

## Zastosowanie pestek malin jako napełniacza do wytwarzania biokompozytów pianek poliuretanowych.

Wynalazek dotyczy zastosowania pestek malin wysuszonych do stałej masy i wstępnie rozdrobnionych do rozmiaru ziarna mniejszego niż 500  $\mu\text{m}$  jako napełniacza do wytwarzania biokompozytów pianek poliuretanowych.

Poliuretany (PUR) są szeroko stosowane w wielu gałęziach gospodarki. Jako materiały konstrukcyjne i funkcjonalne znajdują zastosowanie w przemyśle samochodowym, budowlanym, kosmetycznym a także w medycynie. Ich charakterystyczna budowa, osiągnana dzięki możliwości modyfikacji receptur oraz warunków syntezy, pozwala na uzyskanie materiałów o szerokim spektrum właściwości mechanicznych, fizycznych i biologicznych. Istotny wpływ na właściwości fizyko-mechaniczne pianek poliuretanowych PPUR ma stężenie i rodzaj katalizatorów, funkcjonalność użytych substratów, stosunek molowy reagentów, a także wprowadzone modyfikatory struktury i napełniacze. Efekty wpływu wymienionych czynników uwidaczniają się w przebiegu procesu spieniania, co decyduje o uzyskanej gęstości pozornej produktu końcowego i pozostaje w ścisłym związku z parametrami struktury komórkowej pianki PUR oraz jej właściwościami mechanicznymi, stabilnością wymiarową i termoizolacyjnością.

Każdy etap procesu spieniania poliuretanu wiąże się z charakterystycznymi reakcjami chemicznymi. Proces syntezy pianki poliuretanowej zaczyna się z chwilą wymieszania substratów. Grupy izocyjanianowe reagują z grupami hydroksylowymi, w wyniku czego powstają wiązania uretanowe, i z grupami aminowymi, w wyniku czego powstają wiązania mocznikowe. Procesy te prowadzą do wzrostu lepkości mieszanki. Równocześnie zachodzi reakcja wody z grupami izocyjanianowymi, podczas której powstają pochodne mocznikowe i wydzielany jest ditlenek węgla, co prowadzi do wzrostu objętości mieszaniny.

Kształt, rozmiar, rozkład wielkości komórek a także stopień ich otwarcia znacząco wpływają na właściwości użytkowe pianek poliuretanowych. Parametry te zależą od składu pianek oraz metod ich wytwarzania. W początkowym etapie

procesu spieniania układu poliuretanowego zachodzi szereg zjawisk prowadzących do tworzenia się mikrozarodków pęcherzyków. Następnie, wraz ze wzrostem temperatury mieszaniny reakcyjnej następuje odparowywanie poroforów, co prowadzi do wzrostu komórek. Warstwa ciekłej mieszaniny polimerowej otaczającej pęcherzyki staje się coraz cieńsza tworząc ścianki mające postać cienkich błonek. Na styku ścianek co najmniej trzech komórek powstają żeberka – wzmocnienia komórek. Na końcowym etapie procesu spieniania znaczna część polimeru – około 80% masowych tworzy żeberka, pozostałe 20% to błony otaczające pęcherzyki. Im mniejsza gęstość pozorną pianki tym ścianki mają mniejszą grubość. Pory pianki są zwykle wydłużone w kierunku wzrostu systemu poliuretanowego. Jeżeli wzrost objętości pęcherzyków, odpowiadający za grubość ścianek, nie jest zsynchronizowany ze zwiększaniem lepkości mieszaniny, dochodzi do pęknięcia ścianek i uwalniania się poroforu, co skutkuje opadaniem pianki i wprowadzaniem znacznych zaburzeń w strukturze. Wprowadzenie cząstek stałych może prowadzić do zakłócenia procesu zarodkowania, powodując zmianę liczby komórek, ich rozmiaru oraz grubości ich ścianek [Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J., Materiały poliuretanowe, Wydawnictwo Naukowe PWN 2014, Warszawa].

