

JAN PIELICHOWSKI, MAGDALENA MAREK, ALEKSANDER PROCIAK^{*)}

Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: aprociak@usk.pk.edu.pl

Możliwości wykorzystania gliceryny w doborze składu piankowych układów poliuretanowych^{**)}

POSSIBILITY OF APPLICATION OF GLYCEROL FOR SELECTION OF POLYURETHANE FOAM SYSTEMS COMPOSITIONS

Summary — The two-stage method of preparation of polyols based on soybean oil, with the use of either glycerol or ethylene glycol as hydrogen atom donors in the reaction of epoxy ring opening, was described. At the first stage the unsaturated fatty acids were oxidized under the influence of acetic acid/hydrogen peroxide system to obtain epoxy derivatives. Then epoxy ring opening has been done using one of two donors mentioned. There were determined the chemical and physicochemical properties of soybean polyols obtained (Table 2) which were used for the preparation of rigid polyurethane (PUR) foams (Table 1). The courses of foaming (times of start, gel and tack-free — Table 3) and useful properties (density, heat transfer coefficient, closed cells content, compressive strength — Table 4, Fig. 2) were compared for three types of foams. One of them was control one (with use of commercial polyols) and two were prepared from the compositions in which soybean polyol, prepared with use of either glycerol or ethylene glycol, constituted 50 % of polyol components. The foam prepared with glycerol shows clearly better useful properties than that one prepared with ethylene glycol, nearly so good as a control one. The results show the possible direction of application of glycerol obtained as a by-product in biofuels' production.

Key words: glycerol, soybean polyols, epoxidation, rigid polyurethane foam, useful properties.

Obecnie zainteresowanie przemysłu chemicznego koncentruje się na działaniach proekologicznych, w związku z czym następuje intensywny rozwój technologii opartych na surowcach przyjaznych dla środowiska. W literaturze pojawia się coraz więcej informacji dotyczących surowców odnawialnych pochodzenia roślinnego. Dotyczy to zwłaszcza olejów, które ulegają biodegradacji i są źródłem nowych surowców dla przemysłu oleochemikaliów. Wprowadzanie olejów roślinnych jako substratów do produkcji przemysłowej jest bardzo istotne nie tylko ze względów ekologicznych, ale także ekonomicznych, ponieważ rosną ceny i maleją zasoby ropy naftowej oraz gazu [1, 2].

W ostatnich latach nastąpił dynamiczny wzrost produkcji paliw i środków smarnych z odnawialnych pro-

duktów roślinnych. W procesie produkcji biopaliw z dodatkiem pochodnych olejów roślinnych, w wyniku transestryfikacji glicerydów uzyskuje się jako produkt uboczny glicerynę, którą należy zagospodarować w sposób uzasadniony ekonomicznie [3, 4].

Od dawna glicerynę wykorzystuje się m.in. do produkcji rozgałęzionych poliestroli i polieteroli, które znajdują zastosowanie w wytwarzaniu sztywnych pianek poliuretanowych (PUR). Glicerynę stosuje się także często jako jeden ze składników wieloskładnikowych układów poliuretanowych. W przypadku systemów PUR zawierających modyfikowany olej sojowy jako składnik polioliowy konieczny jest dodatek gliceryny. Jest to spowodowane faktem, że dotychczas opisane polioli sojowe nie mają dostatecznie dużej zawartości grup hydroksylowych, aby zapewnić odpowiedni stopień usieciowania pianki. Dlatego też w układach PUR można wykorzystać trójfunkcyjną glicerynę (10–25 % mas. przedmieszki polioliowej) jako środek sieciujący [5, 6].

^{*)} Autor, do którego należy kierować ewentualną korespondencję.

^{**)} Artykuł zawiera treść wystąpienia na konferencji naukowej „Przyjazne środowisku technologie polimerowe” EKOPOLIMER 2004, Lesko, 18-21 maja 2004 r.

Poliiole pochodne oleju rycynowego są stosowane do otrzymywania pianek sztywnych, półsztywnych i elastycznych już od ok. 40 lat. Obecnie wykorzystuje się do tego celu także oleje palmowe i popularny, zwłaszcza w USA, olej sojowy [5–8].

