

## Comparison of the effect of terephthalic and adipic structures on the properties of polyols and polyurethane foams

# Porównanie wpływu struktur tereftalowych i adypinowych na właściwości polioli i pian poliuretanowych



DOI: 10.15199/62.2025.1.3

*The effect of the amt. of aromatic structures derived from terephthalic acid and aliphatic structures derived from adipic acid on the phys. chem. properties of polyols and polyurethane-polyisocyanurate foams produced from them was presented. With the increase in the amt. of terephthalic units in the polyol structures, their viscosity increased, as well as their reactivity in the reaction with isocyanate. The produced foams were characterized by better fire resistance, which was confirmed in single flame, OI and TGA tests.*

**Keywords:** polyurethane-polyisocyanurate foam, aromatic polyester polyol, aliphatic structures, terephthalic structures, thermal stability, oxygen index

Przedstawiono wyniki badań wpływu ilości struktur aromatycznych pochodzących od kwasu tereftalowego i alifatycznych od kwasu adypinowego na właściwości fizykochemiczne polioli i wytworzonych z nich pian poliuretanowo-poliizocyjanurowych. Wykazano, że wraz ze zwiększaniem ilości jednostek tereftalowych w strukturach polioli następował wzrost ich lepkości, a w reakcji tych polioli z izocyjanianem stwierdzono zwiększoną reaktywność. Wytworzone piany charakteryzowały się lepszą odpornością na ogień, co potwierdzono w testach pojedynczego płomienia, badaniach indeksu tlenowego oraz TGA.

**Słowa kluczowe:** pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe, aromatyczny polioli poliesterowy, struktury alifatyczne, struktury tereftalowe, stabilność termiczna, indeks tlenowy

Sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe (PUR-PIR) są jednymi z najpowszechniej stosowanych materiałów poliuretanowych. Mimo małej gęstości wykazują dobre właściwości mechaniczne i adiabatyczne, takie jak wysoka wytrzymałość na ściskanie, mała nasiąkliwość, odporność na działanie wody i starzenie oraz mała przewodność cieplna<sup>1-3</sup>.

Obiektem szczególnej uwagi w ostatnich latach jest ograniczenie palności pianek poliuretanowych. Pianki poliuretanowe niezawierające dodatków uniepalniających charakteryzują się niskim indeksem tlenowym, wynoszącym ok. 19%. Mała bezwładność cieplna powoduje gwałtowne nagrzewanie ścian komórkowych pod wpływem zewnętrznego źródła ciepła, co prowadzi do szybkiego zapłonu, szyb-

kiego rozprzestrzeniania płomienia, szybkiego uwalniania ciepła i dużej emisji dymów<sup>4-8</sup>.

Pianki otrzymane na bazie aromatycznych polioli poliesterowych, w porównaniu z piankami poliuretanowymi otrzymanymi na bazie alifatycznych polioli poliesterowych, podczas degradacji termicznej charakteryzują się większą stabilnością termiczną i tworzeniem zwęgliny, a także mniejszą emisją dymów<sup>6,9</sup>. Głównym źródłem pierścieni aromatycznych w polioliach są: kwas tereftalowy, bezwodnik ftalowy oraz kwas izoftalowy, przy czym ten ostatni ze względu na wysoką cenę jest rzadko stosowany w praktyce przemysłowej. W syntezie polioli z użyciem kwasu tereftalowego i kwasu izoftalowego powstaje dwukrotnie więcej wody kondensacyjnej niż przy zastosowaniu bezwodnika



Dr inż. Wiesław TARNAWSKI w roku 1989 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. W 2008 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Obecnie pracuje w firmie Lerg SA w Dziale Badawczo-Rozwojowym, jako samodzielny specjalista technolog. Specjalność – żywice poliestrowe, winyloestrowe i polioli.



Mgr inż. Mateusz TOKARSKI w roku 2010 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej na kierunku technologia chemiczna. Od 2010 r. pracuje w firmie Lerg SA, obecnie jako samodzielny specjalista technolog w Dziale Badawczo-Rozwojowym. Specjalność – żywice poliestrowe, winyloestrowe i polioli.

**\* Adres do korespondencji:**

Lerg SA, Pustków-Osiedle 59D, 39-206 Pustków, tel.: (14) 680-62-68, kom.: +48 600-909-281, e-mail: wieslaw.tarnawski@lerggroup.pl

ftalowego<sup>10</sup>). W związku z tym bezwodnik ftalowy jest najbardziej atrakcyjnym cenowo surowcem do produkcji polioli.

