

JACEK LUBCZAK^{*)}, BEATA ŁUKASIEWICZPolitechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

Oligoeterole i pianki poliuretanowe z pierścieniem 1,3,5-triazynowym i atomami boru

Streszczenie — Oligoeterole z pierścieniem 1,3,5-triazynowym i atomami boru otrzymywano w reakcjach *N,N,N',N',N'',N''*-heksakis(2-hydroksyetylo)melaminy z kwasem borowym a następnie z węglanami alkilenowymi. Zbadano strukturę i właściwości fizyczne wytworzonych oligoeteroli. Uzyskane oligoeterole zastosowano do otrzymania pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej i zmniejszonej palności. Właściwości tych pianek porównano z cechami pianek otrzymywanych bezpośrednio z melaminy i węglanów alkilenowych.

Słowa kluczowe: melamina, węglany alkilenowe, kwas borowy, estryfikacja, hydroksyalkilowanie, oligoeterole, pianki poliuretanowe, właściwości.

OLIGOETHEROLS AND POLYURETHANE FOAMS WITH 1,3,5-TRIAZINE RING AND BORON ATOMS

Summary — Oligoetherols containing 1,3,5-triazine ring and boron atoms were synthesized in the reactions of *N,N,N',N',N'',N''*-hexakis(2-hydroxyethyl)melamine with boric acid, followed by reaction with alkylene carbonates. The structure and physical properties of the obtained oligoetherols were investigated. The oligoetherols were used for the preparation of polyurethane foams with improved thermal stability and reduced flammability. The properties of obtained foams were compared with those synthesized directly from melamine and alkylene carbonates.

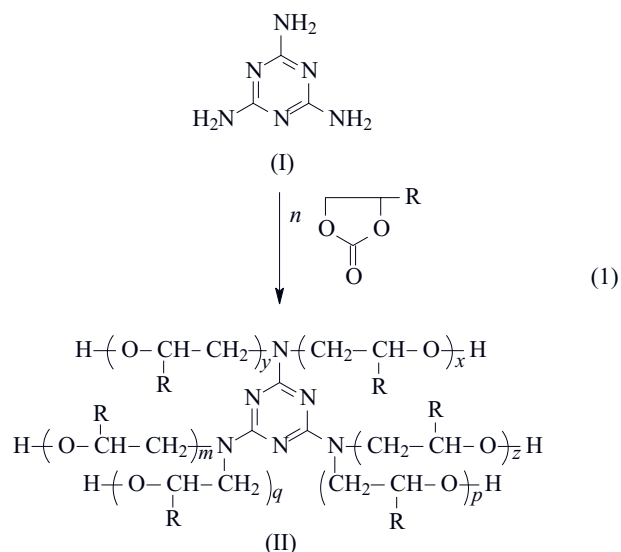
Keywords: melamine, alkylene carbonates, boric acid, esterification, hydroxyalkylation, oligoetherols, polyurethane foams, properties.

WPROWADZENIE

Najczęściej wykorzystywane węglany alkilenowe, takie jak węglan etylenu (WE) i węglan propylenu (WP), w kolejnych reakcjach następczo-równoległych reagują z melaminą [MEL (I)] tworząc jej hydroksyalkilowe pochodne [wzór (II), $x = y = z = 1$], a w nadmiarze węglanów, wynoszącym ponad 6 moli/mol MEL — oligoeterole zawierające w swej strukturze pierścień 1,3,5-triazynowy [wzór (II), $x > 1, y > 1, z > 1$] [1, 2] (równanie 1).

Wytworzone oligoeterole nadają się do otrzymywania pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej [3]. Wadą uzyskiwanych pianek jest niestety ich palność. Palność polimerów można zmniejszyć w wyniku wbudowania do ich struktury atomów, takich jak: fosfor, bor, chlor, brom lub krzem [4–6]. W literaturze patentowej opisano samogasnące pianki poliuretanowe syntezowane z mieszanek polioliol–izocyjanian, zawierających w swym składzie kwas borowy albo tlenek boru [7]. Najczęściej jednak zmniejszanie palności klasycznych pianek poliuretanowych polega na zastosowaniu różnych organicznych związków boru w mieszaninach z

poliolami, które poddaje się reakcjom z izocyjanianami i wodą [8–16]. Czupryński i współpr. zaproponowali kilka związków boroorganicznych, które można wprowadzić do struktury pianki. Były to najczęściej estry hydro-



gdzie: $x + y + z + p + q + m = n$, $R = -H, -CH_3$

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: jml@prz.rzeszow.pl

ksyalkilowe, otrzymywane w reakcjach kwasu borowego z różnymi diolami w obecności kwasu siarkowego(VI) jako katalizatora [8–11]. Badania wspomnianych autorów wykazały, że wprowadzenie atomów boru do struktury klasycznej pianki poliuretanowej wpływa na polepszenie jej niektórych właściwości użytkowych, np. zwiększa wytrzymałość na ściskanie, zmniejsza kruchość i palność, a niekiedy zwiększa odporność termiczną [8, 9]. Wydawało się, że jedną z najprostszych metod wprowadzenia boru do struktury pianki o zwiększonej odporności termicznej będzie zastosowanie do jej otrzymywania oligoeteroli zawierających w swej budowie atomy boru. Sądzono, że takie oligoeterole będzie można uzyskać w wyniku estryfikacji hydroksyalkilowych pochodnych MEL, jednym z najprostszych i najtańszych surowców zawierających bor, tj. kwasem borowym.

W niniejszej pracy zaproponowano metodę syntezy oligoeteroli zawierających atomy boru, zbadano ich strukturę i właściwości oraz zastosowano je do otrzymywania spienionych tworzyw poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej i zmniejszonej palności.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Kwas borowy, węglan potasu i dietanoloamina (cz.d.a., POCh S.A., Gliwice), melamina i chlorek cyjanurowy (cz., Merck, Niemcy), węglan etylenu (WE) i węglan propylenu (WP) (cz., Fluka, Szwajcaria), trietyloamina (cz., Avocado, Niemcy), 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (zastosowano izocyjanian zawierający izocyjaniany trójfunkcyjne w ilości 30 %, MDI, Merck, Niemcy), środek powierzchniowo czynny Silicon 5340 (cz., Houdry Hüls, USA). Środkiem spieniającym w procesie otrzymywania kompozycji poliuretanowych był ditlenek węgla wytwarzany w reakcji MDI z wodą.

Syntezy

N,N,N',N',N'',N'''-heksakis(2-hydroksyetylo)melaminę [HHEM, por. wzór (III)] otrzymano wg przepisu zawartego w pracy [17].

Wydajność 82 %; temperatura topnienia 198–199 °C; analiza elementarna: % oblicz.: C 46,15; H 7,69; N 21,53; % oznacz.: C 46,23; H 7,56; N 21,39; IR (KBr) (cm⁻¹): 3369, 3268 (OH), 2942, 2899 (CH₂), 1659, 1609, 1541, 1502 (C=N w pierścieniu) 1477, 1431 (CH₂), 1047 (OH), 785 (drżania pierścienia 1,3,5-triazynowego); ¹H NMR (d₆-DMSO) (ppm): 3,6 (24H, m, N-CH₂-CH₂-O), 4,7 (6H, s, OH); ¹³C NMR (d₆-DMSO) (ppm): 50,5 (N-CH₂), 59,5 (-CH₂-O), 156,8 (atomy C w pierścieniu 1,3,5-triazynowym).

