

Joanna LISZKOWSKA, Bogusław CZUPRYŃSKI, Joanna PACIOREK-SADOWSKA

e-mail: liszka@ukw.edu.pl

Katedra Chemii i Technologii Poliuretanów, Wydział Matematyki, Fizyki i Techniki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz

## Synteza sztywnych pianek PUR-PIR z nowym poliolem

### Wstęp

Sztywne pianki poliuretanowe są wytwarzane w reakcji nadmiaru stechiometrycznego poliizocyjanianu ze związkami reaktywnymi względem izocyjanianu w obecności środków porotwórczych, powierzchniowo-czynnych, katalizatorów. Stosuje się je jako izolacje budynków, opakowania do transportu urządzeń gospodarstwa domowego, środek izolacji termicznej w urządzeniach.

Jako poliole stosuje się poliestrole czy polieterole [Javarone, PL/EP 1735365]. Poliole stosowane w przemyśle zawierają od 1,8 do 8 grup funkcyjnych, a ich liczba hydroksylowa wynosi najczęściej od 15 do 750 mg KOH/g, masa cząsteczkowa – od 200 do 2000, liczba kwasowa – od 0,1 do 20 mg KOH/g. Ceny surowców do produkcji poliuretanów stają się coraz bardziej konkurencyjne, jednak ciągle koszt wytworzenia np. izolacji z poliuretanu jest wyższy niż np. ze styropianu.

Stosuje się surowce naturalne (np. oleje roślinne), odpady (np. PET) i tanie surowce (np. glicerol, glikolizat) oraz inne metody obniżenia kosztów produkcji pianki poliuretanowej [Rojek i Prociak, 2011; Czupryński i in., 2012; Kurańska i in., 2013].

Pianki powinny być niepalne. Ich palność zależy od polioliu zastosowanego do syntezy. Powinien to być związek posiadający np. atomy boru czy azotu [Czupryński i in., 2010; Paciorek-Sadowska i in., 2012].

Celem pracy było zaproponowanie sposobu obniżenia kosztów produkcji pianek PUR-PIR przez obniżenie kosztów produkcji jednego z dwóch podstawowych składników (poliolu).

### Badania doświadczalne

#### Charakterystyka surowców

Zastosowano polieter o nazwie handlowej *Rokopol RF-551* (Polioksypropylenohexol o liczbie hydroksylowej 400÷440 mg KOH/g,  $M_{cz} = 660$ ) produkcji Zakładów Chemicznych „Rokita” S.A. w Brzegu Dolnym oraz techniczny diizocyjanian *Ongromat 30-20* produkcji węgierskiej, którego głównym składnikiem jest 4,4-dizocyjanian difenylometanu. Gęstość *Ongromatu* w temp. 25°C wynosi 1,23 g/cm<sup>3</sup>, a lepkość – 200 mPa·s, zawartość grup NCO – 31,0%.

Polieter i diizocyjanian charakteryzowano wg norm [ASTM D 2849-69; ASTM D 1638-70].

Katalizatorem procesu otrzymywania pianek był bezwodny octan potasu (*POCh*, Gliwice) stosowany w postaci 33 proc. roztworu w *DEG* (katalizator 12) oraz *DABCO 33LV* (trietylenodiamina firmy Hüls, Niemcy), stosowany jako 33% roztwór w *DPG*.

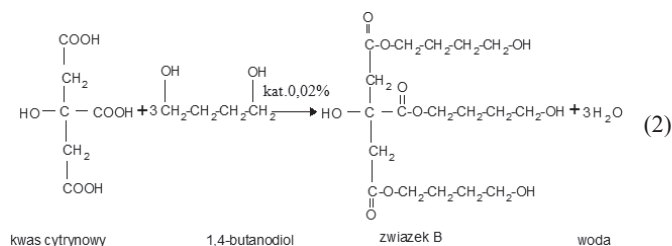
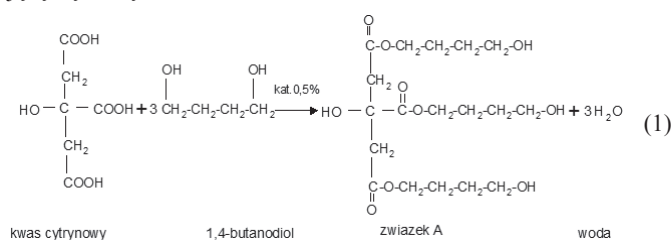
Stabilizatorem struktury pianek był polisiloksano polioksyalkilenoowy środek powierzchniowo-czynny *Silicone L-6900* (*Witco*, Szwecja). Rolę poroforu pełnił ditlenek węgla powstający w wyniku reakcji wody z grupami izocyjanianowymi. Do pianek wprowadzono ciekły antypiren fosforan tri(2-chloro-1-metyloetoxyloxy) o nazwie handlowej *Antiblaze TMCP* (*Albright and Wilson*, Wielka Brytania). Do pianek dodawano nowo otrzymane poliole poliestrowe w ilości od 0,1 do 0,5 R (równoważnika) w stosunku do ilości *Rokopolu-RF 551*. Zawartość *Rokopolu* zmniejszono od 0,9 do 0,5R.

