

Ogniobezpieczne poliuretany modyfikowane nowym antypirenem

Joanna PACIOREK-SADOWSKA, Bogusław CZUPRYŃSKI, Joanna LISZKOWSKA - Katedra Chemii i Technologii Poliuretanów, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 4, 297-306

Wstęp

Zjawisko spalania nieodłącznie towarzyszy człowiekowi w życiu codziennym. Zewnętrznym objawem żywiolowego procesu spalania z udziałem wszystkich egzotermicznych reakcji chemicznych w danym środowisku jest ogień. Mechanizm zjawiska spalania tworzyw sztucznych jest procesem złożonym. Jest to proces wieloetapowy, w którym występują liczne zjawiska fizyczne i chemiczne [1 ÷ 4]. Zjawisko spalania polimeru zależy od składu, budowy chemicznej, objętości, kształtu materiału, gęstości, porowatości powierzchni struktury wewnętrznej i innych. Poliuretany, pozbawione antypirenow, należą do materiałów łatwopalnych. Spalanie, ułatwia bardzo rozwinięta powierzchnia porów, a towarzyszy mu wydzielanie dymów i gazów toksycznych. Kiedy spalaniu ulega pianka poliuretanowa o komórkach zamkniętych, wówczas proces palenia zachodzi trudniej niż w przypadku pianek o komórkach otwartych, umożliwiających tzw. efekt kominowy. Poliuretany ulegają rozkładowi w temperaturze powyżej 200°C. Wśród produktów rozkładu PU znajdują się, obok cyjanowodoru i tlenku węgla, również tlenki azotu, nityle, chlorowodór, ditlenek węgla. Pary izocyjanianów unoszące się nad powierzchnią spalanego polimeru ulegają kondensacji, natomiast ciekłe poliole ulegają dalszemu rozkładowi [5 ÷ 8]. Odporność polimerów na palenie można zwiększyć dodając określone substancje chemiczne zmniejszające lub opóźniające palenie (tzw. antypireny) i/lub napelniacze mineralne, nanonapelniacze lub niektóre plastyfikatory [9 ÷ 10]. Związki te, wprowadzone do polimeru metodą modyfikacji chemicznej i/lub fizycznej ingerują w mechanizm procesu palenia. Aby otrzymane pianki miały korzystną cenę i spełniały kryteria związane z bezpieczeństwem ich wykorzystania i ochroną środowiska naturalnego, potrzebne jest opracowanie niezawierającego halogenów układu obniżającego palność, który byłby oparty na łatwo dostępnym, i tanich surowcach. W zaprezentowanych badaniach podjęto prace zmierzające do opracowania technologii otrzymywania nowych polioli zawierających bor i azot, które wprowadzone do przedmieszki poliuretanu jako surowiec polioliowy, będą skutecznie obniżać palność tworzywa piankowego i nie spowodują zakłócenia procesu produkcji [11 ÷ 12].

Autorzy artykułu od kilku lat prowadzą prace badawcze mające na celu opracowanie receptury otrzymywania systemów do wytwarzania ognioodpornych sztywnych pianek poliuretanowych. Wobec wprowadzenia wymagań stosowania bezhalogenowych metod uniepalniania obowiązujących kraje Unii Europejskiej, problem palności pianek poliuretanowych stał się bardzo aktualny. Autorzy opracowali nowy polioli do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych, który spełni rolę skutecznego środka obniżającego palność. Wykorzystując efekt synergizmu występujące w procesie spalania polimerów, wyprodukowali uniepalniacz boroazotowy, w którym właściwości uniepalniające boru i azotu wzajemnie się uzupełniają i wzmacniają. Bor uczestniczy w reakcjach endotermicznych, których końcowym efektem jest uwolnienie wody i utworzenie ochronnej warstwy szklistej. Warstwa ta chroni podłoże przed dostępem tlenu i ciepłem płynącym od płomienia. Natomiast związki azotowe ulegają rozkładowi na produkty

gazowe, które w fazie skondensowanej uczestniczą w tworzeniu spienionych warstw węglowych, a po przedostaniu się do gazowej strefy spalania stają się zmiataczami rodników.

Do wyprodukowania nowego, nieopisanego w literaturze związku obniżającego palność wykorzystano kwas borowy i N,N'-di(metyleno-oksy-5-hydroksypentylo)mocznik.

Część eksperymentalna

Surowce

Do otrzymania sztywnych pianek PUR-PIR stosowano polioli o nazwie handlowej Rokopol RF – 55 (produkt oksypropylenowania sorbitolu o $L_{OH} = 495,0$ mg KOH/g) produkcji PCC Rokita SA w Brzegu Dolnym oraz boran N,N'-di(metyleno-oksy-5-hydroksypentylo)mocznika, wyprodukowany w Katedrze Chemii i Technologii Poliuretanów. Jako związek sieciujący zastosowano Ongromat CR 30-20, techniczny poliizocyjanian produkcji węgierskiej, którego głównym składnikiem jest 4,4' – dizocyjanian difenylometanu. Gęstość Ongromatu CR 30 – 20 w temp. 25°C wynosi 1,23 g/cm³ a lepkość 200 mPa·s, zawartość grup NCO 31,0%. Polieter i poliizocyjanian charakteryzowano wg następujących norm: ASTM D 2849-69 i ASTM D 1638 – 70.

Katalizatorem otrzymywania pianek był bezwodny octan potasu (POCh Gliwice) stosowany w postaci 33% roztworu w glikolu dietylenowym (katalizator 12) oraz „DABCO 33LV” (trietylenodiamina produkcji firmy Hüls, Niemcy) stosowany jako 33% roztwór w glikolu dipropylenowym. Stabilizatorem struktury pianek był polisiloksanopolioksyalkilenowy środek powierzchniowo czynny „Silicone L-6900” (firmy Witco, Szwecja).

Rolę poroforu pełnił ditlenek węgla powstający w wyniku reakcji wody z grupami izocyjanianowymi. Do pianek wprowadzono także fosforan tri(2-chloro-1-metylo-2-etyloxy) o nazwie handlowej „Antibla-ze TMCP” (firmy Albright and Wilson, Wielka Brytania).

Metody analityczne surowców

Surowce stosowane do produkcji tworzyw poliuretanowych muszą charakteryzować się odpowiednimi właściwościami przetwórczymi. Mają one istotne znaczenie zarówno podczas układania receptury przedmieszek piankowych jak i w czasie ustalania parametrów produkcji tworzyw poliuretanowych. W związku z tym zakres badań surowców polioliowych obejmował przede wszystkim określenie liczby hydroksylowej, procentowej zawartości boru azotu i wody. Liczba hydroksylowa wpływa na ilość izocyjanianu niezbędną do wytworzenia wiązań uretanowych, natomiast bor i azot zostaną wprowadzone do tworzywa poliuretanowego wraz z poliolem boroazotowym.

Istotną właściwością poliizocyjanianu stosowanego do produkcji pianek poliuretanowych jest zawartość w nim grup izocyjanianowych. Ponieważ ilość grup NCO może się zmieniać w niewielkim stopniu w kolejno dostarczanych partiach izocyjanianu, dlatego w każdej nowej partii surowca oznaczano ich procentową zawartość.

Oznaczanie liczby hydroksylowej

Liczbą hydroksylową L_{OH} określa się liczbę mg KOH, równoważną ilości bezwodnika octowego, reagującego z wolnymi grupami hydroksylowymi zawartymi w 1 gramie badanej substancji. L_{OH} oznacza się przez acylowanie bezwodnikiem kwasu octowego w środowisku ksylenu. Nadmiar bezwodnika, po zhydrolizowaniu wraz z kwasem powstałym w wyniku reakcji, odmiareczkowuje się roztworem KOH w obecności fenoloftaleiny. Oznaczanie liczby hydroksylowej przeprowadzono zgodnie z normą PN-93/C-89052.03.

Oznaczanie zawartości wody w polioliu

Zawartość wody określono metodą Karla Fishera przy użyciu bezpirydynowego odczynnika o nazwie handlowej Titraqual według normy PN-81/C-04959. Oznaczenie polega na rozpuszczeniu odpowiedniej naważki badanego produktu w Titraqualu (titrant do miareczkowania) i potencjometrycznym miareczkowaniu tego roztworu do punktu równoważnikowego.

Oznaczanie zawartości boru

Zawartość boru określono za pomocą testów HACH Lange. Zasada oznaczenia polega na tym, że jony boru reagują z azometiną-H tworząc żółty związek barwny, który można oznaczyć fotometrycznie. Wartość pH próby musi mieścić się w przedziale od 4 do 9. Reakcja barwna jest ściśle zależna od temperatury, dlatego też próba oraz kuweta do analizy powinny mieć temperaturę 20°C. Wahania temperatury do góry prowadzą do zaniżenia wyników, odchylenia w dół – do zawyżenia wyników.

Oznaczanie zawartości azotu

Zawartość azotu oznaczono za pomocą aparatu Kjeltec 2200 amerykańskiej firmy FOSS.

Oznaczanie procentowej zawartości grup izocyjanianowych

Zawartość procentową grup izocyjanianowych w poliizocyjanianie oznaczono metodą objętościową. Do kolby, zawierającej 10 cm³ 0,5 molowego roztworu di-n-butyloaminy w chlorobenzynie, odważono 0,1 – 0,2 g poliizocyjanianu i dodano 10 cm³ dietyloformamidu jako rozpuszczalnika. Po 30 minutach odmiareczkowano nadmiar nieprze-reagowanej di-n-butyloaminy 0,2 molowym kwasem solnym w obecności błękitu bromofenyloвого jako wskaźnika. Wykonano również próbę ślepą. Zawartość procentową grup izocyjanianowych obliczono według równania (1):

$$\%NCO = \frac{4,2 \cdot (V_1 - V_2) \cdot N}{C} \quad (1)$$

gdzie:

V_1 – ilość 0,2 molowego HCl zużyta na ślepą próbę [cm³]

V_2 – ilość 0,2 molowego HCl zużyta na badaną próbę [cm³]

C – naważka poliizocyjanianu

N – molowość roztworu kwasu solnego.

Równoważnik poliizocyjanianu obliczono według równania (2):

$$R_{PI} = \frac{4200}{\%NCO} \quad (2)$$

Wyniki badań surowców podstawowych do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

Wyniki otrzymanych badań pozwolą ocenić przydatność wytypowanych surowców do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. W Tabelicy 1 przedstawiono wyniki badań właściwości podstawowych surowców wykorzystanych w recepturze sztywnej pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowej.

Tablica 1

Podstawowe właściwości wybranych surowców

Surowce	Właściwości				
	Liczba hydroksylowa, mgKOH/g	Zawartość grup izocyjanianowych, %	Stężenie azotu, %wag.	Stężenie boru, %wag.	Zawartość wody, %
Rokopol RF 55	495	-	-	-	0,1
Ongromat CR-30-20	-	31	Nie badano	-	-
Boran tri-[N,N'-di(metylenooksy-5-hydroksypentylo)mocznika]	430	-	9,7	1,3	0,2

Budowa nowego uniepalniacza wskazuje na obecność w nim atomów boru i azotu, które w istotny sposób wpływają na palność tworzyw. Procentowa zawartość tych atomów w nowych polioliach wynosi około 10%, toteż można spodziewać się pozytywnego rezultatu badań nad obniżeniem palności nowych pianek.

Podstawowym parametrem polioliu, istotnym w czasie ustalania receptury kompozycji poliuretanowej, jest jego liczba hydroksylowa. Dlatego przeprowadzono jej oznaczenie dla stosowanych surowców polioliowych. Liczba hydroksylowa wynosi 430 mgKOH/g dla boranu tri[N,N'-di(metylenooksy-5-hydroksypentylo)mocznika] oraz 495 mgKOH/g dla Rokopolu RF 55 i jest zbliżona do obliczonych jej wartości teoretycznych. Liczba hydroksylowa badanych związków polioliowych (powyżej 200 mgKOH/g) potwierdza, że są one interesującym surowcem do otrzymywania pianek PUR-PIR sztywnych. Na przebieg procesu spieniania znaczący wpływ wywiera woda, która reaguje z poliizocyjanianem. Dlatego znajomość ilości wody dostarczanej w surowcach w reakcji spieniania jest bardzo ważna. Badania wykazały, że zawartość wody w badanych surowcach wynosi poniżej 1%. Tak niewielka zawartość wody nie zakłóci procesu produkcji pianek poliuretanowych i nie musi być uwzględniona w recepturze.

Synteza sztywnych pianek PUR-PIR

Przystępując do produkcji sztywnych pianek PUR-PIR według opracowanych receptur (Tab. 2), w jednym naczyniu polipropylenowym o objętości 1 dcm³ odważono poliizocyjanian, w drugim polioliu wraz z dodanymi do niego substancjami pomocniczymi. Poliole dokładnie wymieszano z pozostałymi składnikami mieszadłem elektrycznym z prędkością obrotową 1800 obr./min.

Tablica 2

Receptury otrzymanych sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

	Jednostka	F1	F2	F3	F4	F5	Wzorcowa W1
Rokopol RF-55	R	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	1
	g	50,99	45,32	39,66	33,99	28,28	55,65
Boran tri[N,N'-di(metylenooksy-5-hydroksypentylo)mocznika]	R	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0
	g	6,52	13,05	19,57	26,10	32,62	0
Silikon L6900	g	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
DABCO	g	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Katalizator 12	g	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Antiblaże TMCP	g	46,1	46,1	46,1	46,1	46,1	46,07
Woda	R	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	g	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15
Ongromat 30-20	R	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
	g	250,1	250,1	250,1	250,1	250,1	250,1

Poliizocyanian połączono z komponentem polioliowym, dokładnie mieszano mieszadłem przez około 15s., przelano do formy i obserwowano proces wzrostu pianki. W badaniach stosowano formę otwartą, w której następował tzw. wzrost swobodny pianki. Forma otwarta była wykonana ze stali o grubości 3 mm i miała wymiary wewnętrzne 25x25x30 cm.

W pierwszym etapie otrzymano piankę standardową (wzorcową), niezawierającą dodatku w postaci nowego polioliu, a następnie pianki o zawartości od 0,1 równoważnika do 0,5 równoważnika każdego z otrzymanych boranów.

W trakcie syntezy pianek poliuretanowo-poliizocyanurowych, monitorowano przebieg procesu spieniania mieszaniny reakcyjnej, mierząc za pomocą stopera odpowiednie czasy technologiczne: czas startu, czas wzrostu, czas żelowania.

Czas startu, jest to czas mierzony stoperem od chwili zmieszania wszystkich komponentów do momentu osiągnięcia tzw. stanu kremowego. Uwidacznia się to poprzez rozpoczęcie wzrostu objętości pianki.

Czas wzrostu, jest to czas mierzony stoperem od chwili zmieszania wszystkich komponentów pianki do momentu uzyskania przez piankę maksymalnej objętości.

Czas żelowania, jest to czas mierzony stoperem od chwili zmieszania wszystkich komponentów pianki, do momentu, gdy swobodna powierzchnia pianki przestanie przyklejać się do czystej bagietki szklanej.

Oznaczanie palności

W celu sprawdzenia zachowania się otrzymanych pianek w płomieniu przeprowadzono różnego rodzaju testy:

Wg ASTM D3014-73 – uproszczony test kominowy – (test pionowy – Butlera)

Aparatura używana do badania palności według testu pionowego składa się z pionowej kolumny o wymiarach 300x57x54mm, której trzy ścianki wykonane są z blachy, a czwartą stanowi ruchoma szyba. Oznaczenie przeprowadzono na sześciu próbkach o wymiarach 150x19x19 mm. Przed spaleniem próbki ważono z dokładnością do 0,0001 mm, a następnie umieszczano wewnątrz komina. Założono szybę i do próbki przyłożono płomień z palnika, zasilanego gazem propan – butan na czas 10 s. Następnie palnik odsunięto i mierzono stoperem czas swobodnego palenia się próbki i retencję (pozostałość po spalaniu) w teście pionowym. Retencję obliczono według równania (3):

$$R_e = \frac{m}{m_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

R_e – retencja

m_0 – masa próbki przed spalaniem [g]

m – masa próbki po spalaniu [g]

Z wykorzystaniem metody badawczej opisanej w normie ISO 5660-1:2001

Podstawowym narzędziem badawczym w tej metodzie jest kalorymetr stożkowy.

W czasie badania znormalizowane próbki o wymiarach 100 mm x 100 mm poddano oddziaływaniu promieniowania cieplnego. W czasie badań rejestrowano czas do zainicjowania reakcji spalania, parametry termokinetyczne, tj. szybkość wydzielania ciepła i całkowitą ilość wydzielonego ciepła, a także wybrane właściwości toksyczne i dymotwórcze. Wielkości termokinetyczne oznaczono w oparciu o teorię kalorymetrii zużycia tlenu, która mówi, że z każdego 1g zużytego tlenu wydziela się ok. 13,1 kJ ciepła z dokładnością $\pm 5\%$. Badanie przeprowadzono dla próbek materiałów ułożonych poziomo, reakcję spalania inicjowano poprzez zapłon. Próbki ma-

teriałów poddano oddziaływaniu promieniowania cieplnego o natężeniu 30 kW/m². Koniec badania następował po zaniku spalania płomieniowego.

Metoda Indeksu Tlenowego (IO) przeprowadzona została według normy ASTM D 2863-1970

Polegała ona na oznaczeniu granicznego stężenia procentowego tlenu w mieszaninie składającej się z tlenu i azotu, dostatecznego do podtrzymania palenia się próbki w postaci beleczki o wymiarach 150x13x13. Wskaźnik tlenowy oblicza się w procentach według równania (4).

$$OI = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie:

O_2 – objętościowy przepływ tlenu przy stężeniu granicznym [m³/h]

N_2 – objętościowy przepływ azotu przy stężeniu granicznym tlenu [m³/h].

Wyniki badań i ich omówienie

Metoda uniepalniania tworzyw polimerowych z zastosowaniem związków boru jest wykorzystywana od niedawna. Wstępne badania są obiecujące. Mówi się, że związki boru mogą pomóc rozwiązać problem palności tworzyw piankowych. Uniepalniające właściwości boru można wspomóc dodatkowym antypirenem, jakim jest azot, a wówczas efekt obniżenia palności będzie intensywniejszy.

Metodą, która pozwala na zdefiniowanie właściwości palnych materiału jest metoda kalorymetrii stożkowej. Umożliwia ona również scharakteryzowanie zjawisk towarzyszących procesowi spalania. Zestawienie parametrów procesu pirolizy wybranych sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyanurowych wyprodukowanych z wykorzystaniem nowych polioli borowych zaprezentowano w Tablicy 3.

Tablica 3

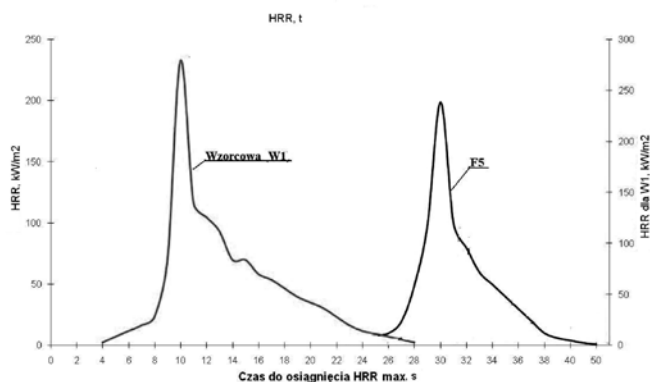
Wyniki badań palności wybranych sztywnych pianek PUR-PIR

Symbol pianki	Średni czas do trwałego zapłonu, T_{zap}	Całkowite uwolnione ciepło, THR	Średnia szybkość utraty masy, HLR	Maksymalna szybkość wydzielania ciepła, HRR	Czas do osiągnięcia, HRR maks.	Ilość uwolnionego, CO	Ilość uwolnionego, CO ₂	Indeks tlenowy,
	s	MJ/m ²	gm ² /s	kW/m ²	s	g/g	g/g	%
WI	1,48	14,3	10,22	278,90	10	1,352	11,2	19,6
FI	6,79	3,6	7,07	229,94	24	0,634	1,4	22,9
F5	14,07	2,9	4,91	198,79	30	0,333	1,0	23,8

Badaniom procesu spalania metodą kalorymetrii stożkowej poddano otrzymane sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyanurowe (pianki z najmniejszą – 0,1R oraz z największą – 0,5R ich ilością) oraz piankę wzorcową WI (niemodyfikowaną związkiem boroazotowym). W przypadku pianki WI czas zapłonu był bardzo krótki, wyniósł 1,48 s. Jest to typowe dla tworzyw o strukturze porowatej, które charakteryzują się dużą palnością. Po zmodyfikowaniu receptury, zaobserwowano znaczne wydłużenie czasu zapłonu dla tych pianek. Najdłuższy czas zapłonu zanotowano dla pianki F5, zawierającej 0,5R boranetri[N,N'-di(metylenooksy-5-hydroksypentylo)mocznika], wynoszący 14,07s. Taki wynik jest zgodny z oczekiwaniami w związku z największą zawartością antypirenu w kompozycji. W trakcie prowadzonego testu palności metodą kalorymetru stożkowego zmierzono także wartość THR, która informuje o całkowitej ilości wydzielonego ciepła przez spalaną piankę. Największa ilość ciepła wynosząca 14,3 MJ/m², została wydzielona w trakcie poddawania próbkom pianki wzorcowej. Zastosowanie nowego związku w kompozycji przyczyniło się do znacznego obniżenia wartości THR, nieprzekraczającej 4MJ/m². Przy czym ilość wydzielonego ciepła była najmniejsza dla sztywnych pianek PUR-PIR z największą zastosowaną w nich zawartością boranów.

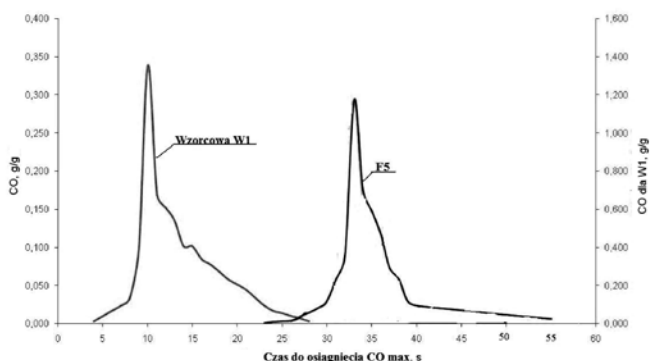
Zanotowana całkowita wartość wydzielonego ciepła może wskazywać, że związek boroazotowy, obniżając o ok. 80% ten parametr, wykazuje efekt chłodzący.

Informacji dotyczących mechanizmu obniżenia palności dostarcza również przebieg krzywych HRR, obrazujących maksymalną wartość szybkości wydzielania ciepła. Jest to parametr niezwykle istotny, będący wyznacznikiem możliwości materiału do samogaśnięcia w warunkach pożaru. Zawarte w Tabelcy 3 wartości HRR określono dla danych od chwili zapłonu do zakończenia testu. Na Rysunku 1 przedstawiono krzywe charakteryzujące przebieg wydzielania się ciepła (HRR) otrzymanych pianek



Rys. 1. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) otrzymanych pianek PUR-PIR

Krzywe HRR sztywnych pianek PUR-PIR modyfikowanej i niemodyfikowanej pokazują kolejne etapy procesu spalania. Zaobserwować można początkowo nagrzewanie się próbek, następnie wydzielanie się części lotnych i palnych produktów gazowych. Spalenie wydzielających się gazów jest przyczyną wywiązywania się dużej ilości ciepła. Przebieg krzywych na Rysunku 1 wykazuje, że w przypadku pianki wzorcowej (W1) PUR-PIR, wzrost szybkości wydzielania ciepła następuje energicznie. W warunkach prowadzonego testu uwidoczniło się to w taki sposób, że dla pianki wzorcowej w bardzo krótkim czasie odnotowano wartość HRR, i obserwowano podtrzymywanie płomienia. Natomiast pianka modyfikowana związkiem boru spala się łagodniej, osiągając niższą wartość szybkości wydzielania ciepła niż pianka niemodyfikowana. Wydłużenie czasu do osiągnięcia maksymalnych wartości HRR od 10 s dla pianki W1 – wzorcowej do 40 s, dla pianki F5 – zawierającej 0,5R boranu tri[N,N'-di(metylenooksy-5-hydroksypentylo)mocznika], także wskazuje na uniepalniające działanie badanego związku. Podobne wnioski można sformułować dla krzywych pokazujących szybkość wydzielania się tlenu węgla (Rys. 2).



Rys. 2. Szybkość wydzielania tlenu węgla podczas badania otrzymanych pianek PUR-PIR

Krzywa W1 jest charakterystyczna dla pianki wzorcowej, pozbawionej antypirenu boroazotowego. Ilość wydzielonego CO jest znacznie większa niż w przypadku pianek modyfikowanych nowym związkiem. Dla pianki wzorcowej CO był emitowany w ilości 1,352 g/g. Po zmodyfikowaniu receptury ilość wydzielonego tlenu węgla obniżono prawie 5-krotnie, aż do wartości 0,234 g/g dla pianki F5, zawierającej 0,5R boranu tri[N,N'-di(metylenooksy-5-hydroksypentylo)mocznika]. Podobne zależności można sformułować dla wydzielonego w czasie testu palności ditlenku węgla.

Sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyanurowe modyfikowane związkiem boroazotowym wykazują znacznie dłuższy od pianki wzorcowej czas do trwałego zapłonu, co jest zgodne z wynikami oznaczania indeksu tlenowego. Oznaczono wartość wskaźnika tlenowego (IO), czyli procentowej zawartości tlenu w mieszaninie z azotem, która umożliwia podtrzymanie palenia się próbek. Odzwierciedla on przede wszystkim stopień palności lotnych produktów rozpadu materiału. Indeks tlenowy dla pianki wzorcowej wynosi 19,6%. Po modyfikacji pianki PUR-PIR, wartość indeksu tlenowego wzrosła do 22,9% dla pianki F1 z ilością 0,1R związku boroazotowego i 23,8% dla pianki F5, zawierającej 0,5R tego związku.

Metodą indeksu tlenowego potwierdzono, że obecność nowego związku w piance PUR-PIR pozwala na obniżenie palności tego tworzywa o ok. 21%. W warunkach badania w kalorymetrze stożkowym, pianki otrzymane z wykorzystaniem nowego polioliu, w mniejszym stopniu tworzą zwęgloną pozostałość. W czasie przeprowadzania testu palności metodą kalorymetru stożkowego zaobserwowano, że pianki modyfikowane nie paliły się, tylko zarzyły. Jest to przyczyną niewielkiej utraty masy tych pianek podczas testu palności. Najniższą wartość parametru HLR, który określa średnią szybkość utraty masy, zanotowano dla pianek charakteryzujących się najdłuższymi czasami do trwałego zapłonu. Analiza procesu spalania sztywnych pianek PUR-PIR w kalorymetrze stożkowym wykazała, że nowy związek jest efektywnym antypirenem. Związek zawiera w cząsteczce zarówno atomy boru jak i atomy azotu, zatem można na tej podstawie potwierdzić synergiczne oddziaływanie tych pierwiastków. W warunkach dostarczania dużych ilości ciepła (35 kW/m²), modyfikacja pianki powoduje opóźnienie wystąpienia zapłonu. W dalszym etapie procesu spalania działa jak czynnik rozcieńczający i wykazuje efekt chłodzący. Potwierdza to wniosek o powstawaniu w wysokiej temperaturze kwasu borowego i tworzeniu szklistej powłoki ochronnej, której zadanie polega na ograniczaniu lub wręcz przerywaniu procesu palenia. W otrzymanych nowych piankach PUR-PIR zaznacza się również obecność azotu jako antypirenu. Uczestniczy on w tworzeniu spienionych warstw węglowych i znacznie zmniejsza intensywność wydzielania dymów.

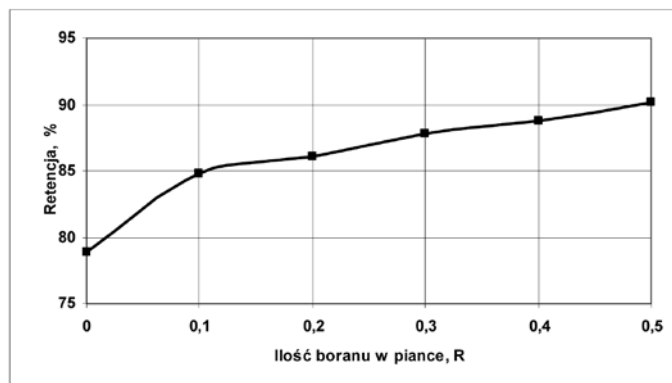
Kolejną metodą, jaką stosuje się w celu określenia palności materiału polimerowego jest test Butlera (tzw. test pionowy). W badaniu poddaje się spalaniu próbkę pianki, a następnie (korzystając z opracowanego w normie wzoru) oblicza jej retencję, czyli pozostałość po spalaniu. Wartość retencji podana w procentach wskazuje na właściwości palne tworzywa piankowego. Im retencja jest większa, tym tworzywo jest mniej palne. W Tabelcy 4 przedstawiono wyniki badania palności metodą Butlera otrzymanych pianek.

Tabelca 4

Wyniki badań palności metodą Butlera otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR

Symbol pianki	W1	F1	F2	F3	F4	F5
Retencja, %	78,4	84,1	84,9	85,8	86,8	87,6

Wyniki badań palności sztywnych pianek PUR-PIR metodą Butlera potwierdzają wyniki badań ogniowych tych pianek przeprowadzonych metodą kalorymetru stożkowego. Zależność retencji pianek od ilości w nich związku borowego przedstawiono na Rysunku 3.



Rys. 3. Zależność retencji otrzymanych pianek PUR-PIR od ilości w nich polioli borowych

Zaobserwowano, że pozostałość po spalaniu (retencja), wzrasta wraz ze wzrostem zawartości związku boroazotowego w nowych piankach. Wartość jej zawiera się w przedziale od 78,4% dla pianki wzorcowej do 87,6% dla pianki F5, zawierającej największą ilość nowego związku. Podsumowując można stwierdzić, że badanie metodą Butlera potwierdziło założenie, że nowe związki przyczyniają się do obniżenia palności sztywnych pianek PUR-PIR.

Podsumowanie i wnioski

Ze względu na specyficzną, porowatą strukturę tworzywa poliuretanowego, należy ono do materiałów łatwopalnych. Poszukiwanie sposobu obniżenia palności pianek PUR-PIR jest tematem szczególnie ważnym. Przeprowadzone badania palności potwierdziły, że zastosowanie nowych związków, zawierających atomy boru i azotu w strukturze cząsteczki, efektywnie zwiększa ich ognioodporność. Skuteczność obniżenia palności związków boroazotowych przejawiała się zmniejszeniem całkowitej ilości wydzielonego ciepła, wydłużeniem czasu do trwałego zapłonu, mniejszą ilością wydzielanego ditlenku i tlenku węgla, wzrostem wskaźnika tlenowego i retencji, niższą maksymalną temperaturą spalania osiągniętą w krótszym czasie niż w przypadku pianki wzorcowej. Zaprezentowane w artykule wyniki badań są odpowiedzią na poszukiwania poliuretanów ogniobezpiecznych. Badania dowiodły, że modyfikacje przedmieszek do produkcji pianek poliuretanowych pozwalają nadawać im pożądane właściwości. Wykazano, że niezwykle istotny jest odpowiedni dobór surowców polioliowych, izocyjanianu i środków pomocniczych już na poziomie ustalania receptury. Wykorzystanie do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych związku borowego w roli uniepalniacza jest rozwiązaniem innowacyjnym, które może wpłynąć na efektywność stosowanych technologii, oraz zapewnić korzystne zmiany w charakterystyce otrzymanych pianek.

Literatura

1. Randall D., Lee S. (editors): *The polyurethanes book*. Wiley Ltd., 2002.
2. Trotzsch J.: *Plastics Flammability Handbook*. 3rd Edition, Carl Hanser Verlag, Munich, 2004.
3. Maurerem O.: *Polyurethanes Magazine International*. 2007, **04**, 234.
4. Modesti M., Lorenzetti A., Simioni F., Camino G.: *Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate-polyurethane foams*. *Polymer Degradation and Stability* 2002, **77**, 195.

5. Paciorek-Sadowska J., Czupryński B.: *New compounds for production of polyurethane foams*. *Journal of Applied Polymer Science* 2006, **102**, 6, 5918.
6. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Modifications of the rigid polyurethane-polyisocyanurate foams*. *Journal of Applied Polymer Science* 2006, **100**, 2020.
7. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Studies on effect of tri-(2-hydroxypropyl), tri(2-hydroxybutyl) and tri(hydroxythiodiethylene) borates on thermal and heat properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams*. *Chinese Journal of Chemistry* 2006, **24**, **12**, 1796.
8. Gunter O.: *Polyurethane Handbook*. Carl Hanser Verlag: Muenchen, 1994.
9. Kicko-Walczak E.: *Nowe bezhalogenowe antypireny – uniepalnianie nienasyconych żywic poliestrowych z zastosowaniem związków boru*. *Polimery* 2008, **53**, **2**, 126.
10. Grand A.F., Wilkie C.A.: *Fire retardant of polymeric materials* 2000, Nowy Jork.
11. Pielichowski K., Kulesza K., German K.: *Thermal decomposition of bisphenol A-based polyetherurethanes bloen with pentane – Part I – Thermal and pyrolytical studies*. *Journal of Analytical and Pyrolysis Studies* 2006, **76**, **1-2**, 243.
12. Kulesza K., Pielichowski K., Z. Kowalski.: *Thermal characteristics of novel NaH₂PO₄/NaHSO₄ flame retardant system for polyurethane foams*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2006, **86**, **2**, 478.

Dr inż. Joanna PACIOREK-SADOWSKA w 1998 r. ukończyła Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej (obecnie Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy) w Bydgoszczy. W 2004 r. uzyskała stopień doktora na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny). Obecnie jest adiunktem w Katedrze Chemii i Technologii Poliuretanów Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy. Specjalność-technologia organiczna.

Prof. dr hab. inż. Bogusław CZUPRYŃSKI w 1973 r. ukończył Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej (obecnie Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy) w Bydgoszczy. Obecnie jest kierownikiem Katedry Chemii i Technologii Poliuretanów Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego oraz Samodzielnej Pracowni Gorzelniczej w Bydgoszczy. Specjalność - technologia organiczna.

Dr inż. Joanna LISZKOWSKA w 2000 r. ukończyła Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej (obecnie Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy) w Bydgoszczy. W 2008 r. uzyskała stopień doktora na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny). Obecnie jest adiunktem w Katedrze Chemii i Technologii Poliuretanów Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy. Specjalność-technologia organiczna.