

Sztywne pianki poliuretanowe o zwiększonej odporności na płomień

Justyna Czech-Polak^{1), *)}, Rafał Oliwa¹⁾, Mariusz Oleksy¹⁾, Grzegorz Budzik²⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.2.5](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.2.5)

Streszczenie: Zbadano wpływ zawartości modyfikowanych krzemianów oraz komercyjnych dodatków zmniejszających palność na właściwości użytkowe sztywnych pianek poliuretanowych (SPPUR), wytwarzanych metodą jednostopniową z dwuskładnikowego układu – przedmieszka polioliowa i izocyjanian oraz oznaczono ich właściwości fizyczne, mechaniczne i odporność na płomień. Strukturę wytworzonych pianek oceniano przy użyciu mikroskopu świetlnego (optycznego). Najmniejszą palność (klasa palności V-1, graniczny wskaźnik tlenowy $LOI = 23,5\%$) wykazywała pianka poliuretanowa zawierająca polifosforan amonu (APP), fosforan trietylu (TEP) oraz haloizyt modyfikowany żywicą melaminowo-formaldehydową (HALM). Próbkę referencyjnej nie udało się sklasyfikować wg testu UL94, a odpowiadająca jej wartość LOI wynosiła jedynie $19,7\%$.

Słowa kluczowe: pianki poliuretanowe, bentonit, haloizyt, kompozyty, właściwości mechaniczne, uniepalnianie.

Rigid polyurethane foams with improved flame resistance

Abstract: The effect of the amount of the modified silicates and commercial flame retardants on the properties of rigid polyurethane foams (SPPUR) was investigated. The foams were prepared in a one-step process from two-component system: polyol premix and isocyanate. The mechanical and physical properties as well as flame resistance of the prepared rigid foams were evaluated. The structure of foams was analyzed using optical microscope. It was found that the polyurethane foam containing ammonium polyphosphate (APP), triethyl phosphate (TEP) and halloysite modified with melamine-formaldehyde resin (HALM) had the lowest flammability (class V-1, $LOI = 23.5\%$) while the reference sample was not classified in the UL94 test ($LOI = 19.7\%$).

Keywords: polyurethane foams, bentonite, halloysite, composites, mechanical properties, flame retardation.

Rosnąca świadomość niszczenia warstwy ozonowej oraz zwiększone w ostatnich latach rygorystyczne wymagania dotyczące bezpieczeństwa pożarowego materiałów budowlanych spowodowały znaczne zmiany w procesie produkcji materiałów termoizolacyjnych, skutkujące m.in. szerokim wykorzystaniem pianek poliuretanowych (PPUR). Poliuretany to jedna z najprężniej rozwijających się grup materiałów polimerowych. Pianki poliuretanowe stanowią 2/3 światowej produkcji poliuretanów i ze względu na liczne zastosowania w postaci sztywnej, półsztywnej oraz elastycznej zajmują wysokie miejsce wśród wszystkich tworzyw piankowych. Wymagania stawiane piankom poliuretanowym jako materiałom konstrukcyjnym odnoszą się do ich właściwości fizykochemicznych, mechanicznych oraz palności

[1, 2]. Pianki PUR są łatwopalne ze względu na organiczny charakter osnowy polimerowej oraz bardzo rozwiniętą powierzchnię styku z fazą gazową. Dynamiczny rozwój wielu dziedzin współczesnej techniki i życia codziennego wymusza poszukiwanie nowych materiałów, charakteryzujących się korzystniejszymi właściwościami niż materiały stosowane tradycyjnie [3, 4]. W związku z tym pianki poliuretanowe poddaje się modyfikacji zwiększającej ich ognioodporność. Palność PPUR zależy od stanu fizycznego produktu, a także od rodzaju i stopnia jego usieciowania, a produktami spalania takich pianek są tlenki węgla, cyjanowodór, tlenki azotu oraz nityle (acetonitryl, akrylonitryl) [5]. Odporność na palenie PPUR można poprawić w wyniku wbudowania w ich strukturę związków reaktywnych [6–9], wprowadzenia dodatku związków niereaktywnych (związków zmniejszających palność – uniepalniaczy) [10–28], powlekania wyrobu niepalnymi powłokami izolacyjnymi [29–36].

Spośród licznych metod zmniejszania palności materiałów polimerowych największe znaczenie ma wykorzystanie uniepalniaczy, przy czym jest istotne stosowanie

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Zakład Kompozytów Polimerowych, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

²⁾ Politechnika Rzeszowska, Katedra Konstrukcji Maszyn, al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów.

*) Autor do korespondencji; e-mail: j.czech@prz.edu.pl

związków niezawierających w swej strukturze fluorowców (halogenów). Dodatek halogenowych uniepalniaczy do osnowy polimerowej powoduje wydzielanie się podczas palenia silnie toksycznych dymów i gazów zagrażających zdrowiu, a nawet życiu ludzi [37–40]. W wypadku porowatych poliuretanów zwiększenie odporności na płomień uzyskuje się często w wyniku wykorzystania kilku uniepalniaczy działających synergicznie – ograniczających palność lub zmniejszających szybkość palenia materiału [41–44]. Dodatek kilku związków ograniczających palność sprzyja poprawie nie tylko odporności na płomień, ale również właściwości użytkowych gotowego produktu. Ze względu na szerokie zastosowanie nanonapełniaczy do otrzymywania nanokompozytów, prowadzi się prace badawcze nad ich wykorzystaniem do wytwarzania także pianek poliuretanowych o ograniczonej palności. Modesti i współpr. [45] oceniali synergiczne działanie warstwowych krzemianów i fosfinianu glinu (IPA) w zakresie ograniczania palności pianek PUR. Autorzy w swoich badaniach wykorzystali montmorylonit niemodyfikowany (MMT), montmorylonit modyfikowany solami fosfoniowymi (DP) i montmorylonit modyfikowany solami amoniowymi (OMLS). Dodatek IPA do pianek PUR wpływał na wzrost wartości ich granicznego wskaźnika tlenowego (*LOI*), zmniejszenie maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (*PHRR*) oraz zmniejszenie całkowitej ilości wydzielonego ciepła. Modyfikacja układami IPA/MMT oraz IPA/OMLS spowodowała zwiększenie stabilności termicznej pianki poliuretanowej, przy czym nie zmniejszała w istotnym stopniu ilości całkowitego wydzielonego ciepła i szybkości jego uwalniania. Pianka PUR modyfikowana układem IPA/DP charakteryzowała się najmniejszą całkowitą ilością wydzielonego ciepła (*THR*) oraz średnią szybkością jego wydzielania (*HRR*), a także największą wartością granicznego wskaźnika tlenowego (*LOI*). Układ fosfinian glinu-montmorylonit modyfikowany solą fosfoniową wykazywał synergę, dzięki której bardzo skutecznie zwiększono odporność pianek poliuretanowych na płomień. System ten ponadto spowodował opóźnienie termooksydacyjnego rozkładu poliuretanu. Z kolei Lorenzetti i współpr. [46] zbadali synergę działania modyfikowanego krzemianu (MK), cyjanuranu melaminy (MelCy) oraz tris-dietylofosfinianu glinu (ALPi). Dodatek do układu warstwowych krzemianów spowodował poprawę stabilności termooksydacyjnej modyfikowanych pianek PUR. Stwierdzono jednak, że łączne stosowanie fosfinianów i warstwowych krzemianów w piankach poliuretanowych nie wpływało na poprawę ich odporności na płomień. Powodem było oddziaływanie między składnikami prowadzące do tworzenia się gorszej jakości zwęgliny. Autorzy pracy [47] oceniali wpływ modyfikowanych glinokrzemianów (OMMT), poli(fosforanu amonu) (APP) oraz fosforanu tryfenylu (TPP) na ognioodporność sztywnych pianek poliuretanowych. Pianka poliuretanowa zawierająca 8 % mas. APP, 4 % mas. TPP oraz 5 % mas. OMMT wykazywała najmniejsze wartości *PHRR* i całkowitej ilości wydzielonych dymów (*SEA*) spośród wszystkich badanych przez autorów pianek poliuretanowych. Duża odporność na płomień