Reakcje HHEM z kwasem borowym

Do otwartej kolby trójzcyjnej pojemności 100 cm³, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr,

wprowadzano 11,7 g (0,03 mol) HHEM, 5,58 g (0,09 mol) lub 7,44 g (0,12 mol) albo 9,30 g (0,15 mol) kwasu borowego i dodawano, odpowiednio, 3,75; 5,00 lub 6,75 cm³ wody destylowanej w celu uzyskania układu homogenicznego. Mieszaninę ogrzewano do stopienia składników (ok. 80 °C), następnie włączano mieszadło i ogrzewano do temp. 120 °C, badając ubytek masy. W chwili, gdy ubytek masy odpowiadał usunięciu wprowadzonej do układu wody i eliminacji odpowiedniej liczby moli wody powstającej podczas estryfikacji, mieszaninę oziębano do temperatury pokojowej uzyskując wodoroborany z pierścieniem 1,3,5-triazynowym, w postaci białej, szklistej masy.

Reakcje wodoroboranów z węglanami alkilenowymi

Do kolby trójzcyjnej pojemności 100 cm³, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i chłodnicę zwrotną, zawierającej 20,88 g, 20,64 g lub 26,40 g (0,02 mol) wodoroboranu otrzymanego z zastosowaniem stosunku molowego reagentów HHEM:H₃BO₃, odpowiednio, 1:3, 1:4 lub 1:5, wprowadzano określoną ilość WE lub WP oraz węglanu potasu jako katalizatora. Zawartość kolby ogrzewano do temp. 150–160 °C, w której następowała homogenizacja składników, w ciągu 2 h, następnie włączano mieszadło i mieszając ogrzewano, utrzymując w tym stanie do zakończenia reakcji. Przebieg reakcji kontrolowano oznaczając nieprzereagowany węglan alkilenu. Po zakończeniu reakcji otrzymano żywicowate produkty barwy brązowej, dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Piankę poliuretanową otrzymywano w wyniku swobodnego spieniania w kubku. Do kubka pojemności 250 cm³ odważano 10 g oligoeterolu, następnie dodawano 0,16–0,27 g Siliconu 5340 oraz katalizator – trietyloaminę, w ilości 0,22–0,86 g oraz wodę w ilości 2–4 % w stosunku do masy oligoeterolu. Po dokładnym wymieszaniu składników, do mieszaniny wprowadzano odważoną ilość izocyjanianu i energicznie mieszano do chwili rozpoczęcia kremowania. Z tak otrzymanej pianki, sezonowanej w temperaturze pokojowej przez 2 doby, wycinano kształtki do dalszych badań.

Metodyka badań

Metody analityczne

– Przebieg reakcji wodoroboranów z węglanami alkilenowymi badano oznaczając zawartość węglanu alkilenu w mieszaninie reakcyjnej [18].

– Analizę elementarną (C, H, N) wykonano za pomocą analizatora Vario EL III C, H, N, S i O firmy Elementar.

– Zawartość boru określano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej przy użyciu spektrometru ICP-OES VISTA-MPX Varian, USA, z dokładnością oznaczeń 10 %.

– Widma ^1H NMR rejestrowano za pomocą spektrometru 500 MHz, firmy Bruker UltraShield, stosując jako rozpuszczalnik d_6 -DMSO a jako standard wewnętrzny heksametylodisiloksan (HMDS).

– Widma IR otrzymano wykorzystując spektrometr ALPHA FT-IR firmy BRUKER, próbki przygotowywano w postaci pastylek KBr lub techniką ATR.

– Widma MALDI-ToF oligoeteroli uzyskiwano stosując spektrometr masowy Voyager-Elite Perseptive Biosystems (USA), wyposażony w analizator czasu przelotu i laser azotowy o długości fali 337 nm, w trybie liniowym z opóźnioną ekstrakcją jonów. Wykorzystano metodę desorpcji laserowej z matrycy, którą stanowił kwas 2,5-dihydroksybenzoowy, rozpuszczony w THF, o stężeniu 10 mg/cm^3 . Próbki rozcieńczano metanolem do stężenia 1 mg/cm^3 oraz dodawano acetonowy roztwór NaI o stężeniu 10 mg/cm^3 . Na widmach rejestrowano jony molekularne powiększone o wartość masy atomowej Na^+ i cząsteczkowej metanolu oraz o wartość masy atomowej jonu K^+ , pochodzącego od katalizatora.

– Termiczną analizę pianek wykonywano za pomocą termowagi TGA/DSC 1 firmy Mettler, w tyglu ceramicznym, w następujących warunkach: masa próbki 100 mg, zakres temperatury 20–600 °C, atmosfera azotu, szybkość grzania 10 °C/min.

Właściwości oligoeteroli

Zbadano wybrane właściwości fizyczne otrzymanych oligoeteroli: lepkość przy użyciu wiskozymetru Höpplera (typ BHZ, prod. Prüfgeräte-Werk, Medingen, Niemcy), gęstość metodą piknometryczną, napięcie powierzchniowe metodą odrywania pierścienia i współczynnik załamania światła za pomocą refraktometru Abbego.

Właściwości pianek

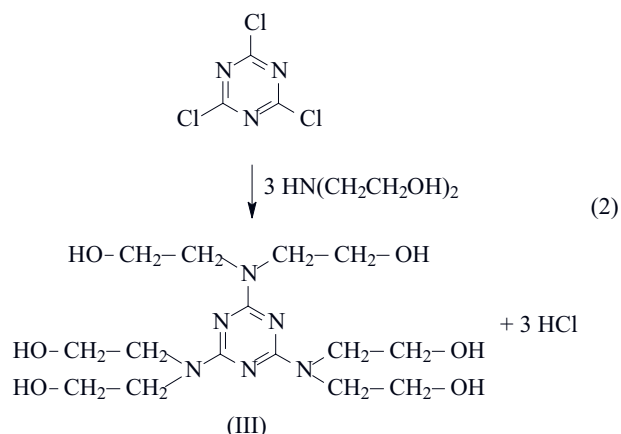
Ocenie poddano następujące właściwości pianek: gęstość pozorną wg PN-EN ISO 845:2000, chłonność wody wg PN-EN 2896:1987, zmiany wymiarów liniowych pianki przed i po ogrzewaniu w temp. 150 °C w ciągu 20 lub 40 h wg PN-EN 2796:1986, palność wg PN-EN 3582:2002, odporność termiczną na podstawie ubytku masy po wygrzewaniu w temp. 150, 175 lub 200 °C, w ciągu miesiąca, wytrzymałość na ścislenie (maszyna wytrzymałościowa z głowicą elektroniczną, typ FT 100, firmy Heckert, prod. Niemcy) wg PN-EN 844:1978 przed i po ekspozycji w danej temperaturze, współczynnik przewodzenia ciepła za pomocą analizatora właściwości termicznych IZOMET 2114 (Applied Precision, Bratysława, Słowacja).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

