

BOGUSŁAW CZUPRYŃSKI, JOANNA LISZKOWSKA, JOANNA PACIOREK-SADOWSKA

Akademia Bydgoska im. Kazimierza Wielkiego

Instytut Techniki

ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz

Wpływ boranu tri[(3-chloro-2-hydroksy-1-propoksy)-1-butylenu] na właściwości użytkowe sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

EFFECT OF TRI[(3-CHLORO-2-HYDROXY-1-PROPOXY)-1-BUTYLENE] BORATE ON THE FUNCTIONAL PROPERTIES OF RIGID POLYURETHANE-POLYISOCYANURATE FOAMS

Summary — Tri[(3-chloro-2-hydroxy-1-propoxy)-1-butylene] borate (TChHPB) was obtained as a result of reaction of tri(hydroxybutylene) borate with epichlorohydrin. It was applied in a synthesis of rigid polyurethane-polyisocyanurate (PUR-PIR) foams, as a flame retardant and an agent improving other functional properties. Increase in TChHPB content resulted in reduction of flammability which in turn was demonstrated by increase in combustion residue (P_{sp}), oxygen index (OI) and compressive strength (σ_M). There was no observed effect of TChHPB on the dimensions and shapes of the pores of the foams.

Key words: rigid PUR-PIR foams, tri[(3-chloro-2-hydroxy-1-propoxy)-1-butylene] borate, fire retardancy, functional properties.

Tworzywa sztuczne stwarzają poważne zagrożenie podczas pożaru, ulegając rozkładowi termicznemu, czemu towarzyszy wydzielanie znacznych ilości dymu i lotnych substancji toksycznych [1].

Niebezpieczeństwo emisji toksycznych gazów jest przyczyną poszukiwania nowszych i skuteczniejszych środków opóźniających palenie, które zapobiegają rozprzestrzenianiu się ognia lub powodują szybkie gaśnięcie płomienia palącego się tworzywa [2].

Zwiększenie odporności materiału polimerowego na palenie może się jednak wiązać z ewentualnym pogorszeniem jego właściwości użytkowych. Zmniejszenie palności dotyczy zwłaszcza tworzyw o dużej powierzchni, np. sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR). W celu ograniczenia palności tych tworzyw dodaje się wielowodorotlenowe związki zawierające m.in. chlor i bor [3–5]. Zalicza się do nich polieteru otrzymany w wyniku reakcji alkoholi wielowodorotlenowych z tlenkami alkilowymi zawierającymi chlor (np. z epichlorohydryną [6]) oraz borany (tri(2-hydroksybutylenu) [7], tri(hydroksyetyleny) [8] i inne). Otrzymano także organiczne związki boru, których dodatek do sztywnych pianek powoduje nie tylko zmniejszenie palności, ale także polepszenie ich niektórych właściwości fizycznych i, głównie, mechanicznych, np. poprawienie wytrzymałości na ściskanie [9, 10] oraz zmniejszenie kruchości [11].

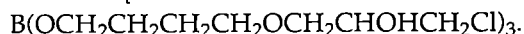
Niniejsza praca jest kontynuacją naszych badań nad otrzymywaniem związków powodujących zmniejszenie palności sztywnych pianek PUR-PIR [12–14]. Naszym celem była synteza boranu tri[(3-chloro-2-hydroksy-1-propoksy)-1-butylenu] (TChHPB) — produktu reakcji boranu tri(hydroksybutylenu) (THB) z epichlorohydryną — oraz zbadanie wpływu jego zawartości na właściwości użytkowe sztywnych pianek PUR-PIR.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Synteza boranu tri[(3-chloro-2-hydroksy-1-propoksy)-1-butylenu]

