

PIANKI POLIURETANOWE Z PIERŚCIENIEM 1,3,5-TRIAZYNOWYM I ATOMAMI KRZEMU

Ewelina CHMIEL, Marzena BARCIKOWSKA, Jacek LUBCZAK

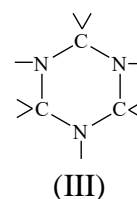
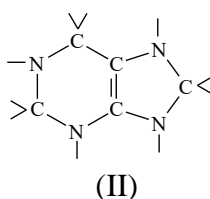
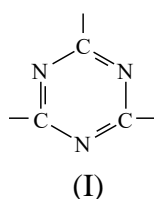
Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów, jml@prz.edu.pl

Streszczenie: W wyniku zmieszania oligoeteroli z pierścieniem 1,3,5-triazynowym i atomami krzemu uzyskano polioli nadający się do otrzymywania sztywnej pianki poliuretanowej. Zbadano właściwości fizyczne i użytkowe otrzymanej pianki: gęstość pozorną, chłonność wody, stabilność wymiarów, współczynnik przewodzenia ciepła, odporność termiczną i właściwości ogniowe. Stwierdzono, że charakteryzuje się ona zwiększoną wytrzymałością mechaniczną i odpornością termiczną w stosunku do klasycznych, sztywnych pianek poliuretanowych oraz zmniejszoną szybkością palenia. Podczas długotrwałego wygrzewania w temperaturze 150-200°C następuje wzrost jej wytrzymałości na ściskanie. Pianka poddana ekspozycji w temperaturze 150°C w ciągu miesiąca staje się samogasnąca, a wygrzewana w temperaturze 175°C - niepalna.

Słowa kluczowe: oligoeterol z pierścieniem 1,3,5-triazyny, oligoeterol z atomami krzemu, spienianie, właściwości pianki, termoodporność, palność

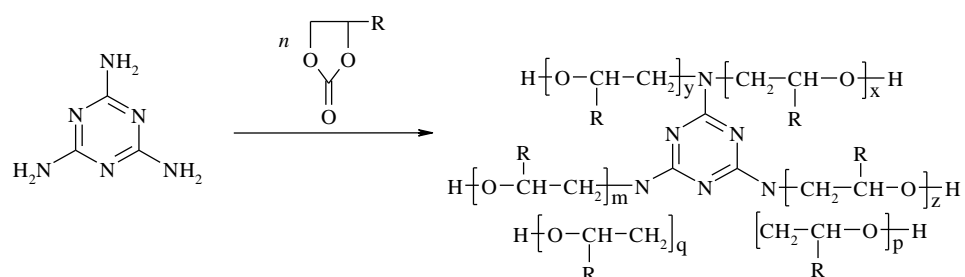
1. Wprowadzenie

Klasyczne pianki poliuretanowe mimo wielu korzystnych właściwości użytkowych sprawiających, że znajdują one zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki i przemysłu charakteryzują się małą odpornością termiczną i są palne. W celu poprawy ich odporności termicznej stosuje się jako składniki wodorotlenowe oligoeterole z wbudowanym pierścieniem termoodpornym, np. 1,3,5-triazynowym (I), purynowym (II) lub perhydro-1,3,5-triazynowym (III) [1].



Poliuretany otrzymane na bazie takich oligoeteroli mogą być wykorzystywane w pracy ciągłej w temperaturze 140–150 °C; wykazują także chwilową odporność nawet do temperatury 800 °C [2]. Skutecznym sposobem zmniejszania palności pianek poliuretanowych jest wprowadzanie do struktury pianki lub oligoeterolu, z którego ma być otrzymana pianka, atomów fosforu, chloru, bromu lub krzemu, pełniących rolę uniepalniaczy [3–5]. Powodują one również zmianę niektórych innych właściwości pianki, np. wytrzymałości mechanicznej, chłonności wody, palności itp. Wyróżnia się metody addytywne i reaktywne zmniejszania palności pianek. Metoda addytywna polega na dodaniu do kompozycji spienianej substancji zmniejszającej palność pianki, metoda reaktywna – na wbudowaniu określonych atomów w strukturę oligoeterolu wykorzystywanego do produkcji pianek.

Pianki o zwiększonej odporności termicznej można uzyskać stosując do reakcji z wielofunkcyjnymi izocyjanianami oligoeterol otrzymywany w prosty sposób w reakcjach węglanów alkilenowych, a szczególnie węglanu propylenu (WP), z tanim i łatwo dostępnym surowcem, jakim jest melamina (Mel). Reakcje melaminy z węglanem propylenu zostały opisane w pracy [6]. Prowadzi się je w temperaturze 175–180°C w ciągu 8 godzin, przy wyjściowym stosunku molowym Mel : WP = 1 : 20:

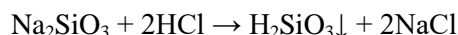


Pianki otrzymywane na bazie oligoeterolu syntetyzowanego z melaminy i węglanu propylenu charakteryzują się zwiększoną odpornością termiczną w porównaniu do klasycznych pianek poliuretanowych; niektóre z nich wytrzymują działanie temperatury 200 °C.

