

УДК 54.052

ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІОЛІВ НАФТОХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ЯК СИРОВИНИ ДЛЯ СИНТЕЗУ ПОЛІУРЕТАНІВ

В. Я. СУПРУН¹, В. І. МАРУХА², В. П. СИЛОВАНЮК²

¹ Institute of Chemical Technology, Martin-Luther University, Halle-Wittenberg, Germany;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Поліуретани є унікальними гетерополімерами з широким діапазоном фізико-механічних властивостей, галузей використання та високим потенціалом для розвитку. Їх одержують конденсацією діізоціанатів та різних поліольних сполук. Розглянуто особливості будови та синтезу комерційних поліолів на основі продуктів вторинної переробки нафти, а саме олігомерних гліколів, оксидів та дикарбонових кислот.

Ключові слова: поліуретан, поліоли, гліколи, дикарбонові кислоти.

Polyurethanes (PU) are unique heteropolymers with a wide range of physical and mechanical properties, fields of use and high development potential. PU is obtained by condensation of diisocyanate and various polyol compounds. The peculiarities of the structure and synthesis of commercial polyols based on the products of secondary oil processing, namely oligomeric glycols, oxides and dicarboxylic acids are presented.

Keywords: polyurethane, polyols, glycols, dicarboxylic acids.

Вступ. Поліуретан (ПУ) є різновидом полімерів, які складаються з органічних ланок з уретановими (карбамідними) та ефірними фрагментами, але відрізняється від інших форм пластичних та термопластичних полімерів можливостями вибору вихідних мономерів. У 2020 р. виробництво ПУ становило ~ 10% світового виробництва всіх полімерів (рис. 1а). Хоча ця частка порівняно з поліолефінами (PE, PP та PVC) невелика, але вироби ПУ відрізняються широким діапазоном фізико-механічних властивостей та можливостями їх використання. За останні 20 років виробництво ПУ зросло більше як в 30 разів і в 2015 р. досягло 12 млн. т. У 2020 р. глобальний попит на ПУ матеріали становив ~ 18 млн. т. Прогнозують, що до 2029 р. світове виробництво ПУ матеріалів зросте до 29 млн. т., тобто відзначиться 7...8% річним приростом [1, 2].

Потенціал та масштаби використання ПУ виробів зумовлені широкими можливостями ціленаправленого вибору вихідних мономерів та відповідно фізико-механічними властивостями кінцевих ПУ матеріалів, т.зв. “tailormade plastics” [3]. Унікальні експлуатаційні властивості ПУ матеріалів такі: тривалий період експлуатації, який набагато перевищує термін служби поліолефінових виробів на основі поліетилену, полівінілхлориду та полістиролу; здатність витримувати високі статичні, динамічні та циклічні навантаження; велика деформаційна здатність; незначний коефіцієнт тертя; ПУ матеріали можна виготовляти з діапазоном SHORE-твердості 30...90; стійкість до високих і низьких температур від –110 до 150°C та до дії зовнішнього середовища, грибка, води, мінеральних і рослинних олій та багатьох хімічно-активних речовин (кислот, лугів і розчинників); хороші електро- та термоізоляційні властивості; широкий спектр кольорів.

Контактна особа: В. П. СИЛОВАНЮК, e-mail: vsylovanyuk@gmail.com

Класифікація та використання. Поліуретан – це універсальна форма полімерного матеріалу, який використовують у техніці та побуті (рис. 1*b*).

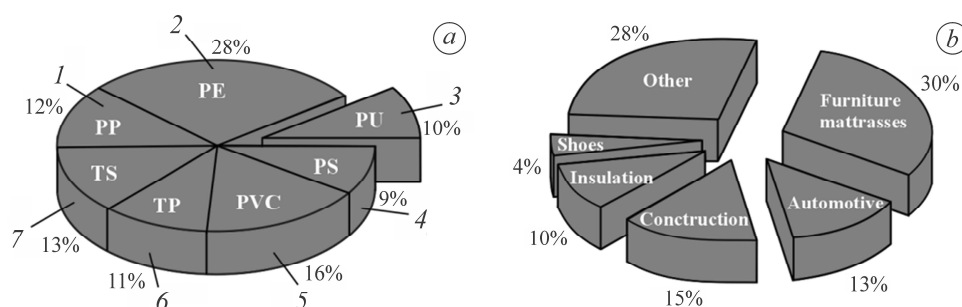


Рис. 1. Сегменти світового ринку пластикових матеріалів (а) і застосування поліуретанів у 2020 р. (б): 1 – поліпропілен; 2 – поліетилен; 3 – поліуретан; 4 – полістирол; 5 – полівінілхлорид; 6 – термопласти; 7 – реактопласти [1].