Do kolby trój szyjnej pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr oraz mieszałko wprowadzono w temperaturze pokojowej 51,6 g (0,2 mola) boranu tri(hydroksybutylenu) [10], 55,5 g (0,6 mola) epichlorohydryny oraz 2,68 g kompleksu eterowego BF₃ · OEt₂ jako katalizatora. Zawartość kolby mieszano w temp. 50 °C w ciągu 30 min, następnie temperaturę podwyższano do 105 °C i wygrzewano w tej temperaturze w ciągu 2,5 h, po czym temperaturę podwyższano do 120 °C i utrzymywano w tych warunkach przez ok. 30 min. Produkt reakcji (otrzymany z wydajnością 86,9 %) stanowiła ciemnożółta ciecz, a jego główny

składnik — związek o wzorze



Surowce do otrzymywania pianek

Do syntezy sztywnych pianek PUR-PIR stosowano polieter o nazwie handlowej „Rokopol RF-55” — produkt oksypropylenowania sorbitolu o $L_{OH} = 495,0$ mg KOH/g (produkcji Zakładów Chemicznych Rokita SA w Brzegu Dolnym) oraz „Ongromat CR 30-20” — techniczny poliizocyjanian produkcji węgierskiej (którego głównym składnikiem jest 4,4'-dizocyjanianodifenylo-metan) o gęstości $1,23$ g/cm³ w temp. 25 °C, lepkości 200 mPa · s i zawartości grup NCO 31,0 %. Polieter oraz poliizocyjanian charakteryzowano wg norm ASTM D 2849-69 i ASTM D 1638-70.

Otrzymywanie pianek katalizowano bezwodnym octanem potasu (POCh Gliwice) w postaci 33-proc. roztworu w glikolu dietylenowym (katalizator 12) oraz „DABCO 33LV” (trietylenodiamina firmy Hüls, Niemcy) stosowanym również jako 33-proc. roztwór w glikolu dipropylenowym. Stabilizatorem struktury pianek był polisiloksanopolioksyalkilenowy środek powierzchniowo czynny „Silicone L-6900” (firmy Witco, Szwecja).

Rolę poroforu pełnił dwutlenek węgla powstający w wyniku reakcji wody z grupami izocyananowymi.

Do pianek wprowadzano także handlowy środek uniepalniający fosforan tri(2-chloro-1-metylo-2-etylo-2-ylu) o nazwie „Antiblaze TMCP” (firmy Albright and Wilson, W. Brytania).

Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

Z TChHPB otrzymywano w skali laboratoryjnej metodą jednostopniową sztywne pianki PUR-PIR z układu dwuskładnikowego o stosunku równoważnikowym grup NCO:OH równym 3:1. Polioliowy składnik A uzys-

kiwano w wyniku dokładnego wymieszania (szybkość obrotów mieszadła — 1800 obr./min, czas mieszania — 10 s) odpowiednich ilości „Rokopolu RF-55”, TChHPB, katalizatorów, środka uniepalniającego oraz środka powierzchniowo czynnego. Składnik poliizocyjanianowy B stanowił „Ongromat CR 30-20”. Składy mieszanin reakcyjnych poddawanych spienianiu zawiera tabela 1. Wykonywano po pięć spieniń każdego z układów. Oba składniki mieszano (1800 obr./min, czas mieszania 10 s) w odpowiednim stosunku masowym i wlewano do otwartej formy prostopadłościenną, gdzie ulegały spienieniu w czasie zależnym od składu. Otrzymane w ten sposób pianki po wyjęciu z formy wygrzewano w ciągu 4 h w temp. 120 °C. Sezonowano je następnie w ciągu 48 h w temp. 20 ± 4 °C, cięto i oznaczano podstawowe właściwości.

Metodyka badań

Związek boroorganiczny

Określano następujące podstawowe właściwości boranu: gęstość wg normy ISO 845:1988, lepkość wg normy ISO 2555:1989, liczbę hydroksylową wg normy PN-85/C-89052/03 i ciężar cząsteczkowy metodą ebulioskopową [15—17] (tabela 1).

TChHPB charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- gęstość w temp. 20 °C — $1,094$ g/cm³,
- lepkość w temp. 20 °C — $147,8$ mPa · s,
- liczba hydroksylowa (L_{OH}) — $457,99$ mg KOH/g,
- ciężar cząsteczkowy — $542,14$,
- barwa — ciemnożółta,
- stan skupienia — ciecz.

Określono także rozpuszczalność omawianego boranu.

Do badań spektroskopowych w podczerwieni (techniką bromku potasu) zastosowano aparat Vector firmy Bruker, zakres od 400 cm⁻¹ do 4000 cm⁻¹.

Odporność termiczną TChHPB oznaczano metodą termogravimetryczną w warunkach dynamicznych (derywatograf firmy MOM Budapeszt pracujący wg systemu Paulik—Paulik—Erdey). Analizę wykonywano w atmosferze powietrza z szybkością grzania 5 deg/min w zakresie temp. 20 — 500 °C.

