy utleniane w strefie ognia, generując ciepło, a także dym i inne związki (Rysunek 3.1). Wydzielone ciepło napędza dalszą degradację materiału sprawiając, że cykl się zamyka powodując samopodtrzymanie spalania [53]. Aby zatrzymać proces należy ograniczyć jedną z trzech ścieżek – (i) wydzielanie gazowych produktów rozkładu tworzywa, (ii) wydzielanie ciepła oraz jego przepływ do materiału lub (iii) dostęp tlenu.



Rysunek 3.1. Schemat przebiegu procesu spalania materiału poliuretanowego.

Substancje zmniejszające palność charakteryzują się różnymi mechanizmami działania. Generalnie wyróżnia się dwie główne zasady zmniejszania palności – działanie w fazie gazowej lub w fazie skondensowanej. Zastosowanie układu SZP o różnej zasadzie działania może prowadzić do uzyskania efektu synergicznego [101]. Oczywistym jest, że dana substancja może bazować na obu zasadach. Aby dokonać dobrego wyboru SZP lub ich układu do materiału PUR, należy być świadomym na jakiej zasadzie się opiera w celu uzyskania produktu o zaprojektowanych właściwościach.

#### 3.1. Działanie substancji zmniejszających palność w fazie gazowej

Podczas spalania w strefie ognia następuje szereg rodnikowych reakcji utleniania, a substancje działające w fazie gazowej mają za zadanie je ograniczać, wskutek czego zmniejszane jest wydzielanie ciepła. Efekt ten można osiągnąć na dwa różne sposoby. Pierwszym i najważniejszym z nich jest wyłapywanie reaktywnych rodników hydroksylowych i wodorowych [102]. Na tej podstawie działają między innymi halogenowe oraz fosforowe SZP. W przypadku fosforowych SZP generowane rodniki  $PO\cdot$  i  $PO_2\cdot$  rekombinują z rodnikami hydroksylowymi i wodorowymi zatrzymując reakcje utleniania [103]. Jednak zastosowanie



tych SZP prowadzi do spalania niecałkowitego, przez co emitowane jest więcej niespalonych fragmentów matrycy, prowadząc do zwiększenia wydzielania dymu [104].

Drugim sposobem jest zmniejszenie stężenia tlenu oraz palnych gazowych związków pochodzących z degradacji termicznej polimeru. Aby ten efekt mógł nastąpić SZP musi rozłożyć się z wydzielaniem niepalnych gazów takich jak np. ditlenek węgla, amoniak, wodę, ditlenek siarki. Na tej zasadzie działają mineralne oraz azotowe SZP.

### **3.2. Działanie substancji zmniejszających palność w fazie skondensowanej**

Działanie SPZ w fazie skondensowanej sprowadza się do ograniczenia degradacji termicznej PUR, jak i przepływu gazowych produktów rozkładu do strefy ognia. Substancje ograniczające spalanie w fazie skondensowanej powodują również zmniejszanie wydzielania dymu. Jednym ze sposobów jest promowanie tworzenia zabezpieczającej zwęgliny na powierzchni PUR między innymi w wyniku powierzchniowych reakcji degradacji materiału np. cyklizacji, sieciowania, zwęglenia czy dehydratacji [105]. SZP tworzą barierę, która utrudnia przepływ gazowych produktów degradacji do strefy ognia, jak i ciepła do materiału. Ich zastosowanie w kompozycjach PUR prowadzi zwykle do zwiększenia pozostałości po spalaniu [106]. Taki efekt wykazują substancje zawierające fosfor, a także bor, gdyż rozkładają się z wydzielaniem odpowiednio kwasu fosforowego(V), kwasu polifosforowego oraz kwasu borowego [107].

Drugim ze sposobów zmniejszania palności jest dodatek układu substancji powodujących tworzenie porowatej struktury na powierzchni materiału, które są nazywane pęczniejącymi substancjami zmniejszającymi palność (IFR). Jak opisano w rozdziale 2.6.2, układy te składają się z kwasu nieorganicznego lub jego soli, źródła węgla oraz poroforu. Tą zasadą działania charakteryzuje się również grafit ekspandowany [81,108].

W fazie skondensowanej działają również związki, które rozkładają się w endotermicznej reakcji prowadząc do obniżenia temperatury PUR. Taki mechanizm działania wykazują mineralne SZP w szczególności wodorotlenek glinu oraz magnezu. Prowadzą one również do zabezpieczenia powierzchni przez niepalny tlenek metalu powstały po rozkładzie SZP [72].

## 4. Poliuretanowe materiały piankowe

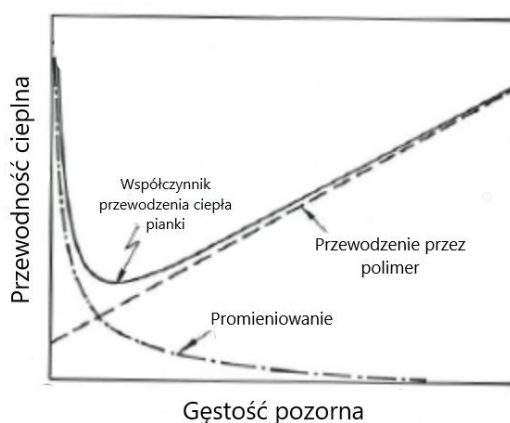
Pianki są najczęściej produkowanymi materiałami PUR. Duże zainteresowanie wokół materiałów PUR wynika z ich właściwości, które mogą być w łatwy sposób modyfikowane przez wybór odpowiednich surowców do syntezy. Sprawia to, że pianki PUR znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu np. motoryzacji, tapicerstwie, sporcie czy budownictwie.

### 4.1. Podział i zastosowanie

Pianki PUR dzieli się na dwie główne grupy: pianki elastyczne i sztywne. Największą część rynku poliuretanowych materiałów piankowych stanowią elastyczne oraz viskoelastyczne pianki PUR (56%), które są używane jako materace, poduszki, materiały tłumiące dźwięki, absorbery energii, wypełnienia foteli domowych oraz motoryzacyjnych [61,109]. Z drugiej strony sztywne pianki poliuretanowe (SPPUR) mogą być produkowane w postaci otwartokomórkowej oraz zamkniętokomórkowej. Pianki otwartokomórkowe charakteryzują się bardzo małą gęstością pozorną (najczęściej między 7 a 14 kg/m<sup>3</sup>), małą przepuszczalnością pary wodnej oraz wytrzymałością mechaniczną. Ich stosunkowo niski współczynnik przewodzenia ciepła (37-39 mW/m·K) sprawia, że najczęściej stosowane są w wytwarzaniu izolacji termicznej poddaszy, sufitów oraz ścian. Takie pianki wytwarzane są metodą natrysku, co pozwala na uniknięcie powstawania mostków termicznych [42]. Sztywne pianki zamkniętokomórkowe mają inne cechy, między innymi wyższą gęstość pozorną (zwykle 30-70 kg/m<sup>3</sup>), niższy współczynnik przewodzenia ciepła (19-26 mW/m·K), wyższą wytrzymałość mechaniczną oraz niższą paroprzepuszczalność w porównaniu do pianek otwartokomórkowych [104]. Znajdują zastosowanie głównie w termoizolacji budynków w postaci płyt lub pianek natryskowych, termoizolacji urządzeń, rdzeni lekkich płyt warstwowych, rur preizolowanych oraz tzw. pianek montażowych. Dodatkowo wyróżnia się jeszcze pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe (PUR-PIR), które zawierają sztywne pierścienie izocyjanurowe. Zapewniają one większą sztywność, stabilność termiczną oraz niższą palność niż w przypadku klasycznych SPPUR. Przez te cechy są używane w termoizolacji elementów pracujących w podwyższonej temperaturze oraz narażonych na ewentualny zapłon.

## 4.2. Charakterystyka zamkniętokomórkowych sztywnych pianek poliuretanowych

Podstawowymi parametrami charakteryzującymi SPPUR jest gęstość pozorna oraz współczynnik przewodzenia ciepła. Od gęstości pozornej zależy wiele innych cech materiałów piankowych takich jak termoizolacyjność, wytrzymałość na ściskanie, chłonność wody, stabilność wymiarowa, stabilność termiczna oraz palność [110]. Wynika to z faktu, że wzrost gęstości pozornej powoduje tworzenie grubszych ścian komórkowych. Generalnie wraz z obniżaniem gęstości maleje wytrzymałość na ściskanie i stabilność termiczna, a rośnie chłonność wody oraz palność [111]. W przypadku współczynnika przewodzenia ciepła zmiana gęstości nie jest tak jednoznaczna ze względu na fakt, że przewodność cieplna zamkniętokomórkowego materiału piankowego zależy głównie od przewodności polimeru oraz gazów zamkniętych w komórkach, a także udziału promieniowania przez komórki. Wraz ze wzrostem gęstości pozornej udział przewodzenia przez polimer rośnie i mimo, że udział transportu ciepła przez promieniowanie maleje to sumaryczny współczynnik przewodzenia ciepła rośnie [112]. Jednak najlepszymi właściwościami termoizolacyjnymi charakteryzują się pianki zamkniętokomórkowe o gęstości pozornej około 35-40 kg/m<sup>3</sup>. Dalsze zmniejszanie gęstości pozornej pianki PUR powoduje wzrost udziału promieniowania w transporcie ciepła, przez co zwiększa się jej współczynnik przewodzenia ciepła (Rysunek 4.1) [61,113].



Rysunek 4.1. Zależność współczynnika przewodzenia ciepła materiału piankowego od gęstości pozornej [114].

Kolejnym ważnym zagadnieniem w przypadku SPPUR jest struktura komórkowa. Możliwe jest określenie kilku parametrów struktury komórkowej z użyciem mikroskopii optycznej lub skaningowej mikroskopii elektronowej. Za pomocą tych urządzeń określa się

takie parametry jak wielkość komórek, gęstość komórkowa i współczynnik anizotropii. Analizowany jest również procentowy udział komórek zamkniętych w piance PUR. Od tych parametrów zależne są inne właściwości użytkowe materiałów piankowych. Wielkość komórek w piance wpływa na jej współczynnik przewodzenia ciepła, gdyż wraz z ich wzrostem rośnie udział promieniowania w transporcie ciepła [26]. Choi i współautorzy [115] określali wpływ środków powierzchniowo czynnych na wielkość komórek i współczynnik przewodzenia ciepła SPPUR. Zaobserwowali, że wraz ze wzrostem rozmiarów komórek materiału piankowego niemal liniowo rośnie jego współczynnik przewodzenia ciepła.

Udział komórek zamkniętych zależy w dużym stopniu od przebiegu procesu spieniania, stopnia zhomogenizowania kompozycji, a także ilości i rodzaju substancji powierzchniowo czynnej zastosowanej w recepturze PUR. W przypadku piankowych materiałów termoizolacyjnych istotne jest, aby zawartość komórek zamkniętych była jak najwyższa (najlepiej powyżej 90%), ponieważ ich większy udział sprawia, że gaz o niskiej przewodności cieplnej jest zamknięty w komórkach oraz ograniczona jest chłonność wody i paroprzepuszczalność pianki. Mimo zamkniętych komórek gaz dyfunduje z pianki i jest zastępowany przez powietrze, pogarszając jej właściwości termoizolacyjne w czasie. Szybkość dyfuzji jest różna w zależności od rodzaju gazu. Powietrze oraz ditlenek węgla przenika przez ścianki komórki znacznie szybciej niż w przypadku węglowodorów czy hydrofluoroolefin. Dyfuzja jest zmniejszona, gdy pianka ma większą gęstość komórkową, mniejsze komórki oraz grubsze ściany komórkowe [22]. Po pewnym czasie pianka stabilizuje się i jej współczynnik przewodzenia ciepła dalej nie wzrasta. Znaczne ograniczenie dyfuzji jest również możliwe przez pokrywanie pianek PUR materiałami powłokowymi np. płytami metalowymi [61].

SPPUR otrzymane w wyniku swobodnego wzrostu pianki najczęściej charakteryzują się komórkami wydłużonymi w kierunku wzrostu pianki. Taka anizotropowa struktura komórek prowadzi do różnic wytrzymałości mechanicznej oraz współczynnika przewodzenia ciepła materiału piankowego w zależności od kierunku badania. Z kompozycji, które charakteryzują się wyższą lepkością początkową oraz reaktywnością najczęściej otrzymywane są SPPUR o wyższych współczynnikach anizotropii [116]. Zwykle materiały piankowe o niższych gęstościach pozornych charakteryzują się większym wydłużeniem komórek w kierunku wzrostu. Z wyższego współczynnika anizotropii w przekroju równoległym do kierunku wzrostu pianki wynika wyższa wytrzymałość mechaniczna oraz wyższy współczynnik przewodzenia ciepła w porównaniu do kierunku prostopadłego [11].

Wytrzymałość na ściskanie pianek PUR zależy również od rodzaju zastosowanych surowców w kompozycji piankowej. Generalnie przyjmuje się, że materiały piankowe otrzymane z udziałem polioliu polieterowego mają niższą wytrzymałość niż w przypadku użycia polioliu poliestrowego. Również istotna jest liczba hydroksylowa oraz funkcyjność polioli, od których zależy gęstość usieciowania SPPUR, a im wyższe jest usieciowanie, tym wyższa wytrzymałość mechaniczna. Na wzrost gęstości usieciowania wpływa również obecność pierścieni izocyjanurowych [117].

Większa gęstość pozorna, gęstość komórkowa oraz mniejsze komórki wpływają pozytywnie na tworzenie zabezpieczającej zwęgliny na powierzchni materiału, w skutek czego ich palność zostaje zmniejszona [118,119].

## **5. Ograniczenie palności sztywnych pianek poliuretanowych**

Sztywne pianki poliuretanowe są materiałami łatwopalnymi. Wynika to z dwóch faktów – są pochodzenia organicznego oraz mają bardzo dużą powierzchnię właściwą. Wprowadzanie SZP do tworzyw PUR jest bardzo istotne z punktu widzenia bezpieczeństwa. Podczas spalania pianek PUR wydziela się znaczna ilość cyjanowodoru, szczególnie przy małym dostępie tlenu. Z tego względu uważa się, że dym i toksyczne substancje są głównym zagrożeniem dla życia człowieka w trakcie pożaru pianek PUR [67]. Obecnie najwięcej publikacji naukowych dotyczących zmniejszenia palności SPPUR jest poświęcona modyfikacji kompozycji przez wprowadzenie fosforowych addytywnych lub reaktywnych SZP. Często jest również określany wpływ układów zmniejszających palność, w których jednym ze składników jest związek fosforowy. Ogólnie przyjmuje się, że fosforowe SZP skuteczniej zmniejszają palność polimerów, które zawierają w swojej strukturze azot. Wiąże się to z jedną z zasad ich działania, polegającej na utworzeniu ochronnej zwęgliny na powierzchni materiału, co powoduje, że są najlepszymi związkami do zastąpienia halogenowych SZP [79].

Zhang i współpracownicy [120] badali SPPUR z dodatkiem dostępnego komercyjnie dietylofosfinianu glinu (ADP) i syntezowanego w laboratorium dicykloheksylofosfinianu glinu (DAH). Do materiałów dodawano 5%, 10% lub 15% odpowiedniej SZP. Jako składnik polioliowy zastosowano wyłącznie bio-poliol otrzymywany z łupin orzeszków ziemnych. Dodatek modyfikatorów spowodował zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie pianek w każdym badanym przypadku. Jednak badacze stwierdzili, że wartość wytrzymałości na ściskanie wszystkich pianek z dodatkiem DAH oraz pianki z dodatkiem 15% ADP jest wyższa niż 120 kPa, więc spełnia wymagania dotyczące materiałów izolacyjnych. Dla

modyfikowanych materiałów zwiększyła się temperatura przy 50% utracie masy w porównaniu do pianki referencyjnej. Pianka referencyjna uległa całkowitemu spaleni w 56,6 s, a dodatek SZP spowodował efekt samogasnący. Pianka zawierająca 15% DAH zgasła po 4,4 s, natomiast pianka zawierająca 15% ADP po 12,5 s. Autorzy nie zbadali jednak wpływu dodatków na współczynnik przewodzenia ciepła, który jest jednym z najważniejszych parametrów charakteryzujących materiały izolacyjne.

Lee i współautorzy [86] modyfikowali kompozycje SPPUR dodatkiem podwójnego układu pęczniejących substancji zmniejszających palność (IFR). W skład IFR wchodziło 15 g poli(fosforanu amonu), 5 g pentaerytrytolu, 5 g cyjanuranu melaminy, 5 g węgla wapnia, a także 15 g grafitu ekspandowanego. Otrzymano SPPUR z dodatkiem w/w układu IFR na 100 g polioliu (RPU/IFR0). Otrzymano również pianki modyfikowane dodatkiem 3% lub 6% wodorotlenku glinu w stosunku do masy polioliu, nazwane odpowiednio RPU/IFR1 oraz RPU/IFR2. Zastosowane modyfikatory zwiększyły gęstość pozorną z  $61,1 \text{ kg/m}^3$  dla pianki referencyjnej do około  $65 \text{ kg/m}^3$ . Najwyższy graniczny indeks tlenowy (LOI) równy 36% miała pianka RPU/IFR1. Wyniki analizy indeksu tlenowego zostały potwierdzone przez badanie pianek kalorymetrem stożkowym. Wykazało ono, że najkorzystniejszymi parametrami procesu spalania charakteryzowała się również pianka RPU/IFR1. Całkowite wydzielone ciepło oraz efektywne ciepło spalania zostało obniżone odpowiednio o 40% i 81% w stosunku do pianki niemodyfikowanej. Korzystny efekt dodatkowego zmniejszenia palności otrzymano dla kompozycji zawierającej 3% wodorotlenku glinu, lecz dalszy wzrost jego udziału spowodowało efekt przeciwny.

Liu i współautorzy [121] modyfikowali kompozycje SPPUR dodatkiem mieszaniny fosfinianu glinu (AHP) oraz grafitu ekspandowanego (EG) w różnych stosunkach. Sumaryczna ilość modyfikatorów stanowiła 30% masy składnika polioliowego. Otrzymano materiały piankowe o gęstościach pozornych od 56 do  $65 \text{ kg/m}^3$ . Zaobserwowano, że wzrost zawartości EG wpłynął na wzrost współczynnika przewodzenia ciepła z  $39,2 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$  dla pianki referencyjnej do  $46,1 \text{ mW/m}\cdot\text{K}$  dla SPPUR zawierającej 6% AHP i 24% EG. Wszystkie wytworzone materiały piankowe otrzymały ocenę V-1 w teście UL-94. Najwyższym indeksem tlenowym charakteryzowała się pianka zawierająca 12% AHP i 18% EG, co świadczy o efekcie synergicznym użytych SZP. Wzrost udziału AHP spowodował, że temperatura, w której pianka osiągała najszybszą utratę masy obniżała się. Wynika to z promowania degradacji PUR w celu utworzenia zabezpieczającej zwęgliny przez AHP.

Tang i współautorzy [122] również badali wpływ dietylofosfinianu glinu (ADP) na palność oraz inne właściwości SPPUR. Do pianek dodano do 30% SZP w stosunku do masy składnika polioliowego. Wzrost zawartości ADP spowodował zwiększenie wartości współczynnika przewodzenia ciepła. Indeks tlenowy pianek zwiększył się z 18,8% dla pianki referencyjnej do 23,0% dla pianki z dodatkiem 30% SZP. W tym przypadku badacze stwierdzili, że temperatura przy utracie 50% masy zmniejszyła się dla pianek modyfikowanych. W badaniu mikrokalorymetrem zaobserwowano, że najniższą maksymalną szybkość wydzielania ciepła (pHRR) miała pianka z dodatkiem 20% ADP, natomiast całkowite wydzielone ciepło (THR) nie uległo znaczącym zmianom w porównaniu do pianki referencyjnej. Badacze doszli do wniosku, że zastosowana SZP może działać w fazie gazowej jako wymiatacz rodników. Z kolei po analizie XPS pozostałości po spalaniu stwierdzili, że również działa w fazie skondensowanej, tworząc na powierzchni materiału aromatyczną strukturę heterocykliczną, która może ograniczać przepływ masy i ciepła podczas spalania.

Wang i współpracownicy [123] syntezowali nowy fosforową SZP w reakcji aldehydu tereftalowego, fosfonianu dietylu oraz 10-tlenku 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfafenantrenu (DOPO) nazwaną PDEP. Otrzymano modyfikowane pianki zawierające 12% PDEP, 8% grafitu ekspandowanego (EG) w stosunku do masy całej kompozycji PUR. Sprawdzono również kompozycję zawierającą jednocześnie 12% PDEP i 8% EG, a wyniki porównano z materiałem niemodyfikowanym. Dodatek SZP w każdym przypadku pogorszył właściwości termoizolacyjne materiałów piankowych. Indeks tlenowy pianek zwiększył się z 18,5% dla pianki referencyjnej do 22,9% dla pianki zawierającej PDEP. Pianki modyfikowane dwoma SZP miały LOI równy 27,2% i jako jedyna kompozycja została sklasyfikowana na poziomie V-0 w teście UL-94. Podczas analizy tych materiałów z zastosowaniem kalorymetru stożkowego zaobserwowano zmniejszenie pHRR pianek z dodatkiem PDEP o 12% w porównaniu do pianki referencyjnej, jednak THR uległ tylko nieznacznemu zmniejszeniu. W przypadku pianki zawierającej obie substancje pHRR zmniejszył się o 57%, THR o 24,4% w porównaniu do materiału niemodyfikowanego. Na podstawie wyników efektywnego ciepła spalania badacze doszli do wniosku, że PDEP lepiej hamuje proces spalania przez efektywne działanie w fazie gazowej oraz w skondensowanej niż EG, którego mechanizm zmniejszania palności opiera się na działaniu wyłącznie w fazie skondensowanej.

Xu i współpracownicy [124] badali wpływ fosforanu pentaerytrytolu (PEPA), fosforanu trietylu (TEP) i metylofosfonianu dimetylu (DMMP) na palność SPPUR. Substancje zmniejszające palność zostały dodane w ilości 16% w stosunku do masy izocyjanianu. Analiza

pozostałości po spaleniu wykazała, że w przypadku pianek z dodatkiem PEPA zwęglina zawiera 0,4% fosforu, a dla pianek modyfikowanych DMMP oraz TEP pozostałość nie zawiera fosforu. Na podstawie wyników badania kalorymetrem stożkowych stwierdzono, że początkowe nachylenie krzywych HRR pianek z dodatkiem TEP oraz DMMP jest mniejsze w porównaniu do pianki referencyjnej, ze względu na szybkie odparowanie modyfikatorów i efektywne ich działanie w fazie gazowej. Natomiast pHRR pianek uległ zmniejszeniu z 272 kW/m<sup>2</sup> dla pianki referencyjnej do 160 kW/m<sup>2</sup> i 133 kW/m<sup>2</sup> odpowiednio dla pianek z dodatkiem TEP i DMMP. W przypadku pianek PUR, które zawierały PEPA początkowe nachylenie krzywej jest zbliżone do pianki bez dodatku SZP, ale pHRR został zmniejszony do 200 kW/m<sup>2</sup> ze względu na działanie SZP w fazie skondensowanej. Dodatek modyfikatorów spowodował wzrost indeksu tlenowego z 19,0% dla pianki referencyjnej do 23,0% dla PEPA, 23,5% dla TEP i 26,0% dla DMMP.

Cheng i współautorzy [125] modyfikowali SPPUR grafitem ekspandowanym (EG) oraz grafitem ekspandowanym w mikrokapsułkach z cyjanuranu melaminy (MCEG). Zawartość EG lub MCEG w piance wynosiła 0%, 3%, 6% i 9%. Wzrost zawartości EG w piankach spowodował pogorszenie wytrzymałości na ściskanie. Natomiast pianka zawierająca 3% MCEG była bardziej wytrzymała mechanicznie w porównaniu do pianki referencyjnej, lecz dalszy wzrost zawartości tego modyfikatora spowodował zmniejszenie wytrzymałości. Dalszy wzrost zawartości MCEG doprowadził jednak do zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie. Analiza pianek z zastosowaniem kalorymetru stożkowego wykazała, że wzrost dodatku modyfikatorów spowodował zmniejszenie maksymalnej szybkości wydzielania ciepła. Obniżenie wartości pHRR jest większe dla pianek modyfikowanych mikrokapsułkowym EG dla tych samych zawartości SZP. Zwiększanie zawartości MCEG spowodowało wydłużenie czasu, w którym osiągnięty jest pHRR z 34 sekund dla pianki referencyjnej do 56 sekund dla największej zawartości modyfikatora. SZP zwiększyły również LOI z 19,2% dla pianki referencyjnej do 27,8% i 28,9% odpowiednio dla 9% EG i 9% MCEG. Badacze nie analizowali wpływu modyfikatorów na właściwości termoizolacyjne SPPUR.

Akdogan i współautorzy [126] wytwarzali SPPUR z dodatkiem grafitu ekspandowanego (EG) oraz pentaboranu amonu (APB) o gęstości pozornej między 33 a 46 kg/m<sup>3</sup>. Otrzymano dwie serie materiałów piankowych, które były modyfikowane 5%, 10%, 15% i 20% wybranej SZP. W trzeciej serii pianek zastosowano 20% mieszaniny EG i APB w stosunku masowym 1:3, 1:1 oraz 3:1. Zastosowane modyfikatory spowodowały wzrost gęstości pozornej materiałów piankowych. W większości wytworzonych pianek PUR właściwości



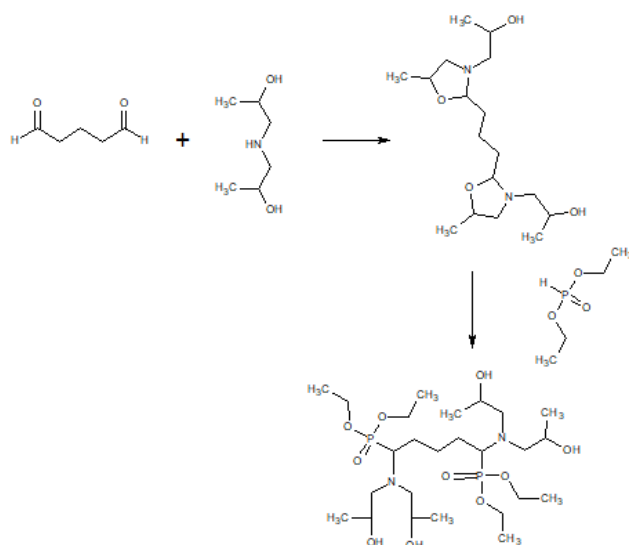
fizyczno-mechaniczne były zbliżone lub zostały poprawione w stosunku do pianki referencyjnej. Analizując parametry procesu spalania można stwierdzić, że EG efektywniej zmniejszył palność pianek w porównaniu do APB. Indeks tlenowy materiałów piankowych zawierających 20% EG lub APB wzrósł odpowiednio do 27,7% i 21,5% z 19,6% dla pianki niemodyfikowanej. Badacze jednak zaobserwowali, że EG wykazuje działanie synergistyczne z APB w kompozytach SPPUR. Również z wyników analizy termogravimetrycznej wynika, że połączenie zastosowanych substancji spowodowało zwiększenie stabilności termicznej niż w przypadku modyfikacji wyłącznie EG lub APB.

Akdogan i współautorzy [127] modyfikowali SPPUR przez dodatek do kompozycji wodorotlenku glinu, fosforanu trifenylu lub boranu cynku, a także układów hybrydowych złożonych z dwóch wymienionych związków. Udział mieszaniny SZP był równy 40% w stosunku do masy poliolu. Zawartość komórek zamkniętych w otrzymanych piankach PUR wynosiła około 87%. Najbardziej efektywne zmniejszenie palności zaobserwowano dla pianek zawierających fosforan trifenylu oraz jego mieszaninę z wodorotlenkiem glinu w stosunkach masowych 3:1 i 1:1, przy których badacze zaobserwowali efekt samogasnący.

Agrawal i współautorzy [128] modyfikowali kompozycje SPPUR spienianej n-pentanem przez dodatek kaolinitu oraz skalenia. Kompozycje zawierały bio-poliol pochodzący z transestryfikacji oleju rycynowego gliceryną. Do pianek dodawano do 10% wybranego napełniacza w stosunku do masy bio-poliolu. Wzrost zawartości kaolinitu oraz skalenia zwiększał wytrzymałość na ściskanie, lecz tylko do zawartości odpowiednio 6% i 8% napełniacza mineralnego. Pozostałość po analizie termogravimetrycznej wzrosła z 8,0% dla pianki referencyjnej do 18,9% dla pianki zawierającej 8% skalenia. Badanie kalorymetrem stożkowym wykazało znaczną poprawę parametrów procesu spalania SPPUR. Dodatek 6% kaolinitu oraz skalenia spowodował zmniejszenie THR o odpowiednio 41% i 54%. Spośród zastosowanych modyfikatorów skażeń wykazywał wyższą efektywność w ograniczaniu palności pianek PUR.

Bo i współautorzy [129] otrzymali reaktywną fosforowo-azotową SZP w dwuetapowej reakcji diizopropanoloaminy, aldehydu glutarowego i fosfonianu dietylu w stosunku molowym 1:2:2 (Rysunek 5.1). W pierwszym etapie reakcji poddano diizopropanoloaminę z aldehydem glutarowym w temperaturze 60°C przez 3 godziny. Następnie podwyższono temperaturę do 75°C i powoli wkraplano fosfonian dietylu, prowadząc reakcje przez kolejne 3 godziny. Strukturę związku potwierdzono z użyciem  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR oraz  $^{31}\text{P}$  NMR oraz spektrometrii mas. Autorzy nie zanalizowali liczby hydroksylowej otrzymanego produktu. Do

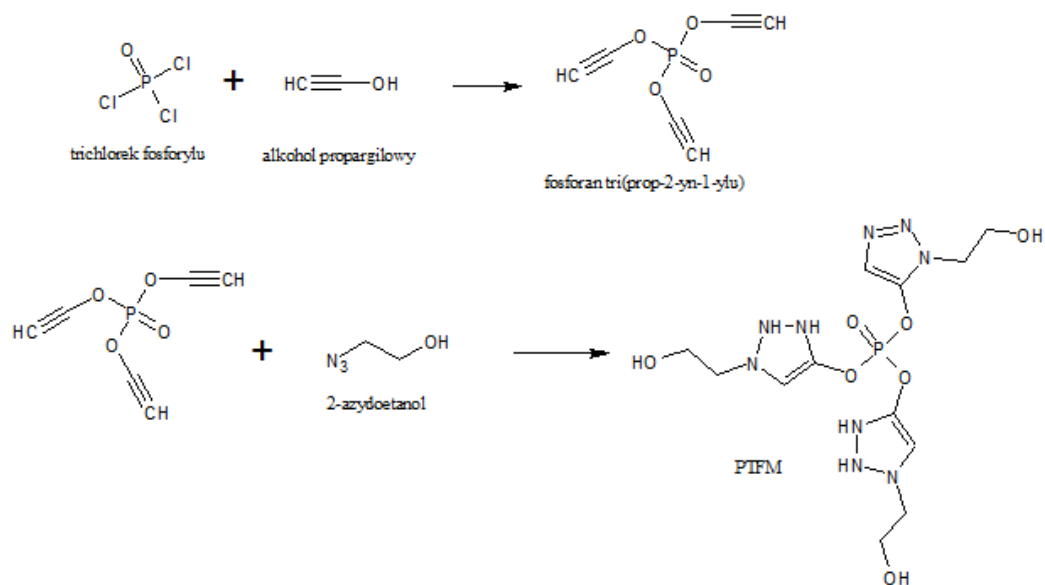
syntezy referencyjnej pianki PUR użyto polioliu z oleju rycynowego oraz poli(glikolu etylenowego). Następnie otrzymano kompozycje SPPUR, w których 15%, 30% lub 45% polioliu z oleju rycynowego zastąpiono otrzymanym związkem. Wytworzone SPPUR miały gęstość pozorną między 36,7 a 38,2 kg/m<sup>3</sup>. Wzrost udziału fosforowo-azotowej SZP wpłynął na wzrost indeksu tlenowego z 19,2% dla pianki referencyjnej do 25,6% dla maksymalnej zawartości modyfikatora. Wprowadzenie 45% SZP spowodowało zmniejszenie THR oraz efektywnego ciepła spalania odpowiednio o 32% i 26% w stosunku do wyników dla pianki niemodyfikowanej.



Rysunek 5.1. Schemat reakcji otrzymywania reaktywnej fosforowo-azotowej SZP.

Reaktywną fosforowo-azotową SZP otrzymali również Sykam i współautorzy [130] w dwuetapowej reakcji (Rysunek 5.2). W pierwszym etapie otrzymano półprodukt (fosforan tri(prop-2-yn-1-ylu)) w reakcji trichlorku fosforu z alkoholem propargilowym w toluenie w temperaturze 0°C. Następnie syntezowany półprodukt poddano reakcji w temperaturze 85°C przez 12 godzin otrzymując SZP nazwaną przez badaczy PTFM. Wytworzono SPPUR zawierające 50% oraz 100% SZP w stosunku do masy składnika polioliowego. Badacze otrzymali również niemodyfikowaną piankę referencyjną. W kompozycjach składnikiem polioliowym był bio-poliol z oleju rycynowego otrzymany przez epoksydację i otwarcie pierścieni oksiranowych wodą. Wzrost udziału SZP spowodował zwiększenie pozostałości po analizie termogravimetrycznej z 4% dla pianki referencyjnej do 30% dla pianki zawierającej 100% PTFM w stosunku do masy polioliu. Pianki zawierające 50% oraz 100% SZP, miały w teście z zastosowaniem kalorymetru stożkowego niższe THR odpowiednio o 52% i 78% w stosunku do pianki referencyjnej. Dodatkowo wzrost zawartości PTFM wpłynął na

zmniejszenie wydzielania dymu, przez co można stwierdzić, że działa ona efektywnie w fazie skondensowanej. Wszystkie otrzymane modyfikowane materiały piankowe miały LOI powyżej 23% i charakteryzowały się oceną V-1 w teście UL-94.



Rysunek 5.2. Reakcja otrzymywania PTFM [130].

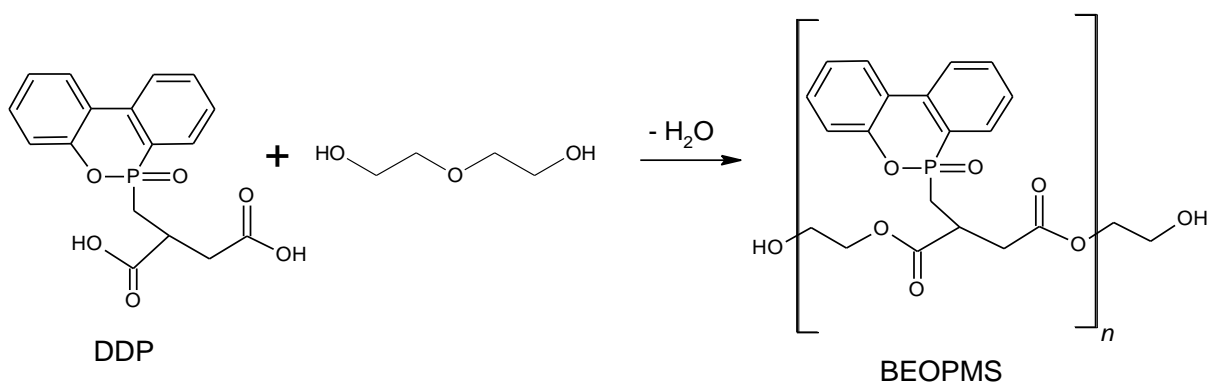
Na rynku obecne są poliole zawierające atomy fosforu, które znajdują swoje zastosowanie w wytwarzaniu zarówno SPPUR, a także PUR-PIR o zmniejszonej palności. Takimi produktami są między innymi Exolit<sup>®</sup> OP 560 o zawartości fosforu około 13%, przeznaczony do pianek elastycznych, a także stosowany w piankach PUR-PIR [131–135]. Exolit<sup>®</sup> OP 560 w piankach elastycznych stosowany jest w ilości 5 – 10%. Jednakże Gosz i współautorzy [131] modyfikowali kompozycje pianek PUR-PIR o gęstości pozornej około 40 kg/m<sup>3</sup> znacznie większymi udziałami Exolitu<sup>®</sup> OP 560. Badacze zastępowali 25%, 50%, 75% lub 100% bio-poliolu otrzymanego przez transestryfikację oleju rycynowego gliceryną oraz z upłynnionej celulozy przez fosforowany polioli. Modyfikacja spowodowała znaczące pogorszenie właściwości mechanicznych otrzymanych pianek PUR-PIR. Otrzymane pianki PUR-PIR od zawartości 25% Exolitu<sup>®</sup> OP 560 spełniały klasę palności V-0 oraz HB-A, oraz charakteryzowały się wyższą stabilnością termiczną.

Rao i współautorzy [136] również otrzymali oligomeryczny związek zawierający fosfor z użyciem dichlorku fenylofosfoniowego (PPDC). Badacze prowadzili reakcje wkraplając PPDC do glikolu etylenowego w atmosferze azotu, utrzymując temperaturę poniżej 40°C. Po wkropleniu podwyższono temperaturę reagentów do 70°C i kontynuowano reakcje przez 6 godzin. Zsyntezowano polioli PDEO o liczbowo średniej masie cząsteczkowej równej

707 g/mol i dyspersyjności 1,31. W artykule nie przedstawiono wartości liczby hydroksylowej i lepkości otrzymanego polioliu. Następnie otrzymano elastyczne pianki PUR, które zawierały do 15% polioliu PDEO. Zwiększanie zawartości PDEO w piankach PUR zwiększyło LOI z 17,0% dla pianki referencyjnej do 23,0% dla pianki z maksymalną ilością modyfikatora. Pianki modyfikowane miały niższe średnie efektywne ciepło spalania, lecz wartości THR oraz maksymalnej szybkości wydzielania ciepła były większe niż w przypadku pianki referencyjnej.

Poliole zawierające fosfor mogą być również syntezowane z surowców ze źródeł odnawialnych na przykład przez wbudowanie w polioliol 10-tlenku 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfafenantrenu (DOPO) lub jego pochodnych [137–139]. Bo i współautorzy [140] otrzymali bio-polioliol zawierający atomy fosforu przez podwójną modyfikację kardanolu. Pierwsza modyfikacja polegała na reakcji kardanolu z epichlorohydryną w środowisku zasadowym, a następnie hydrolizy pierścieni oksiranowych w środowisku kwaśnym w celu otrzymania diolowej pochodnej kardanolu. Podczas drugiej modyfikacji nastąpiła epoksydacja wiązań podwójnych mieszaniną kwasu mrówkowego oraz nadtlenu wodoru, a następnie otwarcie pierścieni oksiranowych używając DOPO. Otrzymany diol (CD) o liczbie hydroksylowej 144 mgKOH/g oraz fosforowany bio-polioliol (PCP) o liczbie hydroksylowej 287 mgKOH/g użyto w recepturach pianek PUR, w których 30%, 50% lub 70% polioliu petrochemicznego zostało zastąpione otrzymanymi produktami. Zwiększanie zawartości otrzymanych bio-polioli spowodowało zwiększenie indeksu tlenowego pianek PUR. Wzrost udziału CD i PCP w kompozycji PUR do 70% zwiększył LOI pianek z 18,2% dla pianki referencyjnej odpowiednio do 19,5% i 22,0%.

Qian i inni [137] syntezowali oligomeryczną fosforową SZP z pochodnej DOPO o skrócie DDP oraz glikolu dietylenowego w atmosferze azotu przez 3 godziny w temperaturze 140°C, a następnie przez 7 godzin w temperaturze 180°C (Rysunek 5.3). Badacze otrzymali produkt (BEOPMS) o zawartości fosforu 6,33 %, liczbie hydroksylowej i kwasowej równej odpowiednio 167,3 mgKOH/g oraz 1,6 mgKOH/g. Otrzymano pianki PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 250 i zawartości fosforu do 4,02%. Indeks tlenowy otrzymanych pianek zwiększał się wraz ze zwiększaniem zawartości BEOPMS z 22,0% do 26,5% dla pianki zawierającej 3,5% fosforu. Dalsze zwiększanie zawartości SZP spowodowało zmniejszenie indeksu tlenowego. Pianki PUR-PIR zawierające powyżej 1,95% fosforu miały ocenę V-0 w teście UL-94. Analiza kalorymetrem stożkowym nie wykazała znaczących zmian w THR oraz HRR, natomiast pianka zawierająca 3,5% fosforu miała niższe efektywne ciepło spalania oraz większą pozostałość po spalaniu niż pianka niemodyfikowana.



Rysunek 5.3. Schemat reakcji otrzymywania BEOPMS.

Paciorek-Sadowska i współautorzy [141] otrzymali reaktywną siarkową SZP pochodzenia odnawialnego w dwuetapowej reakcji epoksydacji wiązań podwójnych oleju z gorczycy białej. Reakcję prowadzono przy użyciu kwasu octowego i nadtlenu wodoru w temperaturze 40-60°C przez 3 godziny. Następnie otwarcie pierścieni oksiranowych zostało prowadzone z użyciem 2,2'-tiodietanolu w temperaturze 120°C przez 4 godziny. Otrzymany bio-poliol (PG1) charakteryzował się liczbą hydroksylową 291,8 mgKOH/g, liczbą kwasową 1,32 mgKOH/g, lepkością 3800 mPa·s i zawartością siarki 6,63%. Bio-poliol PG1 użyto do syntezy pianek PUR-PIR. Borowicz i współautorzy [142] zastąpili w recepturach pianki PUR-PIR polioli petrochemiczny przez PG1 w ilości do 40%. Dodatek bio-poliolu spowodował zmniejszenie gęstości pozornej oraz pogorszenie wytrzymałości na ściskanie. Indeks tlenowy otrzymanych pianek PUR-PIR zwiększał się wraz ze wzrostem zawartości PG1 z 19,2% dla pianki niemodyfikowanej do 21,7% dla pianki zawierającej 40% bio-poliolu. Dodatek 40% PG1 spowodował zmniejszenie THR o 32%, ale zwiększył maksymalną wartość HRR o 25% w porównaniu do pianki niemodyfikowanej.



## 6. Wnioski z części literaturowej

Na podstawie przeglądu literatury dotyczącej pianek poliuretanowych, w tym przede wszystkim zamkniętokomórkowych sztywnych bio-pianek poliuretanowych oraz bio-pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych sformułowano następujące wnioski:

- Możliwe jest częściowe lub całościowe zastąpienie polioli pochodzenia petrochemicznego przez bio-polioli pochodzenia odnawialnego w kompozycjach do otrzymywania SPPUR o różnych gęstościach pozornych oraz strukturze zamkniętokomórkowej.
- Wprowadzanie bio-polioli pochodzenia odnawialnego do kompozycji PUR pozwala na ograniczenie stosowania surowców petrochemicznych, co jest zgodne z zasadami zrównoważonego rozwoju.
- Najczęściej stosowanym surowcem do syntezy bio-polioli są oleje roślinne. Rodzaj najczęściej stosowanych olejów wynika z ich dostępności na rynku.
- Ograniczenie stosowania SZP zawierających chlorowce (takich jak np. TCPP) w poliuretanowych materiałach piankowych jest bardzo prawdopodobne w najbliższych latach, dlatego konieczne jest poszukiwanie nowych efektywnie działających rozwiązań, mających na celu zmniejszenie palności pianek PUR.
- Największa ilość publikacji naukowych dotyczących zmniejszenia palności poliuretanowych materiałów piankowych skupia się na dodatku substancji fosforowych lub fosforowo-azotowych. Stosowane SZP mogą być w formie reaktywnej, przez co wbudowują się w sieć polimerową lub addytywnej, która jest rozproszona w polimerze.
- Związki fosforowe i fosforowo-azotowe są najlepszymi kandydatami na zastąpienie halogenowych SZP. Ograniczenie palności materiałów piankowych może być również osiągnięte w wyniku zwiększenia indeksu izocyjanianowego kompozycji piankowej, prowadzącej do otrzymania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych.
- Fosforowe SZP w połączeniu z innymi substancjami (np. mineralnymi oraz związkami azotu i boru) wykazują efekt synergiczny, wskutek czego zamierzone zmniejszenie palności materiału piankowego można osiągnąć przez dodatek mniejszej ilości modyfikatorów.
- Ilość i rodzaj zastosowanych substancji zmniejszających palność powinna zostać tak dobrana, aby osiągnąć zaprojektowane właściwości ogniodporne, jak i użytkowe materiału piankowego z zachowaniem opłacalności ekonomicznej.





## CEL I ZAKRES PRACY

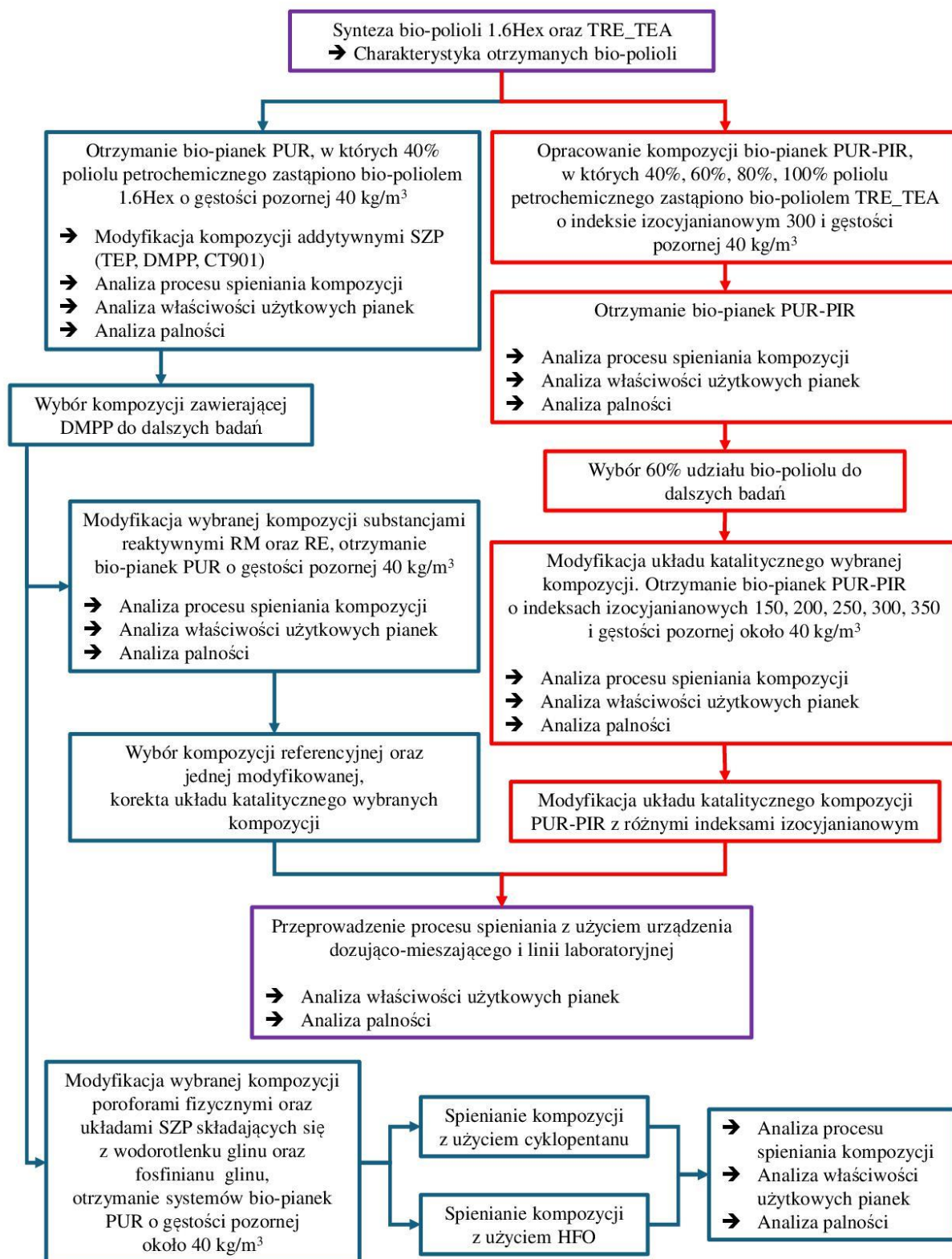
Celem badań było określenie wpływu wybranych komponentów z surowców odnawialnych oraz substancji zmniejszających palność na właściwości użytkowe termoizolacyjnych sztywnych pianek poliuretanowych (SPPUR) oraz pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR) o strukturze zamkniętokomórkowej.

Zakres pracy obejmował:

1. Syntezę bio-polioliów z oleju rzepakowego przez reakcję epoksydacji i otwarcia pierścieni oksiranowych 1.6-heksanodiolem (1.6Hex) oraz przez transestryfikację trietanolaminą (TRE\_TEA).
2. Opracowanie nowych kompozycji poliuretanowych (PUR) spienianych poroforem chemicznym z udziałem bio-polioliu 1.6Hex do otrzymywania materiałów termoizolacyjnych. Modyfikacja kompozycji wybranymi addytywnymi fosforowymi SZP oraz ocena wpływu wytypowanych komponentów na przebieg procesu spieniania, strukturę komórkową i właściwości fizyko-mechaniczne pianek ze szczególnym uwzględnieniem właściwości termoizolacyjnych oraz odporności na działanie ognia.
3. Wybór jednej kompozycji z punktu 2 i opracowanie na jej podstawie nowych kompozycji SPPUR, zmodyfikowanych hybrydowymi układami substancji zmniejszających palność z udziałem reaktywnych fosforowych lub/i fosforowo-azotowych związków. Ocena wpływu hybrydowych układów zmniejszających palność na proces spieniania, strukturę komórkową, właściwości fizyko-mechaniczne i palność SPPUR.
4. Wybór kompozycji referencyjnej oraz jednej modyfikowanej SZP, które zostały opracowane w punkcie 3, a następnie wytwarzanie materiałów piankowych z zastosowaniem urządzenia dozująco-mieszającego oraz laboratoryjnej linii do prowadzenia spieniania metodą ciągłą. Korekta receptur w celu otrzymania materiałów piankowych o zaprojektowanych właściwościach. Analiza otrzymanych SPPUR i porównanie do materiałów otrzymanych w punkcie 3.
5. Opracowanie nowej kompozycji PUR na podstawie kompozycji wybranej z punktu 2, lecz spienianej chemiczno-fizycznym układem poroforów. Modyfikacja kompozycji układami proszkowych SZP. Ocena wpływu układów SZP na proces spieniania, strukturę komórkową, właściwości fizyko-mechaniczne i palność SPPUR.

6. Opracowanie kompozycji pianki PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 300 z różnym udziałem bio-poliolu TRE\_TEA. Wybór jednej kompozycji o określonej zawartości bio-poliolu na podstawie analizy właściwości użytkowych pianek PUR-PIR, a następnie opracowanie na jej podstawie kompozycji PUR-PIR o różnych indeksach izocyjanianowych. Ocena wpływu bio-poliolu oraz indeksu izocyjanianowego na proces spieniania, strukturę komórkową, właściwości fizyko-mechaniczne i palność materiałów piankowych.
7. Modyfikacja kompozycji pianek PUR-PIR o różnych indeksach izocyjanianowych opracowanych w punkcie 6, a następnie wytwarzanie materiałów piankowych z zastosowaniem urządzenia dozująco-mieszającego oraz laboratoryjnej linii do prowadzenia spieniania metodą ciągłą. Analiza otrzymanych SPPUR i porównanie do materiałów otrzymanych w punkcie 6.

## SCHEMAT PRACY BADAWCZEJ



Schemat 1. Schemat przeprowadzonych badań.



## **BADANIA WŁASNE**



## **7. Stosowane surowce**

### **7.1. Synteza bio-polioli**

#### **Olej rzepakowy**

Liczba jodowa: 108 gI<sub>2</sub>/100g

Liczba kwasowa: 0,11 mgKOH/g

Producent: Zakłady Tłuszczowe „Kruszwica” S.A.

#### **Nadtlenek wodoru - 30% wodny roztwór**

Dostawca: Chempur, Piekary Śląskie

#### **Lodowaty kwas octowy cz.d.a.**

Zawartość: 99,5%

Dostawca: Avantor Performance Materials Poland S.A, Gliwice

#### **Kwaśna żywica jonowymienna Amberlyst® 15**

Dostawca: Sigma Aldrich, Darmstadt, Niemcy

#### **Kwas siarkowy(VI) cz.d.a.**

Zawartość: 95%

Dostawca: Avantor Performance Materials Poland S.A, Gliwice

#### **1.6-heksanodiol cz.**

Zawartość: 97%

Dostawca: Sigma Aldrich, Darmstadt, Niemcy

#### **Trietanolamina cz.d.a.**

Zawartość: >98%

Dostawca: Chempur, Piekary Śląskie

#### **Wodorotlenek sodu cz.d.a. – granulki**

Dystrybutor: STANLAB sp. z o.o., Lublin

### **Bezwodnik octowy cz.d.a**

Zawartość: >99,2%

Producent: Nach-Ner, Neratovice, Czechy

### **Wodorotlenek potasu cz.d.a. – naważka analityczna 0,1 mol**

Dostawca: Avantor Performance Materials Poland, Gliwice

### **Tetrahydrofuran bezwodny cz.d.a.**

Czystość: > 99,9%

Stabilizowany butylohydroksytoluenem 250 ppm

Producent: CHEM-LAB, Zedelgem, Belgia

## **7.2. Podstawowe surowce do syntezy materiałów piankowych**

### **Rokopol® RF551**

Petrochemiczny polioliol polieterowy ogólnego zastosowania na bazie sorbitolu

Zastosowanie w produkcji sztywnej i półsztywnej pianki poliuretanowej jako główny składnik polioliowy

Liczba hydroksylowa: 405 mgKOH/g

Liczba kwasowa: <0,1 mgKOH/g

Lepkość dynamiczna: 3030 mPa·s (25°C)

Gęstość 1,09 g/cm<sup>3</sup> (25°C)

Funkcyjność: 4,5

Zawartość wody: 0,1%

Producent: PCC Rokita SA, Brzeg Dolny

### **EKOPUR U – Składnik B - polimeryczny diizocyjanian difenylometylenu (PMDI)**

Gęstość: 1,22 g/cm<sup>3</sup> (25°C)

Lepkość dynamiczna: 200 mPa·s (25°C)

Zawartość wolnych grup NCO: 31%

Funkcyjność: 2,7

Producent: Minova Ekochem Sp. z o.o., Siemianowice Śląskie



### **POLYCAT® 218**

Reaktywny katalizator aminowy na bazie aminy trzeciorzędowej

Dostawca: Evonik Industries AG, Essen, Niemcy

### **Niax™ Catalyst K-Zero G**

Katalizator aktywujący reakcję trimeryzacji grup izocyjanianowych niezawierający glikolu

Zawartość potasu: 15%

Dostawca: Momentive Performance Materials oddział w Polsce, Piaseczno

### **Niax™ Silicone L-6915**

Substancja powierzchniowo czynna do zastosowań w recepturach SPPUR oraz piankach PUR-PIR o strukturze zamkniętokomórkowej.

Dostawca: Momentive Performance Materials oddział w Polsce, Piaseczno

### **Cyklopentan cz.**

Zawartość 99%

Temperatura wrzenia: 49°C

Ciepło parowania: 389,2 kJ/kg

Dostawca: Brenntag Polska Sp. z o. o., Kędzierzyn-Koźle

### **Opteon™ 1100 (HFO)**

Cis-1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-buten

Zawartość: >90%

Gęstość: 1,4 g/cm<sup>3</sup> (20°C)

Temperatura wrzenia: 33°C

Ciepło parowania: 165 kJ/kg

Producent: Chemours, Dordrecht, Holandia

### 7.3. Substancje zmniejszające palność

#### **Levagard DMPP – n-propylofosfonian dimetylu**

Gęstość: 1,08 g/cm<sup>3</sup> (20°C)

Lepkość dynamiczna: 2,5 mPa·s (25°C)

Zawartość fosforu: 20,3%

Zawartość wody: 0,1%

Dostawca: LANXESS Central Eastern Europe s.r.o., Warszawa

#### **Fosforan trietylu (TEP)**

Gęstość: 1,07 g/cm<sup>3</sup> (20°C)

Lepkość dynamiczna: 1,7 mPa·s (25°C)

Zawartość fosforu: 17,7%

Zawartość wody: 0,1%

Dostawca: Purinova Sp. z o.o., Bydgoszcz

#### **Addforce CT 901 (CT901)**

Mieszanina tlenku metylofosfonianu(5-etylo-2-metylo-1,3,2-dioksafosforinan-5-yl)metylo metylo i metylofosfonianu bis[(5-etylo-2-metylo-2-oksy-1,3,2-dioksafosforinan-5-yl)metylo]

Gęstość: 1,3 g/cm<sup>3</sup> (20°C)

Lepkość dynamiczna: 1500 mPa·s (25°C)

Zawartość fosforu: 19,0%

Zawartość wody: 8,2%

Dostawca: WTH Walter Thieme Handel GmbH, Stade, Niemcy

#### **Addforce FR S20L20 (ATH) – wodorotlenek glinu**

Zawartość: >99,5%

Wielkość ziaren d<sub>50</sub>: 4,9 μm

Gęstość nasypowa: 400-600 kg/m<sup>3</sup>

Dostawca: WTH Walter Thieme Handel GmbH, Stade, Niemcy

**Phoslite B85AX (AHP) – 85% fosfinianu glinu**

Zawartość fosforu: 36%

Wielkość ziaren  $d_{50}$ : 4,0  $\mu\text{m}$

Gęstość nasypowa: 450  $\text{kg/m}^3$

Dostawca: WTH Walter Thieme Handel GmbH, Stade, Niemcy

**VeriQuel™ R100 (RM) – (hydroksymetylo)fosfonian dietylu**

Gęstość: 1,17  $\text{g/cm}^3$  (25°C)

Liczba hydroksylowa: 267  $\text{mgKOH/g}$

Liczba kwasowa: 4,4  $\text{mgKOH/g}$

Lepkość dynamiczna: 20  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  (25°C)

Zawartość fosforu: 18,4%

Zawartość wody: 0,03%

Producent: ICL Industrial Products, Amsterdam, Holandia

**Roflam 6 (RE) – N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonian dietylu**

Gęstość: 1,16  $\text{g/cm}^3$  (20°C)

Liczba hydroksylowa: 435  $\text{mgKOH/g}$

Liczba kwasowa: 7,6  $\text{mgKOH/g}$

Lepkość dynamiczna: 200  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  (25°C)

Zawartość fosforu: 12,2%

Zawartość azotu: 5,5%

Zawartość wody: 0,09%

Producent: PCC Rokita SA, Brzeg Dolny

## 8. Synteza bio-polioli

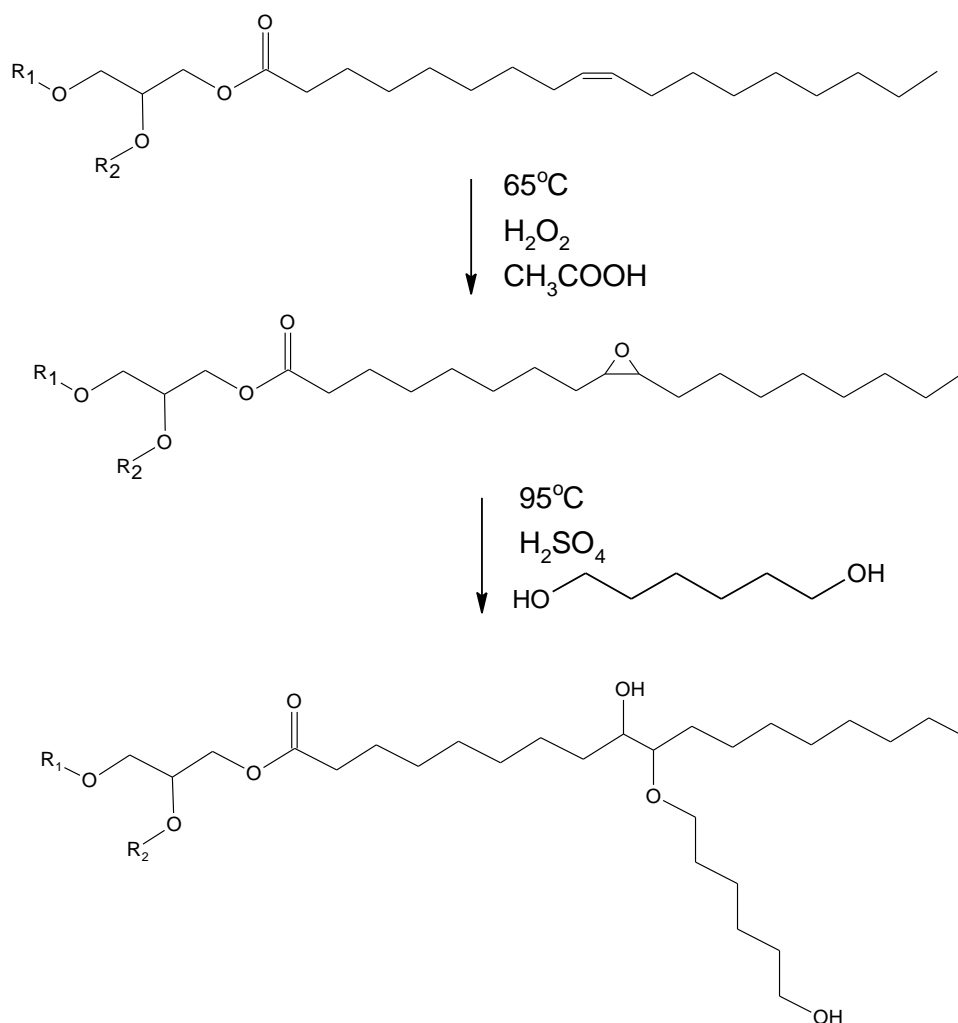
### 8.1. Synteza bio-poliolu 1.6Hex

Bio-poliol 1.6Hex syntezowano przez dwuetapowy proces obejmujący reakcję epoksydacji wiązań podwójnych w resztach kwasowych oleju rzepakowego, a następnie przez otwarcie pierścieni oksiranowych. Pierwszy etap polegał na epoksydacji oleju w obecności kwasu octowego oraz nadtlenu wodoru. Reakcje prowadzono przy stosunku molowym wiązań nienasyconych : kwasu octowego : nadtlenu wodoru równym 1 : 0,35 : 1,40 przez 6 godzin. W reaktorze umieszczono olej rzepakowy, żywicę jonowymienną Amberlyst® 15 (15% w stosunku do masy oleju) oraz kwas octowy. Następnie mieszaninę utrzymywano w temperaturze 50°C przy ciągłym mieszaniu przez 0,5 godziny w celu aktywacji katalizatora, po czym do reaktora dodano nadtlenek wodoru i utrzymywano temperaturę reakcji około 65°C. W czasie syntezy analizowano zmianę liczby epoksydowej w celu kontrolowania przebiegu reakcji.

