

Jacek LUBCZAK, Justyna CUPRYŚ, Beata ŁUKASIEWICZ

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Organicznej,
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów; jml@prz.rzeszow.pl

Termoodporne pianki poliuretanowe modyfikowane dodatkiem uniepalniaczy

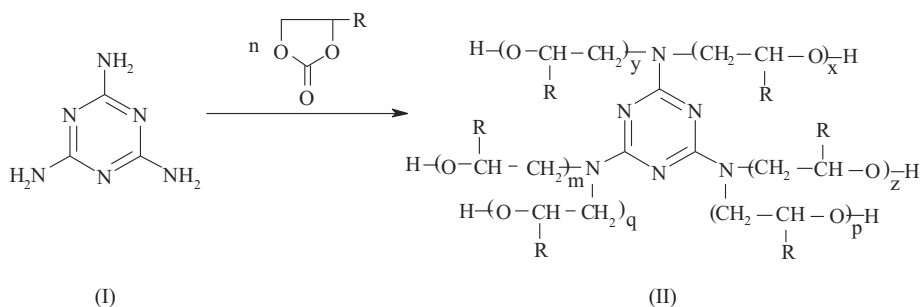
Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących poszukiwania tanich i łatwo dostępnych uniepalniaczy do termoodpornych pianek poliuretanowych zawierających pierścienie 1,3,5-triazynowe. Stwierdzono, że dodanie do kompozycji spienianej takich związków jak melamina, jej polifosforanu lub izocyjanuranu powoduje wyraźne zmniejszenie palności pianek. Zbadano szczegółowo właściwości pianek poliuretanowych z pierścieniem 1,3,5-triazynowym modyfikowanych dodatkiem sproszkowanej melaminy i porównano je z właściwościami pianki niemodyfikowanej. Uzyskano pianki poliuretanowe o indeksie tlenowym 23,0 i 23,4 wykazujące dużą odporność termiczną i wytrzymujące długotrwałe działanie ciepła w temperaturze wynoszącej nawet 200 °C.

THEMOSTABLE POLYURETHANE FOAMS MODIFIED BY ADDITION OF FLAME RETARDANTS

Abstract. The article presents research results regarding cheap and easily available flame retardants for thermostable polyurethane foams with 1,3,5-triazine rings included in their structure. It was found that adding to the foaming compositions such compounds as melamine, melamine polyphosphate or melamine isocyanurate causes a clear reduction of combustibility of foams. Properties of polyurethane foams with 1,3,5-triazine ring modified with powder melamine were examined in detail and compared to the properties of unmodified foams. Polyurethane foams with oxygen index 23,0 and 23,4 with strong thermostability, resistant to long lasting influence temperature up to 200 degrees were obtained.

Wprowadzenie

W reakcjach melaminy (I) z nadmiarem węglanów alkilowych, takich jak węgiel etylenu lub węgiel propylenu otrzymuje się oligoeterole (II) zawierające termoodporny pierścień 1,3,5-triazynowy [1, 2]:



gdzie: $x + y + z + p + q + m = n$, $R = -H, -CH_3$

W wyniku reakcji wspomnianych oligoeteroli i wody z wielofunkcyjnymi izocyjanianami otrzymuje się pianki poliuretanowe o zwiększonej odporności termicznej [3]. Podczas gdy klasyczne, sztywne pianki poliuretanowe nie wykazują zbyt dużej odporności termicznej i tracą swoje właściwości użytkowe powyżej temperatury 90 °C [4], pianki zawierające pierścienie 1,3,5-triazynowe są odporne na długotrwałe działanie ciepła w temperaturze wynoszącej nawet 200 °C [3]. W czasie ich ogrzewania następuje wprawdzie zmniejszenie ich masy, niekiedy nawet o 30 %, ale jednocześnie wzrasta ich wytrzymałość na ścislenie, co stanowi korzystną cechę tych tworzyw. Duża odporność termiczna uzyskanych w ten sposób pianek sprawia, że mogą być one stosowane jako otuliny

