SLOBODAN PRENDŽOV
KRISTIJAN LONČAR
BOJAN DIMZOSKI
MAGDALENA PRENDŽOVA

Tehnološko–Metalurški fakultet,
Univerzitet "Sv. Kiril i Metodij",
Skopje, R. Makedonija

NAUČNI RAD

678.664-911.48+547:43:541.121:536.7

UTICAJ PRIRODE POLIOLA NA GEOMETRIJU ĆELIJA I TERMOSTABILNOST POLIURETANSKE PENE

Ispitivan je uticaj udela dva tipa poliola sa različitim hidroksilnim brojevima, na geometriju ćelija i termostabilnost fleksibilne poliuretanske pene. Kao izocijanatna komponenta upotrebljen je toluendiizocijanat. Utvrđeno je da povećanje udela poliola sa većim hidroksilnim brojem utiče na sferičnije oblikovanje ćelija i na povećanje termičke stabilnosti sintetizovanih pena. Dodatak antipirena u sastavu poliuretanske pene osim toga što utiče na termostabilnost, isto tako utiče i na geometriju ćelija.

Postoje mnogo različitih komponenata potrebnih za sintezu fleksibilne poliuretanske pene. Sedam glavnih predstavljaju: izocijanat, poliol, voda, fizički izduvni agens, katalizator, surfaktant i umreživač [1,2]. Fleksibilne poliuretanske pene predstavljaju dvofazne sisteme, umrežene, segmentirane blok–kopolimere sastavljene od mekih segmenata (savitljivi lanci poliola kod kojih nije izraženo međumolekulsko privlačenje) i tvrdih segmenata [3–5]. Kruti polarni segmenti obično su posledice aromatske građe stvorenih uretanskih veza (nastale reakcijom između hidroksilne grupe poliola i izocijanatne grupe) i karbamidnih–urea veza (nastalih reakcijom između vode i izocijanatne grupe) koje mogu da stvaraju jake vodonične mostove sa susednim grupama [6–8]. Razdvajanje faza kod segmentiranih poliuretanskih sistema posledica je nekompatibilnosti mekog i tvrdog segmenata u molekulu [5, 9–13]. Svojstva segmentiranih poliuretana zavise od svojstva tvrdih i mekih domena, i interakcija na površinama koje su sa svoje strane u direktnoj vezi i sa vodoničnom vezom [5,8,14,15].

Oberth i Bruner [16] su potvrdili da vodonična veza ima znatan uticaj na kinetiku reakcije nastajanja poliuretana. Vodonična veza u poliuretanima koja nastaje, pre svega, između NH i karbonilne grupe u tvrdom segmentu, pomaže kristalizaciju, a u tom smislu i separaciju faza [11,12]. Međutim, ako u nekom segmentu ima akceptora protona kao što je eterski kiseonik kod polietera (u našem slučaju upotrebljeni polioli–polieterskog tipa), tada postoji mogućnost angažovanja dela NH grupa na stvaranju novog tipa H–veza. U slučaju potpunog mešanja faza znatan deo NH grupa pravi vodonične veze sa kiseonikom (etarski kiseonik) iz mekog segmenta. Postojanje vodonične veze odražava se i na temperaturu prelaza u staklasto stanje (Tg), pojačavajući je. Uticaj vodonične veze na sređenost (kristalnost) kod poliuretanima potvrđena je rentgenskim i kalorimetrijskim merenjima kao i FTIR tehnikom [17–19].

Koberstein i saradnici [20] su potvrdili da se raspadanje sistema vodoničnih veza kod segmentiranih poliuretanskih sistema dešava iznad 175°C, i da kristalizacija stabilizuje uretanske veze. Termička stabilnost poliuretanske pene direktno zavisi od građe polimera i ona se može povećati modifikacijom poliolne i izocijanatne komponente, ubacivanjem u formulaciji za sintezu pene komponente koje razgradnjom daju gorive produkte i čađ, uvođenjem u formulaciji sredstva za smanjenje gorivosti itd. [21–25].

Fizičke karakteristike fleksibilne poliuretanske pene zavise od dva faktora: strukture, veličine i distribucije veličine ćelija, i fazno separirane morfologije polimera koji konstruiše zidove ćelija [26]. Kompletno poznavanje ćelijske strukture pene zahteva tačnu veličinu, oblik i lokaciju svake ćelije [27]. Zbog toga što je teško dobiti ove informacije, određene aproksimacije su primenjene, pa se tako za karakterizaciju veličine ćelija koriste srednji radijus ćelija i srednja površina ili zapremina ćelija. Optička mikroskopija, kao i SEM i TEM, često se koristi za izučavanje detaljnih karakteristika ćelijske strukture [28–32].

