

NORBERT PIETRUSZKA^{*)},
ZBIGNIEW BRZOZOWSKI^{**)}, LESZEK ŻABSKI^{***)}

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

CZ. II. ZASTOSOWANIE DO ELASTYCZNYCH PIANEK POLIURETANOWYCH^{***)}

A NEW GROUP OF LIQUID REACTIVE NITROGEN AND NITROGEN-PHOSPHORUS FLAME RETARDANTS FOR SELF-EXTINGUISHING POLYURETHANE EXPANDED POLYMERS. PART. II. APPLICATIONS TO FLEXIBLE POLYURETHANE FOAMS

Summary — A method is described to produce self-extinguishing flexible polyurethane foams (PTPUR) containing new liquid reactive nitrogen-phosphorus flame retardants based on melamine. Selected property data of the foams are given. Since the nitrogen flame retardants produce an autocatalytic effect, PTPUR can be prepared with only minor amounts of a catalyst or none. Thus the toxic and volatile amine catalysts can be eliminated. Sodium lauryl sulfate (Table 1) proved to be the best surfactant to prepare PTPUR containing the new nitrogen and nitrogen-phosphorus flame retardants (Table 1). The density of PTPUR was 32–70 kg/m³. The oxygen index of the resulting PTPUR rose from 19.5 to 23.1% (no bromine compounds) (Tables 2, 3) and to 24.9% (with bromine compounds added) (Table 5) and the flammability of the PTPUR measured in terms of the length of burnt sample fell from 150 to 28 mm (Table 5). Organotin catalysts are antagonistic to bromine compounds and suppress their effectivity; their amounts should not exceed 1%. In most cases, the PTPUR were harder as the proportion of the flame retardants was increased in the polyol mixture. A drawback to the flame retardants is the PTPUR plastics strain that rises as the proportion of the flame retardants is increased (Tables 2–5).

Key words: reactive nitrogen and nitrogen-phosphorus flame retardants, flexible polyurethane foams, foam properties.

Celem pracy stanowiącej przedmiot serii naszych artykułów było sprawdzenie możliwości zastosowania nowo opracowanej grupy reaktywnych, ciekłych antypirenowych i azotowo-fosforowych do wytwarzania poliuretanowych tworzyw piankowych. Szczegółowe omówienie przyczyn, które skłoniły nas do podjęcia tego tematu, zamieściliśmy w [1], a obecnie zajęliśmy się wpływem otrzymanych antypirenowych na wybrane właściwości elastycznych pianek poliuretanowych.

Badania tego zagadnienia przeprowadziliśmy we współpracy z Zakładem Badawczym Interrokita Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym.

^{*)} Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Fizycznej Polimerów i Tworzyw Specjalnych, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa.

^{**)} Interrokita, Spółka z o.o., ul. Sienkiewicza 11, 56-120 Brzeg Dolny.

^{***)} Cz. I. — por. [1].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— “Rokopol M 111” (c.cz. 6000) — Zakłady Chemiczne Rokita w Brzegu Dolnym.

— Dietanoloamina (DEA) — producent j.w.

— Modyfikowany diizocyjanian difenylometanu o nazwie “Suprasec X 2412” — ICI, W. Brytania.

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

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

— Tri(dietanoloaminometylo)melamina (TDEAMM), zawartość wody 3–4%, skład elementarny: %C—45,3, %N—26,4, %H—8,2 — Politechnika Warszawska.

— Difosforan tri(dietanoloaminometylo)melaminy (DFTDEAMM), zawartość wody 3–4%, skład elemen-

tamy: %C—32,1, %N—18,7, %P—9,5, %H—6,7 — Politechnika Warszawska.

— Dilaurylian dibutylocyny "Kosmos 19", oktanian cyny "Kosmos 29" oraz katalizatory aminowe "BL11" i "Polycat 79" — Goldschmidt, Niemcy.