rurociągów wykorzystywanych do przesyłania mediów grzewczych, a także stanowiąc izolację termiczną cystern do przewożenia ciekłej siarki. Coraz większego znaczenia nabierają w tym zakresie pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe, które charakteryzują się nie tylko zwiększoną termoodpornością ale także lepszą ognioodpornością

w porównaniu z klasycznymi piankami poliuretanowymi [5]. Z innych organicznych materiałów termoizolacyjnych używa się także styropianu (EPS) lub polistyrenu ekstrudowanego (XPS), które nadają się jedynie do izolacji rurociągów przesyłających ciepłą wodę użytkową, gdyż mogą pracować odpowiednio w temperaturze ok. 80 i 75 °C i są palne. Pianki poliuretanowe należą do polimerów o najmniejszej energochłonności, dlatego mogą stanowić interesujący materiał izolacyjny, pod warunkiem zwiększenia ich ognioodporności. Niestety, pianki poliuretanowe zawierające pierścienie 1,3,5-triazynowe charakteryzują się dużą palnością, co jest niekorzystne zwłaszcza dla materiałów termoizolacyjnych, które mają być stosowane w wysokiej temperaturze. Rozwiązanie

tego problemu, tzn. zmniejszenie palności tych pianek, zwiększałoby możliwości ich zastosowania w przemyśle, gdzie obowiązują ściśle normy palności materiałów.

Metody zmniejszania palności tworzyw poliuretanowych polegają m.in. na wbudowywaniu w makrocząsteczki pianki albo oligoeterolu atomów utrudniających palenie. Tymi atomami są najczęściej atomy chloru, bromu, fosforu, azotu i krzemu [6, 7]. Od niedawna duże znaczenie wśród czynników zmniejszających palność mają związki boru. Związki te jako produkty reakcji kwasu borowego lub jego pochodnych z oksiranami, np. z epichlorohydryną gliceryny wprowadza się do kompozycji spienianej (do oligoeterolu) [8-11].

W ostatnich latach w Zakładzie Chemii Organicznej Politechniki Rzeszowskiej otrzymano oligoeterole, zawierające jednocześnie pierścienie azacykliczne i atomy boru, w reakcjach hydroksyetylowych pochodnych kwasu izocyjanurowego, moczowego i melaminy z kwasem borowym, a następnie z czynnikami hydroksyalkilującymi, takimi jak oksirany lub węglany alkilenowe [12]. W wyniku reakcji otrzymanych produktów z izocyjanianami i wodą uzyskuje się pianki samogasnące lub charakteryzujące się zmniejszoną palnością w porównaniu z klasycznymi piankami poliuretanowymi o zwiększonej termoodporności. Wadą przedstawionej metody jest wieloetapowość syntezy oligoeteroli stosowanych do produkcji takich pianek. Dlatego poszukuje się prostszych metod, polegających, np. na dodaniu uniepalniacza podczas przygotowywania kompozycji spienianej. W porównaniu z uniepalnianiem metodami syntezy organicznej uniepalniacze takie są wygodniejsze w użyciu, szczególnie pod względem oszczędności czasu. Stosowane są one zazwyczaj w formie proszku, a im mniejsze mają ziarna, tym większa jest ich skuteczność. Najczęściej używanymi tego rodzaju związkami są: melamina, jej fosforan, boran i izocyjanuran oraz poli(fosforan amonu), poli(fosforan melaminy) i pentaboran amonu [13-15]. Związki tego typu mają nikły wpływ na właściwości użytkowe gotowego produktu, ale wpływają znacząco na poprawę odporności termicznej oraz zmniejszenie podatności na palenie.

W niniejszej pracy podjęto poszukiwania tanich i łatwo dostępnych w handlu związków mogących służyć jako dodatki uniepalniające termoodpornych pianek poliuretanowych z pierścieniami 1,3,5-triazynowymi.

