

Iwona ZARZYKA*, Anna CZERNIECKA

Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny Rzeszów

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

Termoodporne pianki poliuretanowe modyfikowane grupami oksamidoestrowymi

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące otrzymywania sztywnych spienionych tworzyw poliuretanowych z udziałem polioli z ugrupowaniem oksamidoestrowym. Wspomniane poliole zostały uzyskane w wyniku reakcji N-(2-hydrok-sypropylo)-6-metylmorfolino-2,3-dionu z nadmiarem węgla propyleny. Otrzymane pianki poliuretanowe charakteryzują się dobrą termoodpornością i termostabilnością oraz wytrzymałością mechaniczną. Uzyskane spienione tworzywa wykazują dobre parametry termoizolacyjne ($\lambda < 30 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$). Nowe pianki poliuretanowe, z grupami oksamidoestrowymi, uzyskane z udziałem hydroksypropyloowych pochodnych morfolino-2,3-dionu mogą być używane jako materiały termoizolacyjne pracujące w temperaturze do 150°C .

THERMALLY STABLE POLYURETHANE FOAMS MODIFIED WITH OXAMIDOESTER GROUPS

Summary. The results of research related to the manufacturing of rigid foamed polyurethane materials with the use of the polyols with oxamidoester groups have been pre-sented. The aforementioned polyols were obtained in a reaction of N-(2-hydroxypropyl)-6-methylmorpholine-2,3-dione with an excess of propylene carbonate. The obtained foams were characterized by high thermal stability and thermal resistance, and furthermore good mechanical strength. The resulting polyurethane foams have good thermal insulation parameters ($\lambda < 30 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$). These new polyurethane foams with oxamidoester groups, obtained from hydroxypropyl derivatives of morpholine-2,3-dione, could be applied as the insulation of materials even at a temperature of 150°C .

1. WSTĘP

W ostatnich latach obserwowany jest ciągły wzrost produkcji poliuretanów, wśród których ok. 80% stanowią pianki poliuretanowe. Spienione tworzywa poliuretanowe mają znaczącą pozycję wśród tworzyw sztucznych ze względu na masowe stosowanie w formie sztywnej i elastycznej, a także za względu na możliwość modyfikacji ich właściwości poprzez zmianę rodzaju surowców, ich ilościowego stosunku oraz warunków przetwarzania. W zależności od budowy fizycznej i składu chemicznego tworzywa piankowe wykazują wysoką odporność mechaniczną, dobre właściwości tłumiące, dużą odporność na warunki atmosferyczne i na działanie rozpuszczalników organicznych. Dzięki swoim właściwościom pianki znalazły zastosowanie w budownictwie, przemyśle tapicerskim, samochodowym, odzieżowym oraz lotniczym [1].

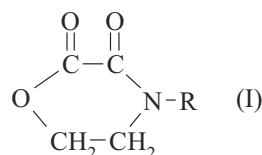
Obecnie większość badań dotyczących pianek poliuretanowych jest związana z poprawą ich termostabilności, właściwości termoizolacyjnych, zmniejszeniem palności, przy jednoczesnym zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych.

Sztywne pianki poliuretanowe charakteryzują się wysokim stopniem usieciowania, niską gęstością pozorną oraz porowatą strukturą. Odpowiedni dobór surowców oraz warunki formowania umożliwiają otrzymanie pianek o zróżnicowanych właściwościach, stosownie do oczekiwanych kierunków ich eksploatacji.

Do zmian budowy i właściwości pianek może być używany kwas oksamowy, który był stosowany do modyfikacji właściwości żywic akrylowych, epoksydowych, poliamidowych, poliestrowych i polietylenoiminowych [2,3]. Kwas oksamowy można poddawać hydroksyalkilo-

waniu z utworzeniem polioli z wbudowaną grupą oksamidoestrową. Należy jednak podkreślić, że kwas oksamowy jest surowcem drogim, dlatego poszukuje się innych metod syntezy polioli z grupą oksamidoestrową.

