

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



ВЛАСОВ РУСЛАН РОМАНОВИЧ

ПОЛИУРЕТАН-ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫЕ ПЕНОПЛАСТЫ  
С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛО- И ОГНЕСТОЙКОСТЬЮ

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных  
полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Зенитова Любовь Андреевна

Казань, 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Список сокращений и условных обозначений.....	13
Глава I. Литературный обзор.....	14
1.1. Введение в полиуретановую химию.....	14
1.2. Механизм тримеризации изоцианата в изоцианурат.....	22
1.3. Исследование процесса тримеризации изоцианата и параллельно протекающих вторичных химических процессов на модельных системах.....	29
1.4. Исследование процесса тримеризации в условиях полиуретан-полиизоциануратных пенопластов и иных материалов.....	32
1.5. Полиуретан-полиизоциануратные и полиуретановые микро- и нанокomпозиционные материалы.....	41
Глава II. Экспериментальная часть.....	46
2.1. Перечень используемых материалов.....	46
2.2. Методика синтеза пенопластов.....	49
2.3. Методика ИК-спектрометрического анализа образцов полиуретан-полиизоциануратных пенопластов и модельных соединений.....	50
2.3.1. Выбор аналитических полос для определения исследуемых функциональных групп.....	50
2.4. Методики титриметрического определения гидроксильного числа, содержания воды и изоцианатных групп в используемых и синтезируемых продуктах.....	52
2.5. Методика синтеза модельных соединений и преполимеров, используемых для калибровки разработанных методик.....	53
2.6. Методика элементного анализа модельных соединений.....	54
2.7. Методики количественного определения аналитических групп в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах.....	55
2.7.1. Методика определения концентрации остаточных изоцианатных групп.....	55
2.7.2. Методика определения концентрации карбодиимидных групп.....	57
2.7.3. Методика определения концентрации аллофанатных групп.....	58
2.7.4. Методика определения концентрации изоциануратных групп.....	60

2.8. Методика определения кажущейся плотности .....	61
2.9. Методика определения прочности на сжатие и модуля Юнга.....	61
2.10. Моделирование экстремальных условий эксплуатации полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.....	62
2.11. Методика определения количества открытых ячеек в пенопластах .....	62
2.12. Методика введения наполнителей в компоненты для получения пенопластов .....	62
2.13. Методика определения динамической вязкости суспензий наполнителя в изоцианатном компоненте.....	62
2.14. Методика определения теплопроводности пенопластов.....	63
2.15. Методика микроскопического анализа пенопластов .....	63
2.15.1. Методика определения среднего размера ячеек и коэффициента анизотропии анализируемых пенопластов.....	63
2.15.2. Методика определения плотности ячеек анализируемых пенопластов.....	64
2.16. Методика определения степени повреждения по массе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов при их горении .....	65
2.17. Методика определения химической стойкости пенопластов.....	65
2.18. Методика определения кислородного индекса пенопластов .....	65
2.19. Методика определения температуры размягчения пенопластов .....	65
Глава III. Результаты и обсуждение .....	66
3.1. Количественное исследование химических процессов, протекающих в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах.....	67
3.2. Исследование влияния катализатора тримеризации на химический состав и прочностные характеристики пенопласта .....	96
3.3. Влияние характеристик полиольной композиции на химический состав и свойства ПИР пенопласта.....	105
3.3.1. Исследование влияния характеристик полиольной композиции на однородность состава ПИР пенопласта .....	113
3.4. Исследование изменения химического состава и физико- механических характеристик пенопластов в условиях высокотемпературного прогрева.....	118

3.5. Синтез и исследование свойств композиционных полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластов с применением малых количеств углеродных, силикатных и комбинированных наполнителей .....	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	167
Библиографический список.....	169
Приложение 1. Интегральные интенсивности аналитических полос.....	215
Приложение 2. Интегральные интенсивности аналитических полос в случае прогретых пенопластов.....	218
Приложение 3. Перечень актов о внедрении результатов диссертационного исследования.....	220

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования.**

К настоящему времени полиуретановые материалы, характеризующиеся высокими физико-механическими, тепло- и звукоизоляционными показателями, превратились в неотъемлемую часть повседневной жизни. Одним из основных промышленно значимых видов полиуретана является жесткая полиуретан-полиизоциануратная (ПИР) пена. В состав макромолекул ПИР материалов помимо уретановых групп входит также набор иных связей (изоциануратные, мочевиновые, аллофанатные, карбодиимидные и т.д.). Существенное значение среди структурных единиц макромолекул ПИР пенопластов является полиизоциануратная составляющая, обеспечивающая жесткую структуру получаемых материалов, их высокую тепло- и огнестойкость.

В связи с этим целесообразна регулировка количества образующегося изоцианурата, которая может осуществляться посредством использования катализаторов тримеризации в совокупности с изменением изоцианатного индекса применяемого для синтеза компонента. Ввиду крайне низкой селективности веществ, используемых для катализа реакции образования изоцианурата, в составе ПИР пенопластов присутствует весьма широкий набор продуктов вторичных химических процессов. Вследствие быстрого роста степени сшивки матрицы при получении пен, возникновения значительных пространственных затруднений и замедления сегментальной подвижности, существенная часть изоцианатных групп остается в свободном виде, не имея возможности оперативно вступить в процесс тримеризации. Ввиду высокой реакционной способности изоцианатов, данные группы могут продолжать вступать в различные химические процессы даже после формирования пространственно-сшитой полимерной сетки. Таким образом, протекание данных реакций может существенным образом сказываться не только на химическом составе, но и на физико-механических и теплофизических свойствах вспененных материалов. Следует отметить, что в научной литературе данная проблематика практически не освещается. Исследования в области синтеза и модификации изоцианурат-содержащих полимеров проводились Таракановым О.Г., Тигером Р.П., Френкель Ц.М.,

Раппопортом Л.Я., Берлиным А.А., Шутовым Ф.А., Энтелисом С.Г., Дементьевым А.Г., Жарковым В.В., Корзюк Э.Л., Царфиным М.Я., Кирпичниковым П.А., Давлетбаевой И.М., Бакировой И.Н., Зенитовой Л.А. (СССР, Россия). Основные исследования в области количественного определения изоциануратных связей в ПИР пенопластах были проведены Житинкиной А.К., (СССР, Россия), J. Reignier (Франция), D.H. Park (Южная Корея), Q. Xu (Китай), M. Modesti, A. Lorenzetti (Италия), J. Lenz (Германия), R.R. Romero (США). Однако, в рамках работ данных авторов практически не освещены вопросы протекания вторичных химических процессов, а также отсутствует рассмотрение влияния побочных продуктов данных реакций на свойства пенопластов.

Регулировка эксплуатационных свойств данных материалов может осуществляться не только за счет управления вторичными химическими процессами (например, посредством варьирования каталитической составляющей), но и посредством модификации полимерной матрицы различными наполнителями. Среди широкого перечня существующих армирующих добавок для жестких полиуретановых (ПУР) пенопластов выделяются углеродные нанотрубки (УНТ) и наноглины вследствие существенного прироста эксплуатационных характеристик, придаваемых конечному материалу упомянутыми наполнителями. Ранее данный вопрос был исследован J.J. Espadas-Escalante (Мексика), T. Widya, Y.T. Park, G. Narikrishnan, M.E. Kabir (США), S.H. Kim (Южная Корея), L. Madaleno (Дания), D.X. Yan (Китай), С. Caglayan (Турция). Однако, данные труды, как правило, отражали лишь отдельные аспекты взаимосвязей состава и свойств получаемых композиционных материалов. Проблема хрупкости материалов, характерная для ПИР пенопластов в пределах широкого диапазона изоцианатных индексов (ИИ), потенциально может быть решена за счет использования подобных модификаторов.

Таким образом, **актуальной** задачей при создании вспененных полиуретан-полиизоциануратных материалов является исследование полноты протекания первичных и вторичных химических процессов, имеющих место во время синтеза, свойств данных полимеров, а также создание новых нанокomпозиционных

полиуретановых и полиуретан-полиизоциануратных пен с повышенной тепло- и огнестойкостью.

**Целью диссертационной работы** является повышение тепло- и огнестойкости полиуретан-полиизоциануратных пенопластов путем регулирования доли изоциануратных фрагментов и введения наноразмерных наполнителей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать методы количественной оценки содержания основных первичных (изоцианурат) и вторичных (остаточный изоцианат, карбодиимид, аллофанат) продуктов, образующихся в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах.

2. Выявить закономерности изменения концентрации остаточных изоцианатных, аллофанатных, карбодиимидных и изоциануратных групп при выдерживании полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, полученных при использовании различных катализаторов тримеризации изоцианата.

3. Проанализировать влияние функциональности и эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции на концентрации остаточных изоцианатных и изоциануратных групп в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах.

4. Установить взаимосвязь изменения химического состава с физико-механическими характеристиками полиуретан-полиизоциануратных пенопластов при моделировании экстремальных условий их эксплуатации.

5. Синтезировать композиционные полиуретановые и полиуретан-полиизоциануратные пенопласты, наполненные одностенными и многостенными химически-модифицированными и немодифицированными углеродными нанотрубками и наноглинами, а также комбинированным наполнителем на их основе.

6. Апробировать разработанные полиуретановые и полиуретан-полиизоциануратные пенопласты в качестве промышленно выпускаемых материалов.

### **Научная новизна работы**

1. На количественном уровне доказано, что при получении полиуретан-полиизоциануратных пенопластов часть изоцианатных групп сохраняется в непрореагировавшем состоянии, а также в форме аллофаната и карбодиимида. В

изолированных от воздушной среды пенах остаточные изоцианатные группы постепенно расходуются на образование изоциануратных групп, в неизолированных – преимущественно, мочевины, что позволило спроектировать структуру полиуретан-полиизоциануратных пенопластов с наибольшим содержанием термостойких изоциануратов.

2. Установлены количественные закономерности влияния состава композиции (изоцианатный индекс, природа катализатора, функциональность и молекулярная масса полиола) на конверсию изоцианата в изоцианурат, оказываемого за счет управления полнотой и скоростью пространственной сшивки матрицы. Рост концентрации изоцианурата приводит к увеличению прочностных и огнезащитных свойств полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Разработан комплекс ИК-спектроскопических методик для количественного определения изоциануратных, аллофанатных, карбодиимидных и остаточных изоцианатных групп в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах, позволивших определять в них количество термостабильных изоциануратных и других групп, позволяющих вести их мониторинг в процессе разработки и получения коммерчески ценных материалов.

Разработаны нанокomпозиционные химически стойкие полиуретановые и полиуретан-полиизоциануратные пенопласты с добавками углеродных нанотрубок и органоглин с повышенными ~ на 8% теплоизоляционными и прочностными ~ на 37,5 % показателями.

### **Методы и методология исследования**

Определение концентраций ряда анализируемых групп производилось ИК-спектроскопически, при помощи разработанных в данном диссертационном исследовании методик на основе метода внутреннего стандарта. Корректность синтеза модельных соединений контролировалась методами ИК-спектроскопии и элементного анализа (ASTM D5291-21). Определение гидроксильного числа, содержания воды и изоцианатных групп в используемых для синтеза продуктах определялись согласно стандартам ASTM D 4274-11, ISO 14897:2002 и ASTM D2572-19.

Кажущаяся плотность исследуемых материалов определялась методом ASTM D1622. Оценка прочности на сжатие и модуля Юнга полученных пен осуществлялась согласно EN 826:2013. Моделирование экстремальных условий эксплуатации пенопластов производилось в термошкафу Binder ED 53 при температуре 180 °С. Количество открытых ячеек в исследуемых пен определялось согласно ASTM D6226-05. Получение суспензий наполнителя в изоцианатном компоненте, используемом для синтеза композиционных полиуретановых и полиуретан-полиизоциануратных пен, производилось на ультразвуковом диспергаторе Инлаб И100-6/4. Вязкость полученных суспензий оценивалась согласно 3219-2:2021. Определение коэффициента теплопроводности пен производилось в соответствии с UNI EN 12667:2001. Морфологические характеристики композиционных пенопластов (средний размер ячеек, коэффициент анизотропии, плотность ячеек) анализировались при помощи метода сканирующей электронной микроскопии на приборе Hitachi TM4000 Plus II. Определение степени повреждения вспененных материалов при горении осуществлялось по потере образцом массы в соответствии с методикой ДИЗ НИиЛЦ 62-23. Кислородный индекс материалов определяли в соответствии с ГОСТ 21793-76. Определение температуры размягчения определяли в соответствии со стандартом DIN 53424. Изменение химической стойкости пенопластов оценивалось посредством определения прочностных характеристик последних после выдерживания образцов в растворах кислоты и щелочи.

Объектами исследования являются ненаполненные полиуретан-полиизоциануратные пенпласты, а также нанокomпозиционные полиуретановые и полиуретан-полиизоциануратные жесткие закрытоячеистые пены, полученные на основе смеси простых полиэфиров (диолов, триолов и гексола), катализаторов, кремнийорганического пеностабилизатора, вспенивающего агента (н-пентана) и полифункционального производного метиленидифенилдиизоцианата. В качестве наноразмерных наполнителей использовались одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) марки Tuball, химически-модифицированные и немодифицированные многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), в том числе карбоксилированные (кМУНТ) и модифицированные метилдиэтаноломином (МДЭОА-МУНТ) и

триэтаноломином (ТЭОА-МУНТ) МУНТ, а также химически-модифицированные наноглины производства ВУК (Cloisite 30B, Cloisite 25A) и комбинированные наполнители (смеси ТЭОА-МУНТ и Cloisite 30B).

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Разработанный метод количественного определения остаточных изоцианатных групп и изоцианатных групп, затраченных на образование аллофаната, карбодиимида и изоцианурата, в составе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.

2. Экспериментальные данные о концентрации первичных и вторичных продуктов в составе ПИР пенопластов, а также зависимости их изменения от изоцианатного индекса и времени выдерживания изолированных и неизолированных от воздушной среды материалов.

3. Ряд относительной эффективности катализаторов тримеризации, учитывающий конверсию изоцианата в изоцианурат, а также приращение прочностных характеристик конечных пенопластов, которые располагаются в ряд по мере их эффективности:

2-этилгексаноат калия  $\geq$  ацетат калия > 2-этилгексаноат 2-гидроксипропилтриметиламмония > 2,2-диметилпропионат N,N,N-триметилметанамина > 2-[(2-гидрокси-5-нонилфенил)метилметиламино]ацетата натрия > формиат 2-гидроксипропилтриметиламмония > 3-[3,5-бис[3-(диметиламино)пропил]-1,3,5-триазин-1-ил]-N,N-диметилпропан-1-амин > 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол

4. Экспериментальные данные о конверсии изоцианата в изоцианурат в ПИР пенопластах и влиянии на нее функциональности и эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции.

5. Выявленные зависимости изменения химического состава, а также физико-механических характеристик полиуретан-полиизоциануратных пенопластов в результате длительного высокотемпературного прогрева.

6. Экспериментальные данные о влиянии наноразмерных наполнителей на основе различных углеродных нанотрубок и наноглин в количестве 0,05–0,25% на морфологические, прочностные, теплоизоляционные характеристики

полиуретановых и полиуретан-полиизоциануратных пен, а также химическую стойкость данных пенопластов к агрессивным средам.

**Обоснованность и достоверность** полученных данных и выводов, сформулированных на их основе, подтверждается детальным исследованием химического состава и свойств полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пен, хорошей воспроизводимостью всех полученных результатов на основании многократно повторенных опытов, их взаимосогласованностью при использовании независимых методов исследования и соответствием полученных результатов имеющимся литературным данным.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены в рамках XXIV, XXV и XXVI Всероссийских конференций молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2021-2023 гг.), XXIII и XXIV Международных научно-практических конференциях «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022-2023 гг.), VII Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2022 г.), Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева (Тюмень, 2022 г.), VII Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века» (Санкт-Петербург, 2023 г.), XXXIII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2023 г.), XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2023 г.).

**Публикации.** По теме исследования диссертантом в соавторстве опубликовано 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, в том числе 5 публикаций, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus, а также 20 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

**Личный вклад автора** состоял в непосредственном участии на всех этапах работы: постановке задач, планировании и проведении экспериментальных

исследований, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, а также подготовке докладов и публикаций.

Определение физико-механических характеристик нанокomпозиционных ПИР и ПУР пенопластов производилось совместно с Д.И. Рябовой (ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород). Анализ исследуемых образцов при помощи метода ИК-спектроскопии осуществлялся совместно с В.В. Жарковым (ООО «Дау Изолан»). Использованные в работе микрофотографии вспененных композиционных пенопластов были получены С.З. Зейналовой (Tre Tau Engineering srl, г. Турино, Италия). Синтез и функционализация многостенных углеродных нанотрубок осуществлялись научной группой М.В. Бузаевой (ФГБОУ ВО Ульяновского государственного технического университета).

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа включает введение, 3 главы, заключение, библиографический список. Работа изложена на 224 страницах машинописного текста, включает 83 рисунка, 47 таблиц и 3 приложения. Список цитированной литературы включает 353 наименования публикаций отечественных и зарубежных авторов.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Диссертационная работа соответствует специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов, п. 2,4,6.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность д.т.н. Любови Андреевне Зенитовой, к.х.н. Жаркову Вадиму Васильевичу, к.х.н. Рябову Сергею Александровичу и д.х.н. Зайцеву Сергею Дмитриевичу за большое внимание и интерес к настоящему диссертационному исследованию, а также необходимые консультации по различным вопросам.

### Список сокращений и условных обозначений

АТМ – адиабатический температурный метод	ПУР – жесткая полиуретановая пена
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография	пМДИ (ПИЦ) – полиметилendifенилдиизоцианат (полиизоцианат)
ДБДЛО – дибутилдилаурат олова	СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ДЭГ – диэтиленгликоль	ТР – температура размягчения
ИИ – изоцианатный индекс	ТЭОА МУНТ – карбоксилированные многостенные углеродные нанотрубки, модифицированные триэтаноломином
ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия	у.е. – условные единицы
КИ – кислородный индекс	УНТ – углеродные нанотрубки
кМУНТ – карбоксилированные многостенные углеродные нанотрубки	ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса
МАЛДИ – метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации	А – интегральная оптическая плотность
МДИ – метилendifенилдиизоцианат	$A_{y/x}$ – коэффициент анизотропии
МДЭОА МУНТ – карбоксилированные многостенные углеродные нанотрубки, модифицированные метилдиэтаноломином	Е – модуль Юнга
МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки	$E_{отн.}$ – относительный модуль Юнга
м.ч. – массовые части	FT-IR – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
спектроскопия НПВО (ATR) – спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (attenuated total reflectance)	$M_n$ – среднечисловая молекулярная масса
ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки	NCO-группа – изоцианатная группа
ОЯ – содержание открытых ячеек	$N_f$ – плотность ячеек
ПАВ – поверхностно-активное вещество	$S_m$ – степень повреждения по массе
ПИР – жесткая полиуретан-полиизоциануратная пена	$\gamma$ – кажущаяся плотность
	$\eta$ – динамическая вязкость
	$\lambda$ – коэффициент теплопроводности
	$\sigma$ – прочность на сжатие
	$\sigma_{отн.}$ – относительная прочность на сжатие
	$\omega$ – массовая доля
	$\bar{\Phi}$ – средний размер ячеек

## Глава I. Литературный обзор

### 1.1. Введение в полиуретановую химию

Полиуретаны – сложные полимерные материалы, как правило, получаемые при химическом взаимодействии жидких изоцианатных и полиольных компонентов. В настоящее время полиуретан является одним из самых крупнотоннажных полимерных материалов, он применяется в широком спектре сфер жизнедеятельности человека. Отмечается, что большой объем производства данного полимера соответствует производству конкретных полиуретановых изделий объемом более миллиона кубометров в день [1].

Жесткие полиуретановые пены, речь о которых пойдет в данной работе, в основном используются в качестве теплоизоляционных материалов в таких областях, как строительство, производство бытовой техники и холодильного оборудования, транспортировка сжиженного природного газа, изоляция труб [2-9]. В том числе данные материалы нашли применение в теплоизоляции криогенных баков космических аппаратов [1,10,11].

Первые полиуретаны были получены в 1937 году О. Вауер и его сотрудниками в лабораториях немецкой компании I.G. Farbenindustrie A.G. [12]. Схема химической реакции образования полиуретана представлена на рисунке 1.

