

Morfologia, właściwości mechaniczne i termiczne elastycznych pianek poliuretanowych modyfikowanych glinokrzemianami warstwowymi

Łukasz Piszczyk^{1), *)}, Aleksander Hejna¹⁾, Krzysztof Formela¹⁾,
Magdalena Danowska²⁾, Michał Strankowski¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.783](https://doi.org/10.14314/polimery.2014.783)

Streszczenie: Wytwarzane z udziałem poligliceryny elastyczne pianki poliuretanowe modyfikowano za pomocą montmorylonitu sodowego (bentonitu, MMT), mieszaniny bentonitu i bezhalogenowego fosforoorganicznego związku zmniejszającego palność (Fyrol PNX) oraz, stanowiącego napełniacz hybrydowy, bentonitu modyfikowanego wykorzystywanym uniepalniaczem. Badano mikrostrukturę, właściwości mechaniczne i termiczne modyfikowanych pianek poliuretanowych. Stwierdzono, że dodatek napełniaczy powoduje zwiększenie gęstości pozornej pianek oraz jej wytrzymałości na ściskanie. Modyfikacja elastycznych pianek mieszaniną montmorylonitu z fosforoorganicznym związkiem zmniejszającym palność a także modyfikacja napełniaczem hybrydowym wpłynęła na podwyższenie temperatury zeszklenia otrzymanych pianek. Stabilność termiczna materiałów poliuretanowych modyfikowanych montmorylonitem lub napełniaczem hybrydowym była większa niż stabilność niemodyfikowanej pianki referencyjnej.

Słowa kluczowe: elastyczne pianki poliuretanowe, modyfikacja, glinokrzemiany warstwowe, właściwości mechaniczne i termiczne pianek PUR.

Morphology, mechanical and thermal properties of flexible polyurethane foams modified with layered aluminosilicates

Abstract: Flexible polyurethane foams containing polyglycerol were modified with sodium montmorillonite (bentonite, MMT), a mixture of bentonite and halogen-free organic phosphorus flame retardant (Fyrol PNX). Moreover, application of hybrid filler, consisting of bentonite modified with flame retardant was attempted. The microstructure, mechanical and thermal properties as well as flammability of the modified polyurethane foams were characterized. The composite foams have increased apparent density and compressive strength compared to the non-modified foam. The modification of flexible foams with the mixture of bentonite and organic phosphorus flame retardant as well as using the hybrid filler resulted in an increased glass transition temperature of the foams. Also, the thermal stability of polyurethane foams modified with montmorillonite or hybrid filler was better than that of non-modified reference foam.

Keywords: flexible polyurethane foams, modification, layered aluminosilicates, mechanical and thermal properties of PUR foams.

Na rosnące zainteresowanie oraz powszechność wykorzystania materiałów poliuretanowych w różnych gałęziach przemysłu wpływa różnorodność metod ich przetwórstwa oraz właściwości użytkowych, które można dowolnie kształtować, np. w wyniku zmiany struktury

chemicznej poliuretanu lub dodatku modyfikatorów. Prowadzone obecnie prace badawcze nad tą grupą materiałów polimerowych obejmują m.in. poszukiwanie nowych modyfikatorów umożliwiających poprawę właściwości otrzymanych produktów, przy nieznacznym nakładach finansowych (zastosowanie małych ilości modyfikatora lub jego niska cena). Duże nadzieje na rozwój tej dziedziny badań pokłada się w zastosowaniu nanonapełniaczy, w tym głównie glinokrzemianów.

Dodatek do poliuretanów nanonapełniaczy glinokrzemianowych wpływa na poprawę szeregu ich właściwości użytkowych – zwiększa wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga i wydłużenia przy zerwaniu

¹⁾ Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk-Wrzeszcz.

²⁾ Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Katedra Fizyki Ciała Stałego, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk-Wrzeszcz.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: lukpiscz@pg.gda.pl

[1–3]. Badania własne wykazały, że modyfikacja sztywnych pianek poliuretanowych dodatkiem 6 % mas. glinokrzemianu warstwowego poprawia wytrzymałość na ściskanie o 76 % [4]. Wprowadzenie nanonapełniaczy glinokrzemianowych powoduje również polepszenie właściwości barierowych poliuretanu. Przykładowo, dodatek 4 % mas. glinokrzemianu dwukrotnie zmniejsza przepuszczalność tlenu przez folie poliuretanowe [5]. Z kolei przepuszczalność wody i dichlorometanu zmniejsza się wraz ze zwiększaniem udziału glinokrzemianów w materiale folii poliuretanowych [6]. Nawet niewielka zawartość takiego napełniacza poprawia stabilność termiczną wytworzonego kompozytu polimerowego – warstwy glinokrzemianu działają jak izolacja cieplna i dzięki „efektowi labiryntu” stanowią barierę dla lotnych produktów rozkładu termicznego polimeru [7–12]. Dodatek glinokrzemianu nieprzekraczający 10 % mas. może spowodować wzrost temperatury początku degradacji poliuretanu o ponad 15 °C [3, 5, 11, 13–19]. Obecność glinokrzemianów w kompozytach poliuretanowych zmniejsza także ich kapliwość i szybkość spalania [1, 8, 20, 21]. Dodatek warstwowych krzemianów do poliuretanów nie wystarcza jednak do uzyskania materiałów, klasyfikowanych jako niepalne w teście pionowego spalania UL 94. Próbkę PUR modyfikowaną wyłącznie glinokrzemianami spalały się całkowicie [1, 15, 21, 22], co uniemożliwiało przypisanie im klasy palności. Dopiero dodanie konwencjonalnego uniepalniacza, takiego jak polifosforan melaminy czy wodorotlenek magnezu, dzięki efektowi synergizmu pozwoliło na otrzymanie materiałów poliuretanowych o klasie palności V0, V1 lub V2.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu dodatku montmorylonitu sodowego (bentonitu), mieszaniny bentonitu i bezhalogenowego fosforoorganicznego związku zmniejszającego palność (Fyrol PNX) na stabilność termiczną i palność, a także strukturę i właściwości mechaniczne elastycznych pianek poliuretanowych. Bentonit i Fyrol PNX dodawano jako samodzielne modyfikatory lub jako napełniacz hybrydowy (bentonit modyfikowany za pomocą Fyrol PNX).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Elastyczne pianki poliuretanowe otrzymywano z polieterolu o nazwie handlowej Rokopol F3000 (liczba hydroksylowa 56 mg KOH/g, PCC Rokita S.A., Polska), poligliceryny (liczba hydroksylowa 180 mg KOH/g, Eco Innova Sp. z o.o., Polska), technicznego poliizocyjanianu (pMDI, Zakłady Chemiczne ZACHEM, Polska) oraz metylenodifenylo-4,4'-diizocyjanianu (MDI, Suprasec, Polska), o zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych, odpowiednio, 30 i 32 %. Katalizatorami w procesie były: 33-proc. roztwór 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu w glikolu etylenowym (DABCO 33LV) oraz 2-etylokapro-