modyfikowanych takim układem APP/TPP/OMMT pianek poliuretanowych wynikała z efektu synergicznego między krzemianem a fosforanami, powodującego tworzenie się podczas spalania ciągłej, wytrzymałej, barierowej warstwy węglowej.

Dotychczasowe prace wskazują, że dodatek do pianek poliuretanowych montmorylonitu pozwala na zintensyfikowanie efektu uniepalniającego uzyskanego za pomocą dostępnych w handlu uniepalniaczy, a ponadto wpływa na poprawę właściwości mechanicznych modyfikowanych pianek poliuretanowych [45, 46]. Niniejsza praca stanowi rozszerzenie prowadzonych dotychczas w Zakładzie Kompozytów Polimerowych badań dotyczących otrzymania kompozytów polimerowych o zwiększonej odporności na płomień [48, 49]. Celem opracowania było określenie wpływu modyfikowanych glinokrzemianów i jego mieszanin z innymi dodatkami ograniczającymi palność na właściwości mechaniczne i odporność na płomień sztywnych pianek poliuretanowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W badaniach zastosowano następujące materiały:

- polioli: polioksyalikilenotriol na bazie gliceryny o ciężarze cząsteczkowym ok. 440, Rokopol G441 (G441), PCC Rokita, Polska;
- izocyjanian: polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu, Voranate M220 (PMDI), Brenntag, Polska;
- woda destylowana (porofor chemiczny);
- katalizator: 33 % roztwór 1,4-diazabicyklo[2.2.2]-oktanu, DABCO 33 LV (DABCO), Air Products, Niemcy;
- środek powierzchniowo-czynny: Niaux Silicone L-6900 (NS), Momentive, Belgia;
- przedłużacz łańcucha: glikol etylenowy (GE), Chempur, Polska;
- Bentonit „Specjal” (BS) – produkt techniczny w postaci stałej dostarczony przez Zakłady Górniczo-Metalowe „ZĘBIEC S.A.” w Żębcu k/Starachowic;
- chlorek butylotrifenylofosfoniowy (QPS) produkcji Xiamen Pioneer Technology Inc., Chiny;
- poli(fosforan amonu) (APP), ciało stałe, Sigma-Aldrich, Polska;
- fosforan trietylu (TEP), ciecz, Sigma-Aldrich, Polska;
- grafit ekspandowany EG096 ATK (EG), ciało stałe, Sinograf, Polska;
- kwas borowy (KB), ciecz, Chempur, Polska;
- haloizyt, ciało stałe, PTH INTERMARK Józef Sołtys, Polska.

Modyfikacja bentonitów czwartorzędowymi solami fosfoniowymi

Modyfikację glin smektycznych za pomocą czwartorzędowych soli fosfoniowych przeprowadzono zgodnie z opatentowaną procedurą [50, 51], polegającą na wpro-

wadzeniu do termostатовanej zawiesiny bentonitu w wodzie wodnych roztworów czwartorzędowych soli, odsączeniu nadmiaru roztworu, wysuszeniu zmodyfikowanego w ten sposób bentonitu, dokładnym zmieleniu i przesianiu do otrzymania ziaren BSQPS o średniej średnicy < 60 μm .

Modyfikacja haloizytu żywicą melaminowo-formaldehydową

Haloizyt modyfikowano dwuetapowo za pomocą żywicy melaminowo-formaldehydowej. Na pierwszym etapie otrzymywano małowcząsteczkową żywicę melaminowo-formaldehydową. W tym celu mieszaninę melaminy ze zobojętnioną do pH = 8,0–8,5 formaliną, w stosunku molowym melaminy do formaldehydu 1 : 2, ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia mieszaniny. Reakcję prowadzono do chwili, gdy stosunek masy wody do żywicy był równy 1 : 4. Na drugim etapie otrzymany addukt melaminowo-formaldehydowy zmieszano z haloizytem w stosunku masowym 4 : 1. Uzyskaną masę pozostawiono na 24 h w temperaturze pokojowej, następnie suszono ją w suszarce przez 4 h w temp. 110 °C. Wysuszony haloizyt mielono w młynie kulowym i przesiewano przez sito o średnicy oczka 80 μm . Haloizyt po modyfikacji oznaczono symbolem HALM, natomiast haloizyt niemodyfikowany – HAL.

Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Pianki otrzymywano metodą jednostopniową z układu dwuskładnikowego (komponent A oraz izocyjanian). W skład przedmieszki polioliowej (komponentu A) wchodziła mieszanina polioliu z glikolem etylenowym wzbożoną o porofor, środek powierzchniowo-czynny oraz uniepalniacze. Sposób sporządzenia mieszaniny zależał od zastosowanego inhibitora spalania. Uniepalnia-

cze ciekłe mieszano z komponentem A w temperaturze pokojowej za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego z prędkością obrotową 500 rpm w ciągu 5 min. W wypadku użycia uniepalniaczy proszkowych mieszanke poddawano kilkuetapowej homogenizacji. Pierwsze dodawano napełniacze mineralne (haloizyt, bentonit), a następnie poli(fosforan amonu), po czym stosowano trzystopniową homogenizację obejmującą:

- wstępne mieszanie w temperaturze pokojowej za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego z prędkością obrotową 500 rpm w ciągu 2 min;

- mieszanie w szybkoobrotowym mikserze zaopatrzone w mieszadło turbinowe z prędkością obrotową 10 000 rpm przez 13 min;

- homogenizację w szybkoobrotowym mieszalniku z przystawką do ucierania typu cylinder–cylinder o niewielkiej szczelinie (0,75 mm) z prędkością obrotową ruchomego cylindra równą 6000 rpm w ciągu 10 min.

Jeżeli komponent A modyfikowano grafitem ekspandowanym, wówczas dodawano go na końcu i mieszano z kompozycją w temperaturze pokojowej za pomocą wolnoobrotowego mieszadła mechanicznego z prędkością obrotową 500 rpm w ciągu 2 min. W celu otrzymania porowatego poliuretanu do niemodyfikowanego komponentu A, stanowiącego 45,0 % mas., dodawano 54,7 % mas. diizocyjanianu PMDI [zawartość izocyjanianu w SPPUR była dobierana tak, aby wartość indeksu izocyjanianowego (I_{NCO}) otrzymanych, modyfikowanych i niemodyfikowanych, sztywnych pianek poliuretanowych wynosiła ok. 1,23] oraz 0,3 % mas. DABCO. Wszystkie składniki mieszano mechanicznie przez 10 s, po czym wylewano do formy o wymiarach 150 x 150 x 100 mm. Pianki sezonowano w temperaturze pokojowej w ciągu 4 dni wg normy PN-79/C-89000, a po sezonowaniu wycinano z nich próbki do badań. W tabeli 1 przedstawiono skład kompozycji, z których otrzymywano sztywne pianki poliuretanowe.

