

March 2018

OLIGOMER N-ISOBUTHYLIDEN-N-2-HYDROXYETIL-N-2,3-EPOXIPROPYL AMMONIUM CHLORIDE AS A MULTIFUNCTIONAL ADDITIVE IN THE PRODUCTION OF FOAM POLYURETHANES

Ravshan Irkinovich ADILOV

Tashkent chemical-technological institute, Uzbekistan, adilov_ravshan@mail.ru

Muzaffar Ganievich ALIMUKHAMEDOV

Tashkent chemical-technological institute, Uzbekistan, MGA1953@mail.ru

Farhod Asadullaevich MAGRUPOV

Tashkent chemical-technological institute, Uzbekistan, farhad1944@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

ADILOV, Ravshan Irkinovich; ALIMUKHAMEDOV, Muzaffar Ganievich; and MAGRUPOV, Farhod Asadullaevich (2018) "OLIGOMER N-ISOBUTHYLIDEN-N-2-HYDROXYETIL-N-2,3-EPOXIPROPYL AMMONIUM CHLORIDE AS A MULTIFUNCTIONAL ADDITIVE IN THE PRODUCTION OF FOAM POLYURETHANES," *Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 2018 : No. 1 , Article 11.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss1/11>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

OLIGOMER N-ISOBUTHYLIDEN-N-2-HYDROXYETIL-N-2,3-EPOXIPROPYL AMMONIUM CHLORIDE AS A MULTIFUNCTIONAL ADDITIVE IN THE PRODUCTION OF FOAM POLYURETHANES

Ravshan Irkinovich ADILOV (adilov_ravshan@mail.ru), **Muzaffar Ganievich ALIMUKHAMEDOV** (MGA1953@mail.ru), **Farhod Asadullaevich MAGRUPOV** (farhad1944@mail.ru)
Tashkent chemical-technological institute, Uzbekistan

In the article the results of the modification of stiff polyurethane foam with hydroxyl containing ammonium oligomers have been presented. The influence of duration of synthesis and concentration of N-isobutyliden-N-2-hydroxyethyl-N-2,3-epoxypropyl oligomer (ИГЭЭПАХ) on the formation parameters and physical-mechanical properties of stiff polyurethane foams has been shown. As a result of research, it has been determined that ammonium oligomers serve as soft catalyst, coupling agent and fire retardant and simplify the formulation of stiff polyurethane foam.

Keywords: hydroxyl-containing ammonium oligomers, N-isobutyliden-N-2-hydroxyethyl-N-2,3-epoxypropyl oligomer, stiff polyurethane foams, additive, soft catalyst, coupling agent, fire retardant.

ОЛИГОМЕР N-ИЗОБУТИЛИДЕН-N-2-ГИДРОКСИЭТИЛ-N-2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ АММОНИЙ ХЛОРИДА КАК МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ДОБАВКА В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Равшан Иркинович АДИЛОВ (adilov_ravshan@mail.ru), **Музаффар Ганиевич АЛИМУХАМЕДОВ** (MGA1953@mail.ru), **Фарход Асадуллаевич МАГРУПОВ** (farhad1944@mail.ru)
Ташкентский химико-технологический институт, Узбекистан

В статье приведены результаты исследований по модификации жестких пенополиуретанов гидроксилсодержащим аммониевым олигомером, полученным из изобутиленаминоэтанола и эпихлоргидрина. Изучено влияние продолжительности синтеза и концентрации олигомера N-изобутилен-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорида (ОИГЭЭПАХ) на параметры формования и физико-механические свойства жестких пенополиуретанов. Показано, что ОИГЭЭПАХ выполняет функции мягкого катализатора, сшивающего агента и антипирена и, таким образом, позволяет упростить рецептуру жестких пенополиуретанов.

Ключевые слова: гидроксилсодержащие аммониевые олигомеры, олигомер N-изобутилен-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорид, жесткие пенополиуретаны, добавка, мягкий катализатор, сшивающий агент, антипирен.