U ovom radu ispitivan je uticaj udela dva tipa poliola sa različitim hidroksilnim brojevima (Voranol 3322 sa hidroksilnim brojem 47 mgKOH/g, i Voranol CP 1055 sa hidroksilnim brojem 156 mgKOH/g), na geometriju ćelija i termostabilnost fleksibilne poliuretanske pene, koristeći toluendiizocijanat kao izocijanantnu komponentu, kombinaciju organo–metalnog jedinjenja i tercijarnog amina kao katalizatore, i surfaktant, i vodu kao koreaktant. Termička stabilnost je ispitivana termogravimetrijskom analizom i praćenjem promene boje pene pri različitim temperaturama, a geometrija ćelija optičkim mikroskopom.

EKSPERIMENTALNI DEO

Modelne fleksibilne poliuretanske pene sintetizovane su jednostepenim postupkom ("one shot"). U određenu smešu poliola najpre je dodata smeša vode, surfaktanta i katalizatora, zatim je uz mešanje dodat di-

Adresa autora: S. Prendžov, Tehnološko–metalurški fakultet, Ruđera Boškovića 16, 1000 Skopje, R. Makedonija
E–mail: magda@tmf.ukim.edu.mk
Rad primljen: Septembar 20, 2005.
Rad prihvaćen: April 11, 2006.

Tabela 1. Recepture sintetizovane poliuretanske pene sa različitim količinama poliola
Table 1. Formulation of the synthesized polyurethane foams with different amounts of polyol

Oznaka pene	Komponente (g)						
	Voranol 3322	Voranate T-80	H_2O	Tegostab BF 2370	Tegoamin 33	Kosmos 29	Voranol CP 1055
S20 1	94	58,5	4,8	1,3	0,3	0,2	6
S20 2	92	58,5	4,8	1,3	0,3	0,2	8
S20 3	90	58,5	4,8	1,3	0,3	0,2	10
S20 4	88	58,5	4,8	1,3	0,3	0,2	12
S20 5	86	58,5	4,8	1,3	0,3	0,2	14

Tabela 2. Recepture sintetizovane poliuretanske pene sa različitim količinama antipirena
Table 2. Formulation of the synthesized polyurethane foams with different amounts of antipyrene

Oznaka pene	Komponente (g)						
	Voranol 3322	Voranate T–80	H_2O	Tegostab BF 2370	Tegoamin 33	Kosmos 29	TCPP
S18 1	100	63,5	5,5	1,4	0,3	0,2	0,4
S18 2	100	63,5	5,5	1,4	0,3	0,2	0,7
S18 3	100	63,5	5,5	1,4	0,3	0,2	1,0

izocijanat. Smeša reaktanata je homogenizovana mešalicom u plastičnoj posudi, zapremine 3 L, a formiranje pene je izvršeno u polietilenskoj kesi, pri čemu je isto tako praćeno i vreme rasta pene [33]. Korišćena su dva tipa polieterskih poliola: Voranol 3322 sa hidroksilnim brojem 47 mgKOH/g i prosečnom molekularnom masom 3400, i Voranol CP 1055 sa hidroksilnim brojem 156 mgKOH/g i prosečnom molekularnom masom 1000 (proizvodi Dow Chemical Company). Kao izocijanatna komponenta korišćen je toluendiizocijanat (Voranate T–80, proizvod Dow Chemical Company). Kao površinski aktivno sredstvo korišćeno je silikonsko ulje (Tegostab BF 2370, proizvod Goldschmidt AG). Kao katalizatori upotrebljeni su stanooktoat (Kosmos 29, proizvod Goldschmidt AG) i trietilendiamin (Tegoamin 33, proizvod Goldschmidt AG). Trihlorpropilfosfat (TCPP, proizvod Atlas Europol) je korišćen kao antipiren.

Za određivanje geometrije ćelija korišćen je polarizacioni optički mikroskop "Leitz Biomed" Type 110/120 (Leica Mikroskopie & Systeme Gmbh–Wetzlar), opremljen sa fotokamerom "Nicon–800", sa uvećanjem od 40x.

Za ova ispitivanja, priprema uzoraka (debljine oko 1 mm) je rađena skalpelom. Ispitivano je osam zona sa po 10 ćelije u svakoj zoni. Na mestima gde su bila prisutna oštećenja različitog vida ispitivane su samo neoštećene zone. Određivani su radijusi ćelija u odnosu na kraću i dužu osu i površine ćelija za svaki uzorak. Zbog nepravilnog oblika ćelija, one su aproksimirane mnogouglom i definisana je kraća (a) i duža osa (b). Za ispitivane uzorke definisan je faktor forme, R=a/b koji predstavlja meru devijaciju od sferične forme za koju je a=b. Srednje vrednosti kraće i duže ose su određivane kao aritmetičke srednje vrednosti očitanih dimenzija (direktno sa mikroskopske skale).