W ostatnich latach popularne jest stosowanie recyklatu poli(tereftalanu etylenu), określanego jako rPET, będącego źródłem struktur tereftalowych (zwanymi również jednostkami tereftalowymi) do produkcji aromatycznych polioli poliestrowych. Zastosowanie tego recyklatu jest korzystnym ekonomicznie kierunkiem recyklingu chemicznego odpadów rPET<sup>11–13</sup>). Ze względu na stosunkowo niski koszt do syntezy aromatycznych polioli poliestrowych powszechnie stosuje się glikol dietylenowy. Jednak produkt otrzymany w wyniku transestryfikacji rPET z użyciem glikolu dietylenowego ma pewne wady. Po pierwsze, jest cieczą o wysokiej lepkości, która ma tendencję do pastowania w czasie. Po drugie, jest bardzo mało kompatybilny ze stosowanymi przemysłowo środkami spienającymi, tak więc konieczna jest jego modyfikacja poprzez reakcję np. z gliceryną, olejem rzepakowym lub olejem sojowym<sup>12, 14–16</sup>). Wprowadzenie do łańcucha poliestru tereftalowego nawet niewielkiej ilości struktur aromatycznych pochodzących z bezwodnika ftalowego i/lub struktur liniowych pochodzących z kwasu adypinowego znacznie ogranicza tendencję do krystalizacji oraz zmniejsza lepkość takiego polioliu. Jednak występowanie obu tych struktur w większej ilości w polioliu poliestrowym może mieć negatywny wpływ na parametry pianki sztywnej. Ogólnie rzecz ujmując, ich obecność zmniejsza stabilność wymiarową pianek sztywnych. Dodatkowo przy większych ilościach kwasu adypinowego zwiększa się palność<sup>11</sup>). Takie poliole wymagają stosowania znacznego dodatku środków zmniejszających palność<sup>17</sup>) i/lub stosowane są do produkcji pianek poliizocyanurowych PIR, których lepsza ogólna odporność ogniowa jest spowodowana zawartością pierścieni izocyanurowych<sup>18</sup>).

W pracy<sup>15</sup>) zbadano wpływ liczby jednostek tereftalowych i ortoftalowych na właściwości polioli i wytworzonych z nich pian. Wykazano, że wraz ze wzrostem liczby struktur tereftalowych w stosunku do ortoftalowych nastąpiło zmniejszenie palności pianki, jak również tworzenie większej ilości zwęgliny. Badania analizy termicznej TGA potwierdziły korzystniejsze właściwości stabilności termicznej dla pian wytworzonych z większą zawartością struktur tereftalowych. Piany te charakteryzowały się wyższą stabilnością temperaturową. Ulegały rozkładowi

w temperaturach wyższych o 5–30°C w porównaniu z ich odpowiednikami zawierającymi aromatyczne struktury ortoftalowe. Zauważono również, że wraz ze wzrostem liczby struktur tereftalowych w polioliu, wyraźnie zwiększa się jego reaktywność w reakcji z izocyanianem.

Poliole modyfikowane olejami naturalnymi wykazują mniejszą reaktywność podczas procesu spieniania<sup>12, 19, 20</sup>). Jest to po części wynikiem mniejszej ruchliwości cząsteczek spowodowanej większą ich masą molową<sup>21</sup>). Reaktywność polioliu podczas procesu spieniania charakteryzuje się takimi parametrami, jak: czas kremowania (wizualny wzrost objętości piany), czas żelowania (przejście ze stanu cieczy w ciało stałe) i czas suchego lica (kiedy zewnętrzna powierzchnia pianki przestaje być lepka). Czas żelowania jest punktem początkowym tworzenia stabilnej struktury poprzez intensywne sieciowanie alofanianów i wiązań mocznikowych<sup>22</sup>). Duża reaktywność podczas procesu spieniania może mieć negatywny wpływ na parametry piany, zwiększając otwieranie komórek w wyniku zaburzenia pomiędzy żelowaniem a rozdmuchiowaniem<sup>21, 23</sup>). Wpływ dodatku biopolioliu na zwiększenie udziału komórek zamkniętych i zmniejszenie ich rozmiarów w pianie omówiono również w pracach<sup>24, 25</sup>). Tłumaczy to zwiększenie właściwości termoizolacyjnych, wyrażające się zmniejszeniem współczynnika  $\lambda$ .

Celem pracy było porównanie wpływu aromatycznych struktur tereftalowych, których źródłem jest rPET i struktur liniowych pochodzących z kwasu adypinowego, na właściwości fizyczno-chemiczne polioliu, parametry tworzenia piany, a szczególnie na stabilność termiczną pian otrzymanych na ich bazie. Wiadomo, że wprowadzenie niewielkiej liczby jednostek pochodzących od kwasu adypinowego do struktury aromatycznego polioliu poliestrowego otrzymanego na bazie rPET poprawia właściwości termoizolacyjne, powodując nieznaczne pogorszenie ognioodporności. Obserwuje się również, że wprowadzenie krótkich, elastycznych segmentów do łańcucha poliestrowego poprawia parametry wiskoelastyczne otrzymanych pian<sup>26</sup>).

## Część doświadczalna

### Materiały

Do syntezy polioli stosowano rPET w postaci bezbarwnych, oczyszczonych płatków rPET otrzymanych z odpadów butelek PET (LERG-PET, Toruń), kwas adypinowy



Mgr inż. Ewa MICHNO w roku 2002 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Od 2002 r. pracowała w Lerg SA w Dziale Badawczo-Rozwojowym, początkowo na stanowiskach technologicznych, a w latach 2019–2022 jako kierownik Działu R&D. Obecnie pracuje w strukturach Grupy Lerg na stanowisku pełnomocnika ds. projektów strategicznych. Specjalność – żywice fenolowe, poliestrowe i poliole.



Mgr inż. Małgorzata WARZOCHA w roku 2010 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej na kierunku technologia chemiczna. Od 2019 r. pracuje w firmie Lerg SA na stanowisku technologa w Dziale Badawczo-Rozwojowym. Specjalność – żywice poliestrowe, winyloestrowe i poliole.

