

NORBERT PIETRUSZKA^{*)},
ZBIGNIEW K. BRZOZOWSKI^{*)}, LESZEK ŻABSKI^{**)}

Nowe, ciekłe, reaktywne antypireny azotowe i azotowo-fosforowe do samogasnących poliuretanowych tworzyw piankowych

Cz. III. ZASTOSOWANIE DO SZTYWNYCH PIANEK POLIURETANOWYCH^{***)}

A NEW GROUP OF LIQUID REACTIVE NITROGEN AND NITROGEN-PHOSPHORUS FLAME RETARDANTS FOR SELF-EXTINGUISHING POLYURETHANE EXPANDED POLYMERS. Part III. APPLICATIONS TO RIGID POLYURETHANE FOAMS

Summary — A method is described to produce self-extinguishing rigid polyurethane foams (PTPUR) containing new liquid reactive nitrogen or nitrogen-phosphorus flame retardants based on melamine. Selected property data of the foams are given (Tables 1—4). The compounds were found to flame-retard rigid PTPUR, especially when augmented with bromine retardants. Since the nitrogen flame retardants have an autocatalytic effect, PTPUR can be prepared with only a minor amount or no catalyst added. This effect enables the toxic and volatile amine catalysts to be eliminated. The density of the PTPUR was 18—35 kg/m³. The oxygen index of the foams rose from 19.6 to 21.9% (no bromine retardant added) and to 24.1% (bromine retardant added). The new flame retardants were found to result in a reduced compression strength of the rigid PTPUR.

Key words: Reactive nitrogen and nitrogen-phosphorus flame retardants, rigid polyurethane foams, foam properties.

Celem badań opisanych w serii naszych artykułów było określenie możliwości zastosowania nowo opracowanej grupy reaktywnych, ciekłych antypirenów azotowych i azotowo-fosforowych do produkcji poliuretanowych tworzyw piankowych (PTPUR). Szczegółowe omówienie przyczyn, które skłoniły nas do podjęcia tego tematu zamieściliśmy w pierwszej części naszej pracy [1]. W drugiej części [2] przedstawiliśmy wyniki badań dotyczących elastycznych PTPUR, a obecnie zajęliśmy się wpływem zawartości reaktywnych antypirenów na wybrane właściwości sztywnych PTPUR.

Praca ta, podobnie jak poprzednia, została wykonana we współpracy z Zakładem Badawczym Interrokita sp. z o.o. w Brzegu Dolnym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— "Rokopol RF 551" — Zakłady Chemiczne Rokita w Brzegu Dolnym.

— Modyfikowany diizocyjanian difenylometanu "Suprasec DNR" — ICI (Wielka Brytania).

— 1,1-Dichloro-1-fluorometan "Solkane 141b" — Solvay (Wielka Brytania).

— Dimetylocykloheksyloamina (DMCHA) — Goldschmidt (Niemcy).

— Krzemoorganiczny środek powierzchniowo czynny "Niax Silicone SR-324" — Witco (USA).

— Fosforan tri(dietanoloaminometylo)melaminy (FT-DEAMM), skład elementarny: N—21,9%, P—5,4%, C—37,5%, H—7,4%, — Politechnika Warszawska.

2,3-Dibromo-2-buten-1,4-diol (DBBD), tri(dietanoloaminometylo)melamina (TDEAMM), difosforan tri(dietanoloaminometylo)melaminy (DFTDEAMM), dilaurynian dibutylocyny "Kosmos 19" oraz laurylosiarczan sodu "Empicol LZ/D" — jak w pracy [2].

^{*)} Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Fizycznej Polimerów i Tworzyw Specjalnych, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

^{**)} Interrokita sp. z o.o., ul. Sienkiewicza 11, 56-120 Brzeg Dolny

^{***)} Cz. II por. [2].

Otrzymywanie sztywnych poliuretanowych tworzyw piankowych

Próbki sztywnych poliuretanowych tworzyw piankowych otrzymywano, podobnie jak próbki elastycznych PTPUR, zgodnie z metodyką przedstawioną w [2].

Metody badań i analiz

— Wytrzymałość na ściskanie sztywnych PTPUR wg PN-93/C-89071.

