

Joanna PACIOREK-SADOWSKA, Marcin BOROWICZ, Bogusław CZUPRYŃSKI,  
Joanna LISZKOWSKA, Ewa TOMASZEWSKA

e-mail: sadowska@ukw.edu.pl

Katedra Chemii i Technologii Poliuretanów, Wydział Matematyki, Fizyki i Techniki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz

## Nowe kompozyty poliuretanowe z wykorzystaniem biodegradowalnego polimeru

### Wstęp

Odzyskiwanie wartości surowcowych obecnych w zużytych wyrobach jest ważną operacją, którą powinno stosować się wobec produktów, które zakończyły okres użytkowania. Zazwyczaj trafiają one na wysypiska śmieci, gdzie zajmują wiele miejsca i gromadzone są przez długi okres czasu. Zagospodarowanie takich odpadów jest współcześnie wyzwaniem cywilizacyjnym [Kijeński, 2011].

W tworzywach poliuretanowych w każdej recepturze uwzględnia się liczne substancje pomocnicze. Wśród najczęściej stosowanych są m.in. środki zmniejszające palność, katalizatory, barwniki, napelniacze [Czupryński, 2004; Prociak i in., 2014]. W ostatnich latach dużą popularność zdobyły dodatki obniżające koszty otrzymywania materiałów polimerowych. W praktyce przemysłowej poszukuje się takich napelniaczy, które są tanie (pochodzą z recyklingu), nie wpływają negatywnie na parametry aplikacyjne, a jednocześnie polepszają niektóre właściwości użytkowe produktów otrzymanych z ich udziałem [Czupryński i in., 2008; Paciorek-Sadowska, 2011; Prociak i in., 2015].

Celem pracy jest zastosowanie odpadowego polilaktidu jako napelniacza do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyanurowych. W pracy wykonano szereg badań w celu ustalenia optymalnej ilości napelniacza w recepturze piankowej oraz oceny wpływu polilaktidu na właściwości użytkowe otrzymanych pianek. Zamiarem autorów było określenie takiej ilości napelniacza w przedmiocie polioliowej, która nie utrudniałaby procesu otrzymywania pianek PUR-PIR, a jednocześnie, aby właściwości otrzymanych pianek umożliwiały stosowanie ich jako materiału termoizolacyjnego.

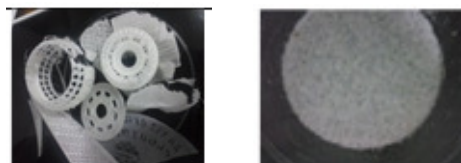
Zarówno w aspekcie ekologicznym jak i ekonomicznym stosowanie kompozytów poliuretanowych napelnianych rozdrobnionym polilaktidem jest uzasadnione. Wykorzystany podczas badań polilaktid jest materiałem odpadowym, a ewentualne koszty jego rozdrobnienia są niższe od kosztów operacji, jakim muszą zostać poddane inne odpady, które można wykorzystać w produkcji pianek poliuretanowych [Datta i Rohn, 2007; Nikje i Mohammadi, 2009].

### Badania doświadczalne

#### Materiały

- **Poliol polieterowy:** Rokopol RF-551, produkt oksypropylenowania sorbitolu, LOH = 420,0 mg KOH/g (PCC Rokita SA, Brzeg Dolny).
- **Poliizocyanian:** Purocyn B (Purinova Sp z o.o., Bydgoszcz), którego głównym składnikiem jest 4,4'-dizocyanian difenylometanu; gęstość Purocynu B w temp. 25°C wynosiła 1,23 g/cm<sup>3</sup>, lepkość 200mPa·s, zawartość wolnych grup NCO wynosiła 31,0% mas.
- **Układ katalityczny:** bezwodny octan potasu (prod. POCh, Gliwice), w postaci 33% roztworu w glikolu dietylenowym (Chempur, Piekary Śląskie) oraz DABCO (Hiulls, Niemcy), w postaci 33% roztworu w glikolu dietylenowym (Chempur, Piekary Śląskie).
- **Stabilizator struktury komórkowej:** Silicone L-6900 – poli(siloksanoksyalkilenowy) środek powierzchniowo czynny (Witco, Szwecja).
- **Porofor:** ditlenek węgla wydzielający się w wyniku reakcji wody z grupami izocyanianowymi.
- **Środek zmniejszający palność:** Antiblaze TMCP (Albright and Wilson, Wielka Brytania) – fosforan tri(2-chloro-1-etylowoetylowy).
- **Napelniacz:** W badaniach jako napelniacz do sztywnych pianek PUR-PIR wykorzystano polilaktid (PLA), czyli biodegradowalny polimer wykonany na bazie mączki kukurydzianej – produkt uboczny, otrzymany w przemyśle druku 3D (UKW, Polska). Pozyskane elementy