Poliiole z olejów roślinnych stanowią nowe obfite źródło surowców do produkcji wyrobów poliuretanowych. Ich synteza przebiega w procesie dwuetapowym. Na pierwszym etapie pochodzące z tych olejów nienasycone kwasy tłuszczowe poddaje się reakcjom utleniania w celu uzyskania pochodnych epoksydowych. Następnie otwiera się pierścienie epoksydowe w reakcji z donorami wodoru. Otwierając pierścienie oksiranowe małowcząstkowymi jedno- lub wielofunkcyjnymi alkoholami, aminami i kwasami uzyskuje się poliiole o różnej funkcyjności i budowie, przydatne do wielu zastosowań [9–11].

Grupy epoksydowe położone centralnie w łańcuchach glicerydowych są mało aktywne, a otwarcie pierścieni wymaga wysokiej temperatury, obecności reaktywnych katalizatorów, a często także i wysokiego ciśnienia. Jako donory wodoru najczęściej stosuje się wodę, alkohole alifatyczne, glikole i aminy alifatyczne [12, 13].

Przeprowadzone przez nas badania miały na celu określenie możliwości zastosowania gliceryny do syntezy polioliu sojowego metodą dwuetapową. Glicerynę zastosowaliśmy na drugim etapie jako donor wodoru w reakcji otwarcia pierścieni epoksydowych. W uzyskanych polioliach oznaczano liczbę hydroksylową oraz lepkość dynamiczną. Otrzymane poliiole wykorzystano do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych o właściwościach pożądanym w zastosowaniach termoizolacyjnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Surowce do syntezy polioli:

— olej sojowy, rafinowany (wytwarzany przez ZPT w Warszawie),

— czynnik utleniający — kwas octowy o stężeniu $\geq 99,5\%$ i nadtlenek wodoru 30-proc. (dostawca POCH S.A. Gliwice),

— katalizator procesu epoksydowania — 50-proc. roztwór kwasu siarkowego,

— katalizator otwarcia pierścienia epoksydowego — kwas siarkowy 95-proc. (dostawca POCH S.A. Gliwice),

— gliceryna (dostawca POCH S.A. Gliwice),

— rozpuszczalnik — toluen cz.d.a. (dostawca POCH S.A. Gliwice).

Surowce do otrzymywania pianek:

— „Alfapol TD 34”: oksyalkilenowana o-toluilenodiamina o liczbie hydroksylowej $L_{OH}=420$ mg KOH/g (dostawca AlfaSystems Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym).

— „Alfapol RF-551”: polieterol na podstawie zmodyfikowanego sorbitolu o liczbie hydroksylowej $L_{OH}=436$ mg KOH/g (dostawca AlfaSystems Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym).

— „Alfapol G-1000”: polioksypropylenotriol o ciężarze cząsteczkowym ok. 1000 i liczbie hydroksylowej $L_{OH}=160$ mg KOH/g (dostawca AlfaSystems Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym).

— „Suprasec DNR”: polimeryczny diizocyjaniano-difenylometan (PMDI) zawierający 31,5 % mas. grup izocyjanianowych (producent Huntsman).

— „Texacat DMCHA” (katalizator): *N, N*-dimetylocykloheksyloamina (producent Texaco Chemical Deutschland GmbH, Niemcy).

— „Alfapur Sil SR-321” (środek powierzchniowo czynny): olej silikonowy (dostawca AlfaSystems Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym).

— Cyklopentan techniczny (środek spieniający): mieszanina węglowodorów nasyconych zawierająca co najmniej 95 % cyklopentanu (dostawca AlfaSystem Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym).

Otrzymywanie polioli

Reakcje utleniania oleju i otwarcia pierścieni epoksydowych prowadzono w kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszałko, termometr i chłodnicę zwrotną, ogrzewanej w łaźni elektrycznej.

W przypadku procesu epoksydowania do kolby wprowadzano jednocześnie olej, toluen (rozpuszczalnik), kwas octowy oraz katalizator. Po podgrzaniu mieszaniny do temperatury ok. 60 °C wkraplano nadtlenek wodoru. Całość utrzymywano w temp. 60–65 °C w ciągu 6 h. Epoksydowanie prowadzono do uzyskania wartości liczby epoksydowej wynoszącej 0,3613 moli/100 g. Następnie oddzielano warstwę produktu i przemywano ją kilkakrotnie gorącą wodą. Odmyty epoksydowany olej destylowano pod obniżonym ciśnieniem (200–400 hPa), po czym poddawano go reakcji otwarcia pierścieni oksiranowych gliceryną bądź glikolem etylenowym. W przypadku stosowania gliceryny, do kolby trójszyjnej wprowadzano epoksydowany olej, czterokrotny (w przeliczeniu na olej) nadmiar gliceryny oraz 95-proc. kwas siarkowy (w ilości 4 g na 1 mol grup epoksydowych) jako katalizator. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w ciągu 5 h w temp. 110 °C. Po reakcji katalizator zobojętniano etanoloaminą, a następnie w wyniku dekantowania oddzielano nadmiar gliceryny.

Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Poliiole o symbolach PS-1 (otwarcie pierścienia epoksydowego gliceryną) i PS-2 (otwarcie pierścienia epoksydowego glikolem etylenowym) wykorzystano do sporządzenia przedmieszek polioliowych, które posłużyły do otrzymania sztywnych pianek PUR. Przedmiotem badań były trzy rodzaje pianek sporządzonych na podstawie różnych receptur (tabela 1).

Zgodnie z pierwszą z nich zastosowano wyłącznie poliiole produkowane na skalę przemysłową (PR — pianka z układu odniesienia). W recepturze drugiej

(PPS-1) 50 % mas. polioli oryginalnych zastąpiono poliolem na podstawie oleju sojowego PS-1, a w recepturze trzeciej (PPS-2) 50 % mas. przedmieszki polioliowej stanowią polioli sojowy PS-2.

T a b e l a 1. Składy (w gramach) pianek PUR
T a b l e 1. PUR foams compositions (in grams)

Składniki	Symbol pianki		
	PR	PPS-1	PPS-2
Poliol „Alfapol RF-551”	60	30	30
Poliol „Alfapol TD-34”	20	10	10
Poliol „Alfapol G-1000”	20	10	10
Poliol sojowy PS-1	—	50	—
Poliol sojowy PS-2	—	—	50
Woda	1,5	1,5	1,5
„Alfapur Sil SR-321”	1,5	1,5	1,5
„Texacat DMCHA”	1,9	1,9	1,9
Cyklopentan techniczny	12	12	12
„Suprased DNR”	124,8	120	110

Sztywne pianki PUR otrzymywano w skali laboratoryjnej metodą jednoetapową, w wyniku wymieszania składników A i B. Składnik A stanowił mieszaninę polioli, katalizatora, wody, środka powierzchniowo czynnego i poroforu. Do składnika A dodawano izocyjanian (PMDI — składnik B), a następnie całość mieszano w ciągu 10 s. Tak przygotowaną mieszaninę wlewano do formy, w której następował swobodny wzrost pianki. Produkty spieniania sezonowano w temperaturze pokojowej w ciągu 24 h, a następnie oznaczano wybrane właściwości fizykomechaniczne pianek.

Metody oceny polioli i pianek

Liczbę epoksydową utlenionych olejów oznaczano zgodnie z normą PN-87/C-89085/13, liczbę hydroksylową produktów otwarcia ich pierścieni epoksydowych określano według normy PN-93/C-89052/03, a liczbę kwasową tych produktów — według normy PN-87/C-89082/11.

Pomiary lepkości polioli otrzymanych z oleju sojowego wykonywano w temp. 25 °C przy użyciu aparatu „Anton Paar model DV-2P (R)” z przystawką do małej ilości próbek i trzpieniem TR8.

Czasy charakterystyczne dla procesu spieniania PUR zostały zmierzone następująco:

— czas startu jako czas od chwili zmieszania składników A i B do chwili początku wzrostu objętości mieszaniny;

— czas żelowania jako czas od chwili zmieszania składników A i B do chwili, gdy z pianki można ciągnąć polimer w postaci nitki;

— czas suchego lica jako czas od chwili zmieszania składników A i B do chwili, gdy powierzchnia pianki przestaje być lepka.

Zdjęcia struktury pianek wykonano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjno-interferencyjnego z torem wizyjnym produkcji PZO Warszawa, stosując obiektyw „Plan 2,5/0.08”.

Badania właściwości użytkowych sztywnych pianek poliuretanowych wykonano zgodnie z poniższymi normami:

— gęstość pozorną (kg/m^3) wg PN-80/C-89035 (ISO 845),

— wytrzymałość na ścislenie przy 10-proc. odkształceniu (kPa) wg PN-93/C-89071 (ISO 844),

— zawartość komórek zamkniętych (%) wg PN-ISO-4590.