Za termogravimetrijsku karakterizaciju korišćen je TG–analizator Du Pont 951. Analize su izvršene u atmosferi azota pri brzini zagrevanja od 20 °C/min.

Termička stabilnost poliuretanskih pena sa antipirenom, praćena je preko promene boja uzoraka dimenzija 25 x 25 x 10 mm. Ispitivanja su realizovana u sušnici na temperaturi od 180, 190, 200 i 210 °C, tokom 40 min.

REZULTATI I DISKUSIJA

Recepturni sastavi modalnih fleksibilnih poliuretanskih pena sa oznakama S20 1, S20 2, S20 3, S20 4, i S20 5, sintetizovanih sa različitim količinama poliola, tj. zamenom poliola Voranol 3322 sa 6, 8, 10, 12, 14 g Voranol CP 1055, dati su u tabeli 1.

Pene sa oznakama S18 1, S18 2 i S18 3 sintetizovane sa različitim količinama antipirena (0,4; 0,7 i 1 g) dobijene su prema recepturi datoj u tabeli 2.

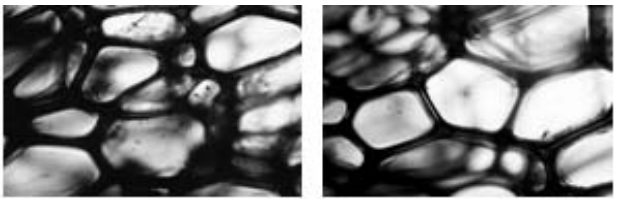
Rezultati mikroskopskih ispitivanja ćelija (srednji radijus kraće i duže ose, srednja površina i faktor forme) za pene: S20 1, S20 2, S20 3, S20 4, S20 5 i za pene sa antipirenom: S18 1 i S18 3 prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati mikroskopske analize geometrije ćelija poliuretanske pene
Table 3. Results of the microscopic analysis of the polyurethane foam cell geometry

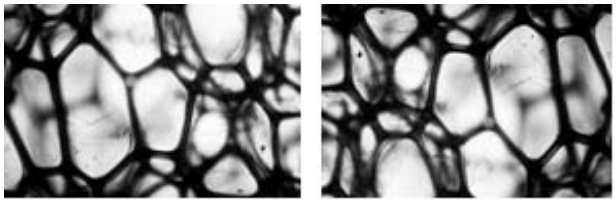
Oznaka pene	Srednji radijus kraće ose (cm)	Srednji radijus duže ose (cm)	Srednja površina (cm^2)	Faktor forme R
S20 1	0,021	0,045	0,003	0,467
S20 2	0,027	0,040	0,004	0,675
S20 3	0,023	0,032	0,003	0,719
S20 4	0,030	0,041	0,004	0,732
S20 5	0,023	0,029	0,002	0,793
S18 1	0,028	0,047	0,005	0,596
S18 3	0,019	0,028	0,002	0,678

Fotografije mikroskopskih analiza ćelijske strukture pena date su na: slika 1 za penu S20 1, slika 2 za penu S20 2, slika 3 za penu S20 3, slika 4 za penu S20 4, slika 5 za penu S20 5 i za pene sa antipirenom: slika 6 za penu S18 1 i slika 7 za penu S18 3.

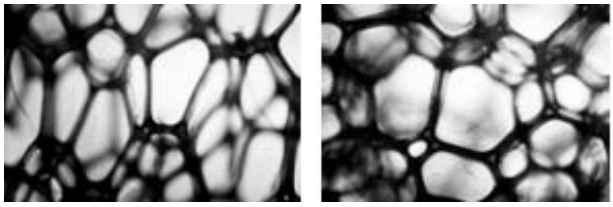
Na osnovu vrednosti srednjeg radijusa kraće i duže ose (tabela 3) može se zapaziti neproporcionalna zavisnost veličine ćelija sa zamenom određene količine Voranol 3322 sa Voranolom CP 1055. Faktor forme, pokazatelj odstupanja forme ispitivanih ćelija od kružne forme (R=1), pokazuje povećanje vrednosti ("kružnije" ćelije) sa povećanjem količine Voranol CP 1055.



