

Beata ŁUKASIEWICZ, Iwona ZARZYKA*

Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Organicznej, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, * e-mail: izarzyka@prz.edu.pl

Pianki o obniżonej palności modyfikowane grupami oksamidowymi i kwasem borowym

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące zmian właściwości sztywnych pianek poliuretanowych wskutek modyfikacji struktury polioliu i wprowadzenie dodatku kwasu borowego. Jako składnik polioliowy zastosowano produkt hydroksyalkilowania oksamidu węglanem etylenu. Nowy polioliol spieniono z udziałem polimerycznego 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, wody i trietyloaminy. W celu obniżenia palności pianek zastosowano kwas borowy jako antypiren addytywny. Wykazano, że modyfikacja struktury pianek za pomocą grup oksamidowych tylko w nieznacznym stopniu wpływa na obniżenie ich palności. Z kolei dodatek kwasu borowego do kompozycji piankowej powoduje wyraźne zmniejszenie palności pianek, tym większe im większy jest dodatek kwasu borowego. Już przy 1 % mas. zawartości boru, pianki stają się samogasnące, a zwiększenie zawartości boru do 3,5 % mas. skutkuje wzrostem indeksu tlenowego do 25,7. Również test poziomy palności pianek wykazał wyraźne obniżenie ich palności po wprowadzeniu kwasu borowego. Wszystkie pianki, modyfikowane i niemodyfikowane borem, zostały zakwalifikowane zgodnie z normą do klasy palności HF-1.

FOAMS WITH REDUCED FLAMMABILITY MODIFIED WITH OXAMIDE GROUPS AND BORIC ACID

Abstract: The results of research on the properties modification of rigid polyurethane foams by means the modifying of the polyol structure and the addition of boric acid have been presented. The hydroxyalkylation product of oxamide with ethylene carbonate was used as the polyol component. New polyol foamed in the presence polymeric 4,4'-diisocyanate diphenylmethane, water and triethylamine. In order to reduce the foam flammability, boric acid was used as an additive flame retardant. It has been stated that the modification of the foam structure by oxamide groups influences on reduction of their flammability only slightly. In turn, the addition of boric acid to the foam compositions causes a significant reduction of the foam flammability. The influence of boric acid was higher, if the additive of boric acid was bigger. The foams become self-extinguishing at 1 wt.-% boron content. An increasing the boron content up to 3.5 wt.-% results in an increase in oxygen index to 25.7. There was also made the horizontal test of the foam flammability, which showed a marked reduction in the foam flammability of after the boric acid addition. All foams, boron modified and unmodified, according the ISO standard as flammability class HF-1 have been classified.

Wprowadzenie

Tworzywa piankowe bazujące na poliuretanach to grupa polimerów o uniwersalnym zastosowaniu. Są one wytwarzane w dużych ilościach zarówno jako pianki sztywne, jak i elastyczne. Znajdują one szerokie zastosowanie,

m.in. w medycynie (np. jako syntetyczna skóra) oraz różnych gałęziach przemysłu, w tym w przemyśle samochodowym, meblowym, lakierniczym, włókienniczym i innych.

W ostatnich latach obserwuje się ciągły wzrost produkcji materiałów poliuretanowych, wśród których ponad połowę stanowią

pianki poliuretanowe. Zużycie poliuretanów na świecie wzrasta o około 5% rocznie. Wielkość globalnego rynku pianek w 2015 roku prognozowana jest na 18 mln ton [1].