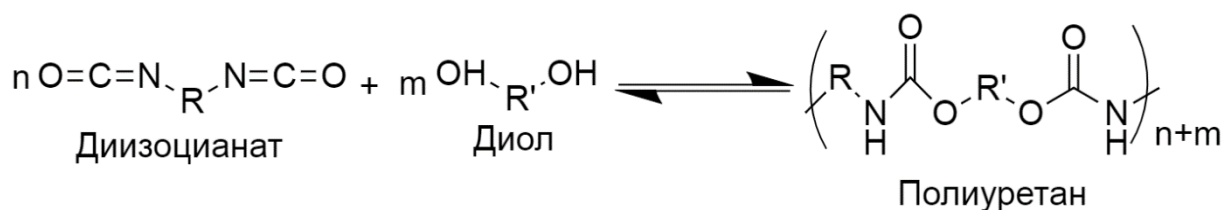


Рисунок 1 – Реакция образования полиуретана

Спустя несколько лет, в 1942 году был запатентован первый способ получения эластичной полиуретановой пены [13].

Широкий спектр областей применения полиуретанов в значительной степени объясняется тем, что их макромолекулы могут состоять из различных структурных элементов. В настоящее время полиуретаны получают из различных соединений, подбирая определенные комбинации которых появляется возможность корректировки и регулирования свойства итоговых изделий [14,15].

Известно, что в ответ на все более строгие требования, предъявляемые к пенопластам, используемым в строительстве, еще начиная с середины 1970-х годов предпринимаются огромные усилия для улучшения термостойкости и огнестойкости полиуретановых пенопластов. Одним из наиболее интересных путей решения этой проблемы стало получение полиуретан-полиизоциануратных пенопластов [16-32]. Важнейшим параметром подобной полимерной матрицы является так называемый изоцианатный индекс, определяемый избытком изоцианата над теоретически необходимым количеством данного вещества для взаимодействия со всеми “активными” водородсодержащими группами, способными взаимодействовать с изоцианатами.

Mitchener в работе [33] отметил, что пены, имеющие изоцианатный индекс ниже 400, следует называть полиуретановыми (ПУР), и полиизоциануратными (ПИР) в случае, если изоцианатный индекс превышает данное значение. Согласно терминологии, используемой в работе *Burns и др.* [34], ПИР пены должны иметь индекс около 250. В рамках данной работы термин “ПИР (полиуретан-полиизоциануратный) пенопласт” будет использоваться, избегая привязки к какому-либо конкретному изоцианатному индексу, отмечая, что подобным образом может быть назван любой пенопласт, содержащий изоциануратные группы.

Стоит отметить, что многообразие реакций, протекающих при получении полиуретановых продуктов, главным образом, обусловлено высокой реакционной активностью изоцианатной группы. Как известно, изоцианаты – это карбоксильные соединения с одной двойной связью углерод-кислород и одной двойной связью углерод-азот, при этом кислород и азот ввиду комбинированного электронного сродственного действия придают карбонильному углероду сравнительно большей частью положительный заряд, в то же время сами атомы азота и кислорода также имеют частично отрицательные заряды (рисунок 2) [35-38]. Таким образом, изоцианаты имеют три реакционных центра.

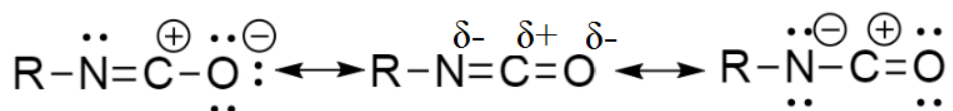


Рисунок 2 – Электронные эффекты в изоцианатной группе

Наиболее важной реакцией в производстве полиуретанов является реакция между изоцианатной и гидроксильной группами (рисунок 1). Продукт этой реакции – карбамат, называемый уретаном в случае, когда речь идет о высокомолекулярных соединениях. Данная реакция экзотермична и обратима (продукт разлагается с образованием изначальных изоцианата и спирта) [39].

Несмотря на довольно высокую реакционную способность изоцианатов, они весьма медленно взаимодействуют с соединениями, содержащими гидроксильные группы, при комнатной температуре. Объяснить подобную низкую скорость данных реакций можно за счет несовместимости неполярной фазы изоцианата и относительно полярной фазы полиола. Важно отметить, что даже в случае использования совмещающих агентов, в качестве которых часто выступают поверхностно-активные вещества (ПАВ), взаимодействие полиолов и изоцианатов при комнатной температуре все равно протекает с достаточно низкой скоростью.

В результате взаимодействия изоцианат и гидроксилсодержащее соединение образуют на границе раздела фаз карбамат или, в случае взаимодействия с водой, производное мочевины, которое в свою очередь формирует кристаллический барьерный слой, который в еще большей степени снижает дальнейшую скорость протекания реакции. Для повышения скорости взаимодействия между изоцианатами и гидроксилсодержащими соединениями в промышленности используются соответствующие катализаторы, однако, важно отметить, что даже в их присутствии реакции изоцианатов вплоть до достижения определенной температуры могут протекать с довольно низкой скоростью.

Был выдвинут ряд теорий как о механизмах действия катализаторов в подобных системах, так и о механизмах некаталитического синтеза уретанов. Предполагается, что при синтезе уретанов в отсутствие катализатора формируются шестичленные промежуточные циклы (рисунок 3) [2].

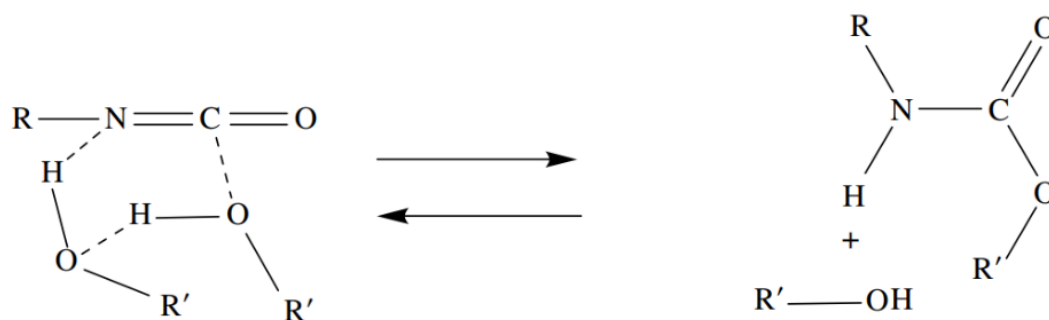


Рисунок 3 – Вероятный механизм образования интермедиата при некаталитической реакции получения уретана

Катализаторами уретанообразования могут служить различные соединения. Как правило, для этой цели используют как органические, так и неорганические соединения олова, меди и прочих металлов, а также третичные амины, однако, механизм действия данных катализаторов доказан и установлен не в полной мере. Помимо ускорения процесса образования уретана, данные вещества также склонны к ускорению прочих, побочных (вторичных) процессов. Отмечается, что широкий спектр аминных катализаторов способен не только повышать скорость процессов образования уретана и производных мочевины, но и множества вторичных, менее приоритетных и значимых реакций изоцианатов, что приводит к возникновению дополнительной сшивки, то есть новых поперечных связей между отдельными молекулами, входящими в состав полиуретановых полимеров.

Следующим по своей значимости для полиуретановой промышленности после реакции образования уретана следует процесс тримеризации изоцианата в изоцианурат. Процесс тримеризации изоцианата был открыт Hofmann еще в 1885 году [40-42], однако корректно определить состав формирующихся циклоаддуктов удалось лишь в 1912 году [43]. Авторы работ [44,45] приводят детальный обзор научных публикаций, посвященных циклотримеризации изоцианатов под действием различных катализаторов и отмечают, что благодаря своим нуклеофильным и электрофильным свойствам изоцианаты могут вступать в химическое взаимодействие между собой, выступая одновременно как нуклеофильный агент и как карбонил-лактивный субстрат. По своему химическому строению тримеры изоцианатов являются производными изоциануровой кислоты (1,3,5-тризамещенные

изоцианураты). Многие амины способны катализировать процесс тримеризации изоцианатов, однако достаточно высокую каталитическую активность в подобных процессах они начинают проявлять только при высокой температуре по сравнению с температурой, при которой реализуются многие другие химические реакции. Процесс тримеризации изоцианата (рисунок 4) в изоцианурат имеет особое промышленное значение. В коммерческом масштабе подобные тримеры используются, главным образом, при получении конструкционных пенопластов, поскольку подобные компоненты способны образовывать сшитые сетчатые структуры, характеризующиеся повышенной термостойкостью и низкой горючестью [46-53]. Также возможно использование изоциануратов в качестве термостойких сшивающих звеньев низкоразветвленных цепей полиуретанов [351-353].

Поскольку значительная часть данной работы посвящена количественному изучению протекания процесса тримеризации изоцианата в полиуретан-полиизоциануратных (ПИР) пенопластах, данный химический процесс будет более подробно рассмотрен позднее (раздел 1.2).

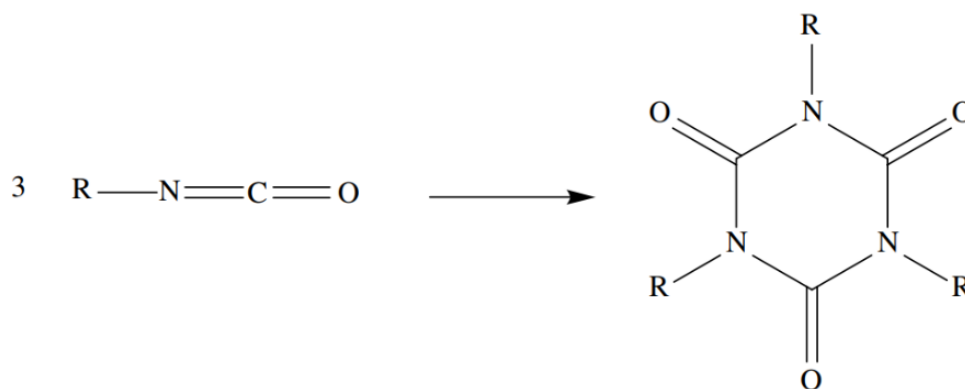


Рисунок 4 – Реакция тримеризации изоцианата с образованием изоцианурата

В ходе взаимодействия изоцианата с водой происходит образование производных мочевины. В результате образуются весьма стабильные соединения, и выделяется тепловая энергия, повышающая скорость протекания процессов вспенивания [54, 326]. Данная реакция имеет место при большинстве промышленных процессов получения полиуретана. Также в ходе данного процесса происходит образование углекислого газа, под действием которого и осуществляется так называемое химическое вспенивание и увеличение объема получаемого материала, т.е.



Подвижный атом водорода, присоединенный к атому азота в уретановой группе, характеризуется значительно более низкой активностью по сравнению с атомами водорода, входящими в состав молекул воды или спиртов, поэтому и реакции с участием этих компонентов протекают со значительно меньшей скоростью. Кроме того, данная реакция характеризуется заметной обратимостью. Букин *и др.* исследовали процесс термического разложения аллофаната, показав в рамках работы [60], что данное соединение подвергается разложению при нагреве до 130°C.

Как при повышенной температуре изоцианаты могут вступать в реакцию с уретанами с образованием аллофанатов, так, аналогичным образом, в результате взаимодействия изоцианата с производным мочевины в системе образуется биурет (рисунок 7). Атом водорода, присоединенный к атому азота мочевины, характеризуется несколько более высокой реакционной способностью по сравнению с атомом водорода, входящим в состав уретана [61]. Таким образом, в результате взаимодействия изоцианата и мочевины в системе может образовываться биурет, характеризующийся более высокой термической стойкостью в сравнении с аллофанатом [62].

В результате димеризации изоцианата в системе может образовываться уретидион (димер изоцианата). Подобная реакция протекает с достаточно низкой скоростью и является, согласно литературным данным, обратимой (рисунок 8) [55]. Производные уретидиона весьма широко используются в промышленности в качестве сшивающих (отверждающих) добавок для полиуретановых порошковых покрытий [63]. Отмечается, что данный процесс протекает в изоцианате (МДИ) самопроизвольно даже при комнатной температуре [64], что приводит к возникновению ряда неизбежных и сложно устранимых проблем в случае промышленной эксплуатации.

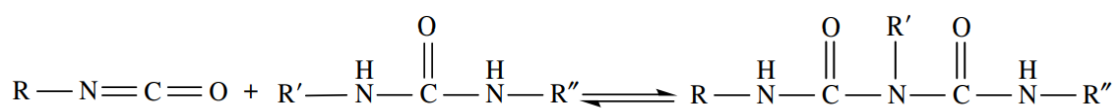


Рисунок 7 – Образование биуретной связи в результате взаимодействия производного мочевины с изоцианатом

Еще одним продуктом взаимодействия двух молекул изоцианата является карбодиимид, процесс образования которого сопровождается выделением углекислого газа (рисунок 9) [65]. Подобная реакция имеет большое промышленное значение. Отмечается, что карбодиимиды могут быть получены путем конденсации изоцианатов друг с другом при правильном подборе катализатора, в качестве которого могут выступать соединения фосфора, а также производные металлов [66-70]. В литературе отмечается, что полимеры, получаемые из карбодиимидов, могут обладать более высокой эластичностью и меньшей хрупкостью по сравнению с аналогичными продуктами, полученными на основе стандартных диизоцианатов.

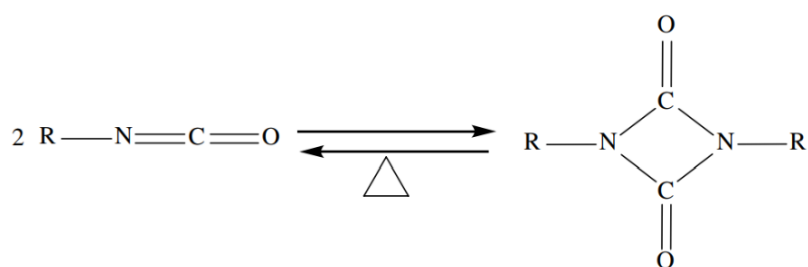


Рисунок 8 – Образование уретидиона как результат реакции димеризации изоцианата

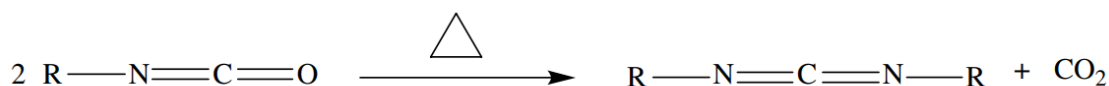


Рисунок 9 – Образование карбодиимида как результат катализируемой реакции димеризации изоцианата

В присутствии избытка изоцианата карбодиимид может вступать в реакцию, в результате которой образуется уретонимин (рисунок 10) [71].

Таким образом, были рассмотрены основные химические процессы, в которые, согласно литературным данным, может вступать изоцианат при синтезе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.

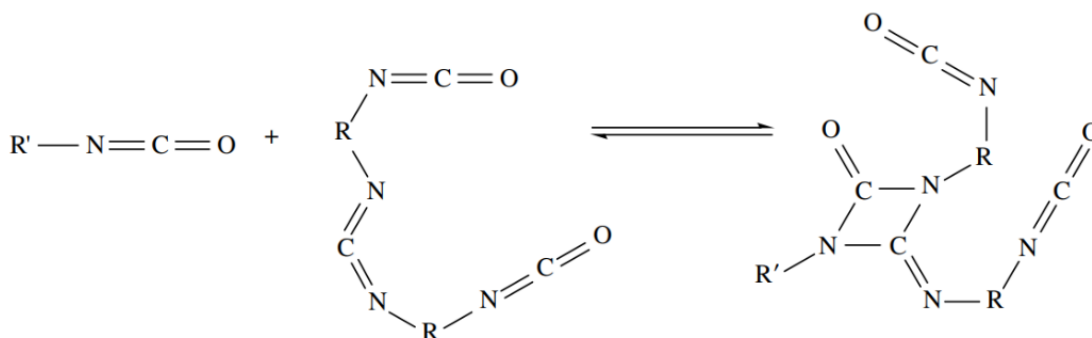


Рисунок 10 – Образование уретонимина как результат взаимодействия карбодиимида и изоцианата

## 1.2. Механизм тримеризации изоцианата в изоцианурат

Вернемся к рассмотрению механизма образования изоцианурата (тримера изоцианата). Высокое практическое значение данного процесса обуславливает пристальное внимание исследователей к вопросам, касающимся изучения кинетики и механизма этой реакции, поиска эффективных катализаторов, используемых в процессах получения изоцианурат-содержащих полимеров [44, 72-76]. Вопросам изучения механизма и кинетики данного процесса, а также поиску эффективных катализаторов, способствующих его протеканию, посвящен относительно широкий ряд как оригинальных исследовательских работ, так и обзорных статей. Данный вопрос весьма хорошо рассмотрен Житинкиной *и др.* в работе [45], в рамках которой утверждается, что данная реакция самопроизвольно протекает при температуре 373К даже в отсутствии катализаторов; для проведения ее в более мягких условиях в настоящее время используют широкий перечень добавок, как правило, основного характера (например, третичные амины, четвертичные аммониевые основания, карбоксилаты, алкоксиды и алкоголяты металлов, ацетилацетонаты железа, кобальта, олова, гидриды металлов, фосфиты и фосфины, сульфониевые цвиттер-ионы, аминок-имины, щелочные соли органических и неорганических кислот, металлоорганические соединения, а также комбинированные катализаторы на основе перечисленных выше и т.д.) [38, 77-101, 348-350]. Отдельно хотелось бы выделить так называемые “встраиваемые” катализаторы тримеризации – молекулы, содержащие в своем составе гидроксильные группы. Согласно выводам Kresta *и др.* [76,102], данные катализаторы обладают повышенной активностью по отношению

к процессу тримеризации ввиду образования промежуточных карбаматных связей, способствующих впоследствии наиболее активному протеканию процесса образования изоцианурата; вероятно, в данном случае имеет место последующее взаимодействие образовавшегося карбамата со второй молекулой изоцианата с образованием подобной аллофанату структуры, которая впоследствии, при взаимодействии с третьей молекулой изоцианата, переходит в изоцианурат, высвобождая изначально введенный в систему встраиваемый катализатор. Ожидается, что на поздних этапах образования изоцианурат-содержащего полимера, данные соединения, содержащие в своем составе одну гидроксильную группу, выступают в качестве агента обрыва цепи прекращающего рост полимерной цепочки ввиду наличия существенных стерических затруднений, замедления сегментальной подвижности, а также резкого уменьшения концентрации свободных изоцианатных групп в компоненте, аккумулируясь при этом в форме уретанового звена и не имея возможности активно способствовать дальнейшему протеканию процесса тримеризации. Наибольшее практическое применение нашли карбоксилаты щелочных и щелочно-земельных металлов и каталитические системы на основе третичных аминов. При использовании данных катализаторов получение полиизоциануратных пен имеет ярко выраженный двухстадийный характер с резким подъемом на заключительной стадии [103], что приводит к переориентации ячеек и ухудшению физико-механических свойств пенопласта. При использовании подобных каталитических систем затруднено варьирование таких технологических параметров, как время старта, время гелеобразования и время отлипа; процесс вспенивания имеет затянутый старт с бурным подъемом и небольшой разницей между временами старта и гелеобразования [104].

Впервые процесс циклотримеризации изоцианатов был рассмотрен как частный случай анионной гомополимеризации в работах *Shashoua и др.* [105, 106]. Далее этот вопрос был развит многими авторами (к примеру, в работе [107]). В рамках работы [106], *Shashoua и др.* была предложена общая схема ступенчатого механизма полимеризации изоцианатов под действием аниона, где как частный случай представлена реакция образования изоцианурата (рисунок 11).

Утверждается, что совокупный механизм образования данного продукта весьма сложен и не может быть описан одной реакцией. Также путь протекания реакций может отличаться в зависимости от используемых катализаторов и прочих условий.

Reymore *и др.* в работе [16] комплексно рассмотрели различные механизмы образования изоцианурата. Предлагаемый авторами общий механизм реакции показан на рисунке 12. Соединение А-В является катализатором. Катализатор легко присоединяется по двойной связи углерод-азот изоцианата, давая активный промежуточный продукт (I). Промежуточный продукт (I) далее реагирует в присутствии дополнительного изоцианата с образованием аддукта (II), который за счет вращения вокруг связи (а) позволяет отщеплять А-В с образованием стабильного димера (III). Вращение вокруг связи (б) дает нестабильный димер (IV), разлагающийся с образованием  $\text{CO}_2$ , образуя карбодиимид (V). В присутствии избытка изоцианата, который всегда имеет место в тример-содержащих пенопластах, аддукт (II) переходит в промежуточное соединение (VI), которое может либо образовывать нейлон-1 (VII), либо циклизироваться, удаляя катализатор А-В с получением стабильного изоцианурата (VIII) [20]. Убедительное доказательство того, что (II) и (VI) являются промежуточными продуктами в образовании изоцианурата, предоставлены в работе Ulrich *и др.* [108].