Table 1. Formulations of the synthesized polyols

Tabela 1. Receptury syntezowanych polioli

Poliol	Zawartość rPET, %	I etap – glikoliza rPET		II etap – synteza polioliu		
		PET recyklat, mol	glikol dietylenowy, mol	poliglikol PR 600, mol	kwas adypinowy, mol	glikol etylenowy, mol
A-1	50	6	6	0,86	0	0
A-2	40	4,75	6	0,86	1,25	1,25
A-3	30	3,53	6	0,86	2,47	2,47
A-4	20	2,33	6	0,86	3,67	3,67
A-5	10	1,15	6	0,86	4,85	4,85
A-6	0	0	6	0,86	6,0	6,0

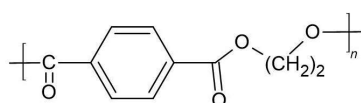
(Brenntag Polska Sp. z o.o.) oraz glikol etylenowy GE (Orlen SA, Polska), glikol dietylenowy GDE (Brenntag Polska Sp. z o.o., Polska), poliglikol PR 600 (Clariant, Niemcy) i tlenek butylocyny o nazwie handlowej Fascat 4100 (PMC Organometallics, USA). Do spieniania stosowano polimeryczny MDI o zawartości NCO 31% i średniej funkcjonalności 2,7, dostępny w handlu pod nazwą Suprasec<sup>®</sup>5025 (Huntsman, Niemcy), silikon L-6620 (Momentive, Niemcy), 85-proc. wodny roztwór kwasu mrówkowego (Brenntag, Polska) oraz 2-etyloheksanian potasu rozpuszczony w glikolu dietylenowym, o nazwie handlowej 15% Potassium Hex-Chem (Borchers, Niemcy) i PMDETA (*N,N,N',N'',N''*-pentametylodietylenotriamina) o nazwie handlowej Niacatalyst C-5 (Momentive, Niemcy).

## Metodyka badań

Syntezy polioli przeprowadzano w szklanym reaktorze o pojemności 4 L wyposażonym w chłodnicę i odbieralnik kondensatu. Mieszaninę reakcyjną mieszano i ogrzewano w atmosferze azotu w temp. 230°C w obecności katalizatora Fascat 4100, stosowanego w ilości 0,01%.

Syntezy przeprowadzono, zachowując niezmiennie liczby moli glikolu dietylenowego, etylenowego i poliglikolu PR 600, przy zmiennej liczbie moli jednostek tereftalowych i alifatycznych (tabela 1). Polioli A-1 zawierał tylko struktury tereftalowe. W kolejnych syntezowanych polioliach zmniejszano liczbę moli struktur tereftalowych, a zwiększano o tę ilość struktury adypinowe oraz glikol etylenowy, zachowując tym samym stały stosunek molowy grup hydroksylowych do karboksylowych. Polioli A-6 zawierał tylko struktury pochodzące od kwasu adypinowego. Na rys. 1 przedstawiono ogólne wzory strukturalne polioli A-1 oraz A-6. Polioli A-1–A-5 zsyntezowano dwuetapowo.

A-1



A-6

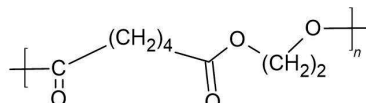


Fig. 1. General structural formulas of polyester polyol; A-1 – terephthalic structures, A-6 – aliphatic structures

Rys. 1. Ogólne wzory strukturalne polioli poliestrowego; A-1 – struktury tereftalowe, A-6 – struktury alifatyczne

W pierwszym etapie przeprowadzono glikolizę recyklatu PET za pomocą glikolu dietylenowego; proces prowadzono w temp. 230°C do uzyskania klarownego roztworu. Następnie w drugim etapie do otrzymanego glikolizatu wprowadzono poliglikol PR 600 oraz określoną ilość kwasu adypinowego i glikolu etylenowego. Synteza polioli A-6 została przeprowadzona jednoetapowo z użyciem tylko kwasu adypinowego.

Pianki wytworzone zostały z użyciem zsyntezowanych polioli poliestrowych oraz dodatków, takich jak polimeryczny MDI, silikon L-6620, 85-proc. kwas mrówkowy oraz 2-etyloheksanian potasu i PMDETA.

Piany przygotowano za pomocą wysokoobrotowego mieszadła mechanicznego. W pierwszym etapie sporządzono mieszaninę A, wprowadzając do polioli kolejno składniki przedstawione w tabeli 2. Suprasec<sup>®</sup>5025 wprowadzono do mieszaniny A w ilości odpowiadającej współczynnikowi izocyjanianowemu na poziomie 1,5. Receptury zawierały stałe ilości składników. Jako porofor (zamiast typowych, np. *n*-pentanu) zastosowano wodny roztwór kwasu mrówkowego, dzięki czemu wyniki badań palności piany odzwierciedlały głównie wpływ aromatycznych struktur tereftalowych i alifatycznych w polioliach.

