

JOANNA PACIOREK-SADOWSKA^{*)}, BOGUSŁAW CZUPRYŃSKI, JOANNA LISZKOWSKA

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
Katedra Chemii i Technologii Poliuretanów
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz

Nowy polioliol boroorganiczny do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

CZĘŚĆ I. CHARAKTERYSTYKA I WARUNKI OTRZYMYWANIA NOWEGO POLIOLU BOROORGANICZNEGO

Streszczenie — Opracowano syntezę nowego polioliolowego związku boroorganicznego na podstawie kwasu borowego i *N,N'*-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznika [równanie (1)]. Scharakteryzowano otrzymany produkt głównie pod kątem jego przydatności jako składnika polioliolowego do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIR). Wyniki badań gęstości, lepkości, liczby hydroksylowej oraz zawartości wody wskazują, że można go z powodzeniem stosować do tego celu. Analiza metodami IR i ¹H-NMR potwierdziła obecność aktywnych grup hydroksylowych. Scharakteryzowano też termostabilność opisywanego boroorganicznego polioliolu.

Słowa kluczowe: polioliol, związek boroorganiczny, sztywne pianki poliuretanowe, surowce.

NEW POLYOL FOR THE PRODUCTION OF RIGID POLYURETHANE-POLYISOCYANURATE FOAMS. PART I. CHARACTERISTICS AND CONDITIONS OF NEW BOROORGANIC POLYOL PREPARATION

Summary — A synthesis of new boroorganic polyol on the basis of boric acid and *N,N'*-di(methyleneoxy-3-hydroxypropylo)urea has been developed [equation (1)]. The product obtained was characterized mainly from the point of view of its usefulness as polyol component for rigid PUR foams production. The results of density, viscosity, hydroxyl number, and water content show the product can be used for this application. Analyses done by IR (Table 1, Fig. 1) and ¹H NMR (Table 2, Fig. 2) methods confirmed the presence of active hydroxyl groups. The thermal stability of boroorganic polyol described was characterized as well (Fig. 3).

Key words: polyol, boroorganic compound, rigid polyurethane foams, raw materials.

Rozwój chemii i technologii poliuretanów (PUR) jest dobrym przykładem postępu, jaki dokonał się w ostatnich latach w dziedzinie tworzyw wielkocząsteczkowych [1–3]. PUR, otrzymane po raz pierwszy w skali laboratoryjnej 60 lat temu, zostały szybko wdrożone do produkcji masowej [4–6], a wystarczyło zaledwie 30 lat, żeby powstał nowoczesny przemysł produkujący cały szereg odmian tych polimerów oraz surowców do ich wytwarzania. Niezmiennie wzrastające zużycie tworzyw poliuretanowych świadczy o bezsprzecznie dużej roli, jaką odgrywają one w różnych dziedzinach techniki i życia codziennego [7–9]. Na podstawie udziałów materiałów izolacyjnych na rynku europejskim (wełna mineralna 58 %, polistyren ekspandowany 28 %, pianki poliuretanowe 18 %) można stwierdzić, że głównymi czynnikami wpływającymi na rozwój i produkcję tych

wyrobów są: cena, odporność ogniowa oraz właściwości izolacyjne. Uważa się, że znaczna część omawianego rynku mogłaby zostać opanowana przez pianki PUR (charakteryzujące się najlepszymi właściwościami izolacyjnymi), gdyby obniżyć ich cenę. Jednak, aby otrzymywane pianki spełniały aktualne kryteria związane z bezpieczeństwem ich wykorzystania oraz ochroną środowiska naturalnego, potrzebne jest opracowanie niezawierającego chlorowców układu zmniejszającego palność, który byłby oparty na łatwodostępnych, a więc tanich surowcach [10–16].

Zasadniczym celem przedstawionych w niniejszym artykule badań było opracowanie metody syntezy polioli z *N,N'*-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznika i kwasu borowego. Scharakteryzowano także właściwości otrzymanego boranu z punktu widzenia zastosowania go jako związku wyjściowego w uzyskiwaniu sztywnych pianek poliuretanowych a jednocześnie środka zmniejszającego ich palność.