KO'PIK POLIURETANLAR ISHLAB CHIQRISHDA KO'P FUNKSIONALLI QO'SHIMCHILAR SIFATIDA N-IZOBUTILEN-N-2-GIDROKSIETIL-N-2,3-EPOKSIROPIL AMMONIY XLORIDI OLIGOMERI

Ravshan Irkinovich ADILOV (adilov_ravshan@mail.ru), **Muzaffar G'anievich ALIMUXAMEDOV** (MGA1953@mail.ru), **Farhad Asadullaevich MAGRUPOV** (farhad1944@mail.ru)
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, O'zbekiston

Maqolada qattiq ko'pik poliuretanlarni gidroksilsaqlovchi ammoniy oligomerlari bilan modifikatsiyalash bo'yicha tadqiqotlar natijasi keltirilgan. N-izobutileden-N-2-gidroksietil-N-2,3-etoksipropil ammoni hlorid oligomerining sintez qilish davomiyligini va ularning konsentratsiyasini ko'pik poliuretanlarning shaklanish parametrlariga va fizik-mexanik hossalarga ta'siri ko'rsatilgan. Tadqiqot natijasida ammoniy oligomerlarini ko'pik poliuretan tarkibida yumshoq katalizator, choklovch agent va antipiren vasifasini bajarishi aniqlangan.

Kalit so'zlar: gidroksi o'z ichiga olgan ammiak oligomerlari, N-izobutileden-N-2-gidroksietil-N-2,3-epoksipropil ammoniy xlorid oligomer, qattiq poliuretan ko'piklari, qo'shimchalar, yumshoq katalizator, o'zaro bog'lash vositasi, otash geciktiruvchisi.

Введение

Пенополиуретаны (ППУ) получают взаимодействием ди- или полиизоцианатов с полиэфирполиолами в присутствии вспенивающего агента (агентов), катализаторов, кремнийорганических поверхностно-активных веществ и других вспомогательных добавок. В процессе получения ППУ протекают реакции уретанообразования и вспенивания, которые определяют такие технологические параметры их формования, как время гелеобразования и время подъема. Указанные реакции протекают одновременно в процессе формования ППУ, поэтому чтобы получить ППУ с желаемыми физико-механическими характеристиками их скорости должны быть сбалансированы. Сбалансированность скоростей реакций гелеобразования и вспенивания является залогом получения хорошей макроструктуры уретановой пены. Например, если выделение диоксида углерода является слишком быстрым по сравнению с реакцией гелеобразования, пена имеет тенденцию разрушаться. Напротив, если реакция гелеобразования является слишком быстрой по сравнению с

реакцией вспенивания, подъем пены будет ограничен, что дает пену с высокой плотностью. На практике сбалансированность указанных двух реакций регулируется природой и типом катализаторов, обычно аминов и/или металлоорганических соединений [1].

При периодическом способе производства ППУ инициирование вышеуказанных реакций должно быть замедлено для того, чтобы обеспечить равномерное нанесение реакционной массы и выход избытка воздуха, захваченного в процессе смешения реагентов. В таких случаях могут быть использованы катализаторы замедленного действия для достижения требуемого режима вспенивания и отверждения реакционной массы.

Исторически катализаторами замедленного действия, используемыми в вышеуказанных способах, являются кислотно-блокированные амины, обычно соли третичного амина и карбоновой кислоты, такие как муравьиная, уксусная или 2-этилгексановая кислоты. Соли не являются каталитически активными, и, как следствие, амины не активируют реакцию до тех пор, пока

соль не диссоциирует при увеличении температуры реакционной смеси. К сожалению, использование аминных катализаторов, блокированных карбоновой кислотой, обычно имеет уплотняющее воздействие на пену [2].

Из вышеизложенного вытекает, что в производстве ППУ востребованы катализаторы, имеющие большое время иницирования, которые должны замедлять начало реакции изоцианатполиол, иметь хорошую скорость отверждения и обеспечивать превосходные физические свойства получаемых изделий. Кроме того, указанные катализаторы должны содержать активные функциональные группы и, таким образом, способностью встраиваться в макроцепь ППУ.

В свете изложенного целью данного исследования являлось усовершенствование рецептуры жесткого ППУ использованием полифункциональных олигомеров N-изобутилиден-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорида.

Объекты и методы исследования.

