

УДК 547.239.1:547.321

ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ ЭЛАСТОМЕР ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ, СОДЕРЖАЩИЙ ФТОРИРОВАННЫЙ АМИН И ХЛОРПАРАФИН

И.А. Полицимако¹, С.В. Кудашев¹, В.Ф. Желтобрюхов¹, Г.Л. Гиззатова²

¹ *Волгоградский государственный технический университет*
400005 Россия, Волгоград, проспект Ленина, 28
e-mail: kudashev-sv@yandex.ru

² *Волгоградский государственный аграрный университет*
400002 Россия, Волгоград, проспект Университетский, 26

Аннотация: Изучено влияние на горючесть полиуретанового эластомера смеси галогенсодержащих антипиренов на основе фторированного амина, синтезированного взаимодействием трис-(2-аминоэтиламина) и 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-ола, и хлорпарафина. Методами рентгеновской дифрактометрии исследована структура модифицированного полимера. Выявлено, что наблюдается реорганизация аморфной структуры рассматриваемого гетероцепного полимера, которая способствует снижению горючести полученных материалов.

Ключевые слова: фторполимеры; полиуретановые эластомеры; фторированные амины; модификация; стабилизация; хлорпарафины; горючесть.

Введение

Совершенствование свойств полиуретановых материалов является актуальной задачей в связи с их широким применением в качестве монолитных спортивных и кровельных покрытий [1, 2]. В качестве замедлителей горения полиуретанов используются элементоорганические соединения, а также их иммобилизованные формы на различных носителях (глины, графит). В работах [3-6] было показано влияние ряда поли- и перфторированных соединений на структуру ряда гетероцепных полимеров, что обеспечило снижение горючести полученных фторсодержащих композитов.

Одним из направлений в создании трудногорючих полимеров является одновременное наличие в молекуле модификатора аминогрупп различной степени замещенности фтора и полифторированных фрагментов, способных совокупно приводить к реорганизации структуры полиуретана и участвовать в обрыве свободно-радикальных процессов [7], протекающих в условиях воздействия повышенных температур и пламени. Эффект

синергетического влияния на термическую устойчивость и снижение горючести может быть достигнут дополнительным введением полихлорированных углеводов.

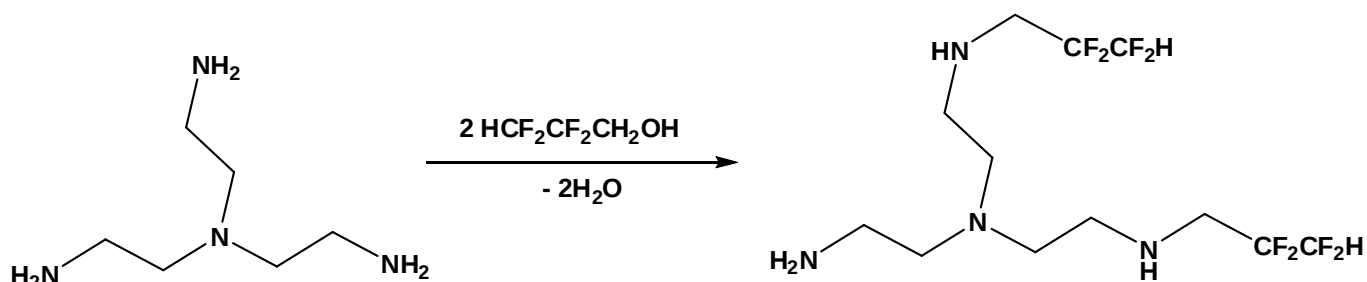
Цель работы – исследование горючести полиуретанового эластомера, содержащего продукт бисалкилирования трис-(2-аминоэтиламина) 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-олом и хлорпарафин.