— Krzemooorganiczne środki powierzchniowo czynne (SPC) "SR-321", "Poliurax 3001", "SC-232", "L3001", "XF-125-85" — Witco, USA.

— Laurylosiarczan sodu (również SPC) "Empicol LZ/D" — Albright & Wilson, W. Brytania.

Otrzymywanie poliuretanowych tworzyw piankowych

Do pojemnika z tworzywa sztucznego pojemności 0,5 dm³ wprowadzano odpowiednie ilości poliolu, katalizatorów, środka powierzchniowo czynnego, poroforu i antypirenu. Po wymieszaniu całości mieszadłem laboratoryjnym dodawano odpowiednią porcję izocyjanianu, szybko mieszano w ciągu 10 s, a następnie mieszaninę przelewano do drewnianej formy o wymiarach 20x20x20 cm, wyłożonej folią PE. Po spienieniu układu reakcyjnego i jego utwardzeniu, otrzymane tworzywo wyjmowano z formy i poddawano badaniom.

Metody badań

— Oznaczanie czasu kremowania polega na pomiarze czasu upływającego od chwili zmieszania surowców do uzyskania przez mieszaninę reakcyjną konsystencji kremu.

— Czas wzrostu oznacza czas upływający od początkowej chwili wzrostu objętości mieszaniny reakcyjnej do zakończenia tego procesu.

— Oznaczanie gęstości pozornej wg PN-77/C-05012/03.

— Oznaczanie odkształcenia trwałego wg PN-77/C-05012/10.

— Oznaczanie zdolności samogaśnięcia wg PN-88/C-89297.

— Oznaczanie prędkości rozprzestrzeniania się płomienia wg PN-78/C-05012.

— Oznaczanie palności wg ASTM D-1692.

— Badanie zapalności metodą wskaźnika tlenowego wg PN-76/C-89020 (ASTM D-2863).

— Oznaczanie twardości wg PN-77/C-05012/08.

— Zdjęcia mikroskopowe pianek poliuretanowych wykonano elektronowym mikroskopem skaningowym, typ: ISCh-B5, prod. JEOL, Japonia.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przystępując do obecnej serii badań spodziewaliśmy się, że użycie opracowanych uprzednio reaktywnych antypirenow zapewni elastycznym, piankowym tworzywom poliuretanowym (PTPUR) właściwości samogaśnące, nie pogarszając przy tym w istotny sposób in-

nych ich właściwości użytkowych, jak ma to miejsce w przypadku antypirenow niereaktywnych [1—11]. W ramach tych badań określiliśmy wpływ różnych środków powierzchniowo czynnych oraz rozmaitych antypirenow na właściwości takich pianek.

Wpływ środków powierzchniowo czynnych

W celu wybrania najlepszego środka powierzchniowo czynnego (SPC), dającego powtarzalne wyniki podczas otrzymywania elastycznych poliuretanowych tworzyw piankowych, sporządzono serię mieszanin o składach zamieszczonych w tabeli 1.

Tabela 1. Skład mieszanin reakcyjnych oraz wygląd elastycznych PTPUR

T a b l e 1. Reaction mixture composition and appearance of flexible PTPUR

Składniki, g	Numer pianki				
	1	2	3	4	5
"Rokopol M 111"	100	100	100	100	100
"Suprasec X 2412"	90	90	90	90	90
"Kosmos 19"	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Woda	4	4	4	4	4
Rodzaj SPC					
Laurylosiarczan sodu	1	—	—	—	—
"SR 321"	—	1	—	—	—
"L 3001"	—	—	1	—	—
"SC 232"	—	—	—	1	—
"Poliurax 3001"	—	—	—	—	1
Wygląd pianki	zgodny z normą	skurczona	skurczona	skurczona	skurczona