Олигомер N-изобутилиден-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорида синтезировали по методике, описанной в [3], имел среднечисленную молекулярную массу 600–1100, концентрации гидроксильных групп 7,0–9,0%, эпоксидных групп 10,0–12,0%, хлор-ионов 17,0–17,5%. Рассчитанные значения эквивалентной массы – 212, функциональности – 4.

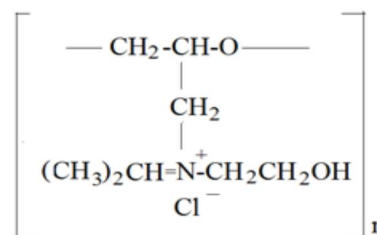
Для получения жесткого ППУ (ЖППУ) использовали оксипропилированный ксилит (Лапрол – 805У) со средними значениями молекулярной массы 800, функциональностью 5, содержания гидроксильных групп 10,3–10,8%, содержанием воды не более 0,3%, оксипропилированный этилендиамин (Лапрамол-294) со средними значениями молекулярной массы 290–300, функциональностью 4, содержания гидроксильных групп 23,2–23,6%, кремнийорганическое поверхностно-активное вещество (ПАВ) марки КЭП-2а. В качестве изоцианатного компонента использовали полиизоцианат по ТУ 113-03-375.

ЖППУ получали следующим образом. В полиэтиленовый или аналогичный стакан объемом 150–200 см³ взвешивали поочередно все компоненты, за исключением полиизоцианата, по одной из заранее составленных рецептур, перемешивали дисковой мешалкой со скоростью 3000 об/мин в течение 2–3 мин. После чего добавляли заранее взвешенное количество полиизоцианата, перемешивали той же мешалкой в течение 5–10 сек и поставив стакан на ровную поверхность измеряли технологические параметры вспенивания согласно ОСТ 6-05-454-82. Физико-механические свойства ЖППУ определяли по стандартным методикам: прочность при сжатии ($d_{сж}$) по ГОСТ 23200,

прочность при изгибе ($d_{изг}$) по ГОСТ 4648, ударная прочность (a) по ГОСТ 4647, потеря массы при горении (M) по ГОСТ 12.1.044, водопоглощение (B_s) по ГОСТ 20869.

Результаты и обсуждение

Осуществлен синтез олигомера N-изобутилиден-N-2-гидроксиэтил-N-2,3-эпоксипропил аммоний хлорид (ОИГЭЭПАХ) путем химически активированной полимеризации эпихлоргидрина в присутствии изобутиленаминоэтанола. При этом образуются олигомерные четвертичные аммониевые основания следующего строения [4]:



где $n=3-5$.

Физико-химические свойства ОИГЭЭПАХ приведены в таблице.

Строение элементарного звена ОИГЭЭПАХ показывает, что оно содержит активное по отношению к изоцианатам гидроксильную группу, хлор-ион и является солью третичного амина. Таким образом, налицо все признаки катализатора замедленного действия [5]. Кроме всего прочего, данный олигомер содержит в макроцепи атом галогена. Это позволяет рассматривать ОИГЭЭПАХ как мягкий аминный катализатор, сшивающий агент и антипирен. Использование полифункционального соединения при разработке ЖППУ позволит существенно модифицировать их состав благодаря выполнению одним составляющим композицией для вспенивания сразу нескольких функций. В силу того, что ОИГЭЭПАХ является высокомолекулярным соединением, возникает необходимость нахождения оптимальных пределов значений их молекулярной массы и содержания в составе ЖППУ. С увеличением продолжительности синтеза ОИГЭЭПАХ происходит рост числа каталитических центров, функциональности олигомеров. Это приводит к ускорению реакций пено- и уретанообразования (рис. 1). При этом время подъема и время гелеобразования более чувствительны к изменению молекулярной массы ОИГЭЭПАХ, чем время старта. Так, при увеличении продолжительности синтеза олигомера понижаются значения времени старта от 18 до 12 с, времени гелеобразования от 40 до 32 с, времени подъема от 96 до 80 с. При этом происходит ухудшение текучести композиции и улучшается соотношение между временами подъема и гелеобразования.