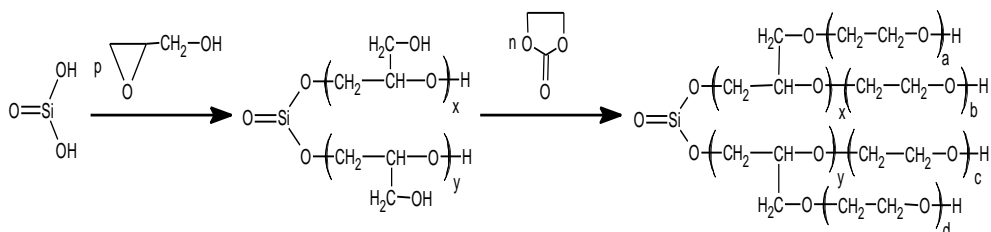
Jednym z pierwiastków poprawiających wytrzymałość mechaniczną pianek poliuretanowych, a także zmniejszających ich palność jest krzem. W literaturze znajduje się niewiele informacji na temat syntezy oligoeteroli z atomami krzemu. Częściej spotyka się informacje dotyczące wprowadzania do pianek poliuretanowych metodą addytywną atomów krzemu zawartych w związkach chemicznych [7-10]. Syntezę oligoeterolu z atomami krzemu opisano w pracy [11]. Oligoeterol taki otrzymywano z wykorzystaniem triolu o ogólnym wzorze $\text{R}(\text{OH})_3$ uzyskanego z udziałem tlenku propylenu. Mieszano go z izocyjanianem izoforonu w stosunku molowym 1 : 3,05 w obecności dilaurynianu

dibutylocyny i ogrzewano w temperaturze 100°C otrzymując produkt zakończony grupami izocyjanianowymi. Następnie blokowano je za pomocą 3-aminopropylotrietoksyilanu i ogrzewano do temperatury 60°C. Otrzymany produkt poddawano hydrolizie w roztworze wodno-alkoholowym przy pH = 5–6 uzyskując polimer używany jako środek zapobiegający filcowaniu wełny.

Autorzy niniejszej pracy zaproponowali otrzymywanie oligoeterolu z atomami krzemu z wykorzystaniem taniego i łatwo dostępnego surowca, jakim jest kwas metakrzemowy [12], otrzymywanego przez wytrącenie kwasem solnym ze szkła wodnego:



Kwas metakrzemowy jest związkiem mało reaktywnym, nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, dlatego w celu przeprowadzenia reakcji hydroksyalkilowania podjęto próby wykorzystania glicydolu, który rozтворяł trudno rozpuszczalne azocykle, np. kwas moczowy [13]. Kwas metakrzemowy ogrzewany z 4-molowym nadmiarem glicydolu w temperaturze 180°C przez co najmniej 1,5 godziny roztwarza się tworząc estry hydroksyalkilowe. Reakcja przebiega ze znacznym efektem egzotermicznym występującym w temperaturze 120 °C i podwyższającym temperaturę mieszaniny do 177 °C. Produkt uzyskany w ten sposób ma postać ciekłej żywicy. W warunkach reakcji kwas metakrzemowy ulega częściowej polimeryzacji dając stały osad poli(kwasu krzemowego). Po zmieszaniu żywicy z węglanem etyleny w stosunku molowym 1 : 3 uzyskuje się ciekły oligoeterol o słomkowej barwie nadal zawierający koloidalny osad poli(kwasu krzemowego). Reakcja przebiega według schematu:



gdzie: $x + y = p$ i $a + b + c + d = n$

Pianki poliuretanowe otrzymane ze wspomnianego oligoeterolu charakteryzują się zespołem właściwości podobnych do właściwości klasycznych, sztywnych pianek poliuretanowych, przewyższają je natomiast odpornością termiczną i wytrzymałością mechaniczną. Wytrzymują one długotrwałe działanie temperatury 175°C, a po ekspozycji w podwyższonej temperaturze wykazują znacznie większą wytrzymałość na ściskanie niż przed ekspozycją. Pianka otrzymana przy zawartości wody wynoszącej 4% w stosunku do masy

oligoeterolu jest samogasnąca. Pianki poddane ekspozycji temperaturowej wyraźnie zmniejszają swoją palność; palą się tylko po przyłożeniu płomienia, a po jego usunięciu natychmiast gasną, co jest ich korzystną cechą użytkową.

W niniejszej pracy otrzymano piankę poliuretanową z pierścieniem 1,3,5-triazynowym i atomami krzemu, z wykorzystaniem mieszaniny oligoeteroli syntetyzowanych z melaminy i węgla propylenu oraz kwasu metakrzemowego, glicydotu i węgla etylenu. Celem pracy było uzyskanie pianki łączącej w sobie cechy dużej odporności termicznej i wytrzymałości mechanicznej.

2. Część doświadczalna

2.1. Syntezy

Oligoeterol z pierścieniem 1,3,5-triazynowym otrzymano przy wyjściowym stosunku molowym Mel : WP = 1 : 20 wg przepisu podanego w pracy [6]. Syntezę oligoeterolu z kwasu metakrzemowego (H_2SiO_3), glicydotu i węgla etylenu wykonano wg [12].

2.2. Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Do kubka o pojemności 250 cm³ wprowadzano 10 g oligoeterolu otrzymanego przez zmieszanie oligoeteroli w stosunku masowym 50 % H_2SiO_3 : GL : WE = 1 : 4 : 3 oraz 50 % Mel : WP = 1 : 20, dodawano 1,9–2,3 % środka powierzchniowo czynnego Siliconu L-6900 (cz. MOMENTIVE, Brazylia), 0,5–1,6 % trietyloaminy (cz., POCH, Polska) jako katalizatora i 4 % wody w stosunku do masy oligoeterolu. Po dokładnym wymieszaniu składników wprowadzano obliczoną wstępnie ilość polimerycznego diizocyjanianu difenylometanu (zawierającego ok. 30% mas izocyjanianów trójfunkcyjnych, cz. MERCK, Niemcy) w oparciu o ilości stosowane do uzyskania pianek z oligoeteroli otrzymanych odpowiednio z kwasu krzemowego i melaminy [6, 12]. Składniki mieszano energicznie do momentu rozpoczęcia kremowania. Po okresie sezonowania (2 doby) wycinano kształtki do dalszych badań.