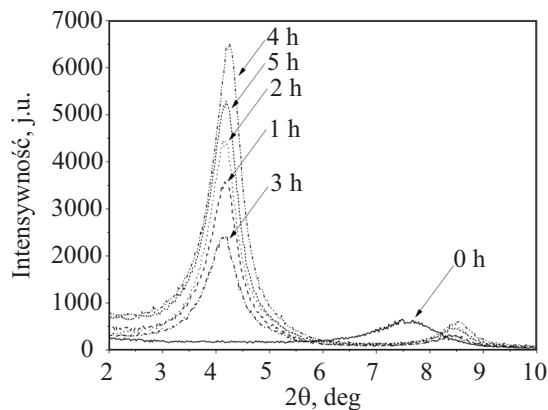
nian cyny(II) (Sigma-Aldrich, Polska). Jako stabilizatora struktury pianek użyto silikonowego środka powierzchniowo czynnego NIAKX Silicone SR-393 (Momentive Performance Materials Inc., Czechy). Zastosowano również porofor w postaci wody destylowanej i *n*-pentanu. W charakterze modyfikatorów pianek poliuretanowych wykorzystano montmorylonit sodowy – Bentonit, o zawartości MMT Na⁺ równej 75 % (MMT, Zakłady Górniczo-Metalowe Zębice, Polska) oraz fosforoorganiczną substancję w postaci cieczy zmniejszającą palność, o nazwie handlowej Fyrol PNX (ICL Industrial Products, Izrael), o zawartości fosforu 19 % mas.

Otrzymywanie pianek

Elastyczne pianki poliuretanowe wytwarzano w skali laboratoryjnej metodą jednostopniową z układu dwuskładnikowego, przy stosunku równoważnikowym grup NCO do OH równym 0,9:1. Składnik A otrzymano w wyniku dokładnego wymieszania Rokopolu F3000 i poligliceryny w stosunku masowym 4:1, środka powierzchniowo czynnego, katalizatorów, poroforu oraz – w przypadku pianek modyfikowanych – odpowiedniej ilości modyfikatora. Składnik B stanowił mieszaninę MDI i pMDI w stosunku masowym 4:1. Składniki A i B mieszano i wlewano do uprzednio nagrzonej do temp. 60 °C, zamykanej metalowej formy o wymiarach 147 mm × 105 mm × 19 mm. Elastyczne pianki poliuretanowe po uformowaniu termostatowano w ciągu 24 h w temp. 60 °C, a następnie kondycjonowano w temperaturze pokojowej przez co najmniej 24 h.

W celu modyfikacji układów piankowych do mieszaniny polioliowej (składnik A) dodawano glinokrzemianu (MMT), kompozycji MMT z Fyrolem PNX (PNX/MMT) lub przygotowanego wcześniej napełniacza hybrydowego.

Napełniacz hybrydowy otrzymywano z mieszaniny MMT i fosforoorganicznego związku zmniejszającego palność, w stosunku masowym 2:1, poddanej homogenizacji za pomocą ultradźwięków w temp. 50 °C. Optymal-



Rys. 1. Dyfraktogramy napełniaczy hybrydowych PNX/MMT otrzymanych w różnym czasie homogenizacji

Fig. 1. Diffractograms of PNX/MMT hybrid fillers prepared using different homogenization times



ny czas homogenizacji wyznaczono na podstawie badań XRD (rys. 1).

Tabela 1. Rodzaje modyfikowanych elastycznych pianek PUR
T a b l e 1. Methods of modification of the flexible PUR foams

Próbka	Zastosowany układ modyfikujący	Zawartość glinokrzemianu, % mas.	Zawartość uniepalniacza, % mas.
P ₁	—	0,0	0,0
P ₂	bentonit (MMT)	5,0	0,0
P ₃	bentonit (MMT)	10,0	0,0
P ₄	bentonit (MMT)	15,0	0,0
P ₅	bentonit + Fyrol PNX (PNX/MMT)	2,5	2,5
P ₆	bentonit + Fyrol PNX (PNX/MMT)	5,0	5,0
P ₇	bentonit + Fyrol PNX (PNX/MMT)	7,5	7,5
P ₈	napełniacz hybrydowy*)	3,3	1,7
P ₉	napełniacz hybrydowy*)	6,7	3,3
P ₁₀	napełniacz hybrydowy*)	10,0	5,0

*) Bentonit modyfikowany uniepalniaczem Fyrol PNX.

*) Bentonite modified with flame retardant Fyrol PNX.

W tabeli 1 przedstawiono rodzaj oraz ilość modyfikatorów zastosowanych do otrzymania elastycznych pianek poliuretanowych.

Metodyka badań

Wpływ czasu modyfikacji na odległość międzypłaszczyznową w MMT analizowano na podstawie pomiarów metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), przy użyciu dyfraktometru Bragg'a-Brentano X'PER PHILIPS. Próbki skanowano w zakresie kątów $2\theta = 0,5–55^\circ$, z prędkością $0,25^\circ/s$, zastosowano źródło promieniowania (40 kV, 30 mA) $CuK\alpha_1$ ($\lambda = 0,1546$ nm).

Gęstość pozorną pianek wyznaczano zgodnie z PN-EN ISO 845. Masę próbek określano za pomocą elektronicznej wagi analitycznej z dokładnością do 0,1 mg, a objętość — w wyniku zwymiarowania prostopadłościennych próbek przy użyciu suwmiarki, z dokładnością 0,1 mm.