T a b e l a 1. Skład kompozycji do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych

T a b e l e 1. Compositions used in the manufacture of rigid polyurethane foams

Symbol komponentu	M0	M1	M2	M3	M4
	Zawartość, % mas.				
G441	29,89	25,81	25,74	25,81	25,81
GE	3,32	2,87	2,86	2,87	2,87
PMDI	64,42	55,64	55,48	55,64	55,64
H ₂ O	1,66	1,43	1,43	1,43	1,43
DABCO	0,38	0,34	0,33	0,34	0,34
NS	0,33	0,29	0,57	0,29	0,29
TEP	–	4,30	4,30	4,30	4,30
BSQPS	–	–	0,72	–	–
HALM	–	–	–	0,72	–
EG	–	–	–	–	0,72
KB	–	0,72	–	–	–
APP	–	8,60	8,60	8,60	8,60

Metody badań

Badanie efektywności modyfikacji bentonitu i haloizytu

Rozsuniecie płytek w sproszkowanych próbkach modyfikowanych bentonitów i haloizytu oceniano metodą szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS) z zastosowaniem dyfraktometru szerokokątowego Bruker Nanostar-U, pracującego w geometrii transmisyjnej, wyposażonego w lampę miedziową (promieniowanie o długości 0,154 nm). Odległość między płytkami bentonitu (d_{hkl}) obliczano ze wzoru Braggów, a wielkość ziaren na podstawie równania Scherrerera [52].

W celu potwierdzenia obecności adduktu melamino-formaldehidowego w próbce modyfikowanego haloizytu za pomocą spektroskopu FT-IR NICOLET 6700 rejestrowano widma IR, wykonane metodą osłabionego całkowitego odbicia przy użyciu nakładki ATR.

Badanie właściwości fizycznych/użytkowych sztywnych pianek poliuretanowych

– Podczas otrzymywania pianek poliuretanowych wyznaczano czasy kolejnych etapów procesu powstawania porowatych poliuretanów. Określenie poszczególnych czasów pozwala ocenić przebieg procesu, ewentualnie go zmodyfikować.

Wyznaczane czasy otrzymywania pianki poliuretanowej liczono od chwili zmieszania reagentów:

a) czas startu (czas kremowania) – czas, po którego upływie mieszanina uzyskuje konsystencję kremu, zjawisku temu często towarzyszy zmiana barwy;

b) czas żelowania – czas, po którego upływie lepkość mieszaniny jest na tyle duża, że jest możliwe wyciągnięcie z niej za pomocą bagietki nitki poliuretanowej;

c) czas wzrostu – czas, po którego upływie osiągany jest maksymalny wzrost porowatego poliuretanu;

d) czas suchego lica – czas, po którego upływie na powierzchni pianki tworzy się sucha, nieklejąca się warstwa (lico).

Poszczególne czasy technologiczne otrzymywania SPPUR oznaczano w procesie spieniania każdorazowo takiej samej ilości mieszaniny poliuretanowej w formach o takim samym kształcie.

– W odniesieniu do wszystkich wytwarzanych pianek poliuretanowych wyznaczano maksymalną temperaturę mieszaniny reakcyjnej podczas jej spieniania, mierzoną za pomocą termopary umieszczonej w piankach w centralnym miejscu formy.

– Oznaczenie gęstości pozornej, definiowanej jako masa jednostki objętości materiału porowatego, wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 845:2000. Do tego oznaczenia z otrzymanych pianek wycięto prostopadłościanny o wymiarach 100 x 100 x 50 mm. Próbkę zmierzono suwmiarką z dokładnością do 0,1 mm oraz zważono na wadze analitycznej z dokładnością do 0,001 g.

– Chłonność wody oznaczano jako procentowy przyrost masy pianki po wyjęciu jej z kąpielii wodnej. Kształtki SPPUR o wymiarach 30 x 30 x 30 mm umieszczano w wodzie destylowanej i obciążano. Po upływie 24 h próbki wyjmowano z naczynia i, po usunięciu nadmiaru wody, ważono z dokładnością do 0,001 g.

– Właściwości izolacyjne sztywnych pianek poliuretanowych określano zgodnie z normą PN-EN ISO 4897. Przewodność cieplną wyznaczano za pomocą aparatu IZOMET 2114 Applied Precision w temperaturze pokojowej.

– Morfologię powierzchni sztywnych pianek poliuretanowych badano przy użyciu mikroskopu Vision Engineering SX 45, w powiększeniu do 6x.

Badania odporności na płomień sztywnych pianek poliuretanowych

Oznaczanie granicznego wskaźnika tlenowego (LOI) prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 4589-2:2006, w temperaturze mieszaniny azotu i tlenu równej 25 °C, w odniesieniu do próbek o wymiarach 100 x 10 x 10 mm. Pomiar polegał na zapaleniu za pomocą palnika gazowego górnej części próbki zamocowanej pionowo w uchwycie znajdującym się wewnątrz rury wykonanej z termoodpornego szkła. Oznaczano minimalne stężenie tlenu w mieszaninie tlenu z azotem, konieczne do podtrzymania palenia się próbki. Badanie przeprowadzono za pomocą aparatu do oznaczania granicznego wskaźnika tlenowego (LOI) firmy Fire Testing Technology (Wielka Brytania), z zastosowaniem skoku wartości stężenia tlenu 0,1 %. Badanie palności prowadzono w komorze do badań palności metodą UL94, zgodnie z normą PN-EN 60695-11-10:1999. Wykonano próby palenia zarówno w pozycji poziomej, jak i pionowej. Do badań użyto próbek o wymiarach 120 x 13 x 13 mm. Zmierzona temperatura płomienia, uzyskana w wyniku odpowiedniego doboru mieszaniny powietrza i gazu, wynosiła 750 °C. W teście UL94 HB próbki pianki mocowano w uchwycie poziomo i pod próbką na 30 s umieszczano palnik. Obserwowano przesuujące się czoło płomienia i mierzono czas od chwili przekroczenia przez nie linii 25 mm, aż do osiągnięcia linii 100 mm. Materiał uzyskiwał klasę palności HB40, jeśli pianka spełniała wymogi poziomego testu UL94, a liniowa szybkość jej spalania była mniejsza bądź równa 40 mm/min. Przeprowadzono również test UL94 V, w którym próbkę pianki montowano w uchwycie pionowo, a pod próbką umieszczano palnik na 10 s. Mierzono czas palenia próbki po usunięciu palnika (t_1), ponownie włączano palnik na kolejne 10 s, po czym mierzono czas do chwili ponownego zgaśnięcia płomienia na kształtce (t_2).