Obecne trendy ukierunkowują produkcję pianek poliuretanowych na stosowanie substancji przyjaznych dla środowiska, wprowadzanie surowców ze źródeł odnawialnych oraz rozwiązywanie problemu odpadów poprodukcyjnych i poużytkowych na etapie projektowania procesów produkcyjnych. Surowce pochodzenia naturalnego mogą być zastosowane do otrzymywania biopoliolu - jednego z głównych składników do wytwarzania pianek, ale mogą też być wykorzystywane jako wypełniacze.

Rosnąca konieczność zastępowania materiałów pochodzenia petrochemicznego surowcami odnawialnymi, a także chęć obniżania kosztów produkcji i poprawy właściwości gotowego produktu prowadzi do rozwoju rynku materiałów kompozytowych na bazie pianek poliuretanowych i wypełniaczy pochodzenia naturalnego. Połączenie tego rodzaju komponentów umożliwia otrzymanie zaawansowanych kompozytów o unikatowych właściwościach, które wykazują mniejsze obciążenie dla środowiska, a akceptowalna cena zwiększa możliwości aplikacyjne. Wykorzystanie surowców naturalnych w syntezie materiałów polimerowych jest obecnie najbardziej obiecującym kierunkiem badań, a zarazem

koniecznym ze względu na różnego rodzaju ograniczenia dotyczące surowców petrochemicznych. Istotne jest także poszukiwanie nowych substratów, napelnaczy oraz metod syntezy, ze względu na liczne problemy, które pojawiają się podczas procesu syntezy biokompozytów, co wpływa bezpośrednio na właściwości gotowego produktu.

Znaczący wpływ na cechy pianek z udziałem napelnaczy roślinnych (NR) ma jakość stosowanego dodatku, ponieważ wpływ na właściwości kompozytów ma wiele czynników takich jak rozmiar, struktura, skład chemiczny, a także adhezja wprowadzonego dodatku do materiału osnowy [Praca zbiorowa pod red. S. Kuciela, Kompozyty polimerowe na osnowie recyklatów z włóknami naturalnymi, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2011]. Z tych przyczyn istotny jest właściwy dobór i przygotowanie surowców do reakcji, pełne ich scharakteryzowanie, właściwy dobór receptur oraz parametrów procesu przetwarzania.

Jednym z rozwiązań według znanego stanu techniki jest stosowanie nanowłókien pozyskanych z odpadów marchwi do wytwarzania biokompozytów pianek poliuretanowych w celu uzyskania poprawy właściwości mechanicznych materiałów [Zhou X., Sethi J., Geng S., Berglund L., Frisk N., Aitomäki Y., Sain M., Oksman K, *Materials and Design* 2016, 110,526–531].

Znane są wyroby z kompozytów polimerowych z napelnaczami pochodzącymi z odpadów przemysłu rolno - spożywczego takimi jak łupina orzecha włoskiego, łupina orzecha laskowego, łupina orzecha ziemnego, wyłoki porzeczeki, nasiona truskawki. Kompozyty te zgodnie z obecnym stanem techniki osiągają kruchość na poziomie 0,3%-2,4% [Kurańska M., Zieleniewska M., Auguścik M., Radwańska J., Ryszkowska J. Szczepkowski L., Prociak A., *Przemysł Chemiczny* 2016, 95, 250 – 255]. Chłonność wody dla kompozytów z łupiną orzecha laskowego zgodnie z obecnym stanem techniki wynosi 3%-3,5% [Zieleniewska M., Szczepkowski L., Krzyżowska M., Leszczyński M.K., Ryszkowska J., *Polimery* 2016, nr 11-12, 807-814]. Znany jest także napelnacz naturalny w postaci skorupy jaj stosowany do wytwarzania biokompozytów (US Patent nr 7459492). Znane są biokompozyty pianek poliuretanowych z rozdrobnioną skorupą jaj. Kruchość kompozytów pianek poliuretanowych z rozdrobnioną skorupą jaj, zgodnie z obecnym stanem techniki, zawarta jest w przedziale 2,81-3,39%, chłonność wody 1,15% -1,53% [Zieleniewska

M., Leszczyński M.K., Szczepkowski L., Bryskiewicz A., Krzyżowska M., Bień K., Ryszkowska J., *Polymer Degradation and Stability* 2016, 132, 78-86].