Fig. 1. Global market segments of plastic materials (a) and applications of polyurethanes in 2020 (b): 1 – polypropylene (PP); 2 – polyethylene (PE); 3 – polyurethane (PU); 4 – polystyrene (PS); 5 – polyvinylchloride (PVC); 6 – thermoplastics (TP); 7 – thermosetting plastics (TS) [1].

Класифікують ПУ матеріали як за їх фізико-механічними властивостями, так за практичним використанням. Згідно з такими критеріями, ПУ вироби поділяють на піни (жорсткі та м'які) та т.зв. CASE (Coatings, Adhesives, Sealings, Elastomers), до яких належать також лакофарбові, еластомерні, ущільнювальні та клеючі матеріали (рис. 1*b*, 2).

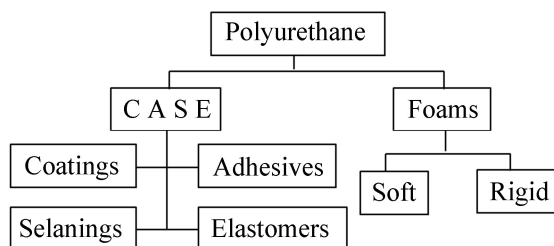


Рис. 2. Класифікація поліуретанів відповідно до їх використання.

Fig. 2. Classification of polyurethanes according to their application.

ПУ матеріали заповнюють проміжну ланку між еластичними, м'якими каучуками та крихкими пластиками. Вони характеризуються хорошою еластичністю, високою механічною міцністю, змінним модулем пружності і регульованою твердістю. Висока стійкість до окиснення, а також інертність до набухання в мінеральних оливах, воді, водно-масляних сумішах дозволяють застосовувати ПУ у багатьох областях техніки і побуту. ПУ вироби широко використовують у будівництві як термоізоляцію, для протикорозійного захисту різноманітних матеріалів – ін'єкційні клеї, гнучкі та тверді піни або еластомери (рис. 1*b*, 2).

Залежно від структури вихідних мономерів ПУ вироби володіють різними фізико-механічними властивостями. З твердих ПУ виготовляють машинобудівні деталі та транспортні ємкості. Натомість еластомери використовують для ущільнення з широким діапазоном відповідних властивостей.

Жорсткі ПУ піни застосовують для термоізоляції трубопроводів, холодильників, а також у будівництві як конструкційні елементи для тепло- та аудіозахисту. Близько 30% від валового випуску ПУ – це м'які піни низької густини, які використовують для виготовлення матраців. У сучасних транспортних засобах

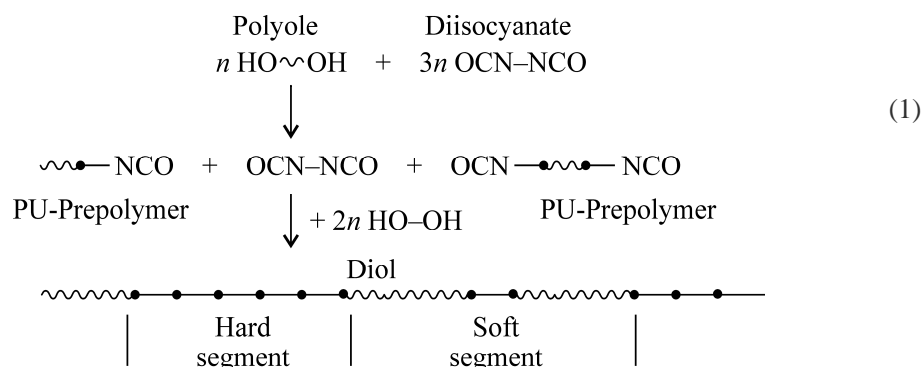
внутрішня фурнітура (бампери, декоративні панелі та обшивка) на 80% зроблена на основі ПУ.