W następnym kroku mieszaninę poreakcyjną przelano do rozdzielacza, aby oddzielić fazę wodną oraz przemyć otrzymany olej epoksydowany wodą w celu usunięcia pozostałości nadtlenu wodoru oraz kwasu octowego. Następnie olej poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, aby usunąć z niego resztki wody. Otrzymany olej epoksydowany charakteryzował się liczbą epoksydową równą 0,26 mol/100g.

Podczas drugiego etapu w reaktorze umieszczono 1.6-heksanodiol oraz kwas siarkowy(VI) (0,3% w stosunku do masy oleju epoksydowanego) i podgrzano do temperatury 90°C. Następnie dodano połowę masy oleju epoksydowanego i utrzymywano wcześniej zadaną temperaturę reakcji. Po dwóch godzinach dodano drugą część oleju epoksydowanego. Stosunek molowy grup epoksydowych do diolu był równy 1:1. Podczas procesu kontrolowano zmianę liczby epoksydowej. Reakcję prowadzono aż do zaniku pierścieni oksiranowych. Rysunek 8.1 przedstawia teoretyczny przebieg reakcji otrzymywania bio-poliolu 1.6Hex.

Bio-poliol został otrzymany w ramach projektu pt. „Rozwój biomateriałów modyfikowanych nanokrystaliczną celulozą do zastosowań termoizolacyjnych w niskich temperaturach (Bio4Cyro)”.

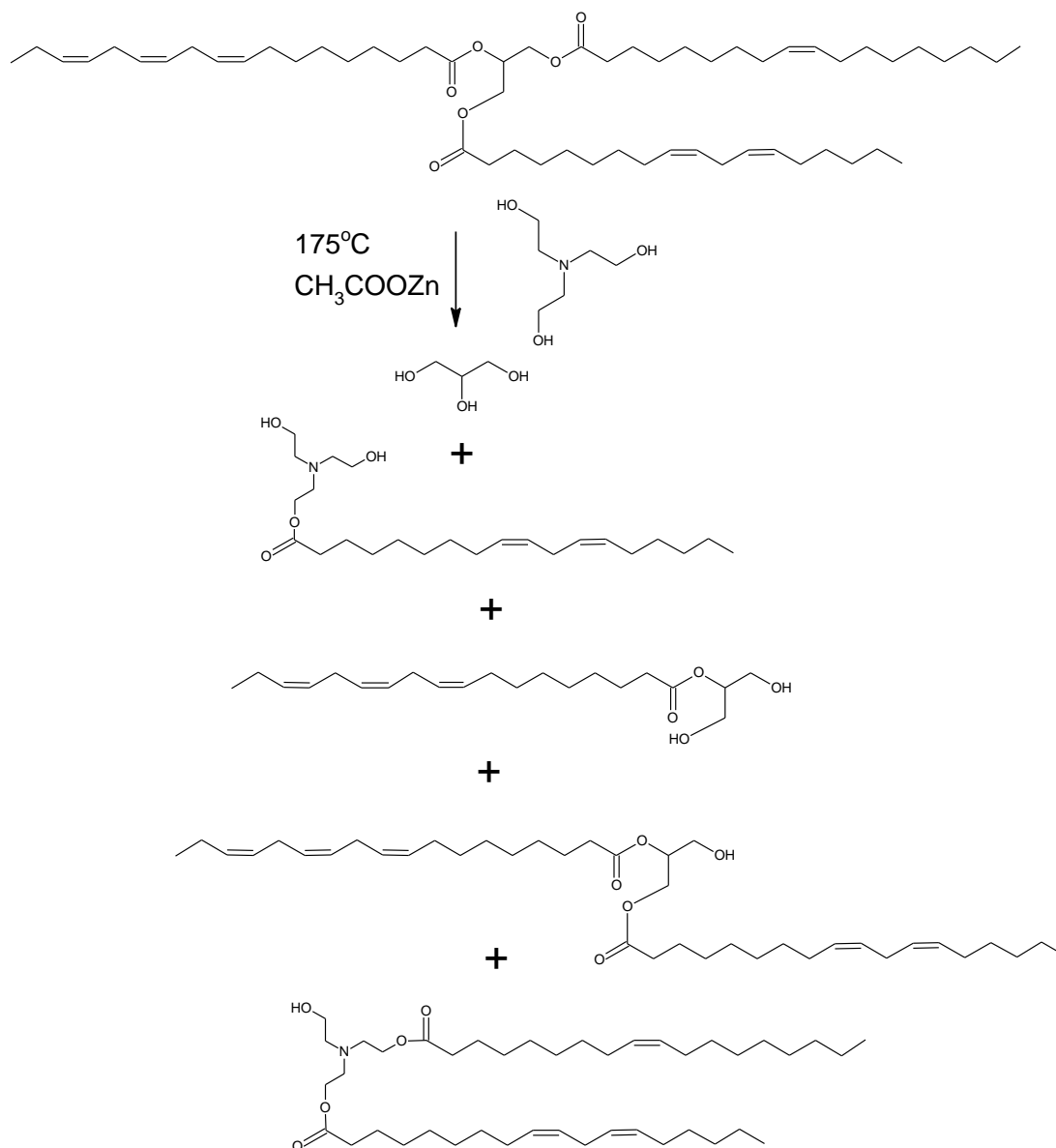


Rysunek 8.1. Reakcja otrzymywania bio-poliolu 1.6Hex.

## 8.2. Synteza bio-poliolu TRE\_TEa

Bio-poliol TRE\_TEa otrzymano przez transestryfikację oleju rzepakowego trietanolaminą. Reakcję oleju rzepakowego z trietanolaminą prowadzono w temperaturze  $175^\circ\text{C}$  w obecności octanu cynku jako katalizatora (0,3% w stosunku do masy oleju) przez 2 godziny. Stosunek molowy oleju rzepakowego do trietanolaminy był równy 1:3. Rysunek 8.2 przedstawia przebieg reakcji otrzymywania bio-poliolu TRE\_TEa.

Bio-poliol został wybrany do zastosowania w recepturach pianek PUR-PIR, aby zwiększyć szybkości reakcji oraz temperaturę w rdzeniu pianki w celu efektywnego tworzenia się pierścieni izocyjanurowych bez większego udziału katalizatorów.



Rysunek 8.2. Reakcja otrzymywania bio-poliolu TRE\_TEA.

### 8.3. Metody badań bio-polioli

Otrzymane bio-poliole poddano niżej wymienionym analizom, które pozwoliły na określenie charakterystyki wymaganej do zastosowania ich w kompozycjach piankowych.

#### Liczba hydroksylowa

Oznaczenie liczby hydroksylowej (LOH) polioli wykonano zgodnie z normą ISO-4629-2. Analiza polega na reakcji nadmiaru bezwodnika octowego z grupami hydroksylowymi, a następnie odmiareczkowaniu kwasu octowego, powstałego z rozkładu bezwodnika octowego

z użyciem mianowanego roztworu wodorotlenku sodu w obecności tymoloftaleiny. Liczbę hydroksylową wyznaczono według wzoru (8.1).

$$\text{LOH} = \frac{(V_s - V_p) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 56,1}{m_p} + \text{LK} \quad (8.1)$$

gdzie:

$V_s$  – objętość roztworu NaOH potrzebna na zmiareczkowanie ślepej próby,  $\text{cm}^3$

$V_p$  – objętość roztworu NaOH potrzebna na zmiareczkowanie próbki,  $\text{cm}^3$

$C_{\text{NaOH}}$  – stężenie molowe roztworu NaOH,  $\text{mol/dm}^3$

$m_p$  – masa próbki, g

### Liczba kwasowa

Oznaczenie liczby kwasowej (LK) polioli wykonano zgodnie z normą PN-ES ISO 2114. Analiza polegała na rozpuszczeniu próbki w acetonie, a następnie jej zmiareczkowaniu 0,1 M metanolem roztworem wodorotlenku potasu w obecności fenoloftaleiny (8.2).

$$\text{LK} = \frac{(V_s - V_p) \cdot C_{\text{KOH}} \cdot 56,1}{m_p} \quad (8.2)$$

gdzie:

$V_s$  – objętość roztworu KOH potrzebna na zmiareczkowanie ślepej próby,  $\text{cm}^3$

$V_p$  – objętość roztworu KOH potrzebna na zmiareczkowanie próbki,  $\text{cm}^3$

$C_{\text{NaOH}}$  – stężenie molowe roztworu KOH,  $\text{mol/dm}^3$

$m_p$  – masa próbki, g

### Lepkość

Oznaczenie lepkości polioli wykonano za pomocą reometru obrotowego, model RM200 CP4000 PLUS (Lamy Rheology). Analizy wykonano w układzie stożek-płytki. Do pomiarów użyto stożka o średnicy 40 mm i kącie  $2^\circ$ . Analizę wykonano w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  ze szczeliną równą 0,05 mm i prędkością obrotową stożka równą 100 obr/min.

### Zawartość wody

Oznaczanie zawartości wody ( $\%\text{H}_2\text{O}$ ) w poliolach wykonano zgodnie z normą PN-81/C-04959 metodą Karla-Fischera stosując miareczkowanie kulometryczne. Do oznaczania zawartości wody zastosowano titrator TitroLine KF (SCHOTT-Instruments).

### Chromatografia żelowa (GPC)

Liczbowo średnią masę cząsteczkową ( $M_n$ ), wagowo średnią masę cząsteczkową ( $M_w$ ) i dyspersyjność ( $D$ ) komponentów polioliowych określono metodą chromatografii żelowej przy

użyciu chromatografu firmy Knauer. Eluentem podczas analizy był stabilizowany tetrahydrofuran, którego przepływ ustawiono na 1 ml/min. Zestaw kolumn, który składał się z prekolumny oraz trzech kolumn PSS SDV o porowatości 500Å w zakresie pomiarowym od 100 do 30000 g/mol. Zestaw został skalibrowany za pomocą wzorców z poli(metakrylanu metylu). Kolumny wypełnione były kopolimerem styrenowo-diwinylobenzenowym o średnicy 5 µm. Funkcyjność (f) wyznaczono według wzoru (8.3).

$$f = \frac{LOH \cdot M_n}{56110} \quad (8.3)$$

gdzie:

LOH – liczba hydroksylowa polioliu, mgKOH/g

Mn – liczbowo średnia masa cząsteczkowa, g/mol

#### 8.4. Charakterystyka otrzymanych bio-polioli

Zanalizowano podstawowe właściwości bio-polioli takie jak liczba hydroksylowa (LOH), liczba kwasowa (LK), zawartość wody (%H<sub>2</sub>O), lepkość oraz funkcyjność (f) w celu ich charakteryzacji. Bio-poliolie poddano również badaniu z zastosowaniem chromatografii żelowej (GPC) określając ich liczbowo i wagowo średnią masę cząsteczkową, a także dyspersyjność (Tabela 8.1).

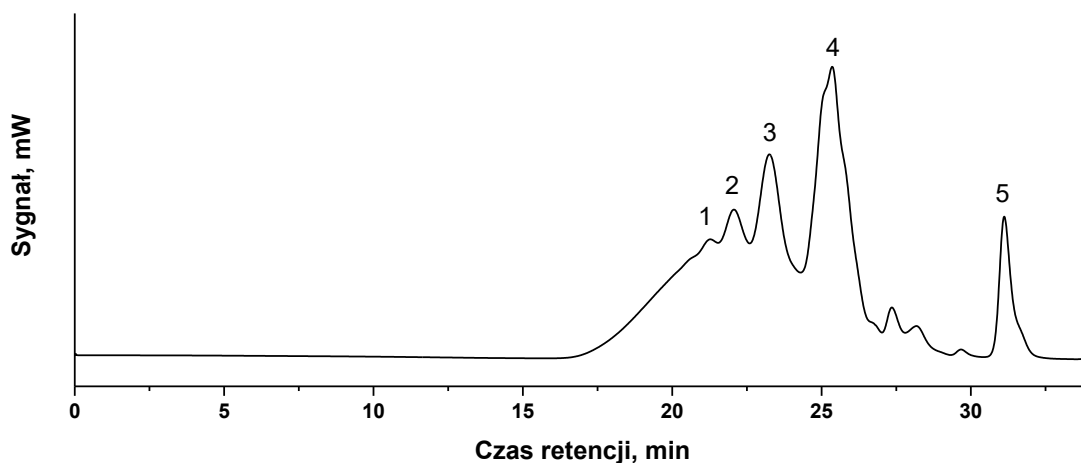
Tabela 8.1. Charakterystyka bio-polioli zastosowanych w badaniach.

Bio-poliol	LOH, mgKOH/g	LK, mgKOH/g	%H <sub>2</sub> O, %	Lepkość, mPa·s	Mn, g/mol	D	f
1.6Hex	211 ± 6	3,0 ± 0,4	0,25 ± 0,08	3699 ± 7	1130	2,9	4,2
TRE_TEA	359 ± 8	3,9 ± 0,2	0,29 ± 0,06	190 ± 4	325	1,6	2,1

Synteżowane bio-poliolie otrzymane z oleju rzepakowego w reakcji epoksydacji i otwarcia pierścieni oksiranowych (1.6Hex) oraz transestryfikacji (TRE\_TEA) charakteryzują się liczbą hydroksylową równą odpowiednio 211 mgKOH/g i 359 mgKOH/g. Te wartości są odpowiednie do zastosowania bio-polioli w kompozycjach SPPUR oraz PUR-PIR [22,143]. Liczba kwasowa składników polioliowych stosowanych w syntezie poliuretanowych materiałów piankowych nie powinna przekraczać 10 mgKOH/g [144] i otrzymane bio-poliolie spełniają ten warunek. Zawartość wody w składnikach kompozycji poliuretanowej jest bardzo istotna ze względu na jej reakcję ze składnikiem izocyjanianowym. Bio-poliolie zawierają znacząco więcej wody niż polioli petrochemiczny, odpowiednio 0,25% w 1.6Hex oraz 0,29% w TRE\_TEA, dlatego ten fakt uwzględniono w obliczaniu wody we wszystkich kompozycjach

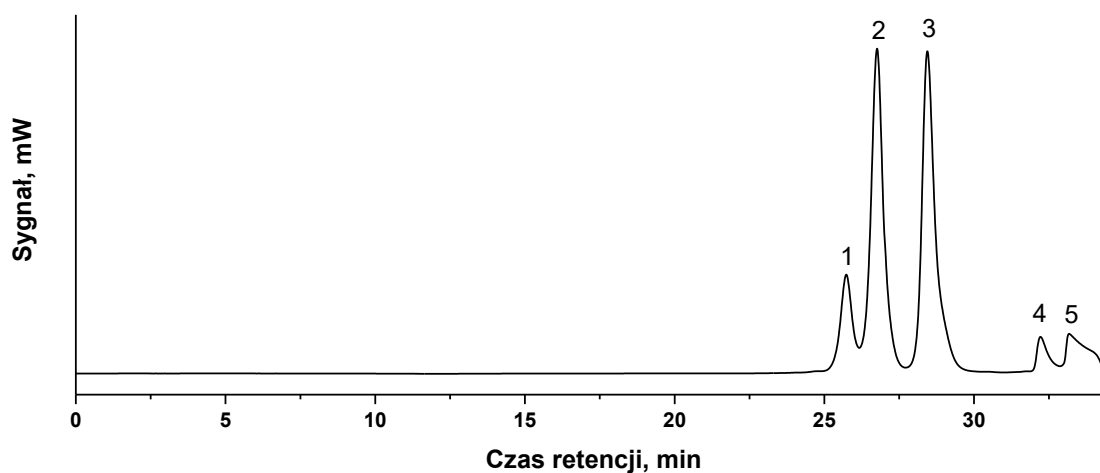


piankowych. Lepkość bio-poliolu 1.6Hex jest nieznacznie wyższa od lepkości poliolu petrochemicznego, dlatego nie wpływa znacząco na lepkość początkową kompozycji PUR, która często wpływa na strukturę komórkową otrzymywanych materiałów piankowych [145]. Wzrost lepkości 1.6Hex w odniesieniu do czystego oleju rzepakowego jest wynikiem reakcji oligomeryzacji podczas otwarcia pierścieni oksiranowych, których produkty są widoczne na rysunku 8.3 przy czasach retencji między 18 a 24 minutą. Piki 1, 2 i 3 są obecne w wyniku połączenia się odpowiednio sześciu, trzech lub dwóch cząsteczek oleju epoksydowanego w oligomery, natomiast pik 4 wynika z przyłączenia jednej cząsteczki 1,6-heksanodiolu do oleju epoksydowanego. Pik o najdłuższym czasie retencji (5) wynika z obecności w mieszaninie nieprzereagowanego 1,6-heksanodiolu. Reakcje oligomeryzacji wpłynęły również na zwiększenie dyspersyjności oraz funkcyjności tego bio-poliolu.



Rysunek 8.3. Chromatogram GPC bio-poliolu 1.6Hex.

Z drugiej strony bio-poliol TRE\_TEА ma znacznie niższą lepkość w odniesieniu do bio-poliolu 1.6Hex. Wynika to z zastosowania reakcji transestryfikacji, która prowadzi do otrzymania szeregu produktów o krótszych łańcuchach niż w oleju rzepakowym (Rysunek 8.4). Otrzymany bio-poliol TRE\_TEА składa się między innymi z gliceryny (pik 5), nieprzereagowanej trietanolaminy (pik 4), monoglicerydów i mono-pochodnych kwasów tłuszczowych (pik 3), diglicerydów i di-pochodnych kwasów tłuszczowych (pik 2) oraz nieprzereagowanego oleju rzepakowego (pik 1).

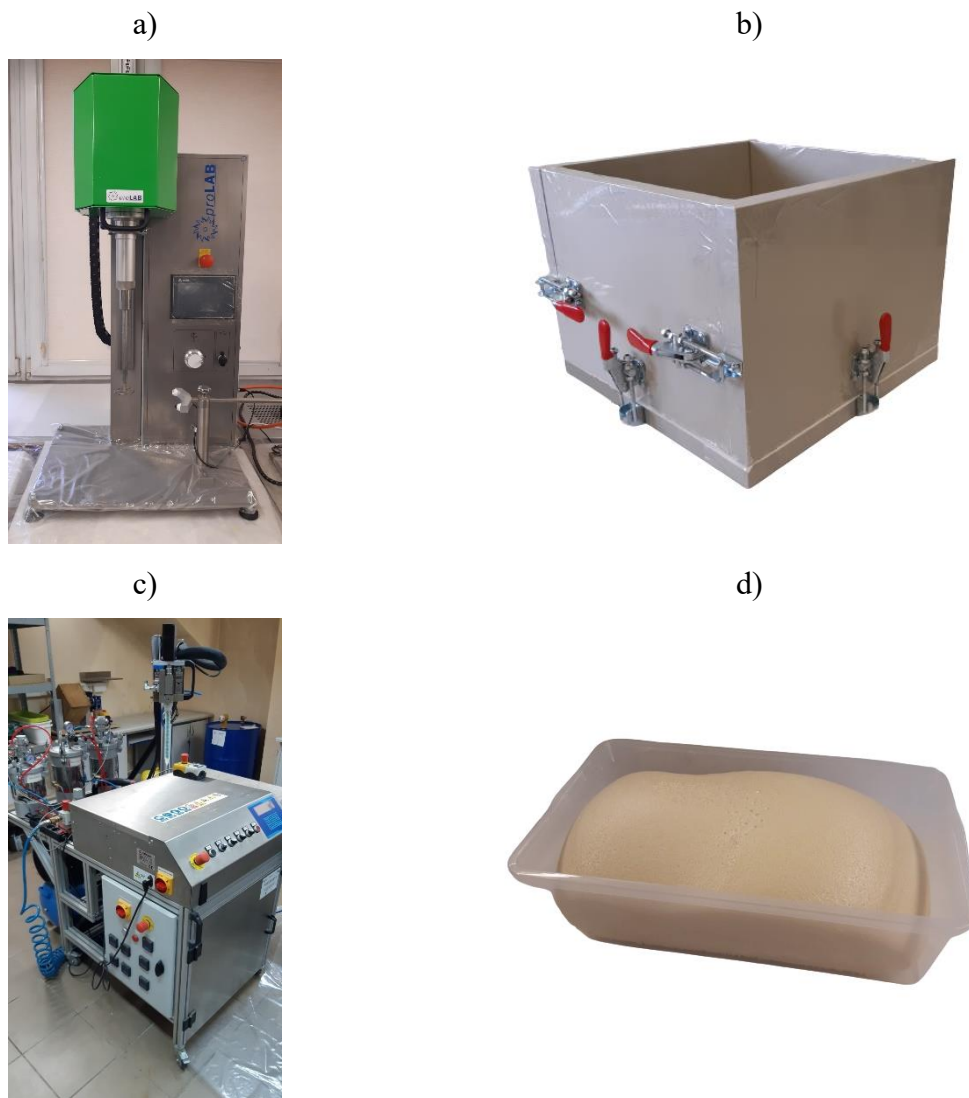


Rysunek 8.4. Chromatogram GPC bio-poliolu TRE\_TEA.

## 9. Poliuretanowe materiały piankowe

### 9.1. Opis syntezy

Poliuretanowe materiały piankowe otrzymano metodą okresową przez zmieszanie przedmieszki polioliowej ze składnikiem izocyjanianowym wysokoobrotowym mieszadłem mechanicznym. Homogenizacja kompozycji odbywała się z prędkością 8000 obr/min przez 5 sekund. Mieszanina reakcyjna była wylewana do formy pozwalającej na swobodny wzrost w kierunku pionowym o wymiarach  $25 \times 25 \times 20 \text{ cm}^3$  (Rysunek 9.1b). Przedmieszka polioliowa zawierała polioliol petrochemiczny, bio-polioliol, katalizator, substancje powierzchniowo czynną oraz porofor chemiczny lub układ poroforu chemicznego i fizycznego oraz SZP. Wszystkie składniki obecne w przedmieszce polioliowej zostały zhomogenizowane mieszadłem mechanicznym. Szczegółowe kompozycje SPPUR przedstawiono w poszczególnych podrozdziałach.





Rysunek 9.1. Zdjęcia: a) wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego i b) formy użytej do otrzymywania materiałów piankowych metodą okresową oraz c) urządzenia dozująco-mieszającego i d) formy zastosowanej do otrzymywania materiałów piankowych metodą ciągłą.

SPPUR otrzymano również z użyciem urządzenia mieszająco-dozującego (Rysunek 9.1c), które było zapatrzone w dwa rodzaje mikserów statyczno-dynamicznych (Tabela 9.1). Mikser M13 pozwalał na o około 75% dłuższe przebywanie kompozycji piankowych w mieszadle w porównaniu do miksera M10. Mieszanina reakcyjna w sposób ciągły była wylewana do formy o wymiarach  $30 \times 16 \times 9 \text{ cm}^3$  (Rysunek 9.1d) umieszczonej na laboratoryjnej linii pod kątem  $9^\circ$ , na której utrzymywana była stała szybkość przesuwu równa 32 cm/min przy piankach PUR oraz 23 cm/min przy piankach PUR-PIR.

Otrzymane materiały piankowe po syntezie były sezonowane przez 24 godziny w temperaturze pokojowej.

**Tabela 9.1.** Charakterystyka użytych mikserów statyczno-dynamicznych.

	<b>M10</b>	<b>M13</b>
<b>Długość, mm</b>	155	197
<b>Średnica, mm</b>	10	13
<b>Liczba elementów mieszających</b>	12	12
<b>Czas przebywania PUR, s</b>	2,7	4,7
<b>Czas przebywania PUR-PIR, s</b>	4,0	7,0
<b>Zdjęcie</b>		

## 9.2. Metody badań pianek

### 9.2.1. Analiza procesu spieniania kompozycji poliuretanowych oraz poliuretanowo-poliizocyanurowych

Parametry procesu spieniania zostały zanalizowane przy użyciu aparatu FOAMAT® zaopatrzonego w ultradźwiękowy wentylowany czujnik PFT, służący do pomiaru wysokości pianki. Analizowana była również polaryzacja dielektryczna przez czujnik CMD (Curing Monitor Device), która obrazuje elektrochemiczny przebieg reakcji sieciowania kompozycji PUR. W trakcie reakcji ruchy dipoli polarnych grup izocyanianowych oraz hydroksylowych ulegają zatrzymaniu, co powoduje zmiany polaryzacji dielektrycznej mieszaniny reakcyjnej. Za pomocą termopary mierzona była również temperatura w rdzeniu pianki. Szybkość i charakter zmian obu powyższych parametrów odzwierciedla reaktywność kompozycji PUR.

W trakcie syntezy pianek zostały wyznaczone charakterystyczne czasy przetwórcze, takie jak czas żelowania (czas od zmieszania kompozycji do momentu, w którym możliwe było

wyciągnięcie materiału poliuretanowego w postaci włókna za pomocą bagietki szklanej), czas wzrostu (czas od momentu zmieszania kompozycji do zakończenia wzrostu pianki) oraz czas suchego lica (czas od zmieszania kompozycji do momentu, w którym powierzchnia pianki nie kleiła się do bagietki szklanej). Czasy przetwórcze określano z użyciem stopera elektronicznego z dokładnością do 1 sekundy.

### 9.2.2. Analiza właściwości fizycznych

Otrzymane SPPUR oraz PUR-PIR poddano niżej wymienionych analizom właściwości fizyko-mechanicznych, w celu określenia wpływu zastosowanych modyfikacji na gotowe produkty piankowe.

#### Gęstość pozorna

Gęstość pozorna (d) otrzymanych materiałów piankowych została obliczona zgodnie z normą PN-EN ISO 845 według wzoru 9.1. Próbkę użyte do badania miały kształt prostopadłościanu o wymiarach  $200 \times 200 \times 50 \text{ mm}^3$ . Dokładne wymiary zmierzono suwmiarką elektroniczną z dokładnością do 0,01 mm, a masę próbki zważono z dokładnością do 0,01 g.

$$d = \frac{m}{V} \quad (9.1)$$

gdzie:

m – masa próbki, kg

V – objętość próbki,  $\text{m}^3$

#### Zawartość komórek zamkniętych

Objęściowy udział komórek zamkniętych (KZ) w materiałach piankowych został zanalizowany zgodnie z normą PN-EN ISO 4590. Analizowane próbki miały kształt prostopadłościanu o wymiarach  $30 \times 30 \times 100 \text{ mm}^3$ . Próbkę umieszczono w komorze, w której następnie rozprężano powietrze. Mierzono spadek ciśnienia na skali otwartego manometru rurkowego. Na podstawie kalibracji wzorcami aluminiowymi o znanej objętości obliczono objętość nieprzenikalną pianki ( $V_c$ ), a objęściowy udział komórek zamkniętych wyznaczono według wzoru 9.2.

$$KZ = \frac{V_c}{a \cdot b \cdot c} \cdot 100\% \quad (9.2)$$

gdzie:

$V_c$  – objętość nieprzenikalna,  $\text{mm}^3$

a, b, c – średnie wymiary próbki, mm

## **Analiza struktury komórkowej**

Mikrofotografie struktury komórkowej w kierunku równoległym, jak i prostopadłym do kierunku wzrostu pianki wykonano z użyciem mikroskopu optycznego. Zdjęcia rejestrowano za pomocą programu VideoKit w rozdzielczości 600×450 pikseli. Następnie zanalizowano mikrofotografie pod kątem liczby komórek przypadających na 1 mm<sup>2</sup>, wielkości komórek oraz współczynnika anizotropii z użyciem programu Aphelion™. Współczynnik anizotropii obliczano jako stosunek średniej wysokości i szerokości komórek. Obliczano również średnią gęstość komórkową (GK) według wzoru (9.3) zaproponowanego przez Gosselin i współautorów [146] dla materiałów porowatych o strukturze anizotropowej:

$$GK = N_R \cdot (N_P)^{\frac{1}{2}} \quad (9.3)$$

gdzie:

$N_R$  – liczba komórek przypadająca na 1 mm<sup>2</sup> w przekroju równoległym

$N_P$  – liczba komórek przypadająca na 1 mm<sup>2</sup> w przekroju prostopadłym

## **Właściwości termoizolacyjne**

Analiza współczynnika przewodzenia ciepła została wykonana aparatem Laser Comp Heat Flow Instrument Fox 200 zbudowanego zgodnie z normą PN-ISO 8301. Pomiaru wykonywano po 24 godzinach od syntezy pianek. Używano próbek o wymiarach 200×200×50 mm<sup>3</sup>. Zasada pomiaru polega na ustaleniu jednokierunkowego przepływu ciepła pomiędzy ciepłą płytą o temperaturze 20°C a zimną płytą o temperaturze 0°C (średnia temperatura pomiaru 10°C). Temperatura płyt jest kontrolowana z dokładnością do 0,01°C. Przepływ ciepła jest mierzony za pomocą cienkowarstwowych przetworników strumienia ciepła.

## **Wytrzymałość przy 10% ściskaniu**

Badania mechaniczne wytrzymałości na ściskanie zostały przeprowadzone urządzeniem Zwick Z005 TH Allround-Line zgodnie z normą PN-EN ISO 844 w kierunku równoległym, jak i prostopadłym do kierunku wzrostu pianki. Podczas badania materiał piankowy ściskano do 10% odkształcenia z szybkością 10%/min. Do badania użyto próbki w kształcie walców o średnicy i wysokości równej 40 mm. Na podstawie badania wyznaczono naprężenie maksymalne oraz moduł Younga. Wyniki pomiarów rejestrowano z użyciem programu Test Xpert® II.

## **Kruchość**

Kruchość SPPUR została wyznaczona zgodnie z normą ASTM C-421-61. Określano procentową zmianę masy 12 próbek pianki, każda w kształcie sześciianu o boku 25 mm, które zostały umieszczone w dębowej skrzyni razem z 24 dębowymi sześciennymi kostkami o boku 20 mm. Następnie skrzynia obracała się z prędkością 60 obr./min. przez 10 min. Masę próbek przed oraz po badaniu rejestrowano z dokładnością do 0,001 g. Kruchość pianek wyznaczono ze wzoru 9.4.

$$\text{Kruchość} = \frac{m_p - m_k}{m_p} \cdot 100\% \quad (9.4)$$

gdzie:

$m_p$  – masa próbek pianki przed badaniem, g

$m_k$  – masa próbek pianki po badaniu, g

## **Chłonność wody**

Badanie chłonności wody wykonano zgodnie z normą PN-ISO 2896:2001. Analizowane próbki w kształcie prostopadłościanu o wymiarach  $100 \times 100 \times 25 \text{ mm}^3$  zanurzano w wodzie przez 24h. Przed zanurzeniem, wymiary pianek zmierzono suwmiarką elektroniczną z dokładnością do 0,01 mm w celu obliczenia objętości oraz zważono z dokładnością do 0,001 g. Po wyjęciu próbek z wody usunięto z nich nadmiar wody z powierzchni pianki i kolejny raz zważono. Różnica w masie pianki odpowiada masie pochłoniętej wody. Założono gęstość wody równą  $1 \text{ g/cm}^3$ , dzięki czemu obliczono objętość pochłoniętej wody. Zawartość wody w materiale obliczano jako procent objętościowy pochłoniętej wody do objętości pianki według wzoru 9.5.

$$\text{Chłonność wody} = \frac{V_w}{V_p} \cdot 100\% \quad (9.5)$$

gdzie:

$V_w$  – objętość pochłoniętej przez piankę wody,  $\text{cm}^3$

$V_p$  – objętość pianki,  $\text{cm}^3$

### **9.2.3. Analiza palności**

Określono parametry procesu spalania otrzymanych materiałów piankowych z użyciem metody granicznego indeksu tlenowego, mikrokalorymetru pirolizy i spalania, kalorymetru stożkowego oraz kamery termowizyjnej. Analizowano również reakcje otrzymanych

materiałów piankowych na oddziaływanie pojedynczego płomienia. Zastosowane metody zostały szczegółowo opisane poniżej.

### **Graniczny indeks tlenowy**

Graniczny indeks tlenowy (LOI) materiałów piankowych określono zgodnie z normą PN-EN ISO 4589-2 z użyciem urządzenia firmy Concept Equipment. W szklanym kominie, przez który przepływała mieszanina tlenu i azotu o określonym stosunku objętościowym umieszczano pionowo próbkę pianki o wymiarach  $10 \times 10 \times 100 \text{ mm}^3$ , a następnie zapalano od góry palnikiem gazowym. Obserwowano czy przy określonym udziale objętościowym tlenu próbka spali się na odcinku pomiarowym równym 5 cm czy też zgaśnie. Określano minimalne stężenie tlenu z dokładnością do 0,1%, przy którym próbka pianki ulegnie spaleni.

### **Analiza procesu spalania z użyciem mikrokalorymetru pirolizy i spalania**

Proces spalania otrzymanych materiałów piankowych był analizowany z użyciem mikrokalorymetru pirolizy i spalania (PCFC) firmy Fire Testing Technology Ltd. zgodnie z normą ASTM D7309 metoda A. Badanie pozwala określić parametry procesu spalania takie jak całkowite wydzielone ciepło (THR), szybkość wydzielania ciepła (HRR), zdolność do wydzielania ciepła (HRC) oraz temperaturę, w której szybkość wydzielania ciepła osiąga maksimum. Zasada metody polega na rozkładzie termicznym próbki w atmosferze azotu, a następnie utlenieniu gazów pirolitycznych w piecu o temperaturze  $900^\circ\text{C}$  przez mieszaninę tlenu i azotu w stosunku objętościowym 20:80. Wydzielone ciepło jest określane przez analizę ubytku tlenu po procesie utleniania. Próbki o masie około 2 mg były ogrzewane ze stałą szybkością  $1^\circ\text{C/s}$  od  $100$  do  $750^\circ\text{C}$ .

### **Kalorymetr stożkowy**

Analizę procesu spalania materiałów piankowych przeprowadzono także z użyciem kalorymetru stożkowego firmy Fire Testing Technology Ltd., zgodnie z normą ISO 5660-1, przy zewnętrznym źródle ciepła o mocy strumienia ciepła równej  $35 \text{ kW/m}^2$  przez 300 sekund. Odległość pomiędzy próbką a źródłem ciepła wynosiła 25 mm. Próbki do badań miały kształt prostopadłościanów o wymiarach  $100 \times 100 \times 25 \text{ mm}^3$ . Badanie pozwoliło określić takie parametry jak czas do zapłonu (TTI), całkowite wydzielone ciepło ( $\text{THR}_c$ ), maksymalna szybkość wydzielania ciepła ( $\text{pHRR}_c$ ), średnia szybkość wydzielania ciepła ( $\text{Av-HRR}$ ), maksymalna średnia szybkość emisji ciepła (MARHE), średnie efektywne ciepło spalania ( $\text{Av-EHC}$ ), całkowitą ilość wydzielanego dymu (TSR), średnią wydajność produkcji CO ( $\text{Av-CO}_Y$ ), średnią wydajność produkcji  $\text{CO}_2$  ( $\text{Av-CO}_2Y$ ) i pozostałość po spalaniu.



### **Analiza parametrów procesu spalania z użyciem kamery termowizyjnej**

Proces spalania materiałów piankowych analizowano z użyciem kamery termowizyjnej VIGO V-20E2-25 sterowanej przez program Termograf 1.95b. Rejestrowano rozkład temperatur podczas spalania pianek. Do badań użyto próbek w kształcie prostopadłościanów o wymiarach  $10 \times 10 \times 100 \text{ mm}^3$ . Badanie prowadzono w urządzeniu służącym do oznaczenia LOI, ale zastosowano szklany komin z wyciętym otworem, na który nałożono folię polietylenową. Folia pozwoliła na przepuszczenie promieniowania podczerwonego oraz stabilny przepływ gazów wzdłuż komina. W aparacie ustawiono przepływ mieszaniny tlenu z azotem, w której udział objętościowy tlenu wynosił 24,0%, aby każdy z otrzymanych materiałów piankowych uległ spalaniu. Kamera termowizyjna została ustawiona w tryb skanera liniowego o częstotliwości skanowania 10 skanów/s w odległości 50 cm od próbki. Otrzymane wyniki poddano konwersji przez dwa programy pomocnicze. Pierwszym z nich był TSConv, pozwalający na wykonanie termogramów określających temperaturę powierzchniową próbki w czasie spalania. Drugim programem był TMTMake, przy pomocy którego otrzymano informacje na temat maksymalnej temperatury podczas analizy, średnią maksymalnych temperatur spalania spośród wszystkich skanów do momentu termograficznego zgaśnięcia próbki (gdy temperatura próbki obniży się poniżej  $400^\circ\text{C}$ ), pola powierzchni piku temperaturowego do momentu termograficznego zgaśnięcia próbki, umożliwiającego określenie intensywności procesu spalania oraz szybkość spalania 5 cm próbki. Na przedstawionych termogramach 90 punktów odpowiada 10 cm długości próbki.

### **Badanie reakcji na ogień przy bezpośrednim działaniu pojedynczego płomienia**

Badanie reakcji materiałów piankowych na ogień zostało wykonane zgodnie z normą PN-EN ISO 11925-2. Pianki miały kształt prostopadłościanu o wymiarach  $200 \times 90 \times 15 \text{ mm}^3$ . Analizowana próbka została zapalona krawędziowo płomieniem o wysokości 20 mm ustawionym pod kątem  $45^\circ$ . Przepływ powietrza przez komorę został ustalony na 0,7 m/s. Jeśli w czasie 15 s ekspozycji próbki na oddziaływanie płomienia w ciągu 20 s zasięg płomienia nie przekroczył 150 mm, to materiał osiągał klasę palności E zgodnie z normą PN-EN 13501-1 (samogasnąca i nierozprzestrzeniająca ognia).

## **10. Omówienie wyników badań materiałów piankowych**

### **10.1. Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane addytywnymi substancjami zmniejszającymi palność**

W poniższym rozdziale omówiono wyniki badań pianki referencyjnej oraz bio-pianek PUR z udziałem bio-polioli. Oba rodzaje pianek zmodyfikowano dodatkiem fosforowych addytywnych SZP (TEP, DMPP oraz CT901). Określono wpływ SZP na proces spieniania oraz wybrane właściwości użytkowe wytworzonych materiałów piankowych. Do otrzymania bio-pianek PUR użyto bio-poliolu 1.6Hex. Wykonano również analizy parametrów procesu spalania SPPUR stosując kamerę termowizyjną, badanie indeksu tlenowego oraz analizę mikrokalorymetrem pirolizy i spalania, a także kalorymetrem stożkowym. Na podstawie otrzymanych wyników wybrano jeden rodzaj bio-pianki PUR, który posłużył do kolejnych modyfikacji opisanych w następujących rozdziałach.

#### **10.1.1. Kompozycje piankowe**

W pierwszym etapie badań otrzymano SPPUR modyfikowane ciekłymi addytywnymi SZP. W tabeli 10.1 oraz 10.2 przedstawiono dwie referencyjne kompozycje PUR. Pierwsza z nich zawierała polioli pochodzenia petrochemicznego (P\_REF), a w drugiej 40% polioli petrochemicznego zostało zastąpione bio-poliolem 1.6Hex (1.6Hex\_REF). Udział bio-poliolu został wybrany na podstawie wcześniejszych badań zespołu [3]. Większa zawartość bio-poliolu w kompozycji spowodowała pogorszenie właściwości termoizolacyjnych pianki. Kompozycje referencyjne zostały zmodyfikowane dodatkiem ciekłych addytywnych SZP w ilości 20% w stosunku do masy składników polioliowych. Do modyfikacji użyto fosforan trietylu (TEP), n-propylofosfonian dimetylu (DMPP) oraz mieszaniny tlenku metylofosfonianu(5-etylo-2-metylo-1,3,2-dioksafosforinan-5-yl)metylo metylu i metylofosfonianu bis[(5-etylo-2-metylo-2-oksy-1,3,2-dioksafosforinan-5-yl)metylu] (CT901). Indeks izocyjanianowy otrzymanych materiałów piankowych był równy 110.

Tabela 10.1. Receptury SPPUR modyfikowanych addytywnymi SZP.

<b>Pianka</b> Składnik, g	<b>P_REF</b>	<b>P_TEP</b>	<b>P_DMPP</b>	<b>P_CT901</b>
<b>RF551</b>	100			
<b>POLYCAT® 218</b>	1,5			
<b>L-6915</b>	1,5			
<b>Woda całkowita</b>	3,4			
<b>SZP</b>	-	20		
<b>Indeks izocyjanianowy</b>	110			

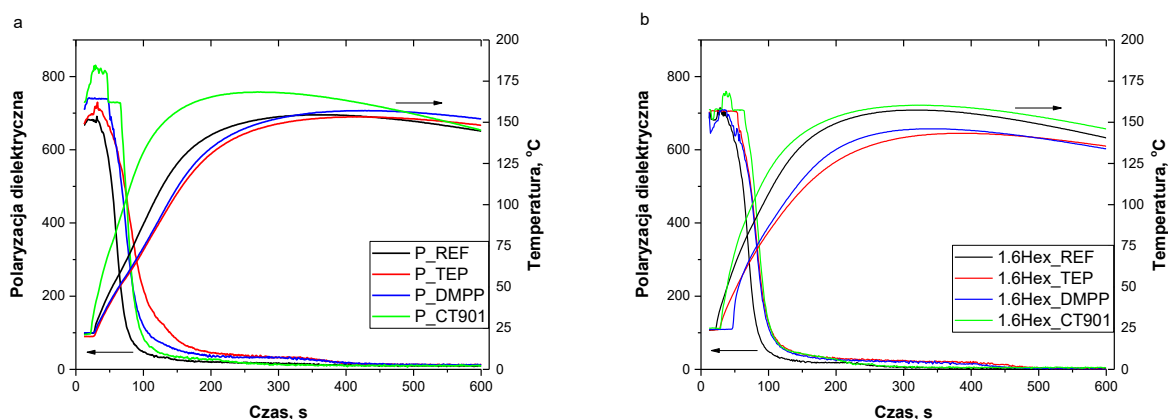
Tabela 10.2. Receptury sztywnych bio-pianek PUR modyfikowanych addytywnymi SZP.

<b>Pianka</b> Składnik, g	<b>1.6Hex_REF</b>	<b>1.6Hex_TEP</b>	<b>1.6Hex_DMPP</b>	<b>1.6Hex_CT901</b>
<b>RF551</b>	60			
<b>1.6Hex</b>	40			
<b>POLYCAT® 218</b>	1,5			
<b>L-6915</b>	1,5			
<b>Woda całkowita</b>	3,23			
<b>SZP</b>	-	20		
<b>Indeks izocyjanianowy</b>	110			

### 10.1.2. Reaktywność kompozycji piankowych

Otrzymane kompozycje poliuretanowe poddano analizie aparatem FOAMAT®, w celu określenia wpływu zastosowanych modyfikacji na proces spieniania. Dodatek SZP spowodował zmniejszenie reaktywności w przypadku obu receptur piankowych (Rysunek 10.1). Efekt ten może być związany z rozcieńczeniem kompozycji piankowej wprowadzeniem niereaktywnych SZP [2]. Jednak w przypadku kompozycji P\_CT901 maksymalna temperatura podczas spieniania była wyższa niż dla pianki referencyjnej, co może wynikać ze znacznie wyższej lepkości kompozycji z tym SZP w porównaniu do pozostałych. Wyjaśnia to szybsze zmniejszanie się polaryzacji dielektrycznej powyżej 80 sekundy reakcji w porównaniu do innych modyfikowanych materiałów. Maksymalne temperatury kompozycji P\_TEP i P\_DMPP są zbliżone do P\_REF i wynoszą około 156°C. Wśród kompozycji

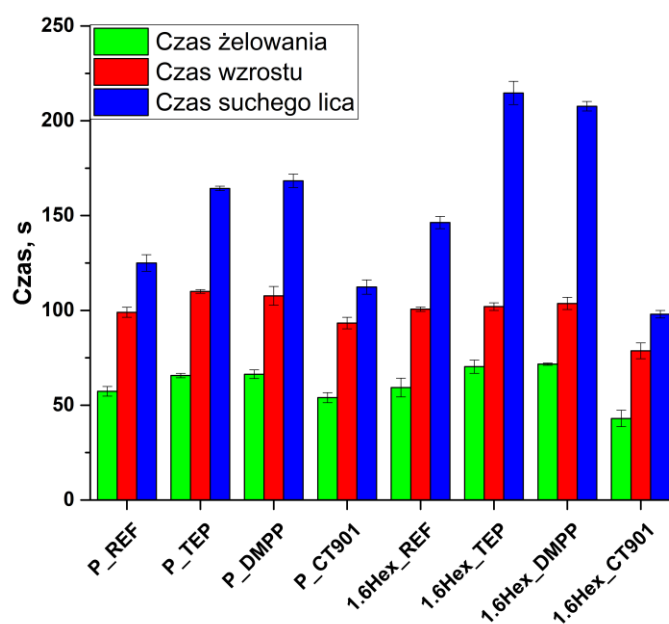
modyfikowanych bio-poliiolem również najwyższą temperaturą w rdzeniu podczas spieniania charakteryzował się materiał piankowy zawierający CT901. W kompozycji tej podobnie jak w przypadku P\_CT901 nastąpiła szybsza zmiana polaryzacji dielektrycznej w drugim etapie reakcji w porównaniu do innych modyfikowanych pianek PUR. Kompozycje 1.6Hex\_TEP oraz 1.6Hex\_DMPP miały niższą temperaturę maksymalną w rdzeniu pianki podczas procesu spieniania i wynosiły odpowiednio 143°C i 146°C w porównaniu do pianki 1.6Hex\_REF (157°C).



Rysunek 10.1. Wpływ addytywnych SZP na polaryzację dielektryczną oraz temperaturę w rdzeniu pianki podczas spieniania kompozycji: a) bez udziału bio-poliolu 1.6Hex oraz b) z jego udziałem.

W czasie otrzymywania SPPUR zmierzono odpowiednie czasy przetwórcze, takie jak czas wzrostu, czas żelowania i czas suchego lica (Rysunek 10.2). Niemodyfikowane kompozycje zawierające tylko polioli petrochemiczny (P\_REF) oraz te z udziałem mieszaniny polioli petrochemicznego i bio-poliolu (1.6Hex\_REF) charakteryzują się zbliżonym czasem żelowania oraz wzrostu, jednak czas suchego lica dla 1.6Hex\_REF jest dłuższy o 20 sekund w porównaniu do materiału P\_REF. Może być to spowodowane faktem, że w bio-poliolu 1.6Hex obecne są zarówno pierwszorzędowe, jak i mniej reaktywne drugorzędowe grupy hydroksylowe w przeciwieństwie do polioli petrochemicznego, zawierającego wyłącznie pierwszorzędowe grupy hydroksylowe. Dodatek TEP oraz DMPP spowodował wydłużenie wszystkich czasów przetwórczych zarówno w kompozycjach petrochemicznych, jak i z bio-poliiolem. W przypadku pianki P\_TEP i P\_DMPP czasy wzrostu oraz żelowania wydłużyły się o 10 sekund, a czas suchego lica o 40 sekund w porównaniu do materiału referencyjnego P\_REF. Dodatek TEP oraz DMPP do kompozycji, w którym użyto mieszaninę polioli wydłużył nieznacznie czas wzrostu, a czas żelowania wydłużył się odpowiednio o 11 sekund i 13 sekund. Wydłużeniu uległ również czas suchego lica z 146 sekund dla 1.6Hex\_REF do 215 sekund i 208 sekund odpowiednio dla kompozycji 1.6Hex\_TEP

i 1.6Hex\_DMPP. Dodatek CT901 spowodował skrócenie wszystkich czasów przetwórczych, szczególnie w kompozycji SPPUR zawierającej bio-poliol. Czas wzrostu, żelowania i suchego lica w piance P\_CT901 skrócił się o odpowiednio 6 sekund, 3 sekundy i 13 sekund w porównaniu do P\_REF, a w przypadku 1.6Hex\_CT901 czasy te skróciły się odpowiednio o 22 sekundy, 29 sekund i 48 sekund w porównaniu do 1.6Hex\_REF. Zmiany czasów przetwórczych odpowiadają wynikom analizy procesu spieniania uzyskanym w badaniu z użyciem aparatu FOAMAT®.



Rysunek 10.2. Charakterystyczne czasy przetwórcze zmierzone podczas otrzymywania pianek PUR.

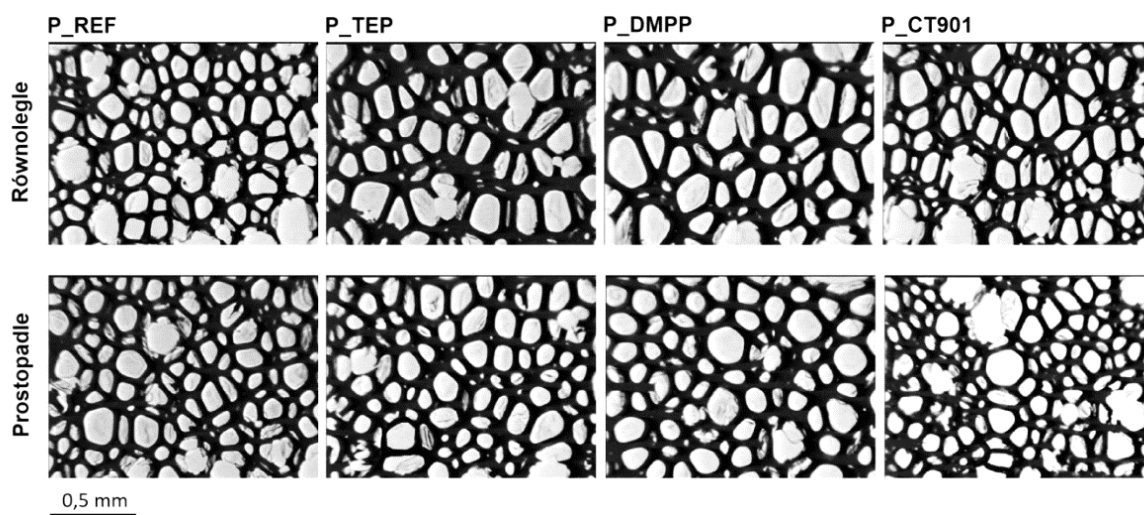
Skrócone czasy przetwórcze kompozycji modyfikowanych CT901 mogą wynikać z wysokiej lepkości tego modyfikatora. CT901 dodane do receptury SPPUR prowadzi do znacznego zwiększenia jej lepkości, co z kolei powoduje wydzielenie większej ilości ciepła podczas mieszania w porównaniu do innych badanych kompozycji. Zwiększenie temperatury początkowej kompozycji przyspiesza start, a następnie dalszy przebieg reakcji spieniania i żelowania. Marcovich i współautorzy [147] określali wpływ bio-poliolu otrzymanego w wyniku epoksydacji oleju palmowego i otwarciu pierścieni oksiranowych wodą na właściwości półsztywnych pianek PUR. Analizowali również wpływ temperatury przedmieszki polioloowej na charakterystyczne czasy przetwórcze takie jak czas startu i czas żelowania. W przypadku wszystkich badanych receptur wzrost temperatury przedmieszki z 20°C do 60°C wpłynął na znaczne skrócenie czasów przetwórczych, a w szczególności dla kompozycji zawierającej 70% bio-poliolu czas żelowania uległ skróceniu z 50 sekund do 27 sekund.

Wydłużenie czasów przetwórczych w wyniku modyfikacji kompozycji poliuretanowej SZP w swoich badaniach zaobserwowali również Czech-Polak i współautorzy [148]. Modyfikowali oni recepturę SPPUR dodatkami 15% TEP oraz 30% poli(fosforanu amonu) i 2,5% innych napełniaczy takich jak bentonit, chlorek butylotrifenylofosfoniowy, poli(fosforan amonu), grafit ekspandowany i haloizyt. Badacze wnioskowali, że wydłużenie czasów przetwórczych może być wynikiem rozcieńczenia kompozycji PUR przez modyfikatory.

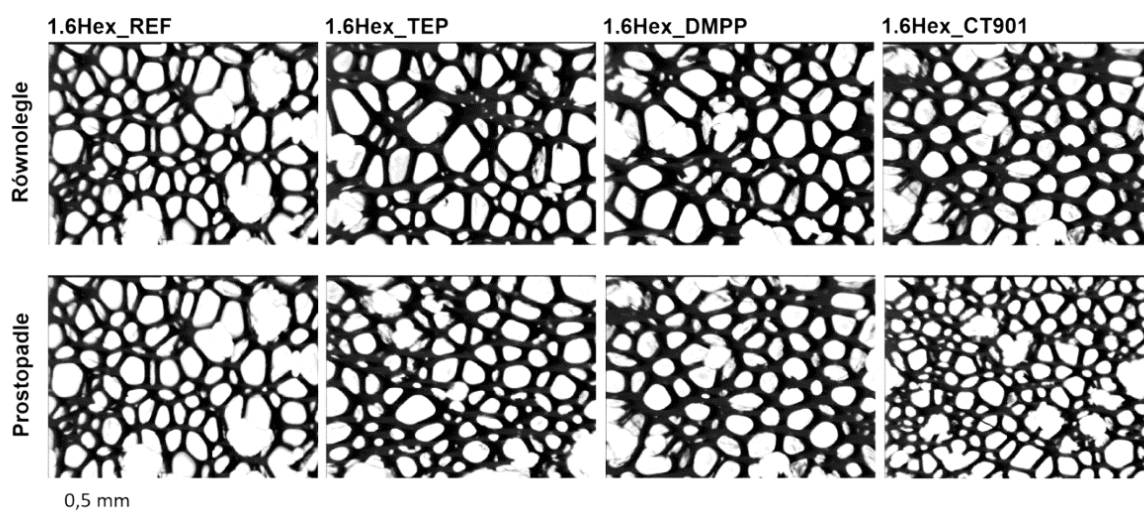
Również Kurańska i współautorzy [2] modyfikowali otwartokomórkowe bio-pianki PUR dodając do kompozycji 10%, 20% lub 30% TEP, DMPP oraz fosforan tris(1-chloro-2-propylu) w stosunku do masy polioliu. Analiza aparatem FOAMAT<sup>®</sup> wykazała, że dodatek SZP spowodował zmniejszenie reaktywności kompozycji PUR. Autorzy artykułu stwierdzili, że może być to związane z niską lepkością modyfikatorów oraz rozcieńczeniem kompozycji i zmniejszeniem ich lepkości początkowej.

### **10.1.3. Właściwości fizyko-mechaniczne pianek**

Otrzymane SPPUR charakteryzują się różnymi właściwościami mechanicznymi w zależności od kierunku badania, ponieważ są materiałami anizotropowymi. Dlatego na ich właściwości użytkowe wpływa kształt i wielkość komórek, które są wydłużone w kierunku wzrostu pianki (Rysunek 10.3, Rysunek 10.4). Z zastosowaniem mikroskopu optycznego wykonano zdjęcia powierzchni pianek PUR, a następnie zanalizowano ich parametry struktury komórkowej w kierunku równoległym, jak i prostopadłym do kierunku wzrostu. Dodatek DMPP do obu kompozycji (z i bez bio-polioliu) spowodował zmniejszenie gęstości komórkowej materiałów piankowych (Tabela 10.3). Natomiast modyfikacja pianek PUR za pomocą SZP CT901 spowodowała, że ich gęstość komórkowa zwiększyła się, a średnia powierzchnia komórek zmniejszyła się w porównaniu do materiałów referencyjnych zarówno w kierunku równoległym, jak i prostopadłym do kierunku wzrostu pianki.



Rysunek 10.3. Mikrofotografie struktury komórkowej pianek PUR otrzymanych z kompozycji zawierającej tylko polioli petrochemiczny.



Rysunek 10.4. Mikrofotografie struktury komórkowej pianek PUR otrzymanych z udziałem bio-poliolu 1.6Hex.

W przypadku kompozycji zawierającej mieszaninę polioli petrochemicznego oraz bio-poliolu dodatek TEP spowodował zmniejszenie gęstości komórkowej oraz współczynnika anizotropii w kierunku równoległym, jak i prostopadłym do kierunku wzrostu pianki. Materiały otrzymane z użyciem bio-poliolu charakteryzowały się większą liczbą komórek o mniejszej powierzchni w porównaniu do pianek z udziałem tylko polioli petrochemicznego (Tabela 10.3). Bio-poliol zawiera w swojej budowie hydrofilowe grupy estrowe i hydroksylowe oraz hydrofobowe łańcuchy węglowodorowe, dlatego może działać jako substancja powierzchniowo czynna wpływając na liczbę i rozmiar komórek [3,11,149]. Mniejsze gęstości komórkowe pianek PUR modyfikowanych TEP oraz DMPP mogą wynikać z mniejszej reaktywności oraz mniejszej lepkości początkowej tych kompozycji w porównaniu do kompozycji referencyjnych [150].

Tabela 10.3. Wpływ addytywnych substancji zmniejszających palność na parametry struktury komórkowej SPPUR.

Symbol pianki	Gęstość komórkowa, lk/mm <sup>3</sup>	Średnia powierzchnia komórek · 10 <sup>3</sup> , mm <sup>2</sup>		Współczynnik anizotropii	
		Równoległe	Prostopadłe	Równoległe	Prostopadłe
<b>P_REF</b>	233 ± 5	11,95 ± 0,89	14,19 ± 0,72	1,23 ± 0,05	1,11 ± 0,03
<b>P_TEP</b>	212 ± 4	12,22 ± 0,92	10,86 ± 0,84	1,18 ± 0,03	1,07 ± 0,03
<b>P_DMPP</b>	189 ± 3	15,29 ± 0,75	11,20 ± 0,85	1,28 ± 0,06	1,00 ± 0,03
<b>P_CT901</b>	332 ± 6	10,98 ± 1,04	8,20 ± 0,74	1,28 ± 0,07	1,04 ± 0,04
<b>1.6Hex_REF</b>	275 ± 3	12,89 ± 0,93	9,95 ± 0,86	1,24 ± 0,05	1,04 ± 0,06
<b>1.6Hex_TEP</b>	261 ± 4	10,82 ± 0,73	8,32 ± 0,76	1,04 ± 0,04	0,88 ± 0,02
<b>1.6Hex_DMPP</b>	233 ± 3	13,45 ± 0,64	9,02 ± 0,54	1,10 ± 0,04	0,90 ± 0,03
<b>1.6Hex_CT901</b>	487 ± 3	8,45 ± 0,84	5,98 ± 0,22	1,18 ± 0,05	0,91 ± 0,02

lk – liczba komórek

Użyte substancje zmniejszające palność nie wpłynęły znacząco na gęstość pozorną SPPUR otrzymanych z użyciem kompozycji petrochemicznej jak i zawierającej bio-poliol (Tabela 10.4). Gęstość pozorną wynosiła ok. 40 kg/m<sup>3</sup>, a różnice mieściły się w granicy błędów.

