УДК 678.664-405.8

Исследование возможности регулирования свойств жестких пенополиуретанов олигомерными фурансодержащими аммониевыми основаниями

Study of the possibility of regulating the properties of rigid polyurethane foams with oligomeric furan-containing ammonium bases

Р.И. АДИЛОВ, М.Г. АЛИМУХАМЕДОВ, Ф.А. МАГРУПОВ

R.I. ADILOV, M.G. ALIMUKHAMEDOV, F.A. MAGRUPOV

Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Tashkent chemical-technological institute, Tashkent, Uzbekistan

asror_tcti@mail.ru

Синтезированы гидроксилсодержащие аммониевые олигомеры, содержащие фурановый гетероцикл. Использование их в качестве модификаторов свойств жестких пенополиуретанов позволяет улучшить технологические параметры формования и физико-механические свойства уретановых пенопластов. Выявлено, что использованные четвертичные аммониевые соединения выполняют функции «мягких» катализаторов, сшивающих агентов и антипиренов.

Ключевые слова: фурфурилиденаминоэтанол, фурилакролиденаминоэтанол, гидроксилсодержащие аммониевые основания, модификаторы, жесткие пенополиуретаны, горючесть

Hydroxyl-containing ammonium oligomers containing a furan heterocycle were synthesized. Their use as modifiers of properties of rigid polyurethane foams makes it possible to improve technological parameters of molding and physical and mechanical properties of urethane foams. The quaternary ammonium compounds used were found to act as "soft" catalysts, cross-linking agents and flame retardants.

Keywords: furfuralidenamineethanol, furilacroliden-aminoethanol, hydroxyl-bearing ammonium bases, modifiers, rigid polyurethane foam, combustibility

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-31-33

При взаимодействии аминов с галоидсодержащими соединениями образуются высокомолекулярные продукты, относящиеся к классу полифункциональных высокомолекулярных соединений. Это придает им комплекс технически ценных свойств и позволяет регулировать их структуру, благодаря возможности осуществления полимераналогичных превращений. Этим, по-видимому, и объясняется столь разнообразное их применение. В последние годы четвертичные аммониевые соли (ЧАС) стали апробироваться и в качестве антипиренов для снижения горючести полимеров [1, 2].

Целью работы явилось изучение закономерностей модификации жестких пенополиуретанов такими олигомерами, как N-фурфурилиден-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорида и N-фурилакролиден-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорида.

Экспериментальная часть

Олигомер N-фурфурилиден-N-2-гидроксиэтил-N- 2,3-эпоксипропил аммоний хлорида (ОФГЭЭПАХ) и N-фурилакролиден-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорида (ОФАГЭЭПАХ) синтезировали по методике, описанной в [3]. Физико-химические свойства синтезированных гидроксилсодержащих олигомеров приведены в табл. 1.

Для получения жестких ППУ (ЖППУ) использовали оксипропилированный ксилит (Лапрол–805У, ПО «Нижнекамскнефтехим», Россия, ТУ 2226-009-10488057-94) со средними значениями молекулярной массы 800 а.е.м., функциональностью 5, содержанием гидроксильных групп 10,3–10,8% и воды не более 0,3%; оксипропилированный этилендиамин (Лапромол–294, ПО «Нижнекамскнефтехим», ТУ 2226-010-10488057-94) со средними значениями молекулярной массы 290–300 а.е.м., функциональностью 4, содержанием гидроксильных групп 23,2–23,6%, а также кремнийорганическое поверхностно-активное вещество (ПАВ) марки КЭП–2а (ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, ТУ 6-02-813-73 с изм.), являющееся пенорегулятором. В качестве изоцианатного компонента использовали полиизоцианат (Lupranate M20S, Германия). Свойства разработанных ЖППУ сравнивали с аналогичными характеристиками пенопласта марки ППУ-307 [4], который достаточно широко используется в Республике Узбекистан.