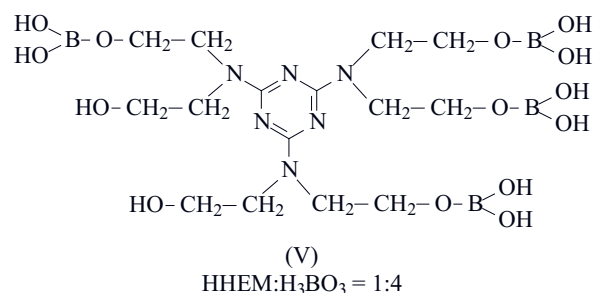
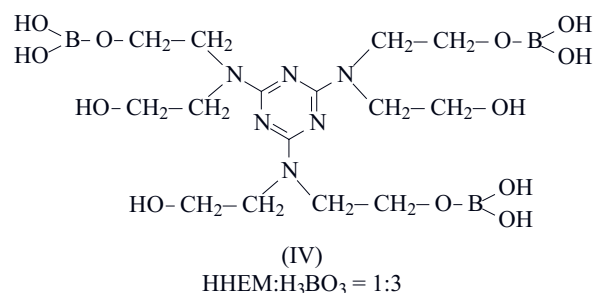
Synteza oligoeteroli

W celu uzyskania oligoeteroli z atomami boru i pierścieniem 1,3,5-triazynowym, na pierwszym etapie synte-

zy w reakcjach chlorku kwasu cyjanurowego z dietanoloaminą otrzymano HHEM [wzór (III)]:



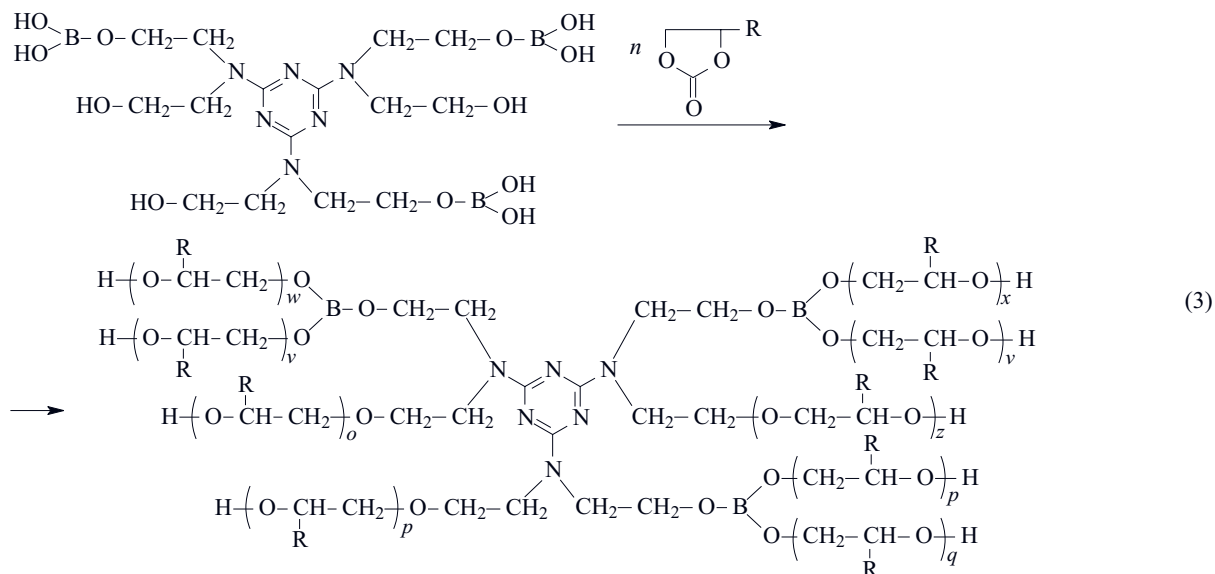
Produkt poddano następnie estryfikacji kwasem borowym w stosunku molowym 1:3, 1:4 i 1:5 otrzymując wodoroborany o strukturach przybliżonych wzorami (IV), (V) i (VI):



Stwierdzono, że wodoroboran uzyskany przy stosunku molowym reagentów 1:6, bardzo trudno rozpuszcza się w węglanie etylenu, a otrzymany oligoeterol w tem-

peraturze pokojowej jest stałą, żywicową substancją, niemieszającą się z izocyjanianami.

W dalszych reakcjach uzyskane wodoroborany poddawano hydroksyalkilowaniu za pomocą węglanów alkilenowych otrzymując oligoeterole zakończone grupami hydroksylowymi, o zwiększonej funkcyjności w stosunku do HHEM, np.



gdzie: R = -H, -CH₃, x + y + z + p + q + w + v + o + p = n

Tabela 1. Warunki reakcji HHEM z kwasem borowym i węglanem etylenu (WE) lub węglanem propylenu (WP) w obecności węglanu potasu jako katalizatora

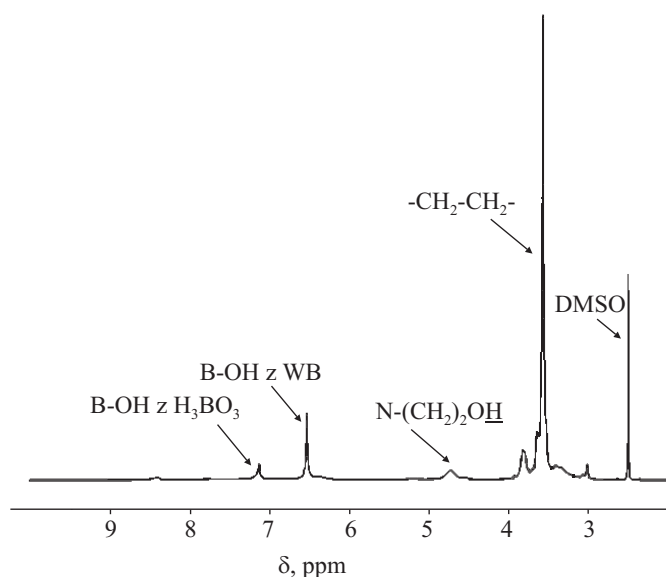
T a b l e 1. Conditions of the reaction of HHEM with boric acid and ethylene carbonate (WE) or propylene carbonate (WP) in the presence of potassium carbonate as catalyst

Lp.	Stosunek molowy HHEM:H ₃ BO ₃ : WE:WP	Ilość katalizatora g/mol HHEM	Tempera- tura, °C	Czas, h
1	1:3:15:0	7,00	150	19
2	1:3:24:0	8,00	150	25
3	1:3:0:10	5,00	160	26
4	1:3:0:15	5,00	160	30
5	1:4:15:0	7,50	150	19
6	1:4:0:12	6,00	160	26
7	1:5:22:0	7,00	150	21
8	1:5:0:12	6,00	160	22

Do reakcji użyto WE lub WP. Zastosowano typowy katalizator reakcji węglanów alkilenowych, tj. węglan potasu. Reakcję prowadzono w nadmiarze węglanu alkilenowego, umożliwiającym otrzymanie oligoeterole o konsystencji pozwalającej na łatwe wymieszanie z izocyjanianem (tabela 1). Dowodem przebiegu reakcji estryfikacji jest zmniejszanie się w widmach IR natężenia pasma przy ok. 1045 cm⁻¹, pochodzącego od grup hydroksylo-

wych HHEM. Powstające nowe grupy B-OH w tym zakresie dają szersze pasma o mniejszym natężeniu. Występowanie pasm przy ok. 1740, 1425 oraz w zakresie 1340–1360 cm⁻¹ również wskazuje na tworzenie wiązań B-OH. [19]. O obecności pierścienia 1,3,5-triazynowego w strukturze otrzymanych wodoroboranów świadczą pasma przy 1650, 1603–1612, 1543–1556 cm⁻¹, pocho-

dzące od drgań wiązania C-N pierścienia 1,3,5-triazynowego oraz charakterystyczne pasmo przy 780 cm⁻¹, pochodzące od drgań szkieletowych tego pierścienia. Przebieg estryfikacji HHEM kwasem borowym potwierdza również widmo ¹H NMR produktów (rys. 1); których



