

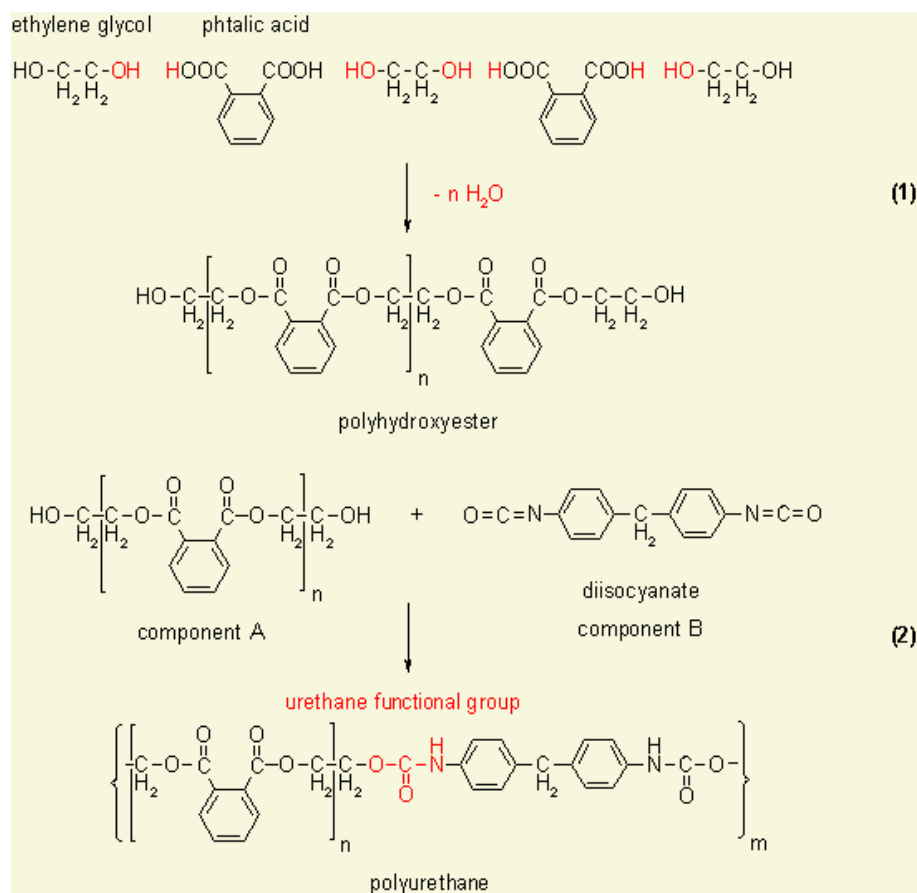
Ćwiczenie 2.

Pianki izolacyjne – otrzymywanie i podstawowe właściwości

Poliuretany stanowią grupę tworzyw sztucznych o najbardziej wszechstronnych właściwościach stąd często stosowanych w przemyśle jak i życiu codziennym. W zależności od stosowanych surowców i warunków przetwórstwa poliuretanów, otrzymuje się szeroką bazę produktów o bardzo zróżnicowanych własnościach. Poliuretany można wytwarzać jako tworzywa piankowe, kauczuki (elastomery lane, termoplastyczne i walcowane), lakiery, kleje, włókna i materiały skóropodobne. Najpowszechniejsze zastosowanie w wyrobach mają pianki poliuretanowe. Stanowią one główny składnik mebli tapicerowanych, elementów izolacyjnych stosowanych w budownictwie i ciepłownictwie, w urządzeniach chłodniczych oraz powszechnie wykorzystywane są jako opakowania wyrobów podatnych na uszkodzenia.

Techniki otrzymywania pianek

Technologiczny sposób otrzymywania polimerów uretanowych polega na reakcji poliestrów lub polieterów zawierających wolne grupy wodorotlenowe (poliole) z diizocyjanianami z dodanymi środkami porotwórczymi. Bezpośrednio po wymieszaniu poliizocyjanianu i poliolu zachodzi reakcja chemiczna, podczas której środek porotwórczy odparowuje (rys. 1). Przy czym mieszanina spienia się, powiększając 30-krotnie swoją objętość. Powstaje twarda piana z mnóstwem małych, zamkniętych komórek, które otaczają odparowujący środek porotwórczy. Reakcja ta jest podstawą otrzymywania wszystkich rodzajów tworzyw poliuretanowych. Zależnie od warunków prowadzenia reakcji, rodzaju i ilości komponentów otrzymuje się produkty o różnych właściwościach. Najczęściej materiały izolacyjne z twardej pianki poliuretanowej są to twarde tworzywa piankowe, w których strukturze zawarte jest powyżej 90% zamkniętych przestrzeni.