Część doświadczalna

1. Syntezy

1.1. Synteza oligoeteroli z melaminy i węglanu propylenu

Do kolby trój szyjnej o pojemności 1 dm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło oraz termometr wprowadzono 50,4 g (0,4 mol) melaminy (cz., o wielkości ziarna nie przekraczającego 70 μm, Fluka, Szwajcaria), dodano węglan propylenu (cz., Fluka, Szwajcaria), w proporcjach molowych 1:20 oraz 9,6 g diazobicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO, cz. Avocado, Niemcy) jako katalizatora. Zawar-

tość kolby ogrzewano do temperatury 165-170 °C i utrzymywano w tym stanie do zakończenia reakcji. Jej przebieg kontrolowano przez oznaczenie zawartości nieprzereagowanego węglanu propylenu w mieszaninie reakcyjnej oraz na podstawie bilansu masowego. Reakcję uznawano za zakończoną, gdy zawartość węglanu propylenu w mieszaninie poreakcyjnej wynosiła mniej niż 0,5 %.

1.2. Synteza boranu melaminy

12,6 g (0,1 mol) melaminy rozpuszczono w 600 cm³ gorącej wody destylowanej. 12,2 g (0,2 mol) kwasu borowego (cz., POCH, Polska) rozpuszczono na ciepło (70 °C) w 100 cm³ wody destylowanej. Po wymieszaniu roztworów mieszaninę chłodzono do temperatury pokojowej (około 25 °C), ciągle mieszając. Obserwowano wytrącanie się białego osadu diboranu melaminy (MEL-2H₃BO₃). Po całkowitym wytrąceniu osadu odsączono go pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto zimną wodą i pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej.

1.3. Synteza izocyjanuranu melaminy

12,9 g (0,1 mol) kwasu izocyjanurowego (cz., Fluka, Szwajcaria), rozpuszczono w 250 cm³ wody destylowanej ogrzewając roztwór do temperatury 100 °C przy ciągłym mieszaniu. W osobnym naczyniu, w tej samej ilości wody destylowanej rozpuszczono analogicznie 12,6 g (0,1 mol) melaminy. Po zmieszaniu obu roztworów wytrącił się osad, który po oziębieniu do temperatury pokojowej odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyto wodą i pozostawiono do wyschnięcia.

1.4. Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Do otrzymywania pianki zastosowano oligoeterol uzyskany w reakcji melaminy (MEL) z węglanem propylenu (WP) przy wyjściowym stosunku molowym MEL:WP = 1:20 przedstawiony wzorem (II, R = CH₃). Zastosowano węglan propylenu, który w reakcjach z melaminą tworzy oligoeterole nadające się do otrzymywania pianek poliuretanowych o korzystnych właściwościach użytkowych [3]. Jako uniepalniacze wytypowano melaminę i jej sole takie jak polifosforan, (cz., Zakłady Chemiczne „Alwernia”), izocyjanuran lub boran, otrzymywane w prosty sposób przez zmieszanie w odpowiednich proporcjach roztworów kwasu borowego i izocyjanurowego z roztworem melaminy. Ponadto jako środki zmniejszające palność zastosowano znane ze swej efektywności boran cynku i boraks używane w przemyśle do uniepalniania wielu tworzyw polimerowych.

Próby spieniania oligoeterolu prowadzono w niewielkiej skali w kubkach o pojemności 500 cm³, w temperaturze pokojowej. W tym celu odważano 10 g oligoeterolu, następnie dodawano 0,15-0,23 g środka powierzchniowo-czynnego (Silicon L-6900) oraz katalizator, którym była trietyloamina (cz., Chempur, Polska) w ilości 1,1-1,6 % i wodę w ilości 2-4 % a następnie środek zmniejszający palność w ilości 20-80 % w stosunku do masy oligoeterolu. Po dokładnym wymieszaniu składników do mieszaniny wprowadzano odważoną ilość 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (zastosowano handlowy izocyjanian zawierający 30 % mas. izocyjanianów trójfunkcyjnych, prod. Merck, Niemcy) i energicznie mieszano ręcznie do chwili rozpoczęcia kremowania. Otrzymane pian-

ki sezonowano temperaturze pokojowej (2 dni), a następnie wycinano z nich odpowiednie kształtki do oznaczenia indeksu tlenowego (IO). Pianki z najlepszym uniepalniaczem (melamina) wytypowanym na podstawie oznaczeń indeksu tlenowego otrzymywano zwiększając dwukrotnie ilości surowców w stosunku do ilości podanych poprzednio i mieszając kompozycję mieszałem mechanicznym o szybkości obrotów 1800/min.