Współczynnik przewodzenia ciepła [λ w $\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$] określano przy użyciu aparatu „Laser Comp Heat Flow Instrument Fox 200”. Pomiary prowadzono w średniej temperaturze 10 °C (temperatura zimnej płyty 0 °C, a ciepłej płyty 20 °C).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Otrzymany przez nas polioli sojowy PS-1 miał postać jasnobrazowej, gęstej, oleistej cieczy o dużej lepkości. W tabeli 2 przedstawiono porównanie właściwości polioli otrzymanych w procesie otwarcia pierścieni epoksydowych oleju sojowego przy użyciu gliceryny i glikolu etylenowego. Produkty te były homogeniczne, przy czym polioli na podstawie gliceryny charakteryzował się ciemniejszą barwą niż produkt otrzymany przy użyciu glikolu etylenowego. Polioli PS-1 miał większą lepkość, co w przypadku syntezy sztywnych pianek o zamkniętych komórkach jest cechą korzystną.

T a b e l a 2. Charakterystyka polioli sojowych
T a b l e 2. Characteristics of soybean polyols

Właściwości	PS-1 ^{*)}	PS-2 ^{**)}
Liczba hydroksylowa, mg KOH/g	350	290
Liczba kwasowa, mg KOH/g	< 1	< 1
Lepkość w temp. 25 °C, mPa · s	1125	490
Kolor	jasnobrazowy	jasnożółty
Homogeniczność	jednorodny	jednorodny

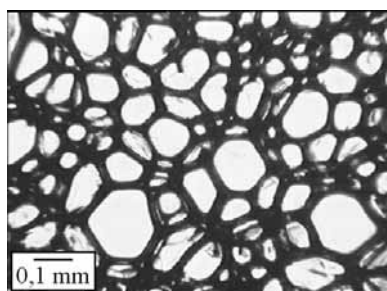
^{*)} Otwarcie pierścienia epoksydowego z zastosowaniem gliceryny,

^{**)} Otwarcie pierścienia epoksydowego z zastosowaniem glikolu etylenowego.

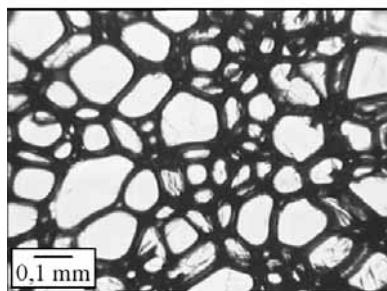
T a b e l a 3. Czasy charakteryzujące proces spieniania
T a b l e 3. Times characterized the foaming process

Czasy charakterystyczne, s	PR	PPS-1	PPS-2
Czas startu	15	17	17
Czas żelowania	55	65	63
Czas suchego lica	95	120	115

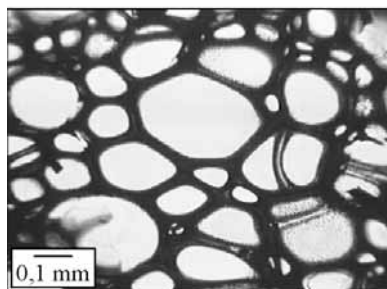
Procesy spieniania badanych przez nas układów piankowych przebiegały dość podobnie. W przypadku



PR



PPS-1



PPS-2

Rys. 1. Struktura komórkowa pianek PUR.
Fig. 1. Cell structures of PUR foams

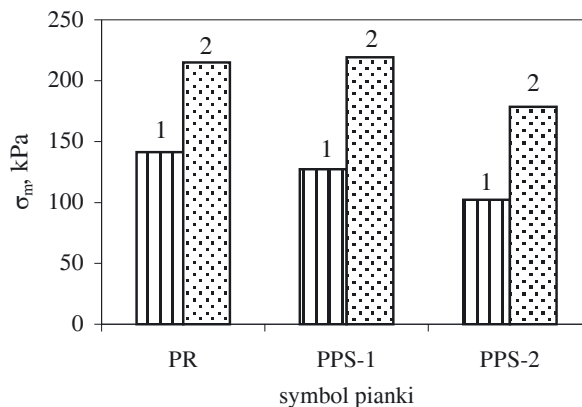
pianek PPS-1 i PPS-2 otrzymanych według receptur obejmujących poliiole na podstawie oleju sojowego reakcje żelowania i sieciowania były szybsze niż w układzie odniesienia (PR), co odzwierciedlają czasy żelowania i suchego lica przedstawione w tabeli 3.