Rys 1. Schemat reakcji otrzymywania poliuretanów.

Formowanie polimeryzacyjne tworzyw uretanowych obejmuje zachodzące jednocześnie dwa zasadnicze procesy: polimeryzację addycyjną mieszaniny reaktywnej oraz formowanie wyrobów z tej mieszaniny. Istotnym czynnikiem determinującym prawidłowy przebieg polimeryzacji jest intensywne mieszanie zestawu składników zachodzące bezpośrednio przed wypełnieniem gniazda formy przetwórczej. Proces formowania polimeryzacyjnego PUR składa się z następujących po sobie operacji: mieszania wstępnego, przechowywania, dozowania, mieszania właściwego i wypełniania gniazda formy przetwórczej. Na ogół operuje się dwoma zestawami odwodnionych składników chemicznych A i B (Tab 1). W efekcie reakcji chemicznej zachodzącej bardzo szybko i z wydzielaniem dużych ilości ciepła powstaje nowy produkt stały, o strukturze porowatej, bardzo lekki i o bardzo dobrych właściwościach izolacyjnych.

Tabela 1.

| | |
|--------------------|--|
| Składnik A: | mieszanina polioliu, w którego skład wchodzi poliester lub polieter, i niezbędne środki pomocnicze (katalizatory, stabilizatory, emulgatory, porofory, antypireny, rozpuszczalniki, środki barwiące) |
| Składnik B: | izocyjaniany. |

Środki pomocnicze

Poza podstawowymi składnikami (poliole, izocyjaniany), w technologii wytwarzania pianek stosowanych jest wiele substancji pomocniczych, za pomocą których reguluje się właściwości pianek. Środki te dodaje się w ilościach 0,1-10% w stosunku do masy poliuretanu.

Środki pomocnicze można podzielić na następujące grupy:
 katalizatory, regulujące szybkość poszczególnych reakcji; najczęściej są stosowane trzeciorzędowe aminy (trietylenodiamina, trietyloamina, morfolina, N-etylomorfolina, pochodne alkilowe piperazyny i guanidyny) i organiczne związki dwu- i czterowartościowej cyny;

- **środki powierzchniowo czynne**, regulujące wielkość porów i ich stabilizację w czasie spieniania. Najczęściej stosowane są tu preparaty silikonowe, sole sodowe lub amoniowe sulfonowanych kwasów tłuszczowych, produkty kondensacji długołańcuchowych alkoholi z tlenkiem etylenu, polioksyetylenowane alkilofenole, pochodne celulozy, woski, parafiny;
- **substancje porotwórcze (porofory)**, stosowane jako dodatkowe czynniki spieniające. Najczęściej są to halogenowe pochodne węglowodorów i inne lotne związki (aceton, octan etylu, eter dietylowy, niższe alkany);
- **pigmenty**, wypełniacze, barwniki, stosowane w celu nadania efektu dekoracyjnego lub zmniejszenia kosztów produkcji przez zastępowanie części poliuretanu znacznie tańszym wypełniaczem;
- **plastyfikatory**, stosowane jako media dyspergujące barwniki, pigmenty i wypełniacze; najczęściej są to estry ftalowe, chlorowane difenyle i kopolimery butadienowo-akrylonitrylowe;
- **antypireny**, związki utrudniające zapłon i zmniejszające szybkość palenia się polimeru. Substancjami zmniejszającymi palność pianek są związki zawierające fosfor, chlor, siarkę, azot, brom, krzem, tlenki cynku i wapnia;
- **antyutleniacze**, hamujące procesy starzenia się tworzywa pod wpływem wilgoci, utleniania, temperatury i działania światła. Najczęściej stosowane są pochodne benzotriazolu, hydrazyny i imidazolu.