Tabela 10.4. Wyniki wybranych właściwości fizycznych SPPUR modyfikowanych addytywnymi substancjami zmniejszającymi palność.

Symbol pianki	Gęstość pozorną, kg/m <sup>3</sup>	Zawartość komórek zamkniętych, %	Chłonność wody, %	Współczynnik przewodzenia ciepła, mW/m·K	Kruchość, %
<b>P_REF</b>	39,8 ± 0,3	92,3 ± 1,3	0,59 ± 0,06	24,6 ± 0,3	3,89 ± 0,35
<b>P_TEP</b>	41,9 ± 0,1	90,8 ± 2,0	0,44 ± 0,02	25,5 ± 0,2	5,04 ± 0,15
<b>P_DMPP</b>	40,3 ± 1,3	91,3 ± 1,8	0,53 ± 0,04	25,7 ± 0,4	5,40 ± 0,56
<b>P_CT901</b>	40,7 ± 1,0	93,5 ± 2,3	0,71 ± 0,09	25,2 ± 0,1	4,94 ± 0,12
<b>1.6Hex_REF</b>	38,3 ± 0,3	93,1 ± 0,6	0,54 ± 0,08	25,4 ± 0,2	3,29 ± 0,38
<b>1.6Hex_TEP</b>	41,6 ± 0,7	89,0 ± 2,0	0,56 ± 0,02	26,0 ± 0,1	4,28 ± 0,05
<b>1.6Hex_DMPP</b>	41,1 ± 1,4	89,1 ± 2,1	0,68 ± 0,06	25,8 ± 0,3	4,35 ± 0,54
<b>1.6Hex_CT901</b>	38,8 ± 0,4	91,2 ± 1,2	0,96 ± 0,05	25,2 ± 0,3	5,05 ± 0,17

Materiały piankowe z dodatkiem TEP i DMPP otrzymane z obu kompozycji miały wyższy współczynnik przewodzenia ciepła (Tabela 10.4) ze względu na niższą zawartość komórek zamkniętych oraz mniejszą gęstość komórkową w stosunku do pianek referencyjnych. Pomimo korzystniejszej struktury komórkowej w przypadku pianki P\_CT901 wartość



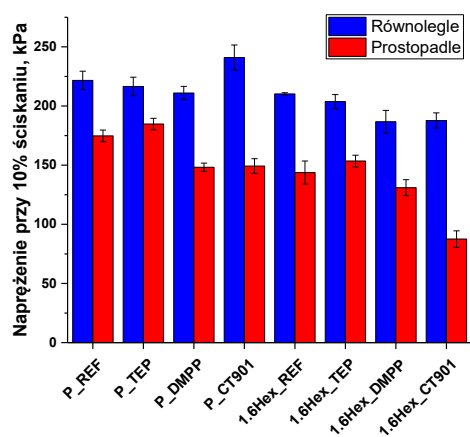
współczynnika przewodzenia ciepła była wyższa niż materiału odniesienia P\_REF, a dla pianki 1.6Hex\_CT901 wartość była bliska piance 1.6Hex\_REF. Może to wynikać z absorpcji wilgoci z powietrza przez higroskopijny środek zmniejszający palność. Prawie wszystkie kompozycje charakteryzowały się zawartością komórek zamkniętych powyżej 90%. Nieznacznie niższą wartość miały tylko materiały piankowe 1.6Hex\_TEP oraz 1.6Hex\_DMPP równą 89%, co jest wartością dopuszczalną w zamkniętokomórkowych piankach PUR.

Dodatek substancji zmniejszających palność tylko w małym stopniu zwiększył kruchość zmodyfikowanych SPPUR (Tabela 10.4). Większość otrzymanych pianek z bio-poliolem charakteryzowały się nieznacznie mniejszą kruchością w porównaniu do pianek wytworzonych wyłącznie z polioliu petrochemicznego. Może być to wynikiem plastyfikującego efektu związanego z dodatkiem bio-polioliu pochodzenia roślinnego [151].

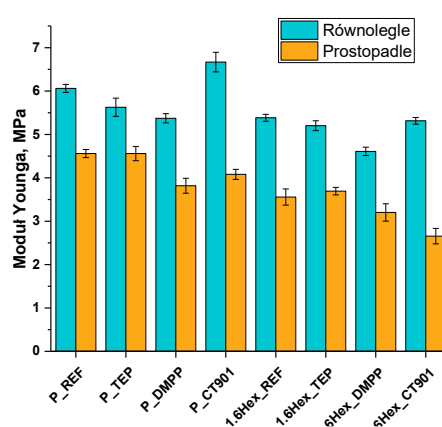
Materiały otrzymane z udziałem polioliu petrochemicznego modyfikowane TEP i DMPP charakteryzowały się nieznacznie mniejszą chłonnością wody w porównaniu do pianki P\_REF (Tabela 10.4). Materiał P\_CT901 miał nieznacznie większą chłonnością wody niż pianka referencyjna. Dodatek CT901 do kompozycji zawierającej bio-poliol również zwiększył chłonność wody w porównaniu do materiału 1.6Hex\_REF o 0,40 p.p. Natomiast pianki 1.6Hex\_TEP oraz 1.6Hex\_DMPP charakteryzowały się zbliżoną chłonnością wody do pianki referencyjnej. Większa chłonność materiałów piankowych z dodatkiem CT901 może wynikać z dobrej rozpuszczalności tej SZP w wodzie.

Wyniki badania wytrzymałości na ściskanie przedstawiono na rysunku 10.5. Naprężenie przy 10% ścisaniu w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki jest w każdym przypadku wyższe niż w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu, co jest wynikiem anizotropowego charakteru otrzymanych SPPUR. Obecność TEP w materiałach piankowych P\_TEP i 1.6Hex\_TEP tylko nieznacznie zmniejszyła wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym oraz nieznacznie zwiększyła wytrzymałość w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki w porównaniu odpowiednio do pianek P\_REF i 1.6Hex\_REF. W przypadku modułu Younga dodatek TEP nie wpłynął znacząco na jego wartość w kierunku prostopadłym, lecz spowodował zmniejszenie się w kierunku równoległym o około 7% w przypadku obu kompozycji z i bez bio-polioliu, co może wynikać ze zmniejszenia współczynnika anizotropii w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki (Rysunek 10.5 b).

a)



b)

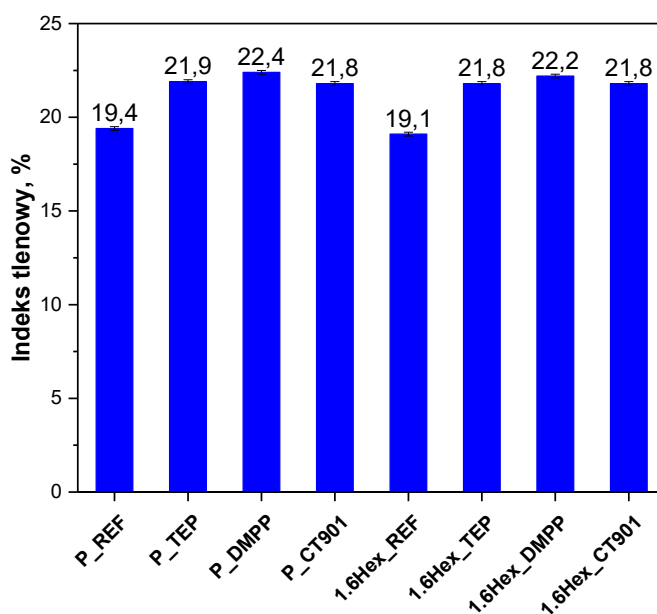


Rysunek 10.5. Wpływ addytywnych substancji zmniejszających palność na: a) napężenie przy 10% ściskaniu oraz b) moduł Younga.

Pianki z dodatkiem DMPP charakteryzowały się zmniejszoną wytrzymałością na ściskanie oraz mniejszym modułem Younga w porównaniu do pianek niemodyfikowanych niezależnie od kierunku badania. Zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie po dodaniu DMPP wynika z efektu plastyfikacji matrycy PUR przez modyfikator oraz większych rozmiarów komórek w porównaniu do pianek referencyjnych [152]. Materiały otrzymane z udziałem bio-poliolu mają gorszą wytrzymałość na ściskanie w porównaniu do pianek, w syntezie których zastosowano wyłącznie polioliol petrochemiczny. Jest to wynikiem większej zawartości segmentów elastycznych pochodzących od bio-poliolu oraz niższej liczby hydroksylowej bio-poliolu w porównaniu do polioliolu petrochemicznego [142,152]. Pianka P\_CT901 miała większe napężenie przy 10% ściskaniu w kierunku równoległym do kierunku wzrostu, a w kierunku prostopadłym uległo ono zmniejszeniu o 26 kPa w porównaniu do materiału P\_REF. Dodatek CT901 do kompozycji zawierającej bio-poliol spowodował zmniejszenie napężenia przy 10% ściskaniu o 23 kPa w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki w porównaniu do pianki 1.6Hex\_REF, a w kierunku prostopadłym napężenie zmniejszyło się do 88 kPa. Wszystkie materiały z wyjątkiem 1.6Hex\_CT901 charakteryzowały się napężeniem przy 10% ściskaniu powyżej 100 kPa, co sprawia, że otrzymane SPPUR powinny być stabilne wymiarowo.

#### 10.1.4. Parametry procesu spalania pianek

Dodatek substancji zmniejszających palność (SZP) do kompozycji PUR spowodował zwiększenie indeksu tlenowego (z ang. *limited oxygen index* - LOI) modyfikowanych materiałów (Rysunek 10.6). Wprowadzenie DMPP do obu kompozycji referencyjnych (z i bez bio-poliolu), wpłynęło na największy wzrost wartości LOI w porównaniu do pianek bez dodatku SZP. Wyższe wartości LOI dla pianek P\_DMPP i 1.6Hex\_DMPP wynikały z faktu, że DMPP zawiera największą ilość fosforu spośród stosowanych SZP. Wyższa zawartość fosforu w modyfikatorze powoduje efektywniejsze tworzenie się zabezpieczającej zwęgliny na powierzchni pianek, a także sprawia, że SZP może generować więcej rodników PO<sup>·</sup> oraz PO<sub>2</sub><sup>·</sup>, które zatrzymują reakcje rodnikowe utleniania w strefie ognia. Materiały piankowe zawierające TEP oraz CT901 charakteryzowały się zbliżoną wartością indeksu tlenowego wynoszącą około 21,8%. Porównując piankę 1.6Hex\_REF o niższym LOI z pianką P\_REF można stwierdzić, że materiały piankowe modyfikowane tą samą SZP mają zbliżoną wartość LOI w obu rodzajach testowanych kompozycji.

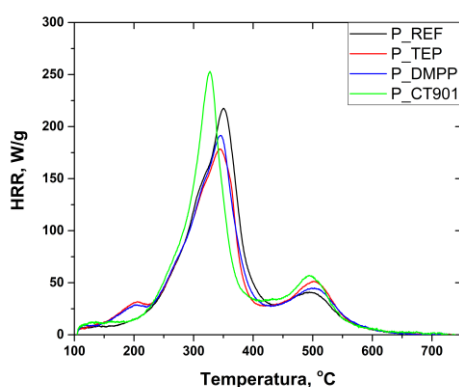


Rysunek 10.6. Wpływ addytywnych SZP na indeks tlenowy SPPUR.

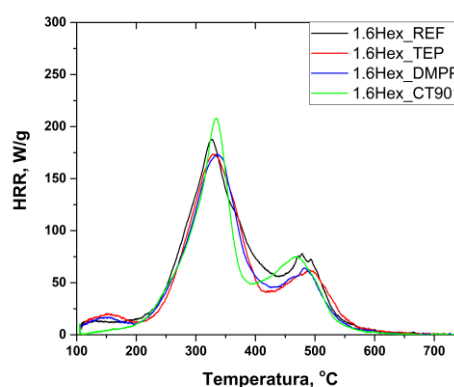
Za pomocą badania mikrokalorymetrem pirolizy i spalania (PCFC) określono całkowite wydzielone ciepło (THR), zdolność do wydzielania ciepła (HRC), maksymalne szybkości wydzielania ciepła w poszczególnych etapach rozkładu (pHRR) oraz temperaturę, w których występuje pik pHRR (Tabela 10.5) badanych materiałów piankowych. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że rozkład termiczny pianek PUR odbywa się

głównie w dwóch etapach (Rysunek 10.7). Pierwszy etap degradacji następuje w temperaturach od 200°C do 420°C, a drugi od 420°C do 560°C. Pierwszy etap rozkładu PUR odpowiada rozpadowi wiązań uretanowych, wiązań mocznikowych i segmentów polioliowych między innymi na izocyjaniany, aminy, aldehydy, ketony, ditlenek węgla oraz wodę. Drugi etap odpowiada rozpadowi izocyjanianów oraz pierścieni aromatycznych, a także dalszej degradacji zwęglonej pozostałości [122,153,154]. Niewielki pik HRR dla pianek z dodatkiem TEP i DMPP w temperaturze około 200°C i 150°C (odpowiednio dla kompozycji petrochemicznej oraz zawierającej bio-poliol) może być wynikiem obecności SZP w fazie gazowej, ze względu na ich niskie temperatury wrzenia [153].

a)



b)



Rysunek 10.7. Wpływ addytywnych SZP na szybkość wydzielania ciepła w funkcji temperatury dla pianek PUR: a) bez bio-poliolu oraz b) z udziałem 40% bio-poliolu 1.6Hex.

Każdy materiał modyfikowany SPZ charakteryzował się niższym THR. W przypadku pianek otrzymanych wyłącznie z poliolu petrochemicznego najniższy THR miała pianka P\_TEP, a w przypadku pianek otrzymanych z bio-poliolem materiał piankowy 1.Hex\_CT901. Warto również zauważyć, że bio-pianki PUR w większości przypadków charakteryzowały się wyższą wartością całkowitego wydzielonego ciepła (szczególnie pianki referencyjne), co może być wynikiem mniejszej gęstości usieciowania bio-materiałów przez zastąpienie poliolu petrochemicznego bio-poliolem o niższej liczbie hydroksylowej i funkcyjności [155]. Drugą przyczyną może być także większa ilość wydzielanego ciepła przez bio-poliol 1.6Hex (35,2 kJ/g) w porównaniu do poliolu petrochemicznego (26,7 kJ/g).

Tabela 10.5. Wpływ addytywnych SZP na parametry procesu spalania pianek PUR testowanych mikrokalorymetrem pirolizy i spalania.

Symbol pianki	THR, kJ/g	HRC, J/g·K	T <sub>1</sub> , °C	pHRR <sub>1</sub> , W/g	T <sub>2</sub> , °C	pHRR <sub>2</sub> , W/g
<b>P_REF</b>	27,0 ± 0,5	251 ± 9	343 ± 8	225,6 ± 9,5	496 ± 2	36,0 ± 2,6
<b>P_TEP</b>	24,9 ± 0,6	209 ± 9	347 ± 5	188,8 ± 9,8	501 ± 1	50,8 ± 2,9
<b>P_DMPP</b>	25,7 ± 0,3	232 ± 6	347 ± 5	211,7 ± 5,7	491 ± 4	45,1 ± 5,7
<b>P_CT901</b>	26,9 ± 0,5	281 ± 1	326 ± 1	251,7 ± 0,9	495 ± 1	56,3 ± 0,4
<b>1.6Hex_REF</b>	29,7 ± 0,3	206 ± 6	327 ± 4	187,5 ± 5,0	478 ± 1	71,8 ± 9,5
<b>1.6Hex_TEP</b>	27,3 ± 0,3	197 ± 9	332 ± 2	185,6 ± 0,1	472 ± 6	59,4 ± 3,6
<b>1.6Hex_DMPP</b>	26,6 ± 0,6	189 ± 4	332 ± 6	170,9 ± 2,5	483 ± 2	67,8 ± 5,8
<b>1.6Hex_CT901</b>	25,8 ± 0,9	236 ± 6	330 ± 5	212,8 ± 8,0	489 ± 1	80,6 ± 8,1

T<sub>1</sub> – temperatura, w której osiągnięty jest pHRR<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> – temperatura, w której osiągnięty jest pHRR<sub>2</sub>

Parametr HRC, który charakteryzuje zdolność materiału do uwalniania ciepła w jednostce czasu podczas spalania i jest uważany za kluczowy parametr w określaniu reakcji na ogień materiałów badanych z zastosowaniem PCFC [156]. Wartość HRC ma taki sam trend jak pHRR najszybszego etapu z tego względu, że  $HRC = pHRR / \text{szybkość ogrzewania}$  [156,157]. Niższymi wartościami HRC charakteryzowały się wszystkie materiały piankowe z dodatkiem bio-poliolu w porównaniu do pianek otrzymanych z poliolu petrochemicznego. TEP i DMPP spowodowały obniżenie HRC w obu rodzajach kompozycji PUR, lecz zmiany tego parametru dla materiałów piankowych P\_TEP i P\_DMPP były większe niż dla 1.6Hex\_TEP i 1.6Hex\_DMPP w porównaniu do pianek nie zawierających SZP. Dla pianek z dodatkiem CT901 nastąpiło zwiększenie wartości HRC, co jest wynikiem rozkładu tej SZP w temperaturach zbliżonych do temperatury rozkładu tworzywa. Ten sam efekt spowodował większe wartości maksymalnej szybkości wydzielania ciepła w pierwszym etapie rozkładu (pHRR<sub>1</sub>) w porównaniu do pianek niemodyfikowanych.

Wartości pików pHRR<sub>2</sub> były większe dla pianek z dodatkiem bio-poliolu w porównaniu do pianek otrzymanych tylko z udziałem poliolu petrochemicznego. Materiały piankowe P\_TEP, P\_DMPP i P\_CT901 charakteryzowały się wyższą wartością pHRR<sub>2</sub> w porównaniu do P\_REF.

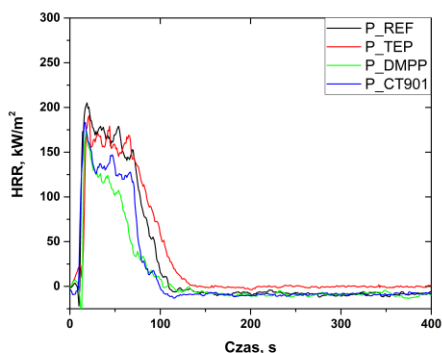
SPPUR z dodatkiem bio-poliolu osiągały maksimum szybkości wydzielania ciepła w niższej temperaturze niż pianki otrzymane wyłącznie z poliolu petrochemicznego o około 16°C dla pHRR<sub>1</sub> oraz między 8°C a 29°C dla pHRR<sub>2</sub>. Może być to spowodowane większą ilością segmentów elastycznych oraz mniejszej gęstości usieciowania w materiałach

piankowych zawierających bio-poliol. Wynika z tego, że bio-pianki PUR były mniej stabilne termicznie.

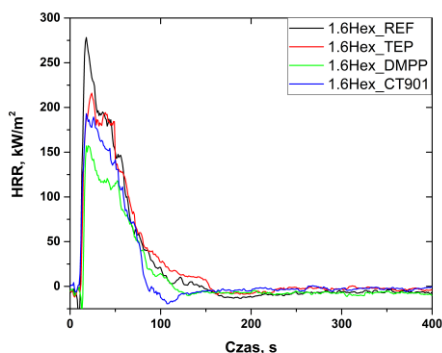
Otrzymane SPPUR analizowano również z użyciem kalorymetru stożkowego. Analizowano dane określające zachowanie materiału podczas spalania, takie jak całkowite wydzielone ciepło ( $THR_c$ ), maksymalna szybkość wydzielania ciepła ( $pHRR_c$ ), średnia szybkość wydzielania ciepła ( $Av-HRR$ ), maksymalna średnia szybkość emisji ciepła ( $MARHE$ ), średnie efektywne ciepło spalania ( $Av-EHC$ ), całkowity wydzielony dym ( $TSR$ ), średnie wydzielanie CO ( $Av-COY$ ) i średnie wydzielanie CO<sub>2</sub> ( $Av-CO_2Y$ ). Parametry te umożliwiają porównanie palności różnych materiałów na podstawie testu przy użyciu znacznie większej próbki w porównaniu do testu PCFC. Jednak najważniejszych informacji na temat palności dostarcza krzywa HRR w funkcji czasu [101].

Jak pokazano na rysunku 10.8, w przypadku wszystkich testowanych pianek HRR szybko wzrasta natychmiast po zapłonie i osiąga maksimum. Po osiągnięciu  $pHRR_c$  szybkość wydzielania ciepła uległa zmniejszeniu na skutek tworzenia się warstwy zwęglonej na powierzchni pianki oraz działania SZP w fazie gazowej. Szczegółowe dane przedstawiono w tabeli 10.6. Dodatek SZP spowodował zmniejszenie wartości  $pHRR_c$  dla pianek modyfikowanych SZP. Jest to szczególnie widoczne w przypadku materiałów z udziałem bio-poliolu, gdzie wprowadzenie TEP, DMPP i CT901 spowodowało zmniejszenie  $pHRR_c$  odpowiednio o 20%, 38% i 33% w porównaniu z pianką 1.6Hex\_REF. Pomimo wyższej wartości  $pHRR_c$  dla pianki 1.6Hex\_REF w porównaniu do pianki P\_REF, oba rodzaje kompozycji modyfikowane tą samą SZP charakteryzowały się podobną wartością  $pHRR_c$ , co jest zgodne z wynikami badania indeksu tlenowego.

a)



b)



Rysunek 10.8. Wpływ addytywnych SZP na szybkość wydzielania ciepła podczas spalania pianek PUR a) bez bio-poliolu oraz b) z udziałem 40% bio-poliolu 1.6Hex z użyciem kalorymetru stożkowego.

Interpretacji danych uzyskanych po badaniu kalorymetrem stożkowym można dokonać wykorzystując także wartość MARHE, która określa ryzyko rozwoju pożaru [159]. Wszystkie SZP dodane do obu kompozycji spowodowały zmniejszenie wartości MARHE. Pianki P\_DMPP i 1.6Hex\_DMPP charakteryzowały się najniższymi wartościami MARHE wynoszącymi odpowiednio 97 kW/m<sup>2</sup> i 99 kW/m<sup>2</sup>, co stanowi redukcję tego parametru o około 29% i 37% w porównaniu do pianek referencyjnych.

Tabela 10.6. Wpływ addytywnych SZP na parametry procesu spalania pianek PUR w teście z zastosowaniem kalorymetru stożkowego.

Symbol pianki	THR <sub>c</sub> , MJ/m <sup>2</sup>	pHRR <sub>c</sub> , kW/m <sup>2</sup>	Av-HRR, kW/m <sup>2</sup>	MARHE, kW/m <sup>2</sup>	Av-EHC, MJ/kg
<b>P_REF</b>	12,5 ± 0,7	206,5 ± 3,9	36,4 ± 0,6	137 ± 4	13,8 ± 0,8
<b>P_TEP</b>	12,4 ± 0,5	203,3 ± 16,6	39,9 ± 3,7	122 ± 9	12,2 ± 0,5
<b>P_DMPP</b>	7,9 ± 1,1	177,0 ± 6,3	20,4 ± 1,6	97 ± 4	7,3 ± 0,4
<b>P_CT901</b>	9,0 ± 0,2	171,2 ± 14,3	24,9 ± 1,3	106 ± 9	8,2 ± 0,6
<b>1.6Hex_REF</b>	11,9 ± 0,7	278,3 ± 16,8	35,3 ± 2,1	158 ± 3	13,6 ± 0,7
<b>1.6Hex_TEP</b>	11,1 ± 1,8	222,0 ± 21,4	35,0 ± 7,1	135 ± 10	11,4 ± 0,7
<b>1.6Hex_DMPP</b>	7,5 ± 0,4	173,2 ± 14,5	21,2 ± 1,6	99 ± 7	7,5 ± 0,4
<b>1.6Hex_CT901</b>	8,6 ± 0,5	186,2 ± 9,6	25,4 ± 2,2	124 ± 8	8,4 ± 0,3

Całkowita ilość wydzielania ciepła (THR<sub>c</sub>) jest również ważnym parametrem określającym palność materiałów. Dodatek TEP do obu rodzajów kompozycji referencyjnych spowodował nieznaczne zmniejszenie THR<sub>c</sub> w porównaniu z piankami referencyjnymi. Materiały otrzymane z kompozycji zawierających DMPP i CT901 charakteryzowały się niższą wartością THR<sub>c</sub> odpowiednio o 37% i 28% w porównaniu z piankami niemodyfikowanymi SZP.

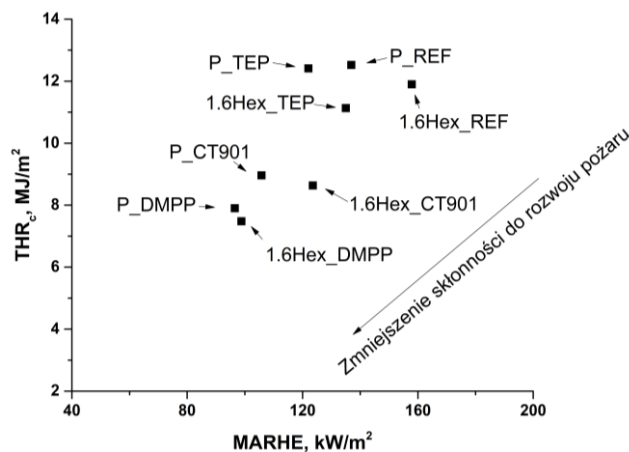
Wytwarzanie dymu i toksycznych produktów spalania jest równie niebezpieczne, jak ogień. Dlatego ważnymi parametrami potrzebnymi do pełnego opisu procesu spalania są TSR, CO<sub>2</sub>Y i COY (Tabela 10.7). Wprowadzenie fosforowych środków zmniejszających palność doprowadziło do wzrostu TSR podczas spalania. Można to wiązać z faktem, że zastosowane SZP głównie zatrzymują proces spalania w fazie gazowej wyłapując rodniki, wskutek czego następuje emisja niecałkowicie spalonych fragmentów osnowy PUR [160]. Pianki modyfikowane każdą z testowanych SZP charakteryzują się wyższym (w porównaniu do odpowiednich pianek referencyjnych) COY i niższym CO<sub>2</sub>Y, co wynika z niepełnego spalania i prowadzi do wyższego stosunku CO/CO<sub>2</sub>.

Tabela 10.7. Wpływ addytywnych substancji zmniejszających palność na parametry emisji dymu testowanych pianek PUR.

Symbol pianki	TSR, m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>	Av-COY, kg/kg	Av-CO <sub>2</sub> Y, kg/kg	CO/CO <sub>2</sub> stosunek masowy	Pozostałość po spaleniu, %
P_REF	541 ± 44	0,39 ± 0,02	3,46 ± 0,13	0,113 ± 0,006	22,2 ± 3,9
P_TEP	965 ± 43	0,77 ± 0,06	2,68 ± 0,10	0,287 ± 0,027	14,6 ± 2,1
P_DMPP	796 ± 24	0,86 ± 0,03	2,59 ± 0,10	0,332 ± 0,022	20,6 ± 2,0
P_CT901	894 ± 61	0,76 ± 0,03	2,55 ± 0,08	0,300 ± 0,011	18,6 ± 1,6
1.6Hex_REF	547 ± 49	0,40 ± 0,03	3,47 ± 0,12	0,116 ± 0,006	25,1 ± 1,4
1.6Hex_TEP	849 ± 48	0,69 ± 0,04	2,85 ± 0,14	0,242 ± 0,006	18,2 ± 1,3
1.6Hex_DMPP	791 ± 39	0,81 ± 0,02	2,46 ± 0,12	0,330 ± 0,008	22,7 ± 1,1
1.6Hex_CT901	811 ± 21	0,73 ± 0,05	2,62 ± 0,12	0,279 ± 0,011	18,7 ± 2,4

Efektywne ciepło spalania (EHC) opisuje stopień spalania lotnych produktów powstałych w wyniku pirolizy materiału [158] (Tabela 10.6). Wszystkie materiały modyfikowane SZP charakteryzowały się niższą wartością EHC i pozostałości po spaleniu, a także wyższą wartością TSR w porównaniu z piankami referencyjnymi, co potwierdza, że zastosowane SZP działają głównie w fazie gazowej [2]. Niższa wartość EHC i większa ilość dymu wynika z większej zawartości niepalnych produktów rozkładu [159].

Palność materiałów można również określić na podstawie zależności THR<sub>c</sub> od MARHE (Rysunek 10.9). Materiały modyfikowane SZP powinny charakteryzować się niższymi wartościami THR<sub>c</sub> i MAHRE w porównaniu z piankami niemodyfikowanymi, co przekłada się na mniejszą skłonność do rozwoju pożaru [161]. W analizowanych materiałach piankowych skłonność do rozwoju pożaru najbardziej zmniejszyła się po dodaniu DMPP do obu kompozycji PUR, a najmniejszą zmianę wykazały pianki z dodatkiem TEP.



Rysunek 10.9. Zależność pomiędzy parametrem MARHE, a całkowitym wydzielonym ciepłem podczas spalania pianek PUR kalorymetrem stożkowym.



Parametry procesu spalania określono również z użyciem kamery termowizyjnej oraz programów umożliwiających parametryzację otrzymanych wyników, dzięki którym określono maksymalną temperaturę podczas spalania ( $T_m$ ), średnią maksymalnych temperatur ( $T_{\dot{m}}$ ), czas spalania 5 cm próbki ( $t_5$ ) oraz średnią powierzchnię pików temperaturowych (Tabela 10.8).

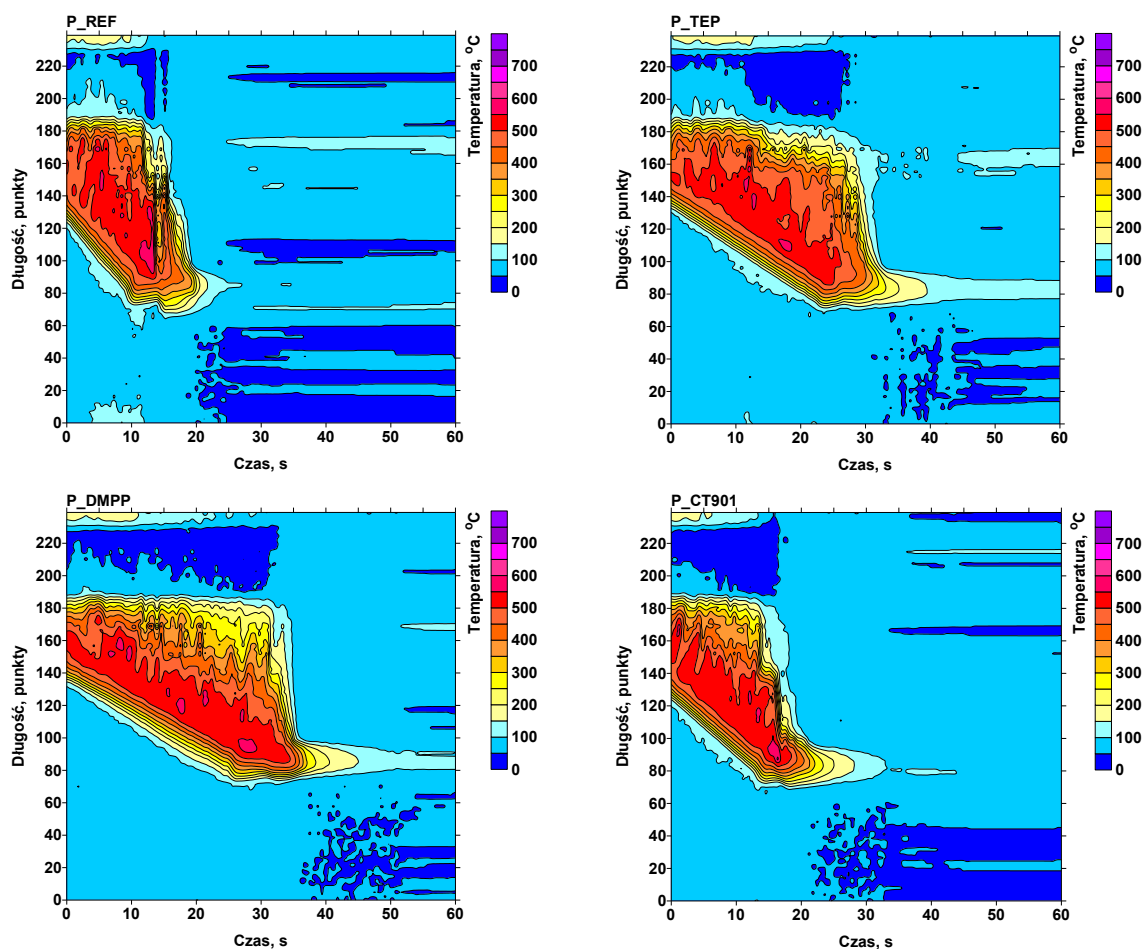
Tabela 10.8. Wpływ addytywnych substancji zmniejszających palność na parametry procesu spalania otrzymanych po analizie z użyciem kamery termowizyjnej.

Symbol pianki	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_{\dot{m}}, ^\circ\text{C}$	$t_5, \text{s}$	Średnia powierzchnia pików temperaturowych
<b>P_REF</b>	$611 \pm 12$	$527 \pm 6$	$11 \pm 2$	$41602 \pm 949$
<b>P_TEP</b>	$608 \pm 8$	$531 \pm 2$	$15 \pm 1$	$39165 \pm 446$
<b>P_DMPP</b>	$596 \pm 7$	$522 \pm 10$	$17 \pm 1$	$37721 \pm 167$
<b>P_CT901</b>	$588 \pm 11$	$531 \pm 7$	$10 \pm 2$	$37214 \pm 598$
<b>1.6Hex_REF</b>	$640 \pm 7$	$537 \pm 8$	$10 \pm 2$	$40299 \pm 770$
<b>1.6Hex_TEP</b>	$597 \pm 8$	$522 \pm 6$	$13 \pm 2$	$39021 \pm 317$
<b>1.6Hex_DMPP</b>	$584 \pm 12$	$524 \pm 8$	$15 \pm 2$	$36809 \pm 769$
<b>1.6Hex_CT901</b>	$598 \pm 11$	$546 \pm 9$	$11 \pm 1$	$37820 \pm 459$

Bio-pianki modyfikowane addytywnymi SZP generowały niższą maksymalną temperaturę płomienia w porównaniu do pianki referencyjnej od  $42^\circ\text{C}$  do  $56^\circ\text{C}$ , a najniższą maksymalną temperaturę podczas spalania charakteryzowała się pianka 1.6Hex\_DMPP. Obniżenie maksymalnej temperatury dla pianek otrzymanych wyłącznie z polioliu petrochemicznego nie jest tak znaczne jak w przypadku bio-pianek. Można jednak zauważyć, że pianki modyfikowane tą samą SZP mają zbliżoną maksymalną temperaturę podczas spalania w przypadku kompozycji PUR z i bez udziału bio-polioliu. Otrzymane wyniki są zbieżne z maksymalną szybkością wydzielania ciepła określoną podczas testu kalorymetrem stożkowym. W teście z użyciem kalorymetru stożkowego zaobserwowano również, że pianka 1.6Hex\_REF miała znacznie wyższą maksymalną szybkość wydzielania ciepła w stosunku do pianki P\_REF. Natomiast pianki modyfikowane tą samą SZP charakteryzowały się już zbliżoną wartością tego parametru dla obu kompozycji. Mimo, że zastosowane SZP wpłynęły na obniżenie maksymalnej temperatury, to nie wpłynęły w znaczący sposób na średnią maksymalnych temperatur w ustalonych warunkach analizy. TEP oraz DMPP wpłynęły na wydłużenie czasu potrzebnego na spalenie 5 cm próbki o odpowiednio 30% i 50% dla bio-pianek oraz 36% i 54% w stosunku do pianki referencyjnej bez udziału bio-polioliu. Dodatek

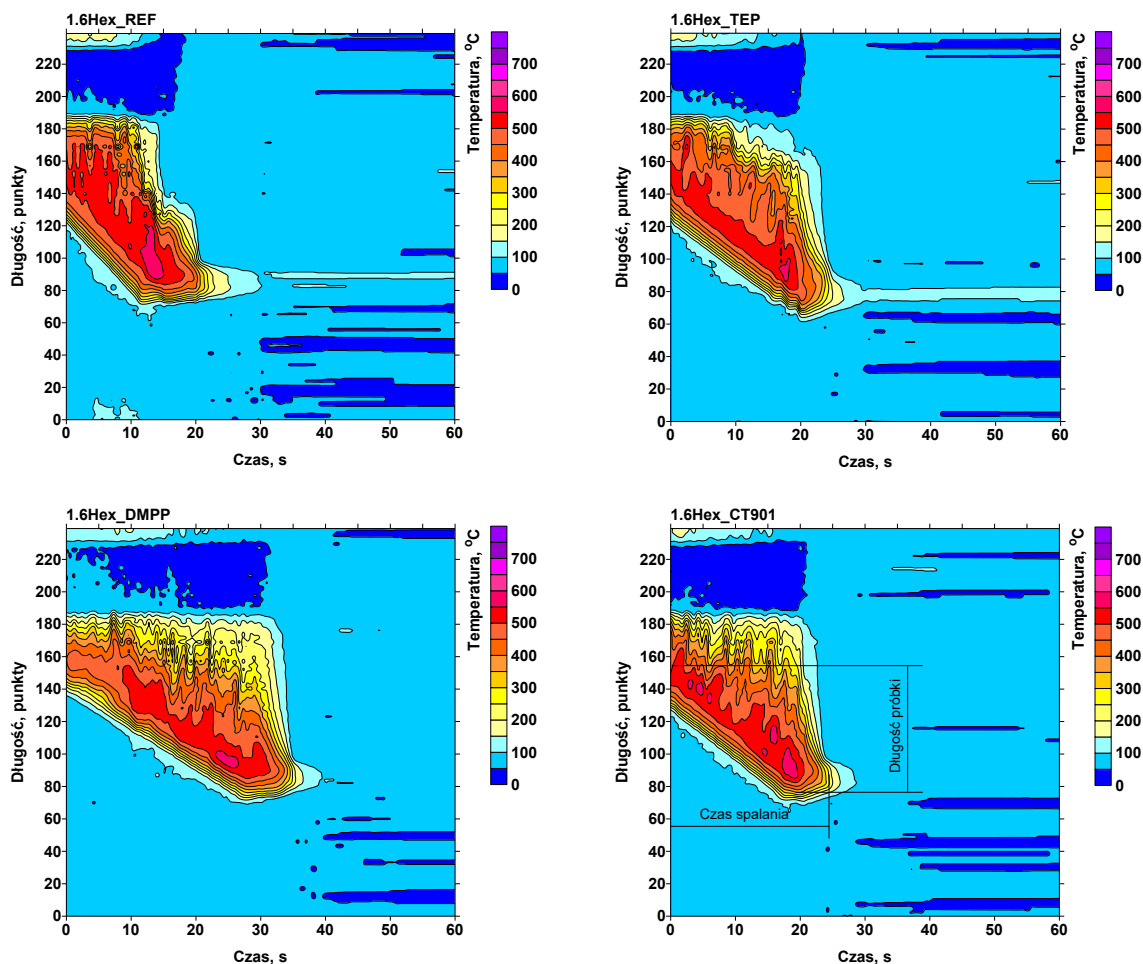
CT901 nie spowodowały znaczących zmian w szybkości spalania. Intensywność procesu spalania pianek PUR określana za pomocą średniej powierzchni pików temperaturowych, otrzymanych z każdego skanu, zmniejsza się w wyniku modyfikacji kompozycji PUR zastosowanymi addytywnymi SZP. Na najbardziej znaczące zmniejszenie intensywności spalania pianek PUR wpływa dodatek DMPP oraz CT901.

Na termogramach przedstawione zostały wszystkie informacje pozwalające określić rozkład temperatury podczas spalania pianek PUR (Rysunek 10.10, Rysunek 10.11). Można zauważyć, że w dolnej części płomienia rozkład temperatur jest regularny, w odróżnieniu do górnej części płomienia, gdzie palne gazy pochodzące z rozkładu termicznego materiału piankowego oraz duża różnica temperatury powodują burzliwą zmianę temperatury palącej się SPPUR. Termogramy również potwierdzają, że DMPP spowodował najbardziej wyraźne wydłużenie czasu spalania spośród badanych materiałów piankowych dla obu rodzajów kompozycji PUR.



Rysunek 10.10. Termogramy SPPUR otrzymanych z kompozycji bez bio-poliolu, modyfikowanych addytywnymi SZP.

Ze względu na najbardziej efektywne zmniejszenie palności SPPUR z udziałem biopoliolu 1.6Hex oraz niedyskwalifikujący wpływ na inne właściwości użytkowe termoizolacyjnych materiałów piankowych do dalszych modyfikacji wybrano recepturę 1.6Hex\_DMPP.



Rysunek 10.11. Termogramy SPPUR otrzymanych z udziałem bio-poliolu 1.6Hex, modyfikowanych addytywnymi SZP.

## 10.2. Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane układami złożonymi z addytywnych i reaktywnych substancji zmniejszających palność

W poniższym rozdziale modyfikacji reaktywnymi SZP ((hydroksymetylo)fosfonianem dietylu oraz N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonianem dietylu poddano recepturę SPPUR zawierającej 40% bio-poliolu 1.6Hex wybranej w rozdziale 10.1. Określono wpływ zastosowanych układów SZP na proces spieniania kompozycji PUR oraz parametry procesu spalania i wybrane właściwości użytkowe wytworzonych SPPUR.

### 10.2.1. Kompozycje piankowe

Przedmieszki poliolowe opracowanych receptur SPPUR składały się z poliolu petrochemicznego, bio-poliolu 1.6Hex, katalizatora, substancji powierzchniowo czynnej, poroforu oraz SZP. Kompozycje były modyfikowane układami reaktywnych SZP w postaci (hydroksymetylo)fosfonianu dietylu (RM) oraz N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonianu dietylu (RE), a także addytywnego DMPP wybranego na podstawie wcześniejszych badań. Reaktywne SZP zastępowały w kompozycji PUR odpowiednią ilość poliolu petrochemicznego RF551 (Tabela 10.9). Odpowiednie SZP zostały dodane w ilości 0%, 10% lub 20%, tak aby sumarycznie ich udział był równy 30% w stosunku do masy składników poliolowych. Otrzymano również SPPUR zawierającą po 20% każdej z substancji zmniejszających palność. Indeks izocyjanianowy ( $I_{NCO}$ ) otrzymanych pianek był równy 110.

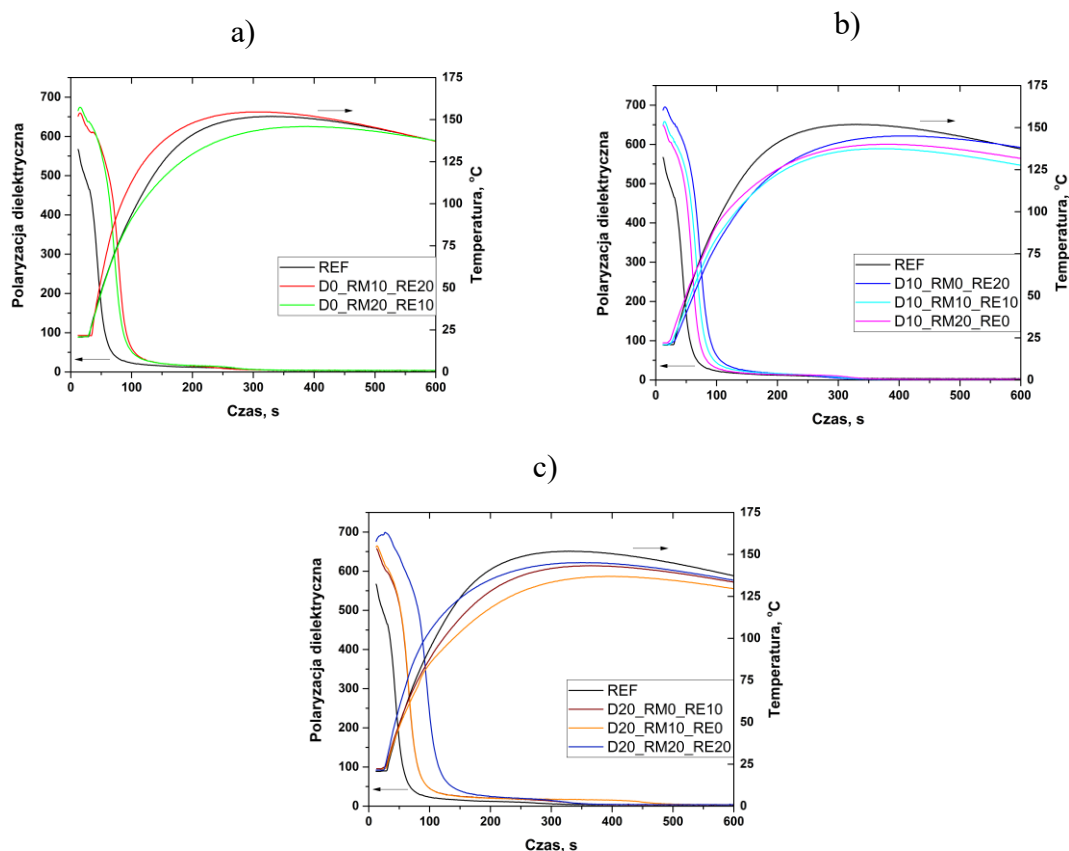
Tabela 10.9. Kompozycje sztywnych bio-pianek PUR modyfikowanych układami SZP addytywnych i reaktywnych.

Składnik, g Symbol pianki	RF551	1.6Hex,	POLYCAT® 218	L-6915	Woda	DMPP	RM	RE	$I_{NCO}$
REF	60	40	1,5	1,5	3,23	-	-	-	110
D0_RM10_RE20	30						10	20	
D0_RM20_RE10							20	10	
D10_RM0_RE20	40					-	20		
D10_RM10_RE10						10	10		
D10_RM20_RE0						20	-		
D20_RM0_RE10	50					-	10		
D20_RM10_RE0						20	-		
D20_RM20_RE20						20	20		

### 10.2.2. Reaktywność kompozycji piankowych

Analizę procesu spieniania wykonano z użyciem aparatu FOAMAT®. Kompozycje modyfikowane miały wyższe początkowe wartości polaryzacji dielektrycznej w porównaniu do pianki referencyjnej, co było wynikiem obecności grup hydroksylowych w małowcząsteczkowych substancjach zmniejszających palność (Rysunek 10.12). Krzywe polaryzacji dielektrycznej mają zbliżone nachylenie, lecz są przesunięte w stronę dłuższych

czasów. Wzrost zawartości reaktywnych SZP powoduje większe przesunięcie krzywych, co może świadczyć o wyższej mobilności SZP w porównaniu do zastosowanych polioli.

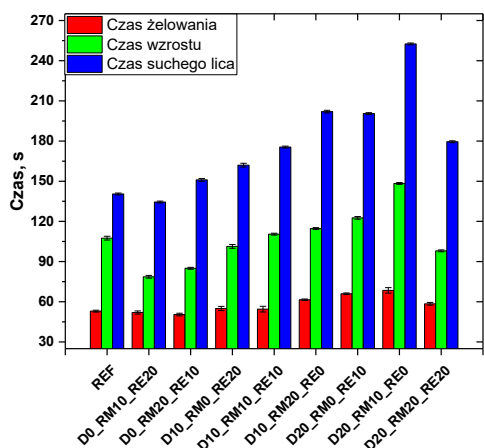


Rysunek 10.12. Wpływ układów SZP addytywnych i reaktywnych na polaryzację dielektryczną oraz temperaturę w rdzeniu pianki podczas procesu spieniania kompozycji PUR: a) bez dodatku DMPP oraz zawierających b) 10% DMPP i c) 20% DMPP.

Maksymalna temperatura rdzenia pianki D0\_RM10\_RE20 była wyższa niż pianki niemodyfikowanej. Na podstawie przebiegu zmian temperatury można stwierdzić, że kompozycja modyfikowana ma wyższą reaktywność w porównaniu do pianki referencyjnej. W przypadku pianki D0\_RM20\_RE10 maksymalna temperatura podczas spieniania zmniejszyła się z 152°C dla pianki referencyjnej do 145°C, co mogło być skutkiem zmniejszenia reaktywności tej kompozycji oraz może świadczyć o różnej reaktywności użytych reaktywnych SZP. Dla wszystkich pianek zawierających 10% DMPP temperatura w rdzeniu pianki była niższa niż pianki referencyjnej. Spośród pianek z 10% DMPP najwyższą temperaturą równą 145°C charakteryzowała się pianka D10\_RM0\_RE20, a najniższą temperaturą równą 137°C pianka D10\_RM10\_RE10. W przypadku pianek z dodatkiem 20% DMPP maksymalna temperatura w rdzeniu pianki również była niższa niż dla pianki niemodyfikowanej. Najniższą temperaturą w rdzeniu pianki równą 137°C charakteryzowała się pianka D20\_RM10\_RE0, a najwyższą równą 145°C pianka D20\_RM20\_RE20. Można przez

to stwierdzić, że RE jest bardziej reaktywny niż RM. Wyższa reaktywność kompozycji z dodatkiem 20% RE może wynikać z jego wyższej liczby hydroksylowej w porównaniu do RM. Z tego względu w kompozycjach z większą zawartością substancji reaktywnej RE w porównaniu do RM jest większy udział grup hydroksylowych, które w egzotermicznej reakcji z grupami izocyjanianowym mogą wytworzyć większą ilość ciepła.

W czasie syntezy pianek PUR określono również charakterystyczne czasy przetwórcze (Rysunek 10.13), aby porównać je z wynikami otrzymanymi z aparatu FOAMAT®. Czas żelowania kompozycji nie zawierających DMPP był zbliżony do odpowiedniego czasu dla kompozycji referencyjnej. Czas wzrostu skrócił się o 27% i 21%, a czas suchego lica skrócił się o 4% i wydłużył o 7% odpowiednio dla pianki D0\_RM10\_RE20 i D0\_RM20\_RE10 w porównaniu do pianki referencyjnej. W przypadku pianek z dodatkiem 10% DMPP najkrótsze czasy przetwórcze zaobserwowano dla kompozycji D10\_RM0\_RE20, a najdłuższe dla D10\_RM20\_RE0, jednak były one dłuższe w porównaniu do pianek, które nie zawierały DMPP. Taką samą zależność zaobserwowano w przypadku pianek D20\_RM0\_RE10 oraz D20\_RM10\_RE0. W tym przypadku czasy przetwórcze również wydłużyły się w porównaniu do kompozycji z dodatkiem 10% DMPP. Z tego faktu wynika, że RE jest bardziej reaktywny niż RM oraz, że DMPP zmniejsza reaktywność kompozycji, wskutek czego wydłużone zostały czasy przetwórcze. Wydłużenie czasów przetwórczych kompozycji ze wzrostem dodatku DMPP może być wynikiem zmniejszania zawartości grup hydroksylowych w jednostce masy kompozycji, co zaobserwowano już w badaniach przedstawionych w rozdziale 10.1. Większa reaktywność RE może być wynikiem wyższej liczby hydroksylowej w porównaniu do RM, co potwierdza analiza aparatem FOAMAT®.



Rysunek 10.13. Wpływ układów addytywnych i reaktywnych SZP na charakterystyczne czasy przetwórcze kompozycji PUR.

### 10.2.3. Właściwości fizyko-mechaniczne pianek

Pianki modyfikowane układami addytywnych i reaktywnych SZP w każdym przypadku miały mniejszą gęstość komórkową oraz większą średnią powierzchnię komórek w przekroju równoległym do kierunku wzrostu pianki w porównaniu do pianki referencyjnej (Tabela 10.10). Większość modyfikowanych pianek PUR miało również nieznacznie wyższy współczynnik anizotropii w kierunku równoległym do kierunku wzrostu w porównaniu do pianki niemodyfikowanej, z wyjątkiem materiałów piankowych zawierających 20% DMPP. Niższy współczynnik anizotropii pianek z największą zawartością substancji zmniejszających palność jest wynikiem skurczu oraz zaburzonej struktury komórkowej tego materiału piankowego. Dla pianek bez dodatku DMPP najmniejszą średnią powierzchnią komórek charakteryzowała się pianka D0\_RM20\_RE10. Ten materiał miał również wyższy współczynnik anizotropii komórek w kierunku równoległym do kierunku wzrostu w porównaniu do materiału referencyjnego.

Tabela 10.10. Wpływ układu addytywnych i reaktywnych SZP na parametry struktury komórkowej SPPUR.

Symbol pianki	Gęstość komórkowa, $\text{lk}/\text{mm}^3$	Średnia powierzchnia komórek $\cdot 10^3, \text{mm}^2$		Współczynnik anizotropii	
		Równoległe	Prostopadłe	Równoległe	Prostopadłe
REF	$350 \pm 7$	$10,27 \pm 0,59$	$8,95 \pm 0,73$	$1,15 \pm 0,04$	$0,94 \pm 0,04$
D0_RM10_RE20	$216 \pm 3$	$13,65 \pm 0,69$	$9,76 \pm 0,88$	$1,18 \pm 0,05$	$0,86 \pm 0,01$
D0_RM20_RE10	$244 \pm 4$	$12,39 \pm 0,93$	$9,43 \pm 0,28$	$1,21 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,03$
D10_RM0_RE20	$295 \pm 4$	$11,73 \pm 0,72$	$8,27 \pm 0,69$	$1,17 \pm 0,06$	$0,91 \pm 0,01$
D10_RM10_RE10	$254 \pm 5$	$14,72 \pm 0,81$	$8,30 \pm 0,90$	$1,18 \pm 0,06$	$0,88 \pm 0,04$
D10_RM20_RE0	$287 \pm 3$	$11,77 \pm 0,86$	$8,58 \pm 0,40$	$1,16 \pm 0,05$	$0,88 \pm 0,03$
D20_RM0_RE10	$227 \pm 3$	$13,15 \pm 0,87$	$8,24 \pm 0,83$	$1,14 \pm 0,04$	$0,91 \pm 0,03$
D20_RM10_RE0	$263 \pm 4$	$11,55 \pm 0,86$	$8,27 \pm 0,71$	$1,11 \pm 0,07$	$0,87 \pm 0,03$
D20_RM20_RE20	$212 \pm 3$	$14,25 \pm 0,63$	$8,70 \pm 0,77$	$1,05 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,03$

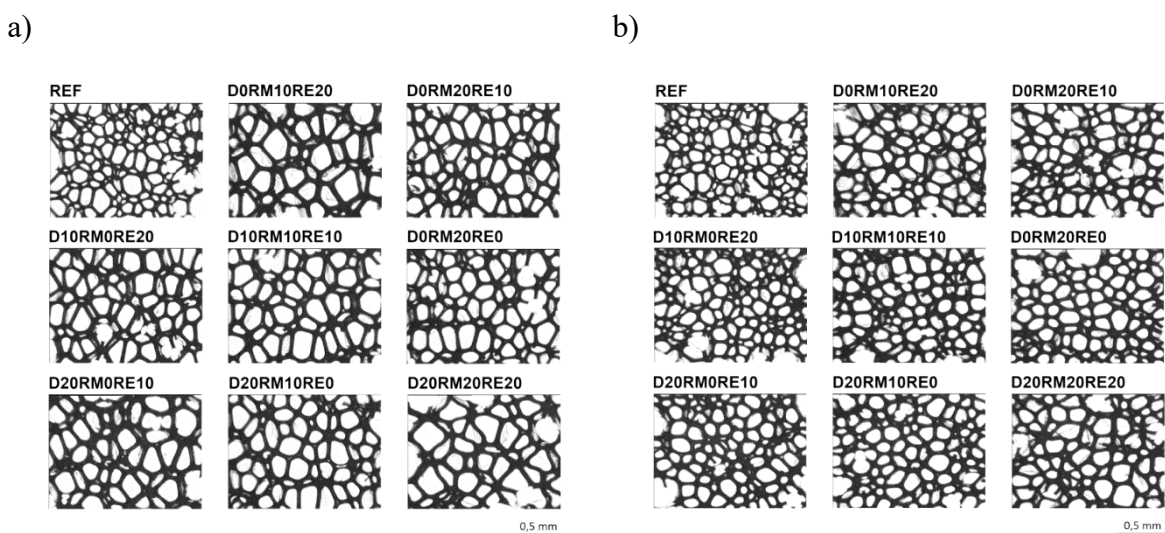
D – n-propylofosfonian dimetylu, RM – (hydroksymetylo)fosfonian dietylu, RE – N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonian dietylu

W przypadku pianek zawierających 10% DMPP współczynnik anizotropii był zbliżony do 1,17. Materiały piankowe D10\_RM0\_RE20 oraz D10\_RM20\_RE0 miały porównywalne parametry struktury komórkowej. Najmniejszą średnią powierzchnią komórek pianek z dodatkiem 20% DMPP charakteryzował się materiał piankowy D20RM10RE0. Współczynniki anizotropii pianek D20\_RM0\_RE10 oraz D20\_RM10\_RE0 są w granicach

błądu pomiarowego. Największymi wartościami gęstości komórkowej spośród pianek modyfikowanych charakteryzowały się pianki D10\_RM0\_RE20 oraz D10\_RM20\_RE0.

Modyfikowane materiały piankowe miały zbliżoną średnią powierzchnię komórek w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu w porównaniu do pianki niemodyfikowanej. Współczynnik anizotropii w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianek zawierających SZP był nieznacznie niższy niż dla pianki referencyjnej. Pianki niezawierające DMPP miały największą średnią powierzchnię komórek w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki w porównaniu do innych otrzymanych materiałów piankowych. Pozostałe SPPUR miały zbliżoną średnią powierzchnię komórek w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki.

Na zdjęciach struktury komórkowej w przekroju równoległym oraz prostopadłym do kierunku wzrostu pianki (Rysunek 10.14) można zauważyć, że pianki modyfikowane mają mniejszą gęstość komórkową, większe komórki oraz grubsze ściany komórkowe w porównaniu do materiału referencyjnego. Komórki w przekroju równoległym do kierunku wzrostu pianki są charakterystycznie wydłużone w kierunku wzrostu pianki ze względu na swobodny wzrost materiału piankowego. Materiał piankowy D20\_RM20\_RE20 skurczył się, wskutek czego została zdeformowana struktura komórkowa pianki. Zwiększenie powierzchni komórek oraz zmniejszenie gęstości komórkowej pianek modyfikowanych może wynikać z obniżenia reaktywności kompozycji PUR i wydłużenia czasów przetwórczych w stosunku do pianki niemodyfikowanej [150].



Rysunek 10.14. Mikrofotografie struktury komórkowej pianek PUR modyfikowanych addytywnymi i reaktywnymi SZP w kierunku: a) równoległym, b) prostopadłym do kierunku wzrostu pianki.



Dla pianek modyfikowanych zawartość komórek zamkniętych zmniejszyła się poniżej 90% (Tabela 10.11). W przypadku pianek bez dodatku DMPP najwyższą zawartością komórek zamkniętych charakteryzowała się pianka D0\_RM10\_RE20. Pianki zawierające 10% DMPP miały podobną zawartość komórek zamkniętych wynoszącą około 86%. Materiały piankowe z dodatkiem 20% DMPP zawierały około 89% komórek zamkniętych, z wyjątkiem pianki D20\_RM20\_RE20, co może wynikać z deformacji jej struktury komórkowej. Zawartość komórek zamkniętych pianek zawierających 10% lub 20% DMPP mieściła się w granicach błędu pomiarowego. Taki udział komórek zamkniętych w piankach PUR jest odpowiedni do otrzymania materiału piankowego o dobrych właściwościach termoizolacyjnych. Wysoka zawartość komórek zamkniętych pozwala na zatrzymanie w porach pianki użytego poroforu, wskutek czego można otrzymać materiał o niskim współczynniku przewodzenia ciepła [119].

Tabela 10.11. Wpływ układów SZP addytywnych i reaktywnych na wybrane właściwości fizyczne SPPUR.

