



Mariusz Ożóg, Jacek Lubczak

Politechnika Rzeszowska

Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, e-mail: mozog@prz.edu.pl

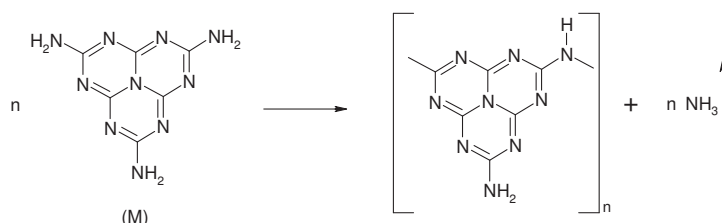
SAMOGASNĄCE PIANKI POLIURETANOWE Z PIERŚCIENIAMI CYJAMELUROWYMI

Streszczenie. Otrzymano sztywne pianki poliuretanowe w reakcjach oligoeteroli uzyskanych z melemu i węgla propylenu z diizocyjanianem difenylometanu (zawierającym ok. 30% izocyjanianów trójfunkcyjnych) i wodą zawierające dodatek sproszkowanego melemu. Zbadano ich niektóre właściwości fizyczne, jak gęstość pozorna, chłonność wody, stabilność wymiarów liniowych, odporność termiczna w temperaturze 150, 175 i 200°C w czasie jednego miesiąca oraz wytrzymałość na ściskanie przed i po ekspozycji temperaturowej i palność. Wykazano, że uzyskane spienione tworzywa poliuretanowe charakteryzują się zarówno większą odpornością termiczną od klasycznych pianek poliuretanowych, jak i większą wytrzymałością na ściskanie oraz są samogasnące. Należą do klasy HF-1 wg normy ISO 9772:2001, przy indeksie tlenowym równym 22,3.

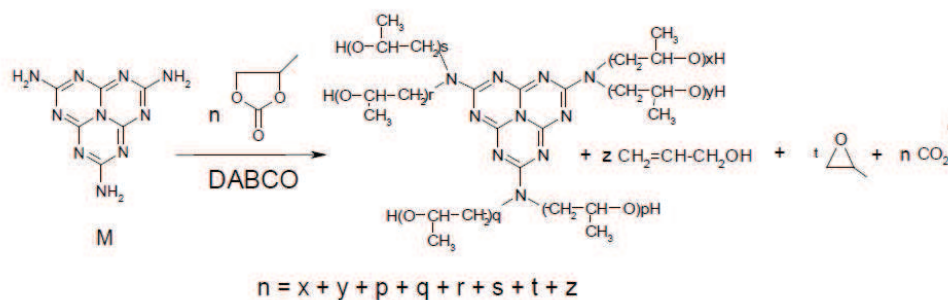
Słowa kluczowe: melem, oligoeterol, sztywne pianki poliuretanowe, termoodporność, palność.

Wprowadzenie

Melem (M) jest sześćofunkcyjną aminą heterocykliczną, zawierającą w swej strukturze pierścień cyjamelurowy, charakteryzujący się bardzo dużą stabilnością termiczną. Analiza derywatograficzna melemu wskazuje, że jest to związek stabilny do temperatury 450°C [1], a powyżej tej temperatury przechodzi w melon, uwalniając jednocześnie gazowy amoniak [1, 2]:



W związku z tym oligoeterole zawierające w swej strukturze pierścień cyjamelurowy mogą stanowić składniki polioliowe do uzyskiwania pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej [3,4]. W pracy [5] opisano metodę otrzymywania takich oligoeteroli w reakcjach melemu z węglanem propyleny (WP) katalizowanych za pomocą 1,4-diazabicyklo-[2.2.2]oktanu (DABCO):



W niniejszej pracy przedstawiono możliwość zastosowania wspomnianych oligoeteroli do otrzymywania sztywnych, samogasnących pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej i wytrzymałości mechanicznej w porównaniu do klasycznych pianek poliuretanowych. Wiedząc, że melem stosuje się do otrzymywania dodatków zmniejszających palność niektórych polimerów, takich jak poliestry, poliamidy, żywice epoksydowe i in. [6–8] podjęto próby użycia go jako retardanta palności pianek.

Część doświadczalna

Synteza melemu

Syntezę melemu przeprowadzono zgodnie z opisem podanym w pracy [9] metodą trójstopniowej pirolizy melaminy.