Mechanizm powstawania pianki

Podstawowymi składnikami, z których wytwarza się pianki poliuretanowe, są żywice z łańcuchami zakończonymi grupami wodorotlenowymi, poliestry lub polieter i izocyjaniany o dwóch lub więcej grupach izocyjanianowych w cząsteczce oraz woda jako główny czynnik dostarczający gazu do spieniania mieszaniny.

W procesie wytwarzania pianek można rozróżnić cztery etapy:

1. Okres utajony, który zaczyna się z chwilą zmieszania komponentów, a kończy się, gdy mieszanina zacznie powiększać swoją objętość. W tym czasie zaczyna się wydzielać ditlenek węgla, ale w ilości niewiele przekraczającej granice jego rozpuszczalności. Etap ten, ze względu na tworzenie się zaczątków porów, zwany jest okresem tworzenia zarodników.
2. Okres wzrostu pianki zaczyna się w momencie rozpoczęcia ekspansji objętościowej, a kończy z chwilą uzyskania przez piankę maksymalnej objętości. Okres ten charakteryzuje się intensywnym wydzielaniem ditlenku węgla; wydzielające się pęcherzyki gazu spieniają mieszaninę.
3. Okres stabilizacji pianki; okres tworzenia się polimeru, nabierający intensywności w końcowym etapie wzrostu pianki. Ten etap charakteryzuje się przechodzeniem ciekłych składników mieszaniny w stały polimer o dużym ciężarze cząsteczkowym.
4. Okres dojrzewania – jest to dosyć długi etap, w którym usztywnia się budowa strukturalna polimeru. Duże cząsteczki polimeru wiążą się wiązaniami poprzecznymi, tworząc wielkie cząsteczki usieciowane.

Z każdym z wymienionych etapów są związane charakterystyczne reakcje chemiczne. W 1. i 2. etapie powstawania pianki zachodzi głównie reakcja izocyjanianu z wodą, powodująca wydzielanie się CO₂, oraz reakcja izocyjanianu z grupami wodorotlenowymi polioliu, w której następuje wzrost łańcucha cząsteczki poliuretanu. W 3. etapie (stabilizacja pianki) CO₂ przestaje się wydzielać na skutek wyczerpania wody w mieszaninie, natomiast dalej przebiega reakcja przedłużania łańcucha. W 4. etapie dojrzewania (utwardzania się pianki) przeważają procesy sieciowania, powstają przestrzenie usieciowane wielkie cząsteczki polimeru, tworzą się poprzeczne wiązania. Podczas polimeryzacji diizocyjaniany mogą reagować ze sobą, tworząc tzw. dimery i trimery.

Własności izolacyjne pianki poliuretanowej

Własności izolacyjne pianki stanowią bezsprzeczną zaletę tego materiału. Pianka poliuretanowa w zależności od modyfikacji składników A i B może mieć różne graniczne właściwości fizyczne:

| Parametry fizykochemiczne | wielkość |
|---|--|
| współczynnik przewodzenia ciepła w 10 st. C | 0,02 - 0,029 W/mK |
| gęstość pozorna | 30 - 60 kg/m ³ |
| % zamkniętych por | 98% |
| palność | B2 lub B3 wg DIN 4102 |
| atesty | morskich towarzystw klasyfikacyjnych, ITB, PZH |
| odporność chemiczna | bardzo duża |
| odporność na UV | potrzebna warstwa ochronna np. z lakieru |
| odporność na grzyby, pleśń | bardzo dobra |
| nasiąkalność wodą | po 24 godzinach - max. 2% |
| wytrzymałość na ściskanie | min. 150 kPa |
| kolor | jasnożółty ale może być barwiona |

