



Научная статья

УДК 691.175.664

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-23-36

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ТРИМЕРИЗАЦИИ ИЗОЦИАНАТА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИУРЕТАН-ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ

Р. Р. Власов, С. Д. Зайцев

Руслан Романович Власов, аспирант; Сергей Дмитриевич Зайцев, доктор хим. наук, доцент
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия
vlasovruslan.hs@yandex.ru, szay@inbox.ru

Ключевые слова:

полиуретан-полиизоциануратные пенопласты, тримеризация изоцианата, вторичные химические реакции, конверсия изоцианата в изоцианурат, остаточный изоцианат, аллофанат, карбодиимид, прочность на сжатие

Аннотация.

Полиуретан-полиизоциануратные (ПИР) пенопласты сегодня широко используются в качестве конструкционных и теплоизоляционных материалов. Катализаторы тримеризации изоцианата, используемые при синтезе данных пен, обладают довольно низкой селективностью по отношению к процессу образования изоцианурата. Как следствие, в рамках процесса синтеза ПИР пен протекает существенное количество не только целевых (первичных), но и побочных (вторичных) химических процессов. При помощи разработанных на основе метода внутреннего стандарта методик оценена зависимость расхода изоцианатных групп на образование основных первичных и вторичных продуктов от изоцианатного индекса композиции. Выявлено, что с повышением изоцианатного индекса конверсия изоцианата в изоцианурат существенно снижается. Исследовано влияние типа используемого катализатора тримеризации на химический состав и прочностные характеристики ПИР пенопластов. Показано, что катализаторы на основе органических солей щелочных металлов являются более селективными по отношению к процессу тримеризации изоцианата, чем третичные амины и производные четвертичных аммониевых оснований.

Для цитирования:

Власов Р.Р., Зайцев С.Д. Влияние катализатора тримеризации изоцианата на химический состав и прочностные характеристики полиуретан-полиизоциануратных пенопластов // От химии к технологиям шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 3. С. 23-36 URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>



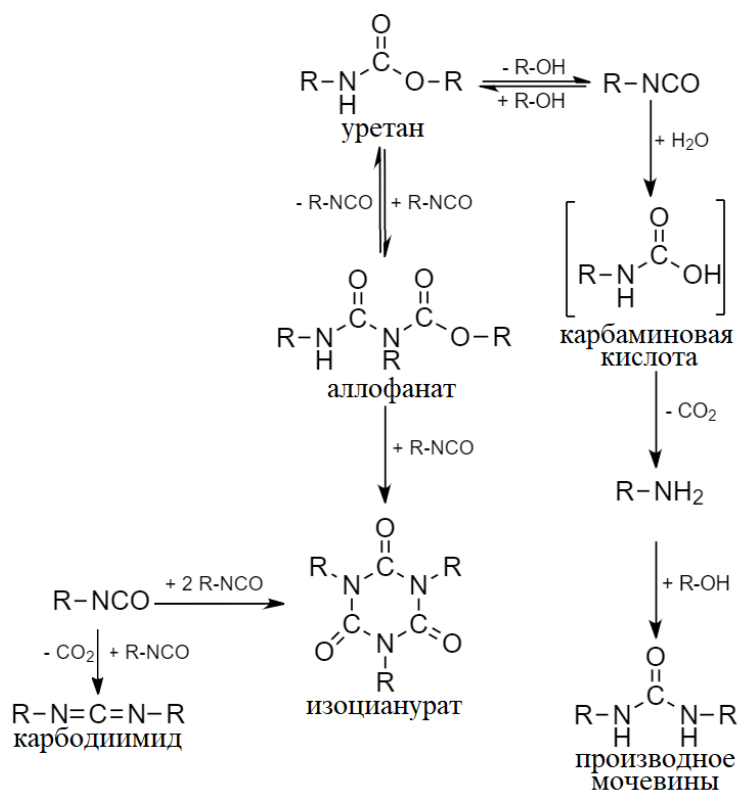
Введение

Жесткие полиуретановые пены сегодня широко используются в качестве теплоизоляционных материалов в таких областях, как строительство, производство бытовой техники и холодильного оборудования, транспортировка сжиженного природного газа, изоляция труб [1-3]. В том числе данные пенопласты нашли применение в качестве криоизоляционных материалов для космической промышленности [4-6].

Известно, что в ответ на все более строгие требования, предъявляемые к пенопластам, используемым в строительстве, предпринимаются огромные усилия для улучшения прочностных характеристик, термостойкости и огнестойкости полиуретановых пен. Одним из наиболее интересных путей решения этой проблемы, впервые предпринятым около шестидесяти лет назад, стало получение полиизоциануратных пенопластов, модифицированных уретановыми группами [7-10]. С химической точки зрения данные модифицированные уретаном макромолекулы представляют собой сополимеры, в основном состоящие из цепочек полиуретана и полиизоцианурата. Важнейшим параметром композиции, используемой для синтеза подобной полимерной матрицы, является так называемый изоцианатный индекс (ИИ), определяемый избытком изоцианата над теоретически необходимым количеством данного вещества для взаимодействия со всеми «активными» водородсодержащими группами, способными взаимодействовать с изоцианатами.

Для получения изоциануратных связей в композициях используются соответствующие катализаторы, способствующие протеканию процесса тримеризации изоцианатных групп. Высокое практическое значение данного процесса обуславливает пристальное внимание исследователей к вопросам, касающимся изучения кинетики и механизма данной реакции, а также поиска эффективных катализаторов, используемых в процессах получения изоцианурат-содержащих полимеров [11,12].