2. Badanie właściwości pianek poliuretanowych

Zbadano następujące właściwości pianek otrzymanych z udziałem najlepszego uniepalniacza: gęstość pozorną [16], chłonność objętościową wody [17], stabilność wymiarów [18], współczynnik przewodzenia ciepła, wytrzymałość na ściskanie [19], palność [20] oraz indeks tlenowy [21]. Badania odporności termicznej pianek prowadzono metodą statyczną i dynamiczną. W metodzie statycznej pianki ogrzewano w temperaturze 150, 175 i 200 °C, mierząc ubytek masy i oceniając ich właściwości mechaniczne przed i po ogrzewaniu. Badania metodą dynamiczną prowadzono w aparacie TGA/DSC firmy METTLER TOLEDO z oprogramowaniem STAR[®] Software w tyglu ceramicznym przy następujących warunkach rejestracji: masa próbki 100 mg, zakres temperatury 20–600 °C, szybkość ogrzewania 10 °C/min, atmosfera powietrze, czas rejestracji 100 minut, wzmocnienie DTA 1/10, wzmocnienie DTG 1/15.

Analiza i omówienie wyników

Zbadano indeks tlenowy niemodyfikowanych uniepalniaczami pianek poliuretanowych otrzymanych z oligoeteroli syntetyzowanych z melaminy i węgla propanu stwierdzając, że mieści się on w zakresie 20,3-20,9 (tab. 1, kompozycje 1-3), czyli potwierdzając znany fakt, że w warunkach użytkowania pianki te są palne. Do dalszych badań z użyciem uniepalniaczy podanych w tabeli 1 wytypowano kompozycję 2, gdyż kompozycja 3 o większej zawartości izocyjanianu charakteryzowała się niewielkim kolapsem (zapadaniem) pod koniec spieniania.

Badania przeprowadzone w niniejszej pracy wykazały, że boraks i boran melaminy nie stanowią dobrych uniepalniaczy nadających się do modyfikacji termoodpornych pianek poliuretanowych. Indeks tlenowy takich pianek nie był większy niż pianek niemodyfikowanych i mieścił się w zakresie 20,5-21,6 (por. tab. 1, kompozycje 15-19). Zwiększenie indeksu tlenowego w porównaniu z indeksem pianek niemodyfikowanych następowało przy bardzo dużym udziale tych uniepalniaczy w stosunku do masy oligoeterolu (100 %, tab. 1, kompozycja 18). Nieco lepszym uniepalniaczem okazał się boran melaminy (tab. 1, kompozycja 14).

Przeprowadzone badania wykazały, że najlepszym uniepalniaczem jest sama melamina, a także jej sole, tj. polifosforan i izocyjanuran. Przy dużym udziale tych uniepalniaczy w stosunku do masy oligoeterolu 60-80 %,

Tab.1. Skład kompozycji i charakterystyka wytworzonych pianek z różnymi uniepalniaczami