Table 2. Foam recipe

Tabela 2. Receptura piany

Komponenty	Składnik	Ilość, g
Mieszanina A	poliol	100
	Silikon L-6620	3
	PMDETA	0,1
	15% Potassium Hex-Chem	1,5
	85-proc. kwas mrówkowy	5
Składnik B	Suprasec <sup>®</sup> 5025	154

## Metody analityczne

Zsyntezowane polioli poddano badaniom fizyczno-chemicznym. Lepkość oznaczano za pomocą wiskozymetru Brookfield CAP2000 PLUS L typu stożek-płytki. Pomiary wykonano wg normy<sup>27)</sup> w temp. 25°C, stosując wrzeciono nr 3 i prędkość 60 rpm. Liczbę kwasową LK oznaczono wg normy<sup>28)</sup> meto-



dą miareczkowania wodnym roztworem wodorotlenku potasowego wobec wskaźnika błękitu bromotymolowego. Liczbę hydroksylową LOH oznaczono wg normy<sup>29)</sup> metodą miareczkowania metanolem roztworem wodorotlenku potasowego wobec wskaźnika błękitu tymolowego. Gęstość oznaczono wg normy<sup>30)</sup> w piknometrze metalowym typu P-1 produkcji POL-ZAF w temp. 25°C. Zawartość glikoli oznaczono, stosując chromatograf gazowy Trace GC Ultra firmy ThermoScientific, wyposażony w detektor FID oraz kolumnę TR-WAX 30 m × 0,32 mm ID × 1 μm. Zawartość wody oznaczono wg normy<sup>31)</sup> metodą kulometryczną. Analizę GPC/SEC wykonano za pomocą chromatografu PL-GPC 50 Plus firmy Varian z detektorem RI, stosując szeregowy układ trzech kolumn o zróżnicowanej wielkości porów firmy Agilent Technologies: PLgel 5 μm 10E4 Å, PLgel 5 μm 500 Å, PLgel 5 μm 100 Å. Analizę wykonano wg normy<sup>32)</sup>, stosując niestabilizowany tetrahydrofuran Chromasolv Plus do HPLC firmy Honeywell jako eluent. Badanie reaktywności przeprowadzono wg metodyki własnej. Do 120 g otrzymanego polioliu dodano Suprasec®5025, którego ilość wyznaczono na podstawie średniej zawartości grup NCO, wartości LOH i LK oraz zawartości wody w polioliu. Otrzymany roztwór mieszano przez 15 s mieszadłem mechanicznym i następnie podczas tworzenia się piany badano czas osiągnięcia temp. 100°C oraz wartość maksymalnej temperatury.

Dla pian oznaczono parametry czasu spieniania, czyli czas startu (czas od zmieszania komponentów A i B (tabela 2) do rozpoczęcia wzrostu objętości mieszaniny), czas żelowania (czas, po którego upływie lepkość mieszaniny jest na tyle duża, że jest możliwe wyciągnięcie żelowanych włókienek z pianki) i czas suchego lica (czas, po którego upływie powierzchnia pianki nie klei się przy dotknięciu). Pomiary przeprowadzono za pomocą stopera elektronicznego. Indeks tlenowy badano, stosując urządzenie produkcji FireTesting Technology Limited, w warunkach standardowych wg normy<sup>33)</sup>. Próbkę użyte do pomiaru miały kształt prostopadłościennych beleczek o wymiarach ok. 140×10×10 mm. Test pojedynczego płomienia badano w komorze produkcji FireTesting Technology Limited, wg normy<sup>34)</sup>. Próbkę użyte do pomiaru miały kształt prostopadłościannu o wymiarach ok. 250×90×50 mm. Badanie stabilności termicznej oraz ubytku masy w funkcji tempe-

ratury przeprowadzono za pomocą analizy TGA, w aparacie STA 449 F5 Jupiter firmy Netzsch, w tyglach typu breaker Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o pojemności 5 mL. Do badania pobierano próbki o masie 50 mg. Badania przeprowadzono w zakresie temp. 25–950°C, przy szybkości ogrzewania 20°C/min. Pomiary zostały przeprowadzone w mieszaninie gazów: powietrze 60 mL/min i azot 10 mL/min. Współczynnik przewodzenia ciepła λ, charakteryzujący termoizolacyjność piany, oznaczono za pomocą jednopróbkowego aparatu płytowego Netzsch wg normy<sup>35)</sup>.

## Wyniki badań i ich omówienie

### Parametry otrzymanych polioli poliestrowych

Otrzymane polirole charakteryzowały się liczbą kwasową poniżej 1 mg KOH/g oraz hydroksylową 290–305 mg KOH/g. Polirole A-1 i A-2 zawierające najwięcej struktur tereftalowych wykazywały najwyższe lepkości. Zaobserwowano, że lepkości tych polioli ulegały zwiększeniu w czasie sezonowania, ostatecznie przybierały postać mazistej substancji. Wraz ze zwiększaniem liczby jednostek alifatycznych w cząsteczce stwierdzono zmniejszanie lepkości polioli. W polioliu A-3 stwierdzono jeszcze częściowy wzrost lepkości i mętnienie w czasie, a polirole A-4–A-6 charakteryzowały się stabilną lepkością i zachowały klarowny wygląd (tabela 3). Podobne obserwacje przedstawiono w pracach<sup>16,18)</sup>, wskazując jako prawdopodobną przyczynę krystalizację jednostek tereftalowych w strukturach polioli.

