

NORBERT PIETRUSZKA, ZBIGNIEW BRZOZOWSKI

Politechnika Warszawska

Wydział Chemiczny

Zakład Chemii Fizycznej Polimerów i Tworzyw Specjalnych

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

## Nowe, ciekłe, reaktywne antypireny azotowe i azotowo-fosforowe do samogasnących poliuretanowych tworzyw piankowych

### Cz. I. SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI

A NEW GROUP OF LIQUID REACTIVE NITROGEN AND NITROGEN—PHOSPHORUS FLAME RETARDANTS FOR SELF-EXTINGUISHING POLYURETHANE EXPANDED POLYMERS. Part I. SYNTHESIS AND PROPERTIES

**Summary** — Trihydroxymethylmelamine, 1 mol, was made to react with 2—3 mols of diethanoloamine or N-methylethanolamine for 30 min at 80°C to yield reactive (toward isocyanates) liquid flame retardants. Tri(diethanolaminomethyl)melamine, 1 mol, was made to react with 1—3 mols of phosphoric acid at less than 20°C to yield nitrogen—phosphorous flame retardants. No wastes are produced in these reactions. Reactive bromine flame retardants (BBD, dibromoneopentyl glycol (DBNPG), and TBNPA) are soluble (22—35%) in the nitrogen flame retardants (Fig. 2), which makes their combined use possible. The new reactive nitrogen and nitrogen—phosphorus flame retardants are infinitely soluble in Rokopols LM3 and RF551 (Table 5), the polyols used to make rigid polyurethane foams. They can be used as components of homogeneous premixes.

**Key words:** melamine-based liquid reactive nitrogen and nitrogen—phosphorus flame retardants, synthesis, solubility in reactive bromine flame retardants and in polyols.

Pianki poliuretanowe stanowią 80% produkcji poliuretanów (PUR). Otrzymuje się je w wyniku dodawania poroforu generującego gaz podczas egzotermicznej reakcji tworzenia PUR. W zależności od użytych reagentów otrzymuje się pianki elastyczne, półsztywne lub sztywne.

Do niedawna do produkcji piankowych tworzyw poliuretanowych (PTPUR) jako poroforów używano fluorowęglowodorów. Stwierdzono jednak, że w znacznym stopniu przyczyniają się one do niszczenia warstwy ozonowej (zwłaszcza  $\text{CFCl}_3$ ), chroniącej kulę ziemską przed szkodliwym promieniowaniem UV. Rozpoczęto więc stopniowe wycofywanie tych poroforów i zastępowanie ich innymi związkami, mniej szkodliwymi dla środowiska [1].

Obecnie do produkcji sztywnych PTPUR jako porofo-ry stosuje się niskowrzące węglowodory, np. pentan, izopentan lub cyklopentan; nie niszczą one wprawdzie warstwy ozonowej, ale są jednak palne. Do produkcji



elastycznych PTPUR jako poroforu używa się przeważnie wody, która reagując z izocyjanianem tworzy  $\text{CO}_2$ .

Jedną z głównych wad PTPUR jest ich palność; w celu jej ograniczenia do produkcji PTPUR używa się antypirenów, tj. substancji utrudniających zapłon i zmniejszających szybkość palenia się polimerów. Jako takie antypireny stosuje się chlorowcopochodne i związki fosforu [2]. Antypireny chlorowcopochodne w wyniku działania podwyższonej temperatury (płomienia) ulegają rozkładowi odszczepiając lotne związki chlorowcowe (np.  $\text{HCl}$ ), które w fazie gazowej działają jako wymiatacze rodników, przerywając i zakańczając łańcuchową reakcję utleniania. Związki fosforu zaś podczas palenia rozkładają się do nielotnych, kwasowych związków oksyfosforowych, katalizujących reakcję odwodnienia polimeru i zmniejszających jego żarzenie po usunięciu płomienia.

Antypireny dzieli się na reaktywne (wbudowujące się w strukturę polimeru) oraz niereaktywne (tworzące odrębną fazę w polimerze). Zastosowanie antypirenów reaktywnych jest korzystniejsze, ponieważ nie pogarszają one właściwości (zwłaszcza mechanicznych) otrzymywanych polimerów w tak istotnym stopniu, jak antypireny niereaktywne.

W Zakładzie Chemii Fizycznej Polimerów i Tworzyw Specjalnych Politechniki Warszawskiej opracowaliśmy metodę otrzymywania nowych, ciekłych, reaktywnych antypirenów azotowych i azotowo-fosforowych ze związku bogatego w azot — melaminy (zawierającej 67% azotu).

