

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY

Rozprawy  
nr 66

BOGUSŁAW CZUPRYŃSKI

BADANIA NAD WPŁYWEM OLIGODIOLI  
POCHODNYCH N,N'-DI(HYDROKSYMETYLO)MOCZNIKA  
NA WŁAŚCIWOŚCI SZTYWNYCH PIANEK  
POLIURETANOWO-POLIIZOCYJANUROWYCH

4/679

upryński, Bogusław.  
dania nad wpływem oligo

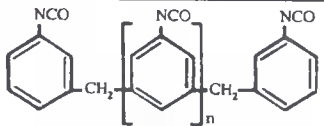
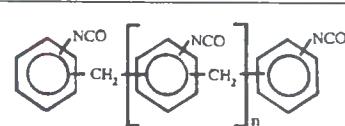
5.

BYDGOSZCZ - 1995



Errata  
Rozprawa nr 66

Bogusław Czupryński: "Badania nad wpływem oligodioli pochodnych N,N'-di(hydroksymetylo)-moczniaka na właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych"

Lp.	Strona, wiersz	Jest	Powinno być
1.	25, 5 g	AC, Busch	AG, Buchs
2.	25, 11 g	Veb	VEB
3.	25, 15 g	Busch	Buchs
4.	25, 7 d		
5.	29, 16 d	$d_n^{20}$	$d_n^{20}$
6.	29, 15 d	$n^{20}$	$n_D^{20}$
7.	30, 2 d	wzorca HMDS (w ppm):	wzorca HMDS w ppm (rozpuszczalnik - deuterowany sulfotlenek dimetylowy):
8.	45, 8 g		Gęstość oznaczono wg PN-92/C-04504, lepkość wg PN-78/C-04019, liczbę hydroksylową wg PN-93/C-89052/03, zawartość azotu metodą Kjeldahla [49], zawartość chloru wg PN-65/C-89045, a masę molową metodą refrakcji molowej i ebulioskopową [49]
9.	51, 1 d	wzorca HMDS w ppm, dla:	wzorca HMDS w ppm (rozpuszczalnik - deuterowany sulfotlenek dimetylowy), dla:
10.	51, 4 d	zależność masy molowej oligodioli od liczby hydroksylowej	zależność liczby hydroksylowej od masy molowej oligodioli
11.	54, 5 d 55, 3 g	Pauling-Pauling Pauling-Pauling	Paulik-Paulik Paulik-Paulik
12.	57, 11 d	chlerek metylu	chlerek metylenu
13.	58, 9 d	10% roztwór wodorotlenku sodowego	10% wodny roztwór wodorotlenku sodowego
14.	62, 5 d	$E = \operatorname{tg} \alpha \cdot 2,0203 R_g$	$E = \operatorname{tg} \alpha \cdot 2,303 R_g$
15.	87, 12 d	piankowej oligodioli I, IX, X.	piankowej stężenia oligodioli I, IX, X.
16.	87, 11 d	wzrastał oligodioli II, IV, ...	wzrastał udział oligodioli II, IV, ...
17.	88, 2 g	w miarę wzrostu w recepturze	w miarę wzrostu zawartości w recepturze
18.	88, 4 g	wzrastał oligodioli II, III, ...	wzrastał udział oligodioli II, III, ...
19.	90, 1 d	w miarę wzrostu modyfikatora	w miarę wzrostu udziału modyfikatora
20.	91, 4 g	w piance oligodioli I, II, ...	w piance stężenia oligodioli I, II, ...
21.	91, 5 g	w wypadku oligodioli X, VIII, ...	w przypadku udziału oligodioli X, VIII, ...
22.	112, 7 g	energię wewnętrzną z badanych	energię aktywacji z badanych

674/679

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA  
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH  
W BYDGOSZCZY

Rozprawy  
nr 66

BOGUSŁAW CZUPRYŃSKI

BADANIA NAD WPLYWEM OLIGODIOLI  
POCHODNYCH N,N'-DI(HYDROKSYMETYLO)MOCZNIKA  
NA WLAŚCIWOŚCI SZTYWNYCH PIANEK  
POLIURETANOWO-POLIIZOCYJANUROWYCH

Biblioteka Główna ATR w Bydgoszczy



00000008294

BYDGOSZCZ - 1995

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO  
prof. dr hab. Ojcumiła Stefaniak

OPINIODAWCY

prof. dr hab. Alina Kamińska  
prof. dr hab. inż. Eugeniusz Milchert

REDAKTOR NAUKOWY

prof. dr hab. Jan Skraga

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE

mgr Dorota Ślachciak, Zbigniew Gackowski



79042

Wydano za zgodą Rektora  
Akademii Techniczno-Rolniczej  
w Bydgoszczy

Wydanie rozprawy zostało sfinansowane przez Instytut Biotechnologii  
Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie

ISSN 0209-0597

WYDAWNICTWO UCZELNIANE  
AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ W BYDGOSZCZY

---

Wyd. I. Nakład 150 egz. Ark. aut. 7,2. Ark. druk. 7,75. Papier druk. III kl.  
Oddano do druku w listopadzie 1995 r. Druk ukończono w listopadzie 1995 r.  
MEN

Zakład Poligraficzny Kubik & Krause,  
85-184 Bydgoszcz, ul. Cmentarna 84, tel. 719-546

96D.8/1

## SPIS TREŚCI

Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń wielkości fizykochemicznych . . .	5
Wstęp . . . . .	6
1. Metody otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIC) . . . . .	9
2. Właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych . . .	16
3. Główne kierunki badań nad sztywnymi piankami poliuretanowo-poliizocyjanurowymi . . . . .	18
4. Cel badań . . . . .	24
5. Charakterystyka podstawowych surowców . . . . .	25
6. Wyniki badań i dyskusja . . . . .	28
6.1. Badania nad syntezą oligodioli z mocznika i dioli . . . . .	28
6.1.1. Synteza N,N'-di(hydroksymetylo)mocznika (DHMM) . . . . .	29
6.1.1.1. Charakterystyka otrzymanego DHMM . . . . .	29
6.1.2. Badania nad określeniem warunków i parametrów otrzymywania oligodioli z DHMM i dioli . . . . .	34
6.1.3. Badania nad określeniem warunków i parametrów otrzymywania oligodioli z DHMM, dioli i epichlorohydryny . . . . .	37
7. Właściwości i charakterystyka otrzymanych oligodioli . . . . .	50
8. Dobór polioli do przedmieszek z wykorzystaniem trójkąta planowania sympleksowego dla trzech zmiennych na czterech poziomach . . . . .	59
8.1. Wyznaczanie właściwości reologicznych przedmieszek . . . . .	60
8.2. Energia wewnętrzna przedmieszek polioliowych . . . . .	61
9. Otrzymywanie sztywnej pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowej . . . . .	74
9.1. Receptura sztywnej pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowej . . . . .	74
9.2. Sposób otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych i metody ich oceny . . . . .	74
9.3. Oznaczanie parametrów spieniania pianek . . . . .	75
9.4. Oznaczanie właściwości fizyko-mechanicznych sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych . . . . .	76
9.5. Badanie właściwości reologicznych przedmieszek polioliowych modyfikowanych oligodiolami N,N'-di(hydroksymetylo)mocznika . . . . .	78

9.6. Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych z wykorzystaniem oligodioli N,N'-di(hydroksymetylo)mocznika .....	80
9.6.1. Parametry spieniania sztywnych pianek PUR-PIC .....	84
9.6.2. Gęstość pozorna .....	84
9.6.3. Stabilność wymiarów sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych .....	87
9.6.4. Wytrzymałość na ściskanie .....	87
9.6.5. Kruchość .....	87
9.6.6. Temperatura mięknięcia .....	90
9.6.7. Wskaźnik tlenowy .....	91
10. Omówienie właściwości pianek .....	92
11. Podsumowanie .....	110
12. Wnioski .....	112
Literatura .....	114
Streszczenia .....	119

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ WIELKOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH

PUR	- poliuretany
Pianki PUR-PIC	- pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe
Pianki PUR	- pianki poliuretanowe
Pianki PIC	- pianki poliizocyjanurowe
DHMM	- N,N'-di(hydroksymetylo)mocznik
$L_{OH}$	- liczba hydroksylowa, mg KOH/g
h	- czas trwania reakcji, h
$\eta$	- lepkość dynamiczna, Pa
$\tau$	- napężenie statyczne, g·cm <sup>-2</sup>
E	- energia lepkiego płynięcia, J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
R	- równoważnik w g (stosowany tylko w obliczeniach receptury poliuretanów)
$K_p$	- stała próbki
P	- obciążenie, N·m <sup>-2</sup>
t	- czas pomiaru, s
$R_g$	- stała gazowa
$R_c$	- retencja, %
OJ	- wskaźnik tlenowy, %
$m_{1,2}$	- masa próbki, g
$V_{O_2}$	- objętość przepływu tlenu, m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
$V_{N_2}$	- objętość przepływu azotu, m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
$\Delta L$	- zmiana wymiarów liniowych, %
L	- długość próbki, mm
V	- objętość próbki, cm <sup>3</sup>
$\Delta m$	- ubytek masy, g
$\gamma$	- szybkość ścinania, s <sup>-1</sup>



## WSTĘP

Poliuretany (PUR) są obecnie jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin technologii polimerów. Tworzywa poliuretanowe stały się znaczącą pozycją wśród tworzyw chemicznych, przede wszystkim ze względu na masowe zastosowanie w postaci sztywnej, półsztywnej, miękkiej i elastycznej. Łatwo kieruje się ich gęstością od  $12 \text{ kg/m}^3$  do  $1000 \text{ kg/m}^3$ , czego nie zapewnia żadne z dotychczasowych znanych tworzyw chemicznych [1].

Właściwości PUR można modyfikować w pożądanym kierunku, zmieniając rodzaj surowców i ich wzajemny stosunek ilościowy oraz warunki przetwórcze, a także gęstość pozorną produktu [2÷6].

Wielką zaletą PUR jest łatwość i różnorodność metod przetwórczych. Należą one do polimerów o najmniejszej energochłonności. Sztywne pianki poliuretanowe są materiałami termoizolacyjnymi, których parametry techniczne przewyższają zarówno styropian jak i wełnę mineralną. W stosunku do styropianu, wełny mineralnej energochłonność produkcji pianki PUR jest 16-krotnie niższa. Współczynnik przewodzenia ciepła w  $\text{W/m}\cdot^\circ\text{C}$  wynosi dla sztywnej pianki PUR  $0,019 \div 0,026$ , wełny mineralnej  $0,042 \div 0,052$ , styropianu  $0,031 \div 0,036$  [7,8]. Pianka PUR charakteryzuje się w stosunku do styropianu i wełny mineralnej około 50-krotnie niższą magazyno- i transportochłonnością, lepszymi warunkami BHP w czasie wykonywania i stosowania, możliwością dokonywania napraw w czasie produkcji i eksploatacji [9÷11].

Elastyczne PUR stały się jednym z nieodłącznych elementów komfortu, zwłaszcza w meblarstwie i motoryzacji. Sztywne zaś PUR zapewniają lekkość i trwałość konstrukcji oraz doskonałą izolację termiczną i akustyczną.

Poliuretany, wprowadzone do produkcji przez niemiecką firmę Bayer w latach 30-tych [12], uzyskały rangę tworzywa masowego dopiero w latach 60-tych, kiedy ich produkcja w skali światowej osiągnęła poziom pół miliona ton rocznie.

Do 1973 roku trwał nieustanny rozwój produkcji PUR z przyrostami rocznymi od 10% do 30%. Kryzys ropy lat 70-tych zahamował nieco ten proces. Do 1983 roku przyrosty zużycia poliuretanów wynosiły około 6 do 8% rocznie. W grupie wyrobów poliuretanowych najszybciej wzrasta produkcja pianek sztywnych, na które przypada w ostatnich latach 22% ogólnej produkcji PUR, 66% na pianki elastyczne i półsztywne oraz 12% na pozostałe wyroby [13].

Sztywne pianki PUR są obecnie najlepszym materiałem izolacyjnym (tabela 1) stosowanym w temperaturach od 60 do  $120^\circ\text{C}$ . Zasadnicze kierunki stosowania sztywnych pianek PUR przedstawiają się następująco [14 ÷ 19]:

- a) budownictwo - głównym stosowanym wyrobem są płyty z pianki sztywnej, często z okładziną metalową lub stalową. Używa się ich do izolacji termicznej dachów i ścian elewacyjnych. Ponadto przy remontach starych

- domów pianki PUR stosuje się jako okładziny zewnętrzne, ewentualnie obrzucane tynkiem lub jako powłoki natryskiwane pistoletem,
- b) chłodnictwo - zastosowanie termoizolacyjne,
- c) ciepłownictwo - izolacja rurociągów sieci ciepłej w systemach kanałowym i bezkanałowym,
- d) ponadto, tworzywo PUR o gęstości pozornej od 20 do 100 kg/m<sup>3</sup> stosuje się powszechnie jako wypełnienie pustych przestrzeni konstrukcyjnych, jako materiał wypornościowy, jako tworzywo wzmacniające konstrukcje i ochraniające wnętrza konstrukcji przed korozją. Sztywnej pianki PUR o gęstości od 100 do 800 kg/m<sup>3</sup> w formie pianki integralnej używa się do celów konstrukcyjnych i wykładzinowych.

Tabela 1

Porównanie skuteczności izolacji cieplnej różnych materiałów termoizolacyjnych

Materiał izolacyjny	Grubość warstwy w mm, zapewniająca identyczny skutek termoizolacji
Sztywna pianka poliuretanowa	25
Styropian	40
Wełna mineralna	45
Korek	50
Płyta spłśniona	65
Drewno	140
Blok betonowy	380
Cegła	860
Beton zbrojony	1800

Tabela 2

Aktualne i prognozowane potrzeby na tworzywa poliuretanowe w Polsce (tony)

Rodzaj tworzywa poliuretanowego	Rok			
	1983	1985	1990	1995
Pianka elastyczna i półelastyczna	28200	32000	45000	60000
Pianka sztywna ogółem	26400	32000	40000	55000
Elastomery mikroporowate i tworzywa niekomórkowe	15600	17000	25000	30000

W Polsce poliuretany znalazły również zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki, co spowodowało w ostatnich latach duże zapotrzebowanie na surowce i systemy poliuretanowe [8,20]. Przewidywane potrzeby na poszczególne typy tworzyw poliuretanowych w kraju przedstawia tabela 2, a potrzeby surowcowe - tabela 3.

Tabela 3

Potrzeby krajowe na surowce poliuretanowe (tony)

Nazwa surowca	Rok			
	1983	1985	1990	1995
TDI-80	7200	8300	10500	14000
PAPI	18000	21500	27700	37900
MDI-100	6600	7100	11500	14100
Poliestry	12400	13600	18800	21500
Polieter	26000	30500	41500	57500

# 1. METODY OTRZYMYWANIA SZTYWNYCH PIANEK POLIURETANOWO-POLIIZOCYJANUROWYCH (PUR-PIC)

Pianki poliizocyjanurowe są kruche i łamliwe ze względu na gęstość usieciowania i sztywność szkieletu izocyjanurowego [21,22]. Wada ta determinuje możliwości zastosowania tych pianek w praktyce. Najprostszym sposobem obniżenia kruchości i łamliwości jest wprowadzenie segmentów uretanowych [23,24]. Duży udział pierścieni aromatycznych w piankach poliizocyjanurowych ogranicza ruch wokół wiązań i jest to powodem ich dużej kruchości. Wprowadzenie wiązań uretanowych do łańcucha polimeru powoduje obniżenie kruchości związane z pewnym wzrostem giętkości. Tego typu pianki nazywa się piankami poliuretanowo-poliizocyjanurowymi.

Pianki PUR-PIC otrzymuje się jednym z następujących sposobów [25]:

- a) zastosowanie prepolimerów otrzymanych drogą wstępnej trimeryzacji poliizocyjanianu;
- b) trimeryzacja poliizocyjanianu z jednoczesnym spienianiem;
- c) połączenie sposobu "a" i "b";
- d) synteza związków polihydroksylowych zawierających pierścienie izocyjanurowe i następnie ich reakcja z poliizocyjanianami połączona ze spienieniem.

Sposoby "a", "b", "c", "d" są odmianami metody prepolimerowej otrzymywania pianek PUR-PIC.

Istota sposobu "a" polega na wstępnej trimeryzacji części poliizocyjanianu w obecności katalizatorów w podwyższonej temperaturze do uzyskania ciekłych roztworów trimeru w poliizocyjanianie [26÷28]. Reakcję trimeryzacji przerywa się metodą termicznej dezaktywacji katalizatora [23]. Roztwory trimerów w poliizocyjanianie spienia się w etapie drugim z poliiolem, katalizatorami i pozostałymi składnikami kompozycji poliuretanowej. W podobny sposób otrzymuje się prepolimery i pianki poliuretanowo-polikarbodiimidowe [24]. W przypadku, gdy żądana jest wyższa odporność ogniowa i termiczna pianki, a zawartość poliizocyjanuranów rozpuszczonych w poliizocyjanianie jest niewystarczająca, wówczas spienia się polioliol z nadmiarem prepolimeru w obecności katalizatorów trimeryzacji i uretanizacji. Ten sposób postępowania jest praktycznie połączeniem sposobów "a" i "b".

Prepolimerową piankę PUR-PIC otrzymać można w reakcji związków hydroksylowych zawierających pierścień izocyjanurowy z poliizocyjanianami w obecności katalizatorów i pozostałych składników. Takimi składnikami są polieterole będące adduktami tlenku alkilenu i tri(2-oksyalkileno)izocyjanuranu [29] lub melaminy [30] oraz poliestrole otrzymane w reakcji tri(2-karboksyetyleno)izocyjanuranu [31] lub 1,3-di(2-karboksyetylo)5-fenylizocyjanuranu [32,33] z diolami. Poliestrole zawierające układ izocyjanurowy otrzymać można

również w reakcji kwasów lub ich bezwodników z tri(2-hydroksyetylo)izocyanuranem. Najatrakcyjniejszą technologicznie i powszechnie stosowaną metodą otrzymywania pianek PUR-PIC jest metoda jednostopniowa [34,35]. Metoda ta wymaga mniejszych nakładów inwestycyjnych oraz eliminuje podstawowe wady metody prepolimerowej, takie jak:

- zbyt duża lepkość prepolimerów i ich niska trwałość podczas przechowywania,
- dodatkowa instalacja do otrzymywania prepolimerów,
- trudności w otrzymywaniu ciekłych roztworów o dużej zawartości poliizocyanuranu w poliizocyjowaniu.

Polega ona na jednoczesnym wymieszaniu wszystkich składników i wylaniu mieszaniny do formy, w której następuje spienienie. Producenci sprzedają surowce do poliuretanów w postaci przygotowanych systemów, najczęściej dwuskładnikowych. Jednym ze składników takiego systemu jest poliizocyjowanie, a drugi zawiera polioliol, porofor, katalizatory oraz inne surowce pomocnicze.

W przypadku systemów dla pianki PUR-PIC zawartość poliizocyjanuranów w piance ustala się poprzez dobór stosunku równoważnikowego poliizocyjowania do polioliolu i układu katalitycznego zabezpieczającego dobre właściwości pianki. Praktycznie stosunek równoważnikowy poliizocyjowania do polioliolu może się wahać od 1:1 w piance poliuretanowej poprzez wzrost nadmiaru poliizocyjowania dla pianki poliizocyjanurowej [36 ÷ 45].

Sztywne pianki PUR-PIC otrzymuje się przez poliaddycję poliizocyjanuranów z polioliolami w obecności środków pomocniczych [46 ÷ 48]. W skład środków pomocniczych wchodzi katalizatory, środki powierzchniowo czynne, związki zmniejszające palność i inne [34,35,49 ÷ 59].

Proces wytwarzania pianek obejmuje następujące etapy [16]:

- 1) okres utajony (czas startu) - zaczyna się w momencie zmieszania komponentów: poliizocyjowania, polioliolu, katalizatorów, środków pomocniczych, a kończy, gdy mieszanina reakcyjna zapoczątkowuje zwiększenie swojej objętości. W tym etapie zachodzą następujące reakcje chemiczne:

a) reakcja poliizocyjowania z polioliolem



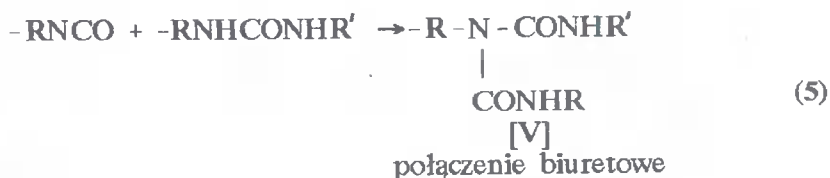
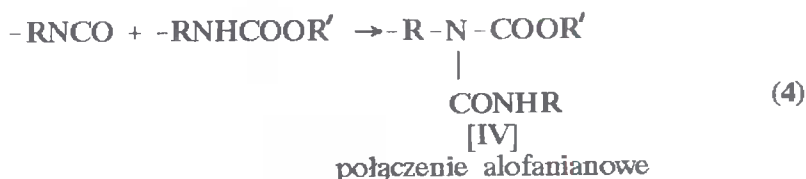
b) reakcja poliizocyjowania z wodą



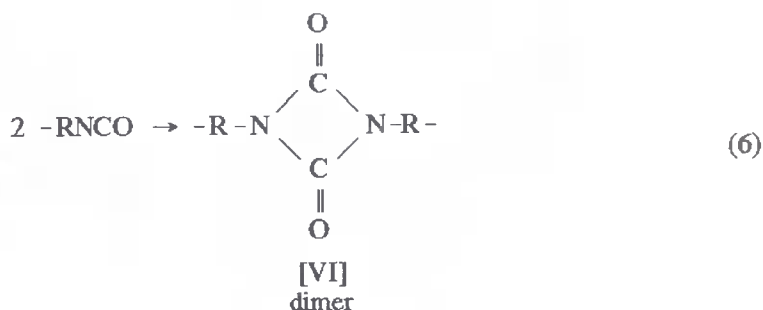
c) reakcja poliizocyjanianu z aminą

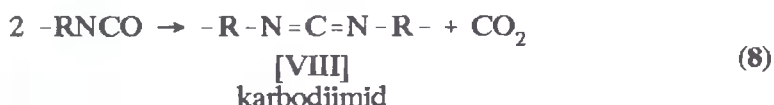
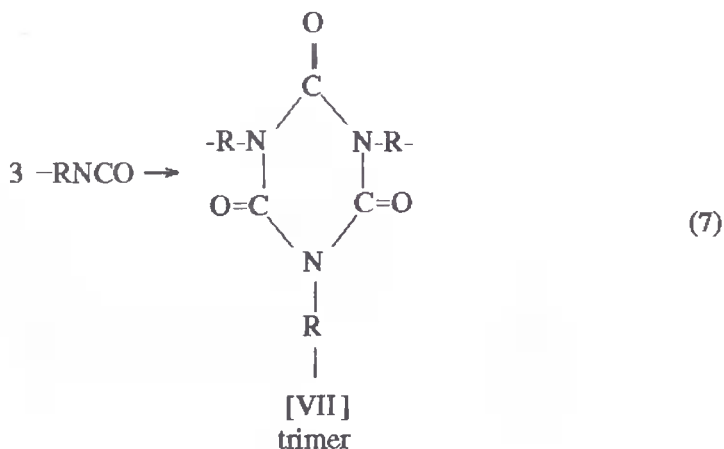


2) okres wzrostu pianki (czas wzrostu) - zaczyna się w momencie ekspansji objętościowej mieszaniny, a kończy gdy pianka osiągnie maksymalną objętość. W tym czasie wydziela się  $\text{CO}_2$  lub inny porofofor, który przechodzi w stan gazowy pod wpływem ciepła egzotermicznej reakcji chemicznej. W końcowym etapie następuje tworzenie związku wielkocząsteczkowego. Reakcje, w wyniku których powstają wiązania biuretowe i alofanianowe można przedstawić w postaci następujących równań chemicznych:



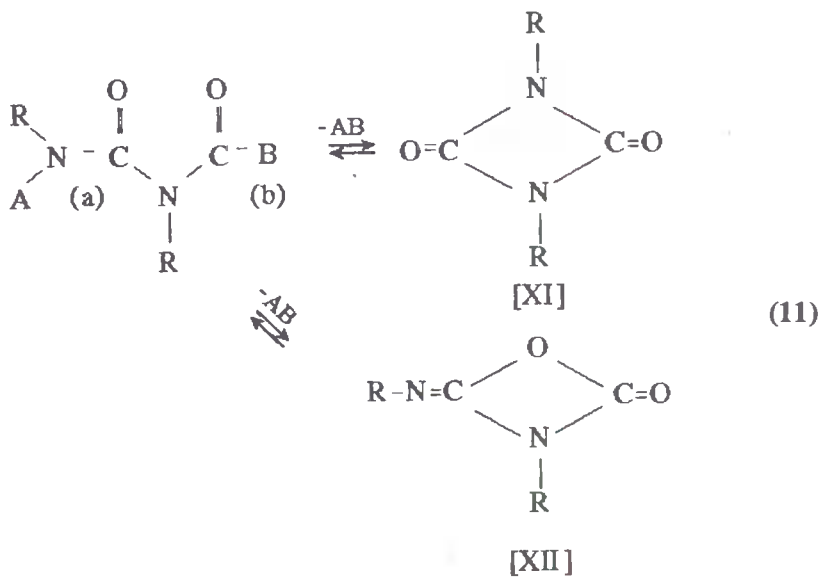
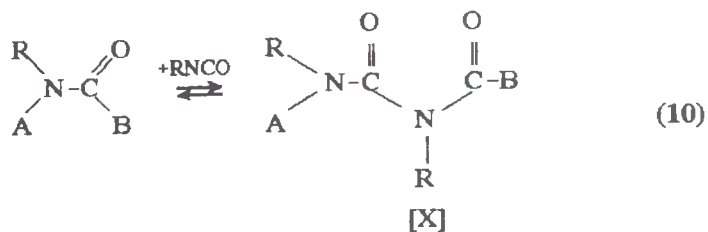
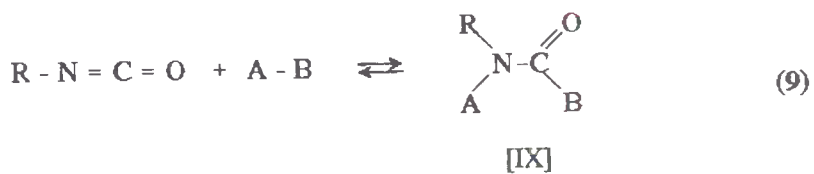
Jednocześnie zachodzą reakcje tworzenia dimerów, trimerów, karbo-diimidów [60]:



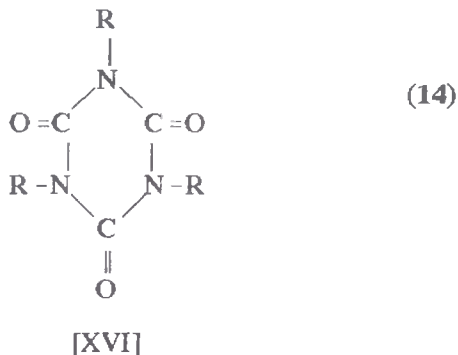
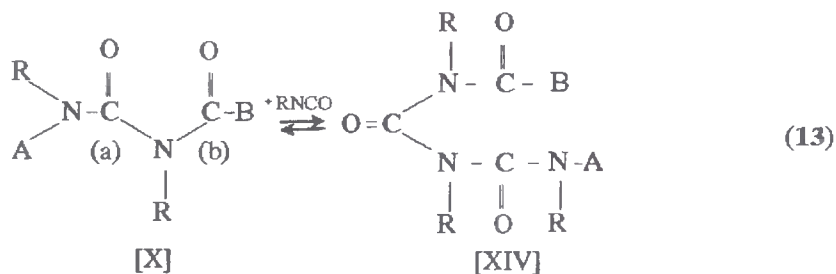
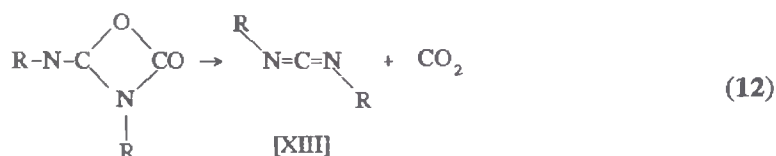


- 3) okres żelowania (czas żelowania) charakteryzujący się przechodzeniem mieszaniny reakcyjnej ze stanu półsztywnego w sztywny. W tym okresie zostaje zakończona reakcja grup izocyjanurowych z grupami wodorotlenowymi. Po okresie żelowania powierzchnia pianki przestaje się przyklejać do czystej bagietki szklanej [16],
- 4) okres dojrzewania - scharakteryzowany przez czas związania. Czas związania mierzony jest od chwili zmieszania komponentów do chwili uzyskania przez piankę wytrzymałości pozwalającej na swobodne opróżnienie formy bez wywoływania deformacji utworzonej pianki. W tym okresie następuje usztywnienie struktury utworzonego polimeru, powstają obszary usieciowane, w wyniku tworzenia się połączeń alofania- nowych i biuretowych.

Do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIC niezbędny jest nadmiar grup izocyjanianowych (NCO) w stosunku do grup wodorotlenowych (OH) poliolu, w celu zabezpieczenia udziału trimerów w piance [53,61,62 ÷ 68]. Katalizatorami reakcji trimeryzacji są: aminy trzeciorzędowe, sole sodowe, wapniowe i potasowe kwasów karboksylowych, alkoholany sodu, potasu, tlenki litu, cyny i inne [69 ÷ 77]. Reakcja trimeryzacji przebiega według następującego schematu [78 ÷ 80], w którym A-B - katalizator:







Katalizator przyłącza się do podwójnego wiązania azot-węgiel tworząc aktywny związek (IX) a w obecności nadmiaru izocyjanianu tworzy nietrwały związek (X), który przez eliminację katalizatora i obrót wokół wiązania (a) tworzy dimer (XI). Obrót wokół wiązania (b) prowadzi do otrzymywania nietrwałego dimeru (XII), który rozkłada się z wydzielaniem CO<sub>2</sub> tworząc

karbodiimid (XIII). W obecności nadmiaru izocyjanianu związek (X) tworzy również pośredni związek (XIV), z którego przez eliminację katalizatora powstaje trwały pierścień izocyjanurowy (XVI) lub pochodna polimocznika (XV).

## 2. WŁAŚCIWOŚCI SZTYWNYCH PIANEK POLIURETANO- NOWO-POLIIZOCYJANUROWYCH

Omawiana sztywna pianka PUR-PIC dzięki odmiennej strukturze polimeru różni się od pianki poliuretanowej (konwencjonalnej):

- wyższą odpornością termiczną,
- obniżoną palnością,
- większą stabilnością wymiarów,
- wyższą kruchością i łamliwością.

Pozostałe właściwości fizyko-mechaniczne utrzymują się na poziomie pianki poliuretanowej. Obniżenie palności pianek można uzyskać przez wprowadzenie w skład kompozycji poliuretanowej związków obniżających palność. Odporność termiczną można podwyższyć przez odpowiedni dobór surowców oraz zmniejszenie ilości wiązań o niższej temperaturze rozkładu. Tradycyjne sztywne pianki PUR mogą wytrzymać długotrwałe działanie temperatur do 393 K (120°C) [81]. Sztywna pianka PUR-PIC wytrzymuje długotrwałe działanie temperatur do 423 K (150°C). Temperatury mięknięcia pianek PUR i PUR-PIC wynoszą odpowiednio 393 ÷ 433 K (120 ÷ 160°C) i 463 ÷ 503 K (190 ÷ 230 °C) [82,83]. Modyfikacja pianek PUR-PIC wiązaniami uretanowymi powoduje zmniejszenie odporności termicznej tych pianek wynikające z różnych temperatur rozkładu wiązania uretanowego i pierścienia izocyjanurowego.

Zależnie od struktury pianki PUR-PIC, gęstości usieciowania i surowców temperatura rozkładu wiązania uretanowego waha się w przedziale 453 ÷ 548 K (180 ÷ 275°C) a pierścieni izocyjanurowych - 573 ÷ 623 K (300 ÷ 350°C) [81].

Badania wykazały, że wytrzymałość na ściskanie i moduł elastyczności w małym stopniu zależą od zawartości pierścieni izocyjanurowych w piance. Ze wzrostem zawartości pierścieni izocyjanurowych wzrasta kruchość i temperatura ich mięknięcia. Najlepsze, z punktu widzenia odporności cieplnej, są pianki PUR-PIC zawierające powyżej 70% pierścieni izocyjanurowych [84]. Frisch, Marsh [85] zwrócili uwagę na obniżenie się kruchości pianek PUR-PIC ze wzrostem równoważnika wagowego stosowanego do syntezy pianek oligodiolu. Stwierdzili oni również związek pomiędzy kruchością pianki a jej gęstością oraz zawartością silikonowego środka powierzchniowo czynnego. Wzrostowi równoważnika stosowanego diolu towarzyszy wzrost palności.

Nawata, Kresta i Frisch [82] stwierdzili gwałtowny wzrost kruchości i indeksu tlenowego pianek otrzymanych przy stosunku równoważnikowym poliizocyjanianu do polioliu NCO/OH = 6. Nie zaobserwowano natomiast żadnego związku pomiędzy wytrzymałością na ściskanie a wartością stosunku równoważnikowego poliizocyjanian - polioli.

W omawianych pracach nad syntezą pianki PUR-PIC przewija się problem jej kruchości. Często jej obniżenie wiąże się ze wzrostem palności

tych pianek a nawet z obniżeniem odporności termicznej. Chcąc zachować wysoką odporność termiczną i ogniową prowadzono prace nad modyfikacją chemiczną pianek PUR-PIC. W literaturze patentowej utarł się początkowo pogląd, że wprowadzenie żywic epoksydowych wpływa na obniżenie kruchości otrzymanych pianek. Dopiero prace Ashidy i Frischa wyjaśniły zagadnienia wpływu żywic na właściwości PUR-PIC [86 ÷ 87]. W metodzie jednostopniowej nie uzyskali praktycznie efektu obniżenia kruchości. Obniżenie kruchości uzyskali dopiero poddając pianki modyfikacji żywicami epoksydowymi według metody prepolimerowej. Stwierdzili oni istnienie pewnego optimum zawartości żywicy epoksydowej w stosunku do poliizocyjanianu, przy którym otrzymuje się najkorzystniejsze właściwości pianek. Przeprowadzone badania nad wpływem polskich żywic epoksydowych małowcząsteczkowych na właściwości pianek PUR-PIC potwierdziły zależności uzyskane przez Ashida i Frischa [88-89]. W przypadku metody prepolimerowej odnotowano wyraźny wpływ zawartości żywicy na wzrost wytrzymałości na ściskanie [89]. Modyfikacji tej towarzyszą reakcje wolnych grup hydroksylowych występujących w żywicach epoksydowych z grupami -NCO poliizocyjanianu.

Obecność wiązań karbodiimidowych w piance PUR-PIC wpływa na obniżenie jej kruchości. Wiązania karbodiimidowe w piankach uzyskuje się przez dobór odpowiedniego układu katalitycznego.

Dobre wyniki osiągnięto również w czasie modyfikacji pianek PUR-PIC kwasami karboksylowymi lub ich bezwodnikami [90 ÷ 91]. Wadą prezentowanych niektórych metod modyfikacji jest konieczność dodatkowej instalacji otrzymywania prepolimerów, które często nie nadają się do dłuższego przechowywania.