ЖППУ получали следующим образом. В полиэтиленовый стакан объемом 150–200 см^3 взвешивали поочередно все компоненты, за исключением полиизоцианата, по одной из заранее составленных рецептур (табл. 2 и 3). Содержимое стакана перемешивали дисковой мешалкой со скоростью 3000 об/мин в течение 2–3 мин, после чего добавляли заранее взвешенное количество полиизоцианата и перемешивали той же мешалкой в течение 5–10 сек. Поставив стакан на ровную поверхность, измеряли технологические параметры вспенивания согласно ТУ 6-55-32–89. Физико-механические характеристики ЖППУ определяли по стандартным методикам на образцах, полученных согласно соответствующим НТД: прочность при сжатии ($d_{сж}$, МПа) по ГОСТ 23206–2018, прочность при изгибе ($d_{изг}$, МПа) по ГОСТ 18564–2017, ударная прочность (а, кДж/м^2) по ГОСТ 4647–2015, потеря массы при горении (Δm, %) по ГОСТ 12.1.044–89, водопоглощение (W_s) по ГОСТ 20869–2017 (методика А).

Синтезированные олигомеры ОФГЭЭПАХ и ОФАГЭЭПАХ содержат в каждом элементарном звене фурановый гетероцикл, кватернизованный атом азота, хлор-ион и гидроксильные группы.

Таблица 1. Физико-химические свойства синтезированных четвертичных аммониевых соединений.

Соединение	Сренечисловая молекулярная масса	Вязкость, мПа·с	Концентрация, %			Рассчитаная эквивалентная масса	Рассчитанная функциональность
			гидроксильных групп	эпоксидных групп	хлор-ионов		
ОФГЭЭПАХ	500–1000	1,5–2,0	6,0–7,5	10,5–14,0	13,0–14,0	250	3
ОФАГЭЭПАХ	500–1000	2,2–3,0	6,5–6,8	7,5–8,0	16,5–17,0	245	3

ОФАГЭЭПАХ, кроме этого, содержит в каждом элементарном звене аллильные связи [3]. Такая полифункциональность позволяет использовать указанные олигомеры в качестве модификаторов свойств полимеров, в частности, жестких пенополиуретанов (ЖППУ). При этом высокая подвижность хлор-ионов обуславливает их высокую эффективность в качестве огнегасящих добавок [4–5]. Синтезированные гидроксилсодержащие фурановые аммониевые олигомеры в зависимости от условий синтеза имеют различные физико-химические показатели. Это диктует необходимость изучения влияния их свойств на изменение параметров формования и эксплуатационные характеристики ЖППУ, полученных с их применением. С этой целью синтезированные ЧАС вводили в состав ЖППУ марки ППУ-307 в количестве 25 масс.ч. на 100 масс.ч. полиольного компонента. Являясь простым по составу и доступным, ППУ-307 [5–6] позволяет легче выявить эффекты введения в его состав синтезированных ЧАС. Продолжительность синтеза ОФГЭЭПАХ оказывает влияние на параметры формования и физико-механические показатели ППУ (табл. 2).

Таблица 2. Влияние продолжительности синтеза ОФГЭЭПАХ и ОФАГЭЭПАХ на параметры формования и физико-механические свойства ЖППУ.

Показатели	Продолжительность синтеза, час		
	6	8	15
Время старта, с	29/33	27/31	25/27
Время гелеобразования, с	68/76	60/67	58/60
Время подъема, с	101/110	90/95	87/89
Кажущаяся плотность, кг/м^3	100/100	100/100	100/100
Напряжение сжатия при 10%-ной деформации, МПа	0,60/0,64	0,71/0,77	0,80/0,92
Ударная вязкость, кДж/м^2	0,41/0,38	0,45/0,40	0,46/0,42
Водопоглощение, см^3/м^2	260/250	260/260	240/220
Горючесть потеря массы, %	54,0/64,0	52,0/58,0	50,0/53,0

Примечание: содержание олигомеров в составе ЖППУ – 25 масс.ч. Числитель – для ОФГЭЭПАХ, знаменатель – для ОФАГЭЭПАХ.

С увеличением продолжительности синтеза ОФГЭЭПАХ от 6 до 15 часов уменьшаются значения времени старта от 29 до 25 с, времени гелеобразования – от 68 до 58 с, времени подъема – от 101 до 87 с. Аналогичное изменение параметров формования ЖППУ наблюдается и в случае ОФАГЭЭПАХ: время старта снижается от 33 до 27 с, время гелеобразования – от 76 до 60 с, время подъема – от 110 до 89 с. Это свидетельствует о том, что с ростом молекулярной массы олигомеров реакции пено- и уретанообразования ускоряются, сокращается цикл формования ППУ, т.е. возрастает каталитическая активность ЧАС. Более длительные временные параметры формования в случае ОФАГЭЭПАХ по сравнению с аналогичными параметрами ОФГЭЭПАХ соответствуют его меньшей каталитической активности. Это, по-видимому, определяется наличием в структуре ОФАГЭЭПАХ аллильных групп и связанной с этим его пониженной основностью [6–7].

