

Kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o polepszonych właściwościach mechanicznych i termicznych

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o polepszonych właściwościach mechanicznych i termicznych, przeznaczonej zwłaszcza na wyroby izolacyjne stosowane w budownictwie.

Poliuretany (PU) stanowią obecnie jedną z najważniejszych klas materiałów polimerowych, znajdując zastosowanie w wielu dziedzinach codziennego życia. Spośród licznych grup materiałów poliuretanowych największym zainteresowaniem cieszą się produkty o strukturze porowatej. Sztywne pianki poliuretanowe, stanowią około 67% ogólnej produkcji wyrobów poliuretanowych.

W ostatnich latach istotnym wyzwaniem w rozwoju technologii otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych są działania proekologiczne. Do niedawna produkcja tych pianek opierała się wyłącznie na zastosowaniu polioli pochodzenia petrochemicznego. Nieustannie wzrastające ceny surowców kopalnianych oraz wizja ich wyczerpania spowodowały intensywny rozwój badań nad pozyskaniem polioli z tanich i biodegradowalnych surowców lignocelulozowych, w tym z łupin orzecha włoskiego, które stanowią dobrą alternatywę dla obecnie stosowanych polioli pozyskiwanych głównie z ropy naftowej i węgla. Pomimo korzystnych aspektów ekologicznych wynikających z zastosowania biopolioli na bazie materiałów lignocelulozowych, pianki poliuretanowe otrzymane z udziałem biopolioli nie wykazują zadowalających właściwości mechanicznych. Z tego względu prowadzone są intensywne badania, mające na celu poprawę ich właściwości mechanicznych i użytkowych. Jednym ze sposobów poprawy właściwości wytrzymałościowych jest zastosowanie w kompozycjach na te pianki napełniacza wzmacniającego o charakterze organicznym. Napełniacze o charakterze organicznym wykazują szereg zalet, ale jednocześnie cechuje je charakter hydrofobowy, mała odporność termiczna, duży rozrzut właściwości mechanicznych, tendencja do aglomeracji skutkująca utrudnioną dyspersją napełniacza w matrycy polimeru. Słaba homogeniczność kompozytów sprawia, że ich właściwości mechaniczne są gorsze niż należałoby się tego spodziewać.

Z czasopisma *Chemical Society Reviews* 43 (2014) 1519–1542 doi:10.1039/c3cs60204d wiadomo, iż poprawę adhezji pomiędzy hydrofilową powierzchnią napełniacza, a hydrofobową matrycą polimeru można uzyskać poprzez chemiczną modyfikację napełniacza.

5 Z czasopisma *European Polymer Journal* 118 (2019) 481–491. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.06.026 wiadomo, że dzięki modyfikacji chemicznej napełniaczy uzyskuje się lepszą mieszalność napełniaczy z matrycą polimeru, a otrzymane kompozyty charakteryzują się znacząco lepszymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi i użytkowymi.

10 Z opisu zgłoszenia patentowego P. 433533 jest znana kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o dobrych właściwościach mechanicznych i przedłużonym czasie syntezy, na bazie polioliu pochodzenia petrochemicznego i biopolioliu, zawierająca na 100 części wagowych polioliu, 120 części wagowych 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, do 14 części wagowych antypirenu, do 0,2 części wagowych katalizatora oraz ewentualnie napełniacz pochodzenia roślinnego, która zawiera biopoliol otrzy-
15 many w drodze upłynniania łupin orzecha włoskiego.

Niniejszy wynalazek rozwiązuje problem opracowania kompozycji na sztywną piankę poliuretanową, na bazie polioliu i biopolioliu, zawierającej napełniacz pochodzenia roślinnego w postaci produktu odpadowego tak zmodyfikowanego, że oprócz obni-
20 żenia kosztu wytworzenia pianki, zapewni otrzymanie z tej kompozycji pianki o dobrych właściwościach mechanicznych i termicznych.

Kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o polepszonych właściwościach mechanicznych i termicznych, na bazie polioliu pochodzenia petrochemicznego i biopolioliu otrzymanego w drodze upłynniania łupin orzecha włoskiego, zawiera-
25 jąca na 100 części wagowych polioliu 120 części wagowych 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, 14 części wagowych antypirenu, 0,2 części wagowych katalizatora oraz napełniacz pochodzenia roślinnego, **znamienna tym**, że jako napełniacz zawiera silanizowane łupiny orzecha włoskiego w ilości 0,1 – 1,5 części wagowych na 100 części wago-
wych polioliu. Kompozycja zawiera 10 – 20 części wagowych biopolioliu na 100 części
30 wagowych polioliu. Stosuje się łupiny orzecha włoskiego silanizowane korzystnie 5% v/v roztworem wodnym silanu użytym w ilości 10 części wagowych / 1 część wagową napełniacza. Jako silan stosuje się korzystnie trifenylosilanol.