Wytłoki z malin nie są zbyt atrakcyjnym surowcem w znanych dziedzinach techniki ze względu na dużą ilość nasion, które stanowią ponad 70 procent składu. Nasiona mają twarde łupiny, są małe. Po podaniu ludziom przechodzą przez układ pokarmowy w postaci nietkniętej. Potencjał prozdrowotny zawarty w nasionach malinowych znajdujących się w wytlókach jest już po części potwierdzony na zwierzętach laboratoryjnych. Chodzi np. o olej z nasion malin. Istnieją prace nad zwiększeniem dostępności potencjału prozdrowotnego w wytlókach z malin - uszkodzenie łupin nasion, a tym samym wydobycie wartościowych związków, które mogłyby być dostępne w badaniach dla zwierząt, a w przyszłości może dla ludzi.

Nasiona malin zawierają wielonienasycone kwasy tłuszczowe, których jest w oleju z nasion malin ponad 70 proc., czyli więcej niż w olejach rzepakowym, słonecznikowym czy sojowym. Poza tym w wytlókach z malin występuje błonnik, który korzystnie wpływa na profil lipidowy krwi, np. obniża cholesterol. Błonnik oraz związane z nim polifenole wpływają na regulację poziomu glukozy w krwi, co jest istotne w przypadku chorych na cukrzycę typu 2.

W wytlókach malinowych oraz nasionach z malin występują polifenole, które również wpływają na obniżenie cholesterolu, ale także na obniżenie markerów stresu oksydacyjnego oraz stanu zapalnego w organizmie. Wolne rodniki mogą wywołać w organizmie szereg niekorzystnych oddziaływań, zmniejszając odporność, a przez to powodować większą zapadalność na choroby sezonowe.

Polska jest jednym z wiodących producentów malin na świecie. Wytłoki obecnie są wykorzystywane w minimalnym stopniu do otrzymywania oleju kosmetycznego, są kompostowane, suszone, palone lub dodawane w niewielkich ilościach do paszy.

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie pestek malin wysuszonych do stałej masy i wstępnie rozdrobnionych do rozmiaru ziarna mniejszego niż 500  $\mu\text{m}$  jako napelniacza do wytwarzania biokompozytów pianek poliuretanowych.

Kompozyty tego typu charakteryzują się niższą kruchością i chłonnością wody w stosunku do opisanych powyżej zbliżonych materiałów znanych w literaturze.

Korzystnie, jeśli pestki malin pochodzą z przemysłu rolno-spożywczego. Korzystnie, jeśli pestki malin w stanie surowym zostaną wysuszone do stałej masy w

celu usunięcia wody zaadsorbowanej na powierzchni napełniacza w temperaturze zawierającej się w przedziale 40°C – 160°C, najkorzystniej, jeśli temperatura suszenia będzie zawarta w przedziale 70°C – 100°C.

Korzystnie, jeśli pestki malin zostaną wstępnie rozdrobnione do rozmiaru ziarna napełniacza mniejszego niż 30 µm -500 µm.

Korzystnie, jeśli udział napełniacza zawarty w biokompozycie względem masy stosowanych polioli będzie w zakresie od 3% do 30% masowych, korzystniej od 10% do 15%.

Pestki malin należy wprowadzić do komponentów wykorzystywanych do syntezy pianki poliuretanowej, a w szczególności polioli, surfaktantów, poroforów, katalizatorów oraz izocyjanianów. Korzystnie, jeśli pestki malin zostaną wprowadzone do wcześniej przygotowanej mieszaniny polioli, surfaktantów, poroforów oraz katalizatorów. Proces spieniania dopuszcza również wprowadzanie pestek malin oddzielnym strumieniem przy zastosowaniu głowic wielostrumieniowych w przypadku wytwarzania produktów formowanych jak i blokowych przy swobodnym wzroście.

Sposób wytwarzania pianek poliuretanowych z wykorzystaniem pestek malin może być zastosowany zarówno w metodzie jednoetapowej, jak i prepolimerowej.

Korzystnie, jeśli jako substraty w syntezie materiałów stosowane są alkohole wielowodorotlenowe (polieterole i poliestrole) w tym głównie oksyalkilenowany sorbitol z grupy polieteroli oraz poliestrowe otrzymywane z kwasów karboksylowych w tym głównie ftalowych oraz glikoli.