W przemyśle do przyjęcia są metody podwyższenia odporności termicznej pianek polegające na doborze surowców o odpowiednich wysokich temperaturach rozkładu. Ze wzrostem stosunku równoważnikowego poliizocyjanianu do polioliu tworzą się wiązania izocyjanurowe powodujące obniżenie palności pianek [22]. Jednocześnie wzrasta udział atomów węgla, maleje udział atomów wodoru przy jednoczesnym nieznacznym wzroście azotu w polimerze, co stwarza możliwość uzyskania pianek PUR-PIC trudnopalnych bez stosowania związków obniżających palność.

Odporność termiczna pianek jest więc parametrem, którym można sterować poprzez dobór :

- polioliu i poliizocyjanianu,
- stosunku równoważnikowego poliizocyjanianu do polioliu,
- sposobu spieniania,
- układu katalitycznego.

Zmianie stosunku równoważnikowego poliizocyjanianu do polioliu towarzyszy zmiana w palności pianek.

### 3. GŁÓWNE KIERUNKI BADAŃ NAD SZTYWNYMI PIANKAMI POLIURETANOWO - POLIIZOCYJANUROWYMI

Postępy w dziedzinie sztywnych pianek PUR dotyczą głównie polepszania ich właściwości użytkowych, a szczególnie zmniejszenia palności, powiększenia odporności cieplnej i wytrzymałości mechanicznej.

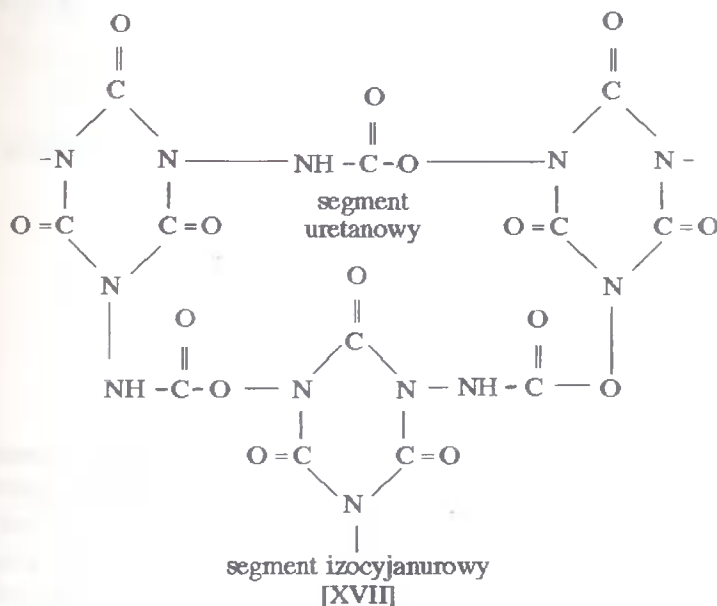
Problem zmniejszenia palności pianek PUR, stosowanych w miejscach zagrożonych pożarem, jest nadal ważny i doceniany. Ostatnio niemal wszystkie publikacje i patenty dotyczące sztywnych pianek PUR omawiają pośrednio lub bezpośrednio problem palności [90 ÷ 91]. Zmniejszenie ich palności przez chemiczną modyfikację polimeru uretanowego wydaje się najkorzystniejsze. Powiększenie zawartości struktur cyklicznych i azotu w PUR stało się możliwe przy zastosowaniu nowych polioli, poliizocyanianów typu metylenodifenyloizocyanianów (MDI), przez użycie nowych, bardzo skutecznych katalizatorów poliaddycji izocyanianowej i reakcji towarzyszących. Umożliwia to obecnie znaczne zmniejszenie palności sztywnych pianek PUR, pomimo dużo mniejszych dodatków P, Cl i Sb [90, 92 ÷ 97]. W skali przemysłowej tylko nieliczne związki zawierające azot i fosfor, chlor są produkowane i stosowane jako środki zmniejszające palność. Wśród grupy chlorowcopolioli wyróżniają się produkty przyłączenia tlenków chlorowcoalkilowych do związków wielowodorotlenowych, gdyż nie tylko zmniejszają palność sztywnych pianek PUR, ale w korzystny sposób zmieniają niektóre ich właściwości fizyczne. Inne chlorowcowe opóźniacze palenia z reguły pogarszają właściwości fizyczne pianek PUR [98 ÷ 100].

Wadami produktów przyłączania tlenków chloroalkilenowych do alkoholi jest ich znaczna lepkość i kruchość powierzchniowa pianek [52]. Może to być spowodowane oddziaływaniem zbyt krótkich łańcuchów polieterylowych. Także przeszkody sferyczne są np. przyczyną kruchości powierzchniowej pianek PUR, otrzymanych z konwencjonalnych polieteroli (produktów przyłączania tlenu propylenu do sacharozy). Ważnym osiągnięciem jest znaczne zmniejszenie ich palności powierzchniowej przez pokrycie płyt piankowych warstwami trudno palnymi, najczęściej z włókna szklanego. Warstwy te podczas działania płomienia przekształcają się w szkielet wzmacniający zwęglinę, utrudniającą dostęp tlenu i ciepła do głębszych warstw polimeru, co w efekcie zmniejsza szybkość zasilania płomienia paliwem gazowym, którym są produkty destrukcji polimeru.

Istotne są badania zmierzające do polepszenia właściwości pianek poliizocyananowych (PIC) [101]. Ważność tych intensywnych ostatnio badań polega na tym, że w miarę powiększenia zawartości pierścieni izocyananowych w polimerze wzrasta ich odporność termiczna z równoczesnym znacznym zmniejszeniem palności. Badania zmierzają do usunięcia lub zmniejszenia

dotychczasowych wad PIC: znacznej kruchości, małej wytrzymałości mechanicznej i małej przyczepności do innych materiałów. Powodem tego jest występowanie dużej ilości poprzecznych wiązań. Zwiększona kruchość tych pianek jest przyczyną ich małej wartości handlowej. Dlatego na całym świecie znaczny wysiłek położono na problem zmniejszenia kruchości.

W celu zmniejszenia kruchości pianki poliizocyjanowej opracowano metodę polegającą na wbudowaniu w strukturę pianki segmentów uretanowych, (wzór [XVII]) [102].



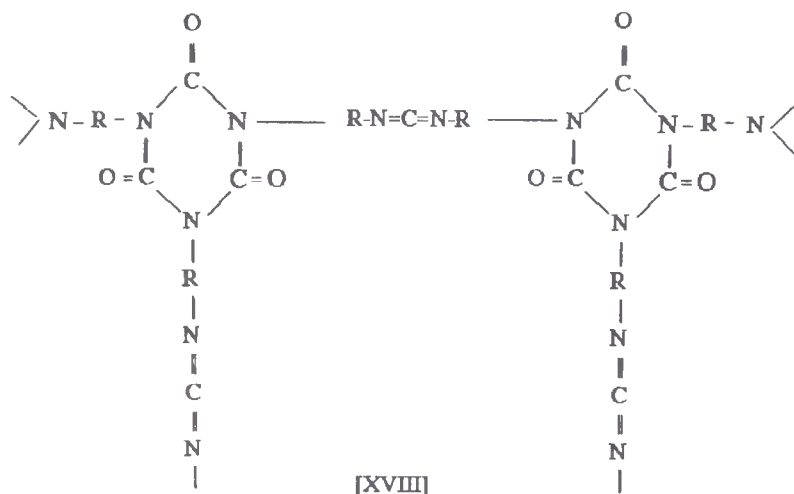
Ashida i Yagi [103] opisali otrzymanie pianki PIC zawierającej układ poliuretanowy i posiadającej więcej niż jeden pierścień aromatyczny w swojej cząsteczce.

Cenker i Narayan [104] opisali otrzymywanie pianki zawierającej pierścienie izocyjanurowe w oparciu o reakcję poliaddycji organicznego poliizocyjanianu z chlorowcową pochodną alkoholu alifatycznego zawierającego od 1 do 6 atomów węgla użytego w ilości od 0,1 do 10 części wagowych w stosunku do masy równoważnikowej poliizocyjanianu w obecności katalizatora - aminy III rzędowej.

Efekt zmniejszenia kruchości pianek izocyjanurowych osiąga się także przez wprowadzenie do tych pianek wiązań karbodiimidowych ( $-N=C=N-$ ) [105], (wzór [XVIII]).

Pianki zawierające wiązania karbodiimidowe charakteryzują się obniżoną kruchością, dobrą stabilnością wymiarową w temperaturze 473 K (200 °C) oraz dużą odpornością na działanie rozpuszczalników w stosunku do pianki PIC.

Koň i Cenker otrzymywali omawiane pianki w obecnoŝci pochodnych s-triazyny, natomiast Narayan i Cenker [104,105,107] jako układ zastosowali alkohol furfuryłowy i aminę trzeciorzêdow¹.

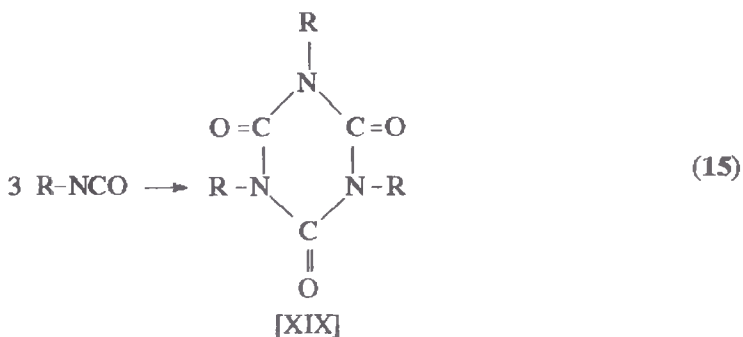


Ashida i Frisch [87,108] w celu zmniejszenia kruchoŝci pianek zastosowali przy ich otrzymywaniu żywice epoksydowe. Spienienie pianek prowadzili metod¹ jednostopniow¹. Stwierdzili, że zastosowanie żywic epoksydowych o małej masie cz¹steczkowej powoduje do pewnego stopnia wzrost kruchoŝci. Zastosowanie żywicy epoksydowej o wiêkszej masie cz¹steczkowej powoduje nieznaczne obniŝenie kruchoŝci. Ashida i Frisch [108] stwierdzili, że na kruchoŝc ma równieŝ wpływ metoda, w wyniku której powstaje pianka. Stwierdzili oni, że pianki otrzymane przy zastosowaniu żywic epoksydowych metod¹ prepolimerow¹ charakteryzuj¹ siê znacznie niŝsz¹ kruchoŝci¹ niŝ pianki otrzymane metod¹ jednostopniow¹.

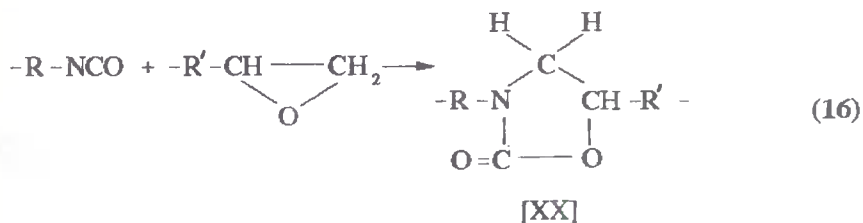
Przeprowadzone badania nad wpływem polskich żywic epoksydowych małow¹steczkowych na właŝciwoŝci pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych potwierdziły zaleŝnoŝci uzyskane przez Ashida i Frischa [88, 89, 109].

W trakcie powstawania pianki poliizocyjanurowej przy współdziale żywic epoksydowych przebiegaj¹ nastêpuj¹ce reakcje [XIX - XXV]:

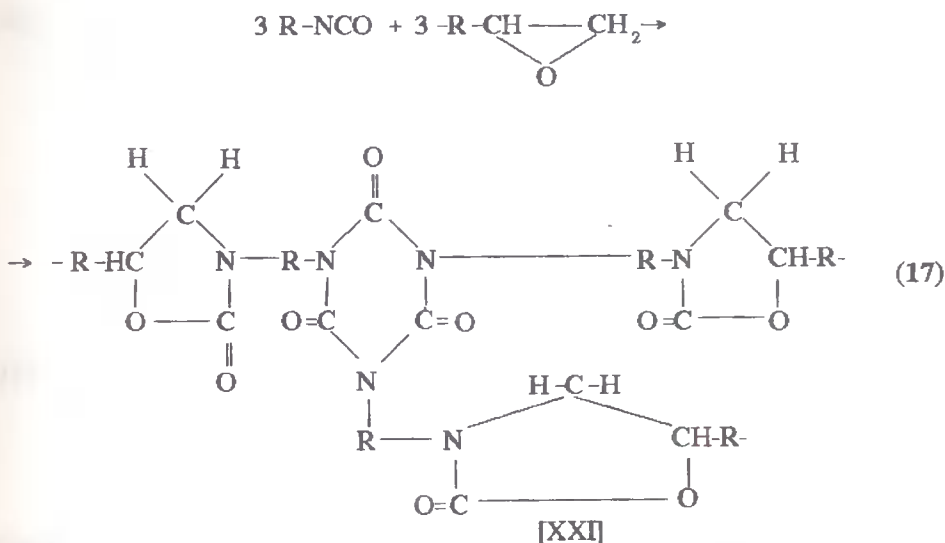
- trimeryzacja poliizocyjanianu



- tworzenie oksazolidonów

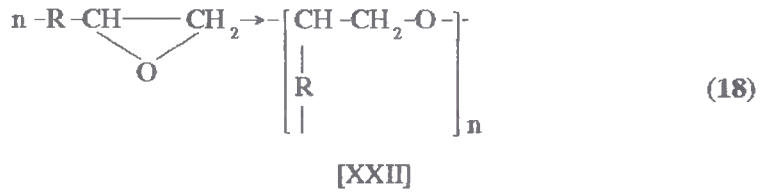


- jednoczesna reakcja trimeryzacji i tworzenia oksazolidonów

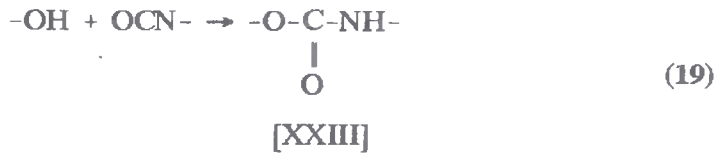




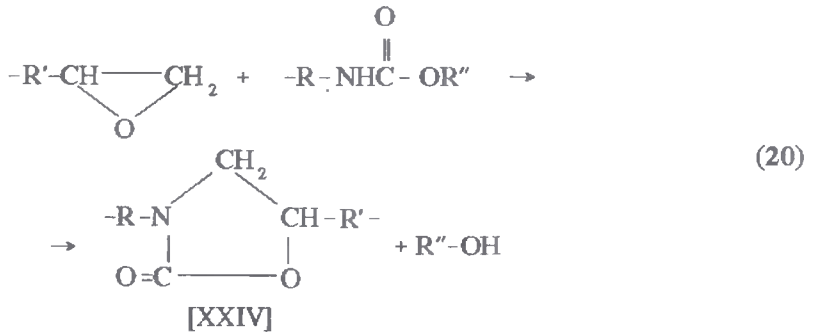
- utwardzanie żywicy epoksydowej



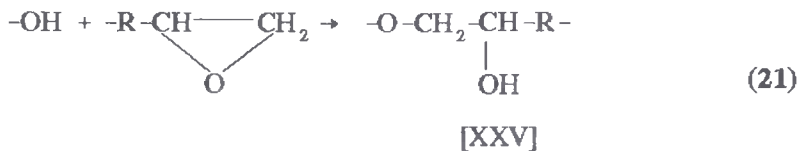
- grupy hydroksylowe obecne w żywicach epoksydowych reagują z grupami izocyjanianowymi tworząc wiązania uretanowe



- w reakcji uretanów z epoksydami powstają również oksazolidony



- grupy hydroksylowe polioli reagują z grupami epoksydowymi



W technologii poliuretanów bardzo ważne są także badania dotyczące doboru odpowiedniego układu katalitycznego.

Odpowiedni dobór katalizatorów decyduje o właściwej kolejności i szybkości przebiegających reakcji oraz pośrednio ma wpływ na właściwości otrzymywanych pianek. Stopień trudności w doborze katalizatorów zwiększa się dzięki egzotermicznemu efektowi towarzyszącemu tym reakcjom.

W syntezie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyanurowych jest jeszcze dużo problemów do wyjaśnienia. Przedstawiona praca wykazuje, w jaki sposób oligodiole otrzymane z di(hydroksymetylo)mocznika, dioli i epichlorohydryny wpływają na właściwości użytkowe sztywnych pianek PUR-PIC.

#### 4. CEL BADAŃ

Z dokonanego przeglądu literaturowego wynika, że w pracach naukowych i technicznych poszukuje się związków chemicznych, które dodane do przedmieszki polioliowej powodują polepszenie właściwości fizyko-mechanicznych pianek, a szczególnie obniżenie ich palności. Praca niniejsza jest próbą otrzymania związków chemicznych, które spowodowałyby polepszenie właściwości użytkowych pianek. Do badań i otrzymywania tych związków użyto mocznika, dioli i epichlorohydryny. Badania prowadzono w kierunku wyjaśnienia i określenia następujących zagadnień szczegółowych:

- warunków i parametrów syntezy oligodioli z mocznika, di(hydroksymetylo)mocznika i dioli,
- warunków i parametrów syntezy oligodioli z pochodnych di(hydroksymetylo)mocznika i epichlorohydryny,
- właściwości fizycznych otrzymanych oligodioli,
- optymalizacji sympleksowej składu mieszaniny składającej się z: Rokopolu T, Rokopolu TG-500 i Rokopolu GE-410 (ważne dla określenia składu polioli użytych do otrzymywania pianek PUR-PIC),
- energii wewnętrznej badanych przedmieszek.

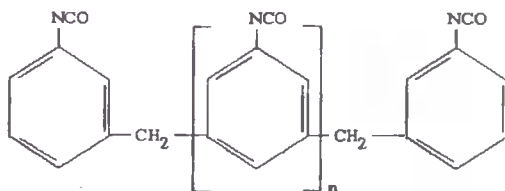
Przeprowadzono także badania reologiczne przedmieszek i badania wpływu dodatku otrzymanych oligodioli na właściwości sztywnych pianek PUR-PIC. W wyniku tych badań otrzymano odpowiedź czy oligodiole pochodne mocznika, dioli, di(hydroksymetylo)mocznika i epichlorohydryny są związkami zmniejszającymi palność i polepszającymi pozostałe właściwości pianek. Są to ważne zagadnienia w aspekcie wykorzystania technologicznego.

## 5. CHARAKTERYSTYKA PODSTAWOWYCH SUROWCÓW

Podstawowymi surowcami były:

- glikol tiodietylenowy cz. -  $S(CH_2CH_2OH)_2$ , m.cz. 122,18  
Producent: Fluka AC, Busch SG, Szwajcaria
- glikol dietylenowy cz. -  $(HOCH_2CH_2OH)_2O$ , m.cz. 106,12  
Producent: Ferak Berlin, Niemcy
- butanodiol-1,3 cz. -  $C_4H_{10}O_2$ , m.cz. 90,12  
Producent: Ferak Berlin, Niemcy
- propanodiol-1,2 cz. -  $CH_2OHCHOHCH_3$ , m. cz. 76,1  
Producent: Germend Veb. Innapharm Laborchemie, Niemcy
- butanodiol-1,4 cz. -  $C_4H_{10}O_2$ , m. cz. 90,12  
Producent: Reachim ZSRR
- epichlorohydryna cz. -  $C_3H_5OCl$ , m. cz. 92,53  
Producent: Fluka AG, Busch SG, Szwajcaria
- trifluorek boru cz. (roztwór  $BF_3$  w eterze dietylenowym)  
Producent: Hopkin Williams LTD, W. Brytania
- surowce cz. d. a. produkcji POCh Gliwice: formalina, mocznik, glikol etylenowy, pirydyna, wodorotlenek sodu, kwas solny, kwas siarkowy, bezwodnik kwasu octowego, ksylen, trietanolamina, jod, kwas borowy, bezwodny octan potasu,
- katalizator 12 - 33% roztwór octanu potasu w glikolu dietylenowym,
- Systanat MR - jest technicznym poli 4,4'-diizocyjanianodifenylometa-  
nem otrzymywanym przez fosgenowanie surowego 4,4'-diamino-  
difenylometanu.

Wzór ogólny:



$$n = 0, 1, 2, 3, 4$$

Właściwości:

- postać - ciemnobrązowa ciecz
- zawartość grup NCO. [% wag.] - 31,0
- obliczony równoważnik poliizocyjanianu - 135,5
- gęstość w temperaturze ok. 293 K [ $kg/m^3$ ] - 1220

- lepkość w temperaturze ok. 293 K [mPa·s] - 320,0  
Producent: VEB Synthesewerk Schwarzheide, Niemcy
- Izocyn TSA-1 - kompozycja stabilizowana dodatkiem 5% wag. fosforanu tri-2-chloroetylowego, złożona z oligomerycznych produktów ubocznych powstałych podczas produkcji Izocynu T-80.  
Właściwości:
  - zawartość grup NCO [% wag.] - 33,4
  - gęstość w 293 K [kg/m<sup>3</sup>] - 1275,0
  - lepkość w 293 K [Pa·s] - 0,13
  - równoważnik poliizocyjanianowy [g] - 126,5
 Producent: Zakłady Chemiczne "Organika-Zachem" w Bydgoszczy
- Rokopol T - jest to wielofunkcyjny polieterol - produkt oksypropylenowania mieszaniny toluenodiamin i trietanoloaminy.  
Właściwości:
  - postać - brązowa ciecz wolna od zanieczyszczeń
  - liczba hydroksylowa [mg KOH/g] - 460,0
  - liczba kwasowa [mg KOH/g] - maksymalnie 0,1
  - zawartość wody [%] - maksymalnie 0,1
  - równoważnik hydroksylowy - 121,0
 Producent: Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Organicznego "Rokita" w Brzegu Dolnym
- Rokopol TG-500 - jest polieterolem powstałym poprzez oksypropylenowanie gliceryny.  
Właściwości:
  - postać - jasnobrązowa ciecz
  - liczba hydroksylowa [mg KOH/g] - 300,0
  - liczba kwasowa [mg KOH/g] - maksymalnie 0,1
  - zawartość wody [%] - maksymalnie 0,1
  - gęstość w temperaturze ok. 293 K [kg/m<sup>3</sup>] - 1041,0
  - lepkość w temperaturze ok. 293 K [mPa·s] - 447,6
  - równoważnik hydroksylowy - 187,0
 Producent: Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Organicznego "Rokita" w Brzegu Dolnym
- Silikon L-5340 - jest to blokowy kopolimer polisiloksanopolioksyetylenowopolioksypropylenowy. Stosowany jest w produkcji pianek jako środek powierzchniowo czynny.  
Właściwości:
  - postać - ciecz żółtobrązowa
  - gęstość w temperaturze 298 K [kg/m<sup>3</sup>] - 1053,0

- lepkość w temperaturze 298 K [mPa·s] - 1000,0  
Producent: Union Carbide Corporation - USA
- Freon 11 (monofluorotrchlorometan) - w produkcji pianek stosowany jest jako środek porotwórczy.  
Właściwości:
  - postać - bezbarwna ciecz
  - gęstość w temperaturze 290 K [ $\text{kg/m}^3$ ] - 1470,0
  - temperatura wrzenia [K] - ok. 297,1
  - temperatura krzepnięcia [K] - ok. 162Producent: Hoechst - RFN
- Rokopol GE-410 - polieterol epichlorohydrynowy otrzymywany przez poliaddycję epichlorohydryny do gliceryny.  
Właściwości:
  - postać - ciemna ciecz
  - ciężar cząsteczkowy - 410
  - gęstość w temperaturze 293 K [ $\text{kg/m}^3$ ] - 1350,0
  - równoważnik hydroksylowy [g] - 140,3Producent: Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Organicznego "Rokita" w Brzegu Dolnym.

## 6. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

### 6.1. Badania nad syntezą oligodioli z mocznika i dioli

Wzrost i rozszerzenie zakresu zapotrzebowania na sztywne pianki poliuretanowe (PUR) w świecie spowodował, że zaczęto poszukiwać związków chemicznych wprowadzanych do przedmieszki polioliowej mających na celu polepszenie ich właściwości użytkowych. Obejmuje to zwłaszcza zwiększenie ich wytrzymałości oraz odporności termicznej i chemicznej. Liczne prace dotyczą również problemu zmniejszenia palności pianek PUR. Modyfikacja przedmieszek do pianek w tym właśnie kierunku nie pozostaje bez wpływu na ich właściwości użytkowe. Z tego względu trwają poszukiwania takiego składu mieszaniny substratów, z jakiej otrzymuje się pianki o zmniejszonej palności, podczas gdy właściwości mechaniczne tych pianek bądź nie ulegają zmianie, bądź też są nawet lepsze niż właściwości pianek nie zawierających związków zmniejszających palność.

Jednym z wielu sposobów zmniejszenia palności pianek PUR jest powiększenie w nich zawartości struktur cyklicznych i azotu oraz spowodowanie wzrostu gęstości usieciowania. Rozszerza się także stosowanie wielowodorotlenowych opóźniaczy palenia zawierających chlor, fosfor, azot itp. Jako przykład może tu służyć polieterol zawierający chlor, otrzymywany w wyniku poliaddycji epichlorohydryny do gliceryny.

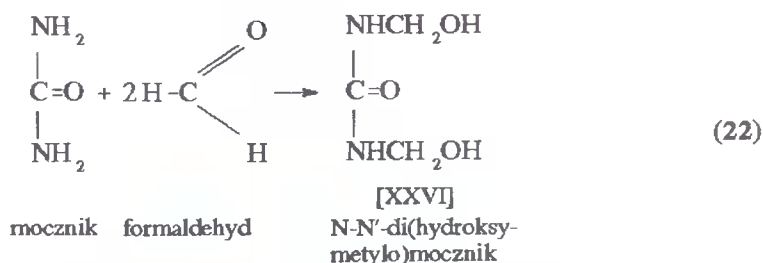
Postępy w dziedzinie chemii i technologii pianek poliuretanowych doprowadziły do ograniczenia zawartości pierwiastków wpływających na zmniejszenie palności. Zawartość ta wynosi obecnie ok. 0,7% w wypadku fosforu i 9,0% chloru. Stało się to możliwe dzięki podwyższeniu stopnia usieciowania polimeru oraz zwiększeniu zawartości w nim azotu i pierścieni aromatycznych. Poliole zawierające fosfor są tanie i z tego powodu wiele z nich znalazło zastosowanie w syntezie poliuretanów. Są to związki typu fosforanów, fosforynów, fosfoamidów hydroksyalkilowych. Duże zainteresowanie budzą fosforyny mono- i poliglikoli.

Osobną grupą reaktywnych związków są poliole zawierające w cząsteczce fosfor i azot. Typowym przykładem takiego połączenia jest fosfonian N,N'-dietanoloaminometrylowy.

Przykłady polieteroli zawierających chlor stosowanych do otrzymywania pianek PUR podają Żabski [110], Brzozowski [111], Jedliński [112], Mańczak [113], Walczyk [114] i inni.

### 6.1.1. Synteza N,N'-di(hydroksymetylo)mocznika (DHMM)

N,N'-di(hydroksymetylo)mocznik otrzymano w myśl następującej reakcji [115]:



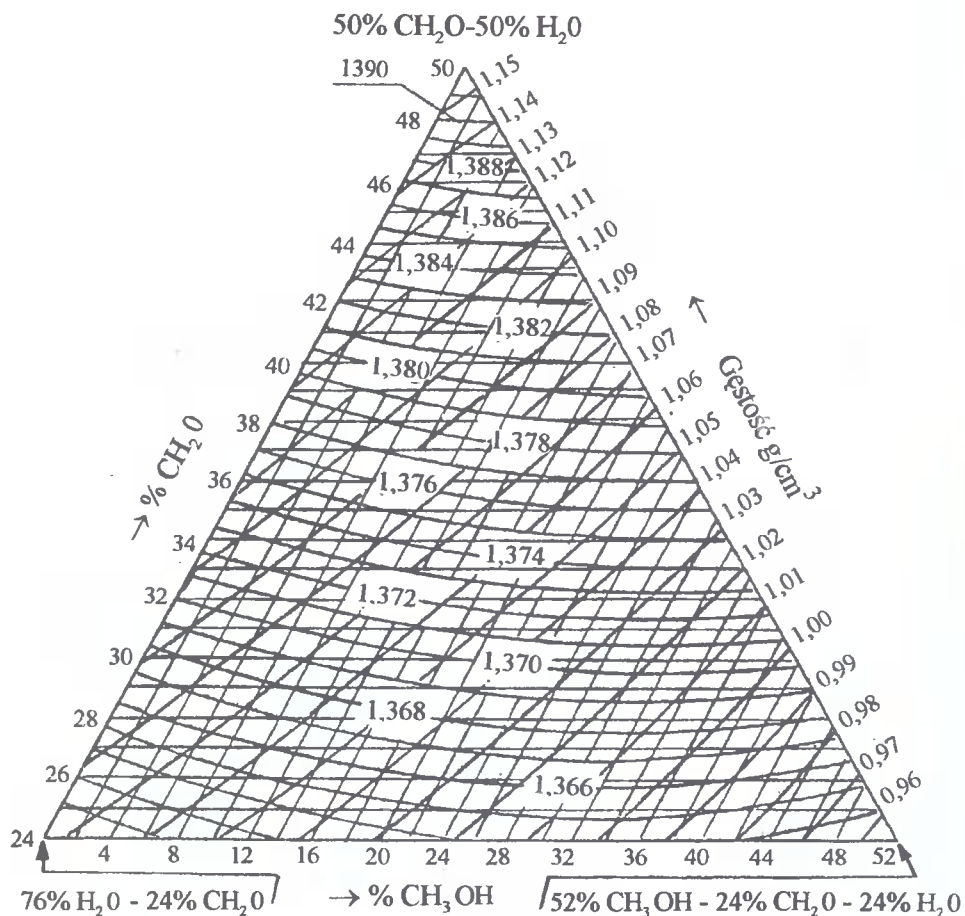
Do kolby trój szyjnej o pojemności 2 dm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr, wiano 641,00 cm<sup>3</sup> formaliny (8 moli 36% CH<sub>2</sub>O) i zalkalizowano trietanolaminą do pH = 7,5. Do roztworu dodano 240,2 g (4 mole) mocznika. Proces prowadzono na łaźni wodnej w temperaturze od 318,00 do 323,00 K (od 45°C do 50°C). Po trzech godzinach prowadzenia reakcji mieszaninę wiano do krystalizatora a następnie oddzielono. DHMM przekrystalizowano z metanolu. Ponownie oddzielono i suszono w suszarce z cyrkulacją powietrza w temperaturze 323 K (50°C) w ciągu 48 h. Tak przygotowany DHMM poddano analizie sitowej. Do otrzymywania pianek użyto frakcji 0,43 mm.

Procentową zawartość formaldehydu w formalinie oznaczono wykorzystując nomogram dla układu trójskładnikowego z zaznaczeniem gęstości i współczynnika refrakcji [115]. Gęstość formaliny wynosi d<sup>20</sup> = 1,088, a refrakcja wyznaczona na refraktometrze Abbego n<sup>20</sup> = 1,376; stężenie odczytane z nomogramu wynosi 36%, rysunek 1.

#### 6.1.1.1. Charakterystyka otrzymanego DHMM

DHMM jest białym proszkiem o właściwościach przedstawionych w tabeli 4. Czystość DHMM oznaczono metodą chromatografii cienkowarstwowej (TLC). W tym celu sporządzono 5% roztwór di(hydroksymetylo)mocznika w roztworze woda-etanol w stosunku 1:1. Mikropipetą naniesiono po 0,01 cm<sup>3</sup> przygotowanego roztworu na płytkę celulozową Mercka o grubości warstwy 0,1 mm. Po wysuszeniu plamek płytkę aktywowano w ciągu 1 min. parami amoniaku. Chromatogram rozwijano w ciągu 2 godzin na drodze 160 mm metodą wstępującą w układzie rozwijającym: pirydyna-chloroform-woda (20:8:2,5). Po czterech godzinach chromatogram umieszczono na okres 1 minuty w atmosferze chloru w celu zmiany pH podłoża. Następnie chromatogram wysuszono i wywołało 5% roztworem o-toluidyny w lodowatym kwasie octowym. Otrzymany chromatogram przedstawiono na rysunku 2.



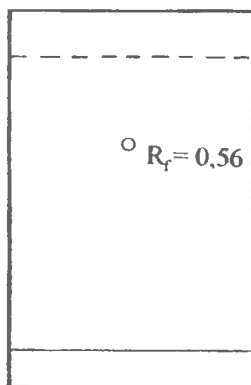


Rys.1. Nomogram dla wyznaczenia procentowej zawartości formaldehydu w formalinie

Analiza <sup>1</sup>H-NMR (spektrometr NMR produkcji czeskiej, typ Tesla BS 467, 60 MHz) wykazała następujące przesunięcia chemiczne protonów w ugrupowaniach względem wzorca HMDS (w ppm): NH 7,1 tryplet, -OH 5,7 tryplet, -CH<sub>2</sub>OH 5,16 - 4,5.

Charakterystyka N,N'-di(hydroksymetylo)mocznika i jego oligodioli

Lp.	Nazwa oligodioli	Właściwości									
		liczba hydroksylowa mg KOH/g	gęstość w 293 K (20 °C) kg/m <sup>3</sup>	lepkość w 293 K (20 °C) Pa·s	stężenie azotu % wag.	masa molowa g		barwa	stężenie chloru % wag.		
						metoda ebulioskopowa	metoda refrakcji molowej				
I	N,N'-di(hydroksymetylo)mocznik DHMM	948,0	-	-	23,23	117,3	-	biała	-		
II	N,N'-di(metylenoksy-2-hydroksyetylo)mocznik	552,5	1249,0	185,0	13,04	232,9	-	jasnożółta	-		
III	N,N'-di(metylenoksyetyleno-2-hydroksyetylo)mocznik	398,2	1241,0	504,0	0,10	334,7	334,7	biała	-		
IV	N,N'-di(metylenoksy-2-hydroksypropano)mocznik	481,3	1165,0	17,66	11,51	241,5	241,3	żółtobrązowa	-		
V	N,N'-di(metylenoksy-4-hydroksybutylo)mocznik	422,0	1080,0	104,3	10,35	271,3	270,0	żółta	-		
VI	N,N'-di(metylenoksy-3-hydroksybutylo)mocznik	445,0	1127,0	51,6	10,3	272,6	272,1	żółta	-		
VII	N,N'-di(metylenoksyetyleno-2-hydroksyetylo)mocznik	370,78	1193,0	1,75	9,40	296,0	-	żółtobrązowa	-		
VIII	Oligodiol z epichlorohydrynu i N,N'-di(metylenoksy-2-hydroksyetylo)mocznika	300,0	1030,0	207,6	7,14	-	396,2	żółta	17,0		
IX	Oligodiol z epichlorohydrynu i N,N'-di(metylenoksy-3-hydroksybutylo)mocznika	250,0	1290,7	426,1	5,45	440,8	-	ciemnoniebieska	13,2		
X	Oligodiol z epichlorohydrynu i N,N'-di(metylenoksy-4-hydroksybutylo)mocznika	270,0	1238,0	23,4	6,02	420,8	-	brązowa	15,1		



Rys.2. Chromatogram di(hydroksymetylo)mocznika

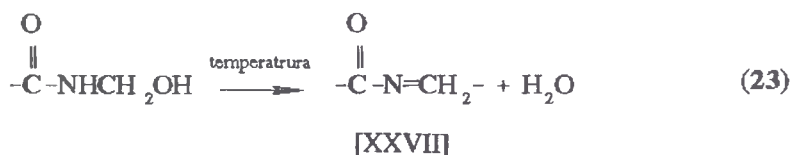
Analiza otrzymanego DHMM metodą spektroskopii w podczerwieni (Spekord 80 produkcji niemieckiej) pozwoliła stwierdzić obecność następujących charakterystycznych ugrupowań, tabela 5.