Dla polioli A-1–A-6 wykonano badania GPC/SEC. Wartości mas cząsteczkowych  $M_w$  poszczególnych frakcji przedstawiono w tabeli 4, natomiast na rys. 2 przedstawiono wykres otrzymanych rozkładów mas cząsteczkowych. Uzyskane wyniki wykazały, że wszystkie polirole charakteryzowały się analogicznym rozkładem mas cząsteczkowych o niskich współczynnikach polidispersji wynoszących 1,00–1,09. Na tej podstawie należy przyjąć, że masy cząsteczkowe poszczególnych polioli nie determinowały w istotnym stopniu przedstawionych w pracy pozostałych właściwości polioli i pian.

Otrzymane polirole charakteryzowały się również zróżnicowaną reaktywnością w reakcji z izocyjanianem (tabela 5). Polirole z większą zawartością struktur tereftalowych wykazywały wyższą reaktywność. Czas do osiągnię-

Table 3. Determined parameters of the synthesized polyester polyols

Tabela 3. Wyznaczone parametry syntezowanych polioli poliestrowych

Poliol	Ilość rPET, %	Lepkość oznaczona bezpośrednio po syntezie, mPas	Lepkość po 7 dniach, mPas	LOH, mg KOH/g	LK, mg KOH/g	Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	GE, %	GDE, %	Woda, %
A-1	50	3775	357000*	305	0,8	1,210	5,1	8,8	0,040
A-2	40	2325	251000*	295	0,7	1,205	4,9	8,6	0,044
A-3	30	1025	2800	305	0,7	1,190	5,3	9,2	0,022
A-4	20	587	590	305	0,5	1,183	5,3	9,4	0,032
A-5	10	462	462	298	0,7	1,172	5,2	9,3	0,024
A-6	0	350	350	290	0,5	1,159	4,9	9,1	0,033

\*mazista ciecz

Table 4. Distribution of molecular weights  $M_w$  and polydispersity PD for individual fractions

Tabela 4. Rozkład mas cząsteczkowych  $M_w$  i polidispersji PD dla poszczególnych frakcji

Fracja Poliol	$M_w$ /PD frakcja 1	$M_w$ /PD frakcja 2	$M_w$ /PD frakcja 3	$M_w$ /PD frakcja 4	$M_w$ /PD frakcja 5
A-1	1623/1,07	961/1,0/	711/1,00	471/1,01	245/1,01
A-2	1690/1,08	976/1,01	721/1,01	477/1,01	246/1,01
A-3	1694/1,08	989/1,01	729/1,01	480/1,01	246/1,02
A-4	1695/1,08	993/1,01	729/1,01	480/1,01	244/1,03
A-5	1758/1,08	1009/1,01	741/1,01	487/1,01	246/1,02
A-6	1830/1,09	1020/1,01	750/1,01	490/1,01	247/1,02

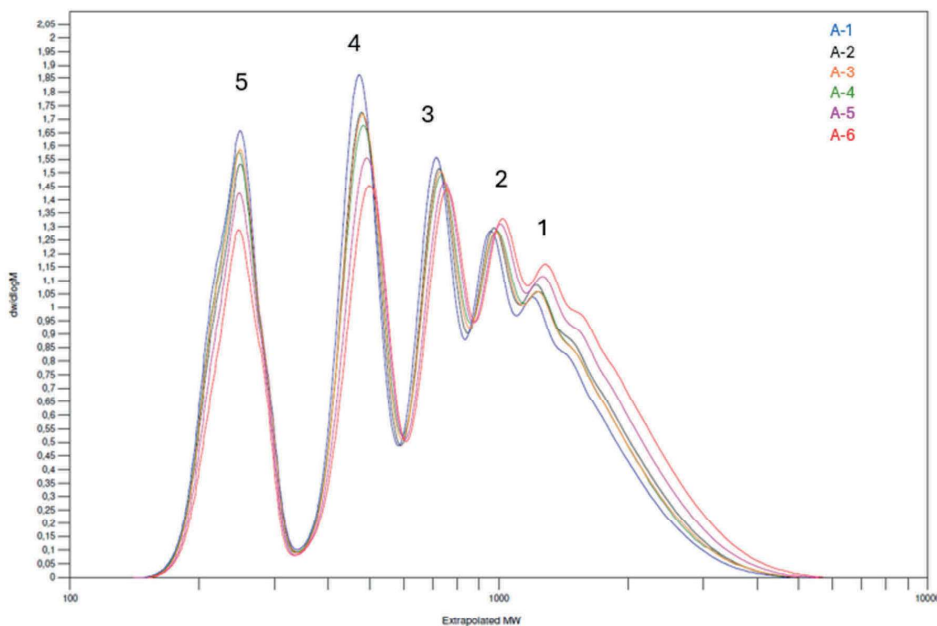


Fig. 2. Molecular weight distribution of polyols A-1–A-6

Rys. 2. Rozkład mas cząsteczkowych polioli A-1–A-6

Table 5. Reactivity test results

Tabela 5. Wyniki badania reaktywności

Poliol	Czas do 100°C, s	$T_{max}$ , °C
A-1	140	147
A-2	146	147
A-3	187	145
A-4	190	148
A-5	195	148
A-6	213	147

cia temp. 100°C dla polioliu A-1 wynosił 140 s i wydłużał się sukcesywnie dla polioli wraz ze zwiększaniem liczby struktur alifatycznych. Dla polioliu A-6 zawierającego tylko struktur alifatyczne czas ten wynosił 213 s. Analogicznie przejawiało się to w procesie tworzenia piany (tabela 6), czyli czasu startu, żelowania i osiągnięcia suchego lica. Zwiększona reaktywność polioli tereftalowych wynikała ze zmniejszonej zawady przestrzennej grupy hydroksylowej glikolu przyłączonego do struktury tereftalowej, a liniowa budowa polioliu z kwasem adypinowym tworzyła bardziej

splątana strukturę cząsteczek, powodując zwiększenie zawady. Podobne zagadnienie wpływu struktury na przedstawione właściwości opisane zostały w pracach<sup>10, 36)</sup>.