Korzystnie, jeśli zostaną zastosowane katalizatory modyfikujące szybkość reakcji wzrostu i sieciowania pianki. Korzystniej, jeśli katalizatory pochodzą z grupy alifatycznych amin trzeciorzędowych lub są to sole metali kwasów organicznych. Korzystnie, jeśli katalizatory dodawane są w ilości 0,1-2% wagowych.

Korzystnie, jeśli jako surfaktanty zostaną zastosowane preparaty silikonowe, sole sodowe lub amoniowe sulfonowanych kwasów tłuszczowych, produkty kondensacji długołańcuchowych alkoholi z tlenkiem etylenu, polioksyetylenowane alkilofenole, pochodne celulozy, woski, parafiny.

Korzystnie, jeśli zostaną zastosowane chemiczne lub fizyczne środki spieniające. Korzystnie, jeśli zostaną zastosowane diizocyjaniany w postaci czystej lub w mieszaninie z pozostałością podestylacyjną. Korzystniej, jeśli zostanie

zastosowany 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI) lub jego mieszaniny z izomerami 2,2' lub 2,4' w dowolnych ilościach oraz z poli(fenylometyleno)izocyjanianami pozwalającymi na uzyskanie ostatecznej funkcjonalności produktu od 2,0 do 2,7.

Zgodnie z wynalazkiem napelniacz należy rozdyspergować w mieszaninie komponentów. Korzystnie, jeśli do mieszania zostanie zastosowane mieszadło obrotowe działające w zakresie 20-3000 obr/min.

Korzystnie, jeśli uzyskany kompozyt zostanie wygrzany z zastosowaniem komory temperaturowej. Korzystniej jeśli temperatura wygrzewania wyniesie 40°C - 100°C w czasie 15 min – 120 min. Najkorzystniej, jeśli będzie to temperatura 70 °C w czasie 30 min.

Korzystnie, jeśli biokompozyt zostanie poddany procesowi kondycjonowania po wytworzeniu i wygrzaniu w komorze temperaturowej. Korzystniej, jeśli będzie to okres od 24 godzin do 30 dni. Najkorzystniej, jeśli będzie to okres 14 dni.

Istotną cechą wynalazku jest uzyskanie korzystnych właściwości fizykomechanicznych pianki poprzez wprowadzenie do kompozycji poliuretanowej rozdrobnionych mechanicznie i wstępnie wysuszonych pestek malin. Materiały otrzymane zgodnie z przedstawionym wynalazkiem, w stosunku do rozwiązań stosowanych obecnie, charakteryzują się regularną strukturą komórkową, która skutkuje bardziej korzystnymi własnościami takimi jak kruchość, chłonność wody, wytrzymałość na ściskanie, co jest istotne z punktu widzenia wykorzystania omawianych materiałów do zastosowań masowych. Wytworzone biokompozyty z pestkami malin są odpowiednie do zastosowań m.in. w przemyśle budowlanym, motoryzacyjnym, meblarstwie oraz przemyśle kosmetycznym.

Przykład 1. Opis substratów i procedur wykorzystywanych w syntezie biokompozytów poliuretanowych z pestkami malin.

Surowce:

Pol.1. Polios 420 PTA, aromatyczny poliester otrzymany na bazie bezwodnika ftalowego i glikolu dietylenowego, LOH 420 mg KOH/g, m.cz. 330 g/mol, firma Purinova, Polska

Pol.2. Rokopol G500, polioksyalkilentriol na bazie gliceryny i tlenku propylenu , LOH 300 mg KOH/g, m.cz. 560 g/mol, firma PCC Rokita, Polska

Sil.1. Tegostab B 4900, silikonowy związek powierzchniowo czynny, firma Evonik Industries, Niemcy

Kat.1. Jeffcat DPA, reaktywny silny aminowy katalizator żelowania, firma Huntsman Corporation

Kat.2. Jeffcat ZF-10, reaktywny silny katalizator reakcji wody z izocyjanianem, firma Huntsman Corporation

Iso.1. Ongronat 4040, izomery i oligomery diizocyjanianu difenylometanu (MDI) , zawiera 32,6% NCO, firma BorsodChem

Por.1. Woda destylowana

Pestki maliny – napelniacz został pozyskany od firmy Tymbark S.A. oddział w Olsztynku, producenta napojów „Kubuś”.