Badany materiał ma klasę palności V-0 (zgodnie z UL94), jeżeli:

– żadna z pięciu badanych próbek nie pali się po usunięciu palnika przez czas dłuższy niż 10 s;

– całkowity czas palenia kształtki (w 10 próbach zapalenia) nie przekracza 50 s;

- żadna z badanych próbek nie pali się i nie żarzy do miejsca zamocowania;
- od żadnej z badanych próbek nie odrywają się palące się kawałki, powodujące zapalenie się bawełny znajdującej się pod próbką;

- czas żarzenia się każdej próbki nie przekracza 30 s.

Badany materiał ma klasę palności V-1 (zgodnie z UL94), jeżeli:

- żadna z pięciu badanych próbek nie pali się po usunięciu palnika przez czas dłuższy niż 30 s;

- całkowity czas palenia (w 10 próbach zapalania) nie przekracza 250 s;

- żadna z badanych próbek nie pali się i nie żarzy do miejsca zamocowania;

- od żadnej z badanych próbek nie odrywają się palące się kawałki powodujące zapalenie się bawełny znajdującej się pod próbką;

- czas żarzenia się każdej próbki nie przekracza 60 s.

Badany materiał ma klasę palności V-2 (zgodnie z UL94), jeżeli:

- żadna z pięciu badanych próbek po usunięciu palnika nie pali się przez czas dłuższy niż 30 s;

- całkowity czas palenia (w 10 próbach zapalania) nie przekracza 250 s;

- żadna z badanych próbek nie pali się i nie żarzy do miejsca zamocowania;

- od badanych próbek mogą odpadać płonące kawałki, palące się tylko przez chwilę, ale od których zapala się tylko część bawełny znajdującej się pod próbką.

Za pomocą mikrokalorymetru stożkowego MLC firmy Fire Testing Technology Ltd. (Wielka Brytania) oznaczano ciepło wydzielane podczas spalania, czasy rozpoczęcia i zakończenia palenia oraz ubytek masy spalanej próbki. Pomiar prowadzono zgodnie z normą EN-ISO 13927, z zastosowaniem strumienia ciepła 25 kW/m^2 . Odległość próbki od źródła zapłonu wynosiła 25 mm.

Właściwości mechaniczne sztywnych pianek poliuretanowych

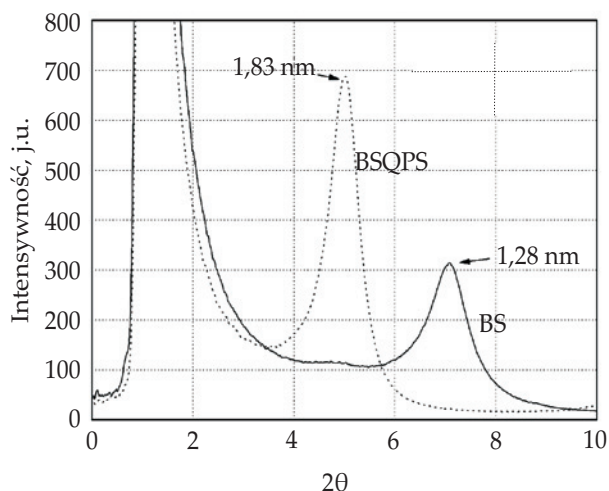
- Kruchość SPPUR oceniano zgodnie z normą ASTM C 421-08 przy użyciu aparatu firmy CC Metal. Do badania wykorzystano 12 sześciennych próbek o wymiarach $25 \times 25 \times 25 \text{ mm}$. Zważone próbki umieszczano w dębowym pudełku aparatu wraz z 12 dębowymi kostkami o wymiarach $19 \times 19 \times 19 \text{ mm}$, pokrywę pudełka zamykano. Uruchamiano aparat – pudełko wraz ze znajdującymi się w jego środku kształtkami obracało się jednostajnie z prędkością 60 rpm. Po upływie 10 min aparat wyłączano, otwierano pokrywę i ważono próbki. Obliczano procentowy ubytek masy próbek.

- Wytrzymałość na ściskanie próbek SPPUR wyznaczano zgodnie z normą EN ISO 14125:1998 przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 5967. Do badań użyto wyciętych prostokątnych próbek o wymiarach $100 \times 100 \times 50 \text{ mm}$, gdzie wysokość próbki biegła wzdłuż osi wzrostu pianki poliuretanowej. Próbkę umieszczano między dwiema równoległymi płytami w centralnej ich części. Płyta, na której ułożono próbkę pozostawała nieruchoma, druga poruszała się z prędkością 5 mm/min i ścisnęła piankę. Wytrzymałość na ściskanie zdefiniowano jako iloraz maksymalnej siły ścisnącej, uzyskiwanej przy 10 % odkształceniu względnym, i pola poprzecznego przekroju próbki.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

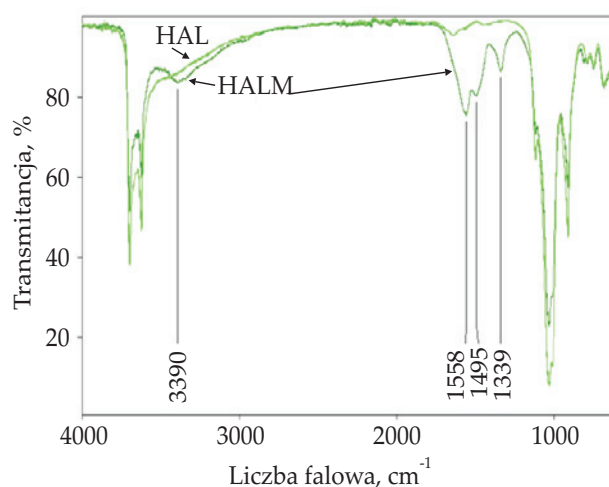
Efektywność modyfikacji bentonitu

Na podstawie badań rentgenowskich płytek glino-krzemianu niemodyfikowanego (BS) i modyfikowanego za pomocą QPS (BSQPS) stwierdzono, że odległość między płytkami bentonitu zwiększyła się wyraźnie



Rys. 1. Dyfraktogramy bentonitu niemodyfikowanego BS i modyfikowanego BSQPS

Fig. 1. Diffraction patterns of bentonites: non-modified (BS) and modified (BSQPS)



Rys. 2. Widmo IR haloizytu niemodyfikowanego (HAL) i modyfikowanego żywicą melaminowo-formaldehydową (HALM)

Fig. 2. IR spectra of halloysites: non-modified (HAL) and modified with melamine-formaldehyde resin (HALM)

z 1,28 nm w glinokrzemianie niemodyfikowanym BS do ok. 1,83 nm w glinokrzemianie BSQPS (rys. 1).