2.3. Metody badań pianek poliuretanowych

W piankach oznaczano gęstość pozorną [14], nasiąkliwość wodą [15], palność [16] i stabilność wymiarów [17], oceniając przy tym zmianę wymiarów liniowych pianki przed i po ogrzewaniu w temperaturze 150°C po czasie 20 i 40 godzin, a także odporność termiczną metodą statyczną na podstawie ubytku masy w temperaturze 150, 175 i 200°C w ciągu 30 dób oraz zmiany wytrzymałości na ściskanie przed i po ekspozycji temperaturowej [18]. Obserwowano również, czy pianki nie ulegają zniekształceniu (kolaps) pod wpływem ogrzewania. Analizę termiczną pianek poliuretanowych przeprowadzono także metodą dynamiczną w tyglu ceramicznym przy następujących warunkach rejestracji: masa próbki 100 mg, zakres temperatury: 20–600°C, atmosfera – powietrze,

czas rejestracji 100 minut, wzmocnienie DTA 1/10, wzmocnienie DTG 1/15. Badania DSC (skaningowa kalorymetria różnicowa) pianek poliuretanowych wykonywano przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego typ DSC 822^e firmy METTLER TOLEDO stosując następujące warunki rejestracji: zakres temperatury 20–250°C, szybkość ogrzewania 10 deg/min, atmosfera azotu, masa próbki 5–10 mg. Współczynnik przewodzenia ciepła zbadano aparatem IZOMET 2104. Badania zapalności metodą wskaźnika tlenowego wykonano za pomocą aparatu do wyznaczania indeksu tlenowego LOI firmy Concept Equipment [19]. Analizę elementarną pianek wykonano oznaczając w nich zawartość węgla, wodoru i azotu (analyzer elementarny EA 1108, Carlo – Erba, Włochy). Widma IR wykonywano w pastylce KBr za pomocą spektrometru ALPHA FT-IR firmy BRUKER. Zdjęcia porów pianek wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse L V 100 POL przy 5x powiększeniu.

3. Analiza i omówienie wyników

Cel pracy zrealizowano otrzymując mieszaninę oligoeteroli o składzie wagowym 50 % H_2SiO_3 : GL : WE = 1 : 4 : 3 i 50 % Mel : WP = 1 : 20. Oznaczona liczba hydroksylowa uzyskanej mieszaniny wynosi 545,3 mg KOH/g, podczas gdy obliczona na podstawie składu jest równa 392,3 mg KOH/g. Te różnice wynikają z obecności glikoli i poliglikoli tworzących się jako produkty uboczne zarówno w oligoeterolu otrzymywanym z melaminy [6] jak i z kwasu metakrzemowego [12]. Przeprowadzono próby zastosowania uzyskanego oligoeterolu do otrzymywania pianek poliuretanowych. Badania miały na celu określenie wpływu ilości katalizatora, optymalnej ilości izocyjanianu, ilości czynnika spieniającego (woda) na przebieg spieniania (tabela 1). Stwierdzono, że podczas otrzymywania pianek poliuretanowych najlepsze właściwości produktów osiąga się stosując taką ilość izocyjanianu, aby stosunek molowy grup izocyjanianowych do wodorotlenowych w wyjściowej mieszaninie reakcyjnej (współczynnik izocyjanianowy) wynosił 2,1 (tabela 1). Badając wpływ ilości wody na przebieg spieniania zauważono, że dobrym rozwiązaniem jest zastosowanie 4 % wody w stosunku do masy oligoeterolu. Mniejsze ilości skutkowały zwiększoną gęstością pozorną wynoszącą ponad 100 kg/m³, większe – obecnością dużych, nierównomiernych porów. Ilość wprowadzonego katalizatora przy optymalnym składzie jest niewielka i wynosi 0,8 % w stosunku do masy mieszaniny oligoeteroli. Środek powierzchniowy czynny wprowadzany był do kompozycji spienianych w ilościach 1,9–2,3 %. W odniesieniu do pianki o najkorzystniejszych właściwościach użytkowych czas kremowania wynosił 21 s, czas wzrostu 19 s, a czas schnięcia 12 s.

Piankę o optymalnym składzie poddano badaniom właściwości fizycznych. Jej gęstość pozorną wynosi 73 kg/m³ (tabela 2). W podwyższonej temperaturze

Tabela 1. Warunki i parametry otrzymywania pianek poliuretanowych z wykorzystaniem mieszaniny oligoeteroli 50% H₂SiO₃:GL:WE = 1:4:3 i 50% Mel:WP = 1:20

Table 1. The conditions and parameters for preparing polyurethane foams using the mixture of oligoetherols: 50% H₂SiO₃:GL:WE = 1:4:3 and 50% Mel:WP = 1:20

Nr kompozycji	Ilość składnika [g/100g oligoeterolu]				Przebieg spieniania			Uwagi
	izocyjanian	katalizator TEA	silikon	współczynnik izocyjanianowy	czas kremowania [s]	czas wzrostu [s]	czas schnięcia [s]	
1	2	4	5	6	7	8	9	10
1	208	0,5	2,3	1,9	27	22	-	kolaps po uzyskaniu maksymalnego wzrostu, duży efekt egzotermiczny
2	248	1,1	2,3	2,4	21	20	20	j.w.
3	248	1,6	2,3	2,4	20	20	-	j.w. + duże pory
4*	220	0,8	1,9	2,1	21	19	12	sztywna, małe pory