Rys. 1. Widmo ¹H NMR wodoroboranu otrzymanego przy stosunku molowym HHEM:H₃BO₃ = 1:3

Fig. 1. ¹H NMR spectrum of hydrogen borate prepared at HHEM:H₃BO₃ molar ratio of 1:3

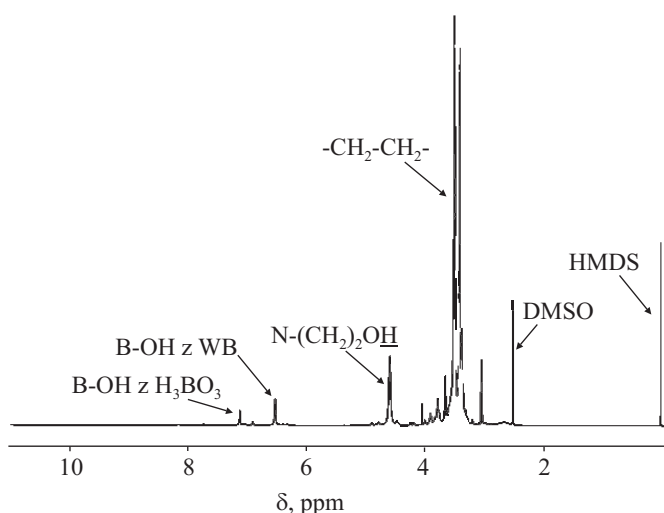
protony grup metylenowych absorbują w zakresie podobnym, jak protony takich grup obecnych w HHEM (3,6 ppm), ale zmniejsza się natężenie sygnału przy 4,7 ppm, pochodzącego od grup hydroksylowych HHEM. Nie zanika on całkowicie, gdyż w warunkach reakcji stosowany nadmiar kwasu borowego jest niewystarczający do zestyfikowania wszystkich grup hydroksylowych HHEM. Sygnał protonów grup -OH kwasu borowego występuje przy 7,1 ppm, co wskazuje, że reakcja może być równowagowa. Z kolei sygnał protonów grup hydroksylowych zawartych w wodoroestrze pojawia się przy 6,4–6,5 ppm. Jego natężenie w produktach reakcji uzyskiwanych przy coraz większym nadmiarze molowym kwasu borowego nieznacznie wzrasta, co świadczy o przebiegu estyfikacji. Dowodem na to, że wspomniane sygnały pochodzą od ruchliwych protonów jest ich zanikanie po dodaniu do układu D_2O . Należy sądzić, że udział nieprze-reagowanych substratów w uzyskiwanych wodoroborach jest niewielki, otrzymano bowiem dobrą zgodność wyników analizy elementarnej z danymi obliczonymi przy założeniu całkowitego przereagowania substratów (tabela 2).

T a b e l a 2. Wyniki analizy elementarnej otrzymanych wodoroboranów i oligoeteroli

T a b l e 2. Results of the elemental analysis of the prepared hydrogen borates and oligoetherols

Stosunek molowy HHEM: H_3BO_3 : WE:WP	Skład elementarny, %							
	obliczony				oznaczony			
	C	H	N	B	C	H	N	B
1:3:0:0	34,52	6,37	16,10	6,21	34,36	6,18	16,08	5,68
1:4:0:0	31,84	6,05	14,86	7,65	31,79	5,57	15,07	7,14
1:5:0:0	29,55	5,79	13,79	8,87	29,98	5,57	14,12	8,40
1:3:15:0	45,67	7,93	7,11	2,74	45,63	8,12	6,69	2,56
1:3:24:0	47,89	8,24	5,32	2,05	47,52	8,59	5,27	1,98
1:3:0:10	48,99	8,50	7,62	2,94	48,32	8,20	7,48	2,62
1:3:0:15	52,85	6,88	6,16	2,38	52,52	6,90	5,82	2,15
1:4:15:0	42,99	7,54	6,69	3,44	42,55	7,34	6,29	3,13
1:4:0:12	48,49	8,47	6,66	3,42	48,26	7,99	6,46	2,96
1:5:22:0	44,86	7,85	5,32	3,42	44,23	7,90	4,90	3,66
1:5:0:12	46,86	8,25	6,43	4,13	46,35	7,90	5,92	3,79

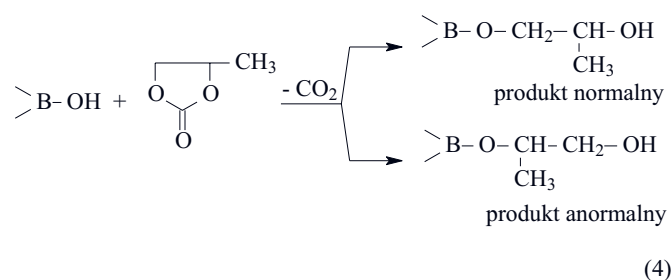
Budowę produktów estyfikacji potwierdzają widma masowe MALDI-ToF (tabela 3). Z analizy tych widm wynika, że przy określonym stosunku molowym reagentów otrzymuje się mieszaninę produktów o różnym stopniu zestyfikowania. Na widmie obserwuje się bowiem piki molekularne o wartościach m/z odpowiadających ciężarom cząsteczkowym produktów reakcji kolejnych grup hydroksylowych HHEM z kwasem borowym. Analiza MALDI-ToF produktów otrzymanych przy określonym stosunku molowym wodoroboranu do węglanu alkilenu



Rys. 2. Widmo 1H NMR oligoeterolu otrzymanego przy stosunku molowym HHEM: H_3BO_3 :WE = 1:3:15

Fig. 2. 1H NMR spectrum of oligoetherol prepared at HHEM: H_3BO_3 :WE molar ratio of 1:3:15

pokazuje, że powstają oligoeterole o różnym stopniu podstawienia grupami oksyalkilenowymi, gdyż w widmach, oprócz wspomnianych pików pochodzących od surowców (występujących przy wartościach $m/z < 405$), obserwuje się piki molekularne różniące się między sobą o jednostki $m/z = 44$ i 58 , odpowiednio, w produktach reakcji otrzymanych z udziałem WE i WP (w tabeli 3, lp. 18, 19, 21 i 22, 23, 24 i 25 podano przykładowe wartości m/z pików molekularnych produktu reakcji z udziałem WP). Na widmach produktów reakcji otrzymanych z udziałem WP nie obserwuje się pików molekularnych różniących się między sobą wartościami $m/z = 44$, które wskazywałyby na wbudowywanie się w strukturę oligoeteroli reszt węglanowych. Przebieg reakcji wodoroboranów z węglanami alkilenowymi potwierdza także analiza widm 1H NMR otrzymanych produktów (rys. 2). Obserwuje się zmniejszenie natężenia sygnału przy 6,5 ppm pochodzącego od grupy hydroksylowej wodoroboranu B-OH, która łatwo reaguje z węglanami alkilenowymi. Zmniejsza się również natężenie sygnału przy 7,1 ppm, zatem obecny w produkcie nieprze-reagowany kwas borowy także uczestniczy w reakcji. Wzrost natężenia sygnału przy 4,7 ppm (produkty reakcji z WE) i w zakresie 4,1–4,7 ppm (produkty reakcji z WP) wskazuje na pojawianie się w oligoeterolach protonów grup hydroksylowych w ugrupowaniach hydroksyalkilowych powstających w reakcji. Ten dość szeroki zakres wynika z tworzenia różnych konstytucyjnie struktur, w których występują wspomniane grupy hydroksylowe. Widma produktów reakcji wodoroboranów z WP zawierają ponadto sygnały przy ok. 1,0 i 1,2 ppm, pochodzące od protonów grup metylenowych występujących w strukturach, odpowiednio, normalnych $-CH_2CH(CH_3)OH$ i anomalnych $-CH(CH_3)CH_2OH$, tworzących się w wyniku różnego sposobu otwierania pierścienia tego węglanu:



Na podstawie analizy krzywych integracji można wykazać, że udział produktu anomального mieści się w zakresie 13–25 % mol., w zależności od wyjściowego stosunku molowego reagentów. Większa liczba moli użytego do reakcji WP powoduje zmniejszenie udziału struktur anomalnych, co potwierdza znany fakt, że im bardziej kwaśne środowisko reakcji, tym większy udział produk-

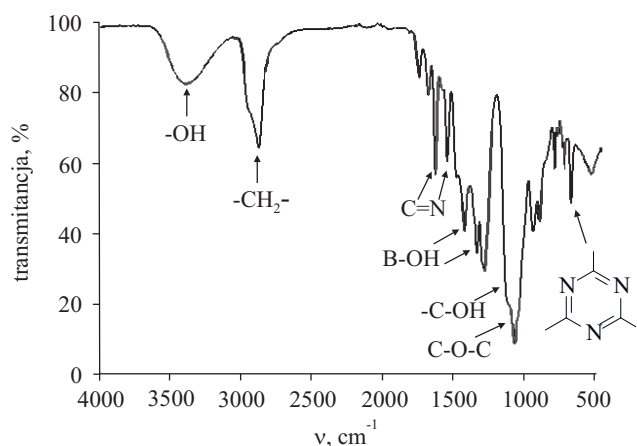
tu anomального [20]. Wodoroboran mający kwasowe atomy wodoru sprzyja zatem tworzeniu struktur anomalnych w środowisku zawierającym mniej węglanu, czyli bardziej kwaśnym. W widmach IR oligoeteroli (rys. 3) jest widoczny wzrost natężenia pasma w zakresie 2850–2950 cm^{-1} , pochodzącego od grup alkilenowych, w miarę wprowadzania do mieszaniny reakcyjnej coraz większej ilości węglanu alkilenu. Obserwuje się także pasma charakterystyczne dla drgań C=N w zakresie podobnym, jak w widmach wodoroboranów, pasmo w zakresie 750–782 cm^{-1} , pochodzące od drgań szkieletowych pierścienia 1,3,5-triazynowego a także silne pasmo przy ok. 1030 cm^{-1} , pochodzące od drgań wiązania eterowego nakładające się na pasmo drgań wiązania C-OH przy 1100 cm^{-1} . Jednocześnie zostaje zachowane pasmo w zakresie 1360–1440 cm^{-1} , pochodzące od drgań wiąza-

T a b e l a 3. Analiza widm MALDI-ToF produktu reakcji otrzymanego przy stosunku molowym HHEM:H₃BO₃:WP = 1:5:12

T a b l e 3. Interpretation of MALDI-ToF spectrum of the products of reaction carried out at molar ratio HHEM:H₃BO₃:PC = 1:5:12

Lp.	Wartość m/z odczytana z widma	Względna intensywność sygnału, %	Prawdopodobna struktura jonu molekularnego*)	Obliczona wartość m/z
1	188,1	10,8	Cl ₃ X + H ⁺	185,4
2	199,1	10,3	Cl ₃ X + H ₂ O	202,4
3	222,2	6,6	Cl ₃ X + K ⁺	223,5
4	242,2	100	matryca	239,4
5	257,2	5,9	Cl ₃ X + CH ₃ OH + K ⁺	255,5
6	268,2	86,4	Cl ₃ X + (H ₃ BO ₃ - H ₂ O) + K ⁺	267,3
7	326,3	63,4	(Cl ₃ X + 2DEA - 2HCl) + H ⁺	322,7
8	344,3	68,1	(Cl ₃ X + 2DEA - 2HCl) + Na ⁺	344,7
9	355,1	8,7	HHEM - 2H ₂ O + H ⁺	355,4
10	384,3	11,0	(Cl ₃ X + 2DEA - 2HCl) + OP + H ⁺	380,7
11	402,3	44,4	(Cl ₃ X + 2DEA - 2HCl) + OP + Na ⁺	402,7
12	404,3	36,5	(Cl ₃ X + 2DEA - 2HCl) + OP + Na ⁺	402,7
13	460,4	14,3	HHEM + (H ₃ BO ₃ - H ₂ O) + Na ⁺	457,2
14	462,3	7,4	HHEM + K ⁺ + CH ₃ OH	461,5
15	468,4	5,2	HHEM + (H ₃ BO ₃ - H ₂ O) + CH ₃ OH + H ⁺	467,2
16	486,4	4,2	HHEM + (H ₃ BO ₃ - H ₂ O) + CH ₃ OH + H ₂ O	484,2
17	510,4	4,1	HHEM + (2H ₃ BO ₃ - 2H ₂ O) + CH ₃ OH	510,1
			HHEM + (H ₃ BO ₃ - H ₂ O) + OP + H ₂ O	510,3
18	535,3	4,5	HHEM + (2H ₃ BO ₃ - 2H ₂ O) + OP	536,1
19	593,4	7,0	HHEM + (2H ₃ BO ₃ - 2H ₂ O) + 2OP	594,2
20	611,4	4,0	HHEM + (5H ₃ BO ₃ - 5H ₂ O) + H ⁺	610,5
21	651,4	3,6	HHEM + (2H ₃ BO ₃ - 2H ₂ O) + 3OP	652,3
22	669,4	4,3	HHEM + (5H ₃ BO ₃ - 5H ₂ O) + OP + H ⁺	668,6
			HHEM + (3H ₃ BO ₃ - 3H ₂ O) + 2OP + CH ₃ OH	669,9
23	727,5	3,1	HHEM + (5H ₃ BO ₃ - 5H ₂ O) + 2OP + H ⁺	726,6
			HHEM + (3H ₃ BO ₃ - 3H ₂ O) + 3OP + CH ₃ OH	728,1
24	803,5	2,0	HHEM + (5H ₃ BO ₃ - 5H ₂ O) + 3OP + H ₂ O + H ⁺	802,8
25	1147,8	1,9	HHEM + (5H ₃ BO ₃ - 5H ₂ O) + 9OP + H ₂ O	1150,3

*) Cl_nX – chlorek cyjanurowy. Lp. 2, 3, 5–12 – piki molekularne pochodzące od produktów niecałkowitego podstawienia chloru dietanoloaminą w chlorku kwasu cyjanurowego, HHEM + (nH₃BO₃ - nH₂O) – wodoroestry o różnym stopniu zestryfikowania HHEM, OP – grupy oksypropylenowe pochodzące z WP.



