

# **Опыт получения вспененных неизоцианатных полиуретанов**

**О.Л. Фиговский, О.И. Большаков, И.Н. Вихарева**

В настоящее время на мировом рынке теплоизоляционных пеноматериалов доминируют полиуретаны. Основным недостатком этих пен остается использование токсичных ди- и полиизоцианатов

Ведутся активные исследования по разработке вспененных пенополиуретанов на основе НИПУ. Слабая проработанность вопроса обусловлена следующими факторами. Во-первых, невозможностью выделения вспенивающего агента в реакции формирования НИПУ, в отличие от классической реакции получения полиуретанов, где выделение  $\text{CO}_2$ , формирующего пену идет непосредственно во время формирования полимера за счет гидролиза изоцианатной группы. Во-вторых, лишь недавно наметился тренд на государственное регулирование в сфере полиуретанов с целью замещения небезопасных изоцианатов.

Первое упоминание о возможности формирования пены на основе НИПУ относится к патенту 2014/0191156A1 USA [1]. В патенте описывается создание нового циклического карбонатного мономера, который может быть использован в качестве реакционноспособного промежуточного продукта для получения различных полимеров. Основой для циклических карбонатов в изобретении является дивинилареноксиды, которые предлагается переводить в соответствующие карбонаты при температуре около  $100\text{ }^\circ\text{C}$  под давлением  $\text{CO}_2$  около 5 атм, используя ТБАБ как катализатор. Непосредственно вспененный НИПУ предлагается формировать реакцией карбонатов с отвердителем ТЕТА, используя циклогексан в качестве вспенивателя, а ПАВ в качестве стабилизатора пены. Вместе с тем, ни одно из свойств получаемой пены в патенте не раскрывается.

Способ формирования неизоцианатной композиции для распыления, а также устройство для осуществления процесса и рецептуры для формирования

неизоцианатной пены представлены в патенте США 2015/0024138A1 [2]. Напыляемая смесь состоит из двух компонентов, подаваемых в нагреваемый смеситель. Химически данный патент основывается на реакции диановых эпоксидов с высоким эпоксидным числом и гидроксипропанового полупродукта. По сути, это реакция между эпоксидом и уретансодержащим отвердителем аминного типа. Это, разумеется, противоречит общей установке на реакцию циклокарбоната и амина, но учитывая, что эпоксиды реагируют с аминами, лучше, чем карбонаты, такой подход оправдан. Патент подразумевает применение фторсодержащего фреона в качестве вспенивателя. Получаемая согласно изобретению пена не уступает по плотностным характеристикам ( $25-40 \text{ кг/м}^3$ ) и жесткости ( $0,2-0,4 \text{ МПа}$ ). Однако теплопроводящие свойства остаются довольно низкими:  $0,4-0,7 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$ .

В научных публикациях вспененные НИПУ впервые получены из поли(пропиленоксида)бис-карбоната и триметилпропантрикарбоната и двух аминов. Для вспенивания использовали эквивалентные количества вспенивающего агента (МН 15). Реакция газовой выделенной протекла между аминными группами отвердителя и SiH-группами МН15 путем высвобождения молекулярного водорода. Синтезированные пены представляют собой эластичные пены с высокой плотностью, а их структура и термические свойства зависят от степени сшивания, обеспечиваемой различием в функциональности циклического карбоната и структуре амина [130].

Для получения вспененного НИПУ также была применена и технология с использованием сверхкритического  $\text{CO}_2$ . С этой целью циклокарбонаты на основе диглицидилового эфира полиэтиленгликоля и эпоксидированного соевого масла (ESBO) получены путем циклоприсоединения  $\text{CO}_2$  с использованием двухкомпонентного органокатализатора, состоящего из соли и фторированного спирта. НИПУ получали путем ступенчатой полимеризации в расплаве с биологически полученным аминоксидом. Наконец, пены НИПУ с мелкими порами ( $1-20 \text{ мкм}$ ), низкой плотностью ( $d \approx 110 \text{ кгм}^3$ ) и довольно низкой теплопроводностью ( $\lambda = 50 \text{ МВт м}^{-1} \text{ К}$ ) были получены двухстадийным методом периодического вспенивания. Способ

состоит из пропитки образцов НИПУ углекислым газом в сверхкритических условиях перед их расширением при температуре 80 °С [4].