Melamina (Mel) w postaci proszkowej w charakterze uniepalniacza do pianek poliuretanowych była używana już od dawna. Jednak stosowanie jej w postaci stałej znacznie pogarsza właściwości mechaniczne uzyskiwanych tworzyw. Podjęto więc próby otrzymania jej pochodnych zawierających reaktywne grupy zdolne do reakcji z izocyjanianami, dzięki której mogą one zostać wprowadzone do łańcucha polimeru. Próby te dotyczą otrzymywania polieteroli zawierających pierścienie melaminy. Polieterole te są produktami reakcji hydroksylowych pochodnych melaminy z oksiranami [3—6].

Niestety, otrzymywanie takich polieteroli napotyka na wiele trudności i dotychczas nie udało się ich uzyskać w większej skali. Ich synteza (przebiegająca w temp. 40—60°C) trwa od kilkudziesięciu do kilkuset godzin i wymaga zastosowania trudnych do usunięcia, toksycznych rozpuszczalników, takich jak sulfolenek dimetylowy (DMSO) i dimetyloformamid (DMF). Podczas tak długiego czasu reakcji następuje kondensacja grup  $-CH_2OH$  powodująca żelowanie produktu. Podejmowano próby dotyczące wyeliminowania tych rozpuszczalników; prowadzono więc reakcję w roztworze wodnym, ale w takich warunkach powstawało 20—85% produktów ubocznych (głównie małowczątkowych glikoli).

Nasze badania pozwoliły na otrzymanie grupy ciekłych, reaktywnych pochodnych melaminy w szybki i prosty sposób, z pominięciem opisanych wyżej problemów. Reakcja trwa tylko 30 min i polega na przyłączeniu aminoalkoholi, głównie dietanoloaminy i *N*-metyloetanolaminy, do trihydroksymetylomelaminy. Zachodzi ona w środowisku wodnym w temp. 80°C. Ze względu na krótki czas reakcji nie następuje tu kondensacja. Jedynym produktem ubocznym jest kilkuprocentowy roztwór metanolu (z formaliny). Produkt zawiera ok. 25% azotu, jest ciekły i stabilny (można go przechowywać w temperaturze pokojowej w ciągu długiego czasu — ponad rok [7—10]).

Celem pracy było określenie warunków otrzymywania nowych antypirenów z melaminy, zbadanie mechanizmu tej reakcji, wytypowanie lepszego pod względem technologicznym antypirenu z całej tej grupy oraz scharakteryzowanie jego rozpuszczalności w większości obecnie produkowanych polioli stosowanych do wytwarzania sztywnych PTPUR.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materialy

— Polirole do sztywnych pianek poliuretanowych: "Rokopol PT-44" (ciężar cząsteczkowy — c. cz. 450), "Rokopol RF-55" (c. cz. 551), "Rokopol RF-150" (c. cz. 620), "Rokopol" 170 (c. cz. 330), "Rokopol RF-188" (c. cz. 300), "Rokopol RF-551" (c. cz. 660), "Rokopol TT" (c. cz. 400), "Rokopol TD-34" (c. cz. 450), "Rokopol LM-3" (c. cz. 870) (Zakłady Chemiczne Rokita w Brzegu Dolnym).

— 2,3-Dibromo-2-buteno-1,4-diol (Politechnika Warszawska).

— Glikol dibromoneopentylowy i alkohol tribromoneopentylowy (Eurobrom B. V., Holandia).

— Melamina (Fluka AG Buschs SG, Szwajcaria).

— Formalina 38-proc. (Zakłady Azotowe Tarnów).

— Dietanoloamina, etanoloamina, *N*-metyloetanolamina, odczynnik Karla Fischera (Merck, Niemcy).

— Kwas *o*-fosforowy, 85-proc. (POCH, Gliwice).

### Metody badań i analiz

#### Oznaczanie zawartości wody

Wodę oznaczano metodą Karla Fischera zgodnie z typowym sposobem postępowania. Zawartość wody w próbce obliczono [w %] wg wzoru (2):

$$\%H_2O = \frac{V \cdot F \cdot 100}{m} \quad (2)$$

gdzie: *V* — objętość odczynnika Karla Fischera zużyta na zmiareczkowanie analizowanej próbki,  $cm^3$ ; *F* — miano odczynnika Karla Fischera,  $mg H_2O/cm^3$ ; *m* — masa analizowanej próbki,  $mg$  [11].

#### Oznaczanie zawartości formaldehydu w formalinie

Zawartość formaldehydu w formalinie określano w typowy sposób metodą siarczynową. Zawartość formaldehydu (*x*) w  $g/100 cm^3$  roztworu formaliny obliczono wg wzoru (3):

$$x = \frac{0,03 \cdot V \cdot 100}{b} \quad (3)$$

gdzie: *V* — objętość 1 *M* roztworu HCl, zużytego na zmiareczkowanie próbki formaliny,  $cm^3$ ; 0,03 — ilość  $CH_2O$ , odpowiadająca 1  $cm^3$  1 *M* HCl, *g*; *b* — objętość próbki analizowanej formaliny,  $cm^3$ .