Odpowiedni dobór surowców oraz warunki formowania umożliwiają otrzymanie pianek o zróżnicowanych właściwościach, stosownie do oczekiwanych kierunków ich eksploatacji. Większość prowadzonych obecnie badań związana jest z poprawą właściwości pianek, m.in. zmniejszeniem ich palności. Duża zawartość węgla i wodoru, duża powierzchnia właściwa oraz budowa komórkowa powodują, że pianki poliuretanowe są łatwopalne, co limituje ich aplikację. W celu zmniejszenia palności pianek stosowane są środki ją ograniczające. Retardanty palenia, to substancje opóźniające zapłon polimerów poprzez podwyższenie temperatury ich zapłonu, spowalnianie rozprzestrzenianie się płomienia i produktów spalania oraz ograniczanie tworzenia się dymu. Uniepalniacze stosowane do produkcji pianek muszą spełniać określone wymagania związane z efektywnością działania, a także z oddziaływaniem na środowisko naturalne. Najbardziej efektywne są retardanty halogenowe, ale przepisy Unii Europejskiej ograniczają stosowanie tych związków ze względu na ich niekorzystny wpływ na środowisko i zdrowie ludzi. Dużą skuteczność wykazuje również tlenek antymonu, wodorotlenek glinu i magnezu, boran cynku czy cyjanurany, fosforany i polifosforany melaminy [2-5].

Kwas borowy i związki boru [6, 7] są bardzo obiecującymi uniepalniaczami ze względu na ich niską toksyczność. Dlatego w niniejszej pracy zbadano wpływ obecności kwasu borowego jako addytywnego uniepalniacza na zmniejszenie palności pianek poliuretanowych uzyskiwanych z udziałem polioliu modyfikowanego dodatkowo grupami oksamidowymi.

Część doświadczalna

1. Synteza polioliu

W kolbie trój szyjnej o pojemności 1000 cm³ umieszczano 58,79 g (0,33 mola) N,N'-

-bis(2-hydroksyetylo)oksamidu (BHEOA) [8] i 176,3 g (2 mole) węgla etylenu (WE), aby wyjściowy stosunek molowy reagentów wynosił 1:6 oraz 4,10 g (0,09 mol/mol BHEOA) węgla potasu jako katalizatora. Kolbę zaopatrzono w chłodnicę zwrotną z rurką suszącą, mieszadło mechaniczne i ogrzewano do temperatury 160°C, przy ciągłym mieszaniu. Reakcję prowadzono przez 6 godzin. Przebieg reakcji skontrolowano przez oznaczenie zawartości nieprzereagowanego WE [9]. Otrzymano polioli, którego liczba hydroksylowa wynosi 553 mg KOH/g, a gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe w temperaturze 20°C wynoszą odpowiednio: 1,22 g/cm³, 45,36 mN/m, 263 mPa·s.

2. Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Próby spieniania otrzymanego produktu prowadzono w małej skali laboratoryjnej. W tym celu użyto kubki polietylenowe o pojemności 300 cm³. Umieszczano w nich 25 g polioli, dodawano środek powierzchniowo-czynny (silikon L-6900) – 0,7-3,4 % mas., katalizator (trietyloaminę) 0 – 0,3 % mas., wodę 2 % mas. i kwas borowy (tab. 1). Otrzymywano pianki z dodatkiem 20, 40, 80 % mas. kwasu borowego w stosunku do masy polioliu. Składniki dokładnie mieszano, a następnie dodawano odpowiednią ilość MDI, którą dobierano doświadczalnie, korzystając początkowo ze wzoru z pracy [10]. Po dodaniu izocyanianu, mieszaninę energicznie mieszano mieszadłem mechanicznym przy stałych obrotach 2000 obr/min. Następnie homogeniczną mieszaninę przelewano do formy prostopadłościennej i mierzono czas wzrostu i czas schnięcia pianki. Spienianie prowadzono w temperaturze pokojowej. Po upływie 48 godzin z uzyskanych pianek wycinano kształtki do dalszych badań.

3. Stosowane metody analityczne

Zbadano następujące właściwości pianek poliuretanowych: gęstość pozorna [11], chłonność wody [12], stabilność wymiarów [13],

temperatura zeszklenia (metodą DSC), indeks tlenowy [14], palność za pomocą testu poziomu [15]. Badania zawartości boru w piankach wykonano metodą spektrofotometryczną [16]. Analizę elementarną pianek (C, H, N) BHEOA wykonano przy użyciu analizatora elementarnego EA 1108 firmy Carlo-Erba.