^{*)} Autor do korespondencji: sadowska@ukw.edu.pl

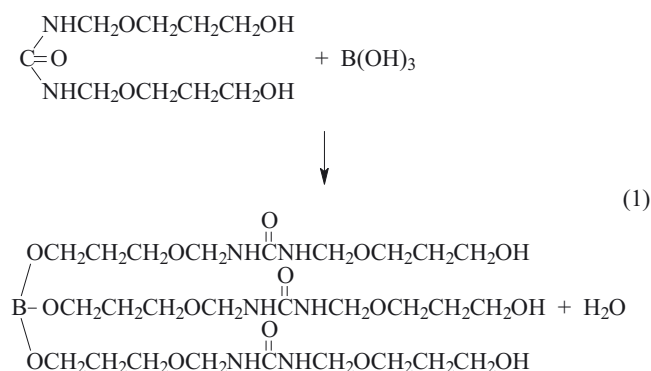
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do otrzymywania nowego związku boroorganicznego stosowano *N,N'*-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznik (żółto-brązowa ciecz, o gęstości 1,193 g/cm³), wyprodukowany w naszej Katedrze, glikol propylenowy (C₃H₆(OH)₂ (bezbarwna ciecz o gęstości 1 g/cm³ produkcji POCh w Gliwicach), czysty kwas borowy H₃BO₃ (biały proszek o masie molowej 61,84 g/mol produkcji POCh w Gliwicach) oraz ksylen (ciecz będąca mieszaniną izomerów *o*- i *p*- z firmy Chempur w Piekarach Śląskich o zawartości wody > 0,1 % i gęstości w przedziale 0,860—0,866 g/cm³).

Synteza

Jak już wspomiano, opisane poniżej badania doprowadziły do otrzymania nowego związku boroorganicznego typu oligomerolu, będącego pochodną opisanego w literaturze [10, 11] *N,N'*-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznika oraz kwasu borowego; przebieg syntezy ilustruje równanie (1).



Do kolby trój szyjnej pojemności 500 cm³ zaopatrzonej w nasadkę Deana—Starka do destylacji azeotropowej, termometr oraz mieszadło mechaniczne wprowadzono w temperaturze pokojowej kwas borowy (61,81 g, 1 mol) oraz *N,N'*-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznik (708 g, 3 mole), a następnie dodano 75 cm³ ksylenu. Kolbę, intensywnie mieszając jej zawartość, ogrzano do temperatury wrzenia mieszaniny i utrzymywano w stanie wrzenia (133 °C), odbierając azeotropowo powstającą podczas reakcji wodę (51 cm³), aż do chwili ustania jej wydzielania się. Po zakończeniu trwającej 305 min reakcji i przerwaniu mieszania, układ poreakcyjny rozwarstwił się na bezbarwną warstwę górną (ksylen) i klarowną o żółtym odcieniu warstwę dolną, zawierającą syntetyzowany związek — boroorganiczny polioliol. Warstwę tę oziębiono, oddzielono i utrzymywano w ciągu 1 h w temp. 130 °C w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 0,133—0,399 kPa; otrzymano 654 g (wydajność 91,2 %) produktu.

Charakterystyka

Zakres oceny właściwości otrzymanego polioliolu boroorganicznego obejmował przede wszystkim określenie podstawowych cech technologicznych, istotnych w przypadku jego stosowania jako składnika polioliolowego w produkcji sztywnych pianek PUR, tj. liczby hydroksylowej (*L*_{OH}) i lepkości a także gęstości. Liczba hydroksylowa wpływa na ilość izocyjanianu niezbędną do wytworzenia wiązań uretanowych, natomiast lepkość i gęstość są bardzo ważne podczas procesów przetwórstwa.

Wartość *L*_{OH} oznaczano metodą acylowania bezwodnikiem kwasu octowego w środowisku ksylenu. Nadmiar bezwodnika po hydrolizie wraz z kwasem powstającym w wyniku reakcji odmiareczkowałyano roztworem KOH w obecności fenoloftaleiny.

Lepkość określano za pomocą reometru cyfrowego Bröckfelda typu DV-III w temp. 20 °C (293K). Pomiarów dokonywano przy użyciu wrzeciona DIN-87 współpracującego z tuleją ULA-DIN-87. W celu utrzymania stałej temperatury pomiarów tuleja ta była otoczona płaszczem wodnym ULA-40Y, połączonym z termostatem typu U3.

Gęstość mierzono w temp. 25 °C (298K) w piknometrze adiabatycznym.

