

Sposób wytwarzania porowatego kompozytu poliuretanowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania porowatego kompozytu poliuretanowego zawierającego pory zamknięte i charakteryzującego się gęstością pozorną w zakresie 30-50 kg/m³.

Z publikacji M. Kurańska i inni, *Microcellulose as a natural filler in polyurethane foams based on the biopolyol from rapeseed oil*, Polimery 2016, 61, 9 znany jest sposób wytwarzania pianki poliuretanowej modyfikowanej mikrocelulozą. Do syntezy bio-kompozytów zastosowano bio-poliol wytworzony dwuetapową metodą epoksydacji i otwarcia pierścieni oksiranowych glikolem dietylenowym. Jako porofofor zastosowano chemiczny czynnik spieniający (wodę).

W publikacji Uram i in. *Polyurethane Composite Foams Synthesized Using Bio-Polyols and Cellulose Filler*, Materials 2021, 14, 3474 ujawniono sposób otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych modyfikowanych bio-poliolem i mikrocelulozą ARBOCEL ® P4000X 1 ilości od 1 do 3% mas. w stosunku do masy przedmieszki polioliowej. Zastosowano dwa rodzaje bio-polioli w

ilości 40% w odniesieniu do sumy masy polioli. Bio-poliolie otrzymano dwuetapową metodą syntezy poprzez epoksydację i otwarcie pierścieni oksiranowych heksanolem i 1,6-heksanodiolem. Stosunek bio-polioli wynosił 1:1. Jako czynnik spieniający zastosowano wodę.

W publikacji Septevani i in. *The use of cellulose nanocrystals to enhance the thermal insulation properties and sustainability of rigid polyurethane foam* Industrial Crops & Products 107 (2017) 114–121 przedstawiono sposób wytwarzania pianek poliuretanowych modyfikowanych nanokrystaliczną celulozą w ilości 0,2 – 0,8% w stosunku do masy polioliu. Do otrzymywania pianek zastosowano polioliol polieterowy Voranol ® 446, jako czynnik spieniający zastosowano układ mieszany woda/porofor fizyczny (HFC M1).

W publikacji Zhu i in. *Reinforcement of Soy Polyol-Based Rigid Polyurethane Foams by Cellulose Microfibers and Nanoclays* Journal of Applied Polymer Science DOI 10.1002/app, przedstawiono sposób otrzymywania pianek poliuretanowych modyfikowanych mikrocelulozą w ilości 0-2% w stosunku do masy polioliu. Jako

składnik poliolowy zastosowano bio-poliol sojowy w ilości 100%. Jako czynnik spieniający zastosowano wodę.

W publikacji Luo i in. *Water-Blown Rigid Biofoams from Soy-Based Biopolyurethane and Microcrystalline Cellulose* J Am Oil Chem Soc (2012) 89:2057–2065, ujawniono sposób otrzymywania bio-kompozytów poliuretanowych modyfikowanych mikrokrystaliczną celulozą i bio-poliolem z oleju sojowego. Do otrzymywania pianek zastosowano poliol petrochemiczny oraz bio-poliol otrzymany w reakcji hydrolizy kwasem fosforowym epoksydowanego oleju sojowego (1:1). Pianki modyfikowano mikrokrystaliczną celulozą w ilości 0-10% w stosunku do masy polioli. Jako czynnik spieniający zastosowano wodę.

Mosiewicki i in. w publikacji *Rapeseed Oil-Based Polyurethane Foams Modified with Glycerol and Cellulose Micro/Nanocrystals* (J. APPL. POLYM. SCI. 2015, DOI: 10.1002/APP.41602) przedstawili sposób otrzymywania bio-kompozytów syntezowanych z poliolu otrzymanego w wyniku reakcji epoksydacji i otwarcia pierścieni oksiranowych glikolem dietylenowym, modyfikowanych

mikrocelulozą Arbocel UFC-100 w ilości 1,2 i 3% w stosunku do mieszaniny reakcyjnej. Jako porofor zastosowano wodę.

Z opisu patentowego EP3004247B1 znane są kompozyty poliuretanowe (PU) zawierające celulozę nanokrystaliczną (NCC). Sposób wytwarzania tych poliuretanów obejmuje dostarczenie dyspersji NCC w (a) jednym lub więcej poliolach, (b) jednym lub więcej izocyjanianach lub (c) jednym lub więcej poliolach i jednym lub więcej izocyjanianach, oddzielnie lub zmieszanych razem, mieszanie z katalizatorem i izolowanie poliuretanu. Korzystnie zawartość NCC jest mniejsza niż 5%, wysuszony materiał wyjściowy NCC jest w pełni zdyspergowany i nie zagregowany. Poliuretan może być stosowany w włóknach elastomerowych, farbach, stałych poliuretanowych tworzywach sztucznych, termoplastycznych i odlewanych elastomerach oraz klejach lub spoiwach.