В том же году был представлен универсальный способ получения гибких пенопластов на основе НИПУ на 100% растительном сырье, полученных путем отверждения смесей циклических карбонатов на основе триметилпропана (TMPGC /EO-TMPGC) с HMDA. В качестве экологически безопасного вспенивающего агента был использован фреон (Солкан 365/227). Смешивание гибкого EO-TMPGC с жестким TMPGC существенно улучшило обработку пены NIPU и дало возможность полностью контролировать свойства пены НИПУ. С увеличением содержания EO-TMPGC вязкость карбонатной смеси снижалась, что сопровождалось снижением температуры стеклования НИПУ. Таким образом получать гибкие пены NIPU на биологической основе для автомобильных сидений возможно, используя карбонатные смеси состава 60 масс. % TMPGC и 40 масс. % EO-TMPGC. Представленная гибкая пена НИПУ показала низкую плотность 83 кг/м<sup>3</sup> [5].

Гибкие пенопласты NIPU имеют очень хорошее значение гистерезиса 13,3% в сочетании с твердостью 3,0 кПа. В отличие от современных вспенивающих агентов НИПУ и химических вспенивающих агентов на основе силикона, фторуглероды не встраиваются в структуру полимера, не требуют высокого давления и не выделяют легковоспламеняющегося водорода. Поскольку свойства НИПУ определяются исключительно составом смеси карбонатов, смешивание различных карбонатов устраняет необходимость включения менее реакционноспособных длинноцепочечных диаминов, таких как Приамин 1047 или Джеффамин, которые могут вызывать побочные реакции из-за более длительного времени реакции.

Частично самонадувающийся и самоотвердеющий пенополиуретан на биологической основе из неизоцианатных исходных на основе глюкозы (g-NIPU) был получен реакцией глюкозы с диметилкарбонатом и гексаметилендиамином [6]. В этой работе самонадувающуюся пену на основе g-NIPU готовили при комнатной температуре с использованием малеиновой кислоты в качестве инициатора и глутарового альдегида в качестве

сшивающего агента. Полученные самонадувающиеся жесткие пенопласты обладают хорошей упругостью, которая прямо пропорционально плотности пены. Увеличение количества глутарового альдегида или уменьшение количества малеиновой кислоты утолщает стенки клеток и увеличивает плотность пены.

Еще один пример экологичного решения, приводящего к материалам полностью из природного сырья, – получение НИПУ из лигнина с использованием биомассы, как прекурсора для циклокарбонатов и для отвердителя. Впервые была использована уникальная нетоксичная схема циклокарбонизации. Получены НИПУ со свойствами, сравнимыми со свойствами классического цианатного полиуретана. Простота и безопасность представленной методики открывают возможность широкого применения химии лигнина []. К недостаткам метода можно отнести необходимость использования гидросиланов для вспенивания и общую высокую плотность получаемой пены [7].

В другой работе для получения самовспенивающихся неизоцианатных политиоуретановых пен была проведена каскадная реакция [8]. Раскрытие кольца дитиокарбоната приводит к *in situ* образованию тиола, способного реагировать с обычным циклическим карбонатом с выделением CO<sub>2</sub>, что представляет интересную альтернативу коммерческим пенополиуретанам. Метод задействует предыдущие наработки реакции Пирсона, но без прямого использования тиолов. Использование дитиокарбоната с более высокой реакционной способностью, чем циклический карбонат, позволило получить пористый материал при умеренной температуре (50°C). Были определены необходимые параметры для получения пенопласта с оптимальными характеристиками: Катализатор, 90 °C и соотношение DTC имеют решающее значение для получения хорошо вспененного НИПУ. Свойства пены можно регулировать с помощью различных добавок. Использование ПАВ приводит к получению микропористого материала с преимущественно закрытой ячеистой структурой. Образование пены с большими ячейками обеспечивается добавками, использующими стабилизацию Пикеринга. Термостабильность материала повышали с помощью огнезащитных добавок. Перспективность метода заключается в применении смеси двуокиси углерода и сероуглерода

для получения циклокарбоната и тиоциклокарбоната, что позволяет избежать стадии их смешения.

Несмотря на опубликованные многообещающие результаты по получению пенопластов NIPU, разработка экзотермических эндогенных подходов с самопродуванием, способных конкурировать с универсальностью и простотой составов на основе изоцианата, имеет решающее значение. Чтобы стимулировать пенообразование пен НИПУ, необходимы высокие температуры или внешний вспенивающий агент.

Первое промышленное производство НИПУ было основано фирмой "Nanotech Industries, Inc." (США, Калифорния) [9-10]. За разработку и освоение промышленного производства неизоцианатных полиуретанов и гибридных материалов на их основе компания в 2015 году получила премию Presidential Green Chemistry Challenge Award. Отмеченная наградой работа была выполнена под руководством, в то время директора по науке и развитию компании Polymate Ltd, профессора Олега Фиговского. Там же была впервые создана промышленная технология получения покрытий, монолитных полов и вспененных полиуретанов, не содержащих токсичных и канцерогенных изоцианатов на всех стадиях технологического процесса.