Oprócz powyższych oznaczeń, zbadano również kilka innych właściwości nowego związku. Scharakteryzowano mianowicie jego rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych oraz w polioliolach przemysłowych stosowanych do otrzymywania sztywnych pianek PUR. W tym celu mieszano boran z polioliolami i z rozpuszczalnikami organicznymi w zakresie stężeń od 10 % do 90 % mas. i poddawano wizualnej ocenie homogeniczność otrzymanej w ten sposób mieszaniny. Sprawdzano także, czy po upływie około 7 dni nie nastąpiło rozwarstwienie mieszaniny. W próbach tych zastosowano następujące rozpuszczalniki: metanol, toluen, octan metylu, heksan, oraz oligomerole: Rokopol RF-55, Rokopol T, Rokopol TG-500.

Budowę chemiczną nowego boroorganicznego polioliolu określano metodami IR (technika KBr, zakres 400—4000 cm⁻¹, spektrofotometr Vector firmy Bruker) oraz ¹H-NMR (spektrometr NMR Gemini 2000 firmy Varian, częstotliwość podstawowa 200 MHz, rozpuszczalnik chloroform).

Termostabilność oceniano na podstawie wyniku analizy termogravimetrycznej przeprowadzonej za pomocą derywatografu firmy MOM Budapeszt pracującego według systemu Paulik—Paulik—Erdey (atmosfera powietrza, szybkość grzania 5 °C/min, naważka 100 mg).

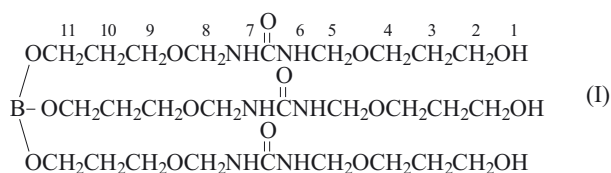
Zbadano również zawartość wody w otrzymanym związku (metoda Fishera przy użyciu bezpirydynowego odczynnika o nazwie handlowej Titraqual, według normy PN-81/C-04959) i jego pH. Ten ostatni pomiar realizowano za pomocą mikroprocesowego laboratoryjnego pH-metru (ORP/ISO/°C) ze złączem RS 232 C firmy HANNA Instruments.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Opisywany nowy boroorganiczny polioliol jest bezbarwną cieczą, bez zapachu, o następujących właściwościach fizykochemicznych:

- gęstość w temp. 20 °C — 1,106 g/cm³,
- lepkość w temp. 20 °C — 185,2 Pa · s,
- liczba hydroksylowa — 372 mg KOH/g,
- pH — 4,5,
- zawartość wody — 0,2 % mas.

W widmie IR nowego związku (rys. 1) zaobserwowano pasma o częstotliwościach typowych dla ugrupowań wchodzących w skład nowego polioliolu; wyniki tej anali-



zy przedstawiono w tabeli 1, a rezultaty badania jego struktury metodą ¹H-NMR [por. wzór (I)] zawierają tabela 2 i rys. 2.

T a b e l a 1. Charakterystyka widma IR polioliolu boroorganicznego

Pasma drgań	ν , cm ⁻¹ , dośw.
B-O	1290
O-H	2949—3336
NH-CO-NH	1648
C-OH	1011—1056
-CH ₂ -O-	1453—1556
-CH ₂ -	2884—2949

T a b e l a 2. Charakterystyka widma ¹H-NMR polioliolu boroorganicznego

T a b l e 2. Characteristics of ¹H-NMR spectrum of boroorganic polyol

Pozycja atomu wodoru we wzorze (I)	Przesunięcie chemiczne, ppm	Liczba atomów wodoru
1	3,859—3,845	3
2, 4, 9, 11	3,764—3,708	24
3, 10	1,627—1,484	12
5, 8	4,689—4,338	12
6, 7	4,365—4,178	6

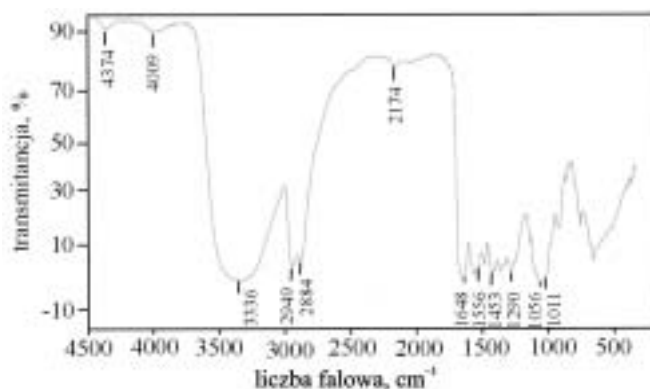
Na grupę -OH przypadają więc 3 atomy H (przesunięcie chemiczne 3,859—3,845 ppm), na grupę -O-CH₂-CH₂- 24 atomy H (przesunięcie chemiczne 3,764—3,708 ppm), na grupę -CH₂-CH₂-CH₂- 12 atomów H (przesunięcie chemiczne 1,627—1,484 ppm), na grupę -NH-CH₂-O- 12 atomów H (przesunięcie chemiczne 4,689—4,338 ppm) oraz na grupę N-H przypada 6 atomów H (przesunięcie chemiczne 4,365—4,178 ppm).

