



Poliizocyanian połączono z komponentem polioliowym, dokładnie mieszano mieszadłem przez około 15 s, przelano do formy i obserwowano proces rozrostu pianki. W badaniach stosowano formę otwartą, w której następował tzw. wzrost swobodny pianki.

W pierwszym etapie otrzymano piankę standardową (wzorcową), nie zawierającą dodatku w postaci nowego polioliu, a następnie pianki o zawartości od 0,1 równoważnika do 0,5 równoważnika każdego z otrzymanych boranów.

### Metody oznaczania palności

W celu sprawdzenia zachowania się otrzymanych pianek w płomieniu przeprowadzono różnego rodzaju testy [Paciorek-Sadowska, 2010]:

#### ASTM D3014-73 – uproszczony test kominowy – (test pionowy – Butlera)

Aparatura używana do badania palności według testu pionowego składa się z pionowej kolumny o wymiarach 300×57×54 mm, której trzy ścianki wykonane są z blachy, a czwartą stanowi ruchoma szyba. Oznaczenie przeprowadzono na sześciu próbkach o wymiarach 150×19×19 mm. Przed spaleniem próbki ważono z dokładnością do 0,0001 mm, a następnie umieszczano wewnątrz kolumny. Założono szybę i do próbki przyłożono płomień z palnika, zasilanego gazem propan – butan na czas 10 s. Następnie palnik odsunęto i mierzono stoperem czas swobodnego palenia się próbki i retencję (pozostałość po spalaniu) w teście pionowym. Retencję obliczono według wzoru:

$$R = \frac{m}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

$m_0$  – masa próbki przed spaleniem, g

$m$  – masa próbki po spalaniu, g

#### Metoda badawczej opisanej wg normy ISO 5660-1:2001

Podstawowym narzędziem badawczym w tej metodzie jest kalorymetr stożkowy. W czasie badania znormalizowane próbki o wymiarach 100 mm × 100 mm poddano oddziaływaniu promieniowania cieplnego. W czasie badań rejestrowano czas do zainicjowania reakcji spalania, parametry termokinetyczne, tj. szybkość wydzielania ciepła i całkowitą ilość wydzielonego ciepła, a także wybrane właściwości toksyczne i dymotwórcze. Wielkości termokinetyczne oznaczono w oparciu o teorię kalorymetrii zużycia tlenu, która mówi, że z każdego 1 g zużytego tlenu wydziela się ok. 13,1 kJ ciepła z dokładnością ± 5%. Badanie przeprowadzono dla próbek materiałów ułożonych poziomo, reakcję spalania inicjowano poprzez zapłon. Próbkę materiałową poddano oddziaływaniu promieniowania cieplnego o natężeniu 30 kW/m<sup>2</sup>. Koniec badania nastąpił po zaniku spalania płomieniowego.

#### Metoda Indeksu Tlenowego (IO)

Metoda przeprowadzona została wg normy ASTM D 2863-1970. Polegała ona na oznaczeniu granicznego stężenia procentowego tlenu w mieszaninie składającej się z tlenu i azotu, dostatecznego do podtrzymania palenia się próbki w postaci beleczki o wymiarach 150×13×13. Wskaźnik tlenowy oblicza się w procentach według równania (2).

$$OI = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

$O_2$  – objętościowy przepływ tlenu przy stężeniu granicznym, m<sup>3</sup>/h;

$N_2$  – objętościowy przepływ azotu przy stężeniu granicznym tlenu, m<sup>3</sup>/h.

### Omówienie wyników

Metodą, która pozwala na zdefiniowanie właściwości palnych materiału jest metoda kalorymetrii stożkowej. Umożliwia ona również scharakteryzowanie zjawisk towarzyszących procesowi spalania. Zestawienie parametrów procesu pirolizy wybranych sztywnych pianek

poliuretanowo-poliizocyanurowych wyprodukowanych z wykorzystaniem nowego polioliu borowego zaprezentowano w tab. 2.

Tab. 2. Wyniki badań palności wybranych sztywnych pianek PUR-PIR

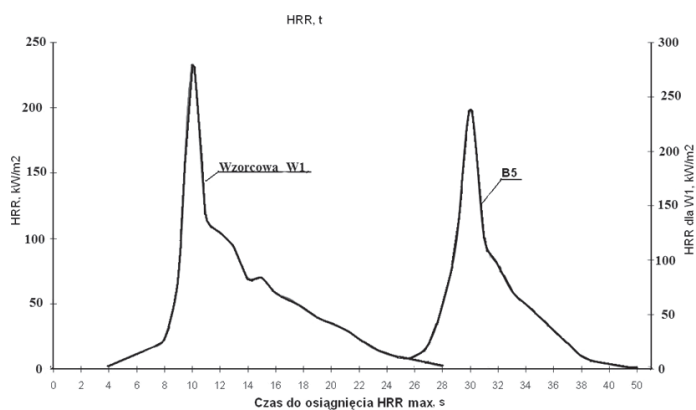
Symbol pianki	Średni czas do trwałego zapłonu, $T_{zap}$	Całkowite uwolnione ciepło, THR	Maksymalna szybkość wydzielania ciepła, HRR	Czas do osiągnięcia, HRR maks.	Ilość CO	Ilość CO <sub>2</sub>
	s	MJ/m <sup>2</sup>	kW/m <sup>2</sup>	s	g/g	g/g
W1	1,48	14,3	278,90	10	1,352	11,2
B1	6,69	3,3	224,14	21	0,625	1,2
B5	14,0	2,3	190,23	29	0,313	1,0