#### Badania metodą IR

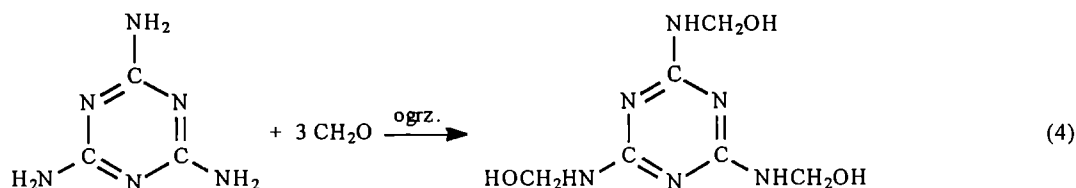
Widma IR rejestrowano za pomocą spektrofotometru PTIR 165 firmy Biorad.

### Metodyka pracy

#### Synteza trihydroksymetylomelaminy

Reakcję syntezy trihydroksymetylomelaminy (THMM) ilustruje równanie (4).

Do kolby czteroszyjnej pojemności 750  $cm^3$  zaopa-

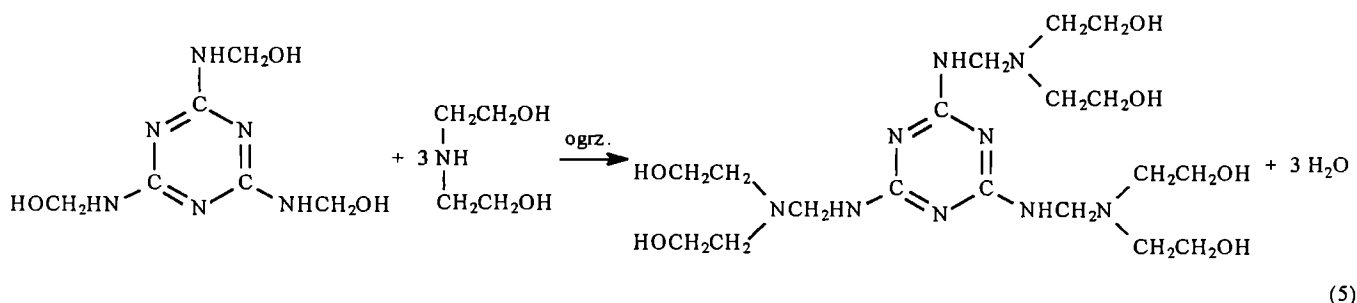


trzonej w mieszadło, termometr, wkraplacz oraz chłodnicę zwrotną wprowadzano 126 g (1 mol) Mel, a następnie dodawano 225 cm<sup>3</sup> (ok. 3 moli) CH<sub>2</sub>O, w postaci 37-proc. formaliny (doprowadzonej uprzednio za pomocą 10-proc. roztworu NaOH do pH 8–8,5). Całość ogrzewano do temp. 80–85°C i mieszano aż do całkowitego rozpuszczenia Mel. Następnie reakcję prowadzono jeszcze w ciągu 15 min w temp. 80–85°C, po czym mieszaninę reakcyjną wylewano do zlewki i szybko chłodzono do temperatury pokojowej. Wytrącony biały osad odsączano, przemywano wodą destylowaną i suszono w powietrzu w temperaturze pokojowej w ciągu 24 h. Wydajność reakcji wynosiła 98%.

#### Synteza etanoloaminometylomelamin

##### Wariant I

Przebieg syntezy etanoloaminometylomelamin przedstawia równanie (5) na przykładzie otrzymywania tri(etanoloaminometylo)melaminy (TDEAMM) z THMMA i dietanoloaminy (DEA):



Na początkowym etapie postępowano jak w poprzednim punkcie dotyczącym syntezy trihydroksymetylomelaminy. Po ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej przez 15 min wkraplano odpowiednie porcje (1, 2 lub 3 mole) etanoloamin (monoetanoloaminę, dietanoloaminę lub *N*-metyloetanoloaminę) w ciągu 5 min. Po wymieszaniu, całość utrzymywano w temp. 80–85°C jeszcze w ciągu 10 min, po czym mieszaninę reakcyjną chłodzono do temperatury pokojowej. Produkt reakcji odwadniano pod zmniejszonym ciśnieniem do uzyskania zawartości wody ok. 5%.