Budowę chemiczną otrzymanych pianek PUR potwierdzano metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), stosując spektrometr Nicolet 8700 firmy Thermo Electron Corporation.

Mikrostrukturę pianek charakteryzowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), z wykorzystaniem mikroskopu Quanta FEG 250 firmy FEI, przy napięciu przyspieszającym 10 kV. Otrzymane obrazy SEM analizowano pod względem wielkości porów, z zastosowaniem oprogramowania komputerowego ImageJ.

Wytrzymałość na rozciąganie oceniano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020, wg normy PN-EN ISO 1798. Badano próbki w kształcie beleczek o wymiarach 10 mm × 12 mm × 90 mm. Prędkość rozciągania wynosiła 50 mm/min.

Wytrzymałość na ściskanie wyznaczano za pomocą maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell Z020, zgodnie z normą ISO 844, do 40 % odkształcenia próbki. Prędkość odkształcenia wynosiła 10 mm/min.

Właściwości lepkosprężyste określano metodą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA), z wykorzystaniem aparatu DMA Q800 TA Instruments. Próbki o wymiarach 40 mm × 10 mm × 3 mm badano w trybie jednoosiowego zginania, w temperaturze z zakresu $-90–20^\circ C$, z szybkością ogrzewania $3^\circ C/min$ i częstotliwością 1 Hz.

Stabilność termiczną oceniano za pomocą aparatu NETZSCH TG 209 F3 „Tarsus”. Próbki o masie 5 mg ogrzewano w tyglu ceramicznym (Al_2O_3) w atmosferze azotu, w temperaturze z zakresu $50–600^\circ C$, z szybkością $20^\circ C/min$.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyka napełniacza hybrydowego

Zarejestrowane dyfraktogramy, niepoddanego oraz poddanego homogenizacji, napełniacza hybrydowego świadczą o zmianie odległości międzypłaszczyznowej w glinokrzemianie, zależnej od czasu homogenizacji. Zaobserwowano, że godzinna homogenizacja wpływa na zwiększenie odległości międzypłaszczyznowej MMT z 1,18 nm do 2,11 nm. Dłuższe homogenizowanie układu PNX/MMT nie spowodowało już istotnych zmian w odległości bazowej. Potwierdza to, że w wyniku homogenizacji nastąpiła interkalacja płytek glinokrzemianu i wprowadzenie między warstwy MMT cząstek uniepalniacza Fyrol PNX.

Statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne kompozytów PUR

Gęstość pozorną spienionych tworzyw poliuretanowych jest jedną z najważniejszych cech determinujących właściwości mechaniczne pianek (tabela 2). Gęstość pozorną rośnie wraz z udziałem napełniacza — dodatek 5 % mas. MMT zwiększa gęstość pozorną pianki o 1,1 %, a dodatek 15 % mas. — o 13,8 %. Dodanie do układu uniepalniacza Fyrol PNX wpływa na wzrost gęstości pozornej otrzymanych pianek PUR. Pianka zawierająca taką samą ilość MMT jak pianka P₂, a dodatkowo jeszcze 5 % mas. uniepalniacza fosforowego, ma gęstość aż o 10 % większą. W wypadku modyfikacji pianek napełniaczem hybrydowym nastąpiło zmniejszenie ich gęstości pozornej w porównaniu z gęstością próbek napełnianych czystym, niemodyfikowanym MMT.

Wzrostowi gęstości pozornej pianek modyfikowanych samym bentonitem (próbka P₄ — o ok. 13 %) towa-

T a b e l a 2. Gęstość pozorna oraz wytrzymałość na ściskanie i rozciąganie wytworzonych pianek PUR

T a b l e 2. Apparent density, compressive and tensile strength of the obtained PUR foams

Próbka	Gęstość kg/m ³	Wytrzymałość na ściskanie, kPa				Wytrzymałość na rozciąganie, kPa			Wydłużenie przy zerwaniu, %
		$\sigma_{10\%}$	$\sigma_{20\%}$	$\sigma_{30\%}$	$\sigma_{40\%}$	$\sigma_{50\%}$	$\sigma_{100\%}$	$\sigma_{maks.}$	
P ₁	189	14	27	32	38	36	75	107	136
P ₂	191	20	29	33	38	36	86	111	126
P ₃	210	14	31	37	45	48	–	101	99
P ₄	215	25	34	44	50	56	–	91	94
P ₅	187	12	29	41	55	22	48	91	159
P ₆	201	18	32	46	60	49	87	99	124
P ₇	214	24	38	47	58	48	97	111	120
P ₈	190	9	20	27	32	43	82	97	116
P ₉	193	10	21	27	34	45	84	114	123
P ₁₀	196	14	27	32	35	38	86	112	122

rzyszy poprawa wytrzymałości na ściskanie (o ok. 32 %), a jednocześnie pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu.

W odniesieniu do pianek modyfikowanych mieszaniną PNX/MMT wraz ze zwiększaniem się gęstości pozornej kompozytów obserwowano równomierne polepszenie ich wytrzymałości zarówno na ściskanie, jak i rozciąganie.

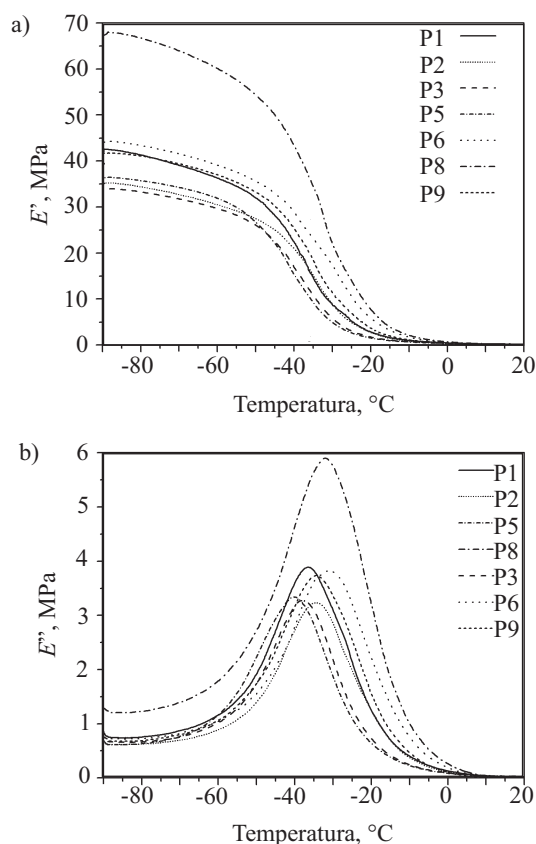
Pianki PUR z udziałem napełniacza hybrydowego wykazywały wzrost gęstości pozornej i towarzyszące temu zwiększenie wytrzymałości – mniejszej jednak niż wytrzymałość pianki nienapełnionej.

