

Р. Ф. Хамадалиев (асп.), Т. Р. Просочкина (д.х.н., проф., зав. каф.),
К. Г. Кичатов (к.х.н., доц.), Г. М. Хамадалиева (асс.)

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАН-ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: ruslan@khamadaliev.ru

R. F. Khamadaliev, T. R. Prosochkina, K. G. Kichatov, G. M. Khamadalieva

IMPROVEMENT OF THE PROCESS OF OBTAINING POLYURETHANE-POLYISOCYANURATE COMPOSITES

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: ruslan@khamadaliev.ru

Полимерная основа для получения полиуретановых композитов синтезируется по реакции взаимодействия полиольных и изоцианатных компонентов. В большинстве случаев реакция изоцианатов с остаточной водой, содержащейся в полиолах, приводит к вспениванию полимера за счет выделения углекислого газа, что негативно влияет на характеристики полиуретанового композиционного материала. Для предотвращения этого явления с целью получения качественного монолитного материала предлагается проведение процесса двухстадийной осушки полиольных компонентов.

Ключевые слова: изоцианат; молекулярное сито; полиуретан; полиизоцианурат; полиолы; простые полиэферы; диэтиленгликоль.

Полиуретаны и композиты на их основе применяются для изготовления самых разнообразных изделий: уплотнений, эластичных форм для изготовления декоративных камней, защитных покрытий, лакокрасочных изделий, клеев, герметиков, изоляторов, красок, лаков, имплантатов и прочих изделий^{1–3}. Практическое применение обусловлено возможностью получения вспененных и стандартных полиуретанов, характеризующихся разнообразием свойств. Полиуретаны классифицируют как материалы с повышенной жесткостью, жесткие, мягкие, супермягкие, высокоэластичные, термопластичные, вязко-эластичные и специальные⁴.

По данным АЦ ТЭК Минэнерго России⁵, производство и потребление полиуретанов в нашей стране за 2015–2019 гг. показало стабильный

The polymer base for polyurethane composites is often synthesized during the reaction of polyol and isocyanate components. When isocyanates interact with water the released carbon dioxide promotes foaming, which negatively affects the characteristics of the final composite material made of polyurethane. In most cases interaction of isocyanates with residual water contained in polyols leads to foaming of polymer due to carbon dioxide release. This negatively affects characteristics of polyurethane composite material. To prevent this effect in order to obtain a high-quality monolithic polyurethane material, a two-stage drying process of polyol components is proposed.

Key words: diethylene glycol; isocyanate; molecular sieve; polyurethane; polyisocyanurate; polyesters; polyols.

рост: объем производства увеличился на 13.8% с 335 тыс. т. до 381 тыс. т., а спрос – на 13.2% с 408 тыс. т. до 462 тыс. т. Более 65% всех полиуретанов в РФ потребляют три основные отрасли: машиностроение (23%), производство мебели (24%) и строительная индустрия (19%).

В настоящее время более 90% рынка полиуретанов принадлежит пяти «системным домам»: BASF, Bayer, Dow Chemicals, Hushman и Wanhua Chemical с суммарной мощностью выше 11 млн т/г.⁶

Основными сырьевыми компонентами для получения полиуретанов являются изоцианаты и полиолы. Крупнейшие производители сырья и объемы поставок в Россию представлены в табл. 1.

Известно, что взаимодействие изоцианатов с водой во многих случаях сопровождается вспениванием реакционной смеси из-за выделения углекислого газа как одного из побочных продуктов

Дата поступления 10.02.23

Основные данные по компаниям, производящим сырьевые компоненты для российского рынка полиуретанов

Название компаний	Страна	Объем производства, тыс. т.	Поставщик полиолов	Поставщик изоцианатов
ДауИзолан	Совместное США-Россия	~140	Dow Chemicals (США)	Dow Chemicals (США)
Covestra	Германия	12	Собственное производство	Собственное производство
BASF	Германия	18	Собственное производство	Собственное производство
Wanhua Chemical	Китай	48	Собственное производство	Собственное производство
ХимТраст	Россия	4.6	Производства сложных полиэфиров	Wanhua Chemical
БлокФорм	Россия	1.2	Собственное производство Сложных полиэфиров	Wanhua Chemical

реакции. Это приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик получаемого полимера и композиционных материалов на его основе.