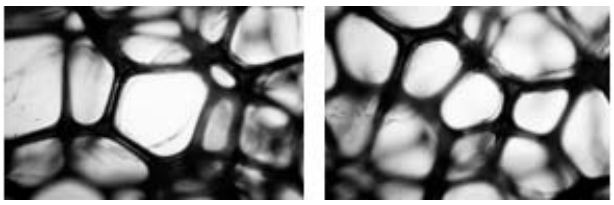
Slika 1. Fotografija poliuretanske pene S20 1, sa 6 g Voranol CP 1055
Figure 1. Photograph of polyurethane foam S20 1 with 6 g of Voranol CP 1055



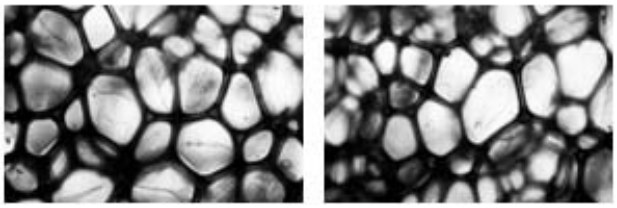
Slika 2. Fotografija poliuretanske pene S20 2, sa 8 g Voranol CP 1055
Figure 2. Photograph of polyurethane foam S20 2 with 8 g of Voranol CP 1055



Slika 3. Fotografija poliuretanske pene S20 3, sa 10 g Voranol CP 1055
Figure 3. Photograph of polyurethane foam S20 3 with 10 g of Voranol CP 1055



Slika 4. Fotografija poliuretanske pene S20 4, sa 12 g Voranol CP 1055
Figure 4. Photograph of polyurethane foam S20 4 with 12 g of Voranol CP 1055



Slika 5. Fotografija poliuretanske pene S20 5, sa 14 g Voranol CP 1055
Figure 5. Photograph of polyurethane foam S20 5 with 14 g of Voranol CP 1055

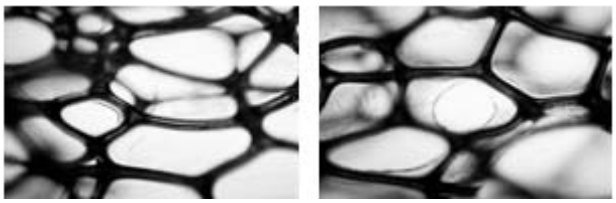
Kod poliuretanske pene (S20 5) sa najvećom količinom Voranol CP 1055 (14 g) osim što ćelije imaju "najkružniju" formu (R=0,793) one isto tako imaju i najmanju srednju površinu (0,002 cm^2), što se može objasniti većim stepenom umrežavanja pomoću uretanskih grupa, nastalih reakcijom hidroksilnih grupa iz Voranol CP 1055 (koji ima veći broj hidroksilnih grupa od Voranol 3322) i izocijanatnih grupa iz toluendiizocijanata. Veći broj nastalih uretanskih grupa dovodi do većeg hemijskog umrežavanja: kao i do formiranja većeg broja fizičkih umrežavanja (čvorova) u polimernoj matrici. Kao rezultat izraženog efekta dejstva vodoničnih veza dolazi do veće segregacije mekih i tvrdih domena u segmentiranom blok kopolimeru.

Poliuretanska pena S20 5, zbog ovakvih karakteristika ćelija, pokazala je i najbolje fizikomehaničke osobine koje su bile potvrđene u prethodnim našim ispitivanjima [33], naročito u odnosu na prekidnu jačinu, jačinu cepljenja i pritisnu čvrstoću koje su imale najveće vrednosti. Formiranje sitnih ćelija kod ove pene najverovatnije je posledica veće čvrstine polimerne matrice, tj. samih zidova ćelija, radi gore navedenih objašnjenja, koja ne dozvoljava formiranje ćelija sa većom površinom. Takođe kao posledica toga, pena S20 5 bi najverovatnije trebala da ima i veći udeo zatvorenih ćelija, budući da je u prethodnim ispitivanjima pokazala najmanju sposobnost vodoupijanja kao i najmanju sposobnost zadržavanje vode tokom ceđenja [34].

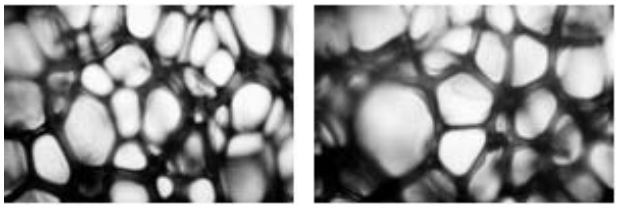
Povećanje sferičnijeg oblikovanja ćelija sa povećanjem udela Voranol CP 1055 takođe se može objasniti i kao rezultat uspostavljanja najpovoljnijeg odnosa osnovnih reakcija: reakcija vode i toluendiizocijanata (koja istovremeno oslobađa i CO_2 kao izduvni agens) i reakcije između poliola i toluendiizocijanata.