Z zastosowanych SPC tylko laurylosiarczan sodu zapewnia otrzymanie elastycznych pianek PUR zgodnych z istniejącymi normami (brak skurczu — pianka 1, tabela 1). W pozostałych przypadkach obserwowano co prawda powstawanie początkowo takich samych pianek jak pianka 1, ale w miarę stygnięcia kurczyły się one. Po upływie 24 h pianki 2—5 skurczyły się o ok. 40—60%, nie nadawały się więc do dalszych badań. Wyłącznie laurylosiarczan sodu powoduje powstawanie charakterystycznej dla elastycznych PTPUR otwartokomórkowej struktury porów, pozostałe zaś SPC — zamkniętokomórkowej. W efekcie, pianki 2—5 najpierw prawidłowo rosną i spieniają się wskutek ogrzewania się mieszaniny reakcyjnej oraz wydzielania CO₂, ale ze względu na obecność zamkniętych komórek, kurczą się podczas chłodzenia. Ta deformacja pianek jest spowodowana znacznym zmniejszeniem się ciśnienia gazu w komórkach, czego nie wytrzymują słabe ścianki elastycznej pianki.

W dalszych doświadczeniach używaliśmy więc wyłącznie laurylosiarczanu sodu, który okazał się najwłaściwszym SPC do otrzymywania elastycznych PTPUR.

Wpływ różnych uniepalniaczy

Tri(dietanoloaminometylo)melamina (TDEAMM)

TDEAMM, związek zawierający 26,4% azotu, powinien jako reaktywny antypiren zmniejszyć palność elastycznych PTPUR [12, 13].

Sporządzono serię mieszanin o składach zamieszczonych w tabeli 2, w której podano również najważniejsze właściwości otrzymanych tworzyw piankowych. TDEAMM, zawierająca pierścień melaminy, działa autokatalitycznie. Z tego względu zwiększając ilość TDEAMM należy zmniejszyć zawartość innych katalizatorów ("Kosmosu 19", w tabeli 2), aby utrzymać war-

Tabela 2. Skład i właściwości elastycznych PTPUR uniepalnianych TDEAMM
Table 2. Composition and property data of TDEAMM-flame retarded flexible PTPUR

Składniki, g	Numer pianki				
	1	2	3	4	5
"Rokopol M 111"	100	90	80	70	60
TDEAMM	—	10	20	30	40
"Suprasec X 2412"	90	125	142	159	175
"Kosmos 19"	1,00	0,075	0,05	0,03	0,03
Laurylosiarczan sodu	1	1	1	1	1
Woda	4	3	2	2	1,5
Właściwości					
Czas kremowania, s	46	26	24	25	21
Czas wzrostu, s	148	48	38	70	64
Gęstość pozorna, kg/m ³	42,2	39,4	44,9	40,0	50,0
Twardość, N	202,0	111,0	195,0	168,0	400,0
Odształcenie trwale, %	8,9	25,1	23,8	37,2	50,2
Palność wg ASTM D-1692					
L _p , mm	150	150	150	34	67
V _p , mm/s	1,3	1,4	0,9	1,0	1,4
Wskaźnik tlenowy	19,5	topi się	topi się	topi się	topi się

tości czasu kremowania i wzrostu w pożądanym zakresie: czas kremowania < 1 min, czas wzrostu < 4 min. Z zawartych w tabeli 2 danych dotyczących badania palności wg ASTM D-1692 wynika, że użycie TDEAMM w ilości przynajmniej 30% w stosunku do mieszaniny polioliowej pozwala na otrzymanie pianek o właściwościach samogasnących (wyraźne zmniejszenie wartości L_p). W przypadku próbek 2—5 nie udało się określić wskaźnika tlenowego, gdyż topiły się one podczas analizy, co jest zresztą częstym zjawiskiem w odniesieniu do elastycznych PTPUR.

Z tabeli 2 wynika również, że gęstość uzyskanych pianek jest zadowalająca, tj. wynosi 39,4—50 kg/m³ (za gęstość zadowalającą uważamy gęstość < 100 kg/m³). Ze względu na 3—4-proc. zawartość wody w TDEAMM, w kolejnych próbach 2—5 ze zwiększoną zawartością TDEAMM konieczne było zmniejszanie ilości wody, którą dodawano jako porofor, w celu uzyskania porównywalnej gęstości pianek. W taki sam

sposób postępowano w następnych seriach doświadczeń, z zastosowaniem innych uniepalniaczy.

