

JOANNA PACIOREK-SADOWSKA<sup>1)\*</sup>, BOGUSŁAW CZUPRYŃSKI<sup>1)</sup>, JOANNA LISZKOWSKA<sup>1)</sup>,  
WALDEMAR JASKÓŁOWSKI<sup>2)</sup>

## Nowy polioli boroorganiczny do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

### Cz. II. OTRZYMYWANIE SZTYWNYCH PIANEK POLIURETANOWO-POLIIZOCYJANUROWYCH Z ZASTOSOWANIEM NOWEGO POLIOLU BOROORGANICZNEGO<sup>\*\*)</sup>

**Streszczenie** — Przedstawiono warunki otrzymywania pianek PUR-PIR z zastosowaniem jako polioli nowego związku boroorganicznego stanowiącego produkt reakcji *N,N'*-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznika z kwasem borowym a także wyniki oznaczeń parametrów procesu spieniania oraz badań właściwości użytkowych tych pianek. Badania te doprowadziły do wniosku, że bardzo korzystne jest zastosowanie otrzymanego boranu jako składnika polioliowego i jednocześnie uniepalniacza w produkcji pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR). Otrzymane sztywne pianki charakteryzują się mniejszą kruchością, większą wytrzymałością na ściskanie i zawartością komórek zamkniętych, oraz znacznie ograniczoną palnością w stosunku do pianki wzorcowej. Uzyskane wyniki wskazują, że opisywany nowy polioli może być z powodzeniem stosowany do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych, poprawiając właściwości użytkowe tych tworzyw.

**Słowa kluczowe:** poliuretano-poliizocyjanurany, sztywne pianki, otrzymywanie, właściwości mechaniczne, palność, boroorganiczny polioli.

NEW POLYOL FOR THE PRODUCTION OF RIGID POLYURETHANE-POLYISOCYANURATE FOAMS. PART II. PREPARATION OF RIGID POLYURETHANE-POLYISOCYANURATE FOAMS WITH USE OF NEW BOROORGANIC POLYOL

**Summary** — The conditions of polyurethane-polyisocyanurate (PUR-PIR) foams preparation with use of new boroorganic compound as polyol are presented. The new compound is a product of the reaction of *N,N'*-di(methyleneoxy-3-hydroxypropylo)urea with boric acid. The results of determination of foaming process parameters as well as of investigation of the foams' functional properties are given. The results show that the use of borate obtained as polyol component and simultaneously as fire retardant in the production of PUR-PIR foams is very beneficial. The rigid foams obtained are less brittle, show better compression strength and higher content of close cell as well as much lower flammability in comparison with control sample. The results show that the new polyol described improves functional properties of the polymers so could be effectively use in the production of polyurethane-polyisocyanurate foams.

**Key words:** polyurethane-polyisocyanurates, rigid foams, preparation, mechanical properties, flammability, boroorganic polyol.

Poliuretany (PUR) są polimerami segmentowymi, złożonymi z segmentów sztywnych i elastycznych. Segmenty sztywne nadają PUR wytrzymałość mechaniczną i termiczną oraz duży moduł sprężystości, natomiast segmenty elastyczne wpływają na miękkość, elastycz-

ność, znaczne wydłużenie przy zerwaniu oraz odporność na działanie niskiej temperatury. Istnieje ścisła zależność między właściwościami poliuretanów, a ich strukturą fizyczną i budową chemiczną. Szczególną pozycję jako produkty powszechnego użytku zajmują pianki poliuretanowe [1–3]. Dość szybko stały się one materiałem, który — począwszy od skali laboratoryjnej — zaczęto otrzymywać masowo [4–7].

Kierunki badań sztywnych pianek poliuretanowych wiążą się z ich właściwościami fizycznymi (gęstość, chłonność wody, palność), mechanicznymi (wytrzymałość na ściskanie, kruchość), elektrycznymi (przewod-

<sup>1)</sup> Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

<sup>2)</sup> Szkoła Główna Służby Pożarniczej, ul. Słowackiego 52/54, 01-629 Warszawa.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: sadowska@ukw.edu.pl

<sup>\*\*)</sup> Cz. I — por. „Polimery” 2010, 55, 29.

nictwo cieplne) oraz starzeniem i strukturą (zawartością komórek zamkniętych).

Niezwykle ważnymi czynnikami warunkującymi rozwój tworzyw PUR są wyniki wciąż trwających badań nad wyeliminowaniem z procesu ich produkcji związków zarówno toksycznych, jak i stanowiących zagrożenie dla środowiska [8, 9]. Liczne prace dotyczą również bardzo ważnego problemu limitującego dotychczasowe stosowanie tworzyw poliuretanowych, mianowicie dążą do zmniejszenia ich palności. Modyfikacja przedmieszek służących do otrzymywania pianek, zmierzająca w tym właśnie kierunku, nie pozostaje bez wpływu na ich właściwości użytkowe. Z tego względu trwają badania nad takim składem mieszaniny substratów, z jakiej otrzymuje się pianki o ograniczonej palności z jednoczesnym zachowaniem ich właściwości mechanicznych bądź nawet ich polepszeniu w porównaniu z właściwościami pianek nie zawierających związków zmniejszających palność.