#### Sposób przygotowania napelniacza roślinnego:

Pestki malin rozdrobniono z zastosowaniem młyna elektrycznego a następnie przesiano z zastosowaniem sit o rozmiarze oczka 500  $\mu\text{m}$ . Napelniacz wysuszono w temperaturze  $70\pm 2^\circ\text{C}$  do stałej masy przy użyciu komory temperaturowej w celu usunięcia wody zaabsorbowanej na powierzchni napelniacza. Napelniacz poddano analizie rozkładu wielkości ziarna z zastosowaniem przesiewania w strumieniu powietrza zgodnie z normą PN-EN 933-10.

#### Procedura syntezy biokompozytów poliuretanowych:

Sztywne pianki poliuretanowe (SPUR) syntezowano metodą jednoetapową. Polioli (Pol.1. 75 cz.w. oraz Pol.2. 25 cz.w. i dodatki modyfikujące (Kat.1. 1 cz.w.; Kat.2. 0,25 cz.w., Sil.1. 1 cz.w.) a także porofory – udział środków porotwórczych w biokompozytach wynosił 0,75 cz.w. - wymieszano z zastosowaniem mieszadła szybkoobrotowego przy prędkości 3000 obr/min przez 20 s. Następnie wprowadzono napelniacz o rozmiarze w ilościach 5% (Malina 5%), 10% (Malina 10%), 15% (Malina 15%), 20% (Malina 20%) wagowych względem masy stosowanych polioli. Układy mieszano wstępnie bagietką szklaną a następnie z zastosowaniem mieszadła mechanicznego z prędkością 800 obr/min przez 30 s.

Po wymieszaniu mieszanek z napelniaczem wprowadzono izocyjanian i mieszanie prowadzono z prędkością 3000 obr/min przez 10 s. Kompozyty wytwarzano przy indeksie izocyjanianowym 110. Po procesie syntezy kompozyty wygrzewano w komorze temperaturowej przez 30 min w temperaturze  $70^\circ\text{C}$ , następnie wyjmowano

z formy, po czym kondycjonowano w temperaturze pokojowej przez okres 2 tygodni, a następnie cięto na kształtki odpowiednie do badań.

Przykład 2. Opis substratów i procedur wykorzystywanych w syntezie biokompozytów poliuretanowych z łupiną orzecha włoskiego oraz łupiną orzecha laskowego

W celu porównania struktury biopianek otrzymanych z zastosowaniem pestek malin ze strukturą uzyskaną dla kompozytów wykonanych z zastosowaniem znanych, zgodnie z obecnym stanem techniki, wypełniaczy takich jak łupina orzecha laskowego oraz łupina orzecha włoskiego, wytworzono biokompozyty zgodnie z przykładem 1 z tym, że pestki malin zastąpiono kolejno rozdrobnioną łupiną orzecha włoskiego oraz rozdrobnioną łupiną orzecha laskowego.

Łupina orzecha włoskiego - odpad z przemysłu rolno-spożywczego, pozyskany od przedsiębiorstwa zajmującego się przetwórstwem orzechów. Wypełniacz rozdrobniono oraz wysuszono zgodnie ze sposobem opisanym w przykładzie 1. Rozmiar wypełniacza: 100% frakcji w zakresie 30  $\mu\text{m}$  – 500  $\mu\text{m}$ .

Łupina orzecha laskowego - odpad z przemysłu rolno-spożywczego, pozyskany od przedsiębiorstwa zajmującego się przetwórstwem orzechów. Wypełniacz rozdrobniono oraz wysuszono zgodnie ze sposobem opisanym w przykładzie 1. Rozmiar wypełniacza: 100% frakcji w zakresie 30  $\mu\text{m}$  – 500  $\mu\text{m}$ .

Przykład 3.

Analiza struktury pianek poliuretanowych z pestkami malin, łupiną orzecha włoskiego oraz łupiną orzecha laskowego.