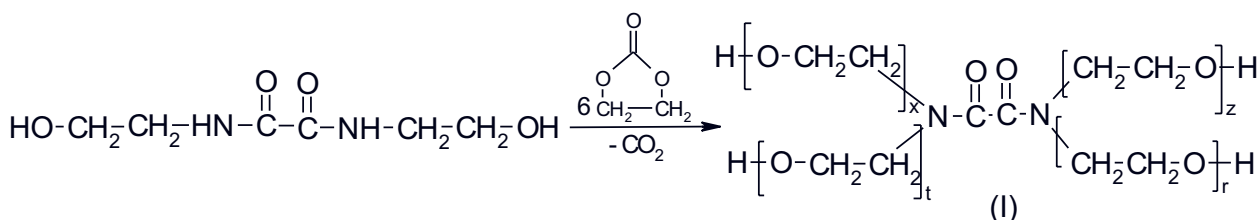
Analizę termiczną DSC otrzymanych pianek poliuretanowych wykonywano przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego Q1000 firmy TA Instrument, w zakresie temperatury: $-40^{\circ}\text{C} \div +200^{\circ}\text{C}$, przy szybkości ogrzewania: 10 deg/min, w atmosferze azotu (przepływ 50 ml/min); masa próbek umieszczanych

masa próbek wynosiła 3 – 9 mg. Wyniki rejestrowano w postaci krzywych TG.

Morfologię pianek poliuretanowych zbadano w oparciu o ich obserwację w mikroskopie optycznym firmy Nikon Eclipse LV100 POL, z użyciem aparatu cyfrowego Sight DS-5Mc przy 5-krotnym powiększeniu.

Dyskusja wyników

W reakcji BHEOA z 6-molowym nadmiarzem WE w obecności węgla potasu jako katalizatora w temperaturze 160°C otrzymano polioli o strukturze (I), gdzie: $x + t + z + r \leq 8$.



w tyglach aluminiowych wynosiła 1 – 3 mg. Wyniki rejestrowano mierząc ilość dostarczonego ciepła [W/g] w funkcji temperatury [deg].

Badania termogravimetryczne otrzymanych polioli i pianek poliuretanowych wykonywano z użyciem mikrotermogravimetru TGA/SDTA 851e firmy Mettler Toledo, w zakresie temperatury: $20 - 600^{\circ}\text{C}$, przy szybkości ogrzewania: 10 deg/min, w atmosferze argonu;

Spienianie polioliu modyfikowanego grupą oksamidową prowadzono w małej skali laboratoryjnej. Do modyfikacji struktury, a tym samym właściwości pianek, głównie w celu obniżenia palności zastosowano dodatek kwasu borowego jako antypirenu addytywnego. Zbadano wstępnie, że optymalną ilością wody podczas spieniania jest 2% mas. w stosunku do masy polioliu i taką ilość stosowano podczas

Tabela 1. Charakterystyka procesu spieniania

Nr komp.	Kompozycja [g/100 g polioliu]				Przebieg spieniania		
	izocyjanian*	katalizator**	silikon L-6900	kwas borowy	czas kremowania ^a [s]	czas wzrostu ^b [s]	czas schnięcia ^c [s]
1.	224	0,32	0,76	0	46	7	2
2.	224	0	3,37	20	20	10	20
3.	224	0	3,37	40	23	27	112
4.	224	0	3,37	80	39	72	120

* 4,4'-diizocyjanian 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.

Tabela 2. Wybrane właściwości pianek poliuretanowych

Nr komp.*	Gęstość pozorna [kg/m ³]	Chłonność wody [% mas.]		
		po 5 min.	po 3 godz.	po 24 godz.
1.	44,19 ± 3,34	2,98 ± 0,24	5,27 ± 0,65	6,41 ± 0,11
2.	82,26 ± 0,43	4,84 ± 0,23	11,72 ± 1,35	21,21 ± 1,17
3.	80,14 ± 1,04	7,76 ± 0,98	14,43 ± 1,55	23,21 ± 1,66
4.	70,37 ± 1,75	7,93 ± 1,21	15,51 ± 0,67	25,31 ± 0,92

* Lp. zgodna z tab. 1.

spieniania. Pianki bez dodatku kwasu borowego wymagały stosowania TEA w ilości 0,32 g/100 g polioliu. Z kolei dodatek kwasu borowego sprawiał, że obecność katalizatora nie była konieczna, natomiast stosowano wówczas 4-krotnie większą ilość środka powierzchniowo-czynnego (tab. 1).