— Badanie stabilności wymiarów wg PN-92/C-89-083.

— Oznaczanie współczynnika przewodzenia ciepła wg [3].

— Oznaczanie palności wg DIN 4102.

Oznaczanie czasu kremowania, czasu żelowania, gęstości pozornej, zdolności samogaśnięcia, prędkości rozprzestrzeniania się płomienia, palności (wg ASTM D-1692), zapalności metodą wskaźnika tlenowego oraz zdjęcia mikroskopowe por. [2].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Skuteczność antypirenów

Tri(dietanoloaminometylo)melamina (TDEAMM)

Oczekiwano, że TDEAMM — związek zawierający 26,4% azotu — zmniejszy palność sztywnych PTPUR, podobnie jak nastąpiło to w przypadku elastycznych PTPUR [4,5]. Sporządzono serię mieszanin o składach zamieszczonych w tabeli 1, w której podano również najważniejsze właściwości otrzymanych tworzyw piankowych. Użycie TDEAMM w ilości 30% w stosunku do mieszaniny polioliowej (próbka 4) pozwala na otrzymanie pianki o właściwościach samogasnących. Jej wskaźnik tlenowy (WT) zwiększył się o 2,5% w stosunku do pianki bez antypirenu (próbka 1). Nie udało się otrzymać pianki zawierającej 40% TDEAMM ze względu na niezwykle szybki i egzotermiczny przebieg reakcji z izocyjanianem; spowodowało to, że do otrzymywania pianek w tej serii nie używano katalizatora aminowego — dimetylocykloheksyloaminy — a jedynie stosowano niewielką ilość katalizatora cyanoorganicznego (głównie w celu poprawy struktury porów). TDEAMM wykazuje silny efekt autokatalityczny w reakcji z izocyjanianem, jaki obserwowaliśmy już w przypadku elastycznych PTPUR. Dodatek TDEAMM powoduje obniżenie wytrzymałości na ściskanie otrzymanych pianek. Jest to zrozumiałe, bo wzrasta wówczas zawartość segmentów sztywnych, zwiększających kruchość produktu.

Gęstość pianek jest zadowalająca (26—35 kg/m³), można je więc zastosować jako materiały izolacyjne.

Fosforan tri(dietanoloaminometylo)melaminy (FTDEAMM)

Jako reaktywny antypiren fosforowo-azotowy do pianek PUR wykorzystywano FTDEAMM [4, 5]. Spo-

T a b e l a 1. Skład i właściwości sztywnych PTPUR uniepalnianych TDEAMM

T a b l e 1. The composition and property data of TDEAMM-flame retarded rigid PTPUR

Składniki, g	Numer pianki			
	1	2	3	4
"Rokopol RF 551"	100	90	80	70
TDEAMM	—	10	20	30
"Suprasec DNR"	140	125	142	159
"Kosmos 19"	—	0,075	0,05	0,03
Laurilosiarzan sodu	1	1	1	1
"Niax Silicone SR-324"	1	1	1	1
DMCHA	1,5	—	—	—
"Solkane 141b"	30	35	30	30
Właściwości				
Czas kremowania, s	150	62	50	31
Czas żelowania, s	214	93	68	45
Gęstość pozorna, kg/m ³	31,0	26,0	32,1	35,4
Wytrzymałość na ściskanie, kPa				
do wzrostu	161,0	87,0	98,0	110,0
⊥ do wzrostu	57,0	22,0	24,0	31,0
Palność wg ASTM D-1692				
Długość spalonej próbki, mm	150	150	150	49
Prędkość palenia, mm/s	1,7	2,0	1,7	0,8
Klasa	palna	palna	palna	samo-gasn.
Palność wg DIN 4102				
Maksymalny czas palenia, s	80	30	27	21
Długość spalonej próbki, mm	190	190	173	135
Klasa	B-3	B-3	B-3	B-3
Wskaźnik tlenowy, %	19,3	20,1	21,0	21,8
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,028	—	0,026	—

ządzono serię mieszanin o składach zamieszczonych w tabeli 2, która zawiera również najważniejsze właściwości otrzymanych sztywnych PTPUR. Użycie FTDEAMM w ilości 40% w stosunku do mieszaniny polioliowej (próbka 5) powoduje zwiększenie WT o 2,1%, co świadczy o tym, że FTDEAMM jest mniej efektywnym antypirenem niż TDEAMM. Zawiera on fosfor, ale jednocześnie mniejszą ilość azotu niż TDEAMM, co może powodować nieco słabsze uniepalnianie pianek przez ten związek. Inne testy palności również dowiodły, że FTDEAMM jest mniej efektywnym antypirenem niż TDEAMM. Dodatek FTDEAMM, podobnie jak TDEAMM powoduje zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie uzyskanych pianek.