Synteza oligoeterolu

Oligoeterol otrzymano przy stosunku wyjściowym melem: WP = 1:12 zgodnie z przepisem podanym w pracy [5], stosując jako katalizator DABCO

w ilości 4 g/mol melemu. Tworzące się podczas reakcji produkty uboczne (alkohol allilowy i tlenek propylenu) były usuwane przez destylację w trakcie reakcji.

Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Uzyskany oligoeterol zastosowano do otrzymywania pianek poliuretanowych [5]. Próby spieniania prowadzono w kubkach o pojemności 250 cm³ w temperaturze pokojowej. Pierwsze próby prowadzono bez dodatku melemu jako składnika fizycznego uzyskiwanych kompozycji. Do odważonej próbki oligoeterolu dodawano środek powierzchniowo czynny (Silicon 5340, Houdry Hüls, USA), katalizator, którym była trietyloamina (TEA, cz.d.a., Fluka, Szwajcaria) i wodę w ilości 2% w stosunku do masy oligoeterolu. Po dokładnym wymieszaniu składników do mieszaniny wprowadzano odważoną ilość 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (cz., Merck, Niemcy) i energicznie mieszano do chwili rozpoczęcia kremowania. Mierzono czasy: kremowania, wzrostu i schnięcia oraz wizualnie oceniano jakość pianek. Po ustaleniu optymalnego składu kompozycji (tabela 1) podjęto próby zastosowania melemu jako środka zmniejszającego palność. Melem dodawano do oligoeterolu, bardzo dokładnie mieszano, a następnie dodawano resztę składników, tzn. środek powierzchniowo czynny, wodę i TEA. Po wymieszaniu dodawano odważoną ilość diizocyjanianu i postępowano analogicznie jak poprzednio.

Tab. 1. Wpływ składu kompozycji na przebieg spieniania

Kompozycja nr	Masy składników [g] na 100 g oligoeterolu				Przebieg spieniania			Charakterystyka pianki i spieniania
	izocyjanian	TEA	Olej silikonowy	melem	t _k [s]	t _w [s]	t _s [s]	
1	160,0	1,03	1,64	–	14	44	67	jedn. pory, duża def.
2	200,0	1,55	1,64	–	15	35	59	jw.
3	240,0	1,55	1,64	–	19	32	180	jw.
4	280,0	2,07	1,64	–	22	38	200	jedn. pory, mała def.
5	320,0	2,32	1,64	–	18	41	330	jedn. pory,
6	320,0	1,55	1,64	45,0	17	227	~300	jedn. pory,
7	320,0	1,81	2,05	110,0	19	285	~300	jedn. pory

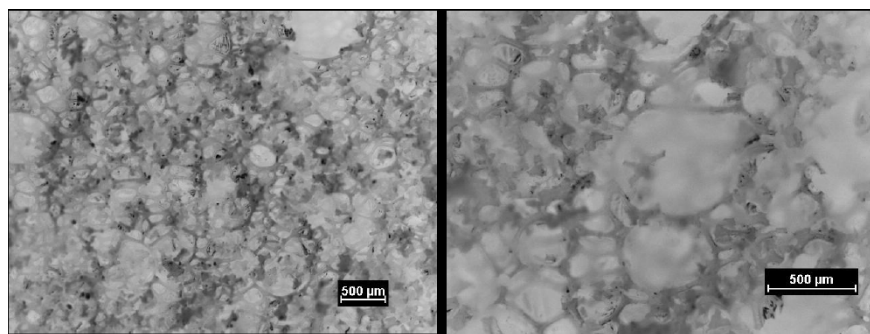
t_k – czas kremowania; t_w – czas wzrostu; t_s – czas schnięcia;
jedn. – jednorodnie; def. – deformacja podczas wygrzewania.

Badanie właściwości pianek

Obrazy mikroskopowe pianek poliuretanowych wykonano za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego Nikon ECLIPSE LV 100 POL sprzężonego z kolorową kamerą cyfrową DS5Mc-L1 o rozdzielczości 5 mln pikseli na przetworniku 2560 x 1920. Zgodnie z normami [10–13] oznaczono gęstość pozorną, chłonność wody, stabilność wymiarów i odporność termiczną pianek w temperaturze 150, 175 i 200°C oraz wytrzymałość na ściskanie pianek otrzymanych przed i po ekspozycji temperaturowej. Przewodnictwo ciepłe pianek oznaczono za pomocą przyrządu IZOMET 2114 Applied Precision, Bratysława, Słowacja. Indeks tlenowy badano zgodnie z normą [14] za pomocą aparatu do wyznaczania indeksu tlenowego LOI firmy Concept Equipment, Anglia. Palność pianek badano zgodnie z normą [15].

