МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Яковлев Павел Павлович

Физико-механические свойства и структура изоляционных покрытий на основе полимочевины и пенополиуретана

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения, химические науки

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Аржаков Максим Сергеевич

Москва 2021

Оглавление

Введение **3**
Глава 1. Обзор литературы **10**
1.1. Пенополиуретаны **10**
1.1.1. Общие представления о пеноматериалах 10
1.1.2. Механизмы вспенивания полимерных пен 11
1.1.3. Физика пенообразования. 13
1.1.4. Структура пены и ее количественные параметры 18
1.1.5. Функциональные и конструкционные свойства полимерных пен. 19
1.1.6. Классификация полимерных пен по химическому строению. 22
1.1.7. Классификация полимерных пен по целевому назначению 27
1.1.8. Физико-механическое поведение полимерных пен 29
1.1.9. Синтез полиуретанов 30
1.1.10. Промышленные покрытия на основе ППУ и способы их получения. 36
1.2. Полимочевины **39**
1.2.1. Химия полимочевин. Основные ингредиенты 39
1.2.2. Синтез полимочевин 46
1.2.3. Физические свойства полимочевин 51
1.2.4. Использование полимочевин в качестве покрытий. 53
Глава 2. Экспериментальная часть **59**
2.1. Объекты исследования и их получение **59**
2.2. Методы исследования **65**
2.2.1. Механические испытания образцов 65
2.2.2. Электронная микроскопия 66
2.2.3. Дифференциальный термический анализ 66
2.2.4. Определение плотности образцов полиуретановой пены 66
2.2.5. Определение теплопроводности образцов 67
2.2.6. Определение величин термостимулированной усадки 67
2.2.7. Рентгенофазовый анализ 67
2.2.8. Изучение специальных эксплуатационных свойств покрытий 67
Глава 3. Результаты и обсуждение **68**
3.1. Покрытия на основе полимочевины **68**
3.1.1. Влияние химической структуры на свойства полимочевины 70
3.1.2. Физическая и физико-химическая модификация полимочевины 76
3.1.3. Структура покрытий на основе полимочевины 83
3.2. Покрытия на основе пенополиуретанов **88**
3.2.1. Физико-механические свойства покрытий на основе пенополиуретанов 91
3.2.2. Унифицированный характер деформационного поведения полимерных пен 97
3.2.3. Научно-технологические основы производства перспективных пенополиуретановых покрытий 108
Заключение **115**
Основные итоги выполненного исследования 115
Рекомендации по использованию полученных результатов 118
Перспективы дальнейшей разработки темы 119
Выводы **120**
Список сокращений **122**
Благодарности **123**
Список литературы **124**

Введение

Актуальность темы.

Полимерные покрытия находят широкое применение практически во всех областях современной промышленности – самолето-, автомобиле- и судостроении, строительстве и т.д. благодаря контролируемому сочетанию функциональных (гидрофильно-гидрофобный баланс, антиобледенительные, антикоррозионные и антибактериальные свойства) и конструкционных характеристик (прочность, твердость, упругость, эластичность, демпфирующие свойства). В качестве базовых полимерных материалов для формирования покрытий задействованы каучуки, термо- и реактопласты на основе диеновых и виниловых полимеров, полиолефинов, эпоксидных и фенольных смол и т.п.

Особое место среди данного ассортимента занимают азотсодержащие полимеры, относящиеся к классам полиуретанов и полимочевин и полученные методом полиприсоединения. Механизм синтеза указанных соединений определяет неограниченное разнообразие их химической структуры, заданный характер распределения мономерных звеньев от строго чередующегося до блочного, а также размер и химическую природу тех или иных блоков. Это, в свою очередь, позволяет в широких пределах варьировать эксплуатационные свойства конечного покрытия.

Среди различных промышленных методов формирования покрытий на основе азотсодержащих полимеров наиболее перспективной является непрерывная технология напыления. Технические особенности данной методики определяют специфические требования к физико-химическому поведению исходных ингредиентов, их вязкостным показателям, а также кинетическим и теплофизическим закономерностям химической реакции полиприсоединения.

В связи с этим, создание покрытий на основе азотсодержащих полимеров методом напыления представляется одной из наиболее затребованных и актуальных научно-технических проблем. Успешное продвижение в этом направлении требует систематического анализа состояния дел в данной области полимерного материаловедения, постановке задач фундаментального и прикладного характера и разработке перспективных путей их решения.

Степень разработанности темы.

В настоящее время известны как монолитные, так и вспененные покрытия. В основной своей массе полиуретаны применяют в виде термопластичных полимерных пен – пенополиуретаны (ППУ), тогда как полимочевины (ПМ) служат для нанесения блочных покрытий.

В многочисленных научных публикация как для ППУ, так и для ПМ **на лабораторном уровне** хорошо разработаны и детально описаны механизмы реакций их синтеза, выявлены основные корреляции между химической структурой полимера и его физико-механическими свойствами, предложены методы физико-химической модификации материалов.

В публикациях, имеющих прикладной характер, **на опытно-промышленном и промышленном уровнях** детально описаны технологические решения для производства как ППУ, так и ПМ покрытий, на основании которых освоен выпуск широкого ассортимента соответствующих материалов.

Однако наблюдается очевидный «разрыв» между фундаментальной и прикладной составляющими данной области знаний.

В частности, исследования в рамках парадигмы «состав – структура – свойство» в применении к наиболее перспективной, непрерывной технологии напыления ППУ и ПМ покрытий носят фрагментарный характер, что существенно ограничивает дальнейшее развитие данного научно-технического направления

В связи с этим, диссертационная работа посвящена структурно-механическим исследованиям химической и физико-химической модификации азотсодержащих полимеров с целью направленного варьирования эксплуатационных характеристик покрытий с использованием опытно-промышленных образцов, полученных на промышленной установке высокого давления. Данный подход позволяет устранить отмеченный разрыв между научными и прикладными аспектами проблемы, а полученные результаты могут быть использованы для производства современных покрытий без стадии масштабирования лабораторных результатов на промышленный уровень.

Цели и задачи работы.

Цель работы заключалась в разработке научных и научно-технических подходов для создания изоляционных покрытий на основе полимочевины и пенополиуретанов по непрерывной технологии напыления, а также их апробации на опытно-промышленном (ангар с контролируемой температурой воздуха) и промышленном уровне (натурные испытания в реальных условиях).

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие конкретные **задачи**:

Для покрытий на основе **полимочевины**

- Изучить влияние химической природы полимера и его физико-химической модификации путем введения малых добавок ПТФЭ и ПМС на структуру и физико-механическое поведение покрытия.

Для покрытий на основе **пенополиуретанов**

- Изучить влияние химической природы полимера, соотношения и концентрации компонентов смеси на комплекс функциональных и конструкционных показателей покрытия (теплопроводность, механические свойства, усадка).
- Разработать общую схему пластической деформации полимерных пен вне зависимости от их химической природы, плотности и способа получения в произвольных температурно-скоростных условиях деформирования.
- Провести анализ влияния температурных условий напыления и состава смеси на плотность, усадку и конечные свойства покрытия.

Объекты исследования включают образцы покрытий на основе ароматической и алифатической полимочевины с введенными модифицирующими добавками фторопласта и полиметилсилоксана, а также пенополиуретанов на основе ароматического и алифатического полиэфиров, фторуглеродного вспенивателя и метилаля ($CH_3 – O – CH_2 – O – CH_3$).

Научная новизна.

Для покрытий на основе **полимочевины** впервые

- Проведены систематические исследования влияния химической структуры и физико-химической модификации полимочевины малыми (не более 2 масс.%) добавками ПТФЭ и ПМС на конструкционные свойства покрытий и их термостойкость. Показано, что подбором полимеров разной структуры (ароматической и алифатической) и введением указанных добавок возможно контролировать модуль упругости материала в пределах от 24 до 167 МПа. Установлен синергетический эффект при использовании модифицирующей системы на основе фторопласта (1 об. %) и полиметилсилоксана (1 об. %).
- Сформулирована структурно-механическая картина разработанной химической и физико-химической модификации полимочевины, а именно показан эффект заполнения пустот в изначально пористой структуре полимочевины твёрдыми частицами фторопласта с сопутствующим увеличением механических характеристик материала и пластифицирующий эффект полиметилсилоксана. Показано улучшение механических характеристик (в частности, увеличение предельного напряжения $\sigma_{пр}$ от 2.3 до 6.6 МПа, рост твердости по Шору от 31 до 54 ед) при переходе от ароматического полиизоцианата к алифатическому, связанный предположительно с образованием более совершенной структуры материала.

Для покрытий на основе **пенополиуретанов** впервые

- Проведены систематические исследования влияние состава рецептуры (природа и соотношение исходных компонентов, природа и концентрация вспенивающей системы) на теплопроводность, плотность, механические характеристики и усадку пены. Показано, что варьирование состава исходной смеси в диапазоне изоцианатного индекса от 0,6 до 1.4 позволяет получать образцы пенополиуретанов с теплопроводностью, сопоставимой с теплопроводностью воздуха, и с контролируемыми таким путём величинами термостимулированной усадки в пределах от 0 до 78%.

- На основании анализа кинетических и теплофизических закономерностей формирования полиуретановой пены разработаны научно-технологические принципы напыления покрытий при температурах ниже 15°С, основанные на варьировании функциональности полиэфира, изоцианатного индекса и подбора соотношения концентраций вспенивателя и катализатора.
- Предложен унифицированный подход деформационного поведения полимерных пен различной химической природы и состава вне зависимости от их плотности, фазового состояния и технологии получения, а также температурно-временных условий деформирования.

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что:

- Для ППУ и ПМ покрытий установлена и экспериментально подтверждена взаимосвязь между составом рецептуры, структурой и конечными эксплуатационными свойствами изделий.
- Для ППУ покрытий обоснована и апробирована на промышленном уровне возможность напыления при низких (-5 – 15°С) температурах.
- Предложен унифицированный подход для описания пластической деформации полимерных пен, основанный на существовании универсальной деформационной кривой и устойчивых соотношений механических параметров. Показан общий характер деформационного поведения как вспененных, так и монолитных пластиков.

Практическая значимость работы заключается в разработке рецептур и их апробации на опытно-промышленном и промышленном уровне для создания функциональных и конструкционных покрытий с контролируемым комплексом эксплуатационных свойств в зависимости от целевого назначения.

Для покрытий на основе **пенополиуретанов**

- Получены стабильные в долгосрочных условиях эксплуатации, безусадочные покрытия с теплопроводностью, сопоставимой с теплопроводностью воздуха.
- Разработаны и апробированы научно-технологические подходы, позволившие в климатических условиях средней полосы РФ расширить

сезонный интервал использование непрерывной технологии напыления пенополиуретанов (в настоящее время – «май–сентябрь») до круглогодичного цикла.

- Обоснована замена фреонов в качестве вспенивающих агентов на экологически безопасный метилаль.

Для покрытий на основе **полимочевины** получена «линейка» материалов, охватывающих интервал от каучуков до пластиков для возможности гибкого подбора подходящего материала под поставленную производственную задачу.

Методология и методы исследования основаны на использовании комплексного подхода к решению поставленных в диссертации задач.

Исследованные в работе образцы пенополиуретана и полимочевины получены на опытно-промышленной установке **ИНТЕРСКОЛ 5Н200** под давлением 90 – 140 бар при температурах от 20 до 70°С, что исключало необходимость последующей адаптации результатов к условиям промышленного производства.

Полученные материалы изучены с применением комплекса современных и взаимодополняющих физико-химических методов, таких как динамометрия, дифференциальный термический анализ, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия.

Специальные эксплуатационные характеристики изучали в соответствие со стандартизированными методиками, принятыми в сертификационной практике.

На защиту выносятся следующие положения.

- Корреляция «состав – структура – свойство» для покрытий пенополиуретана и полимочевины и их стабильность в условиях эксплуатации в климатических условиях средней полосы РФ в круглогодичном режиме.
- Разработка научно-технологических принципов напыления ППУ покрытий при низких температурах, и использование данной технологии в круглогодичном режиме.

- Унифицированное описание деформационного поведения пластичных полимерных пен вне зависимости от их химической структуры, плотности, состава, а также температурно-временных режимов деформирования.
- Химическая и физико-химическая модификация малыми (не более 1-2 масс. %) добавками фторопласта и полиметилсилоксана для производства «линейки» материалов от каучуков до пластиков.

Личное участие автора заключалось в участии на всех этапах исследования - в постановке целей, задачи и методологии исследования, в сборе и анализе литературных данных; в выполнении научных экспериментов; в обработке, анализе и обсуждении полученных результатов; в подготовке публикаций по теме выполненного исследования и участии в тематических конференциях.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных в работе результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных подходов и с применением комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов анализа, таких как динамометрический анализ, электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия. Результаты работы были представлены на следующих конференциях: «Ломоносов-2018», «Ломоносов-2019», «Инновационные технологии на железнодорожном транспорте» (ОАО «РЖД»), Питч-сессия участников приоритетных проектов «Поддержка частных высокотехнологических компаний–лидеров» и «Развитие инновационных кластеров – лидеров инвестиционной привлекательности мирового уровня», Международный военно-технический форум АРМИЯ-2017.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Пенополиуретаны

1.1.1. Общие представления о пеноматериалах

Пеноматериалы – класс материалов, характеризующийся ячеистой структурой. По природе твердой фазы [1] пеноматериалы подразделяют на неорганические (пеностекло [2], [3], вспененная керамика [4], [5], пенобетоны [6], [7], металлические пены [8], [9]) и полимерные (пенополиолефины, пенополистирол, вспененные силиконы, фенольные и эпоксидные пены, пенополиуретаны и т.д.).

При подборе материала для вспенивания руководствуются экономической целесообразностью производства и комплексом функциональных и конструкционных свойств конечного материала. Отметим, что в соответствие с этими критериями в настоящее время полимерные пены заметно превалируют над неорганическими аналогами.

Большинство полимерных термопластов и реактопластов могут быть превращены в пены с широким разбросом плотностей от 10 до 800 кг/м^3.

Термопластичные пены производят, в основном, экструзией смеси смолы и пенообразователя [10]. Аналогичным образом из нагретых гранул полимера в смеси с вспенивающим агентом получают бисероподобный материал [11]. Наиболее известным примером такого пластика является пенополистирол.

Производство термореактивных пен включает протекание химической реакции с участием отвердителей или катализаторов. Данные материалы обычно тверже термопластичных пен [12], а технологии их получения включают заливочные и напылительные методы.

Преимуществом полимерных пен является возможность получения на основе одного базового полимера гаммы продуктов с контролируемым комплексом свойств за счет варьирования типа, размера и морфологии ячеек.

Растущее потребление пен в качестве изоляционных, строительных, упаковочных и защитных материалов диктует необходимость поиска эффективных научно-технологических и инструментальных решений с учетом повышения экологической безопасности производства.

1.1.2. Механизмы вспенивания полимерных пен

Полимерные пены (ячеистые пластики или пенопласты) включают как минимум две фазы: твердый полимерный каркас и газонаполненные ячейки [13].

Для их получения используют [14] термическое разложение химических реагентов за счет экзотермического эффекта реакций полимеризации или полиприсоединения; механическое введение газов в отверждаемые полимерные расплавы, растворы или суспензии; испарение низкокипящих жидкостей, например фреонов; выделение газов за счет протекания параллельных химических реакций, например в результате реакции изоцианата и воды с образованием CO_2; сбрасывание давления в полимерной системе с сопутствующим расширением газа, растворенного в полимерной массе; добавки полых микросфер в полимерную массу; расширение газонаполненного бисера под воздействием тепла.

Классификация газообразователей основана на механизме (физическом или химическом) их действия [15].

Химические газообразователи (ХГО) – преимущественно твердые соединения или смеси соединений, выделяющие газ в результате различных химических процессов таких как, например, термическое разложение, химические реакции ХГО и с другими компонентами рецептуры.

Физические газообразователи (ФГО) – жидкие вещества, выделяющие газы в результате физических процессов (испарение, растворение, десорбция) при повышении температуры и/или уменьшении давления.

В настоящее время придерживаются двойной классификации, разделяя пенообразователи на газы и газообразователи. Последние подразделяются на две класса: физические и химические [16]. Данный подход отвечает коллоидной и химической классификации происхождения пены, основанной на принципах диспергирования и конденсации. Дисперсионные пены получают при помощи газов, а пены, образующиеся по методу конденсации, – газообразователей.

Наиболее широкое применение находят ХГО, которые включают:

1. Соединения (бикарбонаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов [17], [18], аммониевые соли органических и неорганических кислот [19], [20]), выделяющие газообразные продукты G) в результате равновесного термического разложения по общей схеме:

$AB \rightleftarrows C + G \uparrow$

Обратимый характер реакции способствует нежелательному падению давления в ячейках за счет понижения содержания газа в полимере, что определяет сложно прогнозируемую усадку материала.

2. Соединения (ароматические, алифатико-ароматические и алифатические азо- и диазосоединения, диазоамиды), необратимо разлагающиеся в ходе термической реакции первого порядка с выделением газообразных продуктов (азот, углекислый газ, аммиак и т.п.) [21] по следующему механизму [22]:

$AB \rightarrow C + G \uparrow$

3. Смеси соединений, взаимодействующие между собой с выделением газообразных продуктов по общей схеме:

$A + BG \rightarrow AB + G \uparrow$

Наиболее характерными примерами таких процессов являются: реакция нитрата натрия с хлоридом аммония, реакция органических кислот (стеариновая, олеиновая) или неорганических кислот (серная, соляная, ортофосфорная), с карбонатами или с металлами второй или третьей группы [23].

Физические газообразователи включают жидкости (углеводороды, спирты, эфиры, кетоны) с низкой температурой кипения [24], сорбенты (активированный уголь, глины, силикагель и т. п.), насыщенные под давлением газом и способные освобождать его при определенных условиях и газы (азот, двуокись углерода, воздух, аммиак, инертные газы [25]), которые вводят в композицию либо под давлением, либо механически.

При подборе ХГО к соединению предъявляют ряд требований:

1. Близость температуры разложения газообразователя и температуры плавления полимера и/или температуры проведения технологических операций.

2. Выделение газа должно происходить в узком, хорошо контролируемом температурном интервале.

3. Высокая скорость выделения газа, контролируемая температурой, давлением и активаторами.

4. Низкая токсичность, горючесть и отсутствие способности к окислению.

5. Быстрое диспергирование и растворение газов в смеси полимера.

6. Низкое тепловыделение при разложении, обеспечивающее стабильность полимерной матрицы и отсутствие влияния на кинетику полимеризации.

7. Постоянство скорости выделения газа при повышении внутреннего давления в системе во время термического разложения.

8. Низкая скорость диффузии через стенки ячеек.

В работе [26] отмечают, что в настоящее время промышленность не выпускает ни одного химического газообразователя, отвечающего всем этим требованиям.

1.1.3. Физика пенообразования.

Диспергирование газовой фазы по всему объему полимерной массы требует последующей стабилизации образующейся пены [27]. Максимальное пенообразование происходит при росте размеров газовых пузырьков, а затем физические и химические процессы останавливаются, и система стабилизируется.

Малые пузырьки, образующиеся в начале процесса пенообразования, разрастаются благодаря диффузии газа из раствора в пузыри, затем их расширению способствуют нагревание или снижение давления, а также консолидация (слияние) групп из двух или более пузырей [28]. Если стенки мембраны пор вокруг пузыря, остаются сплошными, пена имеет закрытоячеистую структуру. Разрушение мембран оставляю определенную долю пор открытыми. Если процесс протекает неконтролируемо быстро, то разрывы пор до стабилизации могут привести к разрушению пенопласта. Резкое уменьшение давления в закрытых ячейка вследствие охлаждения вновь образованной пены до стабилизации может привести к усадке [29].

Начальная стадия получения пены — образование крепких газовых пузырей в жидкой среде. В случае формирования пузырей в первоначально совершенно гомогенной жидкости, процесс называют самонуклеацией. Если смесь содержит вторую фазу, например, в форме мелко измельченных твердых частиц, то пузырям легче образовываться на границе раздела фаз жидкость-твердое тело в процессе нуклеации. Такие твердые частицы называют нуклеирующими агентами.

Длительное перемешивание жидкости механическим путём также может применяться для формирования пузырей, подобное используется при вспенивании латексных систем. В тех процессах, которые не подразумевают включения твердых частиц, в качестве центров роста выступают малые пузырьки воздуха, содержащиеся

в жидкой фазе, потому увеличение их количества не требуется. В качестве нуклеирующих центров могут выступать диспергированные материалы, локально понижающие поверхностное натяжение жидкости. Примером может служить горячие точки, образованные в ходе реакций с активным выделением тепла.

Увеличение свободной энергии системы — это необходимое условие для формирования пузырей в жидкости. Формирование пузырей тем легче, чем ниже поверхностного натяжения в месте их образования. Для снижения поверхностной энергии применяют смачивающие агенты, жидкие соединения с высоким значения угла смачивания и эмульгаторы [30].

Дополнительным фактором, подтверждающим эффективность использования нуклеирующих агентов, является их способность к заметному снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз жидкости и твердой фазы, например, за счет создания полостей на этой поверхности. Из-за наличия пор или диспергированных пузырьков воздуха на этой границе вспенивающемуся газу не требуется отделять от себя жидкость и образовывать пузырь. Газ очевидным образом перейти из раствора в пору или пузырь и далее расширять её.

Для описания процессов нуклеакции в вспененных системах использовалось соотношение, введенное Ла Мером для описания нуклеации раствора серы [31], [32]. За основу было принято допущение: смоделированная жидкая система лишена микропустот и нуклеатов и имеет источник вспенивающего газа. На рис. 1 представлены происходящие в такой системе с течением времени. Область RSN - это область, в которой концентрация растворенного газа достигла значения, достаточного для самонуклеации, Зона I отражает повышение концентрации газа, инициируемого либо химической реакции (пример: взаимодействие изоцианата с водой) либо превышением температуры кипения для инертного растворителя.

Самонуклеация продолжается пока концентрация газа находится в критической области (зона II). Снижение содержания газа происходит за счет формирования новый пузырей. Достигнув остановки самонуклеации, газ продолжает диффундировать из раствора в сформированные пузыри, увеличивая (зона III, область GBD). Пузыри продолжают увеличиваться до достижения уровня насыщения S.

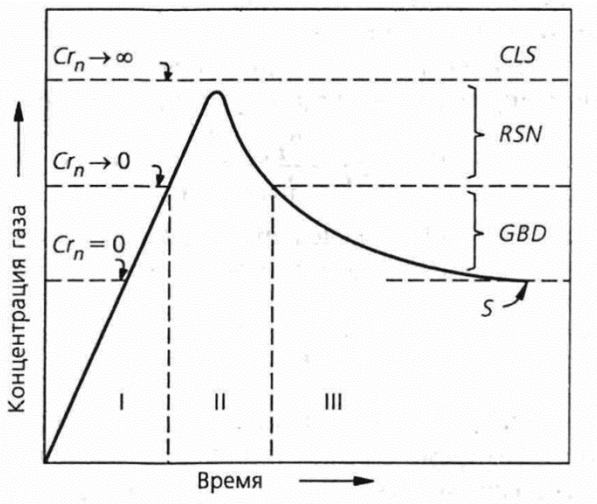


Рисунок 1. Общий вид процессов нуклеации.

Контролировать процессы вспенивания и получать желаемые пены через самонуклеацию сложно, поэтому использование нуклеатов или диспергированные микропустоты является необходимым условием, а скоростью самонуклеации можно пренебречь [33].

Наличие большого количества полостей исключает необходимость формирования новых пузырей, поэтому перенасыщенный газ (конец зоны I) диффундирует из раствора в микропустоты, увеличивая их. Так как концентрация газа в такой системе не может быть слишком высокой, зона II в этом случае отсутствует, а рост ячеек в зоне III продолжится до сохранения перенасыщения.

Во многих системах, например, вспененных полиуретанах помимо отчетливой ячеистой структуры, наблюдается большое количество микропор [34]. Их возникновение связано с дообразованием газа в системе, например, при экзотермической реакции.

Система стабильнее с небольшим числом крупных пор, поэтому слияние пор выгодно, а в равновесном состоянии давление газа в сферическом пузыре больше, чем давление в окружающей жидкости. Таким образом, газ стремится диффундировать из меньшего пузыря в больший. Оба этих фактора ведут к агрегированию мелких пузырей в более крупные.

При малом объеме газа, например, в начале процесса, пузыри имеют сферическую форму. Последовательный рост объема пузыря приводит к трансформации сфер в многогранники, поскольку для поддержания сферической

формы давления жидкой фазы не хватает. Когда пузыри вырастают до размеров, достаточных для создания пен низкой плотности, типичной формой становятся додекаэдры, со многими четырех- и пятигранными мембранами, разделяющими ячейки. Жидкость перетекает в мембраны между смежными пузырями и в ребра или контакта трёх пузырей. В работе [35] представлена SEM растущего пенополиуретана, где отчетливо виден переход от первоначально сферических пузырей к пузырям-многогранникам.

Поверхностное натяжение и начальный радиус имеют меньшее значение, чем термодинамическая движущая сила, масса и передача количества движения [36]. Для получения стабильных пен жидкость должна содержать два компонента, один из которых адсорбируется на поверхности.

Концентрация эмульгатора или стабилизатора снижается с расширением ячейки и восстанавливается за счет эффекта Мараньони [37] (перетекание поверхностного слой от областей с низким поверхностным натяжением к областям с высоким поверхностным натяжением). Поверхностный поток увлекает с собой нижележащие слои жидкости, таким образом толщина пленки увеличивается, а сама пленка становится эластичнее и более упругой. Также восстановление возможно за счет диффузии ПАВ от объема к поверхности (эффект Гиббса) - происходит компенсация концентрации ПАВ на поверхности.

Стабильность связана с температурой пены. Поскольку температура - это параметр, контролирующий вязкость компонентов и ее увеличение уменьшает вязкость, то поверхностное натяжение также уменьшается, что зачастую приводит к разрыву мембран, уже не способных противостоять существующим напряжениям [38]. Повышение температуры не всегда оказывает деструктивное влияние на материал, поскольку оно увеличивает и скорость полимеризации, поэтому нестабильные пены, отверждаясь быстрее, могут и стабилизироваться таким путем.

Другие факторы, оказывающие негативный эффект на стабильность пен - это дренирование стенок пузырей и действие капиллярных сил. В работе [39] предположили, что капиллярное эффект на стыке двух или более ребер в ячейке ниже, чем в мембране, что приводит к течению от мембран в ребра. Как следствие, чрезмерное утончение стенок и разрыв ячеек. Межмолекулярные силы могут связать друг с другом поверхности тонких пленок, что также способствует истончению

стенок. Было отмечено, что оказывать физическую стабилизацию пенных структур может увеличение вязкости при смешивании компонентов до того, как полимеризационная сшивка станет преобладающим процессом в отверждении материала.

В двухкомпонентных полимеризующихся вспененных системах, процессы вспенивания и полимеризации происходят одновременно. Химическую реакцию катализируют для повышения средней молекулярной массы и вязкости до приемлемых значений к моменту окончания роста пены. В случае вязких реактопластов важно охладить смесь после вспенивания максимально быстро, чтобы вязкость успела возрасти до начала деструкционных процессов. Вспениваемые латексы стабилизируют инверсией фаз, часто с дополнительной сшивкой.

Усадка, как правило на уровне приемлемых 3-6%, является практически неизбежным процессом при получении закрытоячеистых пен, например, пенополиуретанов. Получаемый материал непременно должен набрать требуемую плотность, и в период времени, когда это происходит, еще мягкая структура не способна сопротивляться атмосферному давлению, превышающему давление в ячейках. Это объясняет отсутствие усадки открытоячеистых пен, если рассматривать свободное открытое вспенивание.

Важно отметить, что часть ячеек открытоячеистой пены остаются закрытыми если не все мембраны разрушены в результате их чрезмерного истончения. Поэтому в получении открытоячеистых пен чрезвычайно важно взаимно контролировать скорости вспенивания и скорости стабилизации, чтобы на пике роста пены большинство мембран ячеек были тонкими и разрушались, а ребра ячеек оставались достаточно прочными. Усадка происходит вследствие образования больших пустот в пенной структуре, когда ребра не способны остановить её разрушение.

В свою очередь, хорошие материалы с закрытыми ячейками создаются, когда мембраны ячейки достаточно эластичны для сопротивления разрыву при максимальном вспенивании, а модуль полимера быстро увеличивается до высокого уровня, так чтобы ячейки имели размерную стабильность. Наиболее легко и быстро это происходит в сильно сшитых пенах и пенах высокой плотности. В пенах плотность до 70 кг/м^3 усадку избежать очень трудно, поэтому на ее значение делают поправку.

1.1.4. Структура пены и ее количественные параметры

Все типы полимерных пен классифицируют как анизотропные и изотропные (структурные пены). Независимо от типа ячеек ячеистую структуру характеризуют с позиций количественных параметров газовой и твердой фазы. Выделяют следующие ключевые параметры газовой фазы [40]: размер ячеек, их количество и форма, соотношение открытых/закрытых пор, а также три ключевых параметра твердой фазы: площадь поверхности, толщина и длина стенок и ребер ячеек.

Альтернативная классификация ячеистой структуры полимерных пен основана на моно-, би- и полимодальных представлениях [41]. Для количественного описания макроструктуры и для сравнения морфологии различных вспененных полимеров вводят ряд статистических усредненных характеристик. Эти характеристики определяют при измерении большого количества ячеек путем обработки полученных результатов соответствующим статистическим способом [42] или визуальной оценки формы большинства ячеек пены [43].

Реальная структура пены содержит ячейки многих форм и размеров. На сегодняшний день не предложено методов расчета распределения газоструктурного элемент по форме. При изучении морфологии полимерных пен реальные структуры моделируются идеализированными формами [44].

Согласно [45], слияние трех касающихся пузырьков одинакового размера определяет формирование различных морфологических типов стенок и ребер ячеек, таких как сферическая упаковка пузырьков, абсолютно правильных, дренированных и открытых додекаэдров, а также сетчатых структур.

Изменения морфологических структур, имеющих место в реальных пенах, не могут быть точно описаны существующими теориями вспенивания. Модель Хардинга [46] основана на додекаэдрических структурах, поэтому в нее входит большое количество реальных структур. Например, показано [47], что форма ячеек большинства закрытоячеистых пенопластмасс, близка к форме додекаэдра, причем чаще всего дренированного, а степень дренирования (количество полимера, дренированного из стенок ячеек в ребра) выше для низкополимерных пен, по сравнению с высокополимерными и ниже для жестких пен по сравнению с эластичными. Ячейки, например, жесткого пенополиуретана могут содержать 15 видов граней - от треугольника до октаэдра.

Предсказанная теория морфологии пен не учитывает важнейшее явление, характерное для реальных вспененных полимеров – анизотропию ячеек [48]. В реальных пластмассах ячейки практически всегда вытягиваются в направлении вспенивания.

Деформация ячеек вдоль направления вспенивания зависит от условий вспенивания, при заливке в формы или вспенивания в замкнутом пространстве эффект выражен слабее, чем при свободном вспенивании, например, напылении. При этом ячейки, в основном, вытягиваются около стенок формы. Эффект анизотропии можно избежать, если повышать давление в форме. У высокоплотных вспененных полимеров анизотропия ячеек значительно меньше [49]. Деформация ячеек распределена в пространстве таким образом, что чем ближе ячейки к ядру материала, тем она больше, тогда как в приповерхностных слоях и на корках (если они есть) форма ячеек близка к сферической, потому зачастую эти корки имеют гладкую поверхность.

1.1.5. Функциональные и конструкционные свойства полимерных пен.

Пенообразование невероятным образом расширяет возможности варьирования свойств инженерами. Ячеистые структуры обладают физическими, механическими, термическими свойствами, которые измеряют теми же методами, что и у полнотелых твердых материалов. На рис. 2 представлены сравнительные шкалы для четырех основных свойств материалов: плотности, теплопроводности, модуля Юнга (фактически, показатель жесткости материала) и прочности на сжатие [14], [50], [51]. Отрезок, заполненный точками, соответствует диапазону свойства, характеризующему обычным твердым материалам, а сплошной отрезок показывает, как можно увеличить этот диапазон посредством использования вспененных структур, открыв возможность для применения полимерных пен там, где невозможно использовать полнотелые материалы [52].

Варьирование лишь одного параметра - плотности - позволило предложить решения для многих проблемных точек разных индустрий. Низкие плотности открыли дорогу к созданию легких, жестких компонентов, таких как сэндвич-панели [53] и сделать большие конструкции переносными и доступными к транспортировке по воде. Низкоплотные полимерные пены с низкими коэффициентами теплопроводности дали рынку дешёвую теплоизоляцию, чьи эксплуатационные

свойства значительно улучшились от их применения в совокупности с высококлассным оборудованием высокого давления. Понижение плотности также влияет на прочность и модуль Юнга, но низкая жесткость делает пену идеальным материалом для использования в качестве демпфирующего материала, ставшего стандартом для производителей сидений, подушек, матрасов [54]. Кажущаяся недостатком низкая прочность, но высокая деформируемость при сжатии привлекательно для энергопоглощающих изделий [55] [56].

Большинство фундаментальных работ [57], [58] выделяют следующий набор макроструктурных параметров, отражающих взаимосвязь «структура пены – свойство материала»: плотность, форма и размер ячеек, характер ячеек (открытые/закрытые), химический состав полимерной фазы.

В пределах одного интервала плотностей можно изменить основные параметры ячеек (размер ячеек, форму, распределение и т. д.) и, следовательно, величину и диапазон конечных технических свойств полимерных пен.

При схожих химическом составе, плотности, количестве открытых ячеек значительное влияние на свойства пены оказывает размер ячеек. Например, чем больше размер ячеек, тем, как правило, выше коэффициент теплопроводности пен, ввиду больше содержания инертного вспенивателя в ячейках, выполняющего основную роль теплоизоляции в материале. Дополнительно это образует больше путей для передачи тепла конвекцией. Модуль Юнга вспененных пластмасс также возрастает с ростом размеров ячеек [59].

Общая закономерность такова, что модуль Юнга и прочность при сжатии пен с маленькими ячейками существеннее увеличиваются при раздувании ячеек, чем прочность пен, у которых ячейки крупнее изначально. При уменьшении ячеек растут прочность при растяжении и предельная деформация в эластичных пенах. В [14] показана зависимость показателя прочности от типа ячеек (открытые и закрытые) на примере несетчатого и сетчатого пенополиуретана невысоких плотностей. При увеличении размеров ячеек наблюдалось уменьшение прочности вспененных пластмасс. При сжатие эластичных несетчатых пен происходит изгиб ребер и растяжение стенок вплоть до разрушения стенок ячеек с образованием отверстий, при этом ребра материалов не разрушаются.

На свойства пластмасс форма ячеек оказывает существенное влияние при прочих равных условиях. Анизотропия ячеек пенопластов, как правило, влияет на прочность, теплофизические, диэлектрические свойства. Механическая прочность пен со структурной анизотропией ячеек в продольном и поперечном направлениях различна [60]. Значения прочности по направлению вспенивания всегда выше [61]. В случае непрочных пластмасс тенденция сохраняется, но выражается в меньшей степени. Влияние соотношения *h/d* на прочность также менее выражено при повышении температуры.

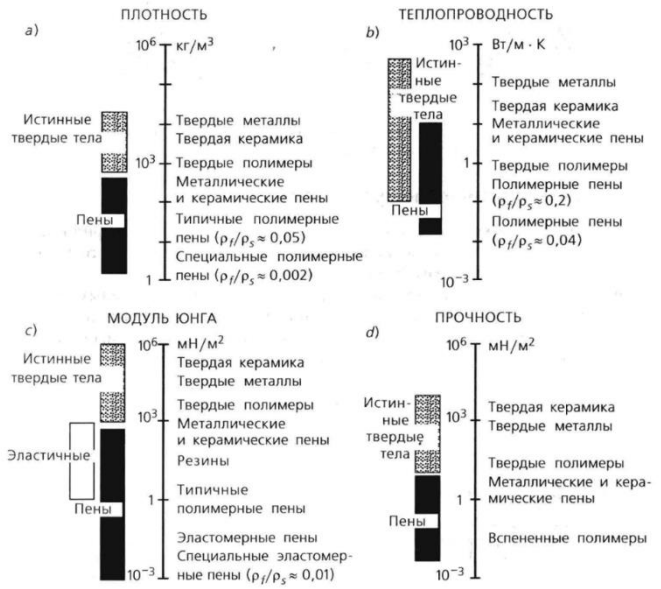


Рисунок 2. Сравнительные шкалы для четырех основных свойств материалов.

Влияние плотности на механическую прочность ослабевает в случае анизотропии ячеек. Это было показано в испытаниях на сжатие пар образцов пенопластов, полиуретана и полистирола в одном случае и полиуретана и фенольной пены в интервале от 1/2 до 2/1. Закономерность изменения механических характеристик в этом случае сохранялась, поэтому сделать вывод, что в некоторых случаях анизотропия морфологии пены может влиять на прочностные характеристики пенопластов заметнее, чем химическая природа, плотность пены или содержание закрытых пор.

Характер самих ячеек также является важнейшей макроскопической характеристикой, влияющей на физико-механические свойства полимерных пен. Вспененные полимеры могут содержать изолированные и сообщающиеся газовые структурные элементы. Получать пены с большим содержанием открытых или закрытых ячеек можно путем изменения химического состава фазы полимера, типа вспенивателя и условий вспенивания.

Свойства вспененных пластмасс с переменным содержанием открытых и закрытых ячеек также различны. Открытоячеистые структуры имеют более высокие показатели влагопоглощения, паропроницаемости, а закрытоячеистые материалы в

свою очередь более эффективны как теплоизоляторы и диэлектрики и способны лучше поглощать звук.

Газовой фазой открытоячеистых пен является воздух, тогда как во вспененных пластмассах с закрытыми ячейками она, как минимум длительной время дополнительно состоит из углекислого газа и летучих инертных фреонов, в зависимости от используемого пенообразователя. Вследствие процессов диффузии эти газы практически неизбежно вытесняются воздухом, но первоначальный состав газовой фазы оказывает влияние на ключевые для материала свойства: теплопроводность, электропроводность, формоустойчивость. Так, избыточное количество фреонов на основе галогенуглеводородов может разорвать вновь образовавшийся материал, поскольку скорость диффузии фреонов из полимерной матрицы практически всегда ниже скорости диффузии атмосферного воздуха внутрь и возникает избыточное давление. Если в составе газовой фазы преобладает углекислый газ, то возможны обратные явления усадки, поскольку скорость его диффузии выше по сравнению со скоростью диффузии и внешнее давление возрастает.

Исследования [62], [63] показывают, что в большинстве случаев вытеснение вспенивателя воздухом всё же происходит, но правильный подбор газообразователя может существенно замедлить процесс, сохраняя функциональные свойства полимерного материала на сроки, сопоставимые со сроком эксплуатации. При этом чем больше в материале содержание закрытых ячеек, тем медленнее устанавливается равновесие. Ряд газообразователей с большой молекулярной массой (например, хладоны) имеют крупные молекулы, и их проницаемые возможности малы и, следовательно, диффузия через ячеистую структуру происходит очень медленно.

1.1.6. Классификация полимерных пен по химическому строению.

Изменение химического состава полимерной фазы и условий вспенивания приводит к созданию материалов, содержащих различные соотношения открытых и закрытых ячеек. В сочетании с многообразием методик вспенивания полимерные пены представляют несколько отдельных классов материалов с широкими возможностями их модификации.