Jednym z wielu sposobów otrzymywania mniej podatnych na zapalenie pianek jest zwiększenie w nich zawartości struktur cyklicznych i azotu, oraz spowodowanie wzrostu gęstości usieciowania. Rozszerza się także stosowanie wielohydroksylowych opóźniaczy palenia zawierających fosfor, bor i azot [10–12]. Jeszcze do niedawna ogromne znaczenie miały przede wszystkim antypireny uzyskiwane z udziałem chlorowców. Postępy w dziedzinie chemii i technologii pianek PUR doprowadziły do ograniczenia zawartości tej właśnie grupy pierwiastków powodujących ograniczenie palności tworzyw PUR, a stało się to możliwe m.in. dzięki wspomnianemu już podwyższeniu stopnia usieciowania polimeru oraz zwiększenia w nim zawartości azotu i pierścieni azotowych. Jednak w krajach Unii Europejskiej dąży się do całkowitego wyeliminowania halogenowej metody uniepalniania materiałów polimerowych i wprowadzenia takich dodatków typu antypirenów, jakich wykorzystanie pozwoliłoby na otrzymanie niepalnego materiału o pożądanych właściwościach mechanicznych [13–20]. Z wymienionych wyżej powodów można więc wnioskować, że wysiłki zmierzające do opracowania nowych metod uniepalniania materiałów polimerowych wciąż są i będą nadal aktualne.

Opisane w niniejszym artykule badania miały na celu określenie możliwości zastosowania nowego boroorganicznego polioliu — przedstawionego w części pierwszej niniejszej publikacji [21] i zawierającego aktywne atomy wodoru oraz ograniczające palność atomy boru i azotu — do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIR stosowano polieter o nazwie handlowej Rokopol RF-55 [pro-

dukt oksypropylenowania sorbitolu, o liczbie hydroksylowej ( $L_{OH}$ ) = 495 mg KOH/g, produkcji PCC Rokita SA w Brzegu Dolnym] oraz Ongromat CR 30-20 — techniczny poliizocyjanian produkcji węgierskiej (PDMI, którego głównym składnikiem jest 4,4'-diizocyjanian difenylometanu) o gęstości w temp. 25 °C = 1,23 g/cm<sup>3</sup> i lepkości = 200 mPa · s, zawierający 31,0 % grup NCO. Polieter i poliizocyjanian charakteryzowano, odpowiednio, wg norm ASTM D 2849-69 i ASTM D 1638-70.

Jako modyfikujący substrat w syntezie wykorzystywano związek polioliowy otrzymany przez nas w reakcji *N,N'*-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznika z kwasem borowym (por. [21]), nazywany tu boranem.

Katalizatorem procesu otrzymywania pianek był bezwodny octan potasu (POCh Gliwice), stosowany w postaci 33-proc. roztworu w glikolu dietylenowym (katalizator 12) oraz Dabco 33LV (trietylenodiamina produkcji firmy Hüls, Niemcy) jako 33-proc. roztwór w glikolu dipropylenowym.

W charakterze stabilizatora struktury pianek używano polisiloksanopolioksyalkilenowego środka powierzchniowo czynnego Silicone L-6900 (firmy Witco, Szwecja), a rolę poroforu pełnił ditlenek węgla powstający samorzutnie w wyniku reakcji wody z grupami izocyjanianowymi.

Do pianek wprowadzano także handlowy antypiren — fosforan tri(2-chloro-1-metyloowoetylowy) o nazwie Antiblaze TMCP (firmy Albright and Wilson, Wielka Brytania).

### Opracowanie receptur sztywnych pianek PUR-PIR

Podstawą do opracowania receptur omawianych pianek była wartość liczby hydroksylowej zastosowanych polioli — Rokpolu RF-55 oraz boranu. Następnie ustalano zawartość środków pomocniczych, które z reguły nie zawierają grup hydroksylowych, tj. katalizatorów, uniepalniaczy niereaktywnych i środków powierzchniowo czynnych, wyrażając je w % mas. na 100 % mas. sumy ilości polioli i poliizocyjanianu. Kolejny krok stanowiło określenie ilości wody niezbędnej do uzyskania pianki o założonej gęstości, przy czym wykorzystywano obliczenia przedstawione w pracach [9] i [22]. Wszystkie te wymienione substancje mieszano w obliczonych ilościach uzyskując przedmieszkę polioliową, z której, po wprowadzeniu izocyjanianu, powstawały zamierzone pianki.

Ilość izocyjanianu obliczano z uwzględnieniem przyjętego stałego wyjściowego stosunku grup NCO:OH wynoszącego 3:1. Ilości te powiększano o masę izocyjanianu niezbędną do przeprowadzenia reakcji z wodą, w wyniku której wydziela się porofor — gazowy CO<sub>2</sub>.

### Synteza pianek w formach 18 dm<sup>3</sup>

W jednym naczyniu polipropylenowym objętości 1 dm<sup>3</sup> odważano poliizocyjanian, w drugim zaś —

przedmieszkę polioliową, całość dokładnie mieszano ze sobą (szybkość obrotowa 1800 obr./min) w ciągu ok. 15 s, przelewano do formy i obserwowano proces wzrostu pianki. Stosowano przy tym formę otwartą, w której następował tzw. wzrost swobodny pianki; forma była wykonana ze stali grubości 3 mm i miała wymiary wewnętrzne 25 × 25 × 30 cm.