Przedstawione powyżej dane dotyczące fizykochemicznych właściwości nowego związku świadczą

o tym, że jest ona wielokrotnie mniejsza od największej dopuszczalnej lepkości (15 000 mPa · s), jakiej nie powinny przekraczać surowce stosowane w dostępnych na rynku standardowych urządzeniach do przetworstwa PUR. Również wartość gęstości omawianego związku — 1,106 g/cm³ — nie ogranicza możliwości jego zastosowania w systemach do produkcji pianek poliuretanowych.

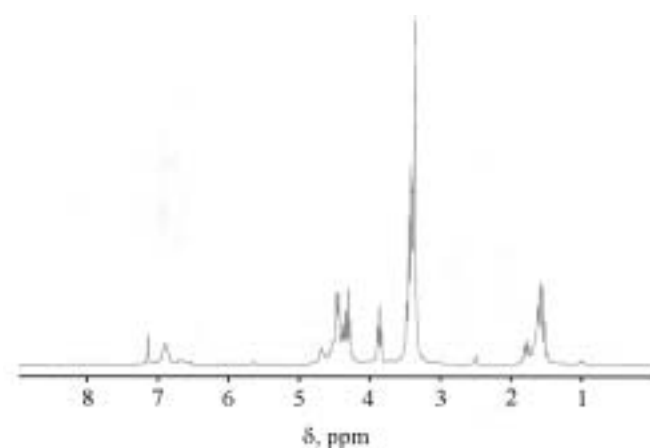
Jak już wspomniano, podstawowym parametrem oligomerolu, niezbędnym do obliczenia receptury kompozycji poliuretanowej, jest jego liczba hydroksylowa. Oznaczona doświadczalnie wartość L_{OH} otrzymanego związku wynosi 372 mg KOH/g, a obliczona wartość teoretyczna to 239 mg KOH/g. Ta różnica jest prawdopodobnie spowodowana niecałkowitym usunięciem wody ze środowiska reakcji. Poziom wartości liczby hydroksylowej zawiera się w przedziale L_{OH} przemysłowych poliolioli i w związku z tym proces spieniania pianek PUR z udziałem nowego polioliolu powinien przebiegać w sposób podobny do przebiegu syntezy pianek z zastosowaniem poliolioli dostępnych na rynku.

Również wartość pH polioliolu boroorganicznego (4,5) jest dość zbliżona do zakresu wyznaczonego przez pH standardowych poliolioli [od 6,5 (Rokopol RF-55) do 8,7



Rys. 1. Widmo IR boroorganicznego polioliolu

Fig. 1. IR spectrum of boroorganic polyol



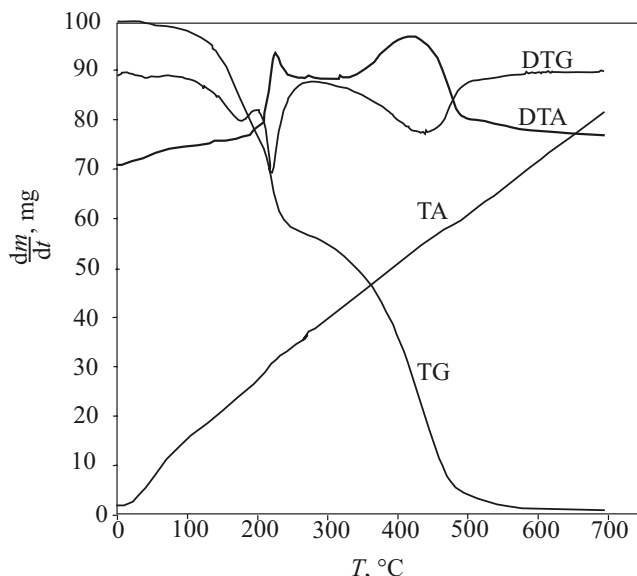
Rys. 2. Widmo ¹H-NMR boroorganicznego polioliolu

Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of boroorganic polyol

(Rokopol 4845)]; dlatego również i tu nie należy spodziewać się dużych różnic w przebiegu otrzymywania sztywnych pianek PUR zawierających w swoim składzie zróżnicowane ilości opisywanego boranu zamiast handlowych polioli. Do podobnego wniosku prowadzą wyniki badania rozpuszczalności nowych związków boroorganicznych rozpuszczających się w popularnie stosowanych do produkcji pianek PUR rozpuszczalnikach (*N,N'*-dimetyloformamidzie, toluenie, octanie etylu, etanolu, cykloheksanie, izopropanolu) i w polioliach.

