

Iwona ZARZYKA*, Anna CZERNIECKA-KUBICKA

Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Organicznej

* e-mail: izarzyka@prz.edu.pl

Modyfikacja pianek poliuretanowych grupami boranowymi i karbamidowymi

Streszczenie. W pracy omówiono wyniki badań nad stosowaniem hydroksyetylowych pochodnych mocznika estryfikowanych kwasem borowym, jako składników polioliowych do otrzymywania sztywnych spienionych tworzyw poliuretanowych. Uzyskano pianki poliuretanowe o zmniejszonej palności w stosunku do pianek otrzymywanych z udziałem polioli handlowych. Obniżenie palności pianek wynika z obecności boru i zwiększonej zawartości azotu wskutek użycia polioliu z grupami mocznikowymi. Otrzymane pianki są samogasnące i należą do klasy palności HF-1.

POLYURETHANE FOAMS MODIFIED WITH BORATE AND UREA GROUPS

Summary. The work is concerned with an application of hydroxyethyl urea derivatives modified with borate groups as polyol components for a preparation of foamed polyurethane materials. Obtained rigid polyurethane foams are characterized by the reduced combustibility. The reduction of their flammability results from the presence of boron and increased content of nitrogen in polyurethane foams, because of the use of polyol with urea groups. Obtained foams are self-extinguishing and belong to the combustibility class HF-1.

1. WSTĘP

Spienione tworzywa poliuretanowe to usieciowane polimery zawierające w łańcuchu głównym grupy uretanowe. Pianki poliuretanowe są jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin technologii polimerów, ze względu na szeroką skalę zastosowań przemysłowych. Mając na uwadze atrakcyjne właściwości pianek i związane z tym zapotrzebowanie na ich produkcję, pianki poliuretanowe są obiektem badań i modyfikacji mających na celu polepszenie ich cech użytkowych. Ponadto siłą napędową rosnącej produkcji pianek jest szeroki wachlarz ich zastosowań i opłacalność stosowania.

Pianki poliuretanowe to tworzywa o bardzo rozwiniętej powierzchni styku z fazą gazową, co powoduje, że wykazują one dużą podatność na palenie [1]. Na palność pianek składają się właściwości wszystkich składników kompozycji piankowej. Grupy uretanowe rozkładają się w temperaturze powyżej 200°C, a gwałtowny wzrost temperatury powoduje wydzielenie się, m.in. takich gazów jak cyjanowodor i tlenki węgla, co stanowi zagrożenie dla życia człowieka. W związku z tym opracowuje się wiele metod obniżania palności pianek poliuretanowych, mających na celu podwyższenie ich odporności w kontakcie z płomieniem.

Jedną z metod obniżania palności pianek poliuretanowych jest użycie antypirenów reaktywnych, ponieważ nie pogarszają one właściwości tworzywa, nie ułatwiają się z niego oraz są odporne na ekstrakcję rozpuszczalnikami. Za pomocą tych reaktywnych związków w strukturę pianek wprowadzane są atomy pierwiastków odpowiedzialnych za obniżenie palności, np. boru, azotu, krzemu, fosforu, itp. [2-7]. Zmiana budowy chemicznej makrocząsteczki poprawia jednocześnie termostabilność polimeru, zmniejsza ilość powstających gazów palnych oraz szybkość termodestrukcji, a także ogranicza toksyczność produktów spalania.

Dlatego w niniejszej pracy do otrzymywania pianek poliuretanowych zastosowano nowe polioli – hydroksyetylowe pochodne mocznika modyfikowane grupami boranowymi, które pełnią jednocześnie rolę reaktywnych antypirenów ze względu na obecność atomów boru i azotu.