Środek uniepalniający	Nr kompozycji	Ilość uniepalniacza g/100g oligoeterolu	Ilość składnika [g /100 g] oligoeterolu			Indeks tlenowy [%]	Charakterystyka pianki oceniana metodą organoleptyczną
			4,4'-diizocyjanian difenylometanu [g]	TEA [g]	woda [g]		
-	1	-	268	1,1	3	<20,3	sztwna, ścieralna
	2	-	296	1,1	4	20,7	sztwna, ścieralna
	3	-	372	1,1	4	20,9	ścieralna, krucha, nieznaczne wgłębienie
melamina	4	40	296	1,1	3	21,8	ścieralna
	5	60	296	1,1	3	22,8	ścieralna
	6	80	296	1,6	3	23,3	sztwna, brak kruchości
polifosforan melaminy	7	40	296	1,1	3	22,1	sztwna
	8	60	296	1,6	3	22,7	sztwna
	9	80	296	1,6	3	23,1	sztwna
izocyjanuran melaminy	10	40	296	1,1	3	21,8	sztwna
	11	60	296	1,6	3	22,1	sztwna
	12	80	296	1,6	3	22,7	trudno wymieszać składniki
boran melaminy	13	40	296	1,1	3	21,1	bardzo krucha
	14	60	296	1,1	3	21,9	bardzo krucha, duże pory
boran cynku	15	40	296	1,1	3	20,5	pianka półelastyczna
	16	60	296	1,1	3	20,6	bardzo krucha
	17	80	296	1,1	3	20,8	bardzo krucha
	18	100	296	1,1	3	21,1	bardzo krucha
boraks	19	40	296	1,6	2	21,6	ścieralna, krucha

a w stosunku do masy pianki 12-16 %, otrzymane pianki wykazywały indeks tlenowy (IO) mieszczący się w zakresie 22,7-23,3 (tabela 1). Zgodnie z danymi zawartymi w pracy [22], materiały, dla których IO mieści się pomiędzy 21 a 28 zaliczane są do materiałów samogasnących, zaś niepalnymi są wtedy, gdy $IO \geq 28$. Do dalszych badań wytypowano zatem melaminę jako najtańszy i najbardziej dostępny w handlu uniepalniacz.

Z przeprowadzonych badań wynika, że aby uzyskać wyraźne zmniejszenie palności do kompozycji spienianej należy wprowadzić nie mniej niż 60 %, a nie więcej niż 80 % sproszkowanej melaminy w stosunku do masy oligoeterolu. Zbyt mała ilość (poniżej 60 %) nie powodowała istotnego zmniejszenia palności pianki, przy zbyt dużej (powyżej 80 %) występowały trudności z wymieszaniem kompozycji.

Zbadano podstawowe właściwości pianek modyfikowanych dodatkiem melaminy, ze szczególnym uwzględ-

nie nie zależą od ilości dodanej melaminy – po 30-dniowej ekspozycji w temperaturze 150, 175 i 200 °C wynoszą one odpowiednio 9,2-9,5; 23,6-24,8 i 32,8-33,7 %. Porównując je z ubytkami masy pianki niemodyfikowanej stwierdzono, że w temperaturze 150 °C i 175 °C pianki uzyskane w niniejszej pracy charakteryzują się nieco większym ubytkiem masy. Natomiast zaletą otrzymanych pianek jest ich znacznie większa wytrzymałość na ściskanie niż pianek niemodyfikowanych. Niestety, po ogrzewaniu ich wytrzymałość na ściskanie sukcesywnie maleje, podobnie jak w przypadku pianki niemodyfikowanej. Wynika to m.in. z możliwości sublimacji melaminy w podwyższonej temperaturze a także ze zmiany struktury porów.

Badania prowadzone metodą dynamiczną (rys. 2) potwierdziły, że uzyskane pianki wykazują bardzo dużą odporność termiczną – 5 % ubytek masy występuje dopiero w temperaturze około 257 °C, a 50 % w zakresie

Tab. 2. Wybrane właściwości pianek poliuretanowych uniepalnianych sproszkowaną melaminą