Tabela 2. Właściwości pianki poliuretanowej

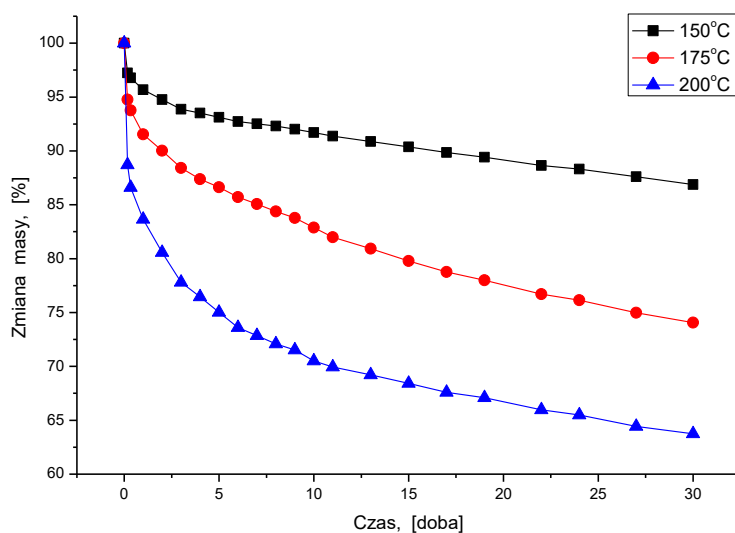
Table 2. Properties of polyurethane foam

Rodzaj pianki	Gęstość pozorna [kg/m ³]	Chłonność wody [% mas.] po			Stabilność wymiarów w temperaturze 150°C						Współczynnik przewodzenia ciepła [W/mK]
					zmiana długości [%] po		zmiana szerokości [%] po		zmiana grubości [%] po		
		5 min	3 h	24 h	20 h	40 h	20 h	40 h	20 h	40 h	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
nieekspozowana	73,17	2,4	4,34	6,23	-0,25	-0,27	0,12	0,52	0,12	-0,10	$0,0395 \pm 1 \cdot 10^{-4}$
ekspozowana w temp. 150°C	66,87	4,13	6,06	10,35	-	-	-	-	-	-	$0,0418 \pm 1 \cdot 10^{-4}$
ekspozowana w temp. 175°C	68,78	4,57	8,02	14,33	-	-	-	-	-	-	$0,0482 \pm 6 \cdot 10^{-4}$
ekspozowana w temp. 200°C	76,43	6,21	10,1	15,30	-	-	-	-	-	-	$0,6280 \pm 9 \cdot 10^{-4}$
Mel : WP = 1 : 20 kompozycja A [6]	60	0,66	1,09	1,68	-	0,63	-	1,84	-	0,73	0,0385
Mel : WP = 1 : 20 kompozycja B [6]	82	0,70	1,35	1,72	-	-1,67	-	-4,24	-	0,00	0,0658
H ₂ SiO ₃ :GL:WE=1:4:3 2% H ₂ O [7]	95,5	3,82	4,07	6,68	-0,42	-0,58	-0,67	-0,67	-0,39	-1,75	$0,0368 \pm 0,000$
H ₂ SiO ₃ :GL:WE=1:4:3 4% H ₂ O [7]	96,8	2,77	4,52	8,17	0,96	1,44	4,93	5,97	3,88	4,61	$0,0249 \pm 1 \cdot 10^{-4}$

Kompozycje A i B różnią się ilością polimerycznego MDI - wynosi on 296 g lub 370g/100g oligoeterolu odpowiednio w kompozycjach A i B. Oznaczenia przeprowadzono z dokładnością nie przekraczającą 2%

(150°C) wykazuje ona niewielką zmianę wymiarów dochodzącą maksymalnie do 0,52 %, a chłonność wody po 24 godzinach ekspozycji dochodzi do 6,2 %. Współczynnik przewodzenia ciepła jest większy niż klasycznych, sztywnych pianek poliuretanowych [20] i wynosi 0,0395 W/m·K. Zauważono, że po ekspozycji temperaturowej współczynnik ten wyraźnie wzrasta ze wzrostem temperatury, co może wiązać się ze zmianą struktury i zwiększaniem udziału karbonizacji pianki. W tabeli 2 porównano właściwości otrzymanej pianki z właściwościami pianek uzyskanych z oligoeteroli otrzymanych odpowiednio w reakcjach melaminy z węglanem propylenu i kwasu metakrzemowego z glicydolem i węglanem etylenu. Jej gęstość pozorna jest mniejsza od gęstości pianek zawierających krzem w swojej strukturze, a porównywalna do gęstości pianek z pierścieniem 1,3,5-triazynowym. Chłonność wody jest zbliżona do chłonności pianek z atomami krzemu, natomiast jest ona mniej podatna niż pozostałe pianki na skurcz.