Na pierwszym etapie otrzymano piankę standardową (wzorcową) bez dodatku nowego polioliu (boranu), a następnie — pianki zawierające 0,1—0,5 równoważników tego ostatniego.

W trakcie syntezy monitorowano przebieg procesu spieniania mieszaniny reakcyjnej, mierząc stoperem odpowiednie czasy technologiczne (zawsze liczone od chwili zmieszania wszystkich składników) tj.

- czas startu (osiągnięcie tzw. stanu kremowego, czyli rozpoczęcie wzrostu objętości pianki),
- czas wzrostu do chwili uzyskania przez piankę maksymalnej objętości oraz
- sumaryczny czas żelowania do chwili, gdy swobodna powierzchnia pianki przestanie przyklejać się do czystej bagietki szklanej. Receptury pianek podano w tabeli 1.

**Tabela 1. Receptury sztywnych pianek PUR-PIR**  
**Table 1. Compositions of rigid PUR-PIR foams**

Skład	Jednostka	Symbol próbki					
		wzor-cowa	E1	E2	E3	E4	E5
Rokopol RF-55	R <sup>)</sup> g	1 56,56	0,9 50,99	0,8 45,32	0,7 39,66	0,6 33,99	0,5 28,28
Boran	R g	0 0	0,1 7,54	0,2 15,98	0,3 22,62	0,4 30,16	0,5 37,72
Silicone L6900	% mas. g	1,5 4,6	1,5 4,6	1,5 4,6	1,5 4,6	1,5 4,6	1,5 4,6
Dabco	% mas.	0,9 2,8	0,9 2,8	0,9 2,8	0,9 2,8	0,9 2,8	0,9 2,8
Katalizator 12	% mas.	2,1 6,5	2,1 6,5	2,1 6,5	2,1 6,5	2,1 6,5	2,1 6,5
Antiblaze TMCP	% mas. g	15 46,07	15 46,07	15 46,07	15 46,07	15 46,07	15 46,07
Woda	R g	0,7 3,15	0,7 3,15	0,7 3,15	0,7 3,15	0,7 3,15	0,7 3,15
Ongromat 30-20	R g	3,7 250,1	3,7 250,1	3,7 250,1	3,7 250,1	3,7 250,1	3,7 250,1

<sup>)</sup> Udział równoważnikowy.

## Metody badań pianek

Widma IR pianek PUR (po uprzednim zmieleniu ich w młynie Janickiego) rejestrowano z wykorzystaniem techniki KBr.

Gęstość pozorną pianek oznaczano według normy ISO 845:1988 jako stosunek masy pianki do jej objętości geometrycznej, stosując przy tym próbki w kształcie

sześcianu o boku 50 mm. Wstępnie pianki sezonowano w ciągu 24 h w temperaturze pokojowej, po czym wycinano z nich próbki z dokładnością do 0,1 mm i ważono z dokładnością do 0,1 g.

Chłonność wody badano według normy DIN 53433 metodą polegającą na pomiarze siły wyporu hydrostatycznego próbki o wymiarach 150 × 150 × 25 mm, zanurzonej w wodzie destylowanej przez 24 h. Sposób ten stosuje się do wszystkich sztywnych tworzyw porowatych nie reagujących z wodą i nie rozpuszczających się w niej. Chłonność wody jest wyrażonym w procentach stosunkiem objętości pochłoniętej wody do początkowej objętości próbki.

Palność oceniano trzema poniżej opisanymi metodami:

a) Zgodnie ze sposobem opisanym w normie ISO 5660-1:2001, gdzie podstawowe narzędzie badawcze stanowi kalorymetr stożkowy (rys. 1).

Znormalizowane próbki o wymiarach 100 × 100 mm poddaje się oddziaływaniu promieniowania cieplnego, rejestrując przy tym czas do zainicjowania reakcji spalania, parametry termokinetyczne (szybkość wydzielania ciepła i całkowitą jego ilość), a także wybrane właściwości toksyczne i dymotwórcze. Wielkości termokinetyczne określa się na podstawie teorii kalorymetrii zużycia tlenu, zgodnie z którą z każdego 1 g zużytego tlenu wydziela się (z dokładnością ±5 %) ok. 13,1 kJ ciepła. Próbki materiałów w tym badaniu układa się poziomo, a reakcję spalania inicjuje poprzez zapłon. Na próbki oddziałuje promieniowanie cieplne o natężeniu 30 kW/m<sup>2</sup>; proces spalania prowadzi się do chwili zniknięcia płomienia.

b) Wykorzystując test poziomy wg PN-78/C-05012 polegający na określeniu prędkości powierzchniowego rozprzestrzeniania się płomienia na próbce o wymiarach 150 × 50 × 13 mm, umieszczonej poziomo i poddanej z jednego końca działaniu płomienia. Oznaczona prędkość to prędkość, z jaką czoło ognia przesuwa się na