Efektywność modyfikacji haloizytu

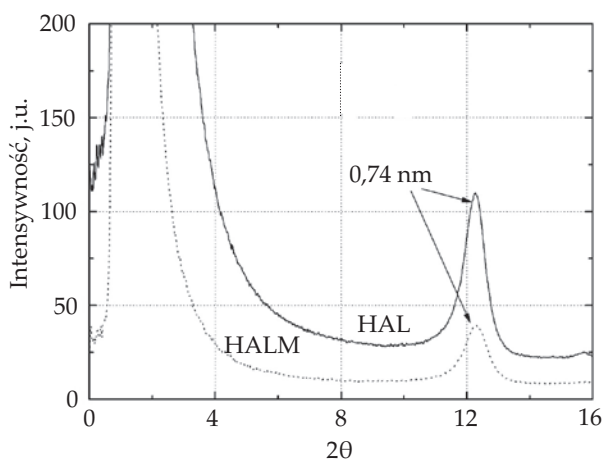
W widmie FT-IR, otrzymanym techniką ATR, haloizytu modyfikowanego żywicą melaminowo-formaldehydową (HALM) (rys. 2) stwierdzono obecność nowych sygnałów, nieobserwowanych w widmie haloizytu niemodyfikowanego (HAL): 3390 cm^{-1} – drgań rozciągających grupy N-H, 1558 cm^{-1} – drgań deformacyjnych grupy N-H, 1495 cm^{-1} – drgań rozciągających grupy C=N, 1339 cm^{-1} – drgań rozciągających grupy C-N. Sygnały pochodziły od grup zawartych w żywicy melaminowo-formaldehydowej, co dowodzi, że osadzona trwale na cząsteczkach haloizytu żywica efektywnie zmodyfikowała glinokrzemian.

T a b e l a 2. Odległości między płaszczyznami krystalograficznymi (d_{hkl}) oraz średnica krystalitów w haloizycie niemodyfikowanym (HAL) i modyfikowanym (HALM)

T a b l e 2. D-spacing between crystallographic planes (d_{hkl}) and crystal diameter of halloysites: non-modified (HAL) and modified (HALM)

Symbol	d_{hkl} , nm	D , nm
HAL	0,74	11,4
HALM	0,74	10,5

Na podstawie analizy krzywych WAXS (rys. 3) stwierdzono, że modyfikacja haloizytu małą cząsteczkową żywicą melaminowo-formaldehydową nie wpływa na przebieg dyfraktogramów, ani na obliczone odległości między płytkami (tabela 2). Natomiast średnica krystalitów w haloizycie poddanej modyfikacji się zmniejszyła, co było spowodowane ich rozbiem w wyniku procesów modyfikacji.



Rys. 3. Dyfraktogramy niemodyfikowanego haloizytu (HAL) oraz haloizytu modyfikowanego żywicą melaminowo-formaldehydową (HALM)

Fig. 3. Diffraction patterns of halloysites: non-modified (HAL) and modified with melamine-formaldehyde resin (HALM)

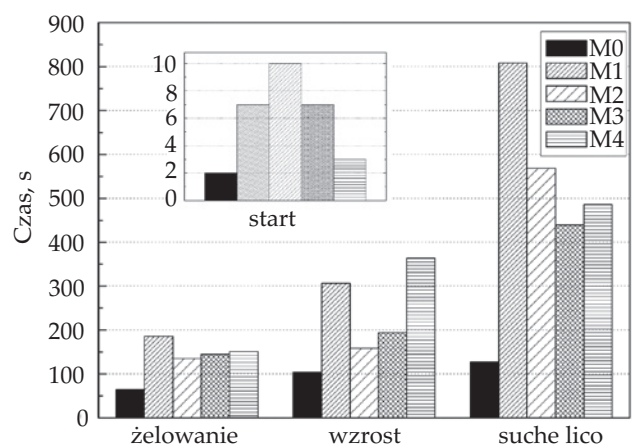
Właściwości fizyczne/użytkowe sztywnych pianek poliuretanowych

Podczas spieniania kompozycji PUR zmierzono czasy poszczególnych etapów powstawania pianki (rys. 4). Dodatek uniepalniaczy miał niewielki wpływ na czas trwania pierwszego etapu kremowania. Zaobserwowano, że dodatek związków zmniejszających palność do spienianej kompozycji spowodował niekorzystne wydłużenie pozostałych czasów – żelowania i wzrostu, co było prawdopodobnie wynikiem rozcieńczenia kompozycji dużym dodatkiem uniepalniaczy. Największe wydłużenie czasu wzrostu zaobserwowano w wypadku kompozycji M4 oraz M1, a najdłuższym czasem do osiągnięcia suchego lica charakteryzowała się kompozycja M1 zawierająca kwas borowy. Wydłużenie poszczególnych czasów powstawania pianki mogło być efektem działania uniepalniaczy, spowolniającego reakcję egzotermiczną, o czym świadczy także obniżenie maksymalnej temperatury spieniania modyfikowanych kompozycji poliuretanowych (tabela 3). Obniżenie maksymalnej temperatury spieniania pianek PUR wynika ze zmniejszonej ilości ciepła wydzielanego podczas reakcji zachodzących na etapach utajonym i wzrostu, wykorzystywanego na etapie stabilizacji i dojrzewania pianki. Niewystarczająca ilość ciepła mogła spowalniać reakcję sieciowania, w konsekwencji wydłużać czas upływający do osiągnięcia suchego lica. Największy spadek maksymalnej temperatury spieniania, równy 47,7 °C, zaobserwowano w wypadku

T a b e l a 3. Wartości maksymalnej temperatury spieniania kompozycji poliuretanowych

T a b l e 3. Maximum temperature during foaming of polyurethane compositions

	Symbol kompozycji				
	M0	M1	M2	M3	M4
Temperatura, °C	159,4	111,7	128,0	115,7	124,1



Rys. 4. Czasy poszczególnych etapów powstawania pianek poliuretanowych

Fig 4. Technological times of the stages in the formation of polyurethane foams

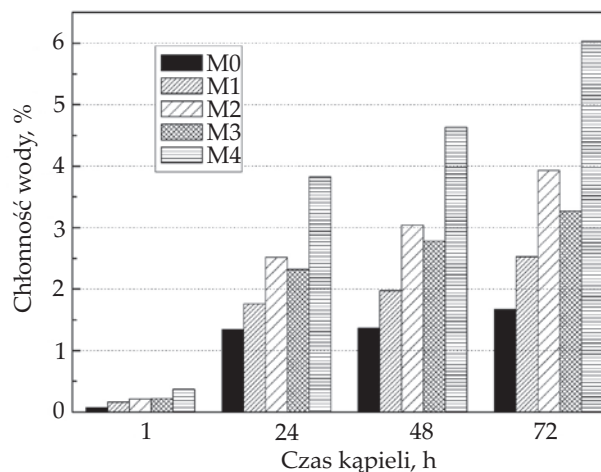
T a b e l a 4. Gęstość pozorna (ρ) oraz współczynnik przewodności cieplnej (λ) otrzymanych sztywnych pianek poliuretanowych
T a b l e 4. Apparent density (ρ) and thermal conductivity coefficient (λ) of rigid polyurethane foams

Właściwość	Symbol kompozycji				
	M0	M1	M2	M3	M4
ρ , kg/m ³	39,3 ± 2,0	54,8 ± 3,0	59,9 ± 3,0	61,1 ± 3,0	56,2 ± 5,0
λ , W/(m · K)	0,026 ± 0,003	0,027 ± 0,003	0,028 ± 0,002	0,029 ± 0,001	0,028 ± 0,002