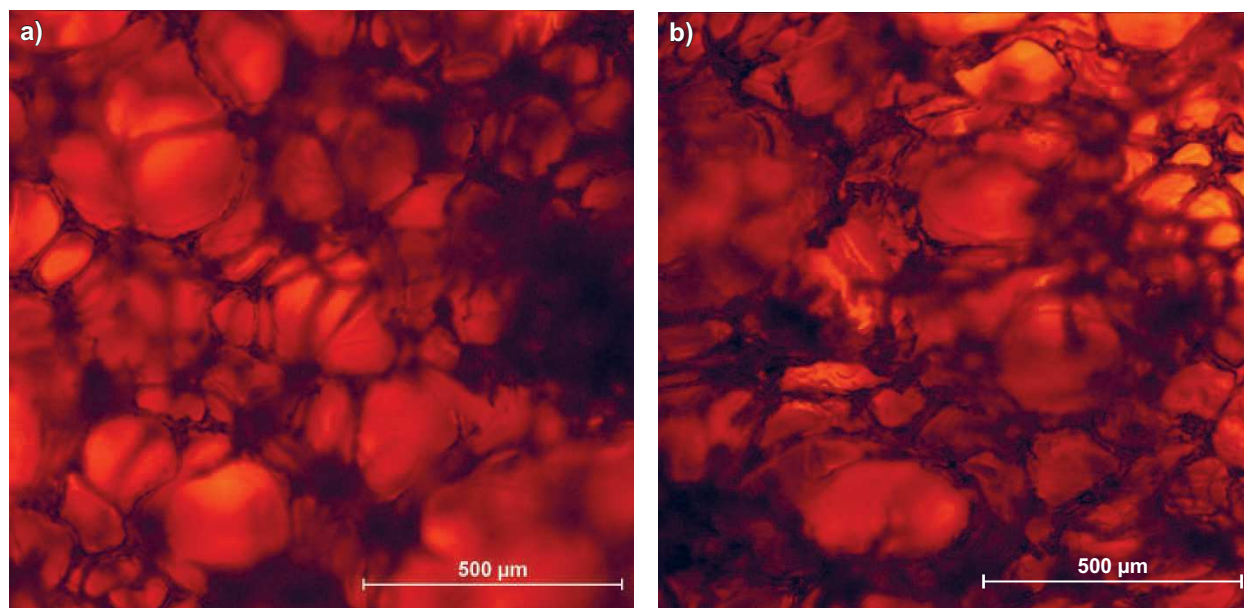
Czas kremowania kompozycji bez dodatku kwasu wynosił 45s, a dodatek kwasu borowego skracał czas kremowania 2,5 raza. Czas kremowania wzrastał wraz z ilością stosowanego kwasu, podobnie jak czas wzrostu i czas schnięcia.

Zbadano właściwości otrzymanych pianek poliuretanowych i stwierdzono, że gęstość pozorna pianek mieści się w zakresie 41-80 kg/m³ (tab. 2). Wprowadzenie kwasu borowego po-

woduje niemal dwukrotny wzrost gęstości, przy czym zwiększanie zawartości kwasu borowego w piance wpływa na redukcję jej gęstości (tab. 2, komp. 1-4). Wprowadzenie kwasu borowego powoduje skokowy, 3-krotny wzrost chłonności wody pianki i jej dalsze, ale powolne zwiększanie wraz ze wzrostem ilości wprowadzanego kwasu (tab. 2).

Obserwacja pianek pod mikroskopem optycznym wyjaśnia przyczynę tego zjawiska, a mianowicie następuje zmiana morfologii pianek otrzymanych z dodatkiem kwasu borowego (rys. 1). Ścianki porów pianek nie mają jednolitej struktury, ale również porowatą, co wpływa na wzrost chłonności wody.