T a b e l a 3. Wartości modułu sprężystości (E') w różnej temperaturze oraz wartość temperatury zeszklenia (T_g) wybranych próbek wytworzonych pianek PURT a b l e 3. Values of E' modulus at different temperatures and glass transition temperature (T_g) of the selected samples of obtained PUR foams

Próbka	T_g , °C	Temperatura, °C								
		-80	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0
		Moduł sprężystości E' , MPa								
P ₁	-36	41	39	36	32	22	9	2,9	1,0	0,5
P ₂	-35	34	33	31	27	21	9	2,8	0,9	0,3
P ₃	-38	33	32	30	26	17	6	1,8	0,7	0,4
P ₅	-40	36	34	32	27	15	5	1,6	0,7	0,4
P ₆	-31	43	42	39	36	29	17	5,9	1,7	0,6
P ₈	-32	67	64	60	54	43	22	7,8	2,1	0,7
P ₉	-34	41	40	37	33	25	11	3,8	1,1	0,5

W tabeli 3 oraz na rys. 2 przedstawiono wyniki analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych wybranych pianek PUR. Modyfikacja układu P₁ przy użyciu 5 % mas. MMT nie spowodowała istotnych zmian modułu sprężystości (E') powyżej temperatury

zeszklenia (T_g), w przypadku 10 % mas. dodatku zaobserwowano natomiast niewielkie zmniejszenie E' w tym zakresie temperatury. W przypadku zastosowania napełniacza hybrydowego kierunek zmian był analogiczny: 5 % mas. dodatku wpłynęło na zwiększenie modułu sprężystości powyżej T_g , natomiast udział 10 % mas. napełniacza hybrydowego spowodował zmniejszenie



Rys. 2. Zależność: a) modułu sprężystości (E') oraz b) modułu stratności (E'') uzyskanych pianek PUR w funkcji temperatury
Fig. 2. Temperature dependence of a) elastic modulus (E') and b) loss modulus (E'') for the prepared PUR foams

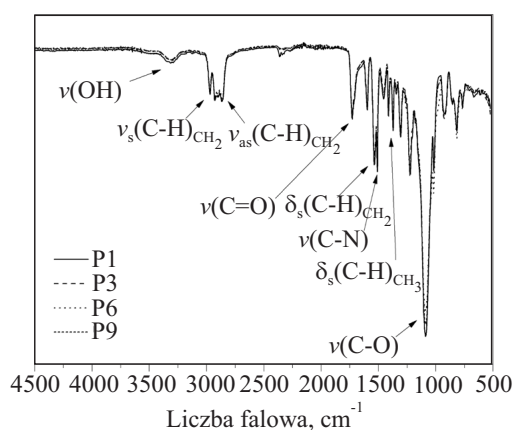
wartości E' . Efekt polegający na początkowym wzroście modułu E' materiału polimerowego wraz z większą zawartością glinokrzemianu i następnym jego zmniejszeniu, towarzyszącemu większemu udziałowi modyfikatora, zaobserwowany również w [23], jest spowodowany aglomeracją cząstek nanonapełniacza. Wzmocnienie mechaniczne obserwuje się w przypadku kompozytów z małą zawartością nanonapełniaczy, zwykle wynoszącą 3–5 % mas. [24]. Większe wartości modułu sprężystości kompozytu z udziałem napełniacza hybrydowego wynikają z modyfikacji MMT za pomocą Fyrolu PNx, dzięki której zwiększyła się odległość międzypłaszczyznowa MMT, co z kolei pozwoliło na lepszą dyspersję glinokrzemianu w matrycy poliuretanowej. Taką zależność modułu sprężystości od dyspersji glinokrzemianu w matrycy polimerowej opisano w [25, 26].

Dodatek do pianki 5 % mas. mieszaniny PNx/MMT wpłynął na zmniejszenie wartości E' powyżej temperatury zeszklenia, w porównaniu z E' pianki zawierającej tylko MMT. Dowodzi to lepszej dyspersji MMT w matrycy poliuretanowej (w układzie z PNx), która uległa częściowej plastyfikacji za pomocą uniepalniacza fosforanowego. Dodatek 10 % mas. mieszaniny PNx/MMT wyraźnie zwiększył wartość E' powyżej zakresu T_g . Istotny wzrost modułu sprężystości kompozytu z 10 % mas. dodatkiem mieszaniny PNx/MMT świadczy o tym, że obecność MMT w matrycy poliuretanowej ma większy wpływ na moduł sprężystości modyfikowanych elastycznych pianek poliuretanowych niż obecność Fyrolu PNx.

Wyznaczono również temperaturę zeszklenia wytworzonych kompozytów jako maksimum pików na krzywej zależności temperaturowej modułu stratności E'' (tabela 3). Zmiany wartości temperatury zeszklenia odpowiadają zmianom modułu sprężystości. Dodatek MMT w ilości 5 % mas. powoduje wzrost temperatury zeszklenia, natomiast 2-krotnie większa ilość glinokrzemianu skutkuje jej obniżeniem w stosunku do T_g pianki referencyjnej. W przypadku napełniacza hybrydowego zawartość zarówno 5, jak i 10 % mas. napełniacza podwyższa T_g w stosunku do temperatury zeszklenia pianki niemodyfikowanej, natomiast zastosowanie układu PNx/MMT (5 % mas.) wpływa na obniżenie a następnie wyraźny wzrost T_g , wynikający z lepszej dyspersji MMT w matrycy poliuretanowej.