Dodatak antipirena u sastavu pene ima uticaj na veličinu i formu ćelija (slike 6 i 7 i tabela 3). Pena koja sadrži 1 g antipirena ima sferičniju formu ćelija i manju srednju površinu u odnosu na penu sa 0,4 g antipirena.

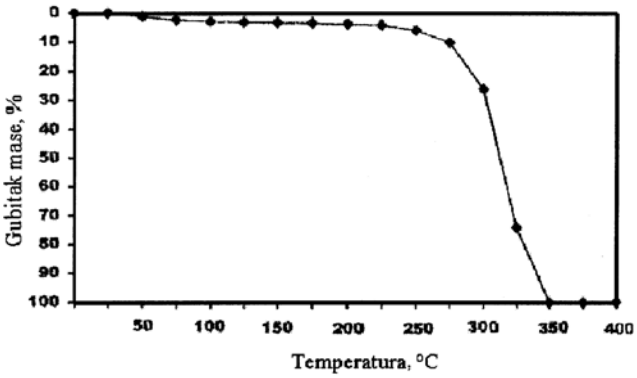
Iz termogravimetrijskih kriva za poliuretanske pene S20 1, S20 2, S20 3 i S20 4, (slike 8, 9, 10 i 11) kao i iz gubitka mase (tabela 4) evidentna je termička stabilnost u ispitivanom temperaturnom području (u atmosferi azota), kod pena sa 10 i 12 g poliola Voranol CP 1055. Do temperature od 200°C pena S20 4 sa 12 g poliola Vora-



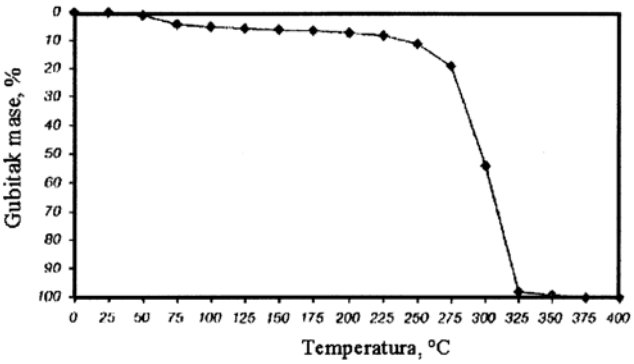
Slika 6. Fotografija poliuretanske pene S18 1, sa 0,4 g antipirena
Figure 6. Photograph of polyurethane foam S18 1 with 0.4 g of antipyrene



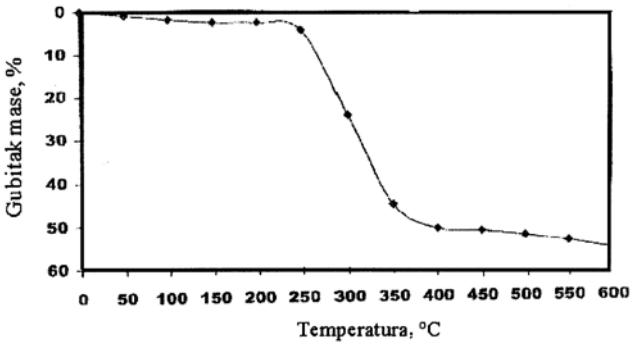
Slika 7. Fotografija poliuretanske pene S18 3, sa 1 g antipirena
Figure 7. Photograph of polyurethane foam S18 3 with 1 g of antipyrene



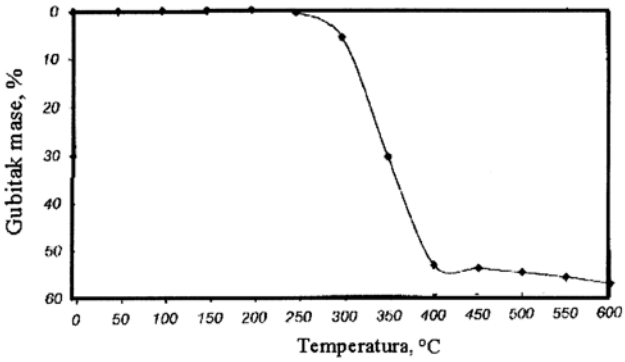
Slika 8. Termogravimetrijska kriva pene S20 1 (u atmosferi azota)
Figure 8. Thermogravimetric curve of foam S20 1 (in a nitrogen atmosfere)