Ze względu na 3—4-proc zawartość wody w FTDEAMM wraz ze zwiększeniem jego ilości (próbki 3—5), zmniejszono ilość poroforu — "Solkane 141b" w celu zapewnienia porównywalnej gęstości pianek. Podobnie postępowano w przypadku użycia innych uniepalniaczy zawierających wodę.

Z tabeli 2 wynika więc, że sam FTDEAMM nie jest efektywnym antypirenem do sztywnych pianek poli-

T a b e l a 2. Skład i właściwości sztywnych PTPUR uniepalniających FTDEAMM

T a b l e 2. The composition and property data of FTDEAMM-flame retarded rigid PTPUR

Składniki, g	Numer pianki				
	1	2	3	4	5
"Rokopol RF 551"	100	90	80	70	60
FTDEAMM	—	10	20	30	40
"Suprasec DNR"	140	135	135	140	150
Laurylosiarczan sodu	1	1	1	1	1
"Niax Silicone SR-324"	1	1	1	1	1
DMCHA	1,5	1,5	1,5	1,0	0,8
"Solkane 141b"	30	25	25	20	15
Właściwości					
Czas kremowania, s	150	210	150	146	119
Czas żelowania, s	214	282	202	265	238
Gęstość pozorna, kg/m ³	31,0	27,3	27,9	24,2	18,0
Wytrzymałość na ściskanie, kPa					
do wzrostu	161,0	127,0	86,0	—	—
⊥ do wzrostu	57,0	47,0	36,0	—	—
Palność wg ASTM D-1692					
Długość spalanej próbki, mm	150	150	150	150	150
Prędkość palenia, mm/s	1,7	1,8	1,8	1,9	1,8
Klasa	palna	palna	palna	palna	palna
Palność wg DIN 4102					
Maksymalny czas palenia, s	80	38	46	48	39
Długość spalanej próbki, mm	190	190	190	190	190
Klasa	B-3	B-3	B-3	B-3	B-3
Wskaźnik tlenowy, %	19,3	19,6	20,2	20,4	21,4
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m · K)	0,028	—	0,029	—	0,024

uretanowych i należy go łączyć z bardziej skutecznymi antypirenami, np. bromowymi.

Difosforan tri(dietanoloaminometylo)melaminy (DFTDEAMM)

Otrzymywano sztywne, samogasnące pianki PUR z innym, fosforowo-azotowym antypirenem — DFTDEAMM i porównywano jego działanie z działaniem FTDEAMM [2, 4, 5]. Sporządzono serię mieszanin o składach zamieszczonych w tabeli 3, w której podano również charakterystykę powstałych, sztywnych PTPUR. Z tabeli tej wynika, że użycie 40% DFTDEAMM w stosunku do mieszaniny polioliowej zapewnia piankom właściwości samogasnące, DFTDEAMM jest więc lepszym antypirenem niż FTDEAMM.

Układ difosforan tri(dietanoloaminometylo)melaminy + 2,3-dibromo-2-buteno-1,4-diol (DFTDEAMM + DBBD)

W celu wzmocnienia uniepalniającego działania DFTDEAMM zastosowano dodatkowo związek bromu (DBBD) i oceniono, w jaki sposób mieszanina antypirenowa (azotowo-fosforowego i bromowego) wpływa na palność otrzymanych pianek [2, 5—14].