Analizując dane literaturowe zauważono również, że do syntezy polimerów stosowany był morfolino-2,3-dion i jego N-podstawione pochodne (I) [4,5], w których wyróżnia się również grupę oksamidoestrową.



gdzie: R = H-, grupa hydroksyalkilowa

W niniejszej pracy skoncentrowano się na określeniu możliwości zastosowania produktów hydroksyalkilowania morfolino-2,3-dionu węglanem propyleny (WP), jako nowych polioli do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych. Ponadto określono wpływ wprowadzenia grup oksamidoestrowych do struktury pianek poliuretanowych na ich właściwości.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Synteza n-(2-hydroksypropylo)-6-metylmorfolino-2,3-dionu

Do kolby trój szyjnej o pojemności 500 cm^3 , zaopatrzonej we wkraplacz, mieszałdo mechaniczne, nasadkę Dea-

na-Starka i termometr, wprowadzano 136,5 cm³ (146 g, 1 mol) szczawianu dietylu. Zawartość kolby ogrzewano, przy ciągłym mieszaniu do temperatury 95°C, po czym wkraplano 136,6 cm³ (135,7 g, 1 mol) diizopropanoloaminy rozpuszczonej w 60 cm³ etanolu, utrzymując mieszaninę w temperaturze 100-120°C, tak długo aż oddestylowano obliczoną teoretycznie ilość etanolu (175 cm³). Powstały produkt (N-(2-hydroksypropylo)-6-metylomorfolino-2,3-dion, PMD) oczyszczano przez krystalizację z acetonu i suszono do stałej masy w suszarce próżniowej w temperaturze 35°C (0,09 MPa) [6].

2.2. Reakcje n-(2-hydroksypropylo)-6-metylomorfolino-2,3-dionu z węglanem propylenu

W kolbie trójszybyj o pojemności 500 cm³ umieszczano odpowiednio 0,2-0,45 mola PMD i taką ilość WP, aby wyjściowy stosunek molowy reagentów wynosił odpowiednio 1 : 4, 1 : 7 i 1 : 10 oraz 3,36-3,52 g diazabicyklo[2,2,2]oktan (DABCO) (10,1-16,8 g DABCO/mol PMD, 0,09-0,15 mola DABCO/mol PMD). Kolbę zaopatrywano w chłodnicę zwrotną z rurką suszącą, mieszadło mechaniczne i termometr. Zawartość kolby ogrzewano, przy ciągłym mieszaniu, do temperatury 180°C. Przebieg reakcji kontrolowano przez oznaczanie procentowej zawartości WP w mieszaninie reakcyjnej [7].

2.3. Otrzymywanie spienionych tworzyw poliuretanowych

Próby spieniania uzyskanych produktów prowadzono w małej skali laboratoryjnej. W tym celu użyto kubki polietylenowe o pojemności 250 cm³ oraz formę w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 11×11×15 cm. W kubku umieszczano 25 g odpowiedniej hydroksyalkilowej pochodnej z grupą oksamidoestrową i dodawano ok. 0,7% mas. środka powierzchniowo-czynnego (Silikon L-6900), 1,0% mas. katalizatora (trietyloaminy, TEA) oraz 2% mas. wody (zawartość procentowa katalizatora, środ-

rze pokojowej, mierząc czas kremowania, czas wzrostu i czas schnięcia pianki. Po upływie 48 godzin z uzyskanych pianek wycinano kształtki do dalszych badań.

2.4. Stosowane metody badawcze

Liczbę hydroksylową polioli oznaczano zgodnie z normą [9]. Analizę termogravimetryczną otrzymanych pianek wykonano z użyciem mikrotermogravimetru TGA/SDTA 851e firmy Mettler Toledo przy następujących warunkach rejestracji: zakres temperatury 20-800°C, szybkość grzania 10°C/min, masa próbki 2-10 mg, atmosfera: argon. Wyniki rejestrowano w postaci krzywych TG.