Badaniom procesu spalania metodą kalorymetrii stożkowej poddano otrzymane sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyanurowe (pianki z najmniejszą – 0,1R oraz z największą – 0,5R ich ilością) oraz piankę wzorcową W1 (nie modyfikowaną związkami boroazotowymi). W przypadku pianki W1 czas zapłonu był bardzo krótki, wyniósł 1,48 s. Jest to typowe dla tworzyw o strukturze porowatej, które charakteryzują się dużą palnością. Po zmodyfikowaniu receptury, zaobserwowano znaczne wydłużenie czasu zapłonu dla tych pianek. Najdłuższy czas zapłonu zanotowano dla pianki B5, zawierającej 0,5R boranu tri[N,N'-di(metylenooksyetylenotio-2-hydroksyetylo) mocznika, wynoszący 14,0 s. Taki wynik jest zgodny z oczekiwaniami w związku z największą zawartością antypirenu w kompozycji. W trakcie prowadzonego testu palności metodą kalorymetru stożkowego zmierzono także wartość THR, która informuje o całkowitej ilości wydzielonego ciepła przez spalaną piankę. Największa ilość ciepła wynosząca 14,3 MJ/m<sup>2</sup> została wydzielona w trakcie poddawania próbek pianki wzorcowej.

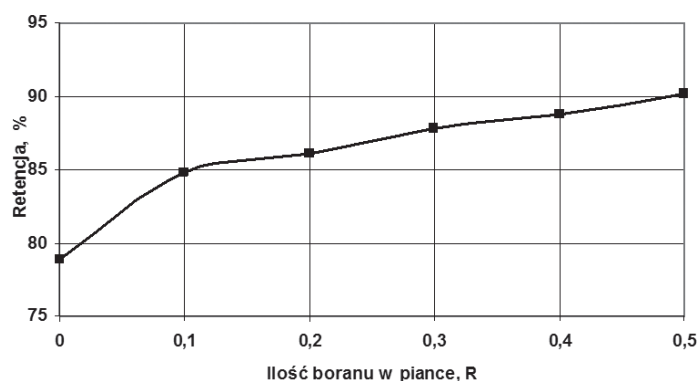
Zastosowanie w kompozycji nowego związku przyczyniło się do znacznego obniżenia wartości THR, nie przekraczającej 3,5 MJ/m<sup>2</sup>. Przy czym ilość wydzielonego ciepła była najmniejsza dla sztywnych pianek PUR-PIR z największą zastosowaną w nich zawartością boranów. Zanotowana całkowita wartość wydzielonego ciepła może wskazywać, że związek boroazotowy, obniżając o około 80% ten parametr, wykazuje efekt chłodzący.

Informacji dotyczących mechanizmu obniżenia palności dostarcza również przebieg krzywych HRR, obrazujących maksymalną wartość szybkości wydzielania ciepła. Jest to parametr niezwykle istotny, będący wyznacznikiem możliwości materiału do samogaśnięcia w warunkach pożaru. Zawarte w tab. 2 wartości HRR określono dla danych od chwili zapłonu do zakończenia testu. Rys. 1 przedstawia krzywe charakteryzujące przebieg wydzielania się ciepła (HRR) otrzymanych pianek.

Krzywe HRR sztywnych pianek PUR-PIR modyfikowanej i niemodyfikowanej pokazują kolejne etapy procesu spalania. Zaobserwować można początkowo nagrzewanie się próbek, następnie wydzielanie się części lotnych i palnych produktów gazowych. Spalenie wydzielających się gazów jest przyczyną wywiązywania się dużej ilości ciepła. Przebieg krzywych na rysunku wykazuje, że w przypadku pianki wzorcowej (W1) PUR-PIR, wzrost szybkości wydzielania ciepła następuje energicznie. W warunkach prowadzonego testu uwidoczniło się to w taki sposób, że dla pianki wzorcowej w bardzo krótkim czasie odnotowano wartość HRR i obserwowano podtrzymywanie płomienia. Natomiast pianka modyfikowana związkiem boru spala się łagodniej, osiągając niższą wartość szybkości wydzielania ciepła niż pianka niemodyfikowana. Wydłużenie czasu do osiągnięcia maksymalnych wartości HRR od 10 s dla pianki W1 – wzorcowej do 29 s, dla pianki B5 – zawierającej 0,5R boranu tri[N,N'-di(metylenooksyetylenotio-2-hydroksyetylo) mocznika także wskazuje na uniepalniające działanie badanego związku. Podobne wnioski można sformułować dla krzywych pokazujących szybkość wydzielania się tlenu węgla.