По общепринятой классификации полиуретановые системы разделены на следующие типы: однокомпонентные (форполимеры – модифицированные изоцианатом полиолы, в которых к концевым гидроксильным группам полиолов присоединены молекулы изоцианата) и двухкомпонентные (полиольный компонент А, включающий смесь простых и сложных полиэфиров и катализаторов, и изоцианатный компонент Б смешиваются перед непосредственным получением полиуретана). Для улучшения эксплуатационных характеристик полиуретанов, таких как термостойкость, повышенная огнестойкость, устойчивость к ультрафиолетовому излучению, а также неподверженность гидролизу, используют двухкомпонентные системы, в которых часть цепей формируется путем добавления катализаторов в компонент А, которые образуют полиизоцианураты в системе за счет реакции тримеризации изоцианатов в процессе получения полиуретанов ⁷.

Применение однокомпонентных систем имеет ряд преимуществ, поэтому в настоящее время большинство композиционных материалов на основе полиуретанов получают с использованием таких систем. Во время синтеза форполимера остаточная влага в полиолах вступает в реакцию с изоцианатами, в этом случае получается сухой не вспениваемый материал.

Наряду с преимуществами однокомпонентные системы имеют и недостатки по сравнению с двухкомпонентными системами. Во-первых, от-

сутствует возможность получения полиизоциануратных цепей в полимере, улучшающих свойства полиуретанов (огне- и термостойкость, устойчивость к УФ излучению и гидролизу), во-вторых, ограничено использование кросслинкеров, таких как глицерин, моноэтиленгликоль, диэтиленгликоль, улучшающих прочностные характеристики полиуретана.

Технология получения сухого полиольного компонента А для двухкомпонентной системы обязательно должна включать стадию осушки. Наиболее распространенными способами осушки полиолов являются вакуумная перегонка и осушка на цеолитах; оба способа имеют свои недостатки. Так, высокая вязкость полиолов затрудняет использование адсорбционных колонн с цеолитами из-за сложности их регенерации, а вакуумная перегонка требует повышенных операционных затрат и дополнительного использования осушителей CaO , CaSO_4 , MgSO_4 .

В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является решение актуальной задачи поиска вариантов комбинирования этих процессов, что при правильном подборе технологических параметров может способствовать более полному удалению воды и устранению вспенивания полиуретана.

Материалы и методы

Для определения исходного содержания воды в сырьевых материалах и в конечном продукте нами была использована методика на основе метода К. Фишера с применением автоматическо-

го волюмометрического титратора Kyoto Electronics MKV-710 согласно ГОСТ Р 54284-2010. Полученный конденсат анализировался на ИК спектрофотометре на содержание диэтиленгликоля. Прочность полимера тестировалась по ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Для обработки данных, полученных по содержанию воды и потерям диэтиленгликоля, применялся статический метод анализа линейной регрессии с применением статистического ПО *R-STATISTICA*.

Содержание воды в исходном сырье различных марок и производителей представлены в табл. 2.

На основании анализа приведенных данных выявлено, что у основных производителей полиолов, представленных на российском рынке простых полиэфиров, содержание воды составляет в среднем 0.1%.

В качестве модельной системы компонента А выбрана смесь российского производителя Laprol 3603-2-12 с добавлением диэтиленгликоля, содержащая остаточную воду.

Предлагаемый вариант осушки полиолов включает две стадии. На первом этапе для исключения потерь диэтиленгликоля вместе с водой при испарении проводится осушка готового смешанного полиола под вакуумом при температуре не выше 99.8 °С (соответствует температуре кипения системы «вода–диэтиленгликоль» при абсолютном давлении 0.1 атм), что ведет к резкому росту потерь гликоля с водой. Осушка проводилась до постоянного значения остаточного содержания воды, время осушки по результатам экспериментальных исследований не превышало 3 ч.

На втором этапе в полиол добавляли молекулярные сита марки 3А с дисперсностью 40 мкм для окончательной осушки. Указанное значение дисперсности обусловлено необходимостью обеспечения гомогенной среды в аппарате осушки, снижения уноса адсорбента, сокращения забивки смесительных головок и фильтров на выходе из осушителя. Преимуществом предлагаемого решения является отсутствие необходимости проводить осушку каждого вида сырья отдельно без использования дополнительных узлов и снижение капитальных затрат на производство.