### Parametry otrzymanych pian

W tabeli 7 zestawiono wyniki badań indeksu tlenowego. Badane piany nie zawierały w składzie środków uniepalniających, a współczynnik izocyjanianowy określający stosunek molowy grup izocyjanianowych do grup hydroksylowych był niski i wynosił 1,5. Dzięki temu wyniki tych badań odzwierciedlają głównie wpływ jednostek alifatycznych i aromatycznych zawartych w polioliu. Indeks tlenowy dla piany wykonanej przy zastosowaniu polioliu A-1, który zawierał największą liczbę jednostek tereftalowych, był najwyższy (21,8%) i małał w pianach zawierających więcej struktur alifatycznych, osiągając najniższą wartość 20,4% dla piany zawierającej tylko struktur alifatyczne.

Piana pod wpływem ognia ulegała kurczeniu i jednocześnie topieniu się, tworząc na swej powierzchni czarną zwęglinę podwyższającą odporność ogniową na przepalenie. Wyniki badań przedstawiono w postaci zdjęć

Table 6. Determined foaming time parameters for the obtained foams

Tabela 6. Wyznaczone parametry czasu spieniania dla otrzymanych pian

Poliol	Czas startu, s	Czas żelowania, s	Czas suchego lica, s
A-1	8	33	59
A-2	9	38	65
A-3	9	38	57
A-4	9	39	69
A-5	10	45	82
A-6	10	46	82







Table 7. Values of oxygen indices of the obtained foams

Tabela 7. Wartości indeksu tlenowego otrzymanych pian

Poliol	Zawartość rPET, %	Indeks tlenowy, %
A-1	50	21,8
A-2	40	21,4
A-3	30	21,4
A-4	20	20,7
A-5	10	20,5
A-6	0	20,4

Table 8. Single flame test results

Tabela 8. Wyniki testu pojedynczego płomienia

Poliol	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
Osiągnięcie 150 mm	nie	nie	nie	tak	tak	tak
Czas palenia, s	gaśnie natychmiast	gaśnie natychmiast	1	3	6	30
Obrazowy wynik testu						

(tabela 8). Stwierdzono, że piany otrzymane z polioli zawierających największą liczbę struktur tereftalowych tworzyły na powierzchni zwartą, twardą zwęglinę i gaśły natychmiast po odsunięciu źródła zapłonu, a wysokość płomienia nie przekraczała 150 mm. Były to piany A-1–A-3. Piany A-4–A-6 przekraczały wysokość palenia 150 mm, przejawiały właściwości samogasnące, ale czas ich palenia wydłużał się wraz ze wzrostem zawartości struktur alifatycznych. Badanie to wykazało, że wraz ze zmniejszaniem w polioliach liczby jednostek tereftalowych i zwiększaniem liczby jednostek alifatycznych zmniejszała się odporność pian na ogień.

W tabeli 9 przedstawiono stabilność termiczną dla ubytków masy: 5, 25, 50 i 75% oraz  $T_{DTGmax}$  i odpowiadającą jej

Table 9. TGA test results of polyols

Tabela 9. Wyniki badań TGA polioli

Poliol	$T_{5\%}$ , °C	$T_{25\%}$ , °C	$T_{50\%}$ , °C	$T_{75\%}$ , °C	$T_{DTGmax}$ , °C	Zmiana masy $\Delta m$ , %
A-1	168,3	286,2	349,9	432,1	286,2	-50,9
A-2	178,7	278,9	348,6	423,3	286,3	-51,8
A-3	174,6	269,3	323,9	421,0	289,8	-55,1
A-4	170,3	270,6	321,3	404,9	290,1	-60,3
A-5	175,3	257,1	297,9	362,5	285,2	-73,8
A-6	178,4	257,2	294,3	331,5	294,1	-96,4

Table 10. TGA test results of polyurethane foams

Tabela 10. Wyniki badań TGA pian poliuretanowych

Poliol	$T_{5\%}$ , °C	$T_{25\%}$ , °C	$T_{50\%}$ , °C	$T_{75\%}$ , °C	$T_{DTGmax1}$ , °C	Zmiana masy $\Delta m1$ , %	$T_{DTGmax2}$ , °C	Zmiana masy $\Delta m2$ , %
A-1	243,6	323,2	539,9	634,4	272	-34,4	572,5	-66,1
A-2	252,3	327,8	535,9	626,5	286	-35,78	573	-63,5
A-3	244,5	314,2	515,6	607,0	283,7	-40,68	565,4	-58,2
A-4	243,8	316,9	511,9	606,5	277	-36,9	564,9	-60,9
A-5	242,6	311,3	502,8	615,2	284,2	-42,3	555,1	-55,4
A-6	253,8	310,3	474,9	612,8	272,7	-45,44	545,0	-53,2