T a b e l a 3. Skład i właściwości sztywnych PTPUR uniepalniających DFTDEAMM

T a b l e 3. The composition and property data of DFTDEAMM-flame retarded rigid PTPUR

Składniki, g	Numer pianki				
	1	2	3	4	5
"Rokopol RF 551"	100	90	80	70	60
DFTDEAMM	—	10	20	30	40
"Suprasec DNR"	140	130	150	170	190
"Kosmos 19"	—	2,0	2,1	2,2	2,4
Laurylosiarczan sodu	1	1	1	1	1
"Niax Silicone SR-324"	1	1	1	1	1
DMCHA	1,5	—	—	—	—
"Solkane 141b"	30	35	30	25	15
Właściwości					
Czas kremowania, s	150	140	182	210	175
Czas żelowania, s	214	155	210	24	196
Gęstość pozorna, kg/m ³	31,0	27,3	32,7	22,0	19,9
Palność wg ASTM D-1692					
Długość spalanej próbki, mm	150	150	150	150	97
Prędkość palenia, mm/s	1,7	2,2	1,8	2,1	1,3
Klasa	palna	palna	palna	palna	samo-gasn.
Palność wg DIN 4102					
Maksymalny czas palenia, s	80	—	45	34	16
Długość spalanej próbki, mm	190	—	190	180	164
Klasa	B-3	—	B-3	B-3	B-3
Wskaźnik tlenowy, %	19,3	20,0	20,9	21,3	21,9
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m · K)	0,028	—	0,019	—	0,024

Stwierdzono (tabela 4), że użycie DBBD znacznie wzmaga efekt uniepalniania PTPUR i już pianka zawierająca 10% DFTDEAMM była samogasnąca. Na przykładzie tej serii doskonale widać współdziałanie DFTDEAMM z DBBD, udało się bowiem uzyskać piankę o wskaźniku tlenowym przekraczającym 24% (próbka 5) i o zadowalającej gęstości. Najkorzystniejszym

T a b e l a 4. Skład i właściwości sztywnych PTPUR uniepalniających DFTDEAMM + DBBD

T a b l e 4. The composition and property data of DFTDEAMM+DBBD-flame retarded rigid PTPUR

Składniki, g	Numer pianki				
	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6
"Rokopol RF 551"	100	90	80	70	60
DFTDEAMM	—	10	20	30	40
"Suprasec DNR"	140	160	180	195	215
DBBD	—	25	25	25	25
"Kosmos 19"	—	1,1	1,3	1,5	1,7
Laurylosiarczan sodu	1	1	1	1	1
"Niax Silicone SR-324"	1	1	1	1	1
DMCHA	1,5	—	—	—	—
"Solkane 141b"	30	35	30	25	20

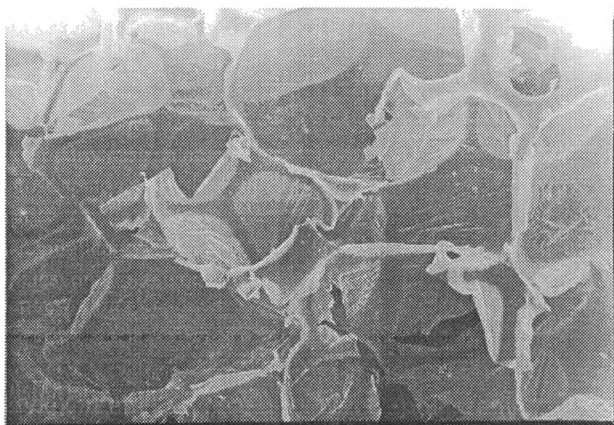
cd. tab. 4

1	2	3	4	5	6
Właściwości					
Czas kremowania, s	150	60	135	165	170
Czas żelowania, s	214	70	160	190	210
Gęstość pozorną, kg/m ³	31,0	30,9	27,3	25,7	20,9
Palność wg ASTM D-1692					
Długość spalanej próbki, mm	150	45	20	21	22
Prędkość palenia, mm/s	1,7	1,0	0,6	0,7	0,8
Klasa	palna	samo-gasn.	samo-gasn.	samo-gasn.	samo-gasn.
Palność wg DIN 4102					
Maksymalny czas palenia, s	80	19	19	17	15
Długość spalanej próbki, mm	190	139	132	129	116
Klasa	B-3	B-3	B-3	B-2	B-2
Wskaźnik tlenowy, %	19,3	21,5	23,0	23,5	24,1
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m · K)	0,028	—	0,028	—	0,027

rozwiązaniem wydaje się więc połączenie uniepalniających właściwości obu typów antypirenow.