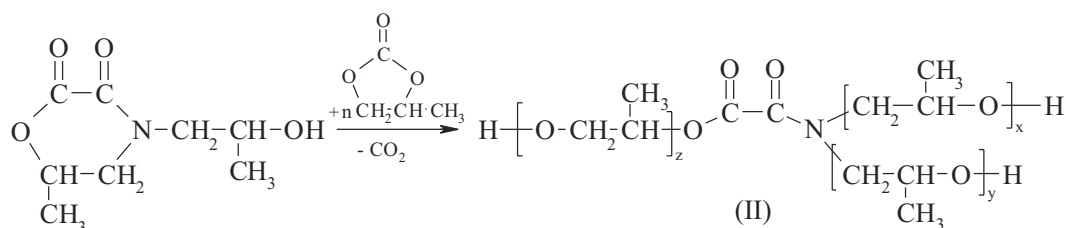
Gęstość pozorną otrzymanych pianek poliuretanowych badano wg normy [10], a chłonność wody wg normy [11]. W celu określenia możliwości pracy pianek w wyższej niż zazwyczaj temperaturze, uzyskane pianki poliuretanowe poddano ekspozycji temperaturowej w 150 i 175°C na czas osiągnięcia stałej masy (ubytek masy mierzono przez 30 dni).

Badania DSC otrzymanych pianek poliuretanowych wykonywano przy następujących warunkach rejestracji: zakres temperatury: 20-200°C, szybkość ogrzewania: 10 deg/min, atmosfera: azot, masa próbki: 1-3 mg. Wyniki rejestrowano w postaci zależności strumienia ciepła [W/g] od temperatury [deg]. Każdą analizę wykonywano dwukrotnie.

Badania parametrów termoizolacyjnych pianek przeprowadzono wg normy [12] w temperaturze pokojowej z użyciem przenośnego aparatu pomiarowego Isomet 2114.

3. Dyskusja wyników

W reakcji N-(2-hydroksypropylo)-6-metylomorfolino-2,3-dionu z nadmiarem WP otrzymano hydroksypropylole pochodne z ugrupowaniem oksamidoestrowym (II).



gdzie: $x + y + z \leq n$; $n = 4-10$

ka powierzchniowo-czynnego i wody odnosi się do ilości polioliu) (Tab. 1). Składniki dokładnie wymieszano, a następnie dodawano odpowiednią ilość 4,4'-diizocyanian difenylometanu (MDI), którą dobierano wg [8]. Po dodaniu izocyanianu mieszaninę mieszano mieszadłem mechanicznym przy stałych obrotach (2000 obrotów/min). Zhomogenizowaną mieszaninę wylewano do prostopadłościenniej formy. Spienianie prowadzono w temperatu-

3.1. Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Otrzymane polirole z ugrupowaniem oksamidoestrowym zastosowano do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych. Początkowo ustalono właściwą ilość: katalizatora (TEA), izocyanianu, wody, a także rodzaju hydroksyalkilowej pochodnej na przebieg spieniania. Wstępna analiza wykazała, że należy stosować 2% mas.

Tabela 1. Wpływ składu kompozycji na przebieg spieniania

Wyjściowy stos. mol. w polioliu	Nr pianki	Kompozycja [g/100 g polioliu]				Przebieg spieniania		
		izocyjanian*	woda	katalizator**	silikon L-6900	czas [s]		
						kremowania ^a	wzrostu ^b	schnięcia ^c
1: 4	F1	224	2	0,943	0,67	12	60	2
1: 7	F2	156	2	1,006	0,67	10	50	120
1: 10	F3	124	2	1,006	0,67	10	70	155

* diizocyjanian 4,4'-difenylometanu, ** trietyloamina,

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 braku adhezji do substancji proszkowych.

wody w stosunku do masy pochodnej i ok. 1 g TEA/100 g polioliu (Tab. 1).