zmianę masy. Dla polioli zawierających więcej jednostek tereftalowych stwierdzono mniejsze ubytki masy w niższych temperaturach niż w polioliach alifatycznych. Polioli A-1, zawierający tylko jednostki tereftalowe, wykazywał maksymalną szybkość procesu degradacji  $T_{DTGmax}$  w temp. 286,2°C z ubytkiem masy 50,9%, a polioli A-6, zawierający tylko jednostki alifatyczne,  $T_{DTGmax}$  w 294,1°C z prawie całkowitym ubytkiem masy wynoszącym 96,4%. W pozostałych polioliach obserwowano proporcjonalną zależność wzrostu ubytku masy wraz ze zwiększaniem ilości struktur alifatycznych.

W pianach poliuretanowych obserwowano podobny trend ubytków masy jak w polioliach (tabela 10). Krzywe TG w całym zakresie pomiarów wykazywały ubytki masy w dwóch przedziałach temperaturowych: pierwszy w temp. 270–290°C z ubytkami masy w zakresie 34–45%, a drugi w przedziale 500–600°C z ubytkami masy 53–66%. Zakresy te były charakterystyczne dla depolimeryzacji termicznej poliuretanów<sup>23, 37</sup>. Ubytki masy w pierwszym zakresie były



większe dla pian zawierających więcej jednostek alifatycznych, natomiast w drugim zakresie większe ubytki masy obserwowano dla pian zawierających więcej jednostek tereftalowych, ale w wyższych temperaturach, co świadczyło o ich większej stabilności termicznej. Ponadto w całym zakresie pomiarowym 25–950°C nastąpił całkowity ubytek masy badanych próbek polioli i pianek.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wzrost wartości indeksu lambda dla pian zawierających więcej struktur alifatycznych, przy czym dla próbki A-6, zawierającej tylko struktury alifatyczne, stwierdzono zmniejszenie wartości lambda. Szczegółowe wyniki przedstawiono w tabeli 11. Badania potwierdziły podobne spostrzeżenia przedstawione w pracy<sup>26)</sup>, gdzie wykazano, że wprowadzenie niewielkiej liczby jednostek pochodzących od kwasu adypinowego do struktury aromatycznego polioliu poliestrowego poprawia właściwości termoizolacyjne.

Table 11. Lambda index test results

Tabela 11. Wyniki badań wskaźnika lambda

Poliol	Zawartość rPET, %	Wskaźnik lambda, W/(m·K)
A-1	50	0,02599
A-2	40	0,02545
A-3	30	0,02669
A-4	20	0,02610
A-5	10	0,02948
A-6	0	0,02669

## Podsumowanie

Przedstawiono wyniki badań wpływu liczby jednostek aromatycznych pochodzących od kwasu tereftalowego i alifatycznych od kwasu adypinowego na właściwości fizyczno-chemiczne polioli i wytworzonych z nich pian poliuretanowo-poliizocyanurowych. Z przeprowadzonych badań wynika, że poliiole zawierające w składzie tylko jednostki tereftalowe wykazują zwiększenie lepkości w czasie sezonowania, ostatecznie po 7 dniach przybierając maziastą postać. Wprowadzanie jednostek alifatycznych obniża lepkość i poprawia stabilność polioliu w czasie.

Uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że wraz ze zwiększaniem liczby jednostek tereftalowych w strukturze polioliu wzrasta odporność na ogień badanych pian<sup>38)</sup>.

Przeprowadzone badania pozwalają oszacować optymalny stosunek jednostek tereftalowych do adypinowych w strukturze polioliu, który umożliwi jego praktyczne wykorzystanie przemysłowe, czyli zapewni wymaganą lepkość aplikacyjną oraz polepszoną odporność na ogień. Dodatkową korzyścią ekonomiczną jest zmniejszenie ilości środków uniepalniających stosowanych w takich procesach.

Szpecially istotne jest znaczenie ekologiczne, ze względu na możliwość zagospodarowania recyklatu PET w ramach recyklingu chemicznego.

Badania zostały sfinansowane przez firmę Lerg SA, Pustków Osiedle 59D, 39-206.