Wielkość porów pianek bez dodatków mieści się w zakresie 0,16 – 0,26 mm, a grubość



Rys. 1. Morfologia pianki otrzymanej: a. bez dodatku, b. z dodatkiem 40% mas. kwasu borowego; powiększenie 5×

Tabela 3. Stabilność wymiarów pianek poliuretanowych

Nr komp.*	Stabilność wymiarów [% liniowy] w temperaturze 150°C					
	długość		szerokość		grubość	
	po 20 godz.	po 40 godz.	po 20 godz.	po 40 godz.	po 20 godz.	po 40 godz.
1.	1,73 ± 0,42	2,35 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,96 ± 0,04	0,38 ± 0,05	1,2 ± 0,06
2.	0,95 ± 0,46	2,67 ± 0,46	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	1,00 ± 0,04	0,77 ± 0,01
3.	2,05 ± 0,29	2,42 ± 0,24	0,00 ± 0,00	1,63 ± 0,19	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
4.	2,17 ± 0,17	2,00 ± 0,15	1,61 ± 0,12	0,00 ± 0,00	2,56 ± 0,12	2,11 ± 0,04

* Lp. zgodna z tab. 1.

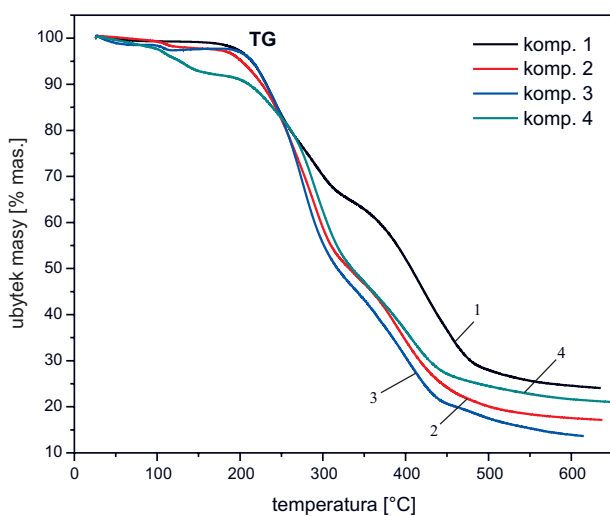
ścianek wynosi ok. 15 μm . Dodatek kwasu borowego powoduje większy rozkład wielkości porów (0,15 – 0,31 mm), tym większy im większy jest dodatek kwasu. Grubości ścianek ulega początkowo zmniejszeniu (7,35 – 17,7 μm), po czym rośnie wraz ze zwiększaniem zawartości kwasu, nawet do 70 μm .

Uzyskane pianki charakteryzują się dobrą stabilnością wymiarów (tab. 3). Wprowadzenie kwasu borowego powoduje wzrost stabilności wymiarów pianek, ale zwiększanie zawartości kwasu wpływa na większe różnice w wielkości porów pianek. Zmiany wymiarów liniowych nie przekraczają 3 % liniowych po 40-godzinnej ekspozycji pianek w temperaturze 150°C.

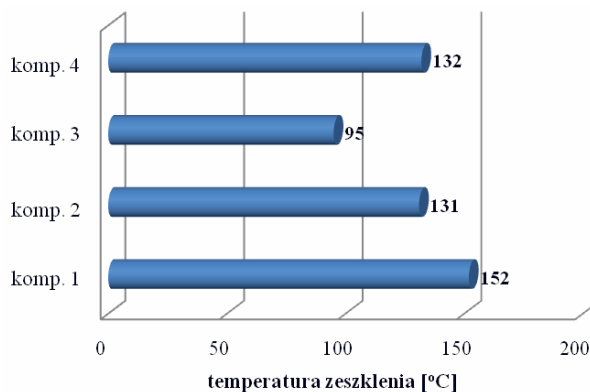
Analiza termogravimetryczna wykazała dużą odporność termiczną otrzymanych pianek poliuretanowych (rys. 2). 5-procentowy

ubytek masy następuje dopiero w temperaturze ok. 210 – 215°C, z wyjątkiem pianki otrzymanej z 80% dodatkiem kwasu borowego, dla której wynosi ona 128°C, co jest związane z dehydratacją kwasu ortoborowego do kwasu metaborowego [17]. Jednak w temperaturze, w której następuje 10 % ubytku masy nie są już obserwowane tak duże różnice.