Symbol pianki	Gęstość pozorna, kg/m <sup>3</sup>	Zawartość komórek zamkniętych, %	Chłonność wody, %	Współczynnik przewodzenia ciepła, mW/m·K	Kruchość, %
REF	36,8 ± 0,4	90,8 ± 0,7	0,52 ± 0,03	24,4 ± 0,1	3,04 ± 0,23
D0_RM10_RE20	35,5 ± 0,4	88,8 ± 0,6	0,74 ± 0,28	25,8 ± 0,8	4,90 ± 0,43
D0_RM20_RE10	35,1 ± 1,0	86,3 ± 0,7	0,52 ± 0,03	25,4 ± 0,4	5,91 ± 0,31
D10_RM0_RE20	36,8 ± 0,5	86,0 ± 0,7	0,51 ± 0,11	25,2 ± 0,1	6,06 ± 0,50
D10_RM10_RE10	37,3 ± 0,8	86,1 ± 0,4	0,57 ± 0,07	24,7 ± 0,1	5,29 ± 0,24
D10_RM20_RE0	38,4 ± 0,1	86,4 ± 0,6	0,51 ± 0,02	24,4 ± 0,2	4,22 ± 0,33
D20_RM0_RE10	39,4 ± 0,1	88,4 ± 1,3	0,56 ± 0,07	25,0 ± 0,2	3,35 ± 0,32
D20_RM10_RE0	40,4 ± 0,5	89,2 ± 0,8	0,48 ± 0,05	24,9 ± 0,1	3,70 ± 0,22
D20_RM20_RE20	39,7 ± 0,1	87,9 ± 0,9	0,53 ± 0,03	24,9 ± 0,2	3,93 ± 0,44

D – n-propylofosfonian dimetylu, RM – (hydroksymetylo)fosfonian dietylu, RE – N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonian dietylu

Gęstość pozorna pianki referencyjnej wyniosła 36,8 kg/m<sup>3</sup>, a wraz ze wzrostem zawartości DMPP w materiale piankowym gęstość pozorna rosła osiągając około 40 kg/m<sup>3</sup> dla pianek zawierających 20% DMPP (Tabela 10.11). Pianki, które nie zawierały SZP addytywnych, a tylko reaktywne charakteryzowały się nieznacznie gorszymi właściwościami termoizolacyjnymi od materiału referencyjnego, co może wynikać z najmniejszej gęstości komórkowej i większych rozmiarów komórek w porównaniu do innych otrzymanych materiałów piankowych. W przypadku pozostałych pianek różnice w wartościach współczynnika przewodzenia ciepła były jeszcze mniejsze i często w granicach błędu

pomiarowego. W porównaniu do pianki referencyjnej pianka D10\_RM20\_RE0 miała taką samą wartość współczynnika przewodzenia ciepła. Może to wynikać z jednej z wyższych gęstości komórkowych spośród pianek modyfikowanych oraz wyższej gęstości pozornej, która wpłynęła na zmniejszenie udziału promieniowania w transporcie ciepła [162]. SPPUR z dodatkiem 20% DMPP miały wyższy współczynnik przewodzenia ciepła tylko o około 2,5% w porównaniu do pianki referencyjnej. Gorsze właściwości termoizolacyjne pianek modyfikowanych mogą wynikać z mniejszej gęstości komórkowej, większej powierzchni komórek, a także mniejszej zawartości komórek zamkniętych w porównaniu do pianki referencyjnej. Zwiększenie współczynnika anizotropii (w przekroju równoległym do kierunku wzrostu pianki) pianek modyfikowanych również mogło wpłynąć na pogorszenie właściwości termoizolacyjnych, co wynika z faktu, że badanie współczynnika przewodzenia ciepła wykonano w kierunku równoległym do kierunku wzrostu materiału piankowego. Szczególnie jest to widoczne dla pianek D0\_RM10\_RE20 i D0\_RM20\_RE10, które miały najwyższy współczynnik przewodzenia ciepła wynikający z posiadania jednych z najniższych gęstości komórkowych oraz najwyższy współczynnik anizotropii spośród otrzymanych SPPUR.

Wprowadzenie SZP do kompozycji PUR nie spowodowało znaczących zmian chłonności wody otrzymanych pianek. Pianki modyfikowane SZP miały wyższą kruchość w porównaniu do pianki referencyjnej (Tabela 10.11). Największy wzrost kruchości zaobserwowano dla pianek bez dodatku DMPP oraz z dodatkiem 10% DMPP. Może to wynikać z niższych gęstości pozornych tych pianek oraz większej zawartości segmentów sztywnych, a także powstałych przez wbudowanie w strukturę polimeru krótkołańcuchowych substancji zmniejszających palność.

Badanie wytrzymałości na ściskanie wykonano w kierunku równoległym oraz prostopadłym do kierunku wzrostu pianki ze względu na anizotropową strukturę komórkową. Wyznaczono maksymalne naprężenie podczas ściskania, a także moduł Younga (Tabela 10.12). W przypadku pianek bez dodatku DMPP (D0\_RM10\_RE20 oraz D0\_RM20\_RE10) maksymalne naprężenie oraz moduł w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki był zbliżony do wartości dla pianki referencyjnej. Jednak w kierunku prostopadłym naprężenie maksymalne zmniejszyło się z 131,3 kPa dla pianki referencyjnej do 98,2 kPa oraz 90,3 kPa odpowiednio dla pianki D0\_RM10\_RE20 i D0\_RM20\_RE10. Moduł Younga tych pianek w kierunku prostopadłym również zmniejszył się o około 28% w stosunku do pianki referencyjnej.

Tabela 10.12. Wpływ układów addytywnych i reaktywnych SZP na wybrane właściwości mechaniczne SPPUR.

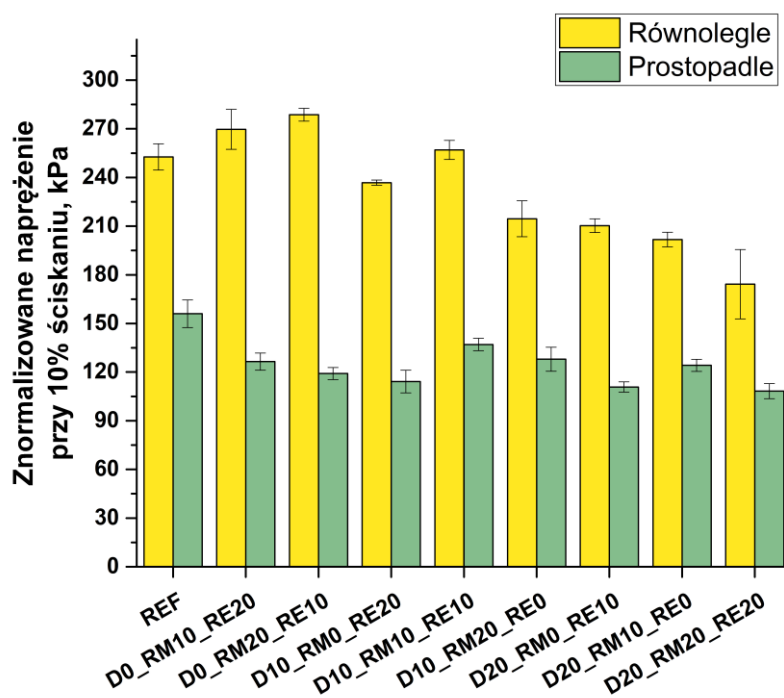
Symbol pianki	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa
	Równoległe		Prostopadłe	
REF	212,6 ± 6,8	5,17 ± 0,34	131,3 ± 7,2	3,33 ± 0,16
D0_RM10_RE20	209,4 ± 9,6	5,15 ± 0,32	98,2 ± 4,1	2,41 ± 0,05
D0_RM20_RE10	211,2 ± 3,0	4,93 ± 0,17	90,3 ± 2,8	2,41 ± 0,11
D10_RM0_RE20	199,2 ± 1,3	4,91 ± 0,17	96,0 ± 5,9	2,53 ± 0,14
D10_RM10_RE10	221,9 ± 5,1	5,00 ± 0,06	118,3 ± 3,3	2,84 ± 0,17
D10_RM20_RE0	197,0 ± 10,1	4,72 ± 0,12	117,5 ± 6,8	2,74 ± 0,10
D20_RM0_RE10	203,5 ± 4,1	4,81 ± 0,05	107,2 ± 3,1	2,63 ± 0,07
D20_RM10_RE0	205,5 ± 4,6	5,00 ± 0,13	126,4 ± 3,8	3,01 ± 0,05
D20_RM20_RE20	171,7 ± 21,1	4,61 ± 0,64	106,7 ± 4,6	2,25 ± 0,16

D – n-propylofosfonian dimetylu, RM – (hydroksymetylo)fosfonian dietylu, RE – N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonian dietylu

Dla pianek zawierających 10% DMPP najlepszymi właściwościami mechanicznymi w kierunku równoległym oraz prostopadłym charakteryzowała się pianka D10\_RM10\_RE10. Tylko ten materiał piankowy osiągnął większe naprężenie w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki niż pianka referencyjna. Mogło być to spowodowane połączeniem dwóch efektów: (i) jednym z najwyższych współczynników anizotropii w kierunku równoległym do kierunku wzrostu spośród otrzymanych materiałów piankowych, a także (ii) większą gęstością pozorną niż pianka referencyjna. Wartości maksymalnego naprężenia oraz moduł pianek w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki zawierających 20% DMPP były nieznacznie niższe niż dla pianki niemodyfikowanej. Wyjątek stanowi pianka D20\_RM20\_RE20, która miała najgorsze właściwości mechaniczne spośród wszystkich otrzymanych materiałów piankowych. W kierunku prostopadłym najwyższym naprężeniem oraz modułem wśród otrzymanych materiałów modyfikowanych SZP charakteryzowała się pianka D20\_RM10\_RE0. Na wytrzymałość mechaniczną znaczący wpływ mógł mieć współczynnik anizotropii. Zaobserwowano, że wzrost współczynnika anizotropii w przekroju równoległym do kierunku wzrostu pianki spowodował zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie w kierunku prostopadłym, a tym samym zwiększenie stosunku wytrzymałości w kierunku równoległym do wytrzymałości w kierunku prostopadłym. Podobną korelację zaobserwowano również w literaturze [11]. Mimo zwiększenia się współczynnika anizotropii

w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki wytrzymałość na ściskanie w kierunku równoległym pianek modyfikowanych się zmniejszyła, z wyjątkiem pianki D10\_RM10\_RE10. Zmniejszenie wytrzymałości może wynikać z mniejszej zawartości komórek zamkniętych, większych powierzchni komórek oraz mniejszej gęstości komórkowej w porównaniu do pianki referencyjnej.

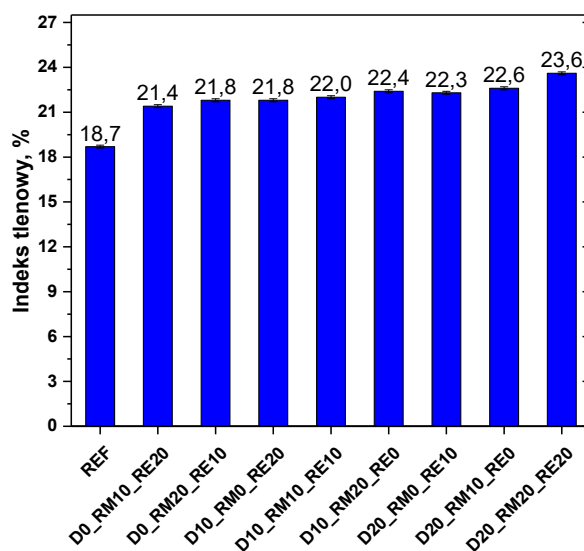
Otrzymane SPPUR różnią się gęstością pozorną, dlatego w celu wyeliminowania jej wpływu na naprężenie przy 10% ścisaniu, wyniki znormalizowano względem gęstości pozornej równej  $40 \text{ kg/m}^3$  [163,164]. Ze względu na niższe gęstości pozorne pianka referencyjna oraz pianki modyfikowane niezawierające, jak i z dodatkiem 10% DMPP miały wyższe znormalizowane naprężenie przy 10% ścisaniu w porównaniu do wyników nieznormalizowanych względem gęstości (Rysunek 10.15). Znormalizowane naprężenie przy ścisaniu w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki było zbliżone dla pianek modyfikowanych. Można zauważyć, że znormalizowane naprężenie przy 10% ścisaniu było w każdym przypadku wyższe od 100 kPa, co sprawia, że pianka nie powinna zmieniać swoich wymiarów liniowych [30]. Wynika z tego, że bardziej korzystne jest otrzymanie SPPUR o gęstości zbliżonej do  $40 \text{ kg/m}^3$ .



Rysunek 10.15. Wpływ układów SZP addytywnych i reaktywnych na naprężenie przy 10% ścisaniu znormalizowane do  $40 \text{ kg/m}^3$ .

#### 10.2.4. Parametry procesu spalania pianek

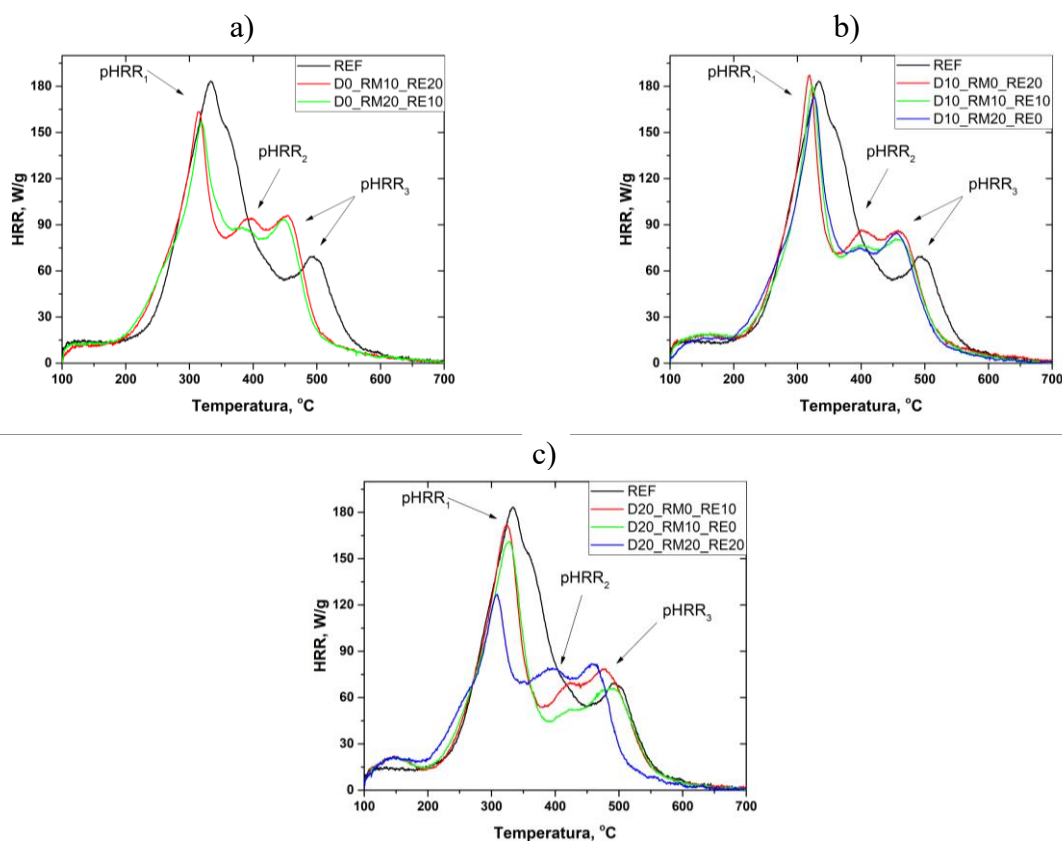
Wszystkie otrzymane materiały piankowe z dodatkiem SZP charakteryzowały się LOI powyżej 21% (Rysunek 10.16). W przypadku pianek o całkowitej ilości SZP wynoszącej 30%, w tym DMPP 0%, 10% i 20% w stosunku do masy składników polioliowych najwyższy LOI miały odpowiednio pianki D0\_RM20\_RE10, D10\_RM20\_RE0 oraz D20\_RM10\_RE0, a więc te z największą ilością RM. Wartości LOI dla tych pianek były wyższe niż dla pianki referencyjnej o odpowiednio 3,1%, 3,7% oraz 3,9% (wartości bezwzględne). Można wyciągnąć z tego wniosek, że lepsze właściwości zmniejszające palność ma RM w porównaniu z RE. Wzrost udziału DMPP w kompozycji PUR również wpłynął znacząco na wzrost LOI pianek. W przedstawionym opisie pominięto materiał piankowy D20\_RM20\_RE20 o najwyższym LOI ze względu na deformację pianki, która wyklucza jego zastosowanie.



Rysunek 10.16. Wpływ układów SZP addytywnych i reaktywnych na indeks tlenowy SPPUR.

Parametry procesu spalania SPPUR zostały zbadane również z użyciem mikrokalorymetru pirolizy i spalania. Szczegółowe dane przedstawiono w tabeli 10.13. Termiczny rozkład pianki referencyjnej odbywa się głównie w 2 etapach (Rysunek 10.17). Pierwszy z nich ma miejsce w temperaturach od 200°C do 450°C, a drugi w temperaturach od 450°C do 600°C. Natomiast pianki modyfikowane rozkładają się w trzech etapach. Pierwszy etap rozkładu (pHRR<sub>1</sub>) charakteryzujący się najszybszym wydzielaniem ciepła następuje w temperaturach 200°C - 350°C, drugi (pHRR<sub>2</sub>) i trzeci (pHRR<sub>3</sub>) o zbliżonej szybkości wydzielania ciepła odpowiednio w temperaturach 350°C - 460°C i 460°C - 600°C. Pojawienie się pików pHRR<sub>2</sub> w piankach modyfikowanych może być wynikiem rozdzielenia szerokiego pików pHRR<sub>1</sub> z pianki referencyjnej na wąski pik pHRR<sub>1</sub> w piankach modyfikowanych i niski pik

pHRR<sub>2</sub>. Pierwszy etap rozkładu pianek modyfikowanych większą ilością RM w stosunku do RE rozpoczyna się w niższych temperaturach, co jest związane z niższą temperaturą rozkładu RM (ok. 200°C) niż RE (ok. 225°C). Z tego faktu wynika, że RM rozpoczyna swoje działanie zmniejszające palność w niższej temperaturze, ograniczając proces spalania zaraz po jego rozpoczęciu, co może sprawić, że pożar nie rozwinie się, wskutek czego ta SZP będzie bardziej efektywna niż RE.



Rysunek 10.17. Krzywe szybkości wydzielania ciepła (HRR) dla pianek: a) bez DMPP, b) zawierających 10% DMPP oraz c) 20% DMPP.

Dodatek SZP wpłynął na obniżenie całkowitego wydzielonego ciepła (Tabela 10.13). Najniższymi wartościami THR oraz HRC przy zawartości DMPP równej 0%, 10% i 20% charakteryzowały się pianki zawierające największą ilość RM. Połączenie substancji DMPP i RM pozwoliło na najbardziej efektywne zmniejszenie całkowitego wydzielonego ciepła w porównaniu do innych kompozycji. SPPUR zawierające 10% DMPP miały zbliżoną zdolność do wydzielania ciepła oraz podobny pHRR<sub>1</sub> w porównaniu do pianki referencyjnej. Materiały piankowe nie zawierające DMPP charakteryzowały się wartością HRC wynoszącą około 175 J/g·K. W przypadku pianek z dodatkiem 20% DMPP najwyższą wartością HRC charakteryzował się materiał D20\_RM0\_RE10, a najniższą D20\_RM20\_RE20 odpowiednio 189 J/g·K i 136 J/g·K. Wzrost zawartości RM w tych materiałach piankowych spowodował

zmniejszenie zdolności do wydzielania ciepła, a także zmniejszenie  $pHRR_1$ . Temperatura, w której zostaje osiągnięty  $pHRR_1$  zmniejszyła się po dodaniu SZP do kompozycji PUR. Dla pianek niezawierających DMPP ta temperatura zmniejszyła się o około  $16^\circ\text{C}$ . W przypadku materiałów o zawartości 10% DMPP nastąpiło zmniejszenie  $T_1$  dla pianki D10\_RM0\_RE20 o  $14^\circ\text{C}$ , a wraz ze zmniejszaniem zawartości RE ta różnica zmniejszała się do  $10^\circ\text{C}$  dla pianki D10\_RM20\_RE0 w porównaniu do pianki referencyjnej. Materiały zawierające 10% SZP reaktywnych osiągnęły  $pHRR_1$  w temperaturze o około  $7^\circ\text{C}$  niższej niż pianka niemodyfikowana. Jednak największe zmniejszenie  $T_1$  zaobserwowano dla materiału D20\_RM20\_RE20.

Tabela 10.13. Wpływ układów SZP addytywnych i reaktywnych na parametry procesu spalania pianek PUR otrzymane po analizie PCFC.

Symbol pianki	THR, kJ/g	HRC, J/g·K	$T_1$ , °C	$pHRR_1$ , W/g	$T_2$ , °C	$pHRR_2$ , W/g	$T_3$ , °C	$pHRR_3$ , W/g
REF	$29,9 \pm 0,3$	$199 \pm 3$	$334 \pm 2$	$182,0 \pm 1,7$	-	-	$488 \pm 7$	$67,2 \pm 6,2$
D0_RM10_RE20	$26,2 \pm 0,5$	$175 \pm 5$	$317 \pm 2$	$160,4 \pm 4,3$	$392 \pm 3$	$91,6 \pm 5,3$	$450 \pm 2$	$94,3 \pm 3,1$
D0_RM20_RE10	$26,1 \pm 0,2$	$174 \pm 7$	$319 \pm 1$	$158,9 \pm 6,3$	$378 \pm 3$	$89,8 \pm 3,0$	$448 \pm 1$	$93,2 \pm 1,0$
D10_RM0_RE20	$26,9 \pm 0,6$	$206 \pm 1$	$320 \pm 1$	$187,9 \pm 1,7$	$401 \pm 1$	$89,7 \pm 3,1$	$456 \pm 2$	$90,3 \pm 3,4$
D10_RM10_RE10	$26,0 \pm 0,1$	$200 \pm 6$	$323 \pm 1$	$182,2 \pm 3,4$	$392 \pm 5$	$77,1 \pm 0,7$	$456 \pm 2$	$81,8 \pm 1,8$
D10_RM20_RE0	$25,4 \pm 0,4$	$193 \pm 8$	$324 \pm 1$	$176,4 \pm 5,2$	$401 \pm 3$	$72,6 \pm 3,4$	$457 \pm 5$	$82,3 \pm 2,9$
D20_RM0_RE10	$26,5 \pm 0,4$	$189 \pm 3$	$325 \pm 2$	$172,9 \pm 1,8$	$426 \pm 2$	$68,6 \pm 1,1$	$477 \pm 2$	$77,1 \pm 2,0$
D20_RM10_RE0	$25,4 \pm 0,7$	$177 \pm 4$	$327 \pm 3$	$162,8 \pm 2,7$	$426 \pm 1$	$53,3 \pm 1,6$	$486 \pm 2$	$65,8 \pm 1,5$
D20_RM20_RE20	$24,6 \pm 0,3$	$136 \pm 5$	$308 \pm 1$	$124,0 \pm 4,0$	$394 \pm 1$	$81,8 \pm 3,3$	$458 \pm 2$	$84,6 \pm 2,6$

D – n-propylofosfonian dimetylu, RM – (hydroksymetylo)fosfonian dietylu, RE – N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonian dietylu,  $T_1$  – temperatura, w której osiągany jest  $pHRR_1$ ,  $T_2$  – temperatura, w której osiągany jest  $pHRR_2$ ,  $T_3$  – temperatura, w której osiągany jest  $pHRR_3$

Widoczny tylko w piankach modyfikowanych  $pHRR_2$  dla stałych zawartości DMPP równych 0%, 10% i 20% zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości RM. Dodatek modyfikatorów zwiększył pik  $pHRR_3$ , z wyjątkiem pianki D20\_RM10\_RE0. Wzrost zawartości RM i zmniejszenie zawartości RE powodował zmniejszenie  $pHRR_3$ . Pik  $pHRR_2$  osiąga maksimum w najniższej temperaturze równej  $392^\circ\text{C}$  dla pianki D0\_RM10\_RE20 i najwyższej równej  $426^\circ\text{C}$  dla D20\_RM0\_RE10 oraz D20\_RM10\_RE0. Maksimum piku ostatniego etapu rozkładu pianek modyfikowanych jest osiągnięte w niższej temperaturze niż dla pianki referencyjnej. Najniższą temperaturą  $pHRR_3$  charakteryzowały się materiały piankowe z zawartością reaktywnych SZP na sumarycznym poziomie 30%. a najwyższą materiały które zawierały 10% reaktywnych SZP.

W celu określenia zachowania materiału piankowego podczas spalania, wykonano również analizę z użyciem kalorymetru stożkowego. Otrzymano szczegółowe dane parametrów procesu spalania pianek PUR takie jak czas zapłonu (TTI), całkowite wydzielone ciepło ( $THR_c$ ), maksymalną szybkość wydzielania ciepła ( $pHRR_c$ ), średnią szybkość wydzielania ciepła ( $Av-HRR$ ), maksymalną średnią szybkość wydzielania ciepła (MARHE), średnie efektywne ciepło spalania ( $Av-EHC$ ) (Tabela 10.14). Analiza pozwoliła również scharakteryzować parametry emisji dymu między innymi przez całkowitą ilość wydzielonego dymu z jednostki powierzchni materiału (TSR), średnią emisję CO ( $Av-CO$ ), średnią emisję CO<sub>2</sub> ( $Av-CO_2$ ) oraz pozostałość po spalaniu (Tabela 10.15).

Tabela 10.14. Wpływ układów SZP addytywnych i reaktywnych na parametry procesu spalania pianek PUR.

Symbol pianki	TTI, s	$THR_c$ , MJ/m <sup>2</sup>	$pHRR_c$ , kW/m <sup>2</sup>	$Av-HRR$ , kW/m <sup>2</sup>	MARHE, kW/m <sup>2</sup>	$Av-EHC$ , MJ/kg
REF	4 ± 1	10,2 ± 1,1	268,7 ± 10,7	31,3 ± 3,9	156 ± 4	12,8 ± 0,6
D0_RM10_RE20	3 ± 1	6,2 ± 0,4	155,8 ± 12,9	13,6 ± 4,5	61 ± 9	8,1 ± 0,2
D0_RM20_RE10	3 ± 1	5,4 ± 0,9	128,3 ± 8,8	14,1 ± 2,9	62 ± 6	7,1 ± 0,7
D10_RM0_RE20	4 ± 1	6,0 ± 0,3	262,3 ± 4,8	15,4 ± 1,0	113 ± 3	6,2 ± 0,3
D10_RM10_RE10	4 ± 1	5,4 ± 0,2	237,5 ± 13,4	14,6 ± 3,4	97 ± 5	5,1 ± 0,5
D10_RM20_RE0	5 ± 1	5,3 ± 0,7	201,2 ± 13,6	13,2 ± 3,1	80 ± 2	7,1 ± 0,1
D20_RM0_RE10	3 ± 1	5,6 ± 0,6	190,2 ± 8,9	14,8 ± 2,9	98 ± 6	5,9 ± 0,3
D20_RM10_RE0	3 ± 1	5,6 ± 0,5	162,7 ± 8,0	14,9 ± 1,7	90 ± 5	5,1 ± 0,8
D20_RM20_RE20	2 ± 1	5,2 ± 0,2	139,6 ± 11,4	13,7 ± 1,1	54 ± 1	5,8 ± 0,4

D – n-propylofosfonian dimetylu, RM – (hydroksymetylo)fosfonian dietylu, RE – N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonian dietylu

W przypadku pianek niezawierających DMPP najniższą wartość całkowitego wydzielonego ciepła równą 5,4 MJ/m<sup>2</sup> charakteryzowała się pianka D0\_RM20\_RE10, co jest wartością  $THR_c$  o 47% mniejszą w porównaniu do pianki referencyjnej. Materiał piankowy D0\_RM20\_RE10 ma również niższą wartość  $Av-EHC$  oraz  $pHRR_c$  równą 128,3 kW/m<sup>2</sup>, co stanowi najniższą wartością spośród wszystkich porównywanych materiałów piankowych. Średnia szybkość wydzielania ciepła oraz wartość MARHE pianek D0\_RM10\_RE20 i D0\_RM20\_RE10 była niższa od wartości dla pianki referencyjnej odpowiednio o około 56% i 60%. W grupie pianek zawierających 10% DMPP wartości  $THR_c$ ,  $pHRR_c$ , MARHE były najniższe dla pianki D10\_RM20\_RE0, co świadczy o najefektywniejszym wzmocnieniu efektu zmniejszenia palności SPPUR dla układu substancji DMPP oraz RM. W przypadku materiałów piankowych zawierających 20% DMPP wartości  $THR_c$  oraz  $Av-HRR$  były podobne jak dla



pianek D20\_RM0\_RE10 oraz D20\_RM10\_RE0, odpowiednio równe 5,6 MJ/m<sup>2</sup> i 14,9 W/m<sup>2</sup>. Jednak pozostałe parametry takie jak pHRR<sub>c</sub>, MARHE oraz Av-EHC były niższe dla pianki D20\_RM10\_RE0. Podsumowując powyższe dane można stwierdzić, że bardziej skuteczną reaktywną substancją zmniejszającą palność jest substancja RM. Pianka D20\_RM20\_RE20 zawierająca znacznie więcej SZP w porównaniu do innych modyfikowanych materiałów piankowych nie miała lepszych parametrów procesu spalania z wyjątkiem MAHRE. Wynika z tego, że tak wysoka zawartość substancji zmniejszających palność nie jest optymalna w badanej kompozycji PUR pod względem palności materiałów piankowych.

Oznaczanie parametrów emisji dymu oraz gazowych produktów spalania jest bardzo istotne ze względu na stanowienie wtórnego zagrożenia pożarowego równie niebezpiecznego dla życia, jak w przypadku działania płomienia [160]. Szczegółowe wartości przedstawiono w tabeli 10.15. Dla pianek niezawierających DMPP znacznie zmniejszyła się wartość TSR, co jest charakterystyczne dla SZP działających w fazie skondensowanej [128,130]. Stosunek CO/CO<sub>2</sub> oraz pozostałość po spalaniu pianek D0\_RM10\_RE20 oraz D0\_RM20\_RE10 nieznacznie wzrosły w porównaniu do pianki referencyjnej. W przypadku pianek zawierających 10% DMPP najniższą wartością TSR oraz największą pozostałością po spalaniu charakteryzowała się pianka D10\_RM10\_RE10, co wskazuje, że lepszy efekt ograniczenia emisji dymu jest osiągany, gdy połączono reaktywne SZP.

Tabela 10.15. Wpływ układów SZP addytywnych i reaktywnych na parametry emisji dymu oraz pozostałość po spalaniu pianek PUR.

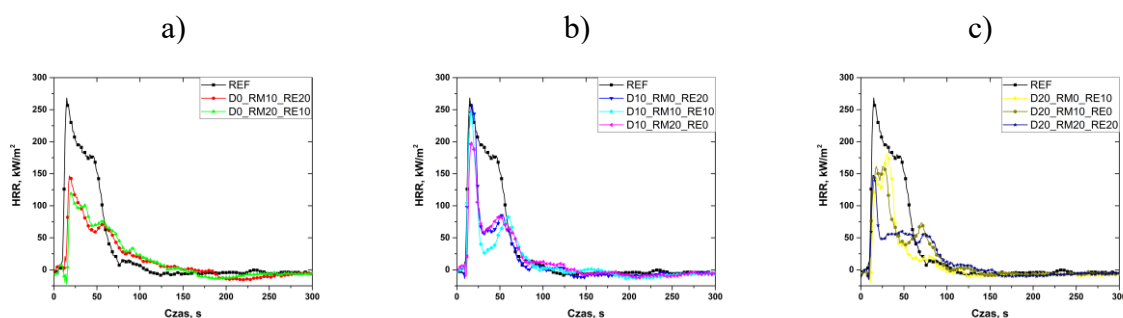
Symbol pianki	TSR, m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>	Av-COY, kg/kg	Av-CO <sub>2</sub> Y, kg/kg	CO/CO <sub>2</sub> stosunek masowy	Pozostałość, %
REF	501 ± 39	0,60 ± 0,08	3,87 ± 0,38	0,155 ± 0,004	30,7 ± 3,2
D0_RM10_RE20	315 ± 44	0,64 ± 0,04	3,70 ± 0,33	0,173 ± 0,012	37,0 ± 4,1
D0_RM20_RE10	360 ± 36	0,68 ± 0,08	3,65 ± 0,42	0,187 ± 0,007	35,3 ± 8,9
D10_RM0_RE20	519 ± 41	0,91 ± 0,06	3,29 ± 0,40	0,278 ± 0,018	26,8 ± 4,2
D10_RM10_RE10	476 ± 28	0,99 ± 0,21	3,48 ± 0,71	0,285 ± 0,016	42,7 ± 0,3
D10_RM20_RE0	598 ± 31	1,11 ± 0,17	3,31 ± 0,38	0,336 ± 0,015	30,5 ± 5,2
D20_RM0_RE10	818 ± 32	1,15 ± 0,08	2,57 ± 0,20	0,448 ± 0,008	19,1 ± 3,9
D20_RM10_RE0	875 ± 32	1,25 ± 0,11	2,75 ± 0,28	0,455 ± 0,007	17,0 ± 6,9
D20_RM20_RE20	453 ± 24	0,98 ± 0,04	3,16 ± 0,32	0,311 ± 0,017	29,9 ± 8,5

D – n-propylofosfonian dimetylu, RM – (hydroksymetylo)fosfonian dietylu, RE – N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonian dietylu

Wprowadzenie DMPP do kompozycji PUR spowodowało zwiększenie wydzielania CO oraz zmniejszenie CO<sub>2</sub>, podczas spalania pianki zmodyfikowanej, co wpłynęło na znaczne zwiększenie stosunku CO/CO<sub>2</sub> w porównaniu do pianki referencyjnej. Podobny efekt zaobserwowano również we wcześniejszych badaniach [165]. Dla pianek zawierających 20% DMPP wartość TSR, a także stosunek CO/CO<sub>2</sub> były znacząco wyższe niż w przypadku pianki niemodyfikowanej, a także pianek zawierających 10% DMPP. Pianka D20\_RM20\_RE20 charakteryzuje się niższą wartością TSR ze względu na dużą zawartość reaktywnych SZP tworzących zwęgloną ochronną warstwę na powierzchni pianki.

Wzrost udziału DMPP w kompozycji PUR wpływa na zwiększenie emisji dymu, a także stosunku CO/CO<sub>2</sub> w porównaniu do pianki niemodyfikowanej. Jest to wynikiem działania DMPP w fazie gazowej, hamującego reakcje rodnikowe, wskutek czego w dymie jest więcej niecałkowicie spalonych fragmentów tworzywa [165,166].

Szybkość wydzielania ciepła znacząco rośnie osiągając pHRR<sub>c</sub>, w którym tworzona jest zwęglina zabezpieczająca materiał piankowy (Rysunek 10.18). Po osiągnięciu pHRR<sub>c</sub> szybkość wydzielania ciepła natychmiast maleje, a następnie jest osiągany drugi pik HRR, odzwierciedlający zjawisko zniszczenia zabezpieczającej warstwy zwęgliny na powierzchni pianki [167]. Na rysunku 10.18b można zaobserwować, że pHRR<sub>c</sub> pianek modyfikowanych osiąga wyższą wartość w porównaniu do innych materiałów piankowych. Jednak po osiągnięciu maksimum pHRR<sub>c</sub> szybkość wydzielania ciepła tych materiałów piankowych natychmiast się zmniejsza do wartości między 35 kW/m<sup>2</sup> a 60 kW/m<sup>2</sup>, dlatego pozostałe parametry takie jak THR<sub>c</sub>, Av-HRR oraz Av-EHC były niższe niż dla pozostałych materiałów.



Rysunek 10.18. Wpływ układów SZP addytywnych i reaktywnych na szybkość wydzielania ciepła w czasie spalania pianek PUR zawierających: a) 0% DMPP, b) 10% DMPP oraz c) 20% DMPP podczas analizy z zastosowaniem kalorymetru stożkowego.

Wprowadzenie do kompozycji PUR 30% reaktywnych SZP nie wpłynęło znacząco na temperaturę maksymalną, średnią maksymalnych temperatur oraz szybkość spalania 5 cm próbki, natomiast w porównaniu do pianki referencyjnej spowodowało zmniejszenie średniej

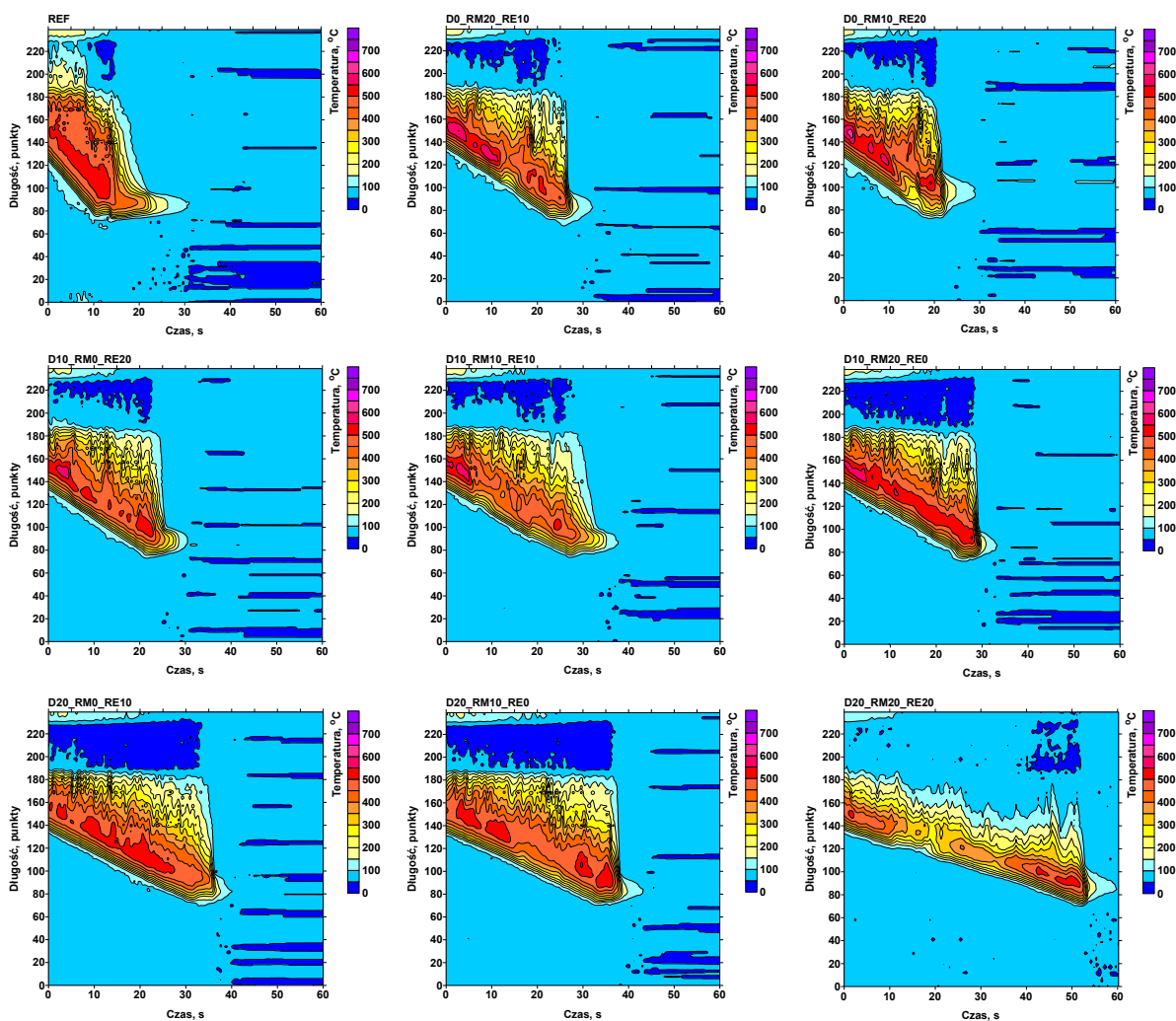
powierzchni pików temperaturowych, która określa intensywność procesu spalania (Tabela 10.16). Wzrost udziału DMPP w układzie SZP wpłynął na obniżenie temperatury maksymalnej nawet o około 61°C dla pianek zawierających 20% DMPP. Obecność DMPP w kompozycjach SPPUR wpłynęła również na obniżenie średniej maksymalnych temperatur podczas tego testu. Materiały piankowe zawierające 10% oraz 20% DMPP miały zbliżoną średnią maksymalnych temperatur zarejestrowanych kamerą termowizyjną wynoszącą około 506°C. Wyjątkiem jest pianka D20\_RM20\_RE20, w przypadku której obniżenie ww. temperatury było większe ze względu na znacznie wyższą zawartość SZP. Zmiany te są spowodowane faktem, że DMPP działa w fazie gazowej hamując rodnikowe reakcje utleniania. Wzrost udziału DMPP wpłynął również na spowolnienie procesu spalania. Czas potrzebny na całkowite spalenie próbek zawierających 30% SZP wydłużył się o około 72% dla pianek D20\_RM0\_RE10 oraz D20\_RM10\_RE0 w porównaniu do pianki niemodyfikowanej. Intensywność procesu spalania tych pianek, obliczona na podstawie średniej powierzchni pików temperaturowych, była niższa niż w przypadku pianki niemodyfikowanej od 19 do 23%.

Tabela 10.16. Wpływ układów addytywnych i reaktywnych SZP na parametry procesu spalania pianek PUR, otrzymanych z użyciem kamery termowizyjnej.

Symbol pianki	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>śm</sub> , °C	t <sub>5</sub> , s	Średnia powierzchnia pików temperaturowych
REF	635 ± 12	528 ± 10	9 ± 2	41227 ± 959
D0_RM10_RE20	634 ± 13	520 ± 10	10 ± 1	34282 ± 855
D0_RM20_RE10	627 ± 13	526 ± 12	11 ± 1	32662 ± 743
D10_RM0_RE20	598 ± 6	509 ± 11	11 ± 2	34570 ± 884
D10_RM10_RE10	590 ± 12	503 ± 5	12 ± 2	32308 ± 364
D10_RM20_RE0	577 ± 5	502 ± 9	13 ± 2	32623 ± 997
D20_RM0_RE10	575 ± 8	508 ± 3	16 ± 1	33285 ± 343
D20_RM10_RE0	572 ± 12	507 ± 10	15 ± 1	33684 ± 600
D20_RM20_RE20	604 ± 7	488 ± 8	22 ± 1	22368 ± 853

D – n-propylofosfonian dimetylu, RM – (hydroksymetylo)fosfonian dietylu, RE – N,N-bis(2-hydroksyetylo)aminometylofosfonian dietylu

Na przedstawionych termogramach spalania pianek PUR można zauważyć wydłużenie czasu spalania wraz ze wzrostem udziału DMPP w materiale piankowym (Rysunek 10.19). Również rozmieszczenie izoterm świadczy o zmniejszeniu intensywności procesu spalania pianek modyfikowanych w porównaniu do pianki referencyjnej w szczególności dla pianki D20\_RM20\_RE20.



Rysunek 10.19. Termogramy SPPUR modyfikowanych układami addytywnych i reaktywnych SZP rejestrowanymi kamerą termowizyjną.

Na podstawie analiz do następnych badań materiałów piankowych, otrzymywanych metodą ciągłą z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego wybrano recepturę pianki referencyjnej oraz jedną recepturę modyfikowaną SZP. Do dalszych badań został wytypowany materiał piankowy D10\_RM20\_RE0, który miał jedne z najbardziej korzystnych parametrów procesu spalania spośród pianek modyfikowanych oraz nie pogorszone właściwości termoizolacyjne w porównaniu do pianki referencyjnej.

### 10.3. Sztywne pianki poliuretanowe otrzymane metodą ciągłą

W poniższym rozdziale określono parametry struktury komórkowej, wybrane właściwości użytkowe oraz parametry procesu spalania SPPUR otrzymanych metodą ciągłą z zastosowaniem urządzenia dozująco-mieszającego. Do badań wybrano kompozycję referencyjną oraz D10\_RM20\_RE0, które zostały opisane w rozdziale 10.2. Materiały piankowe otrzymano z użyciem dwóch mikserów o różnej wielkości, które pozwalały na różny

czas mieszania kompozycji SPPUR. Określono wpływ zastosowanych mikserów na strukturę komórkową oraz właściwości użytkowe pianek, a także porównano je z materiałami piankowymi otrzymanymi metodą okresową z zastosowaniem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego.

### 10.3.1. Kompozycje piankowe

Do otrzymania SPPUR z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego wybrano dwie receptury opisane w rozdziale 10.2. Wybrano kompozycję, która zawierała 10% DMPP oraz 20% RM, ponieważ otrzymane z niej materiały piankowe charakteryzowały się odpowiednimi właściwościami fizyko-mechanicznymi oraz najlepszymi parametrami procesu spalania. Jako drugą wybrano kompozycję referencyjną. Jednak w celu uniknięcia problemów z procesem spieniania zmniejszono ilość katalizatora (Tabela 10.17). Syntezę materiałów piankowych przeprowadzono z użyciem dwóch mikserów statyczno-dynamicznych o średnicy 10 mm (M10) i 13 mm (M13), w których kompozycje PUR były mieszane odpowiednio przez około 2,7 s oraz 4,7 s (Tabela 9.1) zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 9.1.

Tabela 10.17. Kompozycje PUR zastosowane do otrzymania materiałów piankowych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego.

Składnik, g	REF_M	D10_RM20_RE0_M
<b>RF551</b>		60
<b>1.6Hex</b>		40
<b>POLYCAT® 218</b>		1,0
<b>L-6915</b>		1,5
<b>Woda</b>		3,23
<b>DMPP</b>	0	10
<b>RM</b>	0	20
<b>Indeks izocyjanianowy</b>		110

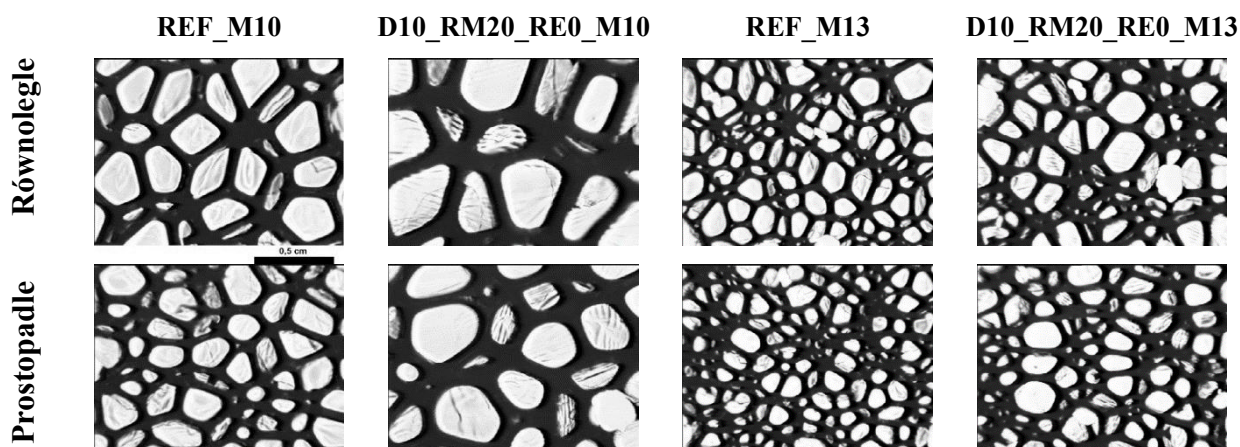
### 10.3.2. Właściwości fizyko-mechaniczne pianek

Zdjęcia struktury komórkowej otrzymanych pianek PUR wykonano z użyciem mikroskopu optycznego zaopatrzonego w kamerę (Tabela 10.18). Podobnie jak miało to miejsce w przypadku materiałów piankowych opisanych w rozdziale 10.2, otrzymanych z zastosowaniem mieszadła wysokoobrotowego mechanicznego, wprowadzenie układu SZP

wpłynęło na zmniejszenie gęstości komórkowej oraz zwiększenie rozmiarów komórek. Zauważono, że struktura komórkowa w dużym stopniu zależy od rodzaju użytego mieszadła. Zastosowanie mieszadła M10, które umożliwia znacznie krótszą homogenizację kompozycji wpłynęło na otrzymanie SPPUR o mniejszej gęstości komórkowej o 72% i 90% odpowiednio dla pianki referencyjnej oraz modyfikowanej układem SZP. Równocześnie SPPUR wytworzone z użyciem mieszadła M10 miały większą powierzchnię komórek niż w przypadku użycia mieszadła M13. Na przedstawionych mikrofotografiach struktury komórkowej widać grubsze ściany komórkowe pianek otrzymanych z użyciem mieszadła M10 w porównaniu z materiałami piankowymi, do wytworzenia których stosowano mieszadło M13 (Rysunek 10.20). Rodzaj miksera nie wpłynął znacząco na współczynnik anizotropii zarówno w kierunku równoległym, jak i prostopadłym do kierunku wzrostu pianki. Warto zauważyć, że materiały piankowe otrzymane z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego oraz miksera M13 miały zbliżoną gęstość komórkową, jak i powierzchnię komórek, lecz mniejszy współczynnik anizotropii w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki w porównaniu do odpowiadającym im piankom PUR otrzymanych z zastosowaniem metody okresowej i wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego.

Tabela 10.18. Parametry struktury komórkowej pianek PUR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego oraz wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego.

Symbol pianki	Gęstość komórkowa, $\text{lk}/\text{mm}^3$	Średnia powierzchnia komórek $\cdot 10^3, \text{mm}^2$		Współczynnik anizotropii	
		Równoległe	Prostopadłe	Równoległe	Prostopadłe
<b>REF_M10</b>	$104 \pm 3$	$18,61 \pm 0,89$	$14,47 \pm 0,47$	$1,13 \pm 0,04$	$0,84 \pm 0,04$
<b>D10_RM20_RE0_M10</b>	$27 \pm 2$	$54,13 \pm 0,33$	$31,25 \pm 0,85$	$1,12 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,04$
<b>REF_M13</b>	$368 \pm 5$	$9,59 \pm 0,68$	$7,85 \pm 0,79$	$1,12 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,03$
<b>D10_RM20_RE0_M13</b>	$262 \pm 3$	$10,49 \pm 0,53$	$8,43 \pm 0,75$	$1,12 \pm 0,04$	$0,87 \pm 0,02$
<b>REF</b>	$350 \pm 7$	$10,27 \pm 0,59$	$8,95 \pm 0,73$	$1,15 \pm 0,04$	$0,94 \pm 0,04$
<b>D10_RM20_RE0</b>	$287 \pm 3$	$11,77 \pm 0,86$	$8,58 \pm 0,40$	$1,16 \pm 0,05$	$0,88 \pm 0,03$



Rysunek 10.20. Mikrofotografie struktury komórkowej SPPUR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego.

Rodzaj zastosowanego mieszadła nie wpłynął znacząco na gęstość pozorną otrzymanych pianek PUR (Tabela 10.19). Podobnie jak miało to miejsce w przypadku pianek PUR wytworzonych z użyciem metody okresowej, również w tym przypadku modyfikacja kompozycji układem SZP spowodowała wzrost gęstości pozornej materiałów piankowych. Jednak pianki syntezowane z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego charakteryzowały się wyższą gęstością pozorną w porównaniu do materiałów piankowych opisanych w rozdziale 10.2. Może być to wynikiem spowolnienia reakcji w wyniku zastosowania mniejszej ilości katalizatorów.

Tabela 10.19. Wpływ układu SZP oraz rodzaju miksera na właściwości fizyczne SPPUR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego oraz wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego.

Symbol pianki	Gęstość pozorną, kg/m <sup>3</sup>	Zawartość komórek zamkniętych, %	Chłonność wody, %	Współczynnik przewodzenia ciepła, mW/m·K	Kruchość, %
REF_M10	37,1 ± 0,9	87,7 ± 1,1	-	27,2 ± 0,1	9,17 ± 0,13
D10_RM20_RE0_M10	42,8 ± 0,1	83,5 ± 1,2	-	28,5 ± 0,1	11,14 ± 0,26
REF_M13	38,4 ± 0,1	88,9 ± 1,3	0,67 ± 0,09	25,0 ± 0,1	2,02 ± 0,50
D10_RM20_RE0_M13	43,0 ± 0,2	86,9 ± 1,2	0,75 ± 0,08	25,4 ± 0,1	2,93 ± 0,24
REF	36,8 ± 0,4	90,8 ± 0,7	0,52 ± 0,03	24,4 ± 0,1	3,04 ± 0,23
D10_RM20_RE0	38,4 ± 0,1	86,4 ± 0,6	0,51 ± 0,02	24,4 ± 0,2	4,22 ± 0,33

Pozostałe analizowane właściwości zależały już od czasu homogenizacji. Lepsze jakościowo materiały piankowe można otrzymać z użyciem mieszadła M13, które pozwala na dłuższą homogenizację mieszaniny reakcyjnej. Zawartość komórek zamkniętych była większa

dla pianek otrzymanych z użyciem mieszadła M13 w szczególności w przypadku pianki modyfikowanej. Była ona równa 88,9% oraz 86,9% odpowiednio dla pianek REF\_M13 oraz D10\_RM20\_RE0\_M13, co jest wartością zbliżoną do materiałów piankowych otrzymanych z użyciem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego. Wyższa zawartość komórek zamkniętych oraz korzystniejsze parametry struktury komórkowej przełożyły się na lepsze właściwości termoizolacyjne pianek PUR otrzymanych z użyciem miksera M13. Współczynnik przewodzenia tych pianek był niższy od pianek syntezowanych z użyciem miksera M10 o 2,2 mW/m·K i 3,1 mW/m·K odpowiednio dla pianki referencyjnej i modyfikowanej układem SZP. Warto również zaznaczyć, że materiały piankowe REF\_M13 oraz D10\_RM20\_RE0\_M13 miały wyższe współczynniki przewodzenia ciepła w stosunku do SPPUR wytworzonych z użyciem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego odpowiednio o jedynie 0,7 mW/m·K i 1,1 mW/m·K. Rodzaj miksera w znaczny sposób wpłynął na kruchość otrzymanych materiałów piankowych. SPPUR o niższej kruchości zostały wytworzone z zastosowaniem miksera M13, co może wynikać z ich drobnokomórkowej struktury [168]. Urządzenie dozująco-mieszające pozwala na otrzymanie pianek PUR o nieznacznie wyższej chłonności wody oraz nieznacznie niższej kruchości w porównaniu do materiałów piankowych, które zostały syntezowane stosując wysokoobrotowe mieszadło mechaniczne.

Kolejne badania zostały przeprowadzane wyłącznie dla materiałów piankowych otrzymanych w użyciu mieszadła M13. Powodem tego był znaczny wpływ rodzaju miksera oraz wynikającego z niego czasu przebywania kompozycji PUR w mikserze na parametry struktury komórkowej oraz podstawowe właściwości SPPUR, a w szczególności właściwości termoizolacyjne oraz kruchość.

Naprężenie przy 10% ściskaniu oraz moduł, które były badane w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki obu otrzymanych materiałów są zbliżone, równe odpowiednio około 185-186 kPa oraz 5,5-5,6 MPa (Tabela 10.20). Jednak wartości te są mniejsze w stosunku do wytrzymałości mechanicznej pianek otrzymanych z użyciem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego. Może być to wynikiem mniejszego współczynnika anizotropii w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki. W kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki oba te parametry były nieznacznie zwiększone dla pianki modyfikowanej układem SZP w porównaniu do pianki referencyjnej. Korzystny wpływ zastosowanego układu SZP może być wynikiem znacznie podwyższonej gęstości pozornej pianki D10\_RM20\_RE0\_M13 w stosunku do pianki niemodyfikowanej.

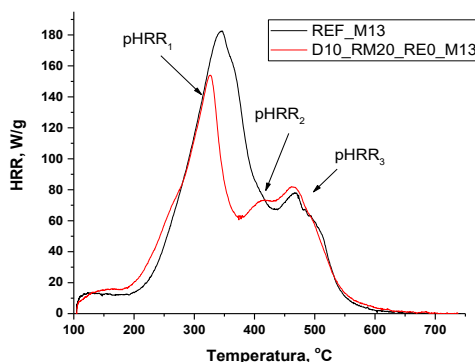


Tabela 10.20. Wpływ układu SZP na naprężenie przy 10% ściskaniu SPPUR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego oraz wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego.

Symbol pianki	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa
	Równolegle		Prostopadle	
REF_M13	186,0 ± 5,2	5,70 ± 0,11	134,6 ± 2,5	3,62 ± 0,07
D10_RM20_RE0_M13	185,3 ± 6,7	5,50 ± 0,21	146,7 ± 5,3	4,01 ± 0,19
REF	212,6 ± 6,8	5,17 ± 0,34	131,3 ± 7,2	3,33 ± 0,16
D10_RM20_RE0	197,0 ± 10,1	4,72 ± 0,12	117,5 ± 6,8	2,74 ± 0,10

### 10.3.3. Parametry procesu spalania pianek

Analiza PCFC SPPUR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego wykazała, że ich proces termicznego rozkładu zachodzi w dwóch etapach dla pianki referencyjnej oraz trzech dla pianki modyfikowanej SZP dokładnie jak w przypadku materiałów piankowych opisanych w rozdziale 10.2 (Rysunek 10.21). Maksymalne szybkości wydzielania ciepła odpowiednich etapów, jak i temperatury, w których są osiągnęte przyjmują zbliżone wartości. Zastosowane SZP wpłynęły na zmniejszenie całkowitego wydzielonego ciepła o około 12% w stosunku do pianki niemodyfikowanej (Tabela 10.21). Analogiczne pianki otrzymane z zastosowaniem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego charakteryzowały się podobną różnicą w wartości THR. Wynika z tego, że stosując urządzenie dozująco-mieszające możliwe jest otrzymanie SPPUR o zbliżonych parametrach procesu spalania, jak i w przypadku materiałów piankowych wytworzonych z użyciem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego.

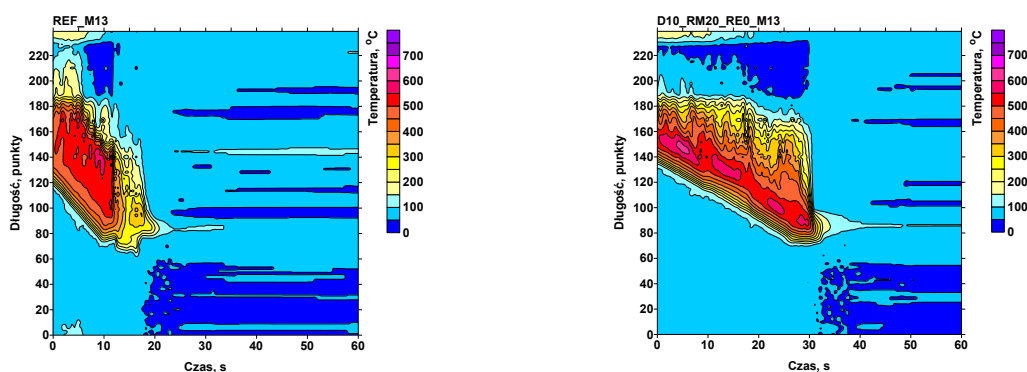


Rysunek 10.21. Krzywe szybkości wydzielania ciepła SPPUR podczas testu PCFC.

Tabela 10.21. Parametry procesu spalania pianek PUR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego po analizie PCFC.