Pianka poliuretanowa nadaje się do pokrywania wszystkich rodzajów dachów, izolacji zbiorników, rurociągów, technologii, izolacji wszystkich rodzajów pomieszczeń przeznaczonych na przechowanie, chłodnie itp. Użycie pianki jest sposobem osiągnięcia efektywnej, termicznej izolacji w połączeniu z podłożem. Może stanowić izolację

ciepłochronną jak i zimnochronną, jest odporna mechanicznie i chemicznie, nienasiąkliwa, samogasnąca, odporna na gryzonie i warunki atmosferyczne. Charakteryzuje się dobrym przyleganiem praktycznie do każdej suchej zewnętrznej powierzchni (beton, tynk, drewno, stal, papa bitumiczna itp.), niestarannej w formie, zapewniając nienaruszoną wartość izolacji. Piana jest idealna dla zakrzywionych, falistych i nieregularnych powierzchni. Pianka poliuretanowa natryskiwana jest bezpośrednio na miejsce ocieplenia. Powstaje z dwóch płynnych składników zmieszanych bezpośrednio przed wtryskiem do formy bądź natryskiem na podłoże. Podczas liczonego w sekundach procesu pianotwórczego ciekła mieszanina łączy się trwale z podłożem i po kilku minutach twardnieje. Na dachu na powierzchnię pianki nanosi się warstwę ochronną farby zabezpieczającej przed promieniowaniem ultrafioletowym lub usypuje warstwę żwirku o odpowiedniej granulacji.

Wyroby z pianki poliuretanowej są łatwe w transporcie, obróbce i montażu. „Nie starzeje się”, czyli mimo upływu czasu nie zmienia swoich parametrów mechanicznych i izolacyjnych. Można ją stosować w zakresie temperatur od -60°C do $+100-130^{\circ}\text{C}$. Przez krótki czas wytrzyma nawet temperaturę $+250^{\circ}\text{C}$. Pianka produkowana jest w wersji palnej i samogasnącej. Jej wadą jest to, że w trakcie pożaru wydziela szkodliwe substancje: tlenek i dwutlenek węgla oraz tlenek azotu.

Recykling pianek poliuretanowych

Składowanie odpadów pianek poliuretanowych jest szczególnie kłopotliwe, ponieważ - ze względu na małą gęstość - zajmują one dużą powierzchnie i nie ulegają biodegradacji, stąd czas ich składowania na wysypiskach wynosi nawet kilkadziesiąt lat. Ograniczona powierzchnia składowisk, wzrastające koszty składowania oraz wymagania prawne z zakresu ochrony środowiska sprawiają, że zarówno ze względów ekologicznych, jak i ekonomicznych, niezbędne jest opracowanie sposobów gospodarczego wykorzystania pianek.

Pianki poliuretanowe mogą stanowić surowiec do produkcji nowych wyrobów lub być częściowym zamiennikiem surowca oryginalnego. Technologie recyklingu pianek poliuretanowych Pierwszym etapem w recyklingu pianek poliuretanowych jest odzysk czystej pianki ze zużytych wyrobów (usunięcie jej z elementów metalowych, materiałów tekstylnych, drewnianych itp.). Odpadowe pianki poliuretanowe, tak miękkie, jak i sztywne, mogą z dobrymi wynikami być powtórnie wykorzystywane w tych samych lub w podobnych do pierwotnych zastosowań. Wykorzystanie odpadów może odbywać się w procesach recyklingu materiałowego, surowcowego oraz odzysku energii.

Na uwagę zasługują szczególnie metody recyklingu materiałowego, jako najprostsze w stosowaniu i efektywne ekonomicznie. Wśród znanych metod recyklingu materiałowego, wyróżnić należy: regranulację i wprowadzanie odpadów do systemu piankowego, prasowanie z reaktywnym środkiem wiążącym oraz spiekanie reaktywne.

W metodzie regranulacji odpady pianki rozdrabnia się na cząstki o wielkości odpowiedniej dla potencjalnego zastosowania. Rozdrobnione odpady o wielkości cząstek poniżej 0,1 mm mogą stanowić wypełniacz w materiałach polimerowych, szczególnie tych o budowie polarnej, lub można je ponownie wprowadzać do polioliu – jednego ze składników systemu piankowego. Regranulowane odpady o wielkości cząstek około 10-15 mm stanowią doskonały środek absorbujący substancje ropopochodne, wypełnienie opakowań wrażliwych na wstrząsy, w budownictwie jako amortyzujące wypełnienia wykładzin podłogowych. Prosty sposób zagospodarowania odpadów pianki sztywnej jest umieszczenie kawałków odpadów w formie i zalanie całości świeżym systemem piankowym. Możliwe jest wprowadzenie ok. 70% odpadów, a właściwości mechaniczne i przewodności cieplnej są porównywalne z właściwościami płyt termoizolacyjnych, wykonanych z oryginalnego surowca.