Czas kremowania nie ulegał zmianie wraz ze wzrostem jednostek oksypropylenowych w polioliu i wynosił 10-12 s. Czas wzrostu pianek z polioliu otrzymywanych z różnym nadmiarem WP był również porównywalny i mieścił się w zakresie 50-70 s. Pianki otrzymane z polioliu przy 4-molowym nadmiarze WP były praktycznie suche po zakończeniu czasu, natomiast pianki uzyskane przy 7-molowym i większym nadmiarze WP schły nawet do 155 s (Tab. 1, F2 i F3).

3.2. Właściwości pianek poliuretanowych

Zbadano wybrane właściwości otrzymanych tworzyw poliuretanowych, jak: gęstość pozorną, chłonność wody, odporność termiczną, temperaturę zeszklenia oraz parametry termoizolacyjne.

Gęstość pozorną otrzymanych pianek poliuretanowych mieści się w zakresie 55-65 kg/m³ (Tab. 2). Zauważono, że na gęstość pianek ma wpływ nadmiar WP stosowany do otrzymywania polioliu; wraz ze wzrostem jego nadmiaru pianki wykazywały większą gęstość (Tab. 2, F1 i F2).

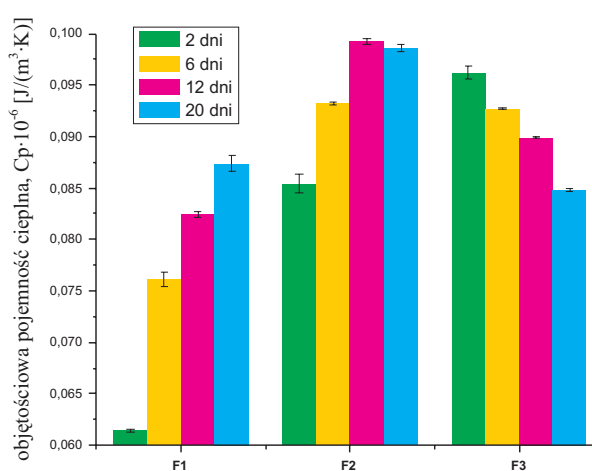
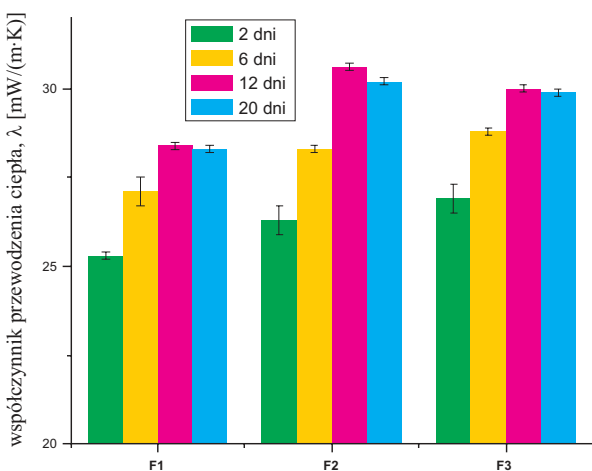
Chłonność wody pianek pozostawionych w wodzie, na czas jednej doby, w temperaturze pokojowej, wzrasta w czasie. Najlepszą (najmniejszą) chłonność (4,77% mas.) po 24-godzinnej ekspozycji wykazują pianki uzyskane z polioliu otrzymanych w reakcji PMD z 7-molowym nadmiarem WP (Tab. 2, F2).

Tabela 2. Wybrane właściwości pianek poliuretanowych

Nr pianki	Gęstość pozorną [kg/m ³]	Chłonność wody [% mas.]		
		po 5 min	po 3 godz.	po 24 godz.
F1	54,37 ± 4,15	1,47 ± 0,05	3,28 ± 0,26	7,34 ± 0,15
F2	64,62 ± 1,46	1,73 ± 0,18	2,58 ± 0,24	4,77 ± 0,03
F3	63,10 ± 0,64	1,38 ± 0,14	2,68 ± 0,19	6,44 ± 0,24

Współczynnik przewodzenia ciepła dla typowych pianek poliuretanowych używanych jako materiały izolacyjne wynosi 0,035 [W/(m·K)] [13]. Pianki uzyskane z udziałem hydroksypropylenowych pochodnych PMD wykazują niższe wartości współczynnika przewodzenia ciepła (Rys. 1).