Zdjęcia mikroskopowe sztywnych PTPUR

Strukturę sztywnych PTPUR oceniano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego w powiększeniu 50-krotnym.



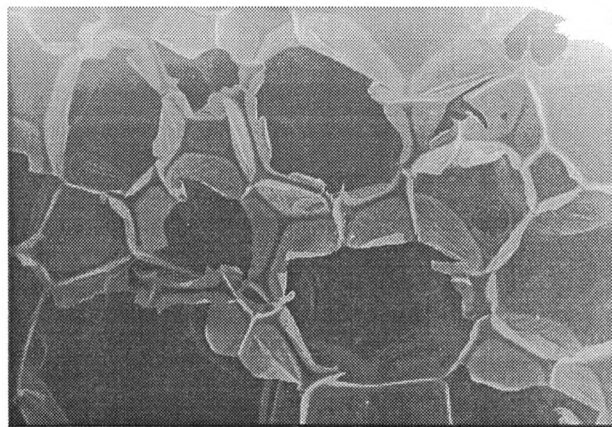
Rys.1. Zdjęcie sztywnego PTPUR nie zawierającego uniepalniaczy (tabela 1, próbka 1), powiększenie 50x.

Fig. 1. A photomicrograph (x50) of a rigid PTPUR (sample 1, Table 1)

Na rysunkach 1 i 2 są widoczne zamknięte komórki w kształcie elipsoid lub wielokątów, charakterystyczne dla pianek sztywnych.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań możliwości zastosowania nowo otrzymanych, reaktywnych antypirenow azo-



Rys. 2. Zdjęcie sztywnego PTPUR uniepalnianego układem DFTDEAMM+DBBD (tabela 4, próbka 5), powiększenie 50x.

Fig. 2. A photomicrograph (x50) of a rigid PTPUR (sample 5, Table 4)

towych i azotowo-fosforowych do produkcji sztywnych PTPUR świadczą o tym, że :

— antypireny azotowe wykazują efekt autokatalityczny, umożliwiają więc otrzymanie samogasnących sztywnych PTPUR bez użycia (lub z bardzo niewielką ilością) jakichkolwiek katalizatorów, zwłaszcza toksycznych i lotnych katalizatorów aminowych;

— wskaźnik tlenowy sztywnych PTPUR zawierających omawiane antypireny wzrasta od 19,6 do 21,9% oraz do 24,1% (z dodatkiem antypirenu bromowego) i zależy od ilości użytych antypirenow;

— wytrzymałość na ścislenie pianek zmniejsza się ze wzrostem ilości użytych uniepalniaczy;

— nowo opracowane reaktywne antypireny azotowe i azotowo-fosforowe mogą znaleźć zastosowanie (zwłaszcza w obecności związków bromowych) do produkcji sztywnych samogasnących pianek poliuretanowych jako materiałów służących do izolacji cieplnej i akustycznej w budownictwie.

LITERATURA

1. Pietruszka N., Brzozowski Z.: *Polimery* 2000, 45, 184.
2. Pietruszka N., Brzozowski Z., Żabski L.: *Polimery* 2000, 45, 282.
3. *Patent USA* 5 005 985 (1991).
4. *Polskie zgłosz. pat.* P-324 586 (1998).
5. *Polskie zgłosz. pat.* P-327 104 (1998).
6. *Pat. Pol.* 270 098 60 98 (1988).
7. Brzozowski Z.: "New Flame-Retardant Polymeric Materials", materiały Konferencji APT'96, praca nr 1, Katowice 1996.
8. Brzozowski Z., Pietruszka N., Kijeńska D.: "New Environmental Friendly Polyurethane Foams", Gliwickie Seminarium Polimerowe "Gliwice'97", materiały seminaryjne, str. 303—306, Gliwice 1997.