Spektroskopia w podczerwieni (FT-IR)

Rysunek 3 przedstawia widma FT-IR wytworzonych pianek PUR. Pasma absorpcyjne przy $\nu = 1089 \text{ cm}^{-1}$ pochodzi od wiązań δ w grupie C-O. Przy $\nu = 1308 \text{ cm}^{-1}$ występuje sygnał przypisany drganiom zginającym grup CH_3 . Pasma 1510 cm^{-1} pochodzi od drgań charakterystycznych dla wiązań C-N w grupach uretanowych, a sygnał $\nu = 1537 \text{ cm}^{-1}$ odpowiada drganiom zginającym wiązań C-H w grupach CH_2 łańcuchów alifatycznych, tym samym grupom można przypisać pasma drgań rozciągających przy $\nu = 2870$ i 2970 cm^{-1} . W zakresie



Rys. 3. Widma FT-IR otrzymanych pianek poliuretanowych
Fig. 3. FT-IR spectra of the prepared polyurethane foams

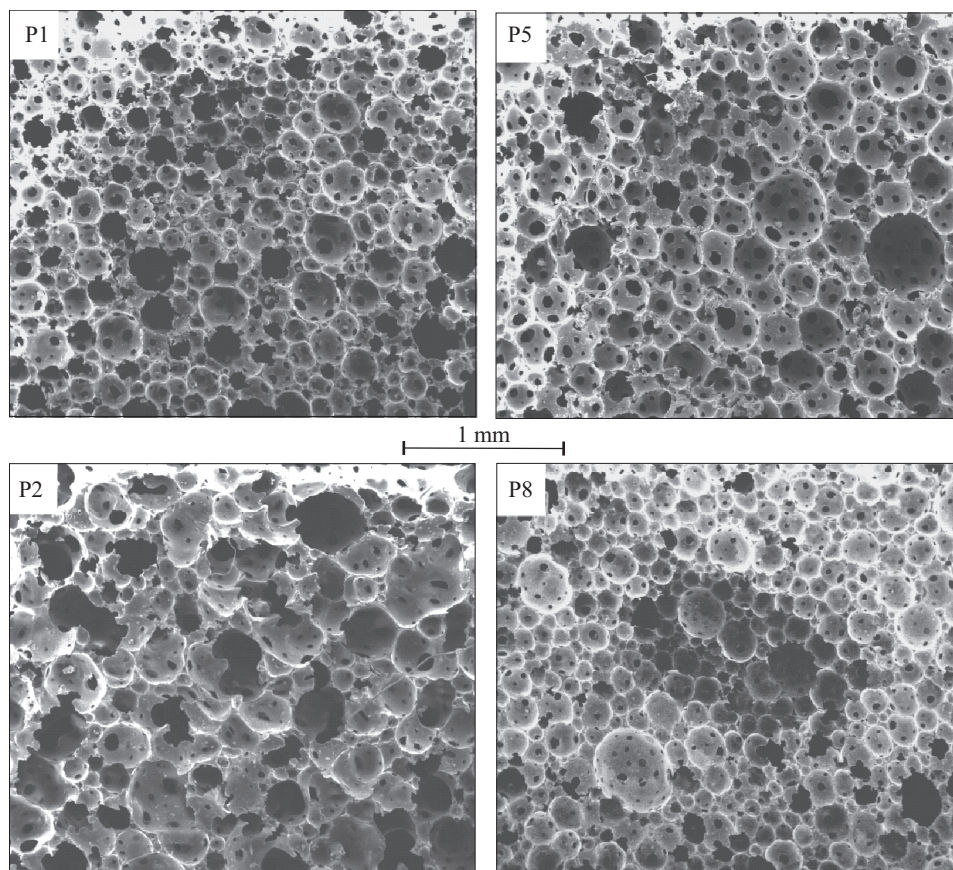
$3301\text{--}3313 \text{ cm}^{-1}$ występuje sygnał potwierdzający obecność grup hydroksylowych, wynikających ze stosunku grup izocyjanianowych do grup hydroksylowych, wynoszącym 0,9:1.

Z analizy widm FT-IR wynika, że użyte do modyfikacji pianek PUR napełniacze nie wpływają w istotnym stopniu na zmianę struktury chemicznej otrzymanych kompozytów, co świadczy o występowaniu jedynie fizycznych oddziaływań pomiędzy matrycą a zastosowanym modyfikatorem.

Mikrostruktura

Strukturę komórkową wytworzonych elastycznych pianek poliuretanowych oceniano na podstawie zdjęć wykonanych techniką SEM (rys. 4). Rysunek 5 przedstawia rozkład średnicy porów a tabela 4 — średnie wartości pól przekrojów oraz średnic porów w strukturze wytwarzanych pianek PUR w zależności od stosowanego modyfikatora. Dodatek napełniacza do matrycy poliuretanowej powoduje zmniejszenie porów obecnych w strukturze pianki referencyjnej. Nanometryczne cząstki warstwowego glinokrzemianu pełnią rolę zarodków nukleacji tworzących się komórek, co wpływa na powstawanie większej ich liczby. Ponadto glinokrzemiany zwiększają lepkość mieszaniny reakcyjnej, co hamuje zjawisko koalescencji powstających pęcherzyków gazu [27]. Udział porów o średnicach do $10 \mu\text{m}$ jest, w przypadku pianek modyfikowanych montmorylonitem sodowym lub napełniaczem hybrydowym, odpowiednio, o 6,6 i 4,5 % większy niż w próbce niemodyfikowanej. W piankach modyfikowanych zmniejsza się natomiast zawartość porów o średnicach $10\text{--}50 \mu\text{m}$ i jest, odpowiednio, o 3,5 oraz o 3,4 % mniejsza niż w przypadku próbki P₁. W piankach modyfikowanych mieszaniną PNx/MMT rozmiary porów są większe niż w próbce referencyjnej, ponieważ stosowany uniepalniacz fosforanowy plastyfikuje elastyczną matrycę poliuretanową, utrudniając wzrost stabilnej struktury. Dodatek Fyrolu PNx powoduje, że udział porów o średnicach do $10 \mu\text{m}$ w piance P₅





Rys. 4. Zdjęcia SEM struktury komórkowej pianki referencyjnej P₁ oraz pianek modyfikowanych P₂, P₅, P₈ (oznaczenia próbek jak w tabeli 1)

Fig. 4. SEM images of cellular structure of the non-modified foam P₁ (reference sample) and modified foams P₂, P₅, P₈ (sample designations as in Table 1)

jest o 5,6 % mniejszy niż w piance P₂ (modyfikowanej 5 % mas. MMT), natomiast różnica w zawartości porów o rozmiarach 10–50 μm wynosi 3 %.