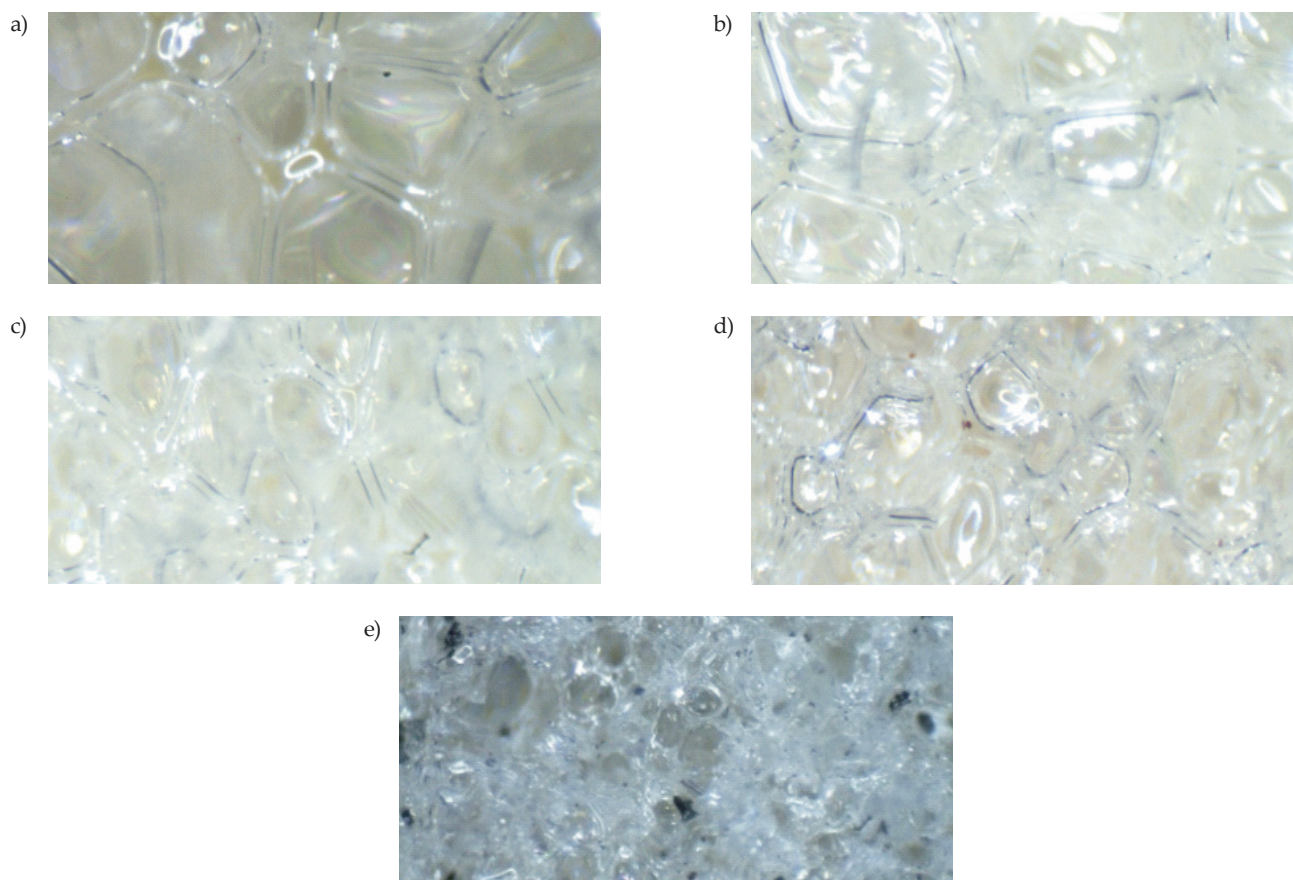
kompozycji M1, najmniejszy, wynoszący 31,4 °C – kompozycji M2.

Gęstość pozorna pianki niemodyfikowanej M0 wynosiła 39,3 kg/m³. Wprowadzenie uniepalniaczy do kompozycji poliuretanowej wpłynęło na zwiększenie gęstości pozornej wszystkich modyfikowanych pianek. Największy wzrost zaobserwowano w wypadku pianek zawierających w składzie układ uniepalniaczy lub glinokrzemian (haloizyt lub bentonit). Typowe formowane SPPUR powinny się charakteryzować gęstością pozorną z przedziału 28–60 kg/m³ [1]. Otrzymane pianki mieściły się więc w zalecanym zakresie.

Jedną z ważniejszych zalet sztywnych pianek poliuretanowych jest ich bardzo dobra termoizolacyjność. Podstawowym parametrem, służącym do oceny tych właściwości jest współczynnik przewodzenia ciepła (λ). Wartość λ SPPUR powinna być mniejsza niż 0,035 W/(m · K). Wszystkie wytworzone sztywne pianki poliuretanowe spełniały ten warunek (tabela 4). Dodatek do kompozycji poli-



Rys. 5. Chłonność wody otrzymanych sztywnych pianek poliuretanowych po upływie 1, 24, 48 oraz 72 h w kąpielu wodnej
Fig. 5. Water absorption of rigid polyurethane foams after 1, 24, 48 and 72 hours in water bath



Rys. 6. Obrazy pianek poliuretanowych wykonane za pomocą mikroskopu świetlnego (optycznego) w trzykrotnym powiększeniu: a) M0, b) M1, c) M2, d) M3, e) M4

Fig. 6. Images of polyurethane foams taken with an optical microscope at threefold magnification: a) M0, b) M1, c) M2, d) M3, e) M4

uretanowej uniepalniaczy wpłynął jedynie na niewielkie zwiększenie wartości λ .

Większość otrzymanych SPPUR charakteryzowała się małą chłonnością wody, co jest bardzo korzystną cechą w wypadku materiałów termoizolacyjnych (rys. 5). Wyjątek stanowiła kompozycja M4, której chłonność wody po 72 h przekroczyła 5 %. Prawdopodobną przyczyną było wbudowanie się cząstek EG w ścianki porów pianki z równoczesnym ich otwarciem, co potwierdziły zdjęcia mikroskopowe (rys. 6). Na podstawie analizy tych zdjęć stwierdzono, że dodatek do kompozycji poliuretanowej układu dwóch proszkowych uniepalniaczy wpłynął na zmniejszenie wymiarów porów otrzymanych SPPUR (rys. 6c–6e).

Odporność na płomień sztywnych pianek poliuretanowych

Na podstawie wartości granicznego wskaźnika tlenowego (LOI) wyróżniamy trzy klasy palności materiałów: łatwopalne – $LOI < 21$ %, trudnopalne – $LOI = 21$ – 28 % i niepalne – $LOI > 28$ % [53]. Sztywne pianki poliuretanowe bez dodatku uniepalniaczy charakteryzują się wartością LOI równą maksymalnie ok. 20 %, wg przyjętej klasyfikacji są więc materiałami łatwopalnymi. Otrzymane SPPUR, modyfikowane działaniem uniepalniaczy, wykazywały znacznie większe wartości LOI w zakresie 21–28 %, co klasyfikuje je jako materiały trudnopalne (tabela 5). Prowadzony test UL94 pozwolił na opis rozprzestrzeniania się płomienia w warunkach, gdy mała próbka zapala się od niewielkiego zewnętrznego źródła ognia. Analiza wyników (tabela 5) wykazała, że dodatek do kompozycji poliuretanowej uniepalniaczy umożliwił otrzymanie samogasnących SPPUR klasy HB40. Większość próbek poddanych ponownemu testowi UL94 uległa całkowitemu spalaniu. Zarówno w odniesieniu do pianki niemodyfikowanej, jak i pianek modyfikowanych nie zaobserwowano tworzenia się porowatej zwęgliny. Wyjątkiem była pianka M3, która bardzo szybko gasła po usunięciu źródła ognia, w wyniku czego spalała się tylko część próbki. Piankę M3 scharakteryzowano jako materiał klasy V-1.