Analiza i omówienie wyników

Początkowe badania zmierzały do opracowania receptury kompozycji spienianej pozwalającej na uzyskanie pianki o zwiększonej odporności termicznej, która podczas ekspozycji temperaturowej nie wykazywałaby deformacji kształtu. Stwierdzono, że należy dążyć do zwiększenia ilości izocyjanianu (tabela 1, kompozycje 4 i 5) do 320 g/100 g oligoeterolu. Aby otrzymać piankę samogasnącą, konieczny jest dodatek melemu w ilości 110 g/100 g oligoeterolu (tabela 1, kompozycja 7). Badania przebiegu spieniania wykazały, że czas kremowania tej kompozycji jest bardzo krótki i wynosi 19 s., czas wzrostu 285 s., a czas schnięcia ok. 300 s. Kompozycja ta (nr 7) została użyta do dalszych badań.



Rys. 2. Obrazy mikroskopowe pianki nr 7 przy powiększeniu 2,5 x (lewy) oraz 5 x (prawy)

Badana pianka ma zamknięte komórki, o wymiarach zwykle nie przekraczających 1 mm (rys. 2).

Otrzymana pianka w temperaturze pokojowej jest sztywna, ma gęstość pozorną równą 72,7 kg/m³. Jej chłonność wody po ekspozycji w czasie jednej

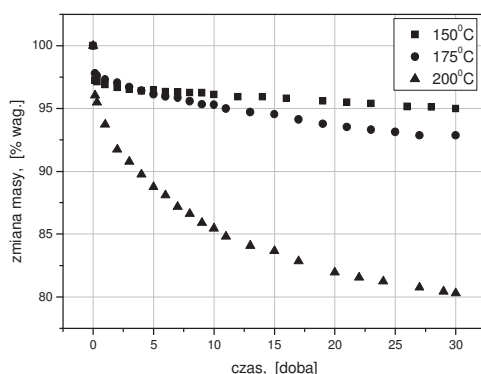
do doby dochodzi do maksymalnie 6,2% (tabela 2). Pianka ta wykazuje niewielką zmianę wymiarów liniowych (maksymalnie -0,39 %) podczas jej ekspozycji w temperaturze 150°C w czasie 40 godzin.

Tab. 2. Właściwości fizyczne otrzymanej pianki poliuretanowej

Gęstość [kg/m ³]	Chłonność wody [% objęt.]			Zmiana wymiarów liniowych w temp. 150°C [%]						λ [W/mK]
	po 5 min	po 3 h	po 24 h	długość		wysokość		szerokość		
				po 20 h	po 40 h	po 20 h	po 40 h	po 20 h	po 40 h	
72,7	4,5	5,6	6,2	-0,10	-0,20	-0,17	-0,39	-0,12	-0,33	0,0346

λ - współczynnik przewodzenia ciepła

Badania odporności termicznej (rys. 3, tabela 3) wskazują, że badana pianka podczas wygrzewania w temperaturze 150, 175 i 200°C traci przez miesiąc odpowiednio ok. 5, 7 i 20% masy. Otrzymana pianka przewyższa pod względem odporności termicznej klasyczne pianki poliuretanowe, które już w ciągu pierwszej doby w temp. 150°C zmniejszają masę o ok. 21% [16]. Charakterystyczną cechą otrzymanej pianki jest to, że mimo zmniejszającej się masy podczas wygrzewania w temp. 150 i 175°C następuje zwiększenie jej wytrzymałości na ściskanie, dochodzące nawet do 10% (tabela 3). Po ekspozycji w temperaturze 200°C następuje spadek wytrzymałości na ściskanie o ok. 33%. Badana pianka ma większą wytrzymałość na ściskanie niż pianka klasyczna, ale zarówno przed, jak i po ekspozycji temperaturowej pęka podczas ściskania, zanim osiągnie wartość odkształcenia równą 10%. Oznaczona wartość indeksu tlenowego wynosi 22,3.



Rys. 3. Zmiany masy pianki poliuretanowej podczas izotermicznego ogrzewania w funkcji czasu

Tab. 3. Odporność termiczna otrzymanej pianki poliuretanowej mierzona ubytkiem masy i zmianą wytrzymałości na ściskanie po ekspozycji temperaturowej

Ubytek masy [% mas.] po miesiącu ekspozycji w temperaturze			Wytrzymałość na ściskanie [MPa] przy odkształceniu δ				Zmiana wytrzyma- łości na ściskanie [%] po ekspozycji w temperaturze		
			przed ekspo- zycją tempera- turową	po ekspozycji w temperaturze					
150°C	175°C	200°C	150°C	175°C	200°C	150°C	175°C	200°C	
5,0	7,1	19,7	0,450 $\delta=5,2\%$	0,464 $\delta=5,6\%$	0,498 $\delta=6,2\%$	0,302 $\delta=4,5\%$	+3,1	+10,7	-32,9

Pianka pęka podczas badań wytrzymałościowych przed osiągnięciem 10% odkształcenia.