Przeprowadzono badania odporności termicznej otrzymanej pianki w temperaturze 150, 175 i 200 °C mierząc ubytek masy i oceniając jej właściwości. Zaobserwowano sukcesywne zmniejszanie się masy pianki w trakcie ogrzewania, przy czym największe ubytki masy obserwowano w trakcie pierwszej doby (rys 1). Pianka po wygrzewaniu uzyskiwała większą wytrzymałość na



Rys. 1. Zmiana masy pianki ogrzewanej w różnej temperaturze

Fig. 1. Mass change of the foam heated at different temperatures

Tabela 3. Właściwości termiczne i ogniowe pianki poliuretanowej

Table 3. The thermal and fire properties of polyurethane foam

Oligoeterol stosowany do otrzymywania pianki i rodzaj kompozycji	Rodzaj pianki	Ubytek masy w % po 30-dniowej ekspozycji temperaturze	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Zmiana wytrzymałości na ściskanie [%] po ekspozycji	Rozległość palenia [mm]	Szybkość palenia [mm/s]	Ubytek masy podczas spalania [%]	Indeks tlenowy
	1	2	3	4	5	6	7	9
50 % H ₂ SiO ₃ :GL:WE = 1 : 4 : 3 i 50 % Mel : WP = 1 : 20	nieekspozowana	-	0,282	-	150	3,1	58,0	20,4
	ekspozowana w temp. 150°C	13,11	0,320	13,5	0,0	0,0	0,0	23,6
	ekspozowana w temp. 175°C	25,75	0,326	15,6	0,0	0,0	0,0	43,0
	ekspozowana w temp. 200°C	36,25	0,388	37,6	0,0	0,0	0,0	56,5
Mel : WP = 1 : 20 kompozycja A** [6]	nieekspozowana	-	0,43	-	150	6,2	-	-
	ekspozowana w temp. 150°C	8,73	0,47	9,3				
	ekspozowana w temp. 175°C	20,86	0,43	0,0				
	ekspozowana w temp. 200°C	35,21	0,20	-53,5				
Mel : WP = 1 : 20 kompozycja B*** [6]	nieekspozowana	-	0,50	-	150	6,2	-	-
	ekspozowana w temp. 150°C	7,95	0,57	14,0				
	ekspozowana w temp. 175°C	20,60	0,56	12,0				
	ekspozowana w temp. 200°C	33,29	0,64	28,0				
H ₂ SiO ₃ :GL:WE =1:4:3, kompozycja z 2% H ₂ O [12]	nieekspozowana	-	0,486	-	150	2,0	100	21,1
	ekspozowana w temp. 150°C	24,0	1,275	144,4	105	2,1	2,45	24,4
	ekspozowana w temp. 175°C	30,8	5,051	698,4	0,0	0,0	0,47	36,0
H ₂ SiO ₃ :GL:WE =1:4:3 kompozycja z 4% H ₂ O [12]	nieekspozowana	-	0,167	-	21	0,7	16,8	21,9
	ekspozowana w temp. 150°C	16,7	0,321	79,1	0,0	0,0	5,62	23,4
	ekspozowana w temp. 175°C	36,5	0,360	89,4	0,0	0,0	2,52	38,0

Dokładność oznaczeń ubytku masy 0,5%, wytrzymałości na ściskanie 3%, indeksu tlenowego 0,1%.

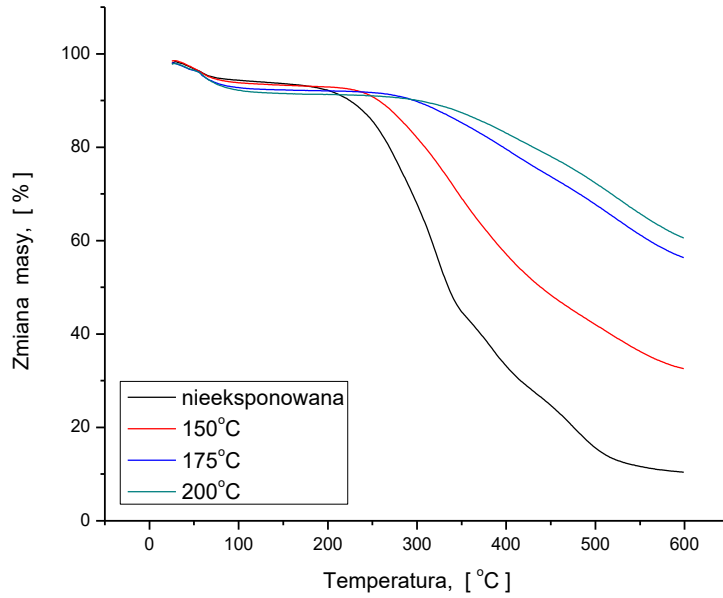
ściskanie (tabela 3, kolumna 3) wskutek jej dosięciowywania w temperaturze 150 °C lub zmiany struktury spowodowanej karbonizacją w wyższej temperaturze. Pianki otrzymywane z oligoeteroli uzyskiwanych w reakcjach melaminy z węglanem propylenu charakteryzowały się większą odpornością termiczną mierzoną ubytkiem masy niż analizowana pianka, a pianki z atomami krzemu wyraźnie mniejszą. Ponadto te ostatnie nie wytrzymały działania temperatury 200 °C, w której ulegały deformacji [12]. Pianka otrzymana w niniejszej pracy zachowuje się pod wpływem ogrzewania podobnie jak pianki z atomami krzemu, tzn. zwiększa wytrzymałość na ściskanie, jednak ten wzrost nie jest tak duży. Badania wykazały, że analizowana pianka jest odporna na działanie temperatury wynoszącej 200 °C i mimo ubytku masy dochodzącego nawet do 36% po miesięcznej ekspozycji, jej wytrzymałość na ściskanie jest większa niż pianki niewygrzewanej.