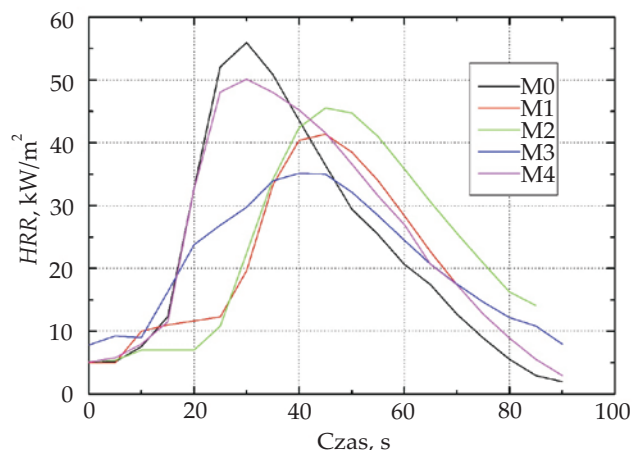
T a b e l a 5. Wyniki badań palności otrzymanych sztywnych pianek poliuretanowych

T a b l e 5. Results of flammability tests for rigid polyurethane foams

Symbol kompozycji	LOI %	UL94 HB	UL94 V	HRR kW/m ²	$PHRR$ kW/m ²	EHC MJ/kg	TTI s	PML %
M0	19,7	–	–	36,86	55,96	7,26	9	74,6
M1	22,9	HB40	–	21,49	41,37	3,79	24	59,9
M2	22,9	HB40	–	29,74	45,54	3,36	20	50,8
M3	23,5	HB40	V-1	24,84	35,13	2,48	10	48,5
M4	23,7	HB40	–	35,48	50,12	4,23	9	72,2

HRR – średnia szybkość wydzielania ciepła, $PHRR$ – maksymalna szybkość wydzielania ciepła, EHC – efektywnie wydzielone ciepło, TTI – czas do zapłonu, PML – procentowy ubytek masy.

HRR – average heat release rate, $PHRR$ – maximum heat release rate, EHC – effective heat of combustion, TTI – time to ignition, PML – percent mass loss.



Rys. 7. Zależność szybkości wydzielania ciepła (HRR) w funkcji czasu podczas spalania niemodyfikowanej sztywnej pianki poliuretanowej (M0) oraz pianek z dodatkiem uniepalniaczy (M1, M2, M3 i M4)

Fig. 7. Heat release rate (HRR) measured as a function of time during the combustion of non-modified rigid polyurethane foam (M0) and foams modified with flame retardant (M1, M2, M3 and M4)

Na podstawie analizy wyników badań przeprowadzonych za pomocą mikrokalorymetru stożkowego (tabela 5) stwierdzono, że dodatek uniepalniaczy do kompozycji poliuretanowej wpłynął na wyraźne zmniejszenie efektywnie wydzielonego ciepła (EHC) podczas spalania SPPUR, zwłaszcza w wypadku pianki M3 zawierającej modyfikowany haloizyt. Pianka M3 charakteryzowała się również najmniejszym procentowym ubytkiem masy spowodowanym spalaniem. Pianka wzorcowa (M0) wykazywała bardzo krótki czas do zapłonu ($TTI = 9$ s), typowy dla tworzyw o strukturze porowatej, charakteryzujących się dużą palnością. Pianki M3 oraz M4 charakteryzowały się taką samą lub zbliżoną wartością TTI jak pianka wzorcowa. Dodatek uniepalniaczy do kompozycji poliuretanowej spowodował zmniejszenie wartości $PHRR$ oraz HRR . Najmniejszą maksymalną szybkością wydzielania ciepła ($PHRR$) charakteryzowała się pianka M3 (rys. 7), wartość jej HRR zwiększała się stopniowo. W wypadku pozostałych kompozycji nastę-

Tabela 6. Właściwości mechaniczne otrzymanych sztywnych pianek poliuretanowych

T a b l e 6. Mechanical properties of rigid polyurethane foams

Symbol kompozycji	Wytrzymałość na ściskanie MPa	Moduł Younga MPa	Kruchość %
M0	0,29 ± 0,02	6,5 ± 0,2	4,5 ± 0,2
M1	0,19 ± 0,02	4,0 ± 0,3	2,1 ± 0,1
M2	0,28 ± 0,04	6,1 ± 0,2	3,6 ± 0,1
M3	0,27 ± 0,05	5,9 ± 0,2	3,4 ± 0,2
M4	0,25 ± 0,04	4,5 ± 0,3	4,3 ± 0,1

± – odchylenie standardowe.

± – standard deviation.

pował szybki oraz duży wzrost szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu.

Właściwości mechaniczne sztywnych pianek poliuretanowych

Na podstawie analizy wytrzymałości na ściskanie oraz modułu Younga otrzymanych SPPUR (tabela 6) stwierdzono, że dodatek do kompozycji poliuretanowej uniepalniaczy wpływa na pogorszenie tych właściwości. Najmniejszymi wytrzymałościami na ściskanie (0,19 MPa) oraz modułem Younga (4,0 MPa) charakteryzowała się pianka M1. Producenci pianek poliuretanowych podają, że wytrzymałość na ściskanie SPPUR powinna wynosić min. 0,15 MPa [54], wszystkie otrzymane próbki SPPUR spełniają te wymagania. Kruchość pianek modyfikowanych uniepalniaczami była mniejsza niż kruchość pianki wzorcowej. Dodatek uniepalniaczy fosforanowych oraz kwasu borowego powodował zwiększenie elastyczności pianek. Najmniejszą kruchością, wynoszącą jedynie 2,1 %, charakteryzowała się pianka M1.

PODSUMOWANIE

– Na podstawie badań metodami FT-IR i WAXS stwierdzono, że halozyt efektywnie zmodyfikowano żywicą melaminowo-formaldehydową; addukt melaminowo-formaldehydowy osadzał się na powierzchni, a nie wewnątrz struktury minerału.

– Modyfikacja bentonitu czwartorzędową solą fosfoniową spowodowała zwiększenie odległości między płytkami o $\Delta d_{hkl} = 0,55$ nm.

– Najbardziej efektywne ograniczenie palności uzyskano w wyniku modyfikacji kompozycji poliuretanowej dodatkiem uniepalniaczy przyjaznych dla środowiska – APP i TEP – lub halozytu modyfikowanego żywicą melaminowo-formaldehydową.

– Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane wyłącznie uniepalniaczami charakteryzowały się gorszymi właściwościami mechanicznymi (wytrzymałość na ściskanie, moduł Younga, kruchość) niż pianka niemodyfikowana M0.