*Rys. 1. Spalanie próbki w kalorymetrze stożkowym*  
*Fig. 1. Combustion of the sample in conical calorimeter*

powierzchni badanej próbki materiału palnego. W teście tym próbkę pianki umieszcza się na siatce zamocowanej poziomo i przykłada płonący palnik do jednego z końców pianki na czas 60 s. W odległości 125 mm od końca próbki, do którego przyłożono palnik, należy zaznaczyć linię w kierunku poprzecznym i zmierzyć odległość, na jaką przesunęło się czoło płomienia oraz czas, który jest niezbędny do osiągnięcia przez czoło płomienia zaznaczonej poprzecznej linii. Jeśli zapalona pianka zgaśnie przed osiągnięciem przez płomień linii pomiarowej, piankę taką określa się jako samogasnącą. Można także dokonać oceny zdolności samogaśnięcia mierząc długość odcinka spalonego. Natomiast jeżeli pianka nie gaśnie, można wyznaczyć średni czas spalania odcinka pomiarowego lub szybkość rozprzestrzeniania płomienia (w m/s) na podstawie odległości przebytej przez czoło płomienia w określonym czasie.

c) Metodą wg ASTM D 3014-73 określaną jako uproszczony test kominowy lub test pionowy Butlera. Używana tu aparatura składa się z pionowej kolumny o wymiarach  $300 \times 57 \times 54$  mm, której trzy ścianki są wykonane z blachy, a czwartą stanowi ruchoma szyba. Oznaczenia przeprowadzono na sześciu próbkach o wymiarach  $150 \times 19 \times 19$  mm. Przed spaleniem każdą próbkę ważono z dokładnością do 0,0001 g, a następnie umieszczano wewnątrz komina, zakładano szybę i przykładano płomień palnika zasilanego mieszaniną gazową propan/butan. Po 10 s odsuwano palnik oraz mierzono stoperem czas swobodnego palenia się próbki i określano retencję (pozostałość po spalaniu). Retencję ( $R_e$ ) obliczano według równania (1):

$$R_e = \frac{m}{m_0} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie:  $m_0$  — masa próbki przed spaleniem,  $m$  — masa próbki po spalaniu.

Wytrzymałość na ściskanie oceniano za pomocą uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej 5544 firmy Instron. Z pianek, po ścięciu skórki oraz boków, wycinano próbki w kształcie sześciątów o boku  $50 \pm 1$  mm i poddawano je 10-proc. odkształceniu ściskającemu w kierunku zgodnym z kierunkiem wzrostu pianki.

Kruchość badanych pianek badano zgodnie z normą ASTM C 421-61, wg której kruchość oblicza się jako procentowy ubytek masy 12 kostek z pianki (kształt sześciannu o boku 25 mm) następujący w wyniku pomiaru w znormalizowanym urządzeniu, w stosunku do masy początkowej. Urządzenie używane w ocenie kruchości pianek PUR stanowiła skrzynia sześcienna o wymiarach  $190 \times 197 \times 197$  mm wykonana z drewna dębowego, obracająca się wokół osi z szybkością 60 obr./min i wypełniona 24 kostkami dębowymi o wymiarach  $20 \times 20 \times 20$  mm.

Ubytek masy pianki ( $K$ ), będący miarą jej kruchości, określa się (w %) na podstawie równania (2):

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

gdzie:  $m_1$  — masa kształtek przed badaniem,  $m_2$  — masa kształtek po badaniu.

Temperaturę mięknienia w warunkach oddziaływania naprężenia ściskającego oznaczano wg normy DIN 53424 stosując próbki w kształcie sześciannu o boku 20 mm i ściskając je zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki. Próbki poddawano działaniu obciążenia ściskającego 24,52 kPa w temp. 50 °C. Za temperaturę mięknienia przyjmuje się tu temperaturę, w której następuje ściśnięcie próbki pianki o 2 mm.

Odporność cieplną pianek badano w warunkach dynamicznych w powietrzu w temp. 20–800 °C (szybkość grzania 5 deg/min) w aparacie firmy MOM Budapeszt (Paulik—Paulik—Erdey).

Przewodnictwo cieplne (wartość współczynnika przewodnictwa cieplnego  $\lambda$ ) próbek pianki o wymiarach  $200 \times 200 \times 25$  mm określano w aparacie FOX 200 firmy Lasercomp. Pozwala on na wyznaczenie wartości  $\lambda$  w przedziale 20–100 mW/(m · K). Metoda pomiaru polega na określeniu ilości ciepła przepływającego przez dany materiał w jednostce czasu podczas ustalonego przepływu ciepła w warunkach stałej różnicy temperatury po przeciwległych stronach próbki badanego materiału.

Zmianę wymiarów liniowych ( $\Delta l$ ) badanych pianek po 48 h termostatowania w temp. 120 °C (393 K) próbek w kształcie sześciannu o boku 50 mm obliczano [zgodnie z równaniem (3)], mierząc je wzdłuż kierunku wzrostu pianki:

$$\Delta l = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \% \quad (3)$$

gdzie:  $l_0$  — długość próbki przed termostatowaniem,  $l$  — długość próbki po termostatowaniu.

