



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Zamkniętokomórkowe pianki poliuretanowe
modyfikowane biodegradowalnymi napełniaczami*

Autor: mgr inż. Patrycja Zakrzewska

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Tadeusz Telejko
Promotor pomocniczy: dr inż. Monika Kuźnia

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Kraków, 2025

Podziękowania

Szczególnie dziękuję

Promotorom mojej rozprawy doktorskiej:

prof. dr hab. inż. Tadeuszowi Telejce oraz dr inż. Monice Kuźni za nieocenione wsparcie, cierpliwość, inspirację oraz wskazówki, które były dla mnie źródłem motywacji i nieocenionym drogowskazem w realizacji mojej pracy doktorskiej.

*Podziękowania kieruję również do **Władz i Pracowników Wydziału Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej**, którzy swoją życzliwością, otwartością i pomocą sprawili, że praca nad rozprawą doktorską była nie tylko wyzwaniem, ale także przyjemnością. Dziękuję za stworzenie atmosfery sprzyjającej nauce i badaniom oraz za każdą dobrą radę i wsparcie.*

*Z głębi serca pragnę podziękować mojemu **Mężowi**, który był dla mnie nieocenionym oparciem w chwilach zwątpienia i zmęczenia.*

*Szczególne podziękowania kieruję również do moich **Rodziców**, którzy od zawsze wierzyli w moje możliwości i motywowali mnie do osiągnięcia ambitnych celów. Dziękuję za Waszą bezgraniczną miłość, wsparcie i za to, że zawsze byliście przy mnie.*

*Na koniec pragnę podziękować moim **Siostram**, za nieustające wsparcie, słowa otuchy i radość, jaką wnosicie w moje życie.*



Spis treści

Streszczenie	7
Abstract	9
Symbole i skróty	11
Wykaz publikacji zawartych w rozprawie doktorskiej	13
1. Wstęp	15
1.1 Światowy rynek poliuretanów.....	15
1.2 Sztywne pianki poliuretanowe.....	17
1.2.1 Surowce do produkcji sztywnych pianek poliuretanowych.....	17
1.2.2 Reakcje zachodzące w trakcie syntezy sztywnych pianek poliuretanowych	20
1.3 Osiągnięcia w produkcji sztywnych pianek poliuretanowych.....	22
1.3.1 Napelniacze w sztywnych piankach poliuretanowych.....	22
1.3.2 Wpływ odpadowych napełniaczy na właściwości sztywnych pianek poliuretanowych.....	23
1.4 Wprowadzenie do zamkniętokomórkowych pianek poliuretanowych biomasy odpadowej.....	27
2. Cel badań i hipoteza	29
3. Materiały i metody badawcze	31
4. Wyniki badań	35
4.1 Publikacja I: The influence of biowaste-based fillers on the mechanical and fire properties of rigid polyurethane foams.....	35
4.2 Publikacja II: Biomass origin waste as activators of the polyurethane foaming process.....	37
4.3 Publikacja III: Utilization of sunflower husk ash in the production of polyurethane materials.....	39
4.4 Publikacja IV: Effect of the silanization process on the fire resistance and thermal properties of closed-cell foams with sunflower husk ash.....	41
5. Podsumowanie i wnioski	45
Bibliografia	50
Osiągnięcia naukowe	61
Załączniki	65

Streszczenie

Najnowsze regulacje prawne oraz wyzwania środowiskowe związane z potrzebą produkcji zrównoważonych materiałów charakteryzujących się zmniejszoną zawartością substancji petrochemicznych oraz zawierających substancje odnawialne wytyczają nowe ścieżki badawcze. Sztywne pianki poliuretanowe (PUR) to bardzo obiecujący materiał wykorzystywany głównie do termoizolacji budynków, ale również w innych zastosowaniach. PUR swoją popularność zawdzięcza głównie łatwości dostosowania własności do wymagań aplikacyjnych. Ponadto PUR to materiały porowate o budowie zamkniętokomórkowej cechujące się niską gęstością pozorną, obojętnością chemiczną oraz najniższym współczynnikiem przewodzenia ciepła w odniesieniu do dostępnych komercyjnie materiałów termoizolacyjnych.

Rozprawa doktorska porusza tematykę możliwości wykorzystania odpadów biomasy jako odnawialnych i funkcjonalnych napelniaczy w technologii sztywnej pianki poliuretanowej. Polityka środowiskowa Unii Europejskiej kładzie nacisk na jak najszerze ponowne wykorzystanie odpadów, zatem badania zawarte w publikacjach składających się na niniejszą rozprawę doktorską są z nią w pełni zgodne, mają bowiem na celu opracowanie innowacyjnych kompozytów PUR o ulepszonych własnościach aplikacyjnych, zmniejszonym negatywnym wpływie na środowisko oraz zwiększonej efektywności produkcji.

Prezentowane badania podzielono na cztery etapy. W pierwszym etapie koncertowano się na ocenie możliwości modyfikacji sztywnej pianki poliuretanowej napelniaczami biodegradowalnymi z przemysłu spożywczego. Została przeprowadzona szeroka analiza własności fizycznych, mechanicznych, termicznych oraz palności kompozytów z różną zawartością napelniacza. Drugim etapem była ocena możliwości zastosowania biomasy oraz popiołu z biomasy jako aktywizatora procesu spieniania, w której wykorzystano zaawansowane techniki termowizji. W trzecim etapie skupiono się na możliwości wprowadzenia dwóch rodzajów napelniaczy równocześnie do układu PUR i ocenie wpływu takich działań m.in. na biodegradowalność pianki. Ostatni etap badań stanowił ocenę modyfikacji popiołu z biomasy i możliwość zastosowania tego napelniacza w kompozytach PUR jako środka zmniejszającego palność.

We wstępie do niniejszej rozprawy omówiono perspektywy rozwoju rynku poliuretanów, zalety i wady sztywnych pianek poliuretanowych ze szczególnym akcentem na surowce i proces syntezy PUR. Następnie omówiono możliwości modyfikacji własności aplikacyjnych sztywnych pianek poliuretanowych poprzez dodanie napełniaczy, zwłaszcza tych stanowiących produkt uboczny różnych procesów technologicznych. Dodatkowo, zdefiniowano cel niniejszej rozprawy oraz hipotezę badawczą. Przedstawiono również merytoryczny opis cyklu publikacji. Na koniec zamieszczono zestawienie najważniejszych wyników oraz kluczowe wnioski wynikające z publikacji.

Abstract

The advent of new regulations and the growing environmental imperative to develop sustainable materials characterized by reduced petrochemical content and containing renewable substances are opening up new avenues of research. Rigid polyurethane (PUR) foams represent a highly promising material, employed primarily for thermal insulation of buildings, though also in other applications. The popularity of PUR is largely attributable to its versatility, which allows for the adaptation of its properties to suit a range of applications. Furthermore, PUR is a closed-cell porous material, characterized by low apparent density, chemical inertness and the lowest thermal conductivity coefficient of commercially available thermal insulation materials.

This dissertation considers the potential use of biomass waste as a renewable and functional filler in rigid polyurethane foam technology. The European Union's environmental policy emphasizes the widest possible reuse of waste materials, and thus the research presented in this dissertation is fully aligned with this policy objective. The aim is to develop innovative PUR composites with enhanced application properties, a reduced negative environmental impact and increased production efficiency.

The research presented was divided into four stages. The initial stage of the research was concerned with the potential for modifying rigid polyurethane foam using biodegradable fillers derived from the food industry. A comprehensive examination of the physical, mechanical, thermal, and flammability characteristics of composites with varying filler concentrations was conducted. The second stage entailed an investigation into the potential of utilizing biomass and biomass ash as an activator of the foaming process, employing advanced thermal imaging techniques. The third stage of the research program concentrated on the potential for introducing two distinct types of filler into the polyurethane (PUR) system simultaneously, with a view to assessing the impact of such measures on the biodegradability of the resulting foam. The final stage of the research was an evaluation of the modification of biomass ash and the potential use of this filler in PUR composites as a flame retardant.

This dissertation begins with an overview of the polyurethane market, outlining the potential advantages and disadvantages of rigid polyurethane foams. Particular attention is paid to the raw materials and the polyurethane synthesis process. Subsequently, the potential for modifying the application properties of rigid polyurethane foams through the addition of

fillers, particularly those derived from various technological processes as by-products, is explored. Additionally, the objectives of this dissertation and the research hypotheses are delineated, and a comprehensive account of the publication cycle is presented. Finally, a synopsis of the primary outcomes and the pivotal conclusions of the publication are included.

Symbole i skróty

PUR	sztywne pianki poliuretanowe
PU	poliuretany
PHRR	maksymalna szybkość wydzielania ciepła
OH	grupy hydroksylowe
CO ₂	ditlenek węgla
MDI	2,7'-Diizocyjanian difenylometylenu
TDI	diizocyjanian toluenu
IPDI	diizocyjanian izoforonu
HMDI	diizocyjanian heksametylenu
NCO	grupy izocyjanianowe
°C	stopień Celsjusza
SH	łuski słonecznika
BH	łuski gryki
RH	łuski ryżu
SHA	popiół z łusek słonecznika
BHA	popiół z łusek gryki
RHA	popiół z łusek ryżu
PMMA	polimetakrylanu metylu
%	procent wagowy
C	węgiel
H	wodór
N	azot
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa
CO	tlenek węgla
HCN	cyjanowodór

Wykaz publikacji zawartych w rozprawie doktorskiej

Prezentowana rozprawa doktorska stanowi cykl 4 monotematycznych prac, na które składają się artykuły naukowe opublikowane w latach 2023-2024 w czasopismach naukowych wymienionych na liście Journal Citation Record (JCR):

Łączny IF (2024) = 20,2

Łączna liczba punktów zgodnie z punktacją MEiN (2024) = 680

Łączna liczba cytowani prac = 33

1. Głowacz – Czerwonka D., **Zakrzewska P.**, Oleksy M., Pielichowska K., Kuźnia M., Telejko T., *The influence of biowaste-based fillers on the mechanical and fire properties of rigid polyurethane foams*, Sustainable Materials and Technologies, 36 (2023), e00610, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00610> (autor korespondencyjny)
Punkty MEiN: 200, IF 8,6.
2. **Zakrzewska P.**, Zygmunt-Kowalska B., Kuźnia M., Szajding A., Telejko T., Wilk M., *Biomass origin waste as activators of the polyurethane foaming process*, Energies, 16 (2023), 1354, <https://doi.org/10.3390/en16031354>
Punkty MEiN: 140, IF 3,0.
3. **Zakrzewska P.**, Kuźnia M., Zygmunt-Kowalska B., Magiera A., Magdziarz A., *Utilization of sunflower husk ash in the production of polyurethane materials*, Energies, 16 (2023), 8080, <https://doi.org/10.3390/en16248080>
Punkty MEiN: 140, IF 3,0.
4. **Zakrzewska P.**, Zygmunt-Kowalska B., Pielichowska K., Nowicka-Dunal K., Telejko T., Kuźnia M., *Effect of the silanization process on the fire resistance and thermal properties of closed-cell foams with sunflower husk ash*, Industrial Crops and Products, 218 (2024), 118941, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118941>
Punkty MEiN: 200, IF 5,6.

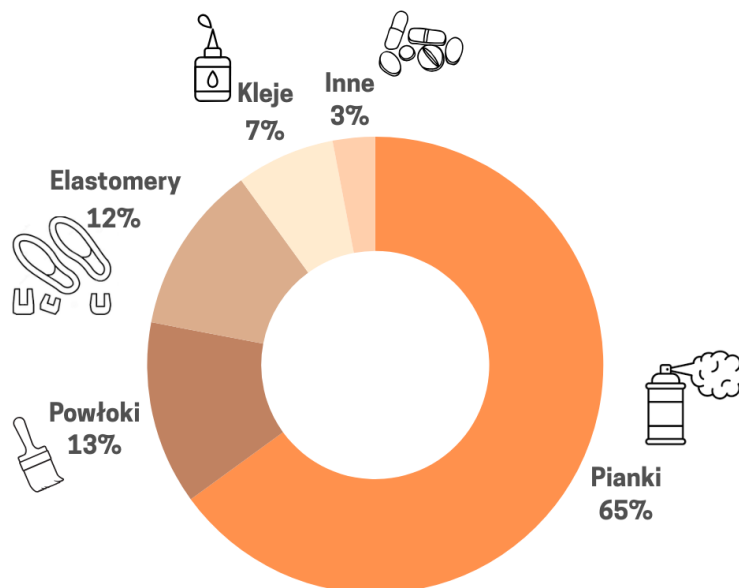
1. Wstęp

Dynamicznie rozwijająca się gospodarka to jeden z powodów wzrostu emisji zanieczyszczeń do środowiska i potęgowania efektu cieplarnianego. Jedną z gałęzi przemysłu rozwijających się w szybkim tempie w ostatnich latach jest sektor budownictwa. W związku z tym, bardzo istotny jest fakt, aby nowopowstające budynki oraz te które podlegają termomodernizacji wykazywały jak najmniejsze starty energii. Dane statystyczne wskazują, że budynki mogą odpowiadać za 40% końcowego zużycia energii na terenie Europy, w tym prawie 20% energii zużywana jest na chłodzenie i ogrzewanie budynków [1]. Zważywszy na przytoczone dane, istotną kwestią jest właściwy dobór materiału termoizolacyjnego w budynkach. Decydującym parametrem jest współczynnik przewodzenia ciepła materiałów termoizolacyjnych. Wśród dostępnych na rynku materiałów, najkorzystniejszy ma sztywna pianka poliuretanowa (PUR), który producenci definiują na poziomie 0,023-0,040 W/(m·K) [2]. Negatywną cechą PUR jest zawartość substratów, z których są syntezowane pianki czyli substancji petrochemicznych. Ostatnie badania skupiają się na zastąpieniu częściowo poliolu petrochemicznego bio-poliolami syntezowanymi z surowców odnawialnych lub wprowadzeniem do układu pianki napelnaczy [3]. Modyfikacja pianki surowcami odnawialnymi powoduje, że pianki stają się bardziej zrównoważonym materiałem pozwalającym ograniczać straty energii w budownictwie.

1.1 Światowy rynek poliuretanów

Poliuretany (PU) to materiały, które stanowią znaczną część polimerów. Materiały poliuretanowe wykorzystywane są wszechstronnie w produktach takich jak: meble, materiały konstrukcyjne, powłoki i kleje, farby, elastomery oraz inne [4]. Poliuretany zostały odkryte w roku 1937 przez Otto Bayera [5] i od tego czasu odnotowuje się rosnący w czasie popyt na tego typu materiały. PU są jednym z sześciu najczęściej produkowanych materiałów na świecie. W 2021 roku wartość rynku poliuretanów wynosiła 72,82 mln USD, a w 2023 roku oszacowano wielkość rynku na 78,07 mln USD. Prognozy wskazują, że do 2030 roku wartość rynku poliuretanów będzie rosła na poziomie 4,5% skumulowanej rocznej stopy wzrostu [6, 7].

Materiały poliuretanowe można podzielić na pięć grup (Rysunek 1): pianki, powłoki, elastomery, kleje oraz inne (zastosowania biomedyczne) [4, 7].



Rysunek 1 Podział rynku poliuretanów według zastosowań i wielkości produkcji [4, 7]

W produkcji poliuretanów największą rolę odgrywają pianki. Pianki PU powstają w wyniku reakcji izocyjanianów z poliolami. Z uwagi na sztywność pianek PU można je podzielić na dwa rodzaje: pianki elastyczne i pianki sztywne [8, 9]. Elastyczne pianki poliuretanowe są stosowane jako materiał amortyzujący w transporcie, opakowaniach oraz meblach. Natomiast sztywne pianki są wykorzystywane głównie w sektorze budowlanym do izolacji przegród oraz chłodnictwie [7]. Rozwój i produkcja pianek cechują się dużą dynamiką, w 2023 roku wartość rynku wyniosła 49,5 mln USD, natomiast prognozy sugerują, że w ciągu kolejnych pięciu lat wartość rynku pianek PU wzrośnie do 67,8 mln USD. Rozwój rynku zawdzięczany jest przede wszystkim właściwościom pianek. Zastosowanie ich do izolacji budynków pozwala zwiększyć komfort ich użytkowania. PUR oprócz niskiego współczynnika przewodzenia ciepła charakteryzują się też dobrymi właściwościami jako izolatory akustyczne [10].

chemiczne oligomeryczne z 2-8 reaktywnych grup OH [20]. Grupy OH wchodzą w reakcję z izocyjanianami, co w efekcie pozwala na powstanie wiązań uretanowych. Poliole to związki długołańcuchowe, których średnia masa molowa wynosi 200-8000 g·mol⁻¹[20]. Zważywszy na proces produkcji PUR, istotnym parametrem jest również lepkość polioli – optymalna wartość tego parametru, nie utrudniająca procesu spieniania, to maksymalnie 5000 mPa·s [8, 19].

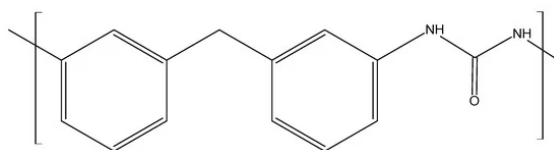
Poliole wykorzystywane w syntezie pianek można podzielić na trzy grupy: poliestrole, polieterole oraz poliole z surowców odnawialnych. Poliole poliestrowe syntezowane są w reakcji polikondensacji wielofunkcyjnych kwasów karboksylowych i związków polihydroksylowych. Poliole polieterowe powstają wyniku reakcji epoksydów ze związkami, które posiadają aktywny atom wodoru [21]. Poliole z surowców naturalnych stosowane są w syntezie PUR w celu zmniejszenia wykorzystania substancji petrochemicznych. Surowce, z których głównie są produkowane to oleje roślinne. Ze względu na fakt, że oleje roślinne nie posiadają grup OH (przez co bez modyfikacji nie są zdolne do reakcji z izocyjanianami) konieczne jest poddanie ich dwuetapowej modyfikacji. W pierwszym etapie oleje roślinne poddaje się reakcji epoksydacji w celu utworzenia pierścieni, w drugim etapie następuje otwarcie tych pierścieni poprzez zastosowanie wody, glikoli lub alkoholi [22]. Surowcami wykorzystywanymi do produkcji bio-polioli są: olej słonecznikowy, olej rzepakowy, olej kokosowy, olej palmowy oraz olej sojowy [23-26].

Rodzaj wybranego polioliu ma wpływ na właściwości materiału końcowego – pianki. Do syntezy PUR wykorzystywane są poliole posiadające trzy lub cztery grupy OH w cząsteczce. Obserwowana jest zależność, że im większa ilość grup OH, tym pianka PU wykazuje większą sztywność oraz wytrzymałość [22].

Izocyjaniany. Drugi podstawowy składnik stosowany do produkcji materiałów PUR to izocyjaniany. Ten rodzaj związków stosowany jest ze względu na trzy zadania jakie spełnia w trakcie syntezy: dzięki reakcji z grupami OH pochodzącymi z polioli tworzona jest usieciowana matryca poliuretanowa. Reakcja polioli z izocyjanianami jest reakcją egzotermiczną, przez co następuje odparowanie fizycznego środka spieniającego oraz uwolnienie przez izocyjaniany CO₂ w reakcji z wodą, dzięki czemu zachodzi proces spieniania, którego efektem jest struktura komórkowa pianek. Izocyjaniany jako związki wysoko reaktywne można podzielić na dwufunkcyjne lub heterofunkcyjne. Innym podziałem jest podział na izocyjaniany aromatyczne lub alifatyczne [27]. W technologii PUR, z uwagi na koszt oraz reaktywność, najczęściej stosowane są obydwa rodzaje

izocyjanianów – aromatyczne lub alifatyczne. Najczęściej wybierane izocyjaniany aromatyczne to diizocyjanian metylenodifenylu (MDI) oraz diizocyjanian toluenu (TDI). Natomiast izocyjaniany alifatyczne to: diizocyjanian izoprenu (IPDI) lub diizocyjanian heksametylenu (HMDI) [28].

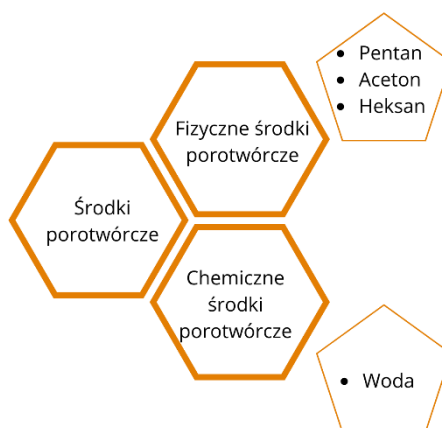
W syntezie sztywnych pianek poliuretanowych wykorzystuje się izocyjanian MDI (Rysunek 3), którego funkcjonalność jest na poziomie 2,7.



Rysunek 3 Wzór strukturalny MDI [21]

Katalizatory. Katalizatory w procesie syntezy PUR powodują, że w reakcji polioli z izocyjanianami jest równowaga. Brak katalizatora mógłby powodować zaburzenie procesu spieniania lub tworzenia się nieodpowiednich komórek – przedwczesne zamknięcie lub otwarcie komórek. W syntezie PUR wykorzystywane są dwa rodzaje katalizatorów: aminy oraz katalizatory metaloorganiczne [29, 30].

Środki spieniające. Pianki PU charakteryzują się porowatą strukturą. W celu jej wytworzenia przy syntezie wykorzystywane są środki spieniające, które można podzielić zgodnie z Rysunkiem 4.



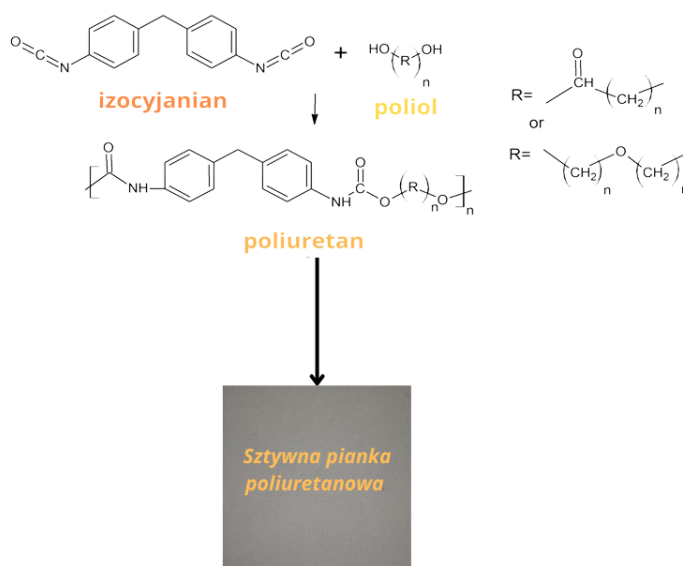
Rysunek 4 Podział środków porotwórczych wykorzystywanych w syntezie pianek PU [29].

Wybór rodzaju środka porotwórczego związany jest z dalszym zastosowaniem materiałów. W przypadku sztywnych pianek, w których ważnym parametrem jest współczynnik przewodzenia ciepła, najczęściej stosuje się fizyczny środek spieniający, jakim jest pentan.

W przypadku pianek o niskiej gęstości pozornej, do których można zaliczyć PUR, gazy komórkowe odpowiadają za 60-65% wartości współczynnika przewodzenia ciepła [31].

1.2.2 Reakcje zachodzące w trakcie syntezy sztywnych pianek poliuretanowych

Pianki PU powstają na skutek reakcji poliaddycji związków posiadających grupy wodorotlenowe z alifatycznymi atomami węgla wraz z wielofunkcyjnymi organicznymi izocyjanianami [32]. Proces wytwarzania PUR przedstawiono na Rysunku 5.



Rysunek 5 Schemat syntezy PUR

Wyróżnia się dwie metody syntezy PUR – prepolimerową lub jednoetapową. Metoda prepolimerowa polega na prowadzeniu procesu syntezy materiału dwuetapowo. W pierwszym etapie zachodzi reakcja polioli z nadmiarem diizocyjanianów. W efekcie następuje przyłączenie się do grup końcowych polioli izocyjanianu, co prowadzi do powstania wolnych grup izocyjanianowych. Pierwszy etap prowadzi do powstania prepolimeru, który w drugim etapie poddaje się procesowi spieniania przez dodanie wody. Reakcja grup izocyjanianowych z wodą prowadzi do powstania grup mocznikowych. Metoda prepolimerowa dedykowana jest dla polimerów, od których wymagana jest wysoka początkowa lepkość [33, 34]. Metoda jednoetapowa polega na zmieszaniu wszystkich wymaganych składników do przeprowadzenia reakcji w jednym czasie. W metodzie tej

również istnieje możliwość zmieszania dwóch komponentów: składnika A, który zawiera polioliol, środki powierzchniowo czynne, katalizatory, porofory oraz inne dodatki i składnika B, którym jest izocyjanian. W metodzie jednoetapowej miesza się składniki A i B, a następnie powstałą mieszaninę przelewa się do formy, w której następuje proces spieniania [34].

Synteza PUR powoduje zwiększenie objętości premiksu polioliolowego oraz izocyjanianu nawet 60-krotnie. Czas trwania całego procesu wynosi około 2 minuty, a temperatura w rdzeniu syntezowanej pianki może osiągać do 160°C. W trakcie procesu wytwarzania w komórkach pianek powstaje gaz – CO₂ [34]. W procesie syntezy PUR można wyróżnić cztery podstawowe etapy [35]:

- Etap utajony: rozpoczyna się od połączenia komponentów oraz kończy wraz z rozpoczęciem zwiększania objętości powstałej mieszaniny. Podczas tego etapu rozpoczyna się proces wydzielania CO₂, wzrasta lepkość mieszaniny na skutek rozpoczęcia reakcji izocyjanianów z grupami OH, co rozpoczyna proces powstawania wiązań uretanowych.
- Etap wzrostu pianki: rozpoczyna się od chwili przyrostu objętości i kończy, gdy PUR uzyska maksymalną objętość. W tym etapie zachodzi dalsza reakcja izocyjanianów z polioliolami, ale również dodatkowo występuje reakcja grup izocyjanianowych z wodą. Cechą charakterystyczną tego etapu jest dynamiczny wzrost pęcherzyków gazów spieniających.
- Etap stabilizacji pianki: rozpoczyna się od uzyskania maksymalnej objętości przez PUR, a jego zakończenie powiązane jest z ustaniem reakcji pomiędzy grupami izocyjanianowymi i grupami OH. Wydzielą się przy tym ciepło oraz następuje reakcja nadmiaru izocyjanianu z grupami uretanowymi oraz mocznikowymi. Efektem reakcji jest powstanie sieciujących wiązań. Cechą charakterystyczną tego etapu jest zmiana stanu skupienia półpłynnej mieszaniny na stały materiał.
- Etap dojrzewania pianki: rozpoczyna się już w chwili zmieszania ze sobą wszystkich substratów wykorzystanych w produkcji PUR, a jego koniec jest określany w chwili, gdy pianka ma taką wytrzymałość, która pozwoli na wyjęcie jej z formy.

W celu opisanego procesu spieniania pianki wykorzystuje się również parametry, jakimi są czasy przetwórcze. Można do nich zaliczyć: czas startu (początek – zmieszanie komponentów, koniec – początek przyrostu objętości mieszaniny), czas wzrostu (początek – zmieszanie komponentów, koniec – uzyskanie maksymalnej objętości przez PUR), czas

żelowania (początek – zmieszanie komponentów, koniec – zmiana stanu skupienia mieszaniny z fazy ciekłej w stałą, dodatkowo powierzchnia pianki przestaje być lepka), czas stabilizacji (początek – zmieszanie komponentów, koniec uzyskanie wymaganej wytrzymałości przez PUR, która pozwoli na usunięcie PUR z formy nie powodując deformacji kształtu) [34].

1.3 Osiągnięcia w produkcji sztywnych pianek poliuretanowych

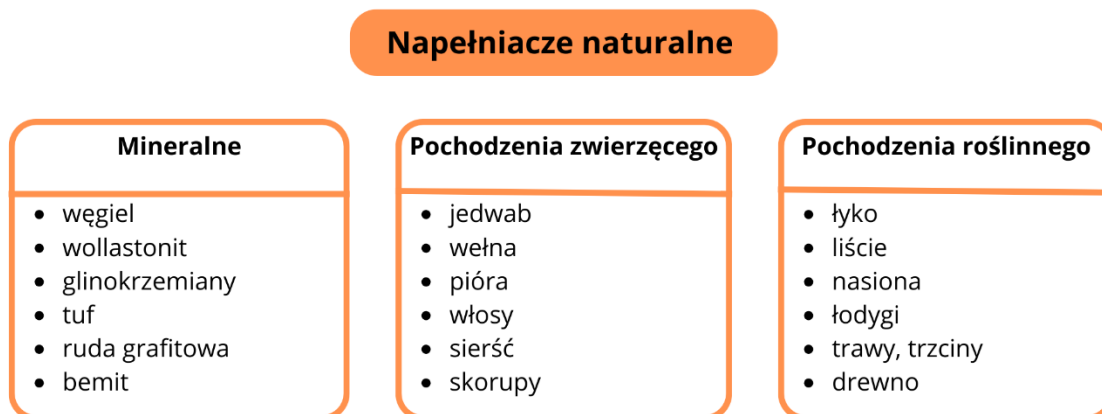
PUR produkowane w tradycyjny sposób zawierają substraty do produkcji z surowców nieodnawialnych [36]. Zważywszy na zmniejszające się zasoby ropy naftowej oraz fakt, że proces wydobywania i przetwarzania tego surowca wpływa negatywnie na środowisko, poszukiwane są bardziej proekologiczne metody produkcji PUR. W dużym zakresie badane są możliwości modyfikacji PUR napelniazaczami organicznymi i nieorganicznymi [14]. Zastosowanie w technologii PUR napelniazaczy niesie za sobą następujące korzyści: obniża koszt produkcji materiałów, przyczynia się do tego, że pianki stają się bardziej zrównoważonymi materiałami oraz powoduje poprawę wybranych właściwości pianek PU [37].

1.3.1 Napelniazacze w sztywnych piankach poliuretanowych

Napelniazacze naturalne stosowane do modyfikacji własności sztywnych pianek poliuretanowych można podzielić na trzy grupy: naturalne materiały mineralne, napelniazacze pochodzenia zwierzęcego oraz roślinnego. Podział oraz typy materiałów, które zaliczają się do poszczególnych grup przedstawiono na Rysunku 6 [38].

Prowadzone od dawna badania wpływu napelniazaczy mineralnych na własności pianek PU dowodzą ich pozytywnego oddziaływania. Pianki z napelniazaczami mineralnymi są już nawet produkowane komercyjnie. W ostatnim czasie natomiast poszukuje się nowych napelniazaczy mineralnych lub próbuje wprowadzać dodatkowe modyfikacje w celu uzyskania jeszcze lepszych właściwości pianek. Zastosowanie napelniazacza takiego jak tlenek glinu może obniżyć palność PUR, co jest istotną kwestią ponieważ pianki są klasyfikowane jako materiały łatwopalne [39]. Napelniazaczem, który wprowadzony do pianki wpływa pozytywnie na własności termiczne i mechaniczne jest glinika kimberlitowa [40]. Liczne badania pokazują, że wprowadzenie niewielkiej ilości napelniazacza naturalnego do

układu PUR może wpłynąć pozytywnie na własności takie jak: stabilność termiczna, wytrzymałość na ściskanie, absorpcja wody oraz gęstość pozorna [41-46].



Rysunek 6 Podział napełniaczy naturalnych ze względu na źródło pochodzenia [38].

Dwie pozostałe grupy napełniaczy to napełniacze, które uznawane są za odpad pochodzący z przetwórstwa roślin i zwierząt. Odpady te powstają w dużych ilościach, dlatego problem z ich zagospodarowaniem jest stale istotny.

1.3.2 Wpływ odpadowych napełniaczy na własności sztywnych pianek poliuretanowych

Napełniacze stosowane w technologii PUR mogą pochodzić z produktów ubocznych oraz odpadów pochodzących z przemysłu. Rozwiązanie to, oprócz modyfikacji pianek PU, będzie przyczyniać się do zagospodarowania produktów odpadowych, przez co postępowanie będzie zgodne z polityką Unii Europejskiej dotyczącą zrównoważonego rozwoju oraz zapobiegania powstawania strumieni odpadów. Dyrektywa 2008/98/EC [47] określa, że odpad definiowany jest jako „wszelkie substancje lub przedmioty, które posiadacz usuwa, zamierza usunąć lub jest zobowiązany usunąć”. Natomiast ta sama dyrektywa również definiuje produkt uboczny jako „substancję lub przedmiot, powstałe w procesie produkcyjnym, które będą zastosowane w procesach wytwarzania innych wyrobów niż w procesach, których powstały”.

Rodzaj oraz własności wykorzystanego w produkcji PUR napełniacza mają wpływ na końcowe własności pianki. Własności mechaniczne oraz termiczne (przewodność cieplna) zależy od struktury i morfologii napełniacza. W zależności od rozdrobnienia napełniacza, kształtu jego cząstek i obecności włókien zmienia się zdolność napełniacza do

wbudowywania się w matrycę poliuretanową [48]. Napełniacze odpadowe mogą również być w różnym stopniu przetworzone – rozpoczynając od surowej biomasy – po popiół. Struktura wprowadzonego do matrycy poliuretanowej napełniacza może wpływać na ograniczenie ilości substancji petrochemicznych w PUR oraz modyfikować własności końcowe. Spowodowane jest to faktem, że dodatek cząstek napełniacza intensyfikuje reakcję pomiędzy premiksem poliolowym oraz izocyjanianem. Na powierzchni napełniacza mogą znajdować się grupy lignocelulozowe, które wejdą w reakcję z grupami izocyjanianowymi (-NCO). Dodatkowo, napełniacze wpływają na czas spieniania, co wiąże się ze zmianą lepkości premiksu poliolowego, ale również często zawierają wodę, która jest środkiem porotwórczym [49]. Kolejnym istotnym czynnikiem, który może wpłynąć na końcowe własności pianek, jest stężenie dodanego napełniacza. Prezentowane w literaturze badania wskazują na bardzo szerokie możliwości zmiany stężenia napełniacza w zakresie 0,01% do 50 %. Napełniacze, które dodaje się w małych ilościach to m.in.: popiół lotny ze spalania węgla, celuloza pochodząca z przemysłu papierniczego, białko pochodzące z przemysłu garbarskiego, popiół ze spalania biomasy – łuski ryżu oraz białko ziemniaczane [41, 50-53]. Drugą grupą są napełniacze, których dodatek do PUR przekracza 1/3. Należą do nich: produkty uboczne przemysłu motoryzacyjnego, odpady z przemysłu tekstylnego, odpadowy proszek bazaltowy z przemysłu kamiennego [54-56].

Podstawowym parametrem, jaki jest oceniany po procesie modyfikacji PUR napełniaczami odpadowymi jest morfologia. Dodatek cząstek stałych może spowodować zaburzenie procesu zarodkowania nowych komórek, co dalej przekłada się na kształt i rozmiar komórek. Na wymienione parametry może mieć wpływ również adhezja cząstek napełniacza z matrycą poliuretanową [37, 57, 58]. Napełniaczem, który może wpływać na modyfikację struktury są makuchy słonecznikowe. Opublikowane badania wskazują, że przy zastosowaniu makuchów powlekanych płynnym szkłem w ilości do 30% następuje zwiększenie ilości komórek zamkniętych o 6% oraz średnica komórek zmniejsza się o ponad 35% [59, 60]. Prace innych autorów wskazują na fakt, że zmniejszenie średnicy komórek związane jest z tym, że cząstki stałe napełniacza są miejscem zarodkowania nowych komórek, przez co powstaje więcej komórek, ale o mniejszej średnicy [61, 62]. Innym napełniaczem odpadowym są pestki brzoskwini. Afonso i in. [63] wskazują, że wprowadzenie do pianki 5% dodatku tego typu napełniacza również powoduje „rozdrobnienie struktury” PUR. Dodatkowo, autorzy wskazują, że tego typu napełniacz równomiernie rozprowadza się w matrycy poliuretanowej nie tworząc aglomeratów.

W Tabeli 1 przedstawiono wpływ wybranych rodzajów napelniacza na własności aplikacyjne pianek PU. Własności, które są decydujące pod kątem komercjalizacji pianek to: własności fizyczne, mechaniczne, termiczne i palność.

Tabela 1 Wpływ napelniaczy odpadowych na własności PUR

Rodzaj napelniacza	Stężenie napelniacza, %	Podwyższona wartość parametru	Odniesienie
skorupki jaj	1-30	• gęstość pozorna • wytrzymałość na ściskanie • stabilność wymiarowa	[64]
białko ziemniaczane	0,1-5	• wytrzymałość na ściskanie • przewodność cieplna • absorbcja wody	[52]
pióra kurze	0,1-1,5	• wytrzymałość na ściskanie • przewodność cieplna	[65]
młoto browarnicze	17	• gęstość pozorna • stabilność termiczna	[66]
odpady leśne	10-30	• stabilność termiczna • przewodność cieplna • odporność ogniowa	[67]
trociny	5-20	• gęstość pozorna • wytrzymałość na ściskanie	[68]
łupiny orzecha włoskiego	10	• stabilność termiczna • odporność ogniowa • absorbcja wody	[69]
włókna celulozowe z ananasa	1-3	• gęstość pozorna • wytrzymałość na ściskanie	[70]
popiół lotny i fluidalny ze spalania węgla kamiennego	5-10	• proces spieniania • przewodność cieplna • wytrzymałość na ściskanie • odporność ogniowa	[71, 72]
mikrosfery	5-20	• moduł sprężystości • twardość • przewodność cieplna	[73]

		• odporność ogniowa	
wytłoki z czarnej porzeczeki	10	• proces starzenia PUR • wytrzymałość na ściskanie • odporność ogniowa	[74]

Napełniacze pochodzące z przemysłu spożywczego czy leśnego klasyfikowane są jako materiały lignocelulozowe ze względu na ich skład: celuloza, hemiceluloza i lignina [75-78]. W związku z tym, stabilność termiczna pianek z tego rodzaju napełniaczami będzie przede wszystkim zależeć od stabilności termicznej wymienionych związków. Ponadto, wyniki różnych badań wskazują na fakt, że rozkład termiczny pianek z napełniaczami lignocelulozowymi można dopasować do rozkładu termicznego tych składników. Rozkład termiczny hemicelulozy zachodzi w zakresie temperatury 210-235°C, celuloza rozkłada się w temperaturze 310-400°C, natomiast lignina traci swoją stabilność w zakresie temperatury 160-900°C [79, 80].

Przewodność cieplna pianek powiązana jest ściśle ze strukturą, a przede wszystkim z wielkością komórek. Najniższy współczynnik przewodzenia ciepła posiada gaz wypełniający komórki. W związku tym, jeśli struktura PUR będzie bardzo rozdrobniona spada ilość gazów komórkowych w piance, a wzrasta liczba i grubość ścianek. Wprowadzenie cząstek stałych do napełniacza może powodować spadek lub wzrost przewodności cieplnej, który następuje w przypadku, gdy włókna ułożone równolegle do kierunku przewodzenia i mogą intensyfikować proces przewodzenia ciepła przez piankę PU [81].

Własności mechaniczne PUR, w tym wytrzymałość na ściskanie, są powiązane z gęstością pozorną. W opublikowanych pracach wskazuje się, że wraz ze wzrostem gęstości wzrastają wartości parametrów związanych z własnościami mechanicznymi. Ponadto własności mechaniczne również zależą od charakterystyki napełniacza: rodzaju, wielkości i kształtu cząstek [82]. Własności mechaniczne są kluczowe pod względem dalszych zastosowań pianek np. w budownictwie [83, 84].

Palność PUR jest również istotnym parametrem, ponieważ podczas spalania pianek wydzielają się toksyczne gazy, które mogą zagrażać zdrowiu i życiu ludzi oraz prowadzić do zanieczyszczania środowiska [85]. W przypadku napełniaczy w postaci cząstek popiołów pożądaną cechą są jak najwyższe temperatury topnienia [86].

Proces spieniania zależy przede wszystkim od składu zastosowanego napelniacza. Saunders i in. [87] uszeregowali związki metali w zależności od stopnia wpływu na proces spieniania. Na początku znajdują się metale, które mogą być silnymi katalizatorami procesu spieniania PUR: Bi, Pb, Sn, Ti, Fe, Sb, U, Cd, Co, Th, Al, Hg, Zn, Ni, Ce, Mo, V, Cu, Mn oraz Zr. W związku z tym, im więcej związków z początku szeregu w napelniaczu, tym proces spieniania może przebiegać szybciej.

1.4 Wprowadzenie do zamkniętokomórkowych pianek poliuretanowych biomasy odpadowej

Napelniacze w postaci cząstek stałych z rozdrobnionej biomasy lub popiołów po jej termicznej konwersji są dobrze znane i badane w różnych materiałach polimerowych. Wiele publikowanych prac skupia się na modyfikacji materiałów tego rodzaju napelniaczami, ponieważ są to przede wszystkim surowce odnawialne, które klasyfikowane są jako produkt uboczny. Na Rysunku 7 określono zakres dostępnych informacji na temat wpływu biomasy odpadowej z przemysłu spożywczego na własności tworzyw sztucznych.

Łuski słonecznika są najmniej przebadanym materiałem w kontekście sztywnych pianek poliuretanowych. Jest to odpad łatwo dostępny ze względu na to, że w Europie produkuje się olej słonecznikowy. Brakuje informacji na temat podstawowych własności fizycznych, mechanicznych oraz termicznych. Łuski słonecznika są również często spalane w celu uzyskania energii. W ten sposób powstaje produkt uboczny, jakim jest popiół, którego wpływ na własności aplikacyjne pianek również nie został określony.

Łuski gryki są także łatwo dostępnym materiałem ze względu na duże uprawy gryki w tej części świata. Wpływ tego rodzaju napelniacza na PUR został częściowo opisany w publikacji naukowej [92]. Natomiast brakuje charakterystyki kilku kluczowych parametrów wpływających na własności aplikacyjne, tj. poszerzonych badań palności, oceny wpływu napelniacza na proces spieniania, wpływu łusek na biodegradowalność pianek. Brakuje również informacji na temat wpływu popiołu z tego rodzaju łusek na własności PUR.

Łuski ryżu jest to napelniacz najszerzej zbadany w kontekście PUR, jednak należy pamiętać, że duże znaczenie ma skład i wielkość napelniacza. Skład roślin kształtowany jest przez gleby i warunki, w których rośnie. Dane dostępne w literaturze są niekompletne.

Szczątkowe są informacje dotyczące wpływu tego napelnacza na proces spieniania, biodegradacji oraz procesu starzenia PUR z tego rodzaju napelnaczem.

Łuski słonecznika (SH)	Łuski gryki (BH)	Łuski ryżu (RH)
		
Zbadany wpływ na: - polietylen, - kompozyty formowane wtryskowo na bazie polipropylenu, - żywice epoksydowe. Brakujące informacje: - sztywne pianki poliuretanowe, - popiół z SH w technologii pianek PU.	Zbadany wpływ na: - propylen, - sztywne pianki poliuretanowe. Niekompletne informacje: - palność PUR. Brakujące informacje: - proces spieniania PUR, - proces satrzenia PUR, - biodegradowalność PUR - popiół z BH w technologii pianek PU.	Zbadany wpływ na: - polipropylen, - kompozyty PMMA, - żywice epoksydowe, - sztywne pianki poliuretanowe. Niekompletne informacje: - proces spieniania PUR, - proces starzenia PUR, - biodegradowalność PUR

Rysunek 7 Aktualny stan wiedzy na temat zastosowania biomasy odpadowej w tworzywach sztucznych [88-96]

Cykl publikowanych wyników badań składający się na niniejszą rozprawę stanowi uzupełnienie brakujących badań w zakresie modyfikacji sztywnej pianki poliuretanowej. W przedstawionych pracach dokonano analizy zastosowanych napelnaczy oraz zbadano wpływ surowych łusek, popiołu z łusek oraz wybranego modyfikowanego popiołu z biomasy na własności sztywnej pianki poliuretanowej.

2. Cel badań i hipoteza

Zmniejszające się zasoby ropy naftowej oraz rosnąca popularność sztywnej pianki poliuretanowej jako materiału termoizolacyjnego, przyczyniły się do intensyfikacji prac nad układem sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej zawartości substancji petrochemicznych. Istotnym aspektem są również obowiązujące regulacje Unii Europejskiej obligujące producentów pianek do produkcji zrównoważonych materiałów. Oprócz aspektów ekologicznych, zastosowanie napelniaczy również niesie za sobą pozytywne aspekty ekonomiczne – zastosowanie w technologii PUR napelniaczy odpadowych pozwala na obniżenie kosztów produkcji PUR. Cena pianek PU jest najwyższa spośród dostępnych na rynku materiałów termoizolacyjnych.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest zaprojektowanie innowacyjnego układu sztywnej pianki poliuretanowej, który zostanie wzbogacony o biodegradowalne napelniacze naturalne stanowiące produkt uboczny przemysłu spożywczego: łuski słonecznika, łuski gryki oraz łuski ryżu. Dodatkowo, zaprojektowane zostaną układy sztywnej pianki poliuretanowej z popiołami niemodyfikowanymi oraz modyfikowanymi pochodzącymi z termicznej konwersji biomasy: łusek słonecznika, łusek gryki oraz łusek ryżu. Syntezowane kompozyty będą przyjazne dla środowiska oraz równocześnie będą cechować się lepszymi własnościami aplikacyjnymi. Tak zdefiniowany cel niniejszej rozprawy zostanie osiągnięty poprzez realizację następujących zadań:

- charakterystykę wykorzystanych w badaniach napelniaczy,
- dobór optymalnej ilości biodegradowalnych napelniaczy (łuski słonecznika, łuski ryżu, łuski gryki) oraz popiołów z biomasy i przygotowanie PUR,
- ocenę wpływu wprowadzenia do układu PUR biodegradowalnych napelniaczy oraz wybranych popiołów ze spalania biomasy na proces spieniania, morfologię, własności fizyczne, mechaniczne, termiczne oraz palność PUR,
- analizę wpływu modyfikacji wybranych popiołów z biomasy na obniżenie palności PUR.