Процесс тримеризации изоцианатных групп может протекать самопроизвольно при температуре 373 К даже в отсутствие соответствующих катализаторов [13]. Для проведения процесса в более мягких условиях используют широкий спектр добавок, как правило, основного характера, например, третичные амины, четвертичные аммониевые основания, карбоксилаты, алкоголяты, фосфиты, фосфины и прочие производные калия, натрия, железа, кобальта, олова и других металлов [14-18]. Несмотря на весьма обширный перечень веществ, способных катализировать реакцию тримеризации изоцианата, селективность данных веществ по отношению к этому процессу крайне низка. Как следствие, при синтезе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов протекает образование не только целевых (первичных) продуктов, но и ряда побочных (вторичных) связей:



В зависимости от состава используемой композиции реальное число вторичных химических реакций может быть существенно выше. Более подробное рассмотрение механизма тримеризации изоцианата в изоцианурат и описание побочных химических процессов представляет существенный интерес и представлено в работах [19-23].

Протекание данных вторичных химических процессов может существенным образом сказываться не только на химическом составе, но и на физико-механических свойствах получаемых ПИР пен. Следует отметить, что в литературе данная проблематика исследована крайне поверхностно. В связи с этим, в рамках настоящей работы проводилась количественная оценка протекания ряда первичных и вторичных химических процессов в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах с целью выявления их влияния на прочностные характеристики данных материалов.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты

В качестве композиции для получения полиуретан-полиизоциануратных пенопластов был использован ароматический полиизоцианат марки Voranate M229 (Dow, Нидерланды), а также смесь простых полиэфир-полиолов, кремнийорганического пеностабилизатора (Evonik Ind., Германия), воды и н-пентана (Х.Ч., Экос-1, Россия) в качестве вспенивающих агентов, пентаметилдиэтилентриамина (Evonik Ind., Германия) и раствора ацетата калия в диэтиленгликоле (в массовом соотношении 30:70, Evonik Ind., Германия) в качестве катализаторов. Количество вводимого в компонент полиизоцианата варьировали с целью достижения заданного изоцианатного индекса. Так, были получены ПИР пенопласты с изоцианатными индексами от 150 до 400 с шагом



в 50 единиц. Количество вводимого в компонент катализатора тримеризации (ацетата калия) изменяли в тенденции, аналогичной для полиизоцианата.

Выбор рецептуры ПИР пен на основе простых полиэфиров определяется тем, что в их инфракрасных спектрах практически отсутствуют интенсивные полосы поглощения в областях, которые могут быть использованы при изучении реакций, протекающих в процессе синтеза и последующего хранения исследуемых материалов.

В качестве альтернативных катализаторов тримеризации использовали 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол, 3-[3,5-бис[3-(диметиламино)пропил]-1,3,5-триазин-1-ил]-N,N-диметилпропан-1-амин, формиат 2-гидрокси-пропилтриметиламмония, 2-[(2-гидрокси-5-нонилфенил)метилметиламино]ацетат натрия, 2-этилгексаноат 2-гидроксипропилтриметиламмония, ацетат калия, 2,2-диметилпропионат-N,N,N-триметилметанамина и 2-этилгексаноат калия (Evonik Ind., Германия). Перечисленные добавки представляли собой как чистые вещества, так и растворы в диэтиленгликоле и дипропиленгликоле.

Для синтеза дифенилкарбодиимида были использованы фенилизоцианат (Acros Organics, Бельгия) и 3-метил-1-фенил-2-фосфолен-1-оксид (Alfa Aesar, США) в качестве катализатора. Фенилизоцианат очищали перегонкой при пониженном давлении.

Все использованные в работе материалы были предоставлены ООО «Изолан», г. Владимир.

Методика синтеза пенопластов

Для получения образцов пенопластов навески смесового полиэфирного компонента помещали в стеклянные сосуды объемом 1000 см³ и добавляли рассчитанное количество н-пентана, после чего смесь интенсивно перемешивали в течение двух минут. Далее в систему вводили полиизоцианат и смесь перемешивали в течение пяти секунд при помощи автоматического смесителя при скорости 3000 оборотов в минуту. Емкости плотно закрывались крышкой, предотвращая контакт воздуха с формирующимся пенопластом. Для полного исключения проникновения воздуха внутрь сосуда стыки крышки и стекла покрывали парафином Т-1 (Лукойл, Россия).

Вторая серия ПИР пенопластов с изоцианатным индексом 350, полученных при использовании различных катализаторов тримеризации, была синтезирована аналогичным способом, однако вспенивание производили в пластиковых стаканах объемом 1000 см³ без дополнительной изоляции сформированного пенопласта.

Методика ИК-спектроскопического анализа образцов

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two, оборудованном алмазной приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры регистрировали в области 4000-650 см⁻¹ при температуре 21 °С с разрешением 4 см⁻¹. Для каждого спектра проводили НПВО коррекцию и автоматическую базисную линию.

Количественную оценку расхода изоцианатных групп на образование основных содержащихся в ПИР пенопластах первичных и вторичных продуктов проводили методом внутреннего стандарта, описанного в работах [24, 25].



Методика элементного анализа

Элементный анализ синтезированного дифенилкарбодиимида проводили в качестве дополнительного индикатора корректности результатов осуществленного синтеза. Анализ проводили при помощи прибора PerkinElmer Series II CHNS/O Analyser в соответствии со стандартом ASTM D5291-21. Значения соотношений элементов в анализируемом веществе определяли по результатам трех независимых измерений.

Методика определения кажущейся плотности

Определение кажущейся плотности синтезированных пенопластов проводили в соответствии со стандартом ASTM D1622, для чего из полученных материалов вырезали кубические образцы размером 50мм×50мм×50мм. В работе приведены средние значения, полученные по результатам пяти независимых измерений.