##### Wariant II

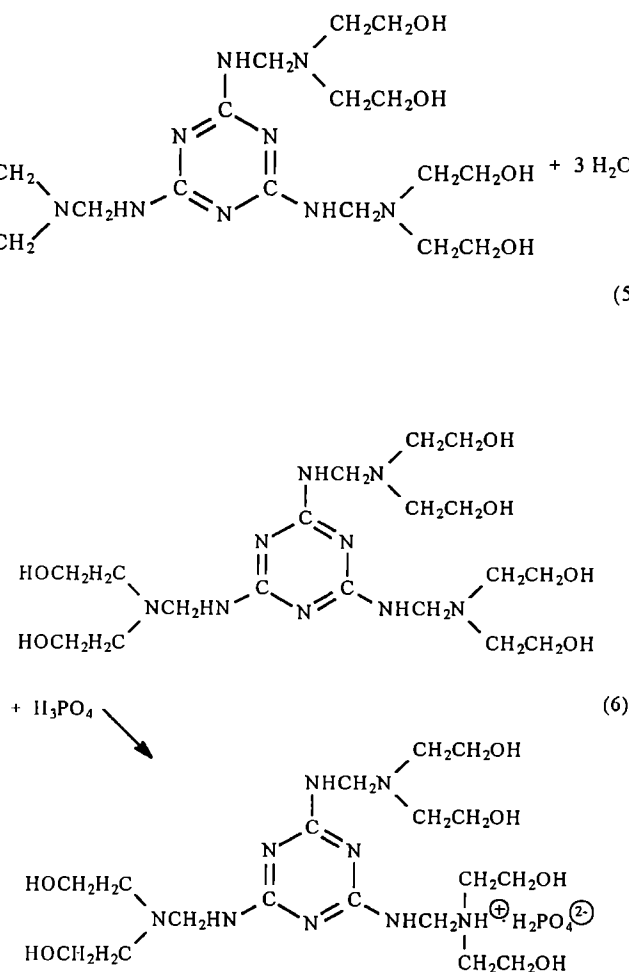
Do kolby pojemności 250 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadzano 21,6 g (0,1 mola) wyodrębnionej uprzednio THMM oraz 31,5 g (0,3 mola) DEA. Po wymieszaniu, całość ogrzewano na łaźni wodnej do temp. 95–100°C. Po 30 min zaobserwowano, że początkowo biała papkowata mieszanina wyklarowała się i jej lepkość znacznie zmniejszyła się. Układ ochładzano, pobierano z kolby próbkę

produktu reakcji i oznaczano w niej zawartość wody metodą Karla Fischera.

#### Synteza fosforanów etanoloaminometylomelamin

Otrzymywanie fosforanów etanoloaminometylomelamin ilustruje równanie (6) na przykładzie reakcji 1 mola TDEAMM z 1 molem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Do kolby czteroszyjnej pojemności 2000 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz i umieszczonej w łaźni chłodzącej lód + woda wprowadzano 1 mol odpowiedniej nieodwodnionej etanoloaminometylomelaminy (o zawartości wody ok. 30%), chłodzono ją do temp. 10°C, a następnie wkraplano 1, 2 lub 3 mole 85-proc. kwasu *o*-fosforowego w warunkach stałego mieszania, utrzymując temperaturę egzotermicznej reakcji poniżej 20°C. Po wdropleniu kwasu fosforowego układ mieszano jeszcze w ciągu 5 min, po czym odwadniano pod zmniejszonym ciśnieniem do chwili, gdy zawartość wody w uzyskanym produkcie wynosiła ok. 5%.

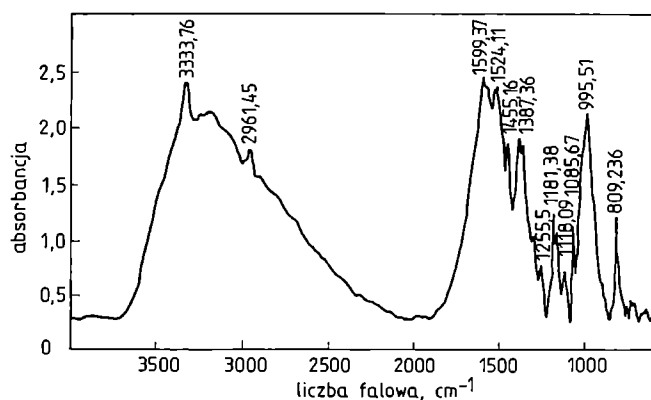


## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

## Otrzymywanie trihydroksymetylomelaminy

Podczas trwania syntezy THMM [por. równ. (4)], co kilka minut pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej i oznaczano w nich zawartość formaldehydu. Stwierdzono, że w temp. 80°C reakcja melaminy z formaldehydem zachodzi już w ciągu kilku minut. Po tym czasie zawartość wolnego formaldehydu w mieszaninie reakcyjnej jest mniejsza niż 1% mas. i nie zmienia się już pod wpływem dalszego ogrzewania. Produkt reakcji wg analizy elementarnej miał następujący skład: % N = 38,85 (obl. 38,89%), % C = 33,40 (obl. 33,33%), % H = 5,55 (obl. 5,55), % O = 22,20 (obl. 22,22%).