Wraz ze wzrostem jednostek oksypropylenowych w polioliu współczynnik nieznacznie rośnie i mieści się



Rys. 1. Parametry termoizolacyjne pianek poliuretanowych

w zakresie 25,3–26,9 [mW/(m·K)]. Wartości współczynnika przewodzenia ciepła rosną powoli w czasie, a po 12 dniach stabilizują się. Wraz ze wzrostem nadmiaru jednostek oksypropylenowych w polioliu rośnie objętościowa pojemność cieplna. Wartości objętościowej pojemności cieplnej i współczynnika przewodzenia ciepła pianek F1 rośnie w czasie, co oznacza, że wraz ze wzrostem akumulacyjności wzrasta izolacyjność. Podobną sytuację obserwuje się w wypadku pianek F2, przy czym po 12 dniach objętościowa pojemność cieplna się stabilizuje. Odwrotna sytuacja ma miejsce dla pianek F3, gdzie wraz ze wzrostem współczynnika przewodzenia ciepła maleje objętościowa pojemność cieplna, zatem im gorsza izolacyjność tym lepsza akumulacyjność cieplna.

Wyznaczona metodą DSC temperatura zeszklenia (T_g) otrzymanych spienionych tworzyw poliuretanowych jest wyższa od temperatury pokojowej i mieści się w zakresie 156–159°C (Tab. 3), co pozwala zakwalifikować uzyskane pianki jako sztywne [14]. Należy zauważyć, że temperatura zeszklenia pianek praktycznie nie zmienia się wraz ze wzrostem nadmiaru jednostek oksypropylenowych w stosowanej pochodnej.

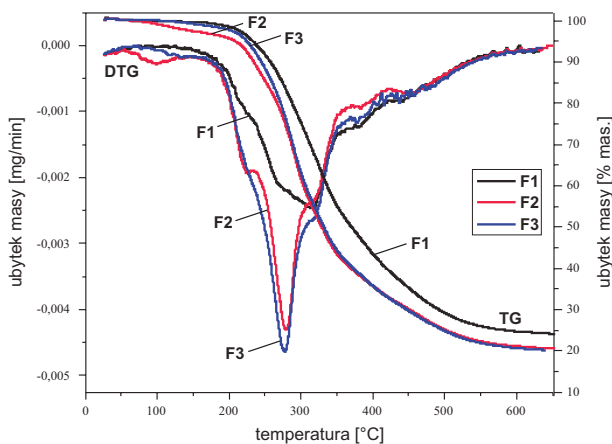
Analiza termogravimetryczna wykazała dużą odporność termiczną otrzymanych pianek poliuretanowych. 5%-owy ubytek masy pianek następuje w zakresie temperatury ok. 207–232°C (Tab. 3).

Tabela 3. Odporność termiczna otrzymanych pianek poliuretanowych

Nr pianki	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	$T_{20\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	T_{max} [°C]	T_g [°C]
F1	231,7	256,0	286,2	368,3	321,0	158,68
F2	207,0	232,7	265,2	327,2	290,1	156,30
F3	223,3	243,2	270,0	329,8	288,3	156,10

$T_{x\%}$ – temperatura, w której następuje x % ubytku masy.

Na krzywej DTG pianek (Rys. 2) obecne jest tylko jedno ekstremum związane z jednoczesnym rozpadem grup oksamidoestrowych [15], karbaminianowych [16], eterowych i karbodiimidowych [17, 18]. Obecność tych ostatnich wykazała analiza widm IR otrzymanych pianek,



Rys. 2. Analiza termogravimetryczna pianek poliuretanowych

w których obserwuje się pasmo przy 2130 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań walencyjnych grup karbodiimidowych.