Методика определения прочности на сжатие

Определение прочности на сжатие проводили по направлению вспенивания на универсальной испытательной машине Roell/Zwick Z005 при скорости деформации 10 мм/мин при 10%-ной линейной деформации в соответствии с методом EN 826:2013. В рамках данной работы приводятся относительные значения прочности на сжатие, численно равные отношению прочности на сжатие к квадрату кажущейся плотности образца пенопласта [26]. Результат является средним значением, рассчитанным по пяти независимым измерениям.

Основная часть

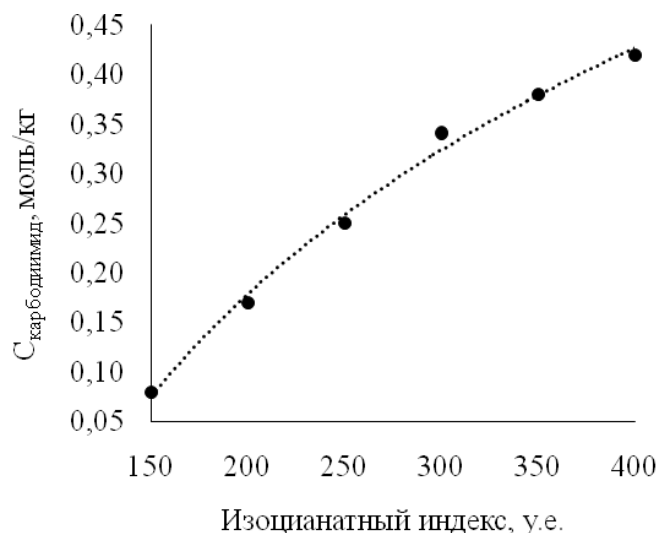
В работе [24] нами предложена методика количественной оценки расхода изоцианатных групп на протекание основных первичных и вторичных химических процессов, имеющих место во время формирования и хранения полиуретан-полиизоциануратных (ПИР) пенопластов. В настоящей работе в качестве основных вторичных процессов рассматриваются реакции образования аллофанатных и карбодиимидных групп. Одним из побочных (вторичных) продуктов, содержащихся в значительном количестве в составе ПИР пенопластов, является карбодиимид. Активное образование карбодиимидных связей в ходе синтеза ПИР пен имеет место лишь на поздних этапах синтеза, при достижении в ядре формирующегося полимера температуры порядка 150 °С [27]. Выделяющийся в ходе реакции углекислый газ приводит к резкому увеличению объема пенопласта. Оценка расхода изоцианата на образование карбодиимидных групп также представляет существенный интерес.

С целью проведения количественной оценки содержания карбодиимидных групп в анализируемых пенопластах была разработана соответствующая методика, базирующаяся на методе внутреннего стандарта. Калибровку предлагаемого метода количественной оценки производили в соответствии с методиками, описанными в работах [24, 25]. Синтез модельного дифенилкарбодиимида осуществляли в соответствии с методикой, описанной Campbell и др. [28]. Корректность осуществленного синтеза доказывали при помощи методов ИК-спектроскопии и элементного анализа (данные представлены в табл. 1). Значение калибровочной константы составило $0,022 \pm 0,001$.

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа синтезированного дифенилкарбодиимида

Молекулярная формула	
Теоретическая	Определенная экспериментально
$C_{13}H_{10}N_2$	$C_{13.1}H_{9.8}N_{2.0}$

Зависимость концентрации карбодиимидных групп от изоцианатного индекса композиции представлена на рис. 1.

**Рис. 1.** Зависимость концентрации карбодиимидных групп от изоцианатного индекса образца

Таким образом, количество карбодиимида в ПИР пенопласте закономерно возрастает с увеличением изоцианатного индекса, что согласуется с выводами *Bhattacharjee и др.* [29] Впоследствии, ввиду достаточно резкого снижения температуры системы, препятствующего дальнейшему активному протеканию процесса образования карбодиимидных связей, концентрация последних остается практически неизменной.

С целью проведения количественной оценки расхода изоцианатных групп на протекание основных первичных и вторичных химических процессов принимается допущение о том, что на момент регистрации ИК-спектров, спустя 10 минут после смешения компонентов, все гидроксильные группы используемых при синтезе полиэфиров и воды уже вступили в химическое взаимодействие с изоцианатом с образованием уретана и производного мочевины (в дальнейшем будет использоваться термин мочевины). Корректность данного допущения подтверждается отсутствием в полученных ИК-спектрах аналитических полос, характерных для валентных колебаний гидроксильных групп.

Расход изоцианатных групп на образование основных первичных и вторичных продуктов в зависимости от изоцианатного индекса композиции представлен на рис. 2. Количество изоцианата, затраченного на образование уретана и мочевины, в соответствии с принятым выше допущением, было оценено на основании теоретических расчетов; количество непрореагировавших изоцианатных групп, а также изоцианата, израсходованного в рамках процессов образования аллофаната, карбодиимида и изоцианурата, рассчитано на основании методик, описанных в рамках работы [24].