Analogiczne próbki, warunki termostatowania oraz odpowiednie wzory obliczeniowe wykorzystywano w badaniach ubytku masy ( $\Delta m$ ) oraz zmiany objętości ( $\Delta V$ ) pod wpływem termostatowania.

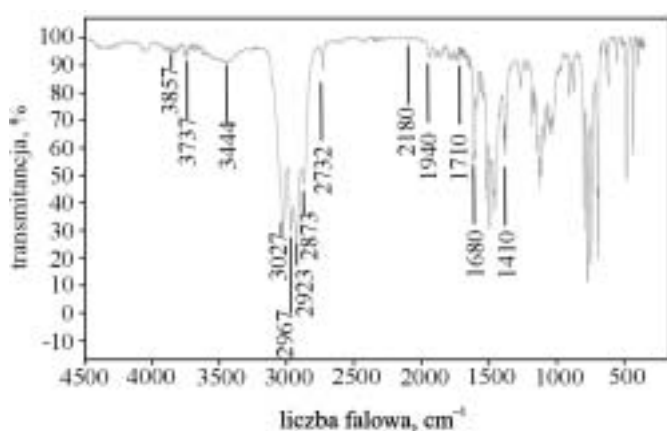
Zawartość komórek zamkniętych oznaczano zgodnie z normą PN-ISO 4590:1994 wg metody II, wykorzystując do badań próbki pianki o wymiarach  $100 \times 30 \times 30$  mm. Metoda ta, przeznaczona do oznaczania procentowej zawartości komórek zamkniętych w sztywnych tworzywach porowatych, polega na wyznaczeniu względnego spadku ciśnienia (wcześniej wykalibrowanego dla wzorców objętości) z różnicy wskazań na skali manometru, którego jedno ramię jest otwarte do atmosfery.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Jak już wspomniano, sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe z wykorzystaniem nowego związku borowego — pochodnej  $N,N'$ -di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznika — otrzymaliśmy metodą jednostopniową w warunkach stosunku grup izocyjanianowych do hydroksylowych wynoszącym 3:1; gazem spieniającym w tych układach był ditlenek węgla wydzielający się w reakcji PMDI z wodą.

Dodatek boranu do substratów w syntezie pianek spowodował przedłużenie czasów startu, wzrostu i żelowania w porównaniu z syntezą pianki wzorcowej. Zatem, otrzymany przez nas polioliowy związek borowy wykazuje mniejszą reaktywność w stosunku do PDMI niż typowo stosowany polioliol.

Rysunek 2 przedstawia widmo IR pianki PUR-PIR zawierającej 0,5 R (udziału równoważnikowego) boranu. Na tej podstawie można stwierdzić, że uzyskane pianki mają oczekiwaną budowę chemiczną pianek poliuretanowo-poliizocyanurowych, gdyż w ich widmie występują pasma drgań odpowiadające zarówno ugrupowaniu uretanowemu ( $2180\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ ), jak i pierścieniowi izocyanurowemu ( $1710\text{--}1680$  oraz  $1410\text{ cm}^{-1}$ ).



Rys. 2. Widmo w podczerwieni pianki PUR-PIR zawierającej 0,5 R boranu

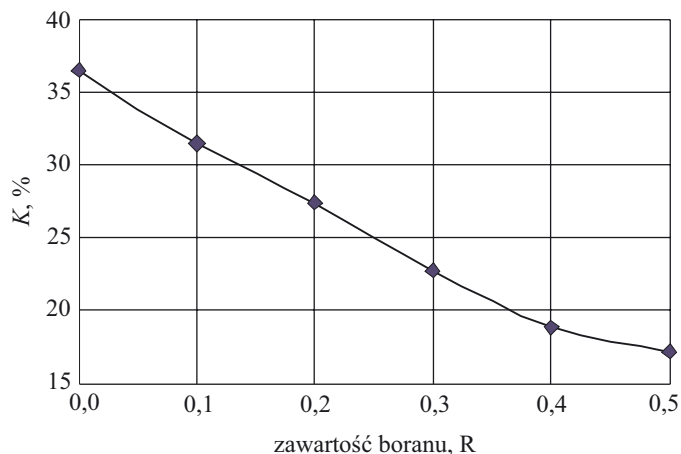
Fig. 2. IR spectrum of PUR-PIR foam containing 0.5 R of borate

Wartości gęstości pozornej pianek zawierających dodatek boranu są większe od gęstości pianki wzorcowej ( $36,96\text{ kg/m}^3$ ) i wzrastają wraz ze zwiększaniem ilości nowego polioliu w piance od wartości  $40,1\text{ kg/m}^3$  (pianka E1 zawierająca 0,1 R boroorganicznego polioliu) do  $62,3\text{ kg/m}^3$  (pianka E5 zawierająca 0,5 R nowego polioliu).

Opisywany tu związek boroorganiczny zachowuje się w kompozycji piankowej podobnie jak typowe związki sieciujące, sprzyjając powstaniu bardziej uporządkowanej struktury pianki. Dlatego też jego obecność w piance powoduje znaczne zmniejszenie kruchości ( $K$ ) — od 36,5 % (w przypadku braku boranu) do 17,2 % (pianka E5 zawierająca 0,5 R boranu — rys. 3).