Rezultatem wykonania wyżej wymienionych zadań będzie wytworzenie PUR charakteryzującej się ulepszonymi własnościami aplikacyjnymi w porównaniu do istniejących rozwiązań komercyjnych. Dodatkowo, udowodniona zostanie zasadność dodatku biodegradowalnych napelniaczy oraz popiołów z biomasy do pianki jako zrównoważonego materiału termoizolacyjnego.

W rozprawie zdefiniowano również następującą hipotezę badawczą:

Dodatek napelniaczy w postaci biomasy odpadowej oraz popiołów z biomasy wpływa na poprawę własności fizycznych i mechanicznych sztywnych pianek poliuretanowych. Modyfikuje ich strukturę i wpływa na aktywizację procesu spieniania. Ponadto, wprowadzenie modyfikacji powierzchni napelniacza powoduje obniżenie palności sztywnych pianek poliuretanowych.

3. Materiały i metody badawcze

W cyklu czterech opublikowanych prac wytworzono i przeanalizowano 24 próbki sztywnej pianki poliuretanowej wytworzonej metodą jednoetapową. Pianki modyfikowane były przy użyciu biodegradowalnych napelniczy – łusek stanowiących produkt uboczny przemysłu spożywczego. Łuski po uprzednim przygotowaniu polegającym na wysuszeniu i rozdrobnieniu dodawane były do układu PUR w ilości od 5-15%. Drugą grupą napelniczy stanowiły popioły pochodzące z termicznej konwersji biomasy, które dodawane były do pianek w ilości 3-10%. Szczegółowe zestawienie próbek z podziałem na poszczególne publikacje przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2 Opis próbek PUR analizowanych w publikacjach

Publikacja	Symbol próbki	Opis
I	PU	pianka niemodyfikowana (bez napelniczy)
	PU_5SH	pianka modyfikowana 5% dodatkiem łusek słonecznika
	PU_10SH	pianka modyfikowana 10% dodatkiem łusek słonecznika
	PU_15SH	pianka modyfikowana 15% dodatkiem łusek słonecznika
	PU_5RH	pianka modyfikowana 5% dodatkiem łusek ryżu
	PU_10RH	pianka modyfikowana 10% dodatkiem łusek ryżu
	PU_15RH	pianka modyfikowana 15% dodatkiem łusek ryżu
	PU_5BH	pianka modyfikowana 5% dodatkiem łusek gryki
	PU_10BH	pianka modyfikowana 10% dodatkiem łusek gryki
	PU_15BH	pianka modyfikowana 15% dodatkiem łusek gryki
II	PU_0	pianka niemodyfikowana (bez napelniczy)
	PU_10SH	pianka modyfikowana 10% dodatkiem łusek słonecznika
	PU_10RH	pianka modyfikowana 10% dodatkiem łusek ryżu
	PU_10BH	pianka modyfikowana 10% dodatkiem łusek gryki
	PU_10SHA	pianka modyfikowana 10% dodatkiem popiołu z łusek słonecznika
	PU_10RHA	pianka modyfikowana 10% dodatkiem popiołu z łusek ryżu
	PU_10BHA	pianka modyfikowana 10% dodatkiem popiołu z łusek gryki
III	PU_REF	pianka niemodyfikowana (bez napelniczy)
	PU_3SHA7SH	pianka modyfikowana 3% dodatkiem popiołu z łusek słonecznika oraz 7% dodatkiem łusek słonecznika
	PU_5SHA5SH	pianka modyfikowana 5% dodatkiem popiołu z łusek słonecznika oraz 5% dodatkiem łusek słonecznika
	PU_10SHA	pianka modyfikowana 10% dodatkiem popiołu z łusek słonecznika

IV	PU_0	pianka modyfikowana 10% dodatkiem popiołu z łusek słonecznika
	PU_1	pianka modyfikowana 10% dodatkiem popiołu z łusek słonecznika silanizowanym w 1% roztworze
	PU_3	pianka modyfikowana 10% dodatkiem popiołu z łusek słonecznika silanizowanym w 3% roztworze

W celu poprawnej oceny wpływu napelniacza na własności PUR przeprowadzono szereg testów, których zestawienie przedstawiono w Tabeli 3. Próbkki napelniaczy przygotowywane były w powtarzalnych warunkach.

Tabela 3 Metody badawcze dla napelniaczy

Rodzaj badania	Aparatura badawcza	Opis techniki badawczej
Analiza pierwiastków: C, H i N	LECO CHN628	Pomiar zawartości pierwiastków przez wykorzystanie procesu spalania
Analiza wielkości cząstek	Mastesizer 2000S, HORIBA LA-300	Pomiar rozkładu wielkości cząstek oparty na dyfrakcji laserowej
Oznaczenie popiołu w biomasie	Piec muflowy FCF 22 SHM	Oznaczenie zawartości popiołu przeprowadzono zgodnie z normą ISO 18122:2015
Morfologia	JEOL JSM5410	Morfologia napelniaczy została oznaczona przy wykorzystaniu skaningowej mikroskopii elektronowej
Skład chemiczny	Primus II, Agilent 5100 ICP-OES	Oznaczenie składu z wykorzystaniem techniki instrumentalnej fluorescencji rentgenowskiej lub oznaczenie składu z wykorzystaniem techniki analitycznej spektroskopowej z wykorzystaniem plazmy indukcyjnie sprzężonej
Charakterystyczne temperatury topienia popiołów	Analiza przeprowadzona zgodnie z normą CEN/TR 15404:2010	Wyznaczenie temperatur z wykorzystaniem mikroskopii wysokotemperaturowej

Określenie właściwości sztywnych pianek poliuretanowych wykonano na urządzeniach pomiarowych lub metodami manualnymi. Testy próbek przeprowadzane były

zgodnie z normami dla materiałów polimerowych. Próbki przed rozpoczęciem badań były przygotowywane w powtarzalny sposób przez kondycjonowanie i docinanie do wymaganych kształtów. Zestawienie metod badawczych dla PUR przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4 Metody badawcze dla PUR

Rodzaj badania	Zastosowana norma	Aparatura badawcza	Technika badawcza – opis
Morfologia		Vision Engineering SX 45, JEOL JSM5410	Mikroskopia optyczna, skaningowa mikroskopia elektronowa
Analiza pierwiastków: C, H i N		LECO CHN628	Pomiar zawartości pierwiastków przez wykorzystanie procesu spalania
Analiza termograwimetryczna	ISO 11358	TGA 550	Pomiar zmiany masy próbki z wykorzystaniem termowagi w funkcji temperatury w kontrolowanej atmosferze
Kalorymetria różnicowa	ISO 11357	STA 449 F3 Jupiter	Pomiar efektów cieplnych zachodzących w próbce
Proces spieniania		Termoelementy oraz kamera termowizyjna FLIR A615	Pomiary metrologiczne
Stabilność wymiarowa	PN-92/C89083, ASTM D2126	Suszarka laboratoryjna, waga analityczna	Pomiary metrologiczne
Lepkość dynamiczna		Brookfield DV2T	Pomiary metrologiczne
Gęstość pozorna	EN ISO 845:2009	Przyrządy pomiarowe: suwmiarka, śruba mikrometryczna oraz waga analityczna	Pomiary metrologiczne

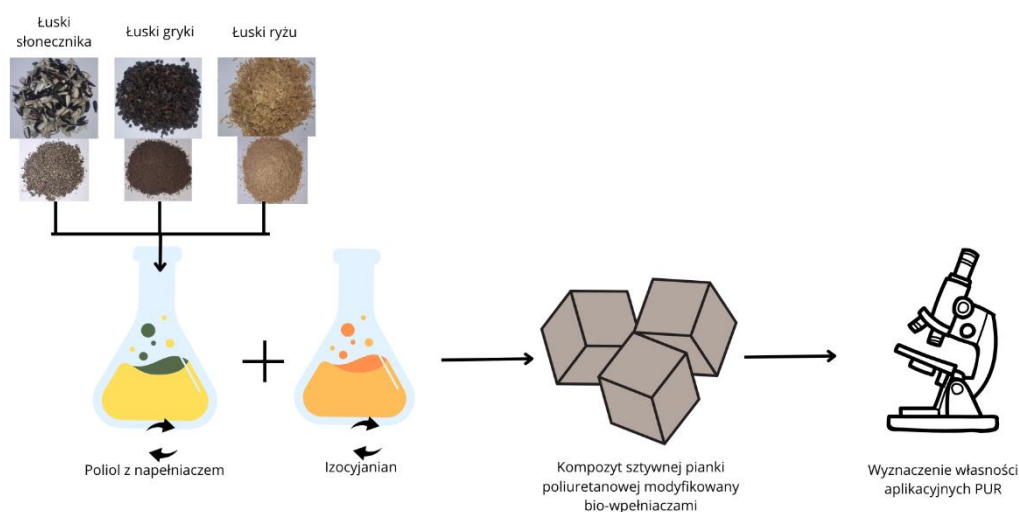
Nasiąkliwość	ASTM D570–98	Waga analityczna	Pomiary metrologiczne
Biodegradowalność	ASTM D5988	Waga analityczna	Pomiary metrologiczne
Kruchość	ASTM C 421–08	Urządzenie do badania kruchości skonstruowane zgodnie z normą, waga analityczna	Pomiary metrologiczne
Twardość	ASTM D2240	Shore HD3000 OO	Pomiary metrologiczne
Wytrzymałość na ściskanie	EN ISO 14125:198	Instron 5967	Oznaczenie wytrzymałości poprzez zastosowanie techniki mechanicznej próby materiałowej
Graniczny Indeks Tlenowy	PNEN ISO 4589-2:2006, ISO 4589-2: 2017	Fire Testing Technology	Oznaczenie palności
Kalorymetr stożkowy	EN-ISO 13927, ISO 5660	MLC cone microcalorimeter	Reakcja materiałów na ogień
Pionowy test palności	PN-EN 60695–11-10: 1999	Fire Testing Technology	Oznaczenie klasy palności
Reakcja na ogień	ISO 1716: 2018	LECO AC500	Oznaczenie wartości opałowej
Gęstość optyczna	ISO 5659	Urządzenie sprzężone z analizatorem FTIR	Badanie dymotwórczości materiałów przy napromieniowaniu cieplnym 50 kW·m ⁻²

4. Wyniki badań

Rozprawa doktorska złożona jest z czterech monotematycznych artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z listy JCR. Zbiór publikacji dotyczy badań sztywnej pianki poliuretanowej wzbogaconej napełniaczami biodegradowalnymi, czyli wybranymi łuskami oraz popiołami z tych łusek. Ocenie został poddany wpływ rodzaju napełniacza oraz jego zawartości w układzie sztywnej pianki poliuretanowej na własności aplikacyjne pianki.

4.1 Publikacja I: The influence of biowaste-based fillers on the mechanical and fire properties of rigid polyurethane foams

Publikacja I [97] miała na celu ocenę możliwości wykorzystania łusek słonecznika, łusek ryżu oraz łusek gryki jako biodegradowalnych napełniaczy w PUR. Dodatkowo, w pracy napełniacze były dodawane w różnych zawartościach (5-15%), co miało na celu określenie korelacji pomiędzy rodzajem i zawartością napełniacza a własnościami PUR. Innowacyjnością badań opisanych w artykule było wprowadzenie do układu PUR napełniaczy tj. łuski gryki oraz łuski słonecznika w postaci niezmodyfikowanej. Dodatkowo, przeprowadzono badanie procesu starzenia PUR modyfikowanych napełniaczami pod wpływem rzeczywistych warunków atmosferycznych oraz sztucznego promieniowa UV i natrysku wody. Cel niniejszej pracy przedstawiono na Rysunku 8.



Rysunek 8 Cel publikacji: The influence of biowaste-based fillers on the mechanical and fire properties of rigid polyurethane foams

W ramach publikacji wykonano następujące zadania:

- przygotowanie napełniaczy jako bio-wypełniaczy do kompozytów PUR: obróbka wstępna napełniaczy (suszenie, rozdrobnienie) oraz analizy ilościowe i jakościowe napełniaczy,
- synteza i charakterystyka kompozytów PUR wzbogaconych napełniaczami (5-15%),
- badanie korelacji pomiędzy zawartością napełniaczy i ich rodzajem a własnościami PUR: morfologia, właściwości fizyczne, mechaniczne, termiczne oraz palność.

Przedstawiono charakterystykę napełniaczy – zawartość pierwiastków C, H i N oraz analizę wielkości rozkładu cząstek. Analiza elementarna wykazała, że łuski słonecznika oraz łuski gryki mają porównywalny skład, natomiast łuski ryżu cechują się niższą zawartością węgla, co może pozytywnie wpłynąć na palność kompozytów PUR. Podobne wyniki otrzymano również dla rozkładu wielkości cząstek. Krzywe rozkładu wielkości cząstek dla łusek słonecznika oraz gryki przebiegały podobnie a maksimum uzyskiwano w przedziale 10-1000 μm , natomiast rozkład wielkości cząstek był inny dla łusek ryżu, przy których maksimum zostało osiągnięte w przedziale 100-1000 μm .

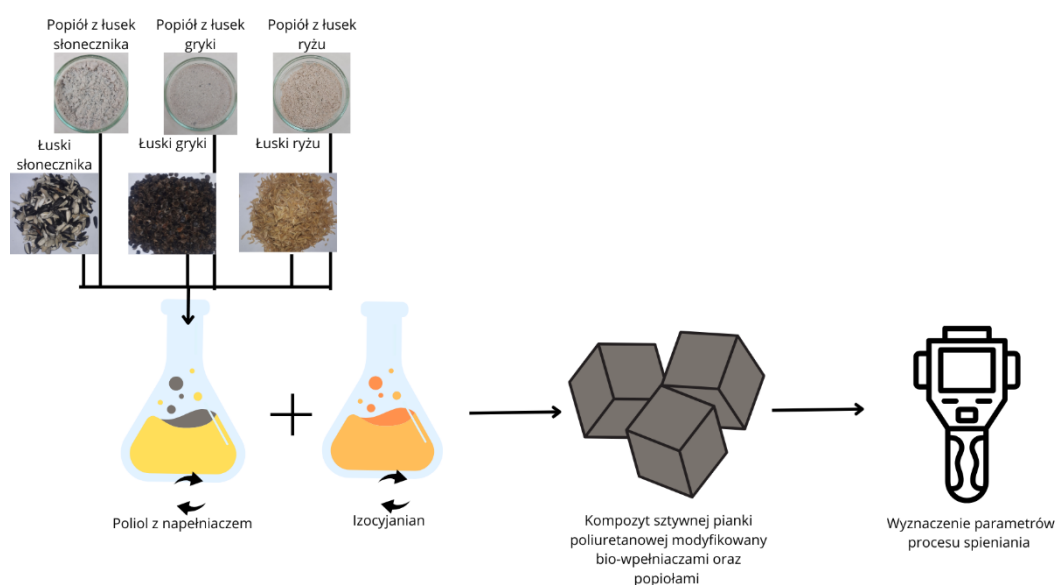
Prezentowane badania wskazują, że dodatek napełniaczy biodegradowalnych ma wpływ na strukturę pianki. Dodatek do układu PUR łusek powoduje zmianę kształtu komórek na wydłużone w kierunku wzrostu pianki, natomiast wraz ze wzrostem zawartości napełniacza zmniejsza się średnica komórek na skutek faktu, że cząstki napełniacza są doskonałym miejscem zarodkowania nowych komórek. Modyfikacja struktury pianki wpływa na pozostałe własności PUR. Kompozyty PUR z napełniaczami cechują się podwyższoną wartością gęstości pozornej o 6-43% w porównaniu z pianką niemodyfikowaną napełniaczami. Poprawie ulega również stabilność wymiarowa oraz zmniejsza się chłonność wody w piankach z napełniaczami. Dodatek napełniaczy powoduje zahamowanie procesu starzenia się materiałów termoizolacyjnych. Wpływ bio-napełniaczy na własności mechaniczne również oceniono pozytywnie. Wzrasta wytrzymałość na ściskanie o nawet 125% w porównaniu z pianką niemodyfikowaną. Zmniejszeniu ulega również kruchość kompozytów PUR. Pianki PU cechują się również ulepszonymi własnościami termicznymi. Wprowadzenie napełniaczy opóźnia początek degradacji nawet o 82°C. Badania palności kompozytów modyfikowanych biodegradowalnymi napełniaczami wykazały, że wprowadzenie do układu PUR napełniaczy w postaci surowej biomasy zwiększa palność.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że z powodzeniem można produkować pianki zawierające napełniacze w postaci łusek, co pokazuje nowe możliwości

zagospodarowania tego typu odpadów. Przeprowadzone badania wykazały, że najbardziej optymalną zawartością napelnacza jest 10%. W związku z tym w pozostałych pracach analizowano wyłącznie taki udział napelniaczy.

4.2 Publikacja II: Biomass origin waste as activators of the polyurethane foaming process

Publikacja II [98] miała na celu ocenę wpływu łusek słonecznika, łusek ryżu oraz łusek gryki, a także odpowiednio popiołów z wymienionej biomasy na przebieg procesu spieniania. Analizie poddano temperaturę w rdzeniu próbki, charakterystyczne czasy dla procesu spieniania (czas kremowania, czas narastania oraz czas stabilizacji próbki) oraz przyrost objętości próbki w czasie, a także szybkość ekspansji PUR w funkcji czasu. Analizowano sześć rodzajów kompozytów sztywnej pianki poliuretanowej. We wszystkich przypadkach zawartość napelnacza była na poziomie 10%. Analizowano również piankę referencyjną, która nie zawierała napelnacza. Innowacyjnością artykułu była poszerzona analiza procesu spieniania z wykorzystaniem kamery termowizyjnej oraz termoelementów dla kompozytów wzbogaconych biodegradowalnymi napelnaczami oraz popiołami z biomasy. Cel pracy przedstawia Rysunek 9.



Rysunek 9 Cel publikacji: Biomass origin waste as activators of the polyurethane foaming process

W ramach publikacji wykonano następujące zadania:

- przygotowanie napelniaczy jako bio-wpelniaczy do kompozytów PUR: obróbka wstępna napelniaczy (suszenie, rozdrobnienie), spalanie w celu uzyskania popiołu oraz analizy ilościowe i jakościowe napelniaczy,
- synteza i charakterystyka kompozytów PUR wzbogaconych napelniaczami o udziale 10%,
- badanie wpływu rodzaju zastosowanego napelniacza na proces spieniania.

Przedstawiono charakterystykę napelniaczy badając ich morfologię, zawartość pierwiastków C, H i N, zawartość popiołu w biomacie oraz rozkład wielkości cząstek. Struktura napelniacza jest istotna, ponieważ może decydować o adhezji napelniacza w matrycy poliuretanowej. Badania z wykorzystaniem SEM wykazały, że surowe łuski cechują się wstępowaniem cząstek o nieregularnych kształtach i chropowatej powierzchni. W przypadku łusek słonecznika oraz łusek ryżu wstępują krótkie włókna o rozwiniętej powierzchni, czego nie można określić dla łusek gryki. Morfologia popiołu wykazała, że składa się on z cząstek rzędu kilku mikronów. Analiza zawartości elementarnych pierwiastków wykazała, że proces spalania biomasy powoduje obniżenie zawartości węgla o około 40%, co jest pozytywnym zjawiskiem w kontekście palności kompozytów PUR. Analizowana zawartość popiołu wykazała, że najwięcej powstaje go z łusek gryki. Rozkład wielkości cząstek w przypadku łusek był zbliżony do tego z publikacji I [97], natomiast w popiołach dominowały cząstki o wielkości do 100 μm . Wielkość cząstek napelniacza jest istotnym parametrem w kontekście spieniania. Zbyt duże cząstki napelniacza mogą ten proces utrudniać.

Przeprowadzone badania dotyczyły także charakterystycznych czasów spieniania. Wykazano, że dodatek napelniaczy nieznacznie wydłuża czas kremowania. Czas narastania dla surowych łusek jest zbliżony do pianki niemodyfikowanej napelniaczami. W przypadku popiołu z łusek ryżu czas narastania również wzrasta. Natomiast dla popiołu z łusek słonecznika i gryki czas narastania skraca się ponad trzykrotnie w porównaniu do pianki referencyjnej. Czas stabilizacji PUR jest najdłuższy dla pianki bez napelniaczy (932 sekundy), natomiast najkrótszy znów dla pianek zawierających dodatek popiołu z łusek słonecznika oraz gryki i wynosi odpowiednio 14 sekund oraz 28 sekund. W celu oceny wpływu zastosowanego napelniacza na temperaturę procesu spieniania w rdzeniu próbki na dnie naczynia, w odległości 1 cm i 5 cm od dna naczynia, w którym syntezowana była pianka umieszczono termoelementy. Pomiary wykazały, że wprowadzenie napelniaczy podwyższa

temperaturę procesu spieniania w porównaniu z pianką niemodyfikowaną. Najwyższą temperaturę zarejestrowano dla pianek z SHA i BHA. Wyznaczono również czasy potrzebne do uzyskania maksymalnych objętości przez analizowane próbki. W przypadku próbek z SHA i BHA maksymalna objętość zostaje uzyskana po czasie 50 sekund, przy ok. 200s dla pozostałych próbek. Również pomiar szybkości ekspansji potwierdził, że dwie wskazywane wcześniej próbki wykazują odmienne właściwości w porównaniu do pozostałych. W publikacji zestawiono również zdjęcia z kamery termowizyjnej w wybranych krokach czasowych. Rycina 6 zawarta w omawianej publikacji [98] pokazuje, że proces spieniania w przypadku kompozytów z BHA i SHA rozpoczyna się i kończy wcześniej w porównaniu do pozostałych próbek.

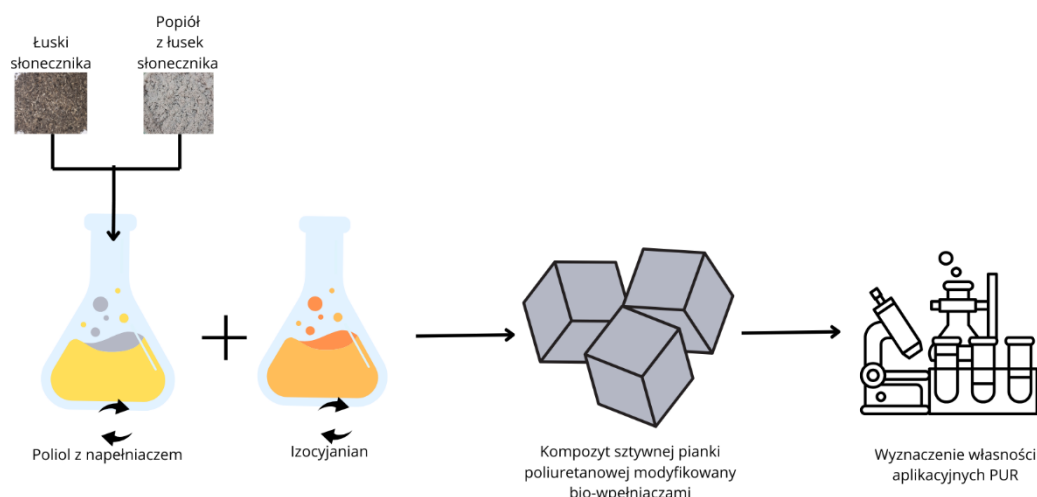
Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastosowane napełniacze, tj. popiół z łuski słonecznika oraz popiół z łuski gryki silnie aktywizują proces spieniania, co było motywacją do dalszych badań.

4.3 Publikacja III: Utilization of sunflower husk ash in the production of polyurethane materials

Publikacja III [99] miała na celu ocenę możliwości wprowadzenia popiołu z łusek słonecznika oraz zmieszania tego popiołu z surowymi łuskami słonecznika jako modyfikatora poprawiającego wybrane własności aplikacyjne PUR. W artykule wytworzono i poddano analizie cztery rodzaje próbek: piankę referencyjną, piankę modyfikowaną dodatkiem 3% popiołu z łusek słonecznika oraz 7% dodatkiem łusek słonecznika, piankę zawierającą 5% dodatek popiołu oraz surowych łusek słonecznika oraz piankę modyfikowaną 10% dodatkiem popiołu z łusek słonecznika. Dokonano analizy zastosowanych napełniaczy oraz oceny ich wpływu na własności sztywnej pianki poliuretanowej. Innowacyjnością było wprowadzenie wyżej wskazanej kombinacji napełniaczy do układu sztywnej pianki poliuretanowej. Cel pracy przedstawiono na Rysunku 10. Wykonano następujące zadania:

- przygotowanie napełniaczy jako bio-wypełniaczy do kompozytów PUR: obróbka wstępna napełniaczy (suszenie, rozdrobnienie), przygotowanie popiołu poprzez termiczną konwersję łusek oraz analizy ilościowe i jakościowe napełniaczy,
- synteza i charakterystyka kompozytów PUR wzbogaconych 10% napełniaczami,

- badanie korelacji pomiędzy zawartością napełniaczy i ich rodzajem a własnościami PUR: morfologia, właściwości fizyczne, mechaniczne oraz termiczne i biodegradowalność.



Rysunek 10 Cel publikacji: Utilization of sunflower husk ash in the production of polyurethane materials

Przedstawiono charakterystykę napełniaczy poprzez zbadanie ich morfologii, zawartości pierwiastków C, H i N, składu chemicznego oraz rozkładu wielkości cząstek. Zawartość pierwiastków C, H i N wyznaczono tylko dla SHA, ponieważ dla SH była taka sama, jak w publikacji I [97]. SHA charakteryzowały się zawartością węgla poniżej 5%, wodoru około 1% i śladowymi ilościami azotu. W morfologii łusek słonecznika zaobserwowano włókna celulozowe. Ich obecność może pozytywnie wpłynąć na własności mechaniczne kompozytów sztywnej pianki poliuretanowej. Natomiast w morfologii popiołu z łusek słonecznika zaobserwowano występowanie cząstek o wielkości kilku mikrometrów wykazujących tendencję do aglomeracji. Wyznaczony skład chemiczny dla SH wykazał, że przeważają pierwiastki: potas (~43%) oraz wapń (~17%). W przypadku SHA również dominowały te dwa pierwiastki natomiast ich zawartość zmieniła się; w przypadku potasu – zmalała do ~35%, a dla wapnia wzrosła do ~26%. Rozkład wielkości cząstek napełniacza wykazał, że w SH przeważają dwie grupy wielkości cząstek 50-100 μm oraz 600-800 μm , natomiast w SHA dominują cząstki od 5-25 μm .

Wyznaczono również lepkość dynamiczną składnika A czyli premiksu polioliowego. Otrzymane wyniki wskazują, że dodatek napełniacza zwiększa lepkość od 17 do 19 razy w stosunku do polioliu bez napełniacza. Dodatkowo, zaobserwowano, że lepkość dynamiczna premiksu zwiększa się przy większym udziale łusek.

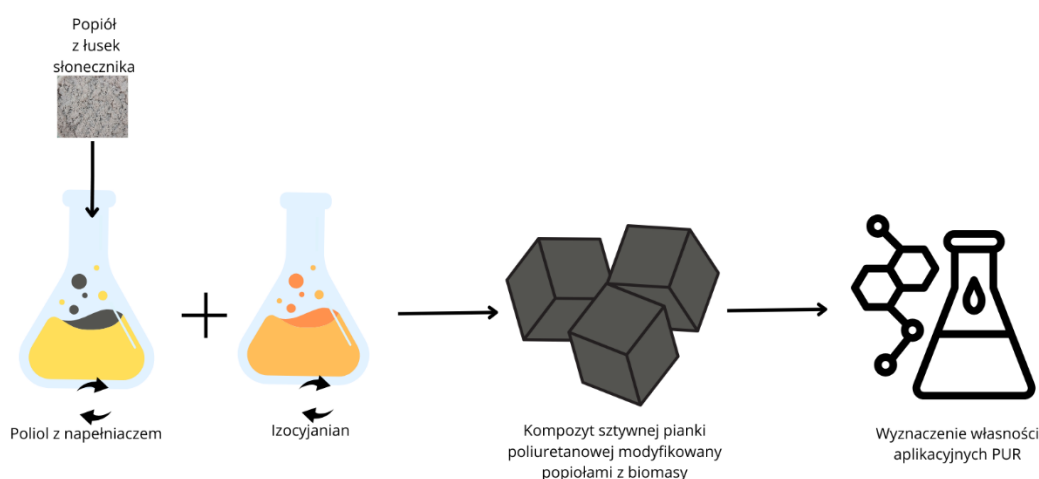
W prezentowanych wynikach badań po raz kolejny potwierdzono, że dodatek napelniaczy, zarówno w postaci cząstek biomasy, jak i popiołu powoduje zwiększenie gęstości pozornej kompozytów sztywnej pianki poliuretanowej. Spowodowane jest to tym, że gęstość pozorna pianki zostaje wzmocniona przez gęstość pozorną napelniacza. W artykule przedstawiono również wpływ kombinacji napelniaczy na morfologię. Dodatek napelniaczy powoduje zmniejszenie średnicy komórek, jednocześnie wpływając na zawartość zamkniętych komórek nawet do 7%. W przypadku własności mechanicznych pogorszeniu uległa kruchość PUR, w największym stopniu dla pianki zawierającej wyłącznie 10% dodatek SHA. Również w badaniu twardości odnotowano negatywny wpływ tych napelniaczy w stosunku do pianki niemodyfikowanej. W badaniu stabilności wymiarowej wykazano, że dodatek tego rodzaju napelniaczy pozwala na wyeliminowanie negatywnego zjawiska tzw. skurczu materiału w podwyższonych temperaturach, czyli zmniejszeniu wymiarów liniowych. Badania biodegradowalności polegały na umieszczeniu pianek w glebie na okres 8 tygodni i cotygodniowym pomiarze zawartości C, H i N oraz zmiany masy. Wykazały one, że w przypadku pianki referencyjnej zawartość pierwiastków pozostaje stała w czasie, natomiast dla pianek modyfikowanych napelniaczami zawartość pierwiastków spada wraz z czasem przebywania próbek w glebie. W przypadku utraty masy największy spadek odnotowano dla próbki zawierającej 10% dodatek popiołu z łusek słonecznika i wynosił on około 30% po 8 tygodniach. Dla porównania dla pianki referencyjnej ubytek masy po tym czasie był trzy krotnie mniejszy i wynosił 10%. Krzywe analizy termogravimetrycznej dla pianki niemodyfikowanej oraz pianek z napelniaczami miały podobny przebieg.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że napelniacze w postaci łusek słonecznika oraz popiołu z tego rodzaju łusek mają pozytywny wpływ na większość własności aplikacyjnych. Najistotniejszy jest fakt, że w przypadku dostania się do gleby będą degradować 3-krotnie szybciej niż pianki nie zawierające napelniaczy.

4.4 Publikacja IV: Effect of the silanization process on the fire resistance and thermal properties of closed-cell foams with sunflower husk ash

Publikacja IV [100] miała na celu ocenę wpływu modyfikacji popiołu z łusek słonecznika w procesie silanizacji na palność kompozytów PUR oraz stabilność termiczną. Wytworzono i poddano analizie trzy rodzaje próbek: piankę zawierającą 10% dodatek popiołu z łusek słonecznika, piankę zawierającą 10% dodatek popiołu z łusek

słonecznika modyfikowanego 1% roztworem silanu oraz piankę zawierającą 10% dodatek popiołu z łusek słonecznika modyfikowanego 3% roztworem silanu. Dokonano analizy zastosowanego napelniacza oraz oceny wpływu przeprowadzenia procesu silanizacji na własności sztywnej pianki poliuretanowej. Innowacyjnością było zmodyfikowanie i następnie wprowadzenie do układu sztywnej pianki poliuretanowej popiołu z SH jako środka zmniejszającego palność. Cel niniejszej pracy przedstawiono na Rysunku 11.



Rysunek 11 Cel publikacji: Effect of the silanization process on the fire resistance and thermal properties of closed-cell foams with sunflower husk ash

W ramach publikacji wykonano następujące zadania:

- przygotowanie napelniaczy jako bio-wpelniaczy do kompozytów PUR: przygotowanie popiołu poprzez termiczną konwersję łusek i uprzedni dobór czasu procesu spalania oraz analizy ilościowe i jakościowe napelniaczy,
- przeprowadzenie procesu silanizacji popiołu z łusek słonecznika związkiem $C_9H_{23}NO_3Si$,
- synteza i charakterystyka kompozytów PUR wzbogaconych 10% napelniaczami,
- badanie wpływu modyfikacji napelniacza na własności PUR: morfologia, właściwości termiczne i palność.

W celu uzyskania popiołu o jak najniższej zawartości węgla (aby nie intensyfikował palności) łuski spalano w różnych czasach: 45, 90, 135 oraz 180 minut). Następnie badano zawartość elementarnych pierwiastków w tym węgla. Przeprowadzone badania wykazały, że najkorzystniejszy czas to 135 minut. Po tym czasie zawartość węgla spadła poniżej 4%. W celu charakterystyki napelniaczy wyznaczono również zawartość pierwiastków

metalicznych w surowych łuskach oraz popiele z tych łusek. W przypadku łusek dominowały pierwiastki: cynk, chrom, miedź oraz nikiel. Natomiast w popiele z łusek słonecznika dominowały: cynk, bor, mangan i chrom, ale w dużo wyższych zawartościach niż w niespopielonych łuskach. Dodatkowo, wyznaczono charakterystyczne temperatury topliwości popiołu, które wykazały, że ten rodzaj popiołu charakteryzują wyższe wartości tego parametru niż przeciętne popioły z biomasy. Przeprowadzona analiza termograwimetryczna w zakresie temperatury 20-700°C wykazała, że maksymalny ubytek masy popiołu wynosi 12%.

Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie procesu silanizacji popiołu, który uprzednio wysuszono. Proces silanizacji prowadzono w dwóch różnych stężeniach: 1% i 3%. Po przeprowadzeniu procesu silanizacji zbadano morfologię popiołu modyfikowanego oraz niemodyfikowanego. Wykazano, że stężenie środka silanizującego nie ma wpływu na morfologię. Natomiast zaobserwowano, że zmienia się struktura napelniacza po procesie modyfikacji poprzez wbudowanie w powierzchnie grup silanowych. Struktura staje się gładzsza i bardziej jednorodna.

Kolejny etap badań skupiał się na ocenie wpływu modyfikacji napelniaczy na własności fizyczne PUR. Zbadano wpływ dodatku modyfikowanych i niemodyfikowanych napelniaczy na wielkość komórek. W piance zawierającej niemodyfikowany 10% dodatek SHA dominują komórki o wielkości 400-449 μm . Modyfikacja SHA powoduje, że wstępują komórki o większej średnicy, ale struktura PUR jest bardziej jednorodna. Kolejnym parametrem fizycznym jest gęstość pozorna. Zaobserwowano, że modyfikacja napelniacza powoduje spadek gęstości pozornej PUR. W przypadku badania stabilności termicznej nie zaobserwowano wpływu zastosowania procesu silanizacji.

Zostały przeprowadzone obszerne badania procesu palności. Dla syntezowanych materiałów wyznaczono wartość opałową oraz graniczny indeks tlenowy. Oba parametry po procesie silanizacji uległy poprawie w odniesieniu do pianki z niemodyfikowanym napelniaczem. Reakcję na ogień przeprowadzono na kolorymetrze stożkowym, a uzyskane wyniki wskazują, że proces silanizacji napelniacza nie wpływa na czas potrzebny do zapłonu próbki. Natomiast wszystkie pozostałe parametry tj. średnie efektywne ciepło spalania, szybkość wydzielania ciepła, czas do osiągnięcia maksymalnej szybkości wydzielania ciepła, maksymalna wartość średniej szybkości wydzielania ciepła ulegają poprawie po modyfikacji SHA. Na krzywych zawartych w omawianej publikacji [100] obrazujących przebieg wyżej wymienionych parametrów można zaobserwować, że najwyższe wartości są

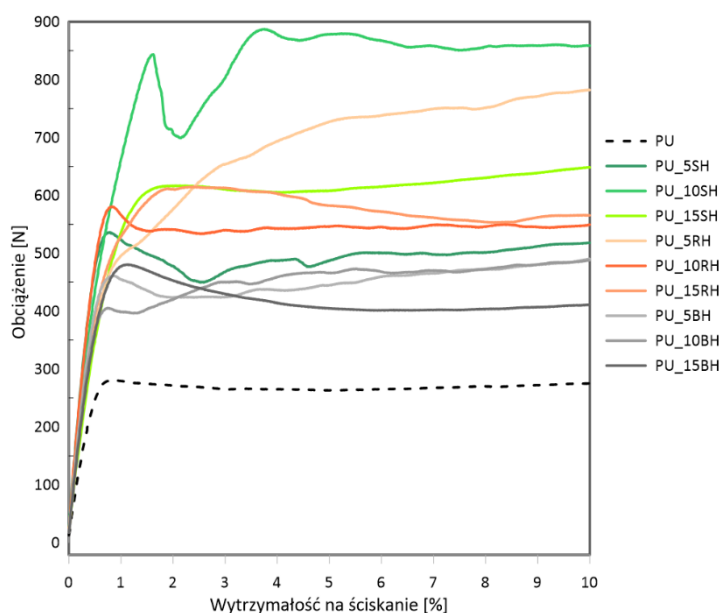
osiągane dla pianki zawierającej niemodyfikowany SHA, a najniższe dla pianki zawierającej SHA modyfikowany w 3% roztworze silanu. Kolejnym parametrem, jaki wyznaczono w celu charakterystyki palności była gęstość optyczna. Zastosowanie modyfikacji popiołu 3% roztworem silanu powoduje, że parametr ten obniża się o 18% w stosunku do pianki referencyjnej, a czas osiągnięcia maksymalnej wartości gęstości optycznej wydłuża się o 128 sekund. W celu oceny ilości i rodzaju wydzielających się gazów w czasie spalania próbek przeprowadzono pomiar toksyczności. Wykazano, że w przypadku zapłonu PUR wydzielają się przede wszystkim: CO₂, CO oraz HCN. Przeprowadzone badanie wykazało, że najbardziej toksyczne są próbki zawierające popiół niemodyfikowany.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że modyfikowany popiół w procesie silanizacji może zastąpić z powodzeniem związki zmniejszające palność w PUR. Dodatkowo zaobserwowano, że większy wpływ ma zastosowanie procesu silanizacji niż samo stężenie środka silanizującego w popiele.

5. Podsumowanie i wnioski

Cykl monotematycznych publikacji, z którego złożona jest niniejsza rozprawa zawiera liczne badania nad sztywnymi piankami poliuretanowymi wzbogaconymi napelniającymi. Wytworzone próbki poddano wszechstronnym analizom. Przeprowadzone badania pozwoliły na potwierdzenie postawionej hipotezy badawczej, która zakładała poprawę najbardziej istotnych własności aplikacyjnych sztywnych pianek poliuretanowych. Do tych własności zalicza się: gęstość pozorną, wytrzymałość mechaniczną oraz palność. Istotną kwestią jest również to, aby dodatek napelniający nie zakłócił procesu spieniania, dzięki któremu tworzy się struktura porowata pianek.

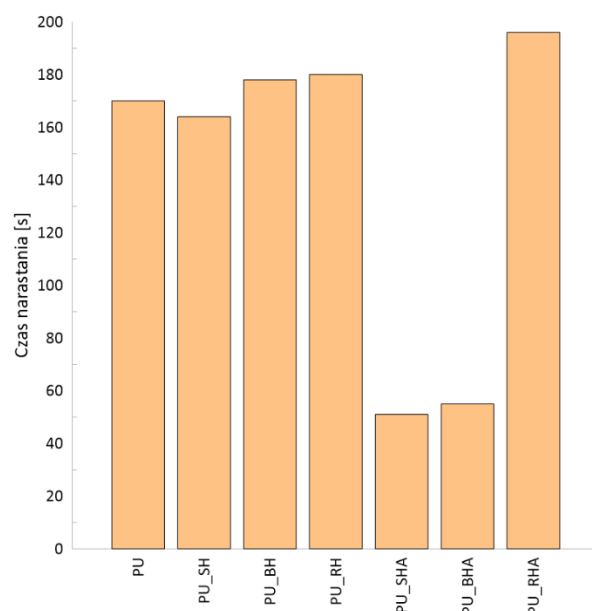
Badania przeprowadzone w ramach Publikacji I pozwoliły na potwierdzenie, że dodatek napelniający w postaci biomasy odpadowej – łusek słonecznika, łusek gryki oraz łusek ryżu, powoduje poprawę własności mechanicznych i fizycznych PUR. Dodatkowo, modyfikuje strukturę PUR. Napelniacze w postaci łusek najbardziej wpływają na wytrzymałość mechaniczną. Na Rysunku 12 zestawiono wyniki badań z publikacji I wskazujące, że dodatek bio-wpelniający w postaci łusek poprawia własności mechaniczne – wytrzymałość na ściskanie.



Rysunek 12 Dowód hipotezy – zestawienie wyników wytrzymałości na ściskanie kompozytów PUR z łuskami

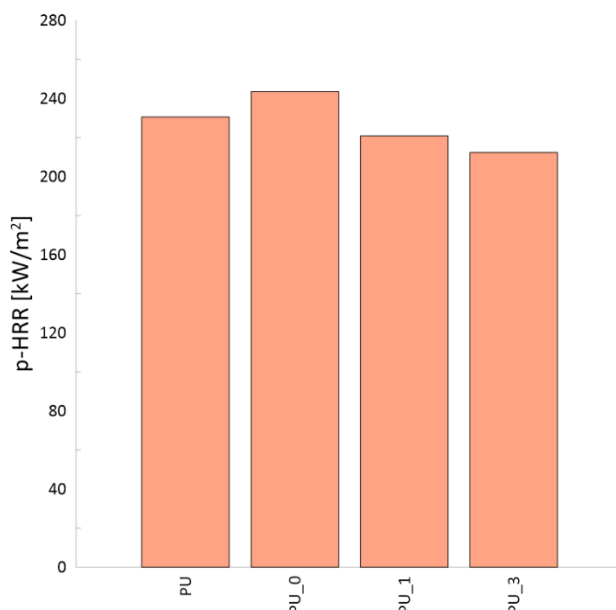
Dalsze badania prowadzone w ramach Publikacji II pozwoliły na potwierdzenie hipotezy, że wybrane napelniacze wpływają na przebieg procesu spieniania. Największy

wpływ na proces spieniania miały napelniacze w postaci popiołów z termicznej konwersji biomasy. Wprowadzenie do układu sztywnej pianki poliuretanowej wymienionych napelniaczy spowodowało zwiększenie szybkości i temperatury wzrostu pianki. Dla zastosowań komercyjnych pianek ważny jest czas wzrostu, ponieważ krótszy czas może wpłynąć na poprawę efektywności produkcji pianek. Wyznaczony czas narastania pianki pokazuje, że dwa rodzaje popiołu, czyli popiół z łusek słonecznika i gryki intensyfikują ten parametr, co pokazano na Rysunku 13. Prezentowane wyniki również potwierdzają postawioną hipotezę.



Rysunek 13 Dowód hipotezy – zestawienie wyników czasu narastania dla kompozytów PUR z łuskami i popiołami z tych łusek

Ostatni etap badań, który dotyczył modyfikacji popiołu z łusek słonecznika w procesie silanizacji pozwolił na udowodnienie hipotezy, że modyfikacja powierzchni popiołu z biomasy obniża palność kompozytów PUR. W przepisach Prawa Budowlanego określona jest wartość maksymalnej ilości wydzielanego ciepła. Na Rysunku 14 pokazano zestawienie wyników tego parametru dla pianki niemodyfikowanej napelniaczami (PU) oraz pianek modyfikowanych popiołem z łusek słonecznika.



Rysunek 14 Dowód hipotezy – zestawienie wyników maksymalnej ilości wydzielanego ciepła dla kompozytów PUR z popiołem z łusek słonecznika

Wprowadzenie niemodyfikowanego popiołu powoduje wzrost wyżej omawianego parametru w stosunku do pianki niemodyfikowanej, natomiast zastosowanie procesu silanizacji napelniacza obniża maksymalną ilość wydzielanego ciepła w kompozytach PUR.

Cykl publikacji składających się na rozprawę doktorską zawiera szeroki wachlarz badań, począwszy od wpływu napelniaczy odpadowych na proces spieniania, przez wyznaczenie wpływu napelniaczy na własności aplikacyjne: fizyczne, mechaniczne i termiczne, aż po badania palności PUR i biodegradowalność. Wyniki i ich analiza pozwoliły na pokazanie potencjału sztywnych pianek poliuretanowych syntezowanych z tego rodzaju napelniaczami. Poniżej przedstawiono kluczowe wnioski z omawianych publikacji.

Publikacja I wskazuje na pozytywny wpływ biodegradowalnych napelniaczy odpadowych: łuski słonecznika, łuski gryki oraz łuski ryżu. Najważniejsze wnioski to:

- dodatek łusek zwiększa gęstość pozorną kompozytów PUR od 5 do 50% ,
- dodatek łusek zmniejsza absorpcję wody kompozytów PUR,
- modyfikacja PUR napelniaczami pozwala na zwiększenie wytrzymałości na ściskanie nawet o 125% w stosunku do pianki referencyjnej.

Publikacja II, która dotyczyła określenia roli napelniaczy odpadowych na proces spieniania kompozytów poliuretanowych pozwoliła na wysunięcie następujących wniosków:

- dodatek popiołu z łusek słonecznika oraz popiołu z łusek gryki skraca o połowę czas konieczny do uzyskania maksymalnej objętości przez piankę w procesie syntezy,
- następuje poprawa szybkości ekspansji ponad trzykrotnie w odniesieniu do pianki referencyjnej,
- popiół z łusek słonecznika i gryki zwiększa temperaturę egzotermicznej reakcji syntezy PUR.