Возрастание молекулярной массы ЧАС также приводит к закономерному улучшению прочностных свойств ЖППУ. Так, при возрастании продолжительности синтеза ОФГЭЭПАХ от 6 до 15 часов происходит повышение прочности при сжатии от 0,60 до 0,80 МПа, ударной вязкости – от 0,41 до 0,46 кДж/м^2, снижение водопоглощения от 260 до 240 см^3/м^2, потери массы при горении в огневой трубе – от 54,0 до 50,0%; а для ОФАГЭЭПАХ наблюдается повышение прочности при сжатии от 0,64 до 0,92 МПа, ударной вязкости – от 0,38 до 0,42 кДж/м^2, снижение водопоглощения от 250 до 220 см^3/м^2, потери массы при горении – с 64,0 до 53,0%. Такое изменение физико-механических свойств обусловлено тем, что с увеличением продолжительности синтеза растет молекулярная масса ЧАС и связанное с ней число гидроксильных групп, хлор-ионов, фурановых гетероциклов, а также количество кватернизованного третичного азота [7]. Это приводит к повышению плотности сшивки полимера-основы пенопластов и, как следствие этого, улучшению прочностных показателей ЖППУ. Следует отметить, что наличие аллильных групп, по-видимому, ведет к повышению доли алифатики в составе ЧАС и в результате к росту потери массы при горении в огневой трубе.

С целью выявления оптимального содержания ЧАС в составе композиций для вспенивания было изучено влияние их концентрации на параметры формования и физико-механические свойства ЖППУ (рис. 1а и 1б, 2а и 2б). Данные рисунка 1 показывают, что с увеличением содержания ЧАС в композициях для вспенивания происходит уменьшение временных параметров вспенивания и симбатное сокращение цикла формования. Так, с возрастанием концентрации ЧАС до 100 масс.ч. происходит уменьшение временных параметров вспенивания следующим образом:

– для ОФГЭЭПАХ: времени старта – с 30 до 16 с, времени гелеобразования – от 72 до 44 с, времени подъема – от 126 до 60 с;

– для ОФАГЭЭПАХ: времени старта – от 30 до 19 с, времени гелеобразования – от 72 до 46 с, времени подъема – от 126 до 86 с.

Следует отметить, что ОФАГЭЭПАХ по каталитической активности уступает ОФГЭЭПАХ в силу своей меньшей основности.

Приведенные данные позволяют сделать выводы о возможности использования синтезированных ЧАС в качестве катализаторов при получении ЖППУ. Менее интенсивное снижение временных параметров вспенивания при увеличении в составе композиции количества ЧАС, по-видимому, свидетельствует о том, что синтезированные ЧАС относятся к «мягким» аминным катализаторам.

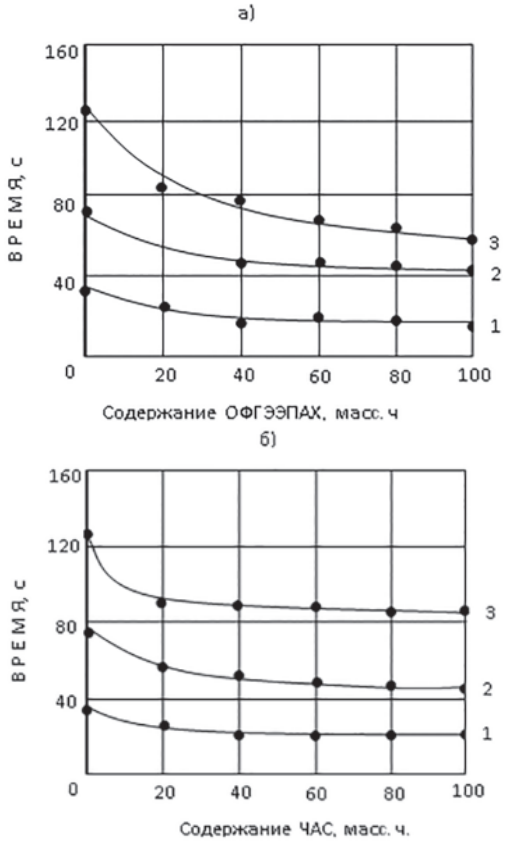

Рис. 1. Зависимость параметров формования пенополиуретанов от содержания в их составе ОФГЭЭПАХ (а) и ОФАГЭЭПАХ (б). *1* – время старта, *2* – время гелеобразования, *3* – время подъема. Продолжительность синтеза ЧАС 5 ч.