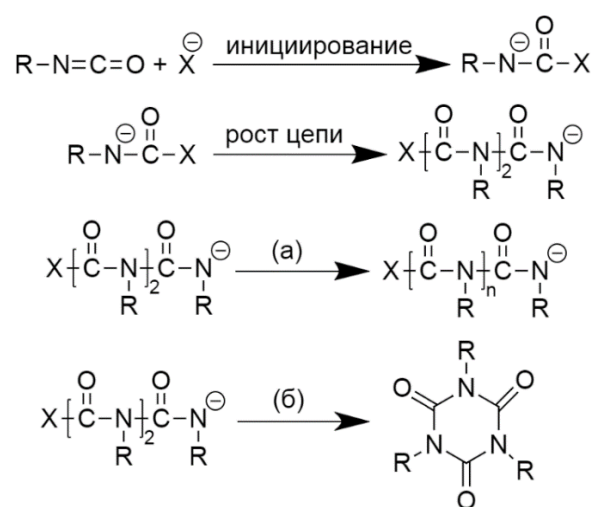


Рисунок 11 – Предлагаемый Shashoua механизм циклотримеризации изоцианата (а – низкая температура, низкая концентрация катализатора, б – высокая температура, высокая концентрация катализатора)

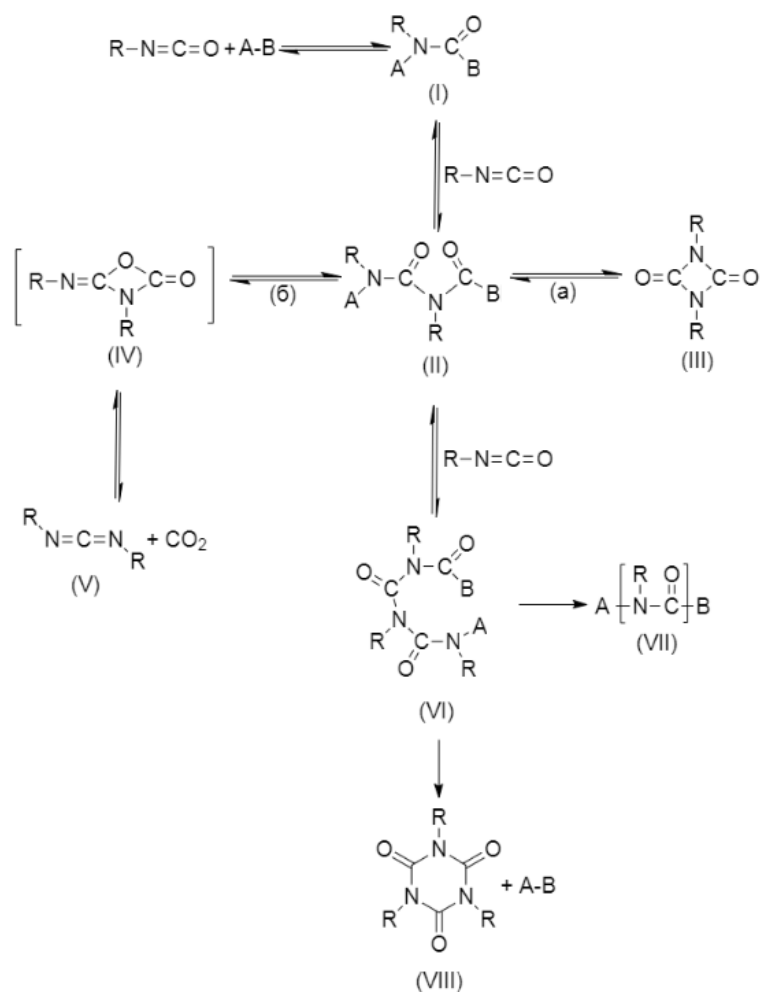


Рисунок 12 – Общий механизм образования изоцианурата по Reymore

Образование тримеров через аллофанат также может происходить в присутствии основных катализаторов, как показано на рисунке 13. Алкоксид металла, такой как метоксид натрия или трет-бутоксид калия, присоединяется к двойной связи углерод-азот изоцианата с образованием уретанового аниона, стабилизирующегося посредством делокализации заряда на кислороде. Добавление изоцианата к этому промежуточному продукту дает анион (IX), который может либо переходить в карбодиимид и  $CO_2$  через промежуточное соединение (IV), либо реагировать с третьей молекулой изоцианата с образованием промежуточного соединения (X), которое впоследствии разрушается до стабильного изоцианурата (VIII) и регенерирует катализатор на основе алкоксида металла. Однако интересно отметить, что ход реакции в значительной степени зависит не только от структуры изоцианата, но также от структуры алкоголята металла. Например, когда стерически затрудненный 2,6-

диэтилфенилизотиоцианат обрабатывали метоксидом натрия или лития, были получены карбодиимид (V) и изоцианурат (VIII), в то время, когда стерически затрудненный трет-бутоксидный катализатор использовался с тем же изоцианатом, только карбодиимид (V) был получен без выделения изоцианурата (VIII) [16].

Отмечается, что кислоты являются весьма слабыми катализаторами тримеризации, что делает их практически непригодными для получения пенополиизоциануратов. Механизм, показанный на рисунке 14 аналогичен описанному ранее общему механизму. Введение в систему соляной кислоты приводит к образованию карбамоилхлорида (XI), который впоследствии взаимодействует с двумя молекулами изоцианата, образуя сначала аллофаноилхлорид (XII), а затем продукт XIII. При удалении из системы хлорида водорода продукт XIII переходит в изоцианурат (VIII).

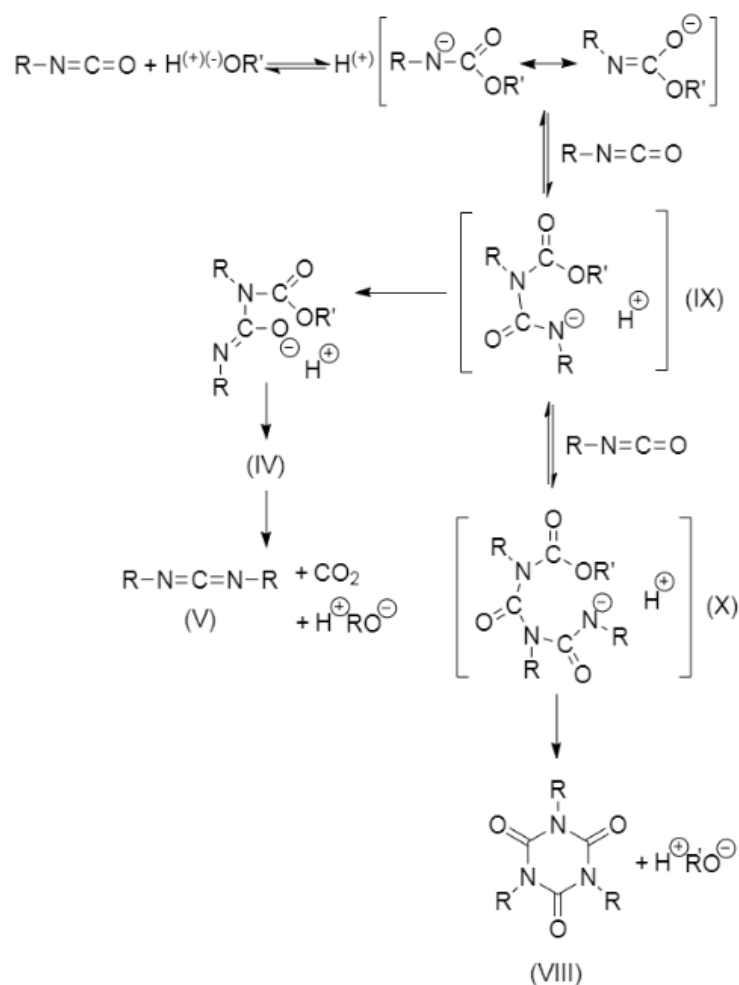


Рисунок 13 – Основной механизм образования изоцианурата по Reumore

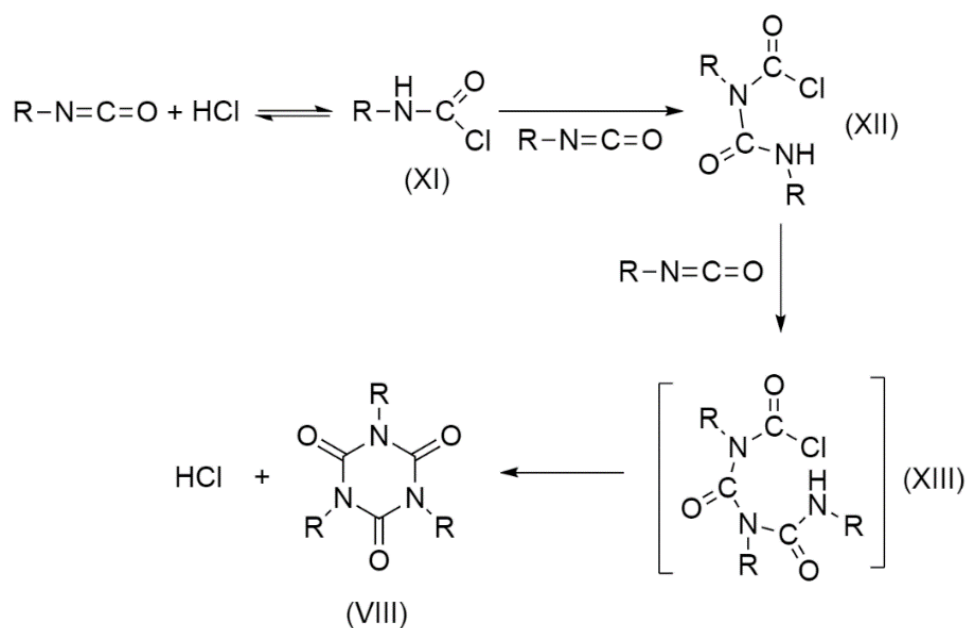


Рисунок 14 – Кислотный механизм образования изоцианурата по Reumore

Al Nabulsi *и др.* в работе [109] весьма подробно исследовали данный вопрос. Им удалось установить два пути протекания процесса образования изоцианурата (рисунок 15). Путь А: циклотримеризация изоцианата в изоцианурат (по анионному пути), где нуклеофильный анион присоединяется к первой молекуле изоцианата с образованием промежуточного соединения II.

Промежуточное соединение II далее взаимодействует с двумя дополнительными молекулами изоцианата с образованием промежуточных продуктов I2 и I3 соответственно. Затем посредством внутримолекулярного нуклеофильного замещения образуется изоциануратное кольцо, в результате чего нуклеофильный анион уходит в новый каталитический цикл. Путь В: образование изоцианурата с помощью трех последовательных реакций, в которых аллофанат играет ключевую роль в качестве промежуточного звена (“аллофанатный путь”). Таким образом, молекула изоцианата присоединяется к молекуле спирта с образованием соответствующего карбамата. Другая молекула изоцианата присоединяется к карбамату с образованием соответствующего аллофаната. Третий этап состоит из нуклеофильного присоединения промежуточного соединения II к образовавшемуся аллофанату по одному из двух путей, которые приводят как к образованию изоциануратного кольца, так и к отщеплению карбамата или спирта. Чтобы способствовать образованию изоцианурата на этой стадии, требуется значительная концентрация

аллофаната, достаточная чтобы иметь возможность реагировать с промежуточным продуктом I1, который образуется по ходу реакции в каталитическом количестве. Также, что касается предпочтительного пути протекания реакции, высокая концентрация аллофаната должна способствовать протеканию пути В. Как показано в данной работе, образование изоцианурата ускоряется при увеличении концентрации аллофаната в системе. Более подробный анализ кинетики реакций позволяет получить представление о скорость-определяющих этапах формирования изоцианурата. Исходя из представленных авторами данных, отмечается преобладание I1 и аллофаната в качестве промежуточных продуктов реакции, в то время как продукты I2 и I3 вовсе не были обнаружены. Таким образом, при анионном пути реакция I1 с изоцианатом до формы I2, а при аллофанатном пути реакция I1 с аллофанатом до промежуточного соединения I2 или I3 должны быть скорость определяющими. Фактическая стадия замыкания кольца, которая дает изоцианурат после получения промежуточного соединения I3, должна быть протекать с весьма высокой скоростью.

Gibb *и др.* в работе [110] отмечают, что при образовании изоцианурата в качестве промежуточных соединений могут выступать аллофанат, биурет и уретидион. Также вопрос возможного частичного перехода уретидиона в изоцианурат изучался Buckles *и др.* в работе [111] и был отмечен в труде Саундерса *и др.* [112].

Отмечается, что в определенных условиях имеет место радикальный механизм полимеризации изоцианатов [113].

Таким образом, очевидно, что процесс тримеризации изоцианата в изоцианурат является крайне комплексным и механизм его протекания зависит от большого числа факторов (типа используемых катализаторов, компонентов системы, а также среды). На данный момент нельзя утверждать, что данный вопрос полностью изучен. Вероятно, он будет более полно исследован в дальнейшем.

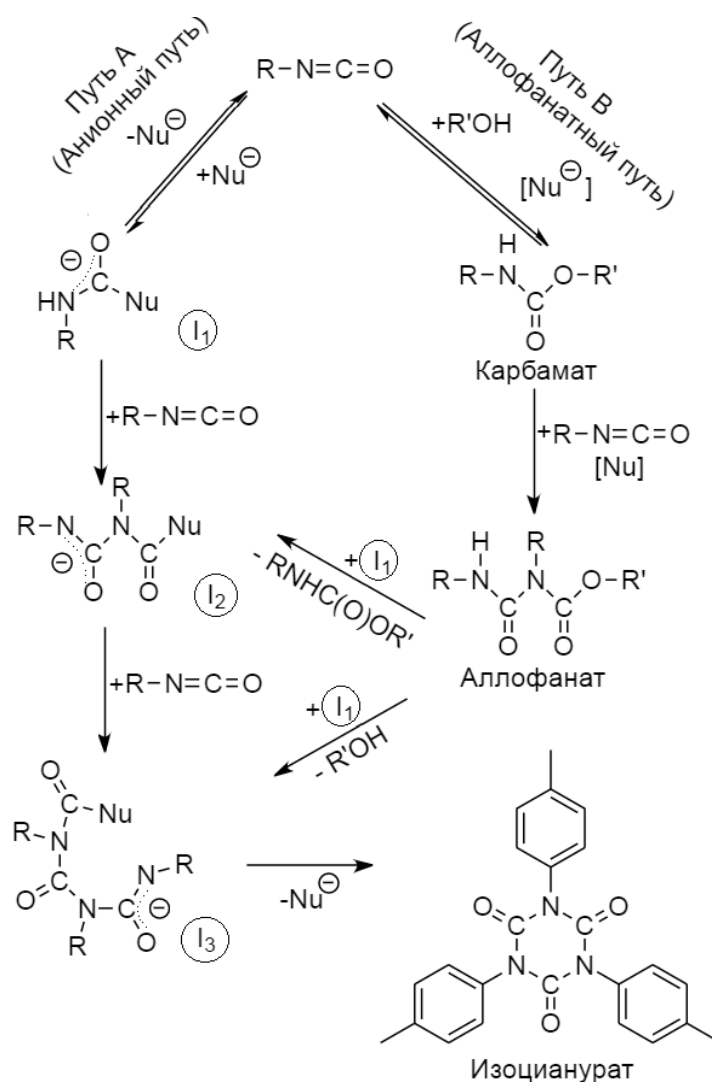


Рисунок 15 – Совокупность возможных реакций образования  
изоцианурата по Al Nabusi

### 1.3. Исследование процесса тримеризации изоцианата и параллельно протекающих вторичных химических процессов на модельных системах

В рамках предыдущего раздела было наглядно показано, что в процесс тримеризации изоцианата в изоцианурат является чрезвычайно сложным даже в случае одно- и двухкомпонентных систем. Важно иметь в виду, что в случае полиуретан-полиизоциануратных композиций имеет место достаточно широкий ряд иных параллельно протекающих химических процессов. Ранее ряд исследователей предпринимал попытки идентифицировать протекание данных процессов и количественно изучить их на примере модельных композиций.

Царфин *и др.* [114] доказали, что с ростом изоцианатного индекса композиции скорость образования изоцианурата растет относительно скорости

образования уретана. В рамках работы [115] авторами было доказано, что увеличение концентрации гидроксилсодержащего компонента приводит к уменьшению начальной скорости процесса тримеризации изоцианата, ввиду перераспределения катализатора между исходными реагентами. Отмечается, что баланс данных реакций существенным образом влияет на термостойкость конечного полимерного материала.

Hoffman в работе [116] исследовал аналогичные протекающим в случае ПИР пенопластов химические процессы на примере модельных реакций при помощи метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Автор отмечает побочное образование карбодиимида в рамках процесса тримеризации и лишь предполагает возможность протекания процессов образования биуретов и аллофанатов в аналогичных условиях. Автор заключает, что подобные побочные процессы могут оказывать влияние на “точку гелеобразования” при синтезе ПИР пенопластов, а также на конверсию изоцианата от времени, эластичность и горючесть итогового материала.

Larprand *и др.* в работе [58] детально описали сущность проблемы протекания процесса образования аллофаната при помощи комбинации методов ЯМР- и МАЛДИ-спектроскопии. Авторы заключают, что аллофанатные группы являются основным продуктом некаталитического взаимодействия уретана (модельного диуретана) и полиизоцианата при высоких температурах и остаются стабильными при последующем охлаждении системы до комнатной температуры. При этом некаталитическое образование изоциануратов происходит лишь в крайне полярных растворителях (к примеру, дейтерированном диметилсульфоксиде), но практически не наблюдается в случае нагрева смеси уретана и полиизоцианата в массе.

Авторы работ [117-119] в рамках рассмотрения модельных систем типа “диол-диизоцианат” также отмечают протекание процесса химической сшивки цепи за счет образования аллофанатных групп.

Yoskitake *и др.* в работе [120] исследовали совокупность химических процессов, протекающих при термическом разложении аллофаната посредством методов газовой хроматографии высокого разрешения и ИК-спектроскопии. Авторы

закljučают, что при разложении аллофаната, в случае рассматриваемых ими условий, имеет место процесс образования карбодиимида.

Корзюк *и др.* в работе [121] рассматривают влияние различных катализаторов (октоата олова, дибудилдилаурата олова (ДБДЛО), хлоридами переходных металлов) на протекание вторичных реакций в образцах модельных соединений, в качестве которых авторы выделяют реакции образования аллофаната и изоцианурата. Образование продуктов данных реакций авторы оценивали при помощи метода ИК-спектроскопии, анализируя изменения интенсивности полос поглощения валентных колебаний в областях  $1280$  и  $1420\text{ см}^{-1}$ , характерных для скелетных колебаний аллофанатной и изоциануратных групп, соответственно. На основании полученных результатов авторы утверждают, что использование катализаторов ДБДЛО и октоата олова, провоцирует бурное протекание вторичных процессов, хлориды переходных металлов (олова, титана, сурьмы, железа) выступают одновременно и в качестве ингибиторов вторичных реакций, и в роли катализаторов уретанообразования, поэтому их использование исключает возможность протекания вторичных реакций при одновременном катализе уретанообразования. Авторы отмечают, что при использовании катализатора октоата олова, вторичные реакции (образование аллофаната) успевают протекать в пенах даже при изоцианатном индексе 70. Ранее, в работе [122] при исследовании влияния каталитической активности комплексов типа “метил-диазобициклооктан – окись пропилен – протодонор” на процесс циклотримеризации фенилизотиоцианата, авторы отмечали, что аллофанат наиболее сильно активирует каталитическую систему, способствуя протеканию процесса тримеризации.

Когон в публикациях [123-126] детально рассматривает вопросы синтеза модельных соединений, а также особенности протекающих в случае модельных реакций первичных и вторичных химических процессов. Автор выделяет реакции образования аллофаната и уретидиона в качестве основных побочных процессов, имеющих место при тримеризации изоцианата.

Spirkova *и др.* в работах [127, 128] исследовали протекающие при получении ПИР пенопластов химические процессы на примере модельных реакций

посредством метода ВЭЖХ. Авторы отмечают, что константы скорости и равновесия реакции образования биурета выше, чем в случае процесса образования аллофаната в рамках исследованной ими системы. Авторы заключают, что стабильность подобных соединений снижается с повышением температуры до 120°C.

Taguchi *и др.* [129] исследовали процесс тримеризации фенилизоцианата, определяя выход изоцианурата методом газожидкостной хроматографии. Авторы отмечают, что выход тримера повышается с увеличением концентрации третичного амина (катализатора) в смеси, а наилучшей конверсии удастся достичь при использовании третичного аминного катализатора (триэтиламина).