Dla wybranych pianek zbadano temperaturę zeszklenia, stwierdzając, że mieści się ona w zakresie 92 – 152°C (rys. 3). Zaobserwowano, że obecność kwasu borowego w piance sprawia, że temperatura zeszklenia maleje wraz ilością dodanego kwasu do zawartości 60 % mas., po czym przy 80 % mas. zawartości kwasu w piance, temperatura zeszklenia wzrasta. Temperatura zeszklenia wszystkich pianek jest jednak zdecydowanie wyższa od temperatury pokojowej, można zatem jednoznacznie zaklasyfikować otrzymane pianki jako sztywne [18].



Rys. 2. Analiza termiczna pianek



Rys. 3. Temperatura zeszklenia uzyskanych pianek poliuretanowych

Tabela 4. Wyniki badań palności pianek – indeks tlenowy i test poziomy

Nr komp.*	OI [-]	Szybkość palenia [mm/s]	Rozległość palenia [mm]	Ubytek masy podczas palenia [% mas.]
1.	20,7	1,21 ± 0,04	34,00 ± 3,24	8,52 ± 0,04
2.	22,1	1,18 ± 0,01	32,50 ± 1,79	5,03 ± 1,66
3.	22,9	1,07 ± 0,01	21,80 ± 0,71	4,45 ± 0,79
4.	25,7	0,94 ± 0,02	12,50 ± 1,38	3,91 ± 0,55

* Nr komp. wg tab. 1

W celu zobrazowania wpływu obecności boru na zmniejszenie palności uzyskanych pianek poliuretanowych wyznaczono ich OI (tab. 4). Modyfikacja polioliu za pomocą grup oksamidowych sprawia, że IO pianek jest zdecydowanie wyższy (20,7) niż pianki uzyskanej z udziałem typowego polioliu – Rokopolu RF-55 i MDI (19,6) [19].

Dodatek kwasu borowego wpływa wyraźnie na wzrost wartości OI, która rośnie wraz ze wzrostem zawartości boru w piance i przy 3,5% mas. udziale boru wynosi 25,7 (tab. 4). Porównując wartości OI pianek modyfikowanych i niemodyfikowanych kwasem borowym zauważono, że tylko obecność boru determinuje wartość OI pianek, a udział azotu nie ma istotnego znaczenia. IO pianek rośnie pomimo zmniejszania się zawartości azotu w piankach (tab. 5).

Opierając się na wartości OI można powiedzieć, że wszystkie otrzymane, modyfikowane pianki są samogasnące (OI = 21 – 28) [20, 21].

Tab. 5. Zawartość boru i azotu w piankach

Nr komp.*	% mas. N		% mas. B	
	oblicz.	oznacz.	oblicz.	oznacz.
1.	9,69	10,18 ± 0,04	–	–
2.	9,12	8,70 ± 0,09	1,01	1,06
3.	8,62	9,00 ± 0,19	1,91	1,98
4.	7,78	8,39 ± 0,45	3,43	3,51

* Nr komp. wg tab. 1

Przeprowadzono również test poziomy palności pianek (tab. 4). Szybkość palenia pianek maleje wraz ze wzrostem zawartości kwasu borowego w piance. Podobnie zachowuje się roz-

ległość palenia oraz ubytek masy pianek po dodaniu kwasu borowego (tab. 4). Wynika stąd, że dodatek kwasu borowego skutecznie poprawia bezpieczeństwo pożarowe stosowania pianek poliuretanowych. Na podstawie wyników badań pianek za pomocą testu poziomego otrzymane pianki można zakwalifikować zgodnie z normą [15] do klasy palności HF-1.