Введение модифицирующих добавок и увеличение их концентрации сказывается и на физико-механических свойствах ЖППУ (рис. 2а и 2б). Так, при введении в состав ЖППУ до 100 масс.ч. ОФГЭЭПАХ возрастают значения напряжения сжатия при 10%-ной деформации от 0,72 до 1,10 МПа, ударной вязкости – от 0,24 до 0,47 кДж/м^2, водопоглощения – от 230 до 270 см^3/м^2; снижается потеря массы при горении от 100 до 24%. Аналогичное изменение физико-механических свойств наблюдается и при введении в состав ЖППУ ОФАГЭЭПАХ: возрастают напряжение сжатия при 10%-ной деформации от 0,72 до 0,90 МПа, ударная вязкость – от 0,24 до 0,46 кДж/м^2, водопоглощение – от 230 до 260 кг/м^2; снижается потеря массы при горении со 100 до 35%. Приведенные данные показывают, что при приблизительно одинаковых физико-химических характеристиках синтезированных олигомеров (табл. 1) модифицированные ЖППУ ОФАГЭЭПАХ имеют более низкие показатели прочностных свойств и показатели пожароопасности Это связано, как было сказано выше, с присут-

ствием в составе ОФАГЭЭПАХ –CH=CH– связей, приводящих к росту доли алифатических звеньев в получаемом ЖППУ. Данное предположение подтверждается и тем, что при горении в огневой трубе эти ЖППУ характеризуются более высоким значением потери массы.

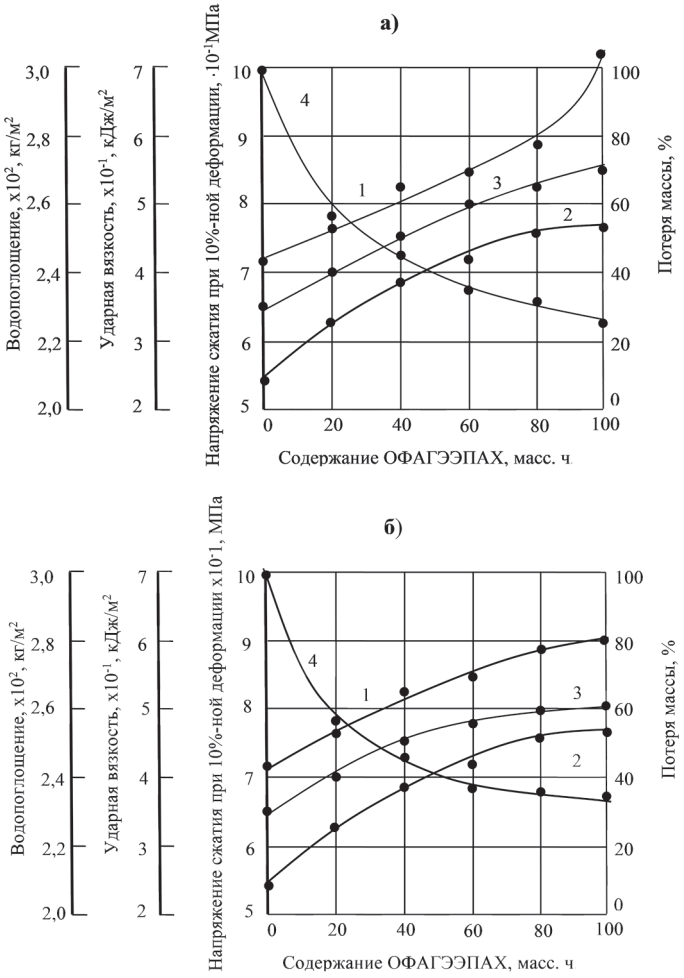

Рис. 2. Зависимость физико-механических свойств ЖППУ от содержания в их составе ОФГЭЭПАХ (а) и ОФАГЭЭПАХ (б). *1* – напряжение сжатия при 10%-ной деформации; *2* – ударная вязкость; *3* – водопоглощение; *4* – потеря массы при горении. Время синтеза ЧАС 15 ч.