Analizując ubytek wolnego formaldehydu w mieszaninie reakcyjnej podczas reakcji oraz przedstawiony skład stwierdzono, że otrzymanym związkem była oczekiwana trihydroksymetylomelamina. Należy jednak podkreślić, że w reakcji nigdy nie otrzymuje się wyłącznie czystej THMM. Produkt, oprócz zdecydowanej przewagi THMM, zawiera bowiem także kilka procent innych pochodnych, takich jak mono-, di- i tetrahydroksymetylomelamina. W celu uproszczenia dalszych rozważań produkt traktujemy jednak wyłącznie jako THMM.



Rys. 1. Widmo IR trihydroksymetylomelaminy  
Fig. 1. IR spectrum of trihydroxymethylmelamine

Rysunek 1 przedstawia widmo IR uzyskanej przez nas THMM.

W widmie tym występują następujące pasma charakterystyczne:

1524  $\text{cm}^{-1}$ , 1599  $\text{cm}^{-1}$  (C=N w pierścieniu), 3333  $\text{cm}^{-1}$  (-NH), 1181  $\text{cm}^{-1}$  (C-N), 2961  $\text{cm}^{-1}$ , 1387  $\text{cm}^{-1}$  (-OH), 1455  $\text{cm}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>), 1085  $\text{cm}^{-1}$  (-C-OH).

## Otrzymywanie etanoloaminometylomelamin

Synteza etanoloaminometylomelamin [por. równ. (5)] stanowi dobrze znaną reakcję aldehydów z aminami (reakcja Mannicha). Ruchliwy atom wodoru przy ato-

mie azotu np. dietanoloaminy reaguje z aktywną grupą -CH<sub>2</sub>OH, odszczepiając cząsteczkę wody.

W celu ustalenia przebiegu reakcji otrzymywania TDEAMM przeprowadzono próbę syntezy TDEAMM "na sucho" tzn. reakcją THMM w stanie stałym (a nie w postaci roztworu wodnego) z DEA.

Wyeliminowanie wody z surowców było konieczne w celu prawidłowego ustalenia mechanizmu reakcji, w której woda powinna wydzielać się. Jej obecność w produkcie reakcji byłaby więc niezbitym dowodem słuszności naszych rozważań dotyczących przebiegu reakcji otrzymywania TDEAMM.

Aby przekonać się, czy w trakcie reakcji rzeczywiście wydziela się woda i w jakiej ilości, zastosowano wariant II syntezy TDEAMM. Stwierdzono, że zawartość wody w produkcie wyniosła 9,5% (przed reakcją mieszanina nie zawierała wody), co stanowi 93% wydajności teoretycznej. Gdyby w produkcie nie stwierdzono wody, należałoby wnioskować, że nastąpiło jedynie fizyczne rozpuszczenie THMM w DEA. Jednak fakt niemal ilościowej obecności wody w produkcie jest dowodem słuszności zaproponowanego przebiegu reakcji wg równania (5).

Przeprowadzono rozmaite warianty reakcji THMM z różnymi aminoalkoholami, z zastosowaniem różnych stosunków reagentów. Celem było otrzymanie produktów ciekłych (a więc nieusieciowanych), wygodnych w użyciu, łatwo mieszających się ze składnikami mieszaniny polioloowej oraz zawierających grupy metyloolowe -CH<sub>2</sub>OH zdolne do reakcji z izocyjanianami.

Wyniki doświadczeń zawiera tabela 1.

T a b e l a 1. Skład mieszanin reakcyjnych i postać otrzymanego produktu

T a b l e 1. The composition of reaction mixtures and the products obtained

Lp.	THMM		Etanoloaminy		N-metyloetanoloaminy		Dietanoloaminy		Produkt
	mol	g	mol	g	mol	g	mol	g	
1	1	216	—	—	—	—	1	105	stały
2	1	216	—	—	—	—	2	210	ciekły
3	1	216	—	—	—	—	3	315	ciekły
4	1	216	1	61	—	—	—	—	stały
5	1	216	2	122	—	—	—	—	stały
6	1	216	3	183	—	—	—	—	stały
7	1	216	—	—	1	74	—	—	stały
8	1	216	—	—	2	148	—	—	ciekły
9	1	216	—	—	3	222	—	—	ciekły

Jedynie w przypadku próbek 2, 3, 8 i 9 otrzymano ciekłe, klarowne i bezbarwne produkty. W pozostałych przypadkach podczas ochładzania mieszanin reakcyjnych zaobserwowano wydzielanie się białego osadu. Prawdopodobnie tworzyły się wówczas produkty usieciowane. W przypadku próbek 1 i 7 tworzenie się osadu było zapewne spowodowane reakcją grup hydroksymetylowych między sobą (zbyt mały stopień ich za-

blokowania zaledwie 1 molem odpowiedniej etanoloaminy). W przypadku próbek 4—6 powstały wyłącznie produkty stałe. Było to spowodowane tym, że etanoloamina ma dwa reaktywne atomy H, co może nawet spowodować utworzenie produktów wielkocząsteczkowych.