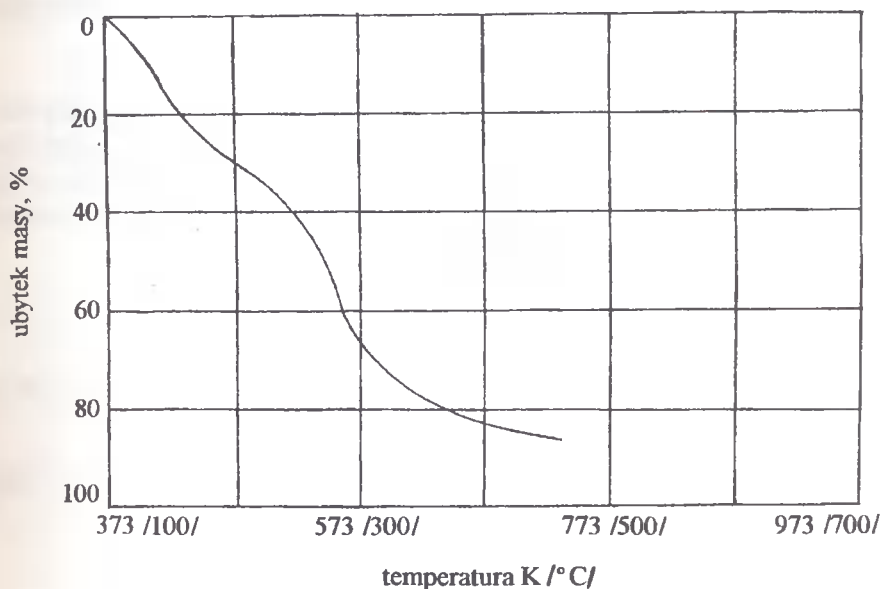
Tabela 5

Charakterystyka ugrupowań stwierdzonych w DHMM

Pasma absorpcji [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Charakter drgań	Ugrupowanie
3600 ÷ 3000	walencyjne	-OH
3500 ÷ 3300	walencyjne	-N-H
1900 ÷ 1580	walencyjne	C=O
1600 ÷ 1500	deformacyjne	-N-H
1400 ÷ 1250	deformacyjne	-OH
1300 ÷ 880	walencyjne	C-N, C=O
1200 ÷ 800	walencyjne	C-C
790 ÷ 720	wahadłowe	-CH <sub>2</sub> -

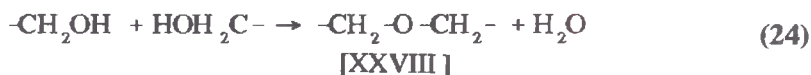
Badania termogravimetryczne DHMM wykazały trójstopniową utratę masy, rysunek 3. Pierwszy stopień, przedział temperatury od 378 K do 413 K (od 105 do 140 °C) odpowiada topnieniu związków i jego dehydratacji (reakcja (23)):





Rys.3. Termogram rozkładu DHMM w powietrzu (szybkość wzrostu temperatury 10 deg/min)

W temperaturze 411 K (138°C) następuje ok. 9% ubytek masy DHMM. Drugi stopień, przedział temperatury od 418 K do 473 K (145÷200°C) odpowiada dehydratacji i kondensacji w myśl reakcji 24. W temperaturze 458 K (185°C) zaobserwowano około 35% ubytek masy.



Trzeci stopień, przedział temperatury od 503 K do 583 K (230÷310 °C) - temu zakresowi temperatury odpowiada destrukcja z uwolnieniem formaldehydu (reakcja 25).



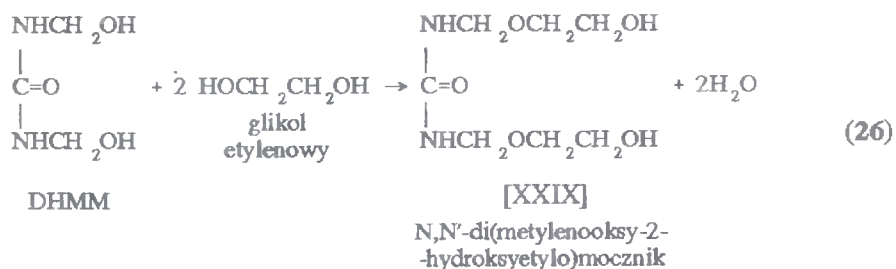
W temperaturze ok. 559 K (286 °C) DHMM traci 60% początkowej masy. Do badań termogravimetrycznych stosowano derywatograf firmy MDM Budapeszt.

### 6.1.2. Badania nad określeniem warunków i parametrów otrzymywania oligodioli z DHMM i dioli

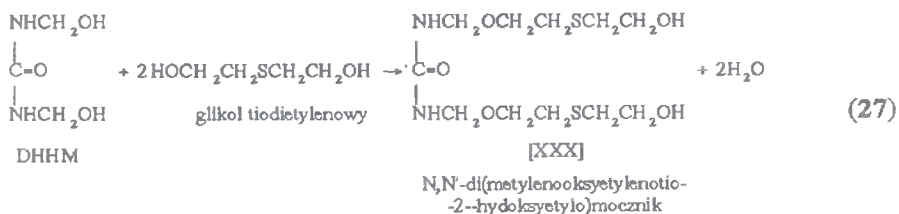
W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano 6 nowych oligodioli pochodnych DHMM i dioli, opisanych w literaturze przez autora rozprawy i współpracowników [12,25,49,51,117÷120]. Oligodiole te ze względu na występujący w nich azot mogą być wykorzystane jako związki obniżające palność sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych.

Oligodiole otrzymano w myśl następujących reakcji:

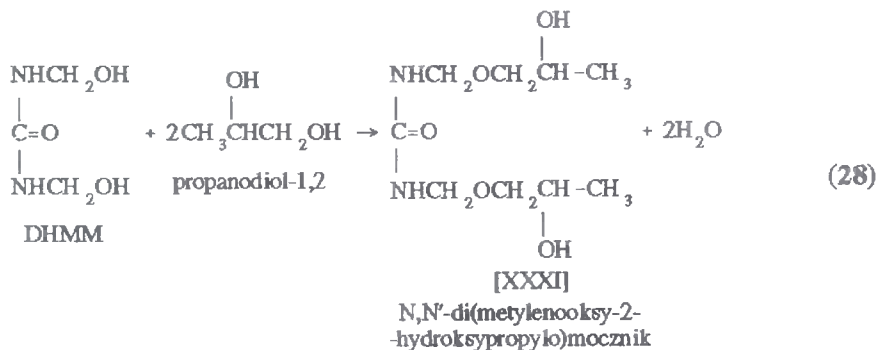
reakcja 1



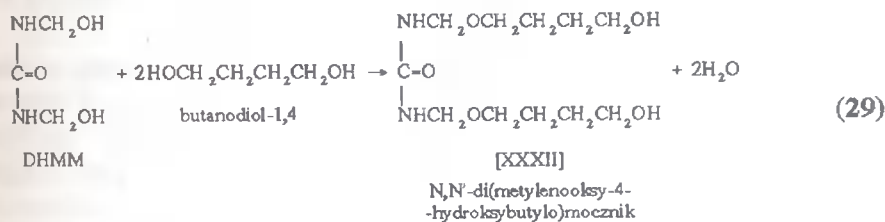
reakcja 2



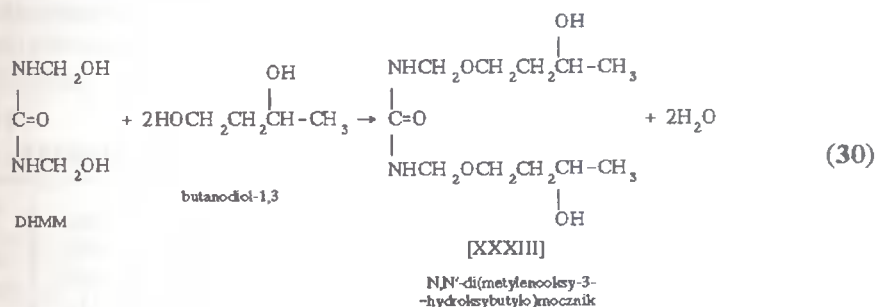
reakcja 3



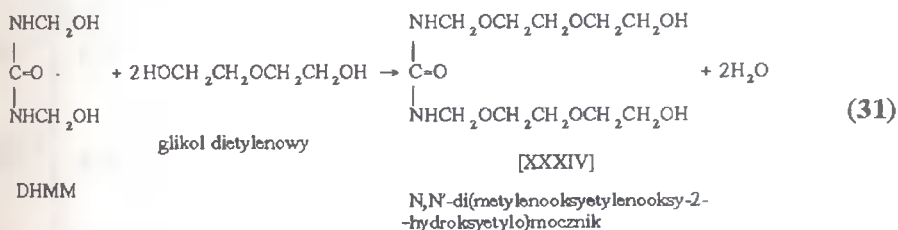
## reakcja 4



## reakcja 5



## reakcja 6



Otrzymywanie oligodioli, pochodnych DHMM i dioli, prowadzono przy użyciu aparatury szklanej składającej się z kolby trój szyjnej o pojemności 2 dm<sup>3</sup> umieszczonej w ultrakriostacie (typ MK-70) wypełnionym gliceryną. Kolbę zaopatrzono w mieszadło, nasadkę Deana-Starka i chłodnicę zwrotną. Do kolby wprowadzono zgodnie z tabelą 6 kolejno dla każdej z przeprowadzanych reakcji 469,2 g (4 mole, reakcja 1), 234,6 g (2 mole, reakcja 2), 120,0 g (1 mol, reakcja 3), 480 g (4 mole, reakcja 4), 360,0 g (3 mole, reakcja 5), 120,0 g (1 mol, reakcja 6) DHMM oraz odpowiednio 496,0 g (8 moli)

glikolu etylenowego, 488,0 g (4 mole) glikolu tiodietylenowego, 152,0 g (2 mole) propanodiolu-1,2, 720,0 g (8 moli) butanodiolu-1,4, 540,0 g (6 moli) butanodiolu-1,3, 212,2 g (2 mole) glikolu dietylenowego.

Zawartość kolby, podczas ciągłego mieszania, utrzymywano w temperaturze wrzenia roztworu przez 6 h w przypadku reakcji 1, 2, przez 3,5 h w przypadku reakcji 4 i 8 h dla reakcji 5. Jednocześnie azeotropowo oddestylowywano wodę (odpowiednio: 153,0 cm<sup>3</sup>, 70,0 cm<sup>3</sup>, 136,8 cm<sup>3</sup>, 105,0 cm<sup>3</sup>).

W przypadku reakcji 3 zawartość kolby w warunkach ciągłego mieszania utrzymywano w temperaturze 393 K (120 °C) przez 5 h i następnie podwyższano do temperatury wrzenia roztworu. W tych warunkach reakcję prowadzono przez 6 h, jednocześnie azeotropowo oddestylowywano wodę (28,7 cm<sup>3</sup>). Natomiast reakcję 6 prowadzono przez 12 h w temperaturze od 393,0 K do 398,0 K (od 120,0 do 125,0 °C). W wyniku azeotropowej destylacji otrzymano 30,2 cm<sup>3</sup> wody.

Tabela 6  
Parametry reakcji otrzymywania oligodioli, pochodnych DHMM i dioli

Nr reakcji	Surowce	Ilość		Temperatura		Czas trwania reakcji h	Ilość otrzymanej H <sub>2</sub> O, cm <sup>3</sup>	Ilość otrzymanego oligodiolu g
		g	mol	K	°C			
1.	DHMM	469,2	4	wrzenia		6	153,0	804,0
	Glikol etylenowy	496,0	8					
	Ksylen	213,3	2					
2.	DHMM	234,6	2	wrzenia		6	70,0	644,0
	Glikol tiodietylenowy	488,0	4					
	Ksylen	160,0	1,5					
3.	DHMM	120,0	1	393,0	120	5	28,7	310,0
	Propanodiol-1,2	152,0	2	wrzenia				
	Ksylen	106,0	1					
4.	DHMM	480,0	4	wrzenia		3,5	136,8	910,0
	Butanodiol-1,4	720,0	8					
	Ksylen	213,3	2					
5.	DHMM	360,0	3	wrzenia		8,0	105,0	690,0
	Butanodiol-1,3	540,0	6					
	Ksylen	213,3	2					
6.	DHMM	120,0	1	393,0	120	12,0	30,2	236,8
	Glikol dietylenowy	212,2	2	398,0				
	Ksylen	106,0	1					

Po zakończeniu poszczególnych reakcji i przerwaniu mieszania, mieszaniny reakcyjne rozwarstwiały się na bezbarwną warstwę górną (ksylen) i zabarwioną warstwę dolną, zawierającą otrzymane oligodioli. Warstwy dolne (oligodioli) po oziębieniu i rozdzieleniu utrzymywano w ciągu 1 h w temperaturze 403 K (130 °C) w suszarce próżniowej pod ciśnieniem od 0,133 do 0,399 kPa.

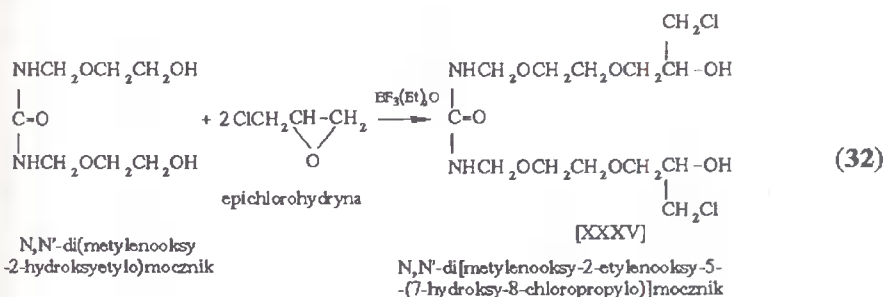
Parametry reakcji otrzymywania oligodioli, pochodnych DHMM i dioli przedstawiono w tabeli 6, a ich charakterystykę w tabeli 4.

Zmiany wybranych właściwości mieszanin reagujących w czasie otrzymywania tych oligodioli przedstawiają tabele 7-12.

### 6.1.3. Badania nad określeniem warunków i parametrów otrzymywania oligodioli z DHMM, dioli i epichlorohydryny

Oligodioli te otrzymywano w obecności  $\text{BF}_3(\text{Et})_2\text{O}$  w myśl następujących reakcji:

reakcja 7



reakcja 8

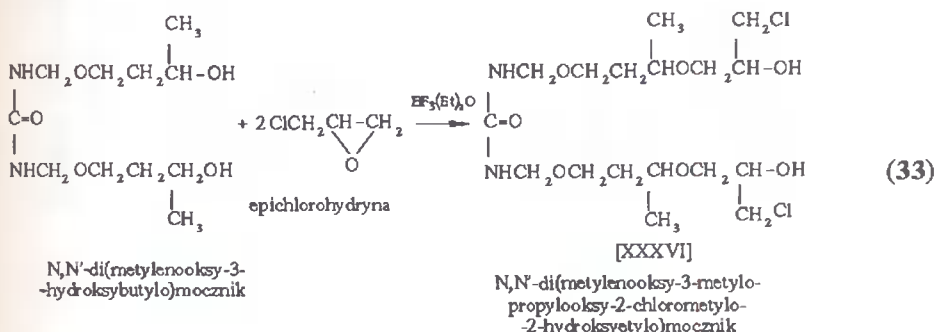




Tabela 7

Zmiany wybranych właściwości mieszaniny reakcyjnej w trakcie otrzymywania oligodiolu: N,N'-di(metylenoksy-2-hydroksymetylo)mocznika

Nr próby	Czas trwania reakcji h	Właściwości							stężenie azotu % wag.
		temperatura reakcji °C	pH	barwa	gęstość w 293 K (20°C) g/cm <sup>3</sup>	lepkość w 293 K (20°C) Pa·s	L <sub>OH</sub> mg KOH/g	przyrost wydzielonej ilości wody Δ cm <sup>3</sup>	
1.	0,5	128,0	7	mleczna			2178,04	49,0	
2.	1,0	135,0	7	mleczna			1882,20	31,5	
3.	1,5	137,5	7	mleczna			1532,35	24,5	
4.	2,0	138,0	7	mleczna			1263,40	21,0	
5.	3,0	138,0	7	mleczna			1002,80	11,0	
6.	4,0	138,0	7	mleczna			570,30	1,0	
7.	5,0	138,0	7	żółtawa			552,50	1,0	
8.	6,0	138,0	7	żółtawa	1,249	185,0	552,50	0,0	13,04

Zmiany wybranych właściwości mieszaniny reakcyjnej w trakcie otrzymywania oligodiolu: N,N'-di(metylenooksyetyleno-2-hydroksyetylo)mocznika

Nr próby	Czas trwania reakcji h	Właściwości							
		temperatura reakcji °C	pH	barwa	gęstość w 293 K (20°C) g/cm <sup>3</sup>	lepkość w 293 K (20°C) Pa·s	L <sub>OH</sub> mg KOH/g	przyrost wydzielonej ilości wody Δ cm <sup>3</sup>	stężenie azotu % wag.
1.	0,5	122,0	7	biała z odcieniem żółtym			1208,00	30,0	
2.	1,0	122,0	7	biała z odcieniem żółtym			1022,00	13,0	
3.	1,5	122,0	7	biała z odcieniem żółtym			913,00	9,0	
4.	2,0	122,0	7	biała z odcieniem żółtym			722,00	8,0	
5.	3,0	122,0	7	biała z odcieniem żółtym			635,00	5,0	
6.	4,0	122,0	7	biała z odcieniem żółtym			488,50	4,0	
7.	5,0	125,0	7	biała z odcieniem żółtym			422,60	1,0	
8.	6,0	147,0	6,5	biała z odcieniem żółtym	1,241	504	398,20	0,0	8,10

Tabela 9

Zmiany wybranych właściwości mieszaniny reakcyjnej w trakcie otrzymywania oligodiolu: N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika

Nr próby	Czas trwania reakcji h	Właściwości							
		temperatura reakcji °C	pH	barwa	gęstość w 293 K (20°C) kg/cm <sup>3</sup>	lepkość w 293 K (20°C) Pa·s	L <sub>OH</sub> mg KOH/g	przyrost wydzielonej ilości wody Δ cm <sup>3</sup>	stężenie azotu % wag.
1.	1,0	120,0	7	mleczna			1100,0	14,0	
2.	2,0	120,0	7	mleczna			992,3	5,0	
3.	3,0	120,5	7	mleczna			825,0	5,0	
4.	4,0	120,0	7	mleczna			768,0	3,0	
5.	5,0	120,0	7	mleczna			633,0	3,0	
6.	6,0	140,0	7	żółtawa			588,0	2,5	
7.	7,0	140,0	7	żółtawa			502,0	2,0	
8.	8,0	140,0	7	żółtawa	1165,0	17,66	481,3	1,0	11,51

Tabela 10

Zmiany wybranych właściwości mieszaniny reakcyjnej w trakcie otrzymywania oligodiolu: N,N'-di(metylenoksy-4-hydroksybutylo)mocznika

Nr próby	Czas trwania reakcji h	Właściwości							
		temperatura reakcji °C	pH	barwa	gęstość w 293 K (20°C) kg/m <sup>3</sup>	lepkość w 293 K (20°C) Pa·s	L <sub>OH</sub> mg KOH/g	przyrost wydzielonej ilości wody Δ cm <sup>3</sup>	stężenie azotu % wag
1.	0,5	111,0	6,5	jasna			1126,5	50,0	
2.	1,0	129,0	7	jasna			811,2	30,0	
3.	1,5	139,0	7	jasna			731,3	30,0	
4.	2,0	140,0	7	jasna			511,0	15,0	
5.	3,0	140,0	7	jasna			463,0	8,8	
6.	4,0	140,0	7	jasna	1080,0	104,3	422,0	3,0	10,35

Tabela 11

Zmiany wybranych właściwości mieszaniny reakcyjnej w trakcie otrzymywania oligodiolu: N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznika

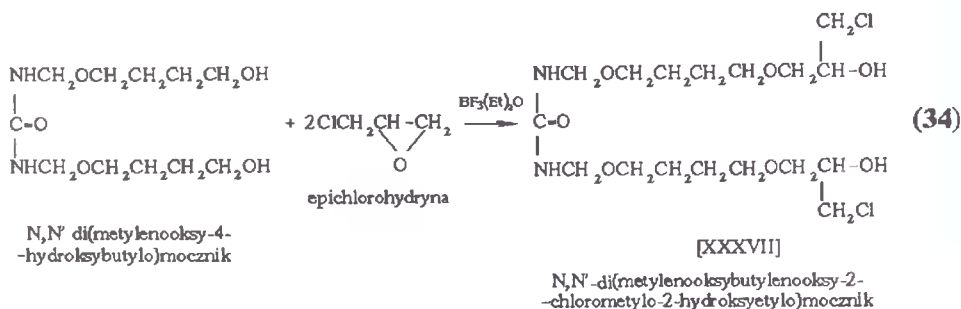
Nr próby	Czas trwania reakcji h	Właściwości							
		temperatura reakcji °C	pH	barwa	gęstość w 293 K (20°C) kg/cm <sup>3</sup>	lepkość w 293 K (20°C) Pa·s	L <sub>OH</sub> mg KOH/g	przyrost wydzielonej ilości wody Δ cm <sup>3</sup>	stężenie azotu % wag.
1.	1,0	135,0	7	mleczna			1200,0	30,0	
2.	2,0	135,0	7	mleczna			1025,0	18,0	
3.	3,0	137,5	7	mleczna			916,0	17,0	
4.	4,0	140,0	7	mleczna			802,0	15,0	
5.	5,0	140,0	7	mleczna			711,0	10,0	
6.	6,0	140,0	7	żółtawa			599,0	7,0	
7.	7,0	140,0	7	żółta			489,5	7,0	
8.	8,0	140,0	7	żółta	1127,0	56,1	445,0	7,0	10,3

Tabela 12

Zmiany wybranych właściwości mieszaniny reakcyjnej w trakcie otrzymywania oligodiolu: N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika

Nr próby	Czas trwania reakcji h	Właściwości							
		temperatura reakcji °C	pH	barwa	gęstość w 293 K (20°C) kg/m <sup>3</sup>	lepkość w 293 K (20°C) Pa·s	L <sub>OH</sub> mg KOH/g	przyrost wydzielonej ilości wody Δ cm <sup>3</sup>	steżenie azotu % wag.
1.	1,0	130,0		bezbarna			699,00	21,0	
2.	2,0	131,0		bezbarna			547,00	17,0	
3.	3,0	133,0		jasnożółta			461,00	15,0	
4.	4,0	135,0		żółtobrązowa			393,00	0,0	
5.	5,0	140,0	7	żółtobrązowa	1193,0	1,75	370,78	0,0	9,40

## reakcja 9



Otrzymywanie oligodioli pochodnych DHMM, dioli i epichlorohydryny prowadzono przy użyciu zestawu aparaturowego (szklanego) składającego się z kolby trój szyjnej o pojemności 0,75 dm<sup>3</sup>, umieszczonej w ultrakriostacie wypełnionym gliceryną, wyposażonej w mieszało, chłodnicę zwrotną i termometr. Do kolby wprowadzano zgodnie z tabelą 13 odpowiednio 232,9 g (1 mol, reakcja 7) N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, 132,0 g (0,5 mola, reakcja 8) N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznika i 264,0 g (1 mol, reakcja 9) N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznika otrzymanych według reakcji z podrozdziału 6.1.2.

Po osiągnięciu w każdej z trzech reakcji temperatury 323 K (50°C) do mieszaniny dodano katalizator BF<sub>3</sub> w eterze dietylowym w ilości: 2,5 (reakcja 7), 5,0 (reakcja 8) i 2,5 (reakcja 9) % mas. w stosunku do sumy pozostałych składników reakcji. Następnie wdroplono 185,06 g (2 mole, reakcja 7), 92,5 g (1 mol, reakcja 8) i 185,0 g (2 mole, reakcja 9) epichlorohydryny.

Z chwilą zakończenia dodawania epichlorohydryny podwyższono temperaturę reakcji 7 do 378 K (105 °C) i utrzymywano ją przez 3 h. Po tym czasie ponownie podwyższono temperaturę reakcji do 403 K (130 °C). Po 1 godzinie zakończono reakcję. W trakcie reakcji roztwór początkowo mętny i kremowy stał się klarowny i żółty. W wyniku reakcji otrzymano 410,5 g żółtego produktu, którego główny składnik stanowił związek o wzorze [XXXV].

W reakcji następczej (reakcja 8) po zakończeniu dodawania epichlorohydryny podwyższono temperaturę reakcji do 383 K (110 °C) i utrzymywano ją przez 3 h. Po tym czasie temperaturę ponownie podwyższono do 433 K (150 °C) i po 15 minutach reakcję zakończono. Otrzymano 220,0 g ciemnopomarańczowego produktu, którego głównym składnikiem był związek o wzorze XXXVI. Po zakończeniu dodawania epichlorohydryny (reakcja 9) reakcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 373 K (100°C) i następnie przez 30 minut w temperaturze 423 K (150°C). Po tym czasie

reakcję zakończono. Otrzymano brązowy produkt, którego główny składnik stanowił związek o wzorze [XXXVII].

Parametry reakcji otrzymywania oligodioli pochodnych DHMM, dioli i epichlorohydryny przedstawia tabela 13.

Zmiany wybranych właściwości mieszanin reagujących w czasie otrzymywania oligodioli z DHMM, dioli i epichlorohydryny przedstawiają tabele 14 ÷ 16.



Tabela 13

Parametry reakcji otrzymywania pochodnych DHMM, dioli i epichlorohydryny

Nr reakcji	Nazwa surowca	Ilość		Temperatura		Czas trwania reakcji h	Ilość otrzymanego produktu g
		g	moli	K	°C		
7.	N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznik epichlorohydryna $\text{BF}_3(\text{Et})_2\text{O}$	232,9	1	323,0	50		410,5
		185,06	2	378,0	105	3	
		16,3		403,0	130	1	
8.	N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznik $\text{BF}_3(\text{Et})_2\text{O}$ epichlorohydryna	132,0	0,5	323,0	50		220,0
		11,2		383,0	110	3	
		92,5	1,0	423,0	150	0,25	
9.	N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznik $\text{BF}_3(\text{Et})_2\text{O}$ epichlorohydryna	264,0	1,0	323,0	50		363,9
		11,2		373,0	100	2	
		185,0	2,0	423,0	150	0,5	

Tabela 14

Zmiany wybranych właściwości mieszaniny reakcyjnej w trakcie otrzymywania oligodiolu N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika i epichlorohydriny

Nr próby	Czas trwania reakcji h	Właściwości						stężenie azotu % wag.
		temperatura reakcji °C	pH	barwa	gęstość w 293 K (20°C) kg/m <sup>3</sup>	lepkość w 293 K (20°C) Pas	L <sub>OH</sub> mg KOH/g	
1.	1,0	50,0	6,5	kremowa				-
2.	2,0	105,0	6,5	jasnożółta				11,21
3.	3,0	115,0	6,5	żółta				11,65
4.	4,0	130,0	6,5	żółta				12,49
5.	5,5	150,0	6,0	żółta	1030,0	207,6	300,0	17,8

Tabela 15

Zmiany wybranych właściwości mieszaniny reakcyjnej w trakcie otrzymywania oligodiolu z N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznika i epichlorohydryny

Nr próby	Czas trwania reakcji h	Właściwości							
		temperatura reakcji °C	pH	barwa	gęstość w 293 K (20°C) kg/m <sup>3</sup>	lepkość w 293 K (20°C) Pa·s	L <sub>OH</sub> mg KOH/g	stężenie chloru % wag.	stężenie azotu % wag.
1.	1,0	110,0	4,2	ciemnożółta			543,5	13,38	5,29
2.	2,0	110,0	3,9	ciemnożółta			561,55	13,69	5,39
3.	3,0	110,0	3,9	ciemnożółta			530,75	12,93	5,55
4.	4,0	130,0	3,9	pomarańczowa			472,65	13,75	5,65
5.	4,25	150,0	3,9	ciemnopomarańczowa	1290,7	426,1	250,0	13,20	5,45



## 7. WŁAŚCIWOŚCI I CHARAKTERYSTYKA OTRZYMANYCH OLIGODIOLI

W tabeli 4 przedstawiono właściwości fizyczne nowych, otrzymanych w ramach tej pracy oligodioli. Część opisów syntez opublikowano wcześniej [12,25,49,51,118,119]. Jest zrozumiałe, że również stosowanie tych oligodioli w syntezie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych zostało opatentowane przez Urząd Patentowy RP lub zgłoszone do opatentowania [94÷96].

Do otrzymywania nowych oligodioli użyto: DHMM, diole oraz epichlorohydrynę. Reakcje otrzymywania tych związków prowadzono w środowisku obojętnym ( $\text{pH} = 7$ ) i kwaśnym ( $\text{pH} = 4,5 \div 6$ ) przy zastosowaniu reaktorów szklanych o objętości 2,0 i 0,75 dm<sup>3</sup> zaopatrzonych w nasadkę Deana-Starka w celu ciągłego odbierania wody powstającej w trakcie reakcji. Otrzymane nowe oligodiole są cieczami o dużej lepkości (17,66 ÷ 504,0 Pa·s). Mają one barwę od żółtej do brązowej.

Jak wynika z budowy, otrzymane związki mają w swym składzie azot, a try z nich azot i chlor.

Azot i chlor są pierwiastkami, które w istotny sposób wpływają na palność tworzyw chemicznych [92,97,120,123,125 ÷ 127].

Procentowy udział azotu i chloru w otrzymanych oligodiolach wzrasta w miarę obniżenia się masy cząsteczkowej tych związków. Dla azotu ilość ta zawarta jest w granicach od 5,45 do 23,3 % wag. W oligodiolach otrzymanych z epichlorohydryny chlor stanowi 17,8 ÷ 13,2 % wag.

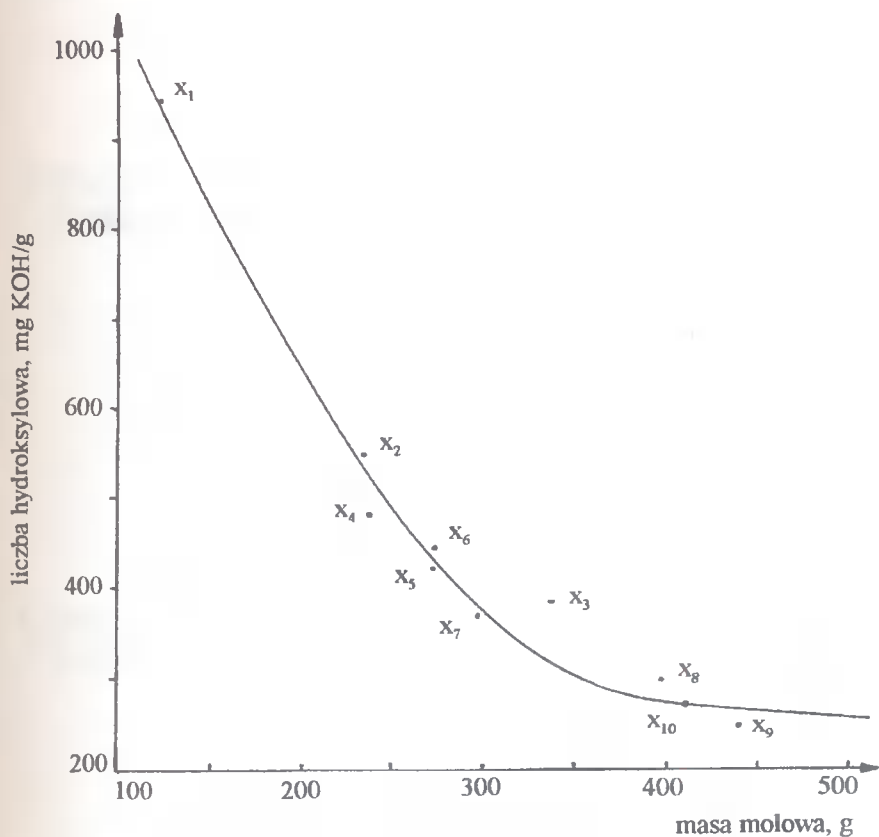
W zależności od stosowanego diolu otrzymano oligodiole mniej lub bardziej rozgałęzione. Najbardziej rozgałęziony oligodiol otrzymano z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznika.

Otrzymane oligodiole różnią się liczbą hydroksylową (tabela 4). Oznaczone liczby hydroksylowe otrzymanych oligodioli są zbliżone do teoretycznych. Podobnie jest z oznaczonymi masami molowymi. Masy molowe oznaczano dwiema metodami: ebulioskopową i refrakcji molowej. Masy oznaczone tymi metodami nie różnią się więcej niż 0,2%, świadczy to o podobnej dokładności obydwu metod. Ze wzrostem masy molowej maleje liczba hydroksylowa otrzymanych związków - rysunek 4.

Liczba hydroksylowa zawarta jest w granicach od 948 mg KOH/g do 270,0 mg KOH/g, a masy molowe w granicach od 117,3 g do 334,9 g.

W celu określenia struktury otrzymanych związków poddano je dodatkowym badaniom. Analiza metodą spektroskopii w podczerwieni, wykonana za pomocą aparatu Specord 80, umożliwiła identyfikację charakterystycznych ugrupowań w otrzymanych związkach. Stwierdzono w otrzymanych oligodiolach obecność grup hydroksylowych (3600 ÷ 3000 cm<sup>-1</sup>), mocznikowych (1659 ÷ 1649 cm<sup>-1</sup>), eterowych (1270 ÷ 1200 cm<sup>-1</sup>) i wiązania -C-Cl (750 ÷ 700 cm<sup>-1</sup>).

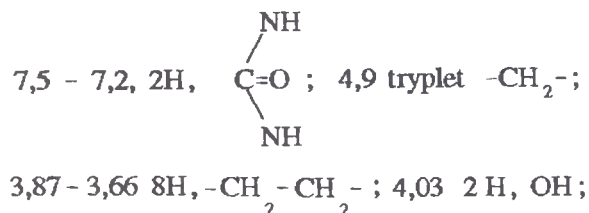
W oparciu o widma magnetycznego rezonansu jądrowego  $^1\text{H-NMR}$  ustalono wartości przesunięć chemicznych poszczególnych ugrupowań.