Tabela 4. Termostabilność pianek mierzona ubytkiem masy podczas wygrzewania przez 30 dni

Nr pianki	Ubytek masy [% mas.] pianki po wygrzewaniu w temperaturze:	
	150°C	175°C
F1	8,8	22,7
F2	13,7	26,3
F3	19,7	34,0

W celu zbadania termostabilności uzyskanych pianek poddano je wygrzewaniu w temperaturze 150 i 175°C do czasu osiągnięcia stałej masy (ok. 30 dni). Badana wykazały, że ubytek masy pianek rośnie wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Najniższe wartości spadku masy pianki obserwuje się w temperaturze 150°C, a wynoszą one 8,8–19,7% mas. (Tab. 4). Wartości ubytku masy pianek wzrastają wraz ze wzrostem jednostek oksypropylenowych w polioliu. Z uzyskanych wyników wygrzewania wynika, że pianki otrzymane z udziałem hydroksypropylenowych pochodnych otrzymanych przy 4-molowym nadmiarze WP mogłyby pracować w temperaturze 150°C (ubytek masy mniejszy niż 10%). Należy podkreślić, że typowe pianki są stosowane do temperatury 100–110°C [19].

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W niniejszej pracy do zmian budowy i właściwości sztywnych pianek poliuretanowych zastosowano jako wyjściowy materiał pochodne morfolino-2,3-dionu. Opracowano i zoptymalizowano warunki spieniania nowego polioliu z grupami oksamidoestrowymi z udziałem polimerycznego 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu. Przeprowadzone badania wykazały, że wprowadzenie grup oksamidoestrowych do struktury polimeru wpływa na poprawę termostabilności i właściwości termoizolacyjnych pianek poliuretanowych, przy jednoczesnym zachowaniu ich dobrych właściwości mechanicznych.

Uzyskane z udziałem nowych polioli z grupami oksamidoestrowymi, tzn. produktów hydroksyalkilowania morfolino-2,3-dionu węglanem propylenu, pianki poliuretanowe mogą być stosowane jako materiały termoizolacyjne pracujące w temperaturze $\leq 150^\circ\text{C}$. Oznacza to, że dzięki modyfikacji struktury za pomocą grup oksamidoestrowych uzyskane pianki poliuretanowe mogą pracować w znacznie wyższej temperaturze niż typowe pianki.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Czupryński B.: *Zagadnienia z chemii i technologii, poliuretanów*, Wyd. Akademii Bydgoskiej (2004).
- [2] Shinsuke S., Kazunori K., Mitsuo Y.: Satoshi U., Kei A.: pat. europ., 371 640 (1989).

- [3] Shinsuke S., Kazunori K., Mitsuo Y.: pat. USA, 5 663 262 (1997).
- [4] Klein H.: pat. USA, 4 118 422 (1978).
- [5] Klein H.: pat. USA, 4 184 024 (1980).
- [6] Klein H.: pat. USA 4 118 422 (1978).
- [7] Kijowska D., Wołowicz S., Lubczak J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, nr 93, s. 294-300.
- [8] Uhlig K., *Discovering polyurethanes*, Carl Hanser Verlag, Munich, s. 55-82 (1999).
- [9] PN-87/C-89085/13.
- [10] PN-EN ISO 845.
- [11] PN-EN ISO 2896.
- [12] PN-EN 13165:2003.
- [13] Baranowski W., Koszkuł J.: *Przegląd budowlany* 2006, nr 11, s. 25-34.
- [14] Klempler D., Sendjarevic V.: *Polymeric foams and foam technology*, 2nd ed. (Hansen), (2004).
- [15] Zarzyka-Niemiec I.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, nr 120, s. 1624-1633.
- [16] Wirpsza Z.: *Poliuretany*, WNT, Warszawa (1991).
- [17] Imashiro Y., Amano S.: pat. USA 4 939 210 (1990).
- [18] Imai Y., Taguchi Y., Ikeda T., Imai C.: pat. jap. 62 124 124 (1987).
- [19] Levchik S., Weil E., *Polym. Int.* 2004, nr 53, s. 1585-1610.