#### **1.4. Исследование процесса тримеризации в условиях полиуретан-полиизоциануратных пенопластов и иных материалов**

Как было показано выше, существует сравнительно небольшой ряд работ, посвященных исследованию первичных и вторичных химических процессов, протекающих в случае синтеза полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, на примере модельных систем. Тем не менее, важно отметить, что в ПИР пенопластах и модельных композициях набор и баланс данных химических процессов может сильно различаться, поскольку при рассмотрении пен имеют место неизбежно возникающие при формировании материала стерические затруднения, связанные с замедлением сегментальной подвижности. Таким образом, важной задачей является изучение данных процессов на примере полиуретан-полиизоциануратных пенопластов и иных материалов со схожим химическим составом.

Известно, что изоцианурат является ключевым компонентом подобных пенопластов, эффективно снижающим горючесть материалов и повышающим его теплоизоляционные свойства. Далее приводится обзор научных публикаций, в рамках которых авторы исследовали вопрос повышения конверсии изоцианата в изоцианурат, а также предлагали подходы к определению химического состава полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.

Hirshen в труде [130] привел анализ наиболее значительных работ по химии и технологии полиизоциануратов, показав, что практическое значение имеют лишь те пенопласты, для которых обеспечен определенный компромисс между высокой

термостабильностью изоциануратов с одной стороны и низкой хрупкостью и технологичностью с другой стороны. Автор заключает, что содержание изоцианурата в пенопласте может быть рассчитано исходя из общего содержания свободных изоцианатных групп в исходной композиции, отмечая, что все избыточные изоцианатные группы расходятся в ходе процесса тримеризации, что на практике попросту неосуществимо. Ashida, затрагивая вопрос огнестойкости пенопластов, также предложил крайне далекий от реальности способ теоретической оценки содержания изоцианурата исключительно на основании анализа состава исходной композиции (соотношения компонентов) [113]. Аналогичный способ оценки был также использован Moss *и др.* в рамках работы [29].

Chaffanjon *и др.* [131] продемонстрировали, что относимая к валентным колебаниям C-N скелета изоциануратной группы полоса  $1410\text{ см}^{-1}$  увеличивается с ростом изоцианатного индекса ПИР пен (от 200 до 500), косвенно доказав, что количество формирующегося в системе изоцианурата возрастает при увеличении изоцианатного индекса композиции. В рамках принятых допущений авторы производили оценку конверсии изоцианата в изоцианурат по изменению интенсивности полосы  $2270\text{ см}^{-1}$ , относимой к антисимметричным валентным колебаниям изоцианатной группы, предполагая, что весь изоцианат расходуется исключительно в ходе процесса тримеризации с образованием изоциануратных связей, что, конечно, вряд ли является возможным в случае ПИР систем. Подобную методику оценки общей конверсии изоцианата также предлагают авторы работ [132-134].

Для отслеживания кинетики реакции тримеризации изоцианата протекающей под действием различных смесей катализаторов Romero *и др.* в рамках работы [135] использовали метод ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) в реальном времени. Авторы отмечают, что при использовании отдельных катализаторов оптимальной конверсии изоцианата в тример достичь не удастся и предлагают решение данной проблемы посредством использования каталитических смесей. Проанализировав влияние различных аминных катализаторов в комбинации с октоатом калия на выход изоцианурата, авторы утверждают, что наибольшая конверсия может быть достигнута посредством смешения таких катализаторов, как

октоат калия, N,N,N'-триметиламиноэтил этаноламин и некоего экспериментального катализатора, состав которого не раскрывается. Авторы производили оценку выхода изоцианурата через сопоставление максимальных интенсивностей полос поглощения валентных колебаний C-N связи при  $1410\text{ см}^{-1}$  в каждом из полученных спектров, проводя общую базисную линию для каждого из исследуемых спектров; оценка конверсии свободных изоцианатных групп также производилась через сопоставление интенсивностей полос поглощения данной группы. Также используемый авторами метод FTIR-спектроскопии в реальном времени показал, что образование изоцианурата наиболее бурно протекает в первые 10-12 минут после смешения компонентов (исходя из роста полосы поглощения изоциануратной группы), после чего увеличивается незначительно. Таким образом, авторы работы дали поверхностную качественную оценку некоторым из протекающих в ПИР пенах химических процессов на основании сопоставления интенсивностей полос поглощения изоцианатной и изоциануратной групп, определенных в различные временные промежутки.

Lenz *и др.* [136] исследовали зависимость интенсивности полосы поглощения тримера при  $1410\text{ см}^{-1}$  от концентрации ацетата калия, заключив, что концентрация тримера в пене возрастает по мере увеличения концентрации данного катализатора, вместе с чем снижается горючесть материала. Авторы вводят выражение для расчета сшивки материала, в соответствии с которым сшивка равна отношению интенсивности полосы поглощения изоцианатной группы к сумме интенсивностей полос поглощения изоцианатной, уретановой и изоциануратной групп; данное выражение отражает очевидный факт того, что общая сшивка полимера зависит от содержания изоцианата и изоцианурата в пене, но, в то же время, не отражает действительности в полной мере, так как не учитывает прочие влияющие на сшивку факторы. Авторы данной работы также заключают, что весь изоцианат, пошедший на прочие реакции помимо образования уретана, переходит исключительно в изоцианурат, не придавая никакого значения прочим вероятным продуктам вторичных химических реакций изоцианата.

Modesti *и др.* в работе [137] производили оценку конверсии изоцианата в изоцианурат в образцах ПИР пен с изоцианатными индексами 200, 250 и 350 при помощи метода внутреннего стандарта, приняв в качестве стандарта полосу поглощения валентных колебаний ароматического (замещенного бензольного) кольца при  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Важно отметить, что ИК-спектры образцов записывались лишь спустя сутки после их изготовления. На основании полученных данных авторы утверждают, что увеличение изоцианатного индекса в ПИР пенах приводит к увеличению содержания изоцианурата в составе материала. Авторы заключают, что тримеризация изоцианата после точки гелеобразования протекает медленнее, чем до ее достижения. Приводится заключение о том, что при повышении изоцианатного индекса конверсия изоцианата в тример снижается, предположительно, в связи с уменьшением сегментальной подвижности, затрудняющей дальнейшую тримеризацию. Утверждение авторов о том, что расход изоцианатных групп в полной мере отражает их конверсию в изоцианурат ошибочно, так как не производится оценка содержания прочих возможных продуктов химических реакций изоцианата в составе исследуемых образцов. Авторы заключают, что прочность на сжатие и формоустойчивость пен растут с повышением изоцианатного индекса до достижения индекса 250, после чего прочность на сжатие снижается из-за повышения хрупкости полимерной матрицы; важно отметить, что такой параметр как хрупкость материала в значительной степени зависит от особенностей композиции, используемой для синтеза пенопластов, в связи с чем высказывается предположение о том, что для иных рецептур данный порог увеличения хрупкости может наблюдаться при иных изоцианатных индексах.

Xu *и др.* в работе [138] исследовали влияние различных катализаторов тримеризации на процесс образования изоцианурата в ПИР пене, а также анализировали влияние содержания тримера изоцианата в полученных пенах на их огнестойкость. Для оценки содержания изоцианурата авторы использовали метод, предложенный Modesti *и др.* в рамках работы [137]. Авторы экспериментально также подтвердили зависимость между содержанием изоцианурата и негорючестью пены; схожие выводы были получены Dick *и др.* [139].

Авторы работ [140, 141] использовали иной подход к оценке содержания изоцианурата, рассматривая отношение интегральной интенсивности полосы изоциануратной группы ( $1410 \text{ см}^{-1}$ ) и суммы интегральных интенсивностей полос, относимых, в соответствии с текстом публикации, к уретановой группе ( $1220, 1510, 1710, 3350 \text{ см}^{-1}$ ). Важно отметить, что данные широкие полосы характерны не только для уретановой, но и для большого количества иных групп, присутствующих в составе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, например, мочевиной, аллофанатной и т.д. Помимо прочего, интенсивная неразрешенная полоса, лежащая в области  $1710 \text{ см}^{-1}$  также характерна для карбонильных связей самого изоцианурата. Таким образом, предложенная Park *и др.* методика оценки содержания изоцианурата является, с теоретической точки зрения, гораздо менее точной и достоверной, чем метод, предложенный в рамках работы [137]. Тем не менее, несмотря на существенные недостатки предложенного метода, авторы получили схожие с описанными выше результаты, наглядно показав, что с ростом изоцианатного индекса ПИР пенопласта количество изоциануратных связей в нем увеличивается.

Аналогичный подход к оценке содержания изоцианурата был использован Reignier *и др.* в рамках работы [142]. Авторы данной работы отмечают, что содержание изоцианурата на поверхности примерно в 2,7 раза ниже, чем в сердцевине исследуемых пен. Также авторы отмечают постепенное уменьшение пикового максимального волнового числа с  $1410$  до  $1407 \text{ см}^{-1}$  по мере увеличения глубины отбора пробы для анализа на ИК спектрометре от 0 до 30 мм. Авторы заключают, что этот сдвиг в сторону более низких частот связан с уменьшением концентрации водородных связей по мере увеличения глубины из-за снижения сегментальной подвижности, связанного с более высоким содержанием изоцианурата.

Burns в рамках работы [34] для определения относительного выхода изоцианурата использовал отношение интенсивностей полос изоциануратной ( $1410 \text{ см}^{-1}$ ) и уретановой ( $1220 \text{ см}^{-1}$ ) групп.

Копусов *и др.* в рамках работ [143,144] предлагают весьма трудоемкую методику ИК-спектрометрического определения изоциануратных групп в ПИР пенопластах посредством анализа продуктов экстремально прогретых в

диметилсульфоксиде и морфолине пен, идентификацию изоциануратных групп авторы предлагают производить по изменению интенсивности полосы карбонильной группы в области  $1705-1715 \text{ см}^{-1}$ . Ранее в работе [145] авторами была также предложена относительно низкоселективная, но менее трудоемкая методика ИК-спектрометрической оценки совокупного количества изоцианата, затраченного на протекание вторичных химических процессов.

Bhattacharjee *и др.* в рамках работы [146] предложили методику количественной оценки изоциануратных, остаточных изоцианатных, карбодиимидных и уретановых групп на основании метода фотоакустической ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Авторы предложили использовать отношения интенсивностей полос описанных выше групп к интенсивности полосы валентных колебаний ароматического (замещенного бензольного) кольца ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ) для условной оценки содержания данных продуктов в ПИР пенопласте, а также способ оценки конверсии изоцианата в данные группы посредством расчета отношений количества введенного в систему изоцианата к интенсивностям полос, относимых к исследуемым группам. В данном труде отмечается факт протекания вторичных процессов, к которым авторы относят реакции образования мочевины, аллофаната и биурета, однако, не производится оценка расхода изоцианата, затраченного на их образование. Авторы заключают, что повышение изоцианатного индекса пенопласта приводит к увеличению количества изоциануратных, карбодиимидных и остаточных изоцианатных групп в их составе.

Bratish *и др.* [147] предложили весьма трудоемкий метод количественного определения изоцианурата методом ЯМР-спектроскопии, однако, впоследствии данный метод не нашел популярности у других исследователей, изучавших вопрос эффективности катализаторов тримеризации.

Авторы работ [148, 149] предлагают использование адиабатического температурного метода (АТМ) для оценки конверсии изоцианата в изоцианурат. Метод АТМ заключается в произведении термохимического расчета максимально возможного адиабатического изменения температуры для данной реакционной смеси, предполагая полное испарение физического вспенивателя с последующим

инструментальным определением адиабатического изменения температуры в конце эксперимента; далее производится расчет выхода изоцианурата на основании полученных значений. Авторы вводят предположение о том, что процессы образования уретана и мочевины полностью завершаются до начала процесса образования изоцианурата. На основании полученных данных авторы заключают, что конверсия изоцианата в изоцианурат уменьшается с ростом изоцианатного индекса и никогда не достигает 100%. Важно отметить, что одним из основных предположений, обуславливающих корректность получаемых по методу АТМ результатов, является допущение о полном удалении физического вспенивателя из смеси в момент получения пены, данное предположение не отражает действительности и, что весьма вероятно, обуславливает неточность полученных авторами результатов. Как и в случае большинства рассмотренных выше работ, авторы полностью игнорируют имеющее место протекание вторичных реакций изоцианата. Кроме того, используя измерение температурного эффекта протекающих процессов, авторы пренебрегают тепловыми эффектами, возникающими при образовании различных межмолекулярных структур, связанных с появлением уретановых и мочевиновых групп, склонных к образованию водородносвязанных комплексов не только между собой, но и с исходными полиэфирами.

Нејна *и др.* в работе [150] исследовали эксплуатационные свойства ПИР пен различных изоцианатных индексов (150, 200, 250). Авторы заключают, что увеличение изоцианатного индекса пены приводит к образованию большего количества аллофанатных, биуретовых и изоциануратных групп в материале только на основании измерения плотности сшивки материала, испытаниями набухания и динамическим механическим анализом. Однако в самой работе не содержится никакой информации о реальном содержании аллофанатных и биуретовых групп в исследуемых пенах, авторы ограничиваются лишь теоретическими допущениями. Содержание изоциануратных групп оценивалось по изменению интенсивности полосы поглощения данной группы, расположенной в области  $1410\text{ см}^{-1}$  (по методике аналогичной использованной Lenz *и др.* в работе [136]). Таким образом, авторами данной

работы была произведена поверхностная качественная оценка содержания изоциануратных колец в ПИР пенах.

В работе [151] показано, что использование молочной кислоты в качестве сокатализатора приводит к повышению конверсии изоцианата в изоцианурат. Судя по всему, упомянутая кислота связывает аминный катализатор, образуя соль, что замедляет процесс уретанообразования, запуская реакцию тримеризации изоцианата практически одновременно с образованием уретана, что позволяет реакции тримеризации пройти на большую глубину за счет увеличения времени высокой сегментальной подвижности из-за затягивания момента образования достаточно плотной молекулярной сетки.

Okuto в работе [74] количественно исследовал процесс образования аллофанатных связей в полиуретановых эластомерах методом ЯМР-спектроскопии; во введении к данной публикации автор заключает, что проведение подобного анализа при помощи метода ИК-спектроскопии невозможно поскольку скелет аллофанатной группы слабо отличается от структуры карбамата, однако, данное утверждение опровергается в рамках настоящей работы. Схожие выводы делают авторы работ [75, 152], предпринимая ошибочную попытку надежно идентифицировать аллофанатные группы по полосе  $1710-1750\text{ см}^{-1}$ , отмечая в конечном итоге, что их присутствия в композиции доказать не удалось.

В рамках работы [75], von Merten *и др.* заключают, что содержащиеся в композиции биуретные связи при нагреве свыше  $160^\circ\text{C}$  разлагаются, выделяя свободные производные мочевины и изоцианат, который впоследствии затрачивается на образование карбодиимидных групп, переходящих в дальнейшем в цепи полимера карбодиимида и иных вторичных продуктов, о чем свидетельствует существенное увеличение интенсивности и уширение характерных для  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{N}$  связей полос в области  $1500-1800\text{ см}^{-1}$ , отмечается, что интенсивность относимой к изоциануратной группе полосы в области  $1420-1400\text{ см}^{-1}$  увеличилась незначительно.

Важно отметить, что ни в одной из рассмотренных публикаций оценка конверсии изоцианата в изоцианурат при получении полиизоциануратных (ПИР) пен

не учитывала расход изоцианатных групп на продукты вторичных реакций изоцианата.

Суммируя все вышесказанное, можно сделать вывод о том, что высокая конверсия изоцианата в изоцианурат может быть достигнута посредством варьирования каталитической и полиэфирной систем в совокупности с изменением изоцианатного индекса компонента. Из-за образования жестких изоциануратных структур возникают значительные пространственные затруднения и замедляется сегментальная подвижность. Вследствие этого значительная часть изоцианатных групп не имеет возможности своевременно вступить в процесс тримеризации. Однако, как уже отмечалось выше, изоцианаты являются крайне реакционноспособными соединениями, ввиду чего вероятно протекание как химических процессов, менее чувствительных к замедлению сегментальной подвижности, чем реакция тримеризации, так и самого процесса тримеризации изоцианата, протекающего в пенопласте с меньшей скоростью.

В первую очередь можно ожидать протекания реакции образования аллофаната, а при водном вспенивании – реакции образования биурета. Однако, в случае ПИР пенопластов данные реакции изучены крайне поверхностно. В то же время можно ожидать, что протекание этих реакций может существенно влиять на общий выход изоцианурата, а также на физико-механические свойства получаемых материалов.

Кроме того, в общем балансе реакций необходимо учитывать и взаимодействие большого количества остающихся свободными изоцианатных групп с влагой воздуха (при наличии подобного контакта). Несмотря на закрытоячеистую структуру жестких ПИР пен, существенная диффузия воды через мембраны все же происходит, что может сыграть заметную роль в связывании свободных изоцианатных групп. Хотя химическому составу непосредственно ПИР пен посвящен ряд рассмотренных выше работ, практически ни в одной из них не было уделено достаточного внимания оценке возможного расхода изоцианатных групп на продукты вторичных реакций изоцианата.

Таким образом, была поставлена задача настоящей работы: на примере серии промышленно-используемых ПИР пен, вспененных н-пентаном при минимальном содержании воды, исследовать возможную полноту протекания первичных и вторичных реакций в изолированных и неизолированных от воздушной среды полиуретан-полиизоциануратных пенах при их синтезе, а также дальнейшем хранении и эксплуатации, проанализировать влияние различных катализаторов тримеризации изоцианата на химический состав и прочностные характеристики получаемых пенопластов, идентифицировать изменения химического состава и прочности на сжатие данных материалов при моделировании условий длительного высокотемпературного прогрева.

### **1.5. Полиуретан-полиизоциануратные и полиуретановые микро- и нанокпозиционные материалы**

Как полиуретановые, так и полиуретан-полиизоциануратные пенопласты сегодня нашли существенное количество применений в совершенно различных областях жизни современного человека, что подробно было описано в разделе 1.1.

Тем не менее, в ряде случаев целесообразно прибегнуть к использованию не исходного полимерного материала, а композитов на его основе. Подобный ход может быть обусловлен как экономическим фактором, поскольку использование ряда легкодоступных наполнителей приводит к существенному удешевлению системы, так и функциональным, поскольку введение в полимерную матрицу наполнителей может в существенной степени улучшить физико-механические, теплофизические, морфологические и иные важные для эксплуатации в различных условиях свойства полиуретановых материалов [8,153]. Подобный подход к усовершенствованию полиуретановых пенопластов был найден более полувека назад [154].

Сегодня наполненные полиуретановые системы используются повсеместно, при этом массовая доля наполнителя в составе рецептуре традиционно может варьироваться от 1 до 80% от массы композиции. Наиболее распространенными на данный момент в полиуретановой промышленности наполнителями являются мел [155], технический углерод или сажа [156], песок [157], углеродное волокно и

стекловолокно, терморасширенный графит [158], диоксид титана [159] и широкий ряд прочих оксидов и неорганических солей [160-167].

Известно, что увеличение степени дисперсности вводимого в композицию наполнителя существенно повышает приращение показателя улучшаемой характеристики за счет более равномерного распределения твердой фазы по полимерной сети. В рамках данного приближения существенный интерес представляют наноразмерные наполнители и полученные на их основе нанокомпозиционные материалы [133,168]. Переход от микро- к нанопополнителям существенно изменяет как физические, так и химические свойства полимерных матриц за счет значительного увеличения удельной поверхности наполнителя. Подробный обзор всей совокупности используемых сегодня преимущественно в рамках исследовательской деятельности в качестве добавок к композициям для получения материалов на основе полиуретан-полиизоцианурата и полиуретана веществ остается за рамками данной работы [162-164].

Тенденция к введению микроразмерных глин (преимущественно, монтмориллонитовых и вермикулитовых) в композиции, используемые для получения полиуретановых пенопластов, возникла еще в конце прошлого века [169-173]. Наноглины же представляют собой усовершенствованный материал, способствующий улучшению механических и теплоизоляционных характеристик полиуретановых композиционных пенопластов благодаря существенно увеличенному размеру удельной поверхности [174].

Среди относительно новых нанопополнителей существенный интерес представляют углеродные нанотрубки (УНТ), открытые Iijima в 1991 году [175]. УНТ являются чрезвычайно легкими и прочными материалами, которые могут быть использованы для придания композиционной полимерной матрице широкого перечня различных свойств, включая дополнительное армирование и увеличение тепло- и электропроводимости [176]. Существенным недостатком данных добавок является высокая склонность к агрегации под действием Ван-дер-Ваальсовых сил из-за большой площади поверхности. Таким образом, основным вопросом, который необходимо разрешить в рамках разработки методики синтеза

нанокomпозиционных полимерных материалов с добавлением УНТ, является проблема агрегации данных добавок. Среди наиболее популярных путей разрешения данного вопроса выделяются ультразвуковая обработка суспензий УНТ и химическая модификация поверхности нанотрубок, а также комбинация данных методов.