Хороші адгезійні властивості макромолекул ПУ до металевих, дерев'яних, бетонних та полімерних поверхонь дають можливість використовувати поліуретанові водно-емульсійні системи як для декоративного, водозахисного та протикорозійного покриття, так і для виготовлення ламінованих поверхонь. Спеціальні види ПУ використовують для виготовлення одягу і взуття, а також штучної шкіри, селективних мембран, фільтрів у фармацевтичній промисловості.

Нижче подано короткий огляд використання комерційних поліолів для виробництва ПУ виробів, синтез яких базується на продуктах вторинної переробки нафтохімічної сировини, таких як етилен та пропілен оксидів, гліколів і синтетичних дикарбонових кислот.

Особливості синтезу поліуретанів. На відміну від типових полімерів (PE, PP, PS, PVC та поліакрилатів), які одержують методом полімеризації індивідуальних мономерів, синтез ПУ оснований на реакції поліконденсації двох або трьох різних мономерів, структуру яких можна ціленаправлено змінювати. Відмінною структурою ПУ від типових полімерів з вуглецевими $-(\text{HC}-\text{CH})$ -ланками є присутність у макромолекулі як уретанової (карбамідної) $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, так і етерних $(\text{C}-\text{O}-\text{C}-)$ або естерних $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ -груп. Специфіка синтезу ПУ детально описана раніше [3, 4].

Синтез ПУ, розроблений Байєром у 1937 році, базується на реакції поліконденсації діізоціанатів, поліолів та низькомолекулярних діолів ($\text{HO}-\text{R}^2-\text{OH}$), які виконують функції зшивки лінійного олігомерного ланцюга преполімеру:



Синтезують ПУ конденсацією ізоціанатних сполук, які здебільшого містять дві ізоціанатні групи $\text{R}-(\text{N}=\text{C}=\text{O})_2$, та олігомерних поліолів, які відповідно мають дві або більше активних гідроксильних $\text{R}'-(\text{OH})_n$ груп. Макромолекула утвореного преполімеру містить два фрагменти, м'який та жорсткий (1), які і визначають його кінцеві властивості. За співвідношення $\text{NCO}/\text{OH} \sim 1$ одержують термопластичні ПУ. За надлишку ізоціанатів утворюються короткі олігомерні ланцюги, які містять кінцеві NCO -групи. Такі групи можуть надалі реагувати з діолами або амінами, що призводить до поперечної зшивки та утворення хімічно- та термостійких полімерів з високою температурою скловання. Використання коротколанцюгових діолів знижує діапазон температур плавлення полімерів.

Діізоціанати, які використовують для синтезу, розділяють на аліфатичні та ароматичні, причому останні мають вищу реакційну здатність порівняно з аліфатичними аналогами. Слід відмітити, що на ринку відносно мало дешевих комерційних ізоціанатів, серед яких типовими є 2,4- або 2,6-ізмери толуолдіізоціанату (TDI), або їх суміші, нафталін 1,5-діізоціанат (NDI), 4,4'-метилендіфеніл ізоціанат (MDI) та 4,4'-дициклогексилметандіізоціанат (H12MDI). В зв'язку з цим на практиці для отримання ПУ зі заданими фізико-механічними властивостями

використовують здебільшого різноманітні за структурою полііоли, аміни та гліколі.

Синтез та різновиди поліолів. Окрім диізоціанатів, вагомий вплив на властивості ПУ (їх еластичність, жорсткість, швидкість затвердіння під час синтезу, термостійкість кінцевого продукту) має вибір полііолу. Класифікація поліолів базується на їх молярній масі, вмісті гідроксильних груп, в'язкості та функціональній структурі, тобто за внутрішніх естерних, етерних або карбонатних фрагментів. Наведено (рис. 3) типові структури поліетер-, поліестер- та полікарбонатполіолів, які використовують для ціленаправленого синтезу різноманітних (м'яких, жорстких, еластомерів, термопластів) ПУ виробів.