Publikacja III, której celem było wskazanie najważniejszych korzyści zastosowania odpadu z termicznej konwersji łusek słonecznika pozwoliła na wysunięcie następujących wniosków:

- zastosowanie mieszanki popiołu z łuski słonecznika oraz surowych łusek pozwala wyeliminować zjawisko skurczu materiału w podwyższonej temperaturze,
- dodatek 10% popiołu z łusek słonecznika w największym stopniu intensyfikuje proces biodegradacji pianki umieszczonej w glebie, spadek masy po 8 tygodniach wynosi 28%.

W publikacji IV zakres prac był podzielony na dwa etapy. W pierwszym przeprowadzono proces silanizacji popiołu z łusek słonecznika, a w drugim oceniono wpływ modyfikowanego napelniacza na własności termiczne oraz palność. Najważniejsze wnioski to:

- przeprowadzenie procesu silanizacji powoduje homogenizację struktury napelniacza,
- modyfikacja napelniacza zmniejsza gęstość pozorną kompozytów PUR; nie zauważono natomiast wpływu procesu silanizacji na własności termiczne pianek,
- modyfikacja napelniacza w procesie silanizacji powoduje zmniejszenie ilości wydzielanego ciepła o 10%,
- ocena toksyczności kompozytów z modyfikowanym napelniaczem wykazała, że następuje zmniejszenie ilości toksycznych gazów powstających podczas pożaru.

Prezentowane badania potwierdziły potencjał napelniaczy odpadowych w kompozytach sztywnej pianki poliuretanowej. Wśród najważniejszych zalet można wymienić:

- poprawę właściwości mechanicznych i fizycznych,
- wskazanie potencjału zmniejszenia śladu węglowego w produkcji PUR poprzez częściowe zastąpienie substancji petrochemicznych napelniaczami,

- aktywizacja procesu spieniania, przez co może nastąpić skrócenie czasu wytwarzania pianek na skalę przemysłową,
- wskazanie odpadowych napełniaczy jako związków zmniejszających palność,
- przyjazność dla środowiska procesu produkcji pianek poprzez poprawę ich biodegradowalności.

Prezentowane artykuły pokazują słuszność prowadzenia badań nad możliwością wykorzystania bio-odpadów w technologii PUR. Efektem jest poprawa właściwości oraz postępowanie zgodnie z ideą gospodarki cyrkularnej i zrównoważonego rozwoju.

Bibliografia

1. S. Chen et al., Cobalt, Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheet-Assembled Flowers from Metal-Coordinated Covalent Organic Polymers for Efficient Oxygen Reduction, *ACS Appl Mater Interfaces*, 11, 1384–1393, **2019**, doi: 10.1021/acsami.8b16920.
2. E. Radziszewska-Zielina, Analiza porównawcza parametrów materiałów termoizolacyjnych mających zastosowanie jako izolacja ścian zewnętrznych, *Przegląd budowlany*, 4, 32-37, **2009**.
3. X. Zhang, Z. Wang, S. Sun, Z. Wang, H. Xie, Preparation of bio-based soybean oil polyol modified 3630 polyol-based rigid polyurethane foam and its improved thermal stability, flame retardant, and smoke suppression performances, *Polym Adv Technol*, 35, e6343, **2024**, doi: 10.1002/pat.6343.
4. J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, A. R. Yuvaraj, “Polyurethane types, synthesis and applications – a review, *RSC Adv*, 6, 114453–114482, **2016**, doi: 10.1039/C6RA14525F.
5. O. Bayer, Process for the Production of Polyurethanes and Polyureas , Thieme Gruppe: Stuttgart, Germany, **1937**.
6. Polyurethane Market Size, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>, dostęp dnia: 14.10.2024.
7. Delavarde et al., Sustainable polyurethanes: toward new cutting-edge opportunities, *Progress in Polymer Science*, 151, 101805, **2024**, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2024.101805.
8. J. Peyrton, L. Avérous, Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 145, 100608, **2021**, doi: 10.1016/j.mser.2021.100608.
9. L. Cifarelli et al., Flexible Polyurethane Foams from Epoxidized Vegetable Oils and a Bio-Based Diisocyanate, *Polymers (Basel)*, 13, 612, **2021**, doi: 10.3390/polym13040612.
10. Polyurethane Foam Market, <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polyurethane-foams-market-1251.html>, dostęp dnia: 14.10.2024.
11. M. Szycher, Structure–Property Relations in Polyurethanes in Szycher’s Handbook of Polyurethanes, Second Edition, CRC Press, 37–86, **2012**, doi: 10.1201/b12343-4.

12. S.R. Shin, D.S. Lee, Nanocomposites of Rigid Polyurethane Foam and Graphene Nanoplates Obtained by Exfoliation of Natural Graphite in Polymeric 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate, *Nanomaterials*, 12, 685, **2022**, doi: 10.3390/nano12040685.
13. A. Prociak, G. Rokicki, J. Ryszkowska, *Materiały poliuretanowe*. PWN, **2016**.
14. S. Członka, A. Strąkowska, A. Kairytė, A. Kremensas, Nutmeg filler as a natural compound for the production of polyurethane composite foams with antibacterial and anti-aging properties, *Polym Test*, 86, 106479, **2020**, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106479.
15. S. Z. K.H. Badri, S.H. Ahmad, Production of a High-Functionality RBD Palm Kernel Oil-Based Polyester Polyol, *Applied Polymer Science*, 81, 384–389, **2001**, doi: doi.org/10.1002/app.1449.
16. Wolska, M. Goździkiewicz, J. Ryszkowska, Thermal and mechanical behaviour of flexible polyurethane foams modified with graphite and phosphorous fillers, *J Mater Sci*, 47, 5627–5634, **2012**, doi: 10.1007/s10853-012-6433-z.
17. S. Członka, A. Strąkowska, K. Strzelec, A. Kairytė, A. Kremensas, Melamine, silica, and ionic liquid as a novel flame retardant for rigid polyurethane foams with enhanced flame retardancy and mechanical properties, *Polym Test*, 87, 106511, **2020**, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2020.106511.
18. L. Qian, F. Feng, S. Tang, Bi-phase flame-retardant effect of hexa-phenoxy-cyclotriphosphazene on rigid polyurethane foams containing expandable graphite, *Polymer (Guildf)*, 55, 95–101, **2014**, doi: 10.1016/j.polymer.2013.12.015.
19. P. Furtwengler, L. Avérous, Renewable polyols for advanced polyurethane foams from diverse biomass resources, *Polym. Chem.*, 9, 4258–4287, **2018**, doi: 10.1039/C8PY00827B.
20. M. Ilonescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Rapra Technology Ltd., **2005**.
21. S. Makowska, D. Szymborski, N. Sienkiewicz, A. Kairytė, Current Progress in Research into Environmentally Friendly Rigid Polyurethane Foams, *Materials*, 17, 3971, **2024**, doi: 10.3390/ma17163971.
22. J. Liszkowska, *Właściwości sztywnych pianek PUR-PIR otrzymanych z udziałem produktów kondensacji kwasu cytrynowego z diolami i wybranych glikolizatów*, Wydawnictwo Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego, **2016**.

23. Fridrihsone, F. Romagnoli, V. Kirsanovs, U. Cabulis, Life Cycle Assessment of vegetable oil based polyols for polyurethane production, *J Clean Prod*, 266, 121403, **2020**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121403.
24. A. Prociak, E. Malewska, M. Kurańska, S. Bąk, P. Budny, Flexible polyurethane foams synthesized with palm oil-based bio-polyols obtained with the use of different oxirane ring opener, *Ind Crops Prod*, 115, 69-77, **2018**, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.02.008.
25. M. L. D. Salcedo et al., Production of Bio-Based Polyol from Coconut Fatty Acid Distillate (CFAD) and Crude Glycerol for Rigid Polyurethane Foam Applications, *Materials*, 16, 5453, **2023**, doi: 10.3390/ma16155453.
26. P. A. Ourique et al., Synthesis, properties, and applications of hybrid polyurethane–urea obtained from air-oxidized soybean oil, *Prog Org Coat*, 108, 15-24, **2017**, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.04.002.
27. J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, A. R. Yuvaraj, Polyurethane types, synthesis and applications – a review, *RSC Adv.*, 6, 114453–114482, **2016**, doi: 10.1039/C6RA14525F.
28. D. Randall, L. Steve, *The polyurethanes book*. New York: John Wiley & Sons, **2002**.
29. S. Alam, R. Gogoi, M. S. Alam, U. K. Niyogi, Effect of soft segment chain length on tailoring the properties of isocyanate terminated polyurethane prepolymer, a base material for polyurethane bandage. *Int J Res Eng Technol*, 2, 395-398, **2013**.
30. Y. Zhao, F. Zhong, A. Tekeei, G. J. Suppes, Modeling impact of catalyst loading on polyurethane foam polymerization, *Appl Catal A Gen*, 469, 229–238, **2014**, doi: 10.1016/j.apcata.2013.09.055.
31. P. Ferkl et al., Multi-scale modelling of heat transfer in polyurethane foams, *Chem Eng Sci*, 172, 323–334, **2017**, doi: 10.1016/j.ces.2017.06.035.
32. J. Pilichowski, A. Puszyński, *Technologie tworzyw sztucznych*. Warszawa: WNT, **1998**.
33. W. Szlezyngier, *Tworzywa sztuczne: chemia, technologia wytwarzania, właściwości, przetwórstwo, zastosowanie*, T. 1. Rzeszów: WPRz, **1996**.
34. J. Paciorek-Sadowska, *Badania nad wpływem pochodnych kwasu borowego i N,N' - di(hydroksymetylo)mocznika na właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych*. Bydgoszcz : Wydawnictwo Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego, **2011**.
35. A. Demharter, *Cryogenics*, 1st ed., 38, **1998**.

36. G. Huang, P. Wang, Effects of preparation conditions on properties of rigid polyurethane foam composites based on liquefied bagasse and jute fibre, *Polym Test*, 60, 266–273, **2017**, doi: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2017.04.006.
37. M. Leszczyńska et al., Cooperative effect of rapeseed oil-based polyol and egg shells on the structure and properties of rigid polyurethane foams, *Polym Test*, 90, 106696, **2020**, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106696.
38. J. Ryszkowska, *Materiały poliuretanowe wytwarzanie z zastosowaniem surowców odnawialnych*. Warszawa: Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, **2019**.
39. M. Szymiczek, S. Sarraj, M. Chomiak, B. Chmielnicki, I. Gajlewicz, Structure and properties of self-extinguishing rigid polyurethane foam with inorganic filler, *Polimery/Polymers*, 69, 211–222, **2024**, doi: 10.14314/polimery.2024.4.1.
40. R. C. Pinto et al., A promising use of Kimberlite clay on sustainable polyurethane foams, *Appl Clay Sci*, 258, 107472, **2024**, doi: 10.1016/j.clay.2024.107472.
41. S. M. Husainie, X. Deng, M. A. Ghalia, J. Robinson, H. E. Naguib, Natural fillers as reinforcement for closed-molded polyurethane foam plaques: Mechanical, morphological, and thermal properties, *Mater Today Commun*, 27, 102187, **2021**, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102187.
42. L. S. Maia et al., Effective oil spill cleaned up with environmentally friendly foams filled with eucalyptus charcoal residue, *Iranian Polymer Journal*, 31, 383–398, **2022**, doi: 10.1007/s13726-021-00997-8.
43. L. S. Maia et al., Tuning of renewable sponge-like polyurethane physical-chemical and morphological properties using the pullulan as a reactive filler, *J Appl Polym Sci*, 140, e53619, **2023**, doi: 10.1002/app.53619.
44. M. S. Norshahli, L. H. Jun, S. A. Zubir, Mechanical Properties of Palm Oil Polyol based Polyurethane Foam Reinforced Wollastonite Clay, *J Phys Conf Ser*, 1082, 012041, **2018**, doi: 10.1088/1742-6596/1082/1/012041.
45. D. M. Carmo, M. G. Oliveira, B. G. Soares, Effect of the dispersive method in the preparation of the polyurethane/hydrotalcite nanocomposites by in situ polymerization, *Appl Clay Sci*, 101, 128–135, **2014**, doi: 10.1016/j.clay.2014.07.027.
46. S. Członka, A. Kairytė, K. Miedzińska, A. Strąkowska, Polyurethane Hybrid Composites Reinforced with Lavender Residue Functionalized with Kaolinite and Hydroxyapatite, *Materials*, 14, 415, **2021**, doi: 10.3390/ma14020415.

47. Parlament Europejski oraz Rada Unii Europejskiej, Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy (Dz.U. L 312 z 22.11.2008, s. 3-30), **2008**.
48. D. Dukarska, R. Mirski, Current Trends in the Use of Biomass in the Manufacture of Rigid Polyurethane Foams: A Review, *Journal of Composites Science*, 8, 286, **2024**, doi: 10.3390/jcs8080286.
49. Y. Li, A. J. Ragauskas, Kraft Lignin-Based Rigid Polyurethane Foam, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 32, 210–224, **2012**, doi: 10.1080/02773813.2011.652795.
50. S. Członka, M. F. Bertino, K. Strzelec, A. Strąkowska, M. Masłowski, Rigid polyurethane foams reinforced with solid waste generated in leather industry, *Polym Test*, 69, 225-237, **2018**, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.05.013.
51. V. Ribeiro Da Silva, M. A. Mosiewicki, M. I. Yoshida, M. Coelho Da Silva, P. M. Stefani, N. E. Marcovich, Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash II: Mechanical characterization, *Polym Test*, 32, 665–672, **2013**, doi: 10.1016/j.polymertesting.2013.03.010.
52. S. Członka, M. F. Bertino, K. Strzelec, Rigid polyurethane foams reinforced with industrial potato protein, *Polym Test*, 68, 135–145, **2018**, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.04.006.
53. M. Kuźnia et al., Fluidized bed combustion fly ash as filler in composite polyurethane materials, *Waste Management*, 92, 115–123, **2019**, doi: 10.1016/j.wasman.2019.05.012.
54. M. Barczewski et al., Rigid polyurethane foams modified with thermoset polyester-glass fiber composite waste, *Polym Test*, 81, 106190, **2020**, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106190.
55. M. Kurańska, M. Barczewski, K. Uram, K. Lewandowski, A. Prociak, S. Michałowski, Basalt waste management in the production of highly effective porous polyurethane composites for thermal insulating applications, *Polym Test*, 76, 90–100, **2019**, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.02.008.
56. A.-E. Tiuc, H. Vermeşan, T. Gabor, O. Vasile, Improved Sound Absorption Properties of Polyurethane Foam Mixed with Textile Waste, *Energy Procedia*, 85, 559–565, **2016**, doi: 10.1016/j.egypro.2015.12.245.
57. S. Tan, T. Abraham, D. Ference, and C. W. MacOsco, Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol, *Polymer (Guildf)*, 52, 2840–2846, **2011**, doi: 10.1016/j.polymer.2011.04.040.

58. A. A. Septevani et al., Hybrid polyether-palm oil polyester polyol based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanocrystal, *Ind Crops Prod*, 112, 378–388, **2018**, doi: doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.12.032.
59. A. Kairytė, S. Członka, J. Šeputytė-Jucikė, S. Vėjelis, Impact of Sunflower Press Cake and Its Modification with Liquid Glass on Polyurethane Foam Composites: Thermal Stability, Ignitability, and Fire Resistance, *Polymers (Basel)*, 14, 4543, **2022**, doi: 10.3390/polym14214543.
60. A. Kairytė, S. Członka, R. Boris, S. Vėjelis, Evaluation of the Performance of Bio-Based Rigid Polyurethane Foam with High Amounts of Sunflower Press Cake Particles, *Materials*, 14, 5475, **2021**, doi: 10.3390/ma14195475.
61. E. Ciecierska et al., Flammability, mechanical properties and structure of rigid polyurethane with different types of carbon reinforcing materials, *Compos Struct*, 140, 67–76, **2016**, doi: doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.12.022.
62. M. Kurańska, A. Prociak, K. Mikelis, C. Ugis, Porous polyurethane composites based on bio-components, *Compos Sci Technol*, 75, 70–76, **2013**, doi: doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.11.014.
63. T. França Afonso, R. de Avila Delucis, S. Pieniz, C. Fernandes Leite, M. Silveira Quadro, R. Andreazza, Water absorption of polyurethane foam reinforced with bio-fillers, *Mater Lett*, 377, 137286, **2024**, doi: 10.1016/j.matlet.2024.137286.
64. M. Zieleniewska et al., Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste, *Polym Degrad Stab*, 132, 78–86, **2016**, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.030.
65. S. Członka, N. Sienkiewicz, A. Strąkowska, and K. Strzelec, Keratin feathers as a filler for rigid polyurethane foams on the basis of soybean oil polyol, *Polym Test*, 72, 32-45, **2018**, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.09.032.
66. A. Hejna, J. Haponiuk, Ł. Piszczyk, M. Klein, K. Formela, Performance properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate/brewers spent grain foamed composites as function of isocyanate index, *Polymers*, 17, 427–437, **2017**, doi: 10.1515/epoly-2017-0012.
67. R. de A. Delucis, W. L. E. Magalhães, C. L. Petzhold, S. C. Amico, Thermal and combustion features of rigid polyurethane biofoams filled with four forest-based wastes, *Polym Compos*, 39, **2018**, doi: 10.1002/pc.24784.

68. D. Dukarska, J. Walkiewicz, A. Derkowski, R. Mirski, Properties of Rigid Polyurethane Foam Filled with Sawdust from Primary Wood Processing, *Materials*, 15, no. 15, 5361, **2022**, doi: 10.3390/ma15155361.
69. S. Makowska, K. Miedzińska, A. Kairytė, J. Šeputytė-Jucikė, K. Strzelec, Flame Retardancy and Thermal Stability of Rigid Polyurethane Foams Filled with Walnut Shells and Mineral Fillers, *Materials*, 17, 4629, **2024**, doi: 10.3390/ma17184629.
70. L. J. Y. Jabber, J. C. Grumo, A. C. Alguno, A. A. Lubguban, R. Y. Capangpangan, “Influence of cellulose fibers extracted from pineapple (*Ananas comosus*) leaf to the mechanical properties of rigid polyurethane foam, *Mater Today Proc*, 46, 1735–1739, **2021**, doi: 10.1016/j.matpr.2020.07.566.
71. M. Kuźnia, B. Zygmunt-Kowalska, A. Szajding, A. Magiera, R. Stanik, M. Gude, Comparative Study on Selected Properties of Modified Polyurethane Foam with Fly Ash, *Int J Mol Sci*, 23, 9725, **2022**, doi: 10.3390/ijms23179725.
72. B. Zygmunt-Kowalska, K. Pielichowska, P. Trestka, M. Ziabka, M. Kuźnia, The Effect of Ash Silanization on the Selected Properties of Rigid Polyurethane Foam/Coal Fly Ash Composites, *Energies (Basel)*, 15, **2022**, doi: 10.3390/en15062014.
73. B. Zygmunt-Kowalska, P. Zakrzewska, A. Szajding, B. Handke, M. Kuźnia, Polyurethane foams reinforced with microspheres - assessment of the application in construction as a thermal insulation material, *Thermochim Acta*, 726, 179556, **2023**, doi: 10.1016/j.tca.2023.179556.
74. P. Trestka, B. Zygmunt-Kowalska, M. Kuźnia, M. Oleksy, Blackcurrant pomace as a biodegradable filler for rigid polyurethane foams, *International Conference on Innovations in Energy Engineering & Cleaner Production IEE CP 22*, 1–6, **2022**, doi: 10.5281/zenodo.6686952.
75. K. Mizera, J. Ryszkowska, M. Kurańska, A. Prociak, The effect of rapeseed oil-based polyols on the thermal and mechanical properties of ureaurethane elastomers, *Polymer Bulletin*, 77, 823–846, **2020**, doi: 10.1007/s00289-019-02774-3.
76. M. Kurańska, K. Polaczek, M. Auguścik-Królikowska, A. Prociak, J. Ryszkowska, Open-cell rigid polyurethane bio-foams based on modified used cooking oil, *Polymer (Guildf)*, 190, 122164, **2020**, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122164.
77. S. Cichosz, A. Masek, Cellulose Fibers Hydrophobization via a Hybrid Chemical Modification, *Polymers (Basel)*, 11, 1174, **2019**, doi: 10.3390/polym11071174.

78. S. Cichosz, A. Masek, Superiority of Cellulose Non-Solvent Chemical Modification over Solvent-Involving Treatment: Solution for Green Chemistry (Part I), *Materials*, 13, 2552, **2020**, doi: 10.3390/ma13112552.
79. K. Açıklın, Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock, *J Therm Anal Calorim*, 105, 145–150, **2011**, doi: 10.1007/s10973-010-1267-x.
80. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, 86, 1781–1788, **2007**, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
81. B. Li et al., Fractionation and oxypropylation of corn-stover lignin for the production of biobased rigid polyurethane foam, *Ind Crops Prod*, 143, 111887, **2020**, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111887.
82. T. Gürsoy, Water absorption and biodegradation properties of potato waste-based polyurethane foams, *Middle East Journal of Science*, 3, 40–47, **2017**, doi: 10.23884/mejs.2017.3.2.05.
83. E. Ciecierska, M. Jurczyk-Kowalska, P. Bazarnik, M. Kowalski, S. Krauze, M. Lewandowska, The influence of carbon fillers on the thermal properties of polyurethane foam, *J Therm Anal Calorim*, 123, 283–291, **2016**, doi: 10.1007/s10973-015-4940-2.
84. K. Formela et al., Structural, thermal and physico-mechanical properties of polyurethane/brewers' spent grain composite foams modified with ground tire rubber, *Ind Crops Prod*, 108, 844–852, **2017**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.07.047>.
85. B. Duan, Q. Wang, X. Wang, Y. Li, M. Zhang, S. Diao, Flame retardance of leather with flame retardant added in retanning process, *Results Phys*, 15, 102717, **2019**, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102717>.
86. L. Wang, Ø. Skreiberg, M. Becidan, H. Li, Investigation of rye straw ash sintering characteristics and the effect of additives, *Appl Energy*, 162, 1195–1204, **2016**, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.05.027.
87. J. H. Saunders, K. Ch. Frisch, *Polyurethanes--chemistry and Technology: Chemistry*. Krieger Publishing Company, **1978**.
88. M. Barczewski, K. Sałasińska, J. Szulc, Application of sunflower husk, hazelnut shell and walnut shell as waste agricultural fillers for epoxy-based composites: A study into mechanical behavior related to structural and rheological properties, *Polym Test*, 75, 1–11, **2019**, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.01.017.

89. A. Kuzmin, M. N. Norizan, K. Anton, S. Alexander, Mechanical and Rheological Properties of Thermoplastic Biocomposites Based on HDPE/Sunflower Husks/Barley Straw, COMSAT2022, **2022**, <https://www.researchgate.net/publication/363014475>.
90. R. Isemin et al., Prediction of the Behavior of Sunflower Husk Ash after Its Processing by Various Torrefaction Methods, Energies (Basel), 15, 7483, **2022**, doi: 10.3390/en15207483.
91. P. V. Pantyukhov, A. V. Khvatov, T. V. Monakhova, A. A. Popov, N. N. Kolesnikova, The Degradation of Materials Based on Low-Density Polyethylene and Natural Fillers, International Polymer Science and Technology, 40, 55–58, **2013**, doi: 10.1177/0307174X1304000511.
92. S. Anna, M. Karolina, C. Sylwia, Buckwheat Hulls/Perlite as an Environmentally Friendly Flame-Retardant System for Rigid Polyurethane Foams, Polymers (Basel), 15, 1913, **2023**, doi: 10.3390/polym15081913.
93. K. Hardinnawirda, I. SitiRabiatull Aisha, Effect of Rice Husks as Filler in Polymer Matrix Composites, Journal of mechanical engineering and sciences, 2, 181–186, **2012**, doi: 10.15282/jmes.2.2012.5.0016.
94. A. Sabbatini, S. Lanari, C. Santulli, C. Pettinari, Use of Almond Shells and Rice Husk as Fillers of Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Composites, Materials, 10, 872, **2017**, doi: 10.3390/ma10080872.
95. V. A. Yiga, S. Pagel, M. Lubwama, S. Epple, P. W. Olupot, C. Bonten, Development of fiber-reinforced polypropylene with NaOH pretreated rice and coffee husks as fillers: Mechanical and thermal properties, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 33, 1269–1291, **2020**, doi: 10.1177/0892705718823255.
96. I. Tertseghe, D. J. Sarwuan, Effects of Filler Content and Particle Size on the Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin Reinforced with Rice Husk-Coconut Shell Particles, European Journal of Advances in Engineering and Technology, 4, 637-643, **2017**.
97. D. Głowacz-Czerwonka, P. Zakrzewska, M. Oleksy, K. Pielichowska, M. Kuźnia, T. Telejko, The influence of biowaste-based fillers on the mechanical and fire properties of rigid polyurethane foams, Sustainable Materials and Technologies, 36, e00610, **2023**, doi: 10.1016/j.susmat.2023.e00610.

98. P. Zakrzewska, B. Zygmunt-Kowalska, M. Kuźnia, A. Szajding, T. Telejko, M. Wilk, Biomass Origin Waste as Activators of the Polyurethane Foaming Process, *Energies* (Basel), 16, 1354, **2023**, doi: 10.3390/en16031354.
99. P. Zakrzewska, M. Kuźnia, B. Zygmunt-Kowalska, A. Magiera, A. Magdziarz, Utilization of Sunflower Husk Ash in the Production of Polyurethane Materials, *Energies* (Basel), 16, 8080, **2023**, doi: 10.3390/en16248080.
100. P. Zakrzewska, B. Zygmunt-Kowalska, K. Pielichowska, K. Nowicka-Dunal, T. Telejko, M. Kuźnia, Effect of the silanization process on the fire resistance and thermal properties of closed-cell foams with sunflower husk ash, *Ind Crops Prod*, 218, 11894, **2024**, doi: 10.1016/j.indcrop.2024.118941.

Osiągnięcia naukowe

Tabela 1 Lista osiągnięć naukowych w latach 2020-2024

Łączny Impact Factor	36,9
Łączna liczba punktów wg MEiN	3 280
Liczba cytowań (wg Scopus)	59
H-index (wg Scopus)	5
Publikacje w czasopismach z listy JCR	8
Fragmenty książek	6
Projekty	3
Staże	3

Lista pozostałych publikacji w czasopismach z IF według listy JCR nie wchodzących w skład niniejszej rozprawy doktorskiej:

1. Zygmunt-Kowalska B., Szajding A., Zakrzewska P., Kuźnia M., Stanik R., Gude M., Disposal of rigid polyurethane foam with fly ash as a method to obtain sustainable thermal insulation material, *Construction and Building Materials*, 417 (2024), 135329, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135329>
Punkty MEiN: 140, IF 7,4.
2. Zakrzewska P., Zygmunt-Kowalska B., Kuźnia M., Głowacz-Czerwonka D., Oleksy M., Sieradzka M., Eco-friendly polyurethane foams enriched with waste from the food and energy industries, *Energies*, 17 (2024), 3829, <https://doi.org/10.3390/en17153829>
Punkty MEiN: 140, IF 3,0.
3. Zygmunt-Kowalska B., Zakrzewska P., Szajding A., Handke B., Kuźnia M., Polyurethane foams reinforced with microspheres - assessment of the application in construction as a thermal insulation material, *Thermochimica Acta*, 726 (2023), 179556, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179556>
Punkty MEiN: 100, IF 3,1.

4. Zygmunt-Kowalska B., Pielichowska K., Trestka P., Ziábka M., Kuźnia M., The effect of ash silanization on the selected properties of rigid polyurethane foam/coal fly ash composites, *Energies*, 15(2022), 2014,
<https://doi.org/10.3390/en15062014>
Punkty MEiN: 140, IF 3,0.

Fragmenty książek:

1. Zakrzewska P., Zygmunt-Kowalska B., Kuźnia M., Sztywne pianki poliuretanowe o zmniejszonej zawartości substancji petrochemicznych, *Współczesne problemy ochrony środowiska i energetyki 2023, EPAE 2023 : Environmental Protection & Energy conference*, 2024, s. 192-199.
Punkty MEiN: 20
2. Zygmunt-Kowalska B., Zakrzewska P., Kuźnia M., Flammability characteristics of polyurethane composites based on fly ash fillers, *Contemporary problems of power engineering and environmental protection 2022*, 2023, s. 61-68.
Punkty MEiN: 20
3. Trestka P., Zygmunt-Kowalska B., Kuźnia M., Oleksy M., Blackcurrant pomace as a biodegradable filler for rigid polyurethane foams, *IEECP 2022*, 2022, s. 1-6.
4. Zygmunt-Kowalska B., Trestka P., Kuźnia M., Waste as alternative fillers for rigid polyurethane foam composites, *Contemporary problems of power engineering and environmental protection 2021*, 2022, s. 61-68.
Punkty MEiN: 20
5. Trestka P., Zygmunt-Kowalska B., Kuźnia M., Analysis of biodiesel production using different oils, *Contemporary problems of power engineering and environmental protection 2020*, 2021, s. 183-190.
Punkty MEiN: 20
6. Trestka P., Zygmunt-Kowalska B., Kuźnia M., Ocena zastosowania bio-polioli ze źródeł odnawialnych w technologii materiałów poliuretanowych, *Nowoczesne technologie - strategie, rozwiązania i perspektywy rozwoju*, 2021, s. 218-230.

Projekty:

1. Innowacyjne zamkniętokomórkowe materiały poliuretanowe o zmniejszonej zawartości substancji petrochemicznych, NCN, numer projektu: 2023/49/N/ST11/01000, 01.2024-01.2026, stanowisko: kierownik projektu.
2. Wpływ silanizacji popiołu z łusek słonecznika na właściwości termiczne i palność zamkniętokomórkowych pianek poliuretanowych, IDUB AGH, 2023, stanowisko: kierownik projektu.
3. Potencjał tłuszczów z osadów ściekowych jako surowców do produkcji bio-polioli, Grant Dziekański, 2023, stanowisko: główny wykonawca.

Konferencje:

- 12/2020: 8th Conference on Environmental Protection and Energy, Polska, temat prezentacji: Analysis of biodiesel production using different oils.
- 03/2021: Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju, XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa, Polska, temat prezentacji: Sztywne pianki poliuretanowe modyfikowane poliolami z oleju rzepakowego.
- 12/2021: 9th Conference on Environmental protection and energy, Polska, temat prezentacji: Waste as promising filler for rigid polyurethane foam composites.
- 07/2022: International conference on Innovations in Energy Engineering & Cleaner Production, Oxford, United Kingdom, temat prezentacji: Blackcurrant pomace as a biodegradable filler for rigid polyurethane foams.
- 12/2022: 10th Conference on Environmental protection and energy, Polska, temat prezentacji: Flammability characteristics of polyurethane composites based on fly ash fillers.
- 12/2023: 11th Conference on Environmental protection and energy, Polska, temat prezentacji: Sztywne pianki poliuretanowe o zmniejszonej zawartości substancji petrochemicznych.
- 05/2024: SIM 2024, Polska, temat prezentacji: Nowe perspektywy w produkcji pianek poliuretanowych: alternatywne źródła dla polioli petrochemicznych.

Staż:

1. Gediminas Technical University, Faculty of Civil Engineering, Institute of Building Materials, Laboratory of Thermal Insulating Materials and Acoustics, Wilno, Litwa, 06.2024-07.2024.
2. Gediminas Technical University, Faculty of Civil Engineering, Institute of Building Materials, Laboratory of Thermal Insulating Materials and Acoustics, Wilno, Litwa, 06.2023-06.2023.
3. Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Kompozytów Polimerowych, Rzeszów, Polska, 06.2021-06.2021.

Załączniki



The influence of biowaste-based fillers on the mechanical and fire properties of rigid polyurethane foams

Dorota Głowacz-Czerwonka^a, Patrycja Zakrzewska^{b,*}, Mariusz Oleksy^c, Kinga Pielichowska^d, Monika Kuźnia^b, Tadeusz Telejko^b

^a Rzeszów University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Powstańców Warszawy 6 Av, 35-959 Rzeszów, Poland

^b AGH University of Science and Technology, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Department of Heat Engineering and Environment Protection, Mickiewicza 30 Av., 30-059 Kraków, Poland

^c Rzeszów University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Polymer Composites, Powstańców Warszawy 6 Av, 35-959 Rzeszów, Poland

^d AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Biomaterials and Composites, Mickiewicza 30 Av., 30-059 Kraków, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Biowaste
Polyurethane composites
Bio-fillers

ABSTRACT

Increasing emphasis on the circular economy is driving the development of environmentally friendly rigid polyurethane foams (RPUFs). In this work, polyurethane foams were altered with an addition of fillers, i.e. sunflower husks, rice husks and buckwheat hulls at various weight ratios (5 wt%, 10 wt%, 15 wt%). The aim of the study was to investigate the influence of bio-fillers on the structure, mechanical properties, and thermal properties as well as dimensional stability, water absorption and apparent density of RPUFs. The obtained results indicated that foam modified with these types of fillers, compared to the reference foam, which did not contain fillers, has a higher apparent density ($38\text{--}51\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), lower water absorption (18–32%) and higher compressive strength (50–90 kPa). Moreover, the fire behaviour of the produced composites was investigated with the use of a cone calorimeter. The foam containing 5 wt% of rice hulls showed the highest resistance to fire. The obtained results show the possibility of introducing bio-fillers to polyurethane materials as ingredients which can enhance the properties of these materials.

1. Introduction

The world produces an increasing amount of waste every year. This is due to the fact that most of the world's societies are becoming richer and because of this they can afford to buy more products. Every year sees a significant increase in the world's population, which results in a higher consumption of goods and energy. In order to prevent the formation of a waste stream, the European Union has implemented a circular policy. The main assumption of this policy is to increase the amount of waste destined for recycling and reuse. Currently, the largest amount of waste is directed toward thermal recycling, which includes the incineration process. In this process, waste is converted into energy [1]. The European Union also places great emphasis on a low-emission policy, thus alternative methods of waste management, apart from incineration, are being sought [2].

Recently, polyurethanes (PU) have gained great importance among

the materials used in the world. This is related to their wide range of applications, as they can be produced in the form of flexible, semi-rigid or rigid foams, but also in the form of elastomers, adhesives and coatings [3]. RPUFs play a significant role in the group of PU materials. RPUFs are materials belonging to polymers, which are characterized by closed-cell structures and high cross-linking. This type of foam constitutes 23% of PU materials produced in the world [4,5]. RPUFs are used in many industries and everyday objects due to their excellent properties. Rigid PU foams are characterized by low thermal conductivity, low apparent density and good mechanical properties. These foams also work very well as acoustic insulators. An additional advantage of RPUFs is that they are chemically and biologically inert. Due to a number of advantages, they are used as lightweight construction elements and in commercial refrigeration equipment. RPUFs are also used in furniture and vehicles [6–10].

The possibility of producing sustainable polyurethane materials is

* Corresponding author.

E-mail addresses: dglowacz@prz.edu.pl (D. Głowacz-Czerwonka), trestka@agh.edu.pl (P. Zakrzewska), molek@prz.edu.pl (M. Oleksy), kingapie@agh.edu.pl (K. Pielichowska), kuznia@agh.edu.pl (M. Kuźnia), telejko@agh.edu.pl (T. Telejko).

<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00610>

Received 15 March 2022; Received in revised form 16 December 2022; Accepted 20 March 2023

Available online 22 March 2023

2214-9937/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

currently being widely researched as per the available literature. This is achieved by partially replacing petrochemical polyols with bio-polyols. There are two sources of bio-polyol production: vegetable oils and waste biomass. The raw materials used for the production of bio-polyols include: rapeseed oil, sunflower oil, rapeseed cake, lignin and rapeseed straw [11–15]. The literature also describes methods for the production of bio-polyols from the by-product generated during the production of biodiesel, which is glycerin [16]. Another way to produce sustainable polyurethane materials and, thus, to implement a circular policy is the application of waste fillers to polyurethane foams. Barczewski et al. [17] conducted research on the use of fillers in PU foams, i. e. hazelnut shell and walnut shell. This paper presents the possibilities of introducing these types of fillers in amounts of between 15 and 35% by weight into PU foams. The addition of a nut shell filler has made it possible to obtain materials with increased stiffness and hardness. Zieloniewska et al. [18] synthesized PU foams reinforced with egg shells (5–25% by weight) in their research. The introduction of this type of filler resulted in an increase in apparent density and compressive strength. PU foam with the addition of egg shell was also characterized by its reduced water absorption and lower brittleness compared to the unmodified foam. Another type of waste filler described in the literature is poultry feathers [19]. The published studies indicate that the introduction of this type of waste into the fillers improves the thermal and acoustic insulation properties of foams [5,20,21]. In RPUFs, fruit pomace produced during its processing into juices or jams is also used as natural fillers [22].

The aim of this study was to determine the possibility of using sunflower husks, rice husks and buckwheat husks as natural fillers in the synthesis of rigid polyurethane foams as well as determining the correlation between the filler content and the selected properties of the foam. As part of the research, polyurethane foams modified with filler in the amount of 5 wt%, 10 wt% and 15 wt%, were produced. Morphology, physical and mechanical properties as well as flammability were determined for the obtained composites. The conducted research was aimed at comparing the fillers that had previously been described by other researchers, i.e. sunflower husks [23] and rice husks [24], to a new filler, which was buckwheat hulls. An additional novelty of this article is the study of the aging process of foam materials using real atmospheric conditions and artificial UV radiation and water spray. Then, the effect of the aging process of foam materials on the content of carbon, hydrogen and nitrogen in the obtained polyurethane composites. One of the fillers used in the conducted research is sunflower husks: a by-product of sunflower seeds. Due to its great popularity, this waste is an easily available and at the same time biodegradable material. Sunflower husks mainly consist of cellulose (48.4%) and lignin (17.0%). Due to its structure, cellulose is a highly desirable component in the synthesis of RPUFs [25,26]. The second filler, rice husks, include 45% of cellulose, and also long-chain polysaccharides consisting of 7000 to 15,000 glucose monomers. The rice husks also include ingredients such as: 19% hemicellulose and 19.5% lignin [27]. The third filler, buckwheat husks, can also be treated as environmentally friendly biodegradable materials.

2. Materials and methods

2.1. Characterization of filler

The following fillers were used: sunflower husk, rice husk and buckwheat husk. Prior to introducing the fillers to the polyurethane foam system, they were subjected to a two-stage modification. In the first stage, the sunflower husks, rice husks and buckwheat husks were dried at 105 °C for 24 h until a constant weight was established. In the second stage, the husks were converted into a fine flour using a laboratory mill (IKA MultiDrive Control, Germany) .

The elemental analysis of carbon, hydrogen and nitrogen was performed using the LECO CHN628 device. Table 1 presents the results of the elemental analysis of the materials.

Table 1

The elemental analysis of C, H and N.

Symbol	Description	C[%]	H[%]	N[%]
SH	sunflower husk	48.70	5.68	0.91
RH	rice husk	41.20	5.21	0.52
BH	buckwheat husk	48.50	5.67	0.64

The lowest amount of carbon is in rice husks - at a level of about 41%. Whereas, the remaining fillers have a higher carbon content by approximately 8%. The carbon content in fillers is an important parameter because it can increase the flammability of PU foams.

In order to determine the particle diameter, a sieve analysis was performed for the fillers used in the research, the results of this analysis are presented in Fig. 1. Particle size analysis of biodegradable fillers was performed by laser diffraction and the Mastersizer 2000S apparatus (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK). The particle size distribution for sunflower husk and buckwheat husk is similar indicating that most of them are, in the case of the fillers, from 10 µm to 1000 µm. However, in connection with rice husk, the largest share is made up of particles from 100 µm to 1000 µm.

2.2. Modified PUR foams

Polyurethane foams were obtained by the one-step method from a two-component system - component A and isocyanate, as shown in Fig. 2. Component A consisted of a mixture of components, i.e. polyol, blowing agents, catalysts, and flame retardants.

In the first stage, component A with ground fillers, i.e. sunflower husks, rice husks and buckwheat husks in amounts of 5, 10 or 15% by weight, were mixed at room temperature with the use of a mechanical mixer for 60 s at a rotation speed of 2000 rpm. Then, isocyanate was added to the obtained mixture in the proportion - 110:100 to component A. It was mixed once more with a mechanical mixer at a constant rotation speed of 2000 rpm for about 10 s and then the mixture was poured into the mould. The foams were seasoned according to the standard for 4 days, and then test specimens were cut from them. Table 2 shows the foams obtained in the experiment.

3. Methods

The morphology of rigid polyurethane foams was investigated using a Vision Engineering SX 45, magnified up to 6×.

Elemental analysis of carbon, hydrogen and nitrogen elements was carried out with the LECO CHN 628 device. The analysis was performed for reference foams, for foams that were subjected to water spray and UV light, and for foams exposed to real weather conditions.

Thermogravimetric (TG) analysis for the tested polyurethane foams was conducted on

a Discovery TGA 550 (TA Instruments, USA). This study allowed for the thermal stability of the samples at a temperature range of 20–700 °C and at a heating rate of 10 °C min^{−1} to be determined. TG analysis was carried out under a nitrogen atmosphere (30 ml/min) in platinum pans. The samples mass was approximately 10 mg.

The dimensional stability was determined at 150 °C after 20 h and 40 h. The test was conducted in accordance with the PN-92/C89083 standard. The change in sample length was determined based on formula (1):

$$100 \cdot \frac{l_t - l_0}{l_0} \quad (1)$$

where:

l_0 - initial sample dimensions,

l_t - final dimensions of the sample after 24 h and 48 h.

The apparent density of rigid polyurethane foams was calculated based on the EN ISO 845:2009 standard. The samples used in the tests

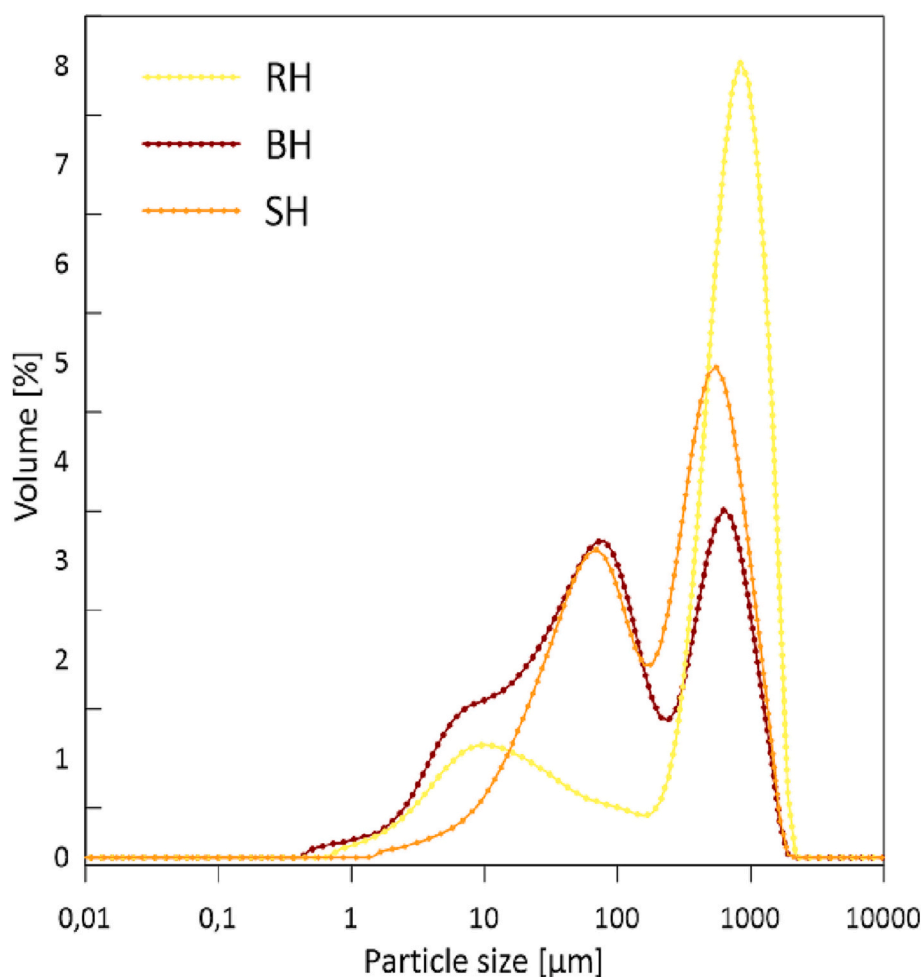


Fig. 1. Particle size distribution of fillers.

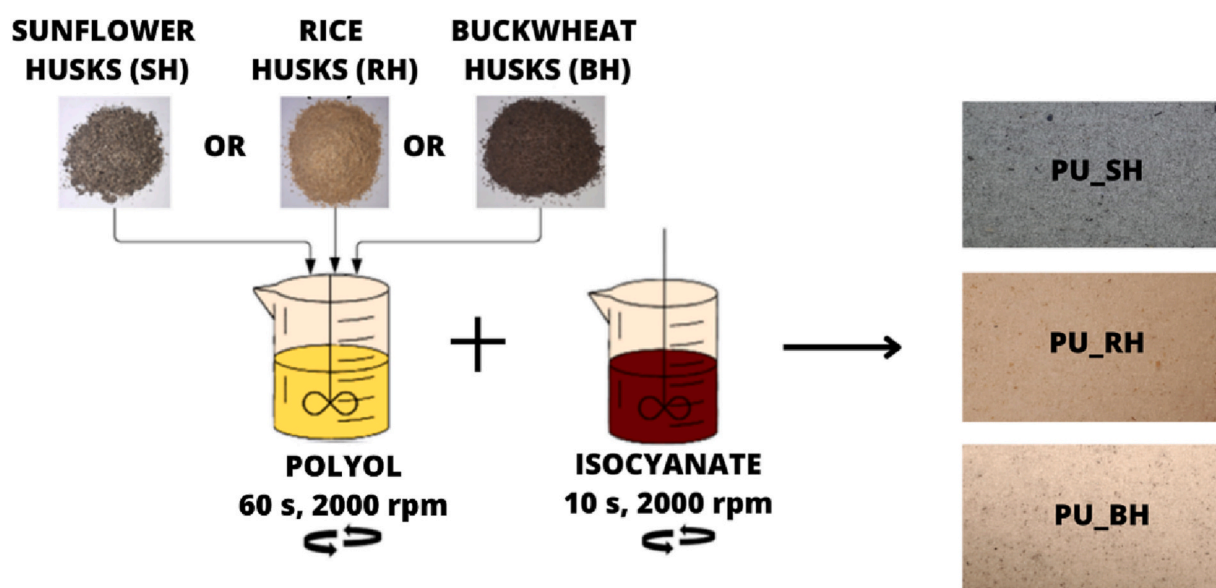


Fig. 2. Schematic presentation of the production of composites.

had a volume of 100 cm³.