В случае полиуретановых материалов введение УНТ в композицию осуществляется посредством замешивания в изоцианатный или полиольный компонент, как правило, при помощи метода ультразвукового диспергирования [168,177] или механического перемешивания, которое является менее приоритетным способом введения наполнителя в систему ввиду более низкой эффективности [178]. Тем не менее, условия ультразвуковой обработки должны быть тщательно оптимизированы для создания высокоэффективного способа получения нанокomпозиционных полиуретановых материалов с улучшенными функциональными характеристиками, при этом подбор данных условий, вероятно, должен быть в определенной степени отличен для каждой отдельно взятой композиции. К примеру, Kabir *и др.* [179] наглядно продемонстрировали двойственный характер влияния ультразвука на разрушение (при ультразвуковой обработке дисперсии в течение 40 минут) и повторное образование (при обработке в течение более длительного времени) агломератов нанотрубок, идентифицированное при помощи метода сканирующей электронной микроскопии. Также необходимо делать поправку на постепенное разрушение поверхностной углеродной структуры УНТ под действием ультразвука [180,181], вероятно, также способствующую формированию агломератов.

Иным решением проблемы агрегации является химическая функционализация поверхности УНТ [182]. Данная модификация может быть осуществлена в рамках таких процессов, как окисление, галогенирование [183,184], радикальные реакции [185-188], алкилирование и ацилирование [189,190], циклоприсоединение [191-193] и др. [194]. Наиболее распространенными являются окислительные методы функционализации с образованием на поверхности нанотрубок содержащих кислород групп [194]. Должная функционализация УНТ способствует равномерному распределению данных добавок по всему объему полимерной матрицы [195]. Таким образом, появляется возможность химически привить к поверхности УНТ

практически любой химический модификатор, в зависимости от деталей решаемой задачи [196]. Так, к примеру, *Zhao и др.* в рамках работы [197] на поверхность УНТ были привиты поли(уретан-мочевинные) связи.

Отметим, что сегодня наибольшее внимание исследователей приковано к изучению композиционных полиуретановых эластомеров, покрытий, дисперсий и иных невспененных материалов, добавка УНТ к композициям которых приводит к значительному увеличению прочности на разрыв, разрывного удлинения и модуля Юнга конечных материалов [198-204]. Также отмечается значительное улучшение тепло- и электропроводности [201,204-213], термостойкости [200,201,214] и прочих характеристик [215-220]. Полиуретановым композиционным пенопластам, полученным при использовании УНТ, уделяется куда меньшее внимание. В частности, не удалось выявить ни одной научной публикации, посвященной полиуретан-полиизоциануратным композиционным пенопластам данного типа, что, в том числе, обуславливает актуальность настоящей работы.

Крайне необходим подбор оптимального количества нанонаполнителя, поскольку при чрезмерно высоком содержании данных добавок отмечается существенное ухудшение морфологии материала и деградация эксплуатационных характеристик [221-225]. Данное ухудшение морфологии может проявляться как в увеличении среднего размера ячеек [226] и снижении их плотности [227], так и увеличении коэффициента анизотропии пенопласта [228,229]. Известно, что данные изменения в существенной степени влияют и на прочие эксплуатационные характеристики пен, к примеру, снижении прочностных характеристик [230,231], нежелательном увеличении показателя теплопроводности [221], снижении термической стабильности в результате увеличения степени гетерогенности композиции и количества взаимодействий типа “УНТ-УНТ” [232,233].

Отметим, что введение подобных добавок в допустимых количествах в системы для получения пен способствует уменьшению среднего размера ячеек формирующегося пеноматериала [230,232,234-236], поскольку наполнители выполняют роль зародышеобразователя, создавая множество ячеек меньшего размера [237,238]. Помимо этого, данные добавки способствуют препятствию

дополнительному росту пузырьков за счет увеличения вязкости реакционной среды [177]. Таким образом, использование наноразмерных наполнителей в существенной степени способствует улучшению морфологических характеристик пенопластов и, как следствие, повышению показателей ряда эксплуатационных характеристик, повышая прочностные показатели [226,230,237-244], снижая показатели теплопроводности [221,228,230,232,235,237,238,245], горючести [230,235,246-248] и, в значительной степени, препятствуя постепенному увеличению теплопроводности пенопластов при старении [153,249,250]. В работе [251] отмечается, что введение углеродных нанонаполнителей в композиции для синтеза полиуретановых пеноматериалов не оказывает негативного воздействия на кинетику полимеризации и процесс вспенивания.

Помимо индивидуальных нанонаполнителей существенный интерес представляют гибридные или комбинированные наполнители [252-257], в частности, в рамках настоящей работы в том числе рассматривается смесь наноглин и углеродных нанотрубок [214,237,258-261], за счет использования которой удастся достичь большего прироста эксплуатационных характеристик, чем в случае применения данных добавок отдельно.

Таким образом, важнейшие эксплуатационные характеристики пенополиуретановых композиционных материалов могут быть существенно улучшены за счет снижения размера и повышения плотности ячеек, приводящих к увеличению количества полезных взаимодействий типа “наполнитель-полимер”. Отметим, что характеристики наполнителя в значительной степени определяют конечные свойства нанокomпозиционного пенополиуретана, на основании изменения данных специфических свойств меняется также и оптимальное количество наноразмерных частиц, вводимых в композицию, за счет изменения степени межфазного взаимодействия между наночастицами и цепями полимерной сетки [221,232,234]. Использование химически-модифицированных наполнителей в значительной степени способствует улучшению морфологии ячеистой структуры ППУ и, как следствие, приводит к улучшению их эксплуатационных характеристик [179,228,237,238,241,262-266].

## Глава II. Экспериментальная часть

### 2.1. Перечень используемых материалов

При проведении работы было использовано две различные композиции для получения полиуретан-полиизоциануратных пенопластов и одна композиция для получения полиуретановых пен. Пенопласты, рассматриваемые в рамках разделов 3.1-3.3, были синтезированы при использовании композиции на основе простых полиэфир-полиолов и ароматического полиизоцианата. Состав используемой композиции приведен в таблице 1. Более подробный состав используемой полиольной композиции не раскрывается, поскольку он является предметом интеллектуальной собственности ООО “Дау Изолан”.

Таблица 1 – Состав композиции, используемой для синтеза ПИР пенопластов

Наименование компонента	Количество, м.ч.
Компонент А (полиэфирная композиция, кремнийорганическое ПАВ, пентаметилдиэтилентриамин)	100,0
Катализатор тримеризации (ацетат калия в ДЭГ- 30:70)	от 3,0 до 8,0
н-пентан	10,0
пМДИ (Voramate M229)	от 96,0 до 256,0

Выбор рецептуры ПИР пен на основе простых полиэфиров определяется тем, что в их инфракрасных (ИК) спектрах практически отсутствуют интенсивные полосы поглощения в областях, которые могут быть использованы при изучении реакций, протекающих в процессе получения и последующей выдержки подобных пенопластов, исследуемых в данной диссертационной работе. В качестве полимерного изоцианата (пМДИ) использовался продукт Voramate<sup>TM</sup> M229 (Dow, США), содержащий 30.7 % масс. свободных изоцианатных групп (определено титриметрически в соответствии с ASTM D2572-19). Для достижения необходимого изоцианатного индекса количество вводимого в систему полиизоцианата варьировалось от 96 (ИИ 150 %) до 256 массовых частей (м.ч.) (ИИ 400) на 100г. компонента А. В качестве катализатора процессов образования уретана и мочевины в реакционной системе использовался пентаметилдиэтилентриамин (Evonik Ind., Германия). В качестве

катализатора тримеризации изоцианата использовался раствор ацетата калия в диэтиленгликоле в массовом соотношении 30:70, соответственно (Evonik Ind., Германия). Количество вводимого в компонент катализатора тримеризации увеличивали в тенденции, аналогичной для изоцианата. Таким образом, количество раствора ацетата калия в системе варьировалось от 3 (ИИ 150) до 8 (ИИ 400) м.ч. на 100г. компонента А. В качестве физического вспенивающего агента использовался н-пентан (Х.Ч., Экос-1, Россия).

Для синтеза пен, рассматриваемых в рамках раздела 3.4, была использована смесь простых полиэфир-полиолов: H6007 (HongBaoLi PU, Китай), HF-310, HF-210 (Zhejiang Hengfeng New Material, Китай), диэтиленгликоля в качестве удлинителя цепи (Х.Ч., Сибур-Нефтехим, Россия), трихлорпропилфосфата (Shijiazhuang Hejia Chemical Products, Китай) в качестве антипирена, смеси пентаметилдиэтилентриамин (Evonik Ind., Германия) и диметилбензиламина (Evonik Ind., Германия) в качестве катализаторов уретано- и мочевинообразования, раствора ацетата калия в диэтиленгликоле в массовом соотношении 30:70, соответственно (Evonik Ind., Германия) в качестве катализатора тримеризации изоцианата, а также воды и н-пентана (Х.Ч., Экос-1, Россия) в качестве вспенивающих агентов. В качестве полиизоцианата использовался высокофункциональный полимерный МДИ Lupranat M50 (BASF), содержащий 31.4 % масс. свободных изоцианатных групп (определено титриметрически в соответствии с ASTM D2572-19); динамическая вязкость полиизоцианата, определенная при 25°C в соответствии с ISO 3219-2:2021 составила 557 мПа×с.

Для синтеза модельных соединений, используемых для калибровки при разработке аналитических методик, применялись: фенилизоцианат (Acros Organics, Бельгия), пропанол-2 (Синтез Ацетон, Россия), хлорид меди (II) (Профснаб, Россия) использовался в качестве катализатора карбаматообразования), нафтенат кобальта (Sigma-Aldrich, США) использовался в качестве катализатора образования аллофаната, 3-метил-1-фенил-2-фосфолен-1-оксид (Alfa Aesar, США) использовался в качестве катализатора образования карбодиимида. Фенилизоцианат очищали перегонкой при пониженном давлении, пропанол-2 очищали от воды

осушением над небольшим количеством металлического натрия с последующей перегонкой при пониженном давлении. Для синтеза модельных преполимеров использовался алифатический полиэфир на основе ДЭГ и окиси этилена ( $M_n=1000$ ) и ароматический полиизоцианат средней функциональности), предоставленные ООО “Дау Изолан”.

Также в качестве катализаторов и сокатализаторов тримеризации изоцианата при синтезе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов были использованы 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол, 3-[3,5-бис[3-(диметиламино)пропил]-1,3,5-триазин-1-ил]-N,N-диметилпропан-1-амин, гидроксид калия, 2-гидрокси-пропилтриметиламмония формиат, 2-этилгексаноат калия, 2-[(2-гидрокси-5-нонилфенил)метилметиламино]ацетат натрия, 2,2-диметилпропионат-N,N,N-триметилметанамина, 2-гидроксипропилтриметиламмония 2-этилгексаноат, 1,2-диметилимидазол, диметил[2-(4-метилпиперазин-1-ил)этил]амин, [дибутил-(додеканоилокси)-станнил]-додеканоат, 1-метилимидазол, являющиеся промышленными продуктами и предоставленные ООО “Дау Изолан”.

В ходе выполнения работы были использованы однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) марки Tuball производства OCSiAl. Средняя длина используемых ОУНТ составляет менее 5 мкм, диаметр ~1,6 нм, общее количество примесей <20 % масс., из которых <15 % масс. примесей составляют металлические включения.

Используемые в ходе данного исследования многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) были получены от представителей Ульяновского государственного технического университета. Средняя длина используемых МУНТ составляла 1-20 мкм, внешний диаметр ~40-60 нм, внутренний диаметр ~10-30 нм, общее количество примесей <2 % масс. Использовались как исходные (нефункционализированные), так и химически-модифицированные нанотрубки. Последние содержат на своей поверхности карбоксильные и гидроксильные функциональные группы, входящие в состав эфиров, образованных при взаимодействии карбоксильных групп с метилдиэтаноломином и триэтаноломином. Особенности синтеза,

химической модификации и прочие характеристики данных добавок были подробно описаны в работах [267-270] и остаются за рамками настоящего исследования.

В качестве наполнителей также были использованы коммерчески-доступные химически-модифицированные органоглины Cloisite 30В и Cloisite 25А производства ВУК, Германия. Поверхностный слой первых модифицирован четвертичной солью бис-2-гидроксиэтилметиламмония (содержание модификатора <90 мэкв/100г), вторых – четвертичной солью диэтилметиламмония (содержание модификатора <95 мэкв/100г).

Растворы гидроксида калия (Х.Ч., ГОСТ 24363-80, ЛенРеактив, Россия) и соляной кислоты (Х.Ч., ГОСТ 3118-77, Россия), ацетон (Х.Ч., Экос-1, Россия) и диэтиленгликоль (Х.Ч., Сибур-Нефтехим, Россия) использовались в качестве вспомогательных веществ при проведении анализов и испытаний. Ацетон очищали посредством перегонки при пониженном давлении.

## 2.2. Методика синтеза пенопластов

Для получения образцов пенопластов навески смесового полиэфирного компонента помещали в пластиковые стаканы объемом 1000 см<sup>3</sup>, добавляли рассчитанное количество н-пентана, после чего смесь активно перемешивали в течение двух минут. Далее в систему вводили изоцианат, а затем ее перемешивали в течение пяти секунд при помощи автоматического смесителя при скорости 3000 оборотов в минуту. Вспенивание производили в описанных выше пластиковых емкостях или деревянных кубах объемом 15625 см<sup>3</sup>. Спустя 10 минут после смешения компонентов из сердцевины образовавшихся пенопластов вырезались кубические фрагменты, которые впоследствии использовались в качестве анализируемых образцов. Полученные образцы хранились в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

Поскольку в промышленности существует два основных способа получения ПИР пен: открытое формование с доступом воздуха и закрытое, исключаящее контакты с окружающей средой, исследование протекающих процессов производили на примере изолированных и неизолированных от воздушной среды материалов. Синтез изолированных пен производили в соответствии с описанной выше

методикой в стеклянных сосудах объемом 1000 см<sup>3</sup>, которые впоследствии плотно закрывались крышкой. Для полного исключения проникновения воздуха внутрь сосуда места стыков крышки и стекла были покрыты парафином Т-1 (Лукойл, Россия).

Таким образом, был получен ряд образцов ПУР и ПИР пенопластов с изоцианатными индексами от 150 до 400, а также несколько серий изолированных и неизолированных ПИР пенопластов с изоцианатным индексом 350.

### **2.3. Методика ИК-спектрометрического анализа образцов полиуретан-полиизоциануратных пенопластов и модельных соединений**

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрометре Perkin Elmer FT-IR Spectrum Two, оборудованном алмазной приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО (ATR)). Спектры записывали в области 4000-650 см<sup>-1</sup> при температуре 21 °С с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Для каждого спектра проводили НПВО коррекцию и автоматическую базисную линию. Для проведения ИК-спектрометрического анализа образцов ПИР пенопластов из сердцевинных участков последних вырезались фрагменты толщиной 5 мм, которые закреплялись на приставке НПВО, штифт которой прижимал образец к кристаллу. Толщина образца, расположенного между штифтом приставки и кристаллом составляла 1 мм.

#### **2.3.1. Выбор аналитических полос для определения исследуемых функциональных групп**

Для проведения количественной оценки концентрации изоцианатной, карбодимидной, аллофанатной и изоциануратной групп методом ИК-спектроскопии, были разработаны методики, базирующиеся на методе внутреннего стандарта. В качестве стандарта была выбрана полоса поглощения при 1600 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям ароматического (замещенного бензольного) кольца [271,272]. Для всех полос измерялась интегральная интенсивность. При определении интегрального поглощения полосы внутреннего стандарта базисную линию проводили через точки 1572 и 1630 см<sup>-1</sup>.

Следует оговориться, что изменение ИК-спектров в области 1630-1760 см<sup>-1</sup>, связанные с валентными колебаниями карбонильной группы не подходят для

интерпретации химических процессов, изучаемых в данной работе, поскольку данная полоса состоит из неразрешенных колебаний карбонильной группы уретановой, мочевиной, изоциануратной и аллофанатной связей. Помимо прочего на данную полосу также оказывают сильное влияние водородные связи [109,273-284], что создает дополнительные трудности в ее интерпретации.

Полоса при  $1410\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям C-N в изоциануратной группе, свободна от наложения аналогичных колебаний скелета уретановой группы, полоса которой расположена в области  $1530\text{-}1540\text{ см}^{-1}$  в сочетании с колебаниями N-H [34,285,286]. Важно отметить, что спектр изоцианурата весьма беден интенсивными полосами поглощения, что свидетельствует о высокой симметрии данного циклического соединения. Полоса  $1410\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре ПИР пенопластов попадает в область, характерную для сравнительно слабых пиков поглощения деформационных колебаний C-N групп, и исключительная интенсивность данной полосы позволяет вполне надежно идентифицировать изоцианураты [273].

Полоса амида II при  $1508\text{-}1510\text{ см}^{-1}$ , которая в основном связана с деформационными колебаниями N-H связи [287], а также валентными колебаниями C-N связи в уретановых [285], изоциануратных, аллофанатных и иных аналитических группах, чувствительна как к конформации цепи, так и к межмолекулярным водородным связям, что делает ее интерпретацию крайне затруднительной.

Для определения интегрального поглощения полос антисимметричных валентных колебаний изоцианатной ( $2270\text{ см}^{-1}$ ) группы и валентных колебаний кумулированной двойной связи в карбодиимидных группах (не полностью разрешенная полоса с пиковыми интенсивностями  $2140, 2112\text{ см}^{-1}$ ) проводили общую базисную линию через точки  $1940$  и  $2400\text{ см}^{-1}$ , выявляя общее интегральное поглощение совокупности полос, лежащих в исследуемой области. После этого при использовании той же базисной линии рассчитывали интегральное поглощение, характерное для дуплета карбодиимидной группы при  $2140$  и  $2112\text{ см}^{-1}$  и вычитали последнее из общей определенной площади полос. Данные полосы поглощения, относящиеся к колебаниям изоцианатной и карбодиимидной групп, весьма удобны для произведения как качественной спектроскопической оценки, так и количественных

спектрометрических измерений. Расположение полосы изоцианатной группы в данной области очень специфично и практически свободно от наложений со стороны иных функциональных групп, характерных для полиуретановых материалов. Высокая интенсивность полосы поглощения NCO-группы обеспечивает высокую чувствительность анализа [273].

В спектре аллофанатной группы вследствие более сложного строения ее скелета по сравнению с уретановой наблюдаются дополнительные интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний связей C-O и C-N ( $1100-1350\text{ см}^{-1}$ ). Наибольший интерес представляют интенсивные полосы  $1270\text{ см}^{-1}$  и  $1300\text{ см}^{-1}$ , максимально свободные от наложения полос иных функциональных групп, образующихся при получении ПИР пен на простых полиэфирах [273, 288]. Определение интегральной интенсивности данной совокупности полос определяли при проведении базисной линии через точки  $1250$  и  $1325\text{ см}^{-1}$ .

Перечень основных спектральных полос, используемых в рамках данной работы для идентификации и/или расчета концентраций аналитических групп представлен в таблице 2.

#### **2.4. Методики титриметрического определения гидроксильного числа, содержания воды и изоцианатных групп в используемых и синтезируемых продуктах**

Содержание воды и изоцианатных групп в используемых компонентах для синтеза и преполимерных продуктах, а также их гидроксильные числа определялись при помощи метода потенциометрического титрования на автоматическом титраторе 848 Titrino plus Metrohm в соответствии со стандартами ASTM D 4274-11 (гидроксильное число), ISO 14897:2002 (содержание воды), ASTM D2572-19 (изоцианатные группы).

#### **2.5. Методика синтеза модельных соединений и преполимеров, используемых для калибровки разработанных методик**

Синтез и очистка модельного дифенилкарбодиимида осуществлялись по методике, описанной Campbell *и др.* в работе [69]. Структурная формула полученного карбодиимида представлена на рисунке 16.

Таблица 2 – Перечень аналитических полос [273, 315]

Пиковая интенсивность полосы / совокупности полос, см <sup>-1</sup>	Химическая связь	Тип колебаний	Продукт, для которого характерна связь
3300	N-H	валентные	уретан, мочевины, аллофанат
2270	N=C=O	валентные асимметрические	изоцианат
2140	N=C=N	валентные асимметрические	мономер карбодиимида
1780	C=O	валентные	уретидион
1700-1720	C=O	валентные	уретан, изоцианурат, аллофанат
1550-1660	C=N	валентные	поликарбодиимид
1640	C=O	валентные	мочевина
1600	C=C	валентные	фенил
1500-1520	C-N	валентные	уретан, мочевины, аллофанат
	N-H	деформационные	
1410	C-N	валентные	изоцианурат
	N=C=O	валентные симметрические (слаб.)	изоцианат
1280	C-O	валентные асимметрические	сложный полиэфир
1270	C-O	валентные	аллофанат
1210-1240	C-O	валентные	уретан
	C-N	валентные	уретан, аллофанат, мочевины
1100	C-O-C	валентные асимметрические	простой полиэфир
1070	C-O-C	валентные симметрические	простой полиэфир
755	N(C=O)-C	деформационные внеплоскостные	изоцианурат

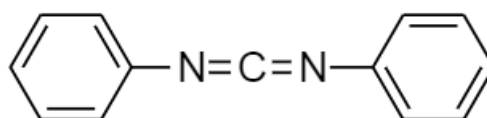


Рисунок 16 – Структурная формула дифенилкарбодиимида

Синтез и очистку модельного изопропилфенилуретана, необходимого для последующего синтеза модельного аллофаната, производили, модифицируя методику, описанную Spirkoва и др. в работе [128]. Структурная формула полученного уретана (карбамата) представлена на рисунке 17.