Podsumowanie

Z udziałem hydroksyetylowych pochodnych oksamidów jako składników polioliowych otrzymano sztywne spienione tworzywa poliuretanowe, metodą jednoetapową, przy zastosowaniu chemicznej metody spieniania.

Stwierdzono, że stosowanie dodatku kwasu borowego w formie fizycznego dodatku wpływa na wydłużenie czasu wytwarzania pianek. Zaobserwowano, że wprowadzenie kwasu borowego do kompozycji piankowej wpływa na obniżenie palności pianek poliuretanowych, ale jednocześnie wpływa na inne właściwości fizyczne pianek w sposób zarówno korzystny, jaki i niekorzystny.

Dodatek kwasu borowego powoduje wzrost gęstości pozornej, chłonności wody, ale jednocześnie wzrost stabilności wymiarów i istotny wzrost indeksu tlenowego, obniżenie szybkości i rozległości palenia oraz wzrost retencji pianki.

Przeprowadzone badania palności potwierdziły, że wprowadzony do sztywnych pianek poliuretanowych kwas borowy w formie fizycznego dodatku zmienia właściwości pianek i sprawia, że są bardziej bezpieczne pod względem zagrożenia pożarowego.

Literatura

1. The Freedonia Group (2003) *Report: "Specialty Foams – U.S. Industry Study, With Forecasts to 2007 & 2012"*, Freedonia.
2. Samujło B., *Effect of flame retardant agent type and slip agent on flame retardancy efficiency of medium density polyethylene*, *Polimery*, (2004) 49, 191-194.
3. Kicko-Walczak E., Jankowski P., *Nienasycone żywice poliestrowe w świetle wymagań Unii Europejskiej*, *Polimery*, (2004), 11-12, 747-762.
4. Iwko J., *Uniepalnianie tworzyw sztucznych. Zachowanie się tworzyw sztucznych w warunkach pożarowych. Część II – pomiary palności oraz metody uniepalniania tworzyw sztucznych*, *Tworzywa Sztuczne i Chemia*, (2009) 6, 24-29.
5. Lisiak A., Tkacz B., *Obniżanie palności pianek poliuretanowych*, *Przemysł chemiczny*, (2012) 91, 1912-1917.
6. Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J., *New polyol for production of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams, Part 2: Preparation of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams with the new polyol*, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2010) 118, 2250-2256.
7. Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszowska J., Kotarska K., *Ogniobezpieczne tworzywa poliuretanowe modyfikowane nowym antypirenem – wykorzystanie nowych metod badania palności*, *Inż. Ap. Chem.*, (2012) 51, 58-60.
8. Strain F., pat. USA 2 379 261 (1945).
9. Kucharski M., Kijowska D., *Synthesis of polyetherols from melamine and propylene carbonate. II.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2003) 89, 104-115.
10. Uhlig K., *Discovering polyurethanes*, Carl Hanser Verlag, Munich (1999), 55-83.
11. PN-EN ISO 845.
12. PN-EN ISO 2896.
13. PN-EN ISO 2796.
14. PN-EN ISO 11357-1.
15. ISO 9772:2001(E).
16. PN-EN 13346:2002.
17. Li J., Fan Z.-G., Liu Y.-L. i inni, *Preparation of boric acid from low-grade ascharite and recovery of magnesium sulfate*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, (2010) 20, 1161-1165.
18. Klempner D., Sendjarevic V., *Polymeric foams and foam technology*, Hansen, Munich (2004).
19. Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszowska J., *Ogniobezpieczne poliuretany modyfikowane nowym antypirenem*, *Chemik*, (2012) 4, 297-306.
20. Bates S., Solomon P., *Elevated Temperature Oxygen Index Apparatus and Measurements*, *J. Fire Sci.*, (1993) 11, 271-284.
21. W. Baranowski, J. Koszkuł, J. Kołdej, *Ocena palności i toksyczności wybranych tworzyw polimerowych stosowanych w budownictwie*, *Przegląd budowlany*, (2006) 11, 25-31.