Rys. 3. Widmo IR oligoeterolu otrzymanego przy stosunku molowym HHEM:H₃BO₃:WE = 1:3:15

Fig. 3. IR spectrum of oligoetherol prepared at HHEM:H₃BO₃:WE molar ratio of 1:3:15

nia B-O [19]. Skład otrzymanych polieteroli potwierdzono za pomocą analizy elementarnej (por. tabela 2).

Zbadano właściwości fizyczne otrzymanych oligoeteroli, takie jak: lepkość, gęstość, współczynnik załamania światła i napięcie powierzchniowe (tabela 4). Zaobserwowano przy tym typowe zmiany tych właściwości w funkcji temperatury. W miarę wprowadzania do oligoeteroli coraz większej liczby merów oksyalkilenowych następuje zmniejszenie się współczynnika załamania światła. Gęstość i współczynnik załamania światła oligoeterolu zawierającego taką samą liczbę merów oksyetylenowych lub oksypropylenowych są mniejsze w tym ostatnim przypadku. Wynika to prawdopodobnie z mniejszego upakowania produktów reakcji otrzymanych z WP, które charakteryzują się bocznymi rozgałęzieniami w postaci podstawników metylowych. Lepkość i napięcie powierzchniowe oligoeteroli maleje w miarę wprowadzania do jego struktury coraz większej liczby grup oksyetylenowych, a zwiększa się po wprowadzeniu grup oksypropylenowych. Te różnice można tłumaczyć większym prawdopodobieństwem splątania rozgałęzionych łańcuchów oksypropylenowych wokół pierścienia 1,3,5-triazynowego. Zwiększanie liczby atomów boru z zachowaniem takiej samej liczby grup oksyalkilenowych skutkuje zwiększeniem lepkości i gęstości oligoeteroli, co jest efektem wzrostu funkcyjności półproduktów (wodoroboranów) i tworzenia większej liczby wiązań wodorowych.

Otrzymywanie i właściwości pianek poliuretanowych

Uzyskane oligoeterole zastosowano do otrzymywania pianek poliuretanowych. Badania miały na celu określenie wpływu ilości katalizatora, izocyjanianu, czynnika spieniającego (woda), długości łańcucha oligoeterowego oraz zawartości boru na proces spieniania. Stwierdzono, że optymalną ilością wody jest na ogół 2–3 % masy oligoeterolu wytwarzanego z udziałem WE i 3–4 % masy oligoeterolu otrzymanego z WP. Zauważono, że użycie

Tabela 4. Właściwości fizyczne oligoeteroli
Table 4. Physical properties of oligoetherols

Stosunek molowy HHEM:H ₃ BO ₃ :WE:WP	Napięcie powierzchniowe τ , N/m · 10 ³		Współczynnik załamania światła n_{20}^D [-]		Lepkość η , (N · s/m ²) · 10 ³			Gęstość, g/cm ³		
	$\tau = a + bT$		$n = a + bT$		$\eta = A \cdot e^{(-T/b)} + c$			$\rho = a + bT$		
	w temp. (T) 30 °C	a	w temp. (T) 20 °C	a	A	b	c	w temp. (T) 20 °C	a	b · 10 ⁻⁴
1:3:15:0	55,44	61,66	1,5051	1,5096	382 574,60	10,16	189,57	1,2685	1,284	- 8,20
1:3:24:0	43,12	45,62	1,4863	1,4935	18 639,70	11,77	70,43	1,2327	1,249	- 8,30
1:3:0:10	39,76	44,02	1,4849	1,4924	98 434,47	8,01	75,74	1,1954	1,213	- 8,73
1:3:0:15	43,40	48,67	1,4733	1,4790	87 821,63	14,72	- 1 015,64	1,1437	1,159	- 8,34
1:4:15:0	54,20	61,86	1,4942	1,5018	1 259 850,00	6,95	1 310,55	1,2779	1,295	- 8,15
1:4:0:12	41,72	47,96	1,4704	1,4785	35 771,09	8,99	36,11	1,1821	1,199	- 8,57
1:5:22:0	48,44	51,65	1,4933	1,5002	682 699,09	9,99	217,22	1,2687	1,282	- 8,64
1:5:0:12	44,80	53,53	1,4735	1,4802	417 483,65	6,72	149,02	1,1996	1,217	- 8,83

Tabela 5. Warunki prowadzenia procesu spieniania

T a b l e 5. Conditions of the foaming process

Wyjściowy stos. mol. HHEM: H ₃ BO ₃ : WE:WP	Nr kompozycji	Ilość składnika, g/100 g oligoeterolu				Przebieg spieniania			Uwagi**)
		izocyjanian	woda	katalizator	silikon	czas kremowania, s	czas wzrostu, s	czas schnięcia, s	
1:3:15:0	1	188	2	4,3	2,3	130	70	125	mss
	2	220	3	5,4	2,3	48	45	30	s, rp
	3	188	3	5,4	2,3	55	63	30	s, rp
	4*)	188	3	3,8	2,3	62	71	115	s, rp
	5	188	3	4,0	2,4	90	95	120	s, rp
1:3:24:0	6*)	170	2	2,2	2,7	51	32	10	s, rp
	7	170	2	2,2	2,3	46	60	15	s, mss
	8	240	2	3,2	1,6	48	22	20	s, dp
	9	184	3	2,2	1,6	43	20	15	s, dp
	10	184	3	3,2	1,6	48	28	15	s, mss
	11	240	3	2,4	1,6	44	20	15	s, dp
	12	240	3	3,2	1,6	48	20	20	s, rp
	13	240	4	5,4	1,6	23	25	20	s, dp
1:3:0:10	14	244	3	3,2	1,6	52	70	10	s, mss
	15*)	260	4	4,3	1,6	40	22	5	s, rp
1:3:0:15	16	212	3	4,3	1,6	23	39	23	s
	17	188	2	4,3	1,6	37	70	40	mss
	18*)	212	3	3,5	1,6	23	60	5	s, rp
1:4:15:0	19*)	232	2	7,0	1,6	63	44	40	s, rp
	20	232	2	7,0	1,9	102	264	360	s, mss
	21	232	2	8,6	1,6	70	70	45	s, rp
	22	244	3	8,6	1,6	50	38	20	s, rp
	23	244	3	6,5	1,6	166	188	300	s, rp
	24	260	4	8,6	1,6	58	31	20	s, rp
1:4:0:12	25*)	240	3	4,3	1,6	30	20	5	ps, rp
	26	252	4	3,2	1,6	71	120	180	ds
	27	260	4	4,3	1,6	28	34	5	ps, rp
	28	260	4	5,4	1,6	37	95	40	mss
1:5:22:0	29*)	190	2	7,0	1,2	38	12	10	s, rp
	30	200	2	7,0	1,6	45	20	10	s
	31	200	2	7,3	1,9	40	20	10	s, rp
	32	200	2	8,6	1,6	42	34	5	s, rp
1:5:0:12	33	252	3	5,4	1,6	63	20	5	ds
	34	252	3	7,0	1,6	20	10	5	s, rp
	35*)	252	3	5,7	1,6	40	34	5	s, rp

*) – kompozycje otrzymane w optymalnych warunkach spieniania, z których przygotowywano kształtki do dalszych badań (tabela 6 i 7).