The water absorption of RPUFs was determined in accordance with the ASTM D570–98 standard. The water absorption was equal to the

percentage weight gain of the sample after it was removed from the water bath. The mass of the sample was determined 24 h after the removal of excess water. The water absorption was calculated according

Table 2

Characteristics of rigid polyurethane foams.

Symbol	Description
PU	unmodified rigid polyurethane foam
PU_5SH	rigid polyurethane foam with the addition of 5% sunflower husk
PU_10SH	rigid polyurethane foam with the addition of 10% sunflower husk
PU_15SH	rigid polyurethane foam with the addition of 15% sunflower husk
PU_5RH	rigid polyurethane foam with the addition of 5% rice husk
PU_10RH	rigid polyurethane foam with the addition of 10% rice husk
PU_15RH	rigid polyurethane foam with the addition of 15% rice husk
PU_5BH	rigid polyurethane foam with the addition of 5% buckwheat husk
PU_10BH	rigid polyurethane foam with the addition of 10% buckwheat husk
PU_15BH	rigid polyurethane foam with the addition of 15% buckwheat husk

to formula (2):

$$W_p = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\% \quad (2)$$

where:

 m_1 – mass of the dry sample before testing [g], m_2 – mass of the sample after the surface drying [g].

The brittleness of RPUFs was assessed according to ASTM C 421–08. Twelve cubic samples with dimensions of $25 \times 25 \times 25$ mm were used in the tests. At first, the mass of the tested samples was determined and then the samples were placed together with oak cubes in an oak box. The brittleness of the materials was analyzed by rotating the box at 60 rpm for 10 min. After this time, the weight of the tested samples was measured again. The percentage weight loss of the samples was calculated by formula (3).

$$\text{Mass loss} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (3)$$

where:

 m_1 – starting mass [g], m_2 – final mass [g].

The compressive strength of polyurethane foams was determined according to the EN ISO 14125:198 standard on an Instron 5967 strength testing machine. The test samples had dimensions $100 \times 100 \times 50$ mm. During the test, the condition for the height to run along the foam growth axis was maintained. The sample was placed between two parallel plates, the lower plate was stationary while the upper one moved at a speed of 5 mm/min. Compressive strength was obtained at 10% relative deformation.

The limit oxygen index (LOI) was calculated in accordance with PN-EN ISO 4589-2:2006 on the Fire Testing Technology device. The temperature of gases, oxygen and nitrogen, during the study was 25 °C. Samples with dimensions of $100 \times 10 \times 10$ mm were used in the study.

Characteristic parameters were determined using the MLC cone microcalorimeter by Fire Testing Technology Ltd.: average heat release rate (HRR), maximum heat release rate (PHRR), effective heat of combustion (EHC), time to ignition (TTI), percentage weight loss (PML). The measurement was made in accordance with the EN-ISO 13927 standard. During the test, the heat flux was 25 kW/m².

The flammability test was carried out in accordance with the UL94 V method. The vertical flammability test was based on the PN-EN 60695-11-10: 1999 standard. A $100 \times 13 \times 13$ mm sample was placed in a vertical holder and then placed in a flame for 10 s. After the burner was removed from under the sample, the burning time was measured.

Reaction to fire tests were conducted for the analyzed samples by determining the heat of combustion (LECO AC500 isoperibolic calorimeter). The measurement was made in accordance with the ISO 1716: 2018 standard. About 70 mg of samples were placed in

a calorimetric bomb, which was then filled with oxide to the appropriate pressure.

4. Results

4.1. Properties of modified rigid polyurethane foams

The apparent density of the reference PU foam was 36.06 kg·m⁻³, as shown in Table 3. The introduction of SH, RH and BH to the polyurethane foam increased the apparent density of all modified foams. The highest increase was observed for composites containing 10% of sunflower husks for which the apparent density was 49.39 kg·m⁻³ and foams with 15% of rice husks for which the apparent density was 51.70 kg·m⁻³. This is related to the fact that the apparent density of the foam is enhanced by the apparent density of the fillers [28]. Apparent density is an important parameter that influences the mechanical properties of foams. Therefore, it is determined that a typical RPUF should have an apparent density in the range of 28–60

kg·m⁻³ [29]. The obtained foams had an apparent density in the required range.

Table 4 shows the dimensional stability and weight loss for PU foams with natural fillers conditioned for 20 h and 40 h at 150°C. Accelerated aging tests have shown that foams containing husk filler are more dimensionally stable than the reference foam. Generally, the linear dimensions after 20 h for the analyzed materials with fillers changed in the range of 0.09–1.65%, while after 40 h it was in the range of 0.69–2.50%. The following foams turned out to be the most dimensionally stable: PU_10RH and PU_5BH. The weight loss of the unmodified sample was 9.23% after both 20 and 40 h. However, for the modified samples, the obtained results were random and there was no logical cycle. The weight loss for the samples with fillers was: 5.88–12.17% (for 20 h) and 8.75–13.04% (for 40 h). The smallest weight loss after 20 h was found for the PU_5SH sample and the PU_15SH sample after 40 h. The tested foams with bio-fillers can be considered compliant with the provisions of the construction law, which specify that polyurethane materials subjected to increased temperature cannot show changes in linear dimensions greater than 3% [30,31].

Fig. 3 shows the dependence of water absorption on the filler used and its amount in RPUFs. In general, the use of husks as filler will reduce water absorption: unmodified foam has a water absorption of approximately 36%. In the case of foams with SH, the tendency of water absorption increases with the amount of filler. SH foams have a water

Table 3

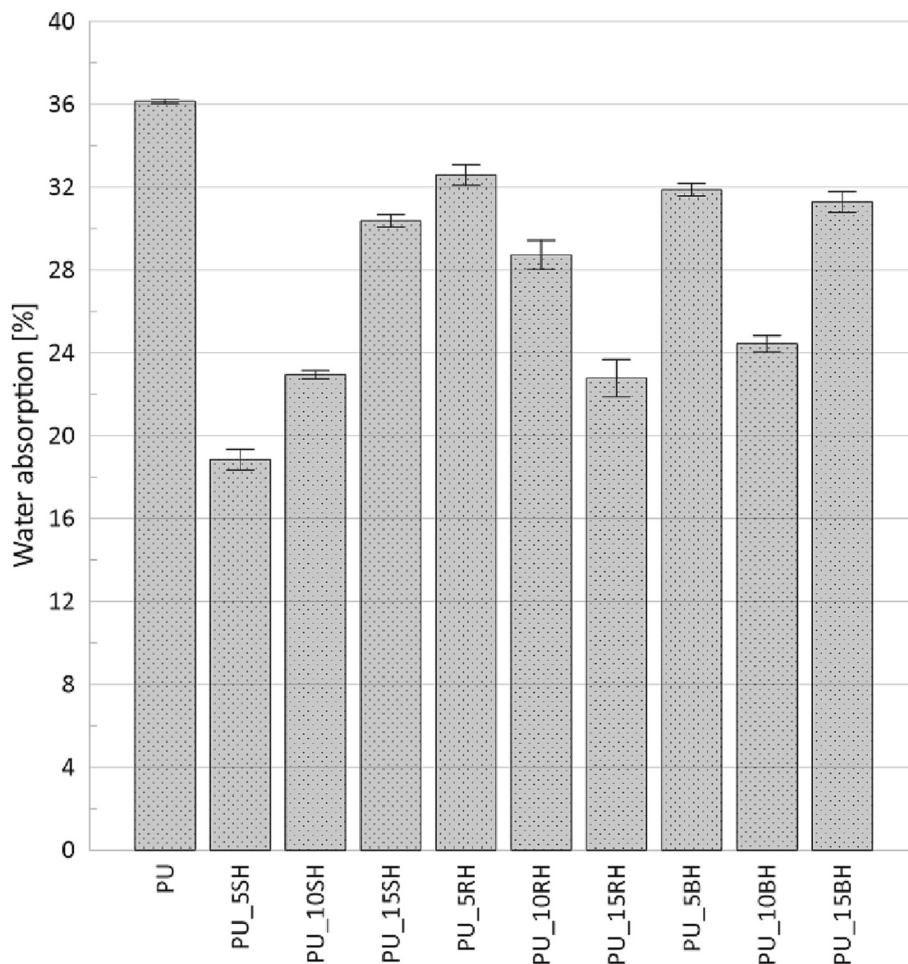
Apparent density, dimensional stability and weight loss of rigid polyurethane foams.

SAMPLE	Apparent density [kg·m ⁻³]	Dimensional stability		Loss in mass	
		(Δl, 20 h, 150 °C) [%]	(Δl, 40 h, 150 °C) [%]	(Δm, 20 h, 150 °C) [%]	(Δm, 40 h, 150 °C) [%]
PU	36.09 ± 0.9	3.86 ± 0.3	4.18 ± 0.9	9.23 ± 0.4	9.23 ± 2.5
PU_5SH	38.12 ± 0.3	1.04 ± 0.7	1.15 ± 0.6	5.88 ± 0.2	9.80 ± 0.9
PU_10SH	49.39 ± 0.6	0.13 ± 0.1	1.54 ± 0.6	6.00 ± 0.2	9.00 ± 0.6
PU_15SH	38.11 ± 1.1	1.65 ± 1.0	2.50 ± 2.1	8.75 ± 0.9	8.75 ± 0.7
PU_5RH	40.44 ± 0.4	1.51 ± 0.5	1.54 ± 1.6	7.32 ± 0.4	8.54 ± 1.1
PU_10RH	42.65 ± 0.5	0.18 ± 1.2	1.05 ± 0.4	9.09 ± 0.6	9.09 ± 0.9
PU_15RH	51.70 ± 0.9	0.44 ± 0.8	1.97 ± 0.9	8.82 ± 0.5	8.82 ± 0.3
PU_5BH	45.41 ± 0.7	0.09 ± 0.3	0.69 ± 0.3	12.17 ± 0.1	13.04 ± 0.8
PU_10BH	40.04 ± 1.5	1.21 ± 0.9	1.89 ± 0.6	9.47 ± 1.4	10.53 ± 0.9
PU_15BH	38.09 ± 0.8	1.23 ± 0.6	2.38 ± 0.7	10.38 ± 0.7	11.32 ± 1.0

Table 4

Characteristics of thermal degradation of the PU composites.

Sample	T _{1%} [°C]	T _{3%} [°C]	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{50%} [°C]	T _{DTGmax} [°C]	Residue at 600 °C [%]
PU	171	202	224	267	360	308	16.7
PU_5SH	237	256	267	284	353	307	7.4
PU_10SH	248	264	274	288	356	309	5.5
PU_15SH	244	261	270	284	347	307	4.4
PU_5RH	253	269	278	292	365	310	12.5
PU_10RH	253	270	279	293	371	312	14.9
PU_15RH	250	267	277	291	359	312	11.4
PU_5BH	250	267	276	290	362	309	11.6
PU_10BH	248	265	275	289	365	313	11.0
PU_15BH	251	268	277	291	364	314	10.9

**Fig. 3.** Water absorption of rigid polyurethane foams.

absorption in the range of 18–30%. The increase in water absorption with the amount of filler is probably related to the fact that SH particles are embedded in the walls of the foam pores, which cause damage and result in the pores opening [32], which can be seen, for example, in Fig. 9b-d. Regarding foams with RH, the water absorption decreases with increasing amounts of filler. This is because the addition of RH causes the foam structure to become more uniform and the cells to have a smaller diameter (Fig. 9e-g). Therefore, such cells are able to store smaller amounts of water [2]. RH foams have a water absorption of 22–32%. The water absorption of foams with BH is random, such foams have a water absorption of 24–31%. The PU_10BH foam has the lowest value at this parameter. In general, the water absorption in porous materials depends on the number of open and closed cells in their structure [33].

The gas diffusion phenomenon is one of the reasons for the aging of PU insulation. It works as follows: oxygen and nitrogen enters the RPUFs in place of cell gases (CO₂ and cyclopentane). These gases cause deterioration of the insulating properties, signifying that the PU foams thermal conductivity coefficient is increasing, which is an undesirable phenomenon [34].

At first, the foams that were not exposed to either UV light and water spray or real atmospheric conditions were analyzed. In Fig. 4, it can be seen that the PU had a carbon content of 69.1%, while the foams with fillers had a lower carbon content of approximately 66–68%. Only PU_10RH had a higher carbon content than the reference foam, at 71.7%. Foams with SH, RH and BH have a higher hydrogen content than PU, with the highest hydrogen value found for PU_5SH foam, and the lowest directly after the reference foam for PU_5SH. The last element to

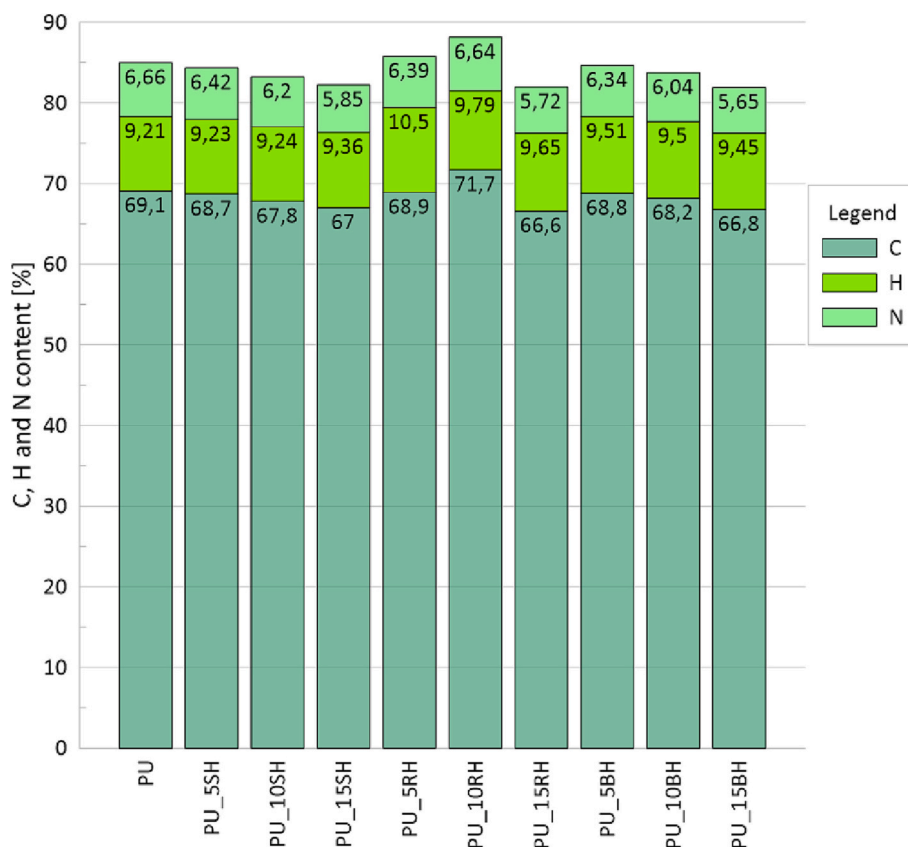


Fig. 4. Elemental analysis of C, H and N of rigid polyurethane foams.

be analyzed was nitrogen. In this case, with a similarity to coal, foams with bio-fillers had a lower nitrogen content than unmodified foam. Only PU_10RH has a higher N content.

The results of elemental analysis for foams exposed to UV light and water spray are presented in Fig. 5. Generally, when comparing the obtained results with the previous ones depicted in Fig. 4 for PU, the carbon content remains constant, the hydrogen content decreases and the nitrogen content increases slightly. On the whole, it can be stated that UV light and water spray do not affect the carbon content of the analyzed materials. Meanwhile, the hydrogen content decreases, with the highest observed for foams with RH and the lowest for foams with SH. The nitrogen content increases for all the analyzed materials.

The influence of actual weather conditions on the content of C, H and N is more visible than for the conditions described above (Fig. 6). The largest decrease in carbon content compared to the results presented in Fig. 4 was found for: PU, PU_5RH, PU_10RH and PU_5BH. A decrease in hydrogen content was observed for all analyzed materials. On the contrary, the nitrogen content increased for PU_15SH, PU_15RH, PU_10BH and PU_15BH. This may be due to the fact that these materials have a greater tendency to diffuse gases and degrade faster. It is also associated with faster deterioration of the thermal conductivity.

4.2. Thermal properties

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed in order to investigate the effect of bio-fillers on thermal stability of RPUFs matrix. The obtained TG and DTG curves for the analyzed materials are shown in Figs. 7 and 8. The parameters of the thermal degradation of foams are presented in Table 4. This table shows the characteristic temperatures - $T_{1\%}$, $T_{3\%}$, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ and $T_{50\%}$ corresponding to 1%, 3%, 5%, 10% and 50% mass loss, respectively, and amount of char residue at 600 °C.

The TGA analysis shows that the addition of biofillers hinders the

foam degradation process. As can be seen, for all tested samples modified with biofiller, the thermal stability is higher than that for unmodified PU. Foams containing biodegradable fillers had a slightly delayed start of degradation compared to unmodified foam, which begins to degrade at 171 °C. Strąkowska et al. observed a similar relationship. They indicate that better stability for foams with fillers may result from the fact that solid filler particles that are embedded in the structure reduce heat exchange and, thus, delay the degradation of materials [35]. For the conducted research, the author obtained different results than Bryśkiewicz et al. [36], who analyzed the effect of nut shell fillers and observed a significant improvement in thermal properties. The first mass loss at 100–220 °C is connected to the evaporation of moisture, volatile substances, and unreacted monomers [37]. The real degradation of the polymer matrix starts at a higher temperature. The highest thermal stability was observed for PUF modified with rice husk. Foams with bio-fillers also have a lower char residue at 600 °C than the reference foam and a higher maximum degradation rate. This means that the release of volatile products from the polyurethane matrix increases with the addition of biodegradable fillers. Deterioration of the thermal properties of foams may be related to the uneven distribution of bio-fillers in the PU matrix [38]. Additionally, the acceleration of the PU foams degradation process is favoured by the greater number of open cells in the RPUFs structure.

Moreover, it is observable that the degradation in the analyzed materials takes place in two stages. In the first stage, hard segments of the PU foams structure were degraded, which is related to the dissociation process of polyols and isocyanates. The second stage, however, was related to the degradation of the soft segments of the RPUF structure [39].

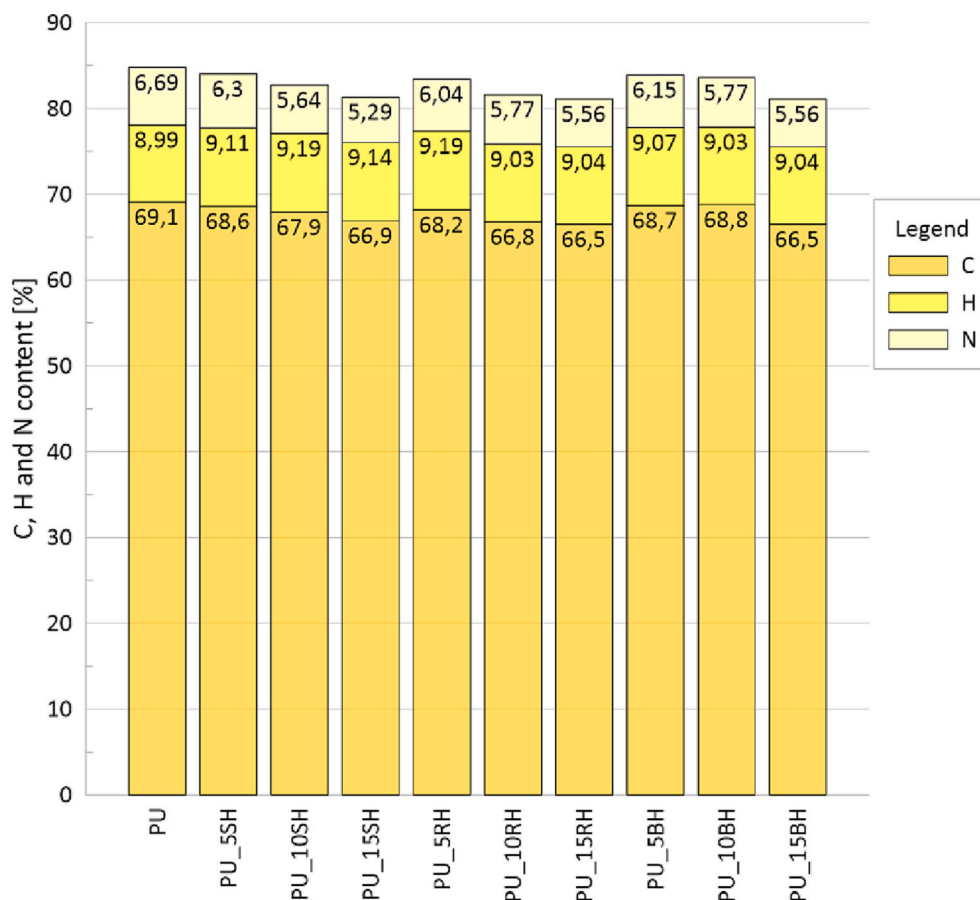


Fig. 5. Elemental analysis of C, H and N of rigid polyurethane foams subjected to water spray and UV light.

4.3. Morphology of rigid polyurethane foams

RPUFs are often used as thermal insulation materials, although their application properties are largely related to their structure. In PU materials, it is very easy to change the composition, meaning that the production parameters can also be modified, which in turn is associated with a change in the viscosity and compatibility of raw materials. It is worth noting that the introduction of solid particles to the polyol premix, i.e. natural fillers, may disturb the nucleation process, which is related to the size, number and shape of the pores [4,40]. The morphology of PU foams with a filler is also influenced by the size and shape of the filler molecule and its adhesion to the polymer matrix [13].

The effect of the amount of filler on the foam structure was examined under an optical microscope. The obtained morphology images of the tested materials are shown in Fig. 9b-j. The structure of foams with bio-fillers was compared with the structure of unmodified foam (Fig. 9a).

In the case of unmodified PU foam, its structure is characterized by high homogeneity in terms of the size and distribution of cells, as seen in Fig. 9a. The introduction of 5% filler in the form of husks to the foam causes the structure to become less homogeneous and the cells change shape from spherical to a more oblong shape. Additionally, it can be observed that with increasing amounts of SH, RH and BH, the diameter of cells decrease. Leszczyńska et al. [41] also observed a decrease in the size of the cell diameter for foams modified with natural fillers and polyols based on rapeseed oil. This means that foams modified with bio-fillers are characterized by a higher cell density compared to unmodified foam. This is because the addition of fillers increases the viscosity of the system and hinders cell expansion. Previously, it was also reported that filler molecules could be appropriate sites to nucleate new cells, which means that more new cells with a smaller diameter are formed at one time [42,43]. Moreover, in Fig. 9b-j, it can be seen that the filler

molecules are embedded in the cell walls, which can cause the cells to be corrupted and opened. The increased amount of open cells may also be associated with a decreased adhesion of the polymer matrix to the filler surface [44].

4.4. Mechanical properties of rigid polyurethane foams

Another important parameter described in RPUFs is the compressive strength. The results of the measurements performed for the tested materials are presented in Table 5.

Typically, the compressive strength decreases as the filler concentration in the foam increases. This applies to the fillers SH and RH. Conversely, in the case of BH, the change in the filler concentration has little effect on the maximum compressive strength (Table 5). The highest maximum strength was obtained for PU_5SH and was equal to 0.09 MPa. For comparison, the value of this parameter for the reference foam was 0.04 MPa.

Fig. 10 also shows the stress-strain curves for the analyzed foams. Comparing the obtained results, it is observed that foams with fillers - SH, RH and BH - have better mechanical properties than the reference foam (PU). RPUFs, similar to all porous materials, show three stages of degradation in compression. The stress-strain curves includes: the linear elastic region, the plateau region, and the densification region [45]. The foams that are more brittle have

a more abrupt transition from the elastic region to the plateau region. The exception is unmodified foam which is characterized by a smooth transition between the discussed areas. Deterioration of mechanical properties with an increase in filler concentration may be caused by poor interfacial adhesion of some particles and uneven filler dispersion, which was also reported by other authors [46–49]. Similar studies were conducted by Paciorek-Sadowska et al. [50], who studied the impact of

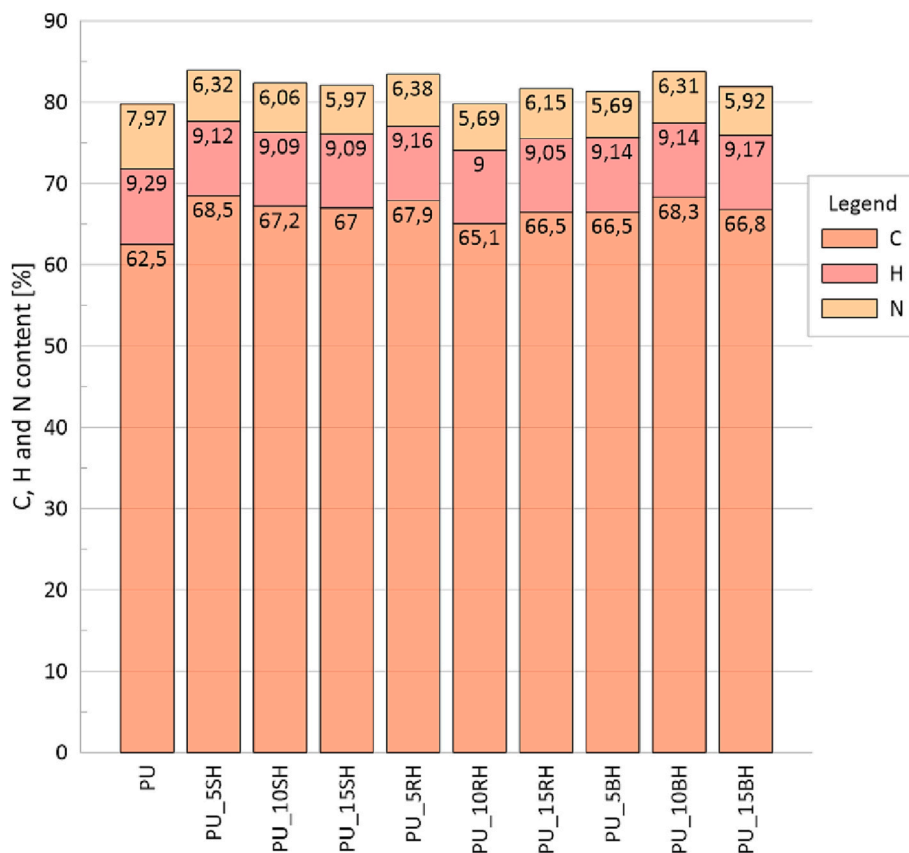


Fig. 6. Elemental analysis of C, H and N in rigid polyurethane foams exposed to real atmospheric conditions

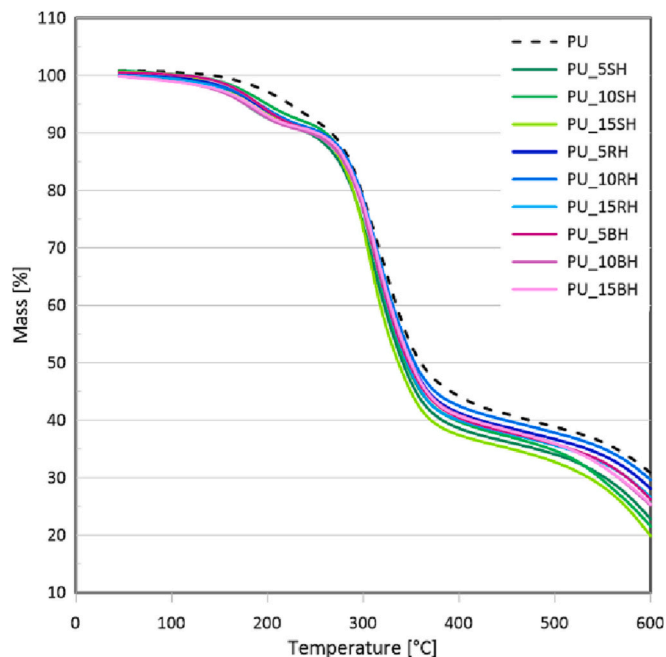


Fig. 7. TGA curves for rigid polyurethane foams.

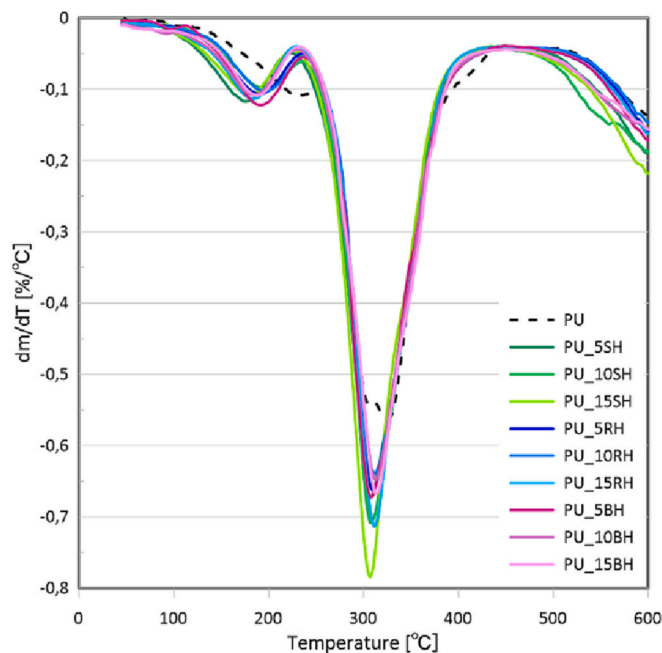


Fig. 8. DTG curves for rigid polyurethane foams.

rapeseed cake on the properties of RPUFs. In their work, they emphasize that the mechanical properties, and in particular the compressive strength, are influenced not only by the density, but also by the concentration of the filler and the homogeneous distribution of the filler in the polyurethane matrix.

Table 5 also depicts the results of the PU foams brittleness measurement. Overall, the foams with the husks filler had a brittleness in the range of 6–18%. PU had a brittleness equal to 16.98%, while all foams with fillers had a lower value of this parameter. Only PU_5BH is more brittle than PU, at a level of 18.48%. When SH and BH are added to the

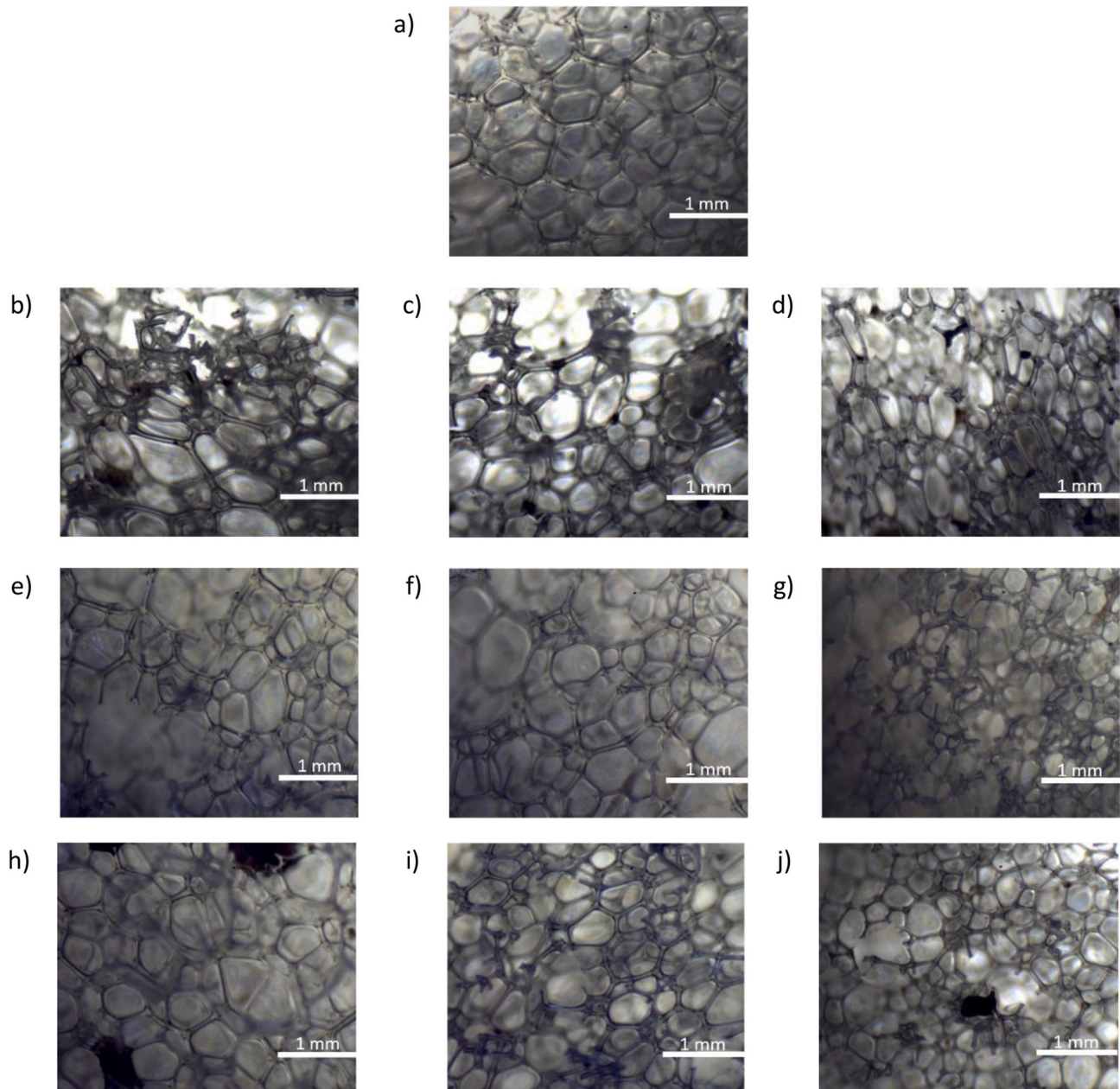


Fig. 9. Structure of rigid polyurethane foams: a) PU, b) PU_5SH, c) PU_10SH, d) PU_15SH, e) PU_5RH, f) PU_10RH, g) PU_15RH, h) PU_5BH, i) PU_10BH, j) PU_15BH.

Table 5

Compressive strength, Young's modulus and brittleness of rigid polyurethane foams.

SAMPLE	Compressive strength [MPa]	Young's modulus [MPa]	Brittleness [%]
PU	0.04 ± 0.4	6.70 ± 0.3	16.98 ± 0.7
PU_5SH	0.09 ± 0.3	9.25 ± 0.6	13.76 ± 0.9
PU_10SH	0.06 ± 0.1	6.68 ± 1.0	14.92 ± 0.5
PU_15SH	0.06 ± 0.3	6.70 ± 0.4	11.76 ± 0.6
PU_5RH	0.07 ± 0.2	2.60 ± 0.7	12.28 ± 0.8
PU_10RH	0.06 ± 0.1	10.89 ± 0.9	6.13 ± 2.1
PU_15RH	0.06 ± 0.3	7.92 ± 0.5	13.47 ± 0.6
PU_5BH	0.05 ± 0.4	10.06 ± 0.4	18.48 ± 1.1
PU_10BH	0.05 ± 0.7	8.87 ± 0.8	14.32 ± 0.9
PU_15BH	0.05 ± 0.2	8.44 ± 0.1	11.61 ± 0.8

foam, it is observed that the brittleness decreases as the concentration of the filler in the foam increases. However, in the case of RH foams, the lowest brittleness was tested for PU_10RH - 6.13% and the highest for PU_15RH - 13.47%. The obtained results are correlated with the apparent density value and the structure of the tested materials [51]. According to the research presented in the literature, introducing the filler to a certain concentration may improve or, indeed, not affect these particular mechanical properties of foams [3].

4.5. Flammability

RPUFs are flammable materials, thus intensive research is underway to produce flame retardants that are environmentally friendly [52,53]. PU foams are often used as thermal insulation materials, hence it is crucial that they have the highest possible resistance to fire. In addition, during the combustion of RPUFs, a very large amount of toxic gases is released, i.e. CO and HCN [54].

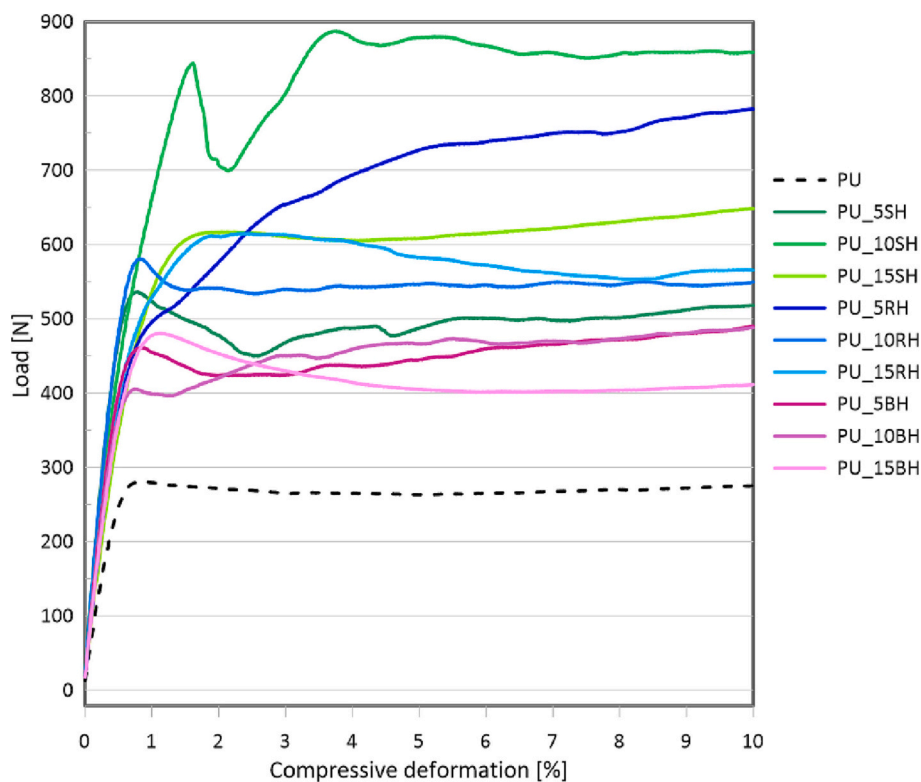


Fig. 10. Compressive deformation of rigid polyurethane foams exposed to real atmospheric conditions.

Table 6

Gross calorific value, LOI values, UL-94 vertical burning behaviours of rigid polyurethane foams.

Sample	Gross calorific value (MJ*kg ⁻¹)	LOI (%)	UL94 V
PU	25.98 ± 0.7	21.4 ± 0.3	N.R.
PU_5SH	25.86 ± 0.4	21.3 ± 0.5	N.R.
PU_10SH	25.31 ± 0.9	21.2 ± 0.7	N.R.
PU_15SH	24.78 ± 0.7	21.4 ± 0.1	N.R.
PU_5RH	25.60 ± 1.4	21.4 ± 0.5	N.R.
PU_10RH	25.23 ± 0.5	21.6 ± 0.9	N.R.
PU_15RH	24.77 ± 0.9	21.6 ± 0.8	N.R.
PU_5BH	25.28 ± 0.3	20.5 ± 0.5	N.R.
PU_10BH	25.02 ± 0.6	21.3 ± 0.2	N.R.
PU_15BH	24.94 ± 0.4	21.6 ± 0.7	N.R.

Table 6 presents the results of the gross calorific value showing the effect of the change in filler concentration on this parameter. The conducted research indicated that the introduction of fillers to the foam slightly lowers their gross calorific value. The highest gross calorific value was obtained for PU - 25.98 MJ * kg⁻¹. Whereas, the lowest value of this parameter was obtained for PU_15RH 24.77 MJ * kg⁻¹.

For the SH, RH and BH modified foams, the value of the oxygen index (LOI) was also determined and the flammability was tested according to the UL94 V method (Table 6). The LOI values for all tested materials with fillers were similar and amounted to approximately 21.5%, while for the PU_5BH it was lower and amounted to 20.5%. However, in the vertical test, all samples were completely burned, which signifies they do not have a rating (N.R.) in the UL94 V. The conducted tests indicate that by adding only the fillers, SH, RH and BH, it is not sufficient to delay the flame.

The results of the cone calorimeter test, which was carried out to determine the flammability of the obtained composite materials, are presented in Table 7. One of the parameters tested was the time to ignition (TTI), which had the lowest value for unmodified foam (4 s), and the highest for PU_5RH (10 s). Overall, the TTI for SH and BH foams

Table 7

Cone calorimeter results of PU composites.

Sample	TTI [s]	EHF [MJ/kg]	HRR [kW/m ²]	PHRR [kW/m ²]	PML [%]
PU	4	7.98	63.88	77.7	85.7
PU_5SH	6	8.78	49.73	74.03	65.0
PU_10SH	5	8.03	48.13	71.89	71.5
PU_15SH	7	8.69	58.75	76.09	74.5
PU_5RH	14	8.95	58.58	73.21	64.3
PU_10RH	11	8.44	60.77	75.20	75.1
PU_15RH	8	7.90	64.57	75.85	76.0
PU_5BH	8	8.27	56.92	71.60	66.0
PU_10BH	12	7.24	52.45	65.88	71.2
PU_15BH	10	5.64	52.55	68.33	65.7

was random, while for RH foams the TTI became shorter and shorter with increasing filler concentration.

In the case of the parameter effective heat of combustion (EHF), the highest value was found for PU_5RH, while the lowest was for PU_15BH. Generally, the values of this parameter correlate with the TTI.

The addition of bio-fillers also affects the parameters such as the average heat release rate (HRR) and the maximum heat release rate (PHRR). The unmodified foam had a PHRR of 77.7 [kW/m²], while the lowest PHRR was measured for PU_10BH and was recorded as 65.88 [kW/m²]. The PHRR is a significant parameter in the assessment of the fire hazard of materials and is defined as the percentage of the maximum HRR up to the time of the peak [55]. As for PU foams used as thermo-insulation materials, their PHRR may not exceed 300 [kW/m²] [56,57]. For the tested materials, the PHRR was in the range of 65–77 [kW/m²].

As depicted in the table above, foams modified with bio-fillers have a lower carbon residue after combustion than the reference foam.

5. Conclusions

Rigid polyurethane foams have been successfully produced with the addition of: sunflower husk, rice husk and buckwheat husk. The fillers were added to the RPUFs in amounts of 5%, 10% and 15% weight ratios. Tests on the foam structure have indicated that the addition of scales causes the cells to become more oval, and as the filler concentration increases, the cell diameter decreases, which affects the remaining properties of the foams - physical, mechanical, thermal and flammability. Furthermore, the addition of scales increases the apparent density of the foams, depending on the type of filler, in the range of 6–43% compared to the apparent density value for the reference foam. The highest apparent density was obtained for PU_15RH. Moreover, the dimensional stability at elevated temperatures increased approximately three times. Foams with the addition of bio-fillers are characterized by superior mechanical properties compared to the reference foam. The maximum compressive strength increased on average by 25–125% for foams with natural fillers compared to unmodified foam. The most advantageous filler in terms of compressive strength proved to be SH. The thermal stability of modified PUF is higher than that of unmodified PUF. PU begins to degrade at 171 °C, while foams with fillers begin to degrade from 237 °C (PU_5SH) to 253 °C (PU_5RH and PU_10RH). Flammability tests of PU foams indicated a negative effect of the fillers used. However, it is possible to modify the fillers by using the filler silanization process, which, according to the research presented in the literature, has a positive effect on the flammability and thermal stability of polyurethane materials. The conducted research shows that the 10% filler addition has the most beneficial effect on the properties of rigid polyurethane foams. Additionally, the presented research indicates a new method of managing waste from the food industry and the possibility of producing polyurethane materials which are more environmentally friendly.

CRedit authorship contribution statement

Dorota Głowacz-Czerwonka: Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing – review & editing. **Patrycja Zakrzewska:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Resources, Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization, Supervision. **Mariusz Oleksy:** Resources, Writing – review & editing, Supervision. **Kinga Pielichowska:** Investigation, Writing – review & editing, Supervision. **Monika Kuźnia:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Resources, Writing – review & editing, Supervision. **Tadeusz Telejko:** Writing – review & editing, Supervision.

Declaration of Competing Interest

On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

Acknowledgement

“This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education, Poland [grant AGH-UST no 16.16.110.663].”