Prasowanie z zastosowaniem reaktywnego środka wiążącego. W metodzie tej jako środek wiążący wykorzystuje się spoiwa lub kleje poliuretanowe typu prepolimerów izocyjanianowych lub poliizocyjanianów. Rozdrobnione odpady pianki - do wielkości 5-10 mm, natrykuje się ciekłym klejem poliuretanowym, a następnie mieszaninę prasuje się w formach, stosując podwyższoną temperaturę - ok. $30 - 50^{\circ}\text{C}$ i niewielkie ciśnienie. Proces utwardzania kleju można zaktywizować wprowadzając dodatkowo parę wodną.

Czas utwardzania wynosi od 30-60 min i zależy od zastosowanego rodzaju spoiwa poliuretanowego. Ilość użytego spoiwa powinna wynosić 10-15% wag. Rozdrobnione odpady można mieszać również z włóknami wzmacniającymi lub tekstyliami. Gęstość wyrobu można regulować wielkością zastosowanego ciśnienia i w ten sposób otrzymywać wyroby o zróżnicowanych właściwościach wytrzymałościowych, odpowiadających końcowemu zastosowaniu.

Najczęściej produkuje się tą metodą maty izolacyjne i dźwiękochłonne, materace rehabilitacyjne i maty gimnastyczne, sprężyste sufity podwieszane w halach sportowych lub maty do spania w kabinach samochodów ciężarowych.

Spiekanie reaktywne. Metoda ta wykorzystuje zjawisko płynięcia poliuretanu w warunkach odpowiednio wysokiej temperatury i ciśnienia. Przygotowanie odpadów do spiekania reaktywnego polega na ich rozdrobnieniu do odpowiedniej średnicy ziarna. Zmielone odpady wstępnie ogrzewa się w czasie kilkunastu minut, a następnie w wysokiej temperaturze - ok. 200°C i pod ciśnieniem ok. 350 bar prasuje w formie. Pod wpływem zastosowanego ciśnienia, cząsteczki zbliżają się do siebie i stykają na granicach ziaren. Otrzymuje się wyroby o bardzo dobrych właściwościach wytrzymałościowych i odporne na działanie wilgoci. Z odpadów pianek elastycznych otrzymuje się wyroby o właściwościach kauczukopodobnych, a z odpadów pianek sztywnych - o właściwościach konstrukcyjnych.

Wykonanie ćwiczenia

1. Otrzymywanie pianek PU

W pierwszym etapie pracy należy otrzymać pianki według następującego schematu:

Odczynniki:

25g składnika A (poliolu)

0,5g oleju silikonowego

0,5g wody

0,2g katalizatora (ilość katalizatora podaje prowadzący ćwiczenie)

3,5g poroforu (ilość poroforu podaje prowadzący ćwiczenie)

28g składnika B

Wykonanie:

Wszystkie składniki odważyć i przenieść do wskazanego przez prowadzącego naczynia, na samym końcu dodać katalizator w zadanej ilości. Mieszanę homogenizować mechanicznie przez 5-10 minut aż do otrzymania pianki. Gotowy PU przenieść do pojemników.

2. Badanie mikrostruktury pianek z PU

Otrzymane pianki wyciągnąć z pojemników. Przy pomocy brzeszczotu wykroić pas pianki i oglądać mikrostrukturę pod mikroskopem stereoskopowym. Porównać pianki wykonane w obrębie jednej grupy uwzględniając ilości dodanego katalizatora lub poroforu.

Opracowanie sprawozdania

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Cel ćwiczenia.
2. Sposób wykonania z uwzględnieniem ilości komponentów dodanych do otrzymywania pianki PU (ze szczególnym uwzględnieniem ilości katalizatora lub/i poroforu).
3. Tabelę zawierającą zestawienie wyników obserwacji mikroskopowych dotyczących wielkości i rozkładu porów w piance.
4. Wnioski uwzględniające wpływ ilości katalizatora lub/i poroforu na porowatość pianek z PU.