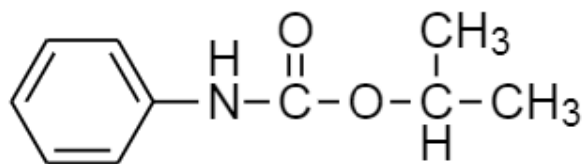


Рисунок 17 – Структурная формула изопропилфенилуретана

Синтез и очистку модельного изопропил- $\alpha,\gamma$ -дифенилаллофаната осуществляли, модифицируя методику, описанную Kogon в работе [123]. Структурная формула полученного аллофаната представлена на рисунке 18.

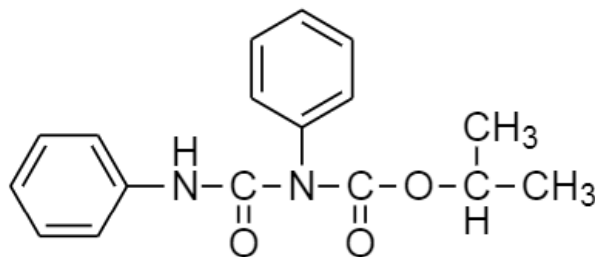


Рисунок 18 – Структурная формула изопропил- $\alpha,\gamma$ -дифенилаллофаната

Соответствие реального состава синтезированных соединений теоретически ожидаемому было подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Синтез модельных преполимеров из веществ, описанных в разделе 2.1, производили в стеклянном реакторе объемом 3000 мл, оборудованном контуром водяного охлаждения, в течение 60 минут при 60°C при постоянном перемешивании.

## 2.6. Методика элементного анализа модельных соединений

Элементный анализ синтезированных модельных соединений проводился в качестве дополнительного индикатора корректности результатов осуществленного синтеза. Анализ осуществлялся при помощи прибора PerkinElmer Series II CHNS/O Analyser в соответствии со стандартом ASTM D5291-21. Значения соотношений элементов для каждого из синтезированных модельных соединений определялись по результатам трех независимых измерений.

## 2.7. Методики количественного определения аналитических групп в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах

Концентрации уретановых и мочевиновых групп были рассчитаны в соответствии с составом реакционной смеси, исходя из допущения, что при избытке изоцианата все гидроксильные группы полиольного компонента вступили в реакцию с изоцианатом с образованием полиуретановой полимерной сетки, а вся содержащаяся в системе вода была связана изоцианатом с образованием производных мочевины.

### 2.7.1. Методика определения концентрации остаточных изоцианатных групп

Для калибровки метода определения концентрации изоцианатных групп использовались образцы синтезированных модельных преполимеров. Содержание свободных изоцианатных групп в преполимере было определено в соответствии с методом ASTM D2572-19. В ИК спектрах образцов преполимеров определяли интегральные поглощения полос антисимметричных валентных колебаний изоцианатной группы ( $2270 \text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний ароматических (замещенных бензольных) колец ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ) в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.3.1. Калибровочная константа ( $K$ ) для определения концентрации непрореагировавших изоцианатных групп в ПИР пене с использованием полосы  $1600 \text{ см}^{-1}$  в качестве внутреннего стандарта рассчитывалась в соответствии со следующей формулой, являющейся следствием из закона Бугера-Ламберта-Бера:

$$A_x = \varepsilon_x * l * C_x \quad A_{Ph} = \varepsilon_{Ph} * l * C_{Ph} \quad (1)$$

$$\frac{A_{Ph}}{A_x} = \frac{\varepsilon_{Ph} * C_{Ph}}{\varepsilon_x * C_x} \quad (2)$$

$$\frac{A_{Ph} * C_x}{A_x * C_{Ph}} = \frac{\varepsilon_{Ph}}{\varepsilon_x} = K \quad (3)$$

где:  $K$  – калибровочная константа,  $A_{Ph}$  и  $A_x$  – интегральные поглощения полос внутреннего стандарта и анализируемой (изоцианатной) группы, а  $C_{Ph}$  и  $C_x$  – концентрации (моль/кг) этих групп в образцах для калибровки, соответственно,  $l$  – длина оптического пути (константа).

Расчет концентрации изоцианатных групп в исследуемых образцах производили по формуле:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{Ph} \cdot \bar{K}}{A_{Ph}} \quad (4)$$

где  $\bar{K}$  – рассчитанная усредненная константа калибровки,  $A_x$  и  $A_{Ph}$  – интегральные поглощения полос анализируемой (изоцианатной) группы и внутреннего стандарта в исследуемом образце пены, а  $C_x$  и  $C_{Ph}$  – концентрации (моль/кг) этих групп в ПИР пенах, соответственно. Значение  $\bar{K}$  было рассчитано по результатам семи независимых измерений (таблица 3).

Фрагменты ИК-спектров в области поглощения изоцианатных групп ПИР пенопласта с ИИ 350, полиуретанового пенопласта аналогичной рецептуры с ИИ 100, синтезированного без использования катализатора тримеризации, и полученного преполимера представлено на рисунке 19.

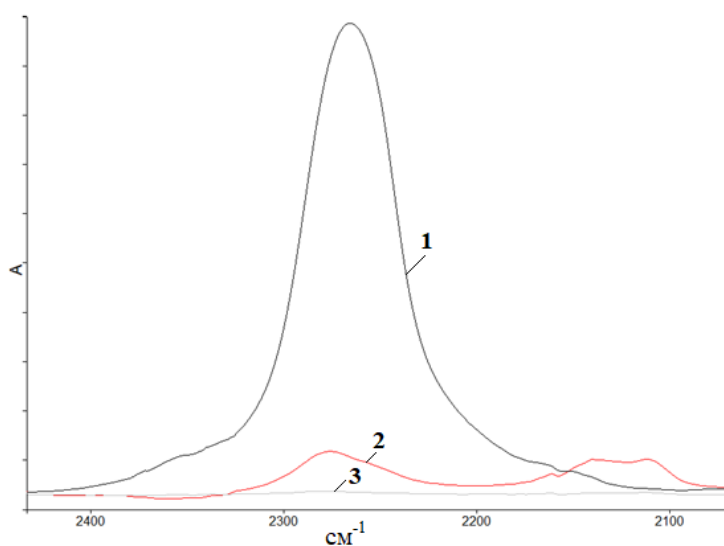


Рисунок 19 – Фрагменты ИК-спектров преполимера и пенопластов в области полос поглощения изоцианатных и карбодиимидных групп  
1 – спектр модельного преполимера, 2 – спектр пены с ИИ 350, 3 – спектр пены с ИИ 100, полученной без использования катализатора тримеризации изоцианата

Таблица 3 – Расчет калибровочной константы для количественного определения изоцианатных групп

$\omega_{\text{NCO}}$ в преполимере, %	$A_{\text{Ph}}$	$A_{\text{NCO}}$	$C_{\text{Ph}}$	$C_{\text{NCO}}$	$K$
10,51	0,15	7,81	4,00	2,50	0,012
10,53	0,14	6,76	4,00	2,51	0,013
10,48	0,13	8,13	4,00	2,50	0,010
10,57	0,16	7,20	4,00	2,52	0,014
10,45	0,14	7,92	4,00	2,49	0,011
10,54	0,15	8,56	4,00	2,51	0,011
10,45	0,16	8,30	4,00	2,49	0,012
					$\bar{K}=0,012 \pm 0,001$

### 2.7.2. Методика определения концентрации карбодиимидных групп

Для калибровки метода определения концентрации карбодиимидных групп был синтезирован дифенилкарбодиимид, структура которого была подтверждена с помощью методов ИК-спектроскопии и элементного анализа. Семь навесок полученного без использования катализатора тримеризации образца пены с рецептурой, аналогичной исследуемой, с ИИ 100, измельчали до получения порошка. Растворы карбодиимида в  $\text{CCl}_4$  различной концентрации вводились в определенные навески порошка полиуретановой пены, после чего смесь тщательно перемешивалась до полного удаления растворителя. В ИК-спектрах этих смесей определяли интегральное поглощение полосы валентных колебаний ароматических (замещенных бензольных) колец ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ) по методике, описанной в разделе 2.3.1. Далее определяли интегральную интенсивность дуплетной полосы карбодиимида (по методике, описанной в разделе 2.3.1). Расчет калибровочной константы ( $\bar{K}$ ) для определения концентрации карбодиимидных групп в ПИР пене с использованием полосы  $1600 \text{ см}^{-1}$  в качестве внутреннего стандарта и концентрации данных групп в составе исследуемых пен производили аналогичным описанному в разделе 2.7.1 способом, по формулам (1-4). Значение  $\bar{K}$  было рассчитано по результатам семи независимых измерений (таблица 4).

Таблица 4 – Расчет калибровочной константы для количественного определения карбодиимидных групп

$\omega_{\text{карбодиимида в смеси, \%}}$	$A_{\text{Ph}}$	$A_{\text{карбодиимид}}$	$C_{\text{Ph}}$	$C_{\text{карбодиимид}}$	$K$
8,92	0,61	2,76	3,96	0,43	0,024
12,05	0,58	4,26	4,16	0,58	0,019
14,31	0,60	4,58	4,30	0,69	0,021
16,79	0,57	4,76	4,46	0,82	0,022
17,28	0,63	5,12	4,49	0,84	0,023
20,07	0,61	6,03	4,67	0,97	0,021
21,74	0,60	6,06	4,77	1,06	0,022
					$\bar{K}=0,022 \pm 0,001$

Наложение фрагментов ИК-спектров ПИР пенопласта с ИИ 350, полиуретанового пенопласта аналогичной рецептуры с ИИ 100, синтезированного без использования катализатора тримеризации, и полученного модельного карбодиимида представлено на рисунке 20.

### 2.7.3. Методика определения концентрации аллофанатных групп

Для калибровки метода определения концентрации аллофанатных групп был синтезирован модельный аллофанат (изопропил- $\alpha,\gamma$ -дифенилаллофанат), структура синтезированного аллофаната была подтверждена с помощью методов ИК-спектроскопии и элементного анализа. Совокупность проводимых при выполнении калибровки операций аналогична перечню действий, описанному в разделе 2.7.2. В ИК-спектрах полученных смесей определяли интегральное поглощение полосы валентных колебаний ароматических (замещенных бензольных) колец ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ) по методике, описанной в разделе 2.3.1. Для уменьшения наложения общего поглощения ПИР пены (её уретановой, мочевиной и полиэфирной составляющих) из ИК спектра образца вычитался ИК-спектр пены аналогичной рецептуры с ИИ 100, полученной без использования катализатора тримеризации. Полнота компенсации контролировалась по полосе поглощения валентных колебаний группы  $\text{CH}_3$  при  $2970 \text{ см}^{-1}$ . Далее по разностным спектрам определяли интегральное поглощение полос аллофанатной группы по методу, описанному в разделе 2.3.1. Расчет калибровочной константы ( $\bar{K}$ ) для определения концентрации аллофанатных групп в ПИР

пене с использованием полосы  $1600\text{ см}^{-1}$  в качестве внутреннего стандарта и концентрации данных групп в составе исследуемых пен производили аналогичным описанному выше способом, по формулам (1-4). Значение  $\bar{K}$  было рассчитано по результатам семи независимых измерений (таблица 5).

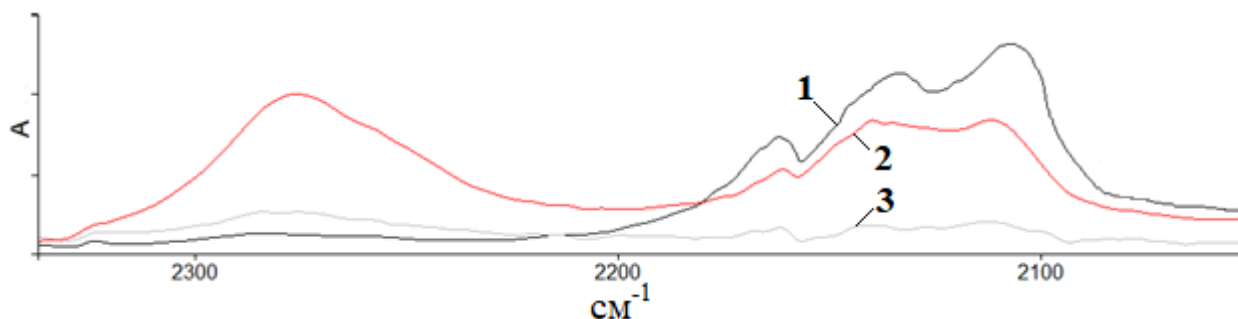


Рисунок 20 – Фрагменты ИК-спектров дифенилкарбодиимида и пенопластов в области полос поглощения изоцианатной и карбодиимидной групп

1 – спектр модельного карбодиимида, 2 – спектр пены с ИИ 350, 3 – спектр пены с ИИ 100, полученной без использования катализатора тримеризации изоцианата

Таблица 5 – Расчет калибровочной константы для количественного определения аллофанатных групп

$\omega_{\text{аллофаната в смеси, \%}}$	$A_{\text{Ph}}$	$A_{\text{аллофанат}}$	$C_{\text{Ph}}$	$C_{\text{аллофанат}}$	$K$
5,94	0,35	0,55	3,61	1,02	0,18
6,52	0,37	0,67	3,63	1,05	0,16
8,07	0,34	0,53	3,68	1,08	0,19
14,68	0,33	0,65	3,91	1,24	0,16
15,21	0,32	0,60	3,93	1,26	0,17
15,44	0,36	0,64	3,94	1,27	0,18
16,43	0,34	0,65	3,97	1,29	0,17
					$\bar{K}=0,17\pm 0,01$

Наложение фрагментов ИК-спектров ПИР пенопласта с ИИ 350, полиуретанового пенопласта аналогичной рецептуры с ИИ 100, синтезированного без использования катализатора тримеризации, и полученного модельного аллофаната представлено на рисунке 21.

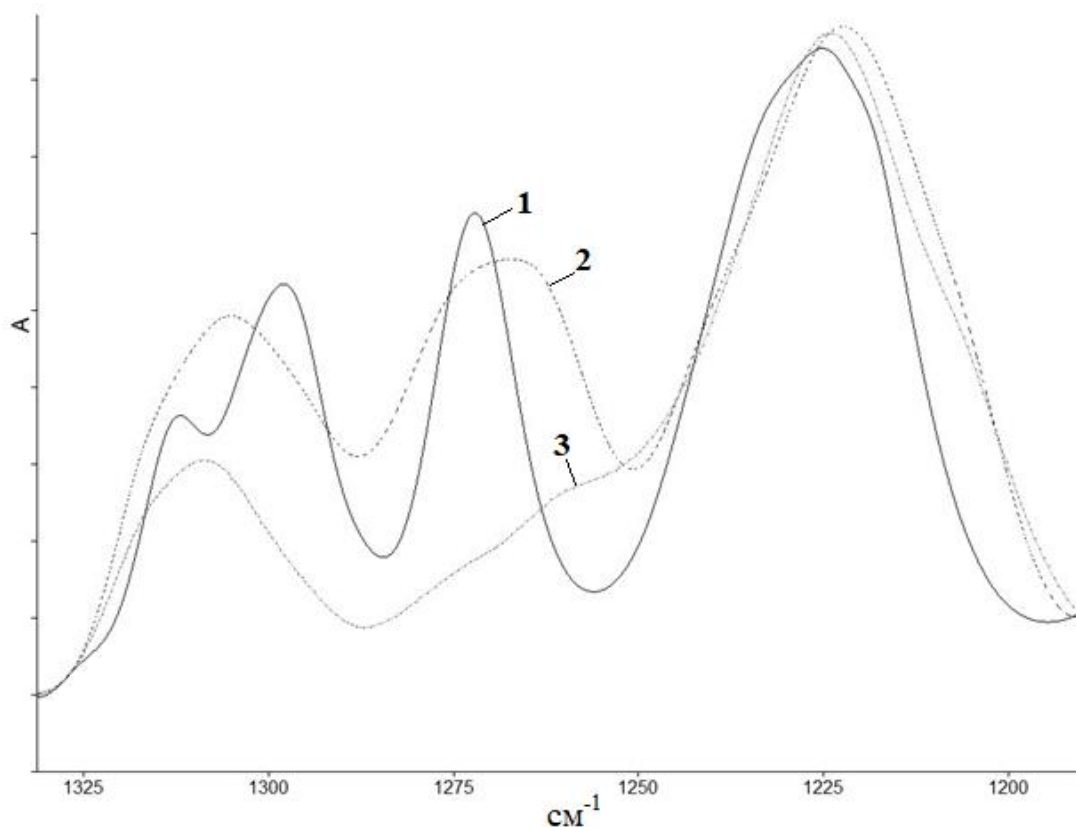


Рисунок 21 – Фрагменты ИК-спектров изопропил- $\alpha,\gamma$ -дифенилаллофаната и пен в области полос поглощения аллофанатной и уретановой групп

1 – спектр модельного аллофаната, 2 – спектр пены с ИИ 350, 3 – спектр пены с ИИ 100, полученной без использования катализатора тримеризации изоцианата

#### 2.7.4. Методика определения концентрации изоциануратных групп

Таким образом, концентрации свободных изоцианатных, уретановых, мочевиновых, карбодиимидных и аллофанатных групп определяются в соответствии с методиками, описанными в вышеизложенных разделах. Расход изоцианата на образование изоциануратных связей и концентрация изоциануратных групп в изолированных от воздушной среды пенопластах определялись исходя из разностного содержания изначально введенных в систему изоцианатных групп и количества данных групп, затраченных на образование уретановых, мочевиновых, карбодиимидных, аллофанатных связей, а также остаточных (непрореагировавших) изоцианатных групп. Важно отметить, что при этом вводится допущение о том, что в рамках анализируемых изолированных пенопластов изоцианат не расходуется в ходе протекания каких-либо иных химических процессов. Поскольку количество присутствующей в композиции воды крайне мало, расход изоцианата в ходе его

возможного взаимодействия с образовавшимися цепочками производных мочевины (образование биурета и полимочевины) учитываться не будет. Для определения концентрации изоциануратных групп в неизолированных, выдерживаемых при прямом доступе к воздушной среде пенопластах, по уже полученным для изолированных пен данным, была рассчитана калибровочная константа (в соответствии с формулами, приведенными в разделе 2.7.1, более подробные данные приведены в разделе 3.1). В данном случае принимается допущение о том, что оставшиеся неучтенными изоцианатные группы в случае неизолированных пенопластов были затрачены на взаимодействие с влагой воздуха с последующим образованием производных мочевины. К учтенным изоцианатным группам относятся группы, затраченные на прочие реакции помимо образования уретана, аллофаната, изоцианурата, на взаимодействие с водой, содержащейся в полиольной композиции и оставшихся в свободной, непрореагировавшей форме.

### **2.8. Методика определения кажущейся плотности**

Определение кажущейся плотности синтезированных пенопластов производили в соответствии с ASTM D1622, для чего из полученных материалов вырезались кубические образцы размером 50мм×50мм×50мм. В работе приводятся средние значения данной величины, полученные по результатам пяти независимых измерений.

### **2.9. Методика определения прочности на сжатие и модуля Юнга**

Определение прочности на сжатие и модуля Юнга проводили по направлению вспенивания на универсальных испытательных машинах Roell/Zwick Z005 и 1445 при скорости деформации 10мм/мин при 10%-ной линейной деформации в соответствии с методом EN 826:2013. В рамках данной работы рассматриваются исключительно относительные прочность на сжатие и модуль Юнга, численно равные отношению прочности на сжатие и модуля Юнга к квадрату кажущейся плотности образца пенопласта [28]. Приводимые далее данные являются средними, рассчитанными по результатам анализов пяти образцов каждой из исследуемых рецептур полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластов.

## **2.10. Моделирование экстремальных условий эксплуатации полиуретан-полиизоциануратных пенопластов**

Для определения изменения химического состава и прочностных характеристик полиуретан-полиизоциануратных пенопластов в условиях, приближенных к реальным при эксплуатации в экстремально высоких температурах, несколько серий образцов синтезированных изолированных и неизолированных пенопластов выдерживались в термошкафе Binder ED 53 при 180°C в течение заданных временных промежутков (от 24 до 700 ч.). После этого регистрировались ИК-спектры образцов и анализировались прочностные характеристики и количество открытых ячеек.