Физико-механические свойства ЖППУ, содержащих 60 масс.ч. ЧАС, приведены в таблице 3. Там же для сравнения приведены свойства пенопластов, полученных с применением оксипропилированного этилендиамина.

Данные таблицы показывают, что введение в состав ППУ-307 ОФГЭЭПАХ и ОФАГЭЭПАХ позволяет улучшить такие показатели ЖППУ, как прочность при сжатии, изгибе, ударе и горючесть. При этом, в силу введения в состав композиции гидрофильных групп (четвертичные аммониевые группы) возрастает водопоглощение пенопластов. Введение в состав ППУ ОФГЭЭПАХ и ОФАГЭЭПАХ позволило сократить цикл формования ППУ и улучшить показатели прочности. Примечательным является то, что при этом происходит резкое улучшение показателей горючести, что дает возможность изменить класс горючести ППУ из горючего в трудногорючий.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность широкого варьирования физико-механических свойств разработанных ЖППУ в зависимости от молекулярной массы и концентрации в композиции олигомерных четвертичных аммониевых оснований. Результаты проведенных исследований по модификации композиции жестких ППУ синтезированными олигомерными ЧАС показывают высокую эффективность их использования. При этом улучшается практически весь комплекс свойств пенопластов, а варьированием содержания ЧАС можно добиться максимального улучшения характеристик ЖППУ, необходимых в каждом конкретном случае.

Таблица 3. Технологические параметры формования и физико-механические свойства жестких пенополиуретанов, модифицированных ЧАС.

Показатели	ЖППУ, содержащий, масс. ч.		
	ОФГЭЭПАХ	ОФАГЭЭПАХ	ППУ-307
Лапрол-805 У	80	80	60
Лапромол-294	20	20	40
ЧАС	60	60	–
Lupranote M20S (Изоцианатный индекс)	1,1	1,1	1,1
Время старта, с	20	21	20
Время гелеобразования, с	50	54	85
Время подъема, с	70	105	108
Кажущаяся плотность, кг/м^3	90±10	90±10	90±10
Напряжение сжатия при 10%-ной деформации, МПа	0,82	0,80	0,70
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	0,83	1,01	0,70
Ударная вязкость, кДж/м^2	0,44	0,40	0,32
Водопоглощение, см^3/ м^2	270	260	170
Горючесть (огневая труба) потеря массы, %	30	40	100

За счет введения в композиции олигомера ЧАС разработаны трудногорючие жесткие ППУ с улучшенными характеристиками, превосходящие базовые ППУ по технологическим, физико-механическим показателям и стойкости к горению.

Литература

1. Джалилов А.Т., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Синтез и свойства реакционноактивных полимеров. М.: Изд-во РХТУ, 2011. 282 с.
2. Евсеев Л.Д. О пожарной опасности пенополиуретанов // Полиуретановые технологии, 2007. №4. С.11.
3. Адилов Р.И. Закономерности образования мономерных и олигомерных продуктов взаимодействия моноэтаноламина и альдегидов // Кимё ва кимё технологияси (Химия и химическая технология), 2016, спец. выпуск. С. 43–50.
4. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. С-Пб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
5. Юркин Ю.Л., Абдулвалиева Ф.А., Кузьмина О.Н., Шоштаева М.В., Петрова Л.М. Новые марки жестких заливочных пенополиуретанов на основе полиизоцианата / В сб.: Химия и технология вспененных пластмасс. Владимир (без издательства). 1970. С. 180–185.
6. Магрупов Ф.А., Балаян С.Р., Алимухамедов М.Г. Синтез и исследование четвертичных аммониевых солей на основе фурановых соединений // ДАН РУз, 1992. №4–5. С. 10–12.
7. Магрупов Ф.А., Абдурашидов Т.Р., Алимухамедов М.Г., Аскаров М.И. Жесткие пенополиуретаны с уменьшенной горючестью / Химия и физика горения и взрыва. Матер. VIII Всесоюзного Симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка: ИХФ. 1986. С. 8–13.