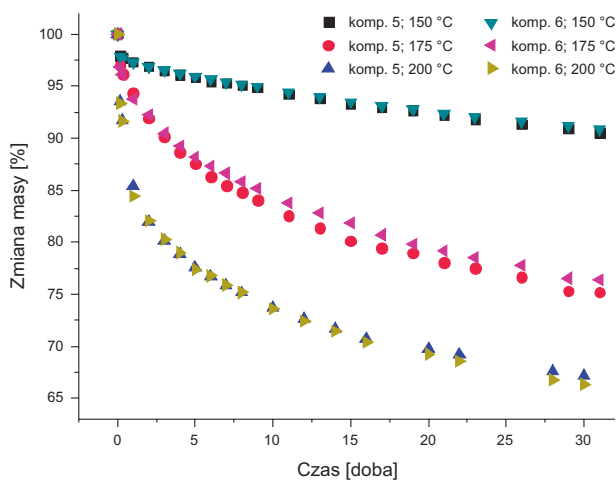
Ilość uniepalniacza [g/100 g oligoeterolu]	Gęstość pozorna [kg/m ³]	Chłonność wody [% obj.]			Stabilność wymiarów w temperaturze 150 °C						Współczynnik przewodzenia ciepła, λ [W/m·K]
					zmiana długości [%]		zmiana szerokości [%]		zmiana grubości [%]		
		5 min	3 h	24 h	20 h	40 h	20 h	40 h	20 h	40 h	
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
60	90,3	2,0	2,1	2,7	-0,41	-0,18	1,87	0,75	2,38	-0,54	0,0644
80	98,8	1,4	1,6	1,8	0,09	1,13	-0,24	3,03	0,36	0,83	0,0666
0	60,0*	0,7*	1,1*	1,7*	-	0,63*	-	1,84*	-	0,73*	0,0385*

* Dane z pracy [23]

nieniem ich odporności termicznej i odporności na działanie ognia, a wyniki tych badań zestawiono w tabeli 2. Dla porównania przedstawiono w niej również właściwości pianki poliuretanowej uzyskanej z oligoeterolu otrzymanego przy wyjściowym stosunku molowym MEL:WP = 1:20, niemodyfikowanej sproszkowaną melaminą [23]. Pianki poliuretanowe modyfikowane melaminą mają gęstość pozorną wynoszącą 90 do 99 kg/m³, czyli większą niż pianki niemodyfikowane (60 kg/m³, tab. 2). Przyczyną tej zwiększonej gęstości jest obecność sproszkowanej melaminy w kompozycji spienionej, gdyż nie obserwowano zmniejszenia objętości pianek w porównaniu z objętością pianki niemodyfikowanej. W miarę zwiększania ilości napelnacza w przedmieszce wzrasta gęstość pozorna pianki. Pianki modyfikowane melaminą charakteryzują się większą chłonnością wody, co wynika m.in. z obecności polarnych grup aminowych w jej cząsteczkach. To również jest przyczyną, że cechują się one około 2 razy większym współczynnikiem przewodzenia ciepła. Stabilność wymiarów pianek modyfikowanych i niemodyfikowanej, mierzona w temperaturze 150 °C, jest podobna – odznaczają się one dobrą stabilnością wymiarów.

Zaobserwowano sukcesywne zmniejszanie się masy pianek w czasie ogrzewania, przy czym największe ubytki masy odnotowano podczas pierwszej doby (rys. 1). Stwierdzono, że ubytki masy badanych pianek praktycz-

nie obserwowane są wyraźnych różnic odporności termicznej pianek zawierających 60 i 80 % melaminy w stosunku do użytego do spieniania oligoeterolu. Wprowadzenie melaminy sprawia, że otrzymane tworzywa piankowe wykazują wyraźnie mniejszą pal-