Zbadano odporność termiczną pianki metodą dynamiczną. Jej 10 % rozkład następuje dopiero w temperaturze 223°C. Bardzo szybki rozkład obserwuje się natomiast w zakresie temperatury 282–334°C (tabela 4, rys. 2). Jest on związany z termiczną degradacją łańcuchów oksyalkilenowych. Analiza termiczna pianki prowadzona metodą DSC wykazała, że w pierwszym przebiegu występuje efekt endotermiczny w zakresie temperatury 95–110°C wskazujący na obecność wilgoci w piance, natomiast w drugim – nie obserwowano tego efektu. Po pozostawieniu próbki w temperaturze pokojowej i wykonaniu ponownie pomiaru po jednej dobie, zauważono wyraźny pik endotermiczny w zakresie obserwowanym poprzednio, co świadczy o pochłanianiu przez piankę wilgoci z powietrza; dlatego do oceny odporności termicznej pianki wzięto pod uwagę temperaturę 10% rozkładu.

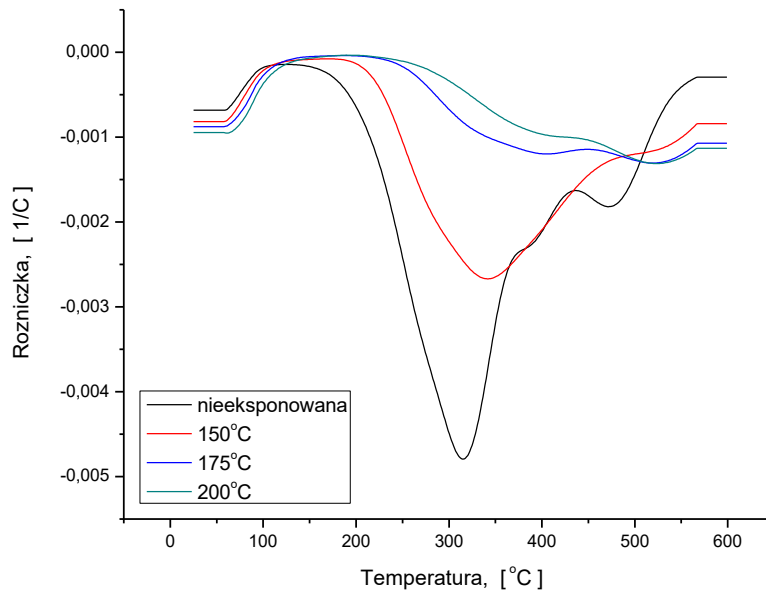
Tabela 4. Analiza termiczna pianki poliuretanowej wykonana metodą dynamiczną

Table 4. Thermal analysis of polyurethane foam examined by the dynamic method

Rodzaj pianki	T_{10%} [°C]	T_{25%} [°C]	T_{50%} [°C]	T_{max} [°C]
1	3	4	5	6
nieeksponowana	223	282	334	315
eksponowana w temp. 150°C	256	328	438	347
eksponowana w temp. 175°C	295	438	-*	527
eksponowana w temp. 200°C	300	478	-*	527



a)



b)

Rys. 2. Zmiana masy pianki w funkcji temperatury (a), pochodna zmiany masy w funkcji temperatury (b)

Fig. 2. Mass change of the foam as a function of temperature (a), the derivative of mass change as a function of temperature (b)

Otrzymana pianka jest palna. Jej szybkość palenia wynosi 3,1 mm/s i jest mniejsza od szybkości palenia pianek uzyskanych z oligoeterolu MEL : WP = 1 : 20 (6,2 mm/s) (tabela 3, kolumna 6). Test poziomy wykazał, że spala się ona całkowicie a pozostałość po spalaniu wynosi 58 %. Indeks tlenowy potwierdza jej palność, bowiem przyjmuje wartość 20,4 %. Otrzymana pianka jest więc bardziej palna niż pianka uzyskana z oligoeterolu opartego na kwasie metakrzemowym, która jest samogasnąca [12]. Zbadano indeks tlenowy pianki przed i po ekspozycji temperaturowej. Zauważono, że wzrasta on ze wzrostem temperatury ekspozycji. Podczas spalania, pianka poddana ekspozycji temperaturowej nie wydziela tak dużej ilości dymu jak pianka niewygrzewana; z kolei wygrzewana przez miesiąc w temperaturze 150°C jedynie żarzy się po zapaleniu przy indeksie tlenowym wynoszącym 23,6 %. Badania wykazały więc, że pianka poddana długotrwałemu ogrzewaniu wyraźnie zmniejsza swoją palność, co jest korzystną cechą użytkową wynikającą ze zmiany jej składu. Z analizy elementarnej (tabela 5) wynika, że pianka wygrzewana staje się uboższa w wodór, którego obecność jest jedną z przyczyn palenia się związków organicznych. Z analizy elementarnej wynika również, że po ekspozycji temperaturowej wzrasta zawartość azotu w piance, czyli pierwiastka utrudniającego palenie.

Tabela 5. Analiza elementarna pianki poliuretanowej przed i po ekspozycji temperaturowej