Зависимость содержания воды и потерь диэтиленгликоля от температуры представлена на рис. 1.

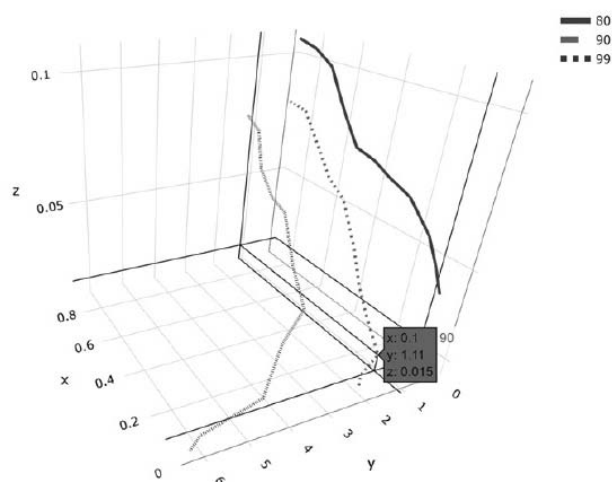


Рис. 1. Зависимость содержания воды и потерь диэтиленгликоля от вакуумной осушки при варьировании значений температуры (при 80, 90 и 99 °С). Оси: X – абсолютное давление, атм; Y – потери диэтиленгликоля, %, мас.; Z – остаточное содержание воды, % мас.

Эксперимент по осушке был выполнен при трех значениях температуры – 80, 90, 99 °С с целью определения глубины осушки и потерь диэтиленгликоля.

Из рис. 1 следует, что температура 90 °С и давление 0.1 атм являются предпочтительными параметрами проведения первой стадии процесса осушки с точки зрения снижения содержания воды и потерь диэтиленгликоля. Дальнейшее снижение давления приводит к увеличению потерь диэтиленгликоля, при этом существенного снижения содержания остаточной воды не происходит. Проведение процесса при температуре 80 °С не позволяет получить достаточную степень осушки, а увеличение температуры до 99 °С приводит к большим потерям диэтиленгликоля из-за близости температуры кипения смеси.

Полученные экспериментальные данные проанализированы с применением статистического ПО *R-STATISTICA*. В результате расчета значение температуры, равное 99 °С, определена как основной фактор, влияющий на величину потерь

Таблица 2

Содержание воды в компонентах полиолов

№	Марка сырья	Производитель	Страна	Содержание воды, % мас.
1	Petol 48-3MB	Oltchim	Венгрия	0.09±0.01
2	Laprol 3603-2-12	Нижнекамск нефтехим	Россия	0.11±0.03
3	Wanol F3 147	Wanhua	Китай	0.05±0.005
4	Puranol F 3500	Janhua	Китай	0.04±0.005
5	SC-3500	Yandong	Китай	0.08±0.02
6	Моноэтиленгликоль	Синтез Ока	Россия	0.07±0.03
7	Диэтиленгликоль	Синтез Ока	Россия	0.07±0.04

диэтиленгликоля (значение достоверности $p\text{-value} = 0.00000012$, что меньше 0.05), что свидетельствует о необходимости проведения осушки при более низких температурах.

В результате экспериментальных исследований показано, что на первом этапе осушки при вакуумной перегонке при температуре 90 °С и абсолютном давлении 0.1 атм происходит незначительная потеря диэтиленгликоля до 1.1% мас., а содержание воды снижается с 0.117 до 0.015 % мас.

Изменение механических характеристик полиуретан-полиизоциануратного полимера после добавления молекулярного сита (второй этап осушки) приведено на рис. 2.