Экспериментальная часть

Базовый полиуретановый эластомер получали при помощи лабораторного смесителя путем смешения (скорость перемешивания $250 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$) в течение 10 мин 100 мас.ч. олигоэфирполиола (Лапрол 5003–2–Б10 (гидроксильное число 35 мг КОН/г, массовая доля воды не более 0.05 %, «Jiahua Chemical Co.», LTD), 1 мас.ч. агента разветвления цепи (глицерин ч.д.а., АО «ЭКОС-1»), 1.5 мас.ч. пластификатора (диоктиладипинат DOA, содержание основного вещества 99.7 % (мас.), ООО «ВитаХим СПб»), 1.5 мас.ч. поверхностно-активного вещества (оксиэтилированный моноалкилфенол Неонол АФ 9–12, массовая доля воды ≤ 0.5 %, ООО НПК «ПРОМХИМПЛАСТ»), 0.1 мас.ч. катализатора уретанообразования (2.5 %-ный раствор ди-*n*-бутилдилаурата олова в уайт-спирите, ООО «ПТК «Нефтепромкомплект»). Далее в реакционную массу добавляли 20 мас.ч. изоцианата (Desmodur T80, содержание 2,4-изомера 80.5 %, «Wanhua») и вновь перемешивали в течение 7 мин.

Полиуретановый эластомер, модифицированный фторированным тетраамином и хлорпарафином, получали аналогично описанной выше методике, вводя указанный модификатор в количестве 5 мас.ч. и 10 мас. ч. в реакционную массу на стадии смешения олигоэфирполиола, глицерина, диоктиладипината, оксиэтилированного моноалкилфенола и катализатора уретанообразования.

Получение фторированного тетраамина осуществляли по **схеме** каталитическим *N*-полифторалкилированием трис-(2-аминоэтил)амина ($t_{\text{кип}} = 114 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (15 мм рт.ст.), $d = 0.976 \text{ г/мл}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.497$, «Keyingchem») 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-олом (содержание основного вещества 99.5 % (мас.), АО «ГалоПолимер») в присутствии каталитических количеств монтмориллонита (содержание основного вещества 99 % (мас.), ТОО «В-Clay») в запаянной стеклянной ампуле при $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч при частоте ультразвука 40 кГц с последующим нагревом до $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 ч. Фторированный тетраамин представлял собой желтое маслообразное вещество с $t_{\text{кип}} = 131\text{--}133^{\circ}\text{C}$ (15 мм рт. ст.).

*Схема.*

В качестве замедлителя горения применяли хлорпарафин марки ХП–1100 (массовая доля хлора, %, не менее – 70; температура начала плавления 75°C) производства АО «Каустик» (Волгоград).

Полученные композиции эталонного и модифицированного полиуретанового эластомера заливали в формы и выдерживали при комнатной температуре (метод холодного отверждения) до выхода твердости эластомера по Шору А на плато. Оценку горючести полимерных брусков длиной 120 мм, толщиной 4 мм и шириной 10 мм осуществляли в соответствии с действующими методиками (ГОСТ 21793–76, ГОСТ 28157–89 (метод А)). Ошибка в определении величины кислородного индекса не превышала $\pm 0,5\%$ об. Рентгенограммы пленочных образцов на больших углах дифракции регистрировали на автоматизированном дифрактометре «Bruker D8 Advance». Параметры съемки: излучение CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Ni-фильтр, ошибка в измерении углов дифракции не превышала $0,005^\circ$. Обработку экспериментальных дифрактограмм осуществляли в программах «Diffrac.Eva» и «Topas».

Обсуждение результатов

Густота пространственной сетки и характер ее дефектности, природа межмолекулярных связей между полимерными цепями, соотношение между химическими и физическими узлами в сетке полиуретана способны оказывать существенное влияние на его горючесть [3-5]. Анализ топологической структуры сетки модифицированного полиуретанового эластомера свидетельствовал о возрастании коэффициента сшивания при введении фторированных аминов [8, 9]. В работе [9] с привлечением методов рентгенофотоэлектронной спектроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, калориметрии и ЯМР спектроскопии показано, что фторированный амин «встраивается» в макромолекулы полиуретана в процессе миграционной полимеризации изоцианата и полиола, приводя к разветвлению макромолекулярных цепей, а фторированные фрагменты участвуют

в нековалентных внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, снижая сегментальную подвижность макромолекулярной цепи.