9. Brzozowski Z. K.: "Niektóre typy sztywnych pianek poliuretanowych", Międzynarodowa Konferencja Naukowa INTERPUR'95, materiały konferencyjne, str. 1—4, Bydgoszcz 1995.
10. Brzozowski Z. K.: "Nowe pianki poliuretanowe o zmniejszonej palności", Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, str. 123—124, Poznań 1996.
11. Brzozowski Z., Pietruszka N., Mazur J., Kijeńska D.: "Nowe ekologiczne poliuretany", II Kongres Technologii Chemicznej, materiały kongresu tom I, str. 348—349, Wrocław 1997.
12. Brzozowski Z., Pietruszka N., Żabski L.: *Polimery* 1999, 44, 421.
13. *Polskie zgłosz. pat.* P-327 103 (1998).
14. Brzozowski Z., Szymańska E., Kijeńska D., Pietruszka N.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1998, 37, 437.

Otrzymano 26 I 1999 r.

NOWOŚCI TECHNICZNE

cd. ze str. 450

Firma Japan Steel Works wyprodukowała **współbieżną wyłaczarkę dwuślimakową z bardzo długimi ślimakami "Tex30-alfa-77BW-20V"**. Maszyna ta ma ślimaki średnicy 32 mm i długości 77 D. Napęd wynoszący 37 kW i szybkość ślimaków dochodząca do 900 obr/min, pozwala na osiągnięcie wydajności 30—100 kg/h. Wyłaczarka została zaprojektowana z myślą o produkcji elastomerów termoplastycznych i (prawdopodobnie) recyklingu opon.

Plastics Technology 1999, 45, nr 11, 31.

Firma EMS-Chemie (Szwajcaria) opracowała **proces polimeryzacji *in situ* poliamidu 12, nazwany "EPM"**. Polega on na wtrysnięciu do formy aktywowanego monomeru, który polimeryzuje w formie. Dzięki użyciu włóknistych napelnaczy można tą metodą produkować lekkie elementy konstrukcyjne samochodów, autobusów i ciężarówek.

Reinforced Plastics 1999, 43, nr 12, 17.

Firma Imhotep (Anglia) opracowała **jednoetapową metodę produkcji profili z kompozytów termoplastycznych**. Jest to proces hybrydowy, łączący technologie wyłaczania i pultruzji. W jego wyniku uzyskuje się ciągłe wyroby profilowe z jednokierunkowym wzmocnieniem, które wyglądają jak wyłaczane, ale mają dużą wytrzymałość typową dla produktów pultruzji. Sztywność wyrobów może być regulowana zawartością włókien (od 5 do 55%). Profile mogą mieć dowolny kolor i strukturę powierzchni. Technologię dostosowano do polipropylenu z włóknem szklanym, ale planuje się

wykorzystanie jej do formowania także innych termoplastów i włókien.

Reinforced Plastics 1999, 43, nr 12, 17.

Firma Airtech (USA) oferuje **folie "Stretchlon" do prasowania metodą worka gumowego**. Folie te, szerokości 3 lub 4 m, mają zróżnicowaną maksymalną temperaturę pracy od 122 do 204°C, dużą odkształcalność (odpowiednio 600—400%). Są to folie elastomerowe; dzięki ich dużej odkształcalności można uzyskać wyroby laminowane o gładkich powierzchniach.

Reinforced Plastics 1999, 43, nr 12, 45.

Firma Welex (USA) skonstruowała **największą na świecie instalację wyłaczającą płyty** do bezpośredniego zasilania urządzeń formujących. Ma ona wydajność do 2800 kg/h, uzyskiwaną przy użyciu 4 wyłaczarek: wyłaczarka 150 mm dostarcza 1800 kg/h odpadowego materiału na warstwę rdzeniową płyty, 2 wyłaczarki 90 mm dostarczają po 450 kg/h białego i barwnego materiału na warstwy zewnętrzne i wyłaczarka 65 mm wytwarza 140 kg/h połyskliwej warstwy licowej. Wyłaczarki są wyposażone w pompy zębate i mieszalniki statyczne, przez które materiały doprowadza się do bloku zasilającego głowicę szczelinową szerokości 1200 mm (grubość płyty 0,75—2 mm). Krótkie urządzenie odciągające płytę umożliwia zachowanie jej temperatury na poziomie umożliwiającym bezpośrednie formowanie.

Plastics Engineering 1999, 55, nr 11, 63.

B. M.