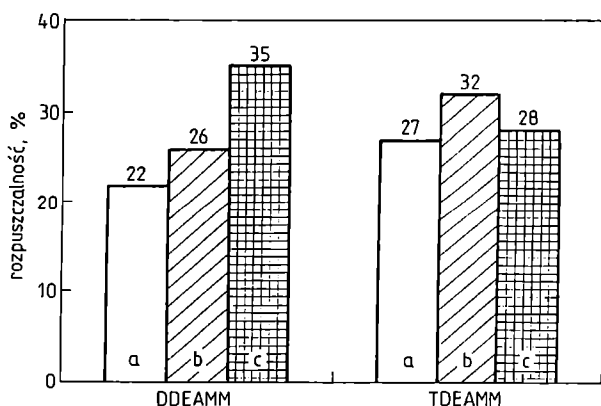
Na przykładzie próbek 2, 3, 8 i 9 widać, że dodatek 2 lub 3 moli odpowiedniej etanoloaminy blokuje reakcję prowadzącą do powstania produktów usieciowanych i pozwala na otrzymanie produktów ciekłych. Celem doświadczenia było uzyskanie ciekłych produktów z uwzględnieniem ich niższego kosztu oraz bezwonności; z tego punktu widzenia najkorzystniejsze są próbki 2 i 3.

T a b e l a 2. Charakterystyka DDEAMM i TDEAMM  
T a b l e 2. Characteristics of DDEAMM and TDEAMM

Właściwość	DDEAMM	TDEAMM
Ciężar cząsteczkowy	390,0	477,0
Liczba hydroksylowa	863,0	706,0
Zawartość azotu, %	28,7	26,4
Zawartość węgla, %	43,1	45,3
Zawartość wodoru, %	7,7	8,2

W tabeli 2 podano niektóre właściwości di(dietanoloaminometylo)melaminy (DDEAMM — próbka 8 z tabeli 1) i tri(dietanoloaminometylo)melaminy (TDEAMM — próbka 9 z tabeli 1).

Na kolejnym etapie pracy oznaczono rozpuszczalność w temp. 20°C trzech reaktywnych antypirenow typu polioli bromowych: 2,3-dibromo-2-buteno-1,4-diolu (DBBD), glikolu dibromoneopentylowego (DBNPG) oraz alkoholu tribromoneopentylowego (TBNPA) w DDEAMM i TDEAMM [5]. Wyniki tych oznaczeń ilustruje rys. 2.



Rys. 2. Rozpuszczalność wybranych reaktywnych antypirenow bromowych w DDEAMM i TDEAMM w temp. 20°C; rodzaj polioliu: a) DBBD, b) DBNPG, c) TBNPA (znaczenie symboli w tekście)

Fig. 2. Solubility of selected reactive bromine flame retardants in DDEAMM and TDEAMM at 20°C: a) DBBD, b) DBNPG, c) TBNPA (for symbols see text)

Z rysunku 2 wynika, że rozpuszczalność DBBD, DBNPG i TBNPA w opisywanych tu antypirenach azotowych wynosi 22—35%. Zależy ona w istotny sposób od budowy związków bromowych. DBBD różni się budową od DBNPG i TBNPA tym, że zawiera on usztywniające wiązanie podwójne, które uniemożliwia swobodną rotację atomów w cząsteczce, natomiast możliwość rotacji pojedynczego wiązania między atomami w dwóch pozostałych związkach jest prawdopodobnie przyczyną ich lepszej rozpuszczalności.

Zatem reaktywne antypireny otrzymane z melaminy (DDEAMM i TDEAMM) dobrze rozpuszczają reaktywne antypireny bromowe i można ich mieszaniny użyć do uniepalniania poliuretanów.

### Otrzymywanie fosforanów etanoloaminometylomelamin

W celu wzmocnienia uniepalniającego działania otrzymanych antypirenow azotowych podjęliśmy próby otrzymania ciekłych fosforanów DDEAMM i TDEAMM. Ze względu na zasadowy charakter omawianych antypirenow azotowych (opartych przecież na dwóch aminach — melaminie i etanolomelaminie) możliwe jest otrzymanie produktów typu soli ze związkami o charakterze kwasowym, np. z kwasem *o*-fosforowym.