Tabela 4. Średnie wartości pól przekrojów oraz średnic porów w strukturze wytworzonych pianek PUR

Table 4. Average cross-sectional areas and diameters of cells in the structure of the prepared PUR foams

Próbka	Pole przekroju porów, μm ²	Średnica porów, μm
P ₁	400 ± 35	11 ± 3
P ₂	246 ± 18	8 ± 2
P ₅	452 ± 28	11 ± 2
P ₈	283 ± 22	9 ± 2

Właściwości termiczne

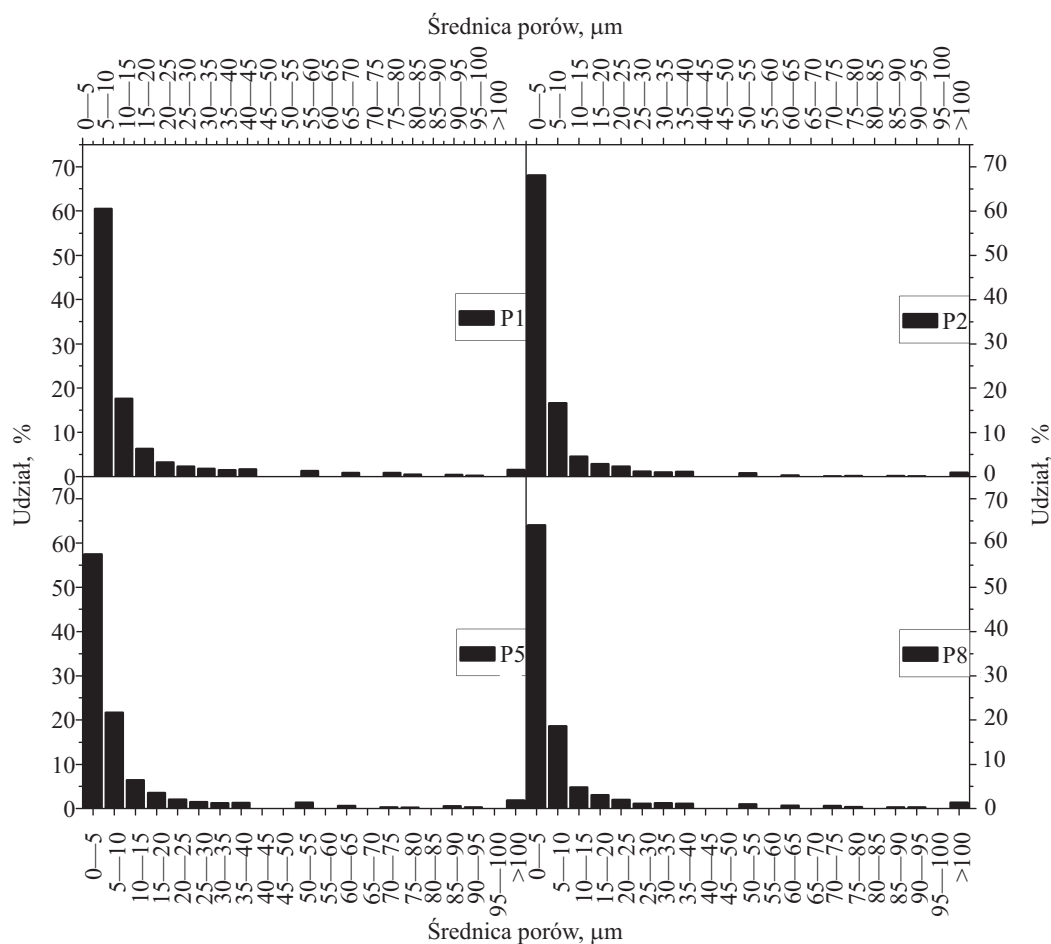
Tabele 5 i 6 oraz rys. 6–8 przedstawiają wyniki analizy termogravimetrycznej wytworzonych pianek poliuretanowych. Zastosowane modyfikacje wpływają na poprawę właściwości termicznych badanych pianek. Najskuteczniejszym modyfikatorem okazał się napełniacz hybrydowy wprowadzony w ilości 5 % mas., który podnosi początkową temperaturę degradacji ter-

micznej ($T_2\%$) o 30 °C w porównaniu z $T_2\%$ pianki referencyjnej (tabela 5). W badanym zakresie początkowa temperatura degradacji elastycznych pianek poliuretanowych maleje wraz ze wzrostem ilości stosowanego

Tabela 5. Wartości temperatury odpowiadające ubytkowi 2, 5, 10 i 50 % masy próbki oraz temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy wytworzonych pianek PUR

Table 5. Temperatures of 2, 5, 10 and 50 % mass loss and temperature at maximum mass loss rate of the prepared PUR foams

Próbka	Ubytek masy				$T_{maks.}, °C$
	$T_{2\%}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	
P ₁	248	280	310	395	398
P ₂	260	298	333	410	410
P ₃	253	295	325	410	410
P ₄	258	298	323	403	398
P ₅	260	303	330	408	408
P ₆	240	280	318	403	405
P ₇	230	260	308	403	403
P ₈	278	308	333	413	413
P ₉	268	303	328	410	410
P ₁₀	240	270	310	400	400



Rys. 5. Rozkład średnicy porów w strukturze wytworzonych pianek poliuretanowych

Fig. 5. Distribution of cell diameters in the structure of polyurethane foams

T a b e l a 6. Wyniki analizy termogravimetrycznej modyfikowanych elastycznych pianek poliuretanowych^{*)}T a b l e 6. Thermogravimetric analysis of the modified flexible polyurethane foams^{*)}