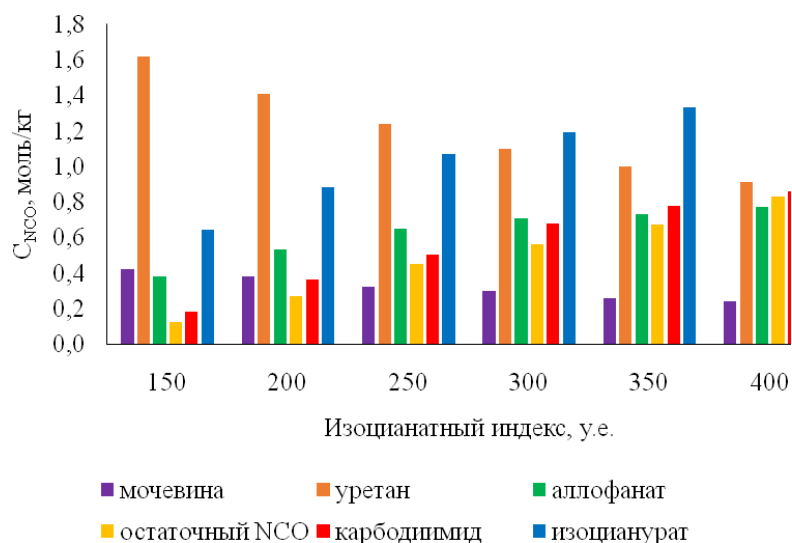


Рис. 2. Зависимость концентрации изоцианатных групп, аккумулированных в форме аналитических групп, от изоцианатного индекса пенопласта

Исходя из представленных на рис. 2 данных, расход изоцианата на образование уретановых и мочеви́нных связей закономерно уменьшается с увеличением изоцианатного индекса компонента из-за уменьшения массовой доли полиольной композиции в исходной смеси компонентов. С увеличением изоцианатного индекса компонента возрастает расход изоцианатных групп на образование аллофаната, карбодии́мида и изоцианурата.

Закономерно, что с ростом изоцианатного индекса возрастает количество изоцианата, затраченного на образование тримера. Тем не менее, важно провести оценку конверсии изоцианатных групп, которые теоретически могли вступить в процесс тримеризации и перейти в изоцианурат. Расчет конверсии изоцианата в изоцианурат производили в соответствии с уравнением (1). Отметим, что в расчете не учитываются изоцианатные группы, затраченные в рамках протекания целевых (первичных) химических процессов образования уретановых и мочеви́нных связей. Так, учтены исключительно концентрации изоцианатных групп, которые потенциально могли вступить в процесс тримеризации. Данная зависимость представлена на рис. 3.

$$\text{Конверсия} = \frac{C_{NCO \rightarrow \text{тример}}}{C_{NCO \rightarrow \text{пр.втор.гр.}}} \cdot 100, \quad (1)$$

где $C_{NCO \rightarrow \text{тример}}$ – количество изоцианатных групп, затраченных на образование изоциануратных связей, а $C_{NCO \rightarrow \text{пр.втор.гр.}}$ – количество изоцианатных групп, затраченных в рамках процессов образования аллофанатных и карбодии́мидных связей, а также непрореагировавших изоцианатных групп.

Исходя из представленной на рис. 4 зависимости, конверсия изоцианата в изоцианурат уменьшается с увеличением изоцианатного индекса компонента. Схожие результаты были получены авторами работ [30-32]. По-видимому, протекание большего количества вторичных химических процессов (в частности, аккумуляции существенного количества изоцианатных групп в форме карбодии́мида и аллофаната) при увеличении изоцианатного индекса способствует возникновению значительных пространственных



затруднений, существенно осложняющих процесс тримеризации. Несмотря на то, что с повышением изоцианатного индекса количество изоцианурата в системе растет (см. рис 2), конверсия изоцианата в изоцианурат существенно снижается.

В табл. 2 представлены показатели кажущейся плотности и прочности на сжатие полученных пенопластов. Зависимость относительной прочности на сжатие от изоцианатного индекса образца представлена на рис. 4.

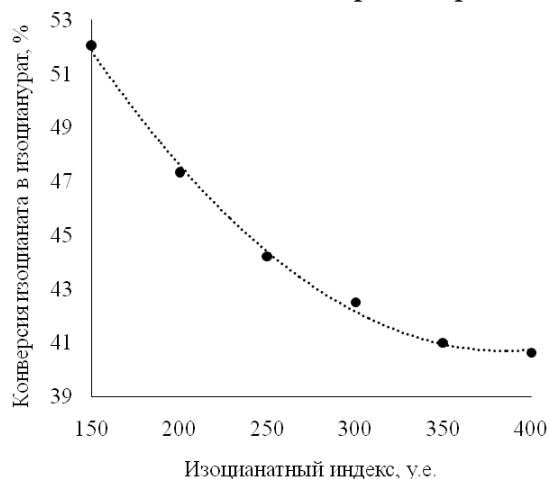


Рис. 3. Зависимость конверсии изоцианатных групп в изоцианурат от изоцианатного индекса образца

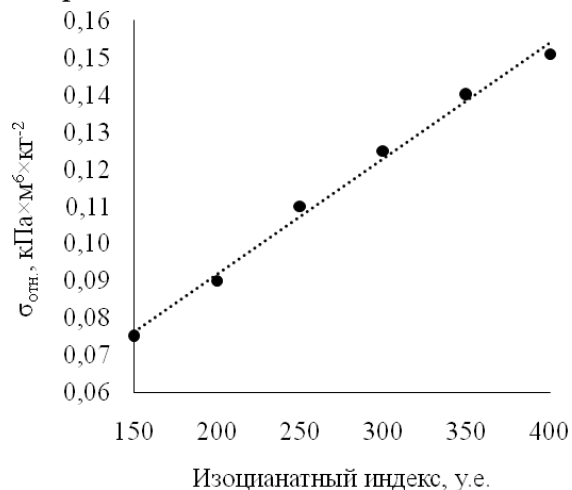


Рис. 4. Зависимость относительной прочности на сжатие от изоцианатного индекса ПИР пенопласта образца

Таблица 2. Кажущаяся плотность и прочность на сжатие полученных ПИР пенопластов.