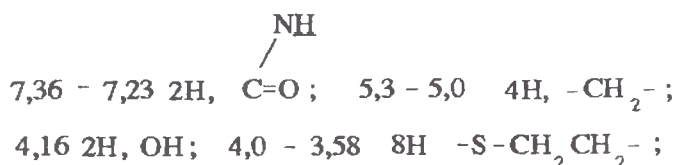
Rys.4. Zależność masy molowej oligodioli od liczby hydroksylowej

Analiza  $^1\text{H-NMR}$  (spektrofotometr NMR produkcji czeskiej, typ Tesla BS 467, 60 MHz) wykazała następujące wartości przesunięć chemicznych protonów w ugrupowaniach względem wzorca HMDS w ppm. dla:

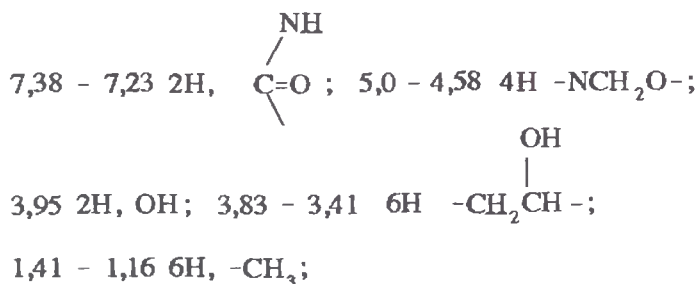
a) N,N-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika



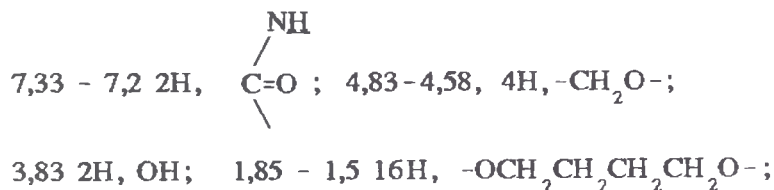
b) N,N'-di(metylenooksyetylenotio-2-hydroksyetylo)mocznika



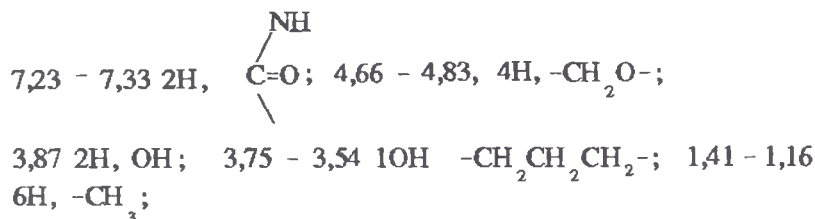
c) N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika



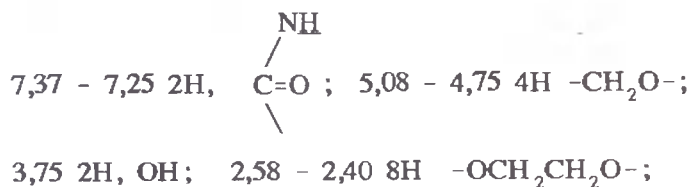
d) N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznika



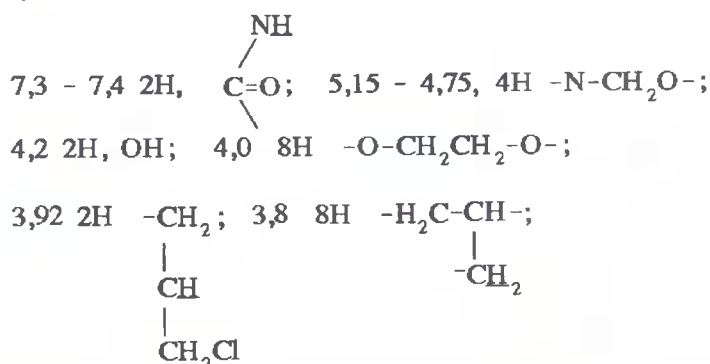
e) N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznika



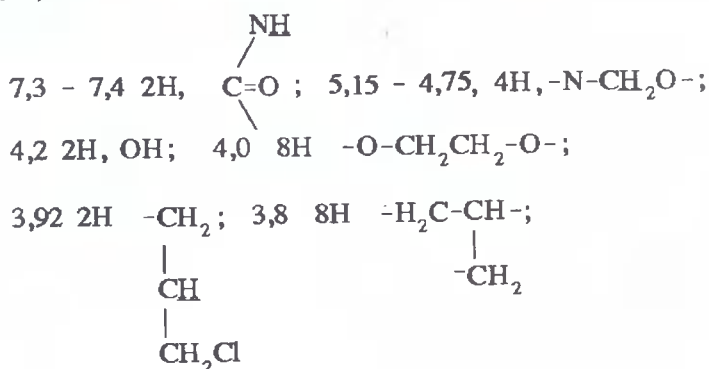
f) N,N'-di(metylenooksyetylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika



g) oligodiolu z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika

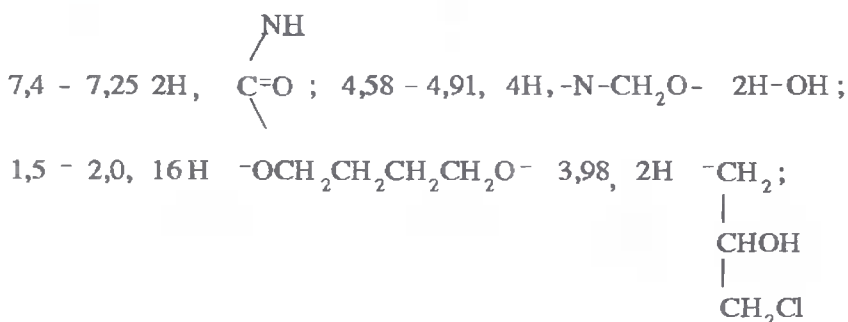


h) oligodiolu z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznika





- i) oligodiolu z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznika



W czasie otrzymywania oligodioli kontrolowano przebieg syntez. W tym celu co pół godziny oznaczano liczbę hydroksylową, pH, temperaturę i ilość wydzielonej wody (tabele 7÷16). Temperatura w czasie reakcji wahała się od 323 K (50°C) do 423 K (150°C). Wodę odbierano azeotropowo z ksylenem. Z chwilą zakończenia wydzielania się wody, przeprowadzono szereg oznaczeń wielkości fizykochemicznych produktu. Oznaczono liczbę hydroksylową, masę cząsteczkową, gęstość, lepkość, stężenie chloru i azotu.

Reakcje trwały od 3 do 8 godzin. Najkrócej trwały reakcje z epichlorohydryną. Jest to zrozumiałe, ponieważ epichlorohydryna jest związkiem reaktywnym, ze względu na specyficzne umiejscowienie chloru przy węglu. W czasie trwania reakcji następowały zmiany barwy od białej do żółtej i ciemnobrązowej. Zmianę barwy mieszaniny reakcyjnej też można traktować jako wskaźnik postępu reakcji.

Duże znaczenie dla określenia przydatności otrzymanych związków do syntezy pianek ma ich odporność cieplna [118]. Odporność cieplną badano metodą termogravimetryczną na aparacie systemu Pauling-Pauling. Główny ubytek masy dla oligodioli był różny i zależny od budowy otrzymanych związków. W tabeli 17 podano zestawienie temperatur głównych ubytków masy oligodioli, poddanych analizie termogravimetrycznej. Krzywe termogravimetryczne przedstawiono na rysunkach 5 i 6.

Tabela 17

Zestawienie temperatur głównych ubytków masy otrzymanych oligodioli  
(analiza termograwimetryczna na aparacie systemu Pauling-Pauling)

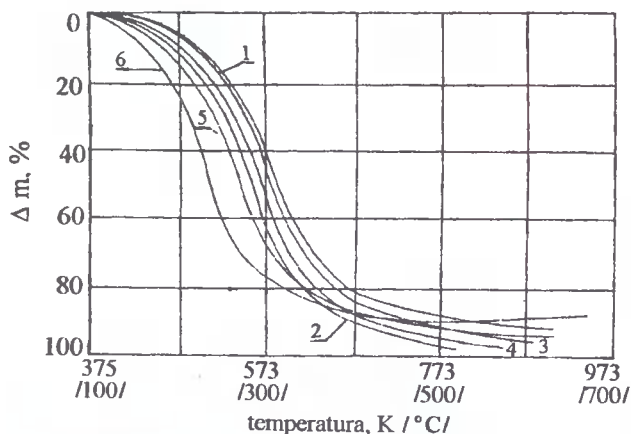
Nr	Nazwa oligodioli	Temperatura głównego ubytku masy oligodioli	
		K	°C
1.	N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznik	560,0	287,0
2.	N,N'-di(metylenooksyetylenotio-2-hydroksyetylo)mocznik	503,0	230,0
3.	N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznik	558,0	285,0
4.	N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznik	523,0	250,0
5.	N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznik	498,0	225,0
6.	N,N'-di(metylenooksyetylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznik	433,0	160,0
7.	N,N'-di[metylenooksy-2-etylenooksy-5-(7-hydroksy-8-chloropropylo)]mocznik	498,0	225,0
8.	N,N'-di(metylenooksy-3-metylopropyloksy-2-chloro- metylo-2-hydroksyetylo)mocznik	493,0	220,0
9.	N,N'-di(metylenooksybutylenooksy-2-chlorometylo-2- -hydroksyetylo)mocznik	443,0	170,0

Porównawcza analiza termograwimetryczna wykonana w powietrzu pozwoliła zaobserwować wolniejszy rozkład oligodioli 1 (tabela 17, rysunek 5) otrzymanego z DHMM i glikolu etylenowego w stosunku do oligodioli od 2 do 6. N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznik w temperaturze 560,0 K (287,0 °C) traci około 45% swojej początkowej masy.

Główny ubytek masy oligodioli 7 i 8 (tabela 17, rysunek 6) otrzymanych między innymi z epichlorohydryny następuje w temperaturze 448,0 K (225,0 °C) i 493,0 K (220,0 °C) a N,N'- di(metylenooksybutylenooksy-2-chloroetylo-2-hydroksyetylo)mocznika (oligodioli 9) w temperaturze 443,0 K (170,0 °C). W tych temperaturach tracą one około 40% swoich początkowych mas.

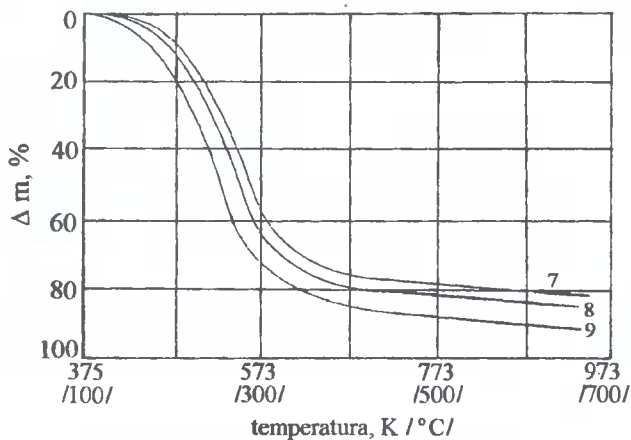
Do otrzymywania sztywnych pianek korzystniej jest stosować oligodioli o wyższych temperaturach rozkładu, ponieważ zwiększa to zakres ich stosowania.

Otrzymane oligodioli, rozpuszczają się w wodzie i metanolu (tabela 18). Zastosowano je do modyfikacji przedmieszek do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIC).



Rys.5. Termogramy oligodioli podczas rozkładu w powietrzu (szybkość wzrostu temperatury: 16 deg/min.):

- 1 - N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznik
- 2 - N,N'-di(metylenooksyetylenotio-2-hydroksyetylo)mocznik
- 3 - N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznik
- 4 - N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznik
- 5 - N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznik
- 6 - N,N'-di(metylenooksyetylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznik



Rys.6. Termogramy oligodioli podczas rozkładu w powietrzu (szybkość wzrostu temperatury: 16 deg/min.):

- 7 - N,N'-di[metylenooksy-2-etylenooksy-5-(7-hydroksy-8-chloropropylo)mocznik
- 8 - N,N'-di(metylenooksy-3-metylopropyloooksy-2-chlorometylo-2-hydroksyetylo)mocznik
- 9 - N,N'-di(metylenooksybutylenooksy-2-chlorometylo-2-hydroksyetylo)mocznik

## Rozpuszczalności otrzymanych oligodioli

Nr	Rozpuszczalnik	Oligodiol według tabeli 4																			
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX		X	
		Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C
1.	Woda	s	+	+	+	+	s	+	s	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2.	Metanol	+	+	s	+	s	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3.	Dioksan	-	s	+	+	+	-	-	s	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4.	Dimetylosulfotlenek	-	+	s	+	+	+	+	+	+	+	+	s	+	+	+	+	+	+	+	+
5.	Chlorek metylu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6.	Chloroform	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7.	Czterochlorek węgla	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8.	Chlorobenzen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9.	Aceton	-	-	-	-	s	s	-	-	s	s	s	s	s	-	-	-	-	s	-	-
10.	Cykloheksanon	-	-	-	s	-	s	-	-	-	+	-	+	s	s	-	-	-	-	-	-
11.	Benzen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
12.	Kwas octowy	-	s	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
13.	n-Heksan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.	Pirydyna	-	s	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	s	s
15.	Ksylene	-	-	-	s	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Nr	Rozpuszczalnik	Oligodiol według tabeli 4																			
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX		X	
		Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C	Z	C
16.	N,N'-dimetyloformamid	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
17.	Toluen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18.	Bezwodnik kwasu octowego	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
19.	Octan etylu	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20.	Etanol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
21.	Izopropanol	-	s	-	s	-	s	-	s	-	s	-	s	-	s	-	s	-	s	-	s
22.	10% roztwór wodorotlenku sodu	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
23.	Ftalan dibutyli	-	+	-	s	-	s	-	s	-	s	-	s	-	s	-	s	-	s	-	s
24.	Octan n-butyli	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25.	Cykloheksan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Legenda: " + " - rozpuszcza się  
 " - " - nie rozpuszcza się  
 " s " - słabo się rozpuszcza  
 " Z " - na zimno  
 " C " - na ciepło

## 8. DOBÓR POLIOLI DO PRZEDMIESZEK Z WYKORZYSTANIEM TRÓJKĄTA PLANOWANIA SYMPLEKSOWEGO DLA TRZECH ZMIENNYCH NA CZTERECH POZIOMACH

Kolejne badania miały na celu dobór ilości polioli wchodzących w skład przedmieszki.

Dobór ilości polioli do przedmieszek ustalono za pomocą trójkąta planowania sympleksowego dla trzech zmiennych na czterech poziomach [128].

Planowania sympleksowe wiąże się z badaniem właściwości mieszaniny zależnej od składu. Mieszanina jest specyficznym obiektem badania, którego skład można scharakteryzować za pomocą wektora zmiennych  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , przy czym na zmienne te są narzucone ograniczenia (fizykalne) typu:

$$\sum_{s=1}^s x_s = 1 \quad \text{lub} \quad \sum_{s=1}^s x_s = 100 \quad \text{oraz} \quad x_s > 0, \quad s=1,2,\dots,s$$

[XXXVIII]                      [XXXIX]

Przykładowo w przypadku mieszaniny o 3 składnikach skład  $x_1, x_2, x_3$  spełniają związki [XXXVIII] i [XXXIX] o postaci:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad \text{[XL]}$$

$$x_1 > 0, \quad x_2 > 0, \quad x_3 > 0 \quad \text{[XLI]}$$

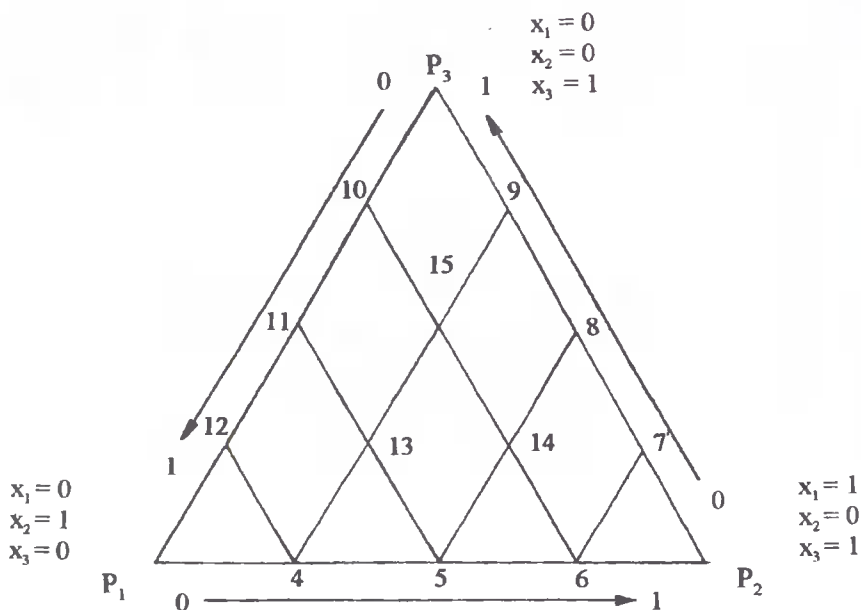
Wszystkie możliwe składy  $x_1, x_2, x_3$  mieszaniny leżą w przestrzeni trójwymiarowej na płaszczyźnie [XLI] czyli hiperpłaszczyźnie dwuwymiarowej, w trójkącie ograniczonym zależnościami [XLI] przedstawionymi na rysunku 7.

Ogólnie można powiedzieć, że przestrzeń czynnikowa w przypadku  $s$  składników mieszaniny jest sympleksem określonym wzorami [XXXVIII] i [XXXIX] o wierzchołkach na  $(s-1)$ -wymiarowej hiperpłaszczyźnie [XXXVIII].

Przyjmuje się, że właściwość  $y$  zależna od składu przedstawionego wektorem  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_s$  jest funkcją ciągłą

$$y = y(x_1, x_2, \dots, x_s) \quad \text{[XLII]}$$

ze względu na zmienne  $x_1, x_2, \dots, x_s$  i może być z dostateczną dokładnością aproksymowana wielomianem  $y$  stopnia  $R$ .



Rys.7. Płaszczyzna składów mieszaniny o trzech składnikach w przestrzeni dwuwymiarowej

Badane przedmieszki zawierają mieszaninę trzech polioli, które oznaczono  $x_1, x_2, x_3$  [129]:

- $x_1$  = Rokopol T
- $x_2$  = Rokopol TG-500
- $x_3$  = Rokopol GE-410

Celem tych badań jest dobór takiej mieszaniny polioli, dzięki której otrzyma się piankę o najkorzystniejszych właściwościach. Przy pomocy trójkąta planowania sympleksowego sporządzono 15 przedmieszek o składzie podanym w tabeli 19.

### 8.1. Wyznaczanie właściwości reologicznych przedmieszek

Wyznaczanie właściwości reologicznych sporządzonych przedmieszek wykonano za pomocą reowiskozymetru Höpplera firmy "Prüfgeräte Werk Medingen". W reowiskozymetrze kulka przesuwana w próbówce pomiarowej zawierającej badaną przedmieszki pod wpływem obciążenia.

Przedmieszki scharakteryzowano lepkością dynamiczną ( $\eta$ ), naprężeniem ścinającym ( $\tau$ ) i energią aktywacji lepkiego płynięcia (E) [130-131].

Tabela 19

Skład przedmieszek sporządzonych przy pomocy trójkąta planowania sympleksowego

Nr przedmieszki	Rokopol T R	Rokopol TG-500 R	Rokopol GE-410 R
1	1,00	0,00	0,00
2	0,00	1,00	0,00
3	0,00	0,00	1,00
4	0,70	0,30	0,00
5	0,80	0,20	0,00
6	0,90	0,10	0,00
7	0,90	0,00	0,10
8	0,80	0,00	0,20
9	0,70	0,00	0,30
10	0,60	0,10	0,30
11	0,60	0,20	0,20
12	0,60	0,30	0,10
13	0,70	0,20	0,10
14	0,80	0,10	0,10
15	0,70	0,10	0,20

Za pomocą reowiskozymetru oznaczono lepkość przedmieszek w temperaturach: 293 K, 303 K, 313 K, 318 K, 323 K (20, 30, 40, 45, 50 °C), tabela 20.

Stała próbówki stosowanej w pomiarach wynosiła  $K_p = 0,0934$ . Pomiaru wykonano trzykrotnie obliczając lepkość jako średnią ze wzoru:

$$\eta = P \cdot t \cdot K \quad [\text{XLIII}]$$

gdzie: P - obciążenie,  $\text{Nm}^{-2}$

t - czas pomiaru, s

K - stała próbówki

$\eta$  - lepkość dynamiczna,  $\text{mPa} \cdot \text{s}$

## 8.2. Energia wewnętrzna przedmieszek polioliowych

Energię aktywacji lepkiego płynięcia (E) badanych przedmieszek wyznaczono z zależności Arrheniusa [130-131]:

$$\eta = A \cdot \exp \left[ -\frac{E}{R_g T} \right] \quad [\text{XLIV}]$$



Lepkość i gęstość przedmieszek

Nr przedmieszki	Lepkość przedmieszki mPa·s				Gęstość przedmieszki g/cm <sup>3</sup>
	303 K 30°C	313 K 40°C	318 K 45°C	323 K 50°C	
1	685,32	275,38	189,43	130,52	1,058
2	179,61	94,09	70,09	53,65	1,038
3	4646,34	1451,50	1001,01	665,15	1,234
4	439,31	178,82	135,51	93,35	1,030
5	468,70	205,47	145,93	103,58	1,028
6	567,97	233,16	164,28	115,01	1,038
7	806,37	324,76	225,44	115,67	1,012
8	945,43	368,93	250,31	176,02	1,013
9	1101,26	478,75	320,81	217,02	1,015
10	699,95	392,32	261,89	183,21	0,988
11	648,66	309,68	203,28	144,07	1,050
12	468,39	208,44	148,12	107,55	1,052
13	549,54	-	171,61	120,16	1,049
14	659,96	281,47	-	135,06	1,025
15	795,56	319,70	-	156,81	1,032

po zlogarytmowaniu:

$$\log \eta = \log A + \frac{1}{2,303} \cdot \frac{E}{R_g} \cdot \frac{1}{T} \quad [\text{XLV}]$$

Przedstawieniem graficznym zależności  $\log \eta = f(T^{-1})$  [XLVI] jest linia prosta, której tangens nachylenia jest wyrażeniem:

$$\text{tg } \alpha = \frac{1}{2,303} \cdot \frac{E}{R_g} \quad [\text{XLVII}]$$

Po przekształceniu energia aktywacji (E) równa się:

$$E = \text{tg } \alpha \cdot 2,0203 R_g \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right] \quad [\text{XLVIII}]$$

Zależność  $\log \eta$  od odwrotności temperatury  $T^{-1}$  przedstawiają rysunki 8÷12, a obliczone energie aktywacji przedstawia tabela 21.

Wykonano badania reologiczne 15 sporządzonych przedmieszek i obliczono ich energię wewnętrzną. Badania prowadzono w temperaturach 293 K

(20°C), 303 K (30°C), 313 K (40°C), 318 K (45°C), 323 K (50°C) i na podstawie otrzymanych wyników lepkości oraz uzyskanych wykresów przedstawiających zależności naprężenia ścinającego ( $\tau$ ) od odkształceń stwierdzono, że sporządzone przedmieszki są cieczami newtonowskimi niezależnie od temperatury, w jakiej przeprowadzono badania - rysunki 13 ÷ 19. Dla badanych przedmieszek w warunkach prostego ścinania wystąpiła proporcjonalność pomiędzy naprężeniem statycznym i szybkością ścinania. Otrzymane wykresy (rysunki 13 ÷ 19) zależności  $\tau = f(\dot{\gamma})$  nazwane krzywymi płynięcia tworzą linie proste przechodzące przez początek układu współrzędnych. Najprostszym modelem matematycznym opisującym krzywą płynięcia jest model potęgowy Ostwalda  $\tau = K(\dot{\gamma})^n$ , gdzie K i n - parametry reologiczne.

Tabela 21

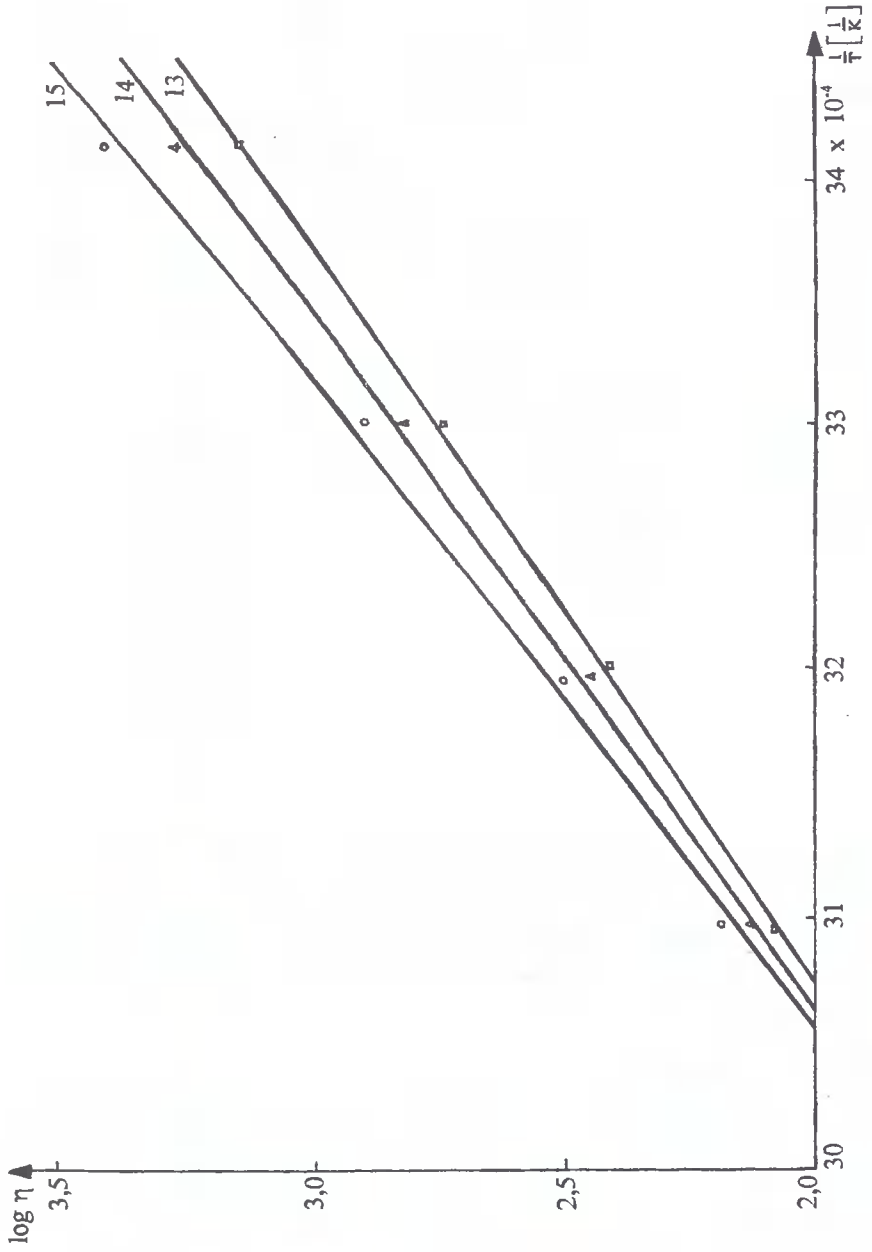
## Energia aktywacji przedmieszek

Nr przedmieszki	Energia aktywacji $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Nr przedmieszki	Energia aktywacji $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1	66895,1	9	65956,7
2	48786,5	10	57791,2
3	77585,3	11	62989,2
4	62031,1	12	59839,7
5	62782,7	13	64179,8
6	51063,2	14	67697,5
7	67991,8	15	73024,8
8	61770,1		

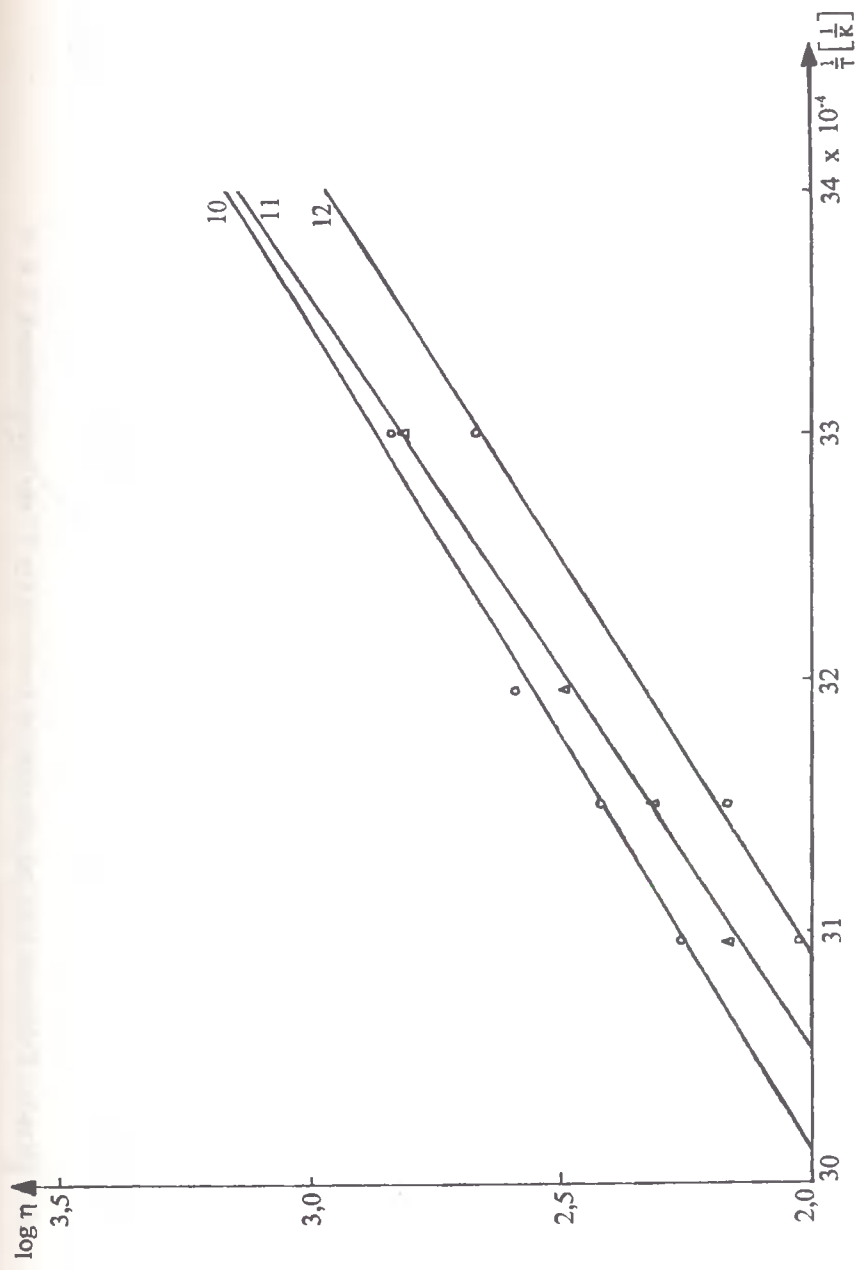
Ponadto różnice gęstości pomiędzy poszczególnymi próbkami (tabela 20) są niewielkie. Najmniejszą gęstość ma Rokopol TG-500 ( $1,038 \text{ g/cm}^3$ ), nieco większą Rokopol T ( $1,058 \text{ g/cm}^3$ ). Gęstość Rokopolu GE-410 jest największa ( $1,234 \text{ g/cm}^3$ ) i wpływa na zwiększenie lepkości i energii wewnętrznej przedmieszek. Obliczona energia wewnętrzna dla Rokopolu TG-500 wynosi  $66895,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , a dla Rokopolu GE-410 ma wartość największą  $77585,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Lepkość przedmieszek maleje ze wzrostem temperatury, rośnie natomiast z ilością dodawanego do nich Rokopolu GE-410. Najmniejszą lepkość układów dwuskładnikowych (tabela 20) wykazują układy zawierające mieszaninę Rokopoli T i TG-500. Z przebadanych przedmieszek posiadają one najmniejszą energię wewnętrzną, która przedstawia się następująco: energia wewnętrzna próby nr 4 wynosi  $62031,1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , próby nr 5 -  $62782,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , próby nr 6 -  $51063,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

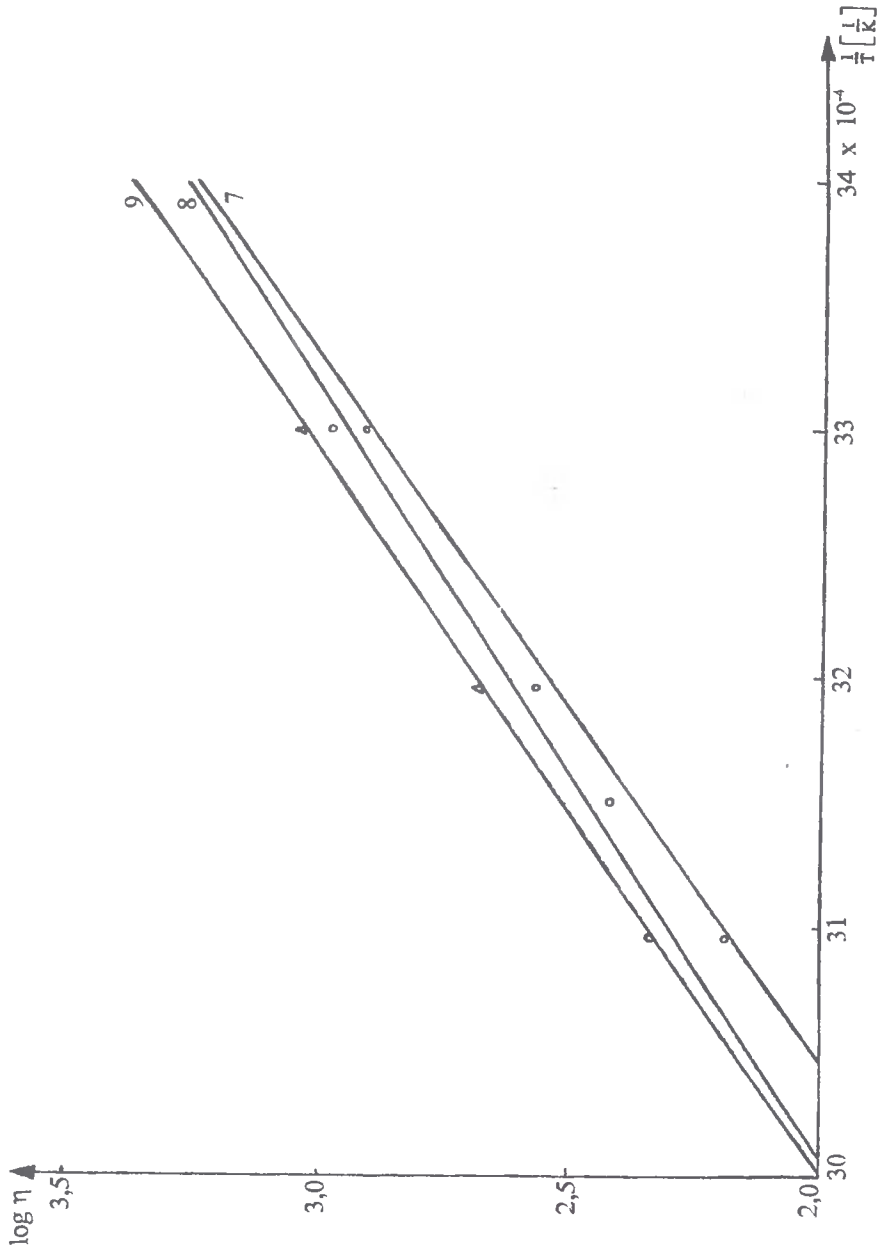
W związku z powyższym w dalszych badaniach wykorzystano mieszaninę polioli składającą się z Rokopolu T i Rokopolu TG-500.