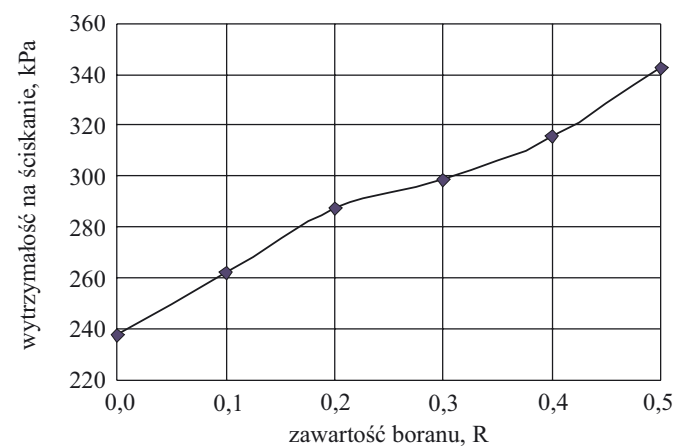
Wytrzymałość na ściskanie pianek jest bardzo duża, przy czym obserwuje się wzrost tej wytrzymałości wraz ze zwiększającą się zawartością w nich nowego polioliu (rys. 4). Wartości graniczne to 237,5 kPa ( $R = 0$ ) oraz 342,6 kPa ( $R = 0,5$ ), a odpowiednia zależność ma charakter niemal prostoliniowy.

W badanych próbkach pianek określiliśmy też zawartość komórek zamkniętych stwierdzając, że w obec-



Rys. 3. Zależność kruchości ( $K$ ) pianek od zawartości w nich związku boroorganicznego ( $R$ )

Fig. 3. Foam brittleness ( $K$ ) versus boroorganic compound content ( $R$ )



Rys. 4. Zależność wytrzymałości na ściskanie pianek od zawartości w nich związku boroorganicznego

Fig. 4. Compression strength of the foam versus boroorganic compound content

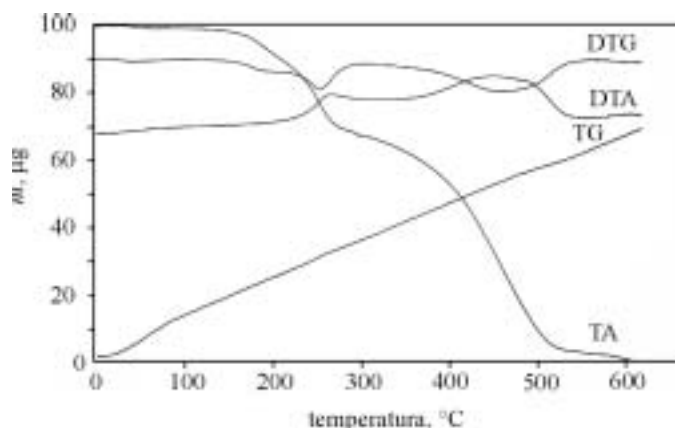
ności boroorganicznego polioliu następuje jej wzrost w porównaniu z pianką wzorcową. Tak więc zawartość ta wynosi 83,4 % w przypadku pianki wzorcowej, 84,5 % — pianki E1 ( $R = 0,1$ ) i 92,1 % — pianki E5 ( $R = 0,5$ ). Ogólnie biorąc, wprowadzenie związku boroorganicznego pozwoliło na uzyskanie pianek zawierających >90 % komórek zamkniętych (pianki E3, E4 oraz E5).

Związek ten powoduje też pewien spadek temperatury topnienia pianki — od  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  (pianka wzorcowca) do  $219\text{ }^{\circ}\text{C}$  (pianka E5) oraz zmniejszenie chłonności wody. Chłonność pianki wzorcowej wynosi 6 % obj. i również maleje wraz ze zwiększaniem zawartości boranu — od 1,9 % obj. (pianka E1) do 0,98 % obj. (pianka E5). Wynikać to może ze wspomnianego mniejszego udziału komórek zamkniętych, w przypadku pianki wzorcowej niż w piankach z boranem.

Badania stabilności wymiarów liniowych, objętości oraz ubytku masy pianek po 48 h termostowania

w temp. 120 °C nie wykazały wpływu obecności i ilości zastosowanego boranu na zmiany tych cech.

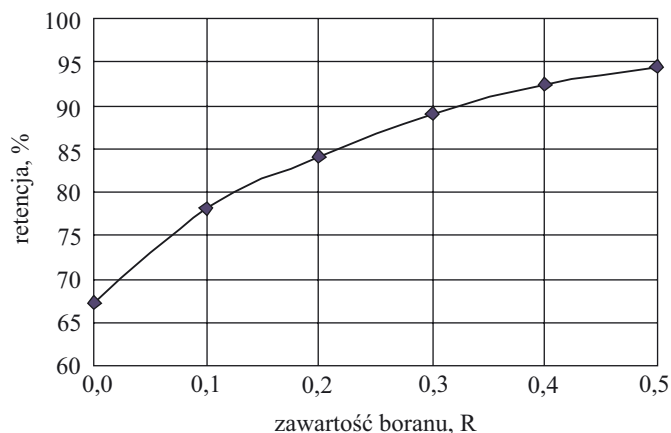
Odporność cieplną pianek scharakteryzowano metodą analizy termogravimetrycznej w opisanych uprzednio warunkach. Na podstawie krzywych TG oraz DTG wyznaczono następujące wielkości charakterystyczne: temperaturę, w której następuje pierwsza zmiana masy próbki ( $T_1$ ), ekstrapolowaną temperaturę głównego ubytku masy ( $T_2$ ) oraz temperaturę, w której następuje największa szybkość ubytku masy pianki ( $T_{maks.}$ ) (odpo-