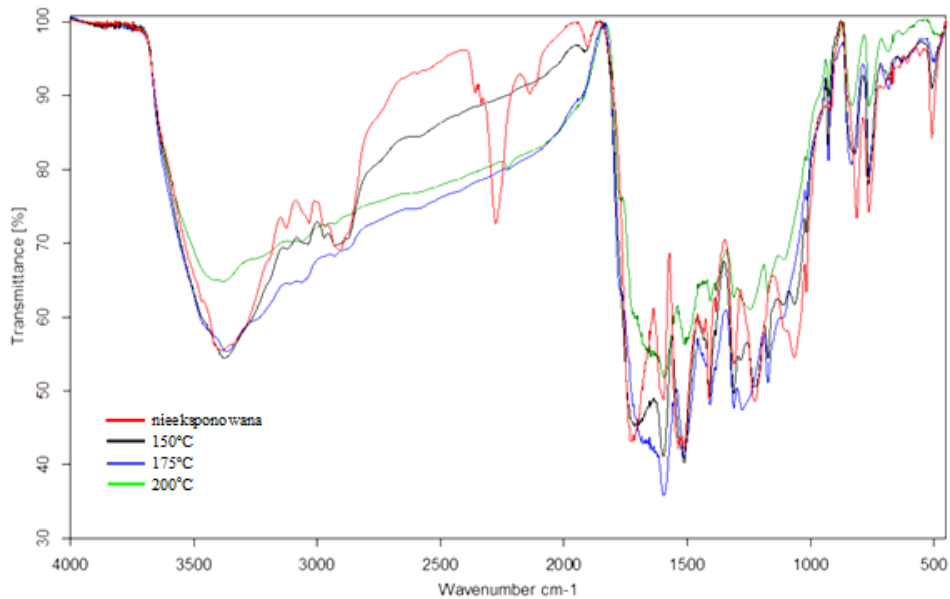
Table 5. Elemental analysis of the foam before and after exposure of temperature

Rodzaj pianki	Skład elementarny		
	N	C	H
1	2	3	4
nieekspozowana	9,21	65,50	5,69
ekspozowana w temp. 150°C	9,63	64,04	5,07
ekspozowana w temp. 175°C	10,50	63,41	4,09
ekspozowana w temp. 200°C	11,32	61,92	3,63

Zmianę struktury pianki w trakcie wygrzewania można obserwować na podstawie analizy jej widm w podczerwieni i w oparciu o zdjęcia wielkości i kształtu porów wykonanych za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse L V 100 POL z użyciem lampy Sight DS-5MC. Na widmie IR pianek nieekspozowanych (rys. 3) obserwuje się obecność pasma przy ok. 3400 cm⁻¹ pochodzącego od drgań rozciągających grup N-H związanych wiązaniem wodorowym. Pasma pochodzące od drgań zginających grupy N-H występuje w zakresie 1600–1537 cm⁻¹. Z kolei drgania rozciągające od grup C–H, obserwowane są w zakresie

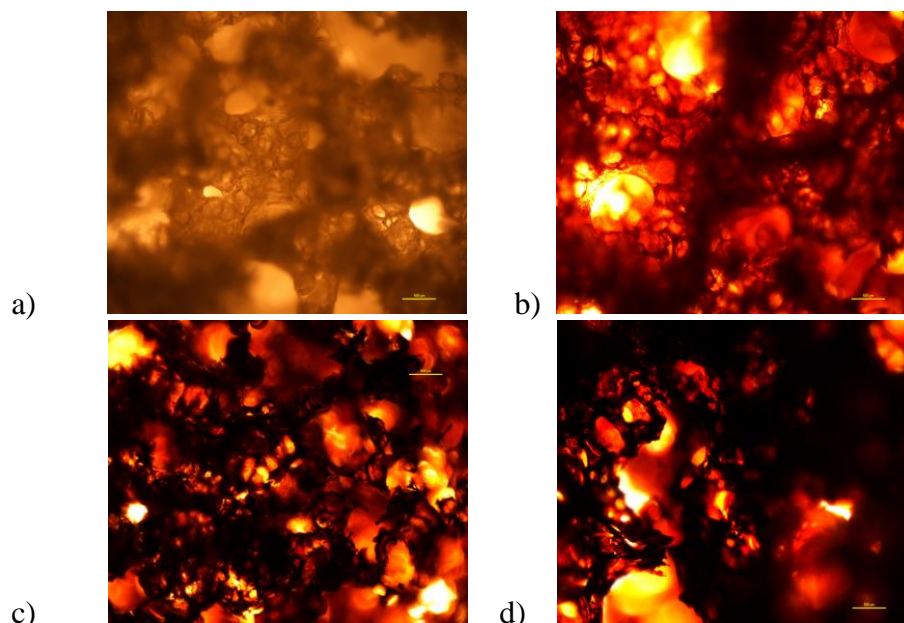
3000–2900 cm^{-1} . Obecność nieprzereagowanych grup izocyjanianowych przejawia się w występowaniu pasma przy 2276 cm^{-1} , a pasma grup karbodiimidowych przy 2136 cm^{-1} . Na widmie widoczne jest także pasmo pochodzące od drgań grupy karbonylowej C=O przy wartości liczby falowej 1727 cm^{-1} . Podczas wygrzewania pianki następuje zanik grup karbodiimidowych i reszkowych grup izocyjanianowych, prawdopodobnie wskutek ich utleniania lub dalszego przereagowania tych ostatnich z grupami hydroksylowymi, natomiast obserwuje się nadal obecność pozostałych pasm, a w widmie pianki wygrzewanej w 200°C wzrasta natężenie pasma przy 1660 cm^{-1} wskazując, że następuje grafityzacja pianki i tworzenie wiązań C=C. Występują również pasma drgań walencyjnych wiązań C–H w szerokim zakresie 3300–2500 cm^{-1} i deformacyjnych =C–H w zakresie 1000–650 cm^{-1} . Obecne jest pasmo od drgań pierścienia 1,3,5-triazynowego przy 834 cm^{-1} , który w tych warunkach nie ulega jeszcze rozkładowi.

Na podstawie cyfrowego obrazu pianek (rys. 4) można stwierdzić, że średnica porów w piance niepoddanej ekspozycji temperaturowej wynosi ok. 1000 μm . Podczas ogrzewania nie obserwuje się zasadniczo zmiany wielkości porów pianki. Można zaobserwować, że ekspozycja pianki w temperaturze 200°C prowadzi do częściowego jej zwęglenia.