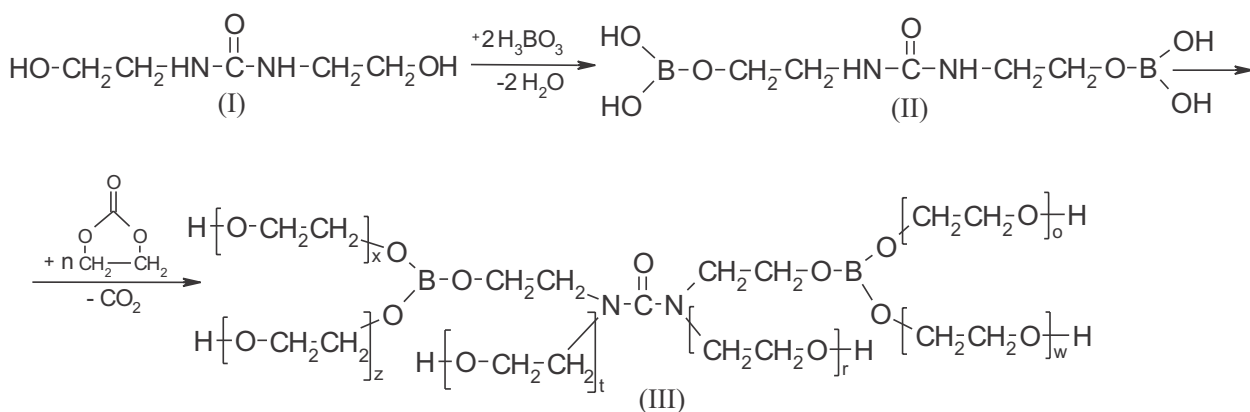
2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Otrzymywanie polioli

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w element mieszający umieszczano 37,03 g (0,25 mola) N,N'-bis(2-hydroksyetylo)mocznika (BHEM, I) i 31,09 g (0,50 mola) kwasu borowego. Całość ogrzewano na łaźni olejowej w otwartej kolbie, przy ciągłym mieszaniu do temperatury 110°C. Przebieg reakcji kontrolowano oznaczając ubytek masy mieszaniny reakcyjnej. Do uzyskanego produktu (II, EBM) dodawano taką ilość węgla etylenu (WE), aby wyjściowy stosunek molowy reagentów wynosił 1 : 6, 1 : 12 i 1 : 18 oraz 1,73 g węgla potasu (6,59 g/mol EMB, 0,15 mola/mol EBM). Kolbę zaopatrywano w chłodnicę zwrotną z rurką suszącą, mieszadło mechaniczne i ogrzewano do temperatury 160°C, przy ciągłym mieszaniu. Przebieg reakcji kontrolowano przez oznaczanie procentowej zawartości WE w mieszaninie reakcyjnej oraz na podstawie analizy widm IR próbek mieszaniny reakcyjnej.

2.2. Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Próby spieniania otrzymanych polioli (III) prowadzono w małej skali laboratoryjnej. W tym celu użyto kubki polietylenowe o pojemności 300 cm³, w których umieszczano 10 g polioliu, dodawano środek powierzchniowo-czynny (Silikon L-6900), katalizator (trietyloaminę – TEA) oraz wodę (Tab. 1). Składniki dokładnie mieszano, a następnie dodawano odpowiednią ilość 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), którą obliczano wg wzoru [8]:



gdzie: $x + z + t + r + w + o \leq 6, 12$ lub 18 .

$$\text{NCO} = \left(\frac{L_{\text{OH}}}{561} + \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{9} \right) \cdot \text{RI} \quad (1)$$

gdzie:

NCO – ilość MDI, [g/100g składnika polioliowego],

L_{OH} – liczba hydroksylowa polioliu, [mg KOH/g],

$\% \text{H}_2\text{O}$ – zawartość procentowa wody w kompozycji, [% mas.],

RI – równoważnik izocyjanianowy; dla MDI obliczony ze wzoru:

$$\text{RI} = \frac{m_{\text{cz}}}{\text{IC}} \cdot \frac{Y_t}{Y_0} \quad (2)$$

m_{cz}/IC – masa cząsteczkowa izocyjanianu przypadająca na jedną grupę izocyjanianową (IC); dla MDI $m_{\text{cz}}/\text{IC} = 125$,

Y_t – teoretyczna zawartość grup izocyjanianowych (% mas.); dla MDI $Y_t = 33,6$,

Y_0 – oznaczona zawartość grup izocyjanianowych (% mas.); dla MDI $Y_0 = 30,5$.