Rys. 1. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) otrzymanych pianek PUR-PIR



Rys. 2. Zależność retencji otrzymanych pianek PUR-PIR od ilości w nich polioliu borowego

Ilość wydzielonego CO dla pianki wzorcowej jest znacznie większa niż w przypadku pianek modyfikowanych nowym związkim. Dla pianki wzorcowej CO był emitowany w ilości 1,352 g/g. Po zmodyfikowaniu receptury ilość wydzielonego tlenku węgla obniżono prawie czterokrotnie, aż do wartości 0,313 g/g dla pianki B5, zawierającej 0,5R boranu tri[N,N'-di(metylenooksyetylenotio-2-hydroksyetylo) mocznika. Podobne zależności można sformułować dla wydzielonego w czasie testu palności ditlenku węgla.

Sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyanurowe modyfikowane związkim boroazotowym wykazują znacznie dłuższy czas do trwałego zapłonu od pianki wzorcowej, co jest zgodne z wynikami oznaczania indeksu tlenowego. Oznaczono wartość wskaźnika tlenowego (IO), czyli procentowej zawartości tlenu w mieszaninie z azotem, która umożliwia podtrzymanie palenia się próbki. Odzwierciedla on przede wszystkim stopień palności lotnych produktów rozpadu materiału. Indeks tlenowy dla pianki wzorcowej wynosi 19,6%. Po modyfikacji pianki PUR-PIR, wartość indeksu tlenowego wzrosła do 21,4% dla pianki B1 z ilością 0,1R związku boroazotowego i 22,2% dla pianki B5, zawierającej 0,5R tego związku.

Wyniki badań palności sztywnych pianek PUR-PIR metodą *Butlera* potwierdzają wyniki badań ogniowych tych pianek przeprowadzonych metodą kalorymetru stożkowego. Zależność retencji pianek od ilości w nich związku borowego przedstawiono na rys. 2.

Zaobserwowano, że pozostałość po spalaniu (retencja), wzrasta wraz ze wzrostem zawartości związku boroazotowego w nowych piankach. Wartość jej zawiera się w przedziale od 78,4% dla pianki wzorcowej do 86,1% dla pianki B5, zawierającej największą ilość nowego związku. Podsumowując, można stwierdzić, że badanie metodą *Butlera* potwierdziło założenie, że nowe związki przyczyniają się do otrzymania tworzywa poliuretanowego bardziej bezpiecznego pod względem zagrożenia pożarowego.

## Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania palności potwierdziły, że wprowadzony do sztywnej pianki PUR-PIR dodatek w postaci nowego związku, zmienił jej właściwości, czyniąc otrzymane tworzywo bardziej bezpiecznym pod względem zagrożenia pożarowego. Skuteczność obniżenia palności związków boroazotowych przejawiała się zmniejszeniem całkowitej ilości wydzielonego ciepła, wydłużeniem czasu do trwałego zapłonu, mniejszą ilością wydzielanego ditlenku i tlenku węgla, wzrostem wskaźnika tlenowego i retencji, niższą maksymalną temperaturą spalania osiągniętą w krótszym czasie niż w przypadku pianki wzorcowej. Specjalistyczne badania palności dowiodły, że są możliwe modyfikacje przedmieszek do produkcji pianek poliuretanowych, które pozwalają im nadać pożądane właściwości uniepalniające.

## LITERATURA

- Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J., 2006. Modifications of the rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2020-2029. DOI: 10.1002/app.25093
- Jankowska G., Przygocki W., Włochowicz A., 2007: *Palność polimerów i materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa.
- Paciorek-Sadowska J., 2010. Modification of PUR-PIR foams by boroorganic compound obtained on the basis of di(hydroxymethyl)urea. *Polimery*, 55, nr 5, 373-378
- Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J., 2010. Nowy polioli do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyanurowych. Część 1. Charakterystyka i warunki otrzymywania nowego polioliu boroorganicznego. *Polimery*, 55, nr 1, 29-32
- Paciorek-Sadowska J., Czupryński B., Liszkowska J., Jaskółowski W., 2010. Nowy polioli do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyanurowych. Część 2. Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyanurowych z zastosowaniem nowego polioliu – *Polimery*, 55, nr 2, 93-105
- Wilkie Ch.A. 2000.: *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker AG, Basel