Rys. 3. Widma IR pianki przed i po ekspozycji temperaturowej

Fig. 3. IR spectra of the foam before and after exposure in temperature



Rys. 4. Zdjęcia porów (przy powiększeniu 5x) pianki: nieeksponowana w podwyższonej temperaturze (a), eksponowana w temperaturze 150°C (b) 175°C(c) i 200°C (d)
500μm

Fig. 4. Photos of the pores (at 5x magnification) of the foam: unexposed at elevated temperature (a) exhibited at 150 ° C (b) 175 ° C (c) and 200 ° C (d)

4. Podsumowanie i wnioski

1. Otrzymano piankę poliuretanową z pierścieniem 1,3,5-triazynowym i atomami krzemu z wykorzystaniem mieszanin oligoeteroli syntetyzowanych z melaminy i węgla propylenu oraz kwasu metakrzemowego, glicydołu i węgla etylenu.
2. Charakteryzuje się ona zwiększoną wytrzymałością mechaniczną i odpornością termiczną oraz zmniejszoną szybkością palenia w stosunku do klasycznych, sztywnych pianek poliuretanowych.
3. Podczas długotrwałego wygrzewania pianki w temperaturze 150-200 °C następuje wzrost jej wytrzymałości na ściskanie i zmniejszenie palności. Pianka poddana ekspozycji w temperaturze 150°C w ciągu miesiąca staje się samogasnąca, a wygrzewana w temperaturze 175°C - niepalna.

5. Literatura

1. Lubczak J.: Polimery, 56 (5), 360-368 (2011).

2. Wirpsza Z.: Poliuretany, WNT, Warszawa 1991.
3. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 100 (3), 2020-2029 (2006).
4. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Chin. J. Chem.*, 24 (12), 1796-1799 (2006).
5. Janowska G., Przygocki W., Włochowicz A.: *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa 2007.
6. Lubczak J., Chmiel-Szukiewicz E., Duliban J., Głowacz-Czerwonka D., Lubczak R., Łukasiewicz B., Zarzyka I., Łodyga A., Tyński P., Minda-Data D., Koziół M., Majerczyk Z.: *Przem. Chem.*, 10, 1690-1697 (2014).
7. Zhao C. Y., Yan Y., Hu Z. H., Li L. P., Fan X. Z.: *Journal of Wuhan University of Technology*, 36 (8), 17-24 (2014).
8. Feng X. Y., Li S. K., Wang Y., Wang Y. C., Liu J. X.: *Adv. Mat. Res.*, 815, 246-250 (2013).
9. Nikje M. M. A., Tehrani Z.M.: *Polym. Eng. Sci.*, 50 (3), 468-473 (2010).
10. Francés A. B., Navarro Bañón N. V.: *Mater. Sci. Eng.*, 64012020, 1-6 (2014).
11. Hu Yi, Ke-Lu Yan,: *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, 2169-2175 (2008).
12. Lubczak J., Chmiel E., Barcikowska M., Bułdak N., *Modyfikacja Polimerów, Stan i perspektywy w roku 2015*, Wydawnictwo TEMPO s. c. Wrocław 2015, str. 138-142.
13. Lubczak J.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* (w druku).
14. PN-EN ISO 845:2000: *Gumy i tworzywa sztuczne porowate. Oznaczenie gęstości pozornej*. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2000.
15. PN-EN 2896:1987: *Tworzywa sztuczne sztywne porowate. Oznaczenie chłonności wody*, Polski Komitet Normalizacyjny Miar i Jakości, Warszawa 1993.
16. PN-EN ISO 3582:2002: *Elastyczne tworzywa sztuczne porowate. Ocena laboratoryjna charakterystyk palenia małych próbek spalanych małym płomieniem w położeniu poziomym*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2008.
17. PN-EN 2796:1986: *Sztywne tworzywa porowate. Badanie stabilności wymiarów*, Polski Komitet Normalizacyjny Miar i Jakości, Warszawa 1993.
18. PN-EN 844:1978: *Tworzywa sztuczne porowate. Próba ściskania sztywnych tworzyw sztucznych*, Polski Komitet Normalizacyjny Miar i Jakości, Warszawa 1993.
19. PN-EN ISO 4589 – 2, *Tworzywa sztuczne. Oznaczenie zapalności metodą wskaźnika tlenowego. Część 2. Badanie w temperaturze pokojowej*, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2006.
20. Czupryński B.: *Zagadnienia z chemii i technologii polimerów*, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2004.

POLYURETHANE FOAMS WITH 1,3,5-TRIAZINE RING AND SILICON

S u m m a r y

By mixing oligoetherols with 1,3,5-triazine rings and silicon atoms, polyol suitable for the preparation of rigid foam polyurethanes were obtained. The physical and utility properties of the obtained foam as well as bulk density, water absorption, dimensional stability, thermal conductivity, heat resistance and fire properties were examined. It has been found that it is characterized by improved mechanical strength, heat resistance and a reduced rate of smoking compared with conventional rigid polyurethane foams. During the prolonged heating of the foam at a temperature of 150-200 °C its compressive strength increases. The foam subjected to exposure at 150 °C and at 175 °C during the month becomes self-extinguishing and non-flammable respectively.

Keywords oligoetherol with 1,3,5-triazine ring, oligoetherol with silicone, foaming, properties of foam, thermostability, flammability

Przesłano do redakcji: 27.12.2016

Przyjęto do druku: 15.02.2017