References

- [1] J. Malinauskaitė, et al., Municipal solid waste management and waste-to-energy in the context of a circular economy and energy recycling in Europe, *Energy* 141 (2017) 2013–2044, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.128>.
- [2] A. Kairytė, O. Kizinievič, V. Kizinievič, A. Kremensas, Synthesis of biomass-derived bottom waste ash based rigid biopolyurethane composite foams: rheological behaviour, structure and performance characteristics, *Sci. Manuf.* 117 (2019) 193–201, [10.1016/j.compositesa.2018.11.019](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.11.019).
- [3] M. Barczewski, et al., Rigid polyurethane foams modified with thermoset polyester-glass fiber composite waste, *Polym. Test.* 81 (2020), 106190, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106190>.
- [4] S. Tan, T. Abraham, D. Ference, C.W. MacOsco, Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based polyol, *Polymer* 52 (2011) 2840–2846, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.04.040>.
- [5] S. Czlonka, N. Sienkiewicz, A. Strąkowska, K. Strzelec, Keratin feathers as a filler for rigid polyurethane foams on the basis of soybean oil polyol, *Polym. Test.* 72 (2018) 32–45, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.09.032>.
- [6] S. Czlonka, A. Strąkowska, K. Strzelec, A. Kairytė, S. Vaitkus, Composites of rigid polyurethane foams and silica powder filler enhanced with ionic liquid, *Polym. Test.* 75 (2019) 12–25, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.01.021>.
- [7] G. Bo, et al., Synthesis and characterization of flame-retardant rigid polyurethane foams derived from gutter oil biodiesel, *Eur. Polym. J.* 147 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110329>.
- [8] L. Qian, L. Li, Y. Chen, B. Xu, Y. Qiu, Quickly self-extinguishing flame retardant behavior of rigid polyurethane foams linked with phosphaphenanthrene groups, *Compos. Part B* 175 (2019), 107186, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107186>.
- [9] S. Czlonka, M.F. Bertino, K. Strzelec, Rigid polyurethane foams reinforced with industrial potato protein, *Polym. Test.* 68 (2018) 135–145, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.04.006>.
- [10] W. Xi, L. Qian, Z. Huang, Y. Cao, L. Li, Continuous flame-retardant actions of two phosphate esters with expandable graphite in rigid polyurethane foams, *Polym. Degrad. Stab.* 130 (2016) 97–102, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.06.003>.
- [11] L. Liang, et al., Liquefaction of crop residues for polyol production, *Bio Resour.* 1 (2006) 248–256, <https://doi.org/10.15376/biores.1.2.248-256>.
- [12] K.H. Kim, Y.J. Jo, C.G. Lee, E.Y. Lee, Solvothermal liquefaction of microalgal *Tetraselmis* sp. biomass to prepare biopolyols by using PEG#400-blended glycerol, *Algal Res.* 12 (2015) 539–544, <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.08.007>.
- [13] M. Leszczyńska, et al., Cooperative effect of rapeseed oil-based polyol and egg shells on the structure and properties of rigid polyurethane foams, *Polym. Test.* 90 (2020), 106696, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106696>.
- [14] X. Huang, C.F. de Hoop, J. Xie, Q. Wu, D. Boldor, J. Qi, High bio-content polyurethane (PU) foam made from bio-polyol and cellulose nanocrystals (CNCs) via microwave liquefaction, *Mater. Des.* 138 (2018) 11–20, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.058>.
- [15] X.Y. Huang, et al., Microwave-assisted liquefaction of rape straw for the production of bio-oils, *BioResources* 12 (2016) 1968–1981, <https://doi.org/10.15376/biores.12.1.1968-1981>.
- [16] A. Hejna, P. Kosmela, K. Formela, L. Piszczczyk, J.T. Haponiuk, Potential applications of crude glycerol in polymer technology—current state and perspectives, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 66 (2016) 449–475, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.020>.
- [17] M. Barczewski, K. Salasińska, J. Szulc, Application of sunflower husk, hazelnut shell and walnut shell as waste agricultural fillers for epoxy-based composites: a study into mechanical behavior related to structural and rheological properties, *Polym. Test.* 75 (2019) 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.01.017>.
- [18] M. Zieleniewska, et al., Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste, *Polym. Degrad. Stab.* 132 (2016) 78–86, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.030>.
- [19] R.A. Kurien, A. Biju, K.A. Raj, A. Chacko, B. Joseph, C.P. Koshy, Chicken feather fiber reinforced composites for sustainable applications, *Mater. Today* (2021), <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.400> in press.
- [20] M. Khaleel, U. Soykan, S. Çetin, Influences of Turkey feather fiber loading on significant characteristics of rigid polyurethane foam: thermal degradation, heat insulation, acoustic performance, air permeability and cellular structure, *Constr. Build. Mater.* 308 (2021), 125014, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125014>.
- [21] S.M. Husainie, X. Deng, M.A. Ghaliya, J. Robinson, H.E. Naguib, Natural fillers as reinforcement for closed-molded polyurethane foam plaques: mechanical, morphological, and thermal properties, *Mater. Today Commun.* 27 (2021), 102187, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102187>.
- [22] M. Auguścik-Królikowska, et al., Composites of open-cell viscoelastic foams with blackcurrant pomace, *Materials* 14 (4) (Feb 2021) 1–22, <https://doi.org/10.3390/ma14040934>.
- [23] A. Kairytė, S. Czlonka, J. Šeputytė-Jucikė, S. Vėjelis, Impact of sunflower press cake and its modification with liquid glass on polyurethane foam composites: thermal stability, ignitability, and fire resistance, *Polymers (Basel)* 14 (2022) 4543, <https://doi.org/10.3390/polym14214543>.
- [24] L.K. Lazzari, M.V.G. Zimmermann, D. Perondi, V.B. Zampieri, A.J. Zattera, R.M. C. Santana, Production of carbon foams from rice husk, *Mater. Res.* 22 (2019), <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0427>.
- [25] R.A. Shaukat, Q.M. Saqib, M.U. Khan, M.Y. Chougale, J. Bae, Bio-waste sunflower husks powder based recycled triboelectric nanogenerator for energy harvesting, *Energy Rep.* 7 (2021) 724–731, <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.01.036>.
- [26] M.A. Cubitto, A.R. Gentili, Bioremediation of crude oil-contaminated soil by immobilized bacteria on an agroindustrial waste - sunflower seed husks, *Bioremed. J.* 19 (2015) 277–286, <https://doi.org/10.1080/10889868.2014.995376>.
- [27] H. Olcay, E.D. Kocak, Rice plant waste reinforced polyurethane composites for use as the acoustic absorption material, *Appl. Acoust.* 173 (2021), 107733, <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2020.107733>.
- [28] S. Czlonka, A. Strąkowska, A. Kairytė, Effect of walnut shells and silanized walnut shells on the mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams,

- Polym. Test. 87 (2020), 106534, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106534>.
- [29] R.J. Prociak, A.G. Rokicki, *Materiały poliuretanowe*, PWN, Warszawa, 2016.
- [30] S. Członka, A. Strakowska, A. Kairytė, A. Kremensas, Nutmeg filler as a natural compound for the production of polyurethane composite foams with antibacterial and anti-aging properties, *Polym. Test.* 86 (2020), 106479, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106479>.
- [31] S.Z.K.H. Badri, S.H. Ahmad, Production of a high-functionality RBD palm kernel oil-based polyester polyol, *applied Polymer, Science* 81 (2001) 384–389, <https://doi.org/10.1002/app.1449>.
- [32] J. Czech-Polak, R. Oliwa, M. Oleksy, G. Budzik, Szytywne pianki poliuretanowe o zwiększonej odporności na plomienie, *Polimery/Polymers* 63 (2018) 115–124, <https://doi.org/10.14314/polimery.2018.2.5>.
- [33] A. Wolska, M. Goździkiewicz, J. Ryszkowska, Thermal and mechanical behaviour of flexible polyurethane foams modified with graphite and phosphorous fillers, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 5627–5634, <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6433-z>.
- [34] E. Kręcielewska, D. Mendard, Współczynnik przewodzenia ciepła izolacji, *Ciepłownictwo* 11 (2014) 14–20.
- [35] A. Strakowska, S. Członka, A. Kairytė, K. Strzelec, Effects of physical and chemical modification of sunflower cake on polyurethane composite foam properties, *Materials* 14 (2021) 6, <https://doi.org/10.3390/ma14061414>.
- [36] A. Bryskiewicz, M. Zieleniewska, K. Przyjemna, P. Chojnacki, J. Ryszkowska, Modification of flexible polyurethane foams by the addition of natural origin fillers, *Polym. Degrad. Stab.* 132 (2016) 32–40, <https://doi.org/10.1016/j.POLYMEDEGRADSTAB.2016.05.002>.
- [37] L. Jiao, H. Xiao, Q. Wang, J. Sun, Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2687–2696, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.032>.
- [38] A. Kairytė, O. Kizinievič, V. Kizinievič, A. Kremensas, Synthesis of biomass-derived bottom waste ash based rigid biopolyurethane composite foams: rheological behaviour, structure and performance characteristics, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 117 (2019) 193–201, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.11.019>.
- [39] M. Kuźnia, et al., Fly ash as an eco-friendly filler for rigid polyurethane foams modification, *Materials* 14 (2021) 6604, <https://doi.org/10.3390/ma14216604>.
- [40] A.A. Sepevani, D.A.C. Evans, D.J. Martin, P.K. Annamalai, Hybrid polyether-palm oil polyester polyol based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanocrystal, *Ind. Crop. Prod.* 112 (2018) 378–388, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.12.032>.
- [41] M. Leszczyńska, et al., Vegetable fillers and rapeseed oil-based polyol as natural raw materials for the production of rigid polyurethane foams, *Materials* 14 (2021) 7, <https://doi.org/10.3390/ma14071772>.
- [42] E. Ciecierska, et al., Flammability, mechanical properties and structure of rigid polyurethane, *Compos. Struct.* 140 (2016) 67–76, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.12.022>.
- [43] M. Kurańska, A. Prociak, K. Mikelis, C. Ugis, Porous polyurethane composites based on bio-components, *Compos. Sci. Technol.* 75 (2013) 70–76, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.11.014>.
- [44] G. Sung, J.H. Kim, Influence of filler surface characteristics on morphological, physical, acoustic properties of polyurethane composite foams filled with inorganic fillers, *Compos. Sci. Technol.* 146 (2017) 147–154, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.04.029>.
- [45] N. Sienkiewicz, S. Członka, A. Kairytė, S. Vaitkus, Curcumin as a natural compound in the synthesis of rigid polyurethane foams with enhanced mechanical, antibacterial and anti-ageing properties, *Polym. Test.* 79 (2019), 106046, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106046>.
- [46] N. Nazeran, J. Moghaddas, Synthesis and characterization of silica aerogel reinforced rigid polyurethane foam for thermal insulation application, *J. Non-Cryst. Solids* 461 (2017) 1–11, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.01.037>.
- [47] R.R. Maharsia, H.D. Jerro, Enhancing tensile strength and toughness in syntactic foams through nanoclay reinforcement, *Mater. Sci. Eng. A* 454–455 (2007) 416–422, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.121>.
- [48] F. Saint-Michel, L. Chazeau, J.Y. Cavallé, E. Chabert, Mechanical properties of high density polyurethane foams: I. Effect of the density, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 2700–2708, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.03.009>.
- [49] R. Verdejo, et al., Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1564–1569, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.07.003>.
- [50] J. Paciork-Sadowska, M. Borowicz, M. Isbrandt, B. Czupryński, Ł. Apiecione, The use of waste from the production of rapeseed oil for obtaining of new polyurethane composites, *Polymers (Basel)* 11 (2019) 9, <https://doi.org/10.3390/polym11091431>.
- [51] M.A. Mosiewicki, U. Casado, N.E. Marcovich, M.I. Aranguren, Polyurethanes from tung oil: polymer characterization and composites, *Polym. Eng. Sci.* 49 (2009) 685–692, <https://doi.org/10.1002/pen.21300>.
- [52] Y. Zhou, R. Bu, J. Gong, W. Yan, C. Fan, Experimental investigation on downward flame spread over rigid polyurethane and extruded polystyrene foams, *Exp. Thermal Fluid Sci.* 92 (2018) 346–352, <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2017.12.009>.
- [53] F. Dong, et al., Flame-retarded polyurethane foam conferred by a bio-based nitrogen-phosphorus-containing flame retardant, *React. Funct. Polym.* 168 (2021), 105057, <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105057>.
- [54] D.K. Chattopadhyay, D.C. Webster, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Progr. Polym. Sci. (Oxford)* 34 (2009) 1068–1133, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>.
- [55] Z.J. Cao, X. Dong, T. Fu, S.B. Deng, W. Liao, Y.Z. Wang, Coated vs. naked red phosphorus: a comparative study on their fire retardancy and smoke suppression for rigid polyurethane foams, *Polym. Degrad. Stab.* 136 (2017) 103–111, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.12.004>.
- [56] S. Członka, A. Strakowska, K. Strzelec, A. Kairytė, A. Kremensas, Melamine, silica, and ionic liquid as a novel flame retardant for rigid polyurethane foams with enhanced flame retardancy and mechanical properties, *Polym. Test.* 87 (2020), 106511, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106511>.
- [57] L. Qian, F. Feng, S. Tang, Bi-phase flame-retardant effect of hexa-phenoxy-cyclotriphosphazene on rigid polyurethane foams containing expandable graphite, *Polymer* 55 (2014) 95–101, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.015>.

Article

Biomass Origin Waste as Activators of the Polyurethane Foaming Process

Patrycja Zakrzewska , Beata Zygmunt-Kowalska , Monika Kuźnia , Artur Szajding , Tadeusz Telejko and Małgorzata Wilk * 

Department of Heat Engineering and Environment Protection, AGH University of Science and Technology, Mickiewicza 30 Av., 30-059 Krakow, Poland

* Correspondence: mwilk@agh.edu.pl; Tel.: +48-12-617-49-06

Abstract: Rigid polyurethane foams (RPUFs) are characterized by their excellent viable properties; thus, these materials can be successfully used as thermal insulation materials. The main problem, the solution of which is partly indicated in this paper, is that the products for the synthesis of RPUFs are produced from petrochemicals. Due to this, the use of natural fillers in the form of waste biomass is introduced for the synthesis of RPUFs. The biodegradable biomass waste used in the RPUF production process plays multiple roles: it becomes an activator of the RPUF foaming process, improves selected properties of RPUF materials and reduces the production costs of insulating materials. The paper presents the results of the foaming process with the use of six different fillers: sunflower husk (SH), rice husk (RH), buckwheat husk (BH), sunflower husk ash (SHA), rice husk ash (RHA) and buckwheat husk ash (BHA). In all cases, composites of rigid polyurethane foam with 10 wt.% of filler were produced. New foams were compared with polyurethane materials without the addition of a modifier. Moreover, the paper presents the results of the fillers' analysis used in the tests and the effects of the fillers' addition as activators of the RPUF foaming process. Promising results were obtained for two of the fillers, BHA and SHA, as activators of the foaming process and confirmed by the volumetric results, where the named samples reached their maximum value in half the time compared to the remaining samples. In addition, the expansion rate for PU_10BHA was a maximum of approximately 11 cm³/s and PU_10SHA was a maximum of approximately 9 cm³/s, whereas the remaining samples showed this parameter at about 3 cm³/s. During the research, the scanning electron microscopy method and infrared camera technique were used.

Keywords: rigid polyurethane foam; foaming process; biomass ash; biomass waste



Citation: Zakrzewska, P.; Zygmunt-Kowalska, B.; Kuźnia, M.; Szajding, A.; Telejko, T.; Wilk, M. Biomass Origin Waste as Activators of the Polyurethane Foaming Process. *Energies* **2023**, *16*, 1354. <https://doi.org/10.3390/en16031354>

Academic Editor: Alok Kumar Patel

Received: 5 January 2023

Revised: 19 January 2023

Accepted: 24 January 2023

Published: 27 January 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Rigid polyurethane foams (RPUFs) belong to a group of porous materials with a closed-cell structure. Due to their unique properties, such as low density, abrasion resistance and low thermal conductivity, they are widely used as heat or sound isolators. Over 60% of the polymer materials sold in the world are RPUFs. This is because they are an inseparable element of people's everyday life. The most common uses for them include the automotive industry, thermal insulation materials and the packaging industry [1–6]. The synthesis of polyurethane foams is based on the polymerization of hydroxyl groups derived from polyol with isocyanate. The main products for the synthesis of RPUFs, polyol and isocyanate, are produced from crude oil, which is a non-renewable raw material. Recently, a significant crisis has also been observed, which affects the fluctuation in oil prices. In order to limit the possibility of producing polyurethane foams from petrochemical products, intensive research is being conducted regarding the introduction of renewable raw materials into the polyurethane foam system. Therefore, it is crucial to conduct research on the impact of biodegradable raw materials on the process of foam synthesis and their final properties [7]. Biomass waste is currently used in many areas of the waste management sector, e.g., for

the production of biogas or syngas [8,9]. Biomass waste also performs well as fillers in the production of polyurethane materials. In the literature, there are also studies concerning the extraction of natural fibres that could be used as fillers in the future. Suárez et al. described a method of extracting giant reed fibres from stems and leaves [10].

In order to design environmentally friendly polyurethane materials, ongoing research on the possibility of introducing fillers into foams is observed. The literature describes cases of introducing both organic and inorganic fillers into foams [11]. The inorganic fillers include silica and expanded graphite [12–14]. For the purpose of obtaining sustainable materials, organic fillers and industrial waste are more desirable. Among the organic fillers described in the literature that have a positive effect on the final properties, one can distinguish: cellulose nanocrystals, egg shells, nut shells and chitin [15,16]. As regards inorganic fillers, there is ash from coal combustion, which has a positive effect on the mechanical and thermal properties of RPUFs [17–20]. Moreover, after additional modification, the ash also acts as a flame retardant in foams [21]. The advantages of using fillers in the form of biomass solids or biomass ash are primarily the reduction in the use of petrochemicals in the synthesis of RPUFs, the creation of environmentally friendly materials and improvements in the properties of the final foams.

This paper focuses on three types of agricultural biomass waste: sunflower husk (SH), rice husk (RH), buckwheat husk (BH) and their ashes. Sunflower, as one of the aforementioned types of agriculture biomass, is widely cultivated for oil production due to its low soil requirements and drought resistance. During this process, sunflower husk waste is generated, which consists of c.a. 45–50% of the seed weight [22,23]. However, only part of this waste is combusted because the sunflower husk is rich in vitamins and fibre; thus, it can be successfully used as animal fodder. On the other hand, as regards rice husk, which is another natural agricultural bio-waste generated during the production of rice, an approximate 23% of this waste is produced from the total weight of the rice seed. Rice husk is also thermally utilized; therefore, proper ash management is required [24,25]. In the case of buckwheat, this is currently cultivated in Europe and Asia in high quantities as food for humans and animals. The husk waste is stored or thermally recycled [26]. Concluding, the use of the abovementioned fillers and their ashes for the production of RPUFs in this study is justified. Polyurethane foams are produced as a result of two exothermic reactions. The first is the polymerization reaction between a polyol and an isocyanate, resulting in the formation of urethane bonds [27]. The second reaction, which will be explored in greater detail in this paper, is the blowing reaction between isocyanate and water. In the results, the hard urea and CO₂ segments, which are responsible for the foam growth [28], are formed in the RPUFs. The reactions related to the expansion process, i.e., the gelling and blowing, are exothermic; their heat of reaction is -125.5 kJ/mol for the blowing and -93.9 kJ/mol for the gelling [29,30]. The foaming process is one of the most important steps in the production of RPUFs. The cellular structure of the resulting composites is closely related to the method of foaming, as it affects the thermo-mechanical properties [31]. The studies presented in the literature indicate that the use of fillers has a positive effect not only on the final properties, but also on the foaming process, as well as causing a chemical equilibrium between the reactions [32–34]. Cimavilla-Román et al. [28] investigated the influence of silica aerogel particles on the foaming process. As a result, they observed a delay in expansion and an increase in cell nucleation. Moreover, the addition of this type of filler decreases the temperature of the reaction [28]. Kurańska et al. investigated the effect of the addition of bio-polyol produced from rapeseed oil on the foaming process during the synthesis of rigid polyurethane foams. They discovered that this type of additive reduces the dielectric polarization, which directly slows down the foaming and gelling reactions of RPUFs [31].

The current study examined the effects of biomass origin fillers as activators on the RPUF foaming process via physical and chemical analyses and by the application of the following techniques: scanning electron microscopy and infrared camera.

2. Materials and Methods

Six different fillers of biomass origin were used in the research—three types of husk resulting from agricultural waste: sunflower husk (SH), rice husk (RH) and buckwheat husk (BH). The other three fillers were ashes from the abovementioned agricultural waste. Prior to using the husks in polyurethane technology, these were properly pre-treated: dried at 105 °C for 24 h (until a constant mass is obtained) to evaporate the moisture, and then ground in a laboratory mill (IKA MultiDrive Control, Staufen, Germany). The ash was determined and produced from the process of biomass heating in a muffle furnace in an air atmosphere at a temperature of 550 °C for 4 h (according to ISO 18122:2015 “Solid biofuels—Determination from ash content”). The process was repeated for each type of biomass and the samples were labelled as SHA (sunflower husk ash), RHA (rice husk ash) and BHA (buckwheat husk). The images of the fillers are presented in Figure 1.

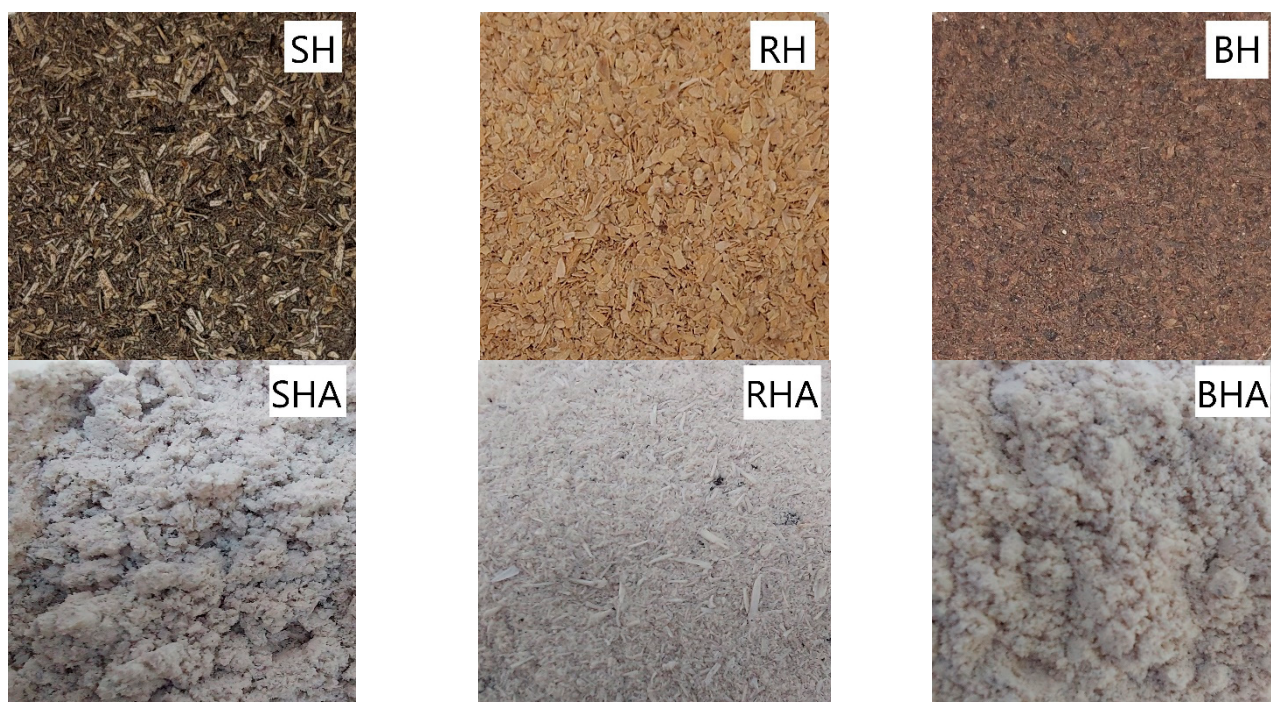


Figure 1. Macroscopic images of the biomass fillers (SH, RH, and BH) and biomass ash fillers (SHA, RHA and BHA).

2.1. Fillers' Characteristics

The particle size distribution of fillers was performed with the light laser diffraction method using a Mastersizer 2000S device (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK). Due to the unimodal distribution, it was assumed that the volume fraction in % is the same as the mass fraction in %. The observation of the structure was studied using the scanning electron microscope JEOL JSM5410 (JEOL, Peabody, MA, USA). The LECO CHN628 (LECO Corporation, St Joseph, MI, USA) device was used to determine the content of basic elements (carbon, hydrogen and nitrogen) present in the biomass.

2.2. Preparation of Rigid Polyurethane Foam Samples and Characterization of the Foaming Process

The EKOPRODUR PM4032 (PCC Group, Brzeg Dolny, Poland) polyurethane system was employed to investigate the influence of fillers on the foaming process. The product consists of two components. Component A is a straw-coloured polyol premix, and component B is a bruising blend of aromatic polyisocyanates. The system is dedicated to the production of foam using a one-step method. Initially, an appropriate amount of filler was added to the polyol premix and mixed until a homogeneous mixture was obtained. Component B was added successively and mixed for approximately 8 s (until exotherm)

with a mechanical stirrer at 1200 rpm. Then, the operation was repeated for each additive. The polyurethane composites prepared in this way were subjected to further foaming process analyses.

Initially, the characteristic times were obtained, which allowed for the evaluation of the influence of the filler on the polyurethane foaming process. Cream time is the time from mixing polyol with isocyanate to the initiation of the increase in the volume of the mixture (start of the chemical reactions). Rise time is the time after which a maximum increase in foam appears and the tack-free time is the time after which a non-sticky layer forms on the foam surface.

2.3. Temperature and Volume Measurements

The temperature distribution of the polyurethane mixture over time was measured during the foam growth. The measurement was carried out using thermocouples located in the core of the plastic cup. K-type sheathed thermocouples with a diameter of 1 mm were used to measure the temperature. In accordance with the PN-EN 60584/IEC 584 standard, the first accuracy class thermocouples were in the range of ± 1.5 °C. Measurements were recorded at a frequency of 10 Hz. Then, the thermocouples were mounted on a wooden rod at different distances from the bottom of the cup: 0.2 cm (TC1), 1 cm (TC2), 5 cm (TC3), and 9 cm (TC4).

Due to the exothermic nature of the process, the expansion kinetics were determined using the infrared radiation (IR) technique in accordance with the methodology presented in [30]. The measurement of foam volume during its growth was carried out on the basis of thermovision images. Additionally, the thermographs were scaled based on the height of the cup (125 mm). Then, a contour of the thermal image was carried out to create a binary mask in order to measure the area of the foam (Figure 2). The volume of the sample and rate of expansion were determined using the following expressions:

$$V = \frac{\pi A^2}{4} \frac{1}{h} \quad (1)$$

$$v = \frac{dV}{dt} \quad (2)$$

where V is the sample volume, A is the area of the binarized mask, h is the height, v is the expansion rate, and t is the time. The examination was performed using the FLIR A615 camera with a frequency of 25 fps. The device is equipped with a standard 25° lens and has a high NETD thermal sensitivity of <0.05 °C in $+30$ °C and an infrared resolution of 640×480 pixels. The measurement was determined at a distance of 70 cm from the rising foam at an emissivity of 0.92; the ambient temperature was 20 °C.

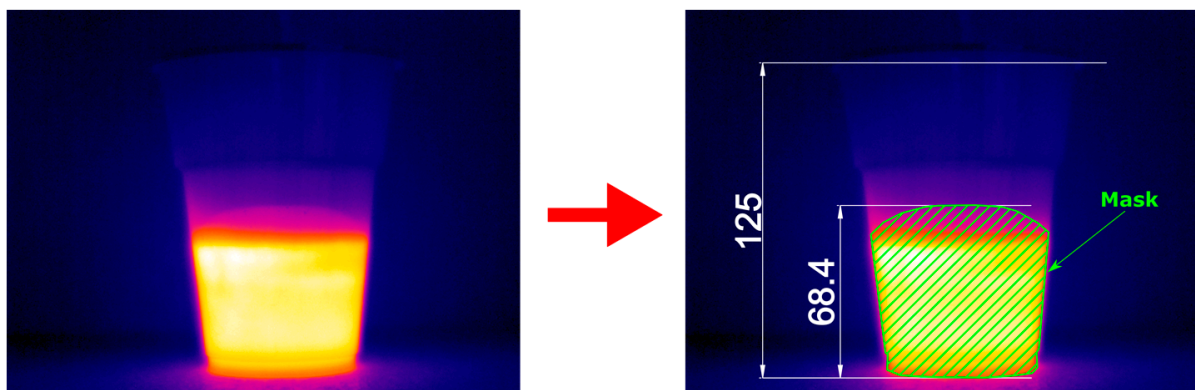


Figure 2. Scheme of the foam area based on the thermal image.

3. Results

3.1. Fillers' Characteristics

The microstructure of the biomass (SH, RH, and BH) and biomass ash (SHA, RHA, and BHA) fillers was examined using scanning electron microscopy (SEM). The results of this study are shown in Figure 3.

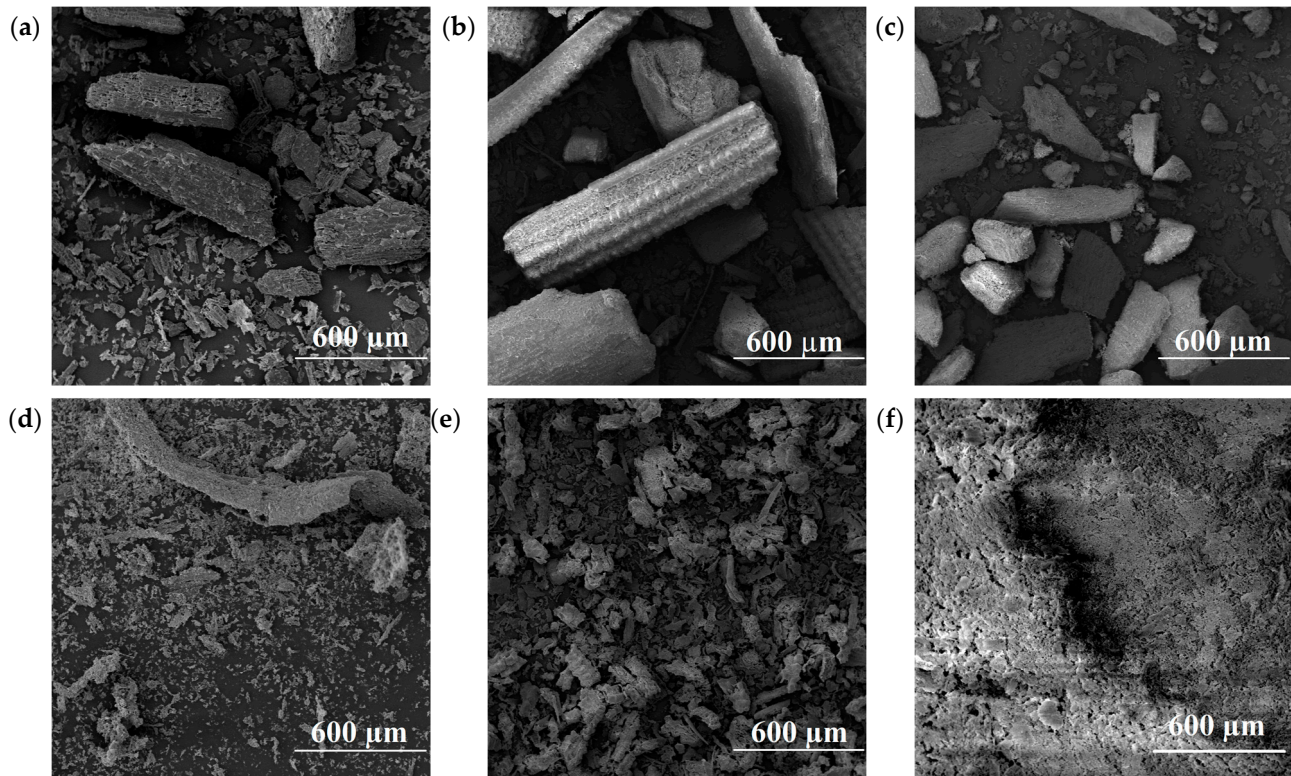


Figure 3. Structure of SH (a), RH (b), BH (c), SHA (d), RHA (e) and BHA (f).

Figure 3a–c depicts the microstructure of ground husks. In all types of fillers, particles presenting an irregular shape and rough surface predominate. Concerning SH and RH, short fibres with a slightly more developed surface can be observed. BH, in contrast, is a typical particle-shaped filler, while the other two have a higher aspect ratio. Similar observations for sunflower husks were produced by other researchers [35], whereas ash fillers with a higher aspect ratio may result in better processing properties [36].

Biomass ash is in the form of particles of several microns. In addition, ash clusters can be distinguished, which indicate the occurrence of the sintering process. The sintering phenomenon is typical during the formation of ashes. In addition, no spherical particles were found in contrast to their presence in coal ash as observed by other researchers [37]. The chemical composition of fillers including carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) contents are summarized in Table 1. It also includes the specific surface area (SSA_{BET}) measured using the Brunau–Emmet–Teller (BET) method, and the ash content.

Table 1. Chemical composition and specific surface area of the fillers.

Filler	Description	C, %	H, %	N, %	SSA_{BET} , m ² /g	Ash Content, %
SH	Sunflower husk	48.75	5.67	0.82	0.39	3.36
RH	Rice husk	40.82	5.20	0.50	0.51	1.53
BH	Buckwheat husk	47.96	5.67	0.62	0.28	14.25
SHA	Sunflower husk ash	5.68	0.76	0.11	4.13	-
RHA	Rice husk ash	1.35	0.40	0.15	3.91	-
BHA	Buckwheat husk ash	7.09	0.89	0.14	6.57	-

The analysis of C, H and N contents shows that these elements, in sunflower husk and buckwheat husk, are at a similar level. Rice husk showed lower contents of carbon, nitrogen and hydrogen. When comparing ashes to raw biomass, the carbon content is significantly reduced by approximately 40%, and other elements are also present in lower amounts. The content of the analyzed elements is at a comparable level to results produced by other studies in the literature [38]. The organic fillers are rich in cellulose. In addition, the biomass also contains lignin and hemicellulose. For instance, sunflower husk contains 48% cellulose and c.a. 17% lignin [22], rice husk contains c.a. 49–79% cellulose, 10–24% hemicellulose and 3–8% lignin [39]. In contrast, buckwheat husk contains c.a. 40% of cellulose and hemicellulose, and 9% of lignin [40].

The SSA_{BET} value for all biomass fillers is up to approximately $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$. The specific surface area value for ashes is within the range of approximately $4\text{--}7 \text{ m}^2/\text{g}$. The obtained results are similar to the data available in the literature [41,42].

The BHA filler is characterized by the highest value of the SSA_{BET} ($6.57 \text{ m}^2/\text{g}$), while BH has the lowest value ($0.28 \text{ m}^2/\text{g}$).

Regarding ash content in agriculture biomass waste, it was determined that the highest ash content is found for RH at 14.25%.

The particle size distribution of all filler samples was carried out in the research and is depicted in Figure 4.

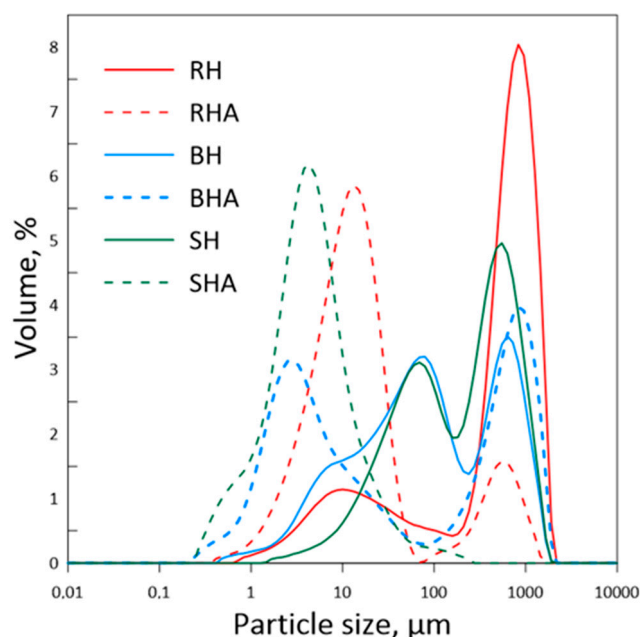


Figure 4. Particle size distribution of the fillers.

Particle size distributions are very similar for all fillers, ranging from 0.02 to $1900 \mu\text{m}$. In the case of biomass fillers, particles larger than $100 \mu\text{m}$ but smaller than $1500 \mu\text{m}$ were found. For biomass ash, particles up to $100 \mu\text{m}$ predominate. In the graph above, it can also be seen that the amount of particles above $1000 \mu\text{m}$ in BHA is significantly higher than for the other two types of ash. BHA has a different structure compared to SHA and RHA (Figure 3f). The structure of this ash is compact and has no loose fractions. Therefore, this type of filler was chosen to be subjected to further research.

3.2. Polyurethane Foaming Process

RPUFs are three-dimensional structures that consist of cells separated by thin walls. The foam formation process consists of several stages, namely nucleation, growth, and stabilization of cells in the reacting medium. The first step after mixing the reagents, e.g., polyol and isocyanate as well as filler, is the process of cell nucleation. This process is

crucial because the other properties of RPUFs depend on the type of cells (open or closed) and their sizes. The cell nucleation process can be altered by introducing modifiers, e.g., fillers, which act as heteronuclei. The heteronucleation process leads to the formation of a greater number of gas bubbles, which results in a homogenization of the structure and the formation of cells with a smaller diameter. In other studies, the effect of introducing a filler in the form of crushed blackcurrant pomace on the process of heteronucleation and modification of the structure of foams was observed [43]. In the next step of the foaming process, the bubble nuclei increase in volume, which is caused by the formation of CO₂, the increase in temperature, and the reduction in the distance between the bubbles. Therefore, the specific times, e.g., cream, rise and tack-free times, are crucial parameters used to assess the nucleation and rate of foam growth. Table 2 lists the times for each sample.

Table 2. Foaming parameters of polyurethane composites.

Foam	Description	Cream Time, s	Rise Time, s	Tack-Free Time, s
PU_0	Foam without fillers	8.37	170	932
PU_10SH	Foam with 10% SH	8.46	164	799
PU_10RH	Foam with 10% RH	8.83	180	695
PU_10BH	Foam with 10% BH	8.60	178	863
PU_10SHA	Foam with 10% SHA	8.63	51	14
PU_10RHA	Foam with 10% RHA	8.98	196	573
PU_10BHA	Foam with 10% BHA	8.42	55	28

According to the data available in the literature [44,45], the addition of a filler extends the cream and rise times, which was confirmed by this investigation. For all samples, except PU_10BHA and PU_10SHA, the above times were higher or close to the parameters obtained for PU_0 (reference foam). All types of fillers accelerated the polyurethane synthesis process. However, the tack-free times obtained for each sample with the modifier were lower than for PU_0. This can be explained by the better accumulation of heat in the polyol with fillers than in the polyol without any additives. As a result, and according to the Arrhenius equation of kinetics reaction, the foaming and crosslinking reactions proceed faster [46]. Regarding PU_10SHA and PU_10BHA foams, cream time and rise time are lower than for the other samples. The tack-free times are over thirty times lower than in the case of PU_0. Analysis of the fillers indicated that SHA and BHA are characterized by the highest SSA_{BET} values as well as uniform particle size distribution, resulting in a positive effect on the insulating properties of the polyol. In the most recent literature, no information has been found on the impact of such high reactivity of sunflower and buckwheat husk ash on the polyurethane system. Accordingly, in this work, a number of further analyses were performed to determine the impact of these fillers on the foaming process in order to fulfil this knowledge gap.

In order to assess the influence of selected fillers on the foaming process, the temperature characteristics were determined. Figure 5a shows the temperature distribution for the analyzed composites recorded by TC2 (1 cm from the bottom of the cup) placed in the axis of the sample. Figure 5b presents the distribution of temperature recorded by TC3 (5 cm from the bottom of the cup). In Figure 5a, it can be seen that the highest temperature was measured for PU_10BHA and PU_10SHA. For unmodified foam (PU_0), the maximum temperature recorded by TC2 was 77.2 °C, while for PU_10BHA, it was 83.0 °C, and for PU_10SHA, 80.4 °C. The TC3 temperature distributions differed slightly. The temperature for PU_10BHA and PU_10SHA was no longer in the highest range because the formation reaction of the urethane bonds in the two discussed foams proceeds faster than in the other cases. This is also confirmed by the volume and expansion rate of all samples depicted in Figure 5e,f. The highest temperatures recorded by TC3 were for PU_10SH (91.3 °C) and PU_10RH (88.0 °C). In Figure 5a,b it can be seen that not all organic fillers activate the foaming process. Similar observations were also reported in Barczewski et al.'s work, where they studied the influence of vermiculite on the foaming process of RPUFs [47].

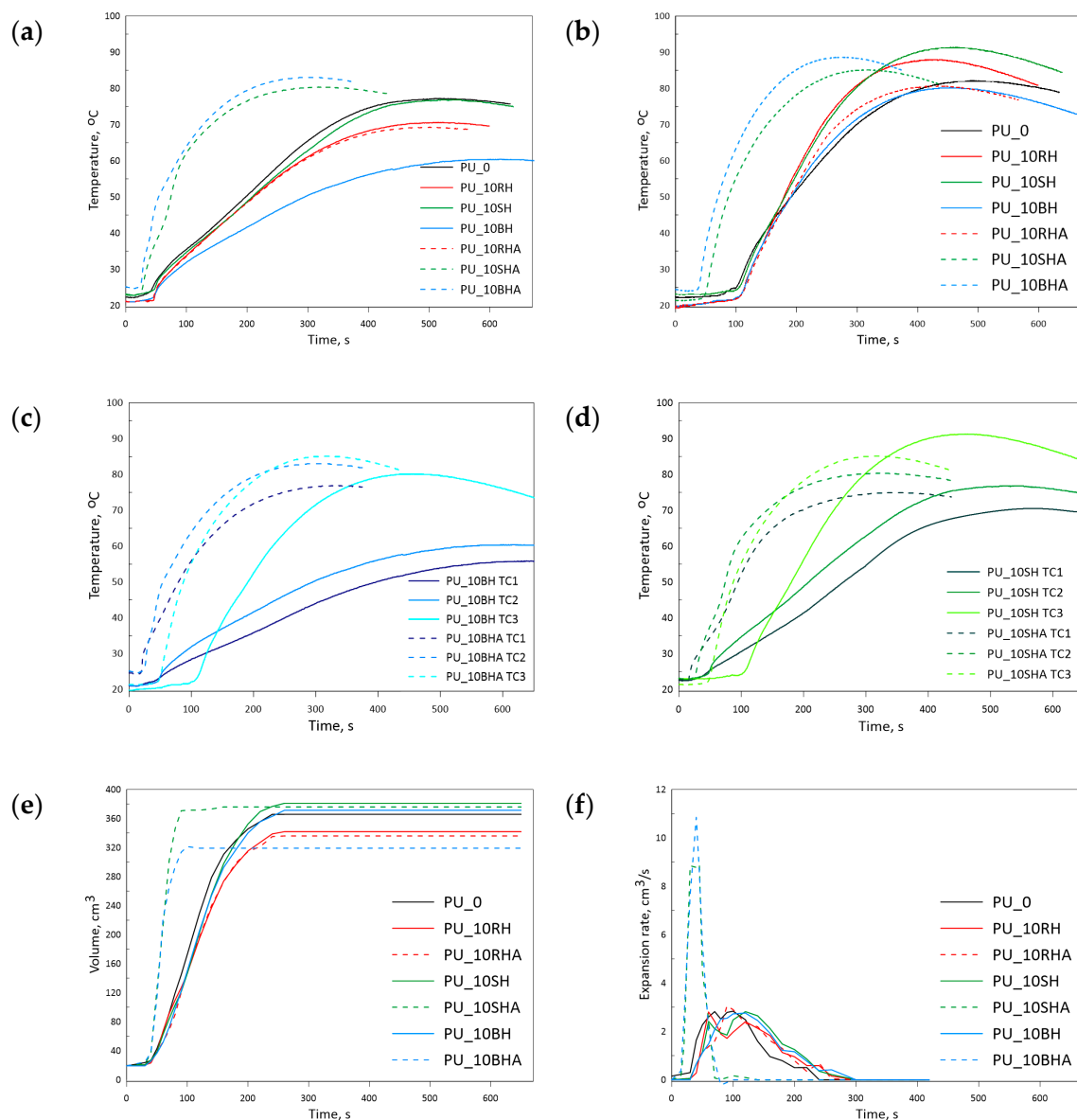


Figure 5. Temperature recorded by TC2 (a) and TC3 (b) for all samples; temperature recorded by TC1, TC2 and TC3 for BH and BHA (c) and for SH and SHA (d) samples; determined volume for all samples (e); and expansion rate for all samples (f).

In order to compare different fillers, the temperatures of TC1, TC2 and TC3 were presented for the BH and BHA samples (Figure 5c), and for the SH and SHA samples (Figure 5d). The graphs depict a much greater influence on the temperature of the foaming process of composites with biomass ash fillers than when using biomass as fillers. The maximum temperature for the SH foam was lower by 3.5 °C compared to the foam containing SHA. Regarding BH and BHA foams, the maximum temperature was lower by 22.6 °C, respectively. The RH peak was lower by 1.7 °C compared to the RHA foaming temperature. The greatest difference between biomass and biomass ash in the foaming temperature process was observed for buckwheat husk foams.

Based on the images from the infrared camera, the expansion volume was measured (Figure 5e). Figure 6 shows selected thermograms for all samples. PU_0 had a volume of about 350 cm³. A similar volume value was also obtained for PU_10BH, PU_10SH and PU_10SHA. In contrast, a lower value of volume, approximately 320 cm³, was observed for PU_10BHA, PU_10RH and PU_10RHA. It was concluded that the PU_10SHA and PU_10BHA samples had reached their final volume faster than the other samples. Moreover,

the final volume of the sample depends on the amount of foaming agents, which was also reported by other researchers [30,48].