ИИ, у.е.	150	200	250	300	350	400
$\gamma, \text{кг/м}^3$	50.1	49.9	50.2	50.2	50.0	50.1
$\sigma, \text{кПа}$	188.4	223.8	277.5	314.6	349.7	378.3

Как видно из представленной на рис. 4 зависимости, в рамках рассматриваемого нами диапазона значений изоцианатного индекса, увеличение данного показателя закономерно приводит к росту показателя относительной прочности на сжатие, что соответствует выводам Modesti и др. [30]. Вероятно, подобный эффект достигается главным образом за счет увеличения концентрации трехфункциональных изоциануратных групп, способствующих увеличению степени сшивки формирующегося пенопласта. Тем не менее, вопрос о влиянии глубины протекания вторичных химических процессов на физико-механические характеристики ПИР пенопластов остается открытым. Отметим, что в проанализированной литературе нам не удалось найти данных о влиянии рассматриваемых продуктов побочных реакций на прочностные характеристики полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.

Как было сказано выше, химическая природа различных катализаторов тримеризации изоцианата, используемых при синтезе ПИР пенопластов, может существенно различаться. Отметим, что данные добавки являются относительно слабоселективными. Так, один и тот же катализатор может в разной степени воздействовать на ряд или весь перечень протекающих первичных и вторичных химических процессов. В данном случае будут иметь место изменения как химического



состава, так и вытекающие из него изменения физико-механических характеристик конечного продукта.

С целью одновременного изучения влияния катализаторов тримеризации на протекание вторичных процессов и прочностные характеристики пенопластов, была получена серия ПИР пен с изоцианатным индексом 350. В качестве катализаторов нами были использованы 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол (I), 3-[3,5-бис[3-(диметиламино)пропил]-1,3,5-триазин-1-ил]-N,N-диметилпропан-1-амин (II), формиат 2-гидрокси-пропилтриметиламмония (III), 2-[(2-гидрокси-5-нонилфенил)метилметиламино]ацетат натрия (IV), 2-этилгексаноат 2-гидроксипропилтриметиламмония (V), ацетат калия (VI), 2,2-диметилпропионат-N,N,N-триметилметанамина (VII) и 2-этилгексаноат калия (VIII). Так, в перечне рассматриваемых катализаторов присутствуют третичные амины, а также карбоксилаты четвертичных аммониевых оснований и щелочных металлов.

Указанные катализаторы тримеризации вводились в компонент, используемый для синтеза пенопласта, в эквимольных количествах (0.01 моль действующего вещества) как в виде чистых веществ, так и в качестве растворов в диэтиленгликоле или дипропиленгликоле. Гидроксильное число итоговых полиольных композиций было уравнено посредством введения заданного количества диэтиленгликоля, в тех случаях, когда это было необходимо.

При помощи описанных выше методик, спустя заданные временные промежутки в анализируемых образцах были оценены концентрации непрореагировавших изоцианатных групп, а также групп, затраченных на образование изоцианурата, карбодиимида и аллофаната. Определенные значения концентраций данных величин представлены в табл. 3.

Таблица 3. Концентрации изоцианатных групп, затраченных на образование аналитических групп, в образцах ПИР пенопластов

Время выдержки, ч.	Катализатор							
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)
	C _{ост. NCO} , моль/кг							
0.2	1.32	1.11	0.80	0.51	0.77	0.61	0.61	0.67
24.0	0.62	0.45	0.45	0.38	0.39	0.42	0.35	0.24
	C _{NCO → карбодиимид} , моль/кг							
0.2	0.40	0.40	0.58	0.60	0.68	0.76	0.70	0.78
24.0	0.40	0.40	0.58	0.60	0.68	0.76	0.70	0.78
	C _{NCO → изоцианурат} , моль/кг							
0.2	0.52	0.73	1.04	1.01	1.09	1.27	1.19	1.34
24.0	0.54	0.76	1.07	1.05	1.13	1.31	1.23	1.38
	C _{NCO → аллофанат} , моль/кг							
0.2	0.89	0.76	0.69	0.68	0.74	0.65	0.67	0.58
24.0	0.87	0.73	0.65	0.65	0.70	0.63	0.64	0.56

Так, в ходе выдержки пенопластов, концентрация изоцианата, затраченного на образование карбодиимидных связей, ожидаемо оставалась неизменной, доля данных групп, переходящих в форму изоцианурата постепенно увеличивалась. Изоцианат,



аккумулированный в непрореагировавшем состоянии и в форме аллофанатных связей, постепенно расходовался на протяжении анализируемого временного промежутка. В определенной степени данный расход обусловлен образованием новых изоциануратных связей, однако большая часть данных групп вступала во взаимодействие с влагой воздуха и последующим образованием мочевиновых связей.

В табл. 4 представлена зависимость прочности на сжатие и высоты подъема столба ПИР пенопласта от типа используемого катализатора.

Таблица 4. Зависимость свойств ПИР пенопласта от типа используемого катализатора тримеризации

Катализатор	h, см	γ , кг/м ³	σ , кПа	$\sigma_{\text{отн.}}$, кПа \times м ⁶ /кг ²
I	97.0	63.7	394.2	0,097
II	128.3	54.8	347.6	0,116
III	129.6	45.0	266.8	0,132
IV	130.8	50.8	354.0	0,137
V	137.6	48.3	318.6	0,137
VI	143.8	48.2	324.9	0,140
VII	130.9	45.9	307.8	0,146
VIII	131.5	46.3	337.4	0,157

Отметим, что кажущаяся плотность, высота подъема полученных пенопластов и прочность на сжатие последних существенно изменяются при переходе от одного катализатора тримеризации к другому. Судя по всему, наблюдаемая разница является следствием из существенно разнящейся каталитической активности анализируемых веществ, проявляемой ими по отношению ко всей совокупности протекающих химических процессов.