Twardość otrzymanych pianek zawierających 10—30% TDEAMM w mieszaninie polioliowej jest mniejsza niż twardość pianki otrzymanej bez użycia TDEAMM. Twardość pianki o zawartości 40% TDEAMM jest dwukrotnie większa niż w przypadku pianki bez TDEAMM. Jest to prawdopodobnie spowodowane m.in. większą gęstością tej pierwszej oraz zawartością pochodzących z TDEAMM segmentów sztywnych.

Dodatek TDEAMM powoduje również zwiększenie odształcenia trwałego otrzymywanych pianek (por. tabela 2). Warto też zauważyć, że do otrzymania pianek przedstawionych w tabeli 2 nie użyto w ogóle katalizatorów aminowych, które są lotne i bardzo szkodliwe dla zdrowia, a jedynie minimalnych ilości katalizatora cynoorganicznego ("Kosmos 19"), głównie w celu polepszenia struktury pianek. Wspomniane już autokatalityczne działanie TDEAMM wywiera wpływ na reakcję izocyjanianu z wodą i grupami OH.

Difosforan tri(dietanoloaminometylo)melaminy (DFTDEAMM)

DFTDEAMM, zawierający 18,7% azotu i 9,5% fosforu, powinien zmniejszyć palność pianek w większym stopniu niż TDEAMM, ze względu na synergiczny efekt oddziaływania N i P [13, 14]. Należy przy tym uwzględnić fakt, że DFTDEAMM w przeciwieństwie do TDEAMM, nie tylko nie wywiera wpływu autokatalitycznego, lecz hamuje reakcję grup izocyjanianowych. Dlatego też zwiększając ilość tego związku, należy jednocześnie wprowadzać większą ilość katalizatora — "Kosmosu 19".

Sporządzono zatem serię mieszanin o składach zamieszczonych w tabeli 3; w tabeli tej podano również najważniejsze właściwości otrzymanych tworzyw piankowych. Jak widać, użycie DFTDEAMM w ilości co najmniej 20% w stosunku do mieszaniny polioliowej pozwala na otrzymanie pianek o właściwościach samogasnących — por. wartość wskaźnika tlenowego — WT. W przypadku pianki zawierającej 10% DFTDEAMM nie udało się niestety określić WT, gdyż próbka stopiła się podczas wykonywania oznaczania. Inne testy palności (ASTM D-1692) również dowiodły, że użyty antypiren dobrze spełnia swoją rolę. Z tabeli 3 wynika, że gęstość uzyskanych pianek jest zadowalająca (32,7—43,7 kg/m³).

Twardość pianki zawierającej 10% i 20% DFTDEAMM w mieszaninie polioliowej jest znacznie mniejsza niż twardość pianki otrzymanej bez DFTDEAMM. W przypadku zawartości 30% DFTDEAMM twardość osiąga wartość zbliżoną do twardości pianki bez DFTDEAMM, a gdy zawartość DFTDEAMM wynosi 40%, zwiększa się ona o połowę w stosunku do pianki bez DFTDEAMM.

Wprowadzenie DFTDEAMM powoduje zwiększenie odształcenia trwałego otrzymywanych pianek. Jest to zrozumiałe, gdyż segment sztywny w postaci antypire-

Tabela 3. Skład i właściwości elastycznych PTPUR uniepalnianych DFTDEAMM

Tabela 3. Composition and property data of DFTDEAMM-flame retarded flexible PTPUR