Ze zgłoszenia patentowego WO2020057840A1 znana jest pianka poliuretanowa zawierająca co najmniej jeden polioli (mieszaninę polioli) zmieszany z co najmniej jednym środkiem powierzchniowo czynnym i co najmniej jednym katalizatorem i wodą oraz co najmniej jedna substancja jak cyklopentan lub mieszanina izobutan/cyklopentan

jako gaz spieniający oraz co najmniej jeden izocyjanian, a także celulozę mikrokrystaliczną. Sposób wytwarzania tej pianki obejmuje następujące etapy:

- przygotowanie mieszaniny polioli zawierającej co najmniej jeden środek powierzchniowo czynny i co najmniej jeden katalizator oraz wodę,
- tworzenie składnika A przez dodanie co najmniej jednego poroforu fizycznego np. cyklopentanu lub mieszaniny izobutan/cyklopentan do powstałej mieszaniny poliolowej,
- dodanie celulozy mikrokrystalicznej do składnika A oraz
- utwardzanie pianki poliuretanowej przez dodanie co najmniej jednego związku izocyjanianowego do składnika A i celulozy mikrokrystalicznej.

Sposób wytwarzania porowatego kompozytu poliuretanowego o gęstości pozornej w zakresie 30-50 kg/m³ według wynalazku charakteryzuje się tym, że mieszaninę bio-polioli z oleju spożywczego otrzymanych z udziałem heksanolu i heksanodiolu oraz polioli petrochemicznego albo mieszaninę bio-polioli z oleju spożywczego z udziałem heksanolu lub heksanodiolu oraz polioli petrochemicznego, gdzie ilość polioli petrochemicznego w tej mieszaninie nie przekracza 60% wagowych mieszaniny, miesza się z co najmniej jednym

katalizatorem, co najmniej jedną substancją powierzchniowo-czynną, wodą albo mieszaniną wody i cyklopentanu albo mieszaniną wody i 1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-butenu, a następnie dodaje się do otrzymanej mieszaniny komponent izocyjanianowy i miesza się całość w sposób mechaniczny lub albo przy zastosowaniu urządzeń ciśnieniowych. Uzyskaną mieszaninę wprowadza się do odpowiedniej formy albo nakłada np. metodą natrysku na pokrywaną powierzchnię.

Korzystnie ilość polioliu petrochemicznego w całej kompozycji poliuretanowej wynosi od 18,8 do 30% wag..

Korzystnie ilość bio-polioli albo bio-polioliu z oleju spożywczego w mieszaninie bio-polioli albo biopolioliu z oleju spożywczego i polioliu petrochemicznego wynosi od 20 do 60% wagowych tej mieszaniny.

Korzystnie polioli z oleju spożywczego jest modyfikowany dwuetapową metodą epoksydacji i otwarcia pierścieni epoksydowych heksanolem lub heksanodiolem.

Korzystnie bio-polioli z oleju spożywczego charakteryzuje się funkcyjnością od 2 do 6.

Korzystnie jako substancję powierzchniowo czynną stosuje się kopolimer polietero-polisiloksanowy.

Korzystnie jako katalizatory stosuje się N,N,N-tris-(3-dimetyloaminopropyl)amina lub mieszaninę N,N,N-tris-(3-dimetyloaminopropyl)aminy i dilaurynianu dibutylocyny .

Korzystnie katalizator stosuje się w ilości od 1,1% do 2,2% wagowych całości kompozycji.

Korzystnie jako substancję powierzchniowo czynną stosuje się kopolimer polietero-polisiloksanowy.

Korzystnie substancję powierzchniowo czynną stosuje się w ilości od 0,49% do 0,77% wagowych całości kompozycji.

Korzystnie stosuje się wodę w ilości od 0,50 do 0,93% wagowych całości kompozycji .

Korzystnie stosuje się cyklopentan w ilości od 4,21 do 4,43% wagowych całości kompozycji albo 1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-buten od 9,79 do 10,57% wagowych całości kompozycji.

Korzystnie przed dodaniem katalizatora do mieszaniny dodaje się ultradrobne włókna celulozy w ilości od 0,1 do 2 cz. wag. na 100 cz. wag. mieszaniny bio-poliolu i poliolu petrochemicznego.