Таким образом, сопоставив значения прочностных характеристик полученных пенопластов (табл. 4) и концентрации рассматриваемых групп (табл. 3), были построены зависимости изменения прочностных характеристик пенопластов от их химического состава (рис. 5).

Исходя из представленных на рис. 5 данных, имеют место достаточно четкие закономерности влияния химического состава пенопласта на его прочностные характеристики. Отмечается, что относительная прочность на сжатие пенопласта увеличивается с ростом степени изоциануратной и карбодииимидной сшивки, в то же время данный параметр уменьшается с увеличением количества свободного изоцианата и нестабильных аллофанатных связей в материале. Данные выводы частично согласуются с результатами работы Modesti и др. [30], в рамках которой авторы заключили, что увеличение содержания изоцианурата в пенопласте приводит к улучшению его прочностных характеристик. Тем не менее, слишком большое содержание изоцианурата должно приводить к повышению хрупкости пенопласта, которое наблюдается в случае чистых полиизоциануратных пен. Таким образом, необходимо соблюдать баланс содержания уретановых, изоциануратных и основных вторичных групп в составе материала для придания ему оптимальных прочностных характеристик.

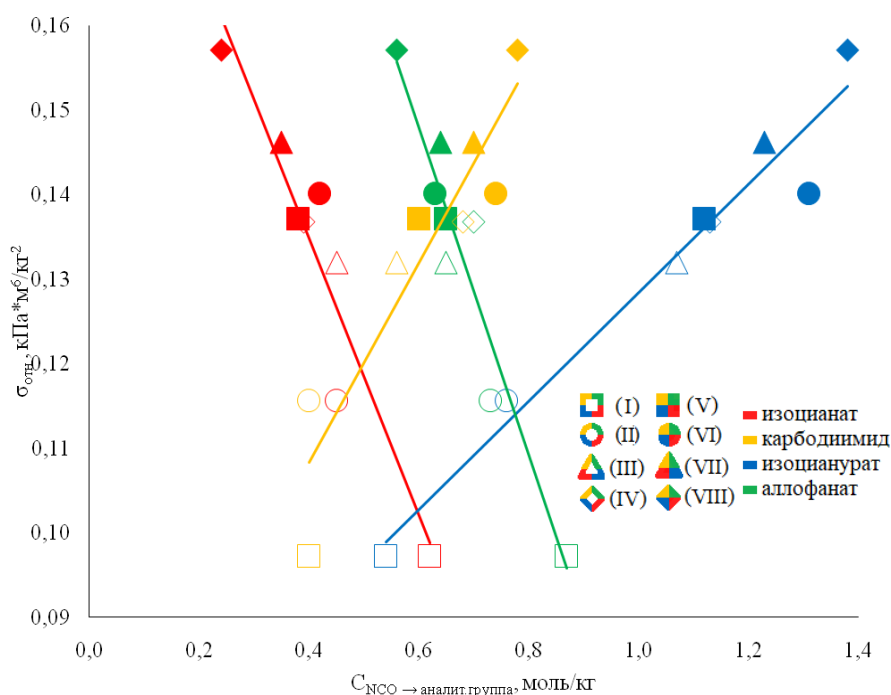


Рис. 5. Зависимости изменения прочностных характеристик от химического состава ПИР-пенопластов спустя 24 часа после смешения компонентов

В соответствии с формулой (1) для анализируемых образцов были рассчитаны значения конверсии изоцианата в изоцианурат. Данные представлены в табл. 5.

Таблица 5. Конверсия изоцианата в изоцианурат при использовании рассматриваемых катализаторов тримеризации

Катализатор	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Конверсия, %	22.2	32.5	38.9	39.2	39.0	42.0	42.1	48.3

Показано, что из проанализированного перечня добавок наиболее эффективными с точки зрения катализа процесса тримеризации являются органические соли щелочных металлов и четвертичных аммониевых оснований, что согласуется с заключением Jianping *и др.* [33]. Отмечается, что катализатором, который наилучшим образом способствовал повышению конверсии изоцианата в изоцианурат, являлся 2-этилгексаноат калия и, в меньшей степени, ацетат калия и 2,2-диметилпропионат-N,N,N,-триметилметанамина, что соответствует выводам, сделанным Lovenich *и др.* [32]. Таким образом, катализаторы на основе солей щелочных металлов лучшим образом катализируют процесс тримеризации, чем соли четвертичных аммониевых оснований, что соответствует результатам работ Dick *и др.* [34] и Clift *и др.* [35].

Выводы и рекомендации

Предложена методика количественного анализа расхода изоцианатных групп, затраченных в рамках синтеза ПИР пенопластов на протекание процессов образования изоциануратных, аллофанатных и карбодимидных групп. Показано, что с ростом изоцианатного индекса ПИР пенопластов максимальная возможная конверсия изоцианата в изоцианурат уменьшается ввиду весьма активного протекания



препятствующих вторичных химических процессов. Проанализировано влияние различных катализаторов тримеризации изоцианата на прочностные характеристики получаемых пенопластов и полноту протекания процессов образования изоцианурата, аллофаната и карбодиимида. Показано, что прочность на сжатие ПИР пенопластов возрастает с увеличением степени изоциануратной и карбодиимидной шивки и уменьшается при увеличении содержания аллофанатных и остаточных изоцианатных групп. На основании полученных данных, среди рассмотренного перечня добавок наибольшей конверсии изоцианата в изоцианурат удается достичь при использовании 2,2-диметилпропионата-N,N,N,-триметил-метанамина, ацетата и 2-этилгексаноата калия в качестве катализатора тримеризации изоцианата.