Эластичные пенополиуретаны получают по реакции полиприсоединения полиизоцианатов со спиртами [64]. Процесс вспенивания протекает *in situ* за счет взаимодействия небольшого количества воды с полиизоцианатом с выделением углекислого газа. Реакция сопровождается выделением тепла, что дополнительно к собственному экзотермическому эффекту реакции полимеризации способствует испарению газообразователя и расширению газонаполненных пузырьков. Коэффициент вспенивания в таких составах может достигать значения 100.

Эти пластмассы представляют собой объемные скопления пузырьков газа, отделенные друг от друга эластичными тонкими стенками полимера. Конечный вспененный полимер — это материал с ячейками, являющимися остатком от существования газовых пузырьков, существовавших в начале реакции [65]. Окончательный размер пузырьков определяется рядом параметров: количеством газообразователя, наличием или отсутствием вспомогательного газообразователя, тепловыделением полимеризации и добавками-стабилизаторами [66]. Далее происходит раскрытие ячеек и желирование, вспенивающие агенты покидаются структуру. Конечные пены могут образовываться с различным содержанием открытых ячеек и степенью их открытости. На характер материала и его физические свойства оказывают влияние технологические режимы, геометрические и морфологические факторы, химические модификаторы [67].

Жесткие пенополиуретаны изготавливают на основе разветвленных полиэфирных полиолов, имеющих на концах гидроксильные группы. Наиболее интересны те пластики, которые содержат большое количество закрытых ячеек. Помимо высокой механической плотности в интервале очень низких плотностей (20-60 кг/м^3), они также открывают возможности по насыщению закрытых ячеек не углекислым газом, а паром инертных газообразователей, которые обеспечивают низкую теплопроводность.

Непрерывная твердая фаза во вспененном материале с закрытыми ячейками по сути является защитной оболочкой для газовой фазы. Постоянное содержание газовой фазы может достигать 95% [68], соответственно, образованная структура определяет физико-механические свойства материала в большей степени, чем сама твердая фаза полимера.

Состав газовой фазы жесткого пенополиуретана определяет его теплопроводность. Так, углекислый газ является быстрым, эффективным и дешевым вспенивающим агентом, он широко использовался в этом классе соединений изначально. Тем не менее, в настоящее время от его применения практически отказались, поскольку чрезвычайно быстрая диффузия углекислого газа через стенки ячеек вызывает большой перепад давлений внутри и снаружи ячеек, структура материала деформируется, происходит усадка и искажение пенопласта [69]. Сопровождающее реакцию изоцианата с водой образование мочевинных продуктов увеличивает тепловыделение реакции, это приводит к чрезмерному разогреву реагирующей массы. В одном из случаев результатом является высокая скорость отверждения продукта, когда структура пены еще не успевает сформироваться, в другом - самовозгорание материала.

Диспергированный воздух или твердые частицы являются центрами формирования пузырьков газа в жидкости, подобно схеме образования эластичных пен, газ диффундирует в растущие пузырьки. Поверхностно-активные вещества помогают пузырькам держать набранный размер.

Широкие возможности варьирования химической структуры пенополиуретанов сделали эти материалы крайне перспективными для различных индустрий. Спектр применения подробно рассматривается далее в данной работе.

Эпоксидные пены отличают высокие механические свойства, химическая стойкость, формоустойчивость и высокая адгезия. Их широкое применение ограничивается высокой стоимостью.

Компоненты для производства пеноэпоксидов получают чаще всего на основе эпихлоргидрина и бисфенола А (4,4'-диоксидифенилпропана). Средняя степень полимеризации олигомеров, используемых для вспенивания, варьируется от 1 до 20.

В качестве пенообразователей для эпоксидных пен применяются азосоединения, боргидриды, низкокипящие жидкости (фреоны) [70]. По эксплуатационным характеристикам пеноэпоксиды сопоставимы с пенополиуретанами и фенольными пенами [71]. Данные материалы механически стабильны при повышенных климатических температурах и влажности. Термическое разложение наблюдается, начиная с 200 °С, и при 400 °С полимер теряет до половины массы. Основными направлениями использования эпоксидных

пен являются заливочные компаунды для электронного оборудования [72], объемные опоры, часто они применяются совместно со слоистыми пластиками, создавая многослойную конструкцию и, в меньшей степени, теплоизоляционные покрытия для низкотемпературного оборудования [73].

Вспененные полиолефины относят к категории полужестких пен. В большинстве своём они занимают промежуточное место между эластичными полиуретановыми пенами и жесткими полистиролом и пенополиуретаном по жесткости [14] (рис. 3).

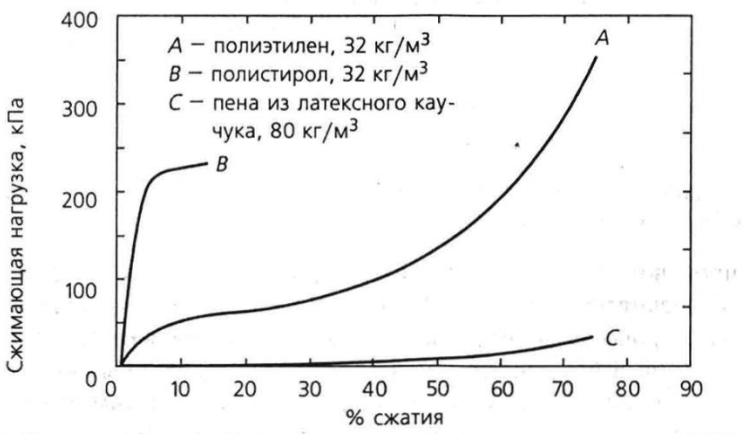


Рисунок 3. Сравнение деформационных кривых для разных классов материалов.

Представители класса вспененных полиолефинов - материалы с закрытоячеистой структурой, что обусловливает их применение в герметичных соединениях, обеспечивающих водонепроницаемость и плавучесть [74].

Основные группы пенополиолефинов (экструдированные, сшитые и бисерные) получают с использованием как химических, так и физических пенообразователей [75]. Регулированием содержания газообразователя варьируют плотность материала. В работе [76] отмечается примерная обратно пропорциональная зависимость плотности пены от количества вспенивателя.

Латексные пены являются самым крупнотоннажным направлением применения натурального и синтетического латекса [77], [78]. Их получают процесс, используя процесс Данлопа, включающий механическое введение или вбивание воздуха в латексный компаунд. Смеси на синтетических латексах обычно не требуют выдержки, в то время как смеси с натуральным латексом обязательно должны вызревать [79]. Вызревание латекса подразумевает изменение коллоидных свойств при выдержке его в жидком виде.

Вспененные ПВХ получают на основе поливинилхлорида со степенью полимеризации от 500 до 4000 [80]. Главным достоинством материала является высокая огнестойкость при достаточно широком спектре механических

характеристик от эластичных до жестких [81]. Микроструктура ПВХ-пен определяется условиями переработки [82].

Вспененные силиконы отличаются высокой химической, термо- и УФ-стойкость [83], [84]. Газовая фаза в пене образуется за счет выделении водорода при реакции SiH-содержащего соединения и SiOH-содержащего соединения. Далее реакционная масса твердеет с поперечной сшивкой силоксановой связи =Si-O-Si=. Процессы ускоряют с помощью различных катализаторов [85], [86].

Вспененные силиконы модифицируют нейтральными наполнителями, решающими две основные задачи: повышение прочности и снижение цены Силиконовые полимеры не являются жесткими соединениями, поэтому твердые наполнители, такие как диоксид кремния и оксиды металлов, упрочняют структуру, сохраняя термическую стойкость материала.

Фенольные пенопласты на основе новолачных и резольных смол широко используют в строительстве, для тепло- и звукоизоляция, флористики и сельском хозяйстве [87]. Их отличает высокая химическая стойкостью и термостабильностью [88].

Для новолачных смол процесс вспенивания протекает крайне слабо, но на выходе получаются жесткие термопластичные смолы [89]. В качестве основного сырья для фенольных пенопластов используют резольные смолы.

Полиизоциануратные пены являются ближайшими аналогами жестких полиуретановых пен. Основной недостаток данных материалов связан с низкой огнестойкость (Г4 по стандарту). Было показано [90], что образуемые в результате циклической тримеризации изоцианатных групп изоциануратные связи имеют отличную термическую стабильность. Методами ТГ-ДСК было проведено модельное сравнение трифенилизоцианурата и полиуретана. Термическая стабильность циклического материала оказалась значительно выше. Сравнение энергий активации процессов разложения выявило практически двукратное превосходство изоцианурата по этому показателю. В работе это обусловлено наличием лабильного атома водорода, связанного с азотом, в уретановой группе -NH-CO-.

Прочность базовых ПИР-пен чрезвычайно низка, но широкие возможности их модификации уретанами, амидами, имидами [91] и их комбинациями устраняют

этот недостаток за счет понижения сконцентрированности поперечных связей (т.е. эквивалентным содержанием NCO/OH). В общем случае, чем больше соотношение OH/NCO, тем ниже ломкость пены, вследствие снижения содержания тримера.

Вспененные полиизоцианураты, вследствие ценных огнестойких свойств, являются относительно востребованным материалом, тем не менее, вследствие использования большего количества дорогого источника изоцианата, большую перспективу представляет поиск решений по снижению горючести жесткого пенополиуретана [92].

Полистирольные пены получают на основе формуемого и экструзионного пенополистирола, а также насыпного вспененного полистирольного бисера [93], [94].

Несмотря на то, что структура пенополистирола является низкопаропроницаемой, материал существенно набирает влагу в процессе эксплуатации, что является большим недостатком для него, как для теплоизолятора. Кроме того, пенополистирол, подобно пенополиуретану, в немодифицированном виде не отвечает требованиям по пожаробезопасности (Г4). Тем не менее, данные материалы востребованы во многих индустриальных областях вследствие дешевизны и простоты в применении.

1.1.7. Классификация полимерных пен по целевому назначению

В работе [95] предложена классификация полимерных пен по принципу их функциональности, включающей амортизационные, изоляционные, защитные и конструкционные характеристики. Важность данных материалов подчеркивается впечатляющими темпами их производства. Так, в период 1987 – 2009 гг. общий объем производства полимерных пен вырос на 50 % от 4558 до 6920 млн. тонн [96].

Основным спросом пользуются эластичные пенополиуретаны в качестве амортизационных материалов и поглотителей [97]. Мировое производство вспененного жесткого пенополиуретана составляет 4 475 000 тонн в год в разрезе 2014-2016 годов, оценочно производство возрастет до 6 600 000 тонн в год к 2021 году [96]. Значительная область применения жестких пенополиуретанов низкой плотности — это теплоизоляция. Тем не менее, за счет высокой удельной прочности среднеплотные пенополиуретаны часто используют в качестве конструкционных материалов.

Низкая теплопроводность жестких пенополиуретанов позволяет значительно уменьшить толщину теплоизоляционного слоя. Стандартную кирпичную кладку в 550 мм можно заменить на 25 мм жесткого пенополиуретана с получением таких же теплотехнических результатов при двадцатикратном снижении толщины стен. Популярный материал для теплоизоляции - минеральная вата - используется толщиной в 50 мм [98]. Исследования [99] показали, что в ходе эксплуатации минеральная вата повышает коэффициент теплопроводности в 2 раза за 5 лет, что делает материал неэффективным. Коэффициент теплопроводности у пенополиуретана со временем меняется в среднем лишь с 0,022 до 0,026 при стандартных условиях, при этом каркас вспененного материала остается неизменным.

За счет своих демпфирующих свойств и вибро-звукоизоляции, пенополиолефины широко используются в амортизационной упаковке. Вспененный ПЭНП подходит для упаковки изделий весом от 4,5 кг [100]. Вспененные листы из ПЭНП, вследствие низкой динамической жесткости и достаточному сопротивлению ползучести, широко использовались для звукоизоляции в многоэтажных зданиях. Для производства крупных деталей в автомобилях (приборных панелей, накладок, задних панелей) используются вулканизированный, термоформующийся пенополипропилен. В настоящее время формованный пенопласт из полипропиленового бисера применяют в качестве демпфера в автомобильных бамперах. Ежегодно потребность отрасли возрастает на 10 %. По аналогии с пенополиолефинами в автопромышленности широко применяют также эпоксидные пены, которые находят применение в спортивном оборудовании и некоторые средствах индивидуальной защиты [101].

Вспененные силиконы затребованы в воздушном транспорте в качестве демпферов, герметиков и изоляторов [102] .

Фенольные пены благодаря открытоячеистой структуре используют в качестве абсорбентов, например, для сбора нефтепродукты с поверхности воды.

1.1.8. Физико-механическое поведение полимерных пен

Физико-механическое поведение пен удобно рассматривать внутри одного класса соединений, например, эластичных и жестких пенополиуретанов. Полимерные пены, полученные на основе реакции с отвердителем (например, пенополиуретаны) действуют больше, как структуры, а не как твердые материалы. В работах [95], [103], [104] подтверждено, что именно образуемая пенами стандартная объемная структура придает им механические свойства, отличные от таковых для жесткого полимера.

Типичные жесткие пенополиуретаны имеют, преимущественно, мелкопористую структуру с закрытыми ячейками и являются пластичными материалами с высокой прочностью на сжатие.

Жесткие полимерные пены слабо поддаются растяжению, но хорошо реагируют на изгиб или сдвиг. Во многих случаях, прочностные показатели материала не так важны, как безусадочность структуры и ее долговременная стабильность. Поэтому наиболее перспективны материалы с низкой усадкой и влагопоглощением, и высоким содержанием закрытых ячеек.

Ввиду редкого использования полимерных пен для больших и длительных нагрузок практически не проведено никаких исследований материалов на долговременную ползучесть и релаксацию напряжений Эти свойства связаны со изменениями структуры, деформацией перегородок, и сложны для анализа. В работах [105], [106] рассматривается поведение пенопластов при ударных нагрузках, в том числе, при использовании их в качестве защитной упаковки.

Жесткие полимерные пены чаще всего являются сшитыми и в большинстве случаев четкая температуру стеклования не определяется. Их поведение зависит от химического состава полимера, широкий класс пенополиуретанов постепенно размягчается при температуре выше 150 °C, а температура разложения начинается от 200 °C [107], [108].

1.1.9. Синтез полиуретанов

Жесткие пенополиуретаны образуются в результате катализируемой реакции полиизоцианатов с полиолами в присутствии пенообразователей. Полиолы содержат как минимум две реагирующие с изоцианатами группы. Класс полиолов широк, но чаще всего применяют полиолы, содержащие либо концевые гидроксильные группы, либо концевые аминогруппы. В то время, как свойства полимеров в основном связываются с уретановой связью, структура самого полиола оказывается прямой влияние на процесс переработки и конечные характеристики материала. По факту, большинство связей, присутствующих в полиуретанах, могут быть обнаружены именно в исходных полиолах [109]. Для синтеза полиуретанов используются низкомолекулярные как простые, так и сложные полиэфиры с концевыми гидроксильными группами [110].

Различают следующие классы полиолов:

1. Полиолы на основе простых полиэфиров, на базе которых получают качественные полиуретановые пены и эластомеры. Среди наиболее важных базовых полиолов такого класса выделяют полибутадиен, политетраметиленовый эфир (PTMEG) [111], окиси полипропилена и полибутилена.

2. Полиэфиры с концевыми аминогруппами.

3. Полиолы на основе сложных полиалкиленгликолевых полиэфиров, таких как полибутилентерефталат или капролактоновые полиэфиры. Последние получают полимеризацией с раскрытием цикла капролактона с диэтиленгликолем или этиленгликолем. Капролактон используется в полимерах, для которых важна гидролитическая стабильность [112]. Хорошую гидролитическую стабильность обеспечивает и касторовое масло. Коммерческое использование касторового масла наиболее широко из полиолов натурального происхождения.

Выбор полиола оказывает влияние на баланс «пластичностью – хрупкость» пены и ее газо- и паропроницаемость.

Полиол в сочетании с изоцианатом формирует полимерную сетку и обеспечивает жесткой пене ее характерную структуру и параметры. Структура может варьироваться от очень эластичной до очень жесткой. Наиболее важными характеристиками полиола являются его эквивалентный вес, функциональность и жесткость цепи.

При синтезе жестких пен тепловой эффект реакции вырастает при снижении эквивалентного веса полиола до появления тенденции к возгоранию пены. Прочность на сжатие и формоустойчивость повышается при снижении эквивалентного веса в то время, как предел прочности понижается [113]. Однако, с понижением эквивалентного веса и, соответственно, увеличением гидроксильного числа, ломкость пенополиуретана увеличивается. Связь формоустойчивости и ломкости типичной полиуретановой пены с гидроксильным числом полиэфира представлена на графике (рис. 4).

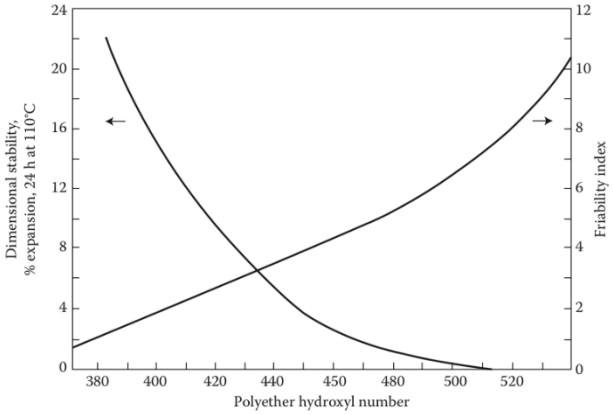


Рисунок 4. Связь формоустойчивости и ломкости типичной полиуретановой пены с гидроксильным числом полиэфира.

Из графика очевидно, что ломкость и формоустойчивость изменяются в противоположных направлениях с изменением гидроксильного числа, поэтому важно находить компромиссное значение гидроксильного числа для получения нужного баланса свойств. Оптимальный диапазон значений гидроксильного числа варьируется для разных полиэфиров. Кроме того, снижение эквивалента полиола также приводит к более низкой пропускной способности водяного пара и низкой сорбции воды.

Функциональность полиолов также оказывает значительный эффект на свойства жестких пенополиуретанов. Высокая функциональность обеспечивает высокую термическую стабильность [114] и формоустойчивость (подразумевается, что в данном сравнении эквивалентный вес неизменен). Прочность на сжатие в пенополиуретанах обычно повышается с ростом функциональности, в то время как предел прочности и относительное удлинение уменьшаются.

Жесткость структурного звена полиольного компонента также влияет на свойства пены. Например, в полиэфирных системах использование полиэфира, имеющего циклический инициатор, такой как α-метилглюкозид [115], обычно обеспечивает лучшее термическое сопротивление, чем полиэфиры с той же функциональностью и эквивалентом, но на основе пентаэритрита.

В общем, полиолы на основе простых полиэфиров дают более мягкий, упругие пены с лучшим гидролитическим сопротивлением, чем полиолы на основе сложных полиэфиров, но пены на основе вторых обычно имеют более высокие значения пределов прочности и лучшую стойкость к растворителям, маслам и окислителям. В зависимости от типа полиола и разветвленности цепей можно получать пены с большей грузоподъемностью, малым относительным удлинением и более высокой температурой стеклования. Снижение эквивалентного веса смолы обычно приводит к увеличению предела прочности, грузоподъемности и температуры стеклования.

Высокая вязкость сложных полиэфиров и более разветвленных простых полиэфиров затрудняет проведение процесса без перемешивания. Важным фактором также является совместимость с антипиренами, пенообразователями и другими добавками.

Для снижения горючести пенополиуретанов были разработаны особые полиолы, содержащие атомы галогенов или фосфора. В случае полиолов на сложных полиэфирах, использование ангидрида хлорендовой кислоты привело к получению негорючей пены [116]. В коммерческом использовании доступен ряд фосфоросодержащих полиолов, содержащих фосфаты, фосфиты и фосфонаты.

В производстве жестких и эластичных пенополиуретанов обычно используют следующие диизоцианаты: модифицированные TDI, MDI или полиметиленполифенилдиизоцианат. Изоцианаты во вспененных полиуретанах выполняют три ключевые задачи – реагируют с водой с образованием пенообразующего CO_2, служат в качестве ди- или полифункционального реагента, сшивающего молекулы полиола и образуют дополнительно мочевинные связи, которые становятся частью полимерной структуры, обеспечивая ее жесткость и термическую устойчивость.

В Европе используют компании полифункциональные изоцианаты, которые обладают значительно более низким давлением паров, вследствие чего снижают связанную с этим классом веществ проблему токсичности [117]. Дополнительные мочевинные связи в таких изоцианатах способствуют формоустойчивости и термоустойчивости пен вплоть до 200 С.

В индустрии пенополиуретана широко используется термин предполимер, не имеющий точной номенклатуры. Он описывает полиолдиизоцианатный аддукт с содержанием свободного изоцианата 1-12 % по массе. Термин квазипредполимер (форполимер, по сути) используется для обозначения полиолдиизоцианатного аддукта с содержанием свободного изоцианата до 25 % по массе [118]. Квазипредполимеры — это удобные в использовании продукты с одновременно низкими вязкостями и высоким содержанием свободного изоцианата.

Технология квазипредполимеров является, по сути, комбинацией технологий обыкновенного вспенивания и вспенивания с применением предполимера. В квазипредполимерном процессе только часть полиола реагирует со всем объемом ди- или полиизоцианата (стандартное соотношение OH/NCO = 1:4), давая чрезвычайно низковязкую систему, состоящую, по сути, из предполимера, растворенного в избытке изоцианата [119]. На стадии формирования пены такой "полуполимер" реагирует с остальным полиолом, смешанным с катализаторами, стабилизаторами и вспенивателями. В отсутствии воды, при использовании фреонов в качестве вспенивающих агентов, образующийся пенополиуретан практически не содержит никаких других связей, кроме уретановых. Это несомненное преимущество данного подхода, поскольку было обнаружено, что связи изоцианата и биурета значительно более подвержены быстрому состариванию. Система квазипредполимера обладает рядом дополнительных преимуществ. Специфика переработки компонентов задаёт в качестве требования близкие значения вязкости компонентов А и В для правильного, равномерного и быстрого их смешения. Реакция при смешении отдельно TDI с полиолом протекает со слабым тепловыделением, в то время как в системе квазипредполимера - с большим, что уменьшает собственный вред TDI и формирует качественный материал.

В химии полиуретана, где вспенивание происходит за счет углекислого газа, образующегося в результате реакции взаимодействия изоцианата с водой, баланс между скоростями реакций образования уретановых и мочевинных групп принципиально важен. Если реакция образования уретана недостаточно быстра, газ быстро выделится и вспенивания не произойдет. Напротив, чрезмерно быстрая реакция уретана приводит к «запечатыванию» полимера до того, как газ выполнит вспенивание, в результате будет образовываться очень плотная пена. Катализ

реакции оказывает более направленное действие на реакцию образования уретана, чем на процесс вспенивания [120].

Третичные амины могут быть использованы как катализаторы сами по себе, но для некоторых областей применения, такой как напыление, желательна большая скорость [121]. Соли металлов, особенно соли олова, ускоряют реакцию вспенивания и могут применяться сами по себе либо в комбинации с третичными аминами. Особенное прикладное значения для химии жесткого пенополиуретана имеют октоат олова и дибутилдилаурат олова [122].

Катализаторы с отсроченным стартом также используются достаточно широко, например, буферные аминные катализаторы, в которых активность амина уменьшена за счет добавления кислоты, удобны для получения материала пониженной плотности. Кислотные добавки, например, хлороводород и хлористый бензоил, используются в комбинации с аминными катализаторами для контроля скорости реакции. Малая добавка кислоты способна повысить время вспенивания с 2,2 до 6 мин.

Концентрация катализатора на основе третичных аминов оказывает существенное влияние на время вспенивания, время на отлип, плотность и прочность на сжатие.

Важно отметить ключевое влияние температуры на скорость процесса вспенивания уретанов: более высокие температуры ускоряют процесс вспенивания. По этой причине некоторые системы компонентов жестких пенополиуретанов готовят предварительным замешиванием ингредиентов при очень низких температурах (до – 184 С). Вспенивание начинается, когда происходит нагревание таких систем.

Плотность и пластичность пен находятся в прямой зависимости от выбора системы катализатора и её концентрации за счет эффекта, оказываемого на скорость вспенивания.

В композиции на основе сложных и простых полиэфиров необходимо вводить поверхностно-активные вещества, вне зависимости от того, вспениваются они углекислым газом или инертным пенообразователем. Без стабилизаторов пена может лопнуть или дать грубую, коркообразную структуру. Системы на основе касторового масла хорошо получаются и без введения ПАВ.

Пенообразователи в пенополиуретанах – это широкий касс добавок от ионных и неионных органических ПАВ до силиконов [123], [124]. Наиболее востребованными являются высоковязкие силиконовые сополимеры, поскольку позволяют получить пены с равномерной мелкоячеистой структурой [125]. К смесям обычно добавляют не более 0,5-1 % ПАВ. Большее количество силикона не оказывает существенного влияния на свойства пенополиуретана.

Одним из главных недостатков полиуретановых пен, препятствующий их глобальному распространению в качестве строительного материала, является горючесть получаемого материала. Для снижения горючести вспененных материалов применяют антипирены [126], среди которых наиболее распространены галоген- и фосфорсодержащие добавки. Инертные жидкие антипирены – алкил- и арилзамещенные фосфаты, фосфиты – выполняют дополнительную функцию пластификации пенополиуретана.

Принцип действия соединений галогенов основывается на образовании в начале процесса горения радикалов галогенов галогеноводородных кислот, которые ингибируют газофазные реакции с высоким экзотермическим эффектом. Фосфорсодержащие соединения, преимущественно, ускоряют обугливание материала, препятствуя распространению пламени.

В ряде работ, например [127], изучено влияние твердой добавки тригидрата оксида алюминия. Показано, что при 200 °С этот кристаллогидрат отщепляет воду, которая действует как теплоотвод.

Во многих современных работах, например [128], показывается эффективность трихлорпропилфосфата (TCPP) в качестве антипирена. В промышленности это соединение стало наиболее широко используемым при разработке композиций, но недостаточным для получения пенополиуретана с классом горючести Г1.

Вспенивающие агенты являются ключевым компонентом для получения пенополиуретана [129]. В качестве пенообразователей широко применяют галогенуглеводороды, хотя до сих пор основным вспенивателем являлся углекислый газ, образованный в результате реакции изоцианата с водой.

Углекислый газ со значением коэффициента теплопроводности 0,0166 Вт/(м·К) при 20 С представлялся хорошим вариантом для использования в теплоизоляционном материале, поскольку коэффициент теплопроводности воздуха

при тех же условиях 0,025 Вт/(м·К) при условии, что газ не диффундировал бы сквозь стенки ячеек, смешиваясь с воздухом. В реальности это условие не выполняется. Галогенуглероды же показывают в среднем в два раза более низкий коэффициент теплопроводности, чем углекислый газ [130]. Дополнительным преимуществом является то, что значение коэффициента теплопроводности не так сильно повышается с ростом температуры, как у воздуха и углекислого газа.

Влияние старения на коэффициент теплопроводности значительно, но по-разному выражается на пены с разными вспенивающими агентами. Со временем значение K-фактора[1] пенополиуретанов одинаковой плотности с разными типами пенообразователей меняется. Большое значение молекулярной массы фторуглерода делает его плохим проводником тепла, а крупные молекул крайне медленно проходят сквозь стенки ячейки. По этой причине значение коэффициента теплопроводности слабо поменялось для фторуглерода и практически сравнялось с показателем воздуха у остальных вспенивающих агентов.

Другой важный фактор для пен – это вязкость реагентов. Большинство полиэфирных полиолов имеют высокие показатели вязкости, что сопряжено с трудностями при их переработке с низковязкими полиизоцианатами методами высокоскоростного ударного смешения. Добавление низковязкого вспенивателя в полиольный компонент понижает его вязкость, существенно облегчая закачку в оборудование и смешение.

Необходимое количество физического пенообразователя определяют расчетным методом, исходя из желаемой плотности. Обычно оно составляет от 10 до 30 весовых частей от массы высокомолекулярного полигидроксильного компонента.

1.1.10. Промышленные покрытия на основе ППУ и способы их получения.

Пенополиуретаны представляют собой наиболее затребованный класс полимерных пен, ключевыми характеристиками которого является возможность формировать покрытие непосредственно на месте методами заливки и напыления; широкий спектр физических свойств; комбинация малого веса и высокой прочности;

[1] Аналог коэффициента теплопроводности, широко используемый в западной литературе с неметрическими системами мер.

высокие теплотехнические свойства; хорошая адгезия к металлу, древесине, стеклу и керамике.

Эквивалентный вес полиола или смеси полиолов имеет определяющее значение на свойства пен. Снижение среднего эквивалентного веса полиола от 300 до 100 и ниже сопровождается ростом прочности на сжатие, хрупкости, содержания закрытых ячеек, сопротивления теплопередаче и снижением паропроницаемости и водопоглощения. Очевидно, что варьирование этого параметра позволяет формировать требуемый комплекс свойств материала. Для конкретной системы полиолов свойства пены варьируют изменением ее плотности.

Диапазон возможных значений плотности для жесткого пенополиуретана лежит в пределах от 27 кг/м^3 до 960 кг/м^3, а температур размягчения – от 100 до 150°С.

Базовая рецептура пенополиуретана включает:

Компонент А («смола»)

- Полиол или смесь полиолов: функциональность около 4, содержание – до 750 масс. %
- Антипирен: до 17%
- Катализатор: 2,5 – 3 масс. %
- Пеностабилизатор: 1,5 – 2,5 масс. %
- Вода: 2 – 3 масс. %
- Пенообразователь (инертный): 4 – 8 масс. %
- Дополнительные добавки (например, красители): по остаточному принципу

Компонент Б («изоцианат»)

- Полимерный изоцианат (на основе MDI или TDI): 105 масс. %

Отметим, что при составлении рецептур всегда учитывают химический состав каждого ингредиента, понимают его физический или химический характер его взаимодействия с остальными составляющими.

Особо важен оптимальный подбор концентрации катализатора. Недостаток катализатора определяет низкую скорости реакции полимеризации, во время которой низкокипящий пенообразователь испарится, не вызвав вспенивание. Избыток катализатора ускорит реакцию настолько, что смесь сформируется в монолитный жесткий пластик, не достигнув достаточной плотности.

Ключевой особенностью вспененного полиуретана является возможность получения из него изделий как на фабрике в виде фабричных листов и блоков, так и заливкой или напыление на месте.

Современным методом заливки считается одностадийный процесс с применением оборудования высокого давления. Формы могут быть расположены вертикально или горизонтально во время процесса вспенивания, как показано на рис. 5.

Напылительная технология нанесения пенополиуретана является, во многом, передовой среди других методов создания покрытий. Напыление используется для заполнения форм и панелей, а также нанесения пены на плоские поверхности различной морфологии.

Для получения вспененного полиуретана методами заливки и напыления применяют специальное оборудование, способное смешивать компоненты в заданном соотношении и подавать готовую смесь под давлением. Наиболее перспективно использование оборудование высокого давления до 200 бар с производительностью 5-6 л/мин. Высокое давление приводит к более эффективному смешению компонентов, что обеспечивает более однородную структуру материала. В России такое оборудование собственного производства появилось в 2016 году.

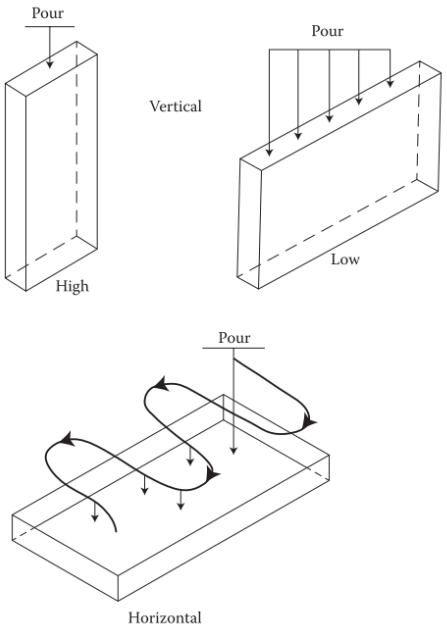


Рисунок 5. Возможные техники заливки пенополиуретана.

1.2. Полимочевины

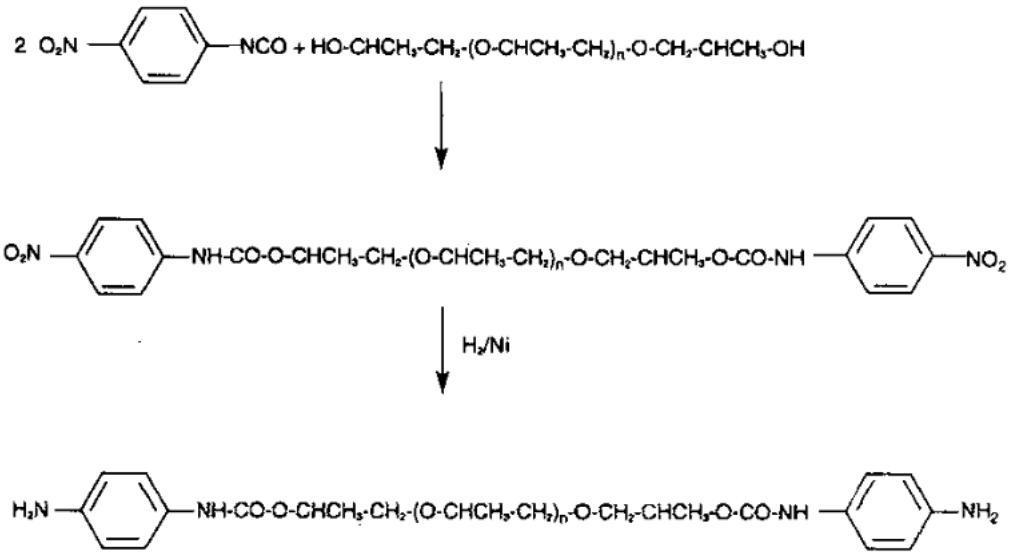
1.2.1. Химия полимочевин. Основные ингредиенты

Полимочевины – класс азотсодержащих полимеров, макромолекулы которых имеют линейную и нелинейную структуру и содержат алифатические, циклоалифатические, ароматические и гетероатомные повторяющиеся звенья.

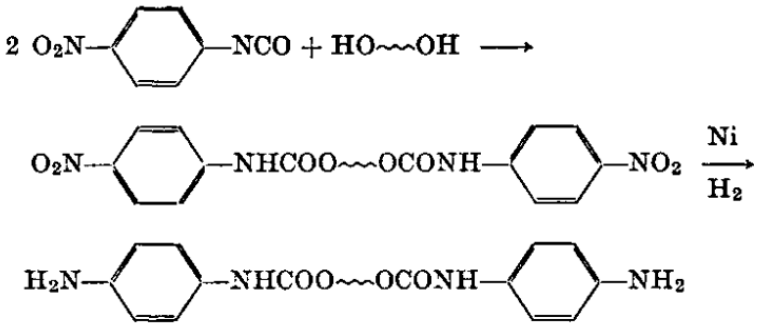
На текущий момент существует широкий спектр коммерческих продуктов на основе полимочевина: карбамидоформальдегидные смолы, гибриды полиамида и полимочевины, гибриды полиуретана и полимочевины. Из них преимущественно изготавливают литые изделия. Для производства покрытий применяют чистую полимочевину, гибриды полиуретанов, полимочевин и полиарилатов.

Существует два основных направления синтеза полимочевин: реакции между диаминами и карбоксисодержащими соединениями и реакции, основанные на взаимодействии ди/полиаминов и диизоцианатов. Отметим, что в настоящее время чаще используют второй тип реакций, для которого применяют полиэфиры с концевыми аминогруппами (полиэфирамины).

Первые патенты [131] по получению доступных простых полиэфираминов относятся к компании DuPont. В них описана следующая последовательность реакций: взаимодействие полиэфирных диолов и п-нитрофенилизоцианата и гидрирование полученных концевых нитрогрупп в аминогруппы.



В работе [132] впервые была представлена аналогичная и расширенная схема для получения полиэфираминов, охватывающая широкий класс соединений:



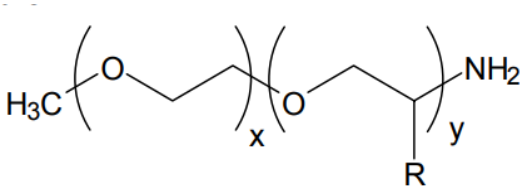
Прикладной интерес к вышеописанным высокореакционноспособным ароматическим соединениям с концевыми аминогруппами и мягкими сегментами определяется направлением, требующим быстрой реакции без применения дополнительного нагревания – напыления полиуретановых эластомеров.

В работе [133] описан процесс получения алифатических полиэфираминов. В качестве исходных реактивов для этого использовались полиэфирные полиолы, аналогичные тем, что рассматривались в разделе пенополиуретанов. Эти соединения получают из окиси пропилена, они содержат преимущественно вторичные. гидроксогруппы. Реакцией восстановительного аминирования аммиаком под высоким давлением в присутствии никелевого катализатора получают алифатический полиэфирамин с высоким выходом.

Индустриальным прорывом стали дальнейшие исследования процесса восстановительного аминирования спиртов. Работы компании Jefferson Chemical Co расширили линейку коммерческих алифатических полиэфираминов. Компания зарегистрировала для этой серии продуктов торговое название Jeffamine.

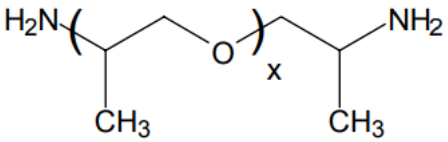
На сегодняшний день в группу продуктов входят:

Серия Jeffamine M (моноамины) – продукты, приготовленные по реакции моноспиртов со смесью окиси этилена и окиси пропилена с последующим превращением концевой гидроксогруппы в амины:

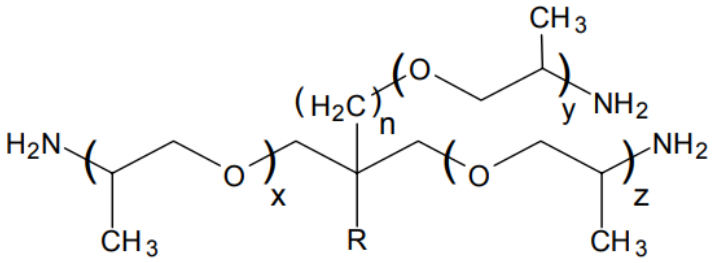


R = H (для окиси этилена), CH3 (для окиси пропилена)

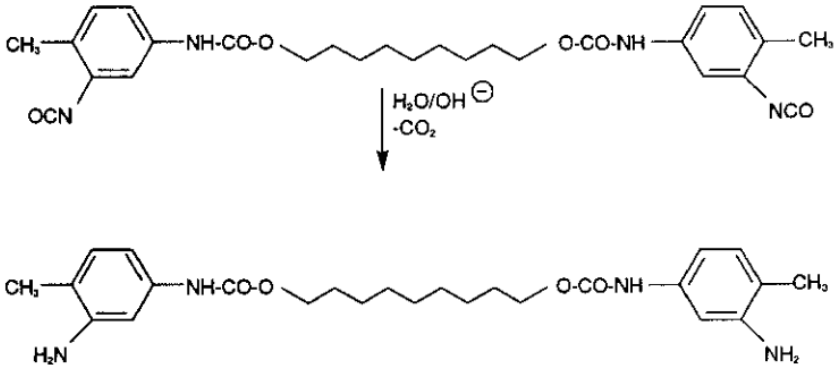
Серия Jeffamine D – полипропиленгликолевые производные с двумя концевыми аминогруппами. Эта серия имеет наибольшее промышленное значение:



Серия Jeffamine T – продукты на основе триаминов, синтезируемых по реакции триола с окисью пропилена с образованием полимера с тремя концевыми аминогруппами:



Алифатические полиэфиры стали особо востребованы с развитием напылительных методик получения полимочевины, поскольку, ввиду их чрезвычайной высокой реакционной скорости, использование в технологии литьевого формования (RIM) не представлялось возможным. Для данной технологии подходящим является метод, на базе реакции гидролиза форполимера толуилендиизоцианата и полиэфиров через карбаматный промежуточный продукт. Реакция не приводит к слишком развитой полимерной цепочке, а значения вязкости остаются минимальными:



Было показано, что реакционная способность полученного по такой реакции ароматического полиэфирамина хорошо удовлетворяет специфике литьевого формования.