Slika 9. Termogravimetrijska kriva pene S20 2 (u atmosferi azota)
Figure 9. Thermogravimetric curve of foam S20 2 (in a nitrogen atmosfere)



Slika 10. Termogravimetrijska kriva pene S20 3 (u atmosferi azota)
Figure 10. Thermogravimetric curve of foam S20 3 (in a nitrogen atmosfere)



Slika 11. Termogravimetrijska kriva pene S20 4 (u atmosferi azota)
Figure 11. Thermogravimetric curve of foam S20 4 (in a nitrogen atmosfere)

nol CP 1055, termički je stabilna (bez gubitka mase), a nešto manje termički stabilna je pene S20 3 sa 10 g poliola Voranol CP 1055. Veća stabilnost poliuretanske pene S20 4 i S20 3 do 200 °C posledica je uticaja vodoničnih veza na sređenost (kristalnost), kao i većih hemijskih umreženja kod ovih pena, a kao rezultat veće zastupljenosti poliola Voranol CP 1055 koji ima veći hidroksilni broj a manju molekulsku masu, veličine koje su suprotne kod Voranol 3322. Na ovaj način imamo veću zastupljenost karbonilnih grupa iz formiranih uretanskih veza, koje učestvuju u većem iznosu u formiranju H–veza sa NH–grupama u različitim pravcima, tokom formiranja kristalnih struktura u tvrdim domenima [19]. Manja molekulska masa kod Voranola CP 1055 (1000) u odnosu na Voranol 3322 (3400) isto tako omogućuje da terminirane hidroksilne grupe na kraćim polieterskim segmentima (kod Voranola CP 1055), daju i veće sekvence sređenosti u segmentiranom blok kopolimeru, a kao rezultat većeg uzajamnog afiniteta tvrdih segmenata. Ove razlike između pena sa manjim i većim udelom poliola Voranol CP 1055 potvrđene su i u prethodnim istraživanjima [33], kod kojih su pene S20 3 i S20 4 pokazale veću prekidnu jačinu, veću jačinu cepanja, veću pritisnu čvrstoću

Tabela 4. Gubitak mase (%) pri različite temperature dobiven termogravimetrijskom analizom poliuretanske pene
Table 4. The dependence of mass loss (%) with temperature derived from the termogravimetric analysis of the polyurethane foams

T (°C)	Gubitak mase kod pojedinih tipova poliuretanskih pena (%)			
	S20 1	S20 2	S20 3	S20 4
50	2	0	1	0
100	3	5	2	0
150	4	6	3	0
200	5	7	4	0
250	6	12	5	1
300	27	54	26	7
350	100	99	45	32
400	/	/	50	52
450	/	/	51	54
500	/	/	52	55
550	/	/	53	56
600	/	/	54	57

Tabela 5. Termička stabilnost ispitivanih poliuretanskih pena sa dodatkom antipirena
Table 5. The thermal stability of polyurethane foams with added antipyrene

Oznaka pene	Količina antipirena (g)	T=180°C	T=190°C	T=200°C	T=210°C
S18 1	0,4	stabilna	stabilna	požuti	tamno žuto
S18 2	0,7	stabilna	stabilna	bledo žuto	požuti
S18 3	1	stabilna	stabilna	stabilna	stabilna

i veću temperaturno dimenzionu stabilnost u odnosu na pene S20 1 i S20 2.

Da dolazi do raspadanja sistema vodoničnih veza na temperaturama iznad 175°C kod segmentiranih poliuretanskih sistema, ukazuje i Koberstein sa saradnicima [20]. Isti autori u svojim ispitivanjima su dokazali da na temperaturi iznad 180°C dolazi do termičke disocijacije uretanske veze pri čemu se ponovo stvaraju izocijanatne grupe. Na temperaturi od 350°C, poliuretanske pene u čijem sastavu je zastupljen Voranol CP 1055 do 8 g (S20 1 i S20 2) podležu potpunoj termičkoj destrukciji, dok pene S20 3 i S20 4 pri ovoj temperaturi beleže najveći početak gubitka mase. Stagnacija gubitka mase kod pene S20 3 i S20 4, tokom viših temperatura i ostatak od 46% (kod S20 3) i 43% (kod S20 4) na temperaturi od 600°C, u navedenim uslovima ispitivanja, najverovatnije su posledica i stvaranja cijanuratske (kao posledica novonastalih izocijanatnih grupa preko disocijacije uretanskih veza i eventualno neproreagovanih izocijanatnih grupa) [20] i druge stabilne strukture, uključujući i formiranje čađi [22].