- PLA przed zmieleniem pokazano na rys. 1a, a po zmieleniu na rys.1b.



Rys.1. Pozyskane elementy z PLA: a) detale z drukarki 3D, b) po rozdrobnieniu – 1mm

### Otrzymywanie sztywnych pianek PUR-PIR

Sztywne pianki zostały otrzymane w skali laboratoryjnej, metodą jedno-stopniową z układu dwuskładnikowego A-B o stosunku równoważnikowym grup NCO do OH równym 3,7:1. Składnik A otrzymano w wyniku dokładnego wymieszania za pomocą mieszadła Eurostar power basic o prędkości obrotowej 1800 obr/min odpowiednich ilości polioliu, katalizatora, środka powierzchniowo czynnego i poroforu. Składnikiem B był poliizocyanian MDI (Tab. 1). Oba składniki mieszano w odpowiednim stosunku objętościowym i wlewano do otwartej formy prostopadłościowej, gdzie następował wzrost swobodny pianki.

Tab. 1. Receptura pianki odniesienia PLA0

Składnik	Masa [g]
Rokopol 551	66,8
Silikon L 6900	5,4
DABCO	3,2
Katalizator 12	8
Woda	3,15
Antiblaze TMCP	54
MDI Purocyn B	250,6

Zarówno przebieg procesu spieniania, jak i właściwości produktu końcowego zależą w znacznej mierze od rodzaju zastosowanej kompozycji polioliowo-izocyanianowej. Jednak niemniej ważny w kształtowaniu cech tworzywa poliuretanowego jest rodzaj użytego poroforu. Ditlenek węgla jest najstarszym poroforem stosowanym w produkcji tworzyw poliuretanowych, generowanym w reakcji grup izocyanianowych z wodą. Powstają przy tym wzmacniające i usztywniające ugrupowania mocznikowe, które poprawiają wytrzymałość mechaniczną i stabilność wymiarową.

W czasie badań, wykonano po pięć spieniń każdego z układów. Otrzymano piankę odniesienia PLA0 oraz pianki, w których napelniaczem był zmielony polilaktid pochodzący z drukarek 3D. Modyfikowane polilaktidem pianki oznaczono symbolami od PLA1 do PLA10. Zawartość polilaktidu zwiększano od 1% mas. do 10% mas. Otrzymane pianki po wyjęciu z formy termostatowano w ciągu 4 h w temp. 120°C.

### Wyniki i dyskusja

W trakcie syntezy pianek poliuretanowo-poliizocyanurowych, monitorowano przebieg procesu spieniania mieszaniny reakcyjnej, mierząc przy pomocy stopera odpowiednie czasy technologiczne: czas startu, czas wzrostu, czas zelowania (Tab. 2). Można było zaobserwować różne czasy utraty kleistości powierzchni spienianej pianki zależnie od rodzaju ośrodka (powietrze, ścianka formy), z jakim stykała się warstwa powierzchniowa rosnącej pianki. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najszybciej traci

Tab. 2. Czasy technologiczne otrzymanych pianek

Czasy technologiczne, [s]	Pianki PUR-PIR (o symbolu PLA)										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Czas startu	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Czas wzrostu	42	42	42	43	43	43	43	43	44	45	45
Czas żelowania	24	24	24	24	24	24	24	25	25	28	28

kleistość powierzchni pianki stykająca się z powietrzem. Proces otrzymywania pianek jest skomplikowany pod względem chemicznym, więc badania cyklu spieniania kompozycji poliuretanowej były niezbędne w celu otrzymania produktów o założonych właściwościach.