Первоначально сырьем для компонента «А» для реакционно-литьевого формования служила смесь из полиолов на простых полиэфирах и диоловых удлинителей цепи. Несмотря на то, что реакцию образованию полиуретана ускоряли

добавлением большого количества катализатора, время цикла изготовления изделия оставалось слишком большим и не отвечало требованиям отрасли. Использование соединения диэтилтолуолдиамина (DETDA) в качестве удлинителя цепи стало технологическим прорывом для данного метода.

Новое поколение изделий, изготавливаемых методом реакционно-литьевого формования, имело гибридную структуру полиуретана и полимочевины, поскольку в компоненте «А» по-прежнему использовались полиолы. Продукты с DETDA имеют значительное превосходство по модулю упругости, тепловому сопротивлению и ударной прочности. Тем не менее, автомобильная индустрия требовала проведения покраски автомобиля на сборочной линии (ввиду высоких температур окрашивания, ранее этот процесс осуществлялся вне линии).

Решением проблемы стало использование в компоненте «А» смеси DETDA и полиэфираминов с концевыми аминогруппами. Высокая реакционная способность, возможность экспрессного изготовления очень больших деталей и устойчивость к температурам окрашивания утвердили данный подход в качестве отраслевого стандарта [134].

Удлинители цепи, такие как DETDA, Jeffamine D-230, этилендиамин – это низкомолекулярные соединения, введение которых приводит к сближению мочевинных функциональных групп, что повышает вероятность формирования водородных связей между ними. При этом общее количество мочевинных связей остается неизменным. Бидентатная водородная связь между мочевинными фрагментами приводит к образованию наноразмерных жестких сегментов, выполняющих как функцию сшивания, так и усиления структуры. На рис. 6 схематически изображено влияние удлинителей цепи на структуру конечного продукта. Мягкие сегменты -SS-, отвечающие цепочкам, образованным полиэфирамином Jeffamine D2000, представляют собой более слабое место в структуре, чем блоки, образованные удлинителями цепи.

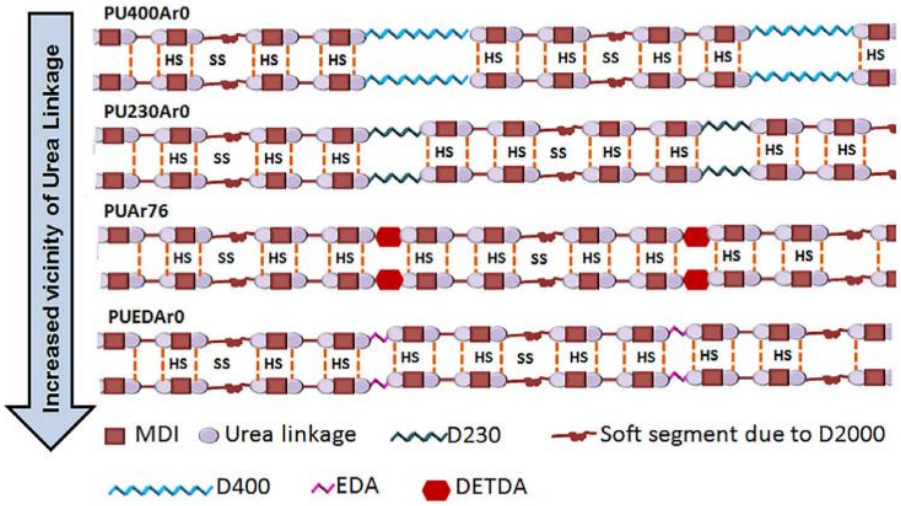


Рисунок 6. Влияние удлинителей цепи на структуру конечного продукта.

Также было изучено применение различных смесей ароматических (DETDA) и алифатических (Jeffamine D230, Jeffamine D240, этилендиамин) удлинителей цепи. Так, на рис. 7 и 8 показано, как изменяется температура стеклования и степень удлинение полимеров в зависимости от типов и соотношения подобранных удлинителей цепи.

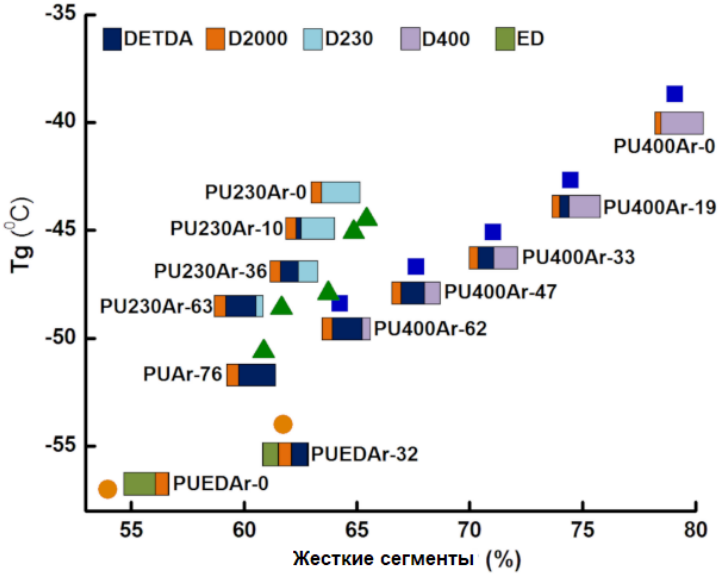


Рисунок 7. Изменение температуры стеклования полимеров в зависимости от типов и соотношения подобранных удлинителей цепи.

Общая закономерность, прослеживаемая в большинстве случаев, состоит в том, что короткие удлинители, в целом, понижают растяжимость и температуру стеклования, повышая предел прочности материалов. Отмечается, что реакционная способность композиций на основе ароматических удлинителей цепи (DETDA) заметно выше из алифатических полиэфираминных аналогов. В целом, подбор правильного соотношения и типов удлинителей цепи – многопараметрическая задача, зависящая от конкретного направления использования вновь разрабатываемого материала.

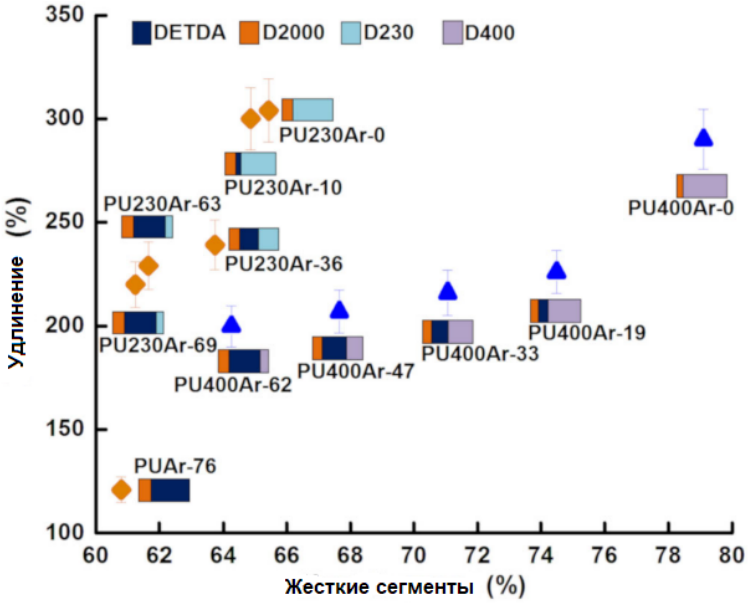


Рисунок 8. Изменение степени удлинения полимеров в зависимости от типов и соотношения подобранных удлинителей цепи.

В качестве компонента «Б» для полимочевин применяют соединения, содержащие изоцианатные группы. Коммерческие изоцианатные полимеры получают по методике фосгенирования алифатических или ароматических аминов при низких температурах.

Основным продуктом для производства полимочевины являются производные метилендифенилдиизоцианата (МДИ). Соединение имеет несколько изомеров. Поскольку изомер 4,4’-МДИ (п,п’-МДИ) имеет температуру плавления около 40 °С, его часто смешивают с изомером 4,2’-МДИ (о,п-МДИ), чтобы её понизить [135]. Вследствие стерических затруднений, NCO-группа в орто-положении менее реакционноспособна, чем в пара-положении. Благодаря этому различию можно осуществлять дополнительный контроль скорости отверждения полимочевинного покрытия. Промышленно изготавливают различные смеси этих изомеров для изготовления форполимеров или снижения вязкости и функциональности компонента «В». Большинство композиций полимочевины, применяемых для покрытий, используют форполимер на основе МДИ с содержанием NCO-групп порядка 15-16 %. В таком диапазоне достигается компромисс между вязкостью и реакционной способностью системы. Снижение содержания NCO-групп приведет к повышению вязкости, но обеспечит более высокую эластичность материала и медленное протекание реакции. Повышение содержания NCO-групп понизит вязкость компонента, что очень хорошо сказывается на качестве смешения компонентов. Однако возможное сопутствующее повышение реакционной

способности может привести к появлению дополнительных внутренних напряжений в материале. В работе [136] отмечается повышение твердости покрытия при увеличении содержания NCO-групп.

МДИ часто модифицируют карбодиимидом (R-N=C=N-R') для снижения температуры плавления 4,4'-МДИ с целью приготовления форполимеров с повышенной морозостойкостью [137]. Карбодиимидный аддукт обеспечивает дополнительный эффект, потому что его образование обратимо (диссоциация генерирует дополнительную NCO-группу). Карбодиимидная связь повышает устойчивость полимера к гидролитическому разрушению.

Для компонентов «В» также применяется толуилендиизоцианат (ТДИ). Он коммерчески доступен в виде смесей 2,3-ТДИ (о,п-ТДИ) и 2,6-ТДИ (о,о'-ТДИ), чаще всего в соотношении 80:20 (встречаются также смесь 65:35 либо тот или иной изомер в чистом виде). Ввиду токсичности соединений, их использование становится минимальным в сравнении с МДИ.

Полимочевины с ароматическими изоцианатами подвержены радикальным реакциям на свету, вследствие чего они желтеют и разрушаются. Поэтому такие составы либо используются для внутренних работ, либо покрываются защитными красками. Защитные краски плохи сами по себе, поскольку не обеспечивают механических свойств, из-за которых полимочевинные покрытия ценятся так высоко. К тому же это нивелирует саму идею нанесения полимочевины в один слой без использования дополнительных операций по грунтованию и защите (данная возможность является одним из ключевых преимуществ полимочевины перед традиционными ЛКМ). По этим причинам для УФ-стойких составов используются алифатические полиизоцианаты, например, гексаметилендиизоцианат (ГДИ), изофорондиизоцианат (ИПДИ) [138]. Добавки пигментов позволяют сразу получить финишное покрытие поверхности требуемого цвета.

Влияние стехиометрического содержания полиизоцианата на свойства полимочевины представлено в работе [139]. Так, повышение изоцианатного индекса с 0,90 до 1,20 приводит к снижению теплоёмкости с 0,43 до 0,33 Дж/(г × °С). На рис.

9 представлена зависимость относительного модуля Юнга от температуры для разных значений изоцианатного индекса.

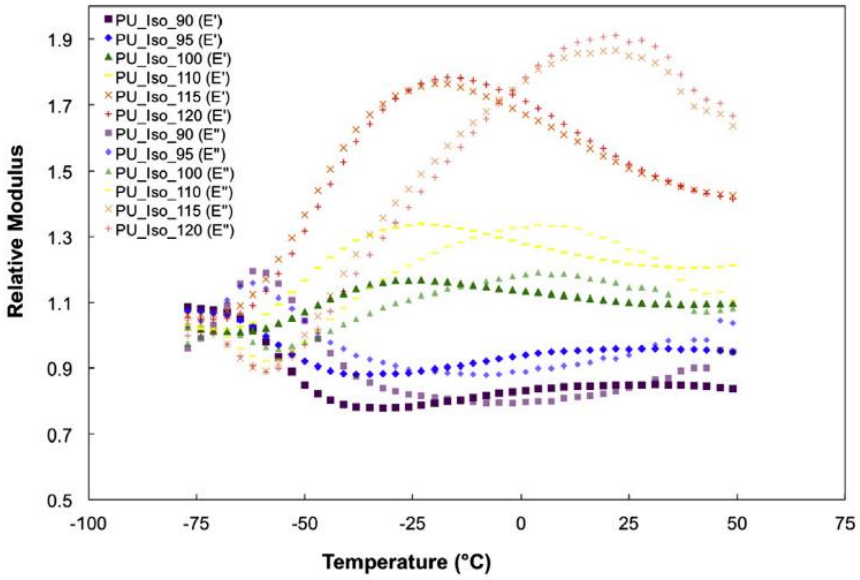


Рисунок 9. Зависимость относительного модуля Юнга от температуры для разных значений изоцианатного индекса.

1.2.2. Синтез полимочевин

Для получения полимочевин разработаны четыре основных способа, а именно реакционно-литьевое формование (RIM), микрокапсулирование, осаждение из пара и напыление.

RIM-процесс, как описывалось ранее, положил начало широкому использованию полимочевины в промышленности. Метод представляет собой синтез в объеме, с одновременным протеканием процессов полимеризации и формования. Схематическое изображение процесса представлено на рис. 10 [140].

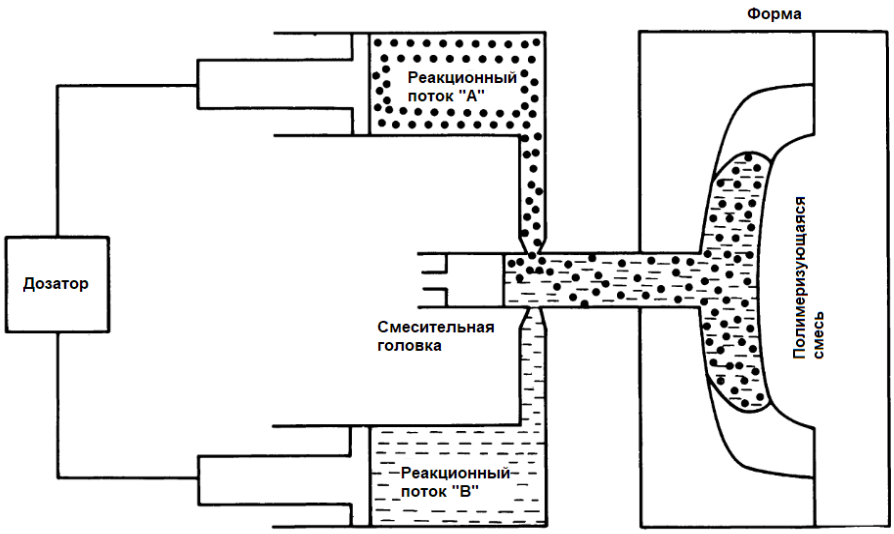


Рисунок 10. Схематическое изображение RIM-процесса.

В данной технологии [141] время отверждения составляет 5 секунд при использовании реакции полиэфираминов с изоцианатами без добавления катализаторов. Было показано [138], что при прочих равных условиях продукты из таких полиолов поглощают заметно большее количество воды, чем формованные изделия из чистой полимочевины.

Изделия из полимочевины, выполненные методом реакционно-литьевого формования, обладают превосходной ударопрочностью и стабильностью размеров при высокой температуре. При 205 °C они сохраняют свою форму, в то время как их аналоги из гибридов полиуретана и полимочевины или полиуретана полностью разрушаются. По совокупности характеристик (скорость производства, влагопоглощение, значения теплостойкости) продукты полимочевины заметно превосходят другие материалы.

Полимочевины, получаемые по RIM-процессу, могут быть модифицированы путем подбора исходных компонентов с целью получения желаемых характеристик. Так, для производства изделий в качестве компонента «В» может использоваться ТДИ вместо МДИ. Показано, что такие полимочевины имеют очень высокую плотность карбамидных связей в жестких сегментах. Как следствие, такие материалы обладают повышенными значениями температурной стабильности и модуля упругости. Скорость отверждения таких ТДИ-полимочевин ощутимо ниже (до 5 раз), чем МДИ-полимочевин, но тем не менее, такая практика изготовления материалов для особых применений существует.

К использованию алифатических изоцианатов также проявляется повышенный интерес, поскольку при их использовании можно производить стойкие к воздействию дневного света изделия, не требующие последующей окраски. Основным, сложным для устранения недостатком, является мягкость получаемых эластомеров. В связи с тем, что основной фокус исследований в области стойкой к УФ-излучению полимочевины сместился в сторону покрытий, объем использования алифатических полимочевин в RIM-процессе невелик.

Микрокапсулы полимочевина размером до 1 мм с твёрдой оболочкой и твердым или жидким содержимым – ядром [142] широко затребованы в медицине в качестве искусственных клеток крови, а также для направленного транспорта

лекарств. В промышленности их используют для создания самозалечивающихся покрытий и в технологии электронных чернил

Наиболее распространённым способом получения полимочевинных микрокапсул является полимеризация на границе раздела фаз эмульсий масло-в-воде или вода-в-масле [143]. Процесс зависит от многих факторов: используемых аппаратов, ПАВов и режимов эмульгирования. Стандартные методики межфазной полимеризации плохо позволяют контролировать распределение капель эмульсии (а, следовательно, микрокапсул) по размерам.

Для более тонкого контроля распределения микрокапсул по размерам всё большее предпочтение отдаётся микрофлюидным методам. В них реагенты подаются по каналам микрометрового сечения, а смешение происходит на стыке потоков, что приводит к хорошему контролю дисперсности [144]. На рис. 11 представлено сравнение распределений частиц по размерам для одной и той же эмульсии, полученной межфазным и микрофлюидным методами.

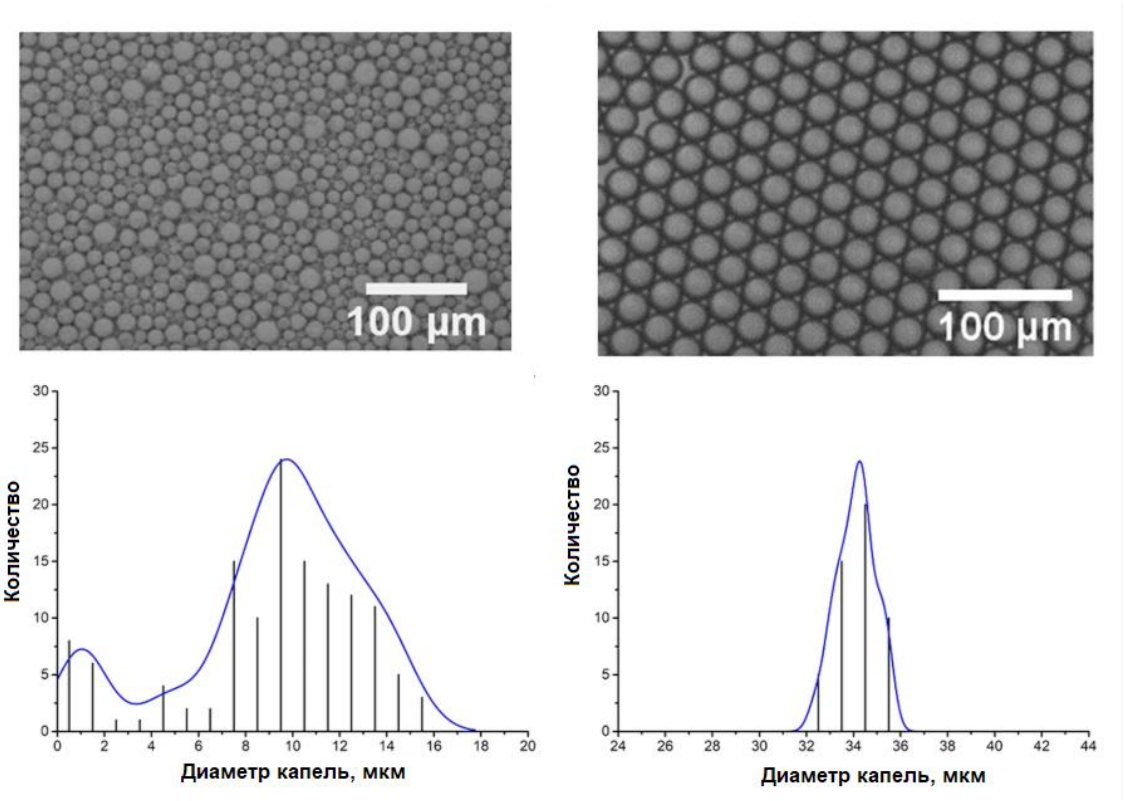


Рисунок 11. Распределение капель эмульсии по размерам: межфазный метод (слева), микрофлюидный метод (справа).

Отдельного упоминания заслуживает работа [145], в которой получены и проанализированы микрокапсулы полимочевины, содержащие в качестве ядра этилендиамин (EDA). Основное назначение таких микрокапсул – создание

самозалечивающегося покрытия. В объеме или приповерхностном слое защищаемого материала помещаются два типа микрокапсул полимочевины: с EDA и с полиизоцианатом. При повреждении материала происходит разрыв оболочек микрокапсул с высвобождением этилендиамина и изоцианата, моментально вступающих в реакцию (рис. 12).

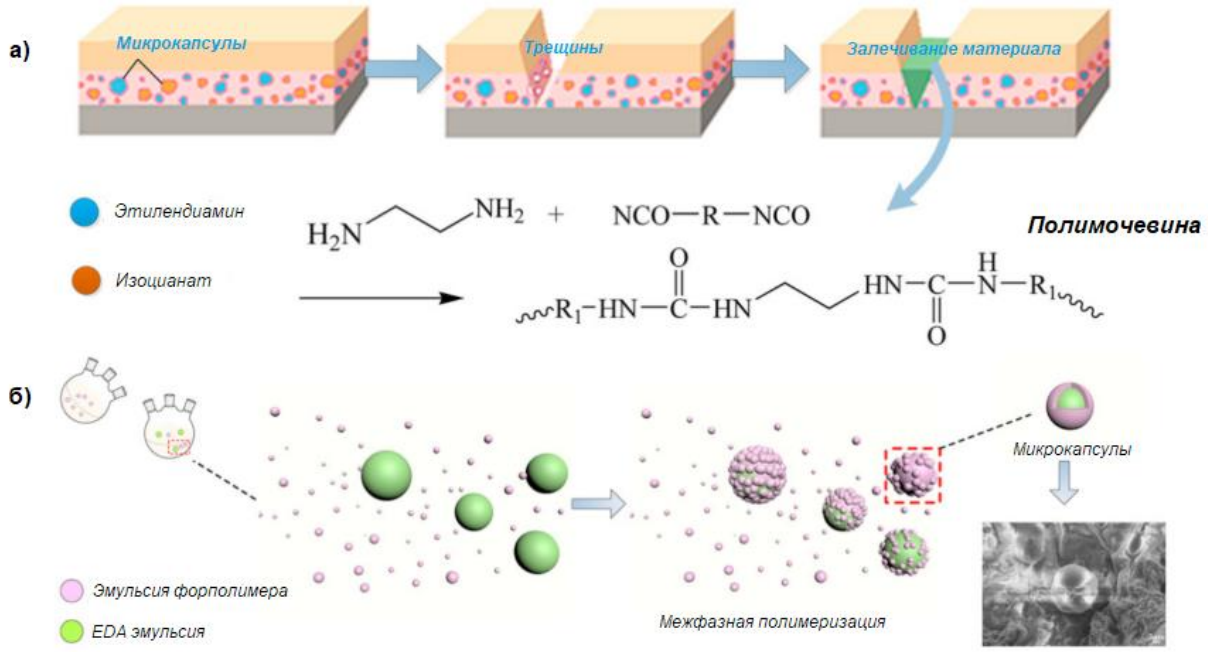


Рисунок 12. а) схема механизма самозалечивания микрокапсулами EDA-полимочевина; б) процесс приготовления микрокапсул EDA-полимочевина.

Метод полимеризации с осаждением из паровой фазы позволяет получать тонкие плёнки полимочевины толщиной в десятые доли микрометра. В ряде работ показана возможность получения пленок ароматической полимочевины с подтвержденными пьезоэлектрическими свойствами [146]. Посредством охлаждения подложки до температуры ниже комнатной можно получать плёнки алифатической полимочевины [147].

Полимочевина характеризуется значениями пироэлектрической константы и пьезоэлектрической константы порядка 20 мкКл/м^2 × К и 20 мКл/м^2 соответственно. В отличие от литьевых и напылительных способов получения, метод позволяет получать пленки с высокой степенью кристалличности, понижаемую при необходимости, методами закаливания [148] (рис. 13).

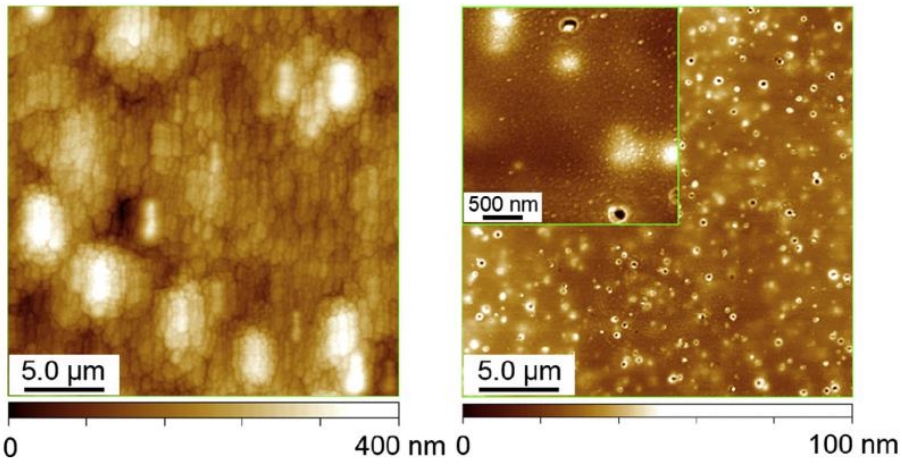


Рисунок 13. АСМ-изображения поверхности тонких пленок полимочевины, без закаливания (слева), после закаливания (справа).

На рис. 14 приведена схема установки для получения пленок полимочевины полимеризацией с осаждением из паровой фазы. Два испарителя присоединяются к реакционной камере. Емкости с исходными ингредиентами помещаются в силиконовое масло для легкого управления температурами сырья. Пары мономеров с контролируемой скоростью попадают снизу вверх в камеру через форсунку. Сперва эти пары при комнатной температуре оседают на стенках, но вскоре вследствие высокого давления паров повторно испаряются, равномерно смешиваются и осаждаются на охлажденную стеклянную подложку.

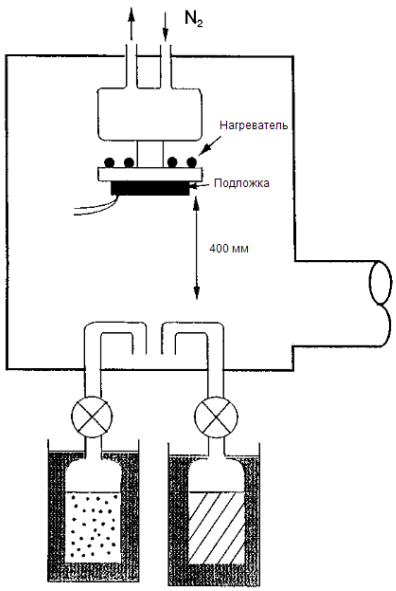


Рисунок 14. Схематическое представление реакционной камеры для метода полимеризации с осаждением из паровой фазы.

Наибольший интерес представляет получение полимочевины методом безвоздушного напыления высоким давлением.

Схема комплекса оборудования для нанесения полимочевинных покрытий повторяет схему оборудования для пенополиуретана и функционально состоит из нагрева и подачи компонентов и распыления их смеси. Значения давления подачи компонентов полимочевины существенно выше, чем компонентов

пенополиуретана, потому дозирующий агрегат должен стабильно поддерживать 130-150 бар рабочего давления.

1.2.3. Физические свойства полимочевин

При анализе полимочевины, как основы для промышленных покрытий в первую очередь рассматривают характеристики, которые отражают эксплуатационные свойства материала. К таким свойствам относятся механическое поведение материала под различными нагрузками, адгезия к разным поверхностям, термическая стойкость и др.

Динамические свойства полимочевины обуславливаются специфической структурой полимера. В работе [149] изучали поведение образцов полимочевины в сравнении с полиуретанами. Была показана нелинейная зависимость напряжения от деформации со значительной зависимостью от скорости деформации. Детальные исследования этих явлений в работе [150] показали, что переход от низких скоростей деформации к высоким для образцов полиуретанов сопровождается изменением их поведения от резиноподобного до стеклообразного, в то время, как поведение образца полимочевины изменилось от резиноподобного до кожеподобного (рис. 15).

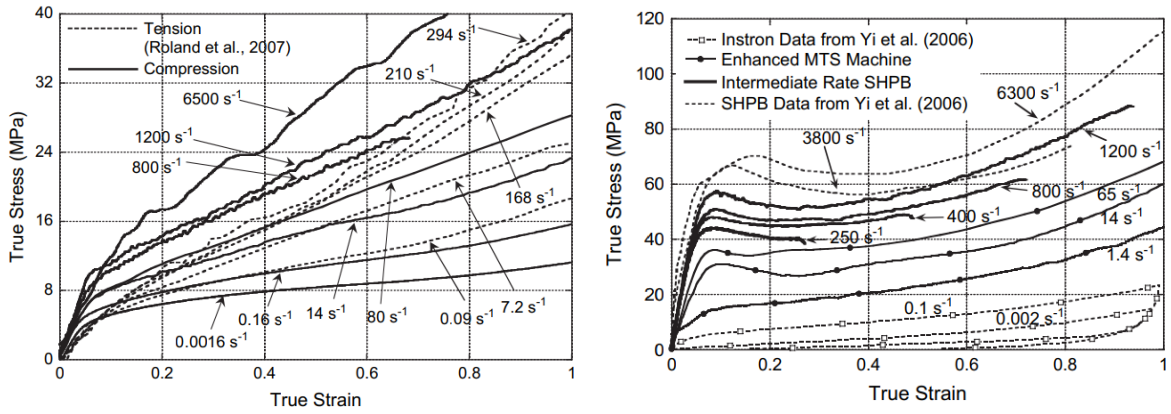


Рисунок 15. Поведение образцов полимочевины (слева) и полиуретана (справа) при сжатии при различных скоростях.

Дальнейшие работы по изучению механики полимочевины [151] показали, что полимер может быть описан как линейно упругий материал.

Адгезия играет ключевую роль в характеристике полимерного покрытия в морской, автомобильной и космической отраслях. Работы [152] показали, что полимочевина обладает отличной адгезией к практически любой поверхности: дереву, бетону, пластику, включая поверхности, труднодоступные для наносимых традиционными методами ЛКМ. В работе [153] были проведены испытания материала, схожие по специфике с тем, что используются в Морских регистрах судоходства разных стран: скретч-тест, тесты на отрыв и изгиб. На стальные пластинки размером 50 × 50 мм наносились 1, 2, 3 мм полимочевинного покрытия соответственно, что соответствует реальным рекомендациям производителей для этого материала (рис. 16).

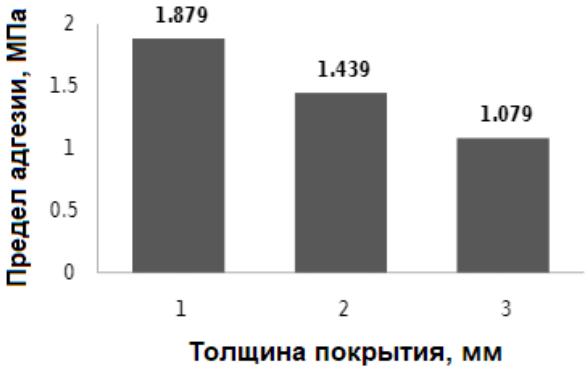


Рисунок 16. Пределы адгезии к стали полимочевины разной толщины.

Работа [154] подтвердила, что физические свойства полимочевины в значительной степени связаны с химическим составом полимерной композиции. На примере бетонного основания был осуществлен цикл экспериментов по подбору оптимального состава исходных компонентов. Для контроля результатов измерялись пределы адгезии к основанию и краевой угол смачивания. Лучшие результаты были получены для смеси гексаметилендиизоцианата и изофорондиизоцианата в соотношении 0,612:0,408 по объему. Полимочевина из такой композиции имела превосходные значения адгезии (4,5 МПа), прочности на разрыв (16 МПа), степени удлинения (> 450 %). Работа подтверждает идею о том, что небольшие изменения в типе и составе исходных ингредиентов приводят к заметным изменениям механических свойств покрытия.

Сравнительно недавно появилась новая волна интереса к полимочевине, как к материалу для баллистической защиты объектов [155]. Высокая способность к поглощению энергии обусловлена сочетанием высоких значений прочности и степени удлинения. В работе [156] были проведены баллистические испытания полимочевинного покрытия, нанесенного на кирпичные стены. Для испытаний была

выбрана чистая полимочевина. Было подготовлено три кирпичные стены размерами 2,24 ×3,66 м, на две первые из которых полимочевину нанесли только изнутри, а на третью – с двух сторон. Дополнительно были выставлены стены, не покрытые полимером. Первый заряд дал максимальное давление в 393 кПа, последовательно разрушевшее все непокрытые стены. Второй эксперимент дал результирующую нагрузку взрыва в 1640 кПа, были разрушены все стены. В результате третьего теста с давлением в 480 кПа, по аналогии с первым, были разрушено только неукрепленные стены. В работе был сделан однозначный вывод о том, что полимочевинного покрытия, нанесенного даже с одной стороны стены, достаточно для защиты от ударных волн значительной силы. Было показано, что наиболее существенный урон стенам наносит не взрывная волна, а осколки. Высокая степень устойчивости полимочевины к абразивным воздействиям обеспечило дополнительную защиту объектов.

Исследования термической стабильности и воспламеняемости полимочевины показали, что данные параметры сильно зависят от добавок, вносимых в компонент «А». В целом, тесты в экстремальных условиях в диапазоне от + 30 С до + 90 С, проведенные при разных значениях влажности и длительной выдержке, показали, что материал уверенно сохраняет свою форму без фиксируемых изменений.

Анализ горючести материала показал, что покрытие из полимочевины является горючим, при этом скорость горения образца толщиной 2 мм достигает 35 мм/мин. Однако, поскольку считается более корректным проводить оценку сопротивления горению не самого защитного покрытия, а конструкции или композита в целом, эта характеристика была изучена для пирога сталь-полимочевина. Сопротивление горению в таком случае было значительно выше.

1.2.4. Использование полимочевин в качестве покрытий.

Использование полимочевины в качестве материала для полимерных покрытий без сомнения самое перспективное направление практического применения данного класса полимеров. Этот интерес обуславливается возможностью гибкого управления свойствами материала путем химической и физической модификации, а также рядом собственных достоинств, среди которых – устойчивость к влаге и агрессивным погодным факторам, включая УФ-излучение; высокие механические характеристики; возможность формировать бесшовное покрытие; высокая адгезия к

большинству конструкционных материалов; химическая стойкость и стойкость к перепадам температур.

Основными недостатками полимочевины и представленной технологии её нанесения можно считать – высокую стоимость оборудования; необходимость тщательной очистки поверхности перед нанесением; чувствительность к влаге на поверхности или в объеме пористого материала; узкий диапазон «рабочих» погодных условий (температуры, влажности воздуха, температуры точки росы).

Несоблюдение указанных требований влечет за собой спонтанно возникающие дефекты покрытия. Важнейшей причиной, приводящей к возникновению дефектов полимочевинного покрытия, является фактор влажности. При взаимодействии избыточной влаги с изоцианатом образуется углекислый газ и покрытие «подвспенивается». Эта побочная реакция при столь малых объемах реагентов протекает медленно по сравнению с основными процессами, и потому, пузыри на покрытии могут выступить не сразу после его нанесения, а по прошествии нескольких часов.

Другая разновидность влагообразуемых пузырей вызвана пустотами пористых поверхностей, например, бетона, цементной стяжки или дерева. На рис. 17 представлена схема процесса образования такого дефекта. Реакция полимеризации полимочевины сопровождается значительным разогревом реакционной смеси, который может превышать 110 °С. При таком разогреве, пары влаги, сконденсированные в этих порах, начинают прорываться наружу, вследствие роста их давления. Эти пары достаточно легко прорывают еще не отвердевшую плёнку покрытия.

Кратеры, образующиеся по такому механизму гораздо более многочисленны и сгруппирован. Их размеры как правило не превышают 1 мм. Несмотря на столь малые дефекты, они сквозные, а потому их невозможно перекрыть нанесением дополнительных слоев полимочевины.

Дефекты на поверхности покрытия, возникающие вследствие попадания на подложку твердых частиц вызваны **«теневым эффектом»**. Полимочевина, с ее высокими скоростями отверждения, не может успеть обтечь всю частицу целиком. Образуется, подобное тени, незаполненное пространство. Дополнительные слои

полимочевины, нанесенные под тем же углом, не помогают исправить возникший брак (рис. 18).

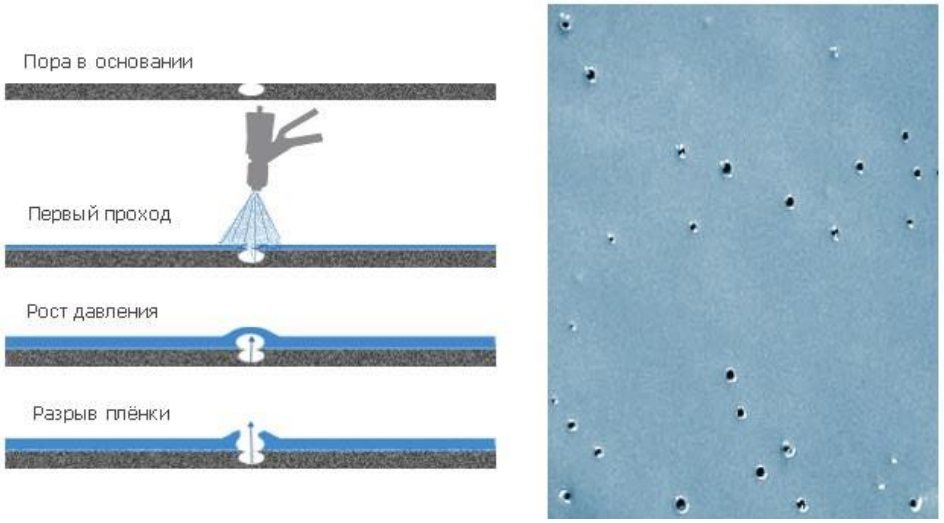


Рисунок 17. Механизм образования пузырей при нанесении полимочевины на пористые основания.