Symbol pianki	REF_M13	D10_RM20_RE0_M13	REF	D10_RM20_RE0
THR, kJ/g	29,3 ± 0,7	25,9 ± 0,7	29,9 ± 0,3	25,4 ± 0,4
HRC, J/g·K	191 ± 7	183 ± 9	199 ± 3	193 ± 8
T <sub>1</sub> , °C	338 ± 4	324 ± 6	334 ± 2	324 ± 1
pHRR <sub>1</sub> , W/g	178,8 ± 7,8	159,9 ± 7,6	182,0 ± 1,7	176,4 ± 5,2
T <sub>2</sub> , °C	-	410 ± 8	-	401 ± 3
pHRR <sub>2</sub> , W/g		73,4 ± 1,0		72,6 ± 3,4
T <sub>3</sub> , °C	486 ± 3	462 ± 8	488 ± 7	457 ± 5
pHRR <sub>3</sub> , W/g	77,0 ± 0,4	80,8 ± 1,9	67,2 ± 6,2	82,3 ± 2,9

Badanie indeksu tlenowego wykazało, że materiały piankowe otrzymane z zastosowaniem urządzenia dozująco-mieszającego mają bardzo zbliżone wartości w porównaniu do odpowiadającym im materiałom piankowym, wytworzonych z użyciem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego (Tabela 10.22). Parametry procesu spalania modyfikowanej pianki PUR takie jak temperatura maksymalna oraz intensywność procesu spalania były niższe, a czas potrzebny na spalenie 5 cm próbki wydłużony w porównaniu do pianki referencyjnej. Zastosowany układ zmniejszający palność spowodował jednak podwyższenie średniej maksymalnych temperatur z 526°C do 549°C. Również na otrzymanych termogramach widać dużą różnicę w intensywności spalania. Można zauważyć, że temperatura spalania próbek przez niemal cały czas przekracza 500°C, a momentami 550°C (Rysunek 10.22). Jednak w przypadku REF\_M13 czas, w którym temperatura przekracza 500°C jest znacznie dłuższy niż dla D10\_RM20\_RE0\_M13. Metoda syntezy SPPUR nie wpłynęła znacząco na większość parametrów procesu spalania otrzymanych z analizy materiałów piankowych kamerą termowizyjną.



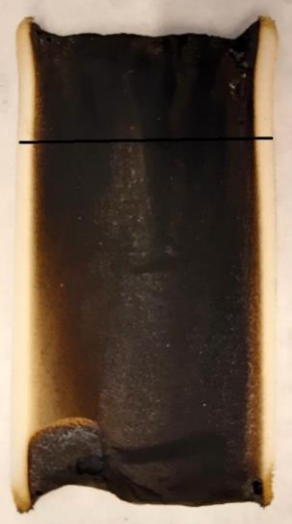

Rysunek 10.22. Termogramy spalania pianek PUR otrzymanych z zastosowaniem urządzenia dozująco-mieszającego.

Tabela 10.22. Parametry procesu spalania SPPUR otrzymanych podczas testu z użyciem kamery termowizyjnej.

Symbol pianki	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>śm</sub> , °C	t <sub>5</sub> , s	Średnia powierzchnia pików temperaturowych	Indeks tlenowy, %
REF_M13	628 ± 8	526 ± 7	8 ± 1	41341 ± 995	18,8 ± 0,1
D10_RM20_RE0_M13	589 ± 9	549 ± 8	14 ± 1	33998 ± 1245	22,5 ± 0,1
REF	635 ± 12	528 ± 9	9 ± 2	41227 ± 959	18,7 ± 0,1
D10_RM20_RE0	577 ± 5	502 ± 9	13 ± 2	32623 ± 997	22,4 ± 0,1

SPPUR otrzymane metodą ciągłą z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego zaopatrzonego w mikser M13 zostały zanalizowane pod kątem reakcji na ogień metodą pojedynczego płomienia (Tabela 10.23). Pianka modyfikowana D10\_RM20\_RE0\_M13 uległa samozgaśnięciu po 17,3 s od rozpoczęcia testu, a zasięg płomienia wynosił 13 cm. Można zatem sklasyfikować ten materiał do klasy palności E według normy PN-EN 13501-1 jako materiał samogasnący i nierozprzestrzeniający ognia, więc spełnia on wymogi bezpieczeństwa stawiane materiałom termoizolacyjnym stosowanym w budownictwie. Pianka referencyjna, jak było to spodziewane, spaliła się całkowicie, co sprawia, że otrzymuje najniższą klasę palności F.

Tabela 10.23. Wyniki badania reakcji na ogień SPPUR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego.

Symbol pianki	REF_M13	D10_RM20_RE0_M13
Parametr		
Zasięg płomienia, cm	Spalenie całkowite	13,0 ± 1,0
Czas do samozgaśnięcia, s	-	17,3 ± 1,0
Klasa palności	F	E
Zdjęcie		

czarna linia – długość 15 cm od miejsca przyłożenia palnika, czerwona linia – zasięg płomienia

## **10.4. Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane proszkowymi substancjami zmniejszającymi palność**

W poniższym rozdziale recepturę wybraną w rozdziale 10.1 poddano modyfikacji polegającej na wprowadzeniu poroforu fizycznego (cyklopentanu lub HFO). Do opracowanych receptur dodano dwa rodzaje proszkowych SZP (wodorotlenek glinu i/lub fosfinian glinu). Określono wpływ proszkowych substancji zmniejszających palność oraz rodzaju poroforu fizycznego na proces spieniania oraz podstawowe właściwości użytkowe i palność SPPUR.

### **10.4.1. Kompozycje piankowe**

Proszkowe SZP dodawano do mieszaniny polioli i homogenizowano mieszadłem mechanicznym z prędkością 5000 obr/min przez 30 sekund. W modyfikowanych kompozycjach zastosowano wodorotlenek glinu (ATH) oraz substancję, w której głównym składnikiem jest fosfinian glinu (AHP). Zastosowanie takiego układu SZP jest korzystne ze względu na różną zasadę działania proponowanych związków. W czasie spalania ATH rozkłada się w endotermicznej reakcji na tlenek glinu tworząc niepalną warstwę oraz wodę, która zmniejsza stężenie tlenu oraz palnych gazowych produktów rozkładu tworzywa w strefie płomienia. AHP również działa w fazie gazowej, lecz w odróżnieniu do ATH rozkłada się między innymi do fosforowodoru, a następnie utlenia się w płomieniu do rodników  $PO_2$ , które efektywnie zatrzymują rodnikowe reakcje utleniania [169]. AHP promuje również tworzenie ochronnej zwęgliny na powierzchni pianki działając w fazie skondensowanej [170]. Do kompozycji dodano 10% DMPP w stosunku do masy składników polioliowych, który pozytywnie wpływał na zmniejszenie lepkości początkowej mieszaniny reakcyjnej. Następnie do kompozycji dodawano pozostałe substancje i kolejny raz homogenizowano. W kompozycjach zastosowano porofor fizyczny w postaci cyklopentanu lub cis-1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-butenu (HFO) w celu otrzymania materiałów o jak najniższym współczynniku przewodzenia ciepła oraz zmniejszenia lepkości początkowej mieszaniny reakcyjnej. Pozostałe etapy otrzymywania pianki wykonano zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 9.1. Szczegółowy skład kompozycji PUR, w których jako poroforu użyto cyklopentanu i HFO przedstawiono odpowiednio w tabelach 10.24 oraz 10.25.

Tabela 10.24. Kompozycje PUR zawierające cyklopentan jako porofor fizyczny.

<b>Pianka</b> Składnik, g	REF_C	30A_C	20A_10P_C	15A_15P_C	10A_20P_C	30P_C
<b>RF551</b>	60					
<b>1.6Hex</b>	40					
<b>POLYCAT® 218</b>	2,5					
<b>L-6915</b>	1,5					
<b>Woda</b>	0,95					
<b>Cyklopentan</b>	10					
<b>ATH</b>	-	30	20	15	10	-
<b>AHP</b>	-	-	10	15	20	30
<b>DMPP</b>	10					
<b>INCO</b>	110					

Tabela 10.25. Kompozycje PUR zawierające HFO jako porofor fizyczny.

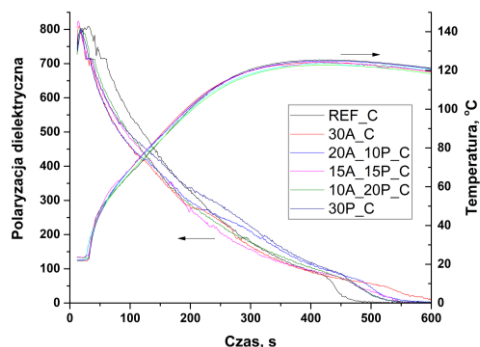
<b>Pianka</b> Składnik, g	REF_O	30A_O	20A_10P_O	15A_15P_O	10A_20P_O	30P_O
<b>RF551</b>	60					
<b>1.6Hex</b>	40					
<b>POLYCAT® 218</b>	2,5					
<b>L-6915</b>	1,5					
<b>Woda</b>	0,95					
<b>HFO</b>	20					
<b>ATH</b>	-	30	20	15	10	-
<b>AHP</b>	-	-	10	15	20	30
<b>DMPP</b>	10					
<b>INCO</b>	110					

#### 10.4.2. Reaktywność kompozycji piankowych

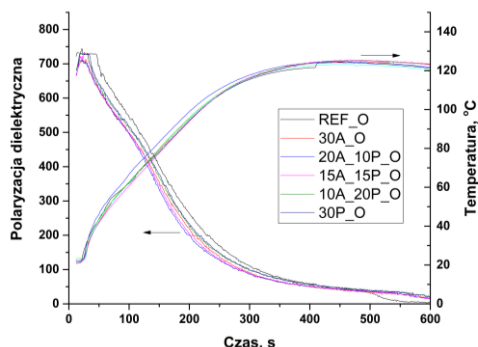
Analiza procesów spieniania kompozycji PUR z zastosowaniem aparatu FOAMAT® wykazała, że proszkowe SZP nie wpływają znacząco na proces spieniania testowanych kompozycji (Rysunek 10.23). Jednakże większą reaktywnością charakteryzują się kompozycje, które zostały spienione z udziałem HFO. Widać to szczególnie od około 130 sekundy badania, gdzie krzywe polaryzacji dielektrycznej kompozycji spienianych cyklopentanem mają

mniejsze nachylenie niż kompozycji spienianych HFO. Może być to wynikiem wyższej temperatury wrzenia cyklopentanu (49°C) niż HFO (33°C), a także większej wartości ciepła parowania cyklopentanu w porównaniu do HFO, przez co więcej ciepła może zostać odebrane przez odparowanie poroforu.

a)



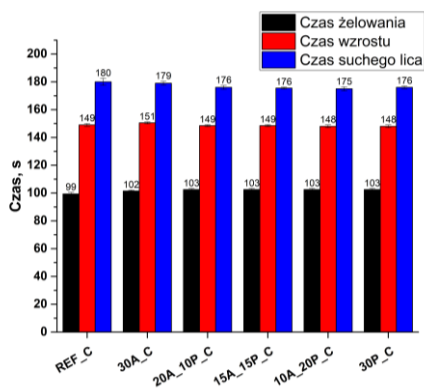
b)



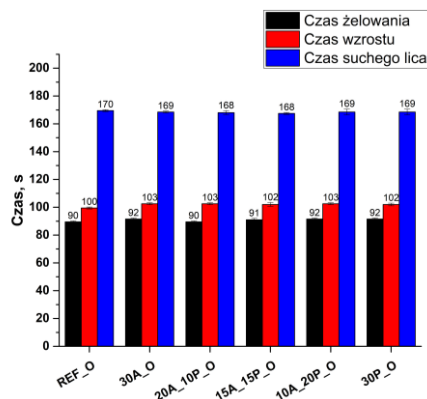
Rysunek 10.23. Wpływ proszkowych SZP na zmianę polaryzacji dielektrycznej i temperaturę w rdzeniu pianki podczas procesu spieniania kompozycji PUR, w których poroforem był: a) cyklopentan b) HFO.

Wyznaczone czasy przetwórcze podczas otrzymywania SPPUR potwierdzają wyniki analizy przeprowadzonej z użyciem aparatu FOAMAT® (Rysunek 10.24). Czas żelowania, czas wzrostu i czas suchego lica są podobne niezależnie od wprowadzonego układu SZP zarówno w przypadku kompozycji spienianych cyklopentanem, jak i HFO. Porównując ze sobą receptury piankowe zawierające cyklopentan z tymi zawierającymi HFO można zauważyć, że wszystkie te czasy przetwórcze są dłuższe w przypadku kompozycji z cyklopentanem. Szczególnie jest to widoczne w przypadku czasu wzrostu, gdzie kompozycje spieniane cyklopentanem mają wydłużony ten charakterystyczny czas o około 46% w stosunku do kompozycji spienianych HFO.

a)



b)



Rysunek 10.24. Wpływ proszkowych SZP na charakterystyczne czasy przetwórcze kompozycji PUR spienianych: a) cyklopentanem oraz b) HFO.

### 10.4.3. Właściwości fizyko-mechaniczne pianek

Otrzymane SPPUR charakteryzowały się anizotropową strukturą komórkową (Tabela 10.26, Tabela 10.27). Zanalizowano gęstość komórkową, a także średnią powierzchnię komórek oraz współczynnik anizotropii w kierunku równoległym oraz prostopadłym do kierunku wzrostu pianki. Modyfikacja kompozycji referencyjnych proszkowymi SZP spowodowała zmniejszenie średniej powierzchni komórek w przekroju równoległym, jak i prostopadłym do kierunku wzrostu pianek. Równocześnie zwiększyła się gęstość komórkowa pianek modyfikowanych w stosunku do pianek referencyjnych dla kompozycji spieniania HFO. Otrzymana zależność została już opisana w literaturze i jest związana z efektem nukleacji komórek na powierzchni napelnacza proszkowego [4,107,171].

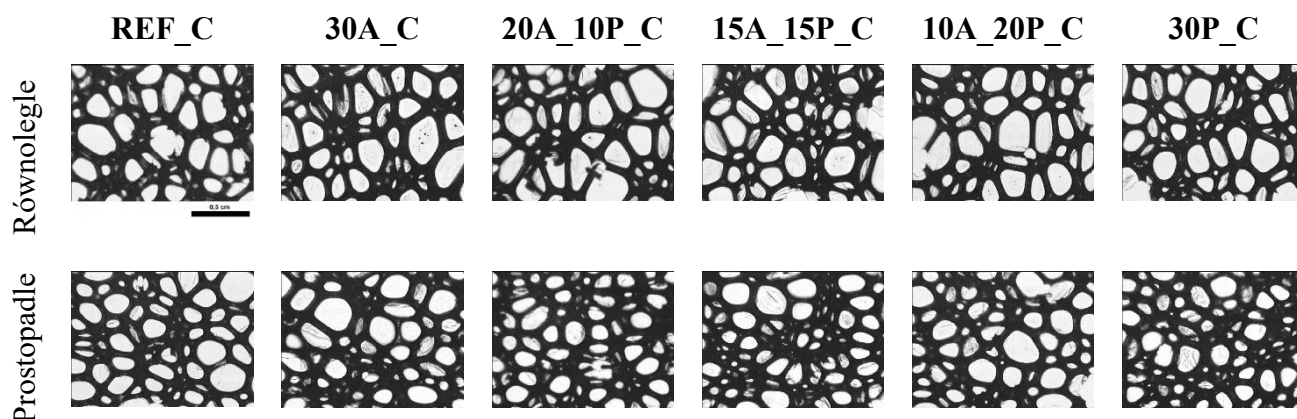
Tabela 10.26. Wpływ proszkowych SZP na parametry struktury komórkowej SPPUR zawierających cyklopentan.

Symbol pianki	Gęstość komórkowa, $\text{lk}/\text{mm}^3$	Średnia powierzchnia komórek $\cdot 10^3, \text{mm}^2$		Współczynnik anizotropii	
		Równoległe	Prostopadłe	Równoległe	Prostopadłe
REF_C	$165 \pm 4$	$13,07 \pm 0,83$	$10,92 \pm 0,82$	$1,11 \pm 0,05$	$0,90 \pm 0,03$
30A_C	$168 \pm 7$	$13,02 \pm 0,75$	$9,47 \pm 0,48$	$1,15 \pm 0,03$	$0,86 \pm 0,01$
20A_10P_C	$176 \pm 3$	$12,16 \pm 0,88$	$8,33 \pm 0,37$	$1,18 \pm 0,03$	$0,83 \pm 0,03$
15A_15P_C	$166 \pm 3$	$12,23 \pm 0,95$	$8,46 \pm 0,56$	$1,15 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,03$
10A_20P_C	$167 \pm 3$	$12,33 \pm 0,74$	$9,25 \pm 0,75$	$1,18 \pm 0,05$	$0,87 \pm 0,02$
30P_C	$165 \pm 4$	$12,77 \pm 0,64$	$9,03 \pm 0,83$	$1,16 \pm 0,03$	$0,83 \pm 0,03$

A – ATH, P – AHP, C – cyklopentan

Wu i współautorzy [107] modyfikowali SPPUR o gęstości pozornej około  $60 \text{ kg}/\text{m}^3$  dodając do kompozycji PUR fosfinian glinu od 5% do 30% w stosunku do masy poliolu. Badacze zauważyli, że dodatek 10% i 30% fosfinianu glinu spowodowało zmniejszenie średnicy komórek z  $600 \mu\text{m}$  odpowiednio do  $400\text{-}500 \mu\text{m}$  oraz  $200\text{-}300 \mu\text{m}$ . W przypadku pianek PUR otrzymanych z użyciem cyklopentanu największą gęstość komórkową otrzymano dla pianki zawierającej 20% ATH oraz 10% AHP. Gęstości komórkowe pozostałych pianek były zbliżone. Wprowadzenie proszkowych SZP do kompozycji PUR spowodowało zwiększenie współczynnika anizotropii, co może wynikać ze zwiększanie lepkości początkowej zmodyfikowanych kompozycji PUR. Rysunek 10.25 przedstawia mikrofotografie struktury komórkowej SPPUR, do otrzymywania których użyto cyklopentan oraz proszkowe

SZP. Na mikrofotografiach można zaobserwować, że struktura komórkowa otrzymanych SPPUR jest regularna, co świadczy o niezaburzonym procesie spieniania.



Rysunek 10.25. Mikrofotografie struktury komórkowej pianek PUR otrzymanych z użyciem cyklopentanu oraz proszkowych SZP.

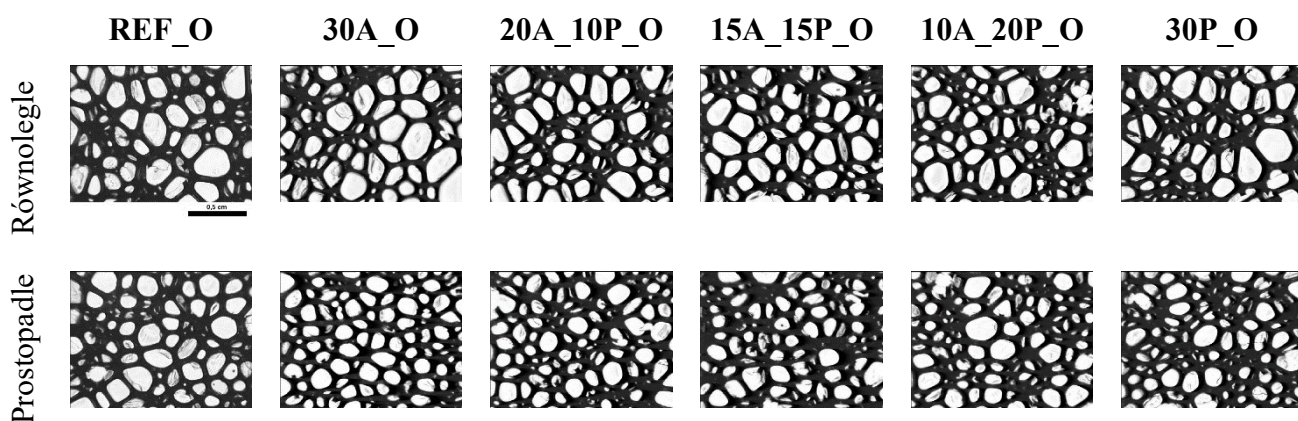
Pianki otrzymane z użyciem poroforu HFO charakteryzowały się większą gęstością komórkową oraz mniejszą powierzchnią komórek w porównaniu do SPPUR otrzymanych z użyciem cyklopentanu (Tabela 10.27). Może być to wynikiem wyższej reaktywności kompozycji spienianych HFO. Również współczynnik anizotropii pianek zawierających porofor HFO uległ zwiększeniu po wprowadzeniu SZP, ale w mniejszym stopniu niż miało to miejsce w przypadku materiałów piankowych zawierających cyklopentan. Na rysunku 10.26 przedstawiono mikrofotografie struktury komórkowej SPPUR, do syntezy których użyto HFO oraz proszkowe SZP.

Tabela 10.27. Wpływ proszkowych SZP na parametry struktury komórkowej pianek PUR zawierających porofor HFO.

Symbol pianki	Gęstość komórkowa, $\text{lk}/\text{mm}^3$	Średnia powierzchnia komórek $\cdot 10^3, \text{mm}^2$		Współczynnik anizotropii	
		Równoległe	Prostopadłe	Równoległe	Prostopadłe
REF_O	$239 \pm 4$	$11,06 \pm 0,89$	$8,40 \pm 0,75$	$1,08 \pm 0,04$	$0,91 \pm 0,03$
30A_O	$270 \pm 5$	$9,45 \pm 0,56$	$7,95 \pm 0,56$	$1,10 \pm 0,04$	$0,91 \pm 0,01$
20A_10P_O	$270 \pm 4$	$9,90 \pm 0,38$	$6,90 \pm 0,82$	$1,09 \pm 0,03$	$0,96 \pm 0,03$
15A_15P_O	$269 \pm 4$	$9,38 \pm 0,60$	$7,02 \pm 0,50$	$1,10 \pm 0,04$	$0,93 \pm 0,03$
10A_20P_O	$263 \pm 7$	$9,25 \pm 0,88$	$7,46 \pm 0,79$	$1,11 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,03$
30P_O	$245 \pm 5$	$9,75 \pm 0,50$	$7,86 \pm 0,89$	$1,12 \pm 0,04$	$0,95 \pm 0,04$

A – ATH, P – AHP, O – HFO





Rysunek 10.26. Mikrofotografie struktury komórkowej pianek PUR otrzymanych z użyciem HFO oraz proszkowych SZP.

Gęstość pozorna modyfikowanych pianek PUR zwiększyła się w stosunku do pianki referencyjnej od  $4,0 \text{ kg/m}^3$  do  $4,9 \text{ kg/m}^3$ , co jest głównie wynikiem dodania proszkowych SZP o stosunkowo dużej gęstości (Tabela 10.28). Wpływ napelniaczy proszkowych na wzrost gęstości pozornej pianek PUR został już opisany w literaturze [107,169,172,173]. Paciorek-Sadowska i współautorzy [173] analizowali wpływ zawartości haloizytu na właściwości SPPUR. Wprowadzenie 20% haloizytu w kompozycji PUR spowodowało wzrost gęstości pozornej materiałów piankowych z  $46 \text{ kg/m}^3$  dla pianki referencyjnej do  $52 \text{ kg/m}^3$ .

Tabela 10.28. Wyniki wybranych właściwości fizycznych SPPUR, podczas syntezy których użyto cyklopentan oraz proszkowe SZP.

Symbol pianki	Gęstość pozorna, $\text{kg/m}^3$	Zawartość komórek zamkniętych, %	Chłonność wody, %	Współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{mW/m}\cdot\text{K}$	Kruchość, %
REF_C	$41,8 \pm 0,2$	$88,6 \pm 1,0$	$0,72 \pm 0,06$	$23,8 \pm 0,3$	$6,81 \pm 0,56$
30A_C	$45,8 \pm 0,8$	$88,2 \pm 1,6$	$0,74 \pm 0,13$	$24,5 \pm 0,4$	$25,94 \pm 0,99$
20A_10P_C	$45,9 \pm 0,2$	$88,8 \pm 2,1$	$0,68 \pm 0,10$	$24,6 \pm 0,3$	$25,32 \pm 0,45$
15A_15P_C	$46,8 \pm 0,9$	$88,7 \pm 2,2$	$0,70 \pm 0,05$	$24,3 \pm 0,2$	$29,52 \pm 0,92$
10A_20P_C	$46,7 \pm 0,2$	$89,6 \pm 1,8$	$0,77 \pm 0,06$	$24,5 \pm 0,3$	$30,92 \pm 0,45$
30P_C	$46,4 \pm 0,2$	$87,6 \pm 1,5$	$0,80 \pm 0,07$	$24,0 \pm 0,2$	$30,23 \pm 0,93$

A – ATH, P – AHP, C – cyklopentan

Zastosowanie proszkowych SZP w kompozycji SPPUR nie wpłynęło w znaczący sposób na zawartość komórek zamkniętych. Wszystkie otrzymane materiały piankowe zawierające cyklopentan charakteryzowały się zawartością komórek zamkniętych między 88,2% a 89,6%, co mieści się w granicach błędów zastosowanej metody. Również chłonność wody wszystkich otrzymanych pianek PUR z udziałem cyklopentanu jest zbliżona i wynosi około 0,74%. Pianki modyfikowane miały nieznacznie wyższy współczynnik przewodzenia ciepła w porównaniu do

pianki referencyjnej mimo mniejszych rozmiarów komórek. Wpływ na to mógł mieć wzrost gęstości pozornej, a także wzrost współczynnika anizotropii w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki [11,112]. Kruchość pianek PUR zawierających proszkowe SZP zwiększyła się z 6,8% dla pianki referencyjnej do 30,9% dla 10A\_20P\_C. Wyższa kruchość pianek modyfikowanych może być związana z niższym udziałem matrycy PUR w piance w porównaniu do pianki niemodyfikowanej. Wzrost kruchości SPPUR z udziałem napelniaczy mineralnych takich jak wodorotlenek glinu, wodorotlenek magnezu, bentonit, montmorylonit czy haloizyt został już zaobserwowany w literaturze [174,175].

Danowska i współautorzy [176] modyfikowali SPPUR dodatkiem między innymi bentonitu oraz montmorylonitu w ilości 20%, 42% lub 65% w stosunku do masy składnika polioliowego. Zaobserwowali, że dodatek już 20% napelniaczy zwiększył kruchość z 17% dla pianki niemodyfikowanej do 27% i 33% odpowiednio dla materiałów piankowych zawierających montmorylonit i bentonit.

Modyfikacja kompozycji spienianej poroforem HFO również wpłynęła na zwiększenie gęstości pozornej SPPUR, podobnie jak miało to miejsce w przypadku materiałów piankowych zawierających cyklopentan (Tabela 10.29). Wzrost gęstości pozornej pianek zawierających proszkowe SZP był między  $4,8 \text{ kg/m}^3$  a  $5,6 \text{ kg/m}^3$  w porównaniu do pianki referencyjnej. Obecność modyfikatorów w piankach PUR zawierających porofor HFO spowodowała wzrost zawartości komórek zamkniętych dla wszystkich pianek do wartości około 92,4%.

Tabela 10.29. Wyniki wybranych właściwości fizycznych SPPUR, do otrzymywania których użyto porofor HFO oraz proszkowe SZP.

Symbol pianki	Gęstość pozorna, $\text{kg/m}^3$	Zawartość komórek zamkniętych, %	Chłonność wody, %	Współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{mW/m}\cdot\text{K}$	Kruchość, %
REF_O	$40,9 \pm 0,4$	$89,4 \pm 1,6$	$0,68 \pm 0,06$	$21,0 \pm 0,1$	$3,54 \pm 0,24$
30A_O	$45,7 \pm 0,1$	$93,1 \pm 2,3$	$0,73 \pm 0,06$	$21,4 \pm 0,1$	$26,67 \pm 0,73$
20A_10P_O	$46,4 \pm 1,1$	$92,0 \pm 0,9$	$0,80 \pm 0,11$	$21,2 \pm 0,2$	$26,25 \pm 0,54$
15A_15P_O	$46,1 \pm 0,6$	$92,0 \pm 0,8$	$0,74 \pm 0,10$	$21,2 \pm 0,1$	$24,82 \pm 0,12$
10A_20P_O	$46,2 \pm 0,9$	$92,2 \pm 0,7$	$0,70 \pm 0,06$	$21,1 \pm 0,1$	$25,11 \pm 0,79$
30P_O	$45,8 \pm 0,1$	$92,7 \pm 1,1$	$0,83 \pm 0,07$	$21,1 \pm 0,1$	$24,13 \pm 0,38$

A – ATH, P – AHP, O – HFO

Chłonność wody wszystkich pianek PUR, do otrzymywania których użyto poroforu HFO jest zbliżona do siebie niezależnie od zastosowanego układu proszkowych SZP i wynosi średnio 0,74%. Oznacza to, że chłonność wody otrzymanych pianek PUR modyfikowanych ATH oraz AHP nie zależy od użytego poroforu fizycznego, ani zastosowanych proszkowych SZP użytych w testowanych ilościach. Współczynnik przewodzenia ciepła pianek modyfikowanych nieznacznie wzrósł w porównaniu do pianki referencyjnej. Zatem efekt pogorszenia właściwości termoizolacyjnych przez wzrost gęstości pozornej oraz zwiększenie współczynnika anizotropii komórek w przekroju równoległym do kierunku wzrostu pianki musiał być niemal zniwelowany przez wyższą gęstość komórkową oraz wyższą zawartość komórek zamkniętych modyfikowanych pianek PUR w porównaniu do pianki referencyjnej. Warto jednak zauważyć, że materiały piankowe otrzymane z użyciem poroforów fizycznych charakteryzują się lepszymi właściwościami termoizolacyjnymi (szczególnie z HFO) w porównaniu do pianek PUR, w wytworzeniu których użyto tylko wodę jako porofor chemiczny. Jest to wynikiem niższego współczynnika przewodzenia ciepła HFO (10,7 mW/m·K) oraz cyklopentanu (12,8 mW/m·K) w stosunku do CO<sub>2</sub> (16,4 mW/m·K) generowanego w reakcji wody z izocyjanianem [8].

Pianka niemodyfikowana, otrzymana z użyciem poroforu HFO miała niższą kruchość w porównaniu do niemodyfikowanej zawierającej cyklopentan. Wprowadzenie proszkowych SZP do kompozycji spieniania HFO spowodowało zwiększenie kruchości SPPUR, podobnie jak miało to miejsce w przypadku pianek zawierających cyklopentan. Materiały piankowe zawierające HFO modyfikowane proszkowymi SZP miały zbliżoną do siebie kruchość wynoszącą około 25,4%.

Wprowadzenie proszkowych SZP do kompozycji spienianej cyklopentanem spowodowało wzrost wytrzymałości na ściskanie SPPUR (Tabela 10.30). Wynika to z faktu, że dodatek napełniacza proszkowego wpływa na wzrost gęstości pozornej materiału piankowego, a tym samym na wzrost wytrzymałości mechanicznej [110]. Zwiększenie wytrzymałości nastąpiło w większym stopniu w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki (między 7% a 20%) niż w przypadku kierunku równoległego (między 2% a 5%). Zastosowane modyfikatory zwiększyły również moduł Younga szczególnie w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki, co świadczy o zwiększeniu sztywności pianek modyfikowanych w stosunku do pianki referencyjnej.

Tabela 10.30. Wpływ proszkowych SZP na naprężenie przy 10% ściskaniu SPPUR otrzymanych z użyciem cyklopentanu.

Symbol pianki	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa
	Równoległe do kierunku wzrostu		Prostopadle do kierunku wzrostu	
REF_C	215 ± 5	6,33 ± 0,05	137 ± 4	3,12 ± 0,04
30A_C	219 ± 4	6,68 ± 0,23	164 ± 3	4,37 ± 0,25
20A_10P_C	222 ± 6	7,36 ± 0,09	147 ± 4	3,83 ± 0,12
15A_15P_C	224 ± 6	7,33 ± 0,17	153 ± 2	4,00 ± 0,14
10A_20P_C	223 ± 4	7,11 ± 0,12	155 ± 5	3,95 ± 0,17
30P_C	227 ± 5	7,07 ± 0,12	160 ± 4	4,09 ± 0,17

A – ATH, P – AHP, C – cyklopentan

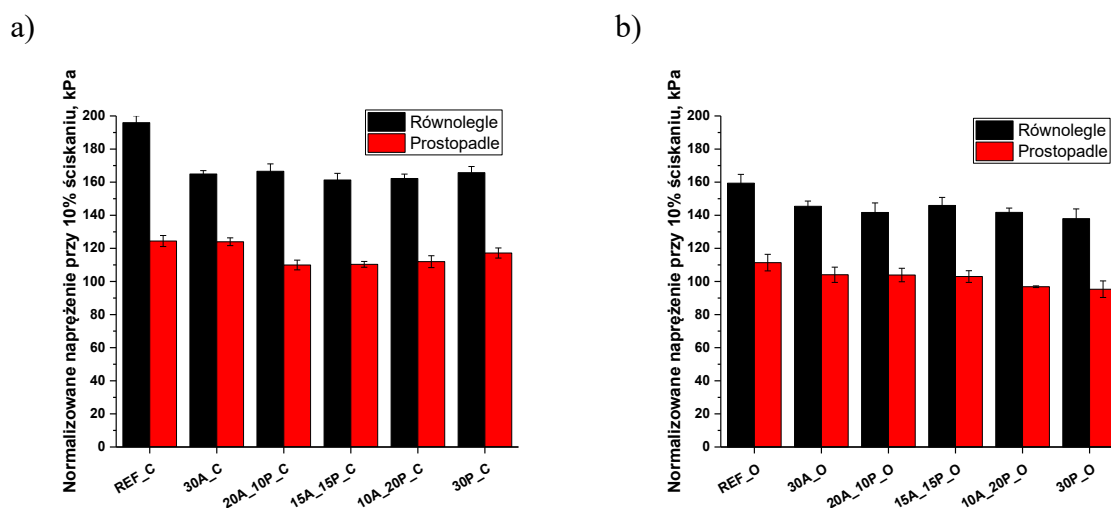
W przypadku kompozycji spienianych poroforem HFO również zaobserwowano wzrost wytrzymałości SPPUR zawierających proszkowe SZP (Tabela 10.31). Jednak wzrost wytrzymałości pianek zawierających porofor HFO w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki był większy niż w przypadku pianek zawierających cyklopentan. Największą wytrzymałością w kierunku równoległym do kierunku wzrostu równą 197 kPa charakteryzowała się pianka 15A\_15P\_O, co stanowi wzrost wytrzymałości o około 17% w stosunku do pianki referencyjnej. Może to wynikać z wyższej gęstości komórkowej modyfikowanych pianek PUR, do otrzymywania których użyto porofor HFO w porównaniu do materiałów piankowych z cyklopentanem.

Tabela 10.31. Wpływ proszkowych substancji zmniejszających palność na naprężenie przy 10% ściskaniu SPPUR otrzymanych z użyciem poroforu HFO.

Symbol pianki	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa
	Równoległe do kierunku wzrostu		Prostopadle do kierunku wzrostu	
REF_O	168 ± 5	4,49 ± 0,15	117 ± 5	2,73 ± 0,17
30A_O	192 ± 4	5,58 ± 0,16	137 ± 6	3,57 ± 0,25
20A_10P_O	194 ± 8	5,71 ± 0,21	142 ± 6	3,59 ± 0,24
15A_15P_O	197 ± 7	5,69 ± 0,20	139 ± 5	3,56 ± 0,02
10A_20P_O	192 ± 4	5,61 ± 0,12	131 ± 1	3,35 ± 0,09
30P_O	183 ± 8	5,18 ± 0,26	126 ± 7	3,29 ± 0,15

A – ATH, P – AHP, O – HFO

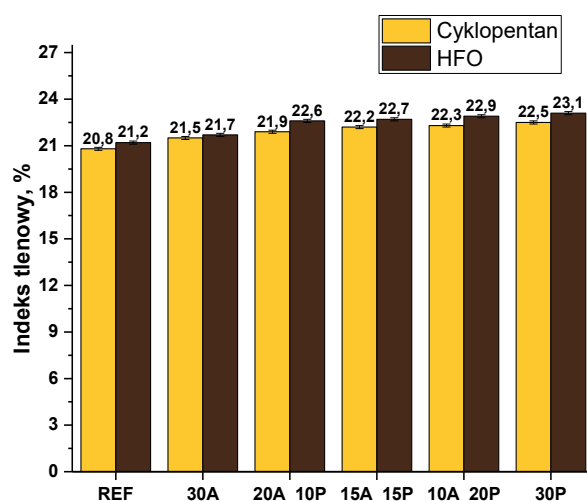
Wyeliminowanie wpływu gęstości pozornej na naprężenie przy 10% ściskaniu SPPUR zawierających napełniacze proszkowe jest możliwe przez normalizację wyników do jednej gęstości pozornej. Taką normalizację w swoich badaniach przeprowadzili Sture i współautorzy [177], którzy modyfikowali kompozycje SPPUR trocinami, mikrocelulozą i nanocelulozą. Naprężenie maksymalne otrzymanych SPPUR podczas ściskania o 10% zostało znormalizowane do gęstości pozornej równej  $40 \text{ kg/m}^3$  (Rysunek 10.27). Modyfikowane SPPUR otrzymane z kompozycji spienianych HFO miały mniejsze znormalizowane naprężenie przy 10% ściskaniu zarówno w kierunku równoległym, jak i prostopadłym do kierunku wzrostu pianki odpowiednio o około 8% – 13% i 7% – 14%. W SPPUR otrzymanych z użyciem cyklopentanu można zauważyć podobną zależność z zastrzeżeniem, że zmniejszenie znormalizowanej wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki było większe w porównaniu do pianek otrzymanych z użyciem HFO. Zmniejszenie wytrzymałości tych pianek było w zakresie między 15% a 18% w porównaniu do pianki niemodyfikowanej. Zmniejszenie znormalizowanej wytrzymałości na ściskanie może wynikać ze słabej kompatybilności ATH oraz AHP z matrycą PUR. Liu i współautorzy [121] zaobserwowali, że udział 30% ATH w materiale piankowym o gęstości pozornej około  $60 \text{ kg/m}^3$  spowodował zmniejszenie wytrzymałości z 345 do 283 kPa.



Rysunek 10.27. Wpływ proszkowych SZP na znormalizowane naprężenie przy 10% ściskaniu SPPUR otrzymanych z użyciem: a) cyklopentanu, b) HFO.

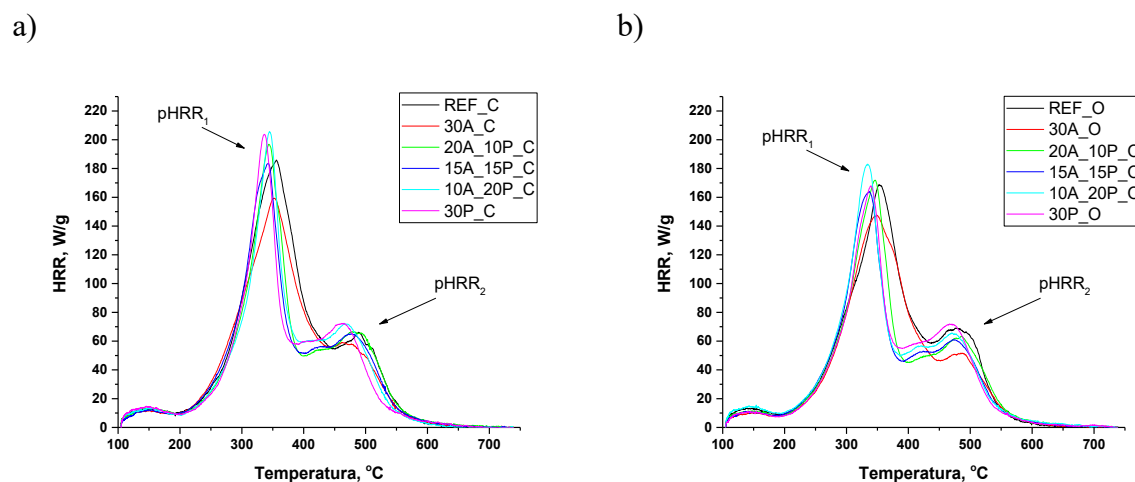
#### 10.4.4. Parametry procesu spalania pianek

Indeks tlenowy (LOI) modyfikowanych pianek zwiększył się po wprowadzeniu do kompozycji PUR 30% proszkowych SZP (Rysunek 10.28). Wzrost udziału AHP w mieszaninie SZP spowodował wzrost LOI, a największą wartością tego parametru charakteryzowały się pianki zawierające 30% AHP równą 22,5% oraz 23,1% odpowiednio dla pianek 30P\_C oraz 30P\_O. Świadczy to o większej efektywności tej substancji w porównaniu do ATH. Zaobserwowano również, że wyższymi wartościami LOI przy tej samej zawartości SZP charakteryzują się materiały piankowe, do otrzymywania których użyto poroforu HFO. Wynika to z faktu, że HFO jest substancją niepalną w odróżnieniu do cyklopentanu.



Rysunek 10.28. Wpływ proszkowych SZP na indeks tlenowy SPPUR otrzymanych z użyciem cyklopentanu oraz HFO.

Rozkład termiczny pianek PUR modyfikowanych proszkowymi SZP zachodzi głównie w dwóch etapach (Rysunek 10.29). Pierwszy z nich ma miejsce między 180°C a 450°C i jest związany głównie z degradacją termiczną PUR. Drugi etap rozkładu, w którym wydziela się znacznie mniej ciepła niż w pierwszym zachodzi między 450°C a 600°C. W tym etapie rozkładają się fragmenty sztywne pochodzące od izocyjanianu oraz zachodzi dopalenie pozostałości. Wprowadzenie już 10% AHP wpłynęło na znaczne zmniejszenie szerokości piku ( $pHRR_1$ ), w którym następuje pierwszy etap rozkładu w porównaniu do pianki referencyjnej oraz zawierającej 30% ATH w obu kompozycjach PUR.



Rysunek 10.29. Krzywe szybkości wydzielania ciepła w teście PCFC pianek PUR modyfikowanych proszkowymi SZP oraz zawierających: a) cyklopentan, b) HFO.

Tabela 10.32. Wpływ proszkowych SZP na parametry procesu spalania otrzymanych podczas analizy PCFC pianek PUR zawierających cyklopentan.

Symbol pianki	THR, kJ/g	HRC, J/g·K	T <sub>1</sub> , °C	pHRR <sub>1</sub> , W/g	T <sub>2</sub> , °C	pHRR <sub>2</sub> , W/g
REF_C	26,8 ± 1,0	202 ± 8	351 ± 5	182,4 ± 4,1	487 ± 1	69,9 ± 6,2
30A_C	24,8 ± 0,3	176 ± 1	350 ± 3	160,3 ± 1,3	480 ± 8	61,0 ± 4,1
20A_10P_C	25,2 ± 0,8	200 ± 5	344 ± 3	185,1 ± 3,9	481 ± 8	67,6 ± 1,8
15A_15P_C	24,8 ± 0,6	205 ± 1	345 ± 9	187,1 ± 3,4	477 ± 1	58,3 ± 6,5
10A_20P_C	24,2 ± 0,3	208 ± 3	339 ± 6	191,7 ± 3,0	469 ± 4	74,0 ± 2,1
30P_C	23,8 ± 0,5	215 ± 8	335 ± 2	199,3 ± 6,0	464 ± 1	73,3 ± 1,7

A – ATH, P – AHP, C – cyklopentan

Zwiększaniem udziału AHP wpłynęło na zmniejszenie całkowitego wydzielonego ciepła (THR) o 11% i 16% odpowiednio dla pianek 30P\_C i 30P\_O (Tabela 10.32, Tabela 10.33) w porównaniu do materiału referencyjnego. Wprowadzenie ATH spowodowało zmniejszenie zdolności do wydzielania ciepła (HRC) oraz pHRR<sub>1</sub> w porównaniu do obu pianek referencyjnych. Wzrost udziału AHP w układzie SZP wpłynął na zwiększenie ww. dwóch parametrów. Może to wynikać z faktu, że pomiar mikrokalorymetrem pirolizy i spalania polega na analizie zmiany stężenia tlenu po utlenieniu gazów pirolitycznych w piecu aparatu, na podstawie którego określana jest ilość wydzielanego ciepła [178]. Podczas rozkładu ATH nie powstają żadne produkty, które mogłyby zostać utlenione w piecu aparatu. W przypadku rozkładu AHP, który zachodzi w temperaturze około 327°C, powstaje między innymi fosforowodór, który następnie szybko się utlenia powodując zwiększenie wydzielania ciepła

w tej temperaturze [179]. AHP efektywnie ogranicza reakcje utleniania gazowych produktów rozkładu tworzywa, wskutek czego THR zostaje zmniejszone.

Tabela 10.33. Wpływ proszkowych SZP na parametry procesu spalania otrzymanych podczas analizy PCFC pianek PUR zawierających porofor HFO.

Symbol pianki	THR, kJ/g	HRC, J/g·K	T <sub>1</sub> , °C	pHRR <sub>1</sub> , W/g	T <sub>2</sub> , °C	pHRR <sub>2</sub> , W/g
REF_O	26,5 ± 0,7	186 ± 3	351 ± 3	170,0 ± 1,8	482 ± 3	66,6 ± 3,1
30A_O	23,2 ± 0,1	167 ± 5	348 ± 1	151,0 ± 5,3	483 ± 2	61,5 ± 8,1
20A_10P_O	22,4 ± 0,7	171 ± 7	345 ± 1	164,8 ± 4,4	479 ± 9	64,2 ± 1,3
15A_15P_O	22,6 ± 0,6	189 ± 2	339 ± 5	174,5 ± 1,5	475 ± 1	64,6 ± 5,3
10A_20P_O	22,9 ± 0,8	195 ± 5	335 ± 2	179,8 ± 5,1	470 ± 6	65,3 ± 2,1
30P_O	22,2 ± 0,3	189 ± 6	336 ± 4	172,8 ± 5,7	465 ± 5	69,8 ± 2,8

A – ATH, P – AHP, O – HFO

Wzrost udziału AHP wpłynął również na osiągnięcie pHRR<sub>1</sub> oraz pHRR<sub>2</sub> w niższej temperaturze. Pik pierwszego etapu rozkładu przesunięty jest o 16°C, a drugiego o 13°C. Podobną zależność zaobserwowali Liu i współautorzy [121] analizując materiały piankowe modyfikowane AHP oraz grafitem ekspandowanym. Badanie pianek PUR stosując analizę termogravimetryczną wykazało, że temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy obniżyła się z 349°C dla pianki niemodyfikowanej do 332°C dla pianki zawierającego 30% AHP. Wyniki te są zbieżne z analizą mikrokalorymetrem pirolizy i spalania. Badacze wyjaśnili, że to zjawisko może wynikać z obecności fosforowodoru, który sprzyja degradacji termicznej poliuretanu, przez co promuje tworzenie się ochronnej zwęgliny. Do podobnych wniosków doszli Xu i współautorzy [180] wyjaśniając mechanizm tworzenia się zwęgliny w obecności AHP przez wydzielenie fosforowodoru, a następnie utlenienie w płomieniu do kwasu fosforowego, który sprzyja degradacji polimeru z utworzeniem zwęgliny.

Obecność w komórkach pianek PUR niepalnego poroforu HFO wpłynął jednak na korzystniejsze parametry procesu spalania w porównaniu do pianek otrzymanych z użyciem cyklopentanu. Wartość THR dla pianek modyfikowanych zawierających HFO była niższa między 1,3 kJ/g a 2,8 kJ/g niż w przypadku materiałów piankowych do syntezy których użyto cyklopentanu. Również pHRR<sub>1</sub> pianek zawierających HFO zostały zmniejszone od 6% do 13% w stosunku do pianek modyfikowanych tym samym układem SZP, lecz otrzymanych z użyciem cyklopentanu. Może to wynikać z faktu, że HFO jest gazem niepalnym i w czasie spalania materiału piankowego zostaje uwolniony z zamkniętych komórek zmniejszając stężenie tlenu oraz gazowych produktów rozkładu tworzywa. Z drugiej strony uwolniony podczas spalania



palny cyklopentan utleniając się w piecu aparatu generuje ciepło zwiększając tym samym wartości THR oraz pHRR<sub>1</sub>.

Analiza procesu spalania pianek z użyciem kamery termowizyjnej potwierdza badanie mikrokalorymetrem pirolizy i spalania. Wprowadzenie 30% ATH spowodowało obniżenie maksymalnej osiągniętej temperatury oraz średniej maksymalnych temperatur, a wzrost udziału AHP powoduje zwiększenie obu tych parametrów zarówno w przypadku pianek z cyklopentanem, jak i HFO (Tabela 10.34, Tabela 10.35). Wartości HRC również zmieniają się w podobny sposób. Niższe temperatury spalania pianek 30A\_C oraz 30A\_O wynikają z endotermicznej reakcji rozkładu wodorotlenku glinu. Podobną zależność można zauważyć w przypadku czasu potrzebnego na spalenie 5 cm próbki ( $t_5$ ), ale w przypadku tego parametru obecność ATH wpłynęła na wydłużenie  $t_5$  odpowiednio do 17 s i 18 s dla pianek 30A\_C i 30A\_O. Wzrost udziału AHP spowodował skrócenie tego czasu do 10 s i 11 s odpowiednio dla pianek otrzymanych z użyciem cyklopentanu i HFO zawierających 30% AHP. Mimo, że maksymalne temperatury podczas spalania rosną wraz ze wzrostem AHP to intensywność procesu spalania jest zbliżona dla materiałów modyfikowanych.

Tabela 10.34. Wpływ układów proszkowych SZP na parametry procesu spalania SPPUR zawierających cyklopentan.

Symbol pianki	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_{\dot{m}}, ^\circ\text{C}$	$t_5, \text{s}$	Średnia powierzchnia pików temperaturowych
REF_C	$577 \pm 7$	$526 \pm 4$	$13 \pm 1$	$39662 \pm 760$
30A_C	$548 \pm 7$	$509 \pm 5$	$17 \pm 1$	$35695 \pm 325$
20A_10P_C	$585 \pm 5$	$516 \pm 7$	$15 \pm 2$	$35469 \pm 458$
15A_15P_C	$598 \pm 10$	$548 \pm 10$	$12 \pm 1$	$36016 \pm 254$
10A_20P_C	$612 \pm 12$	$569 \pm 4$	$10 \pm 1$	$36830 \pm 185$
30P_C	$613 \pm 7$	$570 \pm 7$	$10 \pm 1$	$36704 \pm 161$

A – ATH, P – AHP, C – cyklopentan

Porównując ze sobą parametry procesu spalania pianek modyfikowanych tym samym układem SZP, lecz otrzymanych z użyciem cyklopentanu i HFO można stwierdzić, że rodzaj poroforu w niewielkim stopniu wpłynął na  $T_m$ ,  $T_{\dot{m}}$ ,  $t_5$  oraz średnią powierzchnię pików temperaturowych. Czas potrzebny na spalenie 5 cm próbki był dłuższy o około 1 sekundę dla pianek zawierających HFO w porównaniu do pianek zawierających cyklopentan, co mieści się w granicach błędów pomiarowych. Średnia powierzchnia pików temperaturowych określająca

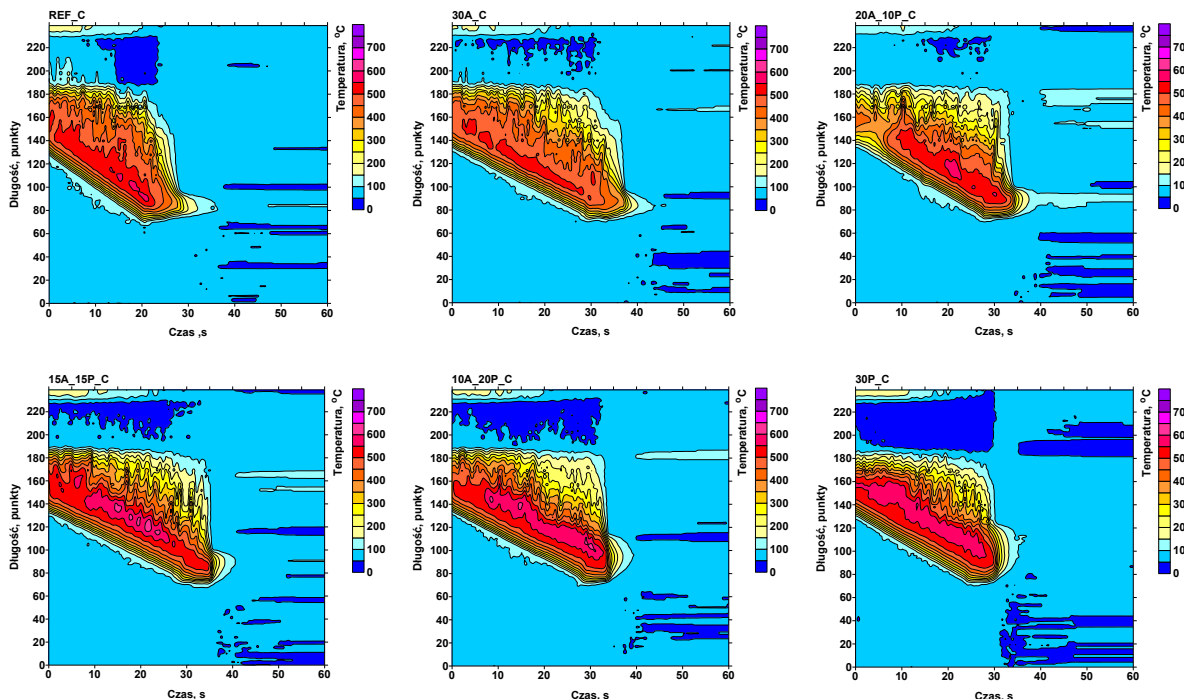
intensywność spalania jest niższa w porównaniu do pianek referencyjnych między 7% a 10% niezależnie od rodzaju użytego poroforu fizycznego.

Tabela 10.35. Wpływ układów proszkowych SZP na parametry procesu spalania SPPUR zawierających HFO.

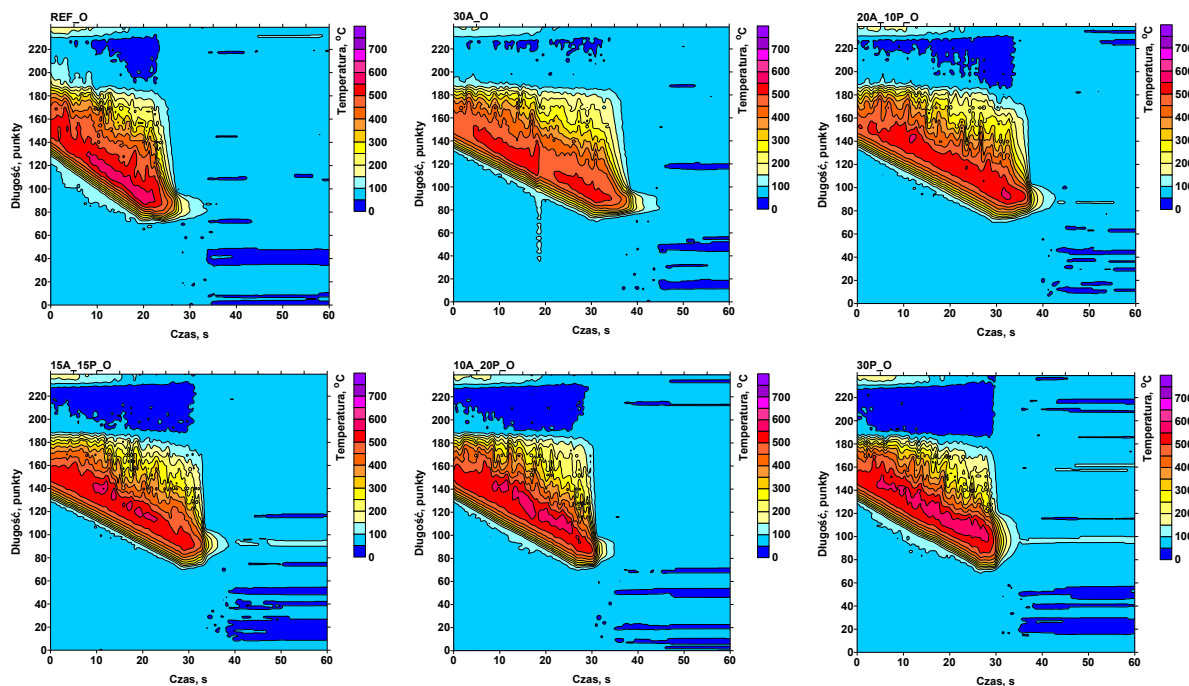
Symbol pianki	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_{\dot{m}}, ^\circ\text{C}$	$t_5, \text{s}$	Średnia powierzchnia pików temperaturowych
REF_O	$584 \pm 6$	$528 \pm 9$	$14 \pm 1$	$39059 \pm 291$
30A_O	$549 \pm 8$	$511 \pm 7$	$18 \pm 1$	$35649 \pm 388$
20A_10P_O	$571 \pm 6$	$521 \pm 7$	$14 \pm 1$	$35169 \pm 573$
15A_15P_O	$585 \pm 7$	$533 \pm 6$	$13 \pm 1$	$35562 \pm 728$
10A_20P_O	$604 \pm 7$	$550 \pm 7$	$12 \pm 1$	$35847 \pm 481$
30P_O	$609 \pm 5$	$559 \pm 5$	$11 \pm 1$	$36213 \pm 238$

A – ATH, P – AHP, O – HFO

Na termogramach można zauważyć dłuższe czasy spalania pianek 30A\_C oraz 30A\_O w porównaniu do pozostałych SPPUR, a wraz ze wzrostem udziału AHP czas spalania pianki ulega skróceniu (Rysunek 10.30, Rysunek 10.31). Wzrost zawartości AHP w piance spowodował również fakt, że palące się próbki częściej osiągają temperatury powyżej  $550^\circ\text{C}$ .



Rysunek 10.30. Termogramy pianek PUR otrzymanych z zastosowaniem cyklopentanu oraz modyfikowanych układami proszkowych SZP rejestrowanymi kamerą termowizyjną.



Rysunek 10.31. Termogramy pianek PUR otrzymanych z zastosowaniem HFO oraz modyfikowanych układami proszkowymi SZP rejestrowanymi kamerą termowizyjną.

## 10.5. Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe z udziałem bio-poliolu TRE\_TEA

W poniższym rozdziale przedstawiono wyniki badań pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR) o indeksie izocyjanianowym 300 z udziałem bio-poliolu otrzymanego w wyniku transestryfikacji oleju rzepakowego trietanolaminą (TRE\_TEA). Określono wpływ bio-poliolu na proces spieniania kompozycji piankowych, a także palność oraz właściwości użytkowe otrzymanych materiałów piankowych.

### 10.5.1. Kompozycje piankowe

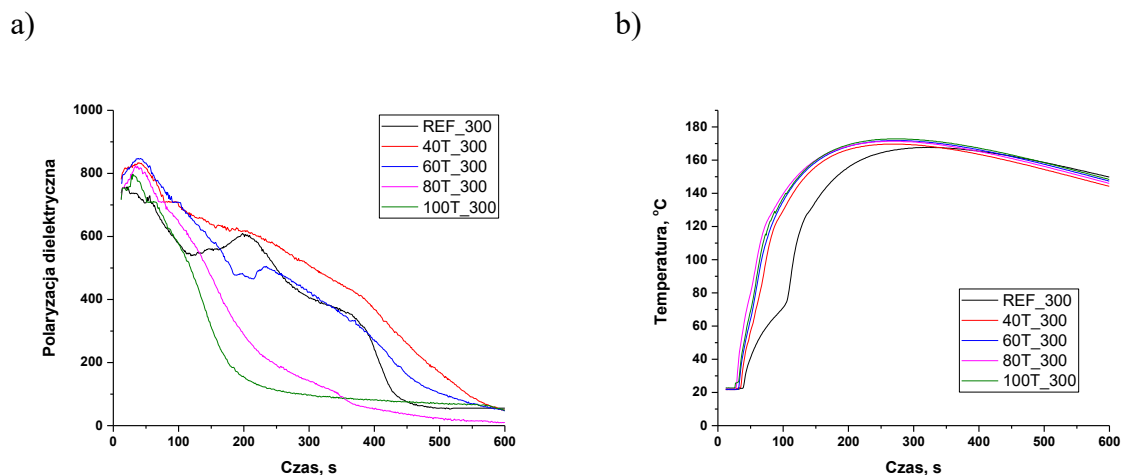
W kompozycjach pianek PUR-PIR polioliol petrochemiczny zastąpiono bio-poliolem TRE\_TEA w ilości 40%, 60%, 80% lub 100%. Indeks izocyjanianowy wszystkich pianek PUR-PIR wynosił 300, a ilość wody została dobrana tak, aby gęstość pozorną materiału piankowego bez udziału bio-poliolu wynosiła około  $40 \text{ kg/m}^3$ . Pianki zostały wytworzone metodą okresową z użyciem mieszadła mechanicznego. Pozostałe etapy wytwarzania pianek wykonano zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 9.1. Szczegółowy skład kompozycji PUR-PIR przedstawiono w tabeli 10.36.

Tabela 10.36. Kompozycje bio-pianek PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 300 i różnym udziale bio-poliolu TRE\_TEA.