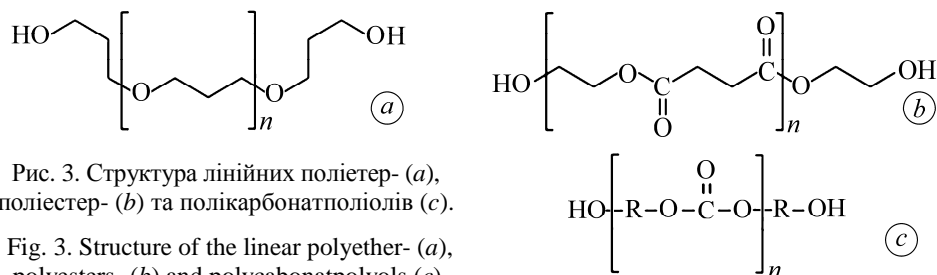


Рис. 3. Структура лінійних поліетер- (а), поліестер- (б) та полікарбонатполіолів (с).

Fig. 3. Structure of the linear polyether- (a), polyesters- (b) and polycarbonate polyols (c).

Поліетерполііоли одержують каталітичним алкоксидуванням низькомолекулярних гліколів та амінів оксидом етилену (ЕО) або оксидом пропілену (РО). Різновиди найпоширеніших гліколів та амінів, які використовують для синтезу поліетерполіолів наведено в таблиці. Залежно від глибини алкоксидування та виду гліколю (аміну) можна одержати поліетерполііоли різної молекулярної маси, в'язкістю від 40 до 3000 МПа/с та з гідроксильним числом в діапазоні від 40 до 1000 мг КОН/г.

Гліколі та аміни, які використовують для синтезу жорстких поліуретанів

Реагенти передачі ланцюга	Тип реагенту	Функціональність (F)
Гліцерин	Гліколі	3
Триметилпропан		3
Пентаеритріол		4
Етилендіамін	Аміни	4
Триетаноламін		3
о-Толуолдіамін		4
Дифеніламін		4
Диетилтриамін		5
Ксиліт	Полііоли	5
Сорбіт		6
Сахароза		8

Як продовжувач ланцюга під час синтезу ПУ на основі поліетерполіолів використовують різні бі-функціональні гідроксильні сполуки, такі як олігомерні гліколі на основі етиленгліколю або пропіленгліколю (моно, ди-, три- або тетра), та С3-С6-гліколі (1,3-пропандіол, 1,4-бутандіол, неопентилгліколь або 1,6-гександіол). Для поперечної зшивки ПУ ланцюгів використовують полііоли синтезовані на основі поліфункціональних гліколів, таких як гліцерин, триметилпропан, 1,2,6-гексантріол та пентаеритрол. Внаслідок щільності зшивки уретанових бло-

ків та міжланцюгової взаємодії ПУ володіють високою твердістю. Крім того, твердість ПУ виробу можна регулювати, змінюючи лінійні аліфатичні поліолі або ізоціанати на функціональніші мономери (сорбітол, ксилітол чи дипентаеритринол). Поєднання аліфатичних, аліциклічних та ароматичних мономерів призводить до подальшого збільшення їх жорсткості. Застосування ароматичних амінів, поліолів та ізоціанатів спричиняє різке збільшення жорсткості порівняно з суто аліфатичною вихідною сировиною. Диетанол- та триетаноламіни використовують для виробництва термопластичних ПУ еластомерів, де вони утворюють м'які (гнучкі) фрагменти [3, 4].

Традиційно для синтезу ПУ використовують олігомерні поліефірні та поліестерполіолі, які є найважливішою групою вихідних поліольних компонентів та охоплюють відповідно 50 та 35% від загальної кількості ПУ виробів. Поліестерполіолі одержують реакцією кислотно-каталітичної естерифікації дикарбонових кислот або ангідридів за надлишку олігомерних гліколів. Найбільше використовують для синтезу поліестерполіолів адипінову, янтарну та ізофталеву кислоти або фталевий ангідрид та олігомерні або полімерні гліколі різної молекулярної маси від 200 до 1000 на основі C2-C4-діолів.