Obliczony równoważnik dla stosowanego MDI wynosi:

$$\text{RI} = 125 \cdot \frac{33,6}{30,5} = 137,705 \quad (3)$$

Po dodaniu izocyjanianu mieszaninę energicznie mieszano mieszadłem mechanicznym przy stałych obrotach (2000 obr./min), po czym przelewano do prostopadłościennych form o wymiarach 10×10×20 cm. Mierzono czas kremowania, czas wzrostu i czas schnięcia pianki. Spienianie prowadzono w temperaturze pokojowej. Jakość pianek oceniano wizualnie. Wytworzone pianki sezonowano przez okres 48 godzin, aż do ich całkowitego usieciowania. Następnie wycinano kształtki do dalszych badań.

2.3. Stosowane metody analityczne

Liczbę hydroksylową polioliu oznaczano zgodnie z normą [9]. Zbadano, zgodnie z odpowiednimi normami, takie właściwości pianek poliuretanowych jak: gęstość pozorną [10], stabilność wymiarów [11], wytrzymałość na ściskanie [12], indeks tlenowy [13] oraz test poziomu palności [14].

Za pomocą aparatu Izomet 2114 firmy Applied Precision zbadano współczynnik przewodnictwa cieplnego

go pianek [15]. Przewodnictwo pianek zmierzono w temperaturze pokojowej, 2 doby ich po otrzymaniu oraz w określonych odstępach czasu przez okres 60 dni.

Ponadto przeprowadzono pomiar temperatury zeszklenia pianek za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego firmy TA Instrument Q 1000, przy następujących warunkach rejestracji: zakres temperatury: -40 ÷ +200°C, szybkość ogrzewania: 10 deg/min, atmosfera azotu, masa próbki: 1–3 mg. Wyniki rejestrowano w postaci krzywych termicznych w układzie ilość dostarczonego ciepła [W/g] w funkcji temperatury [deg].

3. DYSKUSJA WYNIKÓW

3.1. Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Otrzymane hydroksyetylowe pochodne mocznika modyfikowane borem poddano spienieniu z użyciem MDI oraz wody, jako chemicznego czynnika spieniającego (Tab. 1). Ustalono, że należy używać 4 % wody oraz 2,19 % silikonu w stosunku do masy polioliu. Ilość katalizatora (TEA) była zależna od rodzaju używanego polioliu. Zauważono, że im mniejsza zawartość boru w piance tym mniejszą ilość TEA należy użyć (Tab. 1).

Czas kremowania spienianych kompozycji mieścił się w zakresie 15–23 s i nie zależał od ilości boru w polioliu, z kolei czas wzrostu malał wraz ze spadkiem zawartości boru w polioliu. Otrzymane pianki poliuretanowe były praktycznie suche bezpośrednio po zakończeniu wzrostu (Tab. 1).

3.2. Właściwości pianek poliuretanowych

Otrzymane pianki należą do pianek sztywnych, co potwierdzono na podstawie badań temperatury zeszklenia metodą DSC. W wypadku każdej pianki, temperatura zeszklenia była wyższa od temperatury pokojowej, co kwalifikuje uzyskane pianki jako sztywne [16].