<b>Pianka</b> <b>Składnik, g</b>	<b>REF_300</b>	<b>40T_300</b>	<b>60T_300</b>	<b>80T_300</b>	<b>100T_300</b>
<b>RF551</b>	100	60	40	20	-
<b>TRE_TEA</b>	-	40	60	80	100
<b>POLYCAT® 218</b>	1,25				
<b>K-ZERO G</b>	3				
<b>L-6915</b>	2				
<b>Woda</b>	8,10	8,04	8,01	7,97	7,94
<b>Indeks izocyjanianowy</b>	300				

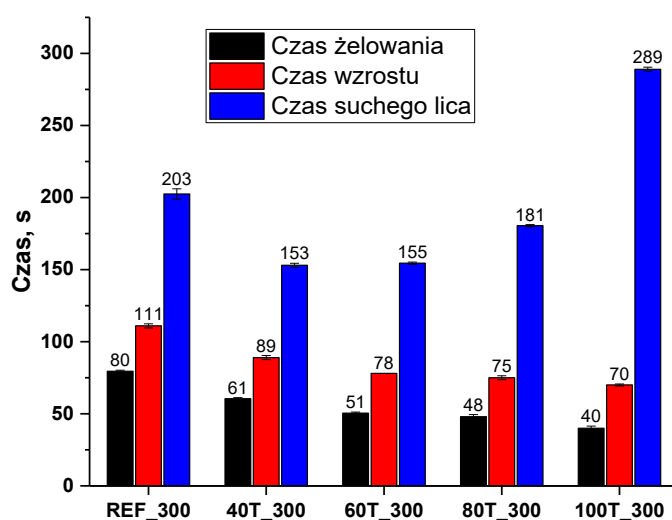
### 10.5.2. Reaktywność kompozycji piankowych

Kompozycje do otrzymywania pianek PUR-PIR poddano analizie procesu spieniania z użyciem aparatu FOAMAT®. Zastąpienie 40% polioliu petrochemicznego przez bio-poliol TRE\_TEA w kompozycji spowodowało przesunięcie krzywej polaryzacji dielektrycznej w prawo w stosunku do kompozycji referencyjnej, co może świadczyć o zmniejszeniu reaktywności (Rysunek 10.32). Jednak maksymalna temperatura w rdzeniu pianki zawierającej 40% bio-poliolu jest osiągnięta znacznie wcześniej oraz wzrosła o około 3°C, co przeczy wcześniejszemu stwierdzeniu. Wzrost zawartości bio-poliolu TRE\_TEA w kompozycji pianek PUR-PIR spowodował przesunięcie krzywej polaryzacji dielektrycznej w lewo oraz zwiększenie nachylenia krzywej, co obrazuje wzrost reaktywności. Bio-poliole otrzymane w wyniku transestryfikacji trietanolaminą powodują zwiększenie reaktywności, gdyż ugrupowania aminowe, które znajdują się w bio-poliolu katalizują reakcje syntezy poliuretanu [181]. Anomalia dla kompozycji 40T\_300 może wynikać ze zmniejszenia lepkości początkowej kompozycji PUR-PIR, a także obecności krótkich łańcuchów bio-poliolu, które wykazują znaczną ruchliwość, co w przypadku tej receptury może przeważać nad efektem katalitycznym. Kompozycje zawierające bio-poliole TRE\_TEA charakteryzowały się maksymalną temperaturą w rdzeniu pianki wynoszącą około 172°C, co oznacza wzrost o 4°C w porównaniu do pianki referencyjnej.



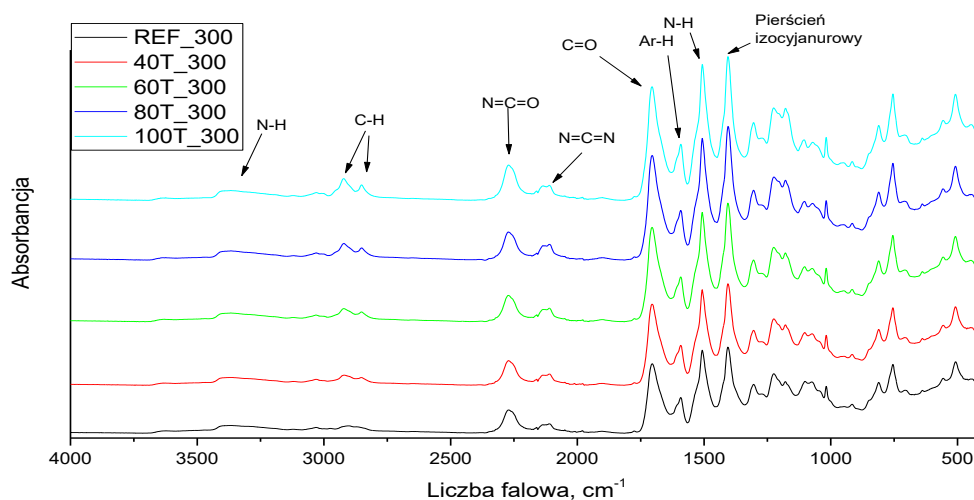
Rysunek 10.32. Wpływ bio-poliolu TRE\_TEA na: a) polaryzację dielektryczną oraz b) temperaturę w rdzeniu pianki podczas procesu spieniania kompozycji PUR-PIR.

Czas żelowania oraz wzrostu podczas syntez pianek PUR-PIR skracał się wraz ze wzrostem udziału bio-poliolu w recepturze (Rysunek 10.33). Inną zależność zaobserwowano dla czasu suchego lica, który dla receptury 40T\_300 uległ skróceniu w stosunku do kompozycji referencyjnej, natomiast dalszy wzrost udziału bio-poliolu spowodował wydłużenie tego charakterystycznego czasu. Dłuższy czas suchego lica może wynikać z migracji bio-poliolu o niskiej lepkości częścią hydrofobową na powierzchnię pianki podczas syntezy ograniczając reakcje składnika izocyjanianowego z wilgocią z powietrza.



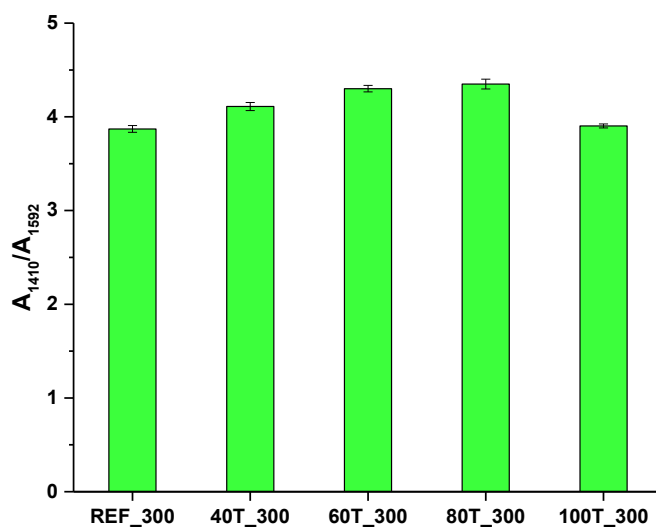
Rysunek 10.33. Wpływ bio-poliolu TRE\_TEA na charakterystyczne czasy przetwórcze pianek PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 300.

Analizę FTIR wykonano w celu scharakteryzowania grup funkcyjnych w otrzymanych piankach PUR-PIR (Rysunek 10.34). Pasma przy liczbie falowej około  $3305\text{ cm}^{-1}$  wynika z drgań rozciągających grupy N-H pochodzącej z grupy uretanowej oraz mocznikowej [83,105,182]. Pochodzące z polioli pasma przy liczbach falowych  $2910\text{ cm}^{-1}$  i  $2850\text{ cm}^{-1}$  wynikają z drgań rozciągających C-H w grupach  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  w łańcuchu polimerowym [83,163,182]. Przy liczbie falowej  $2272\text{ cm}^{-1}$  obecne jest pasmo obrazujące asymetryczne drgania rozciągające grupy  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  z nieprzereagowanych grup izocyjanianowych [163,183,184]. Obecność tego pasma w piankach PUR-PIR jest bardzo częsta, dlatego że trudne jest przereagowanie wszystkich grup izocyjanianowych przy nadmiarze składnika izocyjanianowego. Nawet w przypadku SPPUR o niskim indeksie izocyjanianowym (110) możliwe jest zaobserwowanie pasma pochodzącego od nieprzereagowanych grup NCO [83,185]. Wysokość pasma o liczbie falowej  $2272\text{ cm}^{-1}$  w otrzymanych piankach PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym równym 300 jest zbliżona do innych materiałów PUR-PIR o indeksach izocyjanianowych 250 oraz 300 opisanych w literaturze [145,186,187]. Pasma o liczbie falowej  $2136\text{ cm}^{-1}$  i  $2110\text{ cm}^{-1}$  wynikają z drgań rozciągających grupy karboimidowej [182,188]. Pasma o najwyższej intensywności w liczbie falowej równej  $1710\text{ cm}^{-1}$  jest obecne z powodu drgań rozciągających grupy karbonylowej w wiązaniach estrowym, uretanowym, allofanianowym i pierścieniu izocyjanurowym [105,183,189,190]. Pasma wynikające z drgań Ar-H w pierścieniach aromatycznych, pochodzących od składnika izocyjanianowego jest obserwowane przy  $1592\text{ cm}^{-1}$ . Przy  $1507\text{ cm}^{-1}$  występują drgania zginające N-H w wiązaniu uretanowym oraz C-N drgania rozciągające w grupie uretanowej [183,191]. Charakterystyczne dla pianek PUR-PIR pasmo występuje w  $1410\text{ cm}^{-1}$  wynikające z drgań rozciągających C-N w pierścieniu izocyjanurowym i pierścieniu uretodionowym [182,183,192].



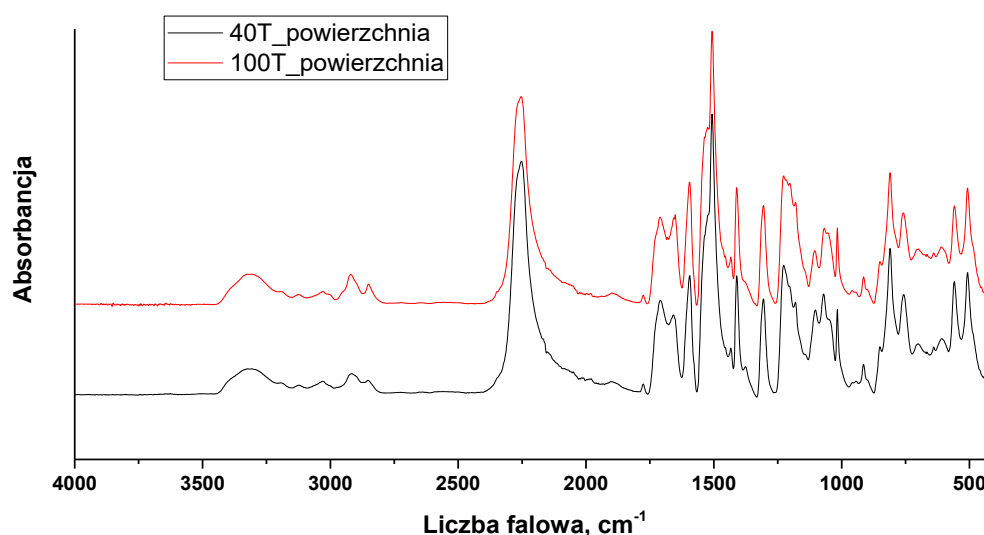
Rysunek 10.34. Widma FTIR pianek PUR-PIR z różnym udziałem bio-poliolu TRE<sub>TEA</sub>.

Wpływ bio-poliolu TRE\_TEA na możliwość tworzenia pierścieni izocyjanurowych określono z użyciem spektrometrii w podczerwieni (FTIR) przez stosunek powierzchni absorpcyjnych pasma o liczbie falowej  $1410\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1410}$ ) oraz  $1592\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1592}$ ) podchodzących odpowiednio od pierścieni izocyjanurowych oraz drgań Ar-H w pierścieniach aromatycznych, pochodzących od aromatycznego składnika izocyjanianowego. Tę metodę w swoich badaniach użyli Xu i współautorzy [193], którzy określali wpływ katalizatorów na proces tworzenia się pierścieni izocyjanurowych. Wzrost udziału bio-poliolu TRE\_TEA w kompozycji pianki PUR-PIR wpłynął na zwiększenie stosunku  $A_{1410}/A_{1592}$ , co świadczy o wzroście zawartości pierścieni izocyjanurowych przez korzystny efekt bio-poliolu na ich tworzenie (Rysunek 10.35). Jednak wzrost ten jest obserwowany do udziału 80% bio-poliolu, a jego wzrost do 100% spowodował zmniejszenie tego stosunku. Ograniczenie możliwości tworzenia pierścieni izocyjanurowych dla kompozycji 100T\_300 może być wynikiem jej najwyższej reaktywności. Modesti i współautorzy [194] stwierdzili, że po osiągnięciu żelowania tworzenie pierścieni izocyjanurowych jest utrudnione. Natomiast Xu i współautorzy [193] zaobserwowali, że wzrost udziału katalizatora trimeryzacji wpływa na bardziej efektywne tworzenie pierścieni izocyjanurowych, ale tylko do pewnej wartości. Po jej przekroczeniu efektywność jest mniejsza, co badacze tłumaczyli również zbyt szybkim żelowaniem kompozycji.



Rysunek 10.35. Stosunek powierzchni pasm absorpcyjnych przy liczbie falowej 1410 oraz  $1592\text{ cm}^{-1}$ .

Porównując widma FTIR powierzchni materiałów piankowych 24 godziny po syntezie można zauważyć, że pasma o liczbach falowych  $2910\text{ cm}^{-1}$  i  $2820\text{ cm}^{-1}$  zwiększają się wraz ze wzrostem zawartości bio-poliolu w kompozycji PUR-PIR (Rysunek 10.36). Pasma te wynikają z drgań rozciągających wiązania C-H w łańcuchu węglowodorowym. Może to świadczyć o zwiększonej zawartości bio-poliolu w warstwie powierzchniowej, gdyż bio-poliol TRE\_TEA składa się z części polarnej (w której znajdują się m.in. grupy hydroksylowe) oraz długiego niepolarnego łańcucha węglowodorowego pochodzącego z reszt kwasów tłuszczowych. Potwierdza to wniosek, że bio-poliol migrując na powierzchnię pianki swoją hydrofobową częścią węglowodorową ogranicza reakcje izocyjanianu z wilgocią z powietrza, wskutek czego wydłużany jest czas suchego lica wraz ze wzrostem udziału bio-poliolu w kompozycji PUR-PIR.



Rysunek 10.36. Widma FTIR powierzchni pianek PUR-PIR z udziałem bio-poliolu TRE-TEA.

### 10.5.3. Właściwości fizyko-mechaniczne pianek

Mikrofotografie struktury komórkowej pianek PUR-PIR wykonano z użyciem mikroskopu optycznego w przekrojach równoległym oraz prostopadłym do kierunku wzrostu pianki. Następnie na podstawie zdjęć zanalizowano parametry struktury komórkowej materiałów piankowych (Tabela 10.37). Wzrost udziału TRE\_TEA w materiale piankowym do 60% spowodował zmniejszenie średniej powierzchni komórek, jednak dalszy wzrost udziału bio-poliolu wpłynął na zwiększanie rozmiaru komórek. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku gęstości komórkowej. Pianka, w której 60% poliolu petrochemicznego zastąpiono



bio-poliolu miała najwyższą gęstość komórkową równą 360 komórek/mm<sup>3</sup>. Współczynnik anizotropii pianek PUR-PIR w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki zwiększał się wraz ze wzrostem udziału bio-poliolu z 1,23 dla pianki referencyjnej do 1,58 dla pianki zawierającej 100% TRE\_TEА. W przypadku kierunku prostopadłego do kierunku wzrostu pianki współczynnik anizotropii nie uległ znaczącym zmianom niezależnie od udziału bio-poliolu.

Tabela 10.37. Wpływ udziału bio-poliolu TRE\_TEА na parametry struktury komórkowej pianek PUR-PIR.

Symbol pianki	Gęstość komórkowa, lk/mm <sup>3</sup>	Średnia powierzchnia komórek · 10 <sup>3</sup> , mm <sup>2</sup>		Współczynnik anizotropii	
		Równoległe	Prostopadłe	Równoległe	Prostopadłe
<b>REF_300</b>	195 ± 2	11,87 ± 0,64	7,17 ± 0,87	1,23 ± 0,05	0,94 ± 0,03
<b>40T_300</b>	275 ± 5	10,65 ± 0,74	6,88 ± 0,59	1,39 ± 0,04	0,95 ± 0,05
<b>60T_300</b>	360 ± 5	8,79 ± 0,60	4,94 ± 0,36	1,53 ± 0,05	0,96 ± 0,05
<b>80T_300</b>	344 ± 3	9,02 ± 0,80	5,28 ± 0,44	1,57 ± 0,05	0,99 ± 0,04
<b>100T_300</b>	263 ± 5	10,70 ± 0,69	5,79 ± 0,43	1,58 ± 0,05	0,96 ± 0,04

Pianki PUR-PIR modyfikowane bio-poliolu TRE-TEА miały niższą gęstość pozorną w porównaniu do pianki referencyjnej (Tabela 10.38). Udział 40% bio-poliolu w mieszaninie polioliowej spowodował zmniejszenie gęstości pozornej z 42,8 kg/m<sup>3</sup> do 39,5 kg/m<sup>3</sup> dla pianki referencyjnej. Dalszy wzrost udziału TRE\_TEА wywołało tylko nieznaczne zmniejszenie gęstości pozornej. Może to wynikać z wyższej reaktywności bio-poliolu, która prowadzi do wzrostu temperatury w rdzeniu bio-pianek PUR-PIR w odniesieniu do pianki referencyjnej. Wprowadzenie bio-poliolu do kompozycji PUR-PIR spowodowało tylko nieznaczne zmniejszenie zawartości komórek zamkniętych. Również chłonność wody dla wszystkich otrzymanych pianek jest zbliżona, jednak otrzymane wartości są wyższe niż w przypadku pianek PUR opisanych w poprzednich rozdziałach. Prawie wszystkie bio-pianki PUR-PIR miały nieznacznie wyższy współczynnik przewodzenia ciepła w porównaniu do pianki otrzymanej z poliolu petrochemicznego, z wyjątkiem pianki 60T\_300, której właściwości termoizolacyjne były zbliżone do pianki referencyjnej. Pianki PUR-PIR charakteryzują się znacznie wyższą kruchością w porównaniu do pianek PUR. Wzrost udziału bio-poliolu do 60% spowodował zmniejszenie kruchości z 50,7% do 40,4%. Materiały piankowe o wyższych zawartościach bio-poliolu TRE\_TEА charakteryzowały się już wyższą kruchością.

Tabela 10.38. Wyniki wybranych właściwości fizycznych pianek PUR-PIR z różnym udziałem bio-poliolu TRE\_TEA.

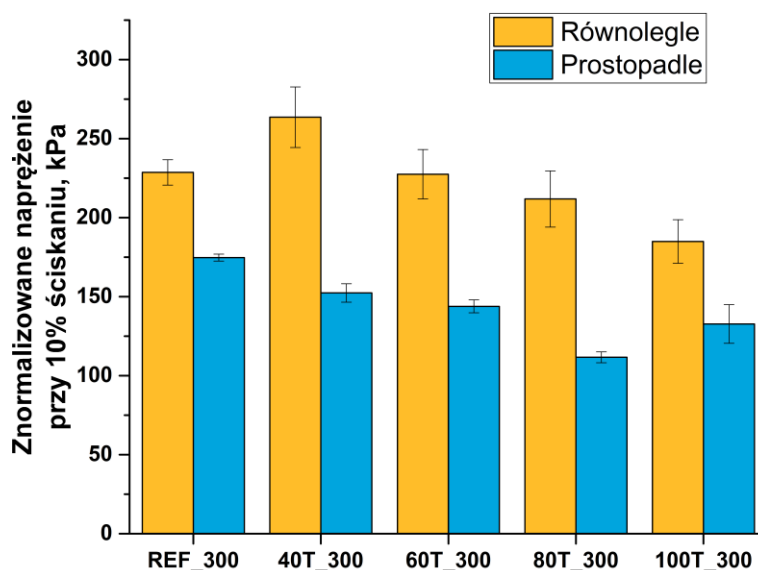
Symbol pianki	Gęstość pozorna, kg/m <sup>3</sup>	Zawartość komórek zamkniętych, %	Chłonność wody, %	Współczynnik przewodzenia ciepła, mW/m·K	Kruchość, %
REF_300	42,8 ± 0,7	88,0 ± 1,4	2,07 ± 0,10	26,5 ± 0,2	50,73 ± 0,88
40T_300	39,5 ± 0,6	86,5 ± 1,2	2,19 ± 0,04	27,0 ± 0,1	47,24 ± 0,47
60T_300	38,2 ± 0,1	86,7 ± 1,8	2,12 ± 0,05	26,5 ± 0,2	40,40 ± 0,43
80T_300	37,5 ± 0,5	86,9 ± 1,1	1,98 ± 0,19	26,8 ± 0,3	41,07 ± 0,84
100T_300	37,3 ± 0,3	86,3 ± 1,7	1,95 ± 0,11	26,8 ± 0,3	53,62 ± 0,79

Wprowadzenie bio-poliolu TRE\_TEA spowodowało pogorszenie wytrzymałości na ściskanie pianek PUR-PIR w kierunku równoległym oraz prostopadłym do kierunku wzrostu pianki (Tabela 10.39). Jedną z przyczyn mogą być niższe gęstości pozorne pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem bio-poliolu. Wzrost udziału bio-poliolu w kompozycji wpłynął na zmniejszenie wytrzymałości w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki z 279 kPa dla pianki referencyjnej do 160 kPa dla pianki zawierającej 100% bio-poliolu. W przypadku wytrzymałości w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki również nastąpiło jej zmniejszenie, natomiast w mniejszym stopniu niż miało to miejsce w przypadku kierunku równoległym. Moduł Younga pianek PUR-PIR również uległ zmniejszeniu wraz ze wzrostem udziału bio-poliolu w kompozycji piankowej. Szczególnie widoczne jest zmniejszenie modułu Younga w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu dla pianki 80T\_300, gdyż jej moduł zmniejszył się o 62% w stosunku do pianki referencyjnej. W przypadku kierunku równoległego do kierunku wzrostu pianki zmniejszenie modułu nie było aż tak znaczące, a najniższą wartością tego parametru charakteryzowała się pianka 100T\_300.

Tabela 10.39. Wpływ udziału bio-poliolu TRE\_TEA na naprężenie przy 10% ścisaniu pianek PUR-PIR.

Symbol pianki	Naprężenie przy 10% ścisaniu, kPa	Moduł Younga, MPa	Naprężenie przy 10% ścisaniu, kPa	Moduł Younga, MPa
	Równoległe do kierunku wzrostu		Prostopadle do kierunku wzrostu	
REF_300	279 ± 10	9,80 ± 0,34	211 ± 3	5,11 ± 0,08
40T_300	244 ± 18	8,71 ± 0,37	141 ± 5	3,01 ± 0,13
60T_300	206 ± 14	8,09 ± 0,08	130 ± 4	2,91 ± 0,03
80T_300	185 ± 16	7,97 ± 0,32	101 ± 4	1,95 ± 0,11
100T_300	160 ± 12	7,10 ± 0,11	115 ± 9	2,95 ± 0,29

Ze względu na różne gęstości pozorne otrzymanych pianek PUR-PIR dokonano normalizacji wytrzymałości na ściskanie do  $40 \text{ kg/m}^3$  (Rysunek 10.37). Zastąpienie 40% polioliu petrochemicznego przez bio-poliol TRE\_TEA spowodowało zwiększenie znormalizowanej wytrzymałości na ściskanie w kierunku równoległym oraz jej zmniejszenie w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki, co może wynikać ze zwiększenia współczynnika anizotropii w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki. Zwiększenie różnicy pomiędzy wytrzymałością na ściskanie w kierunku równoległym oraz prostopadłym do kierunku wzrostu pianki jest charakterystyczne dla materiałów piankowych, w których zwiększa się współczynnik anizotropii w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki. Dalszy wzrost udziału bio-polioliu w kompozycji piankowej spowodowało zmniejszenie znormalizowanej wytrzymałości na ściskanie w obu kierunkach badania. Pianki modyfikowane bio-poliolem miały zbliżone znormalizowane naprężenie przy 10% ścisaniu w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki w porównaniu do pianki referencyjnej, za wyjątkiem pianki 100T\_300, której naprężenie w tym kierunku było niższe.

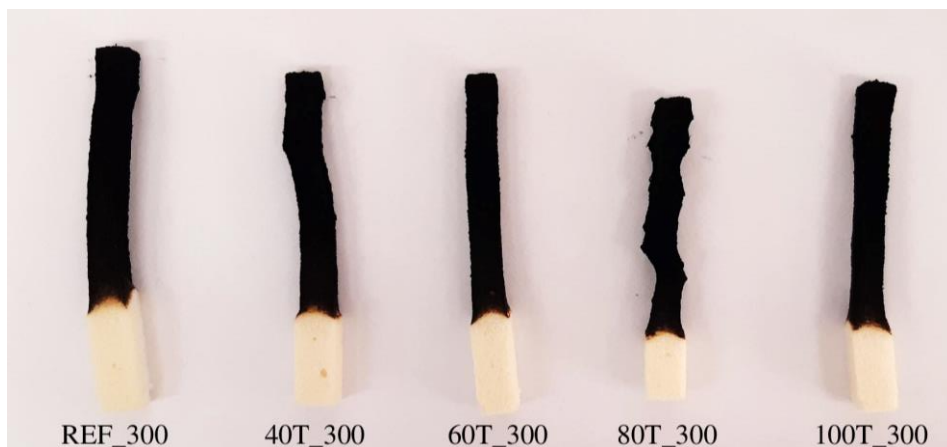


Rysunek 10.37. Wpływ udziału bio-polioliu na naprężenie przy 10% ścisaniu pianek PUR-PIR znormalizowane do  $40 \text{ kg/m}^3$ .

#### 10.5.4. Parametry procesu spalania pianek

Wzrost ognioodporności pianek PUR-PIR w stosunku do SPPUR o niższych indeksach izocyjanianowych wynika z obecności w ich strukturze odpornych termicznie pierścieni

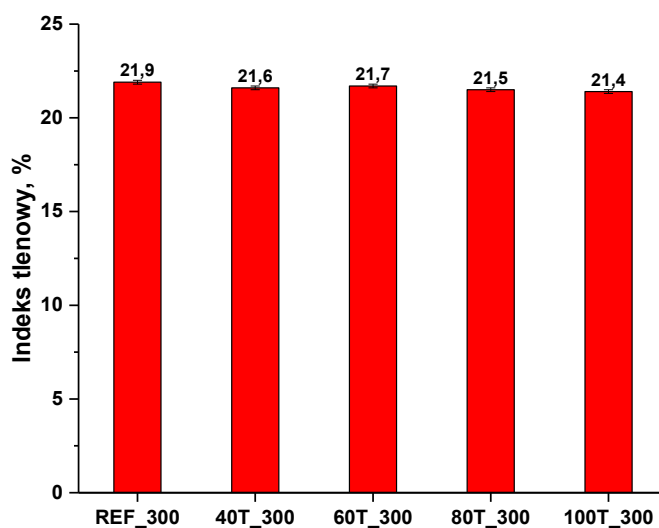
izocyjanurowych, które są zdolne do utworzenia ochronnej zwęgliny, dlatego po testach spalania materiału jest obecna stabilna pozostałość (Rysunek 10.38).



Rysunek 10.38. Zdjęcia spalonych próbek pianek PUR-PIR po badaniu indeksu tlenowego.

Wprowadzenie bio-poliolu TRE\_TEA do kompozycji pianki PUR-PIR spowodowało zmniejszenie indeksu tlenowego materiałów piankowych (Rysunek 10.39). W SPPUR relacja powinna być odwrotna, gdyż wprowadzenie dodatkowych atomów azotu zawartych w bio-poliolu wpływa na zwiększenie LOI. Najniższą wartością LOI charakteryzowała się pianka zawierająca 100% bio-poliolu. Spośród pianek modyfikowanych najwyższą wartość LOI miała pianka 60T\_300. Niższe wartości indeksu tlenowego dla bio-pianek PUR-PIR w porównywaniu do pianki niemodyfikowanej może być wynikiem ich mniejszej gęstości pozornej. Pierścienie izocyjanurowe znajdujące się w strukturze polimeru wpływają na wytworzenie zwęgliny, a mniejsza gęstość pozorna może powodować tworzenie się jej cieńszej warstwy.

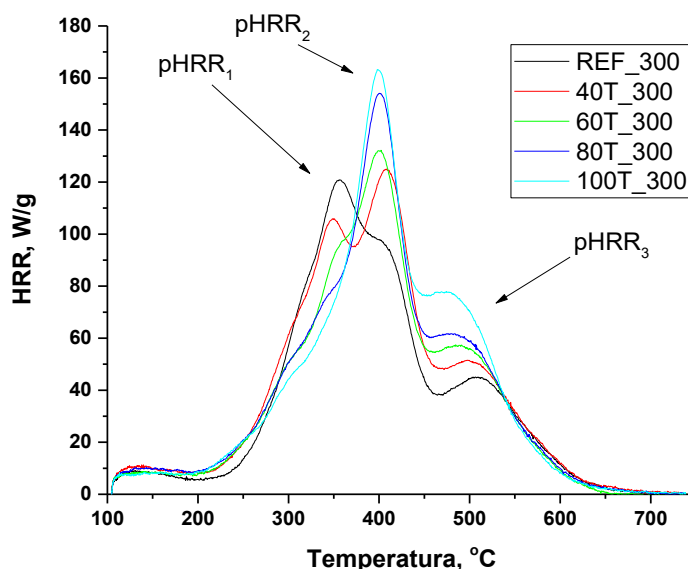
Polaczek i współautorzy [195] otrzymali otwartokomórkowe SPPUR, w których jako składnik polioliowy zastosowano bio-poliol otrzymany przez epoksydację i otwarcie pierścieni oksiranowych glikolem dietylenowym oraz transestryfikację trietanolaminą posmażalniczego oleju rzepakowego. Zaobserwowano, że wyższą wartością LOI charakteryzowała się pianka zawierająca bio-poliol otrzymany w wyniku transestryfikacji. Gunther i współautorzy [119] określali wpływ gęstości pozornej na parametry procesu spalania SPPUR oraz PUR-PIR. Zaobserwowali, że LOI pianek PUR oraz PUR-PIR zmniejsza się wraz ze zmniejszeniem ich gęstości pozornej.



Rysunek 10.39. Wpływ udziału bio-poliolu TRE\_TEa na indeks tlenowy pianek PUR-PIR.

Rozkład termiczny pianek PUR-PIR zachodzi w dwóch lub trzech etapach w zależności od udziału bio-poliolu w kompozycji (Rysunek 10.40). Pianka nie zawierająca bio-poliolu TRE\_TEa charakteryzowała się największą szybkością wydzielania ciepła w temperaturze 356°C. Na ten pik nałożony jest pHRR<sub>2</sub> o maksimum w temperaturze około 399°C. Wraz ze wzrostem udziału bio-poliolu zwiększaniu ulega pik pHRR<sub>2</sub>, a zmniejszeniu pHRR<sub>1</sub> aż do niemal całkowitego zaniknięcia dla pianki 100T\_300, pozostawiając jedynie szeroki pik o maksimum w 403°C. Świadczy to o poprawie stabilności termicznej pianek PUR-PIR zawierających bio-poliol TRE\_TEa. Wzrost piku pHRR<sub>2</sub> w piankach PUR-PIR modyfikowanych bio-poliolem TRE\_TEa może wynikać z większej stabilności termicznej bio-poliolu, zawierającego wiązania estrowe niż polioliu petrochemicznego, zawierającego wiązania eterowe [196]. Ten efekt może być również spowodowany faktem, że łańcuch poliuretanowy, w którym jako czynnik polioliowy zastosowano transestryfikowany olej roślinny zawiera niemal wyłącznie segmenty sztywne. Dzieje się tak, ponieważ pomiędzy wiązaniami uretanowymi nie ma długiego łańcucha węglowego w odróżnieniu do polioliu petrochemicznego czy bio-polioliu otrzymanego w wyniku epoksydacji i otwarcia pierścieni oksiranowych. Kurańska i współautorzy [197] modyfikowali SPPUR bio-poliolem otrzymanym w wyniku transestryfikacji posmażalniczego oleju rzepakowego trietanolaminą. Analiza termogravimetryczna, która obrazuje zbliżone zależności do testu PCFC wykazała, że wzrost udziału bio-poliolu powoduje zwiększenie piku ubytku masy w temperaturze 412°C oraz zmniejszenie piku w temperaturze 330°C, co jest zbliżone z wykonaną analizą PCFC

pianek PUR-PIR. Efekt ten wytłumaczono wyższą stabilnością termiczną segmentów pochodzących z bio-poliolu. Równocześnie wraz ze wzrostem udziału bio-poliolu w kompozycji zwiększa się pik  $pHRR_3$ , w trakcie którego rozkładowi ulega pozostałość wcześniejszych procesów degradacji PUR-PIR, co może świadczyć o powstaniu większej ilości pozostałości po pierwszych etapach degradacji.



Rysunek 10.40. Krzywe szybkości wydzielania ciepła w teście PCFC pianek PUR-PIR z różnym udziałem bio-poliolu TRE-TEA.

Jednak pomimo wzrostu stabilności termicznej bio-pianek PUR-PIR w stosunku do pianki referencyjnej zwiększanie udziału bio-poliolu TRE-TEA wpływa na wzrost całkowitego wydzielonego ciepła z 21,9 kJ/g dla pianki referencyjnej do 24,5 kJ/g dla 100T\_300 (Tabela 10.40). Może to być efektem większej ilości wydzielanego ciepła przez rozkładający się bio-poliol TRE-TEA (35 kJ/g) w stosunku do polioliu petrochemicznego (26,7 kJ/g). Również HRC pianek PUR-PIR zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości bio-poliolu, co jest powiązane ze wzrostem maksymalnej szybkości wydzielania ciepła, który w bio-piankach przypada na pik  $pHRR_2$ , a w przypadku pianek zawierających tylko polioli petrochemiczny na pik  $pHRR_1$ .

Tabela 10.40. Wpływ udziału bio-poliolu TRE\_TEA na parametry procesu spalania z testu PCFC pianek PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 300.

Symbol pianki	THR, kJ/g	HRC, J/g·K	T <sub>1</sub> , °C	pHRR <sub>1</sub> , W/g	T <sub>2</sub> , °C	pHRR <sub>2</sub> , W/g	T <sub>3</sub> , °C	pHRR <sub>3</sub> , W/g
REF_300	21,9 ± 0,4	135 ± 4	356 ± 1	121,7 ± 1,8	399 ± 5	99,9 ± 3,0	508 ± 2	45,0 ± 0,1
40T_300	22,7 ± 0,2	136 ± 3	350 ± 5	106,9 ± 3,7	404 ± 4	124,9 ± 1,6	497 ± 6	52,5 ± 1,9
60T_300	22,9 ± 0,4	152 ± 5	350 ± 6	94,5 ± 2,9	406 ± 4	140,1 ± 5,6	494 ± 6	56,0 ± 2,7
80T_300	23,7 ± 0,1	164 ± 4	343 ± 2	80,7 ± 6,0	403 ± 5	150,8 ± 4,4	485 ± 5	59,7 ± 2,0
100T_300	24,5 ± 0,1	178 ± 4	-	-	403 ± 7	162,0 ± 1,6	478 ± 5	70,2 ± 6,4

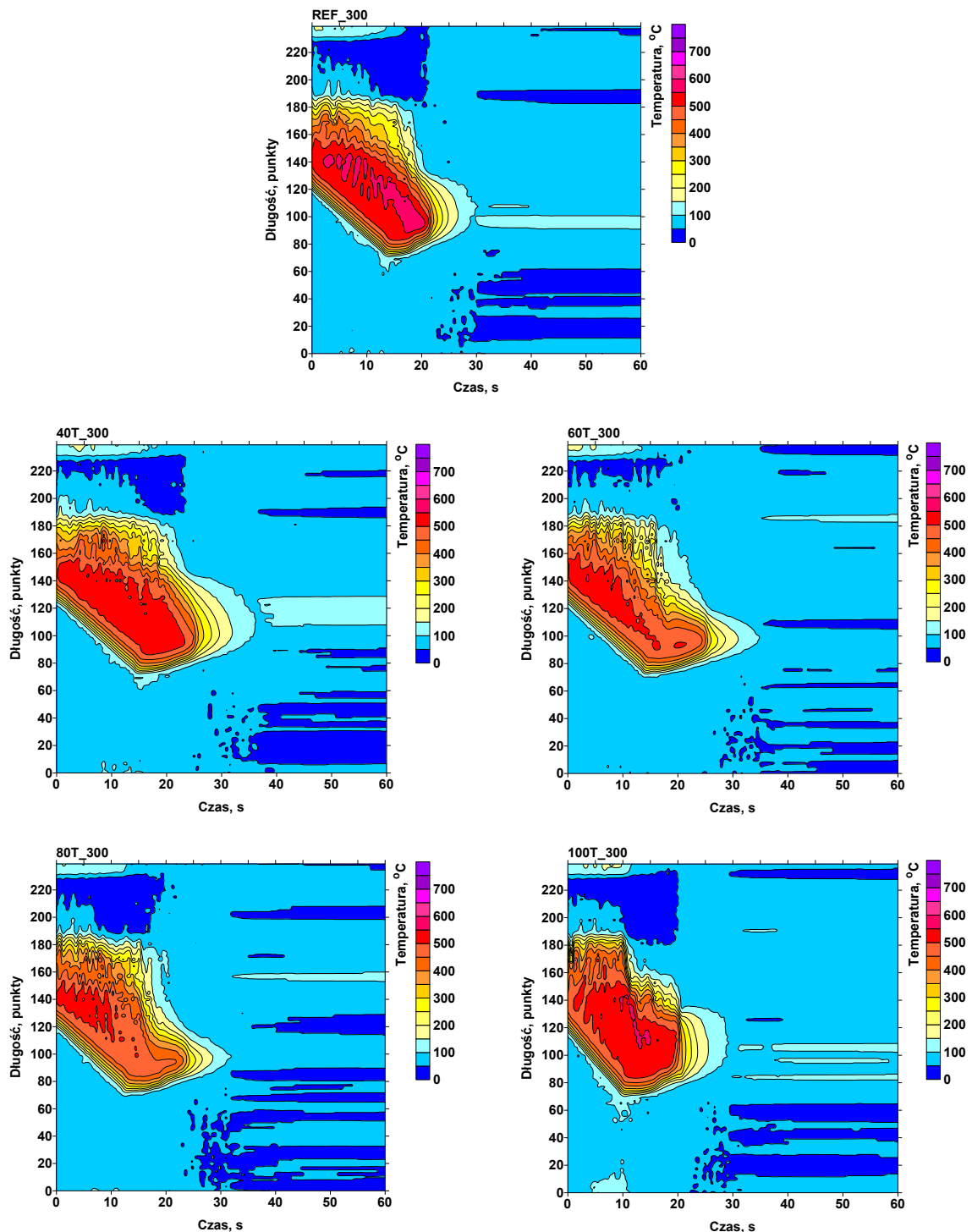
Badanie kamerą termowizyjną nie wykazało znaczących zmian w osiągniętej maksymalnej temperaturze podczas spalania (Tabela 10.41). Jednak udział 60% oraz 80% TRE\_TEA w kompozycjach PUR-PIR spowodował obniżenie średniej maksymalnych temperatur w porównaniu do pozostałych materiałów piankowych. Wzrost udziału bio-poliolu wpłynął na wydłużenie czasu potrzebnego na spalenie 5 cm próbki oraz zmniejszenie intensywności procesu spalania, ale tylko do udziału 80% bio-poliolu TRE\_TEA. Dalszy wzrost zawartości bio-poliolu w kompozycji PUR-PIR spowodował pogorszenie parametrów procesu spalania. Korzystniejsze wyniki palności otrzymane podczas testu z użyciem kamery termowizyjnej bio-pianek mogą wynikać z większej zawartości pierścieni izocyjanurowych, szczególnie dla materiałów 60T\_300 oraz 80T\_300.

Tabela 10.41. Wpływ bio-poliolu TRE\_TEA na parametry procesu spalania pianek PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 300.

Symbol pianki	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>śm</sub> , °C	t <sub>5</sub> , s	Średnia powierzchnia pików temperaturowych
REF_300	582 ± 11	549 ± 11	10 ± 2	40254 ± 1348
40T_300	586 ± 12	548 ± 12	12 ± 1	39252 ± 1919
60T_300	586 ± 7	522 ± 9	14 ± 2	37920 ± 644
80T_300	583 ± 13	528 ± 8	14 ± 2	36324 ± 525
100T_300	591 ± 7	547 ± 7	11 ± 1	41645 ± 980

Również na przedstawionych termogramach można zauważyć, że proces spalania pianek 60T\_300 oraz 80T\_300 przebiegł z mniejszą intensywnością, co może świadczyć o utworzeniu się bardziej stabilnej zwęgliny, która chroni materiał piankowy przed działaniem płomienia (Rysunek 10.41).

Kompozycja piankowa 60T\_300, z której otrzymano piankę charakteryzującą się najwyższą gęstością komórkową spośród wytworzonych materiałów piankowych, niskim współczynnikiem przewodzenia ciepła oraz jednymi z najbardziej korzystnych parametrów procesu spalania została wybrana do kolejnych badań.



Rysunek 10.41. Termogramy, rejestrowane kamerą termowizyjną pianek PUR-PIR z udziałem bio-poliolu TRE\_TEA.



## 10.6. Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe o różnych wartościach indeksu izocyjanianowego

W poniższym rozdziale opracowano kompozycje pianek PUR-PIR, w których 60% polioliu petrochemicznego zastąpiono bio-poliiolem TRE\_TEA o indeksach izocyjanianowych od 150 do 350 bazując na recepturze wybranej na podstawie badań opisanych w rozdziale 10.5. Pianki o różnych indeksach izocyjanianowych również poddano analizie procesu spieniania, a także wybranych właściwości użytkowych oraz palności.

### 10.6.1. Kompozycje piankowe

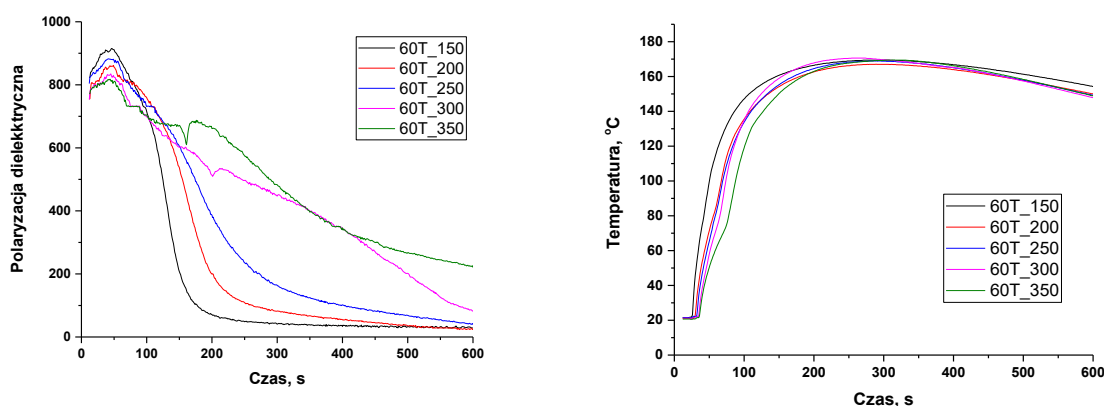
Kolejnym etapem badań pianek PUR-PIR było opracowanie kompozycji pianek PUR-PIR o indeksach izocyjanianowych równych 150, 200, 250, 300 oraz 350. Wybrano kompozycje piankową zawierającą 60% bio-polioliu TRE\_TEA opracowaną w rozdziale 10.5. Wybór został podyktowany odpowiednią strukturą komórkową, najlepszymi właściwościami termoizolacyjnymi oraz korzystnymi parametrami procesu spalania otrzymanych bio-pianek w porównaniu do pozostałych materiałów piankowych. Receptura została jednak zmodyfikowana przez zmniejszenie zawartości wody oraz katalizatorów w celu zwiększenia gęstości pozornej, gdyż w poprzednich badaniach stwierdzono, że pianki PUR-PIR o gęstości pozornej równej około 40 kg/m<sup>3</sup> charakteryzują się odpowiednimi właściwościami mechanicznymi. Pozostałe kompozycje o różnych indeksach izocyjanianowych również zmodyfikowano w sposób pozwalający otrzymać materiały piankowe o gęstościach pozornych zbliżonych do 40 kg/m<sup>3</sup> oraz odpowiednich właściwościach termoizolacyjnych (Tabela 10.42).

Tabela 10.42. Kompozycje bio-pianek PUR-PIR o różnych indeksach izocyjanianowych, w których 60% polioliu petrochemicznego zastąpiono bio-poliiolem TRE-TEA.

<b>Pianka</b> <b>Składnik, g</b>	<b>60T_150</b>	<b>60T_200</b>	<b>60T_250</b>	<b>60T_300</b>	<b>60T_350</b>
<b>RF551</b>	40				
<b>TRE_TEA</b>	60				
<b>POLYCAT® 218</b>	0,25	0,35	0,65	1,05	1,55
<b>K-ZERO G</b>	0,60	0,90	1,60	2,70	3,90
<b>L-6915</b>	2				
<b>Woda</b>	3,17	4,29	5,70	7,58	10,10
<b>Indeks izocyjanianowy</b>	150	200	250	300	350

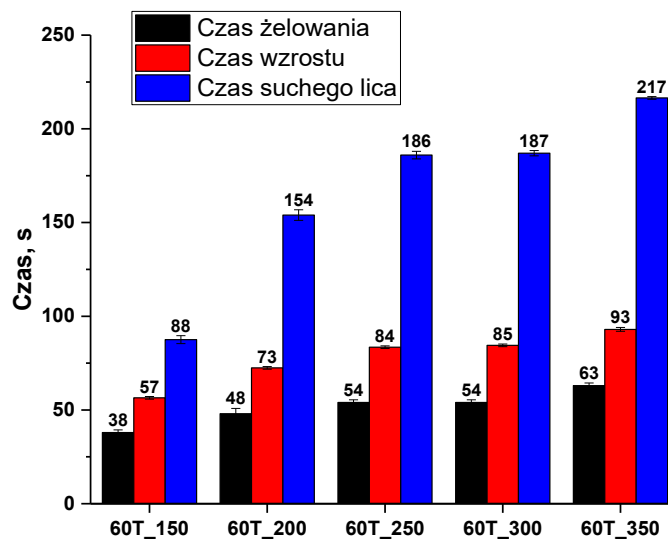
## 10.6.2. Reaktywność kompozycji piankowych

Przebieg krzywych polaryzacji dielektrycznej otrzymanych z analizy aparatem FOAMAT<sup>®</sup> obrazuje, że wzrost indeksu izocyjanianowego wpływa na zmniejszenie reaktywności kompozycji PUR-PIR. W prawdzie udział katalizatorów w odniesieniu do składnika polioliowego zwiększał się, to jednak w całej kompozycji PUR-PIR ulegał zmniejszeniu (Rysunek 10.42). Z drugiej strony maksymalna temperatura w rdzeniu pianki podczas procesu spieniania była zbliżona dla wszystkich receptur i wynosiła około 169°C. Szybsze zmniejszanie się polaryzacji dielektrycznej kompozycji PUR-PIR wraz ze zmniejszającą się wartością indeksu izocyjanianowego może wynikać z większej zdolności do reakcji grup hydroksylowych, pochodzących ze składnika polioliowego (mniej rozcieńczonych izocyjanianem) niż homoreakcje izocyjanianu do pierścieni izocyjanurowych. Krzywe polaryzacji dielektrycznej dla kompozycji PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 150, 200 oraz 250 charakteryzują się regularnym kształtem charakterystycznym dla SPPUR. Natomiast dalsze zwiększenie indeksu izocyjanianowego spowodowało zaburzenie procesu spieniania i utrudnione sieciowanie materiału piankowego.



Rysunek 10.42. Wpływ indeksu izocyjanianowego na: a) polaryzację dielektryczną oraz b) temperaturę w rdzeniu pianki podczas procesu spieniania

Zmierzone charakterystyczne czasy przetwórcze kompozycji PUR-PIR w większości przypadków wydłużają się wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego (Rysunek 10.43). Szczególnie widoczne jest wydłużenie czasu suchego lica, który wzrósł z 88 s dla kompozycji 60T\_150 do 217 s dla kompozycji 60T\_350. Wydłużenie czasów przetwórczych potwierdza również przebieg krzywej polaryzacji dielektrycznej z analizy aparatem FOAMAT<sup>®</sup>.



Rysunek 10.43. Wpływ indeksu izocyjanianowego na charakterystyczne czasy przetwórcze kompozycji PUR-PIR.

### 10.6.3. Właściwości fizyko-mechaniczne pianek

Analiza struktury komórkowej pianek PUR-PIR na podstawie zdjęć wykonanych z użyciem mikroskopu optycznego wykazała, że wzrost indeksu izocyjanianowego wpływa na parametry struktury komórkowej (Tabela 10.43). Średnia powierzchnia komórek zwiększała się, a gęstość komórkowa zmniejszała się wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego. Może być to wynikiem zmniejszenia reaktywności kompozycji PUR-PIR, która pozwalała na dłuższą ekspansję komórek w czasie procesu spieniania. Dla pianki 60T\_350 gęstość komórkowa zmniejszyła się o około 45% w stosunku do pianki 60T\_150. Wzrost indeksu izocyjanianowego wpłynął na niewielkie zmniejszenie współczynnika anizotropii komórek w przekroju równoległym do kierunku wzrostu pianki, a w przypadku przekroju prostopadłego do kierunku wzrostu pianki wszystkie otrzymane materiały piankowe mają współczynnik anizotropii nieznacznie poniżej 1.

Tabela 10.43. Wpływ indeksu izocyjanianowego na parametry struktury komórkowej pianek PUR-PIR.

Symbol pianki	Gęstość komórkowa, $\text{lk}/\text{mm}^3$	Średnia powierzchnia komórek $\cdot 10^3, \text{mm}^2$		Współczynnik anizotropii	
		Równoległe	Prostopadłe	Równoległe	Prostopadłe
<b>60T_150</b>	$642 \pm 7$	$6,20 \pm 0,64$	$3,37 \pm 0,58$	$1,61 \pm 0,07$	$0,94 \pm 0,05$
<b>60T_200</b>	$451 \pm 3$	$8,20 \pm 0,68$	$3,94 \pm 0,38$	$1,55 \pm 0,07$	$0,94 \pm 0,03$
<b>60T_250</b>	$411 \pm 5$	$7,04 \pm 0,45$	$5,28 \pm 0,53$	$1,54 \pm 0,07$	$0,98 \pm 0,02$
<b>60T_300</b>	$354 \pm 3$	$9,04 \pm 0,70$	$4,96 \pm 0,51$	$1,55 \pm 0,06$	$0,99 \pm 0,04$
<b>60T_350</b>	$277 \pm 4$	$10,83 \pm 0,69$	$6,54 \pm 0,58$	$1,51 \pm 0,08$	$0,94 \pm 0,04$

Gęstość pozorna wszystkich otrzymanych pianek PUR-PIR była w zakresie od  $39,8 \text{ kg}/\text{m}^3$  do  $42,1 \text{ kg}/\text{m}^3$  tak jak zostało to założone w trakcie opracowywania kompozycji piankowych (Tabela 10.44). Zmiana indeksu izocyjanianowego nie wpłynęła w znaczący sposób na zawartość komórek zamkniętych materiałów piankowych, która była nieznacznie poniżej 90%. Również chłonność wody wszystkich otrzymanych pianek PUR-PIR była na zbliżonym poziomie.

Pianki o indeksach izocyjanianowych równym 200 i 250 charakteryzowały się najlepszymi właściwościami termoizolacyjnymi, a dalszy wzrost indeksu izocyjanianowego spowodował ich stopniowe pogorszenie. Może to wynikać ze zmniejszającej się gęstości komórkowej pianek PUR-PIR wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego. Jednak mimo największej gęstości komórkowej pianka 60T\_150 nie miała najniższego współczynnika przewodzenia ciepła, co może wynikać z jej największego współczynnika anizotropii w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki, a w tym kierunku również był przeprowadzany pomiar właściwości termoizolacyjnych. Dodatkowo modyfikacja układu katalitycznego oraz udziału wody w kompozycji 60T\_300 spowodowała otrzymanie materiałów piankowych o niższym współczynniku przewodzenia ciepła niż miało to miejsce w rozdziale 10.5. Kruchość pianek PUR-PIR zwiększa się wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego z 17,0% dla 60T\_150 do 54,9% dla 60T\_350. Wzrost kruchości materiałów piankowych przy wzroście indeksu izocyjanianowego wynika z tworzenia się większej liczby sztywnych sześcioczłonowych pierścieni izocyjanurowych [198].

Tabela 10.44. Wyniki wybranych właściwości fizycznych pianek PUR-PIR z udziałem 60% polioliu TRE\_TEA i różnych indeksach izocyjanianowych.

Symbol pianki	Gęstość pozorna, kg/m <sup>3</sup>	Zawartość komórek zamkniętych, %	Chłonność wody, %	Współczynnik przewodzenia ciepła, mW/m·K	Kruchość, %
60T_150	42,1 ± 0,2	87,0 ± 1,4	2,29 ± 0,24	25,5 ± 0,5	17,00 ± 0,63
60T_200	41,5 ± 0,2	89,7 ± 1,3	2,16 ± 0,12	25,2 ± 0,3	23,66 ± 0,67
60T_250	40,7 ± 0,1	89,5 ± 1,0	1,97 ± 0,14	25,2 ± 0,1	32,98 ± 0,70
60T_300	39,8 ± 0,3	87,9 ± 1,2	2,10 ± 0,19	25,6 ± 0,2	43,58 ± 0,25
60T_350	40,4 ± 0,3	88,6 ± 1,1	1,97 ± 0,11	25,8 ± 0,2	54,87 ± 0,22

Naprężenie przy 10% ściskaniu w kierunku równoległym do kierunku wzrostu wszystkich otrzymanych materiałów piankowych jest większe od 200 kPa i nie zaobserwowano zależności pomiędzy indeksem izocyjanianowym, a wytrzymałością mechaniczną badanych pianek PUR-PIR (Tabela 10.45). W przypadku kierunku prostopadłego do kierunku wzrostu pianki najniższą wytrzymałością na ściskanie charakteryzowała się pianka 60T\_150, a najwyższą 60T\_350. Są to materiały piankowe, które miały odpowiednio największy i najmniejszy współczynnik anizotropii spośród badanych pianek PUR-PIR, który może znacząco wpływać na wytrzymałość mechaniczną. Wpływ współczynnika anizotropii można również zauważyć dla modułu Younga, gdyż materiał piankowy 60T\_150 miał najwyższą wartość modułu w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki oraz najniższą dla kierunku prostopadłego spośród otrzymanych pianek. Odwrotną zależność zaobserwowano dla pianki 60T\_350. Pozostałe pianki PUR-PIR o zbliżonych współczynnikach anizotropii mają również zbliżone naprężenie przy 10% ściskaniu oraz moduł.

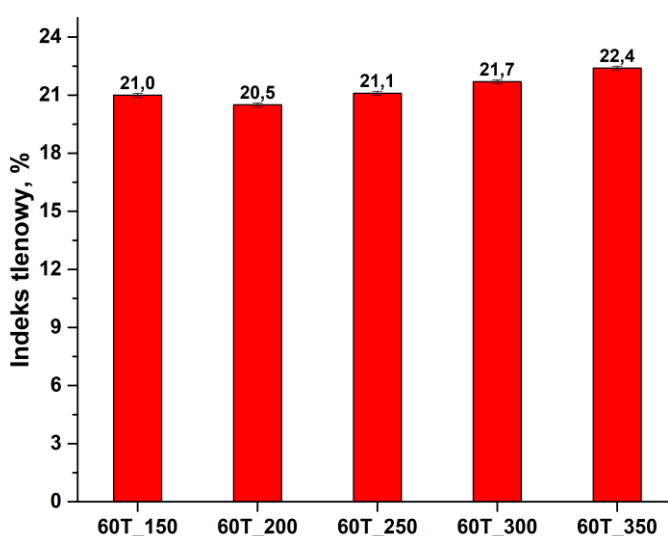
Tabela 10.45. Wpływ indeksu izocyjanianowego na naprężenie przy 10% ściskaniu pianek PUR-PIR z udziałem 60% bio-polioliu TRE\_TEA.

Symbol pianki	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa
	Równoległe do kierunku wzrostu		Prostopadle do kierunku wzrostu	
60T_150	212 ± 17	10,29 ± 0,27	88 ± 3	2,53 ± 0,09
60T_200	226 ± 10	9,40 ± 0,35	113 ± 10	3,12 ± 0,19
60T_250	207 ± 17	9,00 ± 0,34	112 ± 7	3,18 ± 0,05
60T_300	221 ± 17	9,23 ± 0,36	115 ± 6	2,96 ± 0,16
60T_350	230 ± 10	8,89 ± 0,24	138 ± 4	3,66 ± 0,07

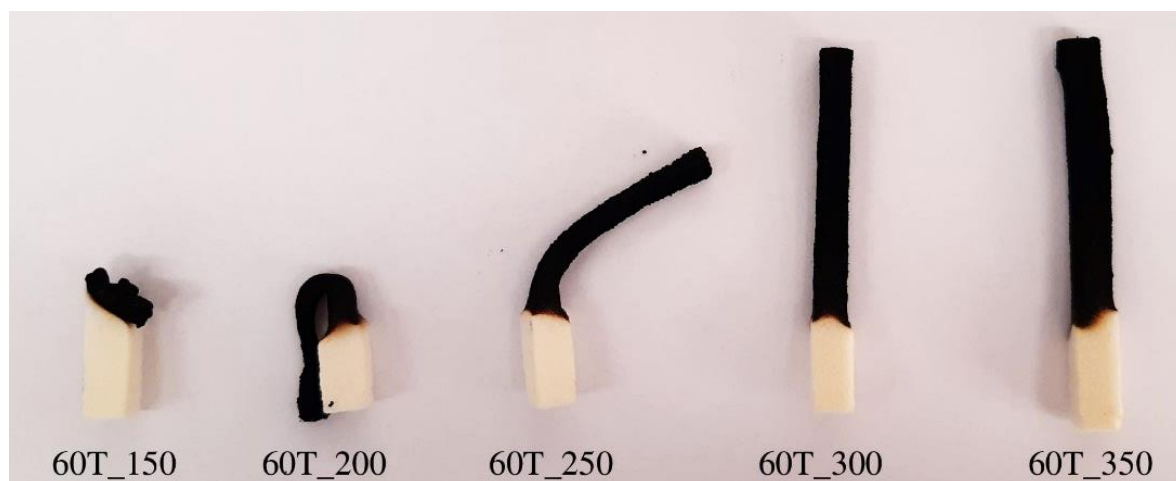
#### 10.6.4. Parametry procesu spalania pianek

Indeks tlenowy zwiększa się wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego dla większości pianek PUR-PIR (Rysunek 10.44). Wyjątek stanowi pianka 60T\_150, której LOI był wyższy niż dla pianki 60T\_200. Może wynikać to z większego udziału bio-poliolu TRE\_TEA w kompozycji pianki PUR-PIR o niższym indeksie izocyjanianowym, który może wpływać na zmniejszenie palności. Wzrost indeksu izocyjanianowego pianek PUR-PIR powyżej 200 spowodował również wzrost LOI. Wynika to ze wzrostu udziału stabilnych termicznie pierścieni izocyjanurowych w materiale piankowym. Największym indeksem tlenowym charakteryzowała się pianka 60T\_350, który wynosił 22,4%. Analizując zdjęcia spalonych próbek po teście indeksu tlenowego można zauważyć, że wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego zwiększa się potencjał do tworzenia stabilnej zwęgliny w czasie procesu spalania (Rysunek 10.45).

Xu i współautorzy [193] badali wpływ rodzaju oraz ilości katalizatora trimeryzacji na udział pierścieni izocyjanurowych oraz podstawowe właściwości pianek PUR-PIR o indeksie izocyjanianowym 350. Badacze użyli 3%, 5%, 10% oraz 15% katalizatora trimeryzacji zawierającego 25% octanu potasu rozpuszczonego w glikolu dietylenowym. Zaobserwowano, że pianki z największym udziałem katalizatora trimeryzacji nie miały najlepszych parametrów procesu spalania, co wynika z faktu, że największa ilość katalizatora nie wpływa na największy udział pierścieni izocyjanurowych w otrzymanym materiale piankowym. Pianki zawierające 5% katalizatora charakteryzowały się najwyższym indeksem tlenowy równym 22%.