Rys. 5. Termogram pianki E5 zawierającej 0,5 R boranu  
Fig. 5. Thermogram of E5 foam containing 0.5 R of borate

wiedającą ekstremum na krzywej DTG). Rysunek 5 przedstawia dla przykładu termogram pianki E5 zawierającej 0,5 R boranu.

Zatem, przedział wartości  $T_1$  to 164 °C (pianka wzorcowa) —210 °C (pianka E5). Przyczynę pierwszego ubytku masy stanowi dyfuzja z pianki ditlenku węgla, który spełnia rolę poroforu w badanych piankach a powstaje w wyniku reakcji nadmiaru grup izocyjanianowych z wodą. W temp. 85—110 °C może także wystąpić dyfuzja z pianek trietylenodiamy (DABCO), która, jak już wiadomo, jako 33-proc. roztwór w glikolu dipropylenowym jest stosowana w charakterze katalizatora reakcji syntezy PUR. Wartości  $T_2$  mieszczą się w zakresie 181 °C (pianka wzorcowa) —225 °C (pianka E5) a wiążą się



Rys. 6. Zależność retencji pianek od zawartości w nich związku boroorganicznego

Fig. 6. Foam retention versus boroorganic compound content

m.in. z rozkładem zarówno mocznika powstającego w wyniku reakcji poliizocyjanianu z wodą, jak i grup uretanowych. Największą szybkość ubytku masy (wartości  $T_{maks.}$ ) stwierdzono zaś w temp. od 289 °C (pianka wzorcowa) do 310 °C (pianka E5). W miarę wzrostu zawartości boranu w piankach następuje m.in. wzrost udziału segmentów giętkich, co przyczynia się do opisanego powyżej zwiększenia odporności na działanie podwyższonej temperatury.

Współczynnik przewodzenia ciepła wszystkich otrzymanych pianek mieści się w przedziale od 30,0 mV/mK do 31,8 mV/mK i nie wykazuje korelacji z zawartością porów zamkniętych w piankach, a więc zawartością w nich boranu.

Wyniki badania palności opisywanych pianek — w szczególności test pionowy — wskazują, że pozostałość po spalaniu (retencja) wzrasta wraz ze zwiększaniem zawartości w nich boranu (rys. 6). Wartość retencji zawiera się więc w przedziale od 67,3 % (pianka wzorcowa) do 94,4 % (pianka E5), co w pełni potwierdza niepalniące działanie boru i azotu wprowadzonych do tworzywa poliuretanowego wraz z nowym poliiolem.

Wartości wielkości termokinetycznych opisujących proces spalania pianek, określone, jak już wspomniano, na podstawie teorii kalorymetrii zużycia tlenu, zawiera

T a b e l a 2. Wyniki badań wybranych cech pożarowych modyfikowanych boranem pianek PUR-PIR poddanych działaniu strumienia promieniowania cieplnego o natężeniu 30 kW/m<sup>2</sup>

T a b l e 2. Selected fire features of PUR-PIR foams modified with borate, subjected to heat radiation stream of intensity equal to 30 kW/m<sup>2</sup>

Symbol próbki	Czas zapłonu s	Maksymalna szybkość wydzielenia ciepła kW/m <sup>2</sup>	Średnia szybkość wydzielenia ciepła kW/m <sup>2</sup>	Całkowita ilość wydzielenego ciepła, MJ/m <sup>2</sup>	Obciążenie cieplne MJ/kg	Intensywność wydzielenia dymu, m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>	Średnia emisja właściwa CO, g/g	Maksymalna emisja właściwa CO, g/g	Średnia emisja właściwa CO <sub>2</sub> , g/g
Wzorcowa	4	128,09	39,77	2,8	6,90	210,2	0,109	0,241	1,29
E1	3	130,73	37,15	2,8	7,03	242,2	0,102	0,563	1,27
E3	3	134,33	34,86	2,6	6,82	178,6	0,108	0,558	1,37
E5	6	138,37	37,72	2,8	7,28	185,6	0,1324	1,352	1,82

tabela 2. Na podstawie wyników tych badań prowadzonych w warunkach odpowiadających I fazie rozwoju pożaru można stwierdzić, że właściwości termokinezytyczne rozmaitych opisywanych tu pianek zawierających różne ilości boranu są bardzo podobne — uzyskane dane liczbowe na ogół nie różnią się od siebie więcej niż o 5—7 %. Najbardziej rozbieżne rezultaty dotyczą właściwości dymotwórczych: największą intensywnością dymienia charakteryzują się mianowicie próbki wzorcowa i E1 (tj. bez boranu lub z najmniejszym jego udziałem), najmniejszą zaś E3 i E5 (z większym udziałem boranu). Największą emisję właściwą (średnią i/lub maksymalną) CO oraz CO<sub>2</sub> zanotowano w przypadku próbki E5.