Korzystnie stosuje się napelniacz celulozowy o rozmiarach włókien od 40 nanometrów do 20 mikrometrów.

Korzystnie dodaje się fosforan trietylu jako substancję zmniejszającą palność w ilości od 4,90 do 5,36 % wagowych całości kompozycji.

Korzystnie stosuje się komponent izocyjanianowy w ilości od 41,89 do 55,4% wagowych całości kompozycji.

Istotą zgłaszanego wynalazku jest zastosowanie do wytwarzania porowatego kompozytu poliuretanowego kompozycji poliuretanowej z zawartością surowców odnawialnych w postaci bio-polioli otrzymanych z oleju spożywczego z odpowiednio dobraną zawartością ultradrobnej celulozy, odpowiednim układem katalizatorów i środków powierzchniowo-czynnych, wody jako poroforu chemicznego oraz cyklopentanu lub 1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-butenu jako poroforu fizycznego, która umożliwia otrzymanie kompozytowych materiałów piankowych o gęstościach pozornych 30-50 kg/m³ i zawartości komórek zamkniętych powyżej 88%, które są stabilne wymiarowo zarówno w temperaturze ciekłego azotu oraz w podwyższonych temperaturach. Dzięki zastosowaniu odpowiedniego

układu bio-poliol; poliol petrochemiczny; ultradrobne włókna celulozy; woda; porofor fizyczny (cyklopentan lub 1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-buten) wynalazek umożliwia uzyskanie piankowych kompozytów o ulepszonych właściwościach szczególnie w niskich temperaturach.

Bio-poliole z oleju spożywczego syntezowano w procesie dwuetapowym. Na pierwszym etapie wiązania nienasycone utleniało nadkwasem octowym wytwarzanym in situ z lodowatego kwasu octowego i nadtlenu wodoru w obecności żywicy jonowymiennej. Pierścienie epoksydowe w tak otrzymanym oleju epoksydowanym otwierano heksanolem lub heksanodiolem otrzymując bio-poliole o funkcyjności w zakresie odpowiednio 2,0-2,5 oraz 4,0-6,0.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące wartości użytkowe i ekologiczne:

- regularna struktura komórkowa przy zachowaniu niskiego udziału środków powierzchniowo czynnych;
- podobne właściwości mechaniczne (przy mniejszej gęstości pozornej) w porównaniu do materiału otrzymanego z udziałem polioli

z surowców petrochemicznych, zmierzone w temperaturze ciekłego azotu;

- niższa wartość współczynnika przewodzenia ciepła w porównaniu do materiału otrzymanego z udziałem polioli z surowców petrochemicznych;

- kompozytowe materiały piankowe z udziałem surowców odnawialnych.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład 1 - referencyjny

Ilości użytych składników podano w tabeli.

Nazwa komponentu (ilość w g)	Produkt referencyjny (REF)
Rokopol RF551 – polioli petrochemiczny	100
Bio-poliol HF (z heksanodiolem)	0
Bio-poliol LF (z heksanolem)	0
Polycat 9 N,N,N-tris-(3-dimetyloaminopropylo)amina	2,5
SPC L-6915 kopolimer polisiloksanowo-polieterowy	1,5
Woda	1,2
Cyklopentan	10
Celuloza (Arbocel UFC M8)	0
PMDI polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu	131,2

Poliol petrochemiczny zmieszano z katalizatorem, wodą, cyklopentanem, substancją powierzchniowo-czynną, a następnie dodano do otrzymanej mieszaniny komponent izocyjanianowy i

mieszano się całość w sposób mechaniczny albo przy zastosowaniu urządzeń ciśnieniowych. Uzyskaną mieszaninę wprowadzono do odpowiedniej formy albo nakładano metodą natrysku na pokrywającą powierzchnię.

Przykład 2.

Ilości użytych składników podano w tabeli.

Nazwa komponentu (ilość w g)	C1	C2
Rokopol RF551 – polioli petrochemiczny	80	60
Bio-polioli HF (z heksanodiolem)	20	40
Bio-polioli LF (z heksanolem)	0	0
Polycat 9 N,N,N-tris-(3-dimetyloaminopropylo)amina	2,5	2,5
SPC L-6915 kopolimer polisiloksanowo-polieterowy	1,5	1,5
Woda	1,2	1,2
Cyklopentan	10	10
Celuloza (Arbocel UFC M8)	2	1
PMDI polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu	120,3	109,4

Celulozę zdyspergowano w polioli petrochemicznym i następnie zmieszano z biopolioliem z oleju spożywczego z udziałem heksanodiolu oraz katalizatorem, wodą, cyklopentanem, substancją powierzchniowo-czynną, a następnie dodano do otrzymanej mieszaniny komponent izocyjanianowy i zmieszano całość w sposób mechaniczny albo przy zastosowaniu urządzeń ciśnieniowych. Uzyskaną mieszaninę wprowadzono do odpowiedniej formy.