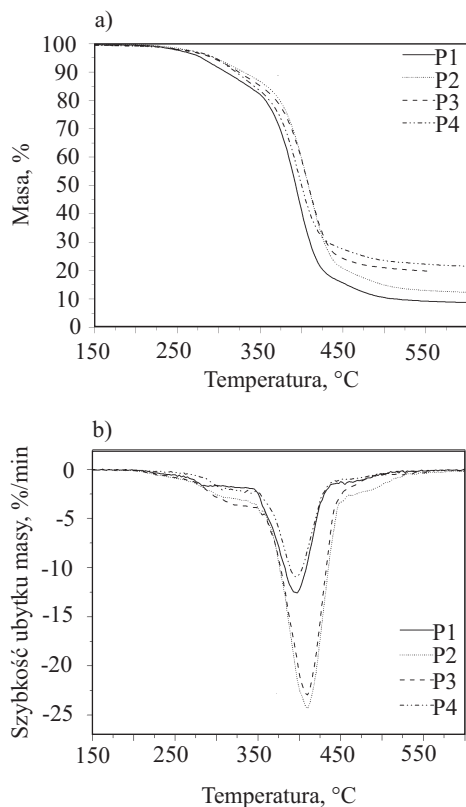
Próbka	ΔT , °C	Δm , %	T_p , °C	Próbka	ΔT , °C	Δm , %	T_p , °C
P ₁	150–250	1,9	–	P ₆	150–250	2,5	–
	250–350	15,7	–		250–350	17,0	350,0
	350–450	66,5	395,7		350–450	57,5	405,0
P ₂	150–250	1,5	–	P ₇	150–250	3,5	240,0
	250–350	11,7	–		250–350	16,6	340,0
	350–450	65,9	410,0		350–450	53,9	402,5
P ₃	150–250	1,4	–	P ₈	150–250	0,8	–
	250–350	12,9	–		250–350	13,9	337,5
	350–450	60,9	410,0		350–450	65,5	412,5
P ₄	150–250	1,3	–	P ₉	150–250	1,2	–
	250–350	14,8	–		250–350	15,5	340,0
	350–450	55,8	397,5		350–450	60,7	410,0
P ₅	150–250	1,7	–	P ₁₀	150–250	2,2	–
	250–350	14,5	–		250–350	18,6	330,0
	350–450	64,1	407,5		350–450	52,7	400,0

^{*)} ΔT – zakres temperatury rozkładu, Δm – ubytek masy próbki, T_p – pozycje pików na krzywych DTG.

^{*)} ΔT – decomposition temperature range, Δm – sample mass loss, T_p – peak positions obtained from DTG curves.

modyfikatora. W przypadku użycia MMT różnice te nie są duże (7 °C) i mogą być spowodowane niedostateczną

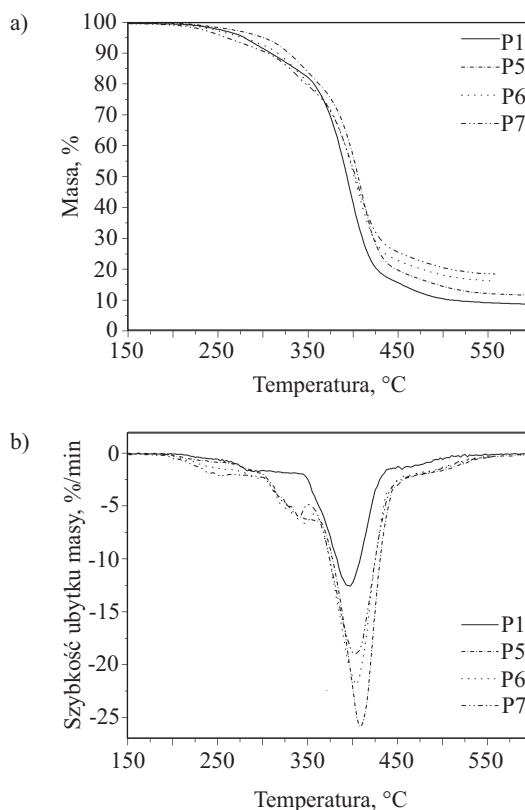
dyspersją nanonapełniacza, co potwierdzają również wyniki analizy DMA. Początkowa temperatura degrada-



Rys. 6. Wpływ zawartości MMT w otrzymanych piankach PUR na: a) ubytek masy oraz b) szybkość ubytku masy w zależności od temperatury

Fig. 6. Effect of MMT content in the PUR foams on: a) mass loss and b) mass loss rate as a function of temperature

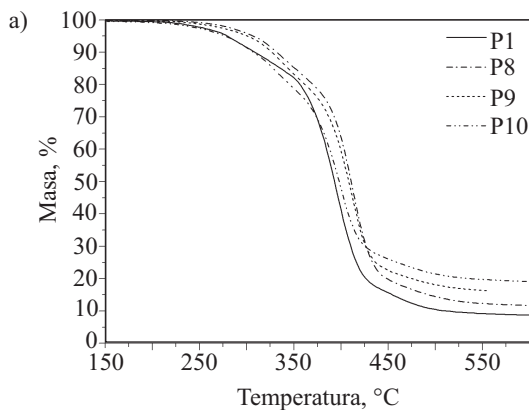
cji pianek modyfikowanych mieszaniną PNX/MMT lub napełniaczem hybrydowym również maleje wraz ze wzrostem ilości modyfikatora, w wyniku odparowania małowcząsteczkowych produktów degradacji fosforowego związku zmniejszającego palność (temperatura ubytku 1 i 5 % masy Fyrolu PNX wynosi, odpowiednio, 185 i 215 °C).



Rys. 7. Wpływ zawartości mieszaniny PNX/MMT w wytworzonych piankach PUR na: a) ubytek masy oraz b) szybkość ubytku masy w zależności od temperatury

Fig. 7. Effect of the content of PNX/MMT blend in the PUR foams on: a) mass loss and b) mass loss rate as a function of temperature

Udział uniepalniacza fosforanowego w układzie PNX/MMT, zastosowanym do modyfikacji pianek PUR, powoduje, że zaczynają one degradować w zakresie niższych wartości temperatury. W odniesieniu do pianek P₂ i P₆, zawierających taką samą ilość MMT i różniących się udziałem uniepalniacza, zauważono, że temperatura 2 % ubytku masy pianki P₂ jest wyższa o 20 °C niż T_{2%} pianki



Rys. 8. Wpływ zawartości napełniacza hybrydowego (MMT modyfikowany przy użyciu Fyrolu PNX) w wytworzonych piankach PUR na: a) ubytek masy oraz b) szybkość ubytku masy w zależności od temperatury

Fig. 8. Effect of the content of hybrid filler (MMT modified with Fyrol PNX) in the PUR foams on: a) mass loss and b) mass loss rate as a function of temperature

P_g , natomiast temperatura 5 % ubytku masy – o 18 °C. Pianki zawierające 5 % lub więcej Fyrolu PNX zaczynają degradować w temperaturze niższej niż niemodyfikowana pianka referencyjna, zarówno w przypadku zastosowania PNX/MMT, jak i napełniacza hybrydowego. Odparowanie małowcząstkowych produktów degradacji związku uniepalniającego powoduje mniejszy ubytek masy w wyższej temperaturze w piankach modyfikowanych napełniaczem hybrydowym niż w materiałach modyfikowanych za pomocą mieszaniny PNX/MMT. Podobne efekty zaobserwowano w [22].