Sztywna pianka poliuretanowa otrzymana z kompozycji według wynalazku charakteryzuje się wytrzymałością na ściskanie $\sigma_{10\%}$ o około 13% większą od wytrzymałości na ściskanie $\sigma_{10\%}$ sztywnej pianki poliuretanowej otrzymanej z kompozycji nie zawierającej wypełniacza stosowanego w kompozycji według wynalazku, a nadto dobrymi właściwościami termicznymi ($T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{80\%}$), jak również dużą gęstością pozorną. Pianka wytworzona z kompozycji według wynalazku może znaleźć zastosowanie nie tylko w branży budowlanej jako materiały izolacyjne, ale także w przemyśle motoryzacyjnym, elektronicznym oraz elektrochemicznym.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, który stanowi wykres ilustrujący wytrzymałość na ściskanie przy 10% odkształceniu ($\sigma_{10\%}$) sztywnych pianek poliuretanowych wytworzonych z kompozycji poliuretanowych przygotowanych w przykładach I - III.

Przykład I.

Przygotowano kompozycję o składzie w częściach wagowych: mieszanina polioliu z fosforanem tris(2-chloro-1-metyloetylowym) oraz N,N-dimetylocykloheksyloaminą, o nazwie handlowej Izopianol 40/30W/PIR - komponent A

zawierająca

poliolu	-	100 części,
fosforanu tris(2-chloro-1-metyloetylowego) (antypirenu)	-	14 części,
N,N-dimetylocykloheksyloaminy (katalizatora)	-	0,2 części,
biopoliol otrzymany w drodze upłynniania łupin orzecha włoskiego	-	10 części,
polimeryczny diizocyjanian difenylometanu o nazwie handlowej Purocyn B – komponent B	-	120 części,
łupiny orzecha włoskiego silanizowane 5% v/v roztworem wodnym trifenylosilanolu użytym w ilości 10 części wagowych / 1 część wagową łupin (wypełniacz)	-	0,1 części.

Z kompozycji tej wytworzono sztywną piankę poliuretanową przez zmieszanie jej składników. Następnie określono temperaturę procesu syntezy (T_{max}), gęstość pozorną

(ρ_p), wytrzymałość mechaniczną ($\sigma_{10\%}$) oraz właściwości termiczne ($T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{80\%}$) otrzymanej pianki.

Równocześnie dla celów porównawczych przygotowano kompozycję do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o składzie w częściach wagowych:

5	komponent A zawierający		
	poliolu	-	100 części,
	fosforanu tris(2-chloro-1-metyloetylowego)	-	14 części,
	N,N-dimetylocykloheksyloaminy	-	0,2 części,
	biopoliol otrzymany w drodze upłynniania łupin orzecha		
10	włoskiego	-	10 części,
	komponent B	-	120 części.

Z kompozycji tej wytworzono sztywną piankę poliuretanową przez zmieszanie jej składników. Dla otrzymanej pianki określono temperaturę procesu syntezy (T_{max}), gęstość pozorną (ρ_p), wytrzymałość mechaniczną ($\sigma_{10\%}$) oraz właściwości termiczne

15 ($T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{80\%}$).

Przykład II.

Przygotowano kompozycję o składzie w częściach wagowych:

	komponent A zawierający		
	poliolu	-	100 części,
20	fosforanu tris(2-chloro-1-metyloetylowego)	-	14 części,
	N,N-dimetylocykloheksyloaminy	-	0,2 części,
	biopoliol otrzymany w drodze upłynniania łupin orzecha		
	włoskiego	-	20 części,
	komponent B	-	120 części,
25	łupiny orzecha włoskiego silanizowane jak w przykładzie	-	0,5 części.

Z kompozycji tej wytworzono sztywną piankę poliuretanową przez zmieszanie jej składników. Dla otrzymanej pianki określono temperaturę procesu syntezy (T_{max}), gęstość pozorną (ρ_p), wytrzymałość mechaniczną ($\sigma_{10\%}$) oraz właściwości termiczne ($T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{80\%}$).

30 Przykład III.

Przygotowano kompozycję o składzie w częściach wagowych:

komponent A zawierający

- poliolu - 100 części,
fosforanu tris(2-chloro-1-metyloetylowego) - 14 części,
N,N-dimetylocykloheksyloaminy - 0,2 części,
biopoliol otrzymany w drodze upłynniania lupin
5 orzecha włoskiego - 10 części,
komponent B - 120
części,
lupiny orzecha włoskiego silanizowane jak w przykładzie I - 1,5 części.
Dalej postępowano jak w przykładzie II.

10

W poniższej tabelicy przedstawiono wyniki badań temperatury procesu syntezy (T_{\max}), gęstości pozornej (ρ_p) oraz właściwości termiczne ($T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{80\%}$) sztywnych pianek poliuretanowych wytworzonych z kompozycji poliuretanowych otrzymanych w przykładach I - III.

15 Tablica 1.

Nr przykładu	T_{\max} [°C]	ρ_p [kg/m³]	$T_{10\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{80\%}$ [°C]
kompozycja referencyjna (bez napelnacza)	146	37	230	326	480
I	137	39	257	345	500
II	134	41	266	349	523
III	128	42	261	360	508