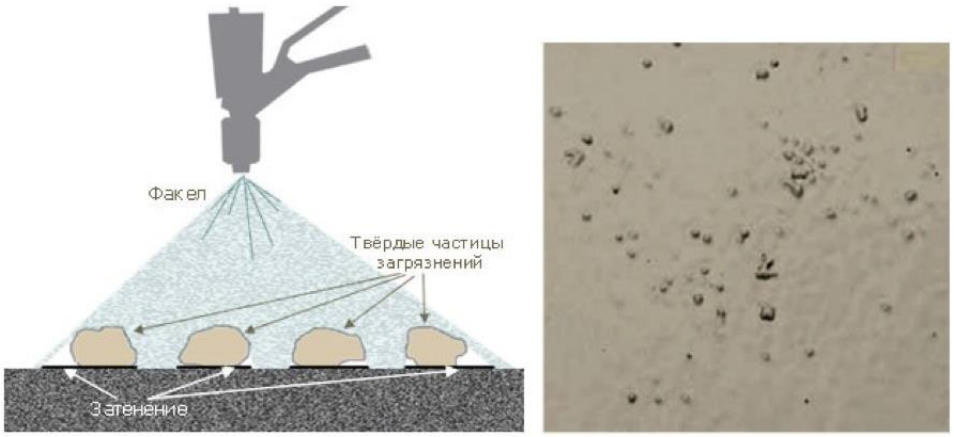


Рисунок 18. Механизм и проявление «теневого эффекта» при нанесении на загрязненную поверхность.

В реальных полевых условиях на поверхность огромное количество окклюзий разного происхождения: мусор, пыль, посыпка от старой кровли, крошки цементного раствора. Такую поверхность, перед нанесением полимочевины необходимо тщательно подготавливать, зачищая ее и заполняя поры однокомпонентными эпоксидными или полиуретановыми составами. Опасность возможных дефектов связана с нарушением сплошлости и герметичности покрытия, вследствие чего возможное проникновение жидкостей приведут к разрушению основания и отслаивания покрытия изнутри

Другой причиной образования дефектов на покрытии из полимочевины является **температурный фактор**. При его воздействии также появляются пузыри, но не на поверхности покрытия, а в его объёме между отдельными слоями. Это сопряжено с неравномерностью температуры слоев: каждый следующий слой покрытия горячее предыдущего, поскольку те слои, что расположены ближе к

холодной подложке отдают её своё тепло и отверждаются медленнее. Второй слой имеет более высокую температуру и полимеризуется быстрее. Внутреннее напряжение в виде усадочной деформации между разными по степени отверждения слоями покрытия выражается в виде межслойных пузырей. Чем холоднее субстрат, тем выше вероятность возникновение дефектов данного типа. Пролонгирование межслоевой выдержки является одним из решения проблемы.

Практики наблюдали на полимочевинном покрытии так называемый «эффект холодной стенки». На рис. 19 представлен пример такого случая: неутепленная снаружи емкость из стали с горячей водой. Из-за разницы в температурах внутри и снаружи емкости возникает осмотическое проникновение паров воды сквозь слой полимочевины к холодной стенке, где они, конденсируясь, образуют пузыри под покрытием в точках наименьшей адгезии.

Рисунок 19. Схема проявления «эффекта холодной стенки».

Бетон имеет меньшую теплопроводность по сравнению со сталью, проявление такого дефекта возможно при наличии на изолируемой поверхности водорастворимых солей, служащих гидрофильными центрами притяжения влаги и усиливающих ее диффузию сквозь слой облицовки.

В отличие от композиций пенополиуретана, промышленные составы компонентов полимочевины обычно не имеют большого числа ингредиентов. Все тактики при составлении промышленных композиций связаны с поиском баланса стоимости и свойств покрытия. Наибольшую распространенность сегодня имеют полиэфираминные смеси на основе аминов из группы Jeffamine. В зависимости от рецептуры аминная составляющая влияет на скорость гелеобразования/отверждения и твердость/последующую эластичность покрытия. При выборе коммерческого изоцианата (форполимера) руководствуются типом и соотношением изомеров изоцианата в нем и содержанием NCO-групп в нем.

В качестве удлинителей цепи используют низкомолекулярные варианты из линейки Jeffamine, но стандартом остается DETDA и его производные. Реакционной способностью производных DETDA можно управлять скоростью отверждения. Так, аналог, содержащий вместо этил-групп две метил-группы, обладает более низкой скоростью полимеризации, но из-за неприятного запаха использует крайне ограниченно. Обычное содержание удлинителей цепи в коммерческих рецептурах до 30 весовых частей. В эластичных системах это содержание, как правило, ниже.

В особых случаях для получения медленных систем полимочевины в аминную и изоцианатную составляющую вводят доступные пластификаторы, например, дибутилфталат. Это увеличивает рабочее время системы (от 10-15 секунд) и снижает её себестоимость.

Полимочевина легко колеруется сухими пигментами, пигментными пастами (для белого цвета стандартом является диоксид титана). В зависимости от нужд и точек применения, возможно введение добавок, защищающих от УФ-лучей, повышающих адгезию, снижающих вязкость компонентов, но примеров подобной крупнотоннажной практики обнаружено не было, хотя обширный интерес к получению новых композиций без ухудшения приоритетных свойств полимочевинного покрытия сохраняется.

* * *

Подводя итог литературному анализу современного состояния дел в индустрии покрытий на основе азотсодержащих полимеров отметим, что данный класс полимеров, в первую очередь, полиуретаны и полимочевины используют как в виде монолитных, так и вспененных изделий. В основной своей массе полиуретаны применяют в виде термопластичных полимерных пен – пенополиуретаны (ППУ), тогда как полимочевины (ПМ) служат для нанесения блочных покрытий.

В многочисленных научных публикация как для ППУ, так и для ПМ ***на лабораторном уровне*** хорошо разработаны и детально описаны механизмы реакций их синтеза, выявлены основные корреляции между химической структурой полимера и его физико-механическими свойствами, предложены методы физико-химической модификации и функциализации материалов.

В публикациях, имеющих прикладной характер, ***на опытно-промышленном и промышленном уровнях*** детально описаны технологические решения для производства как ППУ, так и ПМ покрытий, на основании которых освоен выпуск широкого ассортимента соответствующих материалов.

При этом наблюдается очевидный «разрыв» между фундаментальной и прикладной составляющими данной области знаний.

В частности, исследования в рамках парадигмы «состав – структура – свойство» в применении к наиболее перспективной, непрерывной технологии напыления ППУ и ПМ покрытий носят фрагментарный характер, что существенно ограничивает дальнейшее развитие данного научно-технического направления. Особо отметим, что ключевым требованием для реализации технологии напыления является одинаковая вязкость компонентов, определяющая выбор исходных соединений и необходимость разработки адекватных промышленных рецептур. При проведении лабораторных исследований этот фактор зачастую остается «за кадром», что в значительной мере снижает ценность проведенных работ.

В связи с этим, диссертационная работа посвящена структурно-механическим исследованиям химической и физико-химической модификации азотсодержащих полимеров с целью направленного варьирования эксплуатационных характеристик покрытий с использованием опытно-промышленных образцов, полученных непосредственно с применением промышленной установки высокого давления. Данный подход позволяет устранить отмеченный разрыв между научными и прикладными аспектами проблемы, а полученные результаты могут быть использованы для производства современных покрытий без стадии масштабирования лабораторных результатов на промышленный уровень.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования и их получение

В качестве базовых полимерных материалов для разработки полимочевиновых покрытий использовали композиции на основе ароматической (ПМ-1) и алифатической полимочевины (ПМ-2). Компоненты получались путем смешения приведенных ниже ингредиентов.

Для рецептуры серии ПМ-1 компонентом «А» служила смесь, коммерческих полиэфираминов – торговые марки JEFFAMINE D-2000, JEFFAMINE T-5000, JEFFAMINE D-400 («Huntsman», Сингапур) – в массовом соотношении 2:1:2. В качестве удлинителя цепи вводилась добавка диэтилтолуолдиамина (ДЭТДА) («Huntsman», США).

Компонент «Б» представлял собой ароматический форполимер на основе метилендифенилдиизоцианата (МДИ) и простого полиэфирполиола JEFFAMINE D-2000 (торговая марка – SUPRASEC 2067 («Huntsman», Нидерланды)) с содержанием NCO-групп – 19,3% и мягкого блока – 35,9%).

Для рецептуры серии ПМ-2 компонентом «А» служила смесь полиэфираминов JEFFAMINE D-2000, JEFFAMINE D-400 и алифатического удлинителя цепи этилендиамина.

В качестве **компонента «Б»** использовали коммерческие алифатический форполимер на основе изофорондиизоцианата (ИФДИ) и низкомолекулярного полиэфирамина (соотношение 45:55) («Huntsman», Нидерланды).

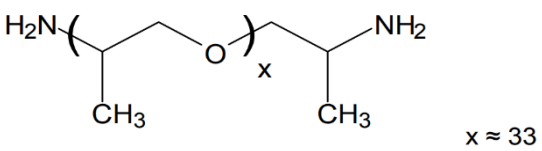
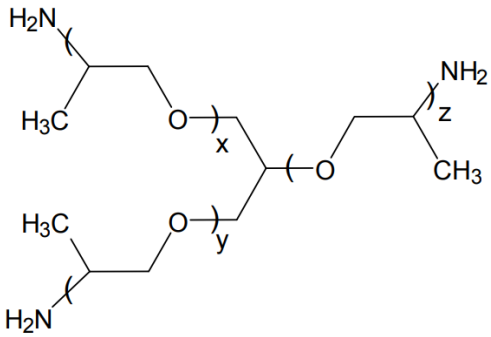
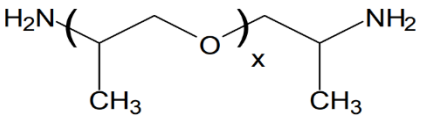
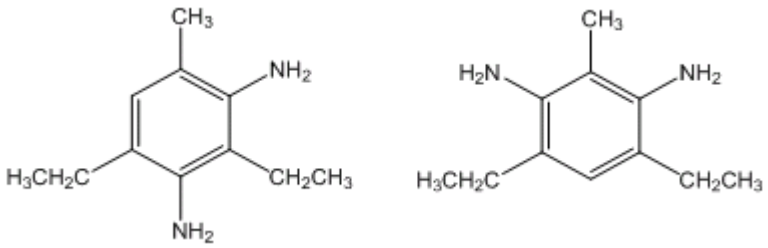
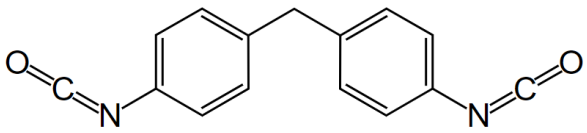
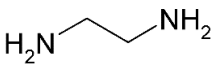
Структурные формулы указанных исходных соединений и реагентов приведены ниже.

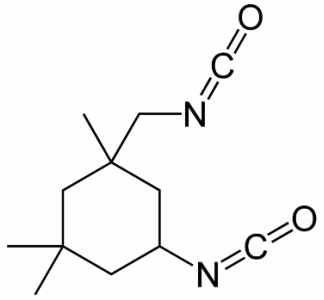
В качестве модификатора использовали полиметилсилоксан (марка ПМС-100, ООО «Силан», Россия).

Модифицирующими добавками также служили порошки политетрафторэтилена (ПТФЭ) (марки Ф4-ПН-90 (ГОСТ 10007-80, ТУ 2213-022-13693708-2005) и Ф4-ТГ (СТП 044-45-93)), измельченные до фракции, размер частиц которой не превышал 80 – 100 мкм.[1] Для предотвращения агрегации частиц,

[1] Материал предоставлен к.х.н, доцентом, в.н.с. Смолянским А.С. Лаборатории коррозии и электрохимии АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова».

вызванной их электризацией, порошок ПТФЭ подвергали ультразвуковой обработке в среде изопропилового спирта в течение 15 минут.

JEFFAMINE D-2000	 x ≈ 33
JEFFAMINE T-5000	 (x+y+z) ≈ 85
JEFFAMINE D-400	 x ≈ 6.1
ДЭТДА	
МДИ	
Этилендиамин	

ИФДИ	

Тестовые образцы получали с использованием комплекса оборудования высокого давления ИНТЕРСКОЛ 5Н200 (рис. 20).

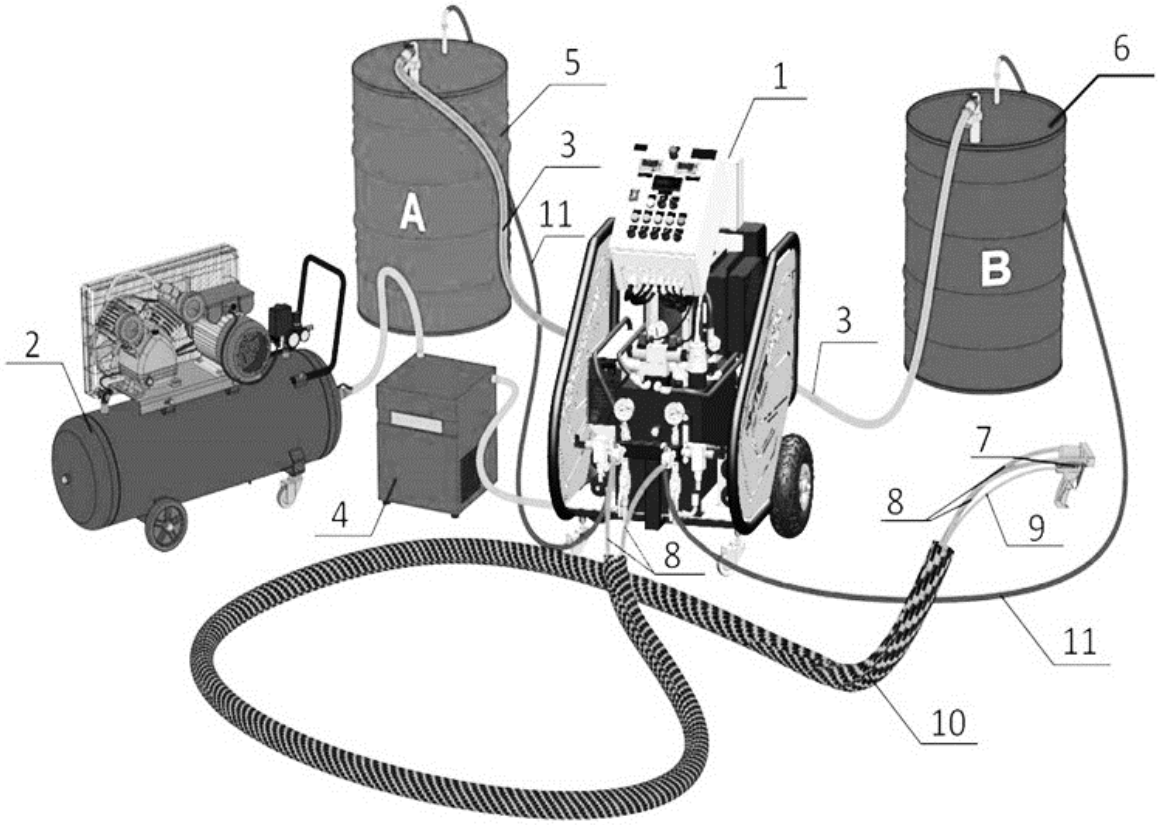


Рисунок 20.
Общий вид оборудования высокого давления ИНТЕРСКОЛ 5Н200.
1 – дозирующий агрегат, 2 – компрессор; 3 – заборные рукава;
4 – осушитель воздуха; 5 – емкость для компонента А;
6 – емкость для компонента Б; 7 – распылитель; 8 – подогреваемые шланги;
9 – шланг подачи воздуха; 10 – защитные рукава для шлангов;
11 – шланг рециркуляции

Исходные компоненты рецептуры предварительно нагревали в металлических емкостях до температуры 40 °С. Забор компонентов из ёмкости в рециркуляционный контур установки высокого давления осуществляли посредством пневматических насосов. В процессе рециркуляции компоненты подогревались проточными нагревательными элементами. Рециркуляционный контур представлял собой следующую последовательность узлов: «ёмкость с компонентом – заборные патрубки – гидравлические насосы – проточные нагреватели – обратные патрубки – ёмкость с компонентом». Температуру компонентов доводили до 70 °С. Введение пластификатора и модификатора производили непосредственно в ёмкость с компонентом. Для перемешивания использовалась механическая мешалка и механизм рециркуляции установки.

Приготовление образцов для изучения их адгезионных свойств, а также стойкости к воздействию УФ-излучения и агрессивных водно-солевых и химических сред осуществляли путем напыления составов на стальную подложку. Для физико-механических и теплофизических испытаний, а также структурных исследований тестовые образцы готовили напылением составов на мембрану из поливинилхлорида с целью легкого отделения тестового образца от подложки.

Во всех случаях соблюдали следующие условия:

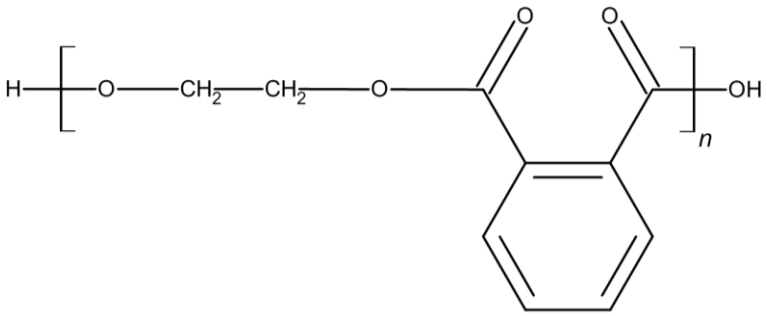
- влажность подложки – не более 5%,
- температура подложки – 21 °С,
- влажность воздуха в помещении – менее 60%,
- температура окружающего воздуха – 19 ÷ 23 °С.

Рабочее давление составляло 140 бар. При нанесении контролировали соблюдение смешения компонентов в стехиометрическом соотношении по равенству показателей падения давления при прокачке компонентов насосами по отдельным линиям. Разница показателей не превышала 5 %.

Для получения образцов **пенополиуретана** в качестве базовых компонентов А и Б рецептур использовали следующие химические соединения.

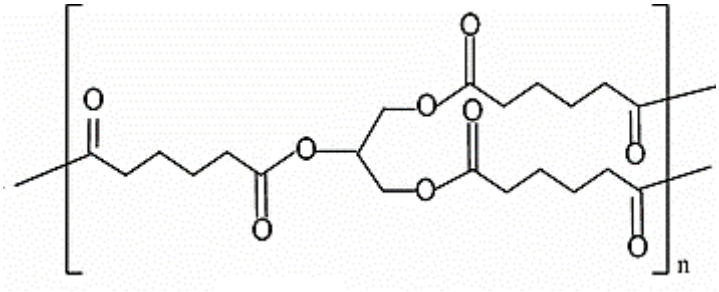
Компоненты А.

• коммерческий бифункциональный ароматический полиэфир (торговая марка ВП-3317, производство НВП «Владипур», Россия) с вязкостью при 25°С – 2000 ± 100 мПа·с.



ВП-3317

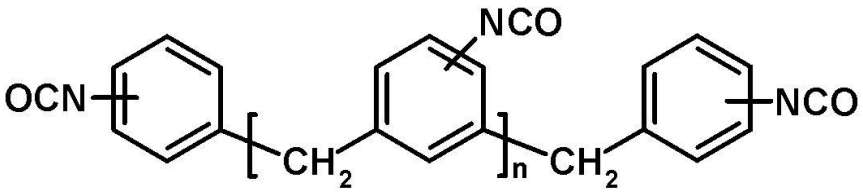
• коммерческий алифатический полиэфир (торговая марка ВП-3700, производство НВП «Владипур», Россия) с вязкостью при 25°С – 2200 ± 75 мПа·с. Функциональность полиэфира ВП-3700, т.е. среднее число реакционноспособных групп в молекуле составляла 2.3.



ВП-3700

Компонент Б.

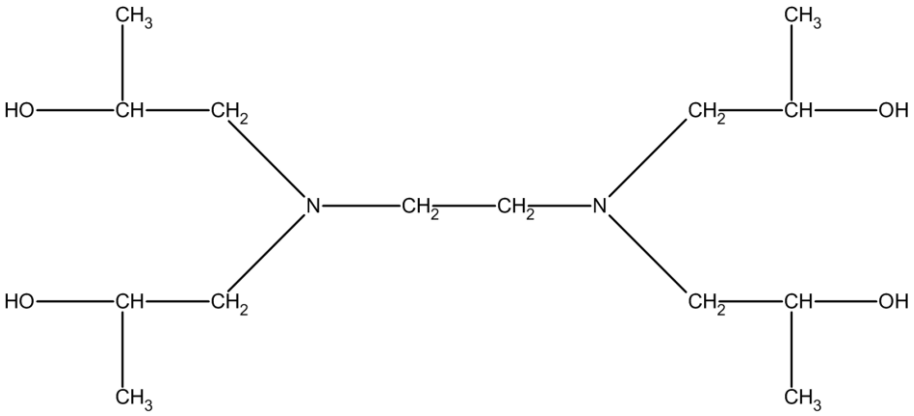
Коммерческий полиизоцианат (ПИЦ) (торговая марка Wannate PM-200, производство «Wanhua», Китай) с вязкостью при 25°С – 200 ± 50 мПа·с, структурная формула которого приведена ниже.



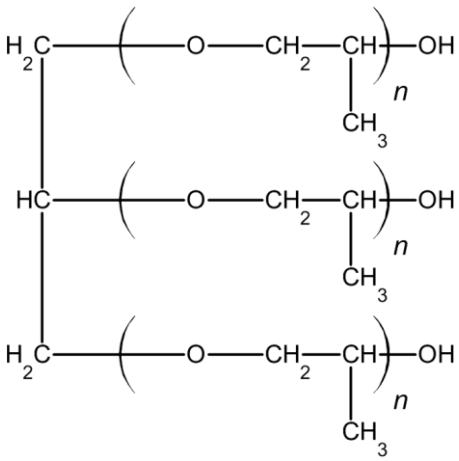
PM-200

Для выравнивания вязкостей, контроля гидроксильных чисел и оптимизации стоимости компонентов А и Б в компонент А водили низкомолекулярные и/или

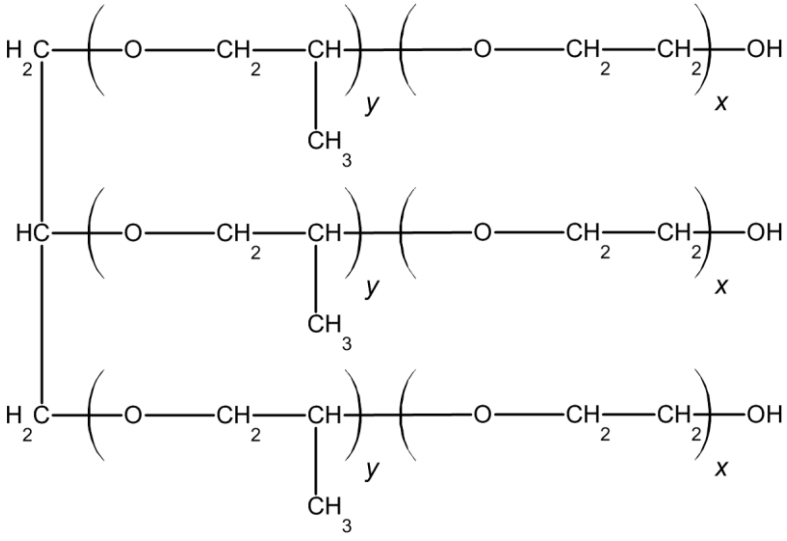
олигомерные многоатомные спирты, структурные формулы которых приведены ниже.



Лапромол-294



Лапрол-373



Лапрол-5003

Соотношение между компонентами А и Б контролировали, варьируя изоцианатный индекс смеси, равный мольному соотношению изоцианатных и спиртовых реакционноспособных групп $[I] = \frac{[NCO]}{[OH]}$, в интервале от 0.8 до 1.45.

Пенообразующими агентами служили жидкие системы фреон/вода и метилаль/вода. Изменением содержания вспенивающего агента обеспечивали различную плотность ППУ (30–60 кг/м^3).

Состав исследованных образцов ППУ приведен в таблице 1. Вспомогательные компоненты включали пластификаторы, стабилизаторы, поверхностно-активные вещества, антипирены, антиоксиданты и т.д.

Таблица 1. Состав использованных серий пенополиуретанов.

Серия	**Компонент А**	**Компонент Б**	**Вспенивающая система**
ППУ-1	ароматический полиэфир ВП-3317	ПИЦ Wannate PM-200	фреон/вода
ППУ-2	ароматический полиэфир ВП-3317	ПИЦ Wannate PM-200	метилаль/вода
ППУ-3	алифатический полиэфир ВП-3700	ПИЦ Wannate PM-200	фреон/вода

Тестовые образцы получали с использованием комплекса оборудования ИНТЕРСКОЛ 5Н200 (см. рис. 20) под давлением 90 атм при температуре 22 °С.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Механические испытания образцов

Механические испытания образцов полимочевины прямоугольной формы размером 25 × 5 мм и толщиной 4 ± 0.15 (ПМ-1) и 2 ± 0.05 мм (ПМ-2) проводили на динамометре Instron-4301 (Великобритания) при 22°С в режиме одноосного растяжения со скоростью 20%/мин до величин деформации ε = 40 %. Модуль упругости E_0 оценивали как тангенс угла наклона начального линейного участка деформационной кривой. Напряжение предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ и предельные величины напряжения $\sigma_{пр}$ определяли как пересечение касательных к линейным участкам кривых (рис. 21). Погрешность экспериментальных данных оценивали по пяти измерениям для каждого образца.

Твердость образцов по Шору измеряли при комнатной температуре, используя лабораторный дюрометр Шора.

При проведении механических испытаний пенополиуретана кубические образцы с размером грани 20 мм деформировали в режиме одноосного сжатия при комнатной температуре со скоростью 10^{-1} $с^{-1}$. Модуль упругости E_0 оценивали как тангенс угла наклона начального линейного участка деформационной кривой с точностью ± 7%. Напряжение $\sigma_{в.э.}$ и деформацию $\varepsilon_{в.э.}$ предела вынужденной эластичности определяли в точке деформационной кривой, соответствующей минимальному значению производной $d\sigma/d\varepsilon$ или величине $d\sigma/d\varepsilon = 0$, с точностью ± 5% и ± 7% соответственно. Прочность оценивали как напряжение разрушения образца с точностью ± 7%.

2.2.2. Электронная микроскопия

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем аналитическом электронном микроскопе JEOL, JSM-6380LA (Япония).

Исследования поверхности образцов проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа ФемтоСкан.

2.2.3. Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ проводился в токе воздуха на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG при скорости нагрева 10 град/мин.

2.2.4. Определение плотности образцов полиуретановой пены

Плотность образцов ППУ определяли при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания. Для этого производилось измерение массы проверочного образца в граммах. Объем проверочного образца измерялся по следующей методике. Сосуд с водой помещался на весы и фиксировалась его массу; проверочный образец закреплялся зажимом и полностью опускался в воду, не касаясь стенок сосуда; фиксировалось значение изменения веса, которое являлось объемом проверочного образца: 1 г = 1 $см^3$. Полную кажущуюся плотность проверочного образца напыляемого ППУ ρ, (кг/м3), вычисляли как отношение массы образца к его объёму, умноженное на 1000.

2.2.5. Определение теплопроводности образцов

Теплопроводность образцов измеряли при комнатной температуре по стандартной методике (ГОСТ 7076–99).

2.2.6. Определение величин термостимулированной усадки

Для изучения термостимулированной усадки использовали следующую процедуру. Через 15 мин после изготовления измеряли объем образца V с известной массой и рассчитывали его плотность ρ. После этого образец выдерживали при 45 °C в течение 18 ч, охлаждали до комнатной температуры, измеряли его объем V' и рассчитывали плотность ρ′. Усадку образца оценивали как $K = \frac{V - V'}{V}$.

2.2.7. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М.

2.2.8. Изучение специальных эксплуатационных свойств покрытий

Изучение специальных эксплуатационных свойств образцов полимочевины проводили в соответствие со следующими методиками и стандартами:

- адгезионная прочность к стали методом отрыва на приборе PosiTest AT – ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624-2002);
- стойкость к воздействию УФ-излучения в течение 100 час. в климатической камере солнечной радиации Feutron 3001-01 – ГОСТ 9.401-90, метод В;
- стойкость к воздействию соляного тумана при температуре 35±2°С в среде непрерывно распыляемого раствора хлорида натрия с концентрацией 50±5 г/дм^3 в течение 480 час. в камере соляного тумана SF-260 – ISO 9227:2012;
- стойкость к воздействию морской воды в испытательной установке с аэрацией в растворе хлорида натрия с концентрацией 50 г/дм^3 при температуре раствора 40±1°С в течение 500 час. - ISO 2812-2:2007;
- стойкость к воздействию серной кислоты с плотностью 1.32 г/см^3 при температуре 20±2°С в течение 168 час. – ГОСТ 9.403-80, метод А.

Сплошность покрытия после воздействия агрессивных сред определяли с помощью электроискрового дефектоскопа высокого напряжения Elcometer 236 по стандарту NASE RP 0188-99.

Краевой угол смачивания оценивали с использованием установки ОСА 15 ЕС при 22±2 °С.

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1. Покрытия на основе полимочевины[1]

Согласно литературным данным, с точки зрения химической и надмолекулярной структуры полимочевина представляет собой сегментированный блок-сополимер, в котором обогащенные изоцианатом блоки образуют стабилизированные водородными связями наноразмерные области, сшитые гибкими проходными цепями на основе полиамина. Отметим, что именно полиамин формирует непрерывную матрицу материала.

Подобное сосуществование твердых доменов и податливой каучукообразной матрицы обусловливает ценный комплекс механических свойств полимочевиновых покрытий, в первую очередь, высокую ударную вязкость за счет диссипации механической энергии в виде тепла. Последний фактор обусловлен хорошо развитой сегментальной динамикой полимера.

Очевидно, что комплекс эксплуатационных свойств полимочевины и материалов на ее основе в значительной степени зависит от химической природы выбранных исходных реагентов. Так, например, полимочевиновые покрытия на основе ароматических полиизоцианатов характеризуются высокой стойкостью к коррозии и абразивостойкостью, а также низкой проницаемостью. Использование алифатических полиизоцианатов обеспечивает повышенную стойкость к УФ-излучению. При этом данные по влиянию химической структуры полимочевины на конструкционные (механические) свойства материала носят фрагментарный характер и, в ряде случаев, противоречат друг другу.

Решение актуальной задачи, связанной с приданием полимочевиновым покрытиям затребованных функциональных свойств таких, как гидро- и олеофобность, износостойкость, антиадгезионные свойства и т.п. вкупе с высокими механическими характеристиками, требует применения как отмеченной выше химической, так и физической, а также физико-химической модификации материала.

[1] При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация автора:
[166] Аржаков М.С., Яковлев П.П., Ярышева А.Ю., Лопаткин А.И., Ярославов А.А. Механические свойства изоляционных покрытий на основе модифицированной полимочевины. Доклады Российской Академии Наук. Химия, Науки о материалах. 2021. т. 497. с. 28 – 31.

В настоящее время в качестве перспективных модификаторов для различного рода покрытий рассматривают фторированные полимеры или фторопласты. Отметим, что этот класс полимерных материалов и в чистом виде используют для производства покрытий. Однако стандартные технологии нанесения покрытий из чистых фторполимеров требуют применения высоких (250 – 380°C) температур для спекания и придания однородности покрытию. В ряде случаев это является серьезным ограничением в применении фторированных полимеров. Обработка поверхности фторполимерными составами типа спреев с получением тонкого полимерного слоя ограничена тем, что подобное покрытие обладает крайне низкой долговечностью.

В то же время хорошо зарекомендовала себя модификация термопластов добавками фторированных полимеров. Для реактопластов, используемых в непрерывной технологии напыления, данные по подобной модификации отсутствуют.

В связи с этим, целью настоящей главы диссертационной работы являлись

- исследования влияния химической структуры полимочевины на комплекс специальных и функциональных свойств покрытий (термостойкость, адгезия, краевой угол смачивания, стойкость к воздействию УФ-излучения, соляного тумана, морской воды и агрессивных химических сред) и конструкционных (физико-механических) характеристик материала (модуль упругости, предельные эксплуатационные величины напряжения и деформации, коэффициент механических потерь, твердость);
- изучение закономерностей структурной физической и/или физико-химической модификации полимочевины за счет пластификации и/или наполнения полимера

в приложении к технологии напыления защитного покрытия с использованием установок высокого давления

Актуальность, научная новизна и практическая значимость этого научно-технологического направления определяется затребованностью полимочевиновых покрытий в строительной индустрии, судостроении, нефтегазовой отрасли (включая

морские платформы), коммунальном хозяйстве и других отраслях промышленности для защиты поверхностей от коррозии, обледенения, износа абразивными частицами, ударного воздействия и т.п.

3.1.1. Влияние химической структуры на свойства полимочевины

Результаты проведенных исследований суммированы в таблице 2.

Хорошо видно, что изменение химической структуры полимера, а именно переход от ароматического для ПМ-1 к алифатическому для ПМ-2 полиизоцианату не оказывает существенного влияния на адгезионные свойства покрытия, а также на его стойкость к воздействию водно-солевых сред. При этом в отличие от покрытий на основе алифатической полимочевины (ПМ-2) образцы на основе ароматической полимочевины (ПМ-1) характеризуются повышенной стойкостью к воздействию агрессивных химических сред – серной кислоты.

Краевой угол смачивания для указанных образцов, имеющий величину меньше 90°, свидетельствует об отсутствии гидрофобности поверхности покрытия.

Таблица 2.

Основные эксплуатационные, физические и механические характеристики образцов полимочевины на основе ароматического (ПМ-1) и алифатического полиизоцианатов (ПМ-2).

Показатель	**ПМ-1**	**ПМ-2**
Адгезионная прочность, МПа Характер отрыва	9.19±1.54 100 %	9.55±1.65 100%
Стойкость к воздействию УФ-излучения (100 час.)	+	+
Стойкость к воздействию соляного тумана (480 час.)	+	+
Стойкость к воздействию морской воды (500 час.)	+	+
Стойкость к воздействию серной кислоты (168 час.)	+	–
Краевой угол смачивания, град.	70 – 72	52 – 56
Твердость, Шор D	30 – 32	53 – 55
Модуль упругости на растяжение, МПа	24 ± 2	167 ± 4
Предельное напряжение $\sigma_{пр}$, МПа	2.3 ± 0.1	6.6 ± 0.15
Предельная деформация $\varepsilon_{пр}$, %	9.5 ± 0.2	11.5 ± 0.2

Коэффициент механических потерь, у.е.	0.423	0.553
Температура разложения, °С	270 ± 15	200 ± 30

При этом химическая структура полимочевины оказывает существенное влияние на механические свойства материала. Так, использование алифатического полиизоцианата для образцов ПМ-2 сопровождается практически двукратным ростом твердости полимера по сравнению с образцами ПМ-1 на основе ароматического компонента рецептуры (табл. 2). Для более детального изучения корреляции «химическая структура – конструкционное свойство» рассмотрим результаты механических испытаний образцов полимочевины ПМ-1 и ПМ-2 в режиме одноосного растяжения (рис. 21).

Приведенные результаты свидетельствуют, что изменение химической природы данного компонента рецептуры позволяет создавать принципиально различные материалы – использование алифатического полиизоцианата приводит к получению пластика, для которого деформационная кривая характеризуется четко выраженным максимумом, соответствующим пределу вынужденной эластичности с координатами $\sigma_{в.э.}$ и $\varepsilon_{в.э.}$, тогда как полимочевина на основе ароматического полиизоцианата демонстрирует типичный каучукоподобный механический отклик. В последнем случае в качестве предельных характеристик могут быть использованы координаты перегиба деформационной кривой $\sigma_{пр}$ и $\varepsilon_{пр}$, фиксируемые по пересечению касательных к линейным участкам экспериментальной зависимости (рис. 21, кривая 1).

Обратим особое внимание на параметр $\varepsilon_{пр}$. Именно эта характеристика описывает эксплуатационный интервал «разрешенных» деформаций материала. При превышении данной величины в полимере развиваются необратимые структурные перестройки и локализация деформации в «шейке» и полосах сдвига. Подобные структурно-механические превращения приводят к потере стабильности конструкционных свойств покрытия, в связи с чем в инженерной практике пару величин «$\sigma_{пр} - \varepsilon_{пр}$» интерпретируют как предел прочности материала, несмотря на то, что макроскопического разрушения образца не происходит. Отметим, что переход от ароматического полиизоцианата (образец ПМ-1) к алифатическому (образец ПМ-2) не сопровождается заметным изменением значения $\varepsilon_{пр}$, что означает

сохранение достаточно широкого (до ~ 10 %) эксплуатационного интервала деформаций. При этом соответствующие данной деформации величины напряжения $\sigma_{пр}$ возрастают втрое.

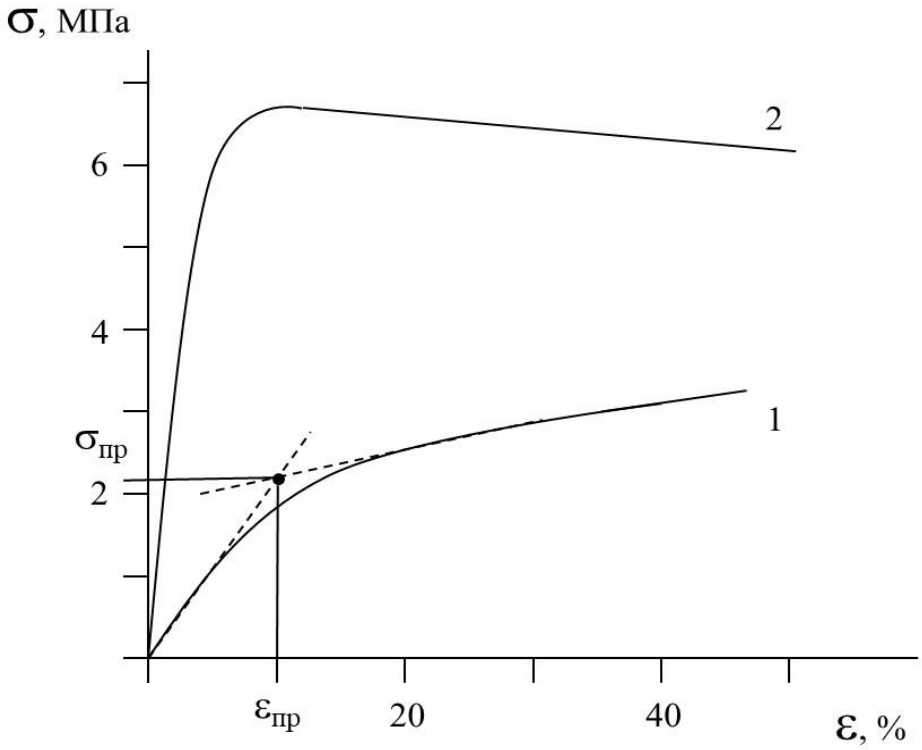


Рисунок 21. Динамометрические кривые для образцов ПМ-1 на основе ароматического (1) и ПМ-2 на основе алифатического полиизоцианатов (2).

Закономерно, что переход от высокоэластического для ПМ-1 к пластическому для ПМ-2 деформационному поведению сопровождается резким изменением механических свойств материала, а именно увеличением модуля упругости E_0 практически на порядок величины, а также трехкратным увеличением предельных силовых характеристик ($\sigma_{пр}$ для ПМ-1 и $\sigma_{в.э.}$ для ПМ-2) (табл. 2).

Крайне затребованной характеристикой покрытий является их демпфирующая способность, связанная с рассеянием приложенной механической энергии в виде тепла при циклических нагрузках. Для исследования этих процессов в данной работе образцы покрытий подвергали деформации в режиме одноосного растяжения до ε = 10% и последующего сокращения с той же скоростью деформирования до $\sigma = 0$. Для образца ПМ-1 деформационные кривые растяжения (кривая 1) и сокращения (кривая 2) приведены на рис. 22

Для подобных циклических испытаний характерно наличие петли гистерезиса и сосуществование двух составляющих деформации – обратимой $\varepsilon_{обр}$ и необратимой $\varepsilon_{необр}$. При обработке полученных результатов оценивали площадь под кривой растяжения (кривая 1, рис. 22) S_1, представляющую собой работу деформации, нормированную на объем образца, $A_{деф}$, и площадь под кривой сокращения (кривая 2, рис. 22) S_2, которая пропорциональна части работы, упруго возвращенной системой при разгрузке, $A_{упр}$. Разность между данными двумя площадями $\Delta S = S_1 - S_2$ равна площади петли гистерезиса, а разность $\Delta A = A_{деф} - A_{упр}$ равна части затраченной на деформацию работы, которая необратимо потеряна вследствие диссипации механической энергии в виде тепла. Диссипативные, а, следовательно, и демпфирующие свойства системы описываются коэффициентом механических потерь $\chi = \Delta A / A_{деф}$.

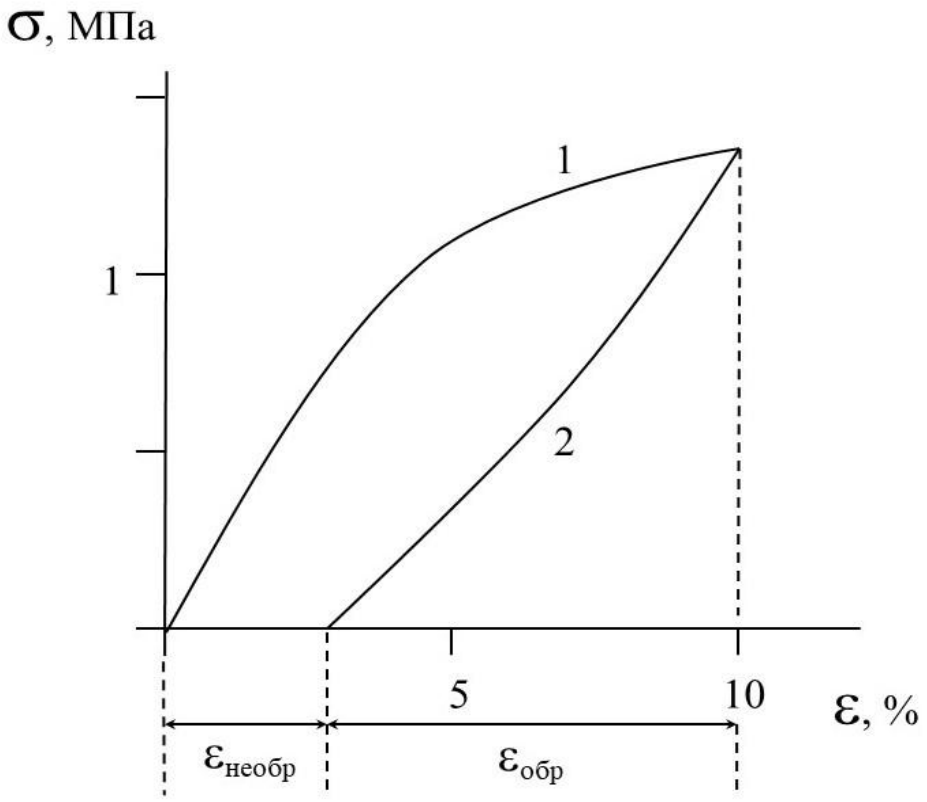


Рисунок 22. Кривые одноосного растяжения (1) и сокращения (2) для образца ПМ-1.

Проведенные эксперименты свидетельствуют, что замена ароматического полиизоцианата (ПМ-1) на алифатический (ПМ-2) в использованных рецептурах

сопровождается ростом параметра χ материала приблизительно на 25% от 0.423 до 0.533 (табл. 2).

На рисунке 23 показаны кривые дифференциального термического анализа (ДТА) для образцов ПМ-1 (кривая 1) и ПМ-2 (кривая 2).

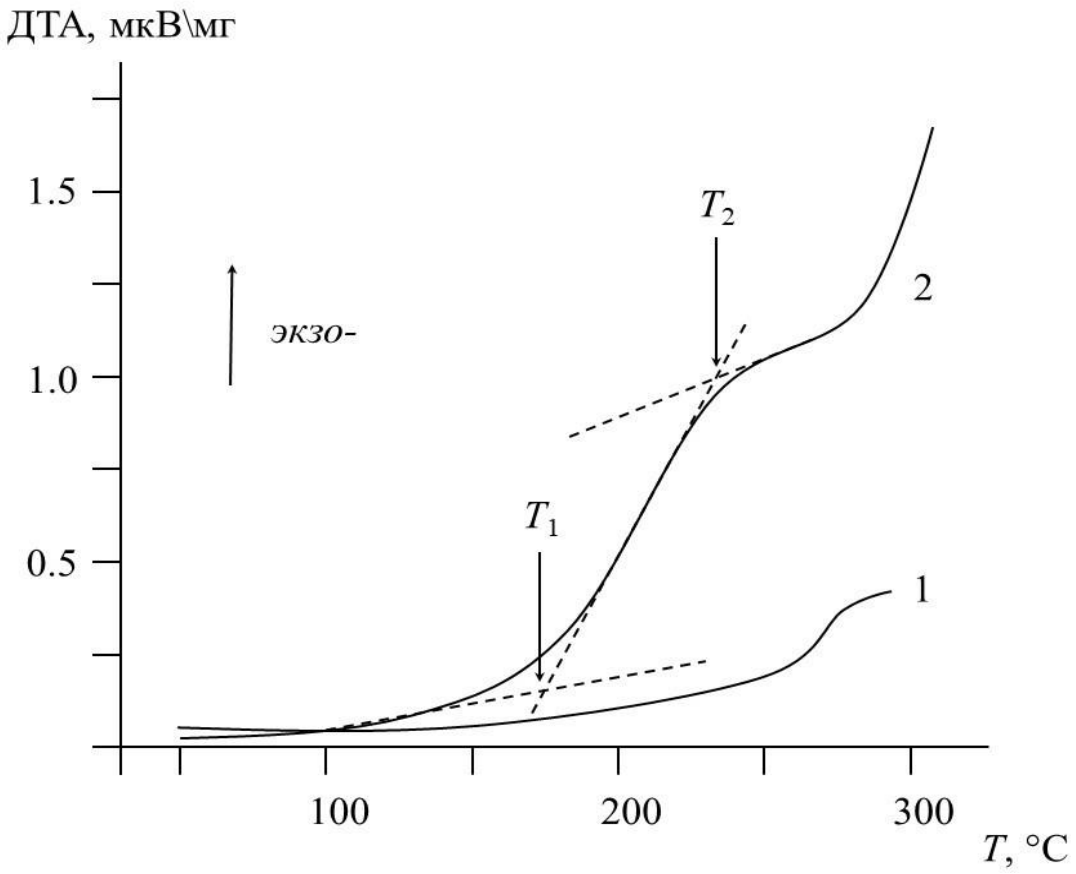


Рисунок 23. ДТА кривые для исходных образцов ПМ-1 (1) и ПМ-2 (2).

Заметное термическое разложение полимера, фиксируемое по экзотермическому эффекту на кривых ДТА, наблюдается в интервале температур, граничные точки которого T_1 и T_2 оценивали по пересечению касательных к соответствующим участками кривой как показано на рис. 23.

Для образцов ПМ-2 на основе алифатического полиизоцианата указанный температурный интервал составлял величину 170 – 230°С. Среднее значение интервала, равное 200°С, принимали за температуру термического разложения $T_{т.р.}$ данного материала. Замена алифатического полиизоцианата на ароматический в рецептуре ПМ-1 сопровождается резким увеличением $T_{т.р.}$ до 270°С, что

свидетельствует о заметном влиянии химической структуры полимера на его термостойкость (рис. 23, табл. 2.1).

Таким образом, химическая модификация полимочевины путем выбора ароматического или алифатического полиизоцианата оказывает заметное влияние на термостабильность и конструкционные свойства покрытия, не ухудшая при этом комплекс его остальных эксплуатационных свойств, а именно адгезионную прочность, стойкость к воздействию УФ-излучения и к воздействию водно-солевых сред. По сути дела, отмеченная химическая модификация определяет возможность получения покрытий с удовлетворительным комплексом специальных свойств, но по конструкционным параметрам относящихся к различным классам полимерных материалов, демонстрирующих либо каучукоподобный механический отклик, либо ярко выраженную пластичность. Еще раз подчеркнем огромную разницу механических характеристик образцов на основе алифатического и ароматического полиизоцианата – восьмикратное изменение модуля упругости от 24 до 167 МПа и трехкратное изменение предельных силовых параметров материала от 2.3 до 6.6 МПа.

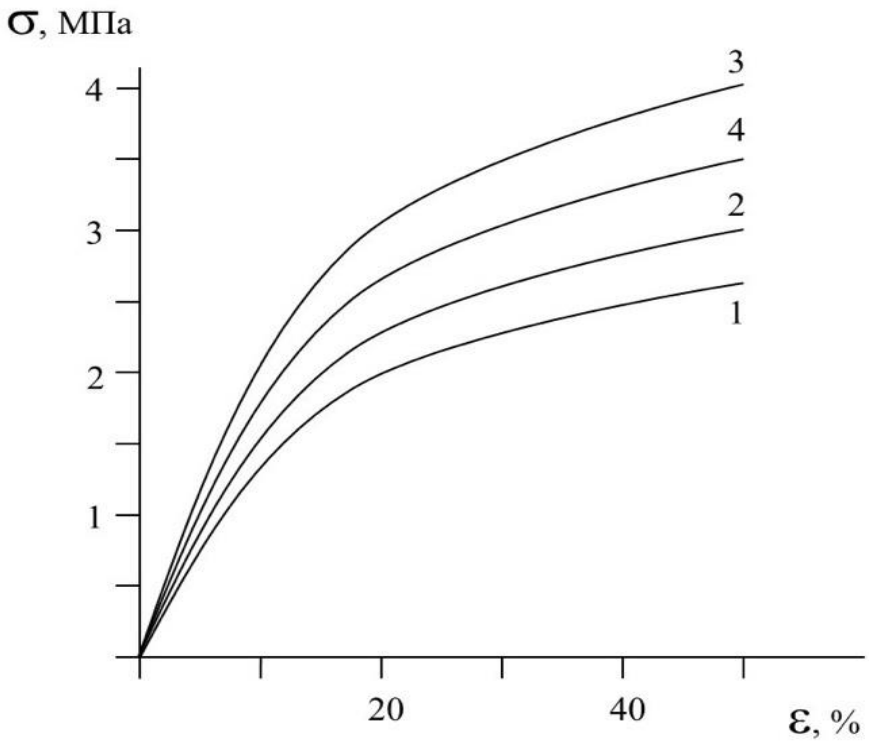
Неизбежен вопрос о возможности варьирования механических параметров покрытия в указанных интервалах, границы которых заданы химической структурой используемых полиэфиров. Для используемой в работе технологии напыления полимочевиновых покрытий решение этой проблемы за счет изменения химической структуры полимера путем сополимеризации или за счет применения смесевых композиций, включающих как алифатические, так и ароматические полиэфиры, технически невозможно. В связи с этим, необходим поиск вариантов физической и физико-химической модификации, направленной на снижение механических показателей образцов ПМ-2 и повышения таковых для образцов ПМ-1.

3.1.2. Физическая и физико-химическая модификация полимочевины

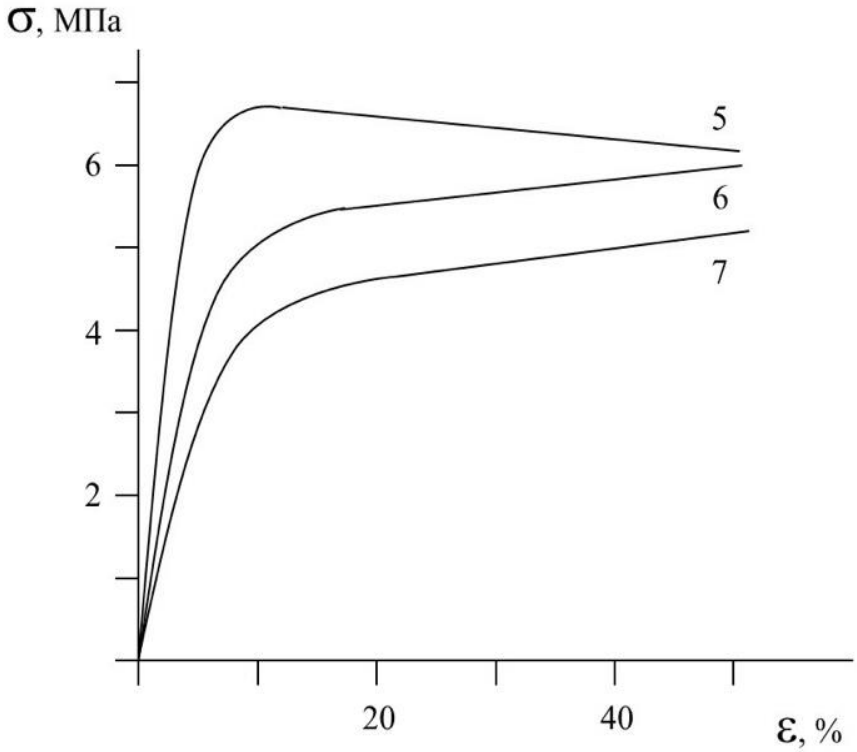
Для решения поставленной в предыдущем разделе задачи для ароматических образцов ПМ-1 в качестве усиливающих модифицирующих агентов использовали фторопласт (ФП) на основе политетрафторэтилена, а для алифатических образцов ПМ-2 – пластификатор полидиметилсилоксан (ПМС). Учитывая технические требования производства полимочевиновых покрытий с использованием технологии напыления, концентрации ФП ограничивали величиной 2 масс. %, а концентрации ПМС – величиной 1 масс. %. Динамометрические кривые для исходных и модифицированных образцов ПМ-1 и ПМ-2 показаны на рис. 24. Механические показатели исследованных материалов суммированы в табл. 3.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что для образцов ПМ-1 на основе ароматического полиэфира введение ФП в концентрации 1 – 2% приводит к линейному росту модуля упругости E_0, предельного значения $\sigma_{пр}$ и твердости покрытия d (рис. 25А, табл. 3). Отметим, что для модуля упругости E_0 и предельного значения $\sigma_{пр}$ наибольший эффект наблюдается при введении 1% ФП совместно с 1% ПМС (табл. 3, рис. 24А). Для образцов ПМ-2 на основе алифатического полиизоцианата введение ПМС оказывает пластифицирующее влияние, снижая как модуль упругости, так и силовые предельные характеристики $\sigma_{в.э.}$ и $\sigma_{пр}$, не влияя при этом на твердость материала (табл. 3, рис. 25Б).

Таким образом, физическая и физико-химическая модификация образцов полимочевин на основе ароматических и алифатических полиизоцианатов позволяет направленно контролировать механические параметры материала в диапазоне величин, от характерных для эластомеров до присущих пластикам. Этот результат схематически представлен на рисунке 26 для модуля упругости исходных и модифицированных образцов исследованных ПМ покрытий. Отметим, что модификация полимочевины на основе ароматического полиизоцианата ПМ-1 фторопластом, приводящая к значительному росту модуля упругости покрытия, не оказывает существенного влияния на величину коэффициента механических потерь. Пластификация полимочевины на основе алифатического полиизоцианата ПМ-2 полиметисилоксаном вызывает снижение данной характеристики на 8 – 10%. При этом для всех изученных образцов соотношение $\varepsilon_{обр}/\varepsilon = 0.75 \pm 0.05$.



А



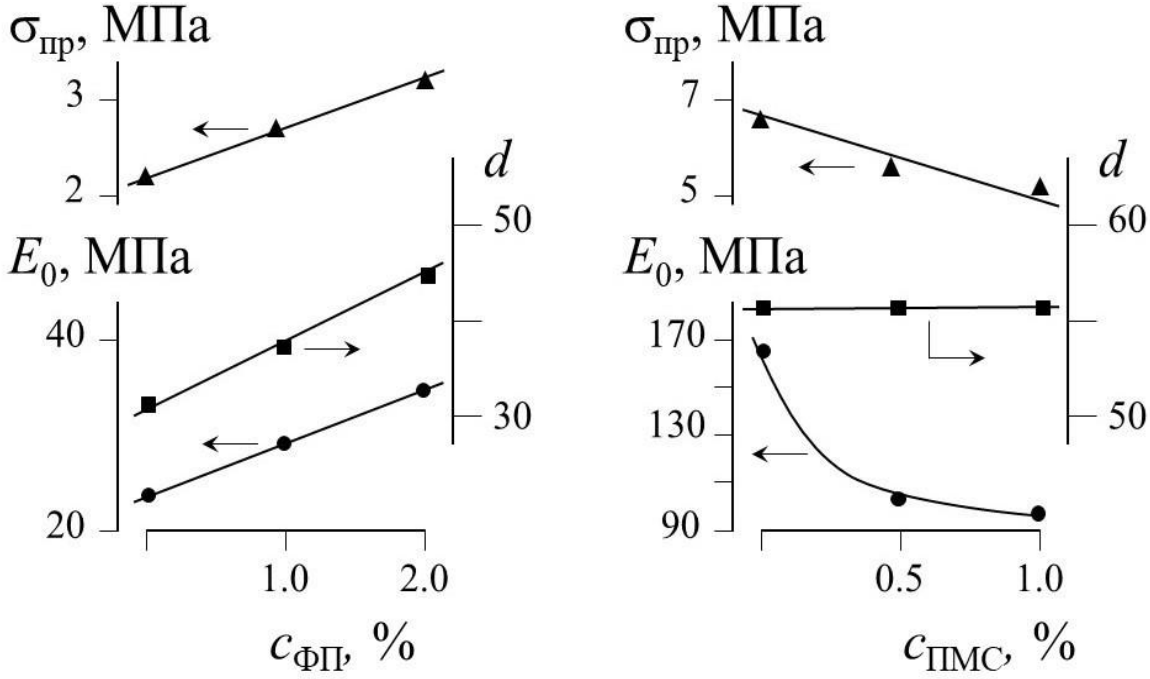
Б

Рисунок 24. Динамометрические кривые для серий ПМ-1 (А) и ПМ-2 (Б). Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 3.

Таблица 3.

Механические характеристики образцов полимочевины на основе ароматического (ПМ-1) и алифатического полиизоцианата (ПМ-2), модифицированных фторопластом (ФП) и пластифицированных полиметилсилоксаном (ПМС).

№	Серия	E_0, МПа	$\sigma_{пр}$, МПа	$\varepsilon_{пр}$, %	χ	d, Шор D
1	ПМ-1	24 ± 2	2.3 ± 0.1	9.5 ± 0.2	0.423	31 ± 1
2	ПМ-1(1%ФП)	28 ± 2	2.7 ± 0.1	9.5 ± 0.2	0.426	37 ± 1
3	ПМ-(1%ФП+1%ПМС)	44 ± 3	3.3 ± 0.1	7.5 ± 0.15	0.411	39 ± 1
4	ПМ-1(2%ФП)	36 ± 2	3.0 ± 0.1	8.6 ± 0.1	0.432	42 ± 1
5	ПМ-2	167 ± 4	6.6 ± 0.15	11.5 ± 0.2	0.553	54 ± 1
6	ПМ-2(0.5%ПМС)	105 ± 2	5.7 ± 0.15	5.5 ± 0.1	0.517	54 ± 1
7	ПМ-2(1%ПМС)	98 ± 3	5.0 ± 0.1	4.5 ± 0.1	0.501	54 ± 1



А Б

Рисунок 25. Зависимости модуля упругости E_0, предельного значения $\sigma_{пр}$ и твердости покрытия d от концентрации фторопласта $c_{ФП}$ для ПМ-1 (А) и от концентрации ПМС $c_{ПМС}$ для ПМ-2 (Б).

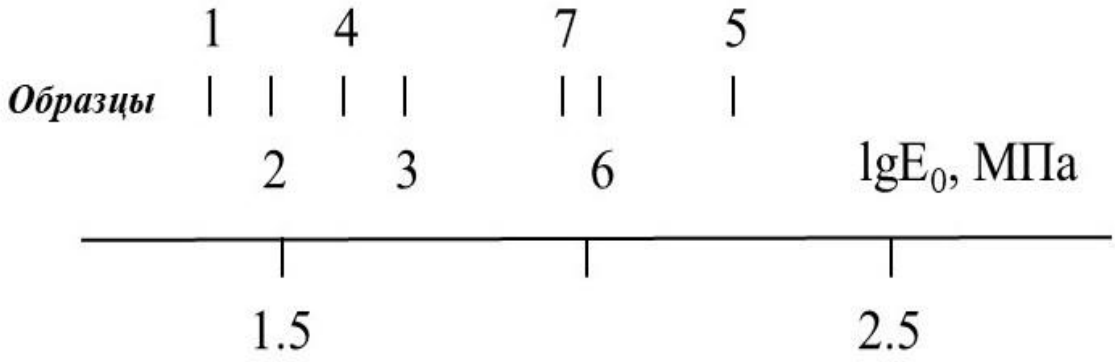


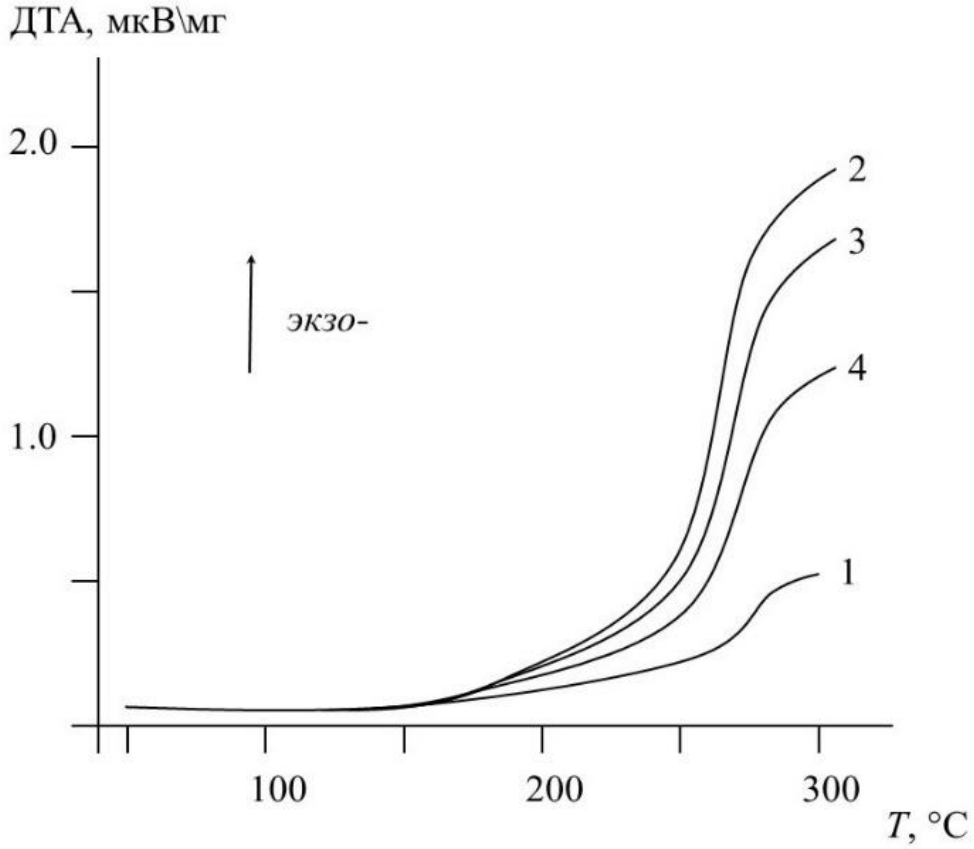
Рисунок 26. Величины модуля упругости E_0 для покрытий на основе полимочевины. Номера образцов соответствуют номерам в табл. 2.2.

Изучение теплофизических свойств модифицированных образцов полимочевины показали, что модификация ПМ-1 фторопластом в концентрации 1 и 2 масс. %, а также системой (1% ФП + 1% ПМС) не приводит к изменению термического разложения полимера, но значительно увеличивает экзотермический эффект, сопутствующий данному процессу (рис. 27А). Пластификация ПМ-2 полиметилсилоксаном в концентрации 0.5 и 1% не меняет картину термической деструкции полимера (рис. 27Б).

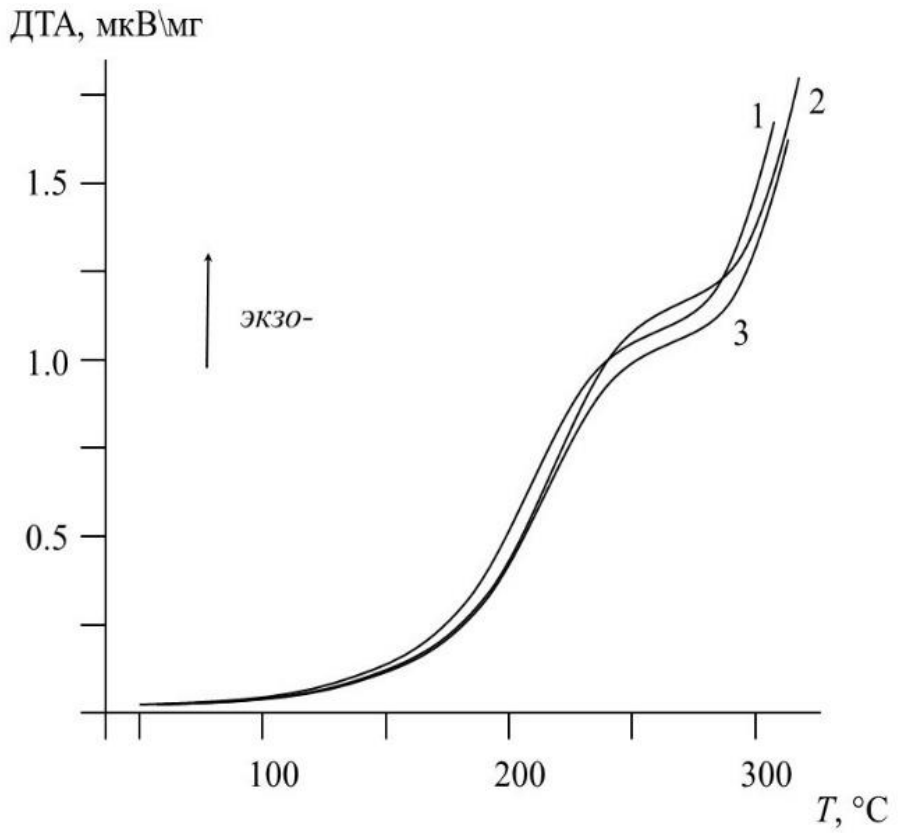
Согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА) заметной разницы в поведении изученных образцов полимочевины не наблюдается (рис. 28).

Потеря массы по мере нагрева исходных образцов полимера протекает в два этапа. На первом этапе в интервале температур от 70 – 80°С до 230 – 250°С образцы ПМ-1 и ПМ-2 теряет 2 – 3 % массы, что можно отнести к разложению вспомогательных ингредиентов рецептуры. Заметная термическая деструкция полимера как на основе алифатического, так и ароматического полиизоцианатов резко проявляется лишь при приближении к 300°С.

Отметим, что модификация полимочевины ПМ-1 на основе ароматического полиизоцианата фторопластом не проводит к заметному изменению поведения полимера в условиях термогравиметрического анализа (рис. 28А), равно как и пластификация полимочевины ПМ-2 на основе алифатического полиизоцианата диметилсилоксаном (рис. 28Б).

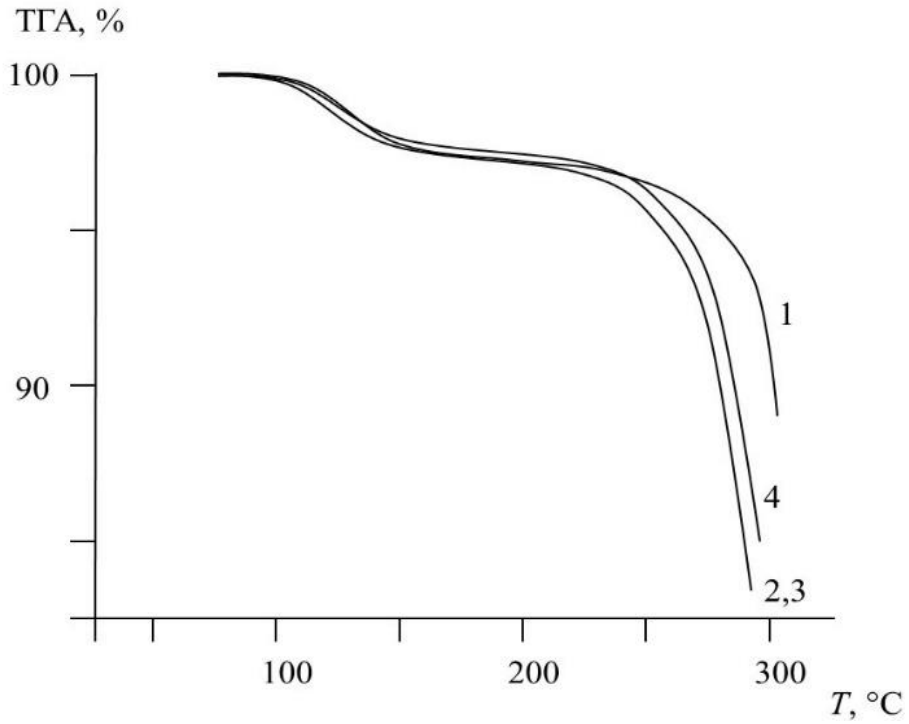


А

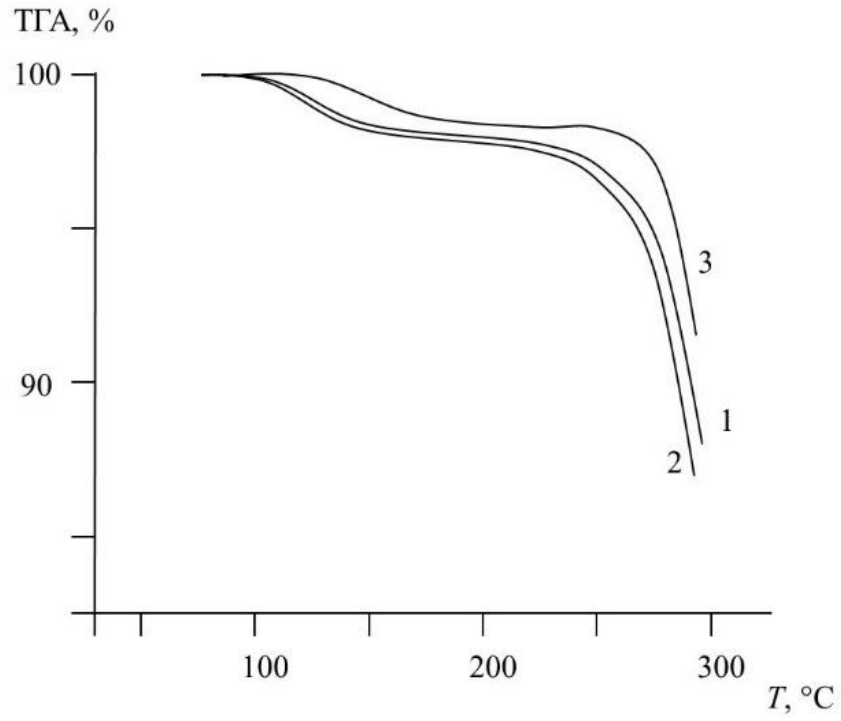


Б

Рисунок 27. ДТА кривые для исходного ПМ-1 (1) и ПМ-1, содержащего 1% ФП (2), 1% ФП и 1% ПМС (3), 2% ФП (4) (А); исходного ПМ-2 (1) и ПМ-2, содержащего 0.5 (2) и 1% ПМС (2) (Б).



А



Б

Рисунок 28. Термогравиметрические кривые для исходного ПМ-1 (1) и ПМ-1, содержащего 1% ФП (2), 1% ФП и 1% ПМС (3), 2% ФП (4) (А); исходного ПМ-2 (1) и ПМ-2, содержащего 0.5 (2) и 1% ПМС (2) (Б).

Таким образом, использование двух представителей полиизоцианатов – ароматического и алифатического – в качестве компонентов рецептуры приводит к производству полимочевиновых покрытий, относящихся к двум разным классам материалов, а именно к каучукам и пластикам соответственно, которые различаются

- по величине модуля упругости в семь – восемь раз;
- по предельному значению $\sigma_{пр}$ втрое;
- по твердости в полтора раза.

Направленное регулирование механических свойств покрытий в диапазонах, заданных химической структурой полиизоцианата, достигается модификацией материала малыми (1 – 2 масс. %) добавками фторопласта и пластификатора (полиметилсилоксана), а также их комбинацией. Очевидно, что эффекты, вызванные физической и физико-химической модификацией полимера обусловлены влиянием добавок на физическую структуру полимочевины.

3.1.3. Структура покрытий на основе полимочевины

Отметим вначале, что результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют, что как ПМ-1 на основе ароматического полиизоцианата, так и ПМ-2, полученного с использованием алифатического полиизоцианата, являются аморфными материалами. При этом модификация данных полимеров фторопластом не меняет их фазового состояния (рис. 29).

Очевидной разницей между ароматическим и алифатическим полиизоцианатами является более высокая гибкость последнего. Это позволяет предположить, что в случае алифатического полиизоцианата конечный продукт характеризуется повышенной плотностью упаковки макромолекул и более совершенной структурой, обусловливая тем самым более высокие механические показатели материала. Для проверки этого тезиса рассмотрим результаты сканирующей электронной микроскопии (рис. 30).

Структура образца исходного ПМ-1 на основе ароматического полиизоцианата характеризуется наличием большого количества крупных пор или дефектов (рис. 30А), тогда как структура образца ПМ-2 на основе алифатического полиэфира более однородна (рис. 30Г). Введение в ПМ-1 фторопласта и модифицирующей системы,

представляющей собой комбинацию фторопласта и диметилсилоксана, сопровождается «залечиванием» дефектов структуры (рис. 30 Б и В соответственно).

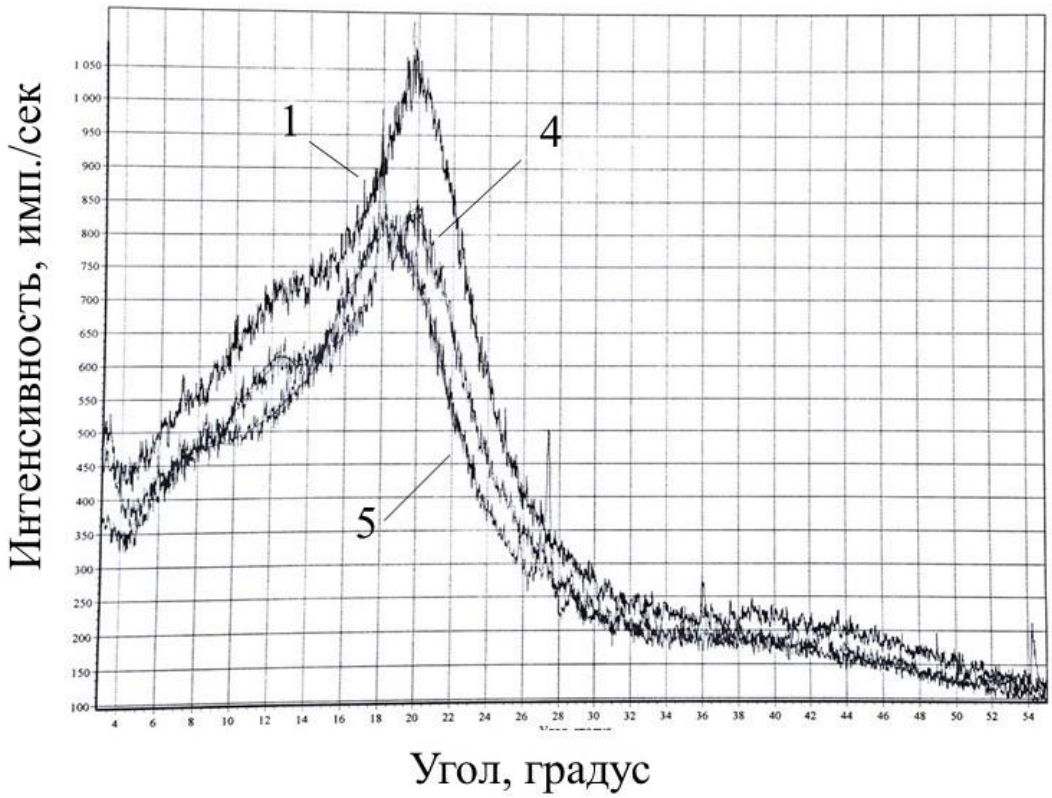


Рисунок 29. Дифрактограммы образцов полимочевины. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 3.

Приведенные результаты позволяют сформулировать следующую структурно-механическую картину путей химической и физико-химической модификации конструкционного поведения покрытий на основе полимочевины. Увеличение жесткости макромолекулярных цепей полиэфирного компонента рецептуры приводит к формированию структуры покрытия, содержащей большое количество крупных пор или дефектов, а увеличение гибкости макромолекул – к совершенствованию структуры материала. На примере использования ароматического и алифатического полиэфиров показано, что данные структурные трансформации определяют резкое изменение механических характеристик полимера, в частности, восьмикратное изменение модуля упругости. Наблюдаемая разница в механических показателях достаточна для того, чтобы, варьируя химическую природу полиэфира, создавать принципиально разные классы материалов – или каучуки, или пластики.

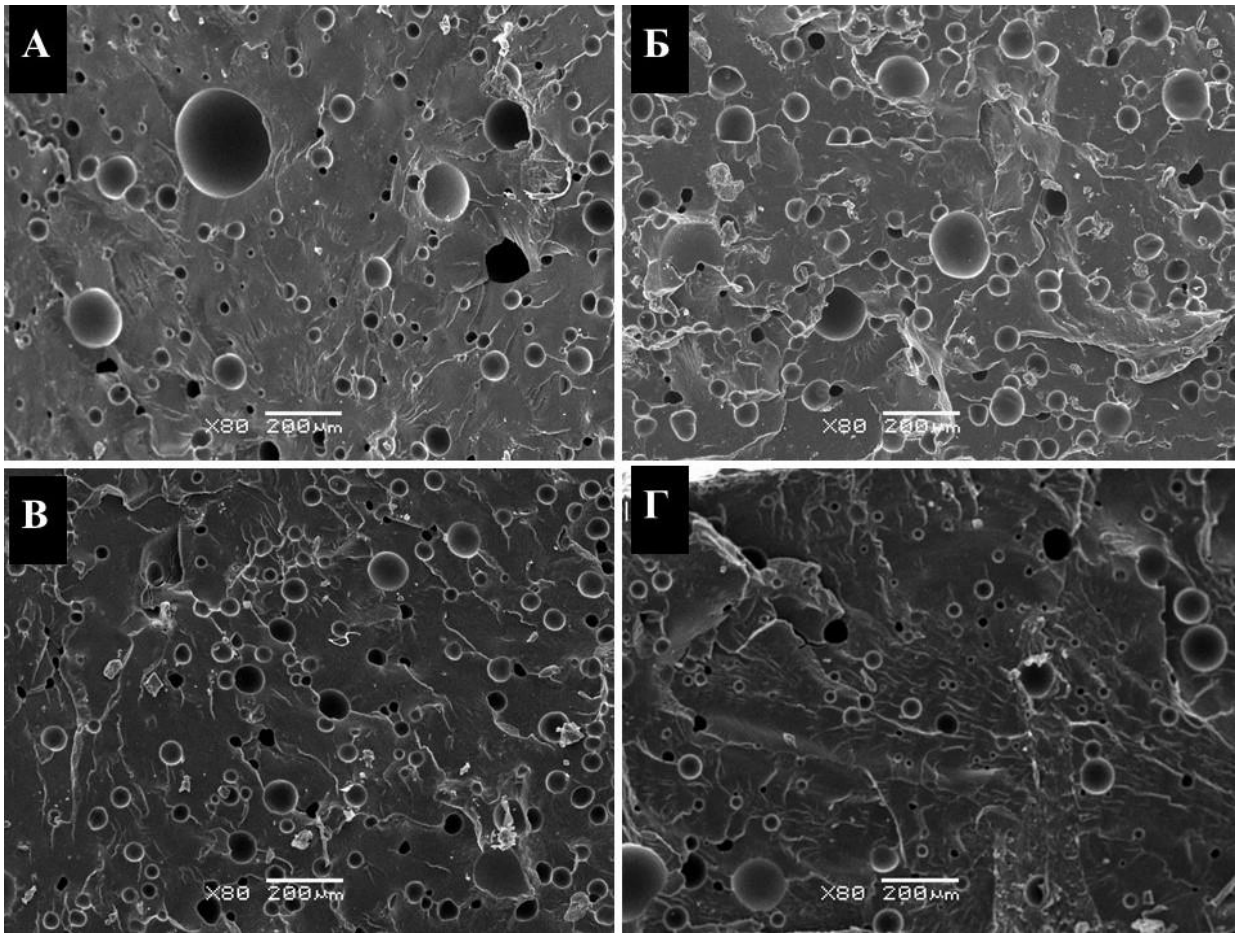


Рисунок 30. Электронные микрофотографии образцов ПМ-1 (А), ПМ-1, содержащих 1% ФП, (Б), ПМ-1, содержащих 1% ФП и 1% ПМС, (В) и ПМ-2 (Г).

Снижение дефектности структуры полимочевины, а, значит, увеличение механических показателей материала достигается за счет модификации полимера малыми (1 – 2 масс. %) добавками фторопласта. Можно предположить, что подобные небольшие включения модификатора по термодинамическим соображениям локализуются именно в крупных порах, «залечивая», тем самым, дефекты структуры. Это закономерно отражается на механических свойствах покрытия, приводя к заметному росту модуля упругости полимера (образцы 1, 2 и 4, табл. 3). Наибольший эффект наблюдается при использовании фторопласта совместно с пластификатором, роль которого играет диметилсилоксан. Применение этой модифицирующей системы приводит к более заметному повышению модуля упругости по сравнению с чистым фторопластом (образцы 2 – 4, табл. 3). По-

видимому, пластификатор, размягчая материал, обеспечивает большую эффективность «залечивания» дефектов структуры с участием ФП.

Как сказано в вводных комментариях к настоящему разделу, к ценным функциональным характеристикам полимочевиновых покрытий относят антифрикционные, антиобледенительные и гидрофобные свойства. Безусловно, этот набор эксплуатационных показателей определяется состоянием поверхности образцов. Хорошо известно, что модификация поверхности материала фторсодержащими полимерами сопровождается улучшением отмеченного комплекса параметров. Ниже приведены результаты исследования изменений поверхностных свойств полимочевины при ее объемной модификации фторопластом.

На рисунке 31 приведены результаты атомно-силовой микроскопии исходных образцов ПМ-1 на основе ароматического полиизоцианата и образцов, модифицированных фторопластом. Хорошо видно, что введение в полимер модифицирующей добавки приводит к заметному изменению рельефа поверхности покрытия. Подобные изменения связаны с появлением на поверхности модифицированного образца четко различимых включений, вызванных выходом в поверхностные слои частиц фторопласта.

Для изучения влияния объемной модификации полимочевины фторопластом на свойства поверхности полимеров были проведены исследования их гидрофобности. Показано, что угол смачивания для всех образцов серии ПМ-1 на основе ароматического полиэфира лежит в пределах 71 ± 1 град. Отметим, что для образцов серии ПМ-2 на основе алифатического полиэфира соответствующие величины составляют 54 ± 2 град.

Таким образом, введение в полимочевину фторопласта сопровождается выходом частиц модификатора на поверхность образцов. Однако дискретный характер указанного эффекта не приводит к изменению поверхностных свойств полимеров.

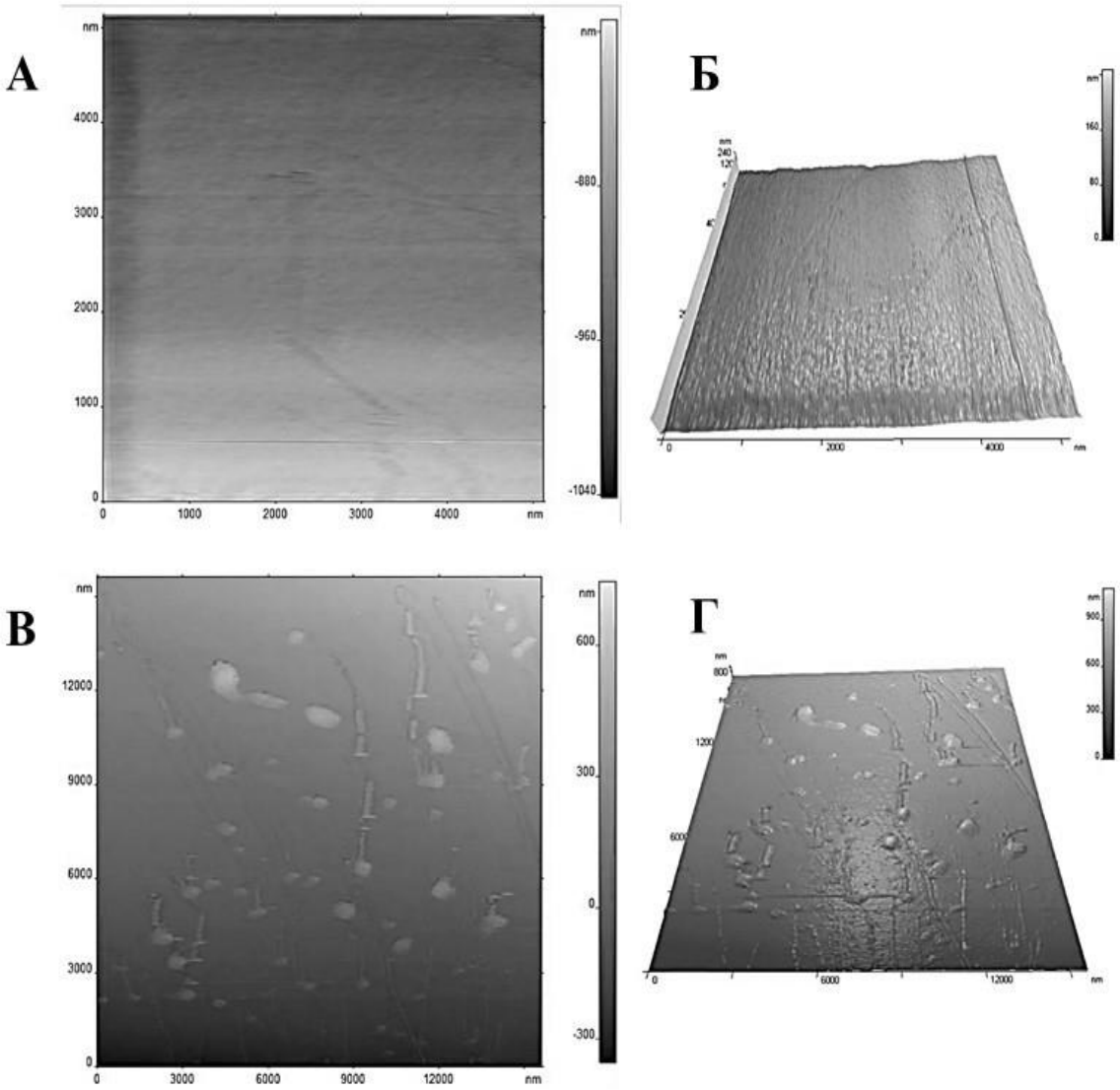


Рисунок 31. Атомно-силовые изображения поверхности образцов исходного ПМ-1 (А и Б) и ПМ-1, модифицированного 2% ФП (В и Г).

3.2. Покрытия на основе пенополиуретанов

Анализ массива литературных данных (Глава 1) позволяет сформулировать некоторые основные положения, подчеркивающие важность изучения современных пеноматериалов, в частности, пенополиуретанов.

Во-первых, процедура вспенивания твердых металлических, керамических и полимерных тел открывает широкие возможности для создания обширного ассортимента технических продуктов, а также для оптимизации и направленного формирования комплекса их эксплуатационных свойств. Использование соответствующих пен на основе металлов, керамики и полимеров позволяет значительно расширить доступный интервал плотностей материалов и изделий на их основе, а также интервалы их теплофизических и механических характеристик [14], [50], [51] (рис. 32), что, в свою очередь, открывает пути для производства широкого спектра материалов на основе выбранного органического или неорганического исходного вещества [52].

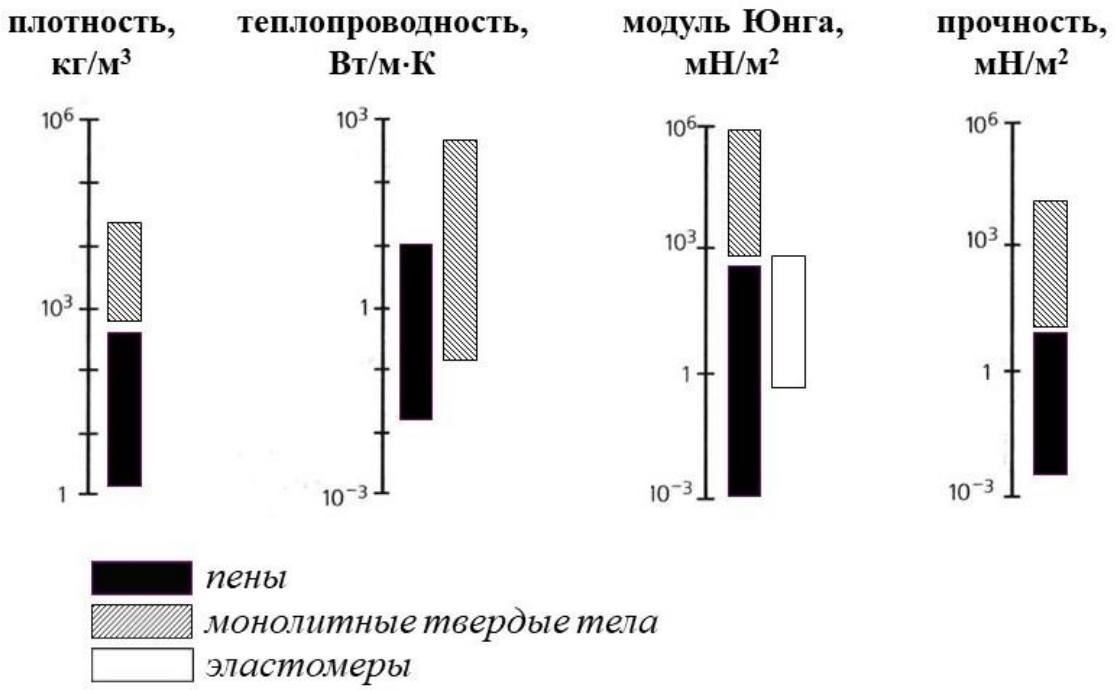


Рисунок 32. Схематическое изображение интервалов эксплуатационных характеристик монолитных твердых тел и пен на их основе.

Варьирование плотности пены и, как следствие, физико-механических характеристик материала определило решение многих насущных проблем современного материаловедения. Низкие плотности, характерные для вспененных

материалов, открыли дорогу к созданию легких и жестких конструкций, таких как сэндвич-панели [53]. Полимерные пены используют в качестве теплоизоляторов с коэффициентами теплопроводности, сопоставимыми с теплопроводностью воздуха. Кажущееся на первый взгляд негативным понижение прочностных показателей делает пены идеальным материалом для использования в качестве демпфирующих элементов конструкций, машин и аппаратов, вибро- и энергопоглощающих узлов, противоударных изделий т.д.

Во-вторых, среди общей иерархии вспененных материалов ведущие позиции занимают полимерные пены, среди которых одно из лидирующих мест принадлежит пенополиуретанам. Эта тенденция обусловлена тем, что в отличие от крупнотоннажных и широко используемых пен на основе полиолефинов, полистирола, поливинилхлорида, фенольных и эпоксидных смол для полиуретанов имеются практически неограниченные возможности направленного макромолекулярного дизайна за счет подбора сомономеров (полиолов и полиизоцианатов) с различной химической структурой, изменения их функциональности, соотношения и т.п. Иными словами, к полиуретанам в полной мере приложима парадигма «состав – структура – свойство».

В-третьих, для производства покрытий на основе реактопластов разработана наиболее перспективная в настоящий момент времени технология непрерывного напыления. В приложении к полиуретанам данное технологическое решение включает следующие основные стадии.

1. Подача би- или более функциональных реагентов, содержащих спиртовые группы (здесь и далее компонент А) и изоцианатные группы (здесь и далее компонент Б), в строго дозированной пропорции под давлением в смесительный узел распылителя.
2. Гомогенное смешение компонентов.
3. Выброс смеси на поверхность в виде аэрозольного факела.
4. Химическая реакция компонентов А и Б на поверхности с образованием полиуретана, которая протекает одновременно со вспениванием полимера.

Ключевым требованием для реализации этого процесса является одинаковая вязкость компонентов А и Б, что определяет высокие требования к составу промышленных рецептур.

Таким образом, приведенные тезисы диктуют пристальный интерес к производству покрытий на основе пенополиуретанов с использованием непрерывной технологии напыления. Несмотря на очевидные успехи, достигнутые в этом научно-технологическом направлении, дальнейшее продвижение в данной области требует решения ряда фундаментальных и прикладных проблем, среди которых в качестве первоочередных выделим следующие.

Первый круг задач связан с научным обоснованием существующих рецептур и их направленным варьированием с целью достижения более высоких эксплуатационных показателей пенополиуретановых покрытий. К подобным исследованиям следует отнести детальное изучение влияния химической структуры исходных компонентов и их соотношения в смеси, природы и эффективности вспенивающего агента, а также его концентрация в смеси на конечные потребительские свойства (теплопроводность и механические показатели) и характеристики покрытий (плотность и пористость) с учетом их стабильности в условиях долговременной эксплуатации. Здесь же необходим детальный анализ физико-механического поведения полимерных пен, представляющих собой сложно организованные структурные конструкции, с целью поиска общих закономерностей их механического отклика.

Второй, более продвинутый круг проблем включает изучение аспектов, направленных на разработку подходов, позволяющих расширить перспективы использования пенополиуретановых покрытий. К наиболее насущным их них отнесем учет условий напыления, в первую очередь, температуры окружающей среды, а также температуры обрабатываемой поверхности. Эти факторы практически не учитывается в импортных рецептурах, но являются критичными для большинства климатических зон нашей страны. Так, предлагаемые на рынке коммерческие составы (т.н. «летний» пенополиуретан) можно использовать при температуре поверхности не ниже 15°С, что в средней полосе России ограничивает рабочий сезон с мая по сентябрь. В связи с этим, одной из основных стратегических целей данного научно-технического направления является разработка рецептуры «зимнего» пенополиуретана, позволяющей формировать покрытия при температуре поверхности от 0 до 15°С, что обеспечивает практически круглогодичный рабочий цикл. Для успешного решения этой задачи требуется понимание кинетических и

теплофизических закономерности реакций полиприсоединения, протекающих в присутствии вспенивающих агентов и одновременно с вспениванием системы.

Отмеченные аспекты общей проблемы перспективного развития индустрии ППУ покрытий рассмотрены в данной главе диссертационной работы.

3.2.1. Физико-механические свойства покрытий на основе пенополиуретанов[1]

Как отмечено в вводной части к настоящей главе, основное требование к пенополиуретанам связано с оптимальной комбинацией теплопроводности и механических свойств материала. Кроме данной ключевой задачи, требуется изучение стабильности пенополиуретановых пен, а именно закономерностей усадочных явлений в процессе напыления и последующей эксплуатации изделий. Немаловажно и решение проблемы повышения экологической чистоты производства путем отказа от содержащих фреон вспенивающих систем и их замены на альтернативные и экологически безопасные аналоги. Данная глава диссертационной работы посвящена решению поставленных задач в рамках корреляции «***состав – структура – свойство***».

Варьирование ***состава*** композиции осуществляли за счет изменения изоцианатного индекса (соотношение компонентов А и Б рецептуры), а также химической природы и концентрации вспенивающего агента.

Химическую структуру полимера модифицировали направленным подбором сомономеров (полиэфира и полиизоцианата) с различной химической структурой и функциональностью, а ***физическую структуру***, макроскопическим выражением которой является плотность (пористость) образцов, - концентрацией вспенивающей системы.

При одинаковой химической структуре (образцы ППУ-1 и ППУ-2, табл. 4) ***и при одинаковом изоцианатном индексе*** [I] = 1.07 влияние природы и концентрации вспенивающей системы на физические и механические свойства

[1] При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация автора:
[167] Аржаков М.С., Яковлев П.П., Лопаткин А.И. Исследование влияния состава смеси полиизоцианат - полиэфир - вспенивающий агент на свойства пенополиуретанов // Деформация и разрушение материалов. – 2019. – Т. 9. – С. 32 – 35. DOI: 10.31044/1814-4632-2019-9-32-35.
Переводная версия: Arzhakov M.S., Yakovlev P.P., Lopatkin A.I. Effect of the composition of a polyisocyanate-polyester-foaming agent on the properties of polyurethane foams. // Russian Metallurgy (Metally). – 2020. – Т. 4. – С. 441 – 444. DOI: 10.1134/S0036029520040035.
.

пенополиуретанов, а также на их деформационное поведение приведено на рис. 33 и в табл. 4.

Для серии ППУ-1 (вспенивающий агент фреон/вода) уменьшение плотности, т.е. рост пористости, вызванное увеличением концентрации вспенивателя, приводит к уменьшению коэффициента теплопроводности с 0,0310 до 0,0234 Вт/(м·К). Для серии ППУ-2 (вспенивающий агент – метилаль/вода) влияние плотности на теплопроводность незначительно (табл. 4). Наблюдаемый эффект следует связать с тем, что закрытые ячейки пористой структуры образцов серии ППУ-1 заполнены газообразным фреоном, который характеризуется чрезвычайно низким коэффициентом теплопроводности (0,017 Вт/(м·К)). Для образцов серии ППУ-2 ячейки заполняет газообразный метилаль с коэффициентом теплопроводности, равным 0,0237 Вт/(м·К).

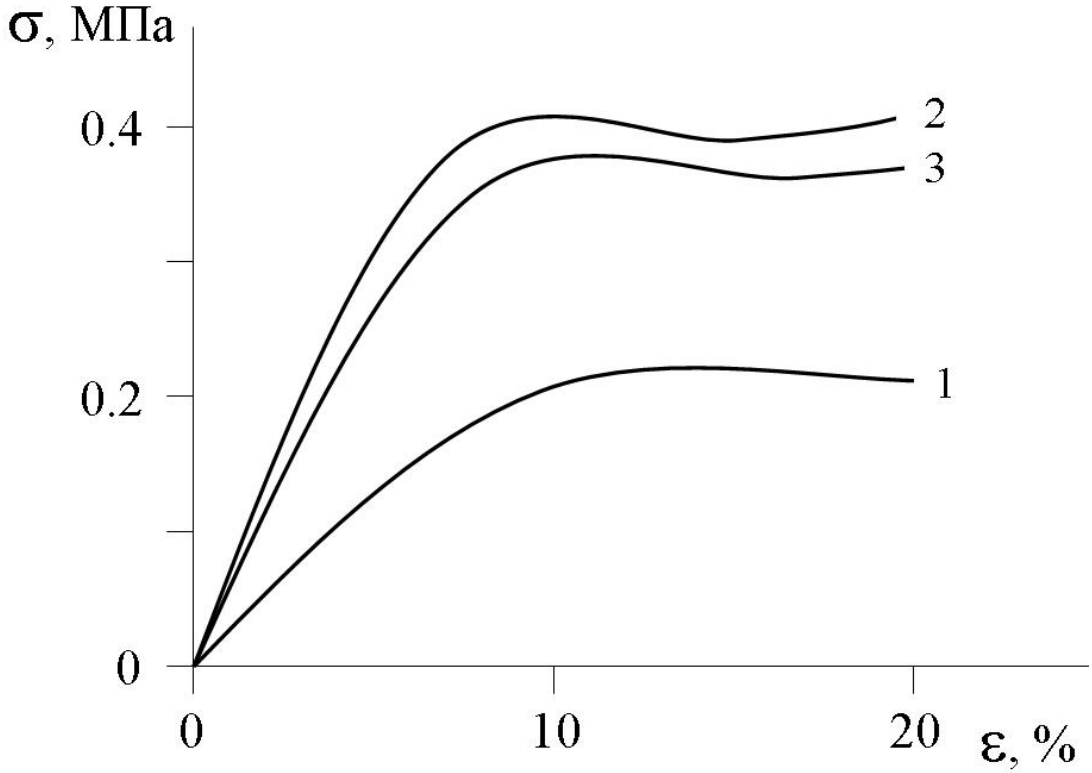


Рисунок 33. Деформационные кривые образцов ППУ-1 (плотность 30 (1) и 60 (2) кг/м^3) и ППУ-2 (плотность 60 кг/м^3) (3). Одноосное сжатие при 20°С со скоростью 10^{-3} с$^{-1}$.

Таблица 4.

Характеристики образцов пенополиуретанов на основе рецептур с изоцианатным индексом [I] = 1.07.

Характеристика	**Серия ППУ-1**		**Серия ППУ-2**	
Плотность, кг/м^3	30	60	30	60
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0.0234	0.0310	0.0296	0.0300
Прочность на сжатие, МПа	0.156	0.350	0.168	0.356
E_0, МПа	2.75±0.5	7.5±0.7	–	6.0±0.7
$\sigma_{вэ}$, МПа	0.22±0.02	0.40±0.02	–	0.36±0.01
$\varepsilon_{вэ}$, %	13±2	10±2	–	12±2
Твердость по Шору (А)	31	53	27	46

При увеличении плотности образцов серии ППУ-1 от 30 до 60 кг/м^3 наблюдается двукратное увеличение прочности на сжатие, напряжения предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ и твердости по Шору, а также практически трехкратное увеличение модуля упругости E_0 при незначительном снижении деформации предела вынужденной эластичности $\varepsilon_{вэ}$ (рис. 33, табл. 4). Образцы серий ППУ-1 и ППУ-2 с одинаковой плотностью, равной 60 кг/м^3, имеют сопоставимые механические свойства.

Следовательно, при заданном изоцианатном индексе, т.е. при заданном соотношении мономеров в исходной реакционной системе, эксплуатационные параметры ППУ поддаются эффективному контролю подбором вспенивающей системы. При этом теплопроводность определяется, в основном, природой данной системы, а механические свойства – концентрацией вспенивающего агента.

Особое внимание уделим результатам по замене фреона как вспенивающего агента на метилаль. Согласно современным экологическим требованиям, применение фреонов или вспенивающих систем на их основе крайне нежелательно, что диктует необходимость замены данных реагентов на более экологически чистые аналоги. Одним из кандидатов на роль безопасного вспенивателя является метилаль. При этом в литературе отмечают негативное влияние метилаля на физико-механические свойства конечного ППУ. Однако работы по применению метилаля носят фрагментарный характер и не позволяют сформулировать четкое представление о возможности внедрения данного соединения в индустрию

полимерных пен. В данном исследовании показано, что замена фреона на метилаль (переход от серии ППУ-1 к серии ППУ-2 с плотностями 60 кг/м^3) приводит лишь к незначительному снижению модуля упругости E_0, предела вынужденной эластичности $\sigma_{вэ}$ и твердости пены, сопоставимому с точность определения данных характеристик, оставляя вполне удовлетворительными величины коэффициента теплопроводности (таблица 3). Эти результаты могут служить обоснованием для дальнейшего использования метилаля в качестве перспективного экономически выгодного и экологически безопасного ингредиента рецептуры.

При фиксированном содержании вспенивающего агента изменение изоцианатного индекса позволяет варьировать плотность свежеприготовленных образцов пенополиуретана в пределах от ~ 30 до ~ 130 кг/м^3 (рис. 34, кривая *2*). Минимальная плотность материала достигается при величинах изоцианатного индеса [I], лежащих в интервале 1,0 – 1,05. Отклонение от этих значений в большую или меньшую сторону сопровождается заметным увеличением плотности пены.

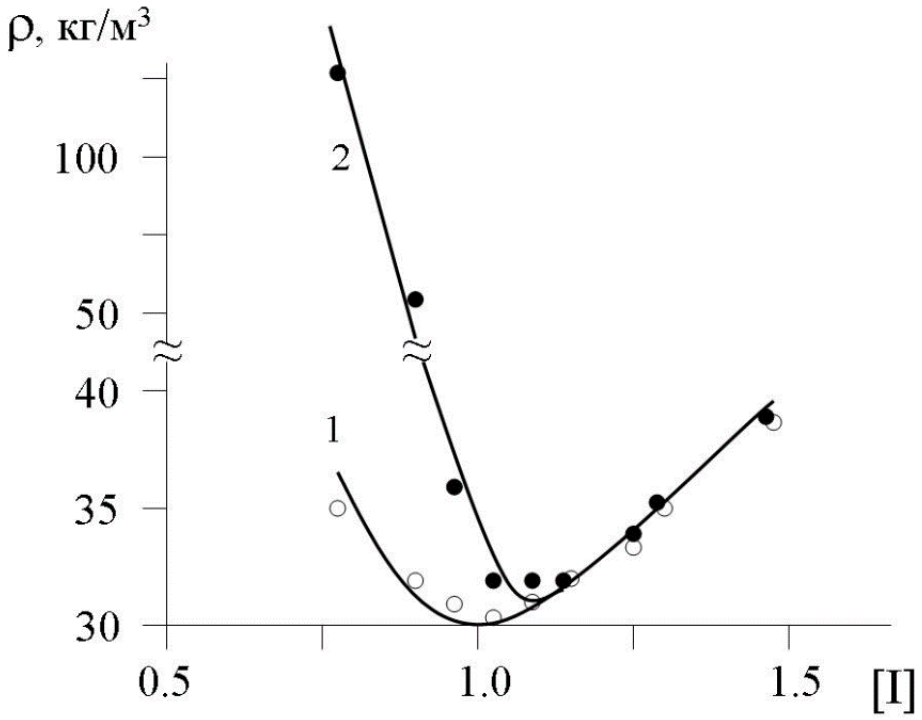


Рисунок 34. Зависимость плотности образцов серии ППУ-1 от изоцианатного индекса: 1 – плотность через 15 мин после приготовления; 2 – плотность после старения при 45 °С в течение 18 ч.

При этом возникает вопрос о стабильность достигнутых характеристик (размеров, пористости и плотности, а значит, и физико-механических характеристик изделия) при долговременной эксплуатации материала или в условиях физического старения. Для изучения этого аспекта исследовали термостимулированную усадку образцов пенополиуретана при 45°С.

Подобная процедура обработки свежеприготовленной полимерной пены сопровождается значительной усадкой покрытия, что выражается, в общем случае, в заметном уменьшении плотности изделий (рис. 34, переход от кривой *2* к кривой *1*). Подчеркнем, однако, что отмеченная тенденция характерна для образцов с изоцианатным индексом [I] < 1, тогда термическая обработка образцов с [I] > 1 не приводит к изменению плотности пен.

Полученные данные по влиянию изоцианатного индекса на усадку полиуретановых пен суммированы на рис. 35, где сопоставлены зависимости плотности «состаренных» образцов (кривая *1*) и их усадки (кривая *2*) от величины [I]. Хорошо видно, что при [I] < 1 избыток компонента А (полиэфиры и полиолы) приводит к формированию пен, характеризующихся высокими (до 78%) значениями усадки.

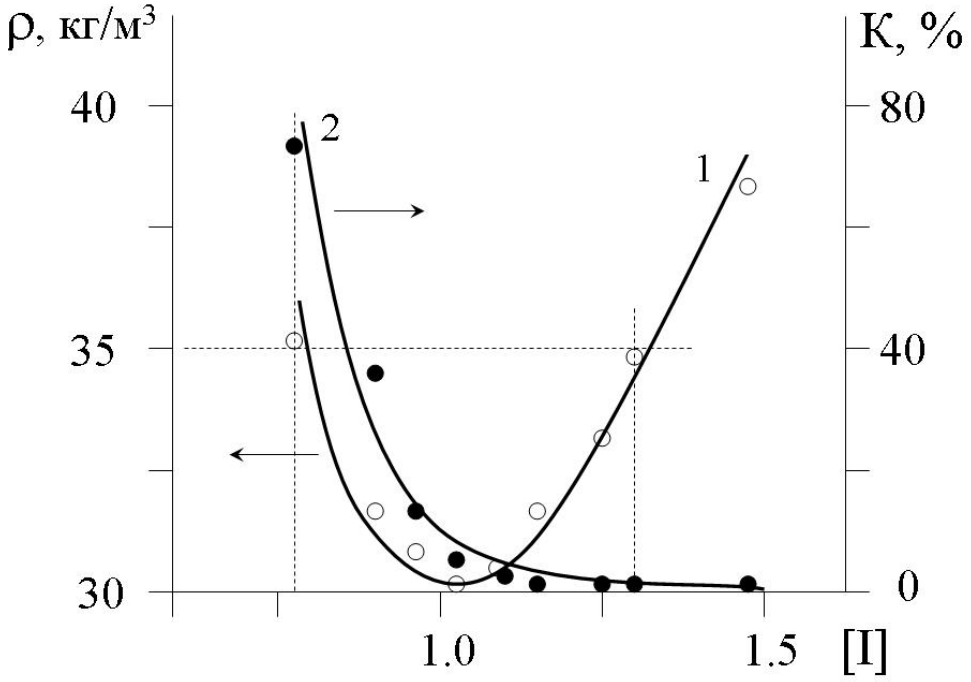


Рисунок 35. Зависимости плотности образцов серии ППУ-1 (1) и их усадки при 45°С (2) от изоцианатного индекса.

Формустойчивый, безусадочный материал может быть получен только при [I] > 1, что свидетельствует о стабилизирующей роли избытка диизоцианатного компонента Б.

Иными словами, варьирование изоцианатного индекса позволяет получать пены с одинаковой плотностью, например, 35 кг/м^3 (рис. 35), но с различными значениями последующей термоусадки, что расширяет область применения данных материалов.

Величина усадки определяется не только содержанием компонента А в рецептуре, но и его химической природой – замена ароматического бифункционального полиэфира (серия ППУ-1) на алифатический полиэфир с функциональностью 2.3 (серия ППУ-3) сопровождается снижением усадочных эффектов (рис. 36).

Таким образом, эффективное регулирование эксплуатационных характеристик покрытий на основе ППУ достигается за счет комбинации химической структуры и природы исходных реагентов и вспенивающей системы, соотношения компонентов и концентрации вспенивателя. Направленный контроль данных факторов позволяет получить материалы в диапазоне от стабильных, безусадочных образцов ППУ с теплопроводностью, сопоставимой с теплопроводностью воздуха, до образцов, характеризующихся практически полной усадкой при прогреве до умеренных температур.

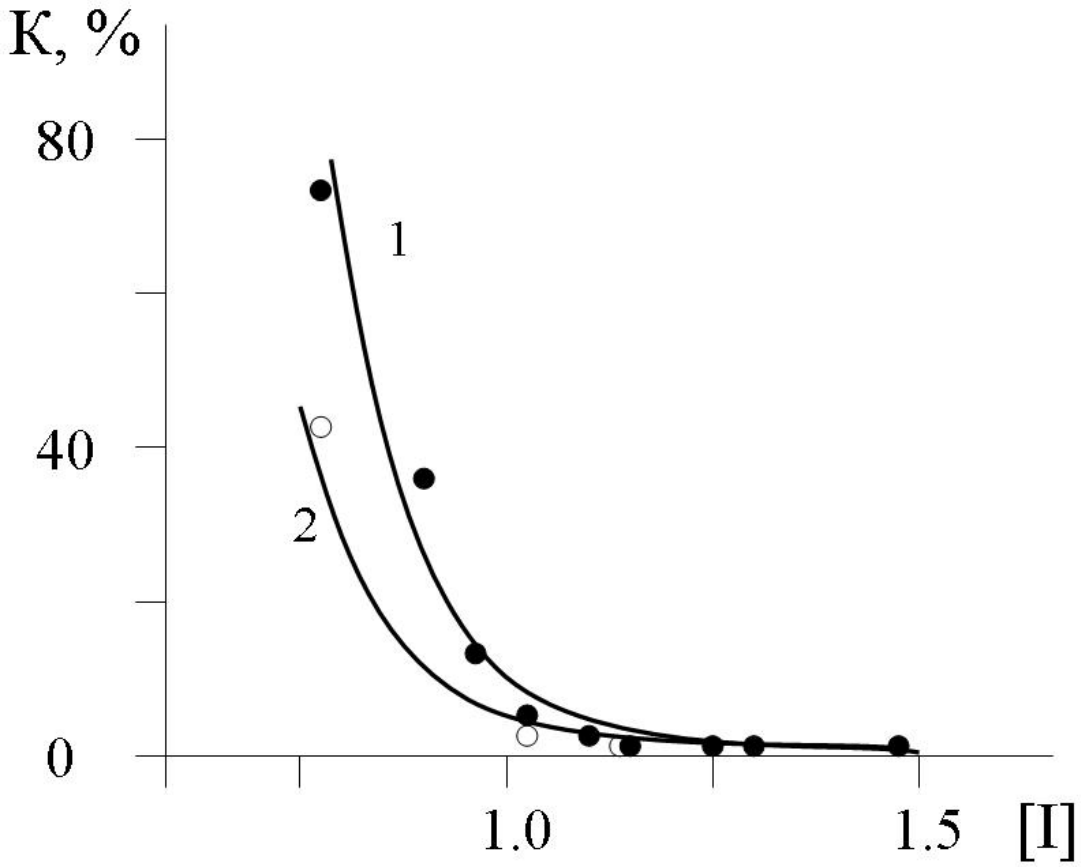


Рисунок 36. Зависимость усадки образцов серий ППУ-1 (1) и ППУ-3 (2) от изоцианатного индекса.

3.2.2. Унифицированный характер деформационного поведения полимерных пен[1]

Согласно устоявшимся представлениям, механика монолитных и вспененных пластиков имеет ряд существенных отличий. Для последних механический отклик определяется не только и не столько свойствами и молекулярной и надмолекулярной структурой полимера, а морфологией и параметрами пористой (ячеистой) структуры, зависящими от выбранной рецептуры, механизма вспенивания, технологии производства и т.д. Многообразие структурной организации полимерных пен диктует многообразие их деформационного поведения, что значительно затрудняет решение насущной задачи, связанной с поиском общих

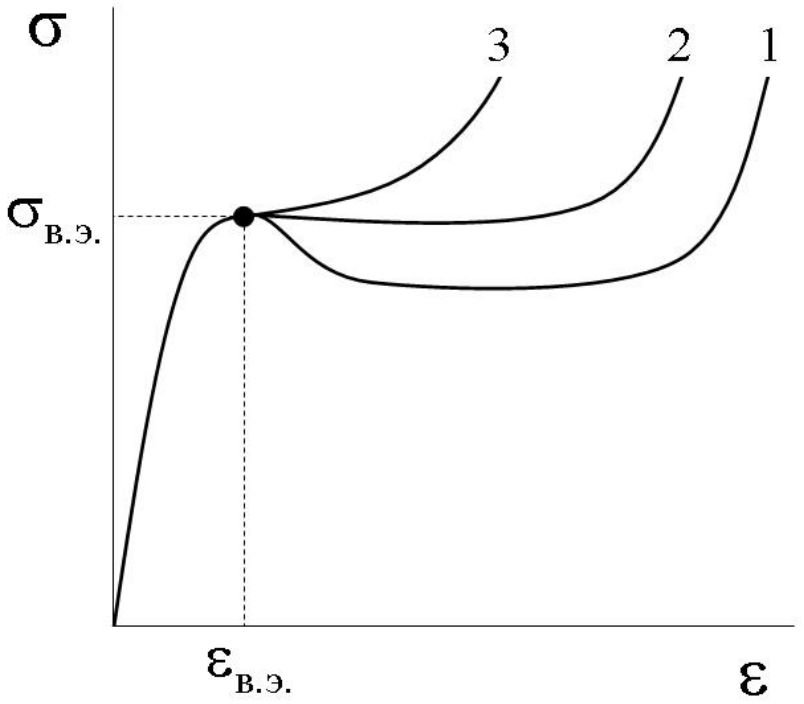
[1] При подготовке данного раздела диссертации использована следующая публикация автора:
[168] Аржаков М.С., Яковлев П.П., Лопаткин А.И. Универсальный характер деформационного поведения полимерных пен. Деформация и разрушение материалов. 2020. т. 7. с. 16 – 20.

структурно-механических закономерностей, характерных для данного класса материалов. Один из вариантов решения этой задачи, связанной с унификацией основных закономерностей деформационного поведения вспененных материалов, приведен ниже.

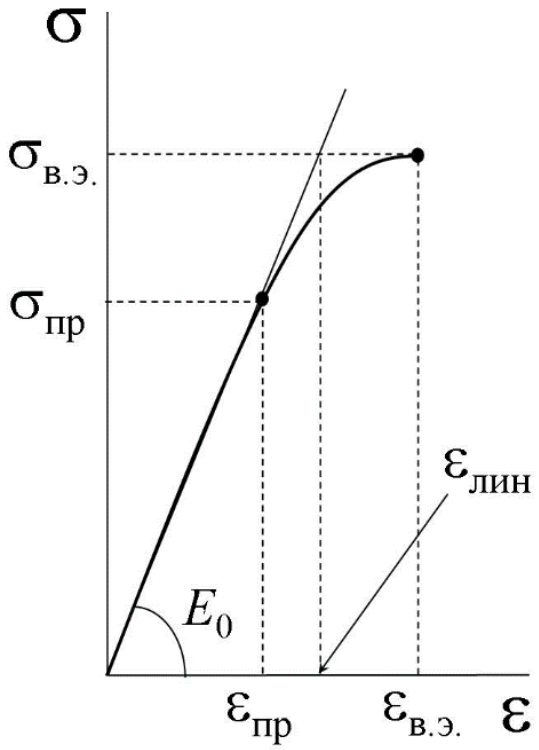
Определим вначале интересующие потребителя деформационные интервалы надежной эксплуатации полимерных пен и механические характеристики, описывающие отклик материала на внешнее силовое воздействие в пределах указанных интервалов.

В координатах «напряжение σ – деформация ε» для одноосного сжатия пластичных полимерных пен характерны все возможные типы макроскопического деформационного отклика (рис. 37А), а именно деформационные кривые с пиком перенапряжения (кривая 1), с выходом на плато (кривая 2) и с перегибом (кривая 3). Характеристической точкой деформационной кривой является предел текучести материала или в полимерной терминологии предел вынужденной эластичности с координатами $\sigma_{в.э.}$ и $\varepsilon_{в.э.}$.

Для интерпретации наблюдаемой картины привлечем современные представления о структуре полимерных пен, основанные на понятии «газовый структурный элемент» (ГСЭ).



А



Б

Рисунок 37. Типичные деформационные кривые пластичных полимерных пен (А) и типичная деформационная кривая при деформациях $\varepsilon \leq \varepsilon_{в.э.}$ (Б). Пояснения в тексте.

Газовый структурный элемент представляет собой элементарную заполненную газом ячейку, ограниченную полимерными стенками. Система взаимопроникающих ячеек формирует пены открытоячеистого типа, а дисперсия дискретных пор – закрытоячеистые пены. Трехмерная последовательность ГСЭ формирует макроструктуру пены, причем непрерывная полимерная фаза образует газонаполненный каркас материала. Базовыми элементами ячеистого (сотового) каркаса являются плоские стенки, стержнеобразные тяжи, ребра и узлы. Макроскопическим статистическим параметром вспененного материала является его плотность, пропорциональная пористости пены и характеризующая соотношение газовой и твердой фаз.

На начальном участке кривой при $\varepsilon \leq \varepsilon_{в.э.}$ (рис. 37А) в образце развивается сложнонапряженное состояние, обусловленное суперпозицией деформаций растяжения, сжатия, изгиба и сдвига стенок и ребер полимерного каркаса. При достижении напряжения $\sigma_{в.э.}$ во вспененном полимере проявляется

макроскопическая пластическая деформация, сопровождающаяся потерей устойчивости каркаса за счет необратимого деформирования и/или разрушения несущих тяжей и узлов ячеистой структуры. Дальнейшая деформация сопровождается уплотнением пены, в результате чего на конечном участке деформационной кривой наблюдается заметный рост производной $d\sigma/d\varepsilon$.

Приведенная структурно-механическая картина деформации полимерных пен позволяет заключить, что безопасная эксплуатация данных материалов и изделий ограничена интервалом деформаций $\varepsilon \leq \varepsilon_{в.э.}$. При превышении этого предела происходит необратимое разрушение исходной ячеистой структуры, сопровождающееся потерей стабильности механических параметров материала и устойчивости формы изделия. В монолитных пластиках при достижении деформации $\varepsilon_{в.э.}$ аналогичные эффекты наблюдаются вследствие локализации деформации в «шейке» или полосах сдвига. В связи с этим, в инженерной практике предел текучести или предел вынужденной эластичности трактуют как предел прочности пластиков, несмотря на то, что макроскопического разрушения образца не наблюдается.

Область безопасных деформаций, не превышающих величину $\varepsilon_{в.э.}$, характеризуется напряжением $\sigma_{пр}$ и деформацией $\varepsilon_{пр}$ предела упругости или предела пропорциональности (рис. 25Б). Ниже данного предела линейный рост напряжения по мере увеличения деформации описывают модулем упругости E_0. При деформациях $\varepsilon > \varepsilon_{пр}$ наблюдается отклонение от линейности, и при достижении напряжения $\sigma_{в.э.}$ в образце развивается макроскопическая пластичность. В случае линейного отклика материала при достижении напряжении $\sigma = \sigma_{в.э.}$ деформации составляла бы величину $\varepsilon_{лин}$.

Для монолитных полимерных пластиков профиль деформационных кривых и механические параметры материала (E_0, $\sigma_{в.э.}$, $\varepsilon_{в.э.}$, $\sigma_{пр}$, $\varepsilon_{пр}$, $\varepsilon_{лин}$) определяются различными факторами, среди которых основными являются следующие:

- химическая и надмолекулярная структура полимера;
- его фазовое (аморфное или кристаллическое) состояние;
- температура $T_{деф}$ и скорость $V_{деф}$ деформирования.

Для полимерных пен наряду с отмеченными факторами необходимо принимать во внимание

- плотность пены *d*;
- состав газовой фазы;
- соотношение открытых и закрытых ячеек;
- технология получения пены (напыление, экструзия, литье и пр.);

При равных условиях более тонкие эффекты связаны с размером и формой ячеек, их распределением в объеме образца и пр.

Для детального изучения влияния указанных факторов на механические свойства полимерных пен и их деформационное поведение в работе предпринят анализ массива наших собственных и литературных данных, включающего более 100 независимых экспериментальных результатов для следующих серий вспененных пластиков.

- **ППУ-1** – **ППУ-3**, полученных методом напыления (см. раздел 3.1), с плотностями 30, 45 и 60 кг/м^3;
- **ППУ-4** (торговая марка PMDI, производство Kansas City Plant, США) с плотностями 160, 320, 480, 640 и 800 кг/м^3 и **ППУ-5** (торговая марка TufFoam, производство Kansas City Plant, США) с плотностями 560 и 1040 кг/м^3 на основе полиметилендиизоцианата, полученных методом напыления [158];
- литьевой и экструзионный пенополивинилхлорид (**ППВХ**) с плотностями 60 и 80 кг/м^3 [159];
- экструзионный пенополистирол (**ППС**) с плотностями 22, 27, 32, 39, 62, 79 и 105 кг/м^3 [159];
- экструзионный пенополиэтилен (**ППЭ**) с плотностями 35, 53, 88 и 109 кг/м^3 [159].

Механические испытания включали одноосное сжатие образцов при температурах –54, 20 и 74°C со скоростями 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2} и 1 с$^{-1}$.

При одинаковых значениях плотности, температуры и скорости одноосного сжатия деформационное поведение пен в значительной степени определяется химической структурой полимера (рис. 38).

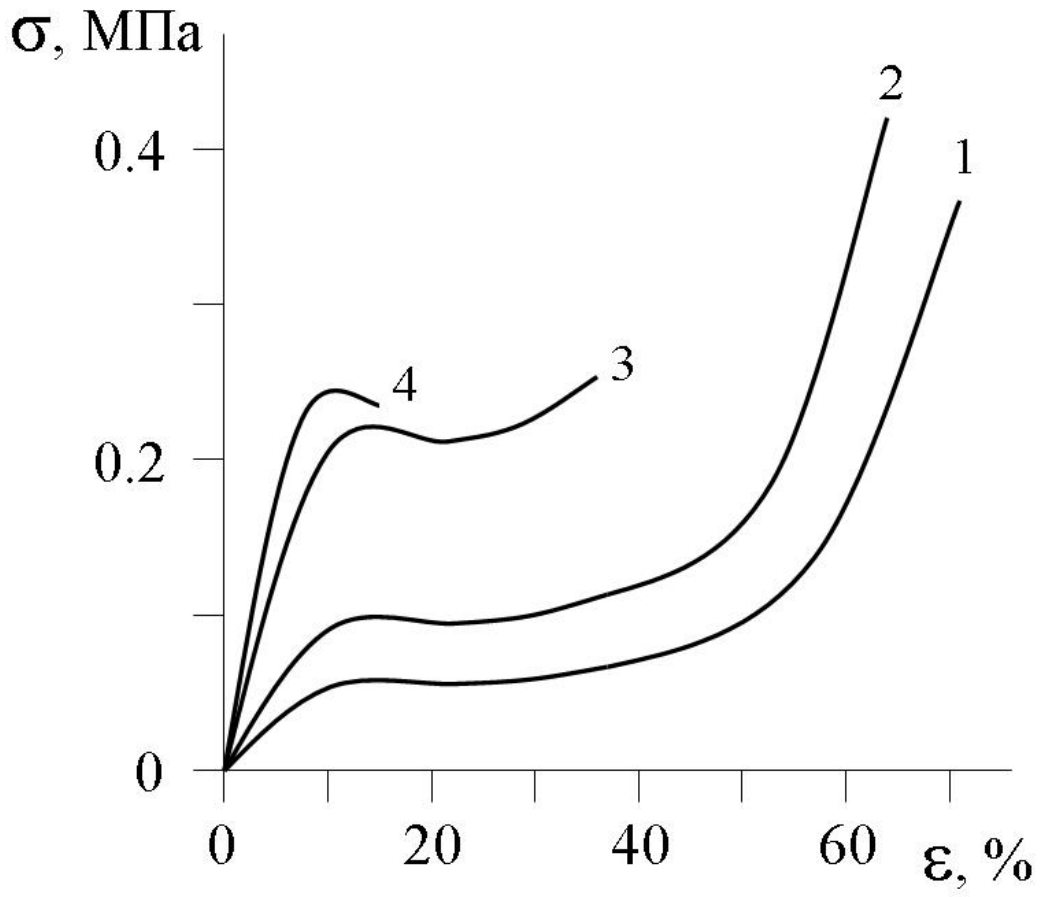


Рисунок 38. Деформационные кривые образцов ППЭ (1), ППВХ (2), ППУ-1 (3) и ППС (4). Плотность пены: 30 – 32 кг/м^3. Одноосное сжатие при 20°С со скоростью 10^{-3} с$^{-1}$.

Для полимерных пен с одинаковой химической структурой, деформированных в одинаковых условиях, увеличение плотности сопровождается заметным ростом их механических характеристик. Так, для образцов ППУ-1 увеличение плотности от 30 до 60 кг\м^3 приводит к практически двукратному увеличению модуля упругости E_0 и напряжения предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ (рис. 33, кривые 1 и 2 соответственно).

Анализ деформационного поведения полимерных пен различной химической природы показал, что в двойных логарифмических координатах наблюдается

линейный рост $\sigma_{в.э.}$ по мере увеличения плотности d с коэффициентом $d \lg \sigma_{в.э.} / d \lg d \sim 1.5$ [МПа · м^3 · кг$^{-1}$] (рис. 39).

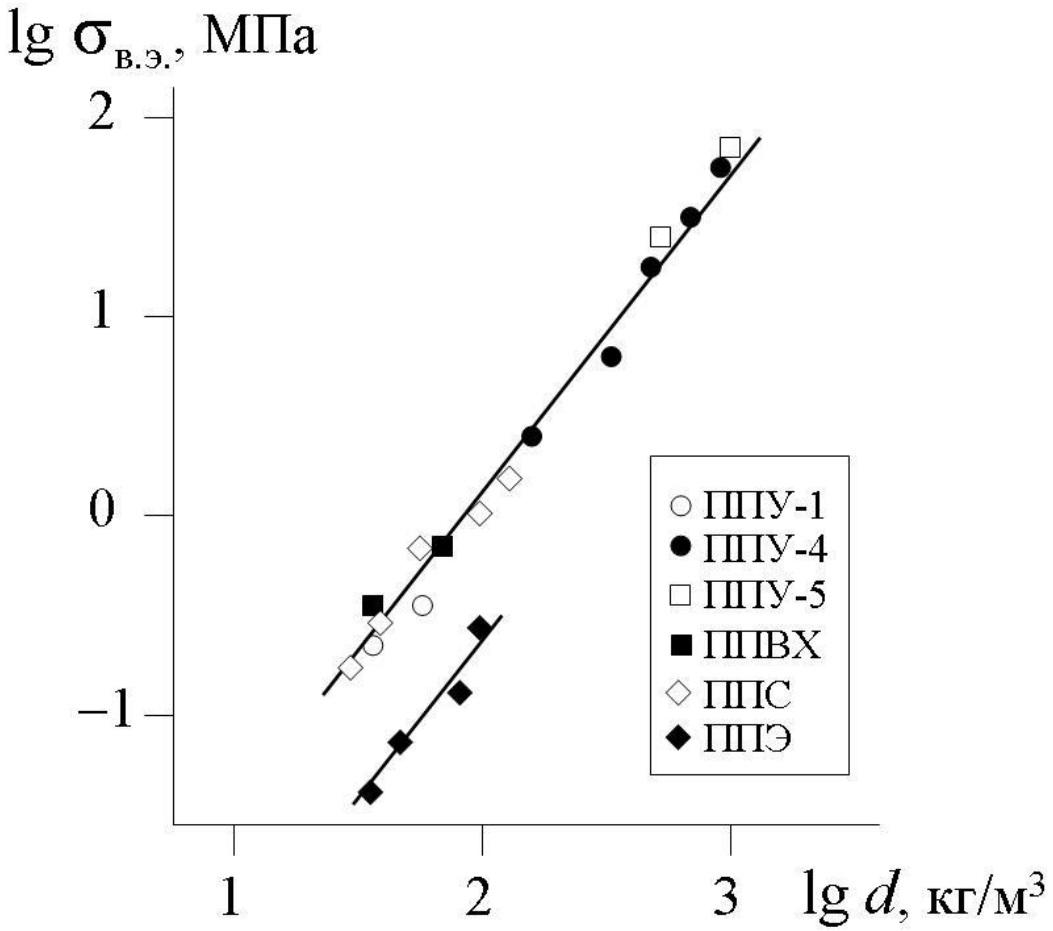


Рисунок 39. Зависимость напряжения предела вынужденной эластичности $\sigma_{в.э.}$ от плотности полимерной пены d. Одноосное сжатие при 20°С со скоростью 10^{-3} с$^{-1}$.

В отличие от низкомолекулярных неорганических ячеистых материалов, например, пористых стекол, бетона и керамики, в ряде случаев физико-механическое поведение полимерных пен зависит от состава газовой фазы, который определяется природой вспенивающего агента. Этот эффект наиболее ярко выражен для закрытопористых пен, на свойства которых существенное влияние оказывает давление газа в замкнутой ячейке. Однако для образцов пенополиуретана одинаковой плотности при замене вспенивающей системы фреон/вода (серия ППУ-1) на систему метилаль/вода (серия ППУ-2) фиксируется лишь незначительное

снижение механических параметров материала (рис. 33, кривые 2 и 3 соответственно).

Согласно литературным данным, увеличение доли открытых ячеек приводит к снижению механических характеристик пены и переходу от пластичности к высокоэластической, каучукоподобной деформации. Здесь, однако, остается не вполне понятной корректность причинно-следственной связи, а именно – эластичность пены возрастает по мере увеличения доли открытых ячеек или доля открытопористой структуры обусловлена изначально более высокой эластичностью полимера.

Влияние температуры на деформационное поведение полимерных пен показано на рис. 40 на примере образцов серии ППУ-4. В целом, как и для монолитных, невспененных пластиков, для полимерных пен характерно антибатное влияние температуры $T_{деф}$ и скорости $V_{деф}$ деформирования на механические свойства материала. При фиксированной $V_{деф}$ увеличение $T_{деф}$ сопровождается линейным снижением E_0 и $\sigma_{в.э.}$ и ростом $\varepsilon_{в.э.}$. При фиксированной $T_{деф}$ аналогичный эффект наблюдается при уменьшении $V_{деф}$.

Таким образом, описание деформации пластичных полимерных пен требует учета как общих факторов, характерных для монолитных пластиков, (химическая структура, температура и скорость деформирования), так и структурных характеристик, специфичных для вспененных полимеров, в первую очередь, их плотности.

В работах [160-164] для унификации деформационного поведения монолитных пластиков предложена процедура, включающая нормировку текущего напряжения σ на величину $\sigma_{в.э.}$, текущей деформации ε на величину $\varepsilon_{в.э.}$ и перестроение экспериментальных деформационных кривых $\sigma = f(\varepsilon)$ в приведенных безразмерных координатах $\frac{\sigma}{\sigma_{в.э.}} = f\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{в.э.}}\right)$.

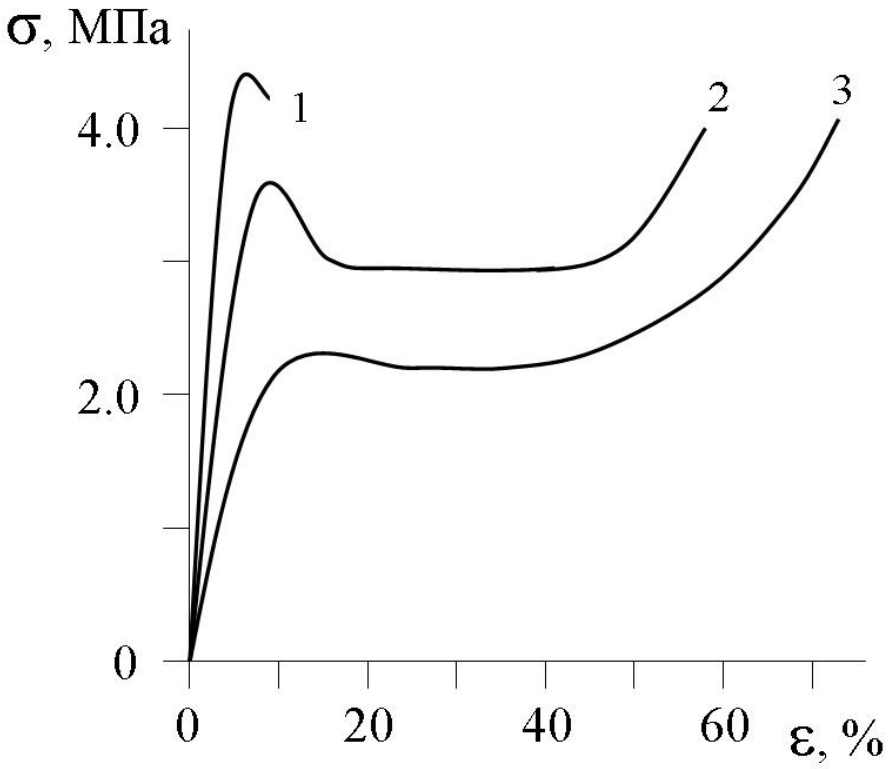


Рисунок 40. Деформационные кривые образцов ППУ-4 (плотность 160 кг/м^3). Одноосное сжатие при –54 (1), 20 (3) и 74°C (3) со скоростью 10^{-2} с$^{-1}$.

Применение этого подхода позволило

1. свести экспериментальные деформационные кривые, полученные для полимерных пен, в единую, унифицированную кривую (рис. 41);
2. установить универсальную взаимосвязь между основными механическими характеристиками вспененных материалов (E_0, $\sigma_{в.э.}$, $\varepsilon_{в.э.}$, $\sigma_{пр}$, $\varepsilon_{пр}$, $\varepsilon_{лин}$, рис. 37Б), описываемую соотношениями (1 – 3), табл. 4) независимо от
    - химической структуры полимера;
    - фазового состояния материала;
    - плотности пены;
    - природы вспенивающего агента;
    - технологии получения пены;
    - температурно-скоростного режима деформирования.

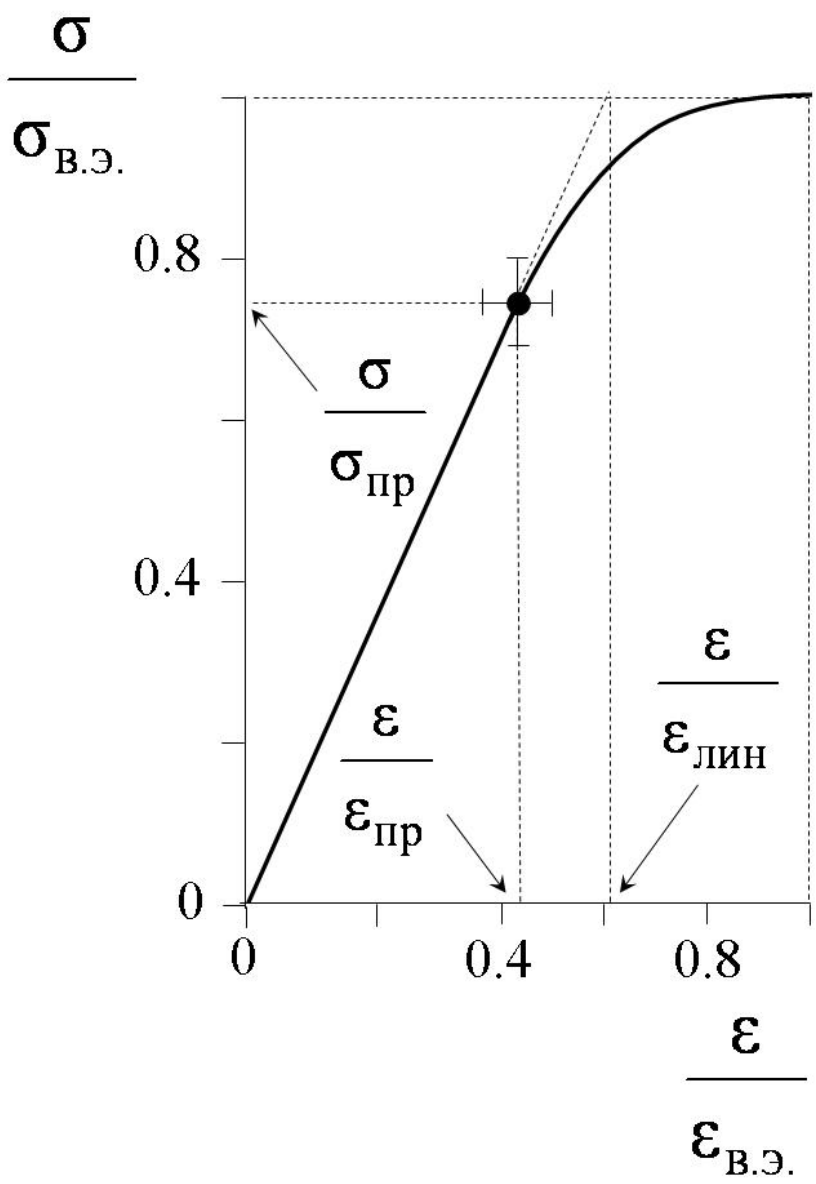


Рисунок 41. Унифицированная деформационная кривая для полимерных пен.

Отметим, что универсальные соотношения, полученные для полимерных пен, количественно соответствуют соотношениям, характерным для деформации монолитных пластиков, а также для результатов компьютерного моделирования деформации сдвига модельных пластичных систем [165] (табл. 5). Полученные соотношения также выполняются для низкомолекулярных пластичных тел таких, как металлы, а также органические, неорганические и металлические стекла [163]. Исключение составляют кристаллизующиеся полимеры, сложные сплавы, смеси и композиты, претерпевающие фазовые и полиморфные превращения в процессе деформирования.

Таблица 5.
Унифицированные соотношения механических параметров для различных полимерных систем

Соотношение механических параметров	Полимерная пена	Монолитный пластик [163]	Компьютерное моделирование [165]
1. $\frac{\sigma_{пр}}{\sigma_{в.э.}}$	0.75 ± 0.05	0.80 ± 0.05	0.67
2. $\frac{\varepsilon_{пр}}{\varepsilon_{в.э.}}$	0.45 ± 0.05	0.50 ± 0.05	0.46
3. $\frac{\varepsilon_{в.э.}}{\varepsilon_{лин}}$	1.55 ± 0.15	1.60 ± 0.1	1.38

Обратим особое внимание на соотношение (3) (табл. 5), устанавливающее универсальную взаимосвязь между величинами $\varepsilon_{в.э.}$ и $\varepsilon_{лин}$:

$$\frac{\varepsilon_{в.э}}{\varepsilon_{лин}} = \text{const}.$$

Постоянство данного отношения означает, что макроскопическая пластичность материала развивается при отклонении текущей деформации от линейности в 1.55 ± 0.15 раза.

Перепишем указанное соотношение следующим образом:

$$\frac{\varepsilon_{в.э}}{\varepsilon_{лин}} = \frac{\sigma_{в.э.}}{\varepsilon_{лин}} \frac{\varepsilon_{в.э}}{\sigma_{в.э.}} = E_0 \frac{\varepsilon_{в.э}}{\sigma_{в.э.}} = \text{const}.$$

Такая запись свидетельствует об универсальной взаимосвязи основных механических характеристик пластичного тела, а именно модуля упругости E_0, напряжения $\sigma_{в.э.}$ и деформации $\varepsilon_{в.э.}$ предела вынужденной эластичности для полимеров или предела текучести для низкомолекулярных материалов.

Таким образом, несмотря на сложную и многообразную структурную организацию ячеистых пластиков, их деформационное поведение может быть описано универсальным образом в терминах унифицированной деформационной

кривой (рис. 29) и системы выражений, связывающих основные механические характеристики вспененных пластиков, (соотношения 1 – 3, табл. 5). Особо отметим количественное соответствие выражений, полученных для вспененных и монолитных пластиков, металлов, сплавов и металлических стекол, что вкупе с результатами компьютерного моделирования свидетельствуют об общности закономерностей деформации пластичных тел независимо от их химической природы и особенностей структуры.

3.2.3. Научно-технологические основы производства перспективных пенополиуретановых покрытий

В предыдущих разделах показаны возможности направленного структурного дизайна пенополиуретановых покрытий за счет варьирования

- химической структуры исходных компонентов рецептуры;
- их функциональности и соотношения в смеси;
- природы, эффективности и концентрации вспенивающего агента

с целью достижения оптимальных эксплуатационных показателей (теплопроводность и механические показатели) и характеристик покрытий (плотность и пористость) с учетом их стабильности в условиях долговременной эксплуатации.

Кроме этого, предложена процедура унификации деформационного поведения полимерных пен, характеризующихся сложной структурной ячеистой организацией, и показана универсальность основных закономерностей механического отклика для пластичных тел различной химической природы.

Как отмечено в вводной части к настоящей главе продвинутая проблематика индустрии покрытий на основе пенополиуретанов включает разработку подходов, направленных на создания перспективных полимерных пен с более широким диапазоном практического применения. В частности, насущной задачей является расширение сезонного цикла напыления покрытий до круглогодичного, что требует учета влияния температуры обрабатываемой поверхности на процесс формирования пены и качество покрытия. Для успешного решения этой научно-технологической проблемы необходим анализ кинетических и теплофизических закономерности реакций полиприсоединения и вспенивания.

Итак, получение пенополиуретана включает одновременное протекание двух процессов – синтез полиуретана и вспенивание образующегося продукта. По мере протекания реакции полиприсоединения между исходными реагентами возрастает вязкость системы за счет увеличения молекулярной массы полимера и, в конечном итоге, отверждение композиции. Очевидно, что вспенивание материала возможно лишь на начальных стадиях реакции образования полимера, когда система находится в жидкоподобном состоянии.

Отверждение композиции полностью подавляет вспенивание и фиксирует образовавшуюся пористую (ячеистую) структуру пены. Граничным условием перехода из одного состояния в другое является «точка гелеобразования», т.е. конверсия $C_г$, выше которой полимеризат теряет способность к вязкому течению. В случае, если порообразователь не исчерпан полностью до конверсии $C_г$, выделение газообразного продукта на последующих стадиях процесса создает избыточное давление в порах, что приводит к частичному разрушению формирующегося полимерного каркаса и снижению потребительских свойств конечного изделия. Следовательно, оптимальное протекание получения полимерной пены следует ожидать, когда скорость достижения «точки гелеобразования» сопоставима со скоростью исчерпания вспенивающего агента или скоростью вспенивания $V_в$.

Выразим скорость вспенивания $V_в$ как

$$V_в = k_в c_в, \qquad (3.1)$$

где $k_в$ – кинетическая константа процесса, $c_в$ – концентрация вспенивающего агента.

Выражение для скорости гелеобразования $V_г$ запишем как

$$V_г = k_г c_{кат} c_А c_Б, \qquad (3.2)$$

где $k_г$ – кинетическая константа гелеобразования, а $c_{кат}$, $c_А$ и $c_Б$ – начальные концентрации катализатора и компонентов А и Б соответственно.

Условием одновременного протекания реакции полиприсоединения до точки гелеобразования и вспенивания является равенство скоростей процессов:

$$V_г = V_в\ . \qquad (3.3)$$

С учетом выражений (3.1) и (3.2) запишем выражение (3.3) как

$$k_г c_{кат} c_А c_Б = k_в c_в$$

или

$$\frac{k_{в}}{k_{г}} = \frac{c_{кат} c_{А} c_{Б}}{c_{в}} . \qquad (3.4)$$

При данной температуре отношение кинетических констант в левой части выражения (3.4) постоянно – $\frac{k_{в}}{k_{г}} = K_1 = \text{const}$. Для данного состава исходной смеси произведение начальных концентраций компонентов А и Б также является постоянной величиной – $c_{А} c_{Б} = K_2 = \text{const}$. В этом случае перепишем выражение (3.4) следующим образом:

$$\frac{c_{кат}}{c_{в}} = \frac{K_1}{K_2} = \text{const} . \qquad (3.5)$$

Полученное выражение свидетельствует, что при данной температуре оптимальное протекание процесса образование пены для данной рецептуры достигается при строго определенном соотношении концентрации катализатора реакции полиприсоединения и концентрации вспенивателя. Очевидно, что температурная зависимость параметра $\frac{c_{кат}}{c_{в}}$ определяется температурной зависимостью отношения $\frac{k_{в}}{k_{г}}$.

Однако эти формальные кинетические соотношения применимы лишь при «рабочих» температурах не ниже 15 – 20°С. При более низких температурах требуется учет ряда теплофизических факторов.

Основная движущая сила процесса вспенивания заключается в экзотермическом эффекте реакции полиприсоединения, который составляет в среднем величину 160 ± 10 кДж/моль. Разогрев реакционной массы вызывает кипение фреона или метилаля и, как результат, вспенивание системы. В реальных условиях при формировании покрытий на конкретных площадях следует учитывать то обстоятельство, что часть выделяющегося тепла тратится на прогрев поверхности.

Очевидно, что эффективность теплоотвода определяется температурой данной поверхности и ее теплофизическими характеристиками, в первую очередь, теплопроводностью и теплоемкостью.

Указанный теплоотвод приводит к охлаждению нанесенной на поверхность реакционной массы, что закономерно понижает скорость реакции полиприсоединения и подавляет вспенивание вследствие снижения испарения вспенивающего агента и увеличения вязкости системы.

Даже в простейшем случае напыления на горизонтальную поверхность уменьшение скорости реакции полиприсоединения, т.е. увеличение времени ее протекания определяет заметную усадку нанесенной массы под действием собственного веса. При нанесении же реакционной массы на вертикальную поверхность или потолки происходит просто ее стекание. Отмеченные усадочные явления вкупе со снижением эффективности вспенивания определяют уменьшение пористости материала и повышение его плотности, что означает практически полную потерю потребительских теплоизоляционных свойств покрытия.

Отмеченные теплофизические аспекты препятствуют решению задачи, упомянутой в начале данной главы, а именно применению технологии напыления покрытий при температурах ниже 15 - 20°С. Разработка рецептур, использование которых возможно при более низких температурах, означает расширение «рабочего» цикла вплоть до круглогодичного для средней полосы России и внедрение данных перспективных технологий в северных регионах страны и арктических областях.

Успешное продвижение в области создания низкотемпературных рецептур требует решения следующих проблем.

Во-первых, речь идет о стабилизации ячеистой структуры для предотвращения усадки пены. Очевидно, что данная стабилизация должна фиксировать образующуюся структуру, не подавляя лабильность системы, обеспечивающую вспенивание композиции.

Во-вторых, необходимо оптимальное сочетание следующих временных параметров:

- время гелеобразования $t_г$;

- время охлаждения до неактивного состояния системы вследствие теплоотвода на поверхность $t_{ох}$;
- время эффективного вспенивания $t_в$.

Получение качественной пены можно ожидать при выполнении условия

$$t_{ох} >> t_г \sim t_в. \quad (3.6)$$

В разделе 3.2 показано, что к заметному снижению усадки сформованной пены может быть достигнуто изменением изоцианатного индекса рецептуры (рис. 35, кривая 2) и/или увеличением функциональности полиэфира (переход от серии ППУ-1 к серии ППУ-3) (рис. 36). Последний фактор позволяет предположить, что переход на мультифункциональные соединения увеличивает стабильность пены и в условиях ее формирования. Здесь, однако, необходим поиск определенного оптимума, так как повышение функциональности полиэфира приводит к формированию трехмерной химической сетки, увеличению жесткости полимера и, как результат, подавлению вспенивания.

Кроме того, известно, что хорошим стабилизатором ячеистой структуры являются разветвленные низкомолекулярные соединения, инертные по отношению к реакциям полиприсоединения. Примером таких добавок может служить трихлорпропилфосфат, также играющий роль антипирена и пластификатора.

Что касается соотношения рассмотренных выше временных параметров, контролирующих протекание процесса формирования пены, (соотношение 3.6) отметим, что время $t_{ох}$ определяется температурой и теплофизическими характеристиками поверхности, и при работе с данным материалом в данных условиях находится вне нашего контроля. Следовательно, речь может идти лишь о варьировании времени гелеобразования $t_г$ и времени эффективного вспенивания $t_в$, баланс которых достигается соответствующим соотношением концентрации катализатора и вспенивающего агента.

Таким образом, анализ кинетических закономерностей и теплофизических аспектов формирования полимерной пены за счет одновременного протекания реакций полиприсоединения и вспенивания свидетельствует о том, что для разработки низкотемпературных рецептур имеются три независимых «степени свободы» – функциональность полиэфирного компонента А, концентрации

катализатора и вспенивающей системы. Сюда же отнесем концентрацию стабилизаторов ячеистой структуры, в частности, упомянутый выше трихлорпропилфосфат. С чисто аппаратурной точки зрения, оптимизация процесса напыления определяется скоростью подачи реакционной смеси на поверхность, которая эффективно контролируется размерами выходного сопла и рабочим давлением.

На основании указанных корреляций в результате натурных опытно-промышленных исследований, включающих напыление композиций на вертикально расположенные бетонные плиты при температурах поверхности в интервале температур от -5 до 15°С, были определены оптимальные интервалы функциональности полиэфиров и концентраций использованных в рецептурах ингредиентов (табл. 6). Отметим, что нижняя граница интервалов соответствовала минимальной величине параметра, обеспечивающей стабильность нанесенного покрытия, определяемой по отсутствию стекания напыленного материала с вертикальной поверхности. Верхняя граница соответствовала максимальной величине параметра, при превышении которой плотность покрытия достигала значения выше 60 кг/м^3.

Таблица 6.

Оптимальные интервалы параметров рецептуры для напыления пенополиуретанового покрытия на вертикально расположенную бетонную плиту с температурой поверхности -5 ÷ 10°С.

Параметр	**Интервал**
Функциональность полиэфира	2.3
Изоцианатный индекс	1.1 – 1.3
Концентрация вспенивающей системы на основе фреона ($c_в$), об.%	9 – 15
Концентрация катализатора ($c_{кат}$), об.%	2.5 – 4.5
$c_{кат}/c_в$	0.28 – 0.30
Концентрация стабилизатора ячеистой структуры (трихлорпропилфосфат), масс.%	12.0 – 18.0

Таким образом, теоретическое рассмотрение химического процесса реакции полиприсоединения между молекулами полиэфира и полиизоцианата, протекающей параллельно с реакцией вспенивания системы за счет вскипания фреона и выделения углекислового газа при взаимодействии полиизоцианата с водой, позволило выделить основные характеристики исходных реагентов и их концентрации, обеспечивающие формирование стабильной пены при температурах ниже 15°С.

Заключение

Целью исследования диссертационной работы в части полимочевинных покрытий являлось изучение химической, физико-химической и физической модификации полимочевины для потенциального использования материала в качестве перспективных покрытий, сочетающих функциональные и конструкционные свойства.

Основные итоги выполненного исследования

На опытно-промышленном уровне с использованием технологии непрерывного напыления показано, что химическая модификация полимочевины (переход от ароматического к алифатическому полиизоцианату) определяет увеличение

- модуля упругости от 24 до 167 МПа;
- предельного напряжения от 2.3 до 6.6 МПа;
- твердости от 31 до 53 единиц

при сохранении адгезионной прочности по отношению к стали на уровне 9.0 – 9.5 МПа, высокой термостойкости в пределах от 200 до 270°С и стойкости к УФ-излучению, а также к воздействию водно-солевых сред.

Показано, что варьирование указанных механических показателей в пределах, заданных химической структурой полимера, достигается физической и физико-химической модификацией материала с использованием малых (не более 1 – 2 масс.%) добавок фторопласта и/или пластификатора.

Полученные результаты определяют возможность производства линейки покрытий на основе полимочевины с интервалом конструкционных свойств от соответствующих каучукоподобным материалам до присущих жестким пластикам за счет использования ограниченного круга исходных реагентов и небольших количеств модифицирующих веществ.

Наблюдаемые физико-механические эффекты связаны с совершенствованием структуры полимера, а именно уменьшением ее дефектности, вызванным указанными выше химическими, физико-химическими и физическими воздействиями на материал.

Покрытия на основе пенополиуретанов широко используют в различных областях техники вследствие того, что данные материалы характеризуются сочетанием теплоизоляционных свойств и контролируемых конструкционных (механических) характеристик. Последний фактор позволяет получать широкую гамму теплоизоляторов на основе ППУ в диапазоне от твердых пластиков до эластомеров.

Анализ настоящего положения дел в индустрии данного класса пеноматериалов свидетельствует о том, что дальнейшее развитие этой области затруднено и даже невозможно без решения ряда научно-производственных задач, среди которых наиболее насущными являются следующие:

1. разработка эффективных подходов для направленного контроля комплекса эксплуатационных свойств пенополиуретанов за счет их структурного дизайна путем варьирования состава рецептуры;
2. повышение экологической чистоты производства;
3. разработка структурно-механической картины деформационного поведения полимерных пен как сложно организованных структурных образований;
4. расширение сезонного цикла и климатических зон использования технологии напыления покрытий.

Итоги исследований, приведенных в данной главе диссертационной работы, сводятся к следующим основным результатам.

В рамках решения первого круга поставленных проблем выявлена корреляция «состав – структура – свойство», на основании которой для пенополиуретанов с теплопроводностью, сопоставимой с теплопроводностью воздуха (0.0234 – 0.0310 Вт/(м·К)), показана возможность варьирования механических показателей материала в пределах:

- прочность на сжатие – от 0.156 до 0.356 МПа;
- модуль упругости – от 2.75 до 7.50 МПа;
- предел вынужденной эластичности – от 0.22 до 0.40 МПа;
- твердость по Шору – от 31 до 53 ед.;
- объемная усадка – от 0 до 78 %

за счет комбинации химической структуры и природы исходных реагентов и вспенивающей системы, соотношения компонентов и концентрации

газообразователя. Полученные результаты определяют пути создания спектра пенополиуретановых теплоизоляторов с требуемым комплексом свойств за счет химической и физической модификации материала, а также служат основой для продвижения направления, сформулированного выше в п. 4.

В рамках экологических проблем производства пенополиуретанов (п.2 поставленных задач) обосновано использование метилаля в качестве экологически безопасного ингредиента рецептуры. Показано, что замена фреона на указанный газообразователь сопровождается лишь незначительным снижением механических характеристик пены (модуль упругости, предел вынужденной эластичности, твердость), оставляя величины коэффициента теплопроводности на приемлемом уровне.

В области структурной механики вспененных полимеров (п.3 поставленных задач) в диссертационной работе проведен сравнительный анализ современных представлений о структурной организации монолитных пластиков и пластичных полимерных пен. Выявлены специфические факторы, а именно морфология и параметры пористой (ячеистой) структуры, зависящие от выбранной рецептуры, механизма вспенивания, технологии производства и т.д., определяющие деформационное поведение пенополимеров и их механический отклик на внешнее силовое воздействие. Показан универсальный характер пластической деформации данного класса материалов, выражающийся в существовании унифицированной деформационной кривой в приведенных безразмерных координатах $\frac{\sigma}{\sigma_{в.э.}} = f\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{в.э.}}\right)$ (рис. 29) и устойчивых соотношений основных механических параметров (табл. 3.3.), независимо от

- химической структуры полимера;
- фазового состояния материала;
- плотности пены;
- природы вспенивающего агента;
- технологии получения пены;
- температурно-скоростного режима деформирования.

Сделан вывод об общности деформационного поведения монолитных и вспененных материалов различной химической природы.

Для решения проблемы, сформулированной в п.4, проведен анализ кинетических и теплофизических аспектов, обусловливающих параллельное протекание реакций полиприсоединения и вспенивания при заданных внешних условиях, в первую очередь, температурах окружающей среды и поверхности. Вкупе с экспериментальными результатами, описанными в разделе 3.2, сформулированы принципы создания высокопористых пен при нанесении композиции на поверхность с температурой ниже 15°С за счет варьирования химической структуры и функциональности используемых в рецептуре полиэфиров, а также оптимального соотношения концентраций катализатора и вспенивающего агента.

Рекомендации по использованию полученных результатов

Направление напыляемых полимерных покрытий является одним из самых перспективных и очевидных для дальнейшего внедрения в различные отрасли промышленности России. Применение полиуретановой пены полностью отвечает направлению энергоэффективных и энергосберегающих технологий, сформулированному в рамках Указа Президента Российской Федерации «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации». Технология напыления лишь недавно стала применяться в нашей стране, и в настоящий момент производится подготовка нормативной базы (включая соответствующий ГОСТ) для выполнения работ такого типа.

Результаты данной работы позволяют помочь в решении проблем с нестабильной ситуацией с сырьём в пенополиуретановой отрасли продолжает оставаться нестабильной: сегодня они связаны с введением повсеместных запретов на используемые вспениватели и их квотирование, резким возрастанием цен на изоцианатные продукты. Множество научно-технологических связано с поисками решений по повышению экологической безопасности пен. Так, использование озонобезопасного метилаля одновременно позволяет избежать запреты на галогенсодержащие вспенивающие агенты и снизить цену на итоговую пенополиуретановую систему.

Предложенная в работе унифицированная модель описания деформационного поведения полимерных пен является полезной при разработке новых систем покрытий, так как позволяет с достаточной достоверностью предсказать

механические свойства пены через экспрессно определяемый в лабораторных условиях параметр плотности. Верно и обратное – под технологическую задачу, связанную с получением вспененного покрытия с заданными требованиями по механическим характеристикам, возможно определить его необходимую плотность и далее подобрать состав композиции.

Научно-технологические подходы по получению «зимних» покрытий призваны помочь в составлении новых рецептур, которые будут применимы для нанесения в условиях низких температур.

Перспективы дальнейшей разработки темы

По результатам данной диссертационной работы рекомендуется продолжить исследования в области ППУ с использованием метилаля и других безопасных аналогов, с целью получения пен, сохраняющих свои физико-механические свойства. Так же дальнейшей разработке подлежат и подходы к созданию рецептур пен, способных стабильно наноситься в условиях низких температур. Данные исследования обязательно должны выполняться на опытно-промышленном уровне, основываясь на принципах нанесения покрытий, описанных в данной работе, в условиях, моделирующих зимние климатические условия России.

Полимочевиновые покрытия открывают собой невероятный пласт возможностей для применения в промышленности: в антикоррозионном, противоабразивном, гидроизоляционном направлениях. Как показала проведенная работа, полимочевина является крайне благодатной «матрицей» для введения всевозможных малых добавок, которые потенциально способны не только усовершенствовать структуру данных покрытий, но и придать специфические функциональные свойства.

Для дальнейших исследований целесообразными видятся попытки введения именно твердых добавок в рамках физической модификаций образцов. Ключевым аспектом здесь является правильная подготовка модификаторов для возможности нанесения модифицированных компонентов с помощью напылительного оборудования высокого давления

Выводы

Для покрытий на основе **полимочевины** впервые

1. Проведены систематические структурно-механические исследования влияния физико-химической модификации полимера подбором изоцианатного компонента и малыми (не более 2 масс. %) добавками фторопласта и полиметилсилоксана на конструкционные свойства изделий и их термостойкость. Обнаружено, что таким образом возможно контролировать модуль упругости материала в пределах от 24 до 167 МПа. Переход от ароматического изоцианата к алифатическому понижает термостойкость полимера на 70 °С. Установлен синергетический эффект при использовании модифицирующей системы на основе фторопластов и полиметилсилоксана.
2. Показано, что наблюдаемое увеличение физико-механических характеристик (модуля упругости, предельного значения и твёрдости в 1,5 раза) при использовании твердых модифицирующих добавок в полимочевине с ароматическим изоцианатом связаны с уменьшением дефектности структуры материала.
3. На опытно-промышленном уровне апробировано производство «линейки» покрытий на основе полимочевины с интервалом конструкционных свойств от соответствующих каучукоподобным материалам до присущих жестким пластикам за счет использования ограниченного круга исходных реагентов (полиолов и изоцианатов) и малых количеств (не более 2 масс. %) модифицирующих веществ фторопласта и полиметилсилоксана.

Для покрытий на основе **пенополиуретанов** впервые

4. Проведены систематические исследования корреляции «состав – структура – свойство» и установлено влияние природы и соотношения гидроксилсодержащих и NCO-содержащих компонентов, а также природы и концентрации вспенивающей системы на теплопроводность, плотность, механические характеристики и усадку пены. Показано, что варьирование состава исходной смеси в диапазоне изоцианатного индекса от 0.6 до 1.4 позволяет получать образцы пенополиуретанов с теплопроводностью,

сопоставимой с теплопроводностью воздуха, и контролируемой изоцианатным индексом термостимулированной усадкой в пределах от 0 до 78%. Обоснована замена фреонов в качестве вспенивающих агентов на экологически безопасный метилаль.

5. На основании анализа массива полученных в работе экспериментальных результатов, предложен унифицированный подход для описания пластической деформации полимерных пен независимо от химической структуры полимера, фазового состояния материала и его плотности, состава газовой фазы, соотношения открытых и закрытых ячеек и технологии получения пены в интервале температур деформации от -54 до 74°С при изменении скорости деформирования от 10^{-4} до 1 $с^{-1}$. Показан общий характер деформационного поведения как вспененных, так и монолитных пластиков.
6. На основании анализа установленных кинетических и теплофизических закономерностей формирования полиуретановой пены разработаны и апробированы на промышленном уровне научно-технологические принципы напыления покрытий при низких (-5 – 15 °С) температурах, что позволяет в климатических условиях средней полосы РФ расширить сезонный интервал использование непрерывной технологии напыления пенополиуретанов до круглогодичного цикла.

Список сокращений

ППУ	пенополиуретан
ПМ	полимочевина
ПИЦ	полиизоцианат
ПТФЭ	политетрафторэтилен, фторопласт
ПМС	полиметилсилоксан
ТСРР, ТХПФ	трихлорпропилфосфат
ТДИ (TDI)	толуилендиизоцианат
МДИ (MDI)	метилендифенилдиизоцианат
ИПДИ	изофорондиизоцианат
ГДИ	гексаметилендиизоцианат
DETDA	диэтилтолуолдиамин
EDA	этилендиамин
ПАВ	поверхностно-активные вещества
ХГО	химические газообразователи
ФГО	физические газообразователи
RIM	реакционно-литьевое формование
ТГ-ДСК	совмещенный термический анализ (термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия)
ЛКМ	лакокрасочные материалы
ГСЭ	газовый структурный элемент

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность людям, оказавшим содействие в выполнении диссертационной работы:

- **Лопаткину А.И. –** за актуализацию проблемных точек в части полимерных покрытий в различных областях российской промышленности, материальную поддержку исследований и предоставления технологических решений для выполнения опытно-промышленных работ;
- **Мариничеву А.С. –** за помощь в изготовлении опытных образцов покрытий;
- **Калинину С.В –** за методическую помощь в разработке рецептур и лабораторных экспериментах;
- **Шаталовой Т.Б. и Владимировой С.А. –** за помощь в выполнении термического анализа образцов
- **Смолянскому А.С. –** за помощь в подготовке модификаторов для полимерных покрытий

Список литературы

[1] N. Özer and S. Özgünler, “An evaluation of thermal performance of insulation materials commonly used and produced with waste on the exterior wall sections,” *International civil engineering and architecture conference 2019*, 2019.

[2] H. B. T.-B. M. in C. E. Zhang, Ed., “Heat-insulating Materials and Sound-absorbing Materials,” in *Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*, Woodhead Publishing, 2011, p. 309.

[3] G. V. Sopegin, D. C. Rustamova, and S. M. Fedoseev, “Analysis of existing technological solutions of foam glass production,” *Vestn. MGSU*, no. 12, pp. 1584–1609, 2019.

[4] L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi, and A. Negro, “Ceramic foams by powder processing,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, no. 9, pp. 1339–1350, 1998.

[5] M. Wang and S. Xu, “Preparation and Applications of Foam Ceramics,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 186, no. 2, 2018.

[6] Y. H. M. Amran, N. Farzadnia, and A. A. A. Ali, “Properties and applications of foamed concrete; A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 101, pp. 990–1005, 2015.

[7] E. Namsone, G. Šahmenko, and A. Korjakins, “Durability Properties of High Performance Foamed Concrete,” *Procedia Eng.*, vol. 172, pp. 760–767, 2017.

[8] Y. Oshida, *Advanced Materials, Technologies, and Processes*. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials (Second Edition), Elsevier, 2013, p. 457-497.*

[9] J. Marx, M. Portanova, and A. Rabiei, “Ballistic performance of composite metal foam against large caliber threats,” *Compos. Struct.*, vol. 225, no. April, 2019.

[10] M. Kozlowski, “Lightweight Plastic Materials,” *Thermoplast. Elastomers*, p. 302, 2012.

[11] D. Raps, N. Hossieny, C. B. Park, and V. Altstädt, “Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology,” *Polymer (Guildf).*, vol. 56, pp. 5–19.

[12] V. Shastri and M. Stevens, “Polymer Foams,” *Encycl. Biomater. Biomed. Eng. Second Ed. - Four Vol. Set*, pp. 2270–2274, 2008.

[13] M. O. Okoroafor and K. C. Frisch, “Introduction to foams and foam formation,” in *Handbook of Plastic Foams*, A. H. B. T.-H. of P. F. Landrock, Ed. Park Ridge, NJ: Elsevier, 1995, pp. 1–10.

[14] D. Klempner and K. C. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. New York : Hanser, 1991.

[15] А. Берлин and Ф. Шутов, *Химия и технология газонаполненных высокополимеров*. Москва: Наука, 1980.

[16] M. Modesti, V. Adriani, and F. Simioni, “Chemical and physical blowing agents in structural polyurethane foams: Simulation and characterization,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 9, pp.

2046–2057, 2000.

[17] T. Sadik, C. Pillon, C. Carrot, and J. A. Reglero Ruiz, “Dsc studies on the decomposition of chemical blowing agents based on citric acid and sodium bicarbonate,” *Thermochim. Acta*, vol. 659, no. June 2017, pp. 74–81, 2018.

[18] J. A. Reglero Ruiz, M. Vincent, J.-F. Agassant, T. Sadik, C. Pillon, and C. Carrot, “Polymer foaming with chemical blowing agents: Experiment and modeling,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 55, no. 9, pp. 2018–2029, Sep. 2015.

[19] S. R. Allada, “Activated ammonium nitrate plastic foam blowing agent,” US4394288A, 1982.

[20] M. S. Fauzi, D. N. U. Lan, H. Osman, and S. A. Ghani, “Effect of sodium bicarbonate as blowing agent on production of epoxy shape memory foam using aqueous processing method,” *Sains Malaysiana*, vol. 44, no. 6, pp. 869–874, 2015.

[21] C. Yu *et al.*, “Evaluating the foamability of polypropylene with nitrogen as the blowing agent,” *Polym. Test.*, vol. 30, no. 8, pp. 887–892, 2011.

[22] G. Wypych, “Chemical Origin of Blowing Agents,” *Handb. Foam. Blowing Agents*, pp. 3–28, 2017.

[23] J. Stipek and H. Daoust, *Additives for Plastics*. Springer New York, 2012.

[24] L. Wianowski, A. Białkowska, L. Dobrowolski, and I. Zarzyka, “Physical blowing agents for polyurethanes,” *Polimery/Polymers*, vol. 65, no. 2, pp. 83–94, 2020.

[25] C. Hanser, “Foaming Plastics with Inert Gases,” *Kunststoffe plast Eur.*, pp. 96–99, 2005.

[26] Á. Kmetty, K. Litauszki, and D. Réti, “Characterization of different chemical blowing agents and their applicability to produce poly(lactic acid) foams by extrusion,” *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 10, 2018.

[27] K. C. Frisch, *Plastic foams (Monographs on plastics, v. 1)*. M. Dekker, 1972.

[28] A. H. Landrock, *Handbook of Plastic Foams*, 1st ed. William Andrew, 1995.

[29] N. Mills, “Micromechanics of closed-cell foams,” *Polym. Foam. Handb.*, pp. 251–279, 2007.

[30] J. Yan, *Handbook of Clean Energy Systems, 6 Volume Set*, no. 5. Wiley, 2015.

[31] G. M. Pound and V. K. L. Mer, “Kinetics of Crystalline Nucleus Formation in Supercooled Liquid Tin,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, no. 9, pp. 2323–2332, 1952.

[32] R. Pezet and V. Pont, “Elemental sulfur responsible for self-inhibition of spores of Phomopsis viticola,” *Experientia*, vol. 31, no. 4, pp. 439–440, 1975.

[33] J. I. Raukola, “A new technology to manufacture polypropylene foam sheet and biaxially oriented foam film,” *VTT Publ.*, no. 361, 1998.

[34] E. Aram and S. Mehdipour-Ataei, “A review on the micro- and nanoporous polymeric foams: Preparation and properties,” *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 65, no. 7, pp. 358–375, 2016.

[35] L. J. Gibson, M. F. Ashby, J. Zhang, and T. C. Triantafillou, “Failure surfaces for cellular materials under multiaxial loads-I.Modelling,” *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 31, no. 9, pp. 635–663, 1989.

[36] W. Renpu, “Measures for Putting a Well into Production,” *Adv. Well Complet. Eng.*, pp. 417–523, 2011.

[37] J. Gregory and G. Engineering, *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. 2013.

[38] L. Sun *et al.*, “High temperature and oil tolerance of surfactant foam/polymer-surfactant foam,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 30, pp. 23410–23418, 2015.

[39] NIIR Board of Consultants & Engineers, *Speciality Plastics, Foams (Urethane, Flexible, Rigid) Pet & Preform Processing Technology Handbook: Manufacturing of Flexible Foams, Manufacturing of Foams, Manufacturing of Injection and Co-Injection Preform, Manufacturing of Pet & Preform, Manufacturin*. NIIR Project Consultancy Services, 2005.

[40] F. A. Shutov, “Foamed polymers. cellular structure and properties,” in *Industrial Developments*, 1983, pp. 155–218.

[41] P. A. Netti, *Biomedical Foams for Tissue Engineering Applications*. Elsevier Science, 2014.

[42] D. C. Prevorsek, *Recent Advances in Polymer Chemical Physics: Contributions of the Russian Academy of Science*. Taylor & Francis, 1998.

[43] C. D. Han and C. A. Villamizar, “Studies on structural foam processing I. The rheology of foam extrusion,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 18, no. 9, pp. 687–698, Jul. 1978.

[44] S. Ross and H. F. Prest, “On the morphology of bubble clusters and polyhedral foams,” *Colloids and Surfaces*, vol. 21, no. C, pp. 179–192, 1986.

[45] S. T. Lee and N. S. Ramesh, *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*. CRC Press, 2004.

[46] R. H. Harding, “Relationships Between Cell Structure and Rigid Foam Properties,” *J. Cell. Plast.*, vol. 1, no. 3, pp. 385–394, 1965.

[47] G. a S. Phases, “Formation and Structure of Foams. Pressure in the Liquid and Gas Phases of Foams”, p. 18, 1998,.

[48] A. T. Huber and L. J. Gibson, “Anisotropy of foams,” *J. Mater. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 3031–3040, 1988.

[49] M. Marvi-Mashhadi, C. S. Lopes, and J. LLorca, “Effect of anisotropy on the mechanical properties of polyurethane foams: An experimental and numerical study,” *Mech. Mater.*, vol. 124, pp. 143–154, 2018.

[50] D. V. W. M. de Vries, “Characterization of polymeric foams,” *Eindhoven Univ. Technol.*, no. July, pp. 3–34, 2009.

[51] A. Baroutaji, A. Arjunan, A. Niknejad, T. Tran, and A.-G. Olabi, *Application of Cellular Material in Crashworthiness Applications: An Overview*. Elsevier Ltd., 2019.

[52] J. G. Drobny, *Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers*. Handbook of Thermoplastic Elastomers (Second Edition), William Andrew Publishing, p. 33-173, 2014.

[53] M. Kelly, H. Arora, and J. P. Dear, "The comparison of various foam polymer types in composite sandwich panels subjected to full scale air blast loading," *Procedia Eng.*, vol. 88, pp. 48–53, 2014.

[54] F. L. Jin, M. Zhao, M. Park, and S. J. Park, "Recent trends of foaming in polymer processing: A review," *Polymers (Basel).*, vol. 11, no. 6, 2019.

[55] G. Belingardi, R. Montanini, and M. Avalle, "Characterization of polymeric structural foams under compressive impact loading by means of energy-absorption diagram," *Int. J. Impact Eng.*, vol. 25, no. 5, pp. 455–472, 2001.

[56] F. A. Shutov, G. Henrici-Olivé, and S. Olivé, "General Description of Integral (Structural) Foams," in *Integral/Structural Polymer Foams*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986, pp. 3–12.

[57] M. B. Rhodes, "Characterization of polymeric cellular structures," in *Low density cellular plastics*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1994, pp. 56–77.

[58] D. L. Tomasko *et al.*, "Development of CO2 for polymer foam applications," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 47, no. 3, pp. 493–499, 2009.

[59] R. T. Limited, *Blowing Agents and Foaming Processes 2007*. iSmithers Rapra Publishing, 2007.

[60] V. Tita and M. F. Caliri, "Numerical simulation of anisotropic polymeric foams," *Lat. Am. J. Solids Struct.*, vol. 9, no. 2, pp. 259–279, 2012.

[61] M. E. Kabir, M. C. Saha, and S. Jeelani, "Tensile and fracture behavior of polymer foams," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 429, no. 1–2, pp. 225–235, 2006.

[62] S. Alsoy, "Modeling of Diffusion in Closed Cell Polymeric Foams," *J. Cell. Plast.*, vol. 35, no. 3, pp. 247–271, May 1999.

[63] L. Pilon, A. G. Fedorov, and R. Viskanta, "Gas diffusion in closed-cell foams," *J. Cell. Plast.*, vol. 36, no. 6, pp. 451–474, 2000.

[64] D. A. King, "Guide to flexible polyurethane foams.," *J. Tissue Viability*, vol. 8, no. 1, pp. 19–25, 1998.

[65] R. Deng, P. Davies, and A. K. Bajaj, "Flexible polyurethane foam modelling and identification of viscoelastic parameters for automotive seating applications," *J. Sound Vib.*, vol. 262, no. 3, pp. 391–417, 2003.

[66] X. D. Zhang, C. W. Macosko, H. T. Davis, A. D. Nikolov, and D. T. Wasan, "Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 215, no. 2, pp. 270–279, 1999.

[67] J. Lefebvre *et al.*, "Flame spread of flexible polyurethane foam: Comprehensive study," *Polym.*

Test., vol. 23, no. 3, pp. 281–290, 2004.

[68] A. Galakhova, M. Santiago-Calvo, J. Tirado-Mediavilla, F. Villafañe, M. Á. Rodríguez-Pérez, and G. Riess, "Identification and quantification of cell gas evolution in rigid polyurethane foams by novel GCMS methodology," *Polymers (Basel).*, vol. 11, no. 7, 2019.

[69] D. Eaves, Handbook of polymer foams. *Smithers Rapra Press*, 2004.

[70] L. A. Mondy, M. Celina, J. M. Kropka, E. Russick, and R. R. Rao, "Design of Chemically Blown Epoxy Foams," *27th World Congr. Polym. Process. Soc.*, 2011.

[71] G. Hu and D. Yu, "Tensile, thermal and dynamic mechanical properties of hollow polymer particle-filled epoxy syntactic foam," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 15, pp. 5177–5183, 2011.

[72] J. H. Back *et al.*, "Morphological study and mechanical property of epoxy-foam adhesives based on epoxy composites for automotive applications," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 87, pp. 124–129, 2018.

[73] Q. Fabrizio, L. Santo, and S. E. Anna, "Shape memory epoxy foams for space applications," *Mater. Lett.*, vol. 69, pp. 20–23, 2012.

[74] M. A. Rodríguez-Pérez and J. A. De Saja, "Dynamic mechanical analysis applied to the characterization of closed cell polyolefin foams," *Polym. Test.*, vol. 19, no. 7, pp. 831–848, 2000.

[75] M. A. Rodriguez-Perez, F. Hidalgo, E. Solórzano, and J. A. de Saja, "Measuring the time evolution of the gas pressure in closed cell polyolefin foams produced by compression moulding," *Polym. Test.*, vol. 28, no. 2, pp. 188–195, 2009.

[76] D. Arencón, M. Antunes, V. Realinho, and J. I. Velasco, "Influence of chemical nature, expansion ratio and cellular morphology on the fracture behaviour of flexible polyolefin-based foams assessed by the Essential Work of Fracture (EWF)," *Polym. Test.*, vol. 43, pp. 163–172, 2015.

[77] S. Sirikulchaikij, R. Kokoo, and M. Khangkhamano, "Natural rubber latex foam production using air microbubbles: Microstructure and physical properties," *Mater. Lett.*, vol. 260, p. 126916, 2020.

[78] J. A. Talalay, "Load-Carrying Capacity of Latex Foam Rubber," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 28, no. 1, pp. 358–378, Mar. 1955.

[79] A. F. Abdul Karim, H. Ismail, and Z. Mohamad Ariff, "Properties and Characterization of Kenaf-Filled Natural Rubber Latex Foam," *BioResources*, vol. 11, no. 1, Dec. 2015.

[80] A. Shi, G. Zhang, H. Pan, Z. Ma, and C. Zhao, "Preparation and properties of rigid cross-linked PVC foam," *Adv. Mater. Res.*, vol. 311–313, pp. 1056–1060, 2011.

[81] T. Zhou *et al.*, "Experimental investigation on the performance of PVC foam core sandwich panels subjected to contact underwater explosion," *Compos. Struct.*, vol. 235, p. 111796, 2020.

[82] Z. Jiang, K. Yao, Z. Du, J. Xue, T. Tang, and W. Liu, "Rigid cross-linked PVC foams with high

shear properties: The relationship between mechanical properties and chemical structure of the matrix," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 97, pp. 74–80, 2014.

[83] M. Tebboth, Q. Jiang, A. Kogelbauer, and A. Bismarck, "Inflatable Elastomeric Macroporous Polymers Synthesized from Medium Internal Phase Emulsion Templates," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 34, pp. 19243–19250, 2015.

[84] A. Giustiniani, P. Guégan, M. Marchand, C. Poulard, and W. Drenckhan, "Generation of Silicone Poly-HIPEs with Controlled Pore Sizes via Reactive Emulsion Stabilization," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 37, no. 18, pp. 1527–1532, 2016.

[85] P. Mazurek, B. E. F. Ekbrant, F. B. Madsen, L. Yu, and A. L. Skov, "Glycerol-silicone foams – Tunable 3-phase elastomeric porous materials," *Eur. Polym. J.*, vol. 113, no. January, pp. 107–114, 2019.

[86] A. S. Fawcett, H. Y. So, and M. A. Brook, "Silicone foams stabilized by surfactants generated in situ from allyl-functionalized PEG," *Soft Matter*, vol. 6, no. 6, pp. 1229–1237, 2010.

[87] C. Mougel, T. Garnier, P. Cassagnau, and N. Sintes-Zydowicz, "Phenolic foams: A review of mechanical properties, fire resistance and new trends in phenol substitution," *Polymer (Guildf).*, vol. 164, no. December 2018, pp. 86–117, 2019.

[88] X. Sui and Z. Wang, "Flame-retardant and mechanical properties of phenolic foams toughened with polyethylene glycol phosphates," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 24, no. 6, pp. 593–599, 2013.

[89] M. S. Yun and W. Il Lee, "Analysis of bubble nucleation and growth in the pultrusion process of phenolic foam composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 1, pp. 202–208, 2008.

[90] B. Sukkaneewat, D. Sridaeng, and N. Chantarasiri, "Fully water-blown polyisocyanurate-polyurethane foams with improved mechanical properties prepared from aqueous solution of gelling/ blowing and trimerization catalysts," *E-Polymers*, vol. 19, no. 1, pp. 277–289, 2019.

[91] B. Czupryński, J. Liszkowska, and J. Paciorek-Sadowska, "Modyfication of the rigid polyurethane-polyisocyanurate foams," *J. Chem.*, vol. 2014, 2014.

[92] R. R. Zarr and T. Nguyen, "Effects of Humidity and Elevated Temperature on the Density and Thermal Conductivity of a Rigid Polyisocyanurate Foam," *J. Cell. Plast.*, vol. 30, no. 4, pp. 316–337, 1994.

[93] P. S. Liu and G. F. Chen, "Producing Polymer Foams," *Porous Mater.*, pp. 345–382, 2014.

[94] J. Rossacci and S. Shivkumar, "Bead fusion in polystyrene foams," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 201–206, 2003.

[95] D. Harshini, J. Sneha, G. Gnanavel, and N. Prabhu, "Review on Manufacturing of Cellular Polymers and Its Applications," *IOSR J. Polym. Text. Eng.*, vol. 6, no. 5, pp. 9–22, 2019.

[96] A. A and D. Hicks, "A review of the and outlook for 2017," *PU Mag.*, no. Vol. 14, No. 1, pp. 1–15, 2017.

[97] C. Ungermand, “General Properties of Polyurethane Insulation,” *IDA Fyn seminar Odense 15-4 2015*, 2015.

[98] J. L. Guo, Q. Du, and L. Lu, “Application of rock-wool in outer-wall external thermal insulation system,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 753–755, pp. 512–515, 2013.

[99] R. Oswald, R. Spilker, R. Abel, K. Wilmes, and F. I. R. B. Verlag, *Zustandsänderungen von Mineralwolledämmstoffen in Warmdachaufbauten bei Flachdächern infolge Feuchteeintritt*. Fraunhofer IRB Verlag, 2012.

[100] M. A. Rodríguez-Pérez, “Crosslinked polyolefin foams: Production, structure, properties, and applications,” *Adv. Polym. Sci.*, vol. 184, no. July, pp. 97–126, 2005.

[101] M. Hajimichael, A. Lewis, D. Scholey, and C. Simmonds, “Investigation and Development of Epoxy Foams,” *Br. Polym. J.*, vol. 18, no. 5, pp. 307–311, 1986.

[102] M. Schwarz, *Encyclopedia and Handbook of Materials, Parts and Finishes*, 3rd ed. CRC Press, 2016.

[103] E. Kabakci, G. Sayer, E. Suvaci, O. Uysal, İ. Güler, and M. Kaya, “Processing-structure-property relationship in rigid polyurethane foams,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 21, pp. 1–13, 2017.

[104] M. Ridha, “Mechanical and Failure Properties of Rigid Polyurethane Foam Under Tension,” *PhD*, p. 227, 2007.

[105] K. Senol and A. Shukla, “Dynamic response of closed cell PVC foams subjected to underwater shock loading,” *Int. J. Impact Eng.*, vol. 130, no. April, pp. 214–225, 2019.

[106] B. Song, D. Casem, and J. Kimberley, "Dynamic Behavior of Materials", Volume 1: Proceedings of the 2014 Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics. *Springer International Publishing*, 2014.

[107] G. E. Anderton, “Fracture properties of rigid polyurethane foams,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 19, no. 12, pp. 3355–3359, 1975, doi: 10.1002/app.1975.070191219.

[108] H. Wang, Q. S. Wang, J. J. He, Z. L. Mao, and J. H. Sun, “Study on the pyrolytic behaviors and kinetics of rigid polyurethane foams,” *Procedia Eng.*, vol. 52, pp. 377–385, 2013.

[109] M. Szycher, *Szycher’s handbook of polyurethanes*, 2nd ed. 2012.

[110] T. S. Velayutham, W. H. Abd Majid, A. B. Ahmad, Y. K. Gan, and S. N. Gan, “The physical and mechanical properties of polyurethanes from oleic acid polyols,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 6, pp. 3554–3559, Jun. 2009.

[111] S. Vlad *et al.*, “New polyetherurethanes based on cellulose derivative for biomedical applications,” *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 4, pp. 407–414, Mar. 2010.

[112] S. Rattanapan, “Preparation and Properties of Bio-Based Polyurethane Foam Prepared from Modified Natural Rubber and Poly(ε-caprolactone),” *Polym. Univ. du Maine*, 2016.

[113] H. Lim, S. H. Kim, and B. K. Kim, “Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane

foams," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, no. 12, pp. 1729–1734, Dec. 2008.

[114] A. Kairyte, A. Kremensas, G. Balčiunas, S. Członka, and A. Strakowska, "Closed cell rigid polyurethane foams based on low functionality polyols: Research of dimensional stability and standardised performance properties," *Materials (Basel).*, vol. 13, no. 6, 2020.

[115] F. H. Otey, C. A. Wilham, and C. R. Russell, "Flame-Resistant Polyurethane Foams Derived from Methyl Glucoside Polyethers," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 17, no. 2, pp. 162–164, Jun. 1978.

[116] P. W. Dufton, *Additives and Materials*. Rapra Technology, 1995.

[117] J. B. Sullivan and G. R. Krieger, *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures*. Lippincott Williams & Wilkins, 2001.

[118] N. Aurea Rangel-Vázquez, "Analysis and Characterization of Quasi-Prepolymers Obtained from Polyethylene Glycol 1500 and 4, 4´-Diphenylmethane-DiIsocyanate," *Mater. Sci. Eng. with Adv. Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 10–15, Aug. 2015.

[119] M. Chanda and S. K. Roy, *Plastics Technology Handbook, Fourth Edition*. CRC Press, 2006.

[120] S. Chuayjuljit and T. Sangpakdee, "Processing and Properties of Palm Oil-Based Rigid Polyurethane Foam," *J. Met. Mater. Miner.*, vol. 17, no. 1, pp. 17–23, 2007.

[121] R. Van Maris, Y. Tamano, H. Yoshimura, and K. M. Gay, "Polyurethane catalysis by tertiary amines," *J. Cell. Plast.*, vol. 41, no. 4, pp. 305–322, 2005.

[122] C. Molero, A. De Lucas, F. Romero, and J. F. Rodríguez, "Glycolysis of flexible polyurethane wastes using stannous octoate as the catalyst," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 11, no. 2, pp. 130–132, 2009.

[123] H. Lim, S. H. Kim, and B. K. Kim, "Effects of silicon surfactant in rigid polyurethane foams," *Express Polym. Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 194–200, 2008.

[124] E. Hablot, D. Zheng, M. Bouquey, and L. Avérous, "Polyurethanes based on castor oil: Kinetics, chemical, mechanical and thermal properties," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 293, no. 11, pp. 922–929, 2008.

[125] A. H. Baferani, R. Keshavarz, M. Asadi, and A. R. Ohadi, "Effects of Silicone Surfactant on the Properties of Open-Cell Flexible Polyurethane Foams," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 37, no. 1, pp. 71–83, 2018.

[126] E. D. Weil and S. V. Levchik, "Commercial flame retardancy of polyurethanes," *J. Fire Sci.*, vol. 22, no. 3, pp. 183–210, 2004.

[127] U. Almeida Pinto, L. L. Y. Visconte, J. Gallo, and R. C. R. Nunes, "Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) with mica and aluminum trihydrate (ATH)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 69, no. 3, pp. 257–260, 2000.

[128] I. van der Veen and J. de Boer, "Phosphorus flame retardants: Properties, production,

environmental occurrence, toxicity and analysis," *Chemosphere*, vol. 88, no. 10, pp. 1119–1153, 2012.

[129] S. H. Kim, H. Lim, J. C. Song, and B. K. Kim, "Effect of blowing agent type in rigid polyurethane foam," *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 45, no. 4, pp. 323–327, 2008.

[130] M. Kurańska, A. Prociak, S. Michałowski, and K. Zawadzińska, "The influence of blowing agents type on foaming process and properties of rigid polyurethane foams," *Polimery/Polymers*, vol. 63, no. 10, pp. 672–678, 2018.

[131] D. M. Simons, US 2888439, 1957.

[132] H. G. Schmelzer, R. M. Mafoti, J. Sanders, and W. E. Slack, "The Polyurea Structure and the Role of Amine-Terminated Polyethers and Polyesters in Polyurethanes," *J. fur Prakt. Chemie*, vol. 336, pp. 483–491, 1994.

[133] B. Ag, "Urethanelastomeren hoher Hydrolysebestandigkeit," vol. 17, pp. 117–128, 1971.

[134] M. Tripathi, S. Parthasarathy, and P. K. Roy, "Spray processable polyurea formulations: Effect of chain extender length on material properties of polyurea coatings," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 16, pp. 1–9, 2020.

[135] Q. Guo, *Thermosets: Structure, Properties, and Applications*. Elsevier Science, 2017.

[136] D. Reed, *Pu Latin America 2001: August 28th-30th 2001*. iSmithers Rapra Publishing, 2001.

[137] F. Aguirre-Vargas, *Thermoset coatings*, 2nd ed., vol. c. Elsevier Ltd, 2018.

[138] M. Broekaert, "Polyurea spray coatings: The technology and latest developments," *Paint Coatings Ind.*, vol. 18, no. 10, pp. 80–93, 2002.

[139] K. Holzworth, Z. Jia, A. V. Amirkhizi, J. Qiao, and S. Nemat-Nasser, "Effect of isocyanate content on thermal and mechanical properties of polyurea," *Polymer (Guildf).*, vol. 54, no. 12, pp. 3079–3085, May 2013.

[140] A. J. Ryan and J. L. Stanford, "Polyureas," in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Elsevier, 1989, pp. 427–454.

[141] D. J. Primeaux, R. A. Grigsby, and D. M. Rice, "Polyurea RIM in exterior body panel applications," *SAE Tech. Pap.*, 1988.

[142] M. Kobašlija and D. T. McQuade, "Polyurea microcapsules from oil-in-oil emulsions via interfacial polymerization," *Macromolecules*, 2006.

[143] K. Hong and S. Park, "Preparation of polyurea microcapsules with different composition ratios: Structures and thermal properties," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 272, no. 2, pp. 418–421, 1999.

[144] I. Polenz, D. A. Weitz, and J. C. Baret, "Polyurea microcapsules in microfluidics: Surfactant control of soft membranes," *Langmuir*, 2015.

[145] Y. Ma *et al.*, "Preparation and characterization of ethylenediamine-polyurea microcapsule epoxy

self-healing coating," *Materials (Basel).*, vol. 13, no. 2, 2020.

[146] E. Fukada, X. S. Wang, T. Hattori, M. I. Izima, and Y. Takahash, "Piezo- And Pyroelectricity In Thin Films of Polyurea Synthesized By Vapor Deposition Polymerization," *Ferroelectrics*, vol. 151, no. 1, pp. 281–286, 1994.

[147] T. Hattori, Y. Takahashi, M. Iijima, and E. Fukada, "Piezoelectric and ferroelectric properties of polyurea-5 thin films prepared by vapor deposition polymerization," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 3, pp. 1713–1721, 1996.

[148] M. Morimoto, Y. Koshiba, M. Misaki, and K. Ishida, "Structural and electrical characterization of spin-coated polyurea thin films," *Polymer (Guildf).*, vol. 79, pp. 128–134, 2015.

[149] J. Yi, M. C. Boyce, G. F. Lee, and E. Balizer, "Large deformation rate-dependent stress-strain behavior of polyurea and polyurethanes," *Polymer (Guildf).*, vol. 47, no. 1, pp. 319–329, 2006.

[150] S. S. Sarva, S. Deschanel, M. C. Boyce, and W. Chen, "Stress-strain behavior of a polyurea and a polyurethane from low to high strain rates," *Polymer (Guildf).*, vol. 48, no. 8, pp. 2208–2213, 2007.

[151] C. M. Roland, J. N. Twigg, Y. Vu, and P. H. Mott, "High strain rate mechanical behavior of polyurea," *Polymer (Guildf).*, vol. 48, no. 2, pp. 574–578, 2007.

[152] M. Tripathi, S. Parthasarathy, and P. K. Roy, "Polyurea Elastomers : Astute Choice of Building Blocks for Obtaining Predictable Material Properties," pp. 1280–1283.

[153] T. Arunkumar and S. Ramachandran, "Adhesion behavior of Polyurea coating on mild steel," *Int. J. Appl. Eng. Res.*, vol. 10, no. 1, pp. 1143–1150, 2015.

[154] J. Szafran and A. Matusiak, "Polyurea coating systems: definition, research, applications," *Lightweight structures in civil engineering, contemporary problems*. 2016.

[155] N. Iqbal, M. Tripathi, S. Parthasarathy, D. Kumar, and P. K. Roy, "Polyurea coatings for enhanced blast-mitigation: A review," *RSC Advances*. 2016.

[156] J. S. Davidson, J. R. Porter, R. J. Dinan, M. I. Hammons, and J. D. Connell, "Explosive testing of polymer retrofit masonry walls," *J. Perform. Constr. Facil.*, vol. 18, no. 2, pp. 100–106, 2004.

[157] https://www.npkreagent.ru/stati/vozmozhnye-vidy-braka-pokrytiy-iz-polimocheviny-i-sposoby-ih-preduprezhdeniya

[158] Lu W.-Y. Mechanical Characterization of Rigid Polyurethane Foams. Sandia Report SAND2014-20708. New Mexico: Sandia National Laboratories. 2014. p. 72.

[159] Клемпнер Д. Полимерные пены и технологии вспенивания. СПб.: Профессия, 2009. с. 600.

[160] Луковкин Г.М., Аржаков М.С., Аржаков С.А. Обобщенные соотношения, описывающие пластическую деформацию полимерного стекла, ДАН, 2002, т. 384, № 5, с. 642-644.

[161] Аржаков М.С., Луковкин Г.М., Аржаков С.А., Салько А.Е. Универсальный характер физико-механического поведения полимерных стекол и их обощенная модель,

Деформация и разрушение материалов, 2005, № 7, с. 2-12.

[162] Arzhakov M. Relaxation in Physical and Mechanical Behavior of Polymers. Boca Raton: CRC Press, 2019. p. 174.

[163] Аржаков М.С., Анахов М.В., Жирнов А.Е., Луковкин Г.М., Аржаков С.А. Введение в унифицированный анализ физических свойств веществ и материалов. Montreal: Accent Graphics Communications. 2017. с. 87.

[164] Ратнер С.Б., Ярцев В.П. Физическая механика пластмасс. М: Химия. 1992. 320 с.

[165] Berlin A.A., Gendelman O.V., Mazo M.A., Manevich L.I., Sinelnikov N.N. On Solid-Liquid Transition in Plane Disc Systems. J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 4583-4596.

[166] Аржаков М.С., Яковлев П.П., Ярышева А.Ю., Лопаткин А.И., Ярославов А.А. Механические свойства изоляционных покрытий на основе модифицированной полимочевины. Доклады Российской Академии Наук. Химия, Науки о материалах. 2021. т. 497. с. 28 – 31.

[167] Аржаков М.С., Яковлев П.П., Лопаткин А.И. Исследование влияния состава смеси полиизоцианат - полиэфир - вспенивающий агент на свойства пенополиуретанов // Деформация и разрушение материалов. – 2019. – Т. 9. – С. 32 – 35. DOI: 10.31044/1814-4632-2019-9-32-35.

Переводная версия: Arzhakov M.S., Yakovlev P.P., Lopatkin A.I. Effect of the composition of a polyisocyanate-polyester-foaming agent on the properties of polyurethane foams. // Russian Metallurgy (Metally). – 2020. – Т. 4. – С. 441 – 444. DOI: 10.1134/S0036029520040035.

[168] Аржаков М.С., Яковлев П.П., Лопаткин А.И. Универсальный характер деформационного поведения полимерных пен. Деформация и разрушение материалов. 2020. т. 7. с. 16 – 20.