Список источников

1. **Das A., Mahanwar P.** A brief discussion on advances in polyurethane applications // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2020. Vol. 3. Issue 3. pp. 93-101. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542504820300269>
2. **Stirna U., Beverte I., Yakushin V., Cabulis U.** Mechanical properties of rigid polyurethane foams at room and cryogenic temperatures // *Journal of Cellular Plastics*. 2011. Vol. 47. Issue 4. pp. 337-355. DOI: 10.1177/0021955X11398381. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X11398381>
3. **Kim S.H., Kim B.K., Lim H.** Effect of isocyanate index on the properties of rigid polyurethane foams blown by HFC 365mfc // *Macromolecular Research*. 2008. Vol. 16. Issue 5. pp. 467-472. DOI: 10.1007/BF03218546. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03218546>
4. **Simon D., Borreguero A.M., de Lucas A., Rodriguez J.F.** Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability // *Waste Management*. 2018. Vol. 76. pp. 147-171. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.03.041. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X18301831>
5. **Zhang X.B., Yao L., Qiu L.M., Gan Z.H., Yang R.P., Ma X.J., Liu Z.H.** Experimental study on cryogenic moisture uptake in polyurethane foam insulation material // *Cryogenics*. 2004. Vol. 52. Issue 12. pp. 810-815. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2012.10.001. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011227512001981>
6. **Lee J.-R., Dhatal D.** Review of flaws and damages in space launch vehicle: structures // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2013. Vol. 24. Issue 1. pp. 4-20. DOI: 10.1177/1045389X12458041. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/1045389X12458041>
7. **Berardi U., Madzarevic J.** Microstructural analysis and blowing agent concentration in aged polyurethane and polyisocyanurate foams // *Applied Thermal Engineering*. 2020. Vol. 164. 114440. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2019.114440. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359431119330455>
8. **Qian X., Liu Q., Zhang L., Li H., Liu J., Yan S.** Synthesis of reactive DOPO-based flame retardant and its application in rigid polyisocyanurate-polyurethane foam // *Polymer Degradation and Stability*. 2022. Vol. 197. 109852. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109852. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141391022000386>
9. **Ball G.W., Haggis G.A., Hurd R., Wood J.F.** A New Heat Resistant Rigid Foam // *Journal of Cellular Plastics*. 1968. Vol. 4. Issue 7. pp. 248-261. DOI: 10.1177/0021955X6800400703. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X6800400703>
10. **Modesti M., Lorenzetti A.** Flame retardancy of polyisocyanurate-polyurethane foams: use of different charring agents // *Polymer Degradation and Stability*. 2002. Vol. 78. Issue 2. pp. 341-347. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00184-2. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141391002001842>
11. **Царфин М.Я.** Каталитические системы на основе алкоколятов и карбоксилатов четвертичного аммониевого основания для получения изоциануратсодержащих пенопластов : дис. ... канд. хим. наук. Владимир. 1990. 188 с.