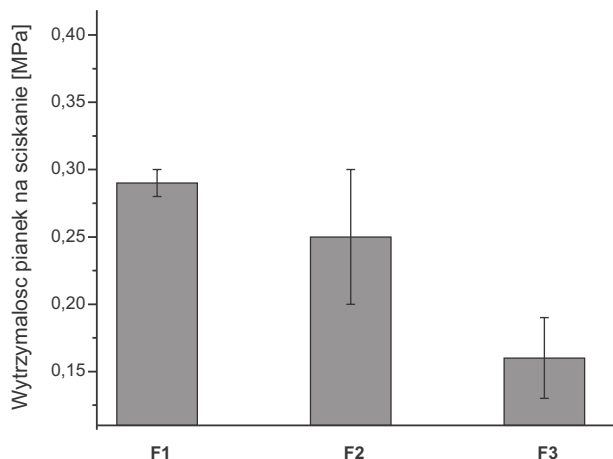
Na podstawie badań gęstości pozornej pianek stwierdzono, że wzrasta ona wraz ze wzrostem zawartości boru w piance i mieści się w zakresie 35 – 83 kg/m³.

Tabela 1. Wpływ składu kompozycji na przebieg spieniania

Rodzaj polioliu	Wyjś. stos. mol. EBM: WE w polioliu	L _{OH} [mg KOH/g]		Rodzaj pianki	Kompozycja [g/100 g polioliu]				Przebieg spieniania		
		oblicz.	oznacz.		MDI	woda	TEA	silikon L-6900	czas [s]		
									kremowania ^a	wzrostu ^b	schnięcia ^c
P1	1: 6	714	758 ± 5,8	F1	228	4	2,39	2,19	23	19,7	1
P2	1: 12	441	422 ± 4,7	F2	196	4	1,54	2,19	15	11,3	1
P3	1: 18	338	353 ± 4,2	F3	160	4	1,12	2,19	19,3	8	1

- a: Czas kremowania: czas od rozpoczęcia mieszania do momentu rozpoczęcia wzrostu,
- b: Czas wzrostu: czas od momentu rozpoczęcia wzrostu do osiągnięcia końcowego wymiaru,
- c: Czas schnięcia: czas od zakończenia wzrostu pianki do momentu pyłosuchości.

Uzyskane pianki poddano badaniu wytrzymałości na ściskanie, mierząc wytrzymałość podczas ściskania w kierunku przeciwnym do kierunku wzrostu pianki (rys. 1).



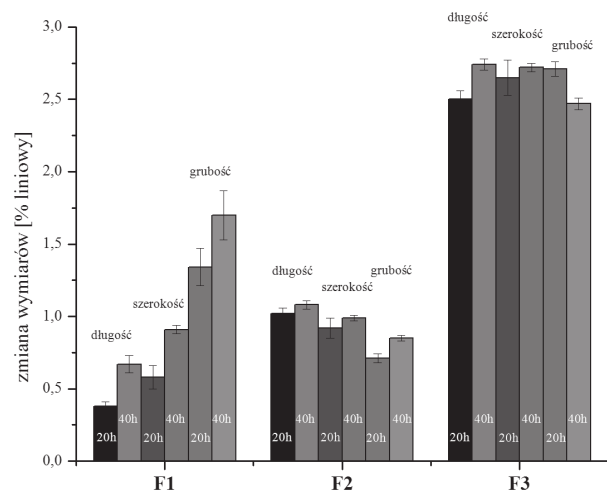
Rys. 1. Wytrzymałość pianek na ściskanie mierzona przy 10% odkształceniu

Wytrzymałość na ściskanie uzyskanych pianek poliuretanowych mieści się w zakresie 0,16–0,29 MPa i zmniejsza się wraz ze spadkiem zawartości boru w piance.

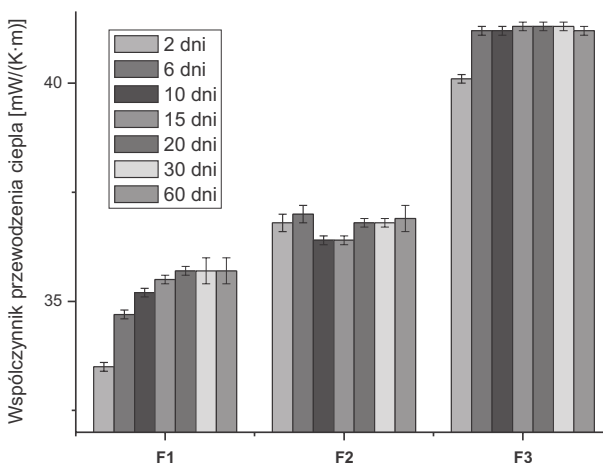
Uzyskane pianki zachowują dobrą stabilność wymiarów podczas wygrzewania w temperaturze 150°C. Największą deformację wykazują pianki F3 zawierające najmniejszą ilość boru (Rys. 2).