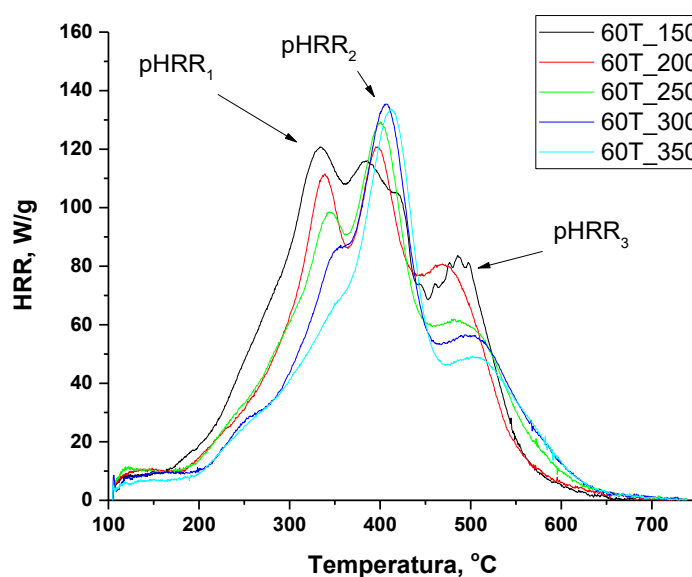


Rysunek 10.44. Wpływ indeksu izocyjanianowego na indeks tlenowy pianek PUR-PIR.



Rysunek 10.45. Zdjęcia spalonych próbek pianek PUR-PIR o różnych indeksach izocyjanianowych po badaniu indeksu tlenowego.

Pianki PUR-PIR zostały poddane badaniom z użyciem mikrokalorymetru pirolizy i spalania. W wyniku analizy otrzymano parametry procesu spalania określające HRR, THR oraz HRC (Tabela 10.46). Rozkład termiczny otrzymanych pianek PUR-PIR zachodził głównie w dwóch lub trzech etapach (Rysunek 10.46).



Rysunek 10.46. Krzywe szybkości wydzielania ciepła w teście PCFC pianek PUR-PIR z różnymi indeksami izocyjanianowymi.

Pierwszy pik maksymalnego wydzielania ciepła ( $pHRR_1$ ) osiągany w zakresie temperatur od  $160^{\circ}\text{C}$  do  $360^{\circ}\text{C}$  maleje wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego, aż do jego zaniku dla pianki 60T\_350. W pierwszym etapie rozkładu zachodzi głównie rozkład grup uretanowych i mocznikowych oraz polioliu petrochemicznego, powodując wydzielanie palnych związków

organicznych między innymi amin, aldehydów i ketonów [122]. Wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego zmniejsza się udział polioli w kompozycji PUR-PIR, wskutek czego zmniejszeniu ulega liczba ugrupowań uretanowych w otrzymanych materiałach piankowych. Równocześnie pianki PUR-PIR o wyższym indeksie izocyjanianowym charakteryzują się wyższą temperaturą początku pierwszego etapu rozkładu termicznego, a także wyższą temperaturą osiągnięcia maksymalnej szybkości wydzielania ciepła w tym etapie. Świadczy to o wzroście stabilności termicznej pianek PUR-PIR wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego ze względu na większy udział pierścieni izocyjanurowych [199].

Tabela 10.46. Wpływ indeksu izocyjanianowego bio-pianek PUR-PIR na ich parametry procesu spalania z analizy PCFC.

Symbol pianki	THR, kJ/g	HRC, J/g·K	T <sub>1</sub> , °C	pHRR <sub>1</sub> , W/g	T <sub>2</sub> , °C	pHRR <sub>2</sub> , W/g	T <sub>3</sub> , °C	pHRR <sub>3</sub> , W/g
60T_150	28,1 ± 0,5	136 ± 3	337 ± 5	123,9 ± 4,3	387 ± 3	115,6 ± 0,3	489 ± 4	82,2 ± 3,5
60T_200	26,5 ± 0,5	137 ± 6	340 ± 8	116,9 ± 7,7	390 ± 6	124,9 ± 5,9	468 ± 1	83,0 ± 5,1
60T_250	24,9 ± 0,3	146 ± 8	342 ± 3	101,2 ± 3,8	399 ± 2	133,7 ± 6,4	482 ± 2	62,2 ± 1,3
60T_300	22,8 ± 0,5	145 ± 3	354 ± 5	87,0 ± 7,4	403 ± 3	134,1 ± 1,7	493 ± 5	57,7 ± 1,8
60T_350	22,1 ± 0,4	150 ± 6	-	-	412 ± 3	137,1 ± 5,8	507 ± 2	50,7 ± 1,9

Maksymalna szybkość wydzielania ciepła w drugim etapie rozkładu (pHRR<sub>2</sub>) ma miejsce w temperaturze od 387°C do 412°C (Tabela 10.46). Temperatura, w której osiągnany jest pik pHRR<sub>2</sub> (T<sub>2</sub>) również rośnie wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego podobnie jak temperatura dla pików pHRR<sub>1</sub> (T<sub>1</sub>), co wynika ze wzrostu stabilności termicznej materiałów piankowych. W tym etapie rozkładowi ulegają głównie pierścienie izocyjanurowe, wiązania karboimidowe oraz łańcuchy bio-poliolu [186]. Zwiększanie indeksu izocyjanianowego powoduje zwiększenie szybkości wydzielania ciepła pHRR<sub>2</sub> z 115,6 W/g do 137,1 W/g odpowiednio dla pianek 60T\_150 oraz 60T\_350. Warto jednak zwrócić uwagę na fakt, że materiały piankowe o indeksach izocyjanianowych 250, 300 oraz 350 charakteryzowały się zbliżoną wartością pHRR<sub>2</sub>. W trzecim etapie rozkładu, którego maksymalna szybkość wydzielania ciepła przypada na zakres temperatur od 468°C do 507°C degradacji ulegają pozostałe fragmenty węglowe oraz produkty powstałe w poprzednich etapach degradacji [200]. Wzrost indeksu izocyjanianowego powoduje zmniejszenie pików pHRR<sub>3</sub>, co może świadczyć o otrzymaniu bardziej stabilnej zwęgliny przy spalaniu materiałów z większą zawartością pierścieni izocyjanurowych.



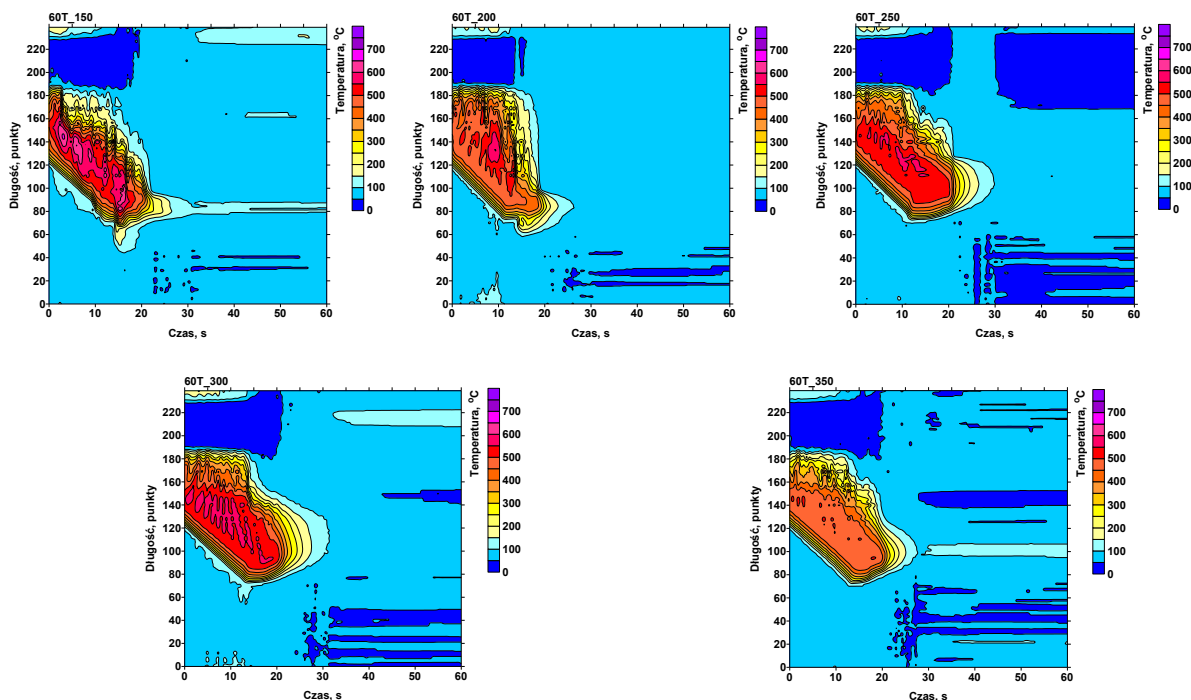
Całkowite wydzielone ciepło pianek (THR) PUR-PIR określone analizą PCFC zmniejsza się wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego. Materiał piankowy 60T\_350 charakteryzował się najniższym THR równym 22,1 kJ/g, co stanowiło jego zmniejszenie o 21% w stosunku do 60T\_150. Wpływ na zmniejszenie THR przy zwiększaniu indeksu izocyjanianowego miało w największej mierze ograniczenie wydzielania ciepła w pierwszym etapie rozkładu. Parametr HRC, określający zdolność do wydzielania ciepła, zwiększał się wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego, lecz tylko do indeksu izocyjanianowego równego 250. Dalszy wzrost indeksu izocyjanianowego nie wpłynął znacząco na HRC. Wzrost HRC jest wynikiem zwiększania maksymalnej szybkości wydzielania ciepła podczas całej analizy, która dla większości analizowanych pianek PUR-PIR przypada na pik pHRR<sub>2</sub>, z wyjątkiem pianki 60T\_150, której maksymalna szybkość wydzielania ciepła przypada na pHRR<sub>1</sub>.

Otrzymane materiały piankowe poddano analizie procesu spalania z użyciem kamery termowizyjnej. Wzrost indeksu izocyjanianowego zmniejszył temperaturę maksymalną oraz średnią maksymalnych temperatur w trakcie spalania próbek. Szczególnie dużą różnicę w obu tych parametrach widać dla pianki 60T\_200, dla której nastąpiło zmniejszenie maksymalnej temperatury i średniej maksymalnych temperatur odpowiednio o 82°C i 49°C w porównaniu do pianki 60T\_150 (Tabela 10.47). Dalszy wzrost indeksu izocyjanianowego nie wywołał tak znacznych zmian. Wyższy indeks izocyjanianowy pianek PUR-PIR wpłynął również na zmniejszenie szybkości spalania. W warunkach badania czas spalania 5 cm pianki 60T\_350 wydłużył się o 44% w stosunku do pianki 60T\_150 o najniższym indeksie izocyjanianowym. Intensywność procesu spalania, określona przez średnią powierzchnię pików temperaturowych, była zbliżona dla materiałów 60T\_150, 60T\_200 oraz 60T\_250. Dalszy wzrost indeksu izocyjanianowego spowodował jednak zmniejszenie intensywności spalania, co może świadczyć o wytworzeniu bardziej stabilnej zwęgliny, która hamowała spalanie.

Tabela 10.47. Wpływ indeksu izocyjanianowego na parametry procesu spalania z analizy pianek PUR-PIR z użyciem kamery termowizyjnej.

Symbol pianki	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>śm</sub> , °C	t <sub>s</sub> , s	Średnia powierzchnia pików temperaturowych
<b>60T_150</b>	716 ± 9	580 ± 6	9 ± 1	39401 ± 835
<b>60T_200</b>	634 ± 13	531 ± 8	9 ± 1	40130 ± 674
<b>60T_250</b>	610 ± 10	526 ± 14	11 ± 1	39276 ± 842
<b>60T_300</b>	594 ± 9	509 ± 12	11 ± 1	38030 ± 711
<b>60T_350</b>	587 ± 11	506 ± 9	13 ± 2	37387 ± 925

Na przedstawionych termogramach można zauważyć, że proces spalania pianki 60T\_150 powoduje najwyższy wzrost temperatury. W trakcie niemal całego spalania tej pianki temperatura wynosi ponad 550°C, a momentami nawet przekracza 650°C (Rysunek 10.47). Dla porównania materiał piankowy 60T\_350 przez większość czasu spalania osiąga temperaturę między 450°C a 500°C, jedynie momentami ją przekraczając.



Rysunek 10.47. Termogramy procesu spalania pianek PUR-PIR o różnych indeksach izocyjanianowych.

## 10.7. Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe otrzymane metodą ciągłą

W poniższym rozdziale opisano pianki PUR-PIR otrzymane metodą ciągłą z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego na podstawie zmodyfikowanych receptur opracowanych w rozdziale 10.6. Do wytworzenia materiałów piankowych zastosowano dwa miksery o różnej wielkości, które pozwalały na różny czas homogenizacji kompozycji. Określono wpływ czasu mieszania kompozycji PUR-PIR na wybrane właściwości użytkowe oraz parametry procesu spalania otrzymanych pianek. Wyniki badań tych pianek porównano również z wynikami opisanymi w rozdziale 10.6.

### 10.7.1. Kompozycje piankowe

Do syntezy materiałów piankowych użyto kompozycje PUR-PIR zmodyfikowane w porównaniu do kompozycji opisanych w rozdziale 10.6. Konieczne było zmniejszenie ilości katalizatorów, aby zmniejszyć reaktywność kompozycji i uniknąć problemu z procesem spieniania, gdyż wydajność urządzenia nie pozwalała na otrzymanie jakościowo dobrych materiałów piankowych o zbyt krótkich czasach przetwórczych (Tabela 10.48). Pianki PUR-PIR otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 9.1 z użyciem mikserów statyczno-dynamicznych M10 i M13 (Tabela 9.1).

Tabela 10.48. Kompozycje PUR-PIR zastosowane do otrzymania materiałów piankowych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego.

<b>Pianka</b> <b>Składnik, g</b>	<b>60T_350_M</b>	<b>60T_300_M</b>	<b>60T_250_M</b>	<b>60T_200_M</b>
<b>RF551</b>	40			
<b>TRE_TEA</b>	60			
<b>POLYCAT® 218</b>	0,15	0,20	0,50	0,75
<b>K-ZERO G</b>	0,90	1,60	2,70	3,90
<b>L-6915</b>	2			
<b>Woda</b>	4,29	5,70	7,58	10,10
<b>Indeks izocyjanianowy</b>	200	250	300	350

### 10.7.2. Właściwości fizyko-mechaniczne pianek

Podobnie jak w przypadku pianek PUR-PIR otrzymanych w rozdziale 10.6 również wzrost indeksu izocyjanianowego spowodował zmniejszenie gęstości komórkowej oraz zwiększenie średniej powierzchni komórek zarówno w przekroju równoległym, jak i prostopadłym do kierunku wzrostu pianki (Tabela 10.49). Jednak gęstości komórkowe pianek otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego były znacznie niższe w porównaniu do materiałów piankowych otrzymanych z użyciem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego.

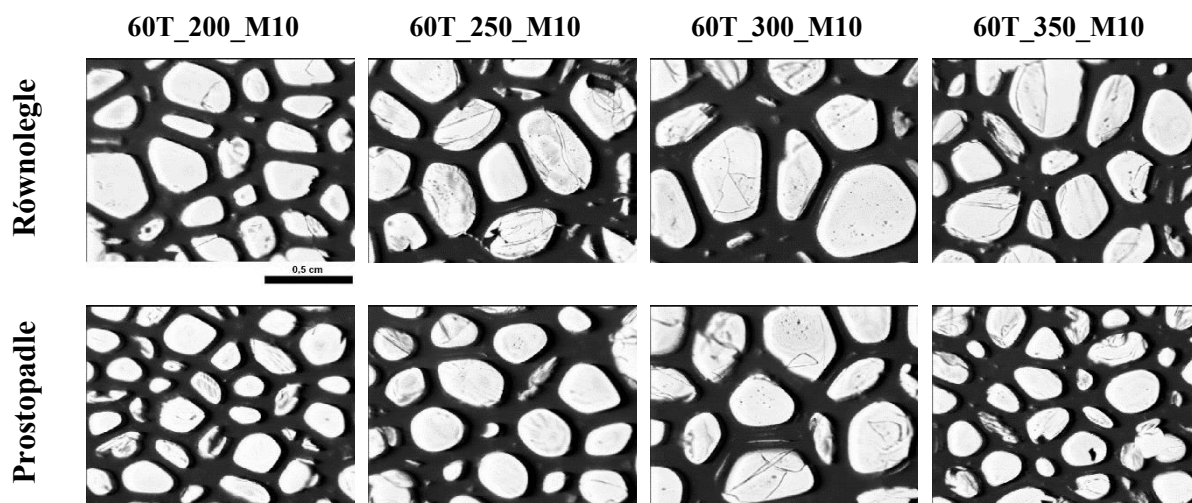
Tabela 10.49. Parametry struktury komórkowej pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego oraz wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego.

Symbol pianki	Gęstość komórkowa, $\text{lk}/\text{mm}^3$	Średnia powierzchnia komórek $\cdot 10^3, \text{mm}^2$		Współczynnik anizotropii	
		Równoległe	Prostopadłe	Równoległe	Prostopadłe
<b>60T_200</b>	$451 \pm 3$	$8,20 \pm 0,68$	$3,94 \pm 0,38$	$1,55 \pm 0,07$	$0,94 \pm 0,03$
<b>60T_200_M10</b>	$68 \pm 1$	$27,99 \pm 0,79$	$19,06 \pm 0,49$	$1,01 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,07$
<b>60T_200_M13</b>	$245 \pm 2$	$10,76 \pm 0,45$	$7,98 \pm 0,48$	$1,14 \pm 0,04$	$0,85 \pm 0,03$
<b>60T_250</b>	$411 \pm 5$	$7,04 \pm 0,45$	$5,28 \pm 0,53$	$1,54 \pm 0,07$	$0,98 \pm 0,02$
<b>60T_250_M10</b>	$41 \pm 2$	$37,77 \pm 1,00$	$28,79 \pm 0,65$	$1,00 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,02$
<b>60T_250_M13</b>	$221 \pm 2$	$12,28 \pm 0,60$	$8,60 \pm 0,69$	$1,13 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,02$
<b>60T_300</b>	$354 \pm 3$	$9,04 \pm 0,70$	$4,96 \pm 0,51$	$1,55 \pm 0,06$	$0,99 \pm 0,04$
<b>60T_300_M10</b>	$33 \pm 2$	$39,50 \pm 1,03$	$35,28 \pm 0,80$	$1,03 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,01$
<b>60T_300_M13</b>	$174 \pm 2$	$15,94 \pm 0,43$	$9,18 \pm 0,55$	$1,16 \pm 0,05$	$0,86 \pm 0,03$
<b>60T_350</b>	$277 \pm 4$	$10,83 \pm 0,69$	$6,54 \pm 0,58$	$1,51 \pm 0,08$	$0,94 \pm 0,04$
<b>60T_350_M10</b>	$57 \pm 1$	$33,08 \pm 0,10$	$21,45 \pm 0,89$	$1,10 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,05$
<b>60T_350_M13</b>	$166 \pm 6$	$14,61 \pm 0,84$	$9,55 \pm 0,84$	$1,16 \pm 0,04$	$0,88 \pm 0,04$

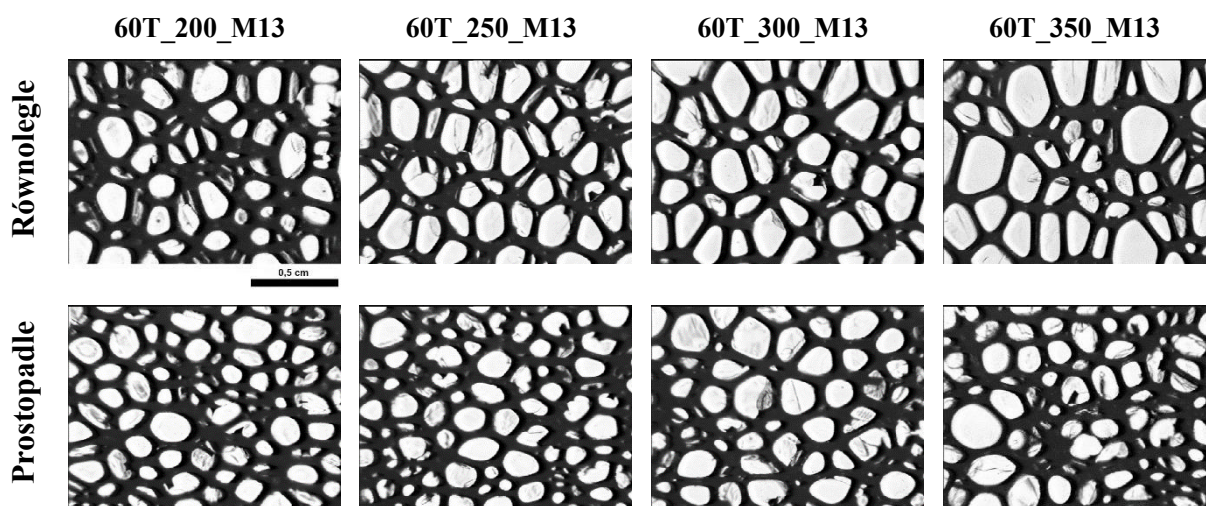
Porównując ze sobą mikrofotografie oraz parametry struktury komórkowej pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem miksera M10 oraz M13 można zauważyć, że w dużym stopniu zależą one od typu zastosowanego mieszadła. Mieszadło o większej średnicy pozwala na dłuższe mieszanie kompozycji i prowadzi do uzyskania drobnokomórkowej struktury pianek. Może to wynikać z lepszego wymieszania kompozycji w porównaniu do materiałów piankowych otrzymanych z użyciem miksera M10, co widać również na zdjęciach (Tabela 10.50), jak i mikrofotografiach otrzymanych materiałów piankowych (Rysunek 10.48, Rysunek 10.49). Gęstości komórkowe pianek PUR-PIR otrzymane z użyciem miksera M13 były między 191% a 439% wyższe niż w przypadku materiałów piankowych otrzymanych z użyciem miksera M10.

Współczynnik anizotropii pianek PUR-PIR otrzymanych z zastosowaniem urządzenia dozująco-mieszającego był niższy, niezależnie od kierunku badania niż w przypadku materiałów piankowych wytworzonych metodą okresową z użyciem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego. Zmniejszenie współczynnika anizotropii komórek w przekroju prostopadłym do kierunku wzrostu pianki do wartości między 0,78 a 0,90 może wynikać z zastosowanej linii do przesuwu formy, przez którą komórki były wydłużone w kierunku przesuwu formy. Pianki PUR-PIR otrzymane z użyciem miksera M10 miały niższy

współczynnik anizotropii komórek w przekroju równoległym do kierunku wzrostu pianki niż materiały piankowe otrzymane z zastosowaniem mieszadła M13. Podobnie jak w przypadku zmniejszenia gęstości komórkowej ten efekt może być spowodowany niedokładnym wymieszaniem składników kompozycji, prowadząc do zaburzenia procesu spieniania.

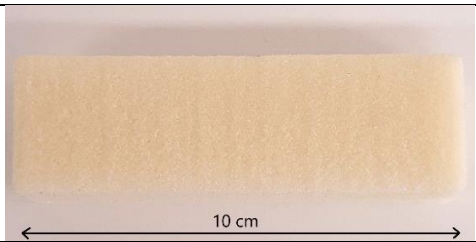


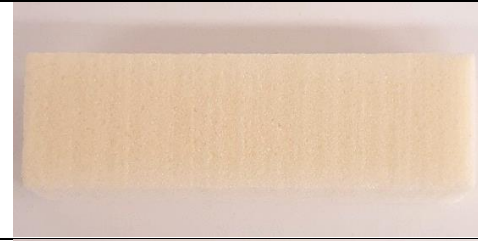






Rysunek 10.48. Mikrofotografie struktury komórkowej pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego oraz miksera M10.



Rysunek 10.49. Mikrofotografie struktury komórkowej pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego i miksera M13

Tabela 10.50. Zdjęcia pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego.

	M10	M13
60T_200_M		
60T_250_M		
60T_300_M		
60T_350_M		

Pianki PUR-PIR otrzymane z użyciem obu rodzajów mieszadeł miały zbliżone gęstości pozorne, jednak były one od  $2 \text{ kg/m}^3$  do  $3 \text{ kg/m}^3$  niższe niż pianki otrzymane z zastosowaniem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego (Tabela 10.51). Pianka 60T\_350\_M13 miała najniższą zawartość komórek zamkniętych równą 85%. Pozostałe pianki otrzymane z użyciem miksera M13 miały zbliżoną zawartość komórek zamkniętych do materiałów piankowych, otrzymanych z użyciem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego. Również chłonność wody pianki 60T\_350\_M13 była wyższa od pozostałych materiałów piankowych, co może być związane właśnie z niższą zawartością komórek zamkniętych w tym materiale piankowym, pozwalającą na łatwiejszą penetrację przez wodę. Współczynnik przewodzenia pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem miksera M13 zwiększa się wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego, podobnie jak miało to miejsce w przypadku pianek opisanych w rozdziale 10.6. Jednak otrzymane pianki PUR-PIR z zastosowaniem miksera M13 miały gorsze właściwości termoizolacyjne w porównaniu do materiałów otrzymanych metodą okresową.



Współczynnik przewodzenia ciepła był wyższy od 0,9 mW/m·K do 1,2 mW/m·K, co może wynikać z niższej gęstości komórkowej tych pianek w porównaniu do pianek otrzymanych metodą okresową. Kruchość pianek PUR-PIR zwiększała się wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego, tak jak miało to miejsce w przypadku materiałów piankowych opisanych w rozdziale 10.6. Pianki PUR-PIR otrzymane metodą ciągłą (mikser M13) charakteryzowały się wyższą kruchością o około 21% w porównaniu do materiałów piankowych otrzymanych z użyciem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego. Jeszcze większy wzrost kruchości zaobserwowano dla pianek otrzymanych z użyciem mniejszego miksera M10. Wzrost kruchości może wynikać z większych komórek pianek otrzymanych z zastosowaniem urządzenia dozująco-mieszającego w szczególności w połączeniu z mikserem M10, który prowadził do niedostatecznej homogenizacji kompozycji PUR-PIR [168].

Tabela 10.51. Wpływ indeksu izocyjanianowego na właściwości fizyczne pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego oraz miksera M13 oraz wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego.

Symbol pianki	Gęstość pozorna, kg/m <sup>3</sup>	Zawartość komórek zamkniętych, %	Chłonność wody, %	Współczynnik przewodzenia ciepła, mW/m·K	Kruchość, %
60T_200	41,5 ± 0,2	89,7 ± 1,3	2,16 ± 0,12	25,2 ± 0,3	23,66 ± 0,67
60T_200_M10	39,2 ± 0,3	82,7 ± 0,9	-	27,8 ± 0,2	45,45 ± 0,15
60T_200_M13	39,3 ± 0,4	89,2 ± 0,9	2,29 ± 0,21	26,1 ± 0,1	28,66 ± 0,76
60T_250	40,7 ± 0,1	89,5 ± 1,0	1,97 ± 0,14	25,2 ± 0,1	32,98 ± 0,70
60T_250_M10	37,5 ± 0,1	83,1 ± 1,2	-	28,6 ± 0,1	71,14 ± 0,75
60T_250_M13	37,7 ± 0,3	90,0 ± 2,0	2,31 ± 0,23	26,3 ± 0,1	40,04 ± 0,58
60T_300	39,8 ± 0,3	87,9 ± 1,2	2,10 ± 0,19	25,6 ± 0,2	43,58 ± 0,25
60T_300_M10	36,4 ± 0,1	78,8 ± 1,1	-	29,9 ± 0,4	89,23 ± 0,93
60T_300_M13	37,0 ± 0,1	88,8 ± 1,0	2,38 ± 0,02	26,7 ± 0,1	53,14 ± 0,96
60T_350	40,4 ± 0,3	88,6 ± 1,1	1,97 ± 0,11	25,8 ± 0,2	54,87 ± 0,22
60T_350_M10	38,5 ± 1,2	82,7 ± 1,6	-	28,1 ± 0,1	79,81 ± 0,99
60T_350_M13	38,0 ± 0,3	85,0 ± 1,0	2,60 ± 0,06	27,0 ± 0,2	66,52 ± 0,18

Zastosowanie miksera o mniejszej średnicy w syntezie pianek PUR-PIR wpłynęło na zmniejszenie zawartości komórek zamkniętych. Najniższą zawartością komórek zamkniętych wynoszącą 78,8% charakteryzowała się pianka 60T\_300\_M10. Pozostałe pianki miały zawartość komórek zamkniętych zbliżoną do 83%. Mniejsza gęstość komórkowa oraz mniejszy udział komórek zamkniętych wpłynął na pogorszenie właściwości termoizolacyjnych pianek,

otrzymanych z użyciem miksera M10 w porównaniu do tych otrzymanych mikserem M13. Współczynnik przewodzenia ciepła pianki 60T\_300\_M10 jest najwyższy spośród materiałów pianowych otrzymanych z użyciem miksera M10, co wynika z najniższej zawartości komórek zamkniętych w tej piance. Właściwości termoizolacyjne pozostałych pianek o zbliżonej zawartości komórek zamkniętych korelują z gęstością komórkową.

Rodzaj zastosowanego mieszadła w bardzo istotny sposób wpłynął na parametry struktury komórkowej oraz właściwości użytkowe, w szczególności współczynnik przewodzenia ciepła oraz kruchość pianek PUR-PIR podobnie jak miało to miejsce w przypadku pianek PUR. Z tego względu kolejne badania przeprowadzono wyłącznie na piankach PUR-PIR otrzymanych z użyciem miksera M13, co wynika z korzystniejszych właściwości tych materiałów.

Naprężenie przy 10% ściskaniu w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem miksera M13 było w zakresie od 219 kPa do 236 kPa (Tabela 10.52). Pianki o indeksie izocyjanianowym równym 200 oraz 250 miały zbliżone naprężenie przy 10% ściskaniu oraz moduł Younga w kierunku równoległym oraz prostopadłym do kierunku wzrostu pianki, co może wynikać z ich podobnych parametrów struktury komórkowej. Nieznacznie mniejszą wytrzymałością na ściskanie od nich charakteryzowały się pianki 60T\_300\_M13 oraz 60T\_350\_M13, równą odpowiednio 219 kPa oraz 221 kPa wynikającą prawdopodobnie z ich niższej gęstości komórkowych. Pianki otrzymane z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego miały mniejszą różnicę pomiędzy wytrzymałością na ściskanie w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku wzrostu pianki w porównaniu do materiałów piankowych, syntezowanych za pomocą wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego. Może to być spowodowane niższym współczynnikiem anizotropii w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianek otrzymanych metodą ciągłą.

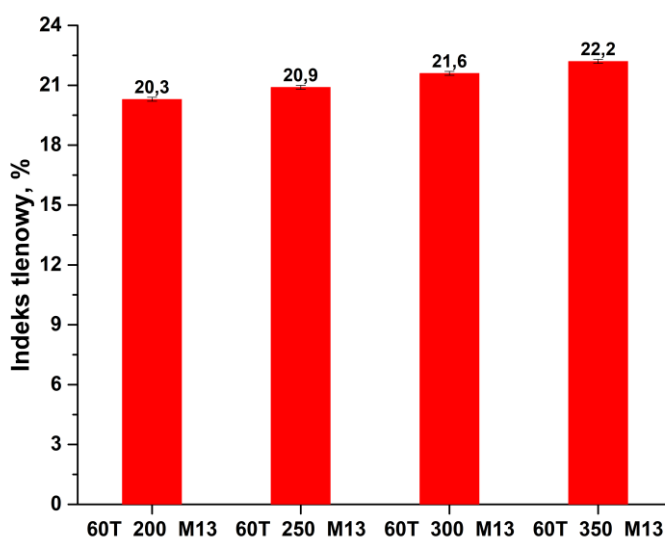
Tabela 10.52. Wpływ indeksu izocyjanianowego na naprężenie przy 10% ściskaniu pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego oraz miksera M13.

Symbol pianki	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa	Naprężenie przy 10% ściskaniu, kPa	Moduł Younga, MPa
	Równoległe do kierunku wzrostu		Prostopadle do kierunku wzrostu	
60T_200_M13	236 ± 4	6,13 ± 0,20	199 ± 6	4,56 ± 0,22
60T_250_M13	234 ± 6	6,47 ± 0,18	206 ± 7	4,50 ± 0,06
60T_300_M13	219 ± 6	5,87 ± 0,12	169 ± 10	4,17 ± 0,12
60T_350_M13	221 ± 8	6,31 ± 0,03	169 ± 9	4,44 ± 0,08



### 10.7.3. Parametry procesu spalania pianek

Indeks tlenowy pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego i miksera M13 zwiększał się wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego, podobnie jak miało to miejsce w przypadku pianek otrzymanych z zastosowaniem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego (Rysunek 10.50). Jednak w tym przypadku wartości bezwzględne LOI były niższe o około 0,2% niż dla pianek PUR-PIR badanych w rozdziale 10.6, czyli tylko nieznacznie powyżej błędu pomiarowego. Można zatem stwierdzić, że z zastosowaniem urządzenia dozująco-mieszającego możliwe jest wytwarzanie pianki PUR-PIR charakteryzującej się porównywalnymi wartościami LOI do materiałów piankowych otrzymanych z użyciem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego.

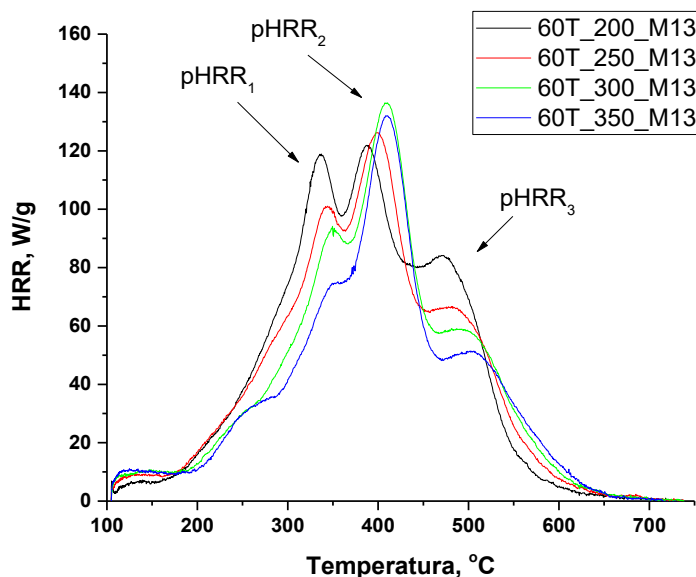


Rysunek 10.50. Indeks tlenowy pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego i miksera M13.

Termiczny rozkład pianek PUR-PIR otrzymanych z zastosowaniem urządzenia dozująco-mieszającego zachodzi głównie w 3 etapach, podobnie jak miało to miejsce dla materiałów piankowych otrzymanych metodą okresową (Rysunek 10.51). Różnica wynika tylko z niecałkowitego zaniknięcia  $pHRR_1$  w 60T\_350. Temperatury, w których osiągane są maksymalne szybkości wydzielania ciepła pianek PUR-PIR są zbliżone do wartości osiąganych przez pianki opisane w rozdziale 10.6. Również wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego zmniejszają się piki  $pHRR_1$  i  $pHRR_3$  oraz zwiększa  $pHRR_2$ . Wartości pików  $pHRR_1$  dla pianek otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego są nieznacznie niższe niż w przypadku pianek wytworzonych z zastosowaniem wysokoobrotowego mieszadła

mechanicznego. Maksymalne szybkości wydzielania ciepła w drugim i trzecim etapie są już zbliżone niezależnie od metody syntezy materiałów piankowych.

Całkowita ilość wydzielanego ciepła maleje wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego tak jak dla pianek PUR-PIR opisanych w rozdziale 10.6 (Tabela 10.53). Jednakże, wartości THR pianek o tym samym indeksie izocyjanianowym otrzymanych z zastosowaniem urządzenia dozująco-mieszającego są podwyższone od 0,5 kJ/g do 1,0 kJ/g.



Rysunek 10.51. Krzywe szybkości wydzielania ciepła z analizy PCFC pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego.

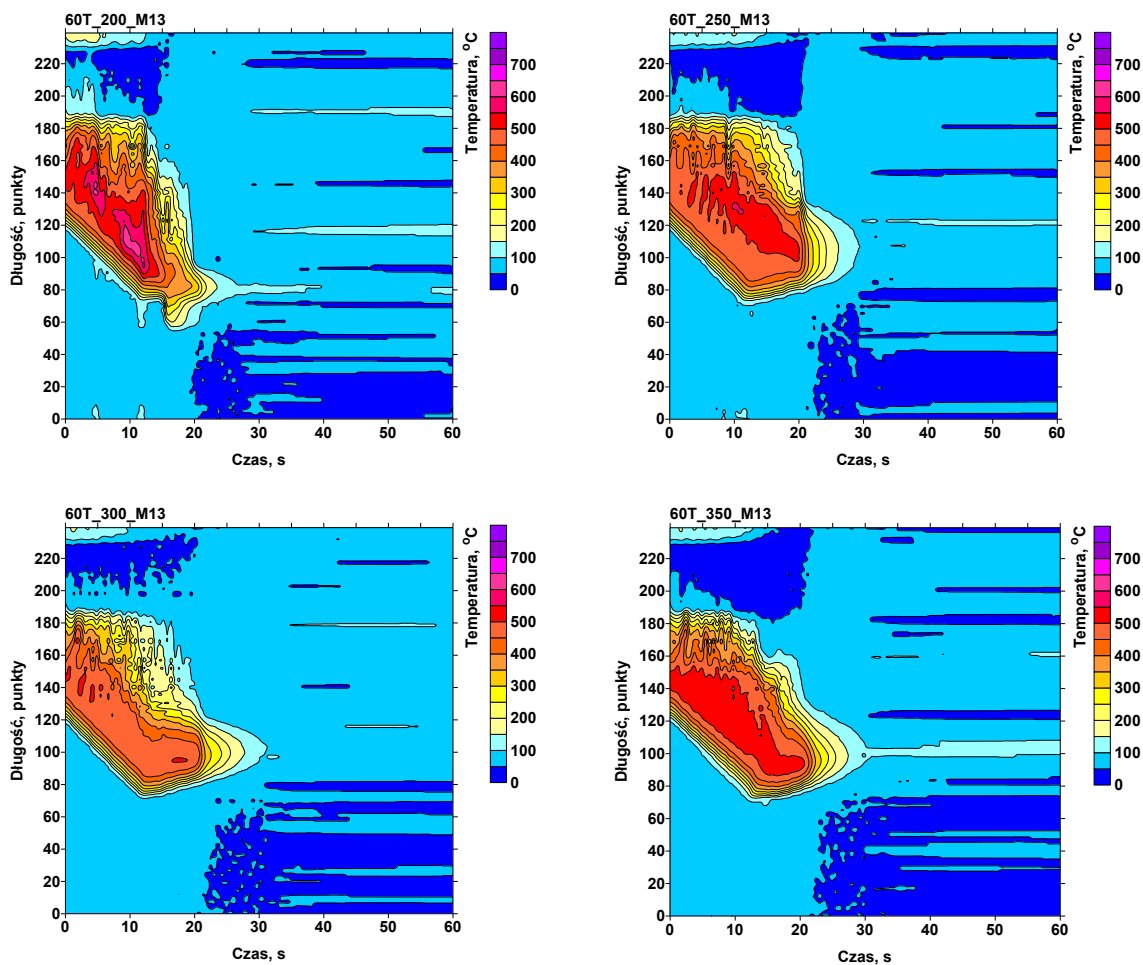
Tabela 10.53. Wpływ indeksu izocyjanianowego na parametry procesu spalania z analizy PCFC bio-pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego oraz wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego.

Symbol pianki	THR, kJ/g	HRC, J/g·K	T <sub>1</sub> , °C	pHRR <sub>1</sub> , W/g	T <sub>2</sub> , °C	pHRR <sub>2</sub> , W/g	T <sub>3</sub> , °C	pHRR <sub>3</sub> , W/g
60T_200	26,5 ± 0,5	137 ± 6	340 ± 8	116,9 ± 7,7	390 ± 6	124,9 ± 5,9	468 ± 1	83,0 ± 5,1
60T_200_M13	27,0 ± 0,6	143 ± 8	339 ± 5	124,1 ± 6,0	386 ± 4	127,8 ± 7,9	471 ± 6	86,7 ± 2,3
60T_250	24,9 ± 0,3	146 ± 8	342 ± 3	101,2 ± 3,8	399 ± 2	133,7 ± 6,4	482 ± 2	62,2 ± 1,3
60T_250_M13	25,9 ± 0,6	142 ± 6	342 ± 3	103,8 ± 4,2	397 ± 2	129,7 ± 5,1	480 ± 4	68,1 ± 2,2
60T_300	22,8 ± 0,5	145 ± 3	354 ± 5	87,0 ± 7,4	403 ± 3	134,1 ± 1,7	493 ± 5	57,7 ± 1,8
60T_300_M13	23,7 ± 0,2	147 ± 2	350 ± 1	95,1 ± 2,1	403 ± 4	134,3 ± 3,0	489 ± 6	61,4 ± 3,9
60T_350	22,1 ± 0,4	150 ± 6	-	-	412 ± 3	137,1 ± 5,8	507 ± 2	50,7 ± 1,9
60T_350_M13	22,9 ± 0,7	150 ± 7	350 ± 3	73,5 ± 1,8	411 ± 3	136,5 ± 6,4	504 ± 1	51,3 ± 1,3

Przebieg procesu spalania pianek PUR-PIR wytworzonych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego był również analizowany z użyciem kamery termowizyjnej (Tabela 10.54). Maksymalna oraz średnia maksymalnych temperatur podczas procesu spalania zmniejszała się wraz ze wzrostem indeksu izocyjanianowego. Wyjątkiem jest pianka 60T\_350\_M13, dla której średnia maksymalnych temperatur zwiększyła się o 14°C, co można zauważyć również na przedstawionych termogramach (Rysunek 10.52). Wydłużeniu uległ czas potrzebny na spalenie 5 cm próbki z 8 s dla pianki 60T\_200\_M13 do 14 s dla 60T\_350\_M13. Porównując ze sobą parametry procesu spalania pianek PUR-PIR otrzymanych różnymi metodami można stwierdzić, że metoda wytwarzania opisanych pianek PUR-PIR nie wpływa znacząco na ich proces spalania.

Tabela 10.54. Wpływ indeksu izocyjanianowego na parametry procesu spalania po analizie pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego z użyciem kamery termowizyjnej.

<b>Symbol pianki</b>	<b>T<sub>m</sub>, °C</b>	<b>T<sub>śm</sub>, °C</b>	<b>t<sub>s</sub>, s</b>	<b>Średnia powierzchnia pików temperaturowych</b>
<b>60T_200</b>	634 ± 13	531 ± 8	9 ± 1	40130 ± 674
<b>60T_200_M13</b>	636 ± 11	546 ± 6	8 ± 1	41756 ± 861
<b>60T_250</b>	610 ± 10	526 ± 14	11 ± 1	39276 ± 842
<b>60T_250_M13</b>	601 ± 11	530 ± 7	9 ± 1	40537 ± 763
<b>60T_300</b>	594 ± 9	509 ± 12	11 ± 1	38030 ± 711
<b>60T_300_M13</b>	584 ± 7	499 ± 9	12 ± 1	39041 ± 975
<b>60T_350</b>	587 ± 11	506 ± 9	13 ± 2	37387 ± 925
<b>60T_350_M13</b>	583 ± 6	513 ± 9	14 ± 1	37583 ± 939



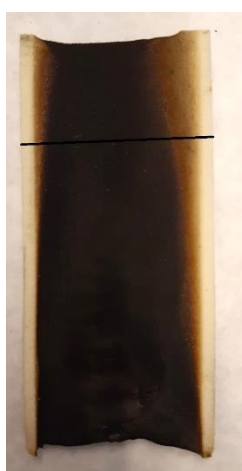
Rysunek 10.52. Termogramy pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego.

Pianki PUR-PIR zostały poddane badaniu reakcji na ogień metodą pojedynczego płomienia (Tabela 10.55). Rysunek 10.53 przedstawia zdjęcia materiałów piankowych po spalaniu. Widać na nich, że pianki PUR-PIR o indeksach izocyjanianowych 200 oraz 250 uległy całkowitemu spalaniu, natomiast otrzymane materiały piankowe o wyższych indeksach izocyjanianowych wykazywały właściwości samogasnące. Podczas procesu spalania z próbek nie kapąły krople, które mogłyby zapalić bibułę znajdującą się pod materiałem piankowym. W przypadku pianek PUR-PIR o indeksach izocyjanianowych 300 oraz 350 próbki uległy samozgaśnięciu w czasie poniżej 20 s, a zasięg płomienia nie przekroczył 15 cm, zatem materiały te charakteryzują się klasą palności E według normy PN-EN 13501-1 (materiał samogasnący i nierozprzestrzeniający ognia). Z tego względu te materiały spełniają wymogi bezpieczeństwa dla materiałów budowlanych. Dodatkowo wzrost indeksu izocyjanianowego powodował zmniejszenie zasięgu płomienia, a także czas do samozgaśnięcia, co wynika ze zwiększenia udziału pierścieni izocyjanurowych w materiale promujących tworzenie ochronnej

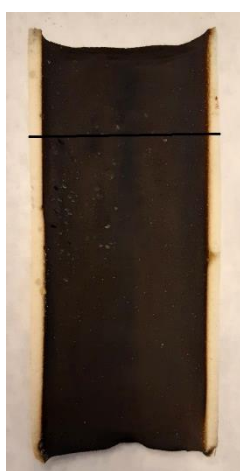
zwęgliny. Pozostałe materiały piankowe, które uległy całkowitemu spaleniu można zaliczyć do najniższej klasy palności F, która wyklucza zastosowanie ich w budownictwie.

Tabela 10.55. Wyniki badania reakcji na ogień pianek PUR-PIR otrzymanych z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego.

Symbol pianki	Zasięg płomienia, cm	Czas do samozgaśnięcia, s	Klasa palności
60T_200_M13	Spalenie całkowite	-	F
60T_250_M13	Spalenie całkowite	-	F
60T_300_M13	14,5 ± 1,0	17,7 ± 1,0	E
60T_350_M13	9,5 ± 1,0	15,5 ± 1,0	E



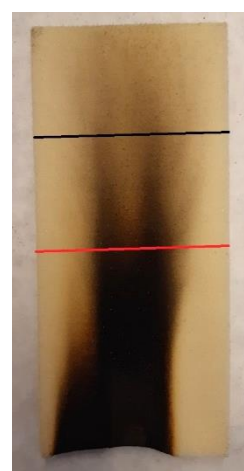
60T\_200\_M13



60T\_250\_M13



60T\_300\_M13



60T\_350\_M13

Rysunek 10.53. Zdjęcia pianek PUR-PIR po badaniu reakcji na ogień. Czarna linia wyznacza długość 15 cm od miejsca przyłożenia palnika, czerwona linia wyznacza zasięg płomienia.



## 11. Podsumowanie i wnioski z badań własnych

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących zamkniętokomórkowych sztywnych bio-pianek poliuretanowych oraz pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych sformułowano następujące wnioski:

- Bio-poliiole otrzymane z oleju rzepakowego przez epoksydację i otwarcie pierścieni oksiranowych 1.6-heksanodiolom oraz przez transestryfikację trietanolaminą mogą częściowo zastępować poliiole petrochemiczne w kompozycjach do otrzymywania materiałów piankowych o korzystnych właściwościach użytkowych.
- Zastosowane addytywne substancje zmniejszające palność (TEP, DMPP, CT901) zatrzymują rodnikowe reakcje utleniania działając głównie w fazie gazowej, o czym świadczy podwyższone wydzielanie dymu podczas procesu spalania w porównaniu do pianek niemodyfikowanych.
- Materiały piankowe bez udziału bio-poliolu charakteryzują się bardziej korzystnymi parametrami procesu spalania w porównaniu do bio-pianek, co może wynikać z większej ilości wydzielanego ciepła przez użyte bio-poliiole w porównaniu do poliolu petrochemicznego.
- Masowy udział fosforu w addytywnych oraz reaktywnych substancjach zmniejszających palność znacząco wpływa na efektywność zmniejszenia palności.
- Reaktywne substancje zmniejszające palność RE oraz RM działają głównie w fazie skondensowanej, o czym świadczy zwiększona pozostałość po spalaniu, jak i zmniejszone wydzielanie dymu podczas spalania pianek PUR.
- Układy złożone z DMPP oraz RM wpływają najbardziej znacząco na zmniejszenie palności pianek PUR, co może wynikać z różnego mechanizmu działania tych substancji oraz wyższej zawartości fosforu w RM niż w RE.
- Otrzymane metodą ciągłą (z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego) SPPUR modyfikowane DMPP i RM, charakteryzujące się klasą palności E i o właściwościach zbliżonych do materiałów wytworzonych z zastosowaniem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego, wymagały korekty układu katalitycznego kompozycji, z której otrzymano materiały piankowe metodą okresową.
- Rodzaj zastosowanego w kompozycji piankowej poroforu fizycznego istotnie wpływa na współczynnik przewodzenia ciepła produktu, co jest związane z transportem ciepła przez gaz zamknięty w komórkach pianki.

- SPPUR zawierające fluorowane olefiny jako porofor fizyczny charakteryzują się korzystniejszymi parametrami procesu spalania w porównaniu do pianek z cyklopentanem.
- Proszkowe substancje zmniejszające palność (ATH i AHP) wpływają na znaczny wzrost gęstości pozornej oraz kruchości otrzymanych materiałów piankowych.
- Połączenie ATH oraz AHP jest korzystne, szczególnie w stosunku 20:10 oraz 15:15, ponieważ:
  - a) zmniejszanie stosunku ATH:AHP w recepturze SPPUR powoduje wzrost indeksu tlenowego oraz zmniejszenie całkowitego wydzielonego ciepła, lecz także zwiększenie szybkości wydzielania ciepła w najszybszym etapie rozkładu pianki, szybkości spalania, a także maksymalnych temperatur podczas spalania;
  - b) w/w stosunek SZP jest korzystny z punktu widzenia ekonomicznego, gdyż ATH jest tańszy niż AHP.
- Zastąpienie do 80% polioliu petrochemicznego przez TRE\_TEA w kompozycji PUR-PIR wpływa korzystnie na tworzenie się pierścieni izocyjanurowych, co skutkuje ograniczeniem intensywności procesu spalania.
- Udział 60% bio-polioliu TRE\_TEA w kompozycji PUR-PIR umożliwia otrzymanie najkorzystniejszej struktury komórkowej materiałów piankowych. Równocześnie otrzymane pianki miały najniższy współczynnik przewodzenia ciepła spośród bio-pianek, zbliżony do pianki referencyjnej.
- Wzrost udziału bio-polioliu TRE\_TEA oraz indeksu izocyjanianowego wpływa na zwiększenie stabilności termicznej pianek PUR-PIR.
- Wzrost indeksu izocyjanianowego w kompozycji PUR-PIR powoduje zwiększenie indeksu tlenowego otrzymanych pianek, a także zmniejszenie całkowitego wydzielonego ciepła oraz temperatury podczas procesu ich spalania.
- Rodzaj miksera i czas przebywania kompozycji piankowych w mikserze w dużym stopniu wpływają na właściwości użytkowe otrzymanych SPPUR, jak i pianek PUR-PIR otrzymanych metodą ciągłą.
- Z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego pozwalającego na prowadzenie procesu spieniania metodą ciągłą możliwe jest otrzymanie jakościowo dobrych pianek PUR-PIR, które mogą zostać zastosowane w budownictwie ze względu na klasę palności E.
- Metodą ciągłą można otrzymać pianki PIR-PIR o zbliżonych parametrach procesu spalania w porównaniu do pianek wytworzonych z zastosowaniem metody okresowej.



## Streszczenie

Niniejsza praca doktorska pt. „Termoizolacyjne bio-pianki poliuretanowe o zmniejszonej palności” składa się z dwóch części: przeglądu literatury oraz badań własnych. W pierwszej części wykonano analizę najnowszej literatury dotyczącej obecnie stosowanych substancji zmniejszających palność, jak i aktualnych trendów w wytwarzaniu trudnopalnych sztywnych pianek poliuretanowych (SPPUR) oraz poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR). Przedstawiono również podstawowe surowce stosowane w produkcji poliuretanowych materiałów piankowych ze szczególnym uwzględnieniem polioli pochodzących ze źródeł odnawialnych.

Badania własne dotyczyły modyfikacji kompozycji SPPUR wybranymi substancjami zmniejszającymi palność i ocenie ich wpływu na właściwości użytkowe oraz parametry procesu spalania materiałów piankowych. W recepturach SPPUR 40% polioli petrochemicznego zostało zastąpione przez bio-poliol otrzymany w wyniku epoksydacji wiązań nienasyconych w oleju rzepakowym, a następnie otwarcia pierścieni oksiranowych 1.6-heksanodiolem. Wytworzono również pianki PUR-PIR z różnym udziałem bio-poliolu otrzymanego w wyniku transestryfikacji oleju rzepakowego trietanolaminą (TRE-TEA). Pianki PUR-PIR miały indeks izocyjanianowy równy 150, 200, 250, 300 oraz 350. W badaniach użyto ciekłe addytywne, reaktywne oraz proszkowe substancje zmniejszające palność. Kompozycje piankowe zostały zmodyfikowane hybrydowymi układami wymieniowych substancji zmniejszających palność. Zastosowano układy addytywno-reaktywne oraz addytywno-proszkowe w celu osiągnięcia korzystniejszego efektu ograniczenia palności.

Kompozycje o najkorzystniejszych właściwościach użytkowych oraz parametrach procesu spalania zostały wybrane do otrzymywania materiałów piankowych metodą ciągłą z użyciem urządzenia dozująco-mieszającego. Wybrano kompozycję SPPUR modyfikowaną układem addytywno-reaktywnych substancji zmniejszających palność oraz pianki PUR-PIR z udziałem 60% bio-poliolu TRE-TEA o indeksach izocyjanianowych 200, 250, 300, 350. Otrzymane metodą ciągłą SPPUR oraz pianki PUR-PIR miały właściwości zbliżone do materiałów wytworzonych z zastosowaniem wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego. Modyfikowana SPPUR oraz pianki PUR-PIR o indeksach izocyjanianowych 300 oraz 350 charakteryzowały się klasą palności E, która jest wymagana dla materiałów termoizolacyjnych stosowanych w budownictwie. Jednak wybrane kompozycje wymagały korekty układu katalitycznego, polegającej na zmniejszeniu ich reaktywności, w celu ograniczenia problemów podczas procesu spieniania.

## Abstract

This PhD thesis entitled "Thermal Insulation Bio-Polyurethane Foams with Reduced Flammability" consists of a literature review and original research. The first part analyses the latest literature on currently used flame retardants and the latest trends in producing flame-resistant rigid polyurethane foams (SPPUR) and polyurethane-polyisocyanurate foams (PUR-PIR). It also presents the basic raw materials used to produce polyurethane foam, particularly polyols derived from renewable sources.

The original research focused on modifying the composition of SPPUR with selected flame retardants and assessing their impact on the performance properties and combustion parameters of foam materials. In the SPPUR formulations, 40% of the petrochemical polyol was replaced by bio-polyol obtained through the epoxidation of unsaturated bonds in rapeseed oil, followed by the opening of oxirane rings with 1.6-hexanediol. PUR-PIR foams were also produced with varying amounts of bio-polyol obtained through the transesterification of rapeseed oil with triethanolamine (TRE-TEA). The PUR-PIR foams had isocyanate index of 150, 200, 250, 300, and 350. The studies used liquid additive, reactive, and powder flame retardants. The foam compositions with hybrid systems of flame retardants were modified. Additive-reactive and additive-powder systems were used to achieve a more favourable flame retardant effect.

The compositions with the most favourable performance properties and combustion parameters, were chosen for the continuous production of foam materials using a dosing-mixing machine. The following compositions: SPPUR modified with an additive-reactive flame retardant system and PUR-PIR foams with 60% TRE-TEA bio-polyol and isocyanate index of 200, 250, 300, and 350 have been selected. The continuously produced SPPUR and PUR-PIR foams had properties similar to materials produced using a high-speed mechanical stirrer. The modified SPPUR and PUR-PIR foams with isocyanate indexes 300 and 350 were characterized by flammability class E, which is required for thermal insulation materials used in construction. However, the selected compositions required an adjustment of the catalytic system, involving a reduction in their reactivity, to eliminate issues during the foaming process.

## Bibliografia

1. Kuranchie, C.; Yaya, A.; Bensah, Y.D. The effect of natural fibre reinforcement on polyurethane composite foams – A review. *Sci. African* **2021**, *11*, doi:10.1016/j.sciaf.2021.e00722.
2. Kurańska, M.; Beneš, H.; Sałasińska, K.; Prociak, A.; Malewska, E.; Polaczek, K. Development and Characterization of “Green Open-Cell Polyurethane Foams” with Reduced Flammability. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 5459, doi:10.3390/ma13235459.
3. Uram, K.; Prociak, A.; Kurańska, M. Influence of the chemical structure of rapeseed oil-based polyols on selected properties of polyurethane foams. *Polimery* **2020**, *65*, 698–707, doi:10.14314/polimery.2020.10.5.
4. Sarver, J.A.; Kiran, E. Foaming of polymers with carbon dioxide – The year-in-review – 2019. *J. Supercrit. Fluids* **2021**, *173*, 105166, doi:10.1016/j.supflu.2021.105166.
5. Somarathna, H.M.C.C.; Raman, S.N.; Mohotti, D.; Mutalib, A.A.; Badri, K.H. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *190*, 995–1014, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.09.166.
6. Rynek materiałów poliuretanych, <https://www.marketsandmarkets.com> (dostęp: 28.02.2024).
7. Prognoza produkcji poliuretanów 2015-2030 <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/> (dostęp: 12.03.2024).
8. Peyrton, J.; Avérous, L. Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2021**, *145*, 100608, doi:10.1016/j.mser.2021.100608.
9. Rynek poliuretanów <https://www.factmr.com/report/polyurethane-market> (dostęp: 01.03.2024).
10. Sałasińska, K.; Leszczyńska, M.; Celiński, M.; Kozikowski, P.; Kowiorski, K.; Lipińska, L. Burning Behaviour of Rigid Polyurethane Foams with Histidine and Modified Graphene Oxide. *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 1184, doi:10.3390/ma14051184.
11. Kurańska, M.; Barczewski, M.; Uram, K.; Lewandowski, K.; Prociak, A.; Michałowski, S. Basalt waste management in the production of highly effective porous polyurethane composites for thermal insulating applications. *Polym. Test.* **2019**, *76*, 90–100, doi:10.1016/j.polymertesting.2019.02.008.
12. Wang, S.; Qian, L.; Xin, F. The synergistic flame-retardant behaviors of pentaerythritol phosphate and expandable graphite in rigid polyurethane foams. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, 329–336, doi:10.1002/pc.23939.
13. Kirpluks, M.; Vanags, E.; Abolins, A.; Michałowski, S.; Fridrihsone, A.; Cabulis, U. High functionality bio-polyols from tall oil and rigid polyurethane foams formulated solely using bio-polyols. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 38–53, doi:10.3390/MA13081985.
14. Salasinska, K.; Borucka, M.; Leszczyńska, M.; Zatorski, W.; Celiński, M.; Gajek, A.; Ryszkowska, J. Analysis of flammability and smoke emission of rigid polyurethane foams modified with nanoparticles and halogen-free fire retardants. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *130*, 131–141, doi:10.1007/s10973-017-6294-4.