Składniki, g	Numer pianki				
	1	2	3	4	5
"Rokopol M 111"	100	90	80	70	60
DFTDEAMM	—	10	20	30	40
"Suprasec X 2412"	90	100	100	110	110
"Kosmos 19"	1,0	2,0	4,0	4,0	4,0
Laurylosiarczan sodu	1	1	1	1	1
Woda	4	3,5	2,5	1,5	0,5
Właściwości					
Czas kremowania, s	46	40	58	44	38
Czas wzrostu, s	148	140	144	122	112
Gęstość pozorna, kg/m ³	42,2	43,7	35,7	32,7	35,1
Twardość, N	202,0	115,0	131,0	195,0	325,0
Odształcenie trwale, %	8,9	14,6	42,6	29,8	46,0
Palność wg ASTM D-1692					
L _p , mm	150	140	74	57	65
V _p , mm/s	1,3	1,2	0,8	0,8	1,1
Wskaźnik tlenowy	19,5	topi się	22,7	22,9	23,1

nu z pierścieniem melaminy zmniejsza elastyczność pianek, a tym samym zdolność do powrotu po odkształceniu.

DFTDEAMM skutecznie więc przyczynia się do zmniejszenia palności elastycznych, samogasnących pianek PUR. Właściwości elastycznych PTPUR są zadowalające (niekorzystny jest jedynie wzrost odształcenia trwałego) i świadczą o tym, że można uzyskać efekt samogaśnięcia nawet bez użycia związków bromowych.

Układ DFTDEAMM + alkohol tribromoneopentylowy (TBNPA)

Dodatek antypirenu bromowego powinien wzmocnić efekt samogaśnięcia pianek PUR. Wybraliśmy zatem najlepiej rozpuszczalny w "Rokopolu M 111" związek bromu — alkohol tribromoneopentylowy, tj. 2,2-di(bromometylo)-3-bromo-1-propanol [13, 15—21].

Odpowiednie dane dotyczące pianek zawierających taki układ (stała, wynosząca 25% zawartość TBNPA + zmienne ilości DFTDEAMM) zostały przedstawione w tabeli 4. Użycie DFTDEAMM w ilości co najmniej 20% wraz z 25% TBNPA pozwala więc na otrzymanie pianek samogasnących o zwiększonej wartości wskaźnika tlenowego. W przypadku pianek z 10- i 30-proc. zawartością DFTDEAMM w mieszaninie polioliowej (stała zawartość TBNPA) nie udało się określić WT, gdyż próbki te topiły się podczas oznaczania. Z tabeli 4 wynika, że 25-proc. dodatek TBNPA w niewielkim stopniu wpływa na zmianę WT pianek PUR, co jest dosyć zaskakujące. Spodziewaliśmy się bowiem, że obecność związku bromu w istotny sposób przyczyni się do wzrostu wskaźnika tlenowego. Prawdopodobnie stosunkowo duża zawartość związku cyny (z katalizatora "Kosmos 19")

Tabela 4. Skład i właściwości elastycznych PTPUR uniepalnianych układem DFTDEAMM + TBNPA

Tabela 4. Composition and property data of (DFTDEAMM + TBNPA)-flame retarded flexible PTPUR

Składniki, g	Numer pianki				
	1	2	3	4	5
"Rokopol M 111"	100	90	80	70	60
DFTDEAMM	—	10	20	30	40
"Suprasec X 2412"	90	110	110	120	120
TBNPA	—	25	25	25	25
"Kosmos 19"	1,0	3,0	4,0	4,0	4,0
Laurylosiarczan sodu	1	1	1	1	1
Woda	4,0	3,5	2,5	1,5	0,5
Właściwości					
Czas kremowania, s	46	65	56	41	36
Czas wzrostu, s	148	278	139	123	116
Gęstość pozorna, kg/m ³	42,2	56,5	70,6	42,0	36,8
Twardość, N	202,0	215,0	133,0	282,0	—
Odształcenie trwale, %	8,9	35,4	46,0	48,3	49,7
Palność wg ASTM D-1692					
L _p , mm	150	150	140	76	51
V _p , mm/s	1,3	0,7	0,4	0,7	0,7
Wskaźnik tlenowy	19,5	topi się	21,9	topi się	23,4

wywarła hamujący wpływ na proces samogaśnięcia (efekt antagonistyczny).