Przykład 3

Ilości użytych składników podano w tabeli.

Nazwa komponentu (ilość w g)	F1	F2
Rokopol RF551 – polioliol petrochemiczny	60	40
Bio-polioliol HF (z heksanodiolem)	40	40
Bio-polioliol LF (z heksanolem)	0	20
Polycat 9 N,N,N-tris-(3-dimetyloaminopropylo)amina	2,5	2,5
SPC L-6915 kopolimer polisiloksanowo-polieterowy	1,5	1,5
Woda	1,2	1,2
1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-buten	23,4	23,4
Celuloza (Arbocel UFC M8)	1	0
PMDI polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu	109,4	92,7

Celulozę zdyspergowano w polioliolu petrochemicznym i następnie zmieszano z biopolioliem z oleju spożywczego otrzymanych z udziałem heksanodiolu albo mieszaniną bio-polioliolu z oleju spożywczego z udziałem heksanolu lub heksanodiolu oraz polioliolu petrochemicznego, zmieszano z katalizatorem, wodą, 1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-butenem, substancją powierzchniowo-czynną, a następnie dodano do otrzymanej mieszaniny komponent izocyjanianowy i mieszano całość w sposób mechaniczny albo przy zastosowaniu urządzeń ciśnieniowych. Uzyskaną mieszaninę wprowadzono do odpowiedniej formy.

Przykład 4

Ilości użytych składników podano w tabeli.

Nazwa komponentu (ilość w g)	Kompozycja W/F
Rokopol RF551 – polioliol petrochemiczny	60
Bio-polioliol HF (z heksanodiolem)	40
Polycat 9	6,50
Kosmos19 Dilaurynian dibutylocyny	0,20
SR321	1,5

Kopolimer poli(tlenku alkilenu) i polimetylosiloksanu	
Woda	1,95
1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-buten	11,5
Fosforan trietylu	15
Celuloza (Arbocel UFC M8)	1
PMDI polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu	169,4

Celulozę zdyspergowano w polioliu petrochemicznym i następnie zmieszano z biopoliolem z oleju spożywczego z udziałem heksanodiolu, zmieszano z katalizatorem, wodą, 1,1,1,4,4,4-heksafluoro-2-butenem, substancją powierzchniowo-czynną, fosforanem trietylu, a następnie dodano do otrzymanej mieszaniny komponent izocyjanianowy i zmieszano całość przy zastosowaniu urządzenia ciśnieniowego. Uzyskaną mieszaninę nałożono metodą natrysku na pokrywana powierzchnię.

Przykład 5

Ilości użytych składników podano w tabeli.

Nazwa komponentu (ilość w g)	Kompozycja W
Rokopol RF551 – polioli petrochemiczny	60
Bio-poliol HF (z heksanodiolem)	40
Polycat 9 N,N,N-tris-(3-dimetyloaminopropyl)amina	5,80
SR321 Kopolimer poli(tlenku alkilenu) i polimetylosiloksanu	1,5
Woda	2,5
Fosforan trietylu	15
Celuloza (Arbocel UFC M8)	1
PMDI polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu	156,0

Celulozę zdyspergowano w polioliu petrochemicznym i następnie zmieszano z biopoliolem z oleju spożywczego z udziałem heksanodiolu oraz zmieszano z katalizatorem, wodą, substancją powierzchniowo-czynną, fosforanem trietylu, a następnie dodano do otrzymanej mieszaniny komponent izocyjanianowy i zmieszano całość przy zastosowaniu urządzenia ciśnieniowego. Uzyskaną mieszaninę nałożono metodą natrysku na pokrywana powierzchnię.

Właściwości otrzymanych kompozytu porównano w poniższej tabeli.

Właściwość	REF	C1	C2	F1	F2	Kompozycja W
Gęstość pozorna, kg/m ³	37,3	34,9	36,5	33,0	33,5	36,8
Współczynnik przewodzenia ciepła, mW/m·K	22,4	22,1	22,6	20,9	21,5	24,5
Wytrzymałość mechaniczna mierzona w temperaturze pokojowej, kPa	299	244	229	198	158	137
Wytrzymałość mechaniczna mierzona w warunkach kriogenicznych, kPa	660	590	640	610	460	565