Согласно данным рентгеновской дифракции (геометрия «на просвет»), рентгенограммы исследуемых полимерных образцов однотипны и представлены широким гало, типичным для аморфных полимеров (табл. 1). Однако одновременное введение фторированного амина и хлорпарафина приводит не только к возрастанию интенсивности аморфного гало, но и уменьшению радиальной полуширины на $\Delta 2\theta = 0,5^\circ$, что связано с частичной ориентацией макромолекул полимера (жесткие и гибкие сегменты аморфны) под влиянием используемых галогенсодержащих добавок и повышением степени структурного совершенства за счет возрастания межмолекулярного порядка в гибком сегменте полиуретана.

Таблица 1. Данные рентгеновской дифракции исследуемых полиуретановых образцов

Образец	Интенсивность аморфного гало, усл. ед.	Угловое положение аморфного гало $2\theta, ^\circ$	Интервал углов 2θ аморфного гало, $^\circ$
Исходный полиуретановый эластомер	47	18,0	10,4-31,8
Модифицированный полиуретановый эластомер, содержащий фторированный тетраамин и хлорпарафин	60	18,5	11,0-30,1

Совокупность изменений в структуре модифицированного полиуретана обуславливает снижение его горючести (табл. 2). Горение исходного полиуретана характеризуется обильным каплепадением, зажигающим гигроскопическую вату, искрообразованием и коптящим пламенем.

Таблица 2. Результаты исследования горючести полиуретановых образцов

Образец	Кислородный индекс, % об.	Скорость горения, мм·мин ⁻¹
Исходный полиуретановый эластомер	18,0	74,2
Модифицированный полиуретановый эластомер, содержащий фторированный тетраамин и хлорпарафин	25,0	50,5

Однако при горении модифицированного полиуретанового эластомера, содержащего фторированный тетраамин и хлорпарафин, значительная часть поверхности покрывалась плотным коксом, который служит тепловым и диффузионным барьером для фронта горения материала, позволяя смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта за счет более эффективного рассеяния тепла, уменьшая тем самым скорость тепловыделения и возможность воспламенения выделяющихся горючих продуктов.

Таким образом, модификация эластичного полиуретана смесью фторированного амина и хлорпарафина способствует реорганизации аморфной фазы полимерной матрицы, приводя к снижению горючести полученного материала.

Список литературы

1. Thomas S., Datta J., Haponiuk J. Polyurethane polymers: Composites and nanocomposites. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, **2017**. 632 p.
2. Clemitson I. R. Castable Polyurethane Elastomers. – CRC Press (Taylor & Francis Group), **2015**. 272 p.
3. Morgan A.B., Wilkie C.A. Flame Retardant Polymer Nanocomposites. – Wiley-Interscience. **2007**. 451 p.
4. Кудашев С. В. Методы введения поли- и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы (Обзор), Fluorine notes, **2020**, 3(130), 3-4. DOI 10.17677/fn20714807.2020.03.02.
5. Кудашев С. В. Модификация ряда гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита, Автореферат диссертации...доктора химических наук (специальность 02.00.06). ВолгГТУ, Волгоград, **2020**, 48 с.
6. Кудашев С. В., Шульга Ю. М., Медведев В. П. Влияние структуры фторсодержащего аморфного полиуретана на его горючесть, Каучук и резина. **2019**. Т. 78. № 5. - С. 296-300.
7. Полицимако И. А., Кудашев С. В., Желтобрюхов В. Ф., Кумбрасьева С. В. Строение парамагнитных центров и анализ элементарных стадий механизма стабилизирующего влияния фторированного тетрамина на процесс озонного старения модифицированного полиуретанового эластомера, Fluorine Notes. **2026**, 1 (164), 3-4. DOI: 10.17677/fn20714807.2026.01.02.
8. Кудашев С. В., Полицимако И. А., Желтобрюхов В. Ф. Структура и свойства полиуретановых эластомеров, модифицированных полифторированным тетрамином, Каучук и резина, **2025**, Т. 84, № 4, 202-207. DOI: 10.47664/0022-9466-2025-84-4-202-207.

9. Кудашев С. В., Шуленина А. В., Петерс Г. С., Полицимако И. А., Климов В. В., Желтобрюхов В. Ф. Фотохимическая деструкция и агрессивостойкость фторсодержащих модифицированных полиуретановых эластомеров, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **2025**, Т. 61, № 4, 432–441, DOI: 10.31857/S0044185625040119.