O słuszności mechanizmu zaproponowanego w równaniu (6) świadczy zaobserwowane przez nas zjawisko zmniejszania się wartości pH w miarę przebiegu reakcji kwasu fosforowego z etanoloaminami oraz silne ogrzewanie się mieszaniny reakcyjnej (doskonale znane w przypadku tworzenia się soli).

Ewentualna konkurencyjna reakcja powstawania estrów jest mało prawdopodobna, ponieważ kwas fosforowy jest kwasem średniej mocy, a sama reakcja przebiega w obecności dużych ilości wody (w mieszaninie reakcyjnej znajduje się ok. 50% wody), co uniemożliwia przesunięcie jej równowagi w kierunku tworzenia estrów.

T a b e l a 3. Stałe dysocjacji kwasu *o*-fosforowego  
T a b l e 3. *o*-Phosphoric acid dissociation constants

$K_{a1}$	$pK_{a1}$	$K_{a2}$	$pK_{a2}$	$K_{a3}$	$pK_{a3}$
$7,52 \cdot 10^{-3}$	2,12	$6,23 \cdot 10^{-9}$	7,21	$2,2 \cdot 10^{-13}$	12,67

Z wartości stałych dysocjacji kwasu *o*-fosforowego (tabela 3) wynika, że prawdopodobnie reaguje on z TDEAMM wyłącznie za pośrednictwem jednego protonu. Jak widać bowiem z tabeli 3, druga stała dysocjacji kwasu *o*-fosforowego jest aż o 6, a trzecia aż o 10 rzędów wartości mniejsza od pierwszej stałej dysocjacji. Pierwszy proton w  $H_3PO_4$  znacznie łatwiej odszczepia się więc od cząsteczki tego kwasu niż pozostałe.

Reakcje TDEAMM i DDEAMM z kwasem *o*-fosforowym prowadziliśmy w rozmaitych warunkach, zmie-

nając kolejność wprowadzania i wzajemny stosunek reagentów, czas oraz temperaturę. Po wstępnym ustaleniu parametrów czasowo-temperaturowych przeprowadzono serię doświadczeń, które miały na celu wytypowanie najkorzystniejszego sposobu prowadzącego do otrzymania ciekłych produktów. Odpowiednie warunki zawiera tabela 4.

**T a b e l a 4.** Skład mieszanin reakcyjnych w syntezach nowych antypirenów azotowo-fosforowych oraz postać produktu reakcji T a b l e 4. The composition of the reaction mixtures used to prepare new nitrogen—phosphorus flame retardants and the product obtained

Lp.	DDEAMM		TDEAMM		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85-proc.)		Pro- dukt
	mol	g	mol	g	mol	g	
1	0,1	60	—	—	0,1	11,5	stały
2	0,1	60	—	—	0,2	23,0	stały
3	0,1	60	—	—	0,3	34,5	stały
4	—	—	0,1	70	0,1	11,5	ciekły
5	—	—	0,1	70	0,2	23,0	ciekły
6	—	—	0,1	70	0,3	34,5	ciekły

Tak więc w próbach 1—3 nie udało się otrzymać produktów ciekłych. Widocznie nastąpiła tu wzajemna kondensacja niezwiązanych z dietanoloaminą grup -CH<sub>2</sub>OH (zawartych w DDEAMM); doprowadziła ona do powstania nierozpuszczalnych, usieciowanych produktów. W wyniku syntez 4—6 uzyskano pożądane ciekłe produkty. W tym bowiem wypadku w TDEAMM nie występują wolne grupy -CH<sub>2</sub>OH, co uniemożliwia jakąkolwiek kondensację.

Postępując w sposób opisany w części doświadczalnej otrzymuje się ciekłe mono-, di- i trifosforany TDEAMM, które mogą służyć jako doskonałe, reaktywne antypireny fosforowo-azotowe do pianek poliuretanowych.

Niektóre właściwości tak uzyskanych antypirenów przedstawia tabela 5.

**T a b e l a 5.** Wybrane właściwości nowych, ciekłych antypirenów azotowo-fosforowych

**T a b l e 5.** Selected property data on new nitrogen—phosphorus liquid flame retardants

Właściwość	Monofosforan TDEAMM	Difosforan TDEAMM	Trifosforan TDEAMM
Ciężar cząsteczkowy	575,0	673,0	771,0
Zawartość azotu, %	21,9	18,7	16,3
Zawartość fosforu, %	5,4	9,5	12,1
Zawartość węgla, %	37,6	32,1	28,0
Zawartość wodoru, %	7,3	6,7	6,2

### Rozpuszczalność antypirenów w polioliach

Na kolejnym etapie pracy określiliśmy rozpuszczalność nowo otrzymanych antypirenów azotowych i azotowo-fosforowych w typowych polioliach stosowanych

do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych. Sprawdzone w ten sposób, czy nadają się one do jednoskładnikowych przedmieszek polioliowych stosowanych w układach poliuretanowych.