POLYMER AND ORGANIC MATERIALS

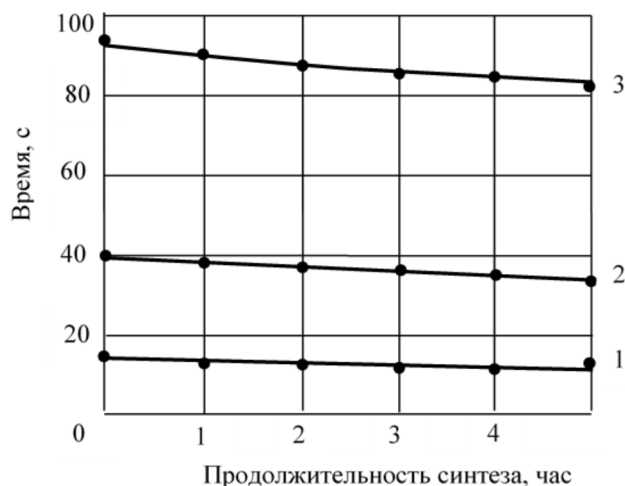
ПОЛИМЕРНЫЕ И ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
POLIMER VA ORGANIK MATERIALLAR

Рис. 1. Зависимость изменения технологических параметров формирования ППУ от продолжительности синтеза ОИГЭЭПАХ: 1 – время старта; 2 – время гелеобразования; 3 – время подъема. Содержание ОИГЭЭПАХ – 15 мас. ч.

Изменение продолжительности синтеза ОИГЭЭПАХ сказывается и на физико-механических свойствах ППУ на их основе. Возрастание молекулярной массы, функциональности ГАО приводит к улучшению прочностных показателей ЖППУ на их основе. Так, если ЖППУ, содержащий ОИГЭЭПАХ у которого время синтеза 0 (исходная смесь веществ) характеризуется значениями напряжения сжатия при 10% деформации 0,68 МПа, разрушающего напряжения при изгибе 0,79 МПа, ударной вязкости 0,25 кДж/м², водопоглощения 0,20 кг/м², потери массы при горении в огневой трубе 92%, то пенопласт на основе ГАО, полученного после 5 часов полимеризации имеет соответственно следующие значения этих показателей: 0,75 МПа, 0,84 МПа, 0,28 кДж/м², 0,26 кг/м², 83%. Дальнейшее повышение продолжительности синтеза ОИГЭЭПАХ к существенному улучшению прочностных свойств не приводит (рис. 2).

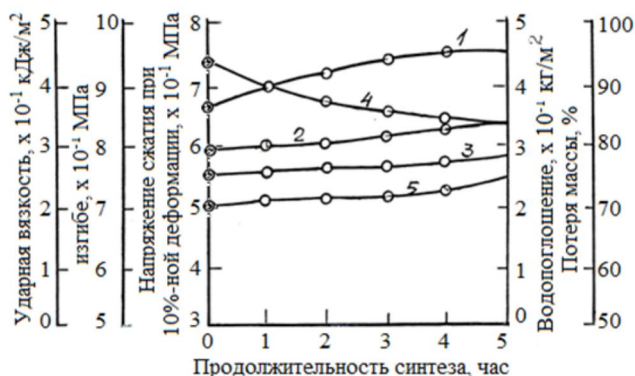


Рис. 2. Зависимость изменения физико механических свойств ППУ от продолжительности синтеза ОИГЭЭПАХ: 1 – $d_{сж}$; 2 – $d_{изг}$; 3 – σ ; 4 – M; 5 – Vs. Содержание ОИГЭЭПАХ - 15 мас.ч. Кажущаяся плотность – 90+10 кг/м³.

Увеличение концентрации ОИГЭЭПАХ в композициях для вспенивания приводит к ускорению параметров формирования ЖППУ. Так, изменение его содержания до 100 мас. ч. приводит к снижению значений времени старта от 30 (исходная композиция) до 11 с, времени гелеобразования от 52 (исходная композиция) до 30 с, времени подъема пены от 130 с (исходная композиция) до 76 с (рис. 3).