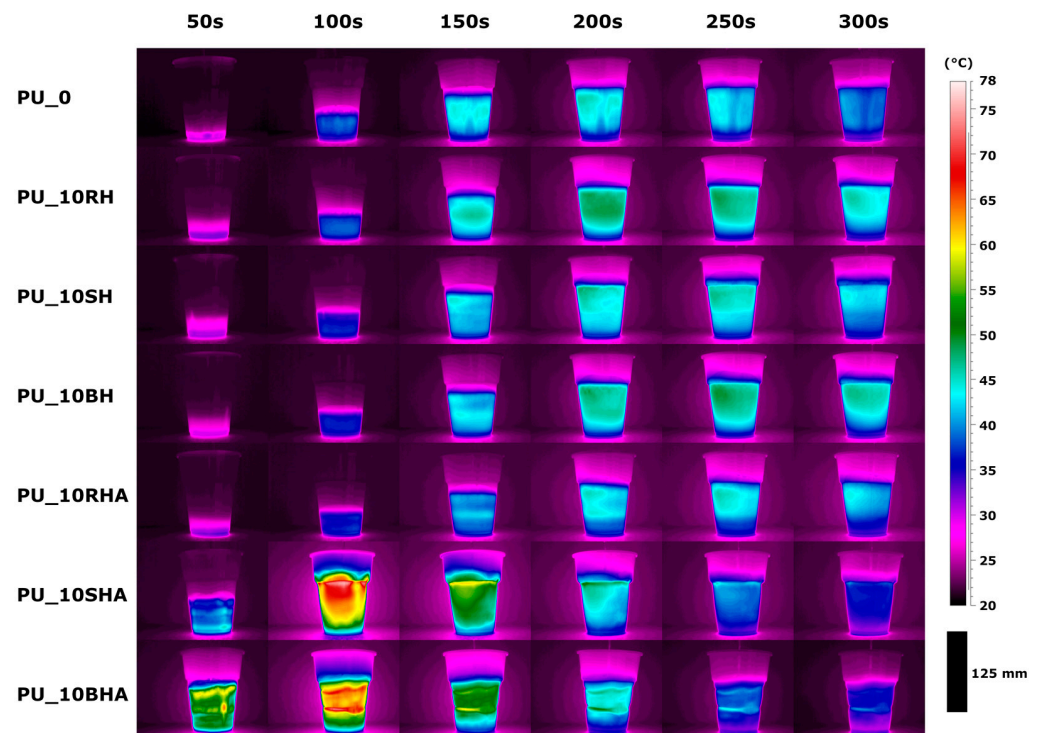


Figure 6. Photographs of all samples during the RPUFs' synthesis at selected times.

One of the most important parameters applied in order to understand the kinematics of the foaming process is the rate of expansion. The results of the expansion rate for the analyzed samples are shown in Figure 5f, which confirm the significant influence of two fillers (SHA and BHA) on the foaming reaction. The fillers accelerate the expansion reaction in the initial time (up to 100 s) by approximately three times compared to the others. Then, after 100 s, the foaming reaction slows down, while for other fillers, it stops after about 300 s. The expansion rates for polyurethane with sunflower and buckwheat ashes are approximately three times higher than for the other samples. This is probably because SHA and BHA have compounds that act as blowing agents. This observation will be confirmed in further studies. Santiago-Calvo et al. reported a similar observation, whereby increasing the addition of blowing agents accelerates the rate of expansion [30]. Other authors have also reported that the final volume and expansion of a given material is affected by the amount of blowing agent [48].

As mentioned earlier, due to the nature of the reaction between the polyol and isocyanine, in which the exothermic foaming reaction takes place, it was possible to examine the reaction with a thermal imaging camera using infrared radiation [30]. In order to compare the results, the same temperature scale was set for all samples. Figure 6 depicts images from the IR method for the following periods of foam growth: 50, 100, 150, 200, 250 and 300 s.

Based on the images presented in Figure 6, it is possible to observe how various fillers affected the foaming process. Considering the foaming process of PU_0 started after 50 s, this moment (50 s) was used as a starting point for the foaming process comparison. The highest temperature and growth rate can be observed for PU_10BHA and PU_10SHA, respectively. In addition, the foams with biomass fillers (PU_10 RH, PU_10SH and PU_10BH) retain heat for much longer; thus, after 300 s, the recorded temperature is higher than for PU_0. It was confirmed that the SHA and BHA fillers had the greatest influence on the exothermic foaming reaction [49].

4. Conclusions

The effects of biomass origin waste as activators on the RPUF composites foaming process were studied. Firstly, the chemical and physical properties of biomass and biomass ash fillers were determined. Consequently, elemental analysis showed that biomass had a high carbon content, c.a. 50%, while biomass ash fillers contained up to 7%. The nitrogen content in all samples did not exceed 1%. Rice husk (RH) biomass was characterized by the highest content of large particles (700–1500 μm) in comparison to other biomass fillers. Biomass had ten times lower SSA_{BET} values in relation to biomass ash, e.g., 6.57 m^2/g for buckwheat husk ash (BHA). The scanning electron microscopy identified a more homogenous morphological structure of biomass ash than in the case of biomass.

Secondly, the foam synthesis process was activated by the addition of biomass origin fillers. The foaming characteristic times, including cream, rise and tack-free, were measured. The addition of a filler extended the cream time in comparison to foam without filler addition (PU_0). The tack-free times of samples with modifier were lower than for PU_0 due to heat accumulation in the composites. Observations from the infrared camera confirmed the significant influence of two fillers (SHA and BHA) through their volume growth and expansion rate during the foaming process. Furthermore, the higher temperature of the foaming process accelerated polyurethane foam growth.

Concluding, it was found that the addition of biomass ash caused a high reactivity in the polyurethane foaming process. Therefore, further analyses of this phenomenon mechanism are required.

Author Contributions: Conceptualization, P.Z., B.Z.-K. and M.K.; methodology, P.Z., B.Z.-K. and M.K.; investigation, P.Z., B.Z.-K., M.K. and A.S.; resources, P.Z., B.Z.-K., M.K. and A.S.; writing—original draft preparation, P.Z., B.Z.-K. and M.K.; writing—review and editing, P.Z., B.Z.-K., M.K., A.S., T.T. and M.W.; visualization, P.Z. and M.K.; supervision, P.Z., M.K. and M.W. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education, Poland [grant AGH-UST no 16.16.110.663].

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Gama, N.V.; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A. Polyurethane foams: Past, present, and future. *Materials* **2018**, *11*, 1841. [\[CrossRef\]](#)
2. Członka, S.; Strąkowska, A.; Strzelec, K.; Kairyte, A.; Vaitkus, S. Composites of rigid polyurethane foams and silica powder filler enhanced with ionic liquid. *Polym. Test.* **2019**, *75*, 12–25. [\[CrossRef\]](#)
3. Bo, G.; Xu, X.; Tian, X.; Wu, J.; He, X.; Xu, L.; Yunjun, Y. Synthesis and characterization of flame-retardant rigid polyurethane foams derived from gutter oil biodiesel. *Eur. Polym. J.* **2021**, *147*, 110329. [\[CrossRef\]](#)
4. 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*, 107186. [\[CrossRef\]](#)
5. Członka, S.; Bertino, M.F.; Strzelec, K. Rigid polyurethane foams reinforced with industrial potato protein. *Polym. Test.* **2018**, *68*, 135–145. [\[CrossRef\]](#)
6. Xi, W.; Qian, L.; Huang, Z.; Cao, Y.; Li, L. Continuous flame-retardant actions of two phosphate esters with expandable graphite in rigid polyurethane foams. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *130*, 97–102. [\[CrossRef\]](#)
7. Guo, W.; Sun, S.; Wang, P.; Chen, H.; Zheng, J.; Lin, X.; Qin, Y.; Qiu, X. Successive organic solvent fractionation and homogenization of technical lignin for polyurethane foam with high mechanical performance. *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, *221*, 913–922. [\[CrossRef\]](#)
8. Wilk, M.; Magdziarz, A.; Zajemska, M.; Kuźnia, M. Syngas as a reburning fuel for natural gas combustion. *Chem. Process Eng. Int. Chem. Proces.* **2014**, *35*, 181–190. [\[CrossRef\]](#)
9. Jerzak, W.; Kuźnia, M.; Szajding, A. Experimental Studies and the Chemical Kinetics Modelling of Oxidation of Hydrogen Sulfide Contained in Biogas. *Procedia Eng.* **2016**, *157*, 222–229. [\[CrossRef\]](#)

10. Suárez, L.; Barczewski, M.; Kosmela, P.; Marrero, M.D.; Ortega, Z. Giant Reed (*Arundo donax* L.) Fiber Extraction and Characterization for Its Use in Polymer Composites. *J. Nat. Fibers* **2022**, *20*, 2131687. [\[CrossRef\]](#)
11. Członka, S.; Strąkowska, A.; Kairytė, A.; Kremensas, A. Nutmeg filler as a natural compound for the production of polyurethane composite foams with antibacterial and anti-aging properties. *Polym. Test.* **2022**, *86*, 106479. [\[CrossRef\]](#)
12. Strąkowska, A.; Członka, S.; Konca, P.; Strzelec, K. New Flame Retardant Systems Based on Expanded Graphite for Rigid Polyurethane Foams. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 5817. [\[CrossRef\]](#)
13. Maharsia, R.R.; Jerro, H.D. Enhancing tensile strength and toughness in syntactic foams through nanoclay reinforcement. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, *454*, 416–422. [\[CrossRef\]](#)
14. Acuña, P.; Lin, X.; Calvo, M.S.; Shao, Z.; Pérez, N.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.Á.; Wang, D. Synergistic effect of expandable graphite and phenylphosphonic-aniline salt on flame retardancy of rigid polyurethane foam. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, *179*, 109274. [\[CrossRef\]](#)
15. Zhou, X.; Sethi, J.; Geng, S.; Berglund, L.; Frisk, N.; Aitomäki, Y.; Sain, M.M.; Oksman, K. Dispersion and reinforcing effect of carrot nanofibers on biopolyurethane foams. *Mater. Des.* **2016**, *110*, 526–531. [\[CrossRef\]](#)
16. Husainie, S.M.; Deng, X.; Ghalia, M.A.; Robinson, J.; Naguib, H.E. Natural fillers as reinforcement for closed-molded polyurethane foam plaques: Mechanical, morphological, and thermal properties. *Mater. Today Commun.* **2021**, *27*, 102187. [\[CrossRef\]](#)
17. Kuźnia, M.; Magiera, A.; Pielichowska, K.; Ziabka, M.; Benko, A.; Sztkowski, P.; Jerzak, W. Fluidized bed combustion fly ash as filler in composite polyurethane materials. *Waste Manag.* **2019**, *92*, 115–123. [\[CrossRef\]](#)
18. Kuźnia, M.; Magiera, A.; Zygmunt-Kowalska, B.; Kaczorek-Chrobak, K.; Pielichowska, K.; Sztkowski, P.; Benko, A.; Ziabka, M.; Jerzak, W. Fly ash as an eco-friendly filler for rigid polyurethane foams modification. *Materials* **2021**, *14*, 6604. [\[CrossRef\]](#)
19. Kuźnia, M.; Zygmunt-Kowalska, B.; Szajding, A.; Magiera, A.; Stanik, R.; Gude, M. Comparative Study on Selected Properties of Modified Polyurethane Foam with Fly Ash. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, *23*, 9725. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
20. Kuźnia, M. Reusing of fly ash from coal combustion in technology of polyurethane materials. *Przemysł Chem.* **2021**, *1*, 38–40. (In Polish) [\[CrossRef\]](#)
21. Zygmunt-Kowalska, B.; Pielichowska, K.; Trestka, P.; Ziabka, M.; Kuźnia, M. The Effect of Ash Silanization on the Selected Properties of Rigid Polyurethane Foam/Coal Fly Ash Composites. *Energies* **2022**, *15*, 2014. [\[CrossRef\]](#)
22. Shaukat, R.A.; Saqib, Q.M.; Khan, M.U.; Chougale, M.Y.; Bae, J. Bio-waste sunflower husks powder based recycled triboelectric nanogenerator for energy harvesting. *Energy Rep.* **2021**, *7*, 724–731. [\[CrossRef\]](#)
23. Cubitto, M.A.; Gentili, R.A. Bioremediation of Crude Oil-Contaminated Soil by Immobilized Bacteria on an Agroindustrial Waste—Sunflower Seed Husks. *Bioremediat. J.* **2015**, *19*, 277–286. [\[CrossRef\]](#)
24. Gehlen, G.S.; Nogueira, A.P.G.; Carlevaris, D.; Barros, L.Y.; Poletto, J.C.; Lasch, G.; Straffellini, G.; Ferreira, N.F.; Neis, P.D. Tribological assessment of rice husk ash in eco-friendly brake friction materials. *Wear* **2023**, *516*, 204613. [\[CrossRef\]](#)
25. Pimentel Tinoco, M.; Gouvêa, L.; de Cássia Magalhães Martins, K.; Dias Toledo Filho, R.; Aurelio Mendoza Reales, O. The use of rice husk particles to adjust the rheological properties of 3D printable cementitious composites through water sorption. *Constr. Build. Mater.* **2023**, *365*, 130046. [\[CrossRef\]](#)
26. Elsayed, M.; Andres, Y.; Blal, W.; Gad, A.; Ahmed, A. Effect of VS organic loads and buckwheat husk on methane production by anaerobic co-digestion of primary sludge and wheat straw. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *117*, 538–547. [\[CrossRef\]](#)
27. Szycher, M. Structure–Property Relations in Polyurethanes. In *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2012; pp. 37–86. [\[CrossRef\]](#)
28. Cimavilla-Román, P.; Pérez-Tamarit, S.; Santiago-Calvo, M.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Influence of silica aerogel particles on the foaming process and cellular structure of rigid polyurethane foams. *Eur. Polym. J.* **2020**, *135*, 109884. [\[CrossRef\]](#)
29. Tan, S.; Abraham, T.; Ference, D.; MacOsco, C.W. Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol. *Polymer* **2011**, *52*, 2840–2846. [\[CrossRef\]](#)
30. Santiago-Calvo, M.; Pérez-Tamarit, S.; Tirado-Mediavilla, J.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.A. Infrared expandometry: A novel methodology to monitor the expansion kinetics of cellular materials produced with exothermic foaming mechanisms. *Polym. Test.* **2018**, *66*, 383–393. [\[CrossRef\]](#)
31. Kurańska, M.; Prociak, A. The influence of rapeseed oil-based polyols on the foaming process of rigid polyurethane foams. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *89*, 182–187. [\[CrossRef\]](#)
32. Pardo-Alonso, S.; Solórzano, E.; Estravís, S.; Rodríguez-Pérez, M.A.; de Saja, J.A. In situ evidence of the nanoparticle nucleating effect in polyurethane-nanoclay foamed systems. *Soft Matter* **2012**, *8*, 11262–11270. [\[CrossRef\]](#)
33. Santiago-Calvo, M.; Blasco, V.; Ruiz, C.; Paris, 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. [\[CrossRef\]](#)
34. Mar Bernal, M.; Pardo-Alonso, S.; Solórzano, E.; Lopez-Manchado, M.Á.; Verdejo, R.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Effect of carbon nanofillers on flexible polyurethane foaming from a chemical and physical perspective. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 20761–20768. [\[CrossRef\]](#)
35. Barczewski, M.; Sałasińska, K.; Szulc, J. Application of sunflower husk, hazelnut shell and walnut shell as waste agricultural fillers for epoxy-based composites: A study into mechanical behavior related to structural and rheological properties. *Polym. Test.* **2019**, *75*, 1–11. [\[CrossRef\]](#)
36. Kitano, T.; Kataoka, T.; Nishimura, T.; Sakai, T. Relative viscosities of polymer melts filled with inorganic fillers. *Rheol. Acta* **1980**, *19*, 764–769. [\[CrossRef\]](#)

37. Quaranta, N.; Unsen, M.; López, H.; Giansiracusa, C.; Roether, J.A.; Boccaccini, A.R. Ash from sunflower husk as raw material for ceramic products. *Ceram. Int.* **2011**, *37*, 377–385. [[CrossRef](#)]
38. Patiño, A.A.B.; Lassalle, V.L.; Horst, M.F. Magnetic hydrochar nanocomposite obtained from sunflower husk: A potential material for environmental remediation. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1239*, 130509. [[CrossRef](#)]
39. Rajamanikandan, T.; Banumathi, S.; Karthikeyan, B.; Palanisamy, R.; Bajaj, M.; Zawbaa, H.M.; Kamel, S. Investigation of dielectric and mechanical properties of Lignocellulosic Rice Husk Fibril for high and medium voltage electrical insulation applications. *J. Mater. Res. Technol.* **2023**, *22*, 865–878. [[CrossRef](#)]
40. Yu, K.; Zhang, Z.; Liang, J.; Liang, C. Natural biomass-derived porous carbons from buckwheat hulls used as anode for lithium-ion batteries. *Diam. Relat. Mater.* **2021**, *119*, 108553. [[CrossRef](#)]
41. Saleh, M.E.; El-Refaey, A.A.; Mahmoud, A.H. Effectiveness of Sunflower Seed Husk Biochar for Removing Copper Ions from Wastewater: A Comparative Study. *Soil Water Res.* **2016**, *11*, 53–63. [[CrossRef](#)]
42. Gun, M.; Arslan, H.; Saleh, M.; Yalvac, M.; Dizge, N. Optimization of Silica Extraction from Rice Husk Using Response Surface Methodology and Adsorption of Safranin Dye. *Int. J. Environ. Res.* **2022**, *16*, 16–20. [[CrossRef](#)]
43. Trestka, P.; Zygmunt-Kowalska, B.; Kuźnia, M.; Olesy, M. Blackcurrant pomace as a biodegradable filler for rigid polyurethane foams. In Proceedings of the International Conference on Innovations in Energy Engineering & Cleaner Production (IEECP'22), Oxford, UK, 21–22 July 2022; pp. 1–6. [[CrossRef](#)]
44. Barczewski, M.; Kurańska, M.; Sałasińska, K.; Michałowski, S.; Prociak, A.; Uram, K.; Lewandowski, K. Rigid polyurethane foams modified with thermoset polyester-glass fiber composite waste. *Polym. Test.* **2020**, *81*, 106190. [[CrossRef](#)]
45. Seo, W.J.; Park, J.H.; Sung, Y.T.; Hwang, D.H.; Kim, W.N.; Lee, H.S. Properties of water-blown rigid polyurethane foams with reactivity of raw materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 2334–2342. [[CrossRef](#)]
46. Park, S.J.; Cho, S.H.; Seo, H.W.; Nam, J.; Suhr, J. Natural cork agglomerate enabled mechanically robust rigid polyurethane foams with outstanding viscoelastic damping properties. *Polymer* **2021**, *217*, 123437. [[CrossRef](#)]
47. Barczewski, M.; Kurańska, M.; Sałasińska, K.; Aniśko, J.; Szulc, J.; Szafraniak-Wiza, I.; Prociak, A.; Polaczek, K.; Uram, K.; Surmacz, K.; et al. Comprehensive Analysis of the Influence of Expanded Vermiculite on the Foaming Process and Selected Properties of Composite Rigid Polyurethane Foams. *Polymers* **2022**, *14*, 4967. [[CrossRef](#)]
48. Harikrishnan, G.; Khakhar, D.V. Modeling the dynamics of reactive foaming and film thinning in polyurethane foams. *AIChE J.* **2010**, *56*, 522–530. [[CrossRef](#)]
49. Kaniowski, W.; Taler, J.; Wang, X.; Kalemba-Rec, I.; Gajek, M.; Mlonka-Mędrala, A.; Nowak-Woźny, D.; Magdziarz, A. Investigation of biomass, RDF and coal ash-related problems: Impact on metallic heat exchanger surfaces of boilers. *Fuel* **2022**, *326*, 125122. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Article

Utilization of Sunflower Husk Ash in the Production of Polyurethane Materials

Patrycja Zakrzewska , Monika Kuźnia , Beata Zygmunt-Kowalska , Anna Magiera 
and Aneta Magdziarz * 

Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Department of Heat Engineering and Environment Protection, AGH University of Krakow, Mickiewicza 30 Av., 30-059 Krakow, Poland; trestka@agh.edu.pl (P.Z.); kuznia@agh.edu.pl (M.K.); zygmunt@agh.edu.pl (B.Z.-K.); asocha@agh.edu.pl (A.M.)
* Correspondence: amagdzia@agh.edu.pl

Abstract: Energy produced from waste biomass is more environmentally friendly than that produced from fossil resources. However, the problem of managing waste from the thermal conversion of biomass arises. The overarching goal of this article was to propose a method of utilizing biomass ash (sunflower husk) as a filler that positively affects the properties of rigid polyurethane foams. The scope of the presented research is to obtain and characterize rigid polyurethane foams (RPUFs) with the addition of two types of fillers: sunflower husks (SHs) and sunflower husk ash (SHA). First, an analysis of the fillers was carried out. The carbon content of SHs (C~49%) was ten times higher in comparison to SHA's carbon content (C~5%). The morphology of the fillers and the particle size distribution were determined, which showed that in the case of SHs, particles with a size of 500–1000 µm predominated, while in SHA, the particles were 1–20 µm. The content of inorganic compounds was also determined. Potassium and calcium compounds were the most abundant in both fillers. The second part of the research was the analysis of polyurethane materials with the addition of fillers. The obtained results indicate that filler addition had a positive effect on the dimensional stability of the foams by eliminating the risk of material shrinkage. The biodegradation process of polyurethane materials was also carried out. The reference foam weight loss after 8 weeks was ~10%, while the weight loss of the foam containing SHA was over 28%. Physical and mechanical properties, cell structure, and thermal stability tests were also carried out. The use of bio-waste fillers creates a possibility for the partial replacement of petrochemical products with environmentally friendly and recycled materials, which fits into the circular economy strategy.

Keywords: biomass from the food industry; rigid polyurethane foams; biomass ash; circular economy; thermal biomass conversion



Citation: Zakrzewska, P.; Kuźnia, M.; Zygmunt-Kowalska, B.; Magiera, A.; Magdziarz, A. Utilization of Sunflower Husk Ash in the Production of Polyurethane Materials. *Energies* **2023**, *16*, 8080. <https://doi.org/10.3390/en16248080>

Academic Editor: Alberto Pettinau

Received: 27 November 2023

Revised: 8 December 2023

Accepted: 13 December 2023

Published: 15 December 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Polyurethanes are a group of materials widely used as insulating materials [1]. One of the most frequently chosen thermal insulation materials is rigid polyurethane foam (RPUF). Polyurethane foams are most often produced by the intensive mixing of two components: polyether or polyester polyol with polyisocyanate (toluene diisocyanate, methylenediphenylene) [2]. In addition, other ingredients are added such as blowing agents, which are responsible for the formation of closed cells, catalysts, and surfactants, which are used to unify the formed foam cells [3]. Apart from the relatively easy and quick synthesis of the material, RPUF is characterized by very good functional properties. In addition, RPUF is characterized by the lowest thermal conductivity coefficient of all available thermal insulation materials and has a very good biological and chemical resistance [4].

Due to the sustainable development implemented in many countries and the importance of environmental protection, plastics, including RPUF, are problematic. It has been estimated that by 2050, the weight of plastic in the oceans will exceed the total weight of

the fish living there. Therefore, the possibility for the partial replacement of petrochemical products with environmentally friendly and recycled materials should be pursued.

In accordance with the principle of the circular economy, polyurethane foams can be made more environmentally friendly by replacing some petrochemicals with waste e.g., fly ash, bio-based fillers [5,6] and other natural substances. The main problem with this approach is that often the natural materials used in RPUF technology negatively affect the properties of the foams. Therefore, it is very important to properly select the fillers. In order to increase, i.e., mechanical strength, the literature describes the use of fillers in the form of fibers, nanoparticles, and solid particles. Among the fibers described in the literature, synthetic or natural fibers can be distinguished. The group of synthetic fibers includes, among others, aramid fibers, which, due to their unique properties, positively affect the properties of polymeric materials [7]. Currently, however, more emphasis is placed on the use of natural fibers, which have a similar effect on the final properties of polyurethane composites but are safer for human health and the environment. Natural fibers described in the literature include jute, flax, betelnut fiber, banana fiber, and kenaf fiber [8,9]. Another group of fillers reported in the literature are nanofillers. The introduction of nanofillers to polyurethane foams results in the creation of both light and strong materials with good mechanical properties. The group of nanofillers used in the technology of rigid polyurethane foams includes nanosilica, nanocalcium carbonate, and nanoclay [10].

A simple and economical approach is to introduce particulate fillers into the RPUF system. These types of fillers improve the properties of the foams, and due to the fact that they are most often waste that requires management, they reduce the production cost of polyurethane materials. The literature describes the use of such fillers as talc, calcium carbonate, dolomite, egg shells, and various types of nut shells [1,11]. Ribeiro Da Silva et al. [12] described the possibility of using rice husk ash as a filler, which is another example of a particulate filler. It has been noted that this filler contains a large amount of silica. Additionally, even a small addition of rice husk ash has a positive effect on the physicochemical properties of polyurethane foams, i.e., thermal conductivity, density, and morphology. Kairytė et al. [13,14] described the possibility of using biomass ash as a filler in polyurethane composites. They found that the addition of this type of filler lowered the thermal conductivity of the materials as a result of structure modification. The biomass ash also had a beneficial effect on the mechanical properties of the foams [15].

This work proposes to apply two forms of filler: natural fibers derived from sunflower husks (SHs) and a particulate filler in the form of sunflower husk ash (SHA) into the RPUFs production. SHs are waste biomass generated in the food industry. They are a waste widely available due to the fact that sunflower oil is one of the most common types of cooking oil. Currently, SHs are mainly thermally recycled, as a result of which, SHA is formed [16]. This is an important topic from an energy standpoint, as it allows for the production of green energy. SHs are an excellent fuel that has a high energy value due to the fat content in its composition. Our work also points to opportunities to solve the problem of ash storage. SHs are a desirable filler in RPUF technology because they contain a large amount of cellulose (48.4%), one of the naturally occurring polymers. Due to the fact that it has hydroxyl groups in its structure, it is possible to reduce the amount of petrochemical substances during the production of RPUFs. The hydroxyl groups have a positive effect on the reactivity of the polyol mixture with filler and isocyanate. In addition, SHs contain a large amount of lignin (17.0%) and trace amounts of K, Ca, and Mg [15]. Lignin and cellulose are compounds that decompose at high temperatures (lignin at 280–500 °C and cellulose at 250–350 °C). Due to the fact that SHs contain large amounts of these compounds, it may also increase the thermal stability of the obtained composites [6,17]. However, in the studies presented so far, the effect of ash from SHs on the properties of RPUFs has not been analyzed. This is an important topic from the point of view of waste management because Poland is one of the largest producers of sunflower oil in the world. Therefore, a lot of waste is generated, which is then subjected to thermal conversion. In order to avoid ash storage, a good solution would be to use it as a filler in polyurethane foams.

2. Materials and Methods

2.1. Reagents for the Production of Rigid Polyurethane Foam

Polyurethane composites were prepared on the basis of the EKOPRODUR PM4032 system purchased from the PCC Group (Poland). The system for producing polyurethane foams consisted of a poly premix (component A) and an isocyanate (component B). Fillers were prepared for the synthesis of rigid polyurethane foams.

In the first stage of the research, SHs were dried at 105 °C in order to remove moisture from them. The drying process lasted about 24 h until a constant mass of dried husks was observed. The husks were then ground with the use of a laboratory grinder (IKA MultiDrive Control, Freiburg, Germany). SHA was obtained by the combustion of SHs at 550 °C. This process was carried out in accordance with the ISO 18122:2015 standard [18] “Solid biofuels—determination based on ash content” in a muffle furnace.

The synthesis of polyurethane composites began with component A, which was mixed with fillers to obtain a homogeneous mixture. The isocyanate (component B) was then added and mixed at 1200 rpm for about 8 s (until exotherm)—the details are in Table 1. The obtained polyurethane mixture was poured into molds and left for 48 h. The operation was repeated 4 times, and as a result, three foams with additives of 3% of SHA and 7% of SH (PU_3SHA7SH), 5% of both fillers (PU_5SHA5SH), 10% of SHA (PU_10SHA), and one reference foam without fillers (PU_REF) were obtained. All the foams were cut and prepared for testing in accordance with the standards.

Table 1. Formulations and material contents of RPUFs.

Components	PU_REF	PU_3SHA7SH	PU_5SHA5SH	PU_10SHA
Component A, g	60	60	60	60
Component B, g	72	72	72	72
SHA, g	-	4.39	7.32	14.64
SH, g	-	10.25	7.32	-

2.2. Characterization of Fillers and Rigid Polyurethane Foam Samples

Prior to the incorporation of the filler into the polymer matrix, both fillers were characterized using several methods. The LECO CHN 628 (LECO Corporation, Benton Harbor, MI, USA) device was used to determine the content of carbon, hydrogen, and nitrogen. The scanning electron microscope JEOL JSM5410 (JEOL, Peabody, MA, USA) was used to observe the structure of the fillers. In addition, in order to determine the size of the filler particles used in the synthesis of RPUFs, the laser diffraction method was used (Mastersizer 2000S device; Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK). In order to assess the chemical composition of the biomass and the ash from this biomass, the X-ray fluorescence (XRF) instrumental technique was used using tablets melted with the WD-XRF ZSX Primus II Rigaku lamp (Rh lamp) (Rigaku, Japan, Tokyo). This method uses a qualitative analysis of the spectrum by identifying spectral lines and determining their possible simultaneous occurrence. Using the SQX (Fundamental Parameter Method) calculation program, a semi-quantitative analysis was developed.

The dynamic viscosity of the polyol premix was determined using the Brookfield method on a Brookfield DV2T Viscometer (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Middleboro, MA, USA). The apparent density of the RPUFs was determined by geometric method according to ISO 845 [19]. The samples used in the tests had a volume of 100 cm³. The surface morphology, cell size distribution, and the influence of filler on the cellular structure were examined with a scanning electron microscope, JEOL JSM5410 (JEOL, Peabody, MA, USA). The closed-pore content was derived through SEM image analysis. The software developed quantified the black regions in the microphotographs, signifying open pores. Three microphotographs were scrutinized for each sample, and the mean value was established. The dimensional stability testing was performed according to ASTM D2126 [20]. The changes in linear dimensions and weight due to the exposure of the foams

to 70 °C were measured weekly for 7 weeks. The friability was determined on the basis of the ASTM C421 [21] procedure. The test consists of rotating the weighed samples in an oak box with cubes and weighing them after the process; the brittleness is determined from the difference in mass. Twelve cubic samples with dimensions of 25 × 25 × 25 mm were used in the tests. The biodegradability was determined in accordance with ASTM D5988 [22]. Weighed samples were stored in soil for 49 days. Every 7 days, they were removed, washed with distilled water, and reweighed. Biodegradability (% D) was calculated as the ratio of the difference in weight before and after soil residence. Additionally, the LECO CHN 628 (LECO Corporation, Benton Harbor, MI, USA) device measured the concentrations of C, H, and N in the samples kept in the soil. The initial sample dimensions were 100 × 50 × 25 mm. The hardness was measured as reported by ASTM D2240 [23] using the Shore HD3000 OO (Hildebrand, Germany). The sample used in the study had dimensions of 25 × 25 × 25 mm. In order to assess the thermal stability of the produced composites, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH Gerätebau GmbH, Selb, Germany)) were performed. The thermal stability of the samples was analyzed in platinum crucibles in an air atmosphere in the temperature range of 25–700 °C at a heating rate of 10 °C min^{−1}.

3. Results

3.1. Fillers Characteristics

The results of C, H, and N content measurements for SHA are shown in Table 2, while the results of this analysis for SHs have been researched and published in another paper [5]. The content of the analyzed elements is at a comparable level, as shown in other studies [16]. The carbon content in the fillers is an important parameter because it affects the flammability of the resulting polyurethane composites. SHA has a significantly lower carbon content than SHs. The content of the remaining compounds, hydrogen and nitrogen, is also lower for SHA. The decrease in the amount of the analyzed elements in SHA compared to raw husks is related to the combustion process, during which they are oxidized into CO₂, NO, or H₂O [24]. The most desirable fillers in polyurethane foam technology are those with the lowest possible C content. Such fillers can reduce the need for flame-retardant compounds. Therefore, the use of elemental content analysis in the study of fillers is important for evaluating the further properties of the foams.

Table 2. The elemental analysis of C, H, and N.

Filler	C, wt.%	H, wt.%	N, wt.%
SHA	4.56	1.04	0.17

Figure 1a,b show the microscopic structure of fillers. The presence of lignocellulosic structure fibers can be observed in the shredded SHs (Figure 1a). On the other hand, the ash from SHs is in the form of particles with a size of a few microns. The SEM image also shows ash clusters, which is a typical phenomenon during ash formation and indicates the presence of a sintering agglomeration process. In addition, this type of ash does not contain spherical particles, which are typical for coal ash.

In order to characterize the fillers, a study of the particle size distribution was carried out for both raw biomass (SHs) and ash from this biomass (SHA). The obtained results are presented in Figure 2a,b. In both types of fillers, the particle size distribution ranged between 0.200 and 1000 µm. However, in the case of SHs, particles with a size of 100–1000 µm accounted for the largest share. On the other hand, for SHA, such particles were almost non-existent, and for this type of filler, the largest number of particles was observed in the size range of 1–100 µm. Guo et al. [25] reported in their work that the size distribution of the fragments after comminution and the comminution process itself is correlated with the properties of the material. Biomass particles are needle-shaped after grinding due to the anisotropy in the spatial structure.

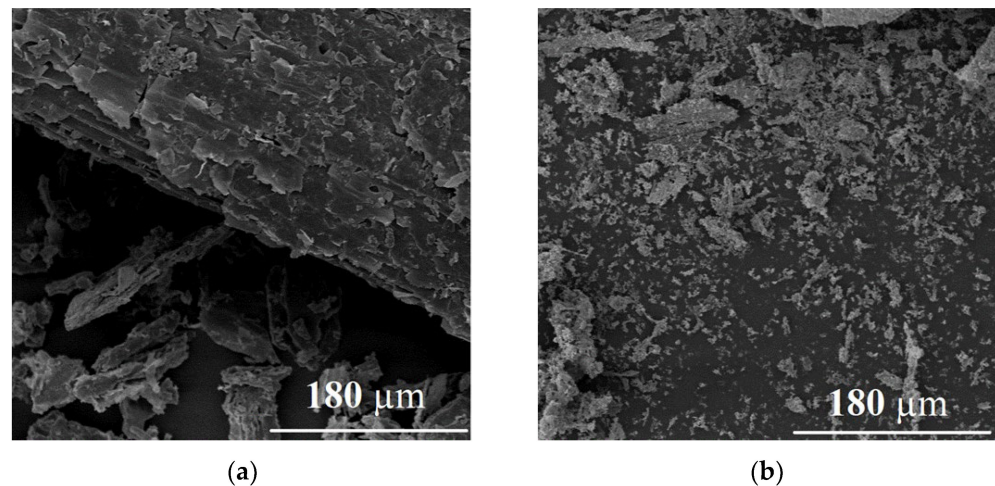


Figure 1. SH (a) and SHA (b) microphotography.

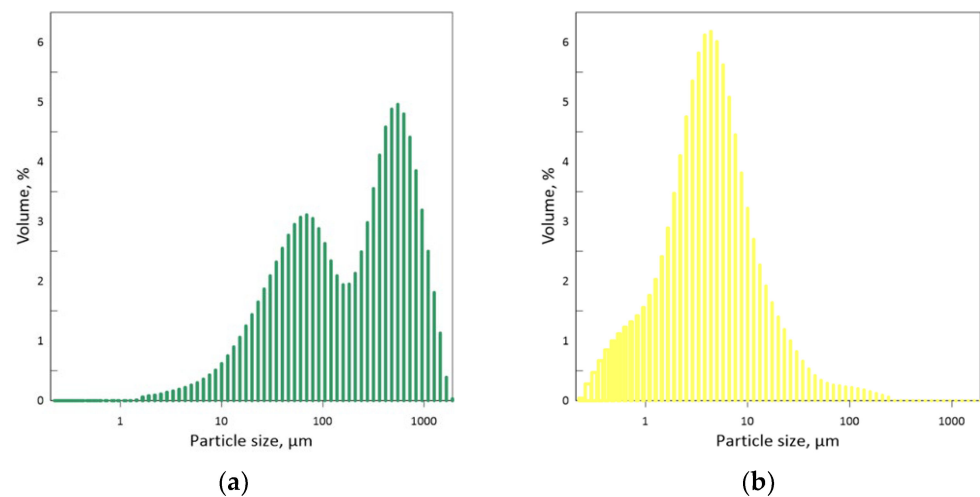


Figure 2. Particle size distribution of SHs (a) and SHA (b).

The chemical compositions of SHs and SHA determined by the XRF instrumental technique are presented in Table 3. The results are given in elementary form for individual filler components. Biomass ash (SHA) contained the highest content of potassium and calcium, 34.66% and 26.18%, respectively. Raw biomass (SH) samples also showed highest potassium and calcium concentrations of 42.98% and 16.82%, respectively. The obtained results confirm that the main elements in ashes from biomass are, among others, Ca and K [26–28].

Table 3. Chemical composition of SHs and SHA.

	K, %	Ca, %	Mg, %	S, %	P, %	Cl, %	Si, %	Al, %	Na, %	Fe, %	Cr, %
SH	42.98	16.82	5.52	3.12	2.03	0.67	0.57	0.22	0.18	0.12	-
SHA	34.66	26.18	2.71	2.94	1.28	1.07	0.51	0.17	-	1.74	0.46

3.2. Properties of Polyurethane Composites

The conducted research allowed us to assess the potential of the application of agricultural waste, such as SHs and ash from them, in rigid polyurethane foam technology. The assessment was based on basic tests such as apparent density, surface morphology, dimensional stability, brittleness, and hardness. Additionally, an analysis of the thermal stability and biodegradability was performed.

The results of viscosity are shown in Table 4. The highest viscosity value was obtained for the sample containing SHs and SHA in a ratio of 7:3. However, in all samples tested, the introduction of the filler increased the viscosity by more than 18 times compared to the pure polyol.

Table 4. Viscosity of polyol premix.

Filler	Dynamic Viscosity, mPa·s
Polyol	510
Polyol with 3% SHA and 7% SH	9840
Polyol with 5% SHA and 5% SH	9780
Polyol with 10% SHA	8740

3.2.1. Density and Cellular Morphology

Apparent density and cellular morphology are the basic properties of the RPUF that should be analyzed. Their values influence the other functional parameters of the material. The apparent density of rigid polyurethane foams increased when fillers were added, reaching values of 36.2 kg/m³ (PU_REF), 41.9 kg/m³ (PU_3SHA7SH), 43.5 kg/m³ (PU_5SHA5SH), and 44.9 kg/m³ (PU_10SHA). This was also reported by numerous studies in the literature [14,29–31]. Particularly noteworthy, however, is the fact that the apparent density for composites increased with the increase in the SHA filler. This may be due to the initially increasing lightness of the dynamic mixture with the filler, which was reported by other researchers [13,32].

The cellular structure is another crucial parameter determining the properties of foams. Particularly, the size of the cells and the thickness of the walls and ribs determine the mechanical and physical properties of RPUFs [33,34]. The structure of the obtained composites (size of cells and type: open or closed) depends on the viscosity of the reaction mixture, pressure, and temperature of the foaming process. Figure 3 shows that PU_REF foam had regular cells with thin ribs. With the increase in filler content, in particular SHA, the cells assumed irregular shapes and the thickness of the ribs increased. The increase in the concentration of fillers also caused an increase in the number of open cells (Table 5). Similar observations were noted by other researchers [35].

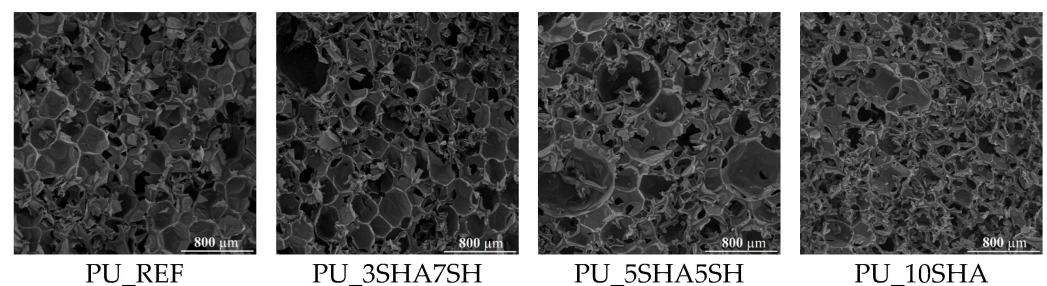


Figure 3. RPUF microphotographs.

Table 5. Horizontal cell diameter and closed-cell content of RPUFs.

Sample	Horizontal Cell Diameter, μm	Closed Cells Content, %
PU_REF	343 ± 0.3	90 ± 0.1
PU_3SHA7SH	314 ± 0.4	85 ± 0.9
PU_5SHA5SH	397 ± 0.2	87 ± 0.8
PU_10SHA	317 ± 0.5	83 ± 0.9

Figure 3 shows that the obtained polyurethane composites had a closed-cell structure with a slight tendency to open after adding fillers. The smaller diameter of the cells after the addition of fillers resulted from the fact that the mixture's viscosity increased and cell

expansion became more difficult. In addition, filler particles are an excellent place for the nucleation of new cells, which in turn leads to the formation of more cells with a smaller diameter. Only in the case of PU_5SHA5SH did the cell diameter increase, which may be due to the inadequate distribution of the filler in the polyurethane matrix.

3.2.2. Mechanical Properties

The change in the apparent density could affect the mechanical properties of the analyzed materials. Therefore, two basic properties were tested: the hardness of polyurethane composites and their friability. The addition of fillers in the form of SHs and SHA caused the deterioration of friability in relation to unmodified foam, for which this parameter was 4.5%, while for PU_10SHA, the brittleness value more than doubled and amounted to 10.8% (Table 6). However, it has been reported in the literature that composites with a friability of about 10% can be successfully used in the construction and packaging industries [35]. Similarly to friability, the hardness measured by the Shore OO method also deteriorated for foams with fillers compared to the reference foam. It was observed that SHs had a positive effect on this parameter because, for PU_3SHA7SH, which contained about 7% SH and only 3% SHA, the hardness was at a similar level as that of PU_REF. However, with the increase in the concentration of the SHA filler, the hardness decreased, and for the foam that contained 10% SHA, the hardness was lower by about 15% when compared to the basic foam. The decrease in hardness was related to the fact that the number of polyurethane bonds was reduced due to the formation of bonds with fillers. Bonds of this type are less durable than urethane bonds; therefore, the hardness decreases. Such observations were also reported by other scientists in their works [36].

Table 6. Hardness and friability of RPUFs.

Sample	Hardness Shore OO	Friability, %
PU_REF	75.1 ± 0.3	4.5 ± 0.1
PU_3SHA7SH	73.8 ± 0.4	5.8 ± 0.9
PU_5SHA5SH	67.8 ± 0.2	6.8 ± 0.8
PU_10SHA	63.5 ± 0.5	10.8 ± 0.9

Changes in the linear dimensions of length (Δl), width (Δb), thickness ($\Delta \rho$), and loss of mass (Δm) during the dimensional stability test are summarized in Table 7. Dimensional stability was tested by simulating the aging process at 70 °C in a laboratory dryer with forced airflow. The research was conducted over a period of seven weeks. Studies published so far indicate that the largest changes in the above-mentioned parameters occurred within 24 h and 72 h [35]. However, our research has shown that for this type of composite with SH and SHA fillers, the materials are stable for up to one week. However, the largest difference in the changes in dimensions and weight was noted after four weeks.

Table 7. Dimensional stability of RPUFs: length (Δl), width (Δb), thickness ($\Delta \rho$), and loss of mass (Δm).

Sample	Δl , %			Δb , %			$\Delta \rho$, %			Δm , %		
Weeks	1	4	7	1	4	7	1	4	7	1	4	7
PU_REF	−0.32	0.00	0.90	0.31	−3.99	7.75	3.71	9.52	−12.60	1.15	2.22	2.87
PU_3SHA7SH	0.46	0.72	1.15	0.65	2.39	8.87	0.05	7.00	10.97	2.14	3.51	4.76
PU_5SHA5SH	0.30	1.00	1.89	0.78	3.58	7.28	1.59	7.74	7.28	2.24	4.00	4.79
PU_10SHA	0.46	1.22	2.63	0.82	4.43	9.10	3.16	4.24	10.88	2.36	4.03	4.95

The analyzed parameters of the changes in linear dimensions and mass loss are very important in the context of using RPUFs as thermal insulation materials. They largely depend on the type of blowing agent used. Large changes in linear volumes can cause the plasticization of the polyurethane matrix as a result of dissolving blowing agents in

it [37]. Linear dimensions in the aging process can change in two different ways: the so-called shrinkage of the material, marked in the table below with the symbol “—”, i.e., reducing linear dimensions, and the second change is increasing linear dimensions. In Table 7, it can be seen that the reduction in linear dimensions applied only to foam not modified with fillers (PU_REF). This is a very unfavorable phenomenon because it could cause the shrinkage of, e.g., building insulation, and the loss of the original purpose of the insulation material. Therefore, despite the fact that foams modified with fillers show greater changes in dimensions, the use of fillers eliminates the effect of the so-called shrinkage of foams at elevated temperatures. The weight loss is related to ongoing changes, i.e., water evaporation or material degradation. The weight loss for materials with fillers was greater than for unmodified foam by about 40%. However, the weight loss is not influenced by the type and concentration of the filler, because the results of weight loss for RUPFs with fillers were similar.