## **2.11. Методика определения количества открытых ячеек в пенопластах**

Количество открытых ячеек в анализируемых полиуретановых и полиуретан-полиизоциануратных пенопластах определяли при помощи газового пикнометра Ассурус II 1340 в соответствии со стандартом ASTM D6226-05. Далее в работе приводится усредненное значение содержания открытых ячеек в исследуемых образцах, определенное по результатам трех независимых измерений.

## **2.12. Методика введения наполнителей в компоненты для получения пенопластов**

Введение наполнителей в изоцианатный компонент для получения ПУР и ПИР пенопластов осуществляли посредством ультразвукового диспергирования при помощи установки Инлаб И100-6/4, оборудованной ультразвуковым генератором И10-2.0 при частоте 22.5 кГц с выходной мощностью 2 кВт.

## **2.13. Методика определения динамической вязкости суспензий наполнителя в изоцианатном компоненте**

Динамическую вязкость полученных суспензий измеряли с помощью ротационного реометра Lamy RM200 CP4000 Plus в соответствии с ISO 3219-2:2021 при 25°C. В работе приводятся определенные посредством анализа трех образцов усредненные значения вязкости.

## 2.14. Методика определения теплопроводности пенопластов

Теплопроводность анализируемых полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластов определяли при 24°C с помощью приборов LaserComp Fox600 HFM и Fox200 SN в соответствии с UNI EN 12667:2001. Размер каждого образца составлял 200мм×200мм×25мм. В работе приводятся определенные посредством анализа трех образцов усредненные значения теплопроводности.

## 2.15. Методика микроскопического анализа пенопластов

Морфологические характеристики закрытоячеистой структуры исследуемых пенопластов были изучены при помощи метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В качестве сканирующего электронного микроскопа использовался прибор Hitachi TM4000 Plus II. При помощи лезвия были вырезаны слои анализируемого пенопласта толщиной 0,5 мм, которые впоследствии были помещены в отделение для образцов описанного выше прибора для получения микрофотографий.

### 2.15.1. Методика определения среднего размера ячеек и коэффициента анизотропии анализируемых пенопластов

Средний размер ячеек ( $\bar{\Phi}$ ) и коэффициент анизотропии ( $A_{y/x}$ ) оценивали при помощи программного обеспечения ImageJ по методу пересечений, в соответствии с методиками, предложенными Brondi *и др.* в рамках работы [289]. На каждую анализируемую микрофотографию накладывалась сетка, составленная из равноудаленных перпендикулярных линий ( $m$  вертикальных линий длиной  $h$  и  $l$  горизонтальных линий длиной  $w$ ). Для каждой из линий подсчитывалось количество пересеченных ячеек ( $n_i, n_j$ ). Разделив длину каждой отдельно взятой линии на определенное количество пересечений, находили длины хорд ячеек ( $\Phi_i$  и  $\Phi_j$ , т.е. одномерные величины). Данную операцию проводили для каждой из линий построенной сетки, после чего определяли средний размер ячеек в соответствии с формулой (5) и коэффициент анизотропии в соответствии с формулой (6). В работе приводятся определенные посредством анализа пяти образцов усредненные значения данных величин.

$$\bar{\Phi} = \frac{\sum_{i,j=1}^{m,l} \Phi_{i,j}}{m+l} \quad (5)$$

где  $\bar{\Phi}$  – средний размер ячеек,  $\Phi_{i,j}$  – длины хорд ячеек,  $m$  – количество вертикальных линий сетки,  $l$  – количество горизонтальных линий сетки.

$$A_{y/x} = \frac{\sum_{i=1}^m \Phi_i}{\sum_{j=1}^l \Phi_j} \quad (6)$$

где  $A_{y/x}$  – коэффициент анизотропии,  $\Phi_{i,j}$  – длины хорд ячеек,  $m$  – количество вертикальных линий сетки,  $l$  – количество горизонтальных линий сетки.

### 2.15.2. Методика определения плотности ячеек анализируемых пенопластов

Плотность ячеек оценивали при помощи программного обеспечения ImageJ с использованием микрофотографий в соответствии с принципом теоретической аппроксимации, предложенной Kumar [290-292]. Для этого на микрофотографии выбирали область для анализа, на которой определяли количество ячеек и площадь анализируемого участка. Плотность ячеек в объеме оценивали в соответствии с формулой (7), которую можно выразить через количество ячеек, расположенных на кубическом сантиметре анализируемого пенопласта (ячеек/см<sup>3</sup>). В работе приводятся определенные посредством анализа пяти образцов усредненные значения плотности ячеек.

$$N_f = \left( \frac{n * M^2}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

где:  $N_f$  – плотность ячеек в пенопласте,  $n$  – количество ячеек на анализируемом участке микрофотографии,  $M$  – коэффициент увеличения, использованный при получении микрофотографий,  $A$  – площадь анализируемого участка, см<sup>2</sup>.

## **2.16. Методика определения степени повреждения по массе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов при их горении**

Степень поврежденности по массе ПИР пенопластов при их горении определялась в соответствии с внутренней методикой ДИЗ НИиЛЦ 62-23. Образцы пенопластов размером 30мм×30мм×15мм вертикально закреплялись в штативе, после чего грань размером 30мм×30мм в течение 30 секунд подвергалась воздействию пламени газовой горелки, расположенной на расстоянии 5 см от образца таким образом, чтобы вся поверхность грани была покрыта пламенем. Расход газа составлял 0,36 мл/с. В работе приводятся определенные посредством анализа пяти образцов усредненные значения степени повреждения по массе ( $S_m$ ), рассчитанные с учетом изменения массы анализируемых образцов до и после проведения испытания.

## **2.17. Методика определения химической стойкости пенопластов**

Для оценки химической стойкости анализируемых полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластов образцы размером 50мм×50мм×50мм выдерживались в растворах соляной кислоты (3 моль/л) и гидроксида калия (3 моль/л) при температуре 90°C. Далее данные пены сушили на воздухе в течение суток, после чего анализировали их плотности и прочностные характеристики в соответствии с методиками, описанными в разделах 2.8 и 2.9.

## **2.18. Методика определения кислородного индекса пенопластов**

Определение кислородного индекса (КИ) ПИР пенопластов производили в соответствии с ГОСТ 21793-76. Для проведения оценки использовались образцы размером 100мм×10мм×10мм. В работе приводятся средние значения данной величины, полученные по результатам трех независимых измерений.

## **2.19. Методика определения температуры размягчения пенопластов**

Определение температуры размягчения ПИР пенопластов производили при помощи прибора Вика в соответствии со стандартом DIN 53424. Образцы подвергались сжимающей нагрузке (24,5 кПа) в течение часа при температуре 50 °С. Температуру размягчения фиксировали при сжатии образца на 1 мм.

### Глава III. Результаты и обсуждение

Как уже было продемонстрировано в разделах 1.2-1.4, формирование изоцианурат-содержащих полимерных цепей ПИР пенопластов является достаточно сложным процессом, включающим, исходя из литературных данных, широкий набор химических превращений изоцианата. Таким образом, на основании проанализированных литературных данных, была сформулирована обобщенная схема химических процессов, имеющих место при синтезе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов (рисунок 22). Отметим, что в качестве содержащих изоцианатные и гидроксильные группы компонентов рассматриваются исключительно ди- и полифункциональные соединения.

Поскольку суть настоящего исследования лишь косвенно связана с вопросом механизма тримеризации изоцианата, его более подробное рассмотрение и исследование остается за рамками данной работы. Данный механизм в нашем случае приводится лишь для того, чтобы повторно проиллюстрировать всю комплексность протекающих в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах химических процессов. Основная мысль, отраженная на данной схеме, заключалась в возможности формирования изоциануратных связей не только в ходе процесса гомополимеризации изоцианата, медленно протекающего и в отсутствие каких-либо катализаторов [45], но и через три иных промежуточных продукта: аллофанат [109], биурет [39] и уретидион [110].

Главным образом, настоящий раздел посвящен количественному изучению первичных и вторичных химических процессов, протекающих при синтезе и хранении полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, а также синтезу и изучению свойств композиционных полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластов.

В частности, при помощи разработанных методик (раздел 2.7) определены концентрации остаточных изоцианатных, карбодиимидных, аллофанатных и изоциануратных групп в составе анализируемых пен, выдерживаемых при прямом контакте с воздушной средой и в его отсутствие; предложена методика оценки конверсии изоцианатных групп в изоцианурат, справедливая как для изолированных,

так и неизолированных пен; в случае серии образцов, выдерживаемых при прямом контакте с воздушной средой, предложена методика количественной оценки перехода изоцианатных групп в мочевины, протекающего при взаимодействии изоцианата с влагой воздуха. Помимо этого, в разделе 3.2 представлены результаты комплексного исследования влияния различных катализаторов тримеризации изоцианата на прочностные характеристики и химический состав получаемых ПИР пенопластов. В разделе 3.3 представлены результаты анализа изменения химического состава и прочностных характеристик полиуретан-полиизоциануратных пен, возникающие при моделировании условий их длительной эксплуатации посредством продолжительного высокотемпературного прогрева.

В рамках раздела 3.4 представлены результаты исследования влияния малых концентраций широкого перечня наполнителей углеродного, силикатного и комбинированного типа на физико-механические, теплофизические и морфологические свойства полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластов.

### **3.1. Количественное исследование химических процессов, протекающих в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах**

В соответствии с описанной в разделе 2.2 методикой, была получена серия ПИР пенопластов различного изоцианатного индекса. Руководствуясь методикой, изложенной в разделе 2.3, были записаны ИК-спектры полученных образцов. Интегральные интенсивности интересующих нас полос поглощения определяли в соответствии с методом, описанным в разделе 2.7. Определенные таким образом значения интегральных интенсивностей приведены в Приложении 1.

В соответствии с используемой для выполнения работы рецептурой, были рассчитаны массовые доли полиизоцианата (%) в исследуемых образцах различных изоцианатных индексов. Данные величины представлены в таблице 6.

В соответствии с определенным титриметрически по методике, описанной в разделе 2.4, значением свободных изоцианатных групп в используемом полиизоцианате (равном 30.7%), были определены концентрации групп внутреннего стандарта и свободных изоцианатных групп, введенных в композицию для синтеза пенопластов; данные представлены в таблице 7.



Таблица 6 – Массовая доля изоцианата в исследуемых образцах

Изоцианатный индекс, %	$\omega_{\text{пмди}}$ , %
150	45,93
200	52,50
250	57,88
300	62,09
350	65,28
400	68,11

Таблица 7 – Концентрации групп внутреннего стандарта и изоцианатных групп, изначально введенных в композиции для получения пенопластов

Изоцианатный индекс, %	$C_{\text{Ph}}$ , моль/кг	$C_{\text{NCO}}$ , моль/кг
150	4,19	3,36
200	4,79	3,83
250	5,28	4,23
300	5,66	4,54
350	5,95	4,77
400	6,21	4,98

Важно отметить, что ввиду затруднительности точного определения массовой доли ароматических (замещенных бензольных) колец в используемом пМДИ, она была рассчитана как разность, за вычетом массовой доли изоцианатных групп, равняясь при этом 69.3%.

Все концентрации рассматриваемых в дальнейшем функциональных групп даны в значениях концентраций изоцианатных групп, затраченных на их образование: одна изоцианатная группа на образование одной уретановой группы; две изоцианатные группы на образование одной мочевиной или одной карбодиимидной группы. Количество изоцианатных групп, затраченных на образование аллофанатных групп, рассчитывалось как одна изоцианатная группа на образование одной аллофанатной группы, так как вторая изоцианатная группа, участвующая в данном процессе, уже была ранее учтена как расход изоцианата на образование уретановых групп.

Поскольку в рассматриваемом случае пенопласт был вспенен физическим путем, с применением н-пентана, а не химическим – с использованием большого количества воды, оценка расхода изоцианата на протекание реакции образования биурета не производилась, допуская, что количество данного продукта в анализируемых образцах (и расход изоцианатных групп на его образование, соответственно) крайне мало. В связи с тем, что относительная интегральная интенсивность полосы поглощения  $1780\text{ см}^{-1}$ , единственной относительно хорошо разрешенной и характерной для уретидионовых групп (групп циклического димера изоцианата), была в данном случае крайне низкой (на грани погрешности метода) и ее изменения по мере выдержки образцов практически не наблюдалось, было сделано допущение о том, что в ходе синтеза и последующего хранения анализируемых пенопластов, в случае рассматриваемой рецептуры, образования данных групп в больших количествах не происходит, а присутствующее в системе крайне малое количество данных групп, главным образом, обусловлено их содержанием в составе исходного полиизоцианата, используемого для синтеза полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.

В соответствии с особенностями используемой рецептуры, были рассчитаны концентрации гидроксильных групп полиолов и воды в исследуемых системах; данные приведены в таблице 8.

Было сделано допущение о том, что на момент записи первых ИК-спектров, спустя 10 минут после смешения компонентов, все гидроксильные группы используемых при синтезе полиэфиров и воды уже вступили в химическое взаимодействие с изоцианатом с образованием уретана и мочевины, соответственно. Корректность данного допущения подтверждается отсутствием в полученных ИК-спектрах аналитических полос, характерных для гидроксильных групп.

Таблица 8 – Концентрации гидроксильных групп полиолов и воды в исследуемых образцах

Изоцианатный индекс, %	Массовая доля полиола в образце, %	Массовая доля воды в образце, %	$C_{OH}$ , МОЛЬ/КГ	$C_{H_2O}$ , МОЛЬ/КГ
150	47,47	0,38	1,62	0,21
200	41,34	0,33	1,41	0,19
250	36,34	0,29	1,24	0,16
300	32,42	0,26	1,10	0,15
350	29,43	0,24	1,00	0,13
400	26,81	0,22	0,91	0,12

Рассчитанные в соответствии с описанным выше допущением концентрации изоцианатных групп, пошедших на образование уретана и производных мочевины, представлены в таблице 9.

Таким образом, исходя из теоретических соображений и в рамках описанных выше допущений, были рассчитаны концентрации уретановых и мочевиновых групп, образовавшихся в системе спустя 10 минут после смешения композиции.

Таблица 9 – Концентрации изоцианатных групп, затраченных на взаимодействие с полиэфирной композицией и содержащейся в ней водой

Изоцианатный индекс, %	$C_{NCO}$ на р-ю с ПЭ, МОЛЬ/КГ	$C_{уретан}$ , МОЛЬ/КГ	$C_{NCO}$ на р-ю с $H_2O$ , МОЛЬ/КГ	$C_{пр. мочевины}$ , МОЛЬ/КГ
150	1,62	1,62	0,42	0,21
200	1,41	1,41	0,38	0,19
250	1,24	1,24	0,32	0,16
300	1,10	1,10	0,30	0,15
350	1,00	1,00	0,26	0,13
400	0,91	0,91	0,24	0,12

Для определения концентрации остаточных изоцианатных, аллофанатных и карбодимидных групп в анализируемых ПИР пенопластах были синтезированы модельные соединения и преполимеры, более подробная информация о методике количественного определения данных групп представлена в разделе 2.6. Полученные модельные соединения были подвергнуты элементному анализу, чтобы убедиться в корректности осуществленного синтеза. Теоретические и определенные

экспериментально молекулярные формулы полученных соединений представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты элементного анализа образцов модельных соединений

Модельное соединение	Молекулярная формула	
	Теоретическая	Определенная экспериментально
Аллофанат	$C_{17}H_{18}O_3N_2$	$C_{16.9}H_{18.2}O_{3.0}N_{1.9}$
Карбодимид	$C_{13}H_{10}N_2$	$C_{13.1}H_{9.8}N_{2.0}$

Таким образом, доказано, что реальный состав синтезированных модельных соединений соответствует теоретически ожидаемому.

Далее приводятся определенные на основании описанных в разделе 2.7 методик концентрации прочих анализируемых групп в составе ПИР пенопластов, выдержанных в полной изоляции от воздуха и при прямом контакте с ним, и зависимости их изменения от изоцианатного индекса и времени выдержки образцов.

Концентрации остаточных (непрореагировавших) изоцианатных групп в исследуемых образцах (моль/кг), определенные по методике, описанной в разделе 2.7.1 [327], приведены в таблице 11.

На основании представленных в таблице 11 данных, были построены зависимости концентрации остаточных изоцианатных групп в анализируемых пенопластах от изоцианатного индекса, а также от времени выдержки, представленные на рисунках 23 и 24.

Так, концентрация остаточных (непрореагировавших) изоцианатных групп в составе анализируемых полиуретан-полиизоциануратных пенопластов закономерно увеличивается с ростом изоцианатного индекса, при этом в случае изолированных пенопластов количество данных групп остается большим, вероятно, ввиду отсутствия возможности постепенного образования мочевиновых связей посредством химического взаимодействия с влагой воздуха.

Таблица 11 – Концентрации остаточных изоцианатных групп в исследуемых образцах

	ИИ, %	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Концентрация остаточных изоцианатных групп, моль/кг						
При контакте с воздушной средой	150	0,09	0,06	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
	200	0,18	0,13	0,10	0,08	0,06	0,05	0,04
	250	0,35	0,33	0,29	0,16	0,15	0,11	0,08
	300	0,53	0,44	0,38	0,19	0,18	0,14	0,09
	350	0,61	0,48	0,42	0,29	0,22	0,19	0,14
	400	0,71	0,60	0,54	0,33	0,27	0,21	0,16
В изоляции от воздушной среды	150	0,12	0,10	0,10	0,10	0,10	0,07	0,05
	200	0,27	0,26	0,24	0,23	0,21	0,16	0,07
	250	0,45	0,43	0,42	0,38	0,36	0,34	0,29
	300	0,56	0,51	0,46	0,46	0,46	0,43	0,42
	350	0,67	0,66	0,64	0,61	0,56	0,53	0,51
	400	0,83	0,79	0,76	0,73	0,72	0,62	0,60

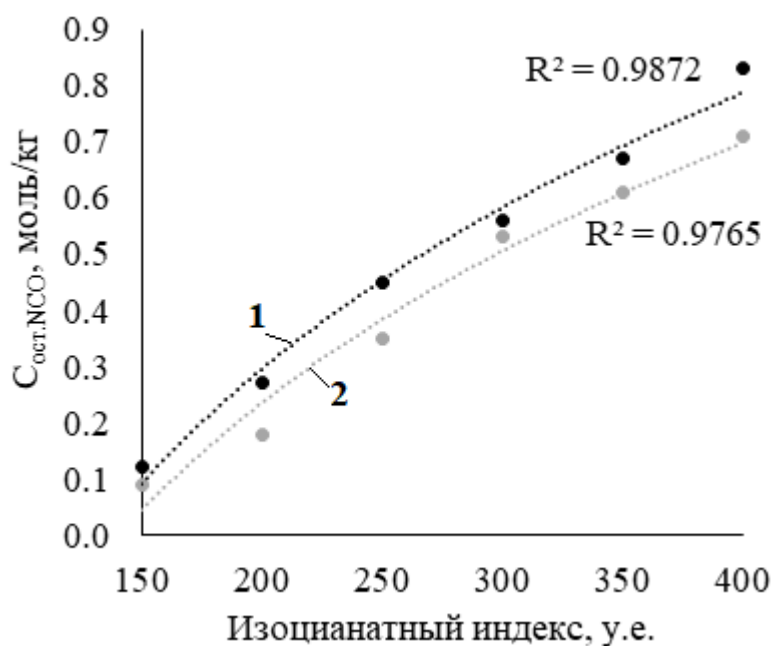


Рисунок 23 – Зависимость концентрации остаточных изоцианатных групп от изоцианатного индекса образца спустя 10 минут после смешения компонентов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,
- 2 – неизолированный от воздушной среды образец

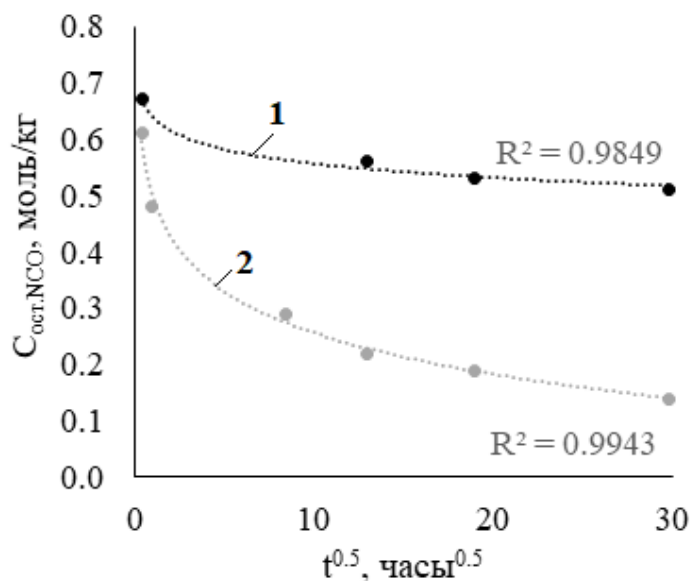


Рисунок 24 – Зависимость концентрации остаточных изоцианатных групп в образце с ИИ 350 от времени выдержки пенопласта

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

Таким образом, по мере хранения образцов, несмотря на возникновение значительных пространственных затруднений и замедление сегментальной подвижности, в пене активно протекают химические процессы с участием свободных изоцианатных групп, о чем свидетельствует снижение концентрации последних. При этом количество свободного, непрореагировавшего изоцианата в пенопласте закономерно увеличивается с ростом изоцианатного индекса. Также стоит отметить существенные различия между трендами снижения концентрации данных групп в пенопластах, хранимых на воздухе и в изоляции от него: в случае изолированных пен, концентрация изоцианата снижается гораздо менее активно. Предлагается объяснение данного явления в виде совокупности действующих химических и физических факторов. Главенствующей, на наш взгляд, причиной подобного различия является невозможность осуществления взаимодействия свободного изоцианата с влагой воздуха и последующим образованием производных мочевины. Помимо этого, существенную роль может играть относительно высокое давление системы, имеющее место в случае изолированных от воздушной среды пенопластов. Хорошо известно, что со временем из-за разницы внутреннего (внутри ячеек пенопласта) и внешнего давлений (вне пенопласта) происходит частичное открытие ячеек и

высвобождение содержащегося внутри газообразного вспенивателя, замещающегося за счет физического процесса диффузии на смесь газов, характерную для воздуха. Вероятно, подобный сброс давления несколько снижает имеющиеся место в случае жестких закрытопористых пенопластов повышенные стерические затруднения, упрощая дальнейшее возможное протекание химических процессов.