Otrzymano: 15-10-2024

Zrecenzowano: 24-10-2024

Zaakceptowano: 17-12-2024

Opublikowano: 24-01-2025

## LITERATURA

- [1] K. Salasinska, M. Borucka, M. Leszczyńska, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017, **130**, 131.
- [2] H. Yang, H. Liu, Y. Jiang, M. Chen, C. Wan, *Polymers* 2019, **11**, 668.
- [3] M. Gao, J.F. Li, X. Zhou, *Polym. Compos.* 2019, **40**, 1274.
- [4] J. Czech-Polak, R. Oliwa, M. Oleksy, G. Budzik, *Polimery* 2018, **63**, 115.
- [5] S. Bhojate, M. Ionescu, P.K. Kahol, J. Chen, S.R. Mishra, R.K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.* 2018, **135**, 46224.
- [6] I. Vitkauskienė, R. Makuska, U. Strina, U. Cabulis, *Mater. Sci.* 2011, **17**, nr 3, 249.
- [7] A. Prociak, M. Kurańska, M. Osiewicz, M. Auguścik, J. Ryszkowska, S. Michałowski, D. Bradło, W. Żukowski, *Przem. Chem.* 2016, **95**, nr 10, 2042.
- [8] M. Gunther, A. Lorenzetti, B. Scharel, *Polymers* 2018, **10**, 1166.
- [9] E. Dominguez-Rosado, J.J. Liggat, C.E. Snape, B. Eling, J. Pichtel, *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **78**, 1.
- [10] M.F. Sonnenschein, *Polyurethanes. Science, technology, markets, and trend*, Wiley, Hoboken 2015.
- [11] R. Evtimova, Y. Lozeva, K.H. Schmidt, *Technische Hochschule Wildau* 2003, **8**, 19.
- [12] A. Paberza, A. Fridrihsone-Girone, A. Abolins, U. Cabulis, *Polimery* 2015, **60**, 527.
- [13] M.N. Dieu, L. Kyunghan, N.T.H. Linh, L. Jinseok, *Polym. Degrad. Stab.* 2022, **205**, 110147.
- [14] S. Tana, T. Abraham, D. Ferenceb, C.W. Macosko, *Polymers* 2011, **52**, 2840.
- [15] W. Tarnawski, M. Tokarski, W. Czernecka, *Polimery* 2023, **68**, 337.
- [16] I. Vitkauskienė, R. Makuska, U. Stirna, *J. Cell. Plast.* 2011, **47**, 467.
- [17] Y. Yuan, W. Lin, Y. Xiao, B. Yu, W. Wang, *Molecules* 2023, **28**, 7549.
- [18] S.A. Omer, S.B. Riffat, G. Qiu, *Build. Serv. Eng. Res. Technol.* 2007, **28**, 275.
- [19] N.E. Marcovich, M. Kurańska, A. Prociak, E. Malewska, S. Bujok, *Polym. Int.* 2017, **66**, 1522.
- [20] N.E. Marcovich, M. Kurańska, A. Prociak, E. Malewska, K. Kulpa, *Ind. Crops Prod.* 2017, **102**, 88.
- [21] A. Prociak, L. Szczepkowski, J. Ryszkowska, M. Kurańska, M. Auguścik, E. Malewska, M. Gloc, *J. Environ. Polym. Degrad.* 2019, **27**, 2360.
- [22] S.H. Kim, B.K. Kim, H. Lim, *Macromol. Res.* 2008, **16**, 467.
- [23] P.L. De Hoyos Martinez, S.B. Mendez, E.C. Martinez, D. Wang, *Polymers* 2024, **16**, 258.
- [24] A. Hejna, M. Kirpluks, P. Kosmela, *Ind. Crops Prod.* 2017, **102**, 113.
- [25] Ł. Piszczyk, M. Strankowski, M. Danowska, A. Hejna, J.T. Haponiuk, *Eur. Polym. J.* 2014, **57**, 143.
- [26] S. Gaidukovs, G. Gaidukova, A. Ivdrė, U. Cubulis, *J. Renew. Mater.* 2018, **6**, nr 7, 755.
- [27] PN-EN ISO 3219:2000, *Tworzywa sztuczne. Polimery/żywyce w stanie ciekłym lub jako emulsje albo dyspersje. Oznaczanie lepkości za pomocą wiskozymetru rotacyjnego przy określonej szybkości ścinania.*
- [28] PN-EN ISO 2114:2005, *Tworzywa sztuczne (żywyce poliestrowe) oraz farby i lakiery (substancje błonotwórcze). Oznaczenie częściowej liczby kwasowej i całkowitej liczby kwasowej.*
- [29] PN-EN ISO 2554:2001, *Tworzywa sztuczne. Nienasycone żywyce poliestrowe. Oznaczanie liczby hydroksylowej.*
- [30] PN-EN ISO 3675:2004, *Ropa naftowa i ciekłe przetwory naftowe. Laboratoryjne oznaczanie gęstości. Metoda z areometrem.*
- [31] PN ISO 760:2001, *Oznaczanie wody. Metoda Karla Fischera (Metoda ogólna).*
- [32] ISO 13885-1:2022-02, *Chromatografia żelowa (GPC). Cz. 1. Tetrahydrofuran (THF) jako eluent.*
- [33] PN-EN ISO 4589-2:2017-06, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie zapalności metodą wskaźnika tlenowego. Cz. 2. Badanie w temperaturze pokojowej.*
- [34] PN-EN ISO 11925-1:2020-01, *Badania reakcji na ogień. Zapalność wyrobów poddawanych bezpośredniemu działaniu płomienia. Cz. 2. Badania przy działaniu pojedynczego płomienia.*
- [35] PN-EN 12667:2002, *Właściwości cieplne materiałów i wyrobów budowlanych. Określanie oporu cieplnego metodami osłoniętej płyty grzejnej i czujnika strumienia cieplnego. Wyroby o dużym i średnim oporze cieplnym.*
- [36] S. Hamilton, J. Semlyen, D. Haddleton, *Polymer* 1998, **39**, 3241.
- [37] K. Mizera, M. Celiński, K. Sałasińska, M. Kurańska, S. Michałowski, P. Kozikowski, A. Gajek, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 9, 940.
- [38] I. Vitkauskienė, *Chemical recycling of polyurethane-polyisocyanurate foams based on poly(ethylene terephthalate) waste*, Summary of doctoral dissertation, Vilnius University, 2011.