Termostabilnost poliuretanske pene S18 1, S18 2 i S18 3 sa 0,4 g, 0,7 g i 1,0 g antipirena, određena preko promene boje, prikazana je u tabeli 5.

Na temperaturi od 200°C pojavljuju se prve promene. Pena sa 0,4 g antipirena požuti na ovoj temperaturi, dok pena sa 0,7 g antipirena poprima bledo žutu boju. Pena sa 1 g antipirena je stabilna čak i na temperaturi od 210°C. Na temperaturi od 210°C pena sa 0,4 g antipirena postaje tamno žuta, a pena sa 0,7 g antipirena požuti. Veća termička stabilnost pena S18 3 sa 1 g antipirena je potvrđena i u prethodnim našim istraživanjima preko njene temperaturno dimenzione stabilnosti [33].

ZAKLUČAK

Studiranjem uticaja prirode poliola na geometriju ćelija i termostabilnost fleksibilne poliuretanske pene ustanovljeno je da povećanje udela poliola sa većim hidroksilnim brojem i manjom molekulskom masom utiče na sferičnije oblikovanje ćelija i na povećanje termičke stabilnosti, u ispitivanim uslovima.

Sferičnije oblikovanje ćelija pena i njihova veća termička stabilnost sa povećanjem udela poliola sa većim hidroksilnim brojem a manjom molekulskom masom, posledica je većeg stepena umrežavanja i većeg stepena sređenosti (kristalnosti), koji su rezultat izraženijeg uticaja vodoničnih veza kod ovih segmentiranih blok kopolimera. Veći ostatak mase kod pena sa većim udelom Voranola CP 1055, najverovatnije je posledica stvaranja izocijanuratske i druge stabilne strukture, kao i rezultat formiranja čađi. Dodatak antipirena u sastavu poliuretanske pene osim toga što utiče na termostabilnost, isto tako utiče i na geometriju ćelija.

Iz ovih ispitivanja može se zaključiti da hemijska struktura ispitivanih poliola i upotrebljenog antipirena utiče na osnovne reakcije, a time i na geometriju ćelija i termičku stabilnost ispitivanih fleksibilnih poliuretanskih pena.

LITERATURA

[1] D. Dieterich, E. Grigat, W. Hahn, Polyurethane Handbook (G. Oertel, Ed.), Hanser, Munich, 1985.

[2] K.C. Frisch, Polyurethane Technology (P.F. Bruins, ed.), Interscience, New York, 1969.

[3] M. Xu, W.J. Macknight, C.H.Y. Chen, E.L. Thomas, Polymer **24** (1983) 1327.

[4] M. Xu, W.J. Macknight, C.H.Y. Chen, E.L. Thomas, Polymer **28** (1987) 2183.

[5] G. Woods, The ICI Polyurethanes Book, John Wiley and Sons, New York, 1990.

[6] Z.S. Petrović, Vodonična veza u poliuretanima, Polimeri **10** (3) (1989) 45.

[7] M. Špirkova, J. Budinski–Simendić, M. Ilavsky, P. Špaček, K. Dušek, Polymer bulletin **31** (1993) 83.

[8] C. Hepburn, Polyurethane Elastomers, Applied Science, London, 1982.

[9] J. Budinski–Simendić, M. Ilavsky, M. Špirkova, J. Šomvarsky, K. Dušek, Material Science Forum, Vols. **282–3** (1998) 295.

[10] T. Yokoyama, Advances in Urethane Science and Technology, vol. 6, Technomic, Westport, CT, 1979.

[11] V.W. Srichatrapimuk and L.S. Cooper, J. Macromol. Sci., Phys. Ed. **15** (1978) 267.

[12] C.D. Eisenbach, W. Gronski, Macromol. Chem. Rapid. Commun. **4** (1983) 707.

[13] C.S. Paik Sung, N.S. Schneider, Macromolecules **8(1)** (1975) 68.

[14] Z.S. Petrović, J. Budinski–Simendić, Rubber Chem. Technol. **58** (1985) 685.

[15] E. Pechold, G. Pruckmayr, Rubber Chem. Technol. **54** (1982) 76.

[16] A. E. Oberth, R. S. Brunner, J. Phys. Chem., **72** (1968) 845.

[17] C.P. Christenson, M.A. Hartcoock, M.D. Maedows, H.L. Spell, W.L. Howard, M.W. Creswick, R.E. Guerra, R.B. Turner, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. **24** (1968) 1401.

[18] R. Bonart, J. Macromol. Sci., Phys. **B2** (1968) 115.