3.2.3. Biodegradability

Due to the introduction of biodegradable fillers in the form of husks and ash from SHs to the analyzed polyurethane composites, their impact on the biodegradation process in soil was investigated. The tested composites were placed in the soil for eight weeks and the mass loss and contents of the elements carbon, hydrogen, and nitrogen were determined. The results are shown in Figure 4.

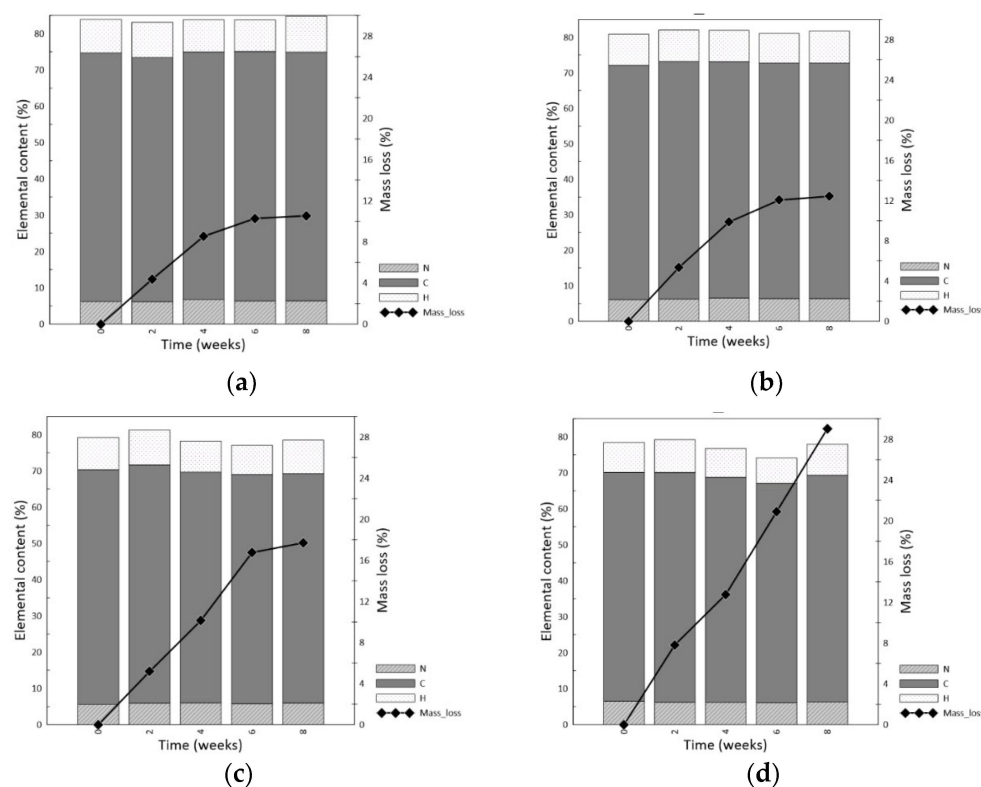


Figure 4. Biodegradability of PU_REF (a), PU_3SHA7SH (b), PU_5SHA5SH (c), and PU_10SHA (d).

The obtained tests show that the content of elements in the case of foams modified with fillers changes with the time of the residence of the materials in the soil. In contrast, the reference foam hardly shows these changes. The impact of the introduction of biofillers can be clearly seen after losing weight. The greatest weight loss was noted for PU_10SHA (about 30%), while for PU_REF, only 10% of the weight was lost after eight weeks. Borowicz et al. [38] analyzed the impact of reducing the amount of petrochemical polyol and replacing it with bio-polyol produced from white mustard seeds on the biodegradability of

RPUFs. They also indicate in their article the positive impact of introducing biodegradable substances into foams on the process of their decomposition in the soil.

3.2.4. Thermal Analysis

The degradation resistance of RPUFs at elevated temperatures is important in the context of the use of these materials in various industries. Therefore, the effect of fillers (SHs, SHA) on thermal stability was evaluated by thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The obtained results are shown in Figure 5a,b.

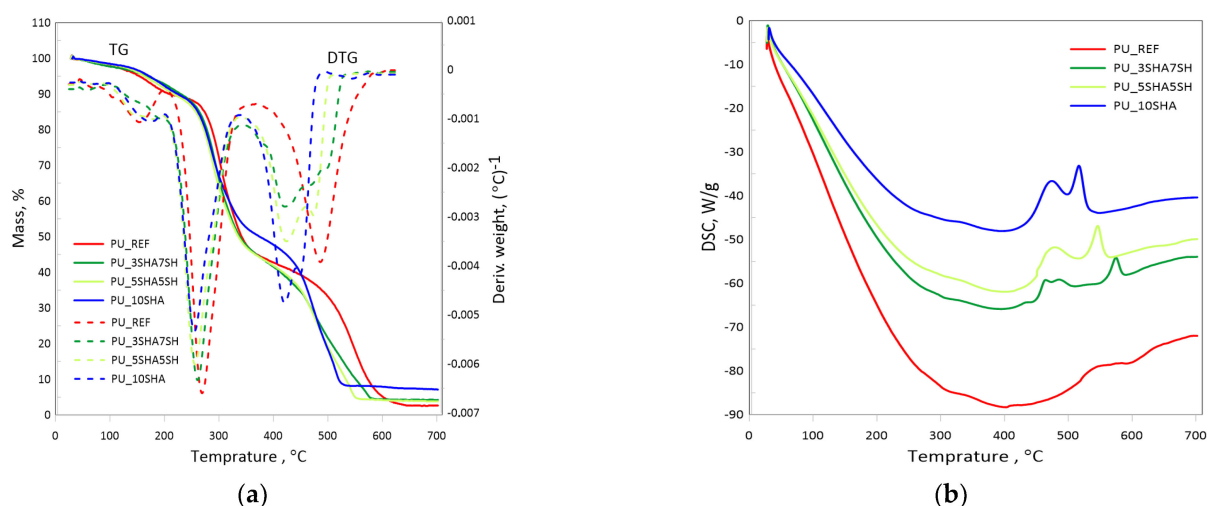


Figure 5. TG curves and DTG curves (a) and DSC curves (b) of RPUFs.

The TG curves (Figure 5a) show a slight weight loss at about 50 °C, which is confirmed by the DTG curve. A large percentage of the weight loss for all samples at this temperature is related to the migration of the blowing agent enclosed in the polyurethane matrix to the environment. Initially, up to the temperature of 250 °C, higher thermal resistance was observed for foams with fillers. The largest mass loss for foams with fillers was in the range of 200–550 °C, while for PU_REF, the largest mass loss was recorded at temperatures of 200–600 °C. In these temperature ranges, the urethane bonds break and the isocyanate rings degrade. The higher rate of the degradation of foams with fillers at higher temperatures resulted from the decomposition of organic substances contained in the fillers (Table 8). SHs consist mainly of cellulose, hemicellulose, and lignin. Cellulose and hemicellulose degrade at temperatures of 240–350 °C, while lignin degrades at 280–500 °C [39].

Table 8. Thermal degradation parameters of RPUFs.

Sample	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C	T _{50%} , °C	T _{DTGmax} , °C
PU_REF	154	209	342	665
PU_3SHA7SH	167	230	338	626
PU_5SHA5SH	163	216	336	661
PU_10SHA	172	225	374	557

On the DSC curve (Figure 5b), three peaks could be observed—one endothermic and two smaller exothermic ones. Based on the curves, it can be concluded that in the case of foams with fillers, the exothermic effects prevailed and were significantly higher than for the reference foam. For PU_REF on the DSC curve, there are no such distinguishing exothermic effects as for foams with fillers. The effects on the curve were related to various transformations taking place in the analyzed materials under the influence of temperature. The first effect was related to the diffusion of the blowing agent. The second effect is associated with the degradation of bonds and the reaction of OH groups with NCO groups and also with the degradation of organic substances derived from fillers.

4. Conclusions

The influence of waste from the food industry and the thermal utilization of biomass on the properties of rigid polyurethane foams was investigated. Elemental analysis showed that SHs have more than ten times the carbon content of SHA. SHs also had a higher nitrogen and hydrogen content than SHA. The SH biomass contained larger particles (100–1000 μm) than the ash from this biomass (10–100 μm). The morphology showed that the structure of SHs was developed and had longitudinal fibers, while in SHA, no spherical particles, which are typical for coal ash, were observed. The XRF analysis showed that the raw biomass mainly contained K (43.0%) and Ca (16.8%). Similarly, the ash from this biomass also contained the same inorganic compounds K (34.7%) and Ca (26.2%). In the second stage, the influence of the fillers used on the most important properties of the foams was examined. It was found that the filler amplified the apparent density value. The highest value of the apparent density was characteristic of PU_10SHA foam (44.9 kg/m^3), whereas PU_REF had an apparent density of (36.2 kg/m^3). The fillers also caused a modification in the structure of the foams, which was characterized by lower homogeneity, a smaller cell diameter, and thicker ribs. The mechanical properties deteriorated, the brittleness of foams with fillers maximally doubled, and the hardness decreased. On the other hand, the fillers contributed to the improvement in dimensional stability by eliminating the unfavorable phenomenon of the so-called “shrinkage” of foams that was observed only for PU_REF. The positive effect of fillers was also observed in the case of thermal stability up to 250 °C. RPUFs are usually used at these temperatures. In addition, fillers increased the rate of foam biodegradation. For PU_REF, the weight loss after seven weeks was about 10%, while for PU_10SHA, the weight loss over the same period was about 30%.

In conclusion, it was found that the addition of SHs and SHA fillers had a positive effect on most properties of RPUFs. Therefore, these fillers can be successfully used in the synthesis of foams.

Author Contributions: Conceptualization, P.Z., B.Z.-K., A.M. (Aneta Magdziarz) and M.K.; methodology, P.Z., B.Z.-K. and M.K.; investigation, P.Z., B.Z.-K., M.K. and A.M. (Aneta Magdziarz); resources, P.Z., B.Z.-K. and M.K.; writing—original draft preparation, P.Z., B.Z.-K., A.M. (Aneta Magdziarz) and M.K.; writing—review and editing, P.Z., B.Z.-K., M.K., A.M. (Anna Magiera) and A.M. (Aneta Magdziarz); visualization, P.Z. and M.K.; supervision, M.K. and A.M. (Aneta Magdziarz). All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was funded by the Ministry of Science and Higher Education, Poland (grant AGH-UST no 16.16.110.663).

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author. The data are not publicly available due to privacy.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

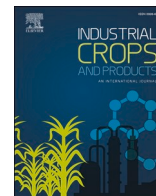
References

1. Członka, S.; Strąkowska, A.; Kairytė, A. Effect of walnut shells and silanized walnut shells on the mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams. *Polym. Test* **2020**, *87*, 106534. [[CrossRef](#)]
2. Brondi, C.; Di Maio, E.; Bertucelli, L.; Parenti, V.; Mosciatti, T. Competing bubble formation mechanisms in rigid polyurethane foaming. *Polymer* **2021**, *228*, 123877. [[CrossRef](#)]
3. Berardi, U.; Madzarevic, J. Microstructural analysis and blowing agent concentration in aged polyurethane and polyisocyanurate foams. *Appl. Therm. Eng.* **2020**, *164*, 114440. [[CrossRef](#)]
4. Xu, G.; Zhang, X.; Qing, Q.; Gong, J. A nonlinear constitutive model of rigid polyurethane foam considering direction-dependence and tension–compression asymmetry. *Constr. Build. Mater.* **2022**, *339*, 127540. [[CrossRef](#)]
5. Głowacz-Czerwonka, D.; Zakrzewska, P.; Oleksy, M.; Pielichowska, K.; Kuźnia, M.; Telejko, T. The influence of biowaste-based fillers on the mechanical and fire properties of rigid polyurethane foams. *Sustain. Mater. Technol.* **2023**, *36*, e00610. [[CrossRef](#)]
6. Zakrzewska, P.; Zygmunt-Kowalska, B.; Kuźnia, M.; Szajding, A.; Telejko, T.; Wilk, M. Biomass Origin Waste as Activators of the Polyurethane Foaming Process. *Energies* **2023**, *16*, 1354. [[CrossRef](#)]
7. Agrawal, A.; Kaur, R.; Walia, R.S. PU foam derived from renewable sources: Perspective on properties enhancement: An overview. *Eur. Polym. J.* **2017**, *95*, 255–274. [[CrossRef](#)]

8. Gu, R.; Sain, M.M.; Konar, S.K. A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *42*, 273–279. [\[CrossRef\]](#)
9. Kuranska, M.; Prociak, A. Porous polyurethane composites with natural fibres. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 299–304. [\[CrossRef\]](#)
10. Estravis, S.; Tirado-Mediavilla, J.; Santiago-Calvo, M.; Ruiz-Herrero, J.L.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Rigid polyurethane foams with infused nanoclays: Relationship between cellular structure and thermal conductivity. *Eur. Polym. J.* **2016**, *80*, 1–15. [\[CrossRef\]](#)
11. Zieleniewska, M.; Leszczyński, M.K.; Szczepkowski, L.; Bryskiewicz, A.; Krzyżowska, M.; Bień, K.; Ryszkowska, J. Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *132*, 78–86. [\[CrossRef\]](#)
12. Ribeiro Da Silva, V.; Mosiewicki, M.A.; Yoshida, M.I.; Coelho Da Silva, M.; Stefani, P.M.; Marcovich, N.E. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash II: Mechanical characterization. *Polym. Test* **2013**, *32*, 665–672. [\[CrossRef\]](#)
13. Kairytė, A.; Członka, S.; Boris, R.; Vėjelis, S. Vacuum-based impregnation of liquid glass into sunflower press cake particles and their use in bio-based rigid polyurethane foam. *Materials* **2021**, *14*, 5351. [\[CrossRef\]](#)
14. Kairytė, A.; Członka, S.; Šeputytė-Jucikė, J.; Vėjelis, S. Impact of Sunflower Press Cake and Its Modification with Liquid Glass on Polyurethane Foam Composites: Thermal Stability, Ignitability, and Fire Resistance. *Polymers* **2022**, *14*, 4543. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
15. Kairytė, A.; Kizinievič, O.; Kizinievič, V.; Kremensas, A. Synthesis of biomass-derived bottom waste ash based rigid biopolyurethane composite foams: Rheological behaviour, structure and performance characteristics. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2019**, *117*, 193–201. [\[CrossRef\]](#)
16. Patiño, A.A.B.; Lassalle, V.L.; Horst, M.F. Magnetic hydrochar nanocomposite obtained from sunflower husk: A potential material for environmental remediation. *J. Mol. Struct.* **2021**, *1239*, 130509. [\[CrossRef\]](#)
17. Väisänen, T.; Haapala, A.; Lappalainen, R.; Tomppo, L. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. *Waste Manag.* **2016**, *54*, 62–73. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
18. ISO 18122:2022; Solid Biofuels—Determination of Ash Content. ISO: Geneva, Switzerland, 2022.
19. PN-EN ISO 845:2010; Porous Plastics and Rubbers—Determination of Apparent Density. ISO: Geneva, Switzerland, 2010.
20. ASTM D2126-10(2019); Standard Test Method for Response of Rigid Cellular Plastics to Thermal and Humid Aging. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2019.
21. ASTM C421-08(2020); Standard Test Method for Tumbling Friability of Preformed Block-Type and Preformed Pipe-Covering-Type Thermal Insulation. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2020.
22. ASTM D5988-18; Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2018.
23. ASTM D2240-15; Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2021.
24. Bala-Litwiniak, A.; Zajemska, M. Computational and experimental study of pine and sunflower husk pellet combustion and co-combustion with oats in domestic boiler. *Renew. Energy* **2020**, *162*, 151–159. [\[CrossRef\]](#)
25. Guo, Q.; Chen, X.; Liu, H. Experimental research on shape and size distribution of biomass particle. *Fuel* **2012**, *94*, 551–555. [\[CrossRef\]](#)
26. Sieradzka, M.; Mlonka-Mędrala, A.; Magdziarz, A. Comprehensive investigation of the CO₂ gasification process of biomass wastes using TG-MS and lab-scale experimental research. *Fuel* **2022**, *330*, 125566. [\[CrossRef\]](#)
27. Vassilev, S.V.; Baxter, D.; Andersen, L.K.; Vassileva, C.G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel* **2013**, *105*, 40–76. [\[CrossRef\]](#)
28. Weber, K.; Quicker, P. Properties of biochar. *Fuel* **2018**, *217*, 240–261. [\[CrossRef\]](#)
29. Barczewski, M.; Kurańska, M.; Sałasińska, K.; Michałowski, S.; Prociak, A.; Uram, K.; Lewandowski, K. Rigid polyurethane foams modified with thermoset polyester-glass fiber composite waste. *Polym. Test* **2020**, *81*, 106190. [\[CrossRef\]](#)
30. Hou, L.; Li, H.; Liu, Y.; Niu, K.; Shi, Z.; Liang, L.; Yao, Z.; Liu, C.; Tian, D. Synergistic effect of silica aerogels and hollow glass microspheres on microstructure and thermal properties of rigid polyurethane foam. *J. Non Cryst. Solids* **2022**, *592*, 121753. [\[CrossRef\]](#)
31. Li, T.T.; Liu, P.; Wang, H.; Dai, W.; Wang, J.; Wang, Z.; Shiu, C.-W.; Lin, J.H. Preparation and characteristics of flexible polyurethane foam filled with expanded vermiculite powder and concave-convex structural panel. *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *12*, 1288–1302. [\[CrossRef\]](#)
32. Miedzińska, K.; Członka, S.; Strąkowska, A.; Strzelec, K. Biobased polyurethane composite foams reinforced with plum stones and silanized plum stones. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 4757. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
33. Dolomanova, V.; Jens, C.M.R.; Jensen, L.R.; Pyrz, R.; Timmons, A.B. Mechanical properties and morphology of nano-reinforced rigid PU foam. *J. Cell. Plast.* **2011**, *47*, 81–93. [\[CrossRef\]](#)
34. Yan, D.; Xu, L.; Chen, C.; Tang, J.; Ji, X.; Li, Z. Enhanced mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foam composites containing graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 1107–1114. [\[CrossRef\]](#)
35. Paciork-Sadowska, J.; Borowicz, M.; Isbrandt, M.; Czupryński, B.; Apiecione, Ł. The use of waste from the production of rapeseed oil for obtaining of new polyurethane composites. *Polymers* **2019**, *11*, 1431. [\[CrossRef\]](#)

36. Husainie, S.M.; Deng, X.; Ghalia, M.A.; Robinson, J.; Naguib, H.E. Natural fillers as reinforcement for closed-molded polyurethane foam plaques: Mechanical, morphological, and thermal properties. *Mater. Today Commun.* **2021**, *27*, 102187. [[CrossRef](#)]
37. Modesti, M.; Adriani, V.; Simioni, F. Chemical and physical blowing agents in structural polyurethane foams: Simulation and characterization. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, *40*, 2046–2057. [[CrossRef](#)]
38. Borowicz, M.; Paciorek-Sadowska, J.; Lubczak, J.; Czupryński, B. Biodegradable, flame-retardant, and bio-based rigid polyurethane/polyisocyanurate foams for thermal insulation application. *Polymers* **2019**, *11*, 1816. [[CrossRef](#)]
39. Yu, K.; Zhang, Z.; Liang, J.; Liang, C. Natural biomass-derived porous carbons from buckwheat hulls used as anode for lithium-ion batteries. *Diam. Relat. Mater.* **2021**, *119*, 108553. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.



Effect of the silanization process on the fire resistance and thermal properties of closed-cell foams with sunflower husk ash

Patrycja Zakrzewska^a, Beata Zygmunt-Kowalska^a, Kinga Pielichowska^b,
Katarzyna Nowicka-Dunal^b, Tadeusz Telejko^a, Monika Kuźnia^{a,*}

^a AGH University of Krakow, Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, Department of Heat Engineering and Environment Protection, Mickiewicza 30 Av., Krakow 30-059, Poland

^b AGH University of Krakow, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Biomaterials and Composites, Mickiewicza 30 Av., Krakow 30-059, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Rigid polyurethane foam
Flammability
Fire safety
Silanization
Recycling
Thermal insulation

ABSTRACT

The topics covered in this paper are relevant to the further development of polyurethane materials and propose a new method for producing sustainable and innovative foams. In this study, the effect of filler silanization on the flammability and thermal stability of rigid polyurethane foam (RPUF) was investigated. The RPUF composites study was preceded by an analysis of sunflower husk ash (SHA). Thermal decomposition behaviour and particle size distribution were carried out for the SHA samples. More, the elemental composition and structure of the fillers were investigated. The use of silanization of the filler results in homogenization of its structure. Sunflower husk ash has higher characteristic melting points than most biomass ashes and good thermal stability. The foam flammability results were preceded by an analysis of density and cell morphology. The use of silanized filler in RPUFs results in a homogenized structure and a 14 % reduction in apparent density. A wide range of tests were carried out as part of the flammability tests, which included: limiting oxygen index (LOI), gross calorific value, cone calorimeter, and optical density test. Additionally, thermal analysis methods were used to investigate the thermal stability of the foams. Flammability tests carried out confirm the positive effect of filler silanization on flammability. Heat release during combustion is reduced by 10 % and the release of toxic gases is also reduced. On the other hand, the thermal stability results are similar for foam with unmodified filler and those with silanized ash. Based on the comprehensive flammability and smoke results, a trend towards improved flame-retardant properties of RPUFs was observed.

1. Introduction

Rigid polyurethane foams (RPUFs) are most often used in areas such as construction, piping, and refrigeration (Liu et al., 2024; Qian et al., 2019; Vo et al., 2022). Polyurethane foam has many advantages and its greatest advantage is low thermal conductivity. That's why it is currently used in the construction industry as a thermal insulation material. Presented data show that buildings are responsible for 32 % of global energy consumption, 51 % of electricity consumption, and 33 % of carbon dioxide emissions (Hou et al., 2022; Paulos and Berardi, 2020). In order to reduce the above, high-performance thermal insulation materials are being sought. On the other hand, among the biggest disadvantages of RPUFs, low thermal stability, and high flammability are mentioned (Ciecierska et al., 2016; Yan et al., 2012). High flammability of polyurethane foams is dangerous for both humans and the

environment. When RPUFs are burned, fumes, and toxic gases (NH₃, CO, and HCN) are released into the environment. These compounds are also deadly to humans (Liu et al., 2022; Tian et al., 2018). For this reason, all materials used in construction should have an appropriate flammability class. According to EN 13501-1 (CEN, 2018) which deals with the classes of reaction to fire of various construction and finishing materials in buildings, walls including insulation should have a flammability class of A1 (materials that are unreactive to fire) or A2 (materials that are practically unreactive to fire). Polyurethane foams are also used as thermal barriers, so they should exhibit adequate thermal stability. Detailed guidelines for the various parameters that the foams should meet are written in standard EN 16 165:2008 (CEN, 2008).

Chemical flame retardant compounds are added to the polymer synthesis to achieve the most desirable flammability classes. Flame retardants (FR) include inorganic agents (metal hydroxides, phosphorus,

* Corresponding author.

E-mail address: kuznia@agh.edu.pl (M. Kuźnia).

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118941>

Received 28 March 2024; Received in revised form 31 May 2024; Accepted 6 June 2024

Available online 11 June 2024

0926-6690/© 2024 Published by Elsevier B.V.

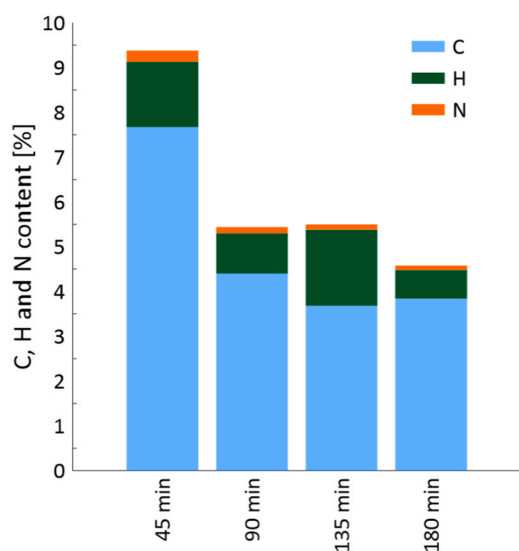


Fig. 1. C, H, and N content in SHA for different combustion time.

Table 1
Characteristics of rigid polyurethane foams.

Symbol	Component A [g]	Component B [g]	SHA [g]	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si [% wt.]	Description
PU_0	60	72	14.60	-	rigid polyurethane foam with 10 % addition of sunflower husk ash
PU_1	60	72	14.64	1	rigid polyurethane foam with 10 % sunflower husk ash silanized with 1 % solution
PU_3	60	72	14.64	3	rigid polyurethane foam with 10 % sunflower husk ash silanized with 3 % solution

and boron compounds, antimony), halides (bromides, chlorides), and nitrogen- and phosphorus-based compounds (Mensah et al., 2022). Halogenated agents have been withdrawn from use as FR in polyurethane foam due to their negative effects on human health and the environment. At present, nitrogen and phosphorus-based compounds such as guanidine phosphate and melamine cyanurate are mainly used for flame retardant foams (Yuan et al., 2023). Many studies are also available on the use of inorganic fillers to improve fire resistance. Among the most popular materials is aluminum hydroxide, which has high stability and low toxicity - during combustion, the substance releases water into the gas phase, forming a ceramic protective layer on the polymer surface (Lee et al., 2022). Other substances which have high stability, availability and low cost are used, including calcium carbonate, expandable graphite, talc, montmorillonite, and silica (Agrawal and Kaur, 2019; Aydoğan et al., 2023; Członka et al., 2020; Hejna, 2021; Muhammed Raji et al., 2023; Piszczyk et al., 2014).

The hydrophilic nature of most fillers results in low adhesion to the polymer matrix (Lala et al., 2018). Consequently, this causes a disruption of the rigid polyurethane structure and a deterioration of its properties.

Several studies have been carried out to chemically modify the filler surface to improve its compatibility with the polymer (Cichosz and Masek, 2019, 2020). The most common method is silanization. Członka et al. (Członka et al., 2020) silanized the nut shells before adding to RPUF. The authors showed that the silanization process primarily improved the mechanical properties (higher compressive strength, improved flexural strength, and higher impact strength). Miedzinska et al. (Miedzinska et al., 2021) applied silanized plum stones as a modifier of polyurethane foam and showed mainly improved mechanical properties and thermal stability of the composites. In contrast, Sture et al. (Sture et al., 2021) did not observe an improvement in the final properties of the polyurethane composite after the application of the silanized modifier. However, the authors reported better dispersion of the filler in the polyol and no agglomerate formation after surface treatment of the additive.

Sunflower husk ash, due to its activation of the foaming process, as shown by Zakrzewska et al. (Zakrzewska et al., 2023) is a promising filler that can be silanized to further improve the properties of the final polyurethane material. It should be noted that SHA is a common agricultural waste. According to the Food and Agriculture Organization (FAO) of the United Nations, the global sunflower production in 2020 was 59 million tons. Sunflower husks constitute 50 % of the sunflower mass, posing a significant challenge worldwide in terms of waste management. The proper disposal and utilization of such waste are critical issues that need to be addressed. Sunflower husks are currently managed in a variety of ways: added to animal feed, used to produce oil, but also composted and then used as fertilizer. However, the most common application of sunflower hulls is for energy generation (Kazmi et al., 2023; Turzyński et al., 2021). This produces a byproduct of combustion, namely ash, which needs to be managed. Sunflower husk ash is a valuable filler in RPUFs that activates all the foaming during their synthesis (Zakrzewska et al., 2023). Additional surface modification of this filler can help improve thermal performance and reduce flammability.

This paper presents a novel application of silanized sunflower husk ash as a flame retardant in the synthesis of polyurethane foam. A review of the literature showed that sunflower husk ash has been used as a filler in the formation of various polyurethane composites, while its effect on the properties of rigid polyurethane foam has not yet been studied. In addition, the additional surface modification of ash is a new topic in the field of polyurethane foams. Therefore, in our work, the silanization process of sunflower husk ash has been extensively studied for its effect on physicochemical properties and fire resistance. It is assumed that the addition of silanized ash will reduce flammability and have a positive effect on the thermal and physical properties of RPUFs. Additional this paper to a new direction in the management of agricultural waste for the production of materials with enhanced functionality, bringing the thermal insulation materials sector closer to sustainability.

2. Materials and methods

2.1. Characteristics of fillers

Sunflower husk (SH), which is one of the waste product from the production of sunflower oil, was used in the study. The sunflower husks burned to produce ash from them (SHA). The SH thermal conversion process was carried out in an electric furnace, and the combustion time was optimized for the lowest carbon content in SHA. Husks was burned for 45 minutes, 90 minutes, 135 minutes, and 180 minutes. Then the content of carbon, hydrogen, and nitrogen was analyzed on a LECO CHN 628. As can be seen in Fig. 1, the most favorable combustion time was 135 minutes.

In order to improve the adhesion between the ash particles and the polyurethane matrix, a toluene silanization process was applied (Sroka et al., 2016; Zygmunt-Kowalska et al., 2022). The ash was dried at 105°C for 15 hours, when a moisture content of 0.3 % was reached, and then

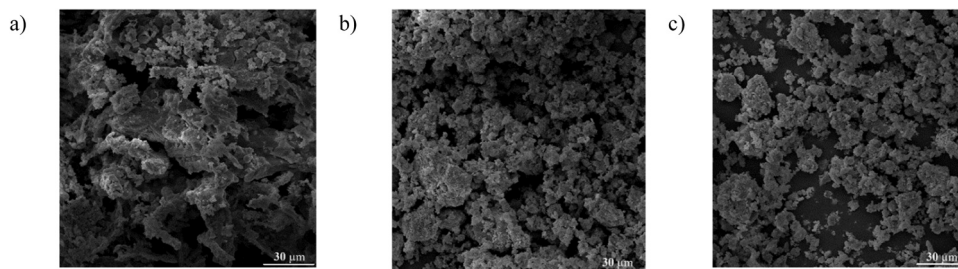


Fig. 2. Structure of fillers: SHA (a), silanized with 1 % SHA solution (b), silanized with 3 % solution (c).

Table 2

Metallic element content of SH and SHA.

	SH	SHA
Zn [mg/kg]	27.8	678.0
Cu [mg/kg]	12.0	323.0
Pb [mg/kg]	-	2.8
Ni [mg/kg]	7.1	69.3
Cr [mg/kg]	14.5	574.0
Co [mg/kg]	0.4	4.5
Mn [mg/kg]	9.7	334.0
V [mg/kg]	-	2.3
Ba [mg/kg]	1.9	53.9
Mo [mg/kg]	-	8.2
B [mg/kg]	14.0	498.0

Table 3

Characteristic melting temperatures of SHA.

	SHA
Shrinking starting temperature (SST) [°C]	730
Deformation temperature (DT) [°C]	1110
Hemisphere temperature (HT) [°C]	>1500
Flow temperature (FT) [°C]	>1500

cooled in a desiccator. The silanization process began by mixing water and toluene on a magnetic stirrer for 15 minutes. After this time, [3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane silane ($C_9H_{23}NO_3Si$) was added to carry out the hydrolysis process for 1 hour at 23°C. Ash made from sunflower husks was then added to the hydrolyzed silane. The reaction of ash with silane was carried out for 24 hours at 23°C. After this time, to get rid of the silane that did not react with the ash, the ash was washed three times with toluene. The final step was to dry the silanized ash for 15 hours at 105°C. The foams were prepared for the content of silane equal to 1 % and 3 % by weight of ash. Three different samples were analyzed, each containing 10 % of sunflower husk ash filler: a sample with 10 % addition of non-silanized filler (PU_0), a sample with 10 % addition of silanized filler in a 1 % solution (PU_1) and a sample with 10 % addition of silanized filler in a 3 % solution (PU_3).

2.2. Modified rigid polyurethane foams

Rigid polyurethane foams were produced using EKOPRODUR PM4032 product (PCC Group, Brzeg Dolny, Poland), which consists of a polyol (Component A) and an isocyanate (Component B). Polyurethane foams were further modified with SHA and silanized SHA, resulting in polyurethane composites as presented in Table 1.

2.3. Methods

A comprehensive analysis of the filler was carried out. Structure observation was performed using a JEOL JSM5410 scanning electron microscope (JEOL, Peabody, MA, USA). The thermal decomposition

behaviour of SHA was studied using a thermogravimetric (TGA) analyzer Discovery TGA 550 (TA Instruments, New Castle, DE, USA). Samples placed in a platinum crucible were heated from ambient temperature to 700 °C at a heating rate of 10 K/min in an air atmosphere. The particle size distribution of the filler was obtained using a HORIBA LA-300 laser particle scattering analyzer in accordance with ISO 13320: 2020. The chemical composition of ashes was determined by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES). In addition, the characteristic ash melting temperatures were determined: shrinking starting temperature (SST), deformation temperature (DT), hemisphere temperature (HT), and flow temperature (FT). Measurements were carried out in accordance with the CEN/TR 15404:2010 using high-temperature microscopy. In the filler tests, all measurements were repeated three times to confirm the results.

Initially, the density of rigid foams was determined in accordance with ISO 845. The apparent density was measured for three samples. The surface morphology and correlation between SHA and polymer matrix were analyzed using scanning electron microscope (JEOL JSM5410) images. To investigate the effect of silanization on the flammability of the polyurethane composite, a series of studies were carried out. The limiting oxygen index (LOI) was measured by ISO 4589-2: 2017. The specimens used in the test were cuboids with dimensions 150 mm × 10 mm × 10 mm. Fire reaction tests were carried out using an isoperibolic calorimeter (LECO AC500). Measurement was performed according to ISO 1716:2018. A cone calorimeter was used to investigate the burning behaviour of the materials and smoke production. Tests were conducted in line with ISO 5660. An optical density test was carried out in a test chamber according to ISO 5659. In the test heat radiation was 50 kW/m². Additionally, thermal analysis methods were used to investigate the thermal stability of the foams. All tests to assess the use of filler silanization on flammability were carried out for three samples of the same type of material. Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out in the oxygen atmosphere using a Discovery TGA 550 (TA Instruments, New Castle, DE, USA). Measurements covered the temperature range: 20–700 °C and a heating rate of 10 K/min. The residue at 700 °C and decomposition temperatures ($T_5\%$, $T_{10}\%$, $T_{50}\%$) were determined. TGA was carried out three times for each sample.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of sunflower husk ash

Fig. 2 shows the microstructure of SHA before the silanization process (Fig. 2a) and after the silanization process (Figs. 2b, 2c). Analyzing the images, the increase in silane concentration has no direct effect on the external structure of the fillers. On the other hand, there is a noticeable difference between the structure of the unmodified and modified filler. Due to the attachment of silane groups to the surface of the filler, the structure is smoother and more homogeneous. Miedzińska et al. (Miedzińska et al., 2021) observed a similar effect for silanized plum stones.

Table 2 shows the elemental composition of SH before the combustion process and the composition of the combustion by-product - SHA.

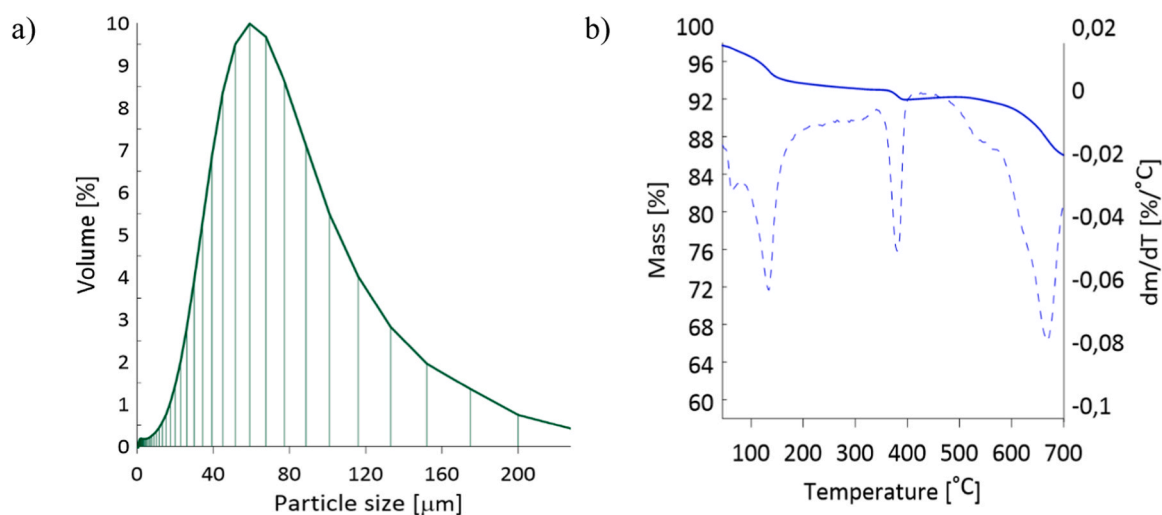


Fig. 3. Particle size distribution (a) thermogravimetry analysis results (b) of SHA.

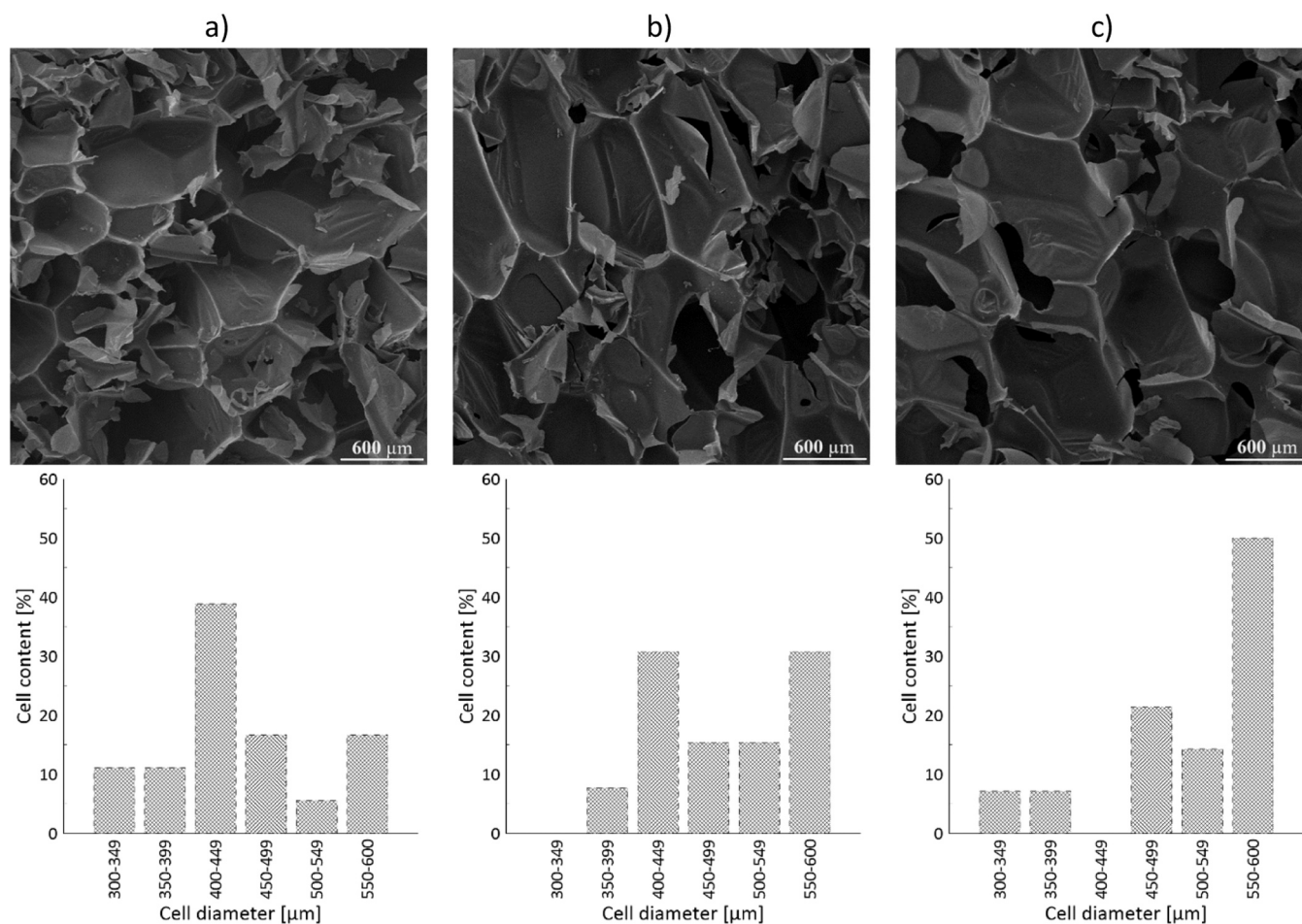


Fig. 4. Structure and cell diameter of RPUFs: PU_0 (a), PU_1 (b), PU_3 (c).

The chemical compositions of the two analyzed substances differ significantly. In the case of SH, the elements Zn, Cr, and B are dominant. In the case of SHA, elements that do not appear in the raw husks include Pb, V, and Mo. In addition, the mass content of other elements increases in ash from 9 to 37 times relative to SH. The change in the composition of sunflower hulls after burning is due to the thermal degradation of the chemical compounds. Sunflower hulls are mainly composed of proteins,

fats, cellulose, and minerals. During the combustion process, organic compounds such as proteins are denatured, cellulose, and fats are oxidized. On the other hand, ash consists mainly of non-flammable minerals and organic residues. Volatile substances are also lost during combustion.

In SHA, Zn, Cr, and B are the most abundant. The contents of Mn and Cu also have a significant value in the composition of ash. According to

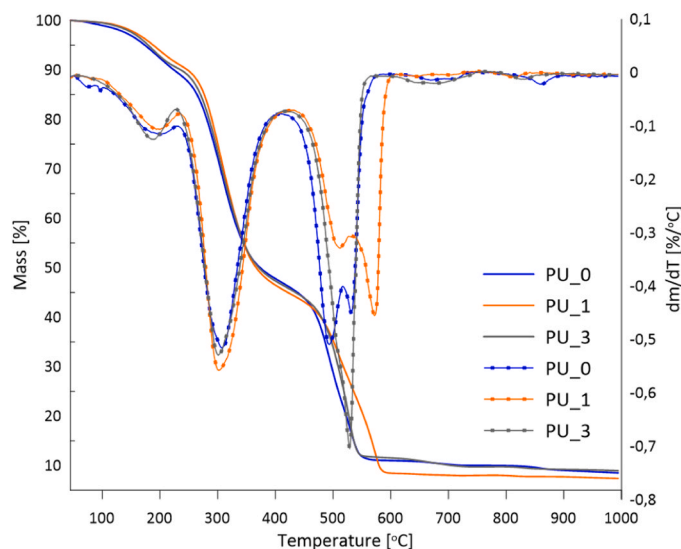


Fig. 5. TG and DTG curves of RPUFs.

the literature, sunflower husk ash typically contains Cr - $37.6 \div 167$ [mg/kg], Zn - $18.1 \div 338$ [mg/kg], Pb - $7.01 \div 7.5$ [mg/kg], Ni - $55.7 \div 76.1$ [mg/kg], Cu - $6.2 \div 465$ [mg/kg]. The wide range in the composition of individual elements results from the fact, that the chemical composition of biomass ash is strongly dependent on the soil and other conditions in which the biomass is cultivated and on the conditions of combustion (Adamczyk et al., 2023).

Analysis of the particle size distribution in SHA (Fig. 3a) shows that the filler contains particles in the 0–240 μm range. The largest number of particles is in the 40–80 μm range. The appropriate filler particle size is important because it determines the quality of fit to the polyurethane matrix. Filler particle size can depend on the combustion conditions used and additional filler processing, such as screening. In the other studies performed by the Authors, in which sunflower husk ash was also used, the particle size varied, as SHA was dominated by particles between 1 and 10 μm (Zakrzewska et al., 2023).

In order to evaluate the thermal stability of the filler, TGA in air was performed for SHA (Fig. 3b). The analysis was performed in the temperature range of 20–700°C. The maximum mass loss from the TG curve is ~12 %. The decrease in ash mass is related to three processes in the ash during the temperature increase, as confirmed by the DTG curve. At temperatures of 30–150°C a loss of unbound water takes place. At 320–400°C there is a loss of water from hydrates, and at 550–700°C a release of gaseous products and subsequent decomposition occurs (Kalak et al., 2021).

Characteristic melting temperatures for SHA showed that the shrinking (ST) and deformation (DT) temperatures are equal to 730°C and 1110°C, respectively, while hemisphere temperature (HT) and flow temperature (FT) are above 1500°C. Studies presented in the literature on ash from selected biomass report, that rice straw is characterized by HT equal to 750°C, DT - 1063°C, HT - 1225°C, and FT > 1300°C (Chaloupková et al., 2021). In contrast, the characteristic melting temperatures for rye straw are as follows: ST - 840°C, DT - 990°C, HT - 1040°C, and FT - 1100°C (Wang et al., 2016). Ash made from sunflower husks has higher DT, HT, and FT temperatures than the other two examples discussed in the literature. Only the ST temperature for SHA is

lower, but this may be due to combustion conditions. The results presented here confirm that ash particles from SHA can be a good filler to improve the thermal stability of polyurethane composites.

3.2. Physical and thermal properties of composite polyurethane foams

Fig. 4 shows the microstructure of foams with unmodified filler and filler after silanization. The foam with SHA (Fig. 4a) features a typical structure for RPUFs. PU_0 has polyhedral cells. The cell size varies and is in the range of 300–600 μm with domination of cells of 400–449 μm in diameter. The foam with SHA silanized with 1 % solution (Fig. 4b) is characterized by having elongated cells in the growth direction. This is probably because sunflower husk ash itself is an activator of the foaming process (Zakrzewska et al., 2023) resulting in larger diameter cells. PU_1, compared with the reference foam, has a more homogeneous structure, with cells of 400–449 μm and 550–600 μm ascending the most. PU_3 (Fig. 4c) has a similar structure to PU_1, distinguished by the fact that this structure is the most homogeneous. In foam with SHA silanized with a 3 % solution, 550–600 μm cells are the most numerous. In foams containing a modified filler, a slight increase in cell diameter was observed. Other work also shows that the effect of the filler on the cell structure may be small (Węgrzyk et al., 2023).