W zależności od stosunku molowego stosowanych surowców, warunków syntez, rodzaju katalizatorów i poroforów oraz modyfikacji receptury przy pomocy napełniaczy, w praktyce można otrzymywać materiały poliuretanowe o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. W tab. 3 przedstawiono wyniki badań otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR oraz numery norm, wg których wykonano badania.

W skomponowaniu optymalnego składu przedmieszki, pomocna była analiza procesu spieniania i określenie podstawowych parametrów tego procesu takich jak: czas startu, wzrostu i żelowania.

Sztywne pianki modyfikowane zmielonym polilaktydem charakteryzowały się czasami startu równymi 11s. Jest to również czas startu pianki odniesienia PLA0. Czasy wzrostu i żelowania uległy niewielkiemu wydłużeniu (o około 1÷2 s) po dodaniu polilaktydu w porównaniu z pianką odniesienia, dla której czas żelowania wynosił 24 s, a czas wzrostu – 42 s.

Wzrost zawartości w piankach odpadowego polilaktydu od 1% masowego do 10% masowych w stosunku do sumy mas polioliu i poliizocyjanianu powodował nieznaczny wzrost gęstości pozornej pianek od 41,4 kg/m<sup>3</sup> dla pianki wzorcowej do 42,9 kg/m<sup>3</sup> dla pianki z największą – 10% zawartością napełniacza.

Badanie kruchości otrzymanych pianek pozwoliło stwierdzić, że zastosowany do produkcji pianek napełniacz powodował znaczne obniżenie ich kruchości. Zaobserwowano wyraźny spadek kruchości pianek w miarę wzrostu w nich zawartości polilaktydu, od 23,5% (pianka odniesienia) do 10,3% (pianka PLA10 o zawartości 10% masowych napełniacza).

W przypadku aplikacji budowlanych materiałów poliuretanowym stawiane są wysokie wymagania dotyczące zmniejszenia palności. Tymczasem sztywne pianki poliuretanowe, ze względu na porowatą strukturę, są materiałem palnym. Oczekuje się zatem od producentów wprowadzenia rozwiązań mających na celu zmniejszenia palności tych tworzyw. Opracowana receptura, w której zastosowano fosforowy związek zmniejszający palność i napełniacz, pozwoliła otrzymać trudnopalne sztywne pianki poliuretanowe. Wraz ze zwiększaniem zawartości polilaktydu w piankach, wzrastała ich pozostałość po spalaniu (retencja), od wartości 95% (pianka odniesienia PLA0) do 97% dla pianki PLA10.

Wyniki badania palności pianek PUR-PIR uzyskane w teście pionowym potwierdzają wyniki badań ogniowych tych pianek z wykorzystaniem metody indeksu tlenowego. Indeks tlenowy otrzymanych pianek

wynosi powyżej 24%, co klasyfikuje je jako materiał trudnopalny. Dane napełniacza nie wpłynęły na zmianę tego parametru.

Zmiany wymiarów liniowych, objętości oraz ubytek masy pianek po 48 godzinach termostatowania w temperaturze 120°C praktycznie nie zależały od zawartości polilaktydu w piankach PUR-PIR.

Obecność polilaktydu w kompozycji piankowej przyczyniła się do nieznacznego podwyższenia chłonności wody w otrzymanych piankach. Parametr ten wynosił odpowiednio 0,5% dla pianki odniesienia (PL0) i 1% dla pianki o najwyższej zawartości napełniacza (PL10). Wartość tego parametru pozwala na zastosowanie tych pianek jako materiałów izolacyjnych w budownictwie nawet w środowisku o dużej wilgotności. Wyniki zaprezentowane w tabeli pokazują, że zastosowanie odpadowego polilaktydu w kompozycji PUR-PIR pozwoliło obniżyć kruchość pianek o ponad 50% oraz otrzymać materiał trudnopalny.