15. Stec, A.A.; Hull, T.R. Assessment of the fire toxicity of building insulation materials. *Energy Build.* **2011**, *43*, 498–506, doi:10.1016/j.enbuild.2010.10.015.
16. Aniceto, J.P.S.; Portugal, I.; Silva, C.M. Biomass-Based Polyols through Oxypropylation Reaction. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1358–1368, doi:10.1002/cssc.201200032.
17. Zhang, C.; Kessler, M.R. Bio-based polyurethane foam made from compatible blends of vegetable-oil-based polyol and petroleum-based polyol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 743–749, doi:10.1021/acssuschemeng.5b00049.
18. Wielkość rynku i trendy w zakresie bio-polioli z olejów roślinnych, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/natural-oil-polyols-nop-market> (dostęp: 15.03.2024).
19. Akindoyo, J.O.; Beg, M.D.H.; Ghazali, S.; Islam, M.R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A.R. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 114453–114482, doi:10.1039/C6RA14525F.
20. Sonnenschein, M.F. *Polyurethanes - Science, Technology, Markets, and Trends*; Wiley: Midland, 2021; ISBN 9781119669418.
21. Das, A.; Mahanwar, P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2020**, *3*, 93–101, doi:10.1016/j.aiepr.2020.07.002.
22. Kaikade, D.S.; Sabnis, A.S. Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols: a review. *Polym. Bull.* **2023**, *80*, 2239–2261, doi:10.1007/s00289-022-04155-9.
23. Dworakowska, S.; Cornille, A.; Bogdal, D.; Boutevin, B.; Caillol, S. Thiol-Ene Coupling of High Oleic Sunflower Oil towards Application in the Modification of Flexible Polyurethane Foams. *Materials (Basel)*. **2022**, *15*, 628, doi:10.3390/ma15020628.
24. Kaur, R.; Singh, P.; Tanwar, S.; Varshney, G.; Yadav, S. Assessment of Bio-Based Polyurethanes: Perspective on Applications and Bio-Degradation. *Macromol* **2022**, *2*, 284–314, doi:10.3390/macromol2030019.
25. Beverte, I.; Shtrauss, V.; Kalpinsh, A.; Lomanovskis, U.; Cabulis, U.; Sevastyanova, I.; Gaidukovs, S. Dielectric permittivity of rigid rapeseed oil polyol polyurethane biofoams and petrochemical foams at low frequencies. *J. Renew. Mater.* **2020**, *8*, 1151–1170, doi:10.32604/jrm.2020.010215.
26. Tan, S.; Abraham, T.; Ference, D.; Macosko, C.W. Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52*, 2840–2846, doi:10.1016/j.polymer.2011.04.040.
27. Bresolin, D.; Valério, A.; de Oliveira, D.; Lenzi, M.K.; Sayer, C.; de Araújo, P.H.H. Polyurethane Foams Based on Biopolyols from Castor Oil and Glycerol. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26*, 2467–2475, doi:10.1007/s10924-017-1138-7.
28. Dzulkipli, M.H.; Yahya, M.Y.; Majid, R.A. Fire retardancy, thermal, and physico-mechanical properties of semi-rigid water-blown polyurethane foam from palm oil-based polyol. *Cell. Polym.* **2022**, *41*, 103–118, doi:10.1177/02624893211061633.
29. Malewska, E.; Kirpluks, M.; Słota, J.; Banaś, J.; Kurańska, M. Open-cell bio-based polyurethane foams modified with biopolyols from non-edible oilseed radish oil. *Clean Technol. Environ. Policy* **2024**, doi:10.1007/s10098-024-02740-2.
30. Borowicz, M.; Paciorek-Sadowska, J.; Isbrandt, M. Synthesis and application of new bio-polyols based on mustard oil for the production of selected polyurethane materials.

- Ind. Crops Prod.* **2020**, *155*, 112831, doi:10.1016/j.indcrop.2020.112831.
31. Ekkaphan, P.; Sooksai, S.; Chantarasiri, N.; Petsom, A. Bio-Based Polyols from Seed Oils for Water-Blown Rigid Polyurethane Foam Preparation. *Int. J. Polym. Sci.* **2016**, *2016*, doi:10.1155/2016/4909857.
  32. Enderus, N.F.; Tahir, S.M. Green waste cooking oil-based rigid polyurethane foam. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *271*, doi:10.1088/1757-899X/271/1/012062.
  33. Formela, K.; Kurańska, M.; Barczewski, M. Recent Advances in Development of Waste-Based Polymer Materials: A Review. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, 1050, doi:10.3390/polym14051050.
  34. Kurańska, M.; Malewska, E. Waste cooking oil as starting resource to produce biopolyol - analysis of transesterification process using gel permeation chromatography. *Ind. Crops Prod.* **2021**, *162*, 1–8, doi:10.1016/j.indcrop.2021.113294.
  35. Bo, G.; Xu, X.; Tian, X.; Wu, J.; He, X.; Xu, L.; Yan, Y. Enhancing the flame retardancy for castor oil-based rigid polyurethane foams via silica aerogel. *J. Non. Cryst. Solids* **2021**, *562*, 120783, doi:10.1016/j.jnoncrsol.2021.120783.
  36. Kurańska, M.; Malewska, E.; Ożóg, H.; Sędzimir, J.; Put, A.; Kowalik, N.; Michałowski, S.; Zemła, M.; Kucała, M.; Prociak, A. Open-Cell Spray Polyurethane Foams Based on Biopolyols from Fruit Seed Oils. *Polymers (Basel)*. **2024**, *16*, 1145, doi:10.3390/polym16081145.
  37. de Haro, J.C.; López-Pedrajas, D.; Pérez, Á.; Rodríguez, J.F.; Carmona, M. Synthesis of rigid polyurethane foams from phosphorylated biopolyols. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26*, 3174–3183, doi:10.1007/s11356-017-9765-z.
  38. Kirpluks, M.; Kalnbunde, D.; Benes, H.; Cabulis, U. Natural oil based highly functional polyols as feedstock for rigid polyurethane foam thermal insulation. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *122*, 627–636, doi:10.1016/j.indcrop.2018.06.040.
  39. Horak, P.; Benes, H. Polyurethane foams based entirely on recycled polyols derived from natural oils. *Polimery* **2015**, *60*, 579–585, doi:10.14314/polimery.2015.579.
  40. Kurańska, M.; Beneš, H.; Prociak, A.; Trhlíková, O.; Walterová, Z.; Stochlińska, W. Investigation of epoxidation of used cooking oils with homogeneous and heterogeneous catalysts. *J. Clean. Prod.* **2019**, *236*, 117615, doi:10.1016/j.jclepro.2019.117615.
  41. Rhein, M.; Demharter, A.; Felker, B.; Meier, M.A.R. A Fully Biobased Aromatic Polyester Polyol for Polyisocyanurate Rigid Foams: Poly(diethylene furanoate). *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 6514–6520, doi:10.1021/acsapm.2c00922.
  42. Kurańska, M.; Polaczek, K.; Auguscik-Krolikowska, M.; Prociak, A.; Ryszkowska, J. Open-cell polyurethane foams based on modified used cooking oil. *Polimery* **2020**, *65*, 216–225, doi:10.14314/polimery.2020.3.6.
  43. Cinelli, P.; Anguillesi, I.; Lazzeri, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1174–1184, doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.04.005.
  44. Mohammadpour, R.; Mir Mohamad Sadeghi, G. Effects of some material parameters on lignin biopolymer liquefaction by microwave heating. *Iran. Polym. J. (English Ed.)* **2020**, *29*, 147–159, doi:10.1007/s13726-019-00780-w.
  45. Gama, N. V.; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A. Polyurethane foams: Past, present, and future. *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, doi:10.3390/ma11101841.

46. Gosz, K.; Kosmela, P.; Hejna, A.; Gajowiec, G.; Piszczyk, Ł. Biopolyols obtained via microwave-assisted liquefaction of lignin: structure, rheological, physical and thermal properties. *Wood Sci. Technol.* **2018**, *52*, 599–617, doi:10.1007/s00226-018-0991-4.
47. Swinarew, B. Poliuretany – nowoczesne wszechstronne materiały. Część I – charakterystyka ogólna. *Przetwórstwo Tworzyw* **2014**, *3*, 252–259.
48. Lee, S.T.; Ramesh, N.S. *Polymeric foams*; CRC Press, 2004; ISBN 0849317282.
49. Brzeźnicki, S.; Bonczarowska, M. Occupational exposure to selected isocyanates in Polish industry. *Med. Pr.* **2015**, *66*, 291–301, doi:10.13075/mp.5893.00020.
50. Kirpluks, M.; Cabulis, U.; Avots, A. Flammability of Bio-Based Rigid Polyurethane Foam as Sustainable Thermal Insulation Material. In *Insulation Materials in Context of Sustainability*; InTech, 2016; Vol. i, p. 13.
51. Javaid, M.A.; Rizwan, M.; Khera, R.A.; Zia, K.M.; Saito, K.; Zuber, M.; Iqbal, J.; Langer, P. Thermal degradation behavior and X-ray diffraction studies of chitosan based polyurethane bio-nanocomposites using different diisocyanates. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *117*, 762–772, doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.05.209.
52. Heath, R. *Isocyanate-Based Polymers: Polyurethanes, Polyureas, Polyisocyanurates, and their Copolymers*; Elsevier Ltd, 2017; ISBN 9780323358248.
53. Chattopadhyay, D.K.; Webster, D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1068–1133, doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002.
54. Prociak, A.; Rokicki, G.; Ryszkowska, J. *Materiały poliuretanowe*; Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014; ISBN 9788301187842.
55. Delebecq, E.; Pascault, J.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118, doi:10.1021/cr300195n.
56. Weil, E.D.; Levchik, S. V. Commercial flame retardancy of polyurethanes. *J. Fire Sci.* **2004**, *22*, 183–210, doi:10.1177/0734904104040259.
57. Sridaeng, D.; Jitaree, W.; Thiampanya, P.; Chantarasiri, N. Preparation of rigid polyurethane foams using low-emission catalysts derived from metal acetates and ethanolamine. *e-Polymers* **2016**, *16*, 265–275, doi:10.1515/epoly-2016-0021.
58. Suzuki, T.; Tokumoto, K.; Takahashi, Y.; Kiso, H.; Van Maris, R.; Tucker, J. Zero Emission Polyurethane Catalyst. *TOSOH Res. Technol. Rev.* **2013**, *57*, 13–21.
59. Materiały promocyjne NIAx, <https://www.momentive.com/en-us/categories/urethane-additives/niax-catalyst-a-1> (dostęp 13.03.2024).
60. Chojnacki, J.A.; Sabram, K.A. Silicone surfactants for rigid polyurethane foam made with third generation blowing agents, Patent EP 0877045 A1 1998.
61. Szycher, M. *Handbook of polyurethanes*; CRC Press, 2013; ISBN 978-1-4757-6920-3.
62. Wianowski, L.; Bialkowska, A.; Dobrowolski, L.; Zarzyka, I. Physical blowing agents for polyurethanes. *Polimery* **2020**, *65*, 83–94, doi:10.14314/polimery.2020.2.1.
63. Modesti, M.; Lorenzetti, A. Halogen-free flame retardants for polymeric foams. *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *78*, 167–173, doi:10.1016/S0141-3910(02)00130-1.
64. Yakushin, V.; Cabulis, U.; Fridrihsone, V.; Kravchenko, S.; Pauliks, R. Properties of

- polyurethane foam with fourth-generation blowing agent. *E-Polymers* **2021**, *21*, 763–769, doi:10.1515/epoly-2021-0081.
65. Dz.U. 1992 nr 98 poz. 490 Protokół Montrealski w sprawie substancji zubażających waznę oznową 1992.
  66. Dz.U. 2002 nr 203 poz. 1683 i 1684 Protokół z Kioto do Ramowej konwencji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu 2005.
  67. Hurley, M.J.; Gottuk, D.; Hall, J.R.; Harada, K.; Kuligowski, E.; Puchovsky, M.; Torero, J.; Watts, J.M.; Wiczorek, C. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*; Hurley, M.J., Gottuk, D., Hall, J.R., Harada, K., Kuligowski, E., Puchovsky, M., Torero, J., Watts, J.M., Wiczorek, C., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2016; ISBN 978-1-4939-2564-3.
  68. Levchik, S. V.; Weil, E.D. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes - A review of the recent literature. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1585–1610, doi:10.1002/pi.1314.
  69. Liu, Y.; Gao, Y.; Wang, Q.; Lin, W. The synergistic effect of layered double hydroxides with other flame retardant additives for polymer nanocomposites: a critical review. *Dalt. Trans.* **2018**, *47*, 14827–14840, doi:10.1039/C8DT02949K.
  70. Shaw, S.D.; Blum, A.; Weber, R.; Kannan, K.; Rich, D.; Lucas, D.; Koshland, C.P.; Dobraca, D.; Hanson, S.; Birnbaum, L.S. Halogenated flame retardants: Do the fire safety benefits justify the risks? *Rev. Environ. Health* **2010**, *25*, 261–305, doi:10.1515/REVEH.2010.25.4.261.
  71. Plaisance, H.; Raffy, G.; Le Bot, B.; Bossanne, E.; Rawas, C.; Cardin, P.; Desauziers, V. Characteristics of Tris(chloropropyl)phosphate (TCPP) emission from upholstered furniture in offices and consequence on indoor air quality. *Build. Environ.* **2022**, *219*, 109156, doi:10.1016/j.buildenv.2022.109156.
  72. Sienkiewicz, A.; Czub, P. Flame retardancy of biobased composites—research development. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 1–30, doi:10.3390/ma13225253.
  73. Antonopoulou, M.; Vlastos, D.; Dormousoglou, M.; Bouras, S.; Varela-Athanasatou, M.; Bekakou, I.-E. Genotoxic and Toxic Effects of The Flame Retardant Tris(Chloropropyl) Phosphate (TCPP) in Human Lymphocytes, Microalgae and Bacteria. *Toxics* **2022**, *10*, 736, doi:10.3390/toxics10120736.
  74. Ograniczenie TCPP, <https://echa.europa.eu/pl/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e1829a30b8> (dostę: 18.03.2024).
  75. Wycofanie estrów chloro-fosforowych w USA, <https://www.sgs.com/en/news/2021/02/safeguards-01721-us-legislation-updates-flame-retardants-in-consumer-products> (dostę: 18.03.2024).
  76. Araby, S.; Philips, B.; Meng, Q.; Ma, J.; Laoui, T.; Wang, C.H. Recent advances in carbon-based nanomaterials for flame retardant polymers and composites. *Compos. Part B Eng.* **2021**, *212*, 108675, doi:10.1016/j.compositesb.2021.108675.
  77. Lu, Y.-S.; Hamerton, I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1661–1712, doi:10.1055/s-2002-33635.
  78. Velencoso, M.M.; Battig, A.; Markwart, J.C.; Scharrel, B.; Wurm, F.R. Molecular Firefighting—How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Challenge of Flame Retardancy. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 10450–10467,

doi:10.1002/anie.201711735.

79. Morgan, A.B.; Wilkie, C.A. *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*; Scrivener Publishing LLC: Beverly, 2014; ISBN 9781118939239.
80. Zhu, M.; Ma, Z.; Liu, L.; Zhang, J.; Huo, S.; Song, P. Recent advances in fire-retardant rigid polyurethane foam. *J. Mater. Sci. Technol.* **2022**, *112*, 315–328, doi:10.1016/j.jmst.2021.09.062.
81. Huo, S.; Song, P.; Yu, B.; Ran, S.; Chevali, V.S.; Liu, L.; Fang, Z.; Wang, H. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, *114*, 101366, doi:10.1016/j.progpolymsci.2021.101366.
82. Dong, F.; Wang, Y.; Wang, S.; Shaghaleh, H.; Sun, P.; Huang, X.; Xu, X.; Wang, S.; Liu, H. Flame-retarded polyurethane foam conferred by a bio-based nitrogen-phosphorus-containing flame retardant. *React. Funct. Polym.* **2021**, *168*, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105057.
83. Yuan, Y.; Ma, C.; Shi, Y.; Song, L.; Hu, Y.; Hu, W. Highly-efficient reinforcement and flame retardancy of rigid polyurethane foam with phosphorus-containing additive and nitrogen-containing compound. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *211*, 42–53, doi:10.1016/j.matchemphys.2018.02.007.
84. Lubczak, J.; Chmiel-Szukiewicz, E.; Duliban, J.; Głowacz-Czerwonka, D.; Lubczak, R.; Łukasiewicz, B.; Zarzyka, I.; Łodyga, A.; Tyński, P.; Kozioł, M.; et al. Polyurethane foams with 1,3,5-triazine ring of improved thermal stability. *Przem. Chem.* **2014**, *10*, 1690–1697, doi:10.12916/przemchem.2014.1690.
85. Liu, X.; Hao, J.; Gaan, S. Recent studies on the decomposition and strategies of smoke and toxicity suppression for polyurethane based materials. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 74742–74756, doi:10.1039/c6ra14345h.
86. Lee, S.H.; Lee, S.G.; Lee, J.S.; Ma, B.C. Understanding the Flame Retardant Mechanism of Intumescent Flame Retardant on Improving the Fire Safety of Rigid Polyurethane Foam. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, 4904, doi:10.3390/polym14224904.
87. Wang, C.; Wu, Y.; Li, Y.; Shao, Q.; Yan, X.; Han, C.; Wang, Z.; Liu, Z.; Guo, Z. Flame-retardant rigid polyurethane foam with a phosphorus-nitrogen single intumescent flame retardant. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, *29*, 668–676, doi:10.1002/pat.4105.
88. Liu, Q.; Gao, S.; Zhao, Y.; Tao, W.; Yu, X.; Zhi, M. Review of layer-by-layer self-assembly technology for fire protection of flexible polyurethane foam. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 9605–9643, doi:10.1007/s10853-021-05904-3.
89. Hejna, A. Clays as inhibitors of polyurethane foams' flammability. *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 4826, doi:10.3390/ma14174826.
90. Czupryński, B.; Sadowska, J.P.; Liszkowska, J. Effect of Selected Boranes on Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams. *J. Polym. Eng.* **2002**, *22*, doi:10.1515/POLYENG.2002.22.1.59.
91. Shen, K.K. Boron-based Flame Retardants in Non-Halogen-based Polymers Major Commercial Boron-based Flame. In *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*; Morgan, A.B., Wilkie, C.A., Eds.; Scrivener Publishing LLC: Denver, 2014; pp. 201–241.
92. Zarzyka, I.; Pacześniak, T.; Frącz, W. Rigid polyurethane foams modified with borate



- and oxamide groups – Preparation and properties. *J. Cell. Plast.* **2021**, *57*, 471–491, doi:10.1177/0021955X20943093.
93. Zarzyka, I. The Modification of Polyurethane Foams Using New Boroorganic Polyols. II. Polyurethane Foams from Boron-Modified Hydroxypropyl Urea Derivatives. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2014**, *53*, 207–215, doi:10.1080/03602559.2013.844236.
  94. Paciorek-Sadowska, J.; Czupryński, B.; Liszkowska, J. Nowy polioli boroorganiczny do produkcji sztywnych pianek. *Polimery* **2010**, *55*, 29–32.
  95. Paciorek-Sadowska, J.; Czupryński, B.; Liszkowska, J. New polyol for production of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams, part 2: Preparation of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams with the new polyol. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 2250–2256, doi:10.1002/app.29998.
  96. Tsuyumoto, I.; Onoda, Y.; Hashizume, F.; Kinpara, E. Flame-retardant rigid polyurethane foams prepared with amorphous sodium polyborate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 1707–1711, doi:10.1002/app.34025.
  97. Akar, A.; Değirmenci, B.; Köken, N. Fire-retardant and smoke-suppressant rigid polyurethane foam composites. *Pigment Resin Technol.* **2023**, *52*, 237–245, doi:10.1108/PRT-06-2021-0062.
  98. Dogan, M.; Dogan, S.D.; Savas, L.A.; Ozcelik, G.; Tayfun, U. Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials. *Compos. Part B Eng.* **2021**, *222*, 109088, doi:10.1016/j.compositesb.2021.109088.
  99. Tsotetsi, T.A.; Mochane, M.J.; Motaung, T.E.; Gumede, T.P.; Liganiso, Z.L. Synergistic effect of EG and cloisite 15A on the thermomechanical properties and thermal conductivity of EVA/PCL blend. *Mater. Res.* **2017**, *20*, 109–118, doi:10.1590/1980-5373-MR-2016-0277.
  100. Laufer, G.; Kirkland, C.; Morgan, A.B.; Grunlan, J.C. Exceptionally flame retardant sulfur-based multilayer nanocoating for polyurethane prepared from aqueous polyelectrolyte solutions. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 361–365, doi:10.1021/mz400105e.
  101. Scharrel, B.; Wilkie, C.A.; Camino, G. Recommendations on the scientific approach to polymer flame retardancy: Part 2—Concepts. *J. Fire Sci.* **2017**, *35*, 3–20, doi:10.1177/0734904116675370.
  102. Li, L.; Chen, Y.; Wu, X.; Xu, B.; Qian, L. Bi-phase flame-retardant effect of dimethyl methylphosphonate and modified ammonium polyphosphate on rigid polyurethane foam. *Polym. Adv. Technol.* **2019**, *30*, 2721–2728, doi:10.1002/pat.4702.
  103. Jadhav, S.D.; Jhabarmal, J. A review of non-halogenated flame retardant. *Pharma Innov. J.* **2018**, *380*, 380–386.
  104. Zemła, M.; Prociak, A.; Michałowski, S.; Cabulis, U.; Kirpluks, M.; Simakovs, K. Thermal Insulating Rigid Polyurethane Foams with Bio-Polyol from Rapeseed Oil Modified by Phosphorus Additive and Reactive Flame Retardants. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 12386, doi:10.3390/ijms232012386.
  105. Yakushin, V.; Abolins, A.; Vilsone, D.; Sevastyanova, I. Polyurethane coatings based on linseed oil phosphate ester polyols with intumescent flame retardants. *Fire Mater.* **2019**, *43*, 92–100, doi:10.1002/fam.2672.
  106. Visakh, P.M.; Semkin, A.O.; Rezaev, I.A.; Fateev, A. V. Review on soft polyurethane flame retardant. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *227*, 116673,

doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.116673.

107. Wu, S.; Deng, D.; Zhou, L.; Zhang, P.; Tang, G. Flame retardancy and thermal degradation of rigid polyurethane foams composites based on aluminum hypophosphite. *Mater. Res. Express* **2019**, *6*, 105365, doi:10.1088/2053-1591/ab41b2.
108. Gao, M.; Li, J.; Zhou, X. A flame retardant rigid polyurethane foam system including functionalized graphene oxide. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, E1274–E1282, doi:10.1002/pc.24965.
109. Wielkość produkcji pianek PUR, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-foam-market> (dostęp 22.03.2024).
110. Thirumal, M.; Khastgir, D.; Singha, N.K.; Manjunath, B.S.; Naik, Y.P. Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 1810–1817, doi:10.1002/app.27712.
111. Günther, M.; Lorenzetti, A.; ScharTEL, B. From Cells to Residues: Flame-Retarded Rigid Polyurethane Foams. *Combust. Sci. Technol.* **2020**, *192*, 2209–2237, doi:10.1080/00102202.2019.1634060.
112. Choi, S.W.; Jung, J.M.; Yoo, H.M.; Kim, S.H.; Lee, W. II Analysis of thermal properties and heat transfer mechanisms for polyurethane foams blown with water. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *132*, 1253–1262, doi:10.1007/s10973-018-6990-8.
113. Manohar, K.; Adeyanju, A. A Comparison of Banana Fiber Thermal Insulation with Conventional Building Thermal Insulation. *Br. J. Appl. Sci. Technol.* **2016**, *17*, 1–9, doi:10.9734/BJAST/2016/29070.
114. Gibson, L.J.; Ashby, M.F. *Cellular solids*; Cambridge, 1997; ISBN 9780521499118.
115. Choi, S.J.; Kim, Y.H.; Kim, W.N.; Lee, H.S.; Sung, J.Y. Effects of Silicone Surfactant on the Cell Size and Thermal Conductivity of Rigid. *Macromol. Res.* **2009**, *17*, 44–50.
116. Członka, S.; Strąkowska, A.; Strzelec, K.; Kairytė, A.; Kremensas, A. Melamine, silica, and ionic liquid as a novel flame retardant for rigid polyurethane foams with enhanced flame retardancy and mechanical properties. *Polym. Test.* **2020**, *87*, 106511, doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106511.
117. Ivdre, A.; Abolins, A.; Sevastyanova, I.; Kirpluks, M.; Cabulis, U.; Merijs-Meri, R. Rigid Polyurethane Foams with Various Isocyanate Indices Based on Polyols from Rapeseed Oil and Waste PET. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, 738, doi:10.3390/polym12040738.
118. Liu, L.; Wang, Z. Synergistic effect of nano magnesium amino-tris-(methylenephosphonate) and expandable graphite on improving flame retardant, mechanical and thermal insulating properties of rigid polyurethane foam. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 318–327, doi:10.1016/j.matchemphys.2018.08.010.
119. Günther, M.; Lorenzetti, A.; ScharTEL, B. Fire Phenomena of Rigid Polyurethane Foams. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10*, 1166, doi:10.3390/polym10101166.
120. Zhang, G.; Lin, X.; Zhang, Q.; Jiang, K.; Chen, W.; Han, D. Anti-flammability, mechanical and thermal properties of bio-based rigid polyurethane foams with the addition of flame retardants. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 32156–32161, doi:10.1039/d0ra06561g.
121. Liu, M.; Feng, Z.; Zhao, R.; Wang, B.; Deng, D.; Zhou, Z.; Yang, Y.; Liu, X.; Liu, X.; Tang, G. Enhancement of fire performance for rigid polyurethane foam composites by

- incorporation of aluminum hypophosphite and expanded graphite. *Polym. Bull.* **2022**, doi:10.1007/s00289-022-04084-7.
122. Tang, G.; Zhou, L.; Zhang, P.; Han, Z.; Chen, D.; Liu, X.; Zhou, Z. Effect of aluminum diethylphosphinate on flame retardant and thermal properties of rigid polyurethane foam composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**, *140*, 625–636, doi:10.1007/s10973-019-08897-z.
  123. Wang, J.; Xu, B.; Wang, X.; Liu, Y. A phosphorous-based bi-functional flame retardant for rigid polyurethane foam. *Polym. Degrad. Stab.* **2021**, *186*, 109516, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109516.
  124. Xu, W.; Wang, G. Influence of thermal behavior of phosphorous compound on their flame retardant effect in PU rigid foam. *Fire Mater.* **2015**, *40*, 826–835, doi:10.1002/fam.2346.
  125. Cheng, J.J.; Qu, W.J.; Sun, S.H. Mechanical properties improvement and fire hazard reduction of expandable graphite microencapsulated in rigid polyurethane foams. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, E1006–E1014, doi:10.1002/pc.24786.
  126. Akdogan, E.; Erdem, M.; Ureyen, M.E.; Kaya, M. Synergistic effects of expandable graphite and ammonium pentaborate octahydrate on the flame-retardant, thermal insulation, and mechanical properties of rigid polyurethane foam. *Polym. Compos.* **2020**, *41*, 1749–1762, doi:10.1002/pc.25494.
  127. Akdogan, E.; Erdem, M.; Ureyen, M.E.; Kaya, M. Rigid polyurethane foams with halogen-free flame retardants: Thermal insulation, mechanical, and flame retardant properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, 47611, doi:10.1002/app.47611.
  128. Agrawal, A.; Kaur, R.; Walia, R.S. Investigation on flammability of rigid polyurethane foam-mineral fillers composite. *Fire Mater.* **2019**, *43*, 917–927, doi:10.1002/fam.2751.
  129. Bo, G.; Xu, X.; Tian, X.; Wu, J.; Yan, Y. Enhancing the fire safety and smoke safety of bio-based rigid polyurethane foam via inserting a reactive flame retardant containing p@n and blending silica aerogel powder. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, doi:10.3390/polym13132140.
  130. Sykam, K.; Meka, K.K.R.; Donempudi, S. Intumescent Phosphorus and Triazole-Based Flame-Retardant Polyurethane Foams from Castor Oil. *ACS Omega* **2019**, *4*, 1086–1094, doi:10.1021/acsomega.8b02968.
  131. Gosz, K.; Haponiuk, J.; Piszczyk, Ł. The Influence of Substitution of a Phosphorus-Containing Polyol with the Bio-polyol on the Properties of Bio-based PUR/PIR Foams. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26*, 3877–3888, doi:10.1007/s10924-018-1265-9.
  132. Gómez-Fernández, S.; Ugarte, L.; Peña-Rodríguez, C.; Corcuera, M.Á.; Eceiza, A. The effect of phosphorus containing polyol and layered double hydroxides on the properties of a castor oil based flexible polyurethane foam. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *132*, 41–51, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.036.
  133. Gómez-Fernández, S.; Günther, M.; Scharrel, B.; Corcuera, M.A.; Eceiza, A. Impact of the combined use of layered double hydroxides, lignin and phosphorous polyol on the fire behavior of flexible polyurethane foams. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *125*, 346–359, doi:10.1016/j.indcrop.2018.09.018.
  134. Zatorski, W.; Brzozowski, Z.; Kolbrecki, A. New developments in chemical modification of fire-safe rigid polyurethane foams. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 2071–2076, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.032.

135. Gaan, S.; Liang, S.; Mispreve, H.; Perler, H.; Naescher, R.; Neisius, M. Flame retardant flexible polyurethane foams from novel DOPO-phosphonamidate additives. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *113*, 180–188, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.007.
136. Rao, W.H.; Zhu, Z.M.; Wang, S.X.; Wang, T.; Tan, Y.; Liao, W.; Zhao, H.B.; Wang, Y.Z. A reactive phosphorus-containing polyol incorporated into flexible polyurethane foam: Self-extinguishing behavior and mechanism. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *153*, 192–200, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.029.
137. Qian, X.; Liu, Q.; Zhang, L.; Li, H.; Liu, J.; Yan, S. Synthesis of reactive DOPO-based flame retardant and its application in rigid polyisocyanurate-polyurethane foam. *Polym. Degrad. Stab.* **2022**, *197*, 109852, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109852.
138. Xu, J.; Wu, Y.; Zhang, B.; Zhang, G. Synthesis and synergistic flame-retardant effects of rigid polyurethane foams used reactive DOPO-based polyols combination with expandable graphite. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 50223, doi:10.1002/app.50223.
139. Wu, Y.; Xu, J.; Zhang, J.; Xie, Y.; Zhang, G. Effects of innovative aromatic phosphorus containing flame-retardant polyols on rigid polyurethane foams. *Chem. Pap.* **2021**, *75*, 3373–3385, doi:10.1007/s11696-021-01571-5.
140. Bo, C.; Hu, L.; Jia, P.; Liang, B.; Zhou, J.; Zhou, Y. Structure and thermal properties of phosphorus-containing polyol synthesized from cardanol. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 106651–106660, doi:10.1039/C5RA20749E.
141. Paciorek-Sadowska, J.; Borowicz, M.; Czuprynski, B.; Liszkowska, J. New bio-polyol based on white mustard seed (*Sinapis alba*) as an alternative raw material for the polyurethane industry. *Polimery* **2018**, *63*, 694–699, doi:10.14314/polimery.2018.10.5.
142. Borowicz, M.; Paciorek-Sadowska, J.; Lubczak, J.; Czupryński, B. Biodegradable, flame-retardant, and bio-based rigid polyurethane/polyisocyanurate foams for thermal insulation application. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 1816, doi:10.3390/polym11111816.
143. Paciorek-Sadowska, J.; Czupryński, B.; Liszkowska, J. Ogniobezpieczne poliuretany modyfikowane nowym antypirenem nauka. *Chemik* **2012**, *66*, 297–306.
144. Ivdre, A.; Abolins, A.; Volkovs, N.; Vevere, L.; Paze, A.; Makars, R.; Godina, D.; Rizikovs, J. Rigid Polyurethane Foams as Thermal Insulation Material from Novel Suberinic Acid-Based Polyols. *Polymers (Basel)*. **2023**, *15*, 3124, doi:10.3390/polym15143124.
145. Prociak, A.; Kurańska, M.; Cabulis, U.; Kirpluks, M. Rapeseed oil as main component in synthesis of bio-polyurethane-polyisocyanurate porous materials modified with carbon fibers. *Polym. Test.* **2017**, *59*, 478–486, doi:10.1016/j.polymertesting.2017.03.006.
146. Gosselin, R.; Rodrigue, D. Cell morphology analysis of high density polymer foams. *Polym. Test.* **2005**, *24*, 1027–1035, doi:10.1016/j.polymertesting.2005.07.005.
147. Marcovich, N.E.; Kurańska, M.; Prociak, A.; Malewska, E.; Kulpa, K. Open cell semi-rigid polyurethane foams synthesized using palm oil-based bio-polyol. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *102*, 88–96, doi:10.1016/j.indcrop.2017.03.025.
148. Czech-Polak, J.; Oliwa, R.; Oleksy, M.; Budzik, G. Szttywne pianki poliuretanowe o zwiększonej odporności na płomień. *Polimery/Polymers* **2018**, *63*, 115–124, doi:10.14314/polimery.2018.2.5.
149. Kurańska, M.; Leszczyńska, M.; Kubacka, J.; Prociak, A.; Ryszkowska, J. Effects of

- Modified Used Cooking Oil on Structure and Properties of Closed-Cell Polyurethane foams. *J. Polym. Environ.* **2020**, *28*, 2780–2788, doi:10.1007/s10924-020-01792-x.
150. Choe, K.H.; Lee, D.S.; Seo, W.J.; Kim, W.N. Properties of Rigid Polyurethane Foams with Blowing Agents and Catalysts. *Polym. J.* **2004**, *36*, 368–373, doi:10.1295/polymj.36.368.
  151. Prociak, A.; Kurańska, M.; Malewska, E. Porous polyurethane plastics synthesized using bio-polyols from renewable raw materials. *Polimery* **2017**, *62*, 353–363, doi:10.14314/polimery.2017.353.
  152. Ramanujam, S.; Zequine, C.; Bhoyate, S.; Neria, B.; Kahol, P.K.; Gupta, R.K. Novel Biobased Polyol Using Corn Oil for Highly Flame-Retardant Polyurethane Foams. *C* **2019**, *5*, 13, doi:10.3390/c5010013.
  153. Lorenzetti, A.; Modesti, M.; Besco, S.; Hrelja, D.; Donadi, S. Influence of phosphorus valency on thermal behaviour of flame retarded polyurethane foams. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 1455–1461, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.012.
  154. Liu, X.; Salmeia, K.A.; Rentsch, D.; Hao, J.; Gaan, S. Thermal decomposition and flammability of rigid PU foams containing some DOPO derivatives and other phosphorus compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *124*, 219–229, doi:10.1016/j.jaap.2017.02.003.
  155. Acuña, P.; Santiago-Calvo, M.; Villafañe, F.; Rodríguez-Perez, M.A.; Rosas, J.; Wang, D.Y. Impact of expandable graphite on flame retardancy and mechanical properties of rigid polyurethane foam. *Polym. Compos.* **2019**, *40*, E1705–E1715, doi:10.1002/pc.25127.
  156. Wolska, A.; Goździkiewicz, M.; Ryszkowska, J. Influence of graphite and wood-based fillers on the flammability of flexible polyurethane foams. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 5693–5700, doi:10.1007/s10853-012-6394-2.
  157. Wolska, A.; Goździkiewicz, M.; Ryszkowska, J. Thermal and mechanical behaviour of flexible polyurethane foams modified with graphite and phosphorous fillers. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 5627–5634, doi:10.1007/s10853-012-6433-z.
  158. Xi, W.; Qian, L.; Chen, Y.; Wang, J.; Liu, X. Addition flame-retardant behaviors of expandable graphite and [bis(2-hydroxyethyl)amino]-methyl-phosphonic acid dimethyl ester in rigid polyurethane foams. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *122*, 36–43, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.10.013.
  159. Zhao, B.; Liu, D.Y.; Liang, W.J.; Li, F.; Wang, J.S.; Liu, Y.Q. Bi-phase flame-retardant actions of water-blown rigid polyurethane foam containing diethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl) phosphoramidate and expandable graphite. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *124*, 247–255, doi:10.1016/j.jaap.2016.12.032.
  160. Li, L.; Chen, Y.; Qian, L.; Xu, B.; Xi, W. Addition flame-retardant effect of nonreactive phosphonate and expandable graphite in rigid polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 45960, doi:10.1002/app.45960.
  161. Makhoulouf, G.; Hassan, M.; Nour, M.; Abdelmonem, Y.; Abdelkhalik, A. A Novel Intumescent Flame Retardant: Synthesis and Its Application for Linear Low-Density Polyethylene. *Arab. J. Sci. Eng.* **2017**, *42*, 4339–4349, doi:10.1007/s13369-017-2443-0.
  162. Dębski, K.; Magiera, J.; Pielichowski, J. Wpływ struktury sztywnych pianek poliuretanowych spienianych poroforem węglowodorowym na wartość zastępczego współczynnika przewodnictwa ciepła. *Polimery* **2001**, *46*, 631–637.

163. Kaur, R.; Kumar, M. Addition of anti-flaming agents in castor oil based rigid polyurethane foams: studies on mechanical and flammable behaviour. *Mater. Res. Express* **2020**, *7*, 015333, doi:10.1088/2053-1591/ab68a2.
164. Hawkins, M.C.; O'Toole, B.; Jackovich, D. Cell morphology and mechanical properties of rigid polyurethane foam. *J. Cell. Plast.* **2005**, *41*, 267–285, doi:10.1177/0021955X05053525.
165. Zemła, M.; Prociak, A.; Michałowski, S. Bio-Based Rigid Polyurethane Foams Modified with Phosphorus Flame Retardants. *Polymers (Basel)*. **2021**, *14*, 102, doi:10.3390/polym14010102.
166. Qian, L.; Li, L.; Chen, Y.; Xu, B.; Qiu, Y. Quickly self-extinguishing flame retardant behavior of rigid polyurethane foams linked with phosphaphenanthrene groups. *Compos. Part B Eng.* **2019**, *175*, doi:10.1016/j.compositesb.2019.107186.
167. Xing, Y.; Li, Y.Q.; Lin, Z.; Ma, X.; Qu, H.; Fan, R. Synthesis and characterization of bio-based intumescent flame retardant and its application in polyurethane. *Fire Mater.* **2020**, *44*, 814–824, doi:10.1002/fam.2877.
168. Marşavina, L.; Linul, E. Fracture toughness of rigid polymeric foams: A review. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* **2020**, *43*, 2483–2514, doi:10.1111/ffe.13327.
169. Xu, D.; Yu, K.; Qian, K.; Zhao, W. Effect of tris(1-chloro-2-propyl)phosphate in combination with aluminum hypophosphite and melamine polyphosphate on flame retardancy and thermal decomposition of rigid polyurethane foams. *J. Cell. Plast.* **2022**, *58*, 263–284, doi:10.1177/0021955X211001957.
170. Yang, H.; Wang, X.; Song, L.; Yu, B.; Yuan, Y.; Hu, Y.; Yuen, R.K.K. Aluminum hypophosphite in combination with expandable graphite as a novel flame retardant system for rigid polyurethane foams. *Polym. Adv. Technol.* **2014**, *25*, 1034–1043, doi:10.1002/pat.3348.
171. Mondal, P.; Khakhar, D.V. Regulation of Cell Structure in Water Blown Rigid Polyurethane Foam. *Macromol. Symp.* **2004**, *216*, 241–254, doi:10.1002/masy.200451223.
172. Peng, H.; Wang, X.; Li, T.; Lou, C.; Wang, Y.; Lin, J. Mechanical properties, thermal stability, sound absorption, and flame retardancy of rigid PU foam composites containing a fire-retarding agent: Effect of magnesium hydroxide and aluminum hydroxide. *Polym. Adv. Technol.* **2019**, *30*, 2045–2055, doi:10.1002/pat.4637.
173. Paciorek-Sadowska, J.; Borowicz, M.; Czupryński, B.; Liszkowska, J.; Tomaszewska, E. Application of halloysite as filler in the production of rigid PUR-PIR foams. *Polimery* **2018**, *63*, 185–190, doi:10.14314/polimery.2018.3.3.
174. Silva, E.; Souza, G.; Janes, D.; Waldow, G.; Sales, F.; Guedes, R.; Tita, V.; Costa, R. Flexural and flammability evaluation of a new bio-based polyurethane foam with alumina trihydrate. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.* **2021**, *235*, 1160–1171, doi:10.1177/1464420720986591.
175. Rabbi'Atul, N.; Norzali, A.; Badri, K.H.; Nuawi, M.Z. Effect of aluminum hydroxide loading on the compression stress and modulus, thermal conductivity and acoustic properties of palm-based polyurethane hybrid composite. *Sains Malaysiana* **2011**, *40*, 379–384.
176. Danowska, M.; Piszczyk, Ł.; Strankowski, M.; Gazda, M.; Haponiuk, J.T. Rigid polyurethane foams modified with selected layered silicate nanofillers. *J. Appl. Polym.*

- Sci.* **2013**, *130*, 2272–2281, doi:10.1002/app.39432.
177. Sture, B.; Vevere, L.; Kirpluks, M.; Godina, D.; Fridrihsone, A.; Cabulis, U. Polyurethane Foam Composites Reinforced with Renewable Fillers for Cryogenic Insulation. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 4089, doi:10.3390/polym13234089.
  178. Sonnier, R.; Vahabi, H.; Ferry, L.; Lopez-Cuesta, J.-M. Pyrolysis-Combustion Flow Calorimetry: A Powerful Tool To Evaluate the Flame Retardancy of Polymers. In *ACS Symposium Series*; 2012; Vol. 1118, pp. 361–390 ISBN 9780841227804.
  179. Wu, N.; Li, X. Flame retardancy and synergistic flame retardant mechanisms of acrylonitrile-butadiene-styrene composites based on aluminum hypophosphite. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *105*, 265–276, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.011.
  180. Xu, W.-Z.; Liu, L.; Wang, S.-Q.; Hu, Y. Synergistic effect of expandable graphite and aluminum hypophosphite on flame-retardant properties of rigid polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, n/a-n/a, doi:10.1002/app.42842.
  181. Prociak, A.; Kurańska, M.; Cabulis, U.; Ryszkowska, J.; Leszczyńska, M.; Uram, K.; Kirpluks, M. Effect of bio-polyols with different chemical structures on foaming of polyurethane systems and foam properties. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *120*, 262–270, doi:10.1016/j.indcrop.2018.04.046.
  182. Gaidukova, G.; Ivdre, A.; Fridrihsone, A.; Verovkins, A.; Cabulis, U.; Gaidukovs, S. Polyurethane rigid foams obtained from polyols containing bio-based and recycled components and functional additives. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *102*, 133–143, doi:10.1016/j.indcrop.2017.03.024.
  183. Reignier, J.; Méchin, F.; Sarbu, A. Chemical gradients in PIR foams as probed by ATR-FTIR analysis and consequences on fire resistance. *Polym. Test.* **2021**, *93*, doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106972.
  184. Santiago-Calvo, M.; Blasco, V.; Ruiz, C.; París, R.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Synthesis, characterization and physical properties of rigid polyurethane foams prepared with poly(propylene oxide) polyols containing graphene oxide. *Eur. Polym. J.* **2017**, *97*, 230–240, doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.10.013.
  185. Kamińska, K.; Barczewski, M.; Kurańska, M.; Malewska, E.; Polaczek, K.; Prociak, A. The Effect of a Chemical Foaming Agent and the Isocyanate Index on the Properties of Open-Cell Polyurethane Foams. *Materials (Basel)*. **2022**, *15*, 6087, doi:10.3390/ma15176087.
  186. Park, D.H.; Park, G.P.; Kim, S.H.; Kim, W.N. Effects of isocyanate index and environmentally-friendly blowing agents on the morphological, mechanical, and thermal insulating properties of polyisocyanurate-polyurethane foams. *Macromol. Res.* **2013**, *21*, 852–859, doi:10.1007/s13233-013-1106-6.
  187. Hejna, A.; Haponiuk, J.; Piszczyk, Ł.; Klein, M.; Formela, K. Performance properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate/brewers' spent grain foamed composites as function of isocyanate index. *E-Polymers* **2017**, *17*, 427–437, doi:10.1515/epoly-2017-0012.
  188. Amran, U.A.; Zakaria, S.; Chia, C.H.; Roslan, R.; Jaafar, S.N.S.; Salleh, K.M. Polyols and rigid polyurethane foams derived from liquefied lignocellulosic and cellulosic biomass. *Cellulose* **2019**, *26*, 3231–3246, doi:10.1007/s10570-019-02271-w.
  189. Xia, L.; Liu, J.; Li, Z.; Wang, X.; Wang, P.; Wang, D.; Hu, X. Synthesis and flame retardant properties of new boron-containing polyurethane. *J. Macromol. Sci. Part A*

*Pure Appl. Chem.* **2020**, *57*, 560–568, doi:10.1080/10601325.2020.1737543.

190. Stirna, U.; Fridrihsone, A.; Lazdiņa, B.; Misāne, M.; Vilsone, D. Biobased Polyurethanes from Rapeseed Oil Polyols: Structure, Mechanical and Thermal Properties. *J. Polym. Environ.* **2013**, *21*, 952–962, doi:10.1007/s10924-012-0560-0.
191. Höhne, C.C.; Hanich, R.; Kroke, E. Intrinsic flame resistance of polyurethane flexible foams: Unexpectedly low flammability without any flame retardant. *Fire Mater.* **2018**, *42*, 394–402, doi:10.1002/fam.2504.
192. Gosz, K.; Kowalkowska-Zedler, D.; Haponiuk, J.; Piszczyk, Ł. Liquefaction of alder wood as the source of renewable and sustainable polyols for preparation of polyurethane resins. *Wood Sci. Technol.* **2020**, *54*, 103–121, doi:10.1007/s00226-019-01152-6.
193. Xu, Q.; Hong, T.; Zhou, Z.; Gao, J.; Xue, L. The effect of the trimerization catalyst on the thermal stability and the fire performance of the polyisocyanurate-polyurethane foam. *Fire Mater.* **2018**, *42*, 119–127, doi:10.1002/fam.2463.
194. Modesti, M.; Lorenzetti, A. An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate–polyurethane foams. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 949–954, doi:10.1016/S0014-3057(00)00209-3.
195. Polaczek, K.; Kurańska, M.; Malewska, E.; Czerwicka-Pach, M.; Prociak, A. From Bioresources to Thermal Insulation Materials: Synthesis and Properties of Two-Component Open-Cell Spray Polyurethane Foams Based on Bio-Polyols from Used Cooking Oil. *Materials (Basel)*. **2023**, *16*, 6139, doi:10.3390/ma16186139.
196. Guo, A.; Javni, I.; Petrovic, Z. Rigid polyurethane foams based on soybean oil. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 467–473, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(20000711)77:2<467::AID-APP25>3.0.CO;2-F.
197. Kurańska, M.; Leszczyńska, M.; Malewska, E.; Prociak, A.; Ryszkowska, J. Implementation of circular economy principles in the synthesis of polyurethane foams. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12*, doi:10.3390/POLYM12092068.
198. Chen, K.; Tian, C.; Cao, F.; Liang, S.; Jia, X.; Wang, J. Preparation and characterization of highly thermostable polyisocyanurate foams modified with epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 1–7, doi:10.1002/app.43085.
199. Reinerte, S.; Jurkjane, V.; Cabulis, U.; Viksna, A. Identification and evaluation of hazardous pyrolysates in bio-based rigid polyurethane-polyisocyanurate foam smoke. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 1–14, doi:10.3390/polym13193205.
200. Olszewski, A.; Kosmela, P.; Vēvere, L.; Kirpluks, M.; Cabulis, U.; Piszczyk, Ł. Effect of bio-polyol molecular weight on the structure and properties of polyurethane-polyisocyanurate (PUR-PIR) foams. *Sci. Rep.* **2024**, *14*, 812, doi:10.1038/s41598-023-50764-3.



## Wykaz osiągnięć naukowych

### Publikacje w czasopismach naukowych:

1. **Marcin Zemła\***, Aleksander Prociak\*, Sławomir Michałowski. Bio-Based Rigid Polyurethane Foams Modified with Phosphorus Flame Retardants. *Polymers* 2022, 14, 102. doi:10.3390/polym14010102 (**IF:5,000**)
2. Elżbieta Malewska\*, Aleksander Prociak, Laima Vevere, Edgars Vanags, **Marcin Zemła**, Katarzyna Uram, Mikelis Kirpluks, Ugis Cabulis, Mirosław Bryk. New Thermo-Reflective Coatings for Applications as a Layer of Heat Insulating Materials. *Materials* 2022, 15, 5642. doi:10.3390/ma15165642 (**IF: 3,748**)
3. **Marcin Zemła**, Aleksander Prociak\*, Sławomir Michałowski, Ugis Cabulis, Mikelis Kirpluks, Kirils Simakovs. Thermal Insulating Rigid Polyurethane Foams with Bio-Polyol from Rapeseed Oil Modified by Phosphorus Additive and Reactive Flame Retardants. *International Journal of Molecular Sciences* 2022, 23, 12386, doi:10.3390/ijms232012386 (**IF: 5,600**)
4. **Marcin Zemła\***, Sławomir Michałowski, Aleksander Prociak\*. Synthesis and Characterization of Flame Retarded Rigid Polyurethane Foams with Different Types of Blowing Agents. *Materials* 2023, 16, 7217. doi:10.3390/ma16227217 (**IF: 3,400**)
5. Maria Kurańska, Elżbieta Malewska, Hubert Ożóg, Julia Sędzimir, Aleksandra Put, Natalia Kowalik, Sławomir Michałowski, **Marcin Zemła**, Michał Kucała, Aleksander Prociak. Open-Cell Spray Polyurethane Foams Based on Biopolyols from Fruit Seed Oils. *Polymers* 2024, 16, 1145, doi:10.3390/polym16081145 (**IF: 5,000**)
6. Maria Kurańska\*, Hynek Benes, Olga Kockova, Michał Kucała, Elżbieta Malewska, Beata Schmidt, Sławomir Michałowski, **Marcin Zemła**, Aleksander Prociak. Rebiopolyols – New components for the synthesis of polyurethane biofoams in line with the circular economy concept. *Chem. Eng. J.* 2024, 490, 151504, doi:10.1016/j.cej.2024.151504 (**IF: 15,100**)

### **Publikacje pokonferencyjne w monografiach:**

1. **Marcin Zemła**; Aleksander Prociak; Sławomir Michałowski; Ugis Cabulis; Mikelis Kirpluks; Kirils Simakovs: Effect of reactive and additive flame retardants on the physical and mechanical properties of bio-polyurethane foams, Modern polymeric materials for environmental applications. Vol. 8, 8th International Seminar including Special Session 'Polyhydroxyalkanoates: synthesis, modification and applications', Kraków, 17-19 maja 2023. Iss. 2, ISBN: 978-83-966714-0-0;
2. Maria Kurańska; Klaudia Śmietana; **Marcin Zemła**; Sławomir Michałowski; Aleksander Prociak: Influence of the bio-polyol chemical structure on the properties of closed-cell polyurethane foams. Vol. 8, 8th International Seminar including Special Session 'Polyhydroxyalkanoates: synthesis, modification and applications', Kraków, 17-19 maja 2023. Iss. 1, ISBN: 978-83-966714-0-0;
3. **Marcin Zemła**; Maria Kurańska; Aleksander Prociak: Modyfikacja rebiopoliolami kompozycji do otrzymywania sztywnej pianki poliuretanowej, Modyfikacja polimerów: Stan i perspektywy w roku 2023, ISBN: 978-83-86520-26-8;
4. Sławomir Michałowski; Maria Kurańska; Klaudia Śmietana; **Marcin Zemła**; Aleksander Prociak: Wpływ struktury chemicznej bio-polioli na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych, Modyfikacja polimerów: Stan i perspektywy w roku 2023, ISBN: 978-83-86520-26-8;
5. Maria Kurańska; Michał Kucała; Elżbieta Malewska; **Marcin Zemła**; Sławomir Michałowski; Aleksander Prociak: Rebiopolirole – nowe komponenty w syntezie poliuretanów, Modyfikacja polimerów: Stan i perspektywy w roku 2023, ISBN: 978-83-86520-26-8;

### **Zgłoszenia patentowe:**

Maria Kurańska, Aleksander Prociak, Elżbieta Malewska, **Marcin Zemła**: Sposób wytwarzania pianki poliuretanowej, P.444637, 2023

### **Wystąpienia ustne na konferencjach:**

1. **Marcin Zemła**, Aleksander Prociak, Sławomir Michałowski: *Bio-based rigid polyurethane foams with reduced flammability*, 10<sup>th</sup> International Conference Times of Polymers and Composites 5-9 września 2021, Ischia, Włochy;
2. **Marcin Zemła**, Aleksander Prociak, Sławomir Michałowski: *Zamkniętokomórkowe bio-pianki poliuretanowe modyfikowane fosforowymi substancjami zmniejszającymi palność*, Konferencja Naukowo-Techniczna Materiały Poliuretanowe (MAT-PUR), 10–12 października 2022, Smardzewice;
3. **Marcin Zemła**: *Heat insulating bio-based rigid polyurethane foams modified with additive flame retardants*, Wydziałowa Sesja Kół Naukowych, 16 maja 2023, Kraków;
4. **Marcin Zemła**, Aleksander Prociak, Sławomir Michałowski, Ugis Cabulis, Mikelis Kirpluks, Kirils Simakovs: *Effect of reactive and additive flame retardants on the physical and mechanical properties of bio-polyurethane foams*, 8th International Seminar On Modern Polymeric Materials For Environmental Applications, 17–19 maja 2023, Kraków;
5. Elżbieta Malewska, Maria Kurańska, **Marcin Zemła**, Michał Kucała, Aleksander Prociak: *Wpływ rodzaju rebiopoliolu na właściwości pianek poliuretanowych*, VIII Konferencja Naukowa Materiały Polimerowe Pomerania – Plast 2023, 24-26 maja 2023, Międzyzdroje;
6. **Marcin Zemła**, Maria Kurańska, Aleksander Prociak: *Modyfikacja rebiopoliolami kompozycji do otrzymywania sztywnej pianki poliuretanowej*, XXVI Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, 11-14 września 2023, Karpacz;
7. **Marcin Zemła**, Aleksander Prociak, Sławomir Michałowski: *Właściwości sztywnych pianek poliuretanowych zawierających hybrydowe układy bezhalogenowych substancji zmniejszających palność*, VIII Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, 20-22 września 2023, Gdańsk;
8. **Marcin Zemła**, Maria Kurańska, Elżbieta Malewska, Aleksander Prociak: *The effect of the type of rebiopolyol on the properties of rigid polyurethane foams*, International Conference for Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products BTechPro2024, 24-27 kwietnia 2024, Ryga, Łotwa;

## Udział w sesjach posterowych

1. **Marcin Zemła**, Aleksander Prociak, Sławomir Michałowski: *Termoizolacyjne bio-pianki poliuretanowe modyfikowane addytywnym i reaktywnymi substancjami zmniejszającymi palność*, VII Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, 21-23 września 2022, Gdańsk;
2. **Marcin Zemła**, Maria Kurańska, Aleksander Prociak: *Analiza wpływu rebiopolioli na proces spieniania systemów poliuretanowych do wytwarzania sztywnych pianek termoizolacyjnych*, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa PUTCHEMIKON, 6 maja 2023, Poznań;
3. **Marcin Zemła**: *Heat insulating bio-based rigid polyurethane foams modified with additive flame retardants*, Uczelniana Sesja Kół Naukowych, 1 czerwca 2023, Kraków;
4. **Marcin Zemła**, Aleksander Prociak, Sławomir Michałowski: *Wpływ reaktywnych i addytywnych środków zmniejszających palność na właściwości bio-pianek poliuretanowych*, IV Ogólnopolska Studencka Konferencja Naukowa „Blżej Chemii”, 12-13 stycznia 2024, Kraków;

## Współautorstwo wystąpień na konferencjach:

1. Klaudia Śmietana, Maria Kurańska, **Marcin Zemła**, Aleksander Prociak: *Wpływ struktury chemicznej biopolioli na właściwości zamkniętokomórkowych pianek poliuretanowych*, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa PUTCHEMIKON, 6 maja 2023, Poznań;
2. Maria Kurańska, Klaudia Śmietana, **Marcin Zemła**, Sławomir Michałowski, Aleksander Prociak: *Influence of the bio-polyol chemical structure on the properties of closed-cell polyurethane foams*, 8th International Seminar On Modern Polymeric Materials For Environmental Applications, 17–19 maja 2023, Kraków;
3. Maria Kurańska, **Marcin Zemła**, Michał Kucala, Elżbieta Malewska, Klaudia Kamińska, Sławomir Michałowski, Aleksander Prociak: *Wpływ struktury chemicznej biopianek poliuretanowych na właściwości otrzymanych z nich rebiopolioli*, VIII Konferencja Naukowa Materiały Polimerowe Pomerania – Plast 2023, 24-26 maja 2023, Międzyzdroje;
4. Aleksander Prociak, Maria Kurańska, Sławomir Michałowski, Elżbieta Malewska, Katarzyna Uram, Krzysztof Polaczek, **Marcin Zemła**, Michał Kucala: *Aktualne trendy*

- w rozwoju porowatych materiałów poliuretanowych, VIII Konferencja Naukowa Materiały Polimerowe Pomierania – Plast 2023, 24-26 maja 2023, Międzyzdroje;
5. Piotr Szewczykowski, Paulina Parcheta-Szwindowska, Piotr Czyżewski, Mieczysław Cieszko, Zbigniew Szczepański, **Marcin Zemła**: *Zastosowanie materiału poliuretanowego z dodatkiem rozdrobnionych opon samochodowych w konstrukcji sprzęgła*, VIII Konferencja Naukowa Materiały Polimerowe Pomierania – Plast 2023, 24-26 maja 2023, Międzyzdroje;
  6. Maria Kurańska, Michał Kucala, Elżbieta Malewska, **Marcin Zemła**, Sławomir Michałowski; Aleksander Prociak: *Rebiopoliolole – nowe komponenty w syntezie poliuretanów*, XXVI Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, 11-14 września 2023, Karpacz;
  7. Sławomir Michałowski; Maria Kurańska; Klaudia Śmietana; **Marcin Zemła**; Aleksander Prociak: *Wpływ struktury chemicznej bio-polioli na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych*, XXVI Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, 11-14 września 2023, Karpacz;
  8. Aleksandra Put, Julia Sędzimir, Hubert Ożóg, Maria Kurańska, Elżbieta Malewska, **Marcin Zemła**, Michał Kucala: *Otwartokomórkowe pianki poliuretanowe otrzymane z udziałem modyfikowanych olejów roślinnych*, VIII Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, 20-22 września 2023, Gdańsk;
  9. Jagoda Słota, Maria Kurańska, Michał Kucala, Elżbieta Malewska, **Marcin Zemła**: *Chemoliza biopianek poliuretanowych*, VIII Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, 20-22 września 2023, Gdańsk;
  10. Julia Sędzimir, Aleksandra Put, Hubert Ożóg, Michał Kucala, **Marcin Zemła**, Elżbieta Malewska, Maria Kurańska: *Recykling chemiczny biopianek poliuretanowych*, IV Ogólnopolska Studencka Konferencja Naukowa „Blżej Chemii”, 12-13 stycznia 2024, Kraków;
  11. Hubert Ożóg, Julia Sędzimir, Aleksandra Put, **Marcin Zemła**, Michał Kucala, Elżbieta Malewska, Maria Kurańska: *Biopianki termoizolacyjne modyfikowane olejami z pestek wiśni, granatu, arbuza, winogron oraz porzeczek*, IV Ogólnopolska Studencka Konferencja Naukowa „Blżej Chemii”, 12-13 stycznia 2024, Kraków
  12. Hubert Ożóg, Julia Sędzimir, Aleksandra Put, **Marcin Zemła**, Michał Kucala, Elżbieta Malewska, Maria Kurańska: *Thermal insulation bio-foams modified with cherry, pomegranate, watermelon, grape and currant seed oils*, International Conference for

Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products BTechPro2024,  
24-27 kwietnia 2024, Ryga, Łotwa;

13. Julia Sędzimir, Aleksandra Put, Hubert Ożóg, Michał Kucała, **Marcin Zemła**, Elżbieta Malewska, Maria Kurańska: *Chemical recycling of polyurethane biofoams*, International Conference for Young Scientists on Biorefinery Technologies and Products BTechPro2024, 24-27 kwietnia 2024, Ryga, Łotwa;

#### **Udział w projektach badawczych:**

1. Wykonawca w projekcie NCBiR pt. „Rozwój biomateriałów modyfikowanych nanokrystaliczną celulozą do zastosowań termoizolacyjnych w niskich temperaturach”, M ERA.NET2/2017/2/2018;
2. Wykonawca w projekcie NCN pt. „Analiza możliwości chemolizy bio-materiałów poliuretanowych syntezowanych z bio-polioli o różnej strukturze chemicznej i analiza wpływu otrzymanych bio-recyklatów na proces ekspansji i właściwości nowych bio-poliuretanów”, 2021/43/D/ST5/01222

#### **Inne:**

Uczestnik programu PROM - Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej – 2021

Uczestnik programu Erasmus+: Blended Intensive Programme na temat ‘Circular Bioeconomy’ w Hochschule Bremen – 2024