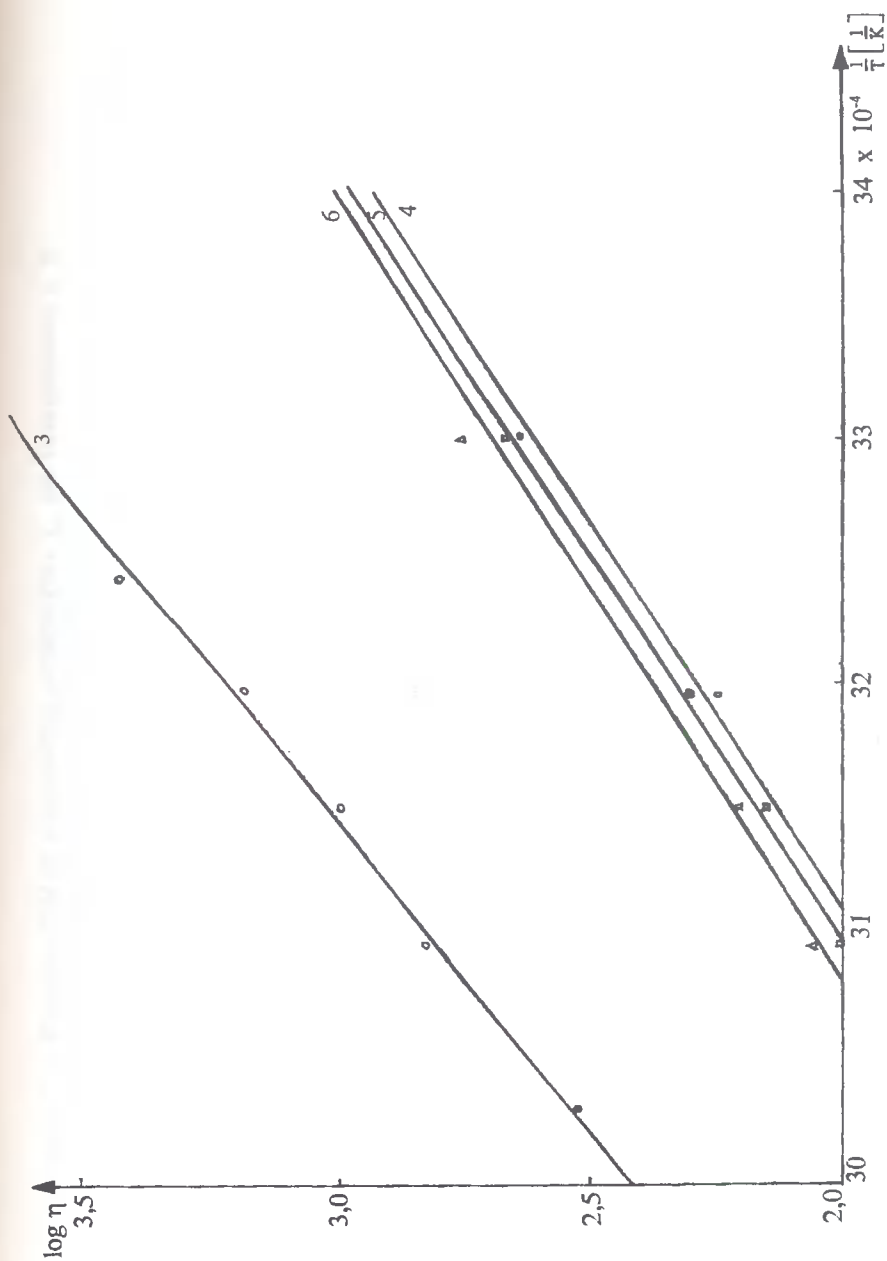
Rys.8. Zależność  $\log \eta$  od odwrotności temperatury  $T^{-1}$  dla przedmieszek 13, 14, 15



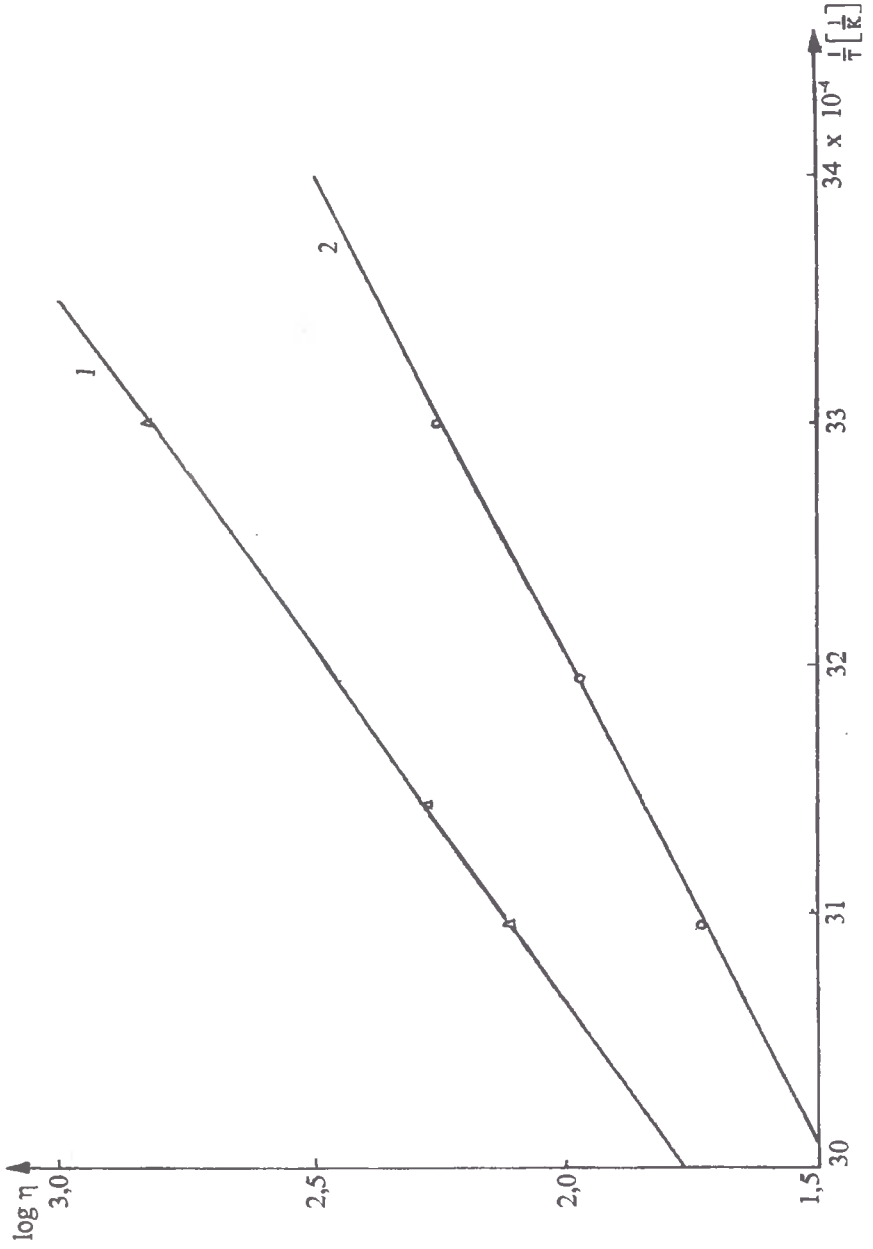
Rys.9. Zależność  $\log \eta$  od odwrotności temperatury  $T^{-1}$  dla przedmiotek 10, 11, 12

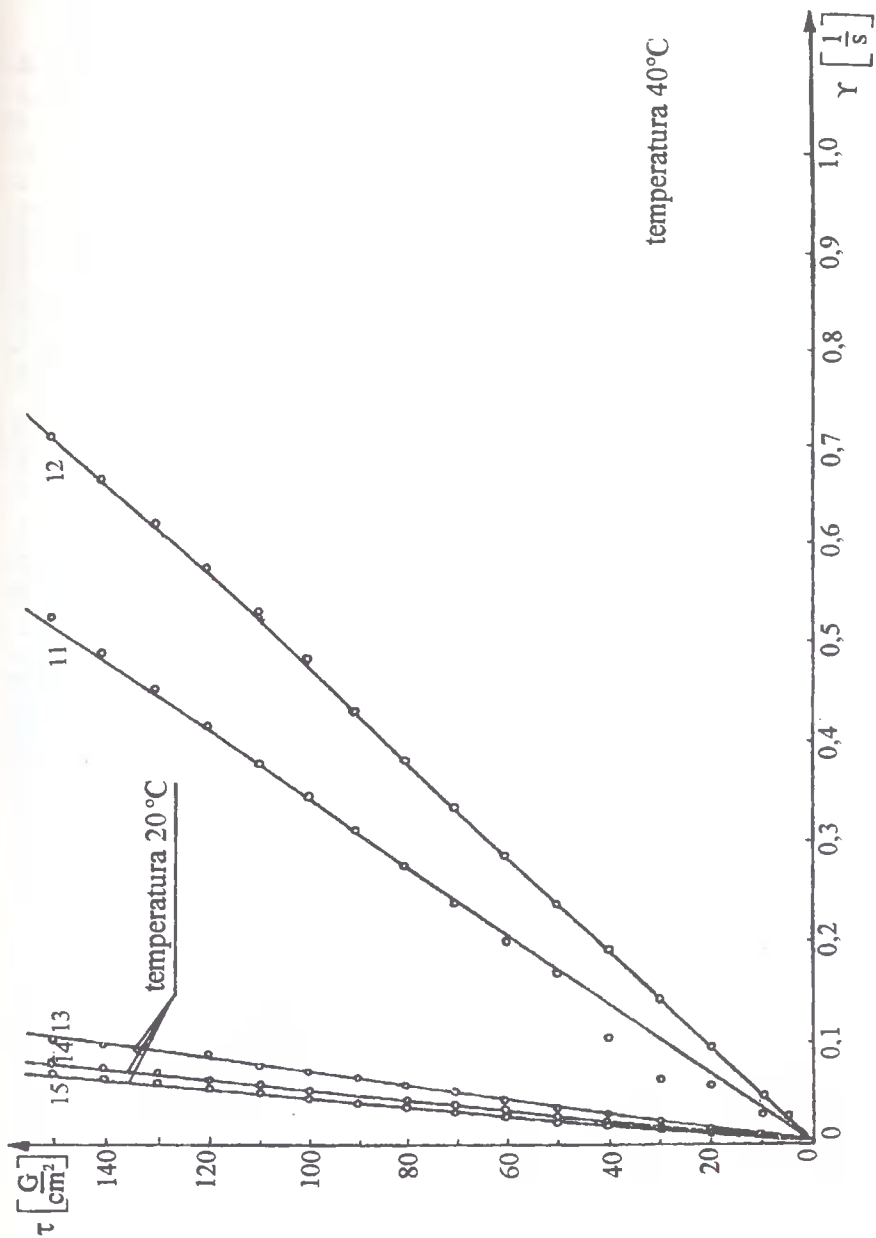


Rys.10. Zależność  $\log \eta$  od odwrotności temperatury  $T^{-1}$  dla przedmiotów 7, 8, 9



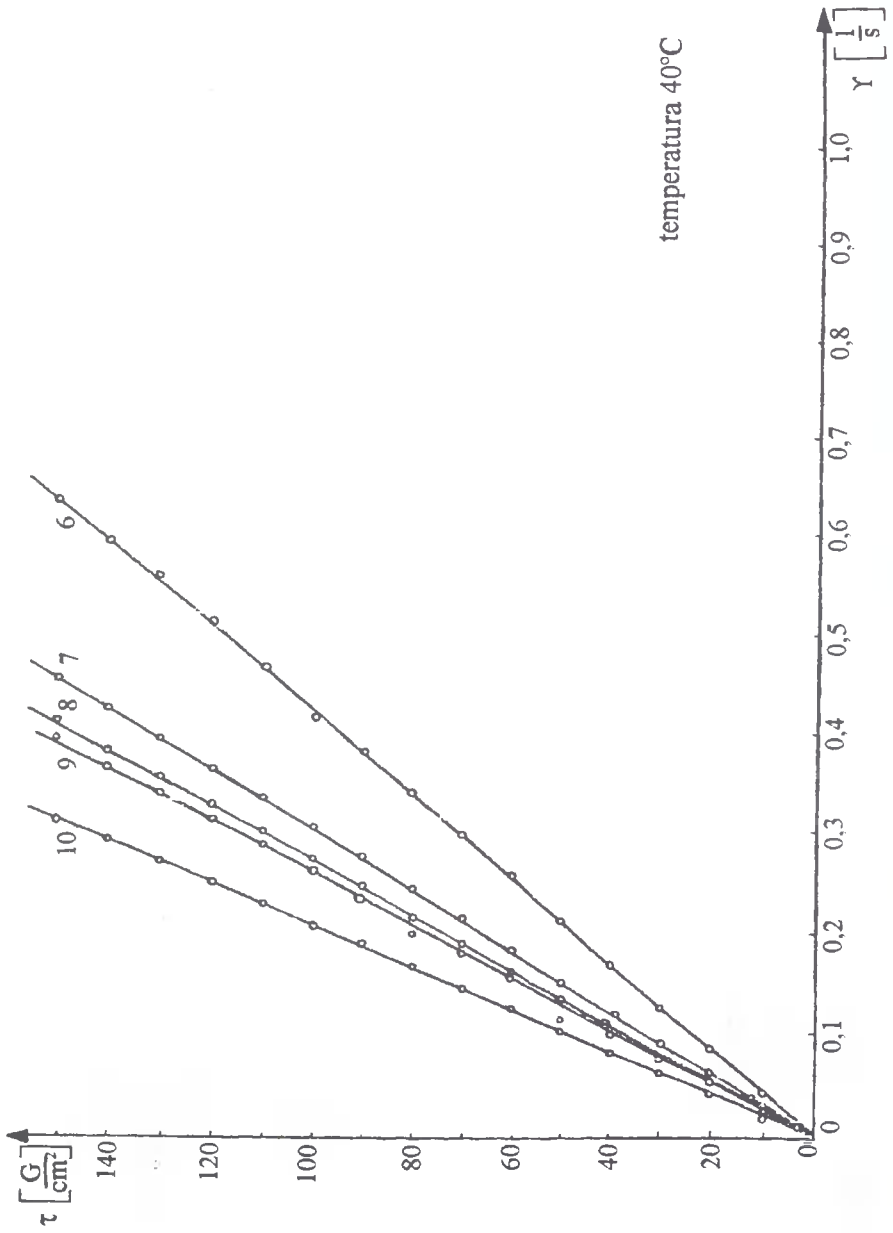
Rys.11. Zależność  $\log \eta$  od odwrotności temperatury  $T^{-1}$  dla przedmiotów 3, 4, 5, 6

Rys.12. Zależność  $\log \eta$  od odwrotności temperatury  $T^{-1}$  dla przedmiotów 1, 2

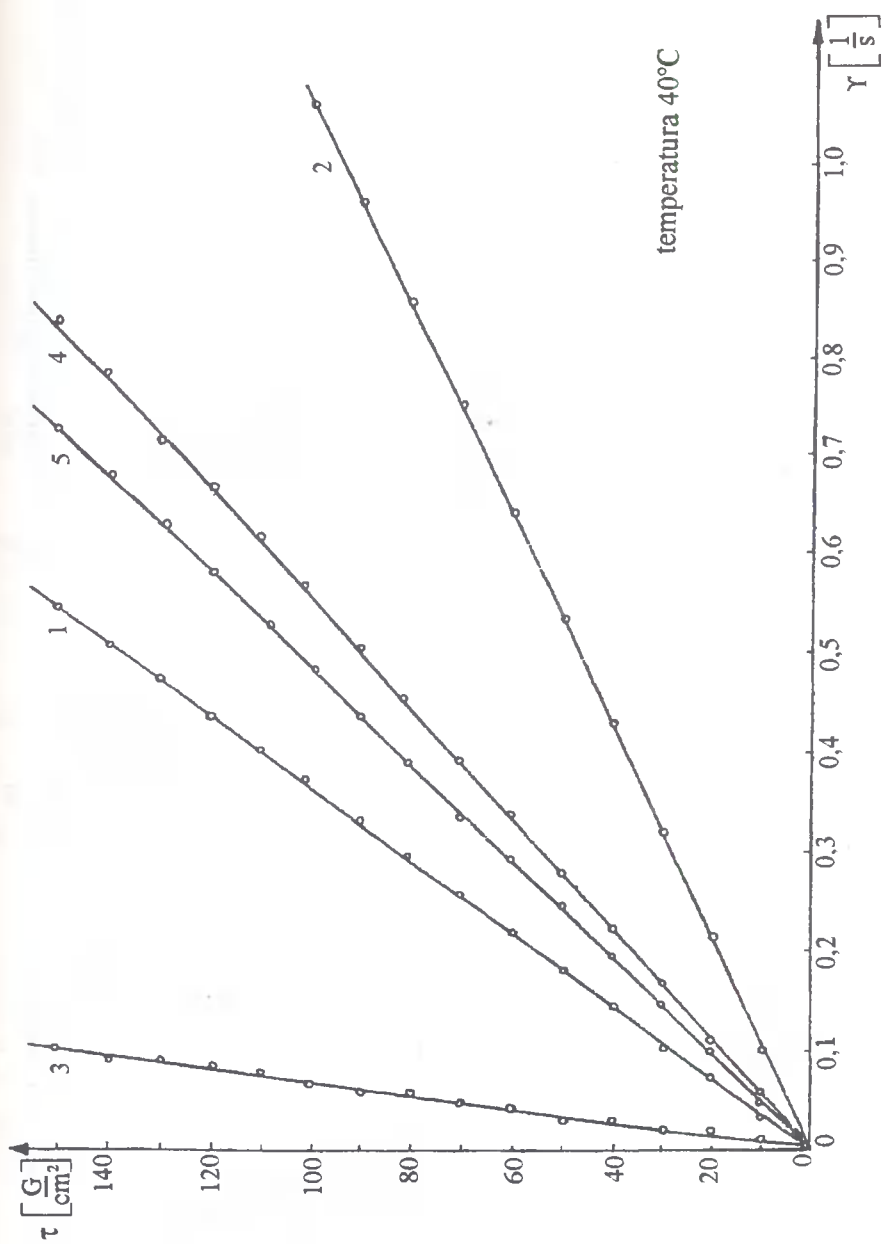


Rys.13. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla przedmiotek 11, 12, 13, 14, 15

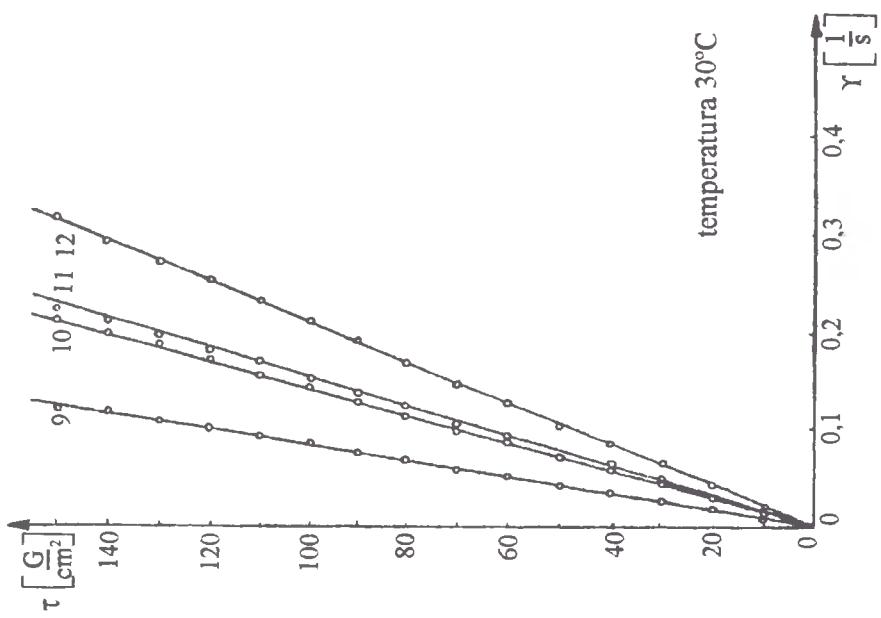




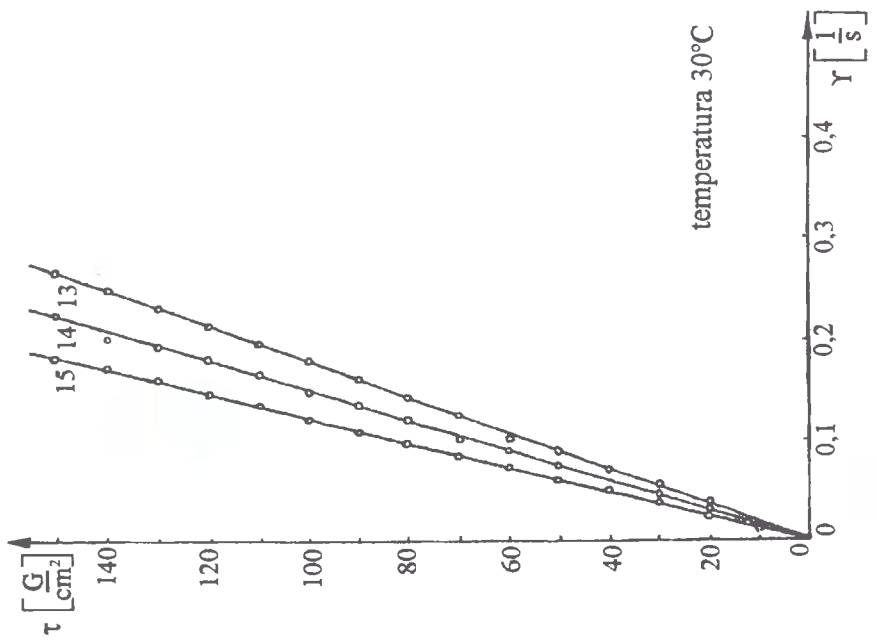
Rys.14. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla przedmieszek 6, 7, 8, 9, 10



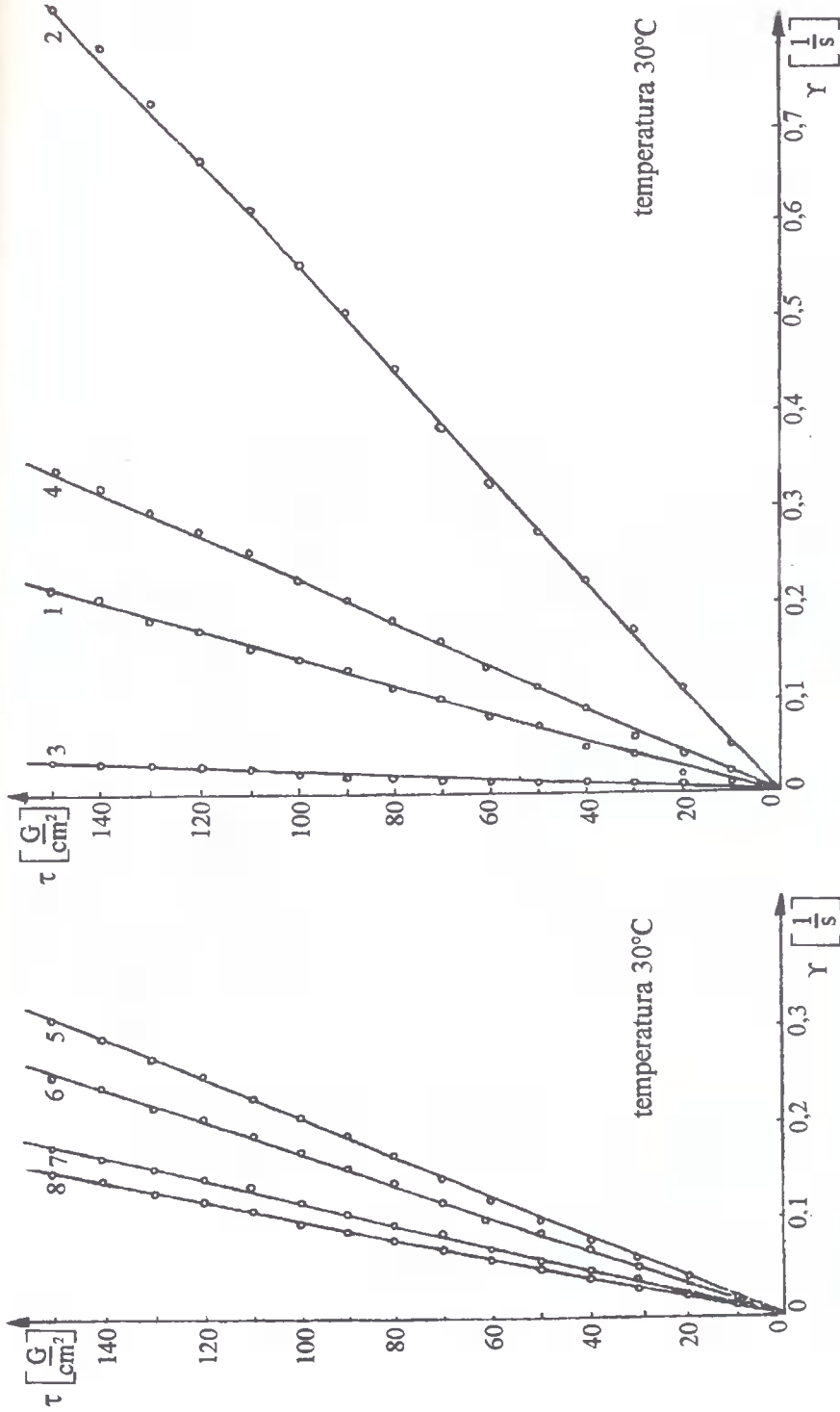
Rys.15. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla przedmiotek 1, 2, 3, 4, 5



Rys.17. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla przedmieszek 9, 10, 11, 12



Rys.16. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla przedmieszek 13, 14, 15



Rys.19. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla przedmiotek 1, 2, 3, 4

Rys.18. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla przedmiotek 5, 6, 7, 8

## 9. OTRZYMYWANIE SZTYWNEJ PIANKI POLIURETANOWO-POLIIZOCYJANUROWEJ

### 9.1. Receptura sztywnej pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowej

Uwzględniając badania reologiczne i obliczoną energię wewnętrzną polioli o składzie: Rokopol T, Rokopol TG-500, Rokopol GE-410 do otrzymania pianek użyto przedmieszkę składającą się z Rokopolu T i Rokopolu TG-500.

Piankę PUR-PIC otrzymano według następującej receptury:

- 1) Rokopol T - 0,35 R,
- 2) Rokopol TG-500 - 0,15 R,
- 3) Silikon L-5420 - 2,60 g,
- 4) Katalizator 12 - 3,64 g,
- 5) Freon 11 - 18,21 g,
- 6) Poliizocyjanian (Systanat MR lub Izocyn TSA-1) - 1,5 R.

Receptura ta (zwana wzorcową) została wykorzystana do otrzymywania pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (wzorcowych) o parametrach spieniania i właściwościach podanych w tabelach 22, 23.

W dalszych badaniach receptura ta jest modyfikowana oligodiolami DHMM otrzymanymi w pierwszej części pracy. Ma to na celu otrzymanie pianek o polepszonych właściwościach fizykomechanicznych i obniżonej palności.

### 9.2. Sposób otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych i metody ich oceny

Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe otrzymano w skali laboratoryjnej metodą jednostopniową z układu dwuskładnikowego w stosunku równoważnikowym grup NCO do OH równym 3:1. Do sporządzania komponentów i ich wzajemnego wymieszania użyto kubków z kartonu parafinowanego o pojemności 600 cm<sup>3</sup>. Przygotowanie komponentów i otrzymywanie pianek prowadzono w temperaturze 293 ± 2 K.

#### Komponent A

W kubku z kartonu parafinowanego odważono polieterole, oligodiol, środek powierzchniowo czynny, katalizator i dokładnie wymieszano. Po wymieszaniu wprowadzono odpowiednią ilość monofluorotrichlorometanu i ponownie dokładnie wymieszano.

#### Komponent B

Komponentem B był Izocyn TSA-1 lub Desmodur 44V.

#### Spienianie

Do kubka z kartonu parafinowanego, zawierającego sporządzony komponent A, wprowadzono ze strzykawki odważoną ilość komponentu B

i natychmiast mieszano w ciągu 8 sek. (szybkość obrotów mieszadła do 1800 obr/min). Zhomogenizowaną mieszaninę wlewano do otwartej prostopadłościowej formy o wymiarach 200 x 200 x 250 mm z ruchomym dnem. Jednocześnie mierzono stoperem czas startu, wzrostu, żelowania i związania w sposób opisany w pkt. 9.3.

Składy otrzymanych sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych zawiera tabela 27.

### 9.3. Oznaczanie parametrów spieniania pianek

Proces spieniania pianek charakteryzuje się przez pomiar czasu trwania poszczególnych jego etapów. Podczas otrzymywania pianek mierzono następujące czasy (rys.20): startu, wzrostu, żelowania i związania.

Czas startu mierzono stoperem od momentu zlania obu komponentów do rozpoczęcia wzrostu objętości.

Czas wzrostu mierzono od momentu zmieszania komponentów do chwili zakończenia wzrostu pianki.

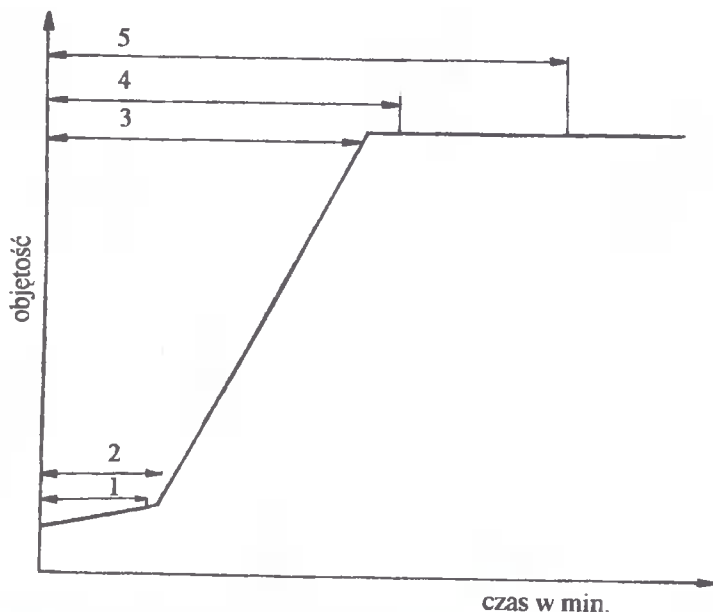
Czas żelowania mierzono od chwili zmieszania komponentów do chwili, gdy swobodna powierzchnia pianki przestanie przyklejać się do czystej bagietki szklanej [16]. Oznaczony w opisany sposób czas żelowania w zależności od składu kompozycji poliuretanowej jest mniejszy, równy lub większy niż czas wzrostu pianki. Obserwuje się różne czasy utraty kleistości przez powierzchnię spienionej pianki, w zależności od ośrodka (powietrze, natłuszczona ścianka formy), z jakim styka się powstająca pianka. Przeprowadzone obserwacje wskazują, że wcześniej traci kleistość powierzchnia formującej się pianki stykająca się z powietrzem, przy czym formowanie się pianki jest często procesem jeszcze niezakończonym. Obecnie nie są znane inne bardziej obiektywne metody badania tych zjawisk.

Czas związania określano jako czas mierzony od chwili zmieszania komponentów do chwili uzyskania przez piankę wytrzymałości mechanicznej pozwalającej na swobodne opróżnienie formy bez wywołania deformacji utworzonej pianki. Oznaczone wymienione parametry dla poszczególnych pianek przedstawia tabela 22.

Tabela 22

Parametry spieniania pianek PUR-PIC (pianki wzorcowe)

Nr pianki	Stosowany poliizocyjanian	Czas [s]			
		startu	wzrostu	żelowania	związania
1.	Izocyn TSA-1	8,2	49,0	41,5	123,0
2.	Systanat MR	10,0	85,0	90,0	110,0



Rys.20. Czasy charakteryzujące proces spieniania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych: 1 - czas mieszania, 2 - czas startu, 3 - czas wzrostu, 4 - czas żelowania, 5 - czas związania

#### 9.4. Oznaczanie właściwości fizyko-mechanicznych sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

Właściwości fizyko-mechaniczne otrzymanych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych oznaczono zgodnie z przyjętymi normami dla sztywnej pianki poliuretanowej. Gęstość pozorną pianki oznaczono według PN-72/C-89046, wytrzymałość na ściskanie według PN-73/C-89071, kruchość według ASTM C 421-61, wskaźnik tlenowy według PN-76/C-89020, temperaturę topnienia według DIN 53424.

Badanie palności pianek zgodnie z uproszczonym testem kominowym

Do badań użyto trzech próbek o wymiarach 150 x 20 x 20 mm. Spalanie wykonano w pionowej kolumnie (kominie) o wymiarach 300 x 57 x 54 mm płomieniem palnika gazowego na propan-butan. Do zważonej próbki przykładano płomień palnika na 10 s, po czym odsuwano palnik i mierzono stoperem czas swobodnego palenia się. Po zakończeniu testu próbki ponownie ważono. W zestawieniu wyników podano czas swobodnego palenia się i retencję w teście kominowym. Pozostałość masy (retencja próbki po spalaniu w %) obliczono zgodnie ze wzorem:

$$R = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad [\text{II}]$$

gdzie:  $R$  - retencja (pozostałość masy po spaleniu w %),  
 $m_1$  - masa próbki przed spalaniem w g,  
 $m_2$  - masa próbki po spaleniu w g.

#### Pomiar wskaźnika tlenowego

Badania wykonano na próbkach pianek o wymiarach 150 x 13 x 13 mm zgodnie z PN-76/C-89020. Wskaźnik tlenowy jest to najmniejsza objętościowa zawartość tlenu w mieszaninie tlenu i azotu, która w warunkach metody podtrzymuje stałe palenie się próbki badanego tworzywa. Wskaźnik tlenowy obliczono w procentach według wzoru:

$$\text{OJ} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2}} \cdot 100 \quad [\text{L}]$$

gdzie:  $\text{OJ}$  - wskaźnik tlenowy,  
 $V_{\text{O}_2}$  - objętościowy przepływ tlenu przy stężeniu granicznym tlenu,  $\text{m}^3/\text{h}$ ,  
 $V_{\text{N}_2}$  - objętościowy przepływ azotu przy stężeniu granicznym azotu,  $\text{m}^3/\text{h}$ .

#### Badanie temperatury mięknięcia

Temperaturę mięknięcia jako odporność termiczną przy naprężeniu ściskającym oznaczono według normy DIN 53424. Próbki pianki o wymiarach 20 x 20 x 20 mm poddano działaniu (zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki) obciążenia ściskającego 24,52 kPa. Temperatura w czasie badania rosła z szybkością około 50 K na godzinę. Za temperaturę mięknięcia przyjmowano temperaturę, przy której nastąpiło ściśnięcie próbek o 2 mm.

#### Badanie zmian wymiarów liniowych i objętości

Badania wykonano na trzech próbkach każdej pianki o wymiarach 50 x 50 x 50 mm z oznaczonym kierunkiem wzrostu. Zmiany wymiarów liniowych i objętości oznaczono po 48 godzinach termostatowania próbek w temperaturze około 393 K. Zmianę wymiarów liniowych oznaczono zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki i obliczono w procentach:

$$\Delta l = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad [\text{LI}]$$

gdzie:  $l_0$  - długość próbki przed termostatowaniem, mm,  
 $l$  - długość próbki po termostatowaniu, mm.



Analogicznie objętości:

$$\Delta V = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100 \quad \text{[LII]}$$

gdzie:  $V_0$  - objętość próbki przed termostataowaniem,  $\text{cm}^3$ ,  
 $V$  - objętość próbki po termostataowaniu,  $\text{cm}^3$ .

Pomiary wykonano suwmiarką z dokładnością do 0,1 mm. Próbki termostataowano w suszarce z cyrkulacją powietrza.

Oznaczanie ubytku masy

Ubytek masy oznaczono dla próbek pianek o wymiarach 50 x 50 x 50 mm po 48 godzinach termostataowania w temperaturze około 393 K w suszarce z cyrkulacją powietrza. Próbki ważono przed i po termostataowaniu. Procentowy ubytek masy obliczono zgodnie ze wzorem:

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad \text{[LIII]}$$

gdzie:  $m_1$  - masa próbki przed termostataowaniem, g,  
 $m_2$  - masa próbki po termostataowaniu, g.