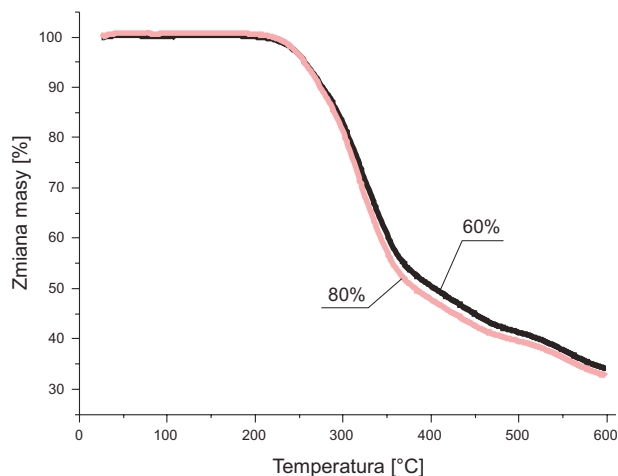


Rys. 1. Zmiana masy pianek poliuretanowych modyfikowanych fizycznie melaminą zachodząca podczas ogrzewania (w ośmiokąt podano numer kompozycji /komp./ spienianej zgodny z tab. 1)

Tab. 3. Odporność termiczna, wytrzymałość na ściskanie oraz właściwości ogniowe otrzymanych pianek poliuretanowych

Ilość uniepalniacza (melaminy) [g /100 g oligoeterolu]	Ubytek masy w [%] po 30-dniowej ekspozycji w temperaturze [°C]		Wytrzymałość na ściskanie* [MPa]		Zmiana wytrzymałości na ściskanie [%] po ekspozycji w temperaturze [°C]		Rozległość palenia [mm]	Szybkość palenia [mm/s]	Ubytek masy podczas spalania [%mas.]	Indeks tlenowy [%]			
	150	200	przed ekspozycją	po ekspozycji w temperaturze [°C]	150	200				175	200	150	13
1	2	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	15	
60	9,48	32,84	0,779	0,723	0,212	0,308	-72,7	-60,5	4,1	0,82	1,4	23,0	
80	9,15	33,68	0,750	0,787	0,288	0,279	-61,6	-62,8	3,2	0,69	1,6	23,4	
0**	8,73	35,21	0,430	0,470	0,430	0,200	0,00	-53,5	150	6,20	52,2	20,7	

* Wytrzymałość na ściskanie badano przy 10 % odkształceniu. ** Dane z pracy [23]



Rys. 2. Zmiana masy pianek poliuretanowych oznaczone metodą dynamiczną (w ośniku podano procentową zawartość sproszkowanej melaminy w stosunku do masy oligoeterolu użytego w kompozycji spienianej)

ność w porównaniu z pianką niemodyfikowaną, co objawia się zarówno zmniejszeniem szybkości i rozległości palenia jak i znacznie mniejszym ubytkiem masy (tab. 3). W praktyce pianki modyfikowane melaminą są samogasnące zgodnie z oznaczeniami prowadzonymi wg poziomego testu palenia. Rozległość palenia wynosi 3 do 4 mm w momencie przyłożenia płomienia palnika, natomiast po usunięciu źródła ognia pianki gasną. Ubytek masy podczas spalania jest minimalny i wynosi 1,4 – 1,6 %. Badane pianki cechuje większy niż 21 (% obj. tlenu w powietrzu) indeks tlenowy. Jego wartość mieści się w granicach 23,0 – 23,4 (tabela 3) i jest nieco większa niż pianek modyfikowanych melaminą zamieszczonych w tabeli 1. Przyczyną tego jest użycie mieszczała mechanicznego, dzięki czemu poprawia się jednorodność kompozycji spienianej. Wartość indeksu tlenowego wskazuje wyraźnie na właściwości samogasnące badanych pianek w powietrzu. Pianki niemodyfikowane melaminą są w tych warunkach palne – ich indeks tlenowy wynosi 20,7.

Tab. 4. Badanie termogravimetryczne otrzymanych pianek poliuretanowych uniepalnianych sproszkowaną melaminą

Pianka otrzymana z oligoeterolu	Ilość uniepalniacza (melaminy) [g/100 g oligoeterolu]	T _{5%}	T _{10%}	T _{25%}	T _{50%}
MEL:WP = 1: 20	60	257	277	317	404
	80	256	274	312	382

T_n – oznacza temperaturę w °C, w której następuje n-procentowy ubytek masy

Podsumowanie i wnioski

1. Spośród przebadanych, najlepszymi uniepalniaczami pianek poliuretanowych zawierających pierścienie 1,3,5-triazynowe okazały się melamina i jej sole – polifos-

foran i izocyjanuran. Na podstawie wartości indeksu tlenowego można je zaliczyć do materiałów trudnopalnych.