Zbadano parametry termoizolacyjne pianek i stwierdzono, że otrzymane pianki zawierające największą ilość boru (F1) wykazują dobry współczynnik przewodzenia ciepła (Rys. 3). Współczynnik przewodzenia ciepła typowych pianek poliuretanowych używanych, jako materiały izolacyjne wynosi 0,035 [W/(m · K)] [17]. Pianki F2 i F3 wykazują wartości współczynnika przewodzenia ciepła powyżej 35 mW/(m · K), a mieszczące się w zakresie 36–40 mW/(m · K). Wszystkie pianki wykazują wzrost współczynnika przenikania ciepła λ wraz z upływem czasu. Jest to jednak niewielki wzrost, który stabilizuje się po 10 dniach (Rys. 3).

W celu wykazania wpływu wprowadzenia boru i azotu na zmniejszenie palności otrzymanych pianek zbadano ich indeks tlenowy (Tab. 2). Oznaczone wartości indeksu tlenowego pokazują, że jego wartość zależy nieznacznie od rodzaju polioliu użytego do otrzymania pianek, wzrasta powoli wraz ze wzrostem zawartości boru

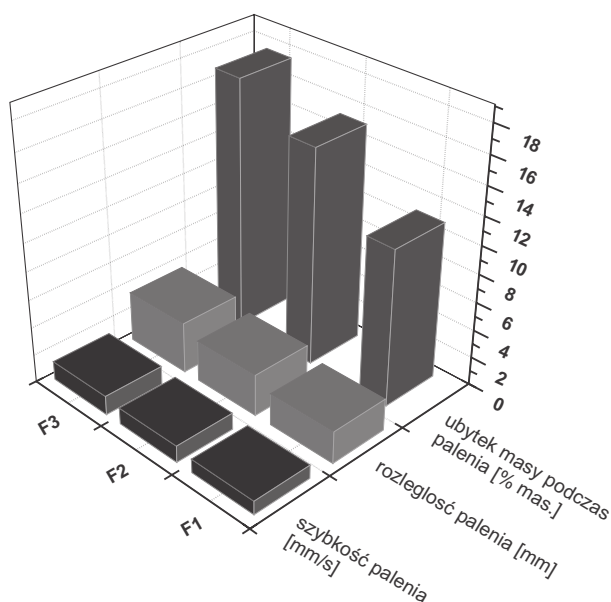


Rys. 2. Stabilność wymiarów pianek poliuretanowych



Rys. 3. Współczynnik przewodzenia ciepła pianek poliuretanowych

w piance i zawiera się zakresie 22,0–22,4 % obj. Oprócz boru za zmniejszanie palności pianek odpowiedzialna jest również zwiększona zawartość azotu, wprowadzonego dodatkowo w postaci grup mocznikowych. Jak wynika z tabeli 2, większej zawartości boru towarzyszy większa zawartość azotu, co sprawia, że wartość OI jest duża (Tab. 2). Zawartość boru w uzyskanych piankach wynosi



Rys. 4. Wyniki badań palności pianek za pomocą testu poziomego

0,6–1,0 % mas., podczas gdy zawartość azotu mieści się w zakresie 8–9,6 % mas., zatem przy prawie dwukrotnym zwiększeniu zawartości boru, zawartość azotu zmienia się nieznacznie. Z drugiej strony pianki uzyskane z udziałem pochodnych mocznika nie zawierających boru wykazują IO równy 21,6 % obj. Wskazuje to, że bor i azot działają synergicznie, co wpływa korzystnie na zmniejszenie palności pianek.