Badania palności tej pianki wykonane zgodnie z normą [13] pozwalają zaklasyfikować ją do pianek samogasnących klasy HF-1. Można sądzić, że otrzymana pianka mogłaby znaleźć zastosowanie jako izolacja termiczna armatury przemysłowej pracującej w podwyższonej temperaturze.

Podsumowanie

W reakcjach oligoeterolu otrzymanego z melemu i węglanem propylenu przy wyjściowym stosunku molowym reagentów 1:12 z izocyjanianem difenylometanu (zawierającym ok. 30% izocyjanianów trójfunkcyjnych) i wodą w obecności trietyloaminy jako katalizatora oraz z dodatkiem sproszkowanego melemu otrzymuje się sztywną piankę poliuretanową. Charakteryzuje się ona większą odpornością termiczną od klasycznych pianek poliuretanowych i większą wytrzymałością na ściskanie oraz jest samogasnąca. Należy do klasy HF-1 wg normy ISO 9772:2001, przy indeksie tlenowym wynoszącym 22,3.

Praca współfinansowana ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, projekt pn. „Podkarpacki fundusz stypendialny dla doktorantów”.

Literatura

- [1] Schwarzer A., Saplinova T., Kroke E., *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 2013, s. 2032–2062.
- [2] Lotsch B., Schnick W., *Chem. Eur. J.*, 13, 2007, s. 4956–4968.
- [3] Ożóg M., Lubczak J., *Pianki poliuretanowe z pierścieniem cyjamelurowym*, Materiały VI Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Nauka i Przemysł” w Krakowie, 2011, s. 122–127.
- [4] Ożóg M., Lubczak J., *Pianki poliuretanowe otrzymane z oligoeteroli syntetyzowanych z melemu i węglanem propylenu*, Materiały 55 Zjazdu PTChem i SITPChem w Białymstoku, 2012, s. 405.
- [5] Ożóg M., Lubczak J., *Zastosowanie oligoeterolu syntezowanego z melemu i węglanu propylenu do otrzymywania pianek poliuretanowych*, *Czasopismo Techniczne*, 26, 9-M/2012, s. 181–192.
- [6] Patent USA 2005/0101707 (2005).
- [7] Patent USA 2002/0010237 (2005).
- [8] Patent USA 7332534 B2 (2008).
- [9] Ożóg M., Lubczak J., *Melem – metody otrzymywania i właściwości*, Materiały VI Kopernikańskiego Seminarium Doktoranckiego w Toruniu, 2012, s. 10.
- [10] EN ISO 845 (1995).
- [11] PN-93/C-89084.
- [12] PN-93/C-89083.
- [13] PN-93/C-89071.
- [14] PN-EN ISO 4589-2:2006.
- [15] ISO 9772:2001.
- [16] *Sprawozdanie z grantu rozwojowego „Opracowanie technologii produkcji pianek poliuretanowych nowej generacji o zwiększonej odporności termicznej na bazie polieteroli z melaminy i węglanów alkilenowych”*, Puławy, Tarnów, lipiec 2011, s. 42.

Mariusz Ożóg, Jacek Lubczak
Politechnika Rzeszowska

SELF-EXTINGUISHING POLYURETHANE FOAMS WITH CYAMELURE RINGS

Abstract

The paper describes how the rigid polyurethane foams were obtained from oligoetherols (produced from melem and propylene carbonate), diphenylmethane diisocyanate (containing approx. 30% tri-functional isocyanates), water and melem powder. The following properties of foams were determined: apparent density, water absorbability, stability of linear dimensions, thermal stability as the mass loss after heating at 150, 175, and 200°C for one month, compression strength before and after an exposition on isothermal heating and combustibility. Obtained polyurethane foams were more heat resistant, as well as more compressive resistant than classical foams and were self-extinguishing furthermore. Thus they can be classified as HF-1 class according to ISO 9772:2001 international standard and their oxygen-index value was 22.3.

Keywords: melem, oligoetherol, rigid polyurethane foams, thermostability, flammability.