[19] R. Bonart, L. Morbitzer, E. H. Müler, J. Macromol. Sci., Phys. **B9** (1974) 447.

[20] J.T. Koberstein, I. Gancarz, T.C. Clark, J. Polym. Sci., Phys. Ed. **24** (1986) 2489.

[21] J.N. Tilley, H.G. Nadeau, H.E. Reymore, P.H. Waszeciak, A.A.R. Sayigh, J. Cell. Plast. **4** (1968) 22.

[22] J.K. Backus, D.L. Bernard, W.D. Carr and J.H. Saunders, J. Appl. Polym. Sci. **12** (1968) 1053.

[23] J. Burkus, U.S. Pat. 2,979,485 (1961)

[24] G.W. Ball, G.A. Haggis, R. Hurd, J.F. Wood, J. Cell. Plast. **4** (1968) 248.

[25] S.S. Hirsch, J. Polym. Sci., Part A–1 **7** (1969) 15.

[26] R. Herrington, K. Hock, Flexible Polyurethane Foams, 2nd Ed., The Dow Chem Co., 1998

[27] D. Klempner, K.C. Frish, Handbook of polymeric foams and foam technology, Munich; Vienna; New York; Barcelona: Hanser, 1991.

[28] A. Rath, W. Apichatachutapan, R. Gummaraju, R. Neff, D. Heyman, J. Cell. Plast. **39** (2003) 387.

[29] D.V. Dounis, G.L. Wilkes, J. Appl. Polym. Sci. **66** (1997) 2395.

[30] A. Aneja, G.L. Wilkes, E.G. Rightor, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. **41** (2003) 258.

[31] R. Neff, A. Adedeji, C.W. Macosko, A.J. Ryan, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys. **36** (1998) 573.

[32] A.K. Bledzki, O. Faruk, J. Cell. Plast. **41** (2005) 539.

[33] S. Prendžov, B. Stojanov, XVII Kongres na Hemičarite i Tehnolozite na Makedonija, Skopje, Zbornik na trudovi (2002) 44.

[34] S. Prendžov, B. Dimzoski, M. Prendžova, VI Simpozijum "Savremene Tehnologije i Privredni razvoj", Leskovac, Zbornik izvoda radova (2005) 67.

SUMMARY

THE INFLUENCE OF POLYOL TIPE ON CELL GEOMETRY AND THE THERMAL STABILITY OF POLYURETHANE FOAMS

(Scientific paper)

Slobodan Prendžov, Kristijan Lončar, Bojan Dimzoski and Magdalena Prendžova
Faculty of Technology and Metallurgy, University "Ss. Cyril & Methodius", Skopje, R. Macedonia

The aim of this study was to examine the influence of substituting defined amounts of polyol Voranol 3322 by polyol Voranol CP 1055 on the cell geometry and thermal stability of the synthesised flexible polyurethane foams. The influence of the amount of antipyrene on the cell geometry and their thermal stability was also investigated.
The following components were used in the zynthesis of the polyurethanes: a mixture of two polyols (Voranol 3322 with the hydroxyl number 47 mg KOH/g, mean molecular mass 3400 and Voranol CP 1055 with the hydroxyl number 156 mg KOH/g, mean molecular mass 1000), toluene diisocyanate as the isocyanate component, a combination of an organic–metallic compound and a tertiary amine as catalysts, surfactant and water as the coreactant.
The thermal stability was determined by thermogravimetric analysis (in a nitrogen atmosphere). The cell geometry was analysed by optical microscopy. Examination of the cell geometry revealed different cell shapes. The form factor as an indicator of cell deviation from spherical shape increased (more round forms were observed) with increasing amount of Voranol CP 1055. The TG examination showed that specimens with 6 and 8 g of Voranol 3322 substituted by Voranol CP 1055 completely degraded at 350 °C, while foams with 10 and 12 g of Voranol 3322 substituted by Voranol CP 1055 displayed lower mass loss at higher temperatures and had residual masses of 46 % and 43 % at 600°C, respectively. The addition of antipyrene in an amount of 1% (based on the amount of polyol) contributed to improved thermal stability, no visible colour change of the specimen tested at 210°C for 40 minutes, and to rounder cell forms.
Considering the obtained results it can be concluded that an increase in the amount of Voranol CP 1055 yielded more spherically shaped cells and better thermal stability of the synthesised flexible polyurethane foams. The addition of antipyrene improves the thermal stability and the cell geometry.

Key words: Flexible polyurethane foam • Polyol • Thermal stability • Cell geometry •

Ključne reči: Fleksibilne poliuretanske pene • Poliol • Termička stabilnost • Geometrija ćelija •