Tabela 2. Zawartość azotu w uzyskanych piankach poliuretanowych

Nr komp.	OI [% obj.]	% mas. N		% mas. B	
		oblicz.	oznacz.	oblicz.	oznacz.
F1	22,4 ± 0,1	9,56	9,31 ± 0,01	1,074	1,00 ± 0,10
F2	22,2 ± 0,1	8,66	8,26 ± 0,01	0,83	0,77 ± 0,08
F3	22,0 ± 0,1	7,98	7,65 ± 0,02	0,65	0,59 ± 0,06

Opierając się na wartości OI można powiedzieć, że otrzymane pianki są samogasnące (OI większy od 21 % obj.) [18]. Porównując wartości OI uzyskanych pianek z wartością OI pianek uzyskanych z udziałem handlowego

Rokopolu RF-55 i MDI, która wynosi 19,6 % obj. [19] zauważono wyraźny wpływ wprowadzenia boru i azotu na zmniejszanie palności pianek poliuretanowych.

Wyniki testu poziomego palności uzyskanych pianek poliuretanowych (Rys. 4) wskazują, że wolniej palą się pianki F1 otrzymane z polioliu P1 o największej zawartości boru i azotu (Tab. 2). Szybkość palenia rośnie wraz ze spadkiem zawartości tych pierwiastków w piance. Podobnie zmienia się rozległość palenia, a co za tym idzie ubytek masy pianki podczas palenia (Rys. 4). Zgodnie z normą [14] pianki wykazują klasę palności HF-1.

4. WNIOSKI

Z udziałem nowych polioli – hydroksyetylowych pochodnych mocznika zawierających atomy boru uzyskano sztywne, spienione tworzywa poliuretanowe. Wprowadzenie grup mocznikowych i boranowych do struktury pianek nie pozostaje bez wpływu na ich właściwości. Uzyskane pianki wykazują dobrą stabilność wymiarów i wytrzymałość na ściskanie.

Zastosowanie polioliu zawierającego bor i zwiększony udział azotu, wskutek obecności grup mocznikowych, wpływa na znaczne obniżenie palności pianek. Otrzymane pianki są samogasnące i należą do klasy palności HF-1.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Levchik S., Weil E.: Polym. Int., 2004, nr 53, s. 1585-1610.
- [2] Iwko J.: Tworzywa sztuczne i chemia 2009, nr 6, s. 23-30.
- [3] Paciorek-Sadowska J.: Polimery, 2010, nr 55, s. 373-378.
- [4] Price D., Liu Y., Milnes G., Hull R., Kandola B.: Fire Mater., 2002, nr 26, s. 201-206.
- [5] Batt A., Appleyard P.: J Fire Sci., 1989, nr 7, s. 338-363.
- [6] Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: J. Polym. Eng., 2002, nr 22, s. 59-74.
- [7] Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J.: J. Fire Sci., 2015, nr 33, 48-68.
- [8] Uhlig K.: Discovering polyurethanes, Carl Hanser Verlag, Munich, 1999, s. 55-82.
- [9] PN-87/C-89085/13.
- [10] PN-EN ISO 845.
- [11] PN-EN ISO 2796.
- [12] PN-93C/89071, ISO 884:1978.
- [13] PN ISO 4589-2:1999.
- [14] ISO 9772:2001 (E).
- [15] PN-EN 13165:2003.
- [16] Klempner D., Sendjarevic V.: Polymeric foams and foam technology, Hansen, Munich 2004.
- [17] Baranowski W., Koszkuł J.: Przegląd budowlany, 2006, nr 11, 25-30.
- [18] Bates S., Solomon P.: J. Fire Sci., 1993, nr 11, s. 271-284.
- [19] Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J.: Chemik, 2012, nr 4, s. 297-306.