Celem tej części pracy było wytypowanie polioliu, w którym otrzymane antypireny rozpuszczałyby się bez ograniczeń, a więc tworzyłyby układ jednofazowy.

**T a b e l a 6.** Rozpuszczalność wybranych nowych antypirenów w polioliach do sztywnych pianek poliuretanowych

**T a b l e 6.** Solubility of new flame retardants in polyols used to make rigid polyurethane foams

Rodzaj "Rokopolu"	Rozpuszczalność <sup>1)</sup>		
	TDEAMM	monofosforan TDEAMM	difosforan TDEAMM
"RF 55"	+/-	+/-	+/-
"RF 150"	-	-	-
"RF 170"	+	-	-
"RF 188"	+	-	-
"RF 551"	+	+	+
"TD 34"	+	+/-	+
"TT"	+	+	-
"PT 44"	-	+	-
"LM 3"	+	+	+

<sup>1)</sup> + rozpuszczalny, - nierozpuszczalny, +/- częściowo rozpuszczalny.

Stwierdzono (tabela 6), że w przypadku dwóch polioli, tj. "Rokopolu 551" i "Rokopolu LM3" rozpuszczalność nowo otrzymanych antypirenów jest nieograniczona i dlatego one właśnie najlepiej nadają się do otrzymywania przedmieszek polioliowych.

Oceny otrzymanych związków azotowych i azotowo-fosforowych jako niepalniaczy do pianek poliuretanowych zostaną przedstawione w następnej części artykułu.

### PODSUMOWANIE

— Opracowano warunki syntezy ciekłych, reaktywnych antypirenów na podstawie melaminy. Antypireny azotowe tego typu można otrzymać w wyniku reakcji trihydroksymetylomelaminy z dietanoloaminą lub *N*-metyloetanoloaminą użytych w stosunku molowym 1:2 albo 1:3, natomiast antypireny azotowo-fosforowe powstają w reakcji tri(dietanoloaminometylo)melaminy z kwasem *o*-fosforowym zastosowanych w stosunku molowym od 1:1 do 1:3.

— Metoda wytwarzania antypirenów azotowych i azotowo-fosforowych jest w pełni ekologiczna (brak odpadów w ściekach).

— Rozpuszczalność reaktywnych antypirenów bromowych DBBD, DBNPG oraz TBNPA w reaktywnych antypirenach azotowych wynosi 22—35%, co umożliwia otrzymywanie z nich homogenicznych mieszanin, które można wspólnie wykorzystać.

— Nowootrzymane reaktywne antypireny azotowe i azotowo-fosforowe rozpuszczają się bez ograniczeń w "Rokopolach LM3" oraz "RF 551" używanych jako poliiole do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych. Mogą one być więc składnikami homogenicznych przedmieszek polioliowych.

#### LITERATURA

1. Wirpsza Z.: *Polimery* 1995, **40**, 208.
2. Wirpsza Z.: "Poliuretany — chemia, technologia, zastosowanie", WNT, Warszawa 1991.
3. Lubczak J., Chmiel E.: *Polimery* 1990, **35**, 194.
4. Lubczak J.: *Polimery* 1995, **40**, 509.
5. Lubczak J.: "Nowe, polieterole s-triazynowe otrzymywane z bis(metoksymetylo)-melaminy i oksiranów", Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk, materiały S-12, P-3, 1997.
6. Ionescu M., Mihalache I., Zugravu V., Mihai S.: *Cellular Polym.* 1994, **13**, 57.
7. Brzozowski Z., Pietruszka N., Stankiewicz R., Gajewski J.: *Polimery* 1998, **43**, 253.
8. *Polskie zgł. pat.* 324 585 (1998).
9. *Polskie zgł. pat.* 324 586 (1998).
10. Brzozowski Z. K., Szymańska E., Kijeńska D., Pietruszka N.: *Polym. Plast. Technol. & Eng.* 1998, **37**, 437.
11. Eberius E.: Monographien zu "Angewandte Chemie" und "Chemie-Ingenieur-Technik", Nr 65, Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1958.

Otrzymano 26 I 1999 r.

---

### Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, wyłącznie w języku angielskim, krótkie (3—4 strony maszynopisu i ewentualnie 2—3 rysunki lub tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku, co oznacza, że pojawią się one w czasopiśmie w okresie nieprzekraczającym 5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję.