

Влияние характеристик полиольной композиции на состав и свойства полиуретан-полиизоциануратных пенопластов

© Власов^{1*} Руслан Романович, Первачёв^{1,2} Владимир Александрович, Зенитова³⁺ Любовь Андреевна

¹ ООО «Дау Изолан». ул. Б. Нижегородская, 81. г. Владимир, 600016. Владимирская область. Россия. Тел.: +7 (4922) 77-81-81. E-mail: info@dow-izolan.com

² Кафедра химии и химических технологий. Институт естественных наук. Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (ВлГУ). ул. Горького, 87, корп. 1. г. Владимир, 600000. Владимирская область. Россия. Тел.: +7 (4922) 47-97-41. E-mail: nnsmirnova@vlsu.ru

³ Кафедра «Технологии синтетического каучука». Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ). ул. К. Маркса, 72, корп. «Б». г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: +7 (843) 231-42-51. E-mail: Liubov_zenitova@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: полиуретан-полиизоциануратные пенопласты, функциональность, эквивалентная молекулярная масса, полиол, изоцианурат, остаточный изоцианат, горючесть, прочность на сжатие.

Аннотация

Исследовано влияние эквивалентной молекулярной массы ($M_{\text{экв}}$) и среднечисловой функциональности (f_n) полиольной композиции на химический состав, прочностные свойства и горючесть жёстких полиуретан-полиизоциануратных пенопластов с фиксированным значением изоцианатного индекса. Экспериментально установлено, что увеличение функциональности вкупе со снижением эквивалентной молекулярной массы полиола приводят к интенсификации образования уретановых связей на ранних этапах синтеза, что способствует формированию более плотной сшивки полимерной матрицы и, как следствие, значительному росту относительной прочности пенопластов на сжатие. С другой стороны, выявлен и сопутствующий негативный эффект: увеличение функциональности и снижение молекулярной массы полиэфиров способствует возникновению дополнительных стерических затруднений, ограничивающих мобильность изоцианатных групп. Вследствие этого снижается выход реакции тримеризации изоцианатных групп и в отвержденном материале содержится большее количество свободного (остаточного) изоцианата и меньшее количество термостабильных изоциануратных циклов. Количественное определение изоциануратных и остаточных изоцианатных групп в синтезированных полиуретан-полиизоциануратных пенопластах производилось при помощи метода ИК-Фурье-спектроскопии с конфигурацией нарушенного полного внутреннего отражения. Выявлена корреляция между содержанием изоциануратных групп в пенопласте и горючестью, оцениваемой по потере массы при воздействии открытого пламени. Таким образом, при разработке или модификации полиольных композиций, используемых для получения полиуретан-полиизоциануратных пенопластов необходимо соблюдать компромисс между прочностными характеристиками и огнестойкостью итогового материала. Результаты исследования могут быть использованы для целенаправленной регулировки рецептуры с целью достижения оптимального баланса свойств в зависимости от области применения материала.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Власов Р.Р., Первачёв В.А., Зенитова Л.А. Влияние характеристик полиольной композиции на состав и свойства полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.85. №1. С.9-18. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-9

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Власов Р.Р., Первачёв В.А., Зенитова Л.А. Влияние характеристик полиольной композиции на состав и свойства полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. *Бутлеровские сообщения А*. 2026. Т.12. №1. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-9/ROI-jbc-RA/26-12-1-2

The output for citing the English online version of the article:

Ruslan R. Vlasov, Vladimir A. Pervachev, Liubov A. Zenitova. The influence of polyol blend characteristics on the composition and properties of polyurethane-polyisocyanurate foams. *Butlerov Communications A*. 2026. Vol.12. No.1. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-9/ROI-jbc-A/26-12-1-2

Литература

- [1] C. Brondi, E. Di Maio, L. Bertuceli, V. Parenti, Th. Mosciatti. Competing bubble formation mechanisms in rigid polyurethane foaming. *Polymer*. **2021**. Vol.228. P.123877. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123877
- [2] Th. Makaveckas, R. Bliudzius, A. Burlingis. Determination of the impact of environmental temperature on the thermal conductivity of polyisocyanurate (PIR) foam products. *J. Build. Eng.* **2021**. Vol.41. P.102447. DOI: 10.1016/j.jobbe.2021.102447
- [3] I. Javni, W. Zhang, Z.S. Petrovic. Soybean-oil-based polyisocyanurate rigid foams. *J. Polym. Environ.* **2004**. Vol.12. No.3. P.123-129. DOI: 10.1023/B:JOOE.0000038543.77820.be
- [4] A. Ivdre, A. Abolins, I. Sevastyanova, M. Kirpluks, U. Cabulis, R. Merijs-Meri. Rigid Polyurethane Foams with Various Isocyanate Indices Based on Polyols from Rapeseed Oil and Waste PET. *Polymers*. **2020**. Vol.12. No.4. P.738. DOI: 10.3390/polym12040738
- [5] S.V. Levchik, E.D. Weil. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes – a review of the recent literature. *Polym. Int.* **2004**. Vol.53. No.11. P.1585-1610. DOI: 10.1002/pi.1314
- [6] A.Z. Mohd-Rus, T.J. Kemp, A.J. Clark. Degradation studies of polyurethanes based on vegetable oils. Part 2. Thermal degradation and materials properties. *Prog. React. Kinet. Mech.* **2009**. Vol.34. No.1. P.1-41. DOI: 10.3184/146867809X425749
- [7] Нестеров С.В., Бакирова И.Н., Самуилов Я.Д. Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания, факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций. *Вестник Казанского технологического университета*. **2011**. No.14. С.10-13. [S.V. Nesterov, I.N. Bakirova, Ya.D. Samuilov. Thermal and thermal-oxidative degradation of polyurethanes: mechanisms, influencing factors, and key methods for improving thermal stability. A review of domestic and international publications. *Kazan Technological University Bulletin*. **2011**. No.14. P.10-13. (Russian)]
- [8] M.J. Skowronski, A. DeLeon. Isocyanurate Foam: The Role of the Polyol. *J. Cell. Plast.* **1979**. Vol.15. No.3. P.152-157. DOI: 10.1177/0021955X7901500304
- [9] M. Modesti, A. Lorenzetti. An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanurate-polyurethane foams. *Eur. Polym. J.* **2001**. Vol.37. No.5. P.949-954. DOI: 10.1016/S0014-3057(00)00209-3
- [10] R. von Merten, D. Lauerer, G. Braun, M. Dahm. Uber den Aufbau von Polyurethan-Kunststoffen. II. Die Struktur von Polyurethan-Schaumstoffen in Abhangigkeit von der Temperatur, der Zeit und der Rezeptur; IR-spektroskopische Nachweisgrenzen fur Urethan- und Harnstoffgruppen in Polymeren. *Markomol. Chem.* **1967**. Vol.101. No.1. P.337-366.
- [11] Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г. Кинетика и механизм каталитической тримеризации и полициклотримеризации изоцианатов. *Успехи химии*. **1985**. Т.54. №11. С.1866-1898. DOI: 10.1070/RC1985v054n11ABEH003160 [A.K. Zhitinkina, N.A. Shibanova, O.G. Tarakanov. Kinetics and mechanism of catalytic trimerization and polycyclotrimerization of isocyanates. *Advances in Chemistry*. **1985**. Vol.54. No.11. P.1866-1898. DOI: 10.1070/RC1985v054n11ABEH003160 (Russian)]
- [12] H.E. Reymore, P.S. Carleton, R.A. Kolakowski, A. Sayigh. Isocyanurate foams: chemistry, properties and processing. *J. Cell. Plast.* **1975**. Vol.11. No.6. P.328-344. DOI: 10.1177/0021955X7501100608
- [13] Царфин М.Я., Шамов И.В., Житинкина А.К., Жарков В.В. Влияние основных реакций на химическую структуру полиуретанизоциануратных пенопластов. *Пласт. Массы*. **1990**. No.2. С.18-20. [M.Ya. Tsarfin, I.V. Shamov, A.K. Zhitinkina, V.V. Zharkov. The influence of the main reactions on the chemical structure of polyurethane isocyanurate foams. *Plastics*. **1990**. No.2. P.18-20. (Russian)]
- [14] Царфин М.Я., Жарков В.В., Житинкина А.К. Кинетика одновременно протекающих реакций циклотримеризации изоцианата и уретанообразования. *Кинетика и катализ*. **1990**. Т.31. №1. С.219-222. [M.Ya. Tsarfin, V.V. Zharkov, A.K. Zhitinkina. Kinetics of the simultaneous reactions of isocyanate cyclotrimerization and urethane formation. *Kinetics and Catalysis*. **1990**. Vol.31. No.1. P.219-222. (Russian)]
- [15] M. Spirkova, M. Kubin, K. Dusek. Side Reactions in the Formation of Polyurethanes: Stability of Reaction Products of Phenyl Isocyanate. *J. Macromol. Sci. A.* **1990**. Vol.27. No.4. P.509-522. DOI: 10.1080/00222339009349572
- [16] M. Spirkova, M. Kubin, K. Dusek. Side reactions in the formation of polyurethanes: model reactions between phenylisocyanate and 1-butanol. *J. Macromol. Sci. A.* **1987**. Vol.24. No.10. P.1151-1166. DOI: 10.1080/00222338708076935
- [17] V.V. Zharkov, R.R. Vlasov. A Quantitative Study of the Allophanate Formation Reaction in PIR Foams by FT-IR Spectroscopy. *J. Cell. Plast.* **2022**. Vol.58. No.6. P.877-891. DOI: 10.1177/0021955x221141544
- [18] Власов Р.Р., Зайцев С.Д. Влияние катализатора тримеризации изоцианата на химический состав и прочностные характеристики полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. *От химии к технологии шаг за шагом*. **2024**. Т.5. No.3. С.23-36. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-23-36 [R.R. Vlasov,

- S.D. Zaycev. The influence of isocyanate trimerization catalyst on the chemical composition and strength characteristics of polyurethane-polyisocyanurate foams. *From Chemistry to Technology Step-by-Step*. **2024**. Vol.5. No.3. P.23-36. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-23-36 (Russian)]
- [19] N. Malwitz, S.W. Wong, K.C. Frisch, P.A. Manis. Amine Catalysis of Polyurethane Foams. *J. Cell. Plast.* **1987**. Vol.23. No.5. P.461-502. DOI: 10.1177/0021955x8702300505
- [20] C.J. Lovenich, B. Raffel. A quantitative investigation of the effect of the recipe on the trimer-yield in polyisocyanurate foams. *J. Cell. Plast.* **2006**. Vol.42. No.4. P.289-305. DOI: 10.1177/0021955x06063515
- [21] J.S. Canaday, M.J. Skowronski. A comparison of aromatic polyester polyols for rigid urethane and isocyanurate foam. *J. Cell. Plast.* **1985**. Vol.21. No.5. P.338-344. DOI: 10.1177/0021955x8502100507
- [22] K. Saito, F. Eisenreich, Z. Tomovic. One-pot synthesis of Mannich polyols from bisphenol A polycarbonate for polyurethane foam applications. *Eur. Polym. J.* **2025**. Vol.236. P.114121. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.114121
- [23] N. Gamit, K.I. Patel, B.Z. Dholakiya. Novel cardanol based bio-polyols for sustainable construction applications. *Polym. Renew. Resour.* **2023**. Vol.15. No.1. P.3-24. DOI: 10.1177/20412479231202092
- [24] P.W. Ryan. Urethane elastomers based on hydroxyl terminated polybutadienes. *Journal of Elastomers & Plastics.* **1971**. Vol.3. Iss.1. P.57-71. DOI: 10.1177/009524437100300104
- [25] S. Cakic, C. Lacnjevac, J. Stamenkovic, N. Ristic, L. Takic, M. Barac, M. Gligoric. Effects of the acrylic polyol structure and the selectivity of the employed catalyst on the performance of two-component aqueous polyurethane coatings. *Sensors.* **2007**. Vol.7. No.3. P.308-318. DOI: 10.3390/s7030308
- [26] J. Kozakiewicz, M. Cholinska, M. Skarzynski, S. Iwawska, Z. Czlonkowska-Kohutnicka. *Proceedings of the 35th Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, Polyurethanes '94. Boston, MA, USA.* **1994**. P.101.
- [27] P. Schara, T. Turel, B. Eling, Z. Tomovic. Revival of polyester-based polyurethane technology: high-yield monomer recovery using scalable, basic chemical processes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2025**. Vol.13. No.11. P.4526-4534. DOI: 10.1021/acssuschemeng.4c10512
- [28] M. Kuranska, A. Prociak, M. Kirpliks, U. Cabulis. Polyurethane-polyisocyanurate foams modified with hydroxyl derivatives of rapeseed oil. *Ind. Crop. Prod.* **2015**. Vol.74. P.849-857. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.06.006
- [29] S.T. Nia, M.M.A. Nikje. Novel bio-polyol synthesis based on date seed oil for low-density rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. *Ind. Crop. Prod.* **2025**. Vol.223. P.120152. DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.120152
- [30] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, M. Isbrandt. New poly(lactide-urethane-isocyanurate) foams based on bio-poly lactide waste. *Polymers.* **2019**. Vol.11. No.3. P.481. DOI: 10.3390/polym11030481
- [31] Бюист Дж. М. Композиционные материалы на основе полиуретанов: пер. с англ. *Москва: Химия.* **1982**. 240с. [J.M. Buist. Composite materials based on polyurethane. *Moscow: Khimia.* **1982**. 240p. (Russian)]
- [32] C.M. Bartish, H.J. Yue, M.R. Seger, P. Manis. Solid-state NMR as an analytical tool to characterize the effectiveness of isocyanurate catalyst. *Proceedings of the SPI 32nd Annual Technical/Marketing Conference. October 1-4, San Francisco.* **1989**. P.157.
- [33] Y. Taguchi, I. Shibuya, M. Yasumoto, T. Tsuchiya, K. Yonemoto. The synthesis of isocyanurates on the trimerization of isocyanates under high pressure. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**. Vol.63. No.12. P.3486-3489. DOI: 10.1246/bcsj.63.3486
- [34] L. Jianping, R. Fujian, L. Lihui, Y. Ya. Study on the capability of trimerization catalyst in PIR-PU foam. *Plast. Addit.* **2014**. No.6. P.49-53.
- [35] J. Peyrton, L. Averous. Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams. *Mater. Sci. Eng. R: Rep.* **2021**. Vol.145. P.100608. DOI: 10.1016/j.mser.2021.100608
- [36] A. Al Nabulsi, D. Cozzula, T. Hagen, W. Leitner, T.E. Muller. Isocyanurate formation during rigid polyurethane foam assembly: a mechanistic study based on in-situ IR and NMR spectroscopy. *Polym. Chem.* **2018**. Vol.9. No.39. P.4891-4899. DOI: 10.1039/c8py00637g
- [37] J.N. Gibb, J. Goodman. The formation of high-purity isocyanurate through proazaphosphatane-catalysed isocyanate cyclo-trimerisation: computational insights. *Org. Biomol. Chem.* **2013**. Vol.11. No.1. P.90-97. DOI: 10.1039/c2ob26547h
- [38] V.E. Shashoua. The Homopolymerization of Monoisocyanates. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**. Vol.81. No.12. P.3156. DOI: 10.1021/ja01521a072
- [39] V.E. Shashoua., W. Sweeny, R.F. Tietz. The Homopolymerization of Monoisocyanates. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**. Vol.82. No.4. P.866-873. DOI: 10.1021/ja01489a026
- [40] J. Lenz, D. Pospiech, M. Paven, R.W. Albach, M. Gunther, B. Schartel, B. Voit. improving the flame retardance of polyisocyanurate foams by dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepine 6-oxide-containing additives. *Polymers.* **2019**. Vol.11. No.8. P.1242. DOI: 10.3390/polym11081242
- [41] C. Dick, E. Dominguez-Rosado, B. Eling, J.J. Liggat, C.R. Lindsay, S.C. Martin, M.H. Mohammed, G. Seeley, C.E. Snape. The flammability of urethane-modified polyisocyanurates and its relationship to thermal degradation chemistry. *Polymer.* **2001**. Vol.42. P.913-923. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00470-5

[42] Ruslan R. Vlasov, Vladimir A. Pervachev, Liubov A. Zenitova. The influence of polyol blend characteristics on the composition and properties of polyurethane-polyisocyanurate foams. *Butlerov Communications A*. 2026. Vol.12. No.1. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-9/ROI-jbc-A/26-12-1-2

[43] Власов Р.Р., Первачёв В.А., Зенитова Л.А. Влияние характеристик полиольной композиции на состав и свойства полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. *Бутлеровские сообщения А*. 2026. Т.12. №1. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-9/ROI-jbc-RA/26-12-1-2

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications A

Advances in Organic Chemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-A/26-12-1-2

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-9/ROI-jbc-A/26-12-1-2

The influence of polyol blend characteristics on the composition and properties of polyurethane-polyisocyanurate foams

Ruslan R. Vlasov,^{1*} Vladimir A. Pervachev,^{1,2} Liubov A. Zenitova³⁺

¹ Dow Izolan LLC. Nizhegorodskaya St., 81B. Vladimir, 600016. Vladimir Region. Russia.

Phone: +7 (4922) 77-81-81. E-mail: info@dow-izolan.com

² Department of Chemistry and Chemical Engineering. Institute of Natural Sciences. Stoletov Vladimir State University (VLSU). Gorky St., 87, Bldg. 1. Vladimir, 600000. Vladimir Region. Russia.

Phone: +7 (4922) 47-97-41. Email: nnsmirnova@vlsu.ru

³ Department of Synthetic Rubber Technologies. Kazan National Research Technological University (KNITU). Karl Marx St., 72, Bldg. "B". Kazan, 420015. Republic of Tatarstan. Russia.

Phone: +7 (843) 231-42-51. E-mail: Liubov_zenitova@mail.ru

*Supervising author; +Corresponding author

Keywords: polyurethane-polyisocyanurate foams, functionality, equivalent molecular weight, polyol, isocyanurate, residual isocyanate, flammability, compressive strength.

Abstract

The influence of the equivalent molecular weight ($MM_{eq.}$) and number-average functionality (f_n) of a polyol composition on the chemical composition, strength properties, and flammability of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams with a fixed isocyanate index was studied. It was experimentally established that an increase in functionality coupled with a decrease in the equivalent molecular weight of the polyol leads to an intensification of the formation of urethane bonds in the early stages of synthesis, which facilitates the formation of denser crosslinks in the polymer matrix and, consequently, a significant increase in the relative compressive strength of the foams. On the other hand, a concomitant negative effect was also identified: an increase in functionality and a decrease in the molecular weight of polyesters contributes to the emergence of additional steric hindrance, limiting the mobility of isocyanate groups. As a result, the yield of the isocyanate trimerization reaction decreases, and the cured material contains a higher amount of free (residual) isocyanate and a lower amount of thermally stable isocyanurate cycles. Quantitative determination of isocyanurate and residual isocyanate groups in the synthesized polyurethane-polyisocyanurate foams was performed using FTIR spectroscopy with an attenuated total reflectance configuration. A correlation was found between the isocyanurate group content in the foam and flammability, assessed by mass loss upon exposure to an open flame. Therefore, when developing or modifying polyol compositions used to produce polyurethane-polyisocyanurate foams, it is necessary to maintain a compromise between the strength properties and fire resistance of the final material. The results of the study can be used for targeted formulation adjustments to achieve an optimal balance of properties depending on the material's application.