Z tabeli 4 wynika także, że gęstość uzyskanych pianek jest jeszcze zadowalająca (36,8—70,6 kg/m³). Twardość pianki zawierającej 20% DFTDEAMM jest mniejsza, zaś pozostałych pianek (o zawartości 10% i 30% DFTDEAMM) większa niż twardość pianki bez DFTDEAMM.

Dodatek DFTDEAMM (wobec stałej zawartości TBNPA) powoduje zwiększenie odształcenia trwałego pianek. Jest ono w przypadku pianek zawierających układ DFTDEAMM + TBNPA większe niż w przypadku pianek z odpowiednimi ilościami samego DFTDEAMM (por. tabela 3 i 4).

Układ DFTDEAMM + 2,3-dibromo-2-buteno-1,4-diol (DBBD)

W kolejnej serii doświadczeń sprawdziliśmy, czy wspomniany uprzednio efekt antagonistyczny związków cyny w stosunku do antypirenow bromowych występuje także w przypadku użycia innego antypirenu bromowego i innego układu katalitycznego. Zmiana układu katalitycznego polegała na zmniejszeniu ilości katalizatora cynoorganicznego na rzecz katalizatorów aminowych ("BL 11" i "Polycat 79") (tabela 5). Wprowadzenie więc DFTDEAMM w ilości co najmniej 10% wraz z 10-proc. dodatkiem DBBD pozwala na otrzymanie pianek o właściwościach samogasnących. Wskazuje na to wzrost wartości wskaźnika tlenowego, przy czym warto podkreślić, że w omówionej serii doświadczeń udało się otrzymać piankę o największej z dotychczasowych wartości WT. Twardość pianek zawierających DFTDEAMM i DBBD (których gęstość od-

Tabela 5. Skład i właściwości elastycznych PTPUR uniepalnianych układem DFTDEAMM + DBBD

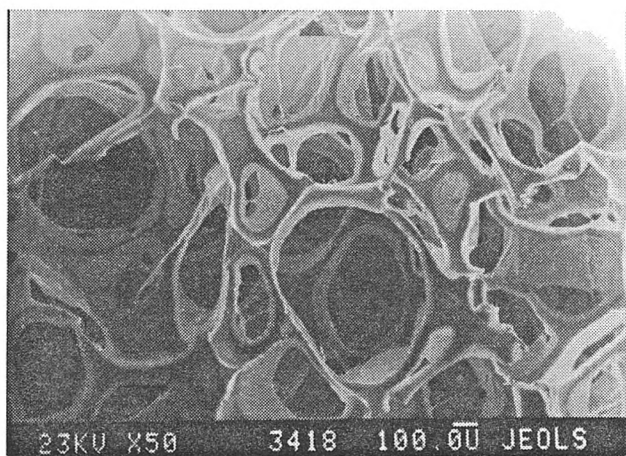
Tabela 5. Composition and property data of (DFTDEAMM + DBBD)-flame retarded flexible PTPUR

Składniki, g	Numer pianki					
	1	2	3	4	5	6
"Rokopol M 111"	100	90	80	70	60	50
DFTDEAMM	—	—	10	20	30	40
"Suprasec X 2412"	90	90	90	90	90	90
DBBD	—	10	10	10	10	10
"Kosmos 19"	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
"BL 11"	0,250	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
"Polycat 79"	0,75	0,40	0,25	0,25	0,25	0,25
DEA ^{*)}	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Laurylosiarczan sodu	1	1	1	1	1	1
Woda	4	4	3	2	1	—
Właściwości						
Gęstość pozorna, kg/m ³	47,4	60,7	50,7	43,5	47,4	47,8
Twardość, N	29,8	70,1	48,2	51,1	64,5	87,3
Palność wg ASTM D-1692						
L _p , mm	150	150	140	50	35	28
V _p , mm/s	0,8	0,8	0,6	0,6	0,5	0,5
Wskaźnik tlenowy	19,4	20,7	22,3	23,2	24,4	24,9

^{*)} Dodatkowy składnik układu katalitycznego

powiada wymaganiom) zwiększa się wraz ze wzrostem ilości DFTDEAMM.