#### PODSUMOWANIE

Metodą jednostopniową prowadzoną w warunkach równoważnikowego stosunku grup NCO:OH = 3:1 z wykorzystaniem otrzymanej przez nas uprzednio pochodnej *N,N'*-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznika i kwasu borowego uzyskano sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe. W opracowanej recepturze pianek — w przypadku zarówno pianki wzorcowej bez boranu, jak i pianek z tym nowym polioliem — zastosowano Antiblaze TMCP — handlowy uniepalniacz powszechnie wykorzystywany w produkcji pianek PUR. Dodatkowe zastosowanie związku borowego spowodowało oczywiście znaczne zwiększenie udziału w PUR pierwiastków ograniczających palność — boru i azotu — co wyraźnie polepszyło efekt uniepalniający. Obecnie prowadzimy badania nad możliwością całkowitego zastąpienia Antiblaze TMCP nowym związkiem borowym.

Stwierdziliśmy, że zastosowanie opisywanego tu boranu wpływa na przedłużenie czasu startu i — w większym stopniu — czasów wzrostu pianki i procesu żelowania. Dodatek związku boroorganicznego do pianek spowodował zmniejszenie chłonności przez nie wody w połączeniu z wyraźnym wzrostem ilości komórek zamkniętych.

Ustaliliśmy też znaczne zmniejszenie kruchości pianek i obniżenie temperatury mięknięcia spowodowane dodatkiem związku zawierającego bor — tym wyraźniejsze im większa jest jego ilość. Wartości liczbowe charakteryzujące proces zgaśnięcia płomienia oraz jego zasięg pozwalają na zakwalifikowanie ich jako pianek samogasnących. Maksymalne ograniczenie palności pianek w porównaniu z pianką wzorcową, a co jest z tym związane — największą retencję (czyli najbardziej pozytywny wpływ na palność) wykazują pianki z największą zawartością nowego boranu.

Istotny jest fakt, że opracowane przez nas receptury piankowe gwarantują uzyskiwanie pianek PUR-PIR o jednoczesnej dobrej wytrzymałości na ściskanie (ok. 350 kPa), znacznie zmniejszonej palności oraz z większą

ilością porów zamkniętych i o mniejszej kruchości. Zatem, nowy boroorganiczny polioli spełnia dwa ważne zadania w syntetyzowanych z jego udziałem piankach, mianowicie zastosowany jako polioli w przedmieszce poliuretanowej reaguje z poliizocyjanianem z utworzeniem wielkocząsteczkowego poliuretanu, a obecność atomów boru i chloru w strukturze tego polimeru gwarantuje znaczne zmniejszenie palności pianek PUR-PIR syntetyzowanych z jego udziałem.

#### LITERATURA

1. Żach P.: *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2006, **2**, III—IV, 11.
2. CEH Marketing Research Report „Chemical Economics”, Handbook-SRI International, 1990.
3. Woods G.: „The ICI Polyurethanes Book”, J. Wiley, Chichester—New York—Brisbane—Toronto—Singapore 1987.
4. Morgan P. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **40**, 1771.
5. Engel L. P. i in.: *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. — Chem. Phys.* 1993, **C33**, 239.
6. Reegen S. L., Frisch K. C.: „Advances in Urethane Science and Technology”, tom 2, Westport Conn 1973, str. 1—29.
7. Bayer O.: *Angew. Chem.* 1947, **A59**, 275.
8. Öchtlen A.: *Kunststoffe* 1952, **42**, 303.
9. Hill K.: *Pure Appl. Chem.* 2000, **72**, 1255.
10. Myers R. E., Dickens Jr E. D., Licursi E., Evans R. E.: *J. Fire Sci.* 1985, **3**, 432.
11. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *J. Polym. Eng.* 2002, **22**, 59.
12. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Polimery* 2002, **47**, 47.
13. Kicko-Walczak E.: *Polimery* 2008, **53**, 126.
14. Ionescu M.: „Chemistry and technology of polyols for polyurethanes”, RAPRA Technology Ltd., Shropshire 2005.
15. Lu S. Y., Hamerton I.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 1661.
16. Hirschler M. M.: „Fire Retardancy of Polymeric Materials”, Marcel Dekker, New York 2000, str. 28.
17. Tanga Z., Maroto-Valer M., Andresen J., Miller J., Listemann M., McDaniel P., Morita D., Furlan W.: *Polymer* 2002, **43**, nr 24, 6471.
18. Prociak A., Pielichowski J., Sterzyński T.: *Polym. Testing* 2000, **19**, nr 6, 705.
19. Alonso M. V., Auad M. L., Nutt S.: *Composites Part A* 2006, **37**, nr 11, 1952.
20. Rivera-Armenta J. L., Heinze Th., Mendoza-Martinez A. M.: *Europ. Polym. J.* 2004, **40**, nr 12, 2803.
21. Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J.: *Polimery* 2010, **55**, 29.
22. Czupryński B.: „Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów”, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2004.

Otrzymano 20 XI 2008 r.