### 9.5. Badanie właściwości reologicznych przedmieszek polioliowych modyfikowanych oligodiolami N,N'-di(hydroksymetylo)mocznika

W celu polepszenia właściwości otrzymanych pianek wzorcowych (nr 1 i 42, tabela 27) przedmieszkę polioliową modyfikowano oligodiolami DHMM. Dla przedmieszek sporządzonych z Rokopolu T, Rokopolu TG-500 oraz N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznika - tabela 24, zbadano właściwości reologiczne i obliczono energię wewnętrzną układu (tab. 25, 26, rys. 21).

Badania reologiczne modyfikowanych przedmieszek zostały przeprowadzone w temperaturach 293 K (20 °C), 303 K (30 °C), 313 K (40 °C). Na podstawie otrzymanych wykresów zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (rys. 22 ÷ 25)  $\tau = f(\dot{\gamma})$  stwierdzono, że przedmieszki te we wszystkich badanych temperaturach zachowują się jak ciecze newtonowskie. Lepkość i gęstość przedmieszek wzrasta nieznacznie wraz z ilością dodawanego modyfikatora (tab. 25). Energia aktywacji modyfikowanych przedmieszek nie ulega zmianie i zawiera się w przedziale 68976,6 - 71298,4  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  - tabela 26.

Zmiana temperatury pomiaru oraz dodatek modyfikatora nie zmieniają charakteru cieczy. Ciecze te również nie ulegają rozwarstwieniu. Niezmienny charakter cieczy świadczy o zbilansowaniu oddziaływań międzycząsteczkowych. Modyfikacja przedmieszek nie wpływa na zmianę energii oddziaływań

pośród cząsteczek wchodzącymi w skład tych przedmieszek. Modyfikator przedmieszki można traktować między innymi jako rozcieńczalnik, nie zmieniający stanu energii wewnętrznej mikrocząsteczek i nie wpływający na zmianę struktury cząsteczek.

Tabela 23

## Podstawowe właściwości użytkowe wzorcowych pianek PUR-PIC

Właściwości pianek	Pianka nr 1 Izocyn TSA-1	Pianka nr 42 Systanat MR
Wytrzymałość mechaniczna zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki wg PN-73/C-89071, kPa	190,0	259,51
Gęstość pozorna wg PN-72/C-89046, kg/m <sup>3</sup>	33,07	37,44
Kruchość wg ASTM C-42161, %	33,4	25,76
Wskaźnik tlenowy wg PN-76/C-89020, %	24,74	24,75
Temperatura mięknięcia wg DIN-53424, K (°C)	459 (186)	478 (205)
Zmiana wymiarów liniowych zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki po 48 h w temp. 393 K (120 °C), %	-1,14	-1,165
Ubytek masy pianki po 48 h w temp. 393 K (120 °C), %	2,25	1,07
Zmiana objętości pianek po 48 h w temp. 393 K (120 °C), %	1,54	1,26

Tabela 24

## Skład przedmieszek modyfikowanych N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznikiem (oligodiol VI wg tabeli 4)

Rokopole	Nr przedmieszki				
	C - 1	C - 2	C - 3	C - 4	C - 5
Rokopol T R	0,35	0,35	0,35	0,35	0,30
Rokopol TG-500 R	0,15	0,10	0,05	0,00	0,00
Oligodiol VI R	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20

Tabela 25

Lepkość i gęstość przedmieszki modyfikowanej Rokopolem T

Nr przedmieszki	Lepkość, mPa·s			Gęstość g/cm <sup>3</sup>
	293 K (20°C)	303 K (30°C)	313 K (40°C)	
C - 2	1487,48	558,90	248,11	1,06
C - 3	1850,55	693,45	302,88	1,07
C - 4	2599,17	947,03	369,94	1,05
C - 5	2845,18	1034,64	436,28	1,09

Tabela 26

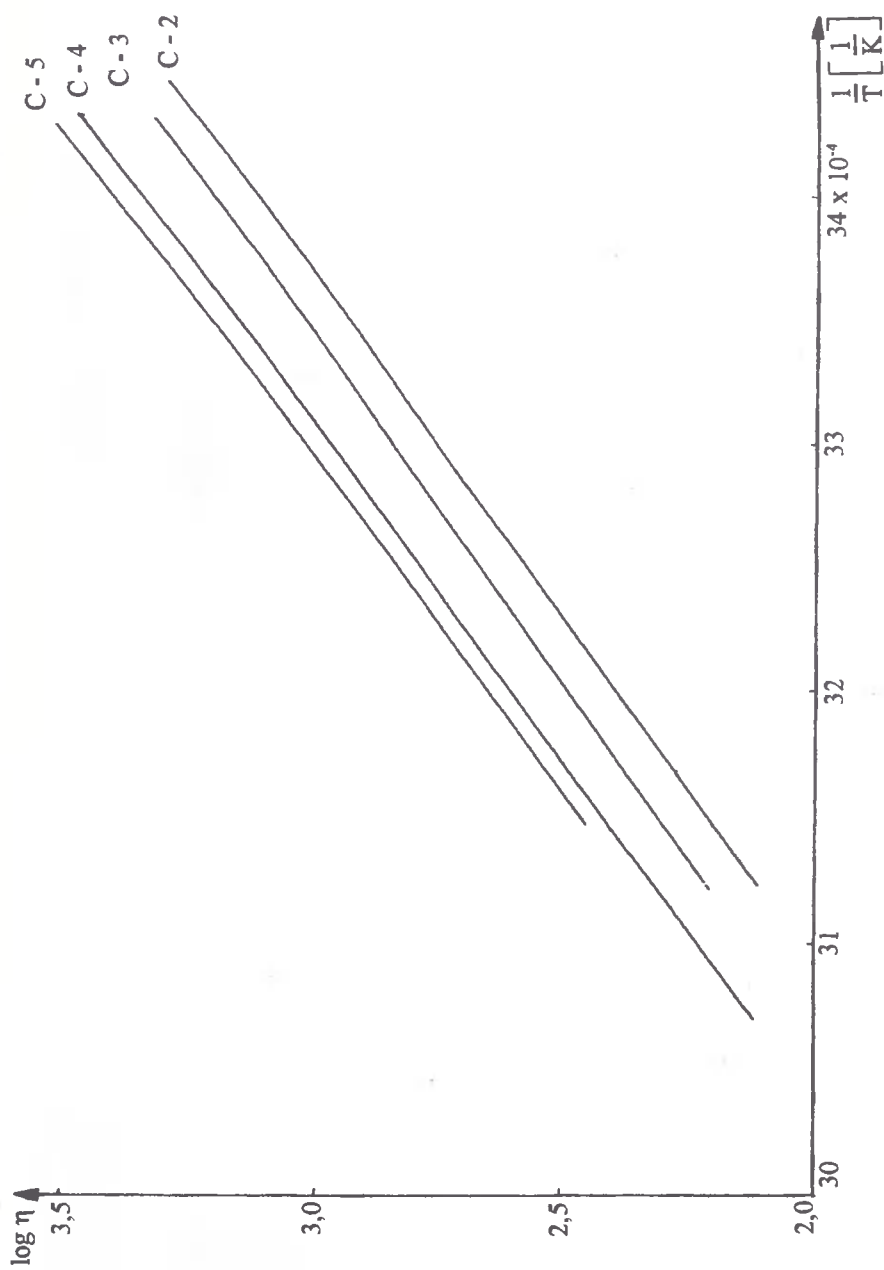
Energia aktywacji modyfikowanych przedmieszek

Nr przedmieszki	Energia aktywacji, J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
C - 2	69379,4
C - 3	68976,5
C - 4	71298,4
C - 5	71035,6

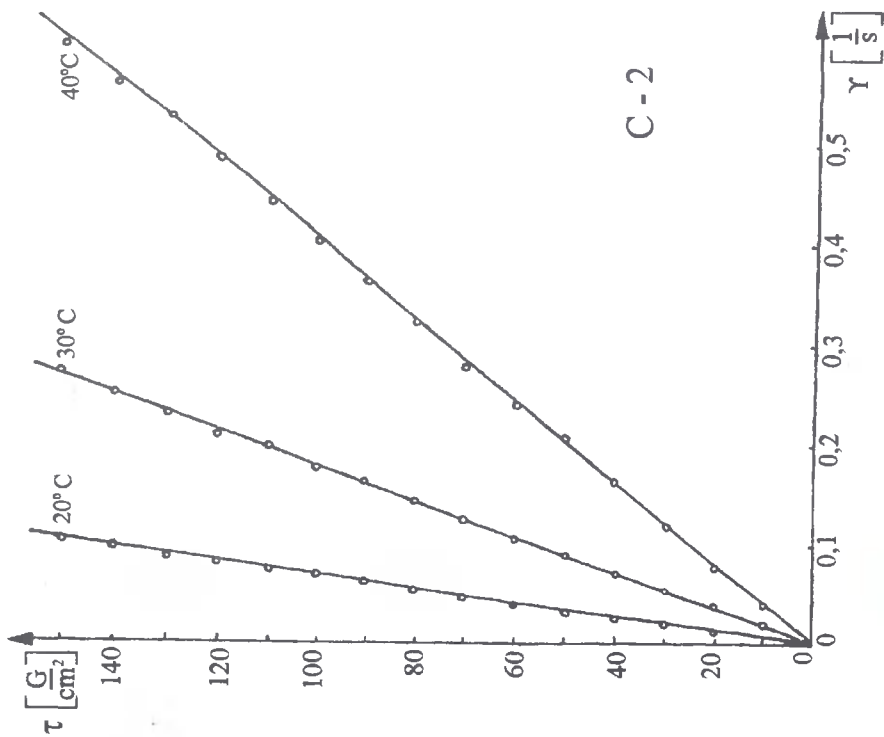
### 9.6. Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych z wykorzystaniem oligodioli N,N'-di(hydroksymetylo)mocznika

Dalsza część badań dotyczyła wykorzystania otrzymanych oligodioli pochodnych di(hydroksymetylo)mocznika opisanych w punkcie 6.1 do otrzymania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Celem tych badań było określenie wpływu tych oligodioli na właściwości pianek. Do badań użyto di(hydroksymetylo)mocznika i 9 oligodioli pochodnych di(hydroksymetylo)mocznika, glikoli i epichlorohydryny. Stosunek równoważnikowy grup NCO do grup wodorotlenowych OH wynosił 3:1. Składy otrzymanych pianek przedstawia tabela 27. Parametry przetwórcze przedstawia tabela 28, 29, a właściwości tabela 30 i 31. Pianki od 1 do 41 otrzymane zostały z Izocynu TSA-1, a od 42 do 82 z Systanatu MR.

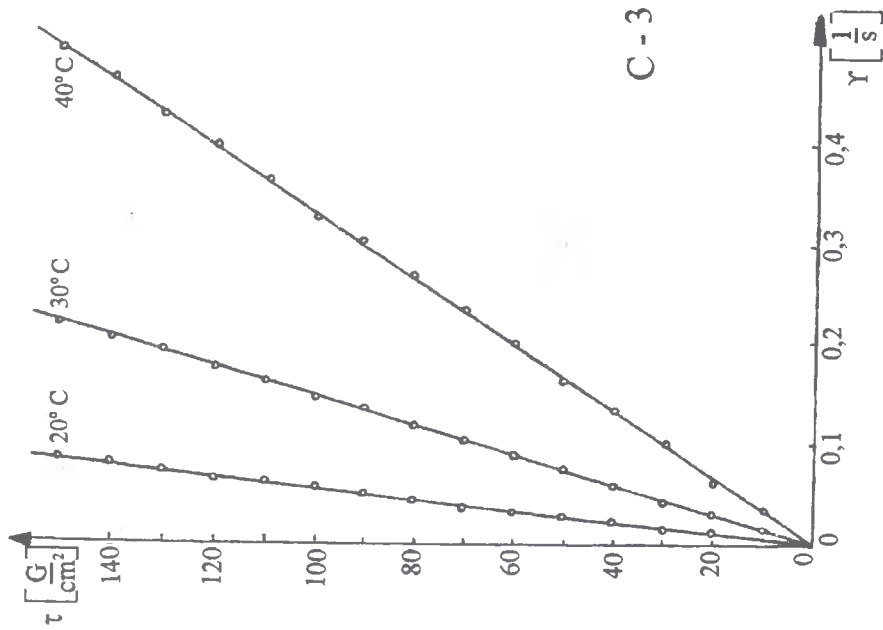
W czasie otrzymywania pianek PUR-PIC każda receptura piankowa sprawdzana była trzykrotnie. Do obliczeń stosowano średnią arytmetyczną z oznaczeń danej właściwości dla każdego z trzech spienień kontrolnych.



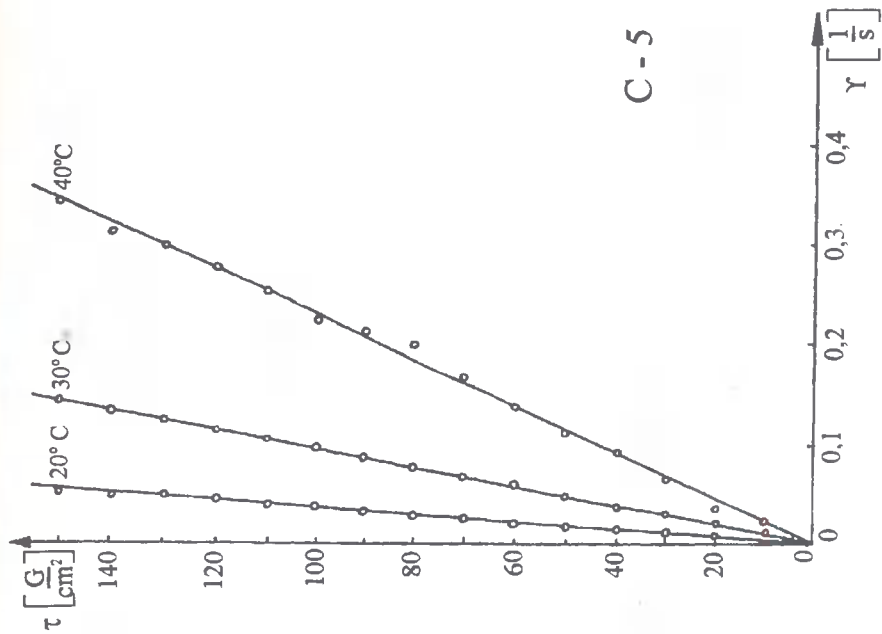
Rys.21. Zależność  $\log \eta$  od odwrotności temperatury  $T^{-1}$  dla przedmiotek od nr C-2 do C-5



Rys.22. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla przedmieszek nr C-2

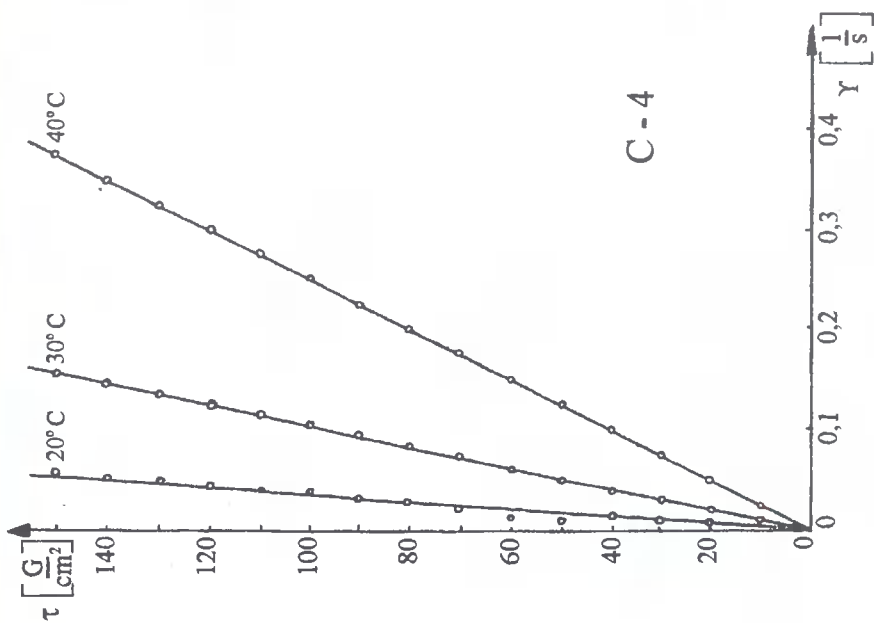


Rys.23. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla przedmieszek nr C-3



C-5

Rys.25. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla przedmieszek nr C-5



C-4

Rys.24. Zależność naprężenia ścinającego od szybkości ścinania dla przedmieszek nr C-4

### 9.6.1. Parametry spieniania sztywnych pianek PUR-PIC

Podczas spieniania oznaczono następujące parametry: czas startu, wzrostu, żelowania, związania w sposób opisany w punkcie 9.3.

Dla pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 czasy startu wynosiły od 8,2 (pianka nr 1, wzorcowa bez dodatku oligodioli) do 16 s. W czasie od 49 do 108 s kończyły się wzrosty pianek. Czas żelowania tych pianek był zawarty między 37 a 128 s. Pianki można było usunąć z formy bez ich uszkodzenia po czasie od 93 do 210 s (tabela 28).

Dla pianek otrzymanych z Systanatu MR czasy startu wynosiły od 10 (pianka nr 42, wzorcowa) do 19,6 s. W czasie od 66,0 do 180 s kończyły się wzrosty pianek. Czas żelowania był zawarty w granicach od 80 do 263 s. Pianki usunąć można z formy bez ich uszkodzenia po czasie od 110 do 800 s - tabela 29.

Czasy startu, wzrostu, żelowania i związania dla pianek otrzymanych z Systanatu MR są nieznacznie wyższe niż dla pianek z Izocynu TSA-1.

### 9.6.2. Gęstość pozorna

Gęstość pozorną pianek PUR-PIC oznaczono według PN-72/C-89046.

Gęstość pozorna pianki wzorcowej (nr 42), otrzymanej z Systanatu MR jest wyższa ( $37,42 \text{ kg/cm}^3$ ) od pianki wzorcowej (nr 1) z Izocynu TSA-1 ( $33,07 \text{ kg/cm}^3$ ). W wypadku pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 gęstość pozorna pianek 2 - 5 maleje ze wzrostem zawartości DHMM, co świadczy o wyraźnym wpływie tego związku na przebieg spieniania, a w konsekwencji na niekorzystną zmianę właściwości mechanicznych pianek (tabela 30). Pianki otrzymane z pozostałych oligodioli (pianki od nr 6 do 41) posiadały w granicach błędu doświadczalnego zgodność gęstości pozornej z gęstością pianki wzorcowej (nr 1).

Podobnie zachowują się pianki otrzymane z Systanatu MR (tabela 31). Gęstość pozorna pianek nr 43 ÷ 46 maleje, natomiast w wypadku pianek 79 ÷ 82 wzrasta w miarę wzrostu DHMM i oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny, DHMM i butanodiolu-1,4. W wypadku pianek otrzymanych z pozostałych oligodioli (od nr 42 do 78) uzyskano w granicach błędu doświadczalnego zgodność gęstości pozornej z gęstością pianki wzorcowej (nr 42).

Gęstości pozorne pianek otrzymanych z Systanatu MR są wyższe od gęstości pozornych pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 średnio o około  $4 \text{ kg/m}^3$ . Przedział gęstości pozornej pianek  $20 \div 50 \text{ kg/m}^3$  jest najbardziej pożądany dla pianek wytwarzanych techniką natrysku, w postaci płyt warstwowych lub formowanych [132].

## Składy sztywnych pianek PUR-PIC

Surowce	Jednostka	Nr pianki (od 1 do 41 pianki z Izocyanu TSA-1, od 42 do 82 pianki z Systanatu MR)																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Rokopol T	równoważnik	0,35	0,35	0,35	0,35	0,30	0,35	0,35	0,35	0,30	0,35	0,35	0,30	0,35	0,35	0,35	0,35	0,30
Rokopol TG-500	j.w.	0,15	0,10	0,05	-	-	0,10	0,05	-	-	0,10	0,05	-	-	0,10	0,05	-	-
Oligodiol I	j.w.	-	0,05	0,10	0,15	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oligodiol II	j.w.	-	-	-	-	-	0,05	0,10	0,15	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-
Oligodiol III	j.w.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oligodiol IV	j.w.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oligodiol V	j.w.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oligodiol VI	j.w.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oligodiol VII	j.w.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oligodiol VIII	j.w.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oligodiol IX	j.w.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oligodiol X	j.w.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Siłkon L 5420	gram	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
33% roztwór octanu potasu	gram	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64
Monofluorotrchlorometan	gram	18,21	18,21	18,21	10,21	18,21	18,21	18,21	18,21	18,21	18,21	18,21	18,21	18,21	18,21	18,21	18,21	18,21
Izocyan TSA-1 lub Systanat MR	równoważnik	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5





### 9.6.3. Stabilność wymiarów sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe należą do tworzyw porowatych, dla których w zależności od temperatury, w jakiej przebywają, zagadnienie stabilności wymiarów oraz masy jest bardzo ważnym problemem. Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe należą do materiałów anizotropowych.

Badania stabilności wymiarów liniowych, objętości i ubytku masy po 48 godzinach termostatowania w temperaturze około 293 K prowadzono w sposób opisany w punkcie 9.3.

Czas termostatowania (48 h) wybrano na podstawie wcześniej prowadzonych badań, w których stwierdzono, że najistotniejsze zmiany objętości zachodzą w pierwszych 24÷72 godzinach starzenia pianek [133].

Wzrost zawartości modyfikatorów w piankach otrzymanych przy użyciu Systanatu MR i Izocynu TSA-1 nie wywarł istotnego wpływu na zmianę ich wymiarów liniowych i objętości oraz na ubytek masy po 48 godzinach termostatowania w temperaturze 393 K (120°C).

### 9.6.4. Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie pianek oznaczono zgodnie z PN-73/C-89071. Otrzymane wyniki obarczone są błędem pomiarowym, związanym z fluktuacją gęstości i strefą bloku pianki, z którego wzięto próbki [134].

Na podstawie wyników doświadczalnych (tabela 30, 31, rysunek 26, 27) stwierdzono, że pianka wzorcowa otrzymana z Systanatu MR (nr 42) ma wyższą wytrzymałość na ściskanie od pianki otrzymanej z Izocynu TSA-1 (nr 1).

W wypadku pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 największy spadek wytrzymałości na ściskanie (rysunek 26) nastąpił w miarę wzrostu w recepturze piankowej oligodioli I, IX, X. Wzrost tej właściwości nastąpił, gdy w recepturze piankowej wzrastał oligodiol II, IV, V, VI i VIII.

Wytrzymałość na ściskanie w przypadku stosowania jako poliizocyjanianu Systanatu MR rośnie w przypadku wzrostu w recepturze piankowej oligodiolu II, III, IV, V, VI, VIII i X. Największy wzrost wytrzymałości na ściskanie równa się 320 kPa. Natomiast spadek tej właściwości zaobserwowano dla pianek otrzymanych z oligodiolu I, VII i IX.

### 9.6.5. Kruchość

Kruchość pianek badano wg ASTM C-42161.

Na podstawie wyników doświadczalnych (tabela 30, 31) stwierdzono, że kruchość pianek wzorcowych bez oligodioli, otrzymywanych z Systanatu MR (pianka nr 42), wynosi 22,85%, a z Izocynu TSA-1 - 33,40 % (pianka nr 1).

W wypadku pianek otrzymanych przy użyciu Systanatu MR największy wzrost kruchości nastąpił w miarę wzrostu w recepturze piankowej następujących oligodioli: I, V, VI, VII, IX. Spadek kruchości nastąpił, gdy w recepturze piankowej wzrastał oligodiol II, III, IV, VIII i X (rysunek 28). W przypadku stosowania Izocynu TSA-1 wzrost kruchości nastąpił w piankach z oligodiolem I, V, VII, IX, a spadek nastąpił dla oligodiolu II, IV, III, VIII i X (rysunek 29).

Tabela 28

Parametry spieniania pianek poliuretanowo-  
-poliizocyanurowych (Izocyn TSA-1)

Rodzaj oligodiolu wg tabeli 4	Nr doświadczenia	Czas, s			
		startu	wzrostu	żelowania	związania
	1	8,2	49,0	41,5	123,0
I	2	9,0	50,0	43,5	120,0
	3	7,9	49,5	41,0	130,0
	4	8,1	50,0	42,0	128,0
	5	7,9	53,5	46,5	145,0
II	6	8,0	43,0	39,0	93,0
	7	9,1	44,5	39,5	93,0
	8	9,75	51,0	45,5	125,0
	9	11,5	56,5	51,5	150,0
III	10	8,5	42,0	37,5	100,0
	11	9,0	38,0	37,0	88,0
	12	9,95	39,0	39,0	93,0
	13	10,6	36,5	41,5	98,0
IV	14	9,0	72,0	40,0	132,0
	15	10,0	70,0	40,0	126,0
	16	10,0	70,0	40,0	135,0
	17	10,0	75,0	45,0	139,0
V	18	9,2	53,0	45,0	98,0
	19	9,6	52,0	46,0	104,0
	20	9,0	35,0	40,0	80,0
	21	9,0	38,0	32,0	72,0
VI	22	8,7	56,0	43,0	97,0
	23	9,3	53,0	41,0	110,0
	24	9,5	47,0	38,0	93,0
	25	10,0	54,0	46,0	95,0
VII	26	8,5	45,0	23,0	100,0
	27	8,5	45,0	23,0	110,0
	28	8,5	45,0	22,0	102,0
	29	11,0	57,0	36,0	118,0

c.d. tabeli 28

Rodzaj oligodiolu wg tabeli 4	Nr doświadczenia	Czas, s			
		startu	wzrostu	żelowania	związania
VIII	30	11,0	45,0	53,0	120,0
	31	10,0	35,0	37,0	121,0
	32	11,0	37,0	40,0	123,0
	33	12,0	41,0	43,0	140,0
IX	34	10,0	40,0	50,0	110,0
	35	11,0	41,0	49,0	120,0
	36	12,0	43,0	49,0	115,0
	37	11,0	42,0	48,0	119,0
X	38	12,7	95,0	123,0	600,0
	39	14,5	93,0	133,0	600,0
	40	14,9	103,0	120,0	600,0
	41	16,0	108,0	128,0	210,0

Tabela 29

Parametry spieniania pianek poliuretanowo-  
-poliizocyjanurowych (Systanat MR)

Rodzaj oligodiolu wg tabeli 4	Nr doświadczenia	Czas, s			
		startu	wzrostu	żelowania	związania
	42	10,0	85,0	90,0	100,0
I	43	10,0	100,0	80,0	120,0
	44	10,0	105,0	110,0	123,0
	45	10,5	105,0	92,5	124,0
	46	11,0	110,0	115,0	127,0
II	47	10,5	100,5	108,5	132,0
	48	12,5	121,0	150,0	200,0
	49	13,0	118,0	105,0	207,0
	50	13,0	115,0	127,0	283,0
III	51	12,5	102,5	100,0	124,0
	52	12,5	90,0	107,5	133,5
	53	16,5	117,5	100,0	201,5
	54	14,5	112,5	112,5	175,0
IV	55	12,0	85,0	75,0	120,0
	56	12,0	90,0	70,0	125,0
	57	14,0	85,0	80,0	180,0
	58	16,0	85,0	50,0	190,0

Rodzaj oligodiolu wg tabeli 4	Nr doświadczenia	Czas, s			
		startu	wzrostu	żelowania	związania
V	59	11,0	90,0	74,0	125,0
	60	11,0	92,5	76,0	130,0
	61	11,5	91,0	78,0	130,0
	62	12,0	92,0	80,0	135,0
VI	63	15,8	103,0	10,0	121,0
	64	15,2	139,1	21,9	118,5
	65	15,8	122,0	17,0	111,8
	66	17,0	85,5	27,0	133,0
VII	67	15,5	77,5	8,0	110,0
	68	16,1	68,6	11,9	105,9
	69	17,2	72,0	9,0	115,0
	70	19,6	66,0	17,0	130,0
VIII	71	12,5	100,0	125,0	150,0
	72	11,0	90,0	103,0	155,0
	73	12,0	93,0	100,0	190,0
	74	16,0	110,0	118,0	200,0
IX	75	11,0	90,0	100,0	155,0
	76	12,0	100,0	110,0	160,0
	77	13,0	100,0	112,0	195,0
	78	13,1	105,0	110,0	200,0
X	79	15,0	148,0	263,0	600,0
	80	18,0	133,0	260,0	600,0
	81	17,0	103,0	253,0	600,0
	82	27,0	180,0	315,0	600,0

#### 9.6.6. Temperatura mięknienia

Temperaturę mięknienia otrzymanych pianek oznaczono według DIN-53424.

Badania omawianej właściwości przeprowadzono w aparacie Vicata. Dla pianek otrzymanych z Systanatu MR temperatura mięknienia była zawarta w granicach od 469 K (196°C) do 503 K (230°C), a dla pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 od 459 K (186°C) do 491,7 K (218,7°C). Na temperaturę mięknienia ma wpływ stosowany modyfikator. Stwierdzono, że pianki otrzymane z Systanatu MR (rysunek 30) wykazują wzrost temperatury mięknienia w miarę wzrostu modyfikatora dla pianek otrzymanych z oligodiolu II,

III, V, nieznaczny dla pianek otrzymanych z oligodiolu I, VIII, VI i X. Spadek temperatury mięknienia zaobserwowano dla pianki otrzymanej z oligodiolu VII. W wypadku pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 w miarę wzrostu w piance oligodiolu I, II, III, VII, IX nastąpił wzrost temperatury mięknienia, a nieznacznie wzrósł w wypadku oligodioli X, VIII i IV (rys. 31).

#### 9.6.7. Wskaźnik tlenowy

Wskaźnik tlenowy badano według PN-76/C-89020.

Na podstawie wyników doświadczalnych (tabela 30, 31) stwierdzono, że wskaźnik tlenowy pianek wzorcowych bez oligodioli otrzymanych z Izocynu MR i Izocynu TSA-1 wynosi  $24,75 \pm 0,1 \%$ .

Stosowane do syntezy pianek oligodiole wpływają na zmianę wskaźnika tlenowego. W wypadku pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 największy wzrost tej wartości nastąpił w miarę wzrostu ilości oligodiolu II, III, IX, IV, VIII, a najmniejszy w wypadku stosowania oligodiolu V.

W wypadku stosowania oligodiolu V, od pewnej jego zawartości wskaźnik tlenowy prawie nie uległ zmianie (rysunek 32).

Wzrost wskaźnika tlenowego podczas stosowania Systanatu MR nastąpił w piankach z oligodioxem VIII, II, IV, IX i X. Najmniejszy był, gdy stosowano oligodiol VI i VII (rysunek 33).

## 10. OMÓWIENIE WŁAŚCIWOŚCI PIANEK

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że DHMM i oligodirole otrzymane przy jego użyciu mają wpływ na właściwości fizykochemiczne sztywnych pianek PUR-PIC (tabela 30, 31).

Właściwości pianek zależą także od stosowanego izocyjanianu. W pracy stosowano importowany Systanat MR oraz produkowany w Zakładach Chemicznych "Organika-Zachem" Izocyn TSA-1.

Czasy startu, wzrostu, żelowania i związania dla pianek otrzymanych z Systanatu MR są nieznacznie wyższe niż dla pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1. Gęstości pianek wahają się w granicach od 24,47 do 33,90 kg/m<sup>3</sup> dla pianek z Izocynu TSA-1 i od 27,46 do 67,71 kg/m<sup>3</sup> dla pianek otrzymanych z Systanatu MR.

W wypadku pianek otrzymanych z Systanatu MR i Izocynu TSA-1 wyraźnie widoczne jest zmniejszenie palności, co objawia się wzrostem wskaźnika tlenowego za wyjątkiem N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznika i N,N'-di(metylenooksyetylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika. Najmniejszą palność zaobserwowano dla pianek otrzymanych z oligodiolu N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika i epichlorohydryny, zarówno dla pianek otrzymanych z Systanatu MR, jak i Izocynu TSA-1.

Prawdopodobnie związane jest to z obecnością 17,8 % chloru w tym oligodiolu. Wartości wskaźnika tlenowego dla pianek z Izocynu TSA-1 są wyższe niż dla pianek otrzymanych z Systanatu MR ze względu na jego skład. W skład Izocynu TSA-1 wchodzi związek zmniejszający palność: fosforan tri-2-chloroetylowy. Najmniejszy wpływ na palność w przypadku stosowania Izocynu TSA-1 ma N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznik (rys. 32).

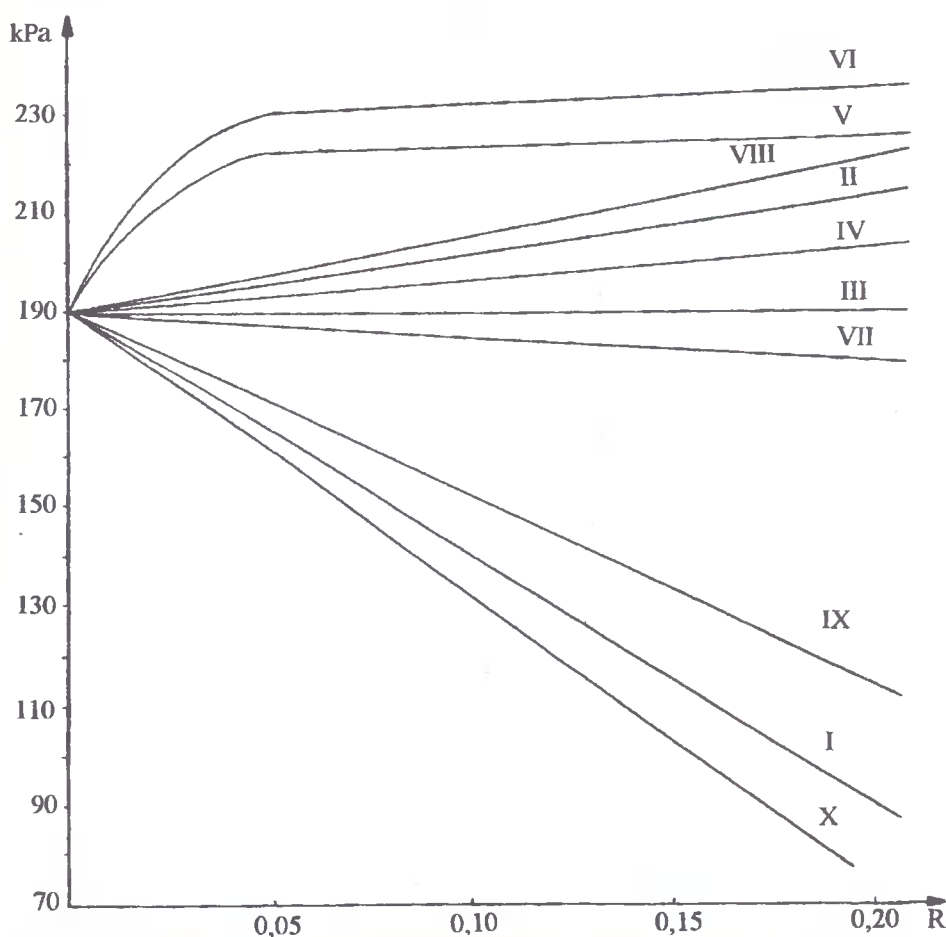
Temperatura mięknięcia pianek otrzymanych z Systanatu MR wzrasta w stosunku do pianki wzorcowej w przypadku stosowania oligodiolu N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, N,N'-di(metylenooksyetylenotio-2-hydroksyetylo)mocznika i N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznika, maleje w przypadku N,N'-di(metylenooksyetylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika. W przypadku pozostałych oligodioli nastąpił nieznaczny wzrost tej właściwości. W przypadku pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 wzrost temperatury mięknięcia widoczny jest po użyciu każdego ze stosowanych oligodioli.