The apparent density, which is an important parameter correlated with other RPUF performance properties, was also determined for the analyzed materials. For PU_0, the apparent density is 33.7 [kg/m³], for PU_1 29.5 [kg/m³], and for PU_3 31.1 [kg/m³]. It was observed that with the addition of modified filler, there is a decrease in the value of apparent density by ~8 % and 14 %. Foams containing silanized filler have similar apparent density values. The decrease in apparent density may indicate that less product will be used during foam application, which reduces the consumption of petrochemicals and makes foams more environmentally friendly. Czlonka et al. (Czlonka et al., 2020) also observed a decrease in the density of foams with silanized filler. They indicate that the compatibility of the filler particles with the polyurethane matrix is improved using silanization. On the other hand, the decrease in density itself is due to an increase in the cross-linking density of the resulting foams.

In order to determine the thermal stability of RPUFs, the TGA method was implemented. In Fig. 5 and Table 4, the results of the TG analysis are presented. As the main topic of the study is the effect of silanization on the flammability of RPUF, the results obtained for a

Table 5
Gross calorific value and Limited Oxygen Index (LOI) values of RPUFs.

Sample	Gross Calorific Value [J·g ⁻¹]	LOI [%]
PU_0	23639.0	21.0
PU_1	23388.4	21.2
PU_3	23152.3	21.2

Table 6
Cone calorimeter results of RPUFs.

Sample	TTI [s]	AEHC [MJ/kg]	HRR [kW/m ²]	T-PHRR [s]	MARHE [kW/m ²]	TSR [m ² /m ²]
PU_0	2	19.20	243.63	24	197.34	914.50
PU_1	2	17.50	220.76	18	190.32	730.10
PU_3	2	17.50	212.28	18	174.44	768.40

Table 4
Characteristics of thermal degradation of RPUFs.

Sample	T ₁ [%] [°C]	T ₃ [%] [°C]	T ₅ [%] [°C]	T ₁₀ [%] [°C]	T ₅₀ [%] [°C]	T _{DTGmax1} [°C]	T _{DTGmax2} [°C]	T _{DTGmax3} [°C]	T _{DTGmax4} [°C]	Residue at 700°C [%]
PU_0	241	256	265	280	442	200	307	493	532	10.2
PU_1	247	262	271	286	414	197	302	512	572	8.0
PU_3	241	257	266	282	431	189	301	529	-	10.1

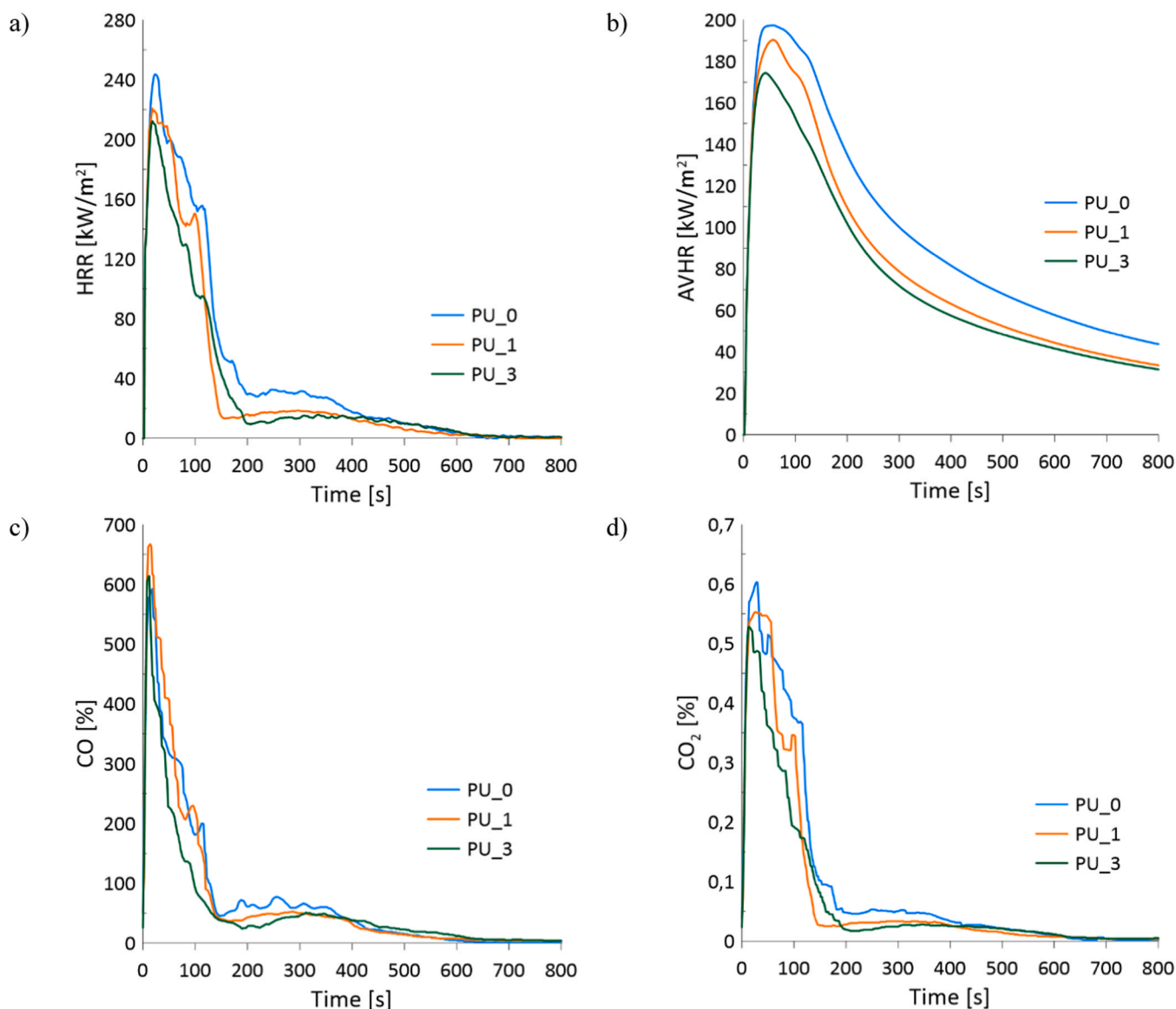


Fig. 6. Flame retardancy of RPUFs: HRR (a), AVHR (b), CO (c), CO₂ (d).

process carried out in air are presented.

Three basic stages of polymer degradation can be distinguished in the analyzed samples. In the temperature range from about 50 °C to 200 °C the evaporation of moisture and the removal of highly volatile components and unreacted components of the polyurethane synthesis took place followed by the separation of the polyurethane into its starting products (polyatomic alcohol and isocyanate) from about 200 °C to 450 °C, which was a high-energy process. The completion of the polyurethane degradation process occurred above 600 °C (Shafiguillin et al., 2021). However, as can be seen from the analysis results, silanization of the SHA does not change the thermal stability of the polyurethane matrix. The residue values are close to each other and are mainly due to the 10 % addition of minerals (SHA) that have not been oxidised (Table 4).

The results of the basic flammability assessments, i.e. gross calorific value and LOI, are summarised in Table 5. For both analyses, a trend towards improved fire resistance after the silanization process can be observed.

In the case of gross calorific value, despite the continuing downward trend, the magnitude is small - in relation to PU_0, the decrease in value for PU_3 is 2 %. The LOI shows the minimum amount of oxygen required

to completely burn a sample held vertically, which burns down from top. As the LOI increases, there is a reduction in flammability (Misnon et al., 2018). The LOI values obtained are close to each other, despite a slight increase in the parameter for samples PU_1 and PU_3, the other test results should be considered when assessing flammability.

The results of a cone calorimeter for assessing flammability and smoke generation are presented. This method is effective in assessing the flammability properties of materials because it reflects the ignition and combustion process in real conditions (Duan et al., 2019). Table 6 shows the comprehensive flammability characteristics of RPUF obtained using a cone calorimeter. The data presented in the table refers to: time to ignition (TTI), average effective heat of combustion (AEHC), heat release rate (HRR), time to peak heat release rate (T-PHRR), maximum average rate of heat emission (MARHE), and total smoke release (TSR).

Although the TTI value was the same for all samples (2 s) there were significant differences in the amount of heat released. The highest AEHC and HRR values were obtained for sample PU_0 and were 19.20 MJ/kg and 243.63 kW/m², respectively, while the values for samples PU_1 and PU_3 were about 10 % lower. The addition of the silanizing filler also had a positive effect on smoke reduction. For sample PU_0, TSR was 914.5 m²/m² while for PU_3 it was 768.40 m²/m². Zygmont-Kowalska

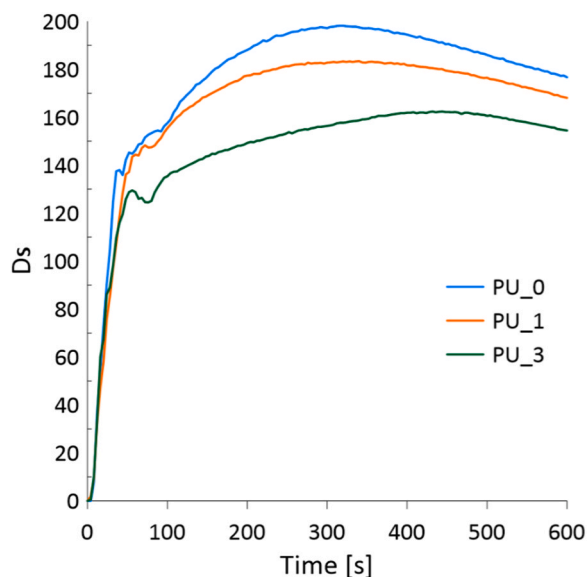


Fig. 7. Specific optical density of RPUFs.

Table 7
Characteristic parameters for specific optical density of RPUFs.

Sample	Ds_max	T _{Ds_max} [s]
PU_0	198.2	316
PU_1	183.4	340
PU_3	162.4	444

et al. (Zygmunt-Kowalska et al., 2022) investigated the effect of silanized coal combustion fly ash on the combustion characteristics of rigid polyurethane foam containing this filler using a cone calorimeter. In this case, the authors also reported the same trend - silanization of the inflator resulted in a decrease in HRR and TSR, and thus improved fire safety.

Additionally, Fig. 6 shows the HRR, AVHR, CO, and CO₂ curves as a function of time.

The highest peak of the HRR curves was obtained for sample PU_0, followed by PU_1 and PU_3. Similar relation is observed for the AVHR curves with emphasis, that the sample PU_1 has the highest values

compared with the previous two samples over the whole test time range. In contrast, the initial emissions of CO and CO₂ were not affected by the silanization process. Only about 150 s after the start of the combustion process an increased emission of these substances was observed for PU_0 foam compared with samples containing silanized SHA. This trend continues until about 400 s.

Fig. 7 shows the specific optical density Ds, which shows the trend of smoke release during a fire.

The highest values of optical density occurs for PU_0, as shown in Table 7. The maximum value of Ds, for this foam, is 198.2 and is reached after a time of 316 s from ignition. For PU_1, the value of optical density is lower and equals to 183.4, and the time to reach Ds_max has also increased and is 340 s. PU_3 has the lowest value of optical density among the analyzed materials. With respect to the reference foam, the parameter Ds_max has decreased by 18 %, while the time to reach this parameter is prolonged by 128 s. The results confirm the positive effect of modifying the filler with silane on the optical density parameter. Other researchers indicate that further modifications can significantly reduce the value of the Ds parameter by up to 44 % (Li et al., 2019).

During the combustion of RPUFs composite samples, only a few gases were determined: CO₂, CO, and HCN. In Fig. 8, it can be observed that combustion of the tested materials released significant CO₂ emissions compared with the other components of the flue gases showing the highest CO₂ content for PU_0 (Fig. 8b). The analyzed materials exhibit much lower CO emissions, and the lowest emission was detected for PU_3. The HCN emissions were lower by an order of magnitude in relation to CO for all conducted tests (Fig. 8a).

Table 8 shows the CO₂, CO, and HCN emissions after 4 minutes and 8 minutes from ignition. The silanization of the filler and an increase in the concentration of silane in the filler reduces CO₂ emission by a maximum value of 1957 mg/m³ after 4 minutes. In case of CO, the positive effect of applying the filler silanization process on toxic gas

Table 8
Characteristic parameters for measuring toxicity of RPUFs.

	PU_0	PU_1	PU_3
CO ₂ at 4 min [mg/m ³]	7211	6096	5381
CO ₂ at 8 min [mg/m ³]	8774	6817	6901
CO at 4 min [mg/m ³]	156	166	129
CO at 8 min [mg/m ³]	244	236	240
HCN at 4 min [mg/m ³]	23	21	16
HCN at 8 min [mg/m ³]	19	21	29

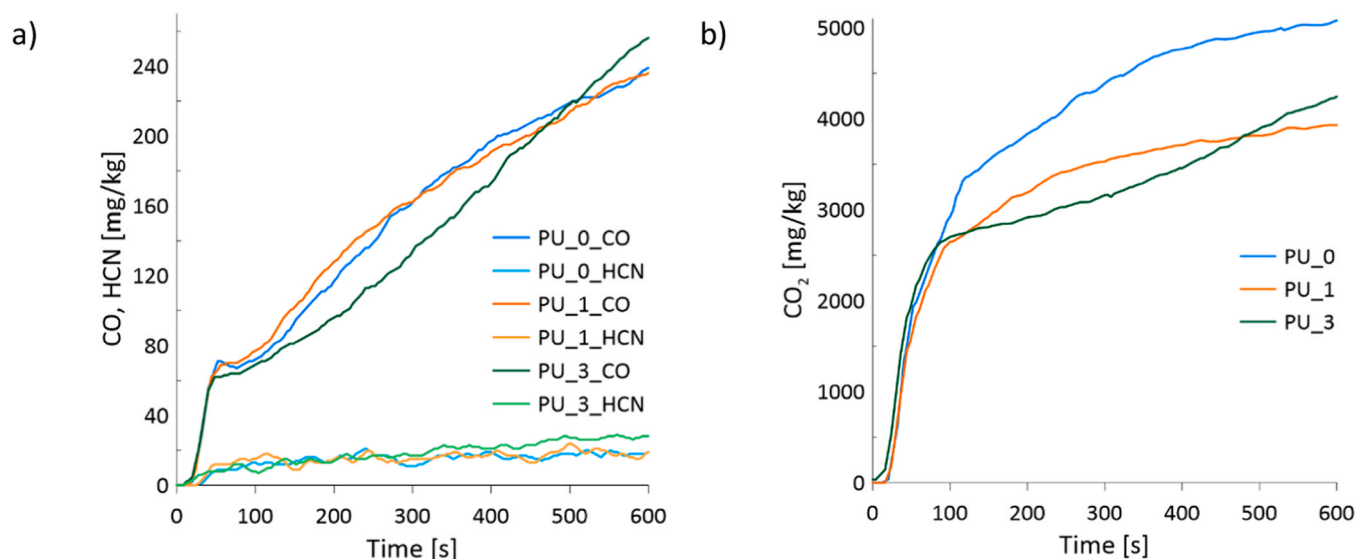


Fig. 8. Measuring toxicity of RPUFs: CO and HCN (a), CO₂ (b).

emissions is also observed. The maximum decrease in emissions occurs after 4 minutes and is equal to 27 mg/m³. In case of HCN lower values of emissions after 4 minutes for the foams with silanized fillers are observed. In contrast, after 8 minutes the trend is reversed and PU_0 shows the lowest HCN emissions. The reference concentration of CO₂, CO, and HCN were equal to 72000, 1380, and 55 mg/m³ respectively. All the results are within the reference values according to the PN-EN 45545-2:2021-01 standard.

4. Conclusions

The conducted studies have shown that rigid polyurethane foams with reduced flammability can be successfully produced using silanized sunflower husk ash.

Analysis of the filler showed that the silanization process has a positive effect on the structure of SHA, making it more homogeneous and smoother. When sunflower hulls are thermally converted, the elemental composition changes significantly compared with the raw biomass. The chemical composition of SH and SHA is dominated primarily by Zn, Cr, and B. However, the mass fraction of the elements in SHA is 9–37 times higher than in SH. In addition, sunflower husk ash is characterized by the fact that particles with a diameter of 40–80 µm are the most abundant. The particle size of the filler affects its compatibility with the polyurethane matrix. The stability of the filler is also a parameter correlated with the thermal stability of the polyurethane composite. TGA analysis showed that the maximum weight loss at temperatures up to 700°C is 12 %. Characteristic melting temperatures of ash are also correlated with thermal properties. The conducted experiments showed that SHA has higher temperatures: DT, HT, and FT than other biomass ashes.

Analysis of the physical properties of rigid polyurethane foam composites showed that the silanization process has little effect on the structure of the foams. A slight increase in cell diameter and homogenization of the structure were observed. A decrease of apparent density by 14 % was also observed as a result of using silanized filler in the foams.

The performed analysis showed that silanization of the filler has no significant effect on the thermal stability of polyurethane composites. In the case of foam with a 1 % concentration of silane in the filler a slight increase in thermal stability was only observed.

Flammability analysis gives very promising results. Silanization of the filler results in a 2 % decrease in calorific value and an increase in LOI, which is favorable. Cone calorimeter results show that there is a reduction in AEHC and HRR of about 10 % compared with foam containing unmodified filler. In order to confirm the positive effect of filler silanization on flammability parameters, specific optical density Ds was additionally examined, which showed that the use of filler modification results in an 18 % reduction in the Ds value. A study of the toxicity of the emitted gases during a fire showed that CO₂ was the main component of the flue gases, followed by CO and small amounts of HCN. The largest amounts of toxic gases were released during the combustion of the reference foam.

The presented research is an innovation in the field of polyurethane materials, and points the way to the production of sustainable foams that have higher fire safety and less negative effects on humans and the environment during a fire.

Funding

This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education, Poland [grant AGH-UST No 16.16.110.663] and research project supported by program “Excellence initiative-research” for the AGH University of Krakow.

CRediT authorship contribution statement

Patrycja Zakrzewska: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Supervision, Methodology, Investigation, Data curation, Conceptualization. **Beata Zygmunt-Kowalska:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Methodology, Investigation, Conceptualization. **Kinga Pielichowska:** Writing – review & editing, Supervision, Methodology, Investigation. **Katarzyna Nowicka-Dunal:** Methodology, Investigation. **Tadeusz Telejko:** Writing – review & editing, Supervision, Data curation. **Monika Kuźnia:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Supervision, Methodology, Investigation, Conceptualization.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

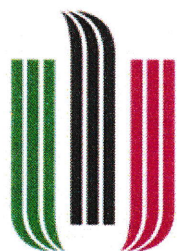
Data Availability

Data will be made available on request.

References

- Adamczyk, J., Smolka-Danielowska, D., Krzątała, A., Krzykowski, T., 2023. Chemical and mineral composition of bottom ash from agri-food biomass produced under low combustion conditions. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 21, 4025–4036. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05255-3>.
- Agrawal, A., Kaur, R., 2019. Effect of Nano Filler on the Flammability of Bio-Based RPUF. *Integr. Ferroelectr.* 202, 20–28. <https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1674820>.
- Aydoğan, B., Yurtseven, R., Usta, N., 2023. Investigation of the combustion, thermal and mechanical characteristics of rigid polyurethane foam added with talc and intumescent flame retardant. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 36, 2789–2814. <https://doi.org/10.1177/08927057221095392>.
- Chaloupková, V., Ivanova, T., Hutla, P., Špunarová, M., 2021. Ash melting behavior of rice straw and calcium additives. *Agric. (Switz.)* 11, 1282. <https://doi.org/10.3390/agriculture11121282>.
- Cichosz, S., Masek, A., 2019. Cellulose fibers hydrophobization via a hybrid chemical modification. *Polymers* 11, 1174. <https://doi.org/10.3390/polym11071174>.
- Cichosz, S., Masek, A., 2020. Drying of the natural fibers as a solvent-free way to improve the cellulose-filled polymer composite performance. *Polymers* 12, 484. <https://doi.org/10.3390/polym12020484>.
- Ciecierska, E., Jurczyk-Kowalska, M., Bazarnik, P., Gloc, M., Kulesza, M., Kowalski, M., Krauze, S., Lewandowska, M., 2016. Flammability, mechanical properties and structure of rigid polyurethane foams with different types of carbon reinforcing materials. *Compos. Struct.* 140, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.12.022>.
- Czlonka, S., Strakowska, A., Kairytė, A., 2020. Effect of walnut shells and silanized walnut shells on the mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foams. *Polym. Test.* 87, 106534. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106534>.
- Czlonka, S., Strakowska, A., Strzelec, K., Kairytė, A., Kremensas, A., 2020. Melamine, silica, and ionic liquid as a novel flame retardant for rigid polyurethane foams with enhanced flame retardancy and mechanical properties. *Polym. Test.* 87, 106511. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2020.106511>.
- Duan, B., Wang, Q., Wang, X., Li, Y., Zhang, M., Diao, S., 2019. Flame retardance of leather with flame retardant added in retanning process. *Results Phys.* 15, 102717. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102717>.
- European Committee for Standardization (CEN), 2008. Thermal insulation products for buildings - Factory made rigid polyurethane foam (PUR) products - Specification. CEN.
- European Committee for Standardization (CEN), 2018. Fire classification of construction products and building elements - Part 1: Classification using data from reaction to fire tests. CEN.
- Hejna, A., 2021. Clays as inhibitors of polyurethane foams' flammability. *Materials* 14, 4826. <https://doi.org/10.3390/ma14174826>.
- Hou, L., Li, H., Liu, Y., Niu, K., Shi, Z., Liang, L., Yao, Z., Liu, C., Tian, D., 2022. Synergistic effect of silica aerogels and hollow glass microspheres on microstructure and thermal properties of rigid polyurethane foam. *J. Non-Cryst. Solids* 592, 121753. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2022.121753>.
- Kalak, T., Cierpiszewski, R., Ulewicz, M., 2021. High efficiency of the removal process of pb(ii) and cu(ii) ions with the use of fly ash from incineration of sunflower and wood waste using the cfb technology. *Energies* 14, 1771. <https://doi.org/10.3390/en14061771>.
- Kazmi, B., Ali Ammar Taqvi, S., Raza Naqvi, S., Ali Mirani, A., Shahbaz, M., Naqvi, M., Juchelková, D., Eldesoky, G.E., 2023. Techno-economic assessment of sunflower husk pellets treated with waste glycerol for the Bio-Hydrogen production– A

- Simulation-based case study. *Fuel* 348, 128635. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128635>.
- Lala, S.Das, Deoghare, A.B., Chatterjee, S., 2018. Effect of reinforcements on polymer matrix bio-composites - An overview. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 25, 1039–1058. <https://doi.org/10.1515/secm-2017-0281>.
- Lee, S.H., Lee, S.G., Lee, J.S., Ma, B.C., 2022. Understanding the Flame Retardant Mechanism of Intumescent Flame Retardant on Improving the Fire Safety of Rigid Polyurethane Foam. *Polymers* 14, 4904. <https://doi.org/10.3390/polym14224904>.
- Li, M.E., Wang, S.X., Han, L.X., Yuan, W.J., Cheng, J.B., Zhang, A.N., Zhao, H.B., Wang, Y.Z., 2019. Hierarchically porous SiO₂/polyurethane foam composites towards excellent thermal insulating, flame-retardant and smoke-suppressant performances. *J. Hazard. Mater.* 375, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.065>.
- Liu, M., Feng, Z., Zhao, R., Wang, B., Deng, D., Zhou, Z., Yang, Y., Liu, X., Liu, X., Tang, G., 2022. Enhancement of fire performance for rigid polyurethane foam composites by incorporation of aluminum hypophosphite and expanded graphite. *Polym. Bull.* 79, 10991–11012. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04084-7>.
- Liu, M., Gong, Z., Wang, G., Liu, X., Hou, Y., Tang, G., 2024. Melamine resin coordinated cobalt@piperazine pyrophosphate microcapsule: An innovative strategy for imparting long-lasting fire safety to rigid polyurethane foams. *Polym. Degrad. Stab.* 219, 110605. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110605>.
- Mensah, R.A., Shanmugam, V., Narayanan, S., Renner, J.S., Babu, K., Neisiany, R.E., Försth, M., Sas, G., Das, O., 2022. A review of sustainable and environment-friendly flame retardants used in plastics. *Polym. Test.* 108, 107511. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107511>.
- Miedzińska, K., Członka, S., Strąkowska, A., Strzelec, K., 2021. Biobased polyurethane composite foams reinforced with plum stones and silanized plum stones. *Int. J. Mol. Sci.* 2, 4757. <https://doi.org/10.3390/ijms22094757>.
- Misonon, M.I., Islam, M.M., Epaarachchi, J.A., Chen, H., Goda, K., Khan, M.T.I., 2018. Flammability characteristics of chemical treated woven hemp fabric reinforced vinyl ester composites. *Sci. Technol. Mater.* 30, 174–188. <https://doi.org/10.1016/j.stmat.2018.06.001>.
- Muhammed Raji, A., Hambali, H.U., Khan, Z.I., Binti Mohamad, Z., Azman, H., Ogabi, R., 2023. Emerging trends in flame retardancy of rigid polyurethane foam and its composites: A review. *J. Cell. Plast.* 59, 65–122. <https://doi.org/10.1177/0021955x221144564>.
- Paulos, J., Berardi, U., 2020. Optimizing the thermal performance of window frames through aerogel-enhancements. *Appl. Energy* 266, 114776. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.114776>.
- Piszczek, Ł., Danowska, M., Mietlerek-Kropidłowska, A., Szyszka, M., Strankowski, M., 2014. Synthesis and thermal studies of flexible polyurethane nanocomposite foams obtained using nanoclay modified with flame retardant compound. *J. Therm. Anal. Calorim.* 118, 901–909. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3878-0>.
- Qian, L., Li, L., Chen, Y., Xu, B., Qiu, Y., 2019. Quickly self-extinguishing flame retardant behavior of rigid polyurethane foams linked with phosphaphenanthrene groups. *Compos. Part B: Eng.* 175, 107186. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107186>.
- Shafigullin, L., Romanova, N., Shafigullina, G., Sokolova, Y., 2021. Influence of the Expandable Graphite on the Thermal properties of a Rigid Polyurethane Foam for construction. *E3S Web Conf.* 263, 9. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126301009>.
- Sroka, J., Rybak, A., Sekula, R., Sitarz, M., 2016. An Investigation into the Influence of Filler Silanization Conditions on Mechanical and Thermal Parameters of Epoxy Resin-Fly Ash Composites. *J. Polym. Environ.* 24, 298–308. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0773-8>.
- Sture, B., Vevere, L., Kirpluks, M., Godina, D., Fridrihsone, A., Cabulis, U., 2021. Polyurethane foam composites reinforced with renewable fillers for cryogenic insulation. *Polymers* 13, 4089. <https://doi.org/10.3390/polym13234089>.
- Tian, H., Yao, Y., Ma, S., Wu, J., Xiang, A., 2018. Enhanced thermal stability and flame resistance of polyurethane-imide foams by adding silicon carbide. *Adv. Polym. Technol.* 37, 2470–2477. <https://doi.org/10.1002/adv.21922>.
- Turzyński, T., Kluska, J., Ochnio, M., Kardaś, D., 2021. Comparative analysis of pelletized and unpelletized sunflower husks combustion process in a batch-type reactor. *Materials* 14, 2484. <https://doi.org/10.3390/ma14102484>.
- Vo, D.K., Do, T.D., Nguyen, B.T., Tran, C.K., Nguyen, T.A., Nguyen, D.M., Pham, L.H., Nguyen, T.D., Nguyen, T.D., Hoang, D.Q., 2022. Effect of metal oxide nanoparticles and aluminum hydroxide on the physicochemical properties and flame-retardant behavior of rigid polyurethane foam. *Constr. Build. Mater.* 356, 129268. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129268>.
- Wang, L., Skreiberg, Ø., Becidan, M., Li, H., 2016. Investigation of rye straw ash sintering characteristics and the effect of additives. *Appl. Energy* 162, 1195–1204. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.027>.
- Węgrzyk, G., Grzęda, D., Leszczyńska, M., Gloc, M., Ryszkowska, J., 2023. Influence of the Microcrystalline Cellulose Dispersion Method on the Structure and Properties of Rigid Polyurethane Foam Composites. *Adv. Mater. Sci.* 23, 5–27. <https://doi.org/10.2478/adms-2023-0019>.
- Yan, D., Xu, L., Chen, C., Tang, J., Ji, X., Li, Z., 2012. Enhanced mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foam composites containing graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Polym. Int.* 61, 1107–1114. <https://doi.org/10.1002/pi.4188>.
- Yuan, Y., Lin, W., Xiao, Y., Yu, B., Wang, W., 2023. Advancements in Flame-Retardant Systems for Rigid Polyurethane Foam (Molecules). *Molecules* 28, 7549. <https://doi.org/10.3390/molecules28227549>.
- Zakrzewska, P., Zygmunt-Kowalska, B., Kuźnia, M., Szajding, A., Telejko, T., Wilk, M., 2023. Biomass Origin Waste as Activators of the Polyurethane Foaming Process. *Energies* 16, 1354. <https://doi.org/10.3390/en16031354>.
- Zygmunt-Kowalska, B., Pielichowska, K., Trestka, P., Ziabka, M., Kuźnia, M., 2022. The Effect of Ash Silanization on the Selected Properties of Rigid Polyurethane Foam/Coal Fly Ash Composites. *Energies* 15, 2014. <https://doi.org/10.3390/en15062014>.



Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie

AGH Szkoła Doktorska AGH

Załącznik nr 4
do Wytycznych dotyczących zakończenia
kształcenia w Szkole Doktorskiej AGH

Zakrzewska Patrycja

Kraków, 11.12.2024

Nazwisko i imię Doktoranta

Miejscowość, data (DD.MM.RRRR)

96060908840

Numer PESEL lub numer paszportu

Inżynieria Materiałowa

Dyscyplina naukowa lub dziedzina naukowa

Laboratorium

OŚWIADCZENIE OKREŚLAJĄCE INDYWIDUALNY MERYTORYCZNY ORAZ PROCENTOWY WKŁAD W POWSTANIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

1. Dorota Głowacz-Czerwonka, Patrycja Zakrzewska, Mariusz Oleksy, Kinga Pielichowska, Monika Kuźnia, Tadeusz Telejko, The influence of biowaste-based fillers on the mechanical and fire properties of rigid polyurethane foams, Sustainable Materials and Technologies, 2023, vol. 36, e00610

Wkład procentowy doktoranta: 30%

Wkład merytoryczny: posiada udział w tworzeniu koncepcji artykułu, opracowała przegląd literatury, posiada udział w przygotowaniu i przeprowadzeniu analizy jakościowej oraz ilościowej napełniaczy (analiza elementarna oraz rozkład wielkości cząstek), posiada udział w przygotowaniu materiałów badawczych – sztywnych pianek poliuretanowych, posiada udział w wykonaniu badań pianek poliuretanowych (morfologia, analiza elementarna, stabilność wymiarowa, gęstość pozorna, chłonność wody, kruchość, wytrzymałość na ściskanie, testy palności na kolorymetrze stożkowym, graniczny indeks tlenowy, pionowy test palności, badania odporności ogniowej), opracowała graficznie wyniki pomiarów, posiada udział w interpretacji wyników pomiarów, współredagowała treść artykułu.

2. Patrycja Zakrzewska, Beata Zygmunt-Kowalska, Monika Kuźnia, Artur Szajding, Tadeusz Telejko, Małgorzata Wilk, Energies, 2023, vol. 16(3), 1354.

Wkład procentowy doktoranta: 30%

Wkład merytoryczny: posiada udział w tworzeniu koncepcji artykułu, posiada udział w opracowaniu przeglądu literatury, przygotowała napełniacze do badań (rozdrobienie oraz uzyskanie popiołu z biomasy), posiada udział w przeprowadzeniu analizy

Akademia Górniczo-Hutnicza | Pion Nauki

Szkoła Doktorska AGH

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,

tel. +48 12 617 56 10, +48 617 56 11

e-mail: phd@agh.edu.pl, www.sd.agh.edu.pl

jakościowej oraz ilościowej napelniaczy (analiza elementarna, zawartość popiołu oraz rozkład wielkości cząstek), posiada udział w przygotowaniu materiałów badawczych – sztywnych pianek poliuretanowych, posiada udział w wykonaniu badania procesu spieniania z wykorzystaniem termoelementów oraz kamery termowizyjnej, opracowała graficznie wyniki pomiarów, posiada udział w interpretacji wyniki pomiarów, współredagowała treść artykułu.

3. Patrycja Zakrzewska, Monika Kuźnia, Beata Zygmunt-Kowalska, Anna Magiera, Aneta Magdziarz, Utilization of sunflower husk ash in the production of polyurethane materials, Energies, 2023, vol. 16(24), 8080.

Wkład procentowy doktoranta: 45%

Wkład merytoryczny: posiada udział w tworzeniu koncepcji artykułu, posiada udział w opracowaniu przeglądu literatury, posiada udział w przygotowaniu i wykonaniu analizy jakościowej oraz ilościowej napelniaczy (analiza elementarna, morfologia oraz rozkład wielkości cząstek), posiada udział w przygotowaniu materiałów badawczych – sztywnych pianek poliuretanowych, posiada udział w wykonaniu badania pianek poliuretanowych (morfologia, gęstość pozorna, kruchość, twardość, stabilność wymiarowa, testy biodegradowalności pianek), opracowała graficznie wyniki pomiarów, posiada udział w interpretacji wyników pomiarów, współredagowała treść artykułu.

4. Patrycja Zakrzewska, Beata Zygmunt-Kowalska, Kinga Pielichowska, Katarzyna Nowicka-Dunal, Tadeusz Telejko, Monika Kuźnia Effect of the silanization process on the fire resistance and thermal properties of closed-cell foams with sunflower husk ash, Industrial Crops and Products, 2024, vol. 218, 118941.

Wkład procentowy doktoranta: 40%

Wkład merytoryczny: posiada udział w tworzeniu koncepcji artykułu, posiada udział w opracowaniu przeglądu literatury, przygotowała popiół z biomasy, posiada udział w zmodyfikowaniu napelniaacza, posiada udział w przeprowadzeniu analizy jakościowej oraz ilościowej napelniaczy (morfologia, zawartość pierwiastków metalicznych, charakterystyczne temperatury topnienia popiołów, rozkład wielkości cząstek), posiada udział w przygotowaniu materiałów badawczych – sztywnych pianek poliuretanowych, posiada udział w wykonaniu badań pianek poliuretanowych (morfologia, gęstość pozorna, testy palności na kolorymetrze stożkowym, toksyczność wydzielanych gazów, gęstość optyczna, odporność na ogień), opracowała graficznie wyniki pomiarów, posiada udział w interpretacji wyniki pomiarów, współredagowała treść artykułu.

11.12.2024 Patrycja Zakrzewska

Data (DD.MM.RRRR) i podpis Doktoranta

11.12.2024 T. Telejko

Data (DD.MM.RRRR) i podpis Promotora/Promotorów

11.12.2024 Kuźnia

Oświadczenie wszystkich współautorów określające indywidualny merytoryczny wkład każdego z nich w postanie publikacji

"The influence of biowaste-based fillers on the mechanical and fire properties of rigid polyurethane foams" opublikowanego w: Sustainable Materials and Technologies, 2023, vol. 36, e00610, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00610>

D. Głowacz-Czerwonka (udział 15%) współtworzyła koncepcję artykułu, współprzygotowała materiały badawcze – sztywne pianki poliuretanowe, współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (stabilność wymiarowa, chłonność wody, wytrzymałość na ściskanie, testy palności na kolorymetrze stożkowym, graniczny indeks tlenowy, pionowy test palności), współredagowała treść artykułu.

P. Zakrzewska (udział 30%) współtworzyła koncepcję artykułu, opracowała przegląd literatury, współprzygotowała i przeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napełniaczy (analiza elementarna oraz rozkład wielkości cząstek), współprzygotowała materiały badawcze – sztywne pianki poliuretanowe, współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (morfologia, analiza elementarna, stabilność wymiarowa, gęstość pozorna, chłonność wody, kruchość, wytrzymałość na ściskanie, testy palności na kolorymetrze stożkowym, graniczny indeks tlenowy, pionowy test palności, badanie odporności ogniowej), opracowała graficznie wyniki pomiarów, współinterpretowała wyniki pomiarów, współredagowała treść artykułu.

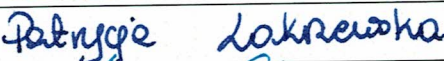
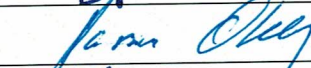
M. Oleksy (udział 15%) współtworzyły koncepcję artykułu, współwykonał badania dla pianek poliuretanowych (morfologia, kruchość), współinterpretował wyniki pomiarów, współredagował treść artykułu.

K. Pielichowska (udział 15%) współtworzyła koncepcję artykułu, współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (analiza termogravimetryczna), współinterpretowała wyniki pomiarów, współredagowała treść artykułu.

M. Kuźnia (udział 15%) współtworzyły koncepcję artykułu, przeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napełniaczy (analiza elementarna oraz rozkład wielkości cząstek), współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (analiza elementarna, badanie odporności ogniowej), współinterpretowała wyniki pomiarów, współredagowała treść artykułu.

T. Telejko (udział 10%) współtworzyły koncepcję artykułu, współinterpretował wyniki pomiarów, współredagował treść artykułu.

Autorzy oświadczają, że niniejsza publikacja powstała zgodnie z zapisanym powyżej indywidualnym merytorycznym wkładem:

Imię i nazwisko	Podpis
Dorota Głowacz-Czerwonka	
Patrycja Zakrzewska	
Mariusz Oleksy	
Kinga Pielichowska	
Monika Kuźnia	
Tadeusz Telejko	

Oświadczenie wszystkich współautorów określające indywidualny merytoryczny wkład każdego z nich w postanie publikacji

"Biomass origin waste as activators of the polyurethane foaming process" opublikowanego w: Energies, 2023, vol. 16(3), 1354, <https://doi.org/10.3390/en16031354>

P. Zakrzewska (udział 30%) współtworzyła koncepcję artykułu, współpracowała przegląd literatury, przygotowała napelniacze – popioły, współprzeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napelniaczy (analiza elementarna, morfologia), współprzygotowała materiały badawcze – sztywne pianki poliuretanowe, współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (badanie procesu spieniania z wykorzystaniem termowizji, pomiar temperatury procesu spieniania, wyznaczenie charakterystycznych czasów spieniania), współpracowała graficznie wyniki pomiarów, współinterpretowała wyniki pomiarów, współredagowała treść artykułu.

B. Zygmunt-Kowalska (udział 10%) współtworzyła koncepcję artykułu, współpracowała przegląd literatury, współprzygotowała materiały badawcze – sztywne pianki poliuretanowe, współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (badanie procesu spieniania z wykorzystaniem termowizji, pomiar temperatury procesu spieniania).

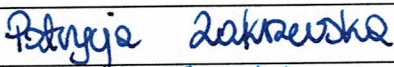
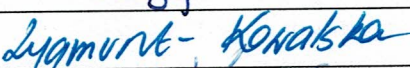
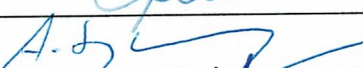
M. Kuźnia (udział 30%) współtworzyła koncepcję artykułu, współpracowała przegląd literatury, współprzeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napelniaczy (zawartość węgla), współprzygotowała materiały badawcze – sztywne pianki poliuretanowe, współprzygotowała materiały badawcze – sztywne pianki poliuretanowe, współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (badanie procesu spieniania z wykorzystaniem termowizji, pomiar temperatury procesu spieniania, wyznaczenie charakterystycznych czasów spieniania), współpracowała graficznie wyniki pomiarów, współredagowała treść artykułu.

A. Szajding (udział 10%) współwykonał badania dla pianek poliuretanowych (badanie procesu spieniania z wykorzystaniem termowizji, pomiar temperatury procesu spieniania), współinterpretował wyniki pomiarów.

T. Teljko (udział 10%) współinterpretował wyniki pomiarów, współredagował treść artykułu.

M. Wilk (udział 10%) współprzeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napelniaczy (rozkład wielkości cząstek), współredagowała treść artykułu.

Autorzy oświadczają, że niniejsza publikacja powstała zgodnie z zapisanym powyżej indywidualnym merytorycznym wkładem:

Imię i nazwisko	Podpis
Patrycja Zakrzewska	
Beata Zygmunt-Kowalska	
Monika Kuźnia	
Artur Szajding	
Tadeusz Teljko	
Małgorzata Wilk	

Oświadczenie wszystkich współautorów określające indywidualny merytoryczny wkład każdego z nich w postanie publikacji

"Utilization of sunflower husk ash in the production of polyurethane materials" opublikowanego w: *Energies*, 2023, vol. 16(24), 8080, <https://doi.org/10.3390/en16248080>

P. Zakrzewska (udział 45%) współtworzyła koncepcję artykułu, współpracowała przegląd literatury, przygotowała napelniacze – popioły, współprzeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napelniaczy (morfologia, rozkład wielkości cząstek), współprzygotowała materiały badawcze – sztywne pianki poliuretanowe, współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (lepkość polioliu z napelniaczem, morfologia, twardość, kruchość, stabilność wymiarowa, biodegradowalność), współpracowała graficznie wyniki pomiarów, współinterpretowała wyniki pomiarów, współredagowała treść artykułu.

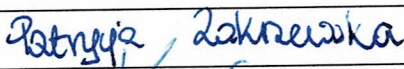
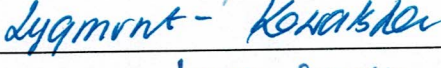
M. Kuźnia (udział 10%) współtworzyła koncepcję artykułu, współprzeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napelniaczy (analiza elementarna), współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (biodegradowalność), współredagowała treść artykułu.

B. Zygmunt-Kowalska (udział 15%) współtworzyła koncepcję artykułu, współpracowała przegląd literatury, współprzeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napelniaczy (morfologia), współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (lepkość polioliu z napelniaczem, kruchość, biodegradowalność), współpracowała graficznie wyniki pomiarów, współinterpretowała wyniki pomiarów.

A. Magiera (udział 10%) współpracowała przegląd literatury, współredagowała treść artykułu.

A. Magdziarz (udział 20%) współtworzyła koncepcję artykułu, współprzeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napelniaczy (skład chemiczny napelniaczy), współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (stabilność termiczna), współredagowała treść artykułu.

Autorzy oświadczają, że niniejsza publikacja powstała zgodnie z zapisanym powyżej indywidualnym merytorycznym wkładem:

Imię i nazwisko	Podpis
Patrycja Zakrzewska	
Monika Kuźnia	
Beat Zygmunt-Kowalska	
Anna Magiera	
Aneta Magdziarz	

Oświadczenie wszystkich współautorów określające indywidualny merytoryczny wkład każdego z nich w postanie publikacji

"Effect of the silanization process on the fire resistance and thermal properties of closed-cell foams with sunflower husk ash" opublikowanego w: Industrial Crops and Products, 2024, vol. 218, 118941, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118941>

P. Zakrzewska (udział 40%) współtworzyła koncepcję artykułu, współpracowała przegląd literatury, przygotowała napelniacz – popiół, współprzygotowała modyfikację napelniacza i przeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napelniaczy (rozkład wielkości cząstek, morfologia, zawartość pierwiastków metalicznych), współprzygotowała materiały badawcze – sztywne pianki poliuretanowe, współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (morfologia, gęstość pozorna, testy palności na kolorymetrze stożkowym, gęstość optyczna, toksyczność wydzielanych gazów, badanie odporności ogniowej), współpracowała graficznie wyniki pomiarów, współinterpretowała wyniki pomiarów, współredagowała treść artykułu.

B. Zygmunt-Kowalska (udział 17,5%) współtworzyła koncepcję artykułu, współpracowała przegląd literatury, współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (testy palności na kolorymetrze stożkowym, graniczny indeks tlenowy, gęstość optyczna, toksyczność wydzielanych gazów), współpracowała graficznie wyniki pomiarów, współinterpretowała wyniki pomiarów.

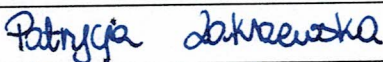
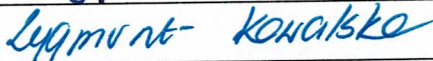
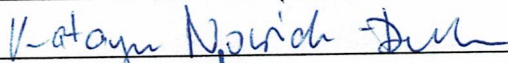
K. Pielichowska (udział 10%) współprzeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napelniaczy (stabilność termiczna), współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (stabilność wymiarowa), współredagowała treść artykułu.

K. Nowicka-Dunal (udział 5%) współprzeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napelniaczy (stabilność termiczna), współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (stabilność wymiarowa).

T. Teljko (udział 10%) współtworzył koncepcję artykułu, współinterpretował wyniki pomiarów, współredagował treść artykułu.

M. Kuźnia (udział 17,5%) współtworzyła koncepcję artykułu, współprzeprowadziła analizę jakościową oraz ilościową napelniaczy (analiza elementarna), współwykonała badania dla pianek poliuretanowych (morfologia, gęstość pozorna, badanie odporności ogniowej), współinterpretowała wyniki pomiarów, współredagowała treść artykułu.

Autorzy oświadczają, że niniejsza publikacja powstała zgodnie z zapisanym powyżej indywidualnym merytorycznym wkładem:

Imię i nazwisko	Podpis
Patrycja Zakrzewska	
Beata Zygmunt-Kowalska	
Kinga Pielichowska	
Katarzyna Nowicka-Dunal	
Tadeusz Teljko	
Monika Kuźnia	