В процессе разработки «зелёной технологии» компания Polymate Ltd. разработала несколько новейших технологий, защищённых более 10 патентами США, Европы и Канады. Неизоцианатные полиуретаны получают по реакции олигомерных циклокарбонатов, в том числе на основе растительных масел и олигомерных первичных аминов. Такие полиуретаны обладают высокой прочностью, ударо- и износостойкостью, а также гидrolитической стабильностью. Тематика экологически безопасных промышленных нанотехнологий является основной тематикой исследований Международного нанотехнологического исследовательского центра «Polymate» (Израиль), создавшего более десяти таких технологий, защищённых патентами США.

Новый УФ-отверждаемый состав представлен американским разработчиком, компания Hybrid Coating Technologies [137]. Это первая коммерческая компания, которая занимается производством полиуретановых

покрытий и лакокрасочной продукции из возобновляемых источников под торговой маркой Green Polyurethane™. Разработки по получению пены, не содержащей изоцианатов, все еще находятся в стадии исследований, в то время как гибридные покрытия и акриловые полимеры, модифицированные НИПУ, имеют коммерческий успех.

Как утверждают специалисты компании Hybrid Coating Technologies УФ-отверждение полиуретановых напольных покрытий происходит на протяжении одного часа, а не семь стандартных дней. Благодаря данной разработке технология компании была упомянута Агентством по охране окружающей среды как альтернатива токсичным полиуретанам. В планы Агентства входит в ближайшее время ввести запрет на использование изоцианатов, которые имеют отрицательное влияние на здоровье людей.

Полиуретан также остается основным материалом для покрытий, герметиков, клеев, эластомеров, пеноматериалов, текстиля, автомобилей, морской промышленности и даже в биомедицинской сфере. Изготовление большого количества продуктов на основе полиуретана с различными свойствами связано с широким спектром исходных компонентов.

Получение НИПУ взаимодействием аминов с циклическими карбонатами с образованием уретановой группы пока остается предпочтительным способом изготовления. Однако успехи в синтезе циклических карбонатов путем химического внедрения CO<sub>2</sub> в эпоксидные смолы способствовали новому витку развития исследований в области замены традиционных полиуретанов нетоксичными альтернативами. Тенденции использования растительных прекурсоров для получения полиуретанов позволяют производить «зеленые» продукты. Разработка NIPU на водной основе для различных применений тоже вызывает все больший интерес, поскольку метод обеспечивает проведение более экологически безопасных процессов и позволяет расширить сферу применения NIPU. Наряду с этим растет рыночный спрос на производство пластмасс, основанный на устойчивом развитии.

## Список литературы

1. Marks M.J. et al. Cyclic carbonate monomers and polymers prepared therefrom: pat. US 2014/0191156A1 USA. United States, 2014.
2. Figovsky O. et al. Method for forming asprayable nonisocyanate polymer foam composition: pat. US 2015/0024138A1 USA. Israel, 2015.
3. Cornille A. et al. A new way of creating cellular polyurethane materials: NIPU foams // Eur. Polym. J. 2015. Vol. 66. P. 129–138.
4. Grignard B. et al. CO<sub>2</sub>-blown microcellular non-isocyanate polyurethane (NIPU) foams: from bio- and CO<sub>2</sub>-sourced monomers to potentially thermal insulating materials // Green Chem. The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 18, № 7. P. 2206–2215.
5. Blattmann H., Lauth M., Mülhaupt R. Flexible and Bio-Based Nonisocyanate Polyurethane (NIPU) Foams // Macromol. Mater. Eng. 2016. Vol. 301, № 8. P. 944–952.
6. Xi X. et al. Preparation and Evaluation of Glucose Based Non-Isocyanate Polyurethane Self-Blowing Rigid Foams // Polymers (Basel). 2019. Vol. 11, № 11.
7. Sternberg J., Pilla S. Materials for the biorefinery: high bio-content{,} shape memory Kraft lignin-derived non-isocyanate polyurethane foams using a non-toxic protocol // Green Chem. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 22, № 20. P. 6922–6935.
8. Coste G., Negrell C., Caillol S. Cascade (Dithio)carbonate Ring Opening Reactions for Self-Blowing Polyhydroxythiourethane Foams // Macromol. Rapid Commun. 2022. Vol. 43, № 13. P. 2100833.
9. Professor Oleg Lvovich Figovsky: An outstanding inventor. Nanotechnologies in Construction. 2015; 1: 55–62.
10. Polymate Ltd. & Nanotech Industries, inc – winners of 2015 US. EPA Presidential green chemistry award // Scientific israel – technological advantages. 2017. V. 19 (1). 4-11.
11. Hybrid Coating Technologies, Retrieved on June 13, 2019 from <https://hybridcoatingtech.com/company.html>