Duże znaczenie dla określenia przydatności polioliu do syntezy pianek ma jego odporność cieplna. Zastosowanie polioliu o lepszej termostabilności poszerza oczywiście przedział temperatury ich użyteczności.

Rysunek 3 przedstawia uzyskany metodą DTG termogram ilustrujący odporność cieplną omawianego tu boroorganicznego polioliu. Na pierwszym etapie rozkładu (do temp. 165 °C) utracił on więc ok. 2 % masy. Wynik ten można przypisać odparowaniu wody uwolnionej z rozpadu grup hydroksylowych. Największy ubytek masy, wynoszący ok. 20 %, obserwuje się w obszarze



Rys. 3. Termogram boroorganicznego polioliu
Fig. 3. Thermogram of boroorganic polyol

odpowiadającym maksimum efektu cieplnego. Odporność cieplna omawianego nowego polioliu borowego jest nieco mniejsza niż polioliu przemysłowych wykorzystywanych w produkcji pianek sztywnych [17]. Mianowicie, największy ubytek masy w przypadku stosowanego w przemyśle PUR polioliu — Rokopolu RF-55 — w maksimum efektu cieplnego (340 °C) jest równy 15 % mas.

PODSUMOWANIE

W wyniku zrealizowanej w skali laboratoryjnej reakcji kwasu borowego z *N,N'*-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznikiem otrzymano nowy związek bo-

roorganiczny typu polioliu. Jest to ciecz o typowych dla stosowanych w produkcji poliuretanów polioliu przemysłowych wartościach lepkości, gęstości i liczby hydroksylowej. Otrzymany boroorganiczny polioliu bardzo dobrze rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach organicznych i polioliach dostępnych na rynku. Analizy metodami IR i ¹H-NMR wykazały obecność w nowym związku charakterystycznych ugrupowań wynikających z jego spodziewanej budowy chemicznej. Scharakteryzowano też termostabilność produktu. Obecność w nim aktywnych grup hydroksylowych oraz atomów boru i azotu wskazuje, że może on spełniać podwójną rolę w procesie otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych, mianowicie jako polioliowy składnik przedmieszki reagujący z grupami izocyjanianowymi oraz jako wewnętrzny antypiren.

Druga część niniejszej publikacji jest poświęcona otrzymywaniu i charakterystyce sztywnych pianek poliuretanowych uzyskanych na podstawie opisanego nowego związku boroorganicznego.

LITERATURA

1. Żach P.: *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2006, nr 2, III-IV, str. 11.
2. Woods G.: „The ICI Polyurethane Book”, (1985), John Wiley & Sons, New York.
3. Prociak A.: 2nd International Seminar on Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, Kraków, Seminar Proceedings, 2006, str. 219.
4. Bayer O.: *Angew. Chem.* 1947, **A59**, 275.
5. Engel L. P. et al.: *J. Macromol. Chem — Rapid Commun.* 1993, **C33**, 239.
6. Reegen S.L., Frisch K. C.: „Advances in Urethane Science and Technology”, vol. 2, Westport Conn, 1973, str. 1—29.
7. Austin A.: Materials of the International Polymethane Industry Exhibition and Conference, October 9—10, UTECH 2006, Maastricht, Holand.
8. Czech Z., Koćmierowska M.: *Polimery* 2006, **51**, 456.
9. Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J.: *Polimery* 2007, **52**, 6.
10. Paciorek-Sadowska J., Czupryński B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 5918.
11. Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J.: *J. Polym. Eng.* 2006, **26**, 589.
12. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J.: *Polish J. Appl. Chem.*, 2000, **44**, 173.
13. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Polimery* 2002, **47**, 727.
14. Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J.: *Chinese J. Chem.* 2006, **24**, 1796.
15. Czupryński B.: Rozprawa nr 66, ATR Bydgoszcz, 1997.
16. Czupryński B., Masłowski H., Kozłowski K.: *Polimery* 1988, **33**, 16.
17. Masłowski H.: Praca doktorska, Bydgoszcz, 1978.

Otrzymano 20 XI 2008 r.