LITERATURA

- [1] Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J.: „Materiały poliuretanowe”, PWN, Warszawa 2016, str. 11.
- [2] Rojek P., Prociak A.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *125*, 2936. <http://dx.doi.org/10.1002/app.36500>
- [3] Waśniewski B., Ryszkowska J., Skalski K., Pawlikowski M.: *Archive of Mechanical Engineering* **2012**, *59*, 137. <http://dx.doi.org/10.2478/v10180-012-0007-0>
- [4] Randal D., Lee S.: “The polyurethanes book”, Wiley & Sons, Ltd. 2002, str. 51.
- [5] Przygocki W., Włochowicz A., Janowska G.: „Palność polimerów i materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 2007, str. 20.
- [6] Chen M.J., Chen Ch.R., Tan Y. i in.: *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 1160. <http://dx.doi.org/10.1021/ie4036753>
- [7] Zhu H., Peng Z., Chen Y. i in.: *RSC Advances* **2014**, *4*, 55 271. <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra08429b>
- [8] Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *100*, 2020. <http://dx.doi.org/10.1002/app.22604>
- [9] Lubczak J., Łukasiewicz B.: *Polimery* **2012**, *57*, 819. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.819>
- [10] Luo F., Wu K., Lu M. i in.: *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* **2015**, *120*, 1327. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-015-4425-3>
- [11] Gao M., Wu W., Liu S. i in.: *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* **2014**, *117*, 1419. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-014-3856-6>
- [12] Thirumal M., Khastgir D., Singha N.K. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *110*, 2586. <http://dx.doi.org/10.1002/app.28763>
- [13] Li Y., Zou J., Zhou S. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, *131*, 39 885. <http://dx.doi.org/10.1002/APP.39885>
- [14] Bian X.Ch., Tang J.H., Li Z.M. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *104*, 3347. <http://dx.doi.org/10.1002/app.25933>
- [15] Zhang X.L., Duan H.J., Yan D.X. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132*, 42 364. <http://dx.doi.org/10.1002/APP.42364>
- [16] Duan H.J., Kang H.Q., Zhang W.Q. i in.: *Polymer International* **2014**, *63*, 72. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.4489>
- [17] Zhang X.G., Ge L.L., Zhang W.Q. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *122*, 932. <http://dx.doi.org/10.1002/app.34198>
- [18] Xu D., Liu X., Feng J., Hao J.: *Chemical Research in Chinese Universities* **2015**, *31*, 315. <http://dx.doi.org/10.1007/s40242-015-4101-y>
- [19] Cheng J.J., Shi B.B., Zhou F.B., Chen X.Y.: *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, *131*, 40 253. <http://dx.doi.org/10.1002/APP.40253>
- [20] Yang H., Wang X., Song L. i in.: *Polymers for Advanced Technologies* **2014**, *25*, 1034.

- <http://dx.doi.org/10.1002/pat.3348>
- [21] Xu W.Z., Liu L., Wang S.Q., Hu Y.: *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, 42 842.
<http://dx.doi.org/10.1002/APP.42842>
- [22] Wang C.Q., Ge F.Y., Sun J., Cai Z.S.: *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 130, 916.
<http://dx.doi.org/10.1002/APP.39252>
- [23] Feng F., Qian L.: *Polymer Composites* **2014**, 35, 301.
<http://dx.doi.org/10.1002/pc.22662>
- [24] Xi W., Qian L., Huang L. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2016**, 130, 97.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegrad-stab.2016.06.003>
- [25] Xi W., Qian L., Chen Y. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2015**, 122, 36.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegrad-stab.2015.10.013>
- [26] Qian L., Feng F., Tang S.: *Polymer* **2014**, 55, 95.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.015>
- [27] Meng X.Y., Ye L., Zhang X.G. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 114, 853.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.30485>
- [28] Hu X.M., Wang D.M.: *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 129, 238.
<http://dx.doi.org/10.1002/APP.38722>
- [29] Tsuyumoto I., Onoda Y., Hashizume F., Kinpara E.: *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122, 1707.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.34025>
- [30] Pan Y., Zhan J., Pan H. i in.: *RSC Advances* **2015**, 5, 67 878. <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra09553k>
- [31] Chen H.B., Shen P., Chen M.J. i in.: *ACS Applied Materials and Interfaces* **2016**, 47, 32 557.
<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b11659>
- [32] Cho J.H., Vasagar V., Shanmuganathan K. i in.: *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 6784.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03013>
- [33] Xie H., Ye Q., Si Y. i in.: *Polymer for Advanced Technologies* **2016**, 27, 651.
<http://dx.doi.org/10.1002/pat.3735>
- [34] Wang W., Pan Y., Pan H. i in.: *Composites Science and Technology* **2016**, 123, 212.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.12.014>
- [35] Zhang X., Shen Q., Zhang X. i in.: *Journal of Materials Science* **2016**, 51, 10 361.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-016-0247-3>
- [36] Pan H., Lu Y., Song L. i in.: *RSC Advances* **2016**, 6, 78 286. <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra03760g>
- [37] Irvine D.J., McCluskey J.A., Robinson I.M.: *Polymer Degradation and Stability* **2000**, 67, 383.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00127-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00127-5)
- [38] Liu X., Hao J., Gaan S.: *RSC Advances* **2016**, 6, 74 742.
<http://dx.doi.org/10.1039/c6ra14345h>
- [39] La Guardia M.J., Hale R.C.: *Environment International* **2015**, 79, 106.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2015.02.014>
- [40] Maley A.M., Falk K.A., Hoover L. i in.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **2015**, 358, 21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.05.006>
- [41] Zhang L., Zhang M., Zhou Y., Hu L.: *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98, 2784.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegrad-stab.2013.10.015>
- [42] Thirumal M., Singha N.K., Khastgir D. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 116, 2260.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.31626>
- [43] Gao L., Zheng G., Zhou Y. i in.: *Industrial Crops and Products* **2013**, 50, 638.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.050>
- [44] Yang H., Wang X., Song L. i in.: *Polymers for Advanced Technologies* **2014**, 25, 1034.
<http://dx.doi.org/10.1002/pat.3348>
- [45] Modesti M., Lorenzetti A., Besco S. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2008**, 93, 2166.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegrad-stab.2008.08.005>
- [46] Lorenzetti A., Besco S., Hrelja D. i in.: *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98, 2366.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegrad-stab.2013.08.002>
- [47] Zheng X., Wang G., Xu W.: *Polymer Degradation and Stability* **2014**, 101, 32.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegrad-stab.2014.01.015>
- [48] Czech-Polak J., Przybyszewski B., Heneczkowski M. i in.: *Polimery* **2016**, 61, 113.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.113>
- [49] Oliwa R., Heneczkowski M., Oleksy M., Galina H.: *Composites Part B: Engineering* **2016**, 95, 1.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.03.074>
- [50] *Pat. PL 216 081* (2014).
- [51] *Pat. PL 178 900* (1999).
- [52] LeBaron P.C., Wang Z., Pinnavaia T.J.: *Applied Clay Science* **1999**, 15, 11.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00017-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00017-4)
- [53] Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H.: *Czasopismo Techniczne. Mechanika* **2009**, 3, 145.
- [54] Radziszewska-Zielina E.: *Przegląd budowlany* **2009**, 4, 32.
Otrzymano 12 VII 2017 r.