### Podsumowanie i wnioski

Sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe z wykorzystaniem odpadowego polilaktydu otrzymano metodą jednostopniową, przy stosunku równoważnikowym grup izocyjanianowych (NCO) do wodorotlenkowych (OH) 3,7:1. W wykorzystano chemiczną metodę spieniania.

Zastosowanie napełniacza ma niewielki wpływ na wartość czasów wzrostu i żelowania powodując ich wydłużenie jedynie o 3 s (czas wzrostu) i 4 s (czas żelowania), ale nie zmienia czasów startu otrzymanych pianek.

Stwierdzono znaczne zmniejszenie kruchości i palności pianek wyprodukowanych z dodatkiem napełniacza.

Wykorzystując w prezentowanych badaniach odpadowy polilaktyd wskazano możliwości jego zagospodarowania. Opracowana receptura piankowa pozwala na otrzymanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych o korzystnej charakterystyce.

### LITERATURA

Czupryński B., (2004). *Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów*. Wyd. Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz

Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J., (2008). Modyfikacja sztywnej pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowej wybranymi napełniaczami proskowymi. *Polimery*, 53(2), 133-137

Datta J., Rohn M., (2007). Glikoliza odpadów poliuretanowych. *Polimery* 52(9), 625-710

Kijeński J., (2011). *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*. PWN, Warszawa

Nikje M.M.A.A., Mohammadi F.H.A., (2009). Sorbitol/glycerin/water ternary system as a novel glycolysis agent for flexible polyurethane foam in the chemical recycling using microwave radiation. *Polimery*, 54(7-8), 541-545

Paciorek-Sadowska J., (2011). *Badania nad wpływem pochodnych kwasu borowego i N,N' – di(hydroksymetylo)mocznika na właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych*. Wyd. Uniw. Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz

Prociak A., Kurańska M., Malewska E., Szczepkowski L., Zieleniewska M., Ryszkowska J., Ficoń J., Rząsa A., (2015). *Biobased polyurethane foams modified with natural fillers*, *Polimery*, 60(9), 592-599

Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J., (2014). *Materiały polimerowe*, PWN, Warszawa

Tab. 3. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR

Symbol pianki	Gęstość pozorna, kg/m <sup>3</sup>	Wsp. przewodzenia. ciepła, [mW/m·K]	Chłonność wody, [%]	Indeks tlenowy [%]	Retencja [%]	Kruchość [%]	Zmiana wymiarów liniowych, [%]	Ubytek masy, [%]	Zmiany objętości, [%]
PLA0	41,4	32,6	0,5	24,7	95	23,5	-2	0	-1,3
PLA1	42,3	33,8	0,6	24,9	96	19,3	0	0	0
PLA2	42,5	34,4	0,6	24,6	96	18,7	-0,5	0	-0,4
PLA3	42,5	34,6	0,6	24,2	96	18,0	-1,1	0	-1,0
PLA4	42,7	34,4	0,9	24,6	96	15,1	-0,8	0	-0,7
PLA5	42,7	34,4	0,9	24,8	96	12,7	0	0	0
PLA6	42,7	34,5	0,9	24,8	96	11,3	0	0	0
PLA7	42,8	34,4	1,0	24,9	96	10,6	-0,9	0	-0,6
PLA8	42,9	34,4	1,0	24,7	96	10,5	0	0	0
PLA9	42,9	34,5	1,1	24,6	96	10,4	0	0	0
PLA10	42,9	34,2	1,2	24,9	97	10,3	0	0	0

Chłonność wody oznaczona wg [PN-EN 12087: 2000]  
 Gęstość pozorna oznaczona wg [ISO 845:1988]  
 Kruchość oznaczona wg [ASTM C-421-61]

Retencja oznaczona wg [ASTM D3014-73]  
 Ubytek masy oznaczony wg [PN-ISO 4590:1994]  
 Zmiany objętości oznaczone wg [ISO 1923:1981]