Причем наиболее существенное понижение значений этих параметров наблюдается до 20 мас. ч. содержания ОИГЭЭПАХ и дальнейшее повышение его концентрации незначительно сказывается на изменении этих параметров. Это, по-видимому, связано с тем, что эффективное каталитическое действие ГАО для данной системы проявляется до его содержания 20 мас. ч. и при последующем увеличении его концентрации образуется избыток ОИГЭЭПАХ в системе, который работает уже как обычный полифункциональный гидроксилсодержащий олигомер. Сказанное, по-видимому, подтверждается и изменением физико-механических свойств ЖППУ (рис. 4.) с увеличением концентрации ОИГЭЭПАХ в композиции для вспенивания. Так, при повышении содержания ОИГЭЭПАХ в композициях до 80 мас. ч. происходит возрастание прочности при сжатии от 0,72 до 0,78 МПа, прочности при изгибе от 0,83 до 1,26 МПа, водопоглощения от 0,22. до 0,44 кг/м². При этом происходит уменьшение ударной вязкости от 0,31 до 0,24 кДж/м², потери массы при горении от 100% до 50 %.

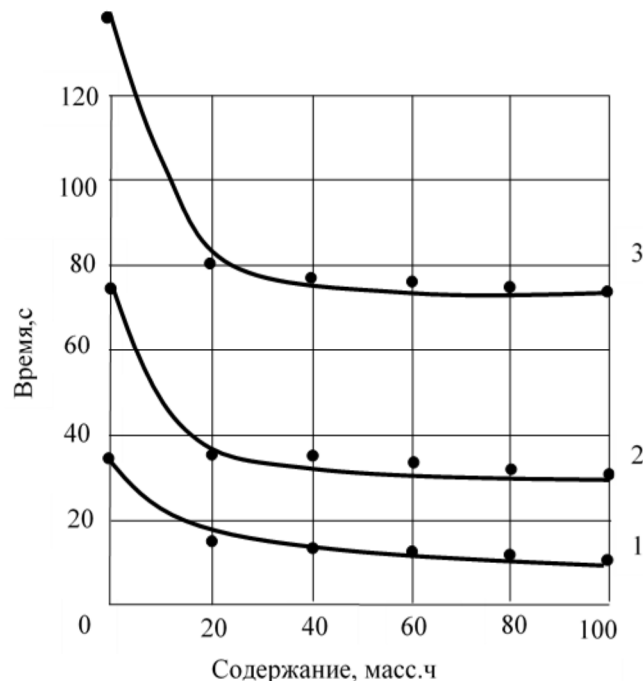


Рис. 3. Зависимость изменения технологических параметров формирования ППУ от содержания в композиции ОИГЭЭПАХ: 1 – время старта; 2 – время гелеобразования; 3 – время подъема. Продолжительность синтеза – 5 ч.

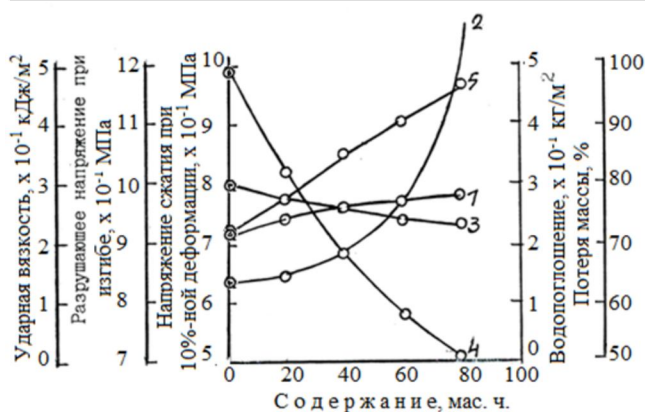


Рис. 4. Зависимость изменения физико-механических свойств ППУ от содержания в композиции ОИГЭЭПАХ:
1 – $d_{сж}$; 2 – $d_{изг}$; 3 – M ; 4 – M ; 5 – B_s .
Продолжительность синтеза – 5 час.
Кажущаяся плотность – 90 ± 10 кг/м³.

Изложенное, по всей вероятности, связано с повышением плотности шивки при увеличении количества введенного в состав ЖППУ полифункционального олигомера и связанное с этим повышением жесткости полимер – основы пенопласта. По этой причине получить качественную макроструктуру пенопластов на основе композиций, содержащих свыше 80 мас. ч. ОИГЭЭПАХ не удалось. Состав, параметры вспенивания и физико-механические свойства ЖППУ, содержащих 60 мас. ч. ОИГЭЭПАХ приведены в таблице.

Данные таблицы показывают, что введение в состав жестких пенополиуретанов ОИГЭЭПАХ позволяет сократить технологический цикл формования, что выражается в уменьшение значений времен старта, гелеобразования и подъема. При этом удалось сократить количество оксипропилированного этилендиамина на 50%. Следует отметить, что благодаря наличию гидроксильных групп на каждом элементарном звене ОИГЭЭПАХ, при одинаковой функциональности (4) с лапрамол-294, он эффективнее ускоряет реакцию гелеобразования, т.е. уретанообразование. Это, по-видимому, обусловлено различием в топологической структуре сеток, формирующихся с участием и без участия ОИГЭЭПАХ [6]. При этом благодаря повышению плотности шивки полимер-основы ЖППУ происходит повышение прочностных свойств

Состав, параметры формования и физико – механические свойства жестких пенополиуретанов на основе олигомера ОЭГЭЭПАХ и оксипропилированного этилендиамина (лапрамол-294)

ПОКАЗАТЕЛИ	ППУ, содержащий	
	Олигомер ОИГЭЭПАХ	Лапрамол-294
Лапрол-805У	80	60
Лапрамол-294	20	40
ОИГЭЭПАХ	60	
Изоцианатный индекс	1,1	1,1
Время старта, с	12	20
Время гелеобразования, с	31	85
Время подъема, с	79	108
Кажущаяся плотность, кг/м ³	90±10	90±10
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	0,77	0,7
Ударная прочность, кДж/м ²	0,98	-
Водопоглощение, кг/м ³	0,25	0,32
Горючесть (огневая труба)	0,40	0,17
Потеря массы, %	59,0	100,0

пенопластов при симбатном снижении ударной вязкости. Повышение водопоглощения, по-видимому свидетельствует об образовании преимущественно открытой структуры ЖППУ. Примечательным является тот факт, что введение в состав ЖППУ ОИГЭЭПАХ позволяет уменьшить потерю массы при горении в огневой трубе до 59%. Полученные результаты позволяют заключить, что ОЭГЭЭПАХ является полифункциональным реагентом, выполняет функции мягкого катализатора, сшивающего агента и антипирена.

Заключение

Проведенными исследованиями показано, что олигомеры N-изобутилиден-N-2-гидроксиэтил-2,3-эпоксипропил аммоний хлорида в процессе получения жестких пенополиуретанов выполняют несколько функций и благодаря этому позволяют улучшить ряд важных эксплуатационных свойств, а также регулировать технологические параметры формования жестких пенополиуретанов. При этом удается упростить рецептуру ЖППУ.

REFERENCES

1. Pol Urethanes today leading in foams. *Polym. And Rubber Asia*, 1989, vol. 4, no. 25, p. 15.
2. Randall D. Lee S. *The polyurethanes book*. John Wiley and Sons LTD, 2002. 477 p.
3. Adilov R.I. Zakonomernosti obrazovaniya monomernykh i oligomernykh produktov vzaimodeystviya monoetanolamina i al'degidov [Patterns of the formation of monomeric and oligomeric products of the interaction of monoethanolamine and aldehydes]. *Khimiya va khimiyu texnologiyasi*, 2016, Special issue, pp. 43-50.
4. Adilov R.I. *Gidrokisilsoderzhashchiye ammoniyevyye oligomery i nekotoryye tekhnologicheskiye osobennosti razrabotki zhestkikh penopoliiuretano v ikh primeneniye*. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Hydroxyl-containing ammonium oligomers and some technological features of the development of rigid polyurethane foams with their use. Abstract. PhD diss.]. Tashkent, 1999. 21 p.
5. El-Gkhubari Khasan, Myuller Luis *Sposob polucheniya penopoliiuretana*. Patent RF 2339653, 2008.
6. Irzhak V.I. *Topologicheskaya struktura polimerov* [Topological structure of polymers]. Kazan, KNITU Publ., 2013. 520 p.