Також для синтезу ПУ використовують полікарбонатні поліолі, які одержують конденсацією олігомерних гліколів з фосгеном. Новий, екологічніший метод синтезу оснований на реакції трансестерифікації низькомолекулярних карбонатів з гліколями та подальшій термічній поліконденсації до високомолекулярних ($M_n \geq 2000$) поліолів [3–5]:



ПУ на основі поліолполікарбонатів характеризуються надзвичайно високою хімічною стійкістю як до гідролізу, так і до мінеральних олів. Полікарбонатні поліолі є важливим класом поліольних мономерів обсягом ~ 10% від загальної використаної кількості.

Відомі фірми – Covestro, Bayer, BASF та DOW-Polyurethane – продукують різні поліольні компоненти під комерційними назвами Desmophen, Lupranole та Veranol. Ці поліолі характеризуються широкими діапазонами в'язкості (70... 2000 MPa/s), молекулярної маси (300...5000 g/mol), гідроксильним числом від 50 до 900 mg KOH/g та HO-функціональністю від 2 до 4. Так, наприклад, фірми BASF та DOW пропонують більше 120 видів поліетер-, поліестерполіолів серії Lupranol 1000...400 та Voranol (P, L, EP, CP, RH та RN). Детальна інформація про фізико-хімічні властивості та галузі застосування ПУ в їх комбінації з різними діізоціанатами наведена раніше [6, 7].

ВИСНОВКИ

Залежно від галузей використання ПУ виробів, окрім діізоціанатів, ціленаправлено вибирають поліольні компоненти, які містять внутрішні олігомерні етерні, естерні або карбонатні фрагменти. Структура вихідних поліолів здебільшого визначає фізико-механічні властивості ПУ матеріалів. Макромолекули ПУ, які містять поліетерні фрагменти, є стійкіші до гідролізу та набухання в мінеральних оливах, органічних розчинниках (кислоти, кетони і вуглеводні) та водних розчинах неорганічних кислот і лугів. ПУ, які містять поліетерні або поліестерні структури, відрізняються температурами скловання. Еластичність ПУ можна контролювати вибором структури вихідних поліолів. ПУ на основі поліетерполіолів во-

лодіють вищою еластичністю за низьких температур та температурною стабільністю. Отже, вибираючи структуру поліольного компонента, його молекулярну масу, можна керувати твердістю, стійкістю до стирання, температурою скловання, адгезією та хімічною тривкістю.

1. *Polyurethane*, Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Rigid Foam, Flexible Foam) By Application (Construction, Furniture & Interiors). – P. 1–130. <https://www.researchandmarkets.com/reports/4118824/global-polyurethane-market-size-share-and-trends>.
2. *Greenfield M.* Market value of polyurethane worldwide from 2015 to 2021, with a forecast for 2022 to 2029. – P. 1–105. <https://www.statista.com/statistics/720449/global-polyurethane-market-size-forecast>
3. *Haponiuk J. T. and Formela K.* Polymers, their Composites, and Nanocomposites: State of the Art and New Challenges Polyurethane Polymers // Composites and Nanocomposites. – Elsevier, 2017. – P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804065-2.00001-2>
4. *Gama N. V., Ferreira A., and Barros-Timmons A.* Polyurethane foams: past, present, and future // Materials (Basel). – 2018. – **11** (10). – Article number: 1841. <https://doi.org/10.3390/ma11101841>
5. *Ionescu M.* Polyether polyols for rigid polyurethane foams. Polyols for Polyurethane. – Berlin; Munich; Boston: Walter de Gruyter GmbH., 2019. – **2**. – P. 5–48. <https://doi.org/10.1515/9783110644128-002>
6. *Suprun V. Ya., Marukha V. I. and Sylovaniuk V. P.* Recycling technology for polyurethane waste // Materials Science. – 2022. – **57**, № 6. – P. 755–764. DOI 10.1007/s11003-022-00605-x.
7. *Ionescu M. P.* Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. – Shawbury: Smithers Information Ltd., 2016. – P. 1–377. <http://www.polymer-books.com>

Одержано 03.02.2023