PODSUMOWANIE

Modyfikowanie elastycznych pianek poliuretanowych za pomocą glinokrzemianów i uniepalniającego związku fosforoorganicznego powoduje zwiększenie gęstości kompozytów wraz ze wzrostem udziału napełniacza. Zastosowanie napełniacza hybrydowego (MMT modyfikowanego Fyrole PNX) wpływa w najmniejszym stopniu na zmianę gęstości pozornej pianek PUR.

Największą wytrzymałość na ściskanie, wśród badanych materiałów, wykazywały elastyczne pianki poliuretanowe modyfikowane MMT. Wprowadzenie do układów piankowych fosforoorganicznego związku zmniejszającego palność zwiększyło wartość wydłużenia przy zerwaniu, co wiąże się z efektem plastyfikacji matrycy poliuretanowej.

Obecność odpowiednio zdyspergowanego, w matrycy poliuretanowej, glinokrzemianu wpływa na zwiększenie modułu sprężystości w temperaturze wyższej niż T_g oraz podwyższenie temperatury zeszklenia otrzymanych pianek poliuretanowych. Dodatek do układu piankowego Fyrolu PNX poprawia dyspersję MMT w matrycy PUR, co wpływa na dalszy wzrost modułu sprężystości powyżej temperatury zeszklenia oraz podwyższenie T_g . Stwierdzono, że obecność MMT w piankach PUR w znacznie większym stopniu wpływa na moduł sprężystości oraz temperaturę zeszklenia elastycznych pianek poliuretanowych niż obecność Fyrolu PNX.

Stabilność termiczna modyfikowanych materiałów poliuretanowych była większa niż niemodyfikowanej pianki referencyjnej, z wyjątkiem układów zawierających 10 i 15 % mas. mieszaniny PNX/MMT w matrycy poliuretanowej.

LITERATURA

- [1] Morgan A.B., Wilkie C.A.: "Flame retardant polymer nanocomposites", John Wiley & Sons, Inc., New Jersey 2007.
- [2] Mondal P., Khakhar D.V.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103, 2802. <http://dx.doi.org/10.1002/app.24507>
- [3] Sarier N., Onder E.: *Thermochim. Acta* **2010**, 510, 113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.07.004>
- [4] Piszczyk Ł., Strankowski M., Danowska M., Haponiuk J.T.: *Eur. Polym. J.* **2012**, 48, 1726. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.07.001>
- [5] Chang J.H., Ukan Y.: *J. Polym. Sci., Part B* **2002**, 40, 670. <http://dx.doi.org/10.1002/polb.10124>
- [6] Tortora M., Gorrasi G., Vittoria V., Galli G.: *Polymer* **2002**, 43, 6147. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00556-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00556-6)
- [7] *Pat. USA* 4 447 491 (1984).
- [8] *Pat. USA* 4 582 866 (1986).
- [9] Chattopadhyay D.K., Webster D.C.: *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 1068. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>
- [10] Qin H., Su Q., Zhanga S., Zhao B.: *Polymer* **2003**, 44, 7533. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.014>
- [11] Choi W.J., Kim S.H., Kim Y.J., Kim S.C.: *Polymer* **2004**, 45, 6045. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.06.033>
- [12] Ubowska A.: *Archivum Combustionis* **2010**, 30 (4), 459.
- [13] Cervantes-Uc J.M., Moo Espinosa J.I., Cauich-Rodriguez J.V., Avila-Ortega A.: *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 1666. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.06.022>
- [14] Mishra A.K., Chattopadhyay S., Rajamohan P.R., Nando G.B.: *Polymer* **2011**, 52, 1071. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.010>
- [15] Berta M., Lindsay C., Pans G., Camino G.: *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91, 1179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.027>
- [16] Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R.: *Thermochim. Acta* **2007**, 453, 75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2006.11.002>
- [17] Leszczyńska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R.: *Thermochim. Acta* **2007**, 454, 1. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2006.11.003>
- [18] Modesti M., Lorenzetti A., Besco S., Hrelja D.: *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93, 2166. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.08.005>
- [19] Semenzato S., Lorenzetti A., Modesti M., Ugel E.: *Appl. Clay Sci.* **2009**, 44, 35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.003>
- [20] Hartwig A., Putz D., Schartel B., Bartholmai M.: *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 2247. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200300047>
- [21] Bartholmai M., Schartel B.: *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 355. <http://dx.doi.org/10.1002/pat.483>
- [22] Toldy A., Harakály Gy., Szolnoki B., Zimonyi E.: *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 2524. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.015>
- [23] Czarnecka-Komorowska D., Tomczyk T.: *Archivum Technologii Maszyn i Automatykacji* **2008**, 28 (1), 145.
- [24] Królikowski W., Roślaniec Z.: *Kompozyty (Composites)* **2004**, 4 (9), 3.
- [25] Herrera-Alonso J.M., Marand E., Little J.C., Cox S.S.: *J. Membr. Sci.* **2009**, 337, 208. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.045>
- [26] Seo W.J., Sung Y.T., Kim S.B., Lee Y.B.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 102, 3764. <http://dx.doi.org/10.1002/app.24735>
- [27] Fan H., Tekeci A., Suppes G.J., Hsieh F.-H.: *Int. J. Polym. Sci.* **2012**, Article number 474803. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/474803>

Otrzymano 24 X 2013 r.