**) s – pianka sztywna; rp – regularne pory; dp – duże pory; mss – mały stopień spienienia.

mniejszej ilości wody powoduje powstanie pianek o dużej gęstości pozornej, większe zaś, powyżej 3 %, zwykle sprawia, że pianki stają się kruche. Istotną rolę w procesie odgrywa również ilość zastosowanego katalizatora – trietyloaminy. Zależy ona od wyjściowego stosunku molarowego reagentów, zwłaszcza od ilości kwasu borowego wykorzystanego do wytwarzania wodoroboranów. Większy nadmiar kwasu w wyjściowej mieszance reak-

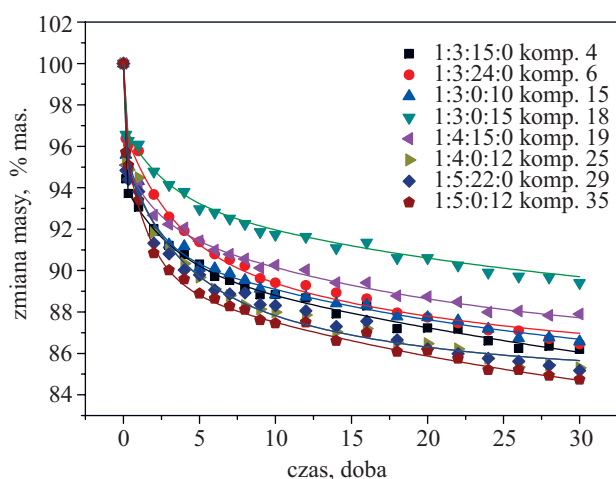
cyjnej wymaga użycia większej ilości katalizatora w kompozycji spienianej. Wiąże się to przypuszczalnie z obecnością luki elektronowej atomu boru, która dezaktywuje część zasadowego katalizatora. Nieprzestrzeganie optymalnych warunków spieniania i ilości stosowanych surowców wpływa na obniżenie stopnia spienienia powstających pianek (tabela 5, kompozycje 1, 7, 10, 14, 17 i 20) wówczas, gdy do układu wprowadzi się zbyt małą

Tabela 6. Wybrane właściwości otrzymanych pianek poliuretanowych

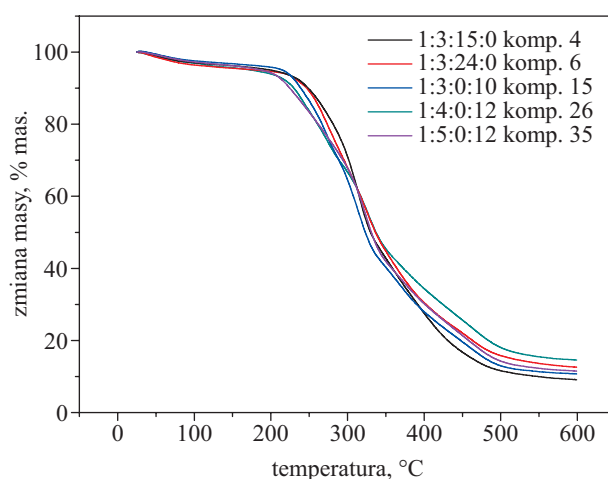
Table 6. Selected properties of the prepared polyurethane foams

Stosunek molowy HHEM:H ₃ BO ₃ :WE:WP	Nr kompozycji	Gęstość pozorna kg/m ³	Chłonność wody, % mas.			Stabilność wymiarów w temp. 150 °C						Współczynnik przewodzenia ciepła λ W/m K
			po 5 min	po 3 h	po 24 h	zmiana długości, %		zmiana szerokości, %		zmiana grubości, %		
						po 20 h	po 40 h	po 20 h	po 40 h	po 20 h	po 40 h	
1:3:15:0	4	53,81	6,32	10,64	15,77	-0,29	-0,63	+0,12	-0,54	-0,90	-1,20	0,0376
1:3:24:0	6	96,05	7,31	13,48	20,97	-0,33	-0,74	-0,10	-1,04	+0,12	+0,12	
1:3:0:10	15	68,56	2,39	3,49	5,01	-0,03	-0,77	-0,10	0,80	+0,49	-1,49	
1:3:0:15	18	44,65	1,62	3,06	3,92	-1,77	-2,30	-0,75	-2,04	+4,12	-1,86	
1:4:15:0	19	41,75	5,97	8,17	12,60	-0,38	-0,05	-0,67	-0,63	-1,21	-0,40	0,0459
1:4:0:12	25	49,37	1,50	3,29	7,66	-0,40	0,00	-0,61	-0,91	-0,86	-2,08	
1:5:22:0	29	43,82	6,52	9,40	15,42	-0,35	-0,41	+1,30	+1,30	+1,30	+1,30	0,0561
1:5:0:12	35	40,55	2,31	3,75	6,23	-1,22	-1,71	-1,51	-2,00	-2,08	-2,25	

Nr kompozycji zgodny z numerem w tabeli 5.



Rys. 4. Zmiana masy pianek podczas ekspozycji w temp. 150 °C (numer kompozycji zgodny z numerem podanym w tabeli 6)
Fig. 4. Changes in the foam mass on exposure to a temperature of 150 °C (the composition number is consistent with that given in Table 6)



Rys. 5. Zmiana masy pianek mierzona metodą termogravimetrii (numer kompozycji zgodny z numerem podanym w tabeli 6)
Fig. 5. Changes in the foam mass measured using thermogravimetry method (the composition number is consistent with that given in Table 6)

ilość izocyjanianu, lub powstające pianki mają nieregularne pory w przypadku wprowadzenia zbyt dużej ilości izocyjanianu lub wody (tabela 5, kompozycje 8, 9, 11, 13 i 26). Czasy kremowania i wzrostu są dość krótkie; dla optymalnych składów kompozycji mieszczą się w zakresach, odpowiednio, 20–63 s i 12–71 s.

Pianki o optymalnych składach poddano badaniom właściwości fizycznych. Stwierdzono, że wszystkie pianki są sztywne. Ich gęstość pozorna mieści się w zakresie 40–54 kg/m³, z wyjątkiem pianek otrzymywanych z oligoeteroli syntetyzowanych przy stosunku molowym HHEM:H₃BO₃:WE = 1:3:24 i HHEM:H₃BO₃:WP = 1:3:10 (tabela 6, kompozycje 6 i 15). Gęstość pozorna pianek otrzymanych z udziałem kwasu borowego jest mniejsza niż gęstość pianek uzyskiwanych z melaminy i węglanów alkilenowych (50–105 kg/m³) [3], por. tabela 6.

Chłonność wody pianek wytworzonych z oligoeterolu opartego na WE i kwasie borowym, po 24 h wynosi 12–21 %, podczas gdy pianki uzyskane z oligoeterolu syntetyzowanego z melaminy i węglanów alkilenowych wykazują zwykle chłonność w granicach 1,3–4,4 % mas. [3]. Pianki uzyskane z oligoeteroli zawierających w swej strukturze grupy oksypropylenowe, charakteryzują się chłonnością dochodzącą do 7,7 %. Tę zwiększoną chłonność w stosunku do chłonności pianek zawierających w swej budowie pierścien 1,3,5-triazynowy można tłumaczyć obecnością w strukturze pianki atomów boru, które mogą tworzyć wiązania koordynacyjne z cząsteczkami wody.