Kruchość jest następną własnością malejącą po dodaniu do składu pianek oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, zarówno w przypadku stosowania Izocynu TSA-1 jak i Systanatu MR.

Wytrzymałość na ściskanie dla pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 wzrasta w przypadku oligodioli N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznika, N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznika, a nieznacznie dla oligodioli N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika. Natomiast dla pianek otrzymanych z Systanatu MR właściwość ta zmniejsza się między

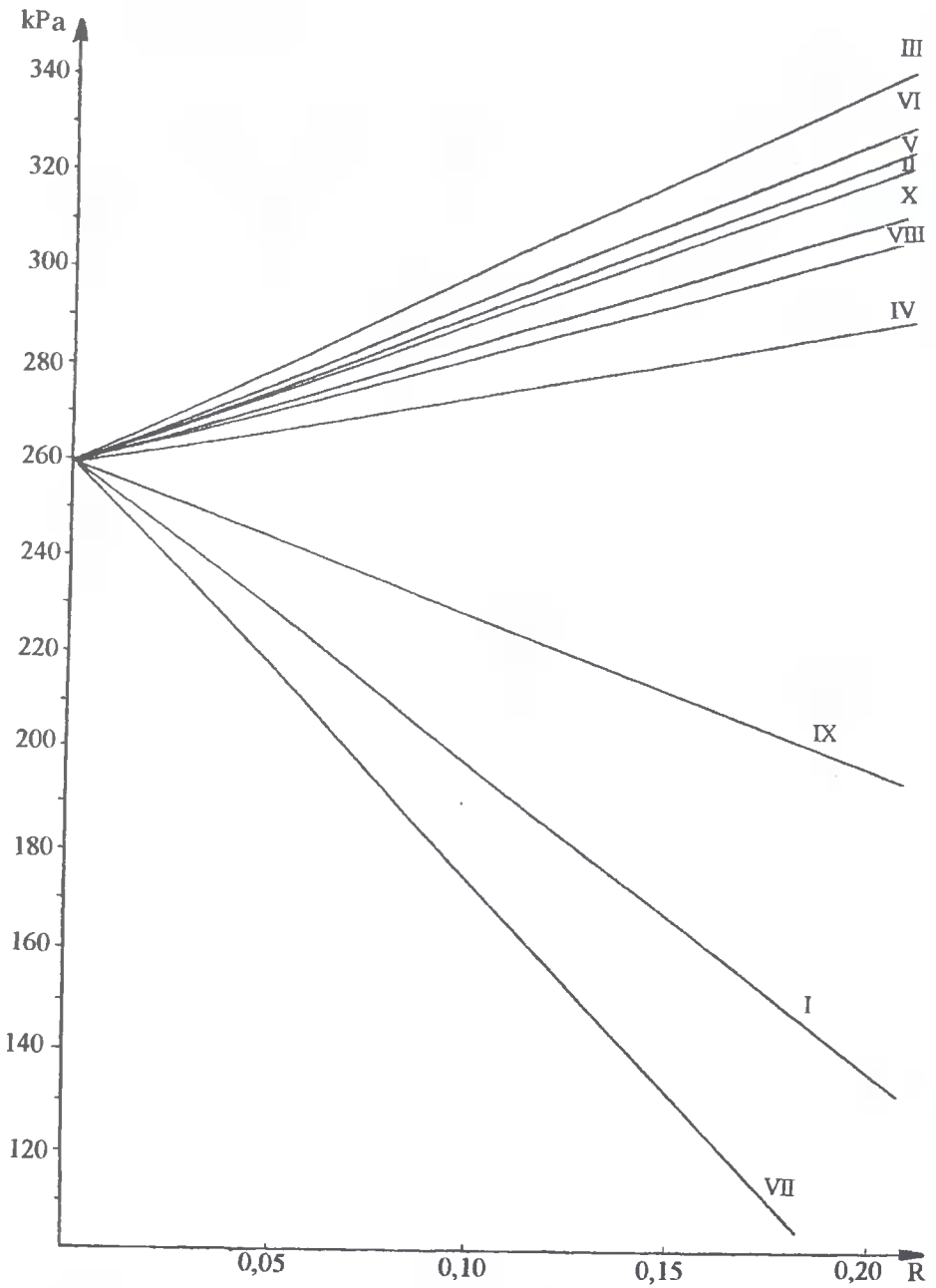
innymi dla di(hydroksyetylo)mocznika, N,N'-di(metylenooksyetylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznika, a wzrasta dla pozostałych oligodioli.

Przeprowadzone badania świadczą, że stosowane oligodiole, otrzymane w wyniku reakcji między DHMM a glikolem etylenowym (oligodiol II), między DHMM a propanodiolem-1,2 (oligodiol IV), między DHMM, glikolem etylenowym i epichlorohydryną (oligodiol VIII) wpływają na polepszenie właściwości fizyko mechanicznych pianek, a w szczególności obniżają ich kruchość i palność. W związku z powyższym mogą być stosowane do syntezy sztywnych pianek PUR-PIC o obniżonej palności zarówno na krajowym Izocynie TSA-1, jak i na importowanym Systanacie MR.



Rys.26. Zależność wytrzymałości na ściskanie od zawartości oligodioli w piankach otrzymanych z Izocynu TSA-1; I-X oligodiole wg tabeli 4





Rys.27. Zależność wytrzymałości na ściskanie od zawartości oligodioli w piankach otrzymanych z Systanatu MR, I-X oligodirole wg tabeli 4

Sposób sporządzania przedmieszek do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIC został opatentowany w Urzędzie Patentowym RP [94,95,96,119].

Wykonano także spektrogramy w podczerwieni (technika KBr), pianek otrzymanych z zastosowaniem N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika i oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksymetylo)mocznika.

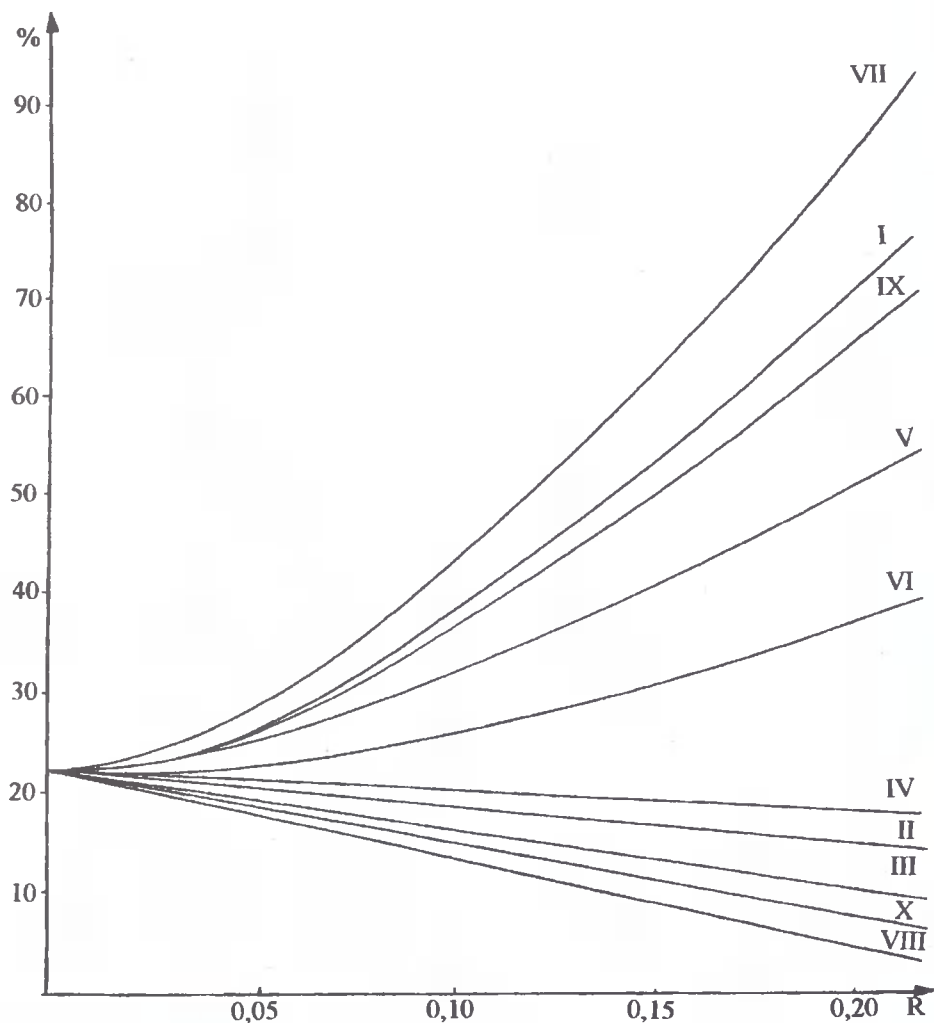
Analizy pianek PUR-PIC metodą spektroskopii w podczerwieni potwierdziły obecność charakterystycznych pasm wiązań izocyjanurowych (1710 - 1690 i 1410  $\text{cm}^{-1}$ ), uretanowych (1742-1700  $\text{cm}^{-1}$ ) (rys. 34).

Analizę termograwimetryczną dla wybranych pianek przeprowadzono w warunkach dynamicznych w azocie i powietrzu. Termogramy pianek różnią się między sobą w zależności od gazu, w jakim przeprowadzono analizę. Rozkładowi cieplnemu pianki towarzyszą dwa procesy elementarne: piroliza, polegająca na niszczeniu struktury chemicznej pianki oraz rozkład termoutleniający pod wpływem tlenu z powietrza. Przyczyny różnego przebiegu rozkładu w powietrzu i azocie leżą prawdopodobnie w różnych mechanizmach rozkładu. Rozkład w azocie pozbawiony jest efektów utleniających, a związany jest z destrukcją wiązań. Mechanizm rozkładu w powietrzu nie jest jeszcze dostatecznie znany [32].

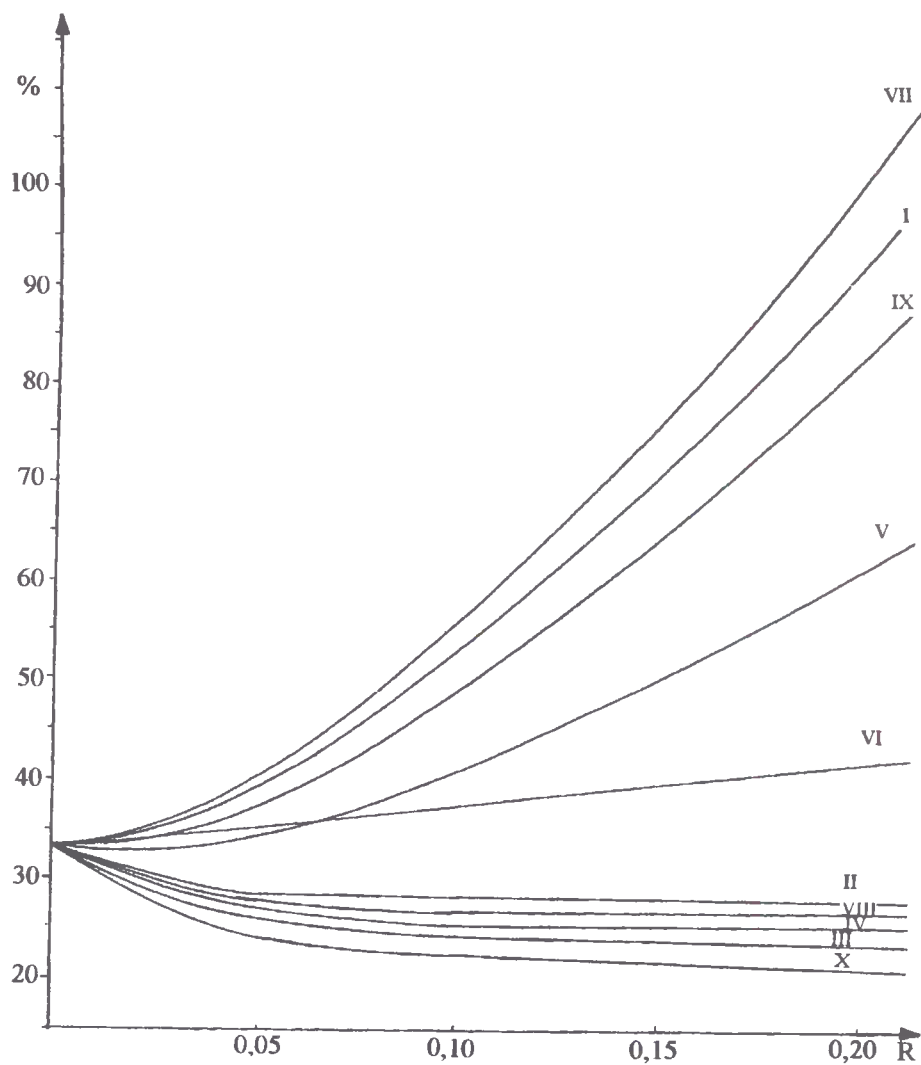
Analizę termograwimetryczną przeprowadzono w celu pełniejszej charakterystyki odporności cieplnej pianek na derywatografie firmy MOM Budapeszt. Rysunki 35 - 38 przedstawiają termogramy pianek wzorcowych i modyfikowanych, otrzymanych przy użyciu Systanatu MR i Izocynu TSA-1. Temperatura głównego ubytku masy pianek wzorcowych w powietrzu i azocie otrzymanych przy użyciu Systanatu MR jest wyższa od temperatury głównego ubytku masy pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1.

Główne ubytki masy pianek otrzymanych przy użyciu Systanatu MR w azocie i powietrzu z dodatkiem N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropano)mocznika i oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika są wyższe od analogicznie otrzymanych przy użyciu Izocynu TSA-1. Ponadto temperatury rozkładu pianek wzorcowych i z dodatkiem oligodioli w azocie są wyższe niż w powietrzu (tabela 32, 33). Najbardziej odpornymi na działanie wysokich temperatur są pianki z dodatkiem oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika zarówno w przypadku Systanatu MR jak i Izocynu TSA-1. Pianki otrzymane z Systanatu MR mają wyższe temperatury rozkładu od pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1. Związane jest to z budową chemiczną stosowanych izocyjanianów. Izocyn TSA-1 jest kompozycją stabilizowaną dodatkiem 5 % wag. fosforanu tri-2-chloroetylowego, złożoną z oligomerycznych produktów ubocznych powstających podczas produkcji Izocynu T-80. Prawdopodobnie

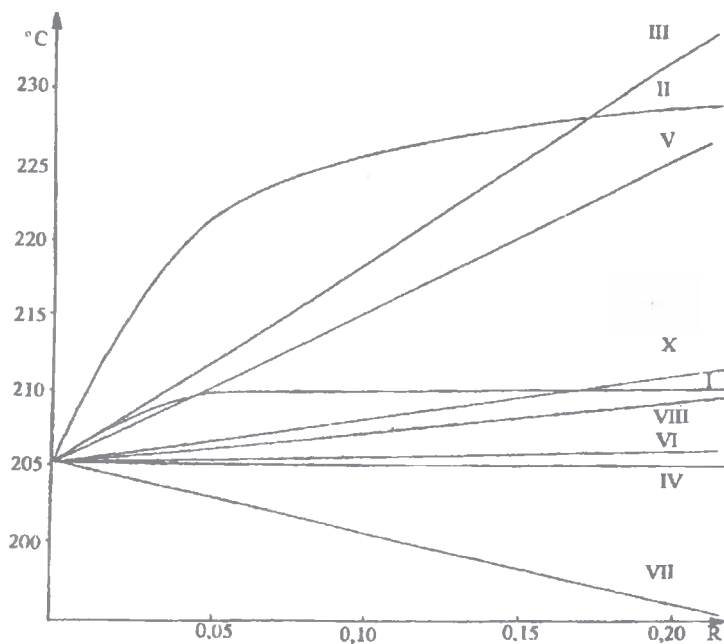
fosforan tri-2-chloroetylowy dyfunduje na zewnątrz podczas długotrwałego ogrzewania, co znacznie zwiększa ubytki masy pianek otrzymanych z tworzywa TSA-1.



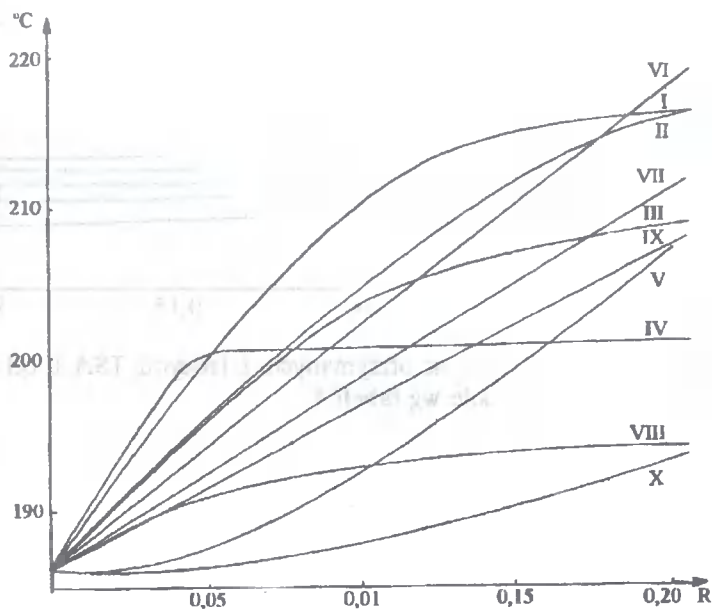
Rys.28. Zależność kruchości pianek otrzymanych z Systanatu MR od zawartości oligodioli, I - X oligodiole wg tabeli 4



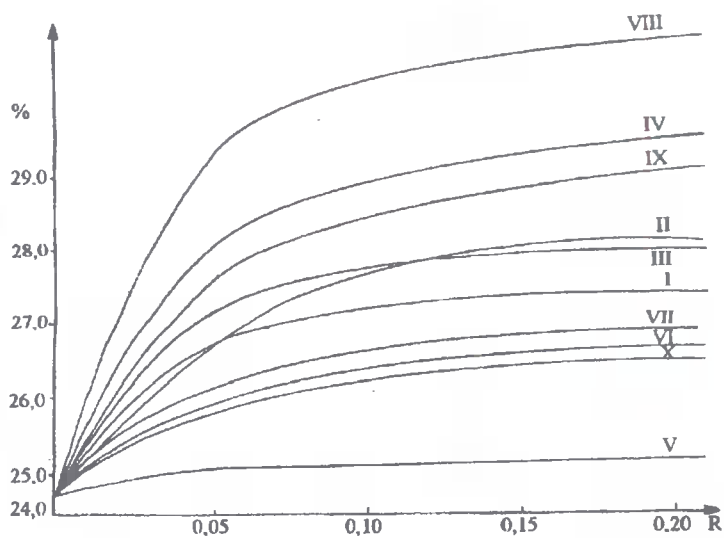
Rys.29. Zależność kruchości pianek otrzymanych z Izocyanu TSA-1 od zawartości oligodioli; I - X oligodiole wg tabeli 4



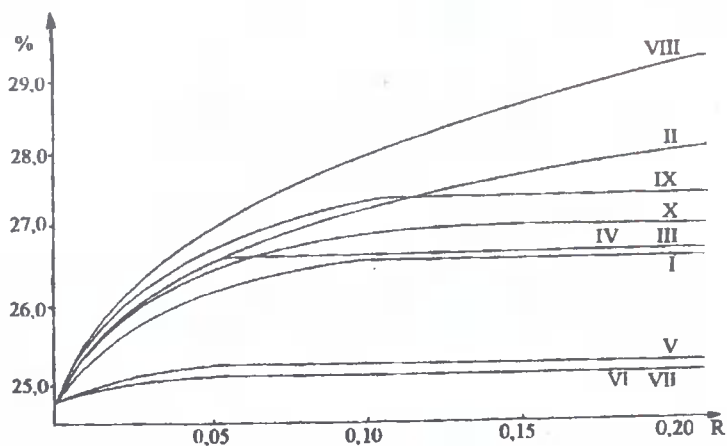
Rys.30. Zależność temperatury mięknienia pianek otrzymanych z Systanatu MR od zawartości oligodioli, I - X oligodirole wg tabeli 4



Rys.31. Zależność temperatury mięknienia pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 od zawartości oligodioli, I - X oligodirole wg tabeli 4



Rys.32. Zależność wskaźnika tlenowego pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 od zawartości oligodioli, I - X oligodiole wg tabeli 4



Rys.33. Zależność wskaźnika tlenowego pianek otrzymanych z Systanatu MR od zawartości oligodioli, I - X oligodiole wg tabeli 4

Tabela 30  
 Podstawowe właściwości użytkowe sztywnych pianek PUR-PIC z krajowego Izocytu TSA-1

Nr pianki wg tabeli 27	Właściwości pianek									
	Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	Wytrzymałość na ściskanie <sup>1)</sup> kPa	Kruchość <sup>2)</sup> %	Wskaźnik tlenowy <sup>3)</sup> %	Temperatura mięknienia <sup>4)</sup>		Zmiany wymiarów liniowych pianek <sup>5)</sup> %	Ubytek masy pianek <sup>5)</sup> %	Zmiany objętości <sup>5)</sup> %	
					K	°C				
1	33,07	190,00	33,40	24,74	459,0	186,0	-1,14	2,25	1,54	
2	29,16	166,00	40,20	26,71	473,0	200,0	-1,72	2,57	1,89	
3	27,17	138,00	52,20	27,07	483,0	210,0	-1,76	2,35	2,74	
4	25,50	115,00	70,50	27,32	488,0	215,0	-1,77	4,77	0,29	
5	24,47	91,00	92,78	27,32	489,0	216,0	-1,22	4,65	0,86	
6	31,96	195,50	27,00	26,59	470,0	197,0	-0,94	2,45	3,00	
7	31,07	200,50	26,00	27,90	478,0	205,0	-1,03	1,94	1,20	
8	28,03	206,00	26,05	28,02	485,0	212,0	-0,54	1,70	0,39	
9	28,46	212,00	26,10	28,02	489,0	216,0	-0,62	1,85	0,68	
10	29,86	191,00	26,00	27,20	469,0	196,0	-0,97	1,87	0,39	
11	33,09	189,50	24,00	27,31	477,0	204,0	-0,70	1,99	0,97	
12	32,22	190,50	23,50	28,02	480,0	207,0	-0,66	1,83	1,26	
13	33,39	190,50	24,00	27,92	482,0	209,0	-0,72	1,79	1,12	
14	32,40	193,30	27,20	28,12	475,0	202,0	-0,47	2,37	1,90	
15	32,70	195,25	27,00	28,50	474,0	201,0	-0,67	2,29	1,85	
16	32,60	199,66	26,50	29,39	473,0	200,0	-0,70	2,08	1,60	

c.d. tabeli 30  
 Podstawowe właściwości użytkowe sztywnych pianek PUR-PIC z krajowego Izocymu TSA-1

Nr pianki wg tabeli 27	Właściwości pianek									
	Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	Wytrzymałość na ściskanie <sup>1)</sup> kPa	Kruchość <sup>2)</sup> %	Wskaźnik tlenowy <sup>3)</sup> %	Temperatura mięknienia <sup>4)</sup>		Zmiany wymiarów liniowych pianek <sup>5)</sup> %	Ubytek masy pianek <sup>5)</sup> %	Zmiany objętości <sup>5)</sup> %	
					K	°C				
17	32,90	203,35	25,60	29,39	474,0	201,0	-0,63	2,24	1,70	
18	32,43	223,30	34,10	24,74	460,0	187,0	-1,10	3,09	2,30	
19	32,39	224,16	45,00	25,12	466,0	193,0	-0,80	2,95	1,72	
20	32,78	225,12	49,50	25,12	472,5	199,5	-0,78	2,80	1,25	
21	32,58	225,72	59,90	25,12	479,3	206,3	-0,95	2,75	1,35	
22	32,26	230,32	35,20	25,92	467,0	194,0	-1,20	2,62	1,83	
23	32,19	231,57	37,20	26,32	475,0	202,0	-0,95	3,02	1,30	
24	32,19	235,44	40,20	26,59	483,5	210,5	-0,75	2,00	1,05	
25	32,10	235,66	41,50	26,59	491,7	218,7	-0,86	2,95	1,15	
26	32,30	188,00	40,50	26,15	465,5	192,5	-0,85	2,25	1,20	
27	33,02	183,00	55,00	26,60	471,5	198,5	-0,96	2,32	1,25	
28	33,10	180,00	76,00	27,50	478,0	205,0	-0,90	2,10	1,15	
29	33,25	182,00	99,00	28,02	484,0	211,0	-1,05	2,18	1,18	
30	32,07	198,00	27,50	29,39	464,5	191,5	-0,27	3,25	0,86	
31	32,70	206,00	27,00	30,25	466,0	193,0	-0,40	2,99	0,92	
32	32,80	212,00	27,00	30,69	467,5	194,5	-0,20	3,02	0,89	



c.d. tabeli 30  
 Podstawowe właściwości użytkowe sztywnych pianek PUR-PIC z krajowego Izocynu TSA-1

Nr pianki wg tabeli 27	Właściwości pianek								
	Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	Wytrzymałość na ściskanie <sup>1)</sup> kPa	Kruchość <sup>2)</sup> %	Wskaźnik tlenowy <sup>3)</sup> %	Temperatura mięknienia <sup>4)</sup>		Zmiany wymiarów liniowych pianek <sup>5)</sup> %	Ubytek masy pianek <sup>5)</sup> %	Zmiany objętości <sup>5)</sup> %
					K	°C			
33	32,40	221,00	26,50	30,69	467,0	194,0	-0,23	3,10	0,90
34	33,20	171,00	38,50	27,60	464,5	191,5	-0,50	2,22	1,05
35	33,10	155,00	49,50	28,50	469,6	196,6	-0,55	2,82	1,12
36	33,50	134,00	65,00	28,75	474,0	201,0	-0,70	2,45	1,25
37	33,60	112,00	83,00	29,00	479,5	206,5	-0,40	2,63	1,10
38	33,60	159,00	23,00	25,80	460,5	187,5	-1,09	2,75	1,26
39	33,80	138,00	22,50	26,20	454,0	181,0	-1,10	3,20	1,35
40	33,90	103,00	21,50	26,40	462,0	189,0	-1,20	3,55	1,40
41	33,85	75,00	20,50	26,40	465,5	192,5	-1,25	3,20	1,49

1) - zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki wg PN-73/C-89071

2) - wg ASTM-C-42161

3) - wg PN-76/C-89020

4) - wg DIN-53424

5) - po upływie 48 h w temperaturze 393 K (120°C)

Podstawowe właściwości użytkowe sztywnych pianek PUR-PIC z Systanatu MR

Nr pianki wg tabeli 27	Właściwości pianek									
	Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	Wytężalność na ściskanie <sup>1)</sup> kPa	Kruchość <sup>2)</sup> %	Wskaźnik tlenowy <sup>3)</sup> %	Temperatura mięknienia <sup>4)</sup>		Zmiany wymiarów liniowych pianek <sup>5)</sup> %	Ubytek masy pianek <sup>5)</sup> %	Zmiany objętości <sup>5)</sup> %	
					K	°C				
42	37,44	259,51	22,85	24,75	478,0	205,0	-1,16	1,07	1,26	
43	34,44	230,00	25,81	25,12	483,0	210,0	-0,81	0,93	1,56	
44	33,46	196,00	38,10	26,59	483,0	210,0	-0,71	1,20	1,23	
45	28,98	168,00	55,50	26,59	483,0	210,0	-1,10	1,18	1,25	
46	27,46	136,00	71,01	26,59	487,0	214,0	-1,24	1,28	1,10	
47	37,98	273,00	18,82	26,59	495,0	222,0	-1,04	0,77	1,29	
48	37,44	291,00	17,18	27,30	499,0	226,0	-0,56	0,97	0,93	
49	36,95	304,00	16,69	27,30	501,0	228,0	-0,44	1,01	1,10	
50	37,88	320,00	15,16	28,02	502,0	229,0	-0,45	0,99	0,95	
51	37,73	280,00	19,10	26,59	516,0	243,0	-0,91	0,86	0,80	
52	37,75	300,00	16,59	26,59	493,5	220,5	-0,75	1,14	1,10	
53	38,08	322,00	13,29	26,59	498,0	225,0	-0,44	1,01	1,05	
54	38,23	342,00	10,18	26,12	505,0	232,0	-0,71	1,28	1,15	
55	38,20	264,00	21,05	26,59	478,0	205,0	-0,54	1,25	1,24	
56	36,50	271,00	20,00	26,59	477,0	204,0	-0,27	1,31	1,35	
57	38,30	283,00	19,10	26,59	477,5	204,5	-0,13	1,26	1,35	

c.d. tabeli 31

## Podstawowe właściwości użytkowe sztywnych pianek PUR-PIC z Systanatu MR

Nr pianki wg tabeli 27	Właściwości pianek									
	Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	Wytrzymałość na ściskanie <sup>1)</sup> kPa	Kruchość <sup>2)</sup> %	Wskaźnik tlenowy <sup>3)</sup> %	Temperatura mięknienia <sup>4)</sup>		Zmiany wymiarów liniowych pianek <sup>5)</sup> %	Ubytek masy pianek <sup>5)</sup> %	Zmiany objętości <sup>5)</sup> %	
					K	°C				
58	38,00	290,00	18,20	26,59	478,0	205,0	-0,33	1,23	1,22	
59	37,20	275,20	25,50	25,25	483,2	210,2	-0,42	2,20	1,25	
60	37,25	293,00	32,02	25,25	488,5	215,5	-0,32	2,30	1,15	
61	37,30	309,00	40,50	25,25	494,0	221,0	-0,28	2,35	1,22	
62	37,20	325,00	51,00	25,25	499,0	226,0	-0,50	2,36	1,32	
63	38,47	276,31	23,50	25,12	478,0	205,0	-0,79	1,23	1,21	
64	37,60	294,50	25,50	25,12	479,0	206,0	-0,59	1,28	1,34	
65	38,10	307,80	31,37	25,12	478,5	205,5	-0,62	1,32	1,32	
66	38,78	328,50	36,75	25,12	479,0	206,0	-0,80	1,29	1,29	
67	38,76	214,00	28,73	25,12	476,0	203,0	-0,72	0,90	1,02	
68	39,64	177,00	43,43	25,12	473,5	200,5	-0,66	0,95	1,01	
69	37,87	134,00	62,22	25,12	471,5	198,5	-0,56	0,96	1,20	
70	38,63	89,00	86,17	25,12	469,0	196,0	-0,71	0,97	1,15	
71	38,00	269,00	15,03	27,02	479,5	206,5	-0,57	2,40	1,28	
72	37,40	283,00	13,02	28,00	480,0	207,0	-0,53	2,21	1,30	
73	38,01	295,00	8,04	28,70	481,5	208,5	-0,54	2,36	1,35	

## Podstawowe właściwości użytkowe sztywnych pianek PUR-PIC z Systematu MR

Nr pianki wg tabeli 27	Właściwości pianek									
	Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>	Wytrzymałość na ściskanie <sup>1)</sup> kPa	Kruchość <sup>2)</sup> %	Wskaźnik tlenowy <sup>3)</sup> %	Temperatura mięknienia <sup>4)</sup>		Zmiany wymiarów liniowych pianek <sup>5)</sup> %	Ubytek masy pianek <sup>5)</sup> %	Zmiany objętości <sup>5)</sup> %	
					K	°C				
74	38,02	310,00	4,89	29,20	482,5	209,5	-0,47	1,94	1,40	
75	37,85	245,00	26,32	26,75	482,0	209,0	-0,62	1,90	1,50	
76	37,40	228,00	36,42	27,32	482,0	209,0	-0,52	1,50	1,55	
77	38,05	212,00	49,50	27,32	470,0	197,0	-0,56	1,85	1,60	
78	38,10	197,00	69,68	27,32	462,0	189,0	-0,56	1,75	1,59	
79	38,20	272,00	19,02	26,50	479,6	206,6	-0,72	1,42	2,40	
80	41,00	283,50	15,70	26,35	480,2	207,2	-0,68	1,46	2,35	
81	54,20	298,00	11,05	26,59	482,5	209,5	-0,53	1,39	2,22	
82	67,71	313,00	7,50	26,95	484,2	211,2	-0,64	1,40	2,39	

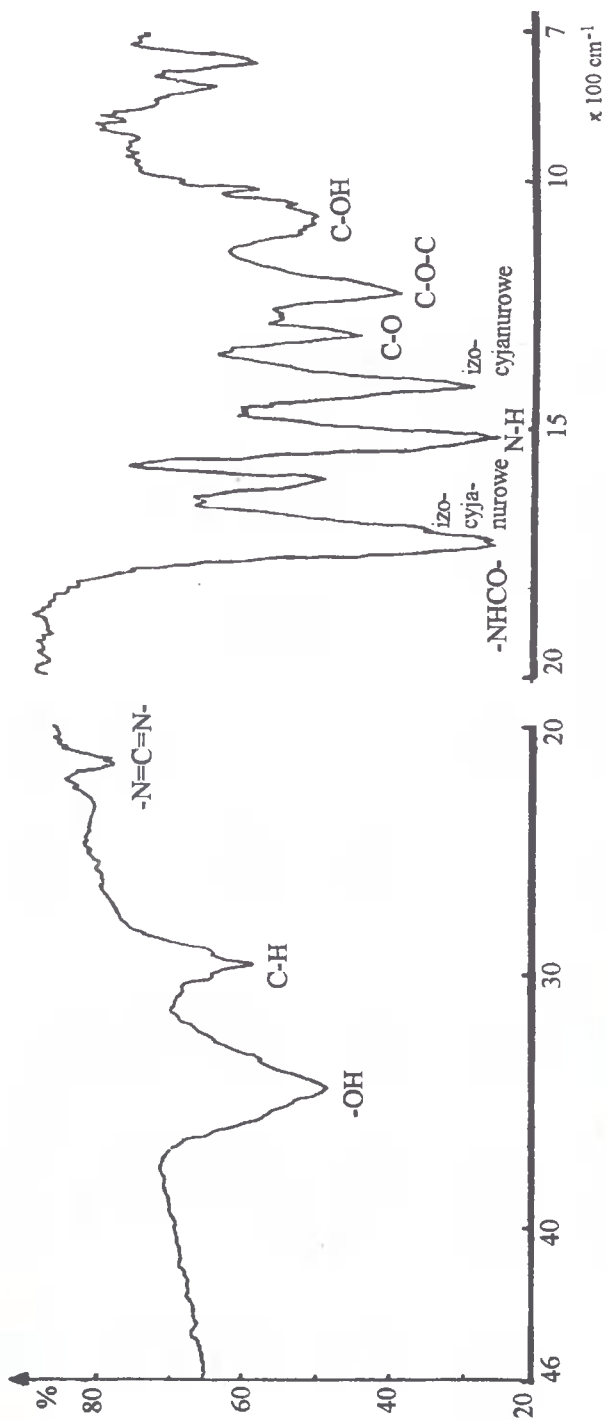
1) - zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki wg PN-73/C-89071

2) - wg ASTM-C-42161

3) - wg PN-76/C-89020

4) - wg DIN-53424

5) - po upływie 48 h w temperaturze 393 K (120°C)