Omawiana seria doświadczeń potwierdziła fakt, że związki cyny wpływają hamująco na proces uniepalniania PTPUR przez związki bromowe. Zmniejszenie bowiem ilości katalizatora cynoorganicznego z 4% do 0,75% na rzecz katalizatorów aminowych niejako odblokuje uniepalniające działanie związków bromu

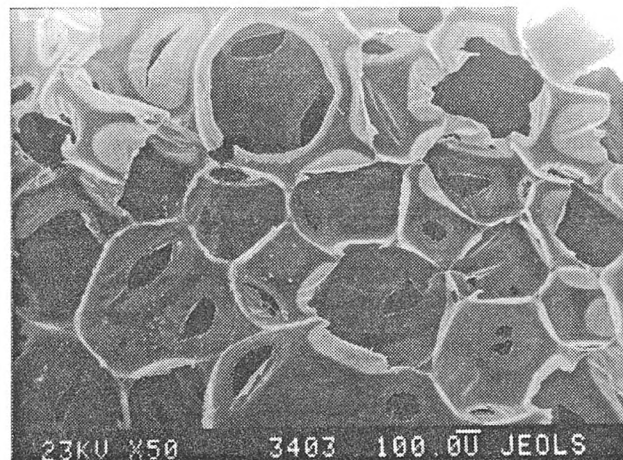


Rys. 1. Struktura elastycznej PTPUR nie zawierającej uniepalniacza, o wskaźniku tlenowym 19,5 (pianka 1, tabela 2); powiększenie 35x

Fig. 1. The SEM photomicrograph (35x) of a flexible polyurethane foam containing no flame retardant (Foam 1, Table 2), oxygen index 19.5

(DBBD). Zastosowanie 10-proc. dodatku DBBD (zawierającego przecież o 10% mniej bromu niż TBNPA) wraz z 40% DFTDEAMM pozwoliło w zmienionym układzie katalitycznym na otrzymanie pianki o wskaźniku tlenowym 24,9 (tabela 5, pianka 6), tj. większym o 1,5% niż w przypadku pianki z 25-proc. dodatkiem TBNPA i 40-proc. zawartością DFTDEAMM (tabela 4, pianka 5).

Najlepsze spośród przebadanych przez nas receptur na otrzymywanie elastycznych, samogasnących PTPUR zawiera tabela 5, odnosząca się do odpowiednio dobrego układu katalitycznego.



Rys. 2. Struktura elastycznej PTPUR o wskaźniku tlenowym 24,9 (pianka 6, tabela 5); powiększenie 35x

Fig. 2. The SEM photomicrograph (35x) of a flexible polyurethane foam, oxygen index 24.9 (Foam 6, Table 5)

Zdjęcia mikroskopowe na rys. 1 i 2 przedstawiają porównawczo strukturę elastycznych PTPUR; rys. 1 dotyczy pianki bez uniepalniacza (pianka 1 z tabeli 2), rys. 2 zaś — najlepszej z otrzymanych przez nas pianek, tj. pianki 6 z tabeli 5. Na zdjęciach tych są widoczne otwarte komórki w kształcie elipsoid lub wielokątów, charakterystyczne dla pianek elastycznych.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań nowo otrzymanych, reaktywnych antypirenów azotowych i azotowo-fosforowych prowadzą do następujących wniosków:

— Antypireny azotowe wykazują efekt autokatalityczny, umożliwiają więc otrzymywanie elastycznych PTPUR bez użycia katalizatorów, bądź tylko z niewielką ich ilością. Stosując te antypireny można zatem wyeliminować z produkcji pianek poliuretanowych toksyczne i lotne katalizatory aminowe.