12. **Kresta J.E., Hsieh K.H.** The Co-Catalytic Effect of Carbamate Groups in Cyclotrimerization of Isocyanates // *Die Makromolekulare Chemie*. 1978. Vol. 179. Issue 11. pp. 2779-2782. DOI: 10.1002/macp.1978.021791120. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.1978.021791120>
13. **Zhitinkina A.K., Shibanova N.A., Tarakanov O.G.** Kinetics and Mechanism of the Catalytic Cyclotrimerisation and Polycyclotrimerisation of Isocyanates // *Russian Chemical Review*. 1985. Vol. 54 Issue 11. pp. 1104-1125. DOI: 10.1070/RC1985v054n11ABEH003160. URL: <https://doi.org/10.1070/rc1985v054n11abeh003160>
14. **Farkas A., Mills G.A.** Catalytic Effects in Isocyanate Reactions // *Advances in Catalysis*. 1962. Vol. 13. pp. 393-446. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60290-4. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360056408602904>
15. **Dabi S., Zilkha A.** Synergistic effect in the trimerization of isocyanates by organometallic catalysts // *European Polymer Journal*. 1980. Vol. 16. Issue 9. pp. 827-829. DOI: 10.1016/0014-3057(80)90111-1. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0014305780901111>
16. **Bechara I.** Some Aspects of Innovative Catalysis of the Isocyanate Trimerization Reaction – Polyisocyanurate Foam Formation and Properties // *Journal of Cellular Plastics*. 1979. Vol. 15. Issue 2. pp. 102-113. DOI: 10.1177/0021955X7901500205. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X7901500205>
17. **Wakeshima I., Suzuki H., Kijima I.** The Cyclic Trimerization of Isocyanates by Organic Tin (II) Compounds Containing Sn-O-C Bonds // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1975. Vol. 48. Issue 3. pp. 1069-1070. DOI: 10.1246/bcsj.48.1069. URL: <https://academic.oup.com/bcsj/article-abstract/48/3/1069/7354657>
18. **Tiger R.P., Badayeva I.G., Bondarenko S.P., Entelis S.G.** Kinetics and mechanism of cyclic trimerization of isocyanates using a tertiary amine-alkylene oxide catalytic system // *Polymer Science U.S.S.R.* 1977. Vol. 19. Issue 2. pp. 484-495. DOI: 10.1016/0032-3950(77)90098-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0032395077900983>
19. **Reymore H.E., Carleton P.S., Kolakowski R.A., Sayigh A.** Isocyanurate Foams: Chemistry, Properties and Processing // *Journal of Cellular Plastics*. 1975. Vol. 11. Issue 6. pp. 328-344. DOI: 10.1177/0021955X7501100608. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Isocyanurate-Foams%3A-Chemistry%2C-Properties-and-Reymore-Carleton/1e5214dc5fdb9732d067e204e0eb05cb7bdc65f3>
20. **Guo Y., Muuronen M., Deglmann P., Lucas F., Sijbesma R.P., Tomovic Z.** Role of Acetate Anions in the Catalytic Formation of Isocyanurates from Aromatic Isocyanates // *Journal of Organic Chemistry*. 2021. Vol. 86. Issue 8. pp. 5651-5659. DOI: 10.1021/acs.joc.1c00119. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.joc.1c00119>
21. **Al Nabulsi A., Cozzula D., Hagen T., Leitner W., Muller T.E.** Isocyanurate formation during rigid polyurethane foam assembly: a mechanistic study based on in-situ IR and NMR spectroscopy // *Polymer Chemistry*. 2018. Vol. 9. Issue 39. pp. 4891-4899. DOI: 10.1039/C8PY00637G. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/py/c8py00637g>
22. **Gibb J.N., Goodman J.M.** The formation of high-purity isocyanurate through proazaphosphatrane-catalysed isocyanate cyclo-trimerisation: computational insights // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2013. Vol. 11. Issue 1. pp. 90-97. DOI: 10.1039/C2OB26547H. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ob/c2ob26547h>
23. **Shashoua V.E., Sweeny W., Tietz R.F.** The Homopolymerization of Monoisocyanates // *Journal of the American Chemical Society*. 1960. Vol. 82. Issue 4. pp. 866-873. DOI: 10.1021/JA01489A026. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01489a026>
24. **Zharkov V.V., Vlasov R.R.** A Quantitative Study of the Allophanate Formation Reaction in PIR Foams by FT-IR Spectroscopy // *Journal of Cellular Plastics*. 2022. Vol. 58. Issue 6. pp. 877-891. DOI: 10.1177/0021955X221141544. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0021955X221141544>
25. **Власов Р.Р., Рябов С.А.** Разработка методики количественного определения основных вторичных связей в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах // *XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке»*. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2023. Том 1. С. 378-379.
26. **Buist J.M., H. Gudgeon.** *Advances in Polyurethane Technology*. London: Maclaren and Sons LTD, 1968. 311 p.
27. **von Merten R. Lauerer D., Braun G., Dahm M.** *Über den Aufbau von Polyurethan-Kunststoffen. II. Die Struktur von Polyurethan-Schaumstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur, der Zeit und der Rezeptur;*



- IR-spektroskopische Nachweisgrenzen für Urethan- und Harnstoffgruppen in Polymeren // *Die Makromolekulare Chemie*. 1967. Vol. 101. Issue 1. pp. 337-366.
28. **Campbell T.W., Monagle J.J., Foldi V.S.** Carbodiimides. I. Conversion of Isocyanates to Carbodiimides with Phospholine Oxide Catalyst // *Journal of the American Chemical Society*. 1962. Vol. 84. Issue 19. pp. 3673-3677. DOI: 10.1021/ja00878a015. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja00878a015>
29. **Bhattacharjee D., Engineer R.** An Improved Technique for the Determination of Isocyanurate and Isocyanate Conversion by Photoacoustic FTIR // *Journal of Cellular Plastics*. 1996. V. 32. Issue 3. pp. 260-273. DOI: 10.1177/0021955X9603200304. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X9603200304>
30. **Modesti M., Lorenzetti A.** An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanurate-polyurethane foams // *European Polymer Journal*. 2001. Vol. 37. Issue 5. pp. 949-954. DOI: 10.1016/S0014-3057(00)00209-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305700002093>
31. **Raffel B., Lovenich C.J.** High Throughput Screening of Rigid Polyisocyanurate Foam Formulations: Quantitative Characterization of Isocyanurate Yield via the Adiabatic Temperature Method // *Journal of Cellular Plastics*. 2006. Vol. 42. Issue 1. pp. 17-47. DOI: 10.1177/0021955X06060943. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X06060943>
32. **Lovenich C.J., Raffel B.** A Quantitative Investigation of the Effect of the Recipe on the Trimer-yield in Polyisocyanurate Foams // *Journal of Cellular Plastics*. 2006. Vol. 42. Issue 4. pp. 289-305. DOI: 10.1177/0021955X06063515. URL: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X06063515>
33. **Li J.P., Ren F.J., Li L.H., Yan Y.** Study on the Capability of Trimerization Catalyst in PIR-PU Foam // *Plastic Additives*. 2014. Issue 6. pp. 49-53.
34. **Dick C., Dominguez-Rosado E., Eling B., Liggat J.J., Lindsay C.I., Martin S.C., Mohammed M.H., Seeley G., Snape S.E.** The flammability of urethane-modified polyisocyanurates and its relationship to thermal degradation chemistry // *Polymer*. 2001. Vol. 42. pp. 913-923. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00470-5. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386100004705>
35. **Clift S.M., Grimminger J., Muha K.** New Polyisocyanurate Catalysts for Rigid Polyurethane Foams // *Proceedings of SPI 35th Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference*. Boston. 1994. pp. 1-22.

Поступила в редакцию 29.05.2024

Одобрена после рецензирования 11.06.2024

Принята к опубликованию 02.07.2024