2. Uzyskano pianki poliuretanowe z udziałem 60 i 80% melaminy jako uniepalniacza w stosunku do masy oligoeterolu. Wykazują one zespół właściwości takich jak gęstość pozorną, chłonność wody i stabilność wymiarów podobnych do właściwości klasycznych, sztywnych pianek poliuretanowych, przewyższają je natomiast znacznie odpornością termiczną wytrzymując długo i trwale działanie ciepła w temperaturze wynoszącej nawet 200 °C. Ponadto są samogasnące w porównaniu do termoodpornych pianek otrzymywanych z oligoeteroli syntetyzowanych z melaminy i węglańu propylenu, które są palne.

Literatura

1. Kucharski M., Kijowska D., J. Appl. Polym. Sci. 80, 1776 (2001).
2. Kucharski M., Kijowska D., J. Appl. Polym. Sci. 89, 104 (2003).
3. Kijowska D., Kucharski M.: J. Appl. Polym. Sci. 94, 2302 (2004).
4. Wirpsza Z., *Poliuretany*, WNT, Warszawa 1991.
5. Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J., *Materiały poliuretanowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014.
6. Goodman H., *Handbook of Thermoset Plastics*, Second Edition, William Andrew Publishing/Noyes 1999.
7. Hilado C. J., *Flammability Handbook for Plastics*, Techn. Publishing C. Company, Inc. 1998.
8. Czupryński, B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J., Polimery, 47, 727 (2002).
9. Czupryński, B., Liszkowska, J., Paciorek-Sadowska, J., J. Appl. Polym. Sci., 95, 400 (2004).
10. Czupryński, B., Liszkowska, J., Paciorek-Sadowska J., Polimery, 49, 187 (2004).
11. Czupryński, B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J., J. Appl. Polym. Sci., 100, 2020 (2006).
12. Lubczak J., Łukasiewicz B., Chemik, 67 (4), 275 (2012).
13. Brzozowski Z., Kijeński D., Zatorski W., Plastics Review, 10, 65 (2001).
14. Gijsman P., Steenbakkers R., Furst C., Kersjes J., Polym. Degrad. Stab., 78, 219 (2002).
15. Kicko-Walczak E., Polimery, 53, 126-132, (2008).
16. PN-EN ISO 845:2000, *Gumy i tworzywa sztuczne porowate. Oznaczanie gęstości pozornej (objętościowej)*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2000.
17. PN-EN ISO 2896:1987, *Tworzywa sztuczne sztywne porowate. Oznaczanie chłonności wody*, Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1994.
18. PN-EN ISO 2796:1986, *Sztywne tworzywa porowate. Badanie stabilności wymiarów*, Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1993.
19. PN-EN ISO 844:1978, *Tworzywa sztuczne porowate. Próba ściskania sztywnych tworzyw sztucznych*, Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1993.
20. PN-EN ISO 3582:2002, *Elastyczne tworzywa sztuczne porowate. Ocena laboratoryjna charakterystyk palenia małych próbek spalanych małym płomieniem w położeniu poziomym*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2008.
21. PN-EN ISO 4589-2, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie zapalności metodą wskaźnika tlenowego. Część 2. Badanie w temperaturze pokojowej*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2006.
22. Bates S., Salomon P., J. Fire Sci, 11, 271 (2009).
23. Lubczak J., Chmiel-Szukiewicz E., Duliban J., Głowacz-Czerwinka D., Lubczak R., Łukasiewicz B., Zarzyka I., Łodyga A., Tyński P., Kozioł M., Majerczyk Z., Minda-Data D., *Pianki poliuretanowe z pierścieniem 1,3,5-triazynowym o zwiększonej odporności termicznej*, Przemysł Chemiczny (w druku).