Pianki PUR-PIR

Podstawowe właściwości pianek charakteryzowano według odpowiednich norm: gęstość pozorną wg ISO 845:1988, wytrzymałość na ściskanie wg ISO 844:1993, kruchość wg ASTM C 421-61, wskaźnik tlenowy wg ASTM D 1692-59T, temperaturę mięknięcia wg DIN 53424.

Zmianę wymiarów i objętości oraz ubytek masy powodowane termostatowaniem w ciągu 48 h w temp. 120 °C badano według normy ISO 1923:1981 i PN-ISO 4590:1994. Wyrażoną w % mas. pozostałość po spalaniu oznaczano zgodnie z normą ASTM D-3014-73.

T a b e l a 1. Składy mieszanin reakcyjnych stosowanych do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIR

T a b l e 1. Compositions of the reaction mixtures applied for the rigid PUR-PIR foams preparations

Składnik	Ilość składnika (w g) w poszczególnych piankach:				
	1 ^{*)}	2	3	4	5
„Rokopol RF-55”	55,65	50,99	45,32	39,66	33,90
TChHPB	0	4,26	8,53	12,79	17,05
„Silicone L-6900”	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
„DABCO 33LV”	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Katalizator 12	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Woda destylowana	3,15	3,15	3,15	3,15	3,15
„Antiblaze TMCP”	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6
„Ongromat CR 30-20”	250,1	250,1	250,1	250,1	250,1

^{*)} Pianka wzorcowa.

Odporność termiczną pianek oznaczano metodą termogravimetryczną w temp. od 20 °C do 1000 °C przy użyciu derywatografu firmy MOM Budapest (Paulik—Paulik—Erdey). Analizę prowadzono w powietrzu w warunkach dynamicznych stosując szybkość grzania 5 deg/min.

Analizę pianek PUR-PIR metodą spektroskopii w podczerwieni wykonano za pomocą spektrofotometru Vector firmy Bruker techniką KBr w zakresie od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} .

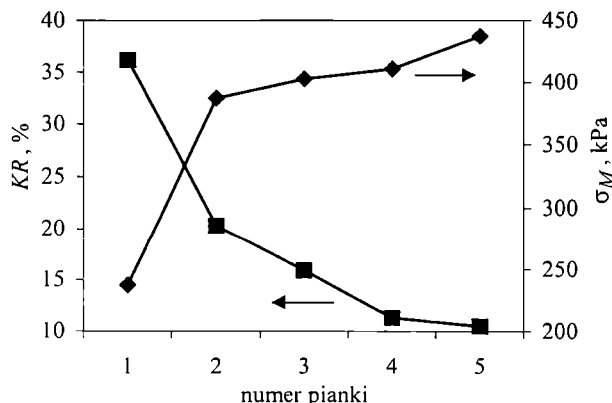
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Stwierdzono, że TChHPB rozpuszcza się w metanolu, etanolu, octanie etylu oraz w różnych polieterach („Rokopolu RF-55”, „Rokopolu T”, „Rokopolu TG-500”, a także w polieterach z Zakładów Chemicznych Rokita SA w Brzegu Dolnym).

Analiza IR związku boroorganicznego potwierdziła obecność pasm charakterystycznych dla grupy hydroksylowej (3500—3380 cm^{-1}), wiązania B-O (1337—1351 cm^{-1}), wiązania CH_2 (2943 cm^{-1}) oraz wiązania CH_2O (1492—1427 cm^{-1}).

Na podstawie termogramów TChHPB wyznaczono temperaturę pierwszego ubytku masy (82 °C), temperaturę ekstrapolowanego początku głównego ubytku masy (175 °C) oraz temperaturę w której zaobserwowano największą szybkość ubytku masy (212 °C).

Parametry procesu spieniania — czas startu, czas wzrostu i czas żelowania — ulegały przedłużeniu w miarę wzrostu zawartości TChHPB od 4,26 g do 17,05 g w porównaniu z charakterystycznymi czasami spieniania pianki wzorcowej bez dodatku boranu (tabela 1, pianka 1). Tak więc czas startu otrzymanych pianek przedłużył się z 15 s (pianka 1) do 29 s (pianka 5), natomiast czasy wzrostu i żelowania przedłużyły się odpowiednio z 20 s i 40 s (pianka 1) do 77 s i 125 s (pianka 5).