Rys.34. Widmo w podczernieniu pianki poliuretanowo-poliizocyanurowej

Tabela 32

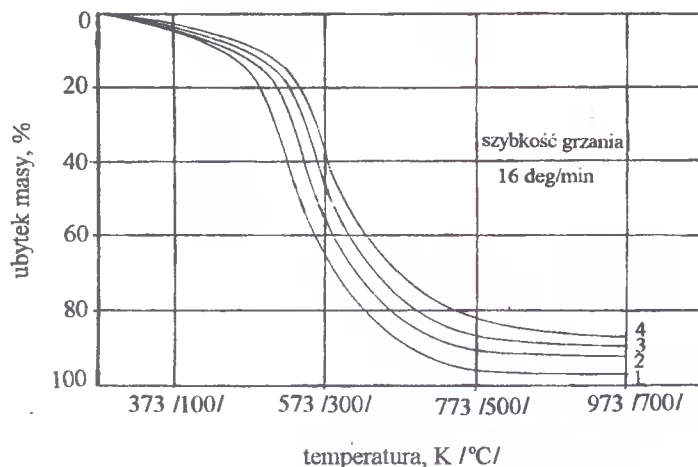
Temperatura, w której rozpoczyna się główny ubytek masy pianek otrzymanych przy użyciu Izocynu TSA-1

Nazwa pianki PUR-PIC	Temperatura rozkładu K (°C)	
	powietrze	azot
Pianka wzorcowa bez dodatku oligodiolu	488 (215)	518 (245)
Pianka z dodatkiem N,N'-di(metyleno- oksy-2-hydroksyetylo)mocznika	503 (230)	543 (270)
Pianka z dodatkiem N,N'-di(metyleno- oksy-2-hydroksypropylo)mocznika	518 (245)	558 (285)
Pianka z dodatkiem oligodiolu otrzymano- nego z epichlorohydryny i N,N'-di(mety- lenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika	533 (260)	573 (300)

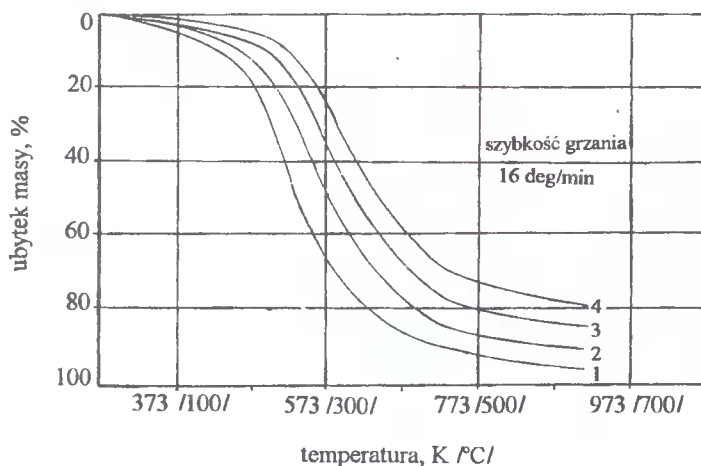
Tabela 33

Temperatura, w której rozpoczyna się główny ubytek masy pianek otrzymanych przy użyciu Systanatu MR

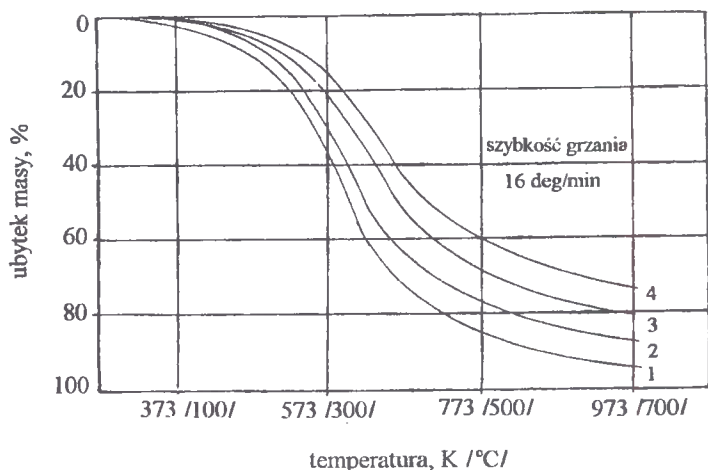
Nazwa pianki PUR-PIC	Temperatura rozkładu K (°C)	
	powietrze	azot
Pianka wzorcowa bez dodatku oligodiolu	508 (235)	563 (290)
Pianka z dodatkiem N,N'-di(metyleno- oksy-2-hydroksyetylo)mocznika	548 (275)	578 (305)
Pianka z dodatkiem N,N'-di(metyleno- oksy-2-hydroksypropylo)mocznika	573 (300)	603 (330)
Pianka z dodatkiem oligodiolu otrzymano- nego z epichlorohydryny i N,N'-di(mety- lenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika	598 (325)	623 (350)



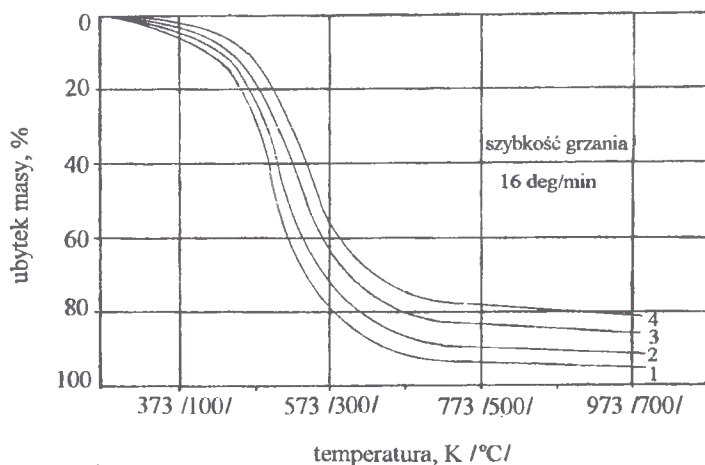
Rys.35. Termogramy w atmosferze azotu sztywnych pianek PUR-PIC otrzymanych przy użyciu Izocynu TSA-1: 1 - pianka wzorcowa nr 1, 2 - pianka z dodatkiem  $N,N'$ -di-(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, 3 - pianka z dodatkiem  $N,N'$ -di-(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika, 4 - pianka z dodatkiem oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika



Rys.36. Termogramy w atmosferze powietrza sztywnych pianek PUR-PIC otrzymanych przy użyciu Systanatu MR: 1 - pianka wzorcowa nr 1, 2 - pianka z dodatkiem  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, 3 - pianka z dodatkiem  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika, 4 - pianka z dodatkiem oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika



Rys.37. Termogramy w atmosferze azotu sztywnych pianek PUR-PIC otrzymanych przy użyciu Systanatu MR: 1 - pianka wzorcowa nr 1, 2 - pianka z dodatkiem  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, 3 - pianka z dodatkiem  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika, 4 - pianka z dodatkiem oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika



Rys.38. Termogramy w atmosferze powietrza sztywnych pianek PUR-PIC otrzymanych przy użyciu Izocynu TSA-1: 1 - pianka wzorcowa nr 1, 2 - pianka z dodatkiem  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, 3 - pianka z dodatkiem  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika, 4 - pianka z dodatkiem oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika



## 11. PODSUMOWANIE

Praca doświadczalna została podzielona na dwie części. W pierwszej części przeprowadzono badania otrzymywania nowych nie opisanych w literaturze oligodioli. Do ich otrzymywania zastosowano pochodne mocznika, diole, di(hydroksymetylo)mocznik i epichlorodrynę. W wyniku badań ustalono warunki ich otrzymywania. Badano także zmiany wybranych właściwości mieszaniny reakcyjnej w trakcie syntezy oligodioli. Analiza spektroskopowa w podczerwieni wykazała obecność w nich charakterystycznych ugrupowań.

Otrzymane oligodirole poddano także analizie termogravimetrycznej i  $^1\text{H-NMR}$ . Oznaczono zawartość chloru, azotu i inne właściwości fizyczne, jak liczbę hydroksylową, masę molową, gęstość, lepkość. Otrzymane związki są cieczami o lepkości w granicach od 1,75 do 504,0 Pa·s, liczbie hydroksylowej od 370 do 552 KOH/g.

W dalszej części badań wykorzystano otrzymane oligodirole do badania ich wpływu na właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyanurowych. Dobór polioli do przedmieszek służących do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIC ustalono za pomocą trójkąta planowania sympleksowego dla trzech zmiennych na czterech poziomach.

Badano także lepkość przedmieszek. Na podstawie otrzymanych wyników lepkości oraz uzyskanych wykresów przedstawiających zależność naprężenia ścinającego od odkształceń stwierdzono, że sporządzone przedmieszki są cieczami newtonowskimi.

W dalszych badaniach po ustaleniu składu przedmieszki poliuretanowej, modyfikowano ją otrzymanymi oligodiolami.

Badania reologiczne modyfikowanych przedmieszek pozwoliły stwierdzić, że w badanych zakresach temperaturowych zachowują się one jak ciecze newtonowskie. Modyfikacja przedmieszek nie wpływa na zmianę energii oddziaływań pomiędzy cząsteczkami wchodzącymi w ich skład. Modyfikator przedmieszki można traktować jako rozcieńczalnik, nie zmieniający stanu energii wewnętrznej mikromolekuł i nie wpływający na zmianę struktury cząsteczek.

Otrzymane oligodirole wykorzystano w drugiej części pracy do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIC. Przebadano ich wpływ na właściwości fizykomechaniczne pianek.

Pianki PUR-PIC otrzymywano metodą jednostopniową z układu dwuskładnikowego w stosunku równoważnikowym grup  $\text{NCO:OH} = 3:1$ , przy użyciu poliizocyanianów: Izocynu TSA-1 i Systanatu MR. W czasie spieniania oznaczano parametry przetwórcze, a po otrzymaniu pianek ich podstawowe właściwości fizykomechaniczne jak palność, kruchość, wytrzymałość na ścinanie, temperaturę mięknięcia i inne.

Analiza pianek metodą spektroskopii w podczerwieni potwierdziła obecność charakterystycznych pasm absorpcji związanych z obecnością grup: izocyjanurowych ( $1710 - 1690$ ;  $1410 \text{ cm}^{-1}$ ), uretanowych ( $1742 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ ).

Wykonano także analizę termogravimetryczną pianek w atmosferze azotu i powietrza. Najbardziej odpornymi na działanie wysokich temperatur są pianki z dodatkiem oligodiolu (przedmieszka polioliowa) otrzymanego z epichlorohydryny i  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksymetylo)mocznika zarówno w przypadku Systanatu MR jak i Izocynu TSA-1.

Wyniki badań wskazują, że obecność w kompozycji piankowej  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika,  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika oraz oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika wpływa na polepszenie właściwości fizykomechanicznych pianek. W szczególności stwierdzono spadek palności, kruchości oraz zwiększenie wytrzymałości sztywnych pianek PUR-PIC w porównaniu do pianek wzorcowych (bez dodatku pochodnych di(hydroksymetylo)mocznika).

Przeprowadzone badania świadczą o przydatności  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika,  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika oraz oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i  $N,N'$ -di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika jako dodatku polepszającego właściwości sztywnych pianek PUR-PIC otrzymanych z zastosowaniem Systanatu MR i Izocynu TSA-1.

## 12. WNIOSKI

1. Otrzymane oligodirole różnią się masą molową, liczbą hydroksylową, lepkością i zawartością azotu.
2. Sporządzone przedmieszki poliuretanowe są cieczami newtonowskimi.
3. Lepkość przedmieszek poliuretanowych maleje ze wzrostem temperatury rośnie z ilością dodawanego Rokopolu GE-410.
4. Największą energię wewnętrzną z badanych Rokopoli wykazuje Rokopol GE-410.
5. Modyfikatory przedmieszek (oligodirole) można traktować jako rozcieńczalniki nie zmieniające stanu energii wewnętrznej mikromolekuł i nie wpływające na zmianę struktury cząsteczek.
6. Parametry przetwórcze pianek otrzymanych z Systanatu MR są nieznacznie wyższe niż pianek z Izocynu TSA-1.
7. Gęstość pozorna pianek otrzymanych z Izocynu TSA-1 maleje ze wzrostem DHMM, co świadczy o wyraźnym wpływie tego związku na przebieg spieniania, a w konsekwencji na niekorzystną zmianę właściwości mechanicznych pianek.
8. Największe obniżenie palności pianki uzyskano po wprowadzeniu do przedmieszki oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika.
9. Największą wytrzymałość na ściskanie mają pianki otrzymane z przedmieszek, w których znajdują się N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznik, N,N'-di(metylenooksyetylenotio-2-hydroksyetylo)mocznik, N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznik i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznik.
10. Zmniejszenie kruchości zaobserwowano w przypadku pianek, do których otrzymywania zastosowano N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznik, N,N'-di(metylenooksyetylenotio-2-hydroksyetylo)mocznik, N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznik oraz oligodirole otrzymane z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika oraz N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznika.
11. Wzrost temperatury mięknienia nastąpił w przypadku pianek otrzymanych przy użyciu di(hydroksymetylo)mocznika oraz N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, N,N'-di(metylenooksyetylenotio-2-hydroksyetylo)mocznika, N,N'-di(metylenooksy-4-hydroksybutylo)mocznika i N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksybutylo)mocznika.
12. Wzrost zawartości oligodioli w piankach nie wywarł istotnego wpływu na zmianę wymiarów liniowych, objętości oraz ubytku masy pianek.

13. Dodatek do przedmieszek piankowych N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika oraz oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika wpływa na polepszenie właściwości pianek.
14. Szereg oligodioli: N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznik, N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznik oraz oligodiol otrzymany z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika powoduje polepszenie tych samych własności w stosunku do pianek wzorcowych (bez oligodioli).
15. N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznik, N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznik, oligodiol otrzymany z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika obniżają palność pianek.
16. Wyniki badań potwierdziły pełną przydatność N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika oraz oligodiolu otrzymanego z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika jako modyfikatorów przedmieszek stosowanych do otrzymywania niepalnych i o obniżonej kruchości pianek PUR-PIC.
17. N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznik, N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznik oraz oligodiol otrzymany z epichlorohydryny i N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika mogą być stosowane jako modyfikatory przedmieszek poliuretanowych w procesie otrzymywania pianek opartych zarówno na krajowym Izocynie TSA-1 jak i na importowanym Systanacie MR.

## LITERATURA

- [1] Walczak W., Żabski L.: Polimery, 1982, 27, 4
- [2] Moss E.K., Skinner D.L.: J. Cell. Plast., 1976, 12, nr 6, 332
- [3] Moss E.K.: J. Cell. Plast., 1982, 18, nr 7, 240
- [4] Czupryński B.: Wpływ wybranych chlorowcopochodnych związków aromatycznych na właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. XI Konferencja Naukowa Modyfikacja polimerów, Duszniki 1993
- [5] Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B., Bobińska M., Nowicka L.: Prace Wydz. Nauk Techn. Bydg. Tow. Nauk., 1985, A, nr 15, 119
- [6] Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B.: Prace Wydz. Nauk Techn. Bydg. Tow. Nauk., 1985, nr 15, 111
- [7] Polyurethane - IT Schalten Resina Chemie, Starch Based Polyurethanes, 1975, 10
- [8] Brzozowski Z. K.: Mat. Budowl., 1985, 6/154, 20
- [9] Garey H.E., Willwerth L.: Polyurethanes World Congress, 50 Years of Polyurethanes, Aachen RFN, 1987, 28
- [10] Olczyk W.: Poliuretany. Warszawa, WNT, 1968
- [11] Wirpsza Z.: Chemia i technologia poliuretanów. Radom, WSI, 1982
- [12] Czupryński B., Masłowski H.: Plast. Massy, 1991, nr 7, 24
- [13] Ciemniak G., Filipczyk H., Nowakowski W., Figurny P.: Materiały z Sympozjum Poliuretany w życiu codziennym, Sopot, 19-20 wrzesień 1986
- [14] Michalak A., Wengert W.: Materiały z Sympozjum Główny kierunki zastosowań sztywnych pianek poliuretanowych jako materiałów izolujących ciepło i zimnochronnych oraz konstrukcyjnych dla przemysłu meblowego, Bydgoszcz, 15 maja 1975, 1-5
- [15] Kozłowski K., Szczepkowski L., Masłowski H., Czupryński B., Hernacki S., Papiński J.: Pat. pol. 97742, 1977
- [16] Becker R.: Polyurethane VEB Leipzig, 1973, 157-176
- [17] Czupryński B.: Zastosowanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych do izolacji parników i aparatów odpędowych. Komunikat - Zjazd Naukowy PTCh, Warszawa 1994
- [18] Weeb J.H., Griffiths A.C.M.: J. Cell. Polym., 1987, 6, 3, 31
- [19] Grace O.M., Mericle R.E., Taylor R.D.: J. Cell. Plast., 1985, 21, 311
- [20] Frisch K.C.: Pop. Plast., 1986, 31, 3, 17
- [21] Frisch K.C., Patel K.J., Marsh R.D.: J. Cell. Plast., 1970, 6, 5, 203, 214
- [22] Nawata T., Kresta J.E., Frisch K.C.: J. Cell. Plast., 1975, 11, 5, 267-277
- [23] Bernard D.L., Backus J.K., Parr W.C.: Pat. USA 3644232, 1972
- [24] Czupryński B., Badania nad syntezą pianek formowanych. Praca magisterska. ATR Bydgoszcz, 1976
- [25] Czupryński B., Masłowski H.: Polimery. 1989, 34, 74-77
- [26] Gupta P., Nast R., Windermuth E.: Pat. RFN 2452532, 1976

- [27] Mc Laughlin A., Nadean H.G., Rose J.S.: Pat. USA 3723364, 1973
- [28] Schmitt K., Pisteldorf J., Schmitt F.: Pat. RFN 2325826, 1974
- [29] Formaini R.L., Little E.D.: Pat. USA 3730923, 1973
- [30] Kaiser D.W.: Pat. USA 3370045, 1968
- [31] Sadle A.: Pat. USA 3370045, 1976
- [32] Kaufman W.: Pat. USA 3962188, 1976
- [33] Kaufman W.: Pat. USA 3962191, 1976
- [34] Consali S., Rosso G., Pizzolo P.: J. Cell. Plast., 1984, 20, 200
- [35] Berthevas P.: Cell. Polym., 1985, 4, 3, 179
- [36] Czupryński B.: Badania nad otrzymywaniem i wpływem oligodioli pochodnych N,N'-dihydroksymetylomocznika na właściwości sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Komunikat - Zjazd Naukowy PTCh, Toruń 1993
- [37] Czupryński B.: Polymer (zgłoszona do druku)
- [38] Diehr H.J., Merten R., Piechota H.: Pat. RFN 1694215, 1976
- [39] Moss E.K.: Pat. USA 3799896, 1976
- [40] De Leon Alberto: Pat. USA 3940517, 1976
- [41] Pusey M.S.: Pat. bryt. 1425929, 1976
- [42] Farrisey W.J., Nasim A.M.: Pat. USA 3954684, 1976
- [43] Ulrich H.: J. Cell. Plast., 1981, 17, nr 1-2, 31
- [44] Czupryński B.: Przem. Ferm. i Owoc.-Wärz., 1993, nr 1, 10-11
- [45] Czupryński B.: Zastosowanie poliuretanów w gorzelnii rolniczej. Komunikat - Zjazd PTCh i SITPCh, Białystok 1992
- [46] Czupryński B.: Polish J. Appl. Chem. (praca przyjęta do druku)
- [47] Mańczak K., Żabski L., Walczyk W., Jedliński Z.: Pat. pol. 99915, 1978
- [48] Masłowski H., Czupryński B.: Pat. pol. 147342, 1988
- [49] Czupryński B., Masłowski H., Kozłowski K.: Polimery, 1988, 33, 16-19
- [50] Masłowski H., Czupryński B.: Płast. Massy, 1990, 5, 79-81
- [51] Masłowski H., Czupryński B., Kozłowski K., Jeszke Z.: Polimery, 1984, 29, 118-120
- [52] Rowton R.L.: Rubber Chem. Techn., 1977, 50, 435
- [53] Aleksandrowa H.W., Karpienko R.J.: Płast. Massy, 1986, nr 2, 7-9
- [54] Walczyk W.: Polimery, 1978, 23, 246
- [55] Ashida K., Yamauchi F., Katoh M., Harada F.: J. Cell. Plast., 1974, 10, 181
- [56] Pieriepielnikowa H. Ł., Jarmanow H. I., Lijajuszina I. A., Szienker M. A., Jesipow H.L., Zitinkin A. A.: Płast. Massy, 1983, 6, 61-63
- [57] Struszczyk H.: Polimery, 1980, 25, nr 2, 41-46
- [58] Lesiak T., Hetper J., Pielichowski J.: Przem. Chem., 1980, 59, nr 5, 267-269
- [59] Mils R.: Kunststoffe, 1987, 77, 10, 1036-1039

- [60] Żarkow W.W., Bachitow M.I., Kuzniecowa E.W., Iwanowa L.I.: Kinetyka i Kataliza, AN SSRR, Moskwa, 1975, 12
- [61] Stirna I.K., Silis Y.K.: Ripor-6T. Riga 1988, 53-80
- [62] Brownhill D.: Mod. Plast. Intern., 1981, 11, nr 5, 42
- [63] Kozłowski K., Masłowski H., Czupryński B.: Biul. Inform. Wojsk. Inst. Chemii i Radiometrii, 1973, 2, 121
- [64] Czupryński B.: Polimery (zgłoszona do druku)
- [65] Kozłowski K., Masłowski H., Czupryński B., Bobińska M., Szczepkowski L.: Pat. pol. 97741, 1978
- [66] Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B., Michalak A., Papiński J.: Pat. pol. 101798, 1988
- [67] Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B.: Prace Wydz. Nauk. Bydg. Tow. Nauk., 1980, A, nr 14, 55-60
- [68] Kozłowski K., Szczepkowski L., Masłowski H., Czupryński B., Hernacki S., Papiński J.: Pat. pol. 97742, 1978
- [69] Fromberg M.B., Bielkina T.M., Gasznikowa N.P., Szerbakowa T.M.: Łakokrasocznje materiały i ich primienienije. 1975, 2, 12-14
- [70] Hauffman G.W., Rustad N.E.: Pat. USA 3795636, 1974
- [71] Masłowski H., Czupryński B., Wpływ soli amin trzeciorzędowych na reakcje poliizocyjanianów w masie. Komunikat - Zjazd Naukowy PTCh, Kraków 1991
- [72] Kresta J.E., Schen C.S., Frisch K.C.: Makromol. Chem., 1978, 179, 527
- [73] Prospekty Houndry-Huls o katalizatorach do poliuretanów
- [74] Imai Y., Hatteri G., Hayashi F., Teramoto T.: Intern. Confer. 1978 Cellular and non Cellular Polyurethanes, Strassbourg, 1980, Materiały s. 91
- [75] Kenney J.: Plast. Eng., 1978, 34, 5, 38
- [76] Ulrich H., Reymore H.E.: J. Cell. Plast. 1985, 2, 350
- [77] Kolesnikow G.S., Dackiewicz Ł.A., Ustinowa Ł.S.: Pat. ros. 317682, 1971
- [78] Behrendt G., Joel D.: Plaste und Kautschuk, 1976, 23, 3, 171-180
- [79] Joel D., Behrendt G.: Plaste und Kautschuk, 1976, 23, 3, 162-166
- [80] Reymoro N.Ż., Carleton P.S., Kolakowski R.A., Sayigh A.A.R.: J. Cell. Plast., 1975, 11, 6, 328-344
- [81] Behrendt G., Joel D.: SYSpur Reporter, 1975, 5, 17-25
- [82] Żabski L., Walczyk W., Jedliński Z., Śnieżek T.: Polimery, 1976, 21, 202-206
- [83] Masłowski H., Czupryński B., Kozłowski K.: Zeszyty Naukowe ATR nr 142, Chemia i Techn. Chem. 8, 1986, 111-118
- [84] Seliwestrow P.I., Żytinkina A.K., Szamow I. W., Tarakanow O.G., Tr. Władimir: Naucz na isslied. In-ta Sintieticz. Smol. 1972, 8, 3, 160-166
- [85] Frisch K.C., Patel K.J., Marsh R.D.: J. Cell. Plast., 1970, 6, 5, 203-214
- [86] Ashida K., Frisch K.C.: Pat. USA 3793236, 1974

- [87] Ashida K., Frisch K.C.: *J. Cell. Plast.*, 1972, 8, 4, 194-200
- [88] Kozłowski K., Turowiec G., Masłowski H., Czupryński B.: *Pianki poliizocyjanurowe modyfikowane żywicami epoksydowymi. Komunikat - Zjazd PTCh i SITPCh, Warszawa 1976*
- [89] Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B., Puzicka L., Bobińska M.: *Prepolimerowa pianka poliuretanowo-poliizocyjanurowa modyfikowana żywicą epoksydową. Komunikat - Zjazd PTCh i SITPCh, Szczecin 1977*
- [90] Salary J., Smith C.M.: *J. Cell. Plast.*, 1975, 11, 5, 262-6
- [91] Falkenstein G., Palm R., Wolf P.: *Pat. RFN 2403858, 1975*
- [92] Czupryński B., Masłowski H., Kucybała Z., Kozłowski K.: *Polimery*, 1989, 34, 504-506
- [93] Walczyk W., Żabski L.: *Polimery*, 1982, 27, 4
- [94] Czupryński B., Masłowski H., Kozłowski K.: *Pat. pol. 141148, 1990*
- [95] Czupryński B., Masłowski H., Kozłowski K., Chrupała G.: *Pat. pol. 150221, 1991*
- [96] Czupryński B., Masłowski H.: *Zgł. pat. P-279637*
- [97] Czupryński B.: *Polimery*, 1994, 39, 677-682
- [98] Lesiak T., Kupis B.: *Chemicz*, 1973, 26, 174
- [99] Frisch K.C.: *Inf. J. Polym. Mater.*, 1979, 7, 113
- [100] Siriev H., Georgiew S., Borisov G.: *Europ. Polym. J.*, 1990, 26, 1, A4, 73-76, w. 1, t. 2, 16
- [101] Conan J.: *J. Cell. Plast.*, 1985, 21, nr 3, 187-191
- [102] White K.B., Largent B., Jika L., Baley B.: *J. Cell. Plast.*, 1986, 22, nr 4, 331-339
- [103] Ashida K., Yagi T.: *Pat. USA 3931065, 1976*
- [104] Cenker N., Narayan T.L.: *Pat. USA 3891579, 1975*
- [105] Narayan T.L., Cenker M.: *Pat. USA 3887501, 1975*
- [106] Kan P.T., Cenker M.: *Pat. USA 3761502, 1973*
- [107] Narayan T.L., Cenker M.: *Pat. USA 3922238, 1975*
- [108] Ashida K., Frisch K.C.: *J. Cell. Plast.*, 1972, 8, 3, 160-166
- [109] Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B.: *Zastosowanie żywic epoksydowych i oligomerów epoksydowych w technologii poliuretanów. Sympozjum Nowe zastosowania żywic epoksydowych w technologii poliuretanów, Lublin 1979*
- [110] Żabski L., Walczyk W., Szmaciński A., Pampuch-Karska K., Kostecka M.: *Polimery*, 1980, 104-110
- [111] Brzozowski Z., Kiełkiewicz J., Sterkowski M.: *Pat. pol. 89439, 1977*
- [112] Jedliński Z., Frommelt H., Rubner J., Stolarzewicz A., Neumann G., Pradelfok W.: *Pat. pol. 99206, 1978*
- [113] Mańczak K., Żabski L., Walczyk W., Jedliński Z.: *Pat. pol. 99915, 1978*
- [114] Walczyk W., Żabski L., Mańczak K., Szmacińska A., Klimaszewski R., Gieysztor A., Papiński J.: *Pat. pol. 110692, 1981*



- [115] Jagłowska J.: Próby zastosowania metylomocznika do komponentów niebiesko-zielonych. Praca dyplomowa, Bydgoszcz 1979
- [116] Czupryński B., Masłowski H., Kozłowski K.: Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe modyfikowane produktem reakcji N,N'-dimetylenooksy-2-hydroksyetylomocznika i epichlorohydryny. IX Konferencja Naukowa Modyfikacja polimerów, Polanica Zdrój 1987
- [117] Czupryński B., Masłowski H.: Pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe modyfikowane produktem reakcji N,N'-dimetylenooksy-3-butylo-mocznika i epichlorohydryny. Symposium Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw chemicznych, Rydzyna 1990
- [118] Czupryński B., Masłowski H., Kozłowski K.: Polimery, 1990, 35, 268-270
- [119] Czupryński B., Masłowski H., Kozłowski K.: Pat. pol. 141148, 1988
- [120] Czupryński B., Masłowski H.: Polimery, 1992, 37, 355-358
- [121] Czupryński B., Masłowski H., Kucybała Z., Kozłowski K.: Zastosowanie trichlorofenylohydrazyny w syntezie sztywnych pianek PUR-PIC. Komunikat - Zjazd Naukowy PTCh, Łódź 1988
- [122] Masłowski H., Czupryński B.: Wysokomol. Sojed., 1986, 28 B, 12, 902-903
- [123] Masłowski H., Czupryński B.: Płast. Massy, 1989, nr 7, 84-85
- [124] Czupryński B., Masłowski H., Kucybała Z., Kozłowski K.: Zgłoszenie pat. P-271566
- [125] Masłowski H., Czupryński B., Kozłowski K.: Pat. pol. 137273, 1981
- [126] Masłowski H., Czupryński B., Kozłowski K.: Pat. pol. 128926, 1983
- [127] Masłowski H., Czupryński B., Kozłowski K.: Pat. pol. 140741, 1988
- [128] Mańczak K.: Technika planowania eksperymentu, WNT, Warszawa 1976
- [129] Czupryński B., Masłowski H.: Charakterystyka reologiczna przedmieszki polioliowej. Komunikat - Zjazd Naukowy PTCh, Gliwice 1989
- [130] Czupryński B.: Badanie lepkości przedmieszek stosowanych do otrzymania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Komunikat - Zjazd Naukowy PTCh, Toruń 1993
- [131] Kembłowski Z.: Reometria płynów nienewtonowskich, WNT, Warszawa 1973
- [132] Mittasch H., Feldner H.: GYSpur Reporter, 1975, 8, 24-30
- [133] Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B.: Starzenie cieplne pianek poliuretanowych, Zeszyty Naukowe ATR nr 62, Chemia i Techn. Chem. 5, 1979, 99-109
- [134] Czupryński B.: Badania nad wykorzystaniem krajowego Izocynu TSA do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Praca doktorska, Szczecin 1980

### Streszczenie

Praca dotyczy bardzo aktualnego zagadnienia otrzymywania nowych, sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych (PUR-PIC) o polepszonych właściwościach.

W części teoretycznej pracy omówiono metody otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych oraz reakcje zachodzące w poszczególnych etapach ich wytwarzania. Omówiono także właściwości fizykomechaniczne oraz główne kierunki badań nad sztywnymi piankami poliuretanowymi.

Praca doświadczalna została podzielona na dwie części. W pierwszej części przeprowadzono badania otrzymywania nowych nieopisanych w literaturze oligodioli. Do ich otrzymywania zastosowano pochodne N,N'-di(hydroksymetylo)mocznika, diole i epichlorohydrynę. W wyniku badań ustalono warunki ich otrzymywania. Badano także zmiany wybranych właściwości mieszaniny reakcyjnej w trakcie syntezy oligodioli. Otrzymane oligodiole poddano analizie termogravimetrycznej,  $H^1$ -NMR oraz IR. Oznaczono zawartość chloru, azotu i inne właściwości fizyczne jak: liczbę hydroksylową, masę molową, lepkość.

Dobór polioli do przedmieszek służących do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIC ustalono za pomocą trójkąta planowania sympleksowego dla trzech zmiennych na czterech poziomach.

W dalszych badaniach po ustaleniu składu przedmieszki poliuretanowej modyfikowano ją otrzymanymi oligodiolami.

Badania reologiczne niemodyfikowanych i modyfikowanych przedmieszek pozwoliły stwierdzić, że w badanych zakresach temperatur zachowują się one jak ciecze newtonowskie. Modyfikacja przedmieszek nie wpływa na zmianę energii oddziaływań pomiędzy cząsteczkami wchodzącymi w ich skład.

Otrzymane oligodiole wykorzystano w drugiej części pracy do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIC. Przebadano ich wpływ na właściwości fizykochemiczne pianek. Pianki PUR-PIC otrzymano metodą jednostopniową z układu dwuskładnikowego w stosunku równoważnikowym grup NCO:OH = 3:1, przy użyciu poliizocyjanianów: Izocynu TSA-1 i Systanatu MR.

W czasie spieniania oznaczono parametry przetwórcze, a po otrzymaniu pianek ich podstawowe właściwości fizykochemiczne jak palność, kruchość, wytrzymałość na ściskanie, temperaturę mięknięcia i inne. Wykonano także analizę termogravimetryczną pianek w atmosferze azotu i powietrza.

Ogólnie można powiedzieć, że najlepsze właściwości fizykomechaniczne miały pianki otrzymane w obecności N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika, N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksypropylo)mocznika oraz oligodiolu otrzymanego w reakcji N,N'-di(metylenooksy-2-hydroksyetylo)mocznika z epichlorohydryną. Przejawiało się to zwłaszcza we wzroście wytrzy-

małości mechanicznej, obniżeniu kruchości i palności w porównaniu z próbkami wzorcowymi, otrzymanymi bez obecności pochodnych N,N'-di(hydroksymetylo)mocznika, zarówno w przypadku stosowania jako poliizocyanianu Systanatu MR i Izocynu TSA-1.

## Abstract

This paper concerns a very actual problem, it means preparation of the new rigid polyurethane-polyisocyanurate (PUR-PIC) foams characterized by the improved properties.

In the theoretical part, the method of the rigid polyurethane-polyisocyanurate foams preparation as well as the reactions running in the individual stages of the process have been described. The physical and mechanical properties and the main branches of the studies on the rigid polyurethane foams have also been described.

The experimental part has been divided into two parts. In the first of them, the studies on preparation of the new non-described in literature oligodiols were carried out. The derivatives of N,N'-di(hydroxymethyl) urea, diols and epichlorohydrin were applied for their preparation. As a result of our studies, the conditions of their preparation have been determined. The changes of the selected properties of the reaction mixture have also been studied. The obtained oligodiols were analysed by thermogravimetric,  $H^1$ -NMR and IR spectroscopy methods. Chlorine and nitrogen content as well as hydroxyl value, molar mass and viscosity were determined.

The selection of oligodiols for premixes applied for the rigid PUR-PIC foams preparation was done using simplex planning triangle for three variables on four levels.

In the further studies, after the composition of polyurethane premix had been determined, it was modified by the prepared oligodiols.

The rheological studies on non-modified and modified premixes allowed us to find that they behaved as Newtonian fluids within the temperature ranges under the study. The modification of premixes has no effect on the energy change of interactions between their molecules.

In the second part of our studies, the obtained oligodiols were applied for the rigid PUR-PIC foams preparation. Their effect on physical and chemical properties of foams has been studied. PUR-PIC foams were prepared by one-stage method from two-component system at equilibrium ratio of  $NCO:OH = 3:1$ , using the following polyisocyanurates: Izocyn TSA-1 and Systanat MR.

The variables of the process have been determined during expanding. After foams preparation their basic physical and mechanical properties such as: combustibility, brittleness, compressive strength, softening point and other have been determined. The thermogravimetric analysis of foams in nitrogen and air atmosphere was also done.

Generally, it can be said that the foams prepared in the presence of N,N'-di(methylenoxy-2-hydroxyethyl) urea, N,N'-di(methylenoxy-2-hydroxypropyl) urea and oligodiol obtained in reaction of N,N'-di(methylenoxy-

-2-hydroxyethyl) urea and epichlorohydrin were characterized by the best physical and mechanical properties. It resulted mainly in the increase of mechanical strength as well as decrease of brittleness and combustibility comparing with standard samples obtained without the addition of N,N'-(hydroxymethyl) urea derivatives, both in the case of Systanat MR and Isocyn TSA-1 application as polyisocyanurate.









41-

**Biblioteka Główna ATR  
w Bydgoszczy**

**79042**

ISSN 0209-0597