Zaobserwowane zmiany są spowodowane zróżnicowaniem reaktywności, funkcyjności i lepkości wyjściowych przedmieszek polioliolowych wynikającym z ich odmiennej budowy chemicznej. Skutki tych różnic są też widoczne w postaci różnorodności struktury komórkowej otrzymanych pianek oraz ich właściwości mechanicznych i termoizolacyjnych. Wspomniana już mała lepkość polioliolu sojowego z glikolem etylenowym spowodowała większą tendencję do pęknięcia ścianek i łączenia się komórek w piance PPS-2. Efektem tych zjawisk jest struktura komórkowa, w której dominują pory o największym średnim polu powierzchni (rys. 1), a udział komórek zamkniętych nie przekracza 70 % (tabela 4).

Pianki PPS-1 i PPS-2 charakteryzowały się gęstością pozorną większą o ok. 10 % od gęstości pianki z układu odniesienia (PR). Mimo to pianki z polioliolami sojowymi miały jednak mniejszą wytrzymałość na ściskanie,

Tabela 4. Niektóre właściwości użytkowe pianek PUR
Table 4. Selected useful properties of PUR foams

Symbol pianki	Gęstość, kg/m ³	Współczynnik przewodzenia ciepła po 24 h mW/(m · K)	Zawartość komórek zamkniętych, %
PR	39,11	21,81	90,4
PPS-1	46,65	23,98	81,3
PPS-2	44,89	32,35	68,9



Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie (σ_m) pianek PUR: 1 — prostopadle do kierunku wzrostu, 2 — równoległe do kierunku wzrostu

Fig. 2. Compressive strength (σ_m) of PUR foams: 1 — perpendicular to growth direction, 2 — parallel to growth direction

zwłaszcza w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki (rys. 2). Wysoki stopień otwarcia komórek spowodował wyraźny wzrost współczynnika przewodzenia ciepła do wartości przekraczającej 32 mW/(m·K) w przypadku pianki PPS-2.

Ogólnie biorąc, w przypadku zastosowania gliceryny jako czynnika otwierającego pierścienie epoksydowe w utlenionym oleju sojowym otrzymaliśmy pianki (PPS-1) o znacznie korzystniejszych właściwościach użytkowych niż pianki uzyskane przy użyciu glikolu etylenowego. Wytrzymałość mechaniczna tych produktów jest porównywalna z wytrzymałością pianki referencyjnej. Nieznacznie gorszy (o ok. 10 %) jest natomiast współczynnik przewodzenia ciepła w wyniku nieco mniejszej zawartości komórek zamkniętych.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przedstawionych powyżej wyników można stwierdzić, że zastosowanie gliceryny jako czynnika otwierającego pierścienie oksiranowe w epoksydowanych olejach roślinnych w celu otrzymania surowców polioliolowych do piankowych układów poliuretanowych jest celowe pod względem technicznym, ekonomicznym i ekologicznym.

Poliiole sojowe uzyskiwane z udziałem gliceryny mają korzystną lepkość oraz liczbę hydroksylową i two-

rzą homogeniczne przedmieszki z innymi typowymi polioliolami używanymi w produkcji sztywnych pianek PUR. Pianki wytworzone na podstawie mieszaniny polioliolowej obejmującej 50 % mas. takiego polioliolu sojowego charakteryzują się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi i termoizolacyjnymi.

LITERATURA

1. Hill K.: *Pure Appl. Chem.* 2000, **72**, 1255.
2. Narine Suresh S.: *L'Actual. chim. canad.* Janvier 2004, 22.
3. Szałajko U., Fiszer S.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, nr 4, 18.
4. Wagner H., Luther R., Mang T.: *Appl. Catal. A.*, 2001: General 221, 429.
5. Guo A., Jani J., Petrovic Z.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **77**, 467.
6. Höfer R.: „Oleochemical polyols—new raw materials for polyurethane applications”, Proceedings European Coatings Conference, Berlin 1999.
7. Chian K. S., Gan L. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **68**, 509.
8. Badri K. H., Ahmad S. H., Zakaria S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **81**, 384.
9. Pielichowski J., Sałapatek M., Prociak A.: XLVI Zjazd PTCh i SITPCh, Lublin, 15-18 września 2003 r., materiały zjazdowe, tom I.
10. *Pat. USA* 4 508 853 (1985).
11. *Pat. USA* 4 742 087 (1988).
12. Walisiewicz-Niedbalska W., Chmielarz B., Kosmacińska B., Dyczewski M., Gwardiak H., Wiślicki B., Zdrowska B.: *Przem. Chem.* 2001, **80**, nr 4, 154.
13. Hu Y. H., Gao Y., Wang D. N., Hu C. P., Zu S., Vanoverloop L., Randall D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **84**, 591.