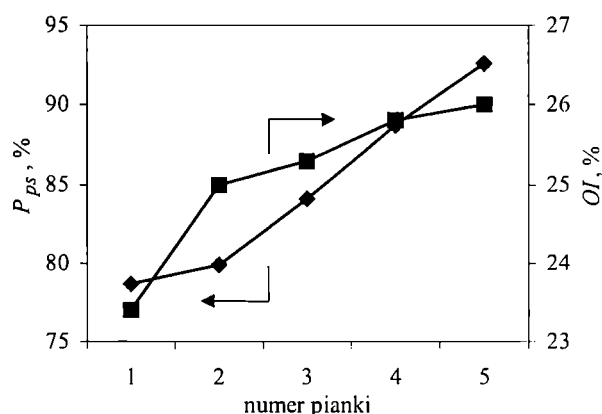
Rys. 1. Wpływ zawartości TChHPB w piankach PUR-PIR na wytrzymałość na ściskanie (σ_M) oraz kruchość (KR)
Fig. 1. Influence of TChHPB content in PUR-PIR foam on the compressive strength (σ_M) and brittleness (KR)

Gęstość pozorna wszystkich pianek niezależnie od ich składu wynosiła $43,3 \pm 1,1 \text{ kg/m}^3$.

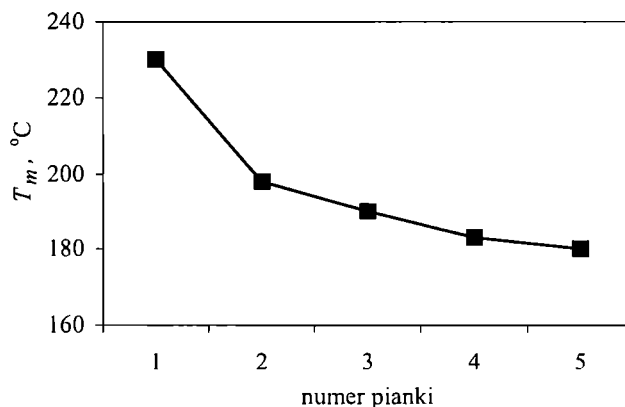
Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości boranu w piankach zwiększała się ich wytrzymałość na ściskanie od 237,5 kPa (pianka 1) do 437,43 kPa (pianka 5) — rys. 1.

Stwierdzono, że TChHPB zachowuje się w kompozycji piankowej podobnie jak typowy przedłużacz łańcucha polimeru, sprzyjając zmniejszeniu ich kruchości. Kruchość pianek zmalała mianowicie z 36,2 % (pianka 1) do 10,5 % (pianka 5).

Wzrost zawartości TChHPB powoduje zmniejszenie palności pianek (rys. 2), co objawia się zwiększeniem zarówno udziału pozostałości po spalaniu z 68,7 % (pianka 1) do 89,9 % (pianka 5), jak i wskaźnika tlenowego z 23,4 % (pianka 1) do 25,9 % (pianka 2).



Rys. 2. Wpływ zawartości TChHPB w piankach PUR-PIR na wskaźnik tlenowy (OI) oraz pozostałość po spalaniu (P_{sp})
Fig. 2. Influence of TChHPB content in PUR-PIR foam on the oxygen index (OI) and combustion residue (P_{sp})

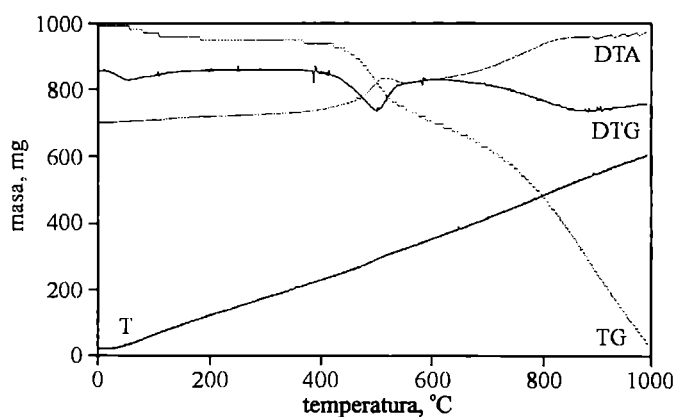


Rys. 3. Zależność temperatury mięknięcia (T_m) pianek PUR-PIR od zawartości TChHPB
Fig. 3. Dependence of PUR-PIR foam softening point (T_m) on TChHPB content in foams

Malala także temperatura mięknięcia otrzymanych pianek z 230 °C (pianka 1) do ok. 180 °C (pianka 5) — rys. 3.