— Najlepszym środkiem powierzchniowo czynnym do otrzymywania badanych elastycznych, samogasnących PTPUR okazał się laurylosiarczan sodu.

— Wskaźnik tlenowy elastycznych PTPUR zawie-

rających badane antypireny zwiększa się od 19,5 do 23,1% oraz do 24,9% (z dodatkiem antypirenu bromowego), a palność mierzona długością spalonej próbki maleje od 150 do 28 mm. Obie te właściwości zależą od ilości użytych antypirenow.

— Katalizatory cynoorganiczne wykazują efekt antagonistyczny ze związkami bromu (hamują efektywność ich działania), należy je zatem stosować w ilości nie przekraczającej 1%.

— Twardość elastycznych pianek poliuretanowych w większości przypadków wzrasta wraz ze zwiększeniem ilości antypirenow. Pewną wadą badanych antypirenow jest znaczny wzrost odkształcenia trwałego elastycznych PTPUR wraz ze zwiększaniem ilości tych antypirenow.

— Antypireny azotowe i azotowo-fosforowe, stanowiące przedmiot niniejszej pracy, doskonale nadają się więc do uniepalniania elastycznych PTPUR, które mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle meblarskim i motoryzacyjnym.

W III części artykułu zostaną zamieszczone wyniki badań dotyczących zastosowania omawianych antypirenow do otrzymywania samogasnących, sztywnych pianek poliuretanowych.

LITERATURA

- Pietruszka N., Brzozowski Z.: *Polimery* 2000, 45, 184.
- Wirpsza Z.: "Poliuretany — Chemia, technologia, zastosowanie", WNT, Warszawa 1991.
- Wirpsza Z.: *Polimery* 1995, 40, 208.
- Lesiak T., Hepter J., Pielichowski J.: *Przemysł Chem.* 1980, 59, 72.
- Lesiak T., Hepter J., Pielichowski J.: *Przemysł Chem.* 1980, 59, 267.
- Prociak A., Pielichowski J.: *Polimery* 1997, 42, 544.
- Frisch K. C.: *Polimery* 1996, 41, 193.
- Frisch K. C.: *Polimery* 1996, 41, 257.
- Błędzki A., Pawlaczyk K.: *Polimery* 1994, 39, 345.
- Lesiak T., Maciejewski L., Pielichowski J.: *Polimery* 1995, 40, 24.
- Lesiak T., Maciejewski L., Pielichowski J.: *Polimery* 1995, 40, 83.
- Polskie zgł. pat.* 324 585 (1998).
- Polskie zgł. pat.* 327 103 (1998).
- Polskie zgł. pat.* 324 586 (1998).
- Brzozowski Z. K., Pietruszka N., Gajewski J., Stankiewicz R.: *Polimery* 1998, 43, 252.
- Brzozowski Z. K., Kijeńska D., Szymańska E., Pietruszka N.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1998, 31, nr 4, 435.
- Brzozowski Z. K.: "New Flame-Retardant Polymeric Materials", materiały Konferencji APT '96, Katowice 1996.
- Brzozowski Z. K., Pietruszka N., Kijeńska D.: "New environmental friendly polyurethane foams", Gliwickie Seminarium Polimerowe "Gliwice '97", materiały seminaryjne str. 303—306, Gliwice 1997.
- Brzozowski Z. K.: "Niektóre nowe typy sztywnych pianek poliuretanowych", Międzynarodowa Konferencja Naukowa INTERPUR '95, materiały konferencyjne str. 1—4, Bydgoszcz 1995.
- Brzozowski Z. K.: "Nowe pianki poliuretanowe o zmniejszonej palności", Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, materiały zjazdu str. 123—124, Poznań 1996.
- Brzozowski Z. K., Pietruszka N., Mazur J., Kijeńska D.: "Nowe ekologiczne poliuretany", II Kongres Technologii Chemicznej, materiały kongresu tom I, str. 348—349, Wrocław 1997.

Otrzymano 26 I 1999