#### Otrzymywanie polioli

Poliole A i B zsyntezowano metodą rozpuszczalnikową z butano-1,4-diolu kwasem 2-hydrokso-1,2,3-propanotrikarboksylowym (cytrynowym) – reakcja 1. Jako katalizator estryfikacji zastosowano kwas *Lewisa*, czyli tytanian tetra-izopropylu o nazwie handlowej *Tyzor TPT*

firmy *Du Pont*. Do syntezy związku A wykorzystano 0,5% katalizatora natomiast do syntezy B 0,02% katalizatora.

Każdą reakcję opisaną równaniami (1) i (2) prowadzono w szklanej kolbie trój szyjnej o pojemności 500 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło oraz nasadkę *Deana-Starka*. Reakcję przeprowadzono w środowisku ksylenu. W nasadce odbierano wydzielającą się wodę.



#### Otrzymywanie pianek PUR-PIR

Pianki otrzymywano w skali laboratoryjnej metodą jednostopniową z układu dwuskładnikowego w stosunku równoważnikowym grup NCO do OH równym 3:1. Składnik A otrzymano w wyniku dokładnego wymieszania (szybkość obrotów mieszadła – 1800 obr/min, czas mieszania – 10 s) odpowiednich ilości *Rokopolu RF-551* (Tab. 1), nowego polioliu (E1 lub E2), katalizatorów (katalizator 12 – 2,1 g, *DABCO* – 0,9 g), środka zmniejszającego palność (*Roflam P* – 15 g), środka powierzchniowo-czynnego (*Silicon Tegostab* – 1,5 g) i poroforu (CO<sub>2</sub> powstającego z reakcji wody z grupami NCO). Składnikiem B był *Purocyn B*. Do pianek dodawano poli A lub B zwiększając jego ilość od 0 do 0,5R (jednocześnie zmniejszono ilość *Rokopolu*). Oba składniki mieszano (1800 obr/min, czas mieszania 10 s) w odpowiednim stosunku masowym i wlewano do metalowej, otwartej formy prostopadłościenną o wymiarach 195 × 195 × 240 mm. Zsyntezowano dwie serie pianek od 1÷5 i 2÷10. W czasie spieniania pianek mierzono ich parametry przetwórcze: czas startu, czas wzrostu, czas żelowania.

Tab. 1. Receptura sztywnych pianek PUR-PIR

Pianka	<i>Rokopol RF-551</i> , R	Poliol A., R	Poliol B, R
1	1	0	0
2	0,9	0,1	-
3	0,8	0,2	-
4	0,7	0,3	-
5	0,6	0,4	-
6	0,5	0,5	-
7	0,9	-	0,1
8	0,8	-	0,2
9	0,7	-	0,3
10	0,6	-	0,4
11	0,5	-	0,5

R – równoważnik

### Badanie właściwości polioli poliesterowych

W celu zbadania przydatności nowo otrzymanych polioli poliesterowych do syntezy pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR) określono ich właściwości (Tab. 2) wg obowiązujących norm.

Tab. 2. Metodyka badań polioli

Badanie	Aparat/metodyka
Liczba hydroksylowa	WT/06/07/PURINOVA
Liczba kwasowa	WT/06/07/PURINOVA
pH	mikrokomputerowy pehametr CP-551
Gęstość w temp. 25°C	PN-92/C-04504
Lepkość w temp. 25°C	PN-EN ISO 12058-1
Zawartość wody	PN-81/C-04959, metoda <i>Karla Fishera</i> , rozpuszczalnik: mieszanina metanolu i czterochlorku węgla w stosunku 1:3, miareczkowano odczynnikiem <i>Combo</i>
Analiza FTIR	spektrofotometr <i>Vector</i> firmy <i>Brücker</i>
Analiza metodą chromatografii gazowej	Chromatograf gazowy <i>Trace 2200</i>

### Ocena właściwości sztywnych pianek PUR-PIR

Otrzymane pianki po wyjęciu z formy termostatowano przez 4 h w temp. 120°C. Następnie sezonowano je przez 48 h w temp. 20±4°C, cięto i oznaczano podstawowe właściwości według obowiązujących norm. Oznaczono takie właściwości jak: struktura pianek (mikroskop optyczny *Axiotech* firmy *Carl Zeiss, Hal 100*, światło przechodzące i odbite jednocześnie, powiększenie 5x), wytrzymałość na ściskanie (maszyna wytrzymałościowa *Tira Test 2200*, wg normy ISO 844:1993: DIN 53420), kruchość (ASTM C-421-61), gęstość (ISO 845-1988), współczynnik przewodnictwa cieplnego (aparatury *FOX 200* firmy *Lasercomp*), zawartość komórek zamkniętych (PN-ISO 4590:1994), palność-skrócony test kominowy (pionowy *Butlera*, ASTM D3014-73).

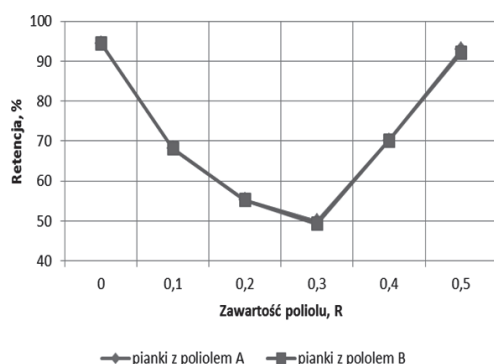
### Wyniki badań

Otrzymane polirole różniły się znacznie lepkością oraz zawartością wody (Tab. 3). Oba polirole były cieczami o liczbie kwasowej 28 mg KOH/g.

Tab. 3. Właściwości polioli A i B

Właściwość	Poliol A	Poliol B
Lepkość w temp. 25°C, mPa·s	9823	14552
Gęstość w temp. 25°C, kg/m <sup>3</sup>	932	927
Liczba hydroksylowa, mg KOH/g	422	496
Liczba kwasowa, mg KOH/g	28	28
Postać otrzymanego produktu	ciecz	ciecz
pH	3,8	3,2
Zawartość wody, %	0,19	3,1

Zależność retencji (pozostałości po spaleniu) od zawartości polioliu w piankach PUR-PIR pokazano na rys. 1.



Rys. 1. Zależność retencji (pozostałości po spaleniu) od zawartości polioliu w piankach PUR-PIR

Wyniki retencji pianek pokazują, że polirole wymagają modyfikacji w kierunku uniepalniania. Przedmiotem kolejnych badań będzie więc dodatek do polioli pierwiastka, który będzie zmniejszał palność pianek ewentualnie dodatek napełniacza niereaktywnego zmniejszającego dopływ powietrza do komórek pianek.

Pomimo, że otrzymane serie pianek różniły się tylko zawartością katalizatora w polioliu, to jednak wpływ tego katalizatora, np. na wytrzymałość jest znaczny (Tab. 4). Pianki serii 2–6 charakteryzowały się niższą wytrzymałością (od 175 do 69 kPa) niż pianki serii 7–11 (od 249 do 107 kPa).

Tab. 4. Właściwości pianek PUR-PIR

Pianka	Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	Wytrzymałość na ściskanie kPa	Chłonność wody % obj.	Kruchość %	Współczynnik przewodzenia ciepła mW/m·K
1	36,96	185	1,80	41,0	35,54
2	37,11	175	0,581	25,0	33,62
3	38,18	148	0,625	24,0	33,85
4	45,05	103	0,754	21,0	33,88
5	51,10	82	0,933	20,9	33,89
6	60,35	69	1,276	13,7	33,91
7	40,80	249	0,463	25,9	–
8	39,15	216	0,510	24,6	–
9	37,40	205	0,522	24,9	–
10	73,30	191	0,933	27,4	–
11	61,64	107	1,276	34,4	–

Rodzaj polioliu (z 0,5% zawartością katalizatora czy z 0,02% zawartością katalizatora) ma też wpływ na kruchość. Ilość polioliu A w piankach powoduje spadek tego parametru z 41% (pianka 1 – zawierająca tylko *Rokopol*) do 13,7% (pianka zawierająca 0,5R polioliu A). Kruchość pianek z poliolem B waha się w granicach około 24÷34%.

### Podsumowanie i wnioski

Polirole otrzymane przy udziale taniego surowca, jakim jest kwas cytrynowy, doskonale spełniają swoją rolę jako dodatek do sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych.

Dodatkowo koszt wytwarzania pianek można obniżyć zmniejszając ilość katalizatora w użytego do syntezy polioli z kwasu cytrynowego. Pomimo dużej lepkości polioliu, po zmniejszeniu w nim zawartości katalizatora, nie pogorszyły się właściwości pianek.

### LITERATURA

- Czupryński B., J. Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J., Kotarska K., Lewandowski R., 2010. Recykling surowcowy sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. *Inż. Ap. Chem.*, **49**, nr 5, 33-34
- Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J., Kotarska K., 2012. Zagospodarowanie odpadów sztywnych pianek PUR-PIR z dodatkiem części stałych wywaru buraczanego metodą alkoholizy połączonej z aminolizą. *Inż. Ap. Chem.*, **51**, nr 3, 56-57
- Javarone C., 2008. *Process for making rigid polyurethane foams / Sposób wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych*. Patent europejski EP 1735365
- Kurańska M., Prociak A., Mikelis K., Ugis C., 2013. Porous Polyurethane composites based on bio-components. *Comp. Sci. Technol.*, **75**, 70-76. DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.11.014
- Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J., Kotarska K., 2012. Ognio-bezpieczne tworzywa poliuretanowe modyfikowane nowym antypirenem – wykorzystanie nowych metod badania palności. *Inż. Ap. Chem.*, **51**, nr 3, 58-60
- Rojek P., Prociak A., 2011. Effect of different rapeseed-oil-based polyols on mechanical properties of flexible polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 2936–2945 DOI: 10.1002/app.36500