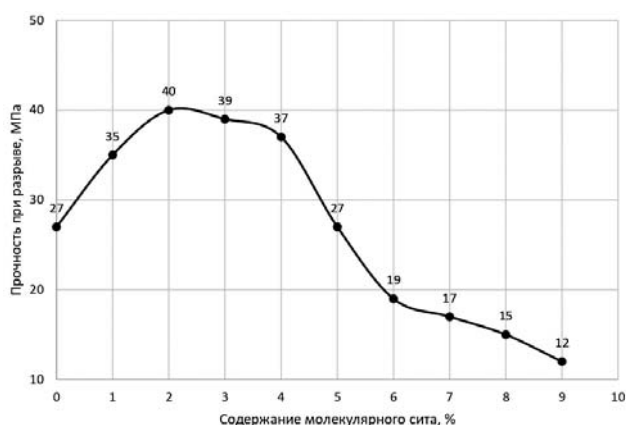


Рис. 2. Изменение характеристик полиуретан-полиизоциануратного полимера после добавления молекулярного сита

Литература

1. Вестус У.М. Полиуретаны, покрытия, клеи и герметики. – М.: Пэйнт-Медиа, 2009. – 400 с.
2. Евсеев Л.Д. Характеристики пенополиуретанов, применяемых в строительстве // Полиуретановые технологии. – 2006. – №4. – С.52-53.
3. Кравцова Е.А., Феськов С.А. Области применения клеящих веществ // Пластические массы. – 2016. – №3-4. – С.51-55.
4. Ionescu M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Vol. 1. – Smithers Rapra Technology Ltd, 2016. – 392 с.
5. Ежемесячный обзор «Нефтехимия в России и мире» // АЦ ТЭК Минэнерго России. – 2021. – №11. – С.4-8.
6. IHS Markit Standards Store. [Электронный ресурс]. URL: [https:// global.ih.com](https://global.ih.com) (дата обращения: 21.10.2022).
7. Karpov S.V., Dzhalnukhanova A.S., Chernyayev D.A., Lodygina V.P., Komratova V.V., Malkov G.V., Badamshina E.R. Investigation of isophorone diisocyanate oligoisocyanurate effect on water dispersible polyurethane properties // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. – 2020. – №1(97). – Pp.43-51.

На втором этапе осушки при добавлении молекулярного сита в количестве 2–3 % мас. происходит полное улавливание остатков воды, при этом обеспечивается максимальная прочность при разрыве получаемого полиуретана. Добавление молекулярного сита в количестве менее 2% мас. приводит к частичному вспениванию за счет неполного удаления воды, а свыше 4% мас. приводит к снижению прочностных свойств получаемого полимера.

Результаты и их обсуждение

Из полученных результатов следует, что применение двухэтапной осушки позволяет исключить фактор вспенивания для двухкомпонентной полиуретан-полиизоциануратной системы, представляющей собой основу для композитов. Таким образом, предложено совершенствование процесса получения полиуретан-полиизоциануратных композитов, заключающегося в комбинации процессов вакуумной перегонки и адсорбции на молекулярных ситах, что позволяет минимизировать потери гликоля при осушке полиолов, снизить частоту циклов регенераций цеолитов и получить в итоге монолитный материал.

References

1. Vestus U.M. *Poliuretany, pokrytiya, klei i germetiki* [Polyurethanes, coatings, adhesives and sealants]. Moscow, Peynt-Media Publ., 2009, 400 p.
2. Yevseyev L.D. *Kharakteristiki penopoliiuretanov, primenyayemykh v stroitel'stve* [Characteristics of polyurethane foams used in construction]. *Poliuretanovyye tekhnologii* [Polyurethane technologies], 2006, no.4, pp.52-53.
3. Kravtsova E.A., Fes'kov S.A. *Oblasti primeneniya kleyashchikh veshchestv* [Areas of application of adhesives]. *Plasticheskiye massy* [Plastic masses], 2016, no.3-4, pp.51-55.
4. Ionescu M. [Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Vol. 1]. Smithers Rapra Technology Ltd Publ., 2016, 392 c.
5. *Ezhemesyachnyi obzor «Neftekhimiya v Rossii i mire»* [Monthly review «Petrochemistry in Russia and the world»]. *ATS TEK Minenergo Rossii* [AC TEK of the Ministry of Energy of Russia], 2021, no.11, pp.4-8.
6. IHS Markit Standards Store. URL: [https:// global.ih.com](https://global.ih.com).
7. Karpov S.V., Dzhalnukhanova A.S., Chernyayev D.A., Lodygina V.P., Komratova V.V., Malkov G.V., Badamshina E.R. [Investigation of isophorone diisocyanate oligoisocyanurate effect on water dispersible polyurethane properties]. *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*, 2020, no.1(97), pp.43-51.