W celu wykonania analizy struktury pianek poliuretanowych zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi TM3000. Próbkę o grubości 2 mm napyłono złotem z wykorzystaniem napyłarki Polaron SC7640. Napylenie prowadzono przez 80 sekund przy natężeniu 8 mA. Próbkę obserwowano przy napięciu przyspieszającym 5 keV. W celu zapewnienia reprezentatywności statystycznej obserwowano przypadkowo wybrane fragmenty przekrojów poprzecznych pianek, wycięte zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki. Dla każdego materiału wykonano analizę rozmiaru i współczynnika anizotropii 200 porów z

wykorzystaniem programu ImageJ. Wyniki przedstawiono jako średnią arytmetyczną uzyskanych pomiarów.

Napełniacz w kompozycie	Rozmiar porów, $\mu\text{m}$	Współczynnik anizotropii
Malina 5%	364 $\pm$ 112	1,18 $\pm$ 0,06
Malina 10%	348 $\pm$ 98	1,16 $\pm$ 0,04
Malina 15%	354 $\pm$ 102	1,15 $\pm$ 0,03
Malina 20%	342 $\pm$ 121	1,18 $\pm$ 0,04
Orzech laskowy 15%	390 $\pm$ 261	1,24 $\pm$ 0,12
Orzech włoski 15%	372 $\pm$ 192	1,22 $\pm$ 0,10

Wprowadzenie pestek malin w ilościach 5% - 20 % masowych względem zastosowanych polioli do kompozycji poliuretanowej prowadzi do uzyskania równomiernego rozkładu wielkości komórek. Średnia wielkość porów zawarta jest w przedziale 342  $\mu\text{m}$  (Malina 20%) – 364  $\mu\text{m}$  (Malina 5%). Istotny jest wynik odchylenia standardowego wskazujący na większe różnice w wielkości porów dla pianek Malina 5% oraz Malina 20% w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla pianek Malina 10% oraz Malina 15%.

Materiały wytworzone z zastosowaniem znanych - zgodnie z obecnym stanem techniki- łupin orzecha laskowego i włoskiego charakteryzują się znacznie wyższym stopniem zaburzenia struktury w porównaniu z piankami będącymi istotą patentu, na co wskazuje wysoka wartość odchylenia standardowego – 261 dla pianki Orzech laskowy 15% oraz 192 dla pianki Orzech włoski 15%.

Wyniki te znajdują również odzwierciedlenie w wyznaczonym współczynniku anizotropii. Wyższy współczynnik anizotropii uzyskany dla pianek wytworzonych z zastosowaniem łupiny orzecha laskowego i włoskiego oraz wyższa wartość odchylenia standardowego od tej wartości wskazuje na mniej regularną strukturę pianek a co za tym idzie gorsze właściwości fizyko- mechaniczne uzyskanych wyrobów.

Przykład 4. Wybrane właściwości fizyko – mechaniczne biokompozytów pianek poliuretanowych z pestkami malin

Nazwa materiału	Gęstość pozorna, kg/m <sup>3</sup>	Kruchość, %	Chłonność wody, %
Malina 5%	82	0,12	1,02
Malina 10%	85	0,10	0,9
Malina 15%	86	0,09	0,9
Malina 20%	91	0,23	1,17

Kompozyty z pestkami malin będące istotą wynalazku charakteryzują się znacznie niższą kruchością w porównaniu do znanych kompozytów z wypełniaczami naturalnymi o zbliżonej gęstości pozornej. Najkorzystniejsze wartości kruchości uzyskano dla kompozytów wytworzonych z pestkami malin w udziale 10% oraz 15 % masowych w stosunku do zastosowanych polioli. Pianki będące istotą wynalazku charakteryzują się także znacznie niższą chłonnością wody w porównaniu do znanych biokompozytów poliuretanowych. Najkorzystniejszą wartość chłonności wody uzyskano dla kompozytów Malina 10% oraz Malina 15%. Niska kruchość pianek oraz niska chłonność wynika z regularnej struktury wytworzonych kompozytów oraz zapewnia większą trwałość materiałów w aplikacjach masowych, m.in. w przemyśle budowlanym czy motoryzacyjnym.