Pianki otrzymane w niniejszej pracy wykazują dużą stabilność wymiarów. Zmiana wymiarów liniowych po

Tabela 7. Odporność termiczna, palność i wytrzymałość na ściskanie otrzymanych pianek poliuretanowych
Table 7. Thermal stability, flammability and compression strength of the prepared polyurethane foams

Stosunek molowy HHEM:H ₃ BO ₃ :WE:WP	Ubytek masy, % mas. po 30-dniowej ekspozycji w temperaturze			Wytrzymałość na ściskanie, MPa			Przyrost wytrzymałości na ściskanie (%) po ekspozycji w temperaturze			Rozległość palenia L, mm	Szybkość palenia, mm/s	Ubytek masy podczas spalania, % mas.	
	150 °C	175 °C	200 °C	przed ekspozycją	po ekspozycji w temperaturze		150 °C	175 °C	200 °C				
1:3:15:0	13,46	22,26	32,46	0,1572	0,2173	0,2544	0,2626	38,23	61,83	67,05	25	1,05	14,6
1:3:24:0	12,55	22,47	35,94	0,4983	0,5738	0,9667	1,1227	15,15	93,99	125,30	150	2,07	38,0
1:3:0:10	12,85	21,39	26,20	0,1235	0,1740	0,2192	0,2123	40,89	77,49	71,90	16	1,22	7,06
1:3:0:15	10,28	21,95	30,81	0,2484	0,3035	0,4782	0,6606	22,18	92,51	165,94	150	2,83	46,7
1:4:15:0	12,01	21,21	29,08	0,2070	0,1806	0,1630	0,1260	-12,75	-21,27	-39,13	150	1,06	22,35
1:4:0:12	14,15	24,28	28,79	0,1866	0,2468	0,2576	0,3048	32,26	38,05	63,34	150	1,80	59,10
1:5:22:0	14,74	25,41	30,26	0,1880	0,2654	0,3660	0,6298	41,17	94,68	235,00	150	1,17	23,15
1:5:0:12	14,88	24,80	26,35	0,1304	0,1424	0,1591	0,1795	9,20	22,00	37,65	150	2,60	50,50

Nr kompozycji zgodny z numerem w tabeli 5.

ekspozycji w temp. 150 °C nie przekraczała zwykle 2 %. Badania odporności termicznej prowadzone metodą statyczną w temp. 150, 175 i 200 °C w ciągu miesiąca, pozwoliły stwierdzić, że następuje sukcesywne zmniejszanie się masy pianki w trakcie ogrzewania, przy czym największe ubytki masy obserwowano w pierwszej dobie (rys. 4). Badania metodą dynamiczną (TG, DTG) (rys. 5) wykazały, że ubytek 5 % masy pianek następuje w temp. 190–215 °C, a ubytek 50 % w temp. 320–333 °C, podczas gdy pianki z oligoeteroli wytwarzanych z melaminy i węglanów alkilenowych wykazują ubytek 50 % masy dopiero w temperaturze powyżej 500 °C [3]. Należy nadmienić, że badane przez nas pianki, z wyjątkiem kompozycji 19 (tabela 7), po ekspozycji temperaturowej uzyskiwały większą sztywność i znacznie większą odporność na ściskanie. Najmniejszym ubytkiem masy charakteryzowały się pianki wytworzone z oligoeteroli syntetyzowanych przy użyciu WP, przy stosunku molowym HHEM:H₃BO₃:WP = 1:3:10. Wynosił on ok. 26 % w temp. 200 °C, jednocześnie następował wzrost wytrzymałości na ściskanie o 72 %. Obecność atomów boru sprawia, że otrzymane tworzywa piankowe wykazują mniejszą palność w porównaniu z palnością pianek z oligoeteroli uzyskanych bezpośrednio z melaminy i węglanów alkilenowych; objawia się to zmniejszeniem zarówno ich szybkości palenia, jak i ubytku masy po spalaniu (por. tabela 7). Pianki z oligoeteroli otrzymanych przy wyjściowym stosunku molowym HHEM:H₃BO₃:WE = 1:3:15 oraz HHEM:H₃BO₃:WP = 1:3:10 są samogasnące, gdyż płomień osiąga tylko linię, odpowiednio, 25 i 16 mm licząc od miejsc podpalenia. Pozostałe pianki są palne, gdyż czoło płomienia dociera do znaku pomiarowego. Ich szybkość spalania (1,05 do 2,80 mm/s) jest jednak mniejsza niż pianek z oligoeteroli opartych na melaminie i węglanach alkilenowych (6,20 mm/s). Współczynnik przewodnictwa ciepła otrzymanych przez nas pianek wynosi 0,038–0,056 W/m K i jest większy niż współczynnik typowych sztywnych pianek poliuretanowych (0,019–0,026) [21], co prawdopodobnie wynika z ich większej chłonności wody.

PODSUMOWANIE

– W wyniku estryfikacji HHEM nadmiarem kwasu borowego otrzymano wodoroborany zawierające w swej strukturze pierścienie 1,3,5-triazynowe.

– W reakcji tych wodoroboranów z nadmiarem węglanów alkilenowych uzyskano oligoeterole z udziałem w strukturze atomów boru i pierścieni 1,3,5-triazynowych.

– Z wytworzonych oligoeteroli otrzymano pianki poliuretanowe o zwiększonej odporności termicznej w porównaniu z odpornością klasycznych, sztywnych pianek poliuretanowych, które tracą swoje właściwości użytkowe w temp. 90–110 °C [22].

– Gęstość pozorna uzyskanych pianek jest nieco mniejsza, a chłonność wody nieco większa niż pianek poliuretanowych z oligoeteroli opartych na melaminie i

węglanach alkilenowych [3]. Badane pianki wytrzymują długotrwałe działanie temperatury, wynoszącej nawet 200 °C, a po ekspozycji temperaturowej ich wytrzymałość na ściskanie wzrasta.

– Otrzymane pianki, w zależności od zawartości boru, charakteryzują się zmniejszoną palnością lub są samogasnące, w przeciwieństwie do palnych pianek z pierścieniem 1,3,5-triazynowym.

LITERATURA

1. Pat. USA 3 256 668 (1966).
2. Kucharski M., Kijowska D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 1776.
3. Kijowska D., Kucharski M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **94**, 2302.
4. Lu S., Hamerton I.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 1661.
5. Uhlig K.: „Discovering Polyurethanes”, Hanser Publishers, Monachium 1999, str. 133.
6. Hilado C. J.: „Flammability Handbook for Plastics”, Technomic Publishing C, Company, Inc. 1998.
7. Pat. USA 50 075 343 (1992).
8. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Polimery* 2002, **47**, 727.
9. Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **95**, 400.
10. Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J.: *Polimery* 2004, **49**, 187.
11. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **100**, 2020.
12. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Chin. J. Chem.* 2006, **24**, 1796.
13. Paciorek-Sadowska J., Czupryński B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 5918.
14. Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 768.
15. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, **115**, 2460.
16. Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, **118**, 2250.
17. Tokarzewski L., Michalczyk M., Kuczmierczyk Cz.: *Roczniki Chemii* 1969, **43**, 1095.
18. Kijowska D., Wołowicz S., Lubczak J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **93**, 294.
19. Nakamoto K.: „Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, Wiley Interscience Publishers, New York, Cichester, Brisbane, Toronto, Singapore, IV edycja, 1986, str. 474.
20. Węglowska E., Lubczak J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **98**, 2130.
21. Czupryński B.: „Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów”, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2004, str. 9.
22. Wirpsza Z.: „Poliuretany”, WNT, Warszawa 1991.

Otrzymano 24 I 2012 r.