Ponadto stwierdzono, że zmiany wymiarów liniowych i objętości (pory) oraz ubytek masy pianek po 48 h termostatowania w temp. 120 °C, praktycznie biorąc, nie zależą od zawartości boranu w piankach PUR-PIR.

Z analizy termogravimetrycznej pianek wynika, że ekstrapolowany początek głównego ubytku masy pianek w powietrzu w przypadku pianki wzorcowej wynosi 250 °C, a w odniesieniu do pianki 5 — 270 °C. Największa szybkość ubytku masy pianek wzorcowej i 5 występuje, odpowiednio, w temp. 280 °C i 290 °C. Przykład termogramu pianki wzorcowej przedstawia rys. 4.



Rys. 4. Termogramy wzorcowej pianki 1 PUR-PIR
Fig. 4. Thermograms of the standard PUR-PIR foam No 1

Analiza IR pianek PUR-PIR wykazała obecność pasm charakterystycznych dla wiązania izocyjanurowego (1710—1690 cm^{-1} i 1410 cm^{-1}) oraz uretanowego (1740—1700 cm^{-1}).

PODSUMOWANIE

Zachowanie TChHPB w kompozycji piankowej jako typowego przedłużacza łańcucha polimeru sprzyja poprawie niektórych właściwości pianek. Mianowicie maleje ich kruchość, wzrasta wytrzymałość na ścislenie oraz zmniejsza się palność i wskaźnik tlenowy.

Obecność TChHPB nie zmienia wymiarów i kształtów porów w piankach, co świadczy o właściwym doborze środka powierzchniowo czynnego i poroforu.

Uzyskane wyniki potwierdzają zatem przydatność TChHPB jako dodatku polepszającego właściwości użytkowe sztywnych pianek PUR-PIR.

LITERATURA

1. Czupryński B., Liszkowska J., Sadowska J.: *Ekologia i Technika* 2001, 9, 105.
2. Boryniec S., Przygocki W.: *Polimery* 1999, 44, 657.
3. Wirpsza Z.: „Poliuretany, chemia, technologia, zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991, str. 260—262.
4. C. J. Hilado: „Flammability Handbook for Plastics”, Technomic Publishing Company, Inc. 1998, str. 15.
5. Uhlig K.: „Discovering Polyurethanes”, Hanser Publishers, Monachium 1999, str. 133.
6. Czupryński B., Masłowski H., Kozłowski K.: *Polimery* 1990, 35, 268.
7. Czupryński B., Sadowska J., Liszkowska J.: Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, XV Konferencja Naukowa, „Modyfikacja Polimerów”, Wrocław 2001, 50, str. 576—579.
8. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: Materiały Międzynarodowej Konferencji „Kataliza Heterogeniczna”, XLV Zjazd Naukowy PTChem, 2, Kraków 2002.
9. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Polimery* 2002, 47, 727.
10. Czupryński B.: *Polish J. Appl. Chem.* 1999, nr 3—4, 245.
11. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Polish J. Appl. Chem.* (w druku).
12. Czupryński B.: *Polish J. Appl. Chem.* 1996, nr 1—2, 65.
13. Czupryński B.: *Polimery* 1994, 39, 677.
14. Czupryński B., Masłowski H.: *Plast. Massy* 1991, 7, 24.
15. Błędzki A., Spychaj S., Spychaj T.: „Masa cząsteczkowa i polidispersja polimerów”, PWN, Warszawa 1987, str. 17—23.
16. Pigoń K., Ruziewicz Z.: „Chemia fizyczna”, PWN, Warszawa 1993, str. 633.
17. Sierocki M.: „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej”, Dział Wydawnictw ATR, Bydgoszcz 1979, str. 61—64.

Otrzymano 13 VI 2003 r.