Концентрации карбодиимидных групп в исследуемых образцах (моль/кг), определенные по методике, описанной в разделе 2.7.2 [327], приведены в таблице 12.

Исходя из представленных данных, концентрация карбодиимидных групп в анализируемых пенопластах остается практически неизменной на всем рассматриваемом временном промежутке. Наблюдаемый эффект весьма закономерен ввиду отсутствия необходимого для активного протекания процесса образования карбодиимида температурного режима, так как известно, что данный продукт в существенных количествах образуется лишь при относительно высоких температурах. Предполагается, что все наблюдаемые в данном случае колебания концентрации связаны главным образом с погрешностью используемого метода количественной оценки. Зависимость концентрации карбодиимидных групп от изоцианатного индекса композиции представлена на рисунке 25.

Таблица 12 – Концентрации карбодиимидных групп в исследуемых образцах

	ИИ, %	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Концентрация карбодиимидных групп, моль/кг						
При контакте с воздушной средой	150	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
	200	0,17	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
	250	0,29	0,30	0,29	0,29	0,28	0,29	0,29
	300	0,34	0,34	0,34	0,33	0,34	0,34	0,34
	350	0,38	0,38	0,37	0,37	0,38	0,37	0,39
	400	0,42	0,42	0,42	0,42	0,41	0,42	0,41
В изоляции от воздушной среды	150	0,09	0,09	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09
	200	0,18	0,18	0,17	0,18	0,18	0,18	0,17
	250	0,25	0,25	0,25	0,25	0,26	0,25	0,25
	300	0,34	0,34	0,33	0,34	0,34	0,34	0,34
	350	0,39	0,40	0,39	0,39	0,38	0,39	0,39
	400	0,43	0,42	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43

Таким образом, количество карбодиимидных групп в ПИР пенопласте возрастает с увеличением изоцианатного индекса, что согласуется с выводами Bhattacharjee *и др.* [146] Важно отметить значительную схожесть приведенных на рисунке 25 концентрационных зависимостей. Судя по всему, процесс образования карбодиимида при синтезе ПИР пенопластов протекает наиболее активно лишь на поздней стадии формирования материала, когда в системе достигается наиболее высокая температура ( $\sim 150^{\circ}\text{C}$ ), о чем свидетельствует характерный для подобных пенопластов очередной скачок увеличения объема формирующегося полимера, возникающий из-за выделяющегося в ходе образования карбодиимида углекислого газа. Временной промежуток, в рамках которого сохраняется необходимая для образования карбодиимида температура, должен иметь схожую продолжительность как для изолированных, так и для неизолированных пенопластов. Впоследствии, ввиду достаточно резкого снижения температуры системы, препятствующего дальнейшему активному протеканию процесса образования карбодиимидных связей, концентрация последних остается практически неизменной.

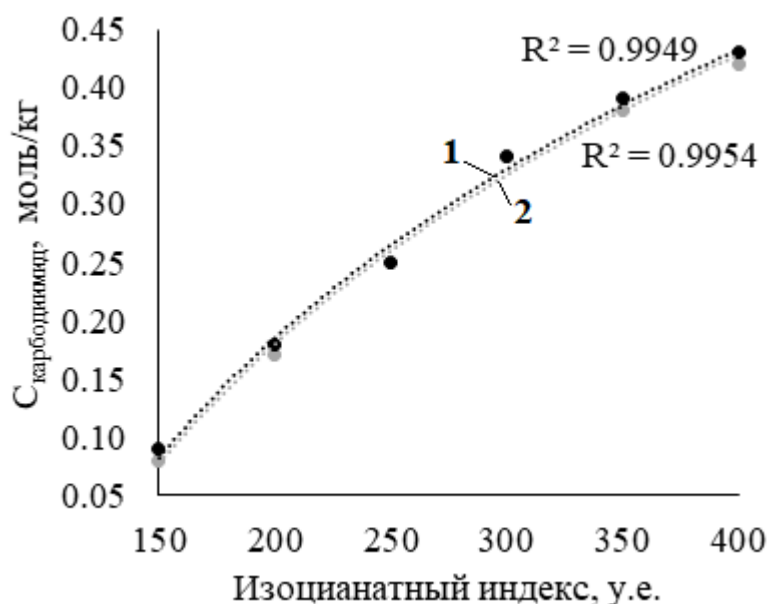


Рисунок 25 – Зависимость концентрации карбодиимидных групп от изоцианатного индекса образца спустя 10 минут после смешения компонентов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

Концентрации аллофанатных групп в исследуемых образцах (моль/кг), определенные по методике, описанной в разделе 2.7.3 [327], приведены в таблице 13.

На основании представленных в таблице 13 данных, были построены зависимости концентрации аллофанатных групп в анализируемых пенопластах от изоцианатного индекса, а также от времени выдержки, представленные на рисунках 26 и 27.

Таблица 13 – Концентрации аллофанатных групп в исследуемых образцах

	ИИ	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Концентрация аллофанатных групп, моль/кг						
При контакте с воздушной средой	150	0,31	0,29	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26
	200	0,44	0,43	0,42	0,40	0,40	0,39	0,38
	250	0,57	0,55	0,53	0,52	0,51	0,48	0,47
	300	0,63	0,62	0,61	0,60	0,59	0,58	0,52
	350	0,65	0,65	0,63	0,60	0,59	0,58	0,57
	400	0,69	0,66	0,62	0,61	0,59	0,56	0,55
В изоляции от воздушной среды	150	0,38	0,34	0,33	0,33	0,32	0,32	0,31
	200	0,53	0,48	0,47	0,47	0,46	0,45	0,44
	250	0,65	0,62	0,61	0,61	0,61	0,60	0,59
	300	0,71	0,68	0,67	0,67	0,67	0,66	0,65
	350	0,73	0,72	0,72	0,70	0,69	0,69	0,68
	400	0,77	0,75	0,75	0,75	0,74	0,74	0,73

Таким образом, концентрация аллофанатных групп в пене увеличивается с ростом изоцианатного индекса. Отмечается, что концентрация данных групп в анализируемых пенопластах активно увеличивается лишь до достижения ИИ 350, после чего количество данных групп стабилизируется [293].

Исходя из представленных в приведенной выше таблице и на рисунке данных, количество аллофанатных групп в пенопластах снижается по мере выдержки образцов. Можно допустить, что данные группы взаимодействуют со свободными изоцианатными группами, образуя изоцианурат, или же являются своеобразным “депо” изоцианатных групп и расходуются в рамках иных химических процессов. Вследствие заметной обратимости реакции образования аллофаната, в случае

хранения ПИР пенопластов на воздухе, вновь образовавшиеся таким образом изоцианатные группы могут расходоваться на необратимую реакции образования мочевины по мере поступления влаги в пену за счет процесса диффузии.

Зависимость конверсии уретановых групп в аллофанатные от изоцианатного индекса пенопласта представлена на рисунке 28. Руководствуясь представленными на рисунке данными, заключим, что существенное замедление процесса образования аллофаната с ростом изоцианатного индекса (рисунок 26) возникает не только как следствие возникновения значительных пространственных затруднений, но и из-за уменьшения концентрации необходимого для образования уретана полиэфира в исходной смеси компонентов, используемых для синтеза пенопластов.

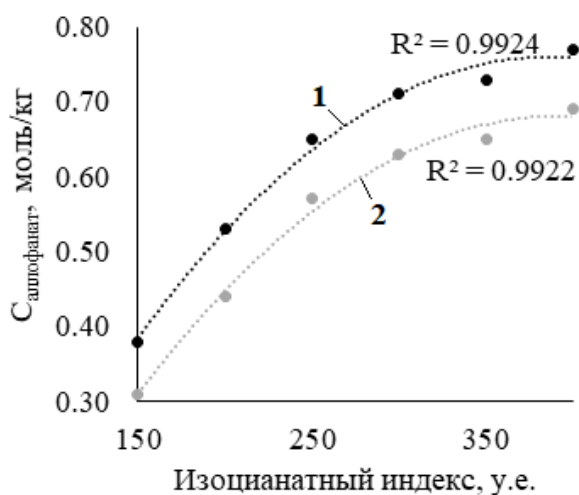


Рисунок 26 – Зависимость концентрации аллофанатных групп от изоцианатного индекса образца спустя 10 минут после смешения компонентов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,
- 2 – неизолированный от воздушной среды образец

Важно отметить, что доказанная аккумуляция значительного количества изоцианатных групп в форме аллофаната и карбодиимида противоречит сделанному Lenz и др. [136] допущению о том, что все изоцианатные группы, помимо вступивших в процессы уретано- и мочевинообразования, переходят исключительно в изоцианурат (затрачиваются в рамках процесса тримеризации).

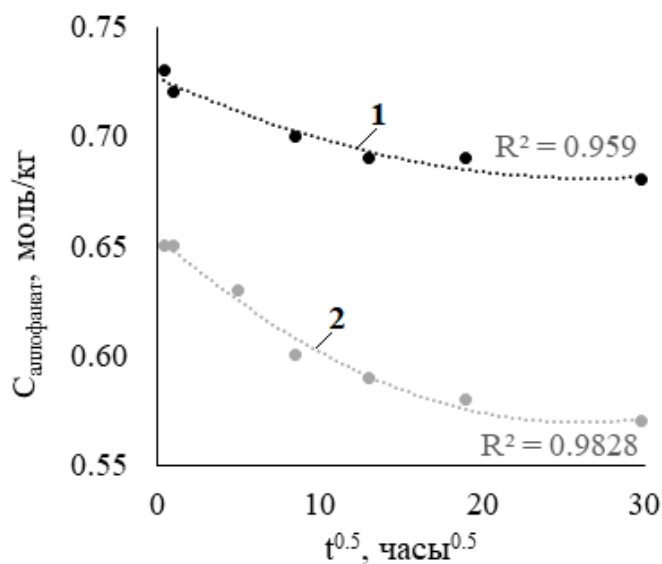


Рисунок 27 – Зависимость концентрации аллофанатных групп в образце с ИИ 350 от времени выдержки пенопласта

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

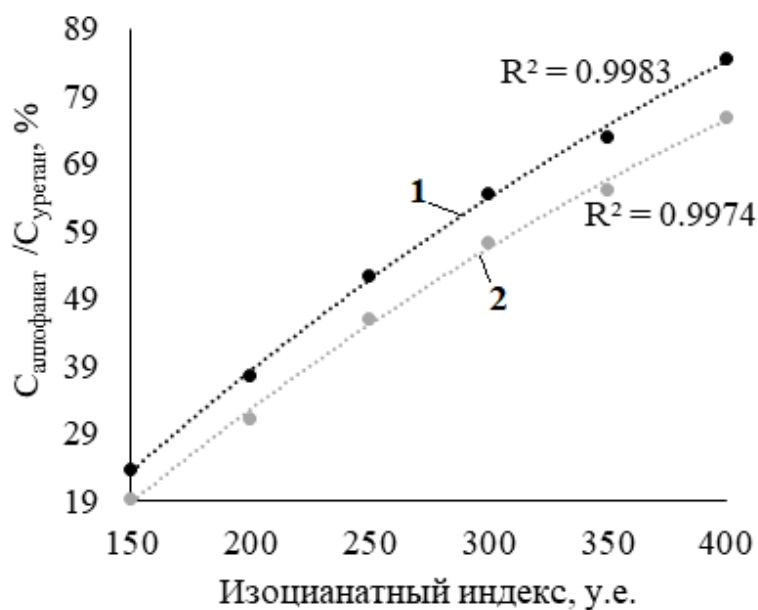


Рисунок 28 – Зависимость конверсии уретановых групп в аллофанатные от изоцианатного индекса компонента спустя 10 минут после смешения компонентов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

Таким образом, был количественно оценен расход изоцианатных групп при синтезе и хранении анализируемых ПИР пенопластов на протекание основных первичных (образование уретана и мочевины (исходя из теоретического расчета в рамках принятых допущений)) и вторичных (образование аллофаната и карбодиимида) процессов, помимо этого, была проведена оценка количества остаточных (непрореагировавших) изоцианатных групп. Тем не менее, значительная часть изначально введенных в композицию изоцианатных групп была затрачена на протекание иных, еще неучтенных химических процессов; рассчитанное количество данных изоцианатных групп представлено в таблице 14.

Таблица 14 – Концентрации изоцианатных групп, затраченных на неучтенные химические процессы

	ИИ, %	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Концентрация изоцианатных групп, затраченных на неучтенные химические процессы, моль/кг						
При контакте с воздушной средой	150	0,76	0,81	0,85	0,85	0,87	0,88	0,88
	200	1,08	1,16	1,18	1,22	1,24	1,26	1,28
	250	1,17	1,19	1,27	1,41	1,45	1,50	1,54
	300	1,30	1,40	1,47	1,69	1,69	1,74	1,85
	350	1,49	1,62	1,72	1,88	1,94	2,00	2,02
	400	1,59	1,73	1,83	2,05	2,15	2,22	2,30
В изоляции от воздушной среды	150	0,64	0,70	0,73	0,71	0,72	0,75	0,78
	200	0,88	0,94	0,99	0,98	1,01	1,07	1,19
	250	1,07	1,12	1,14	1,18	1,18	1,23	1,29
	300	1,19	1,27	1,35	1,33	1,33	1,37	1,39
	350	1,33	1,33	1,37	1,42	1,50	1,51	1,54
	400	1,37	1,45	1,46	1,49	1,51	1,61	1,64

Зависимости концентрации изоцианатных групп, затраченных на протекание неучтенных химических процессов, в исследуемых образцах (моль/кг) от изоцианатного индекса спустя 10 минут после смешения компонентов и времени выдержки пенопластов представлены на рисунках 29 и 30.

Таким образом, отмечается расход существенного количества изоцианата по мере синтеза и последующей выдержки пенопластов на иные, ранее неучтенные химические процессы. При этом закономерности изменения концентрации анализируемых групп в случае изолированных и неизолированных пенопластов существенно отличаются друг от друга. С учетом того, что в рамках данной работы рассматриваются полиуретан-полиизоциануратные пенопласты, напрашивается вывод о том, что данный расход неучтенных изоцианатных групп главным образом связан именно с протеканием процесса тримеризации. Однако, важно помнить, что в случае неизолированных пен, когда имеет место прямой контакт материала с воздушной средой, неизбежно будет протекать процесс взаимодействия с влагой воздуха и последующим образованием мочевины.

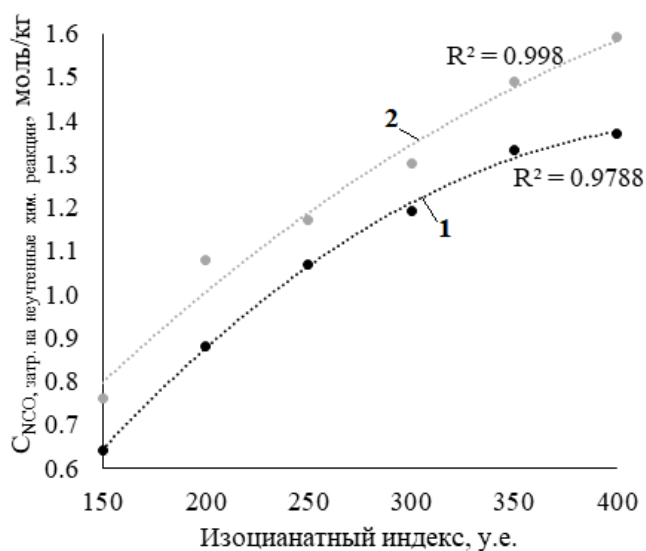


Рисунок 29 – Зависимость концентрации изоцианатных групп, затраченных на протекание неучтенных химических реакций, от изоцианатного индекса образца спустя 10 минут после смешения компонентов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,
- 2 – неизолированный от воздушной среды образец

Внесем вполне обоснованное допущение о том, что весь неучтенный до этого момента изоцианат в случае изолированного от воздушной среды пенопласта был затрачен на образование изоцианурата.

В таблице 15 приводятся относительные интегральные интенсивности полосы  $1410\text{ см}^{-1}$ , относимой к изоциануратной группе.

Графические зависимости изменения относительной интегральной интенсивности полосы изоцианурата в анализируемых образцах от изоцианатного индекса (спустя 10 минут после смешения компонентов) и времени выдержки пенопластов представлены на рисунках 31 и 32.

Исходя из полученных данных, относительные интегральные интенсивности полосы изоцианурата в образцах изолированных пенопластов выше, чем в случае неизолированных пен, что свидетельствует о более активном протекании данного процесса в отсутствие прямого контакта с воздушной средой.

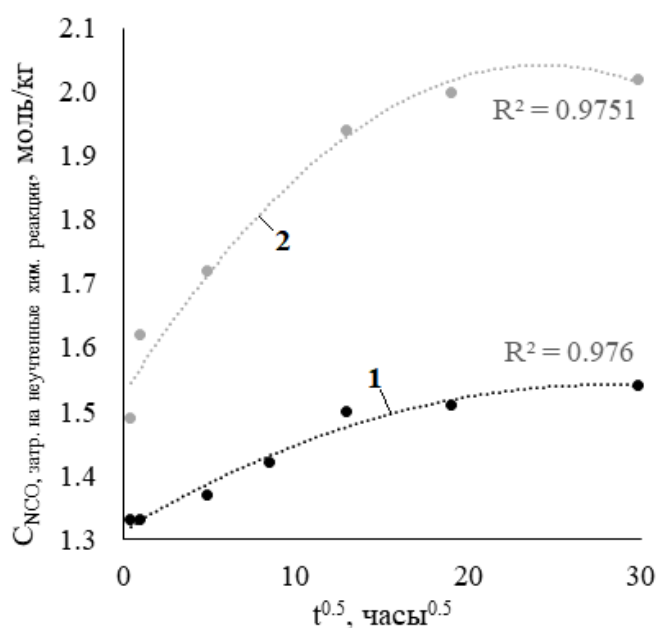


Рисунок 30 – Зависимость концентрации изоцианатных групп, затраченных на неучтенные химические реакции от времени выдержки пенопласта с ИИ 350

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

Исходя из представленных на рисунке 32 трендов, в изолированных пенопластах процесс образования изоцианурата во время синтеза и начальных этапов выдержки полимера протекает более активно, чем в случае неизолированных пенопластов, однако со временем количественное выражение данного параметра увеличивается в обоих рассматриваемых случаях.

Таблица 15 – Относительные интегральные интенсивности полосы изоцианурата

	ИИ, %	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Относительная интегральная интенсивность полосы изоцианурата ( $A_{1410}/A_{1600}$ ), у.е.						
При контакте с воздушной средой	150	1,94	2,11	2,21	2,21	2,21	2,21	2,21
	200	3,90	4,13	4,22	4,40	4,45	4,54	4,63
	250	4,60	4,64	4,87	4,87	4,96	5,14	5,32
	300	5,49	5,63	5,83	6,11	6,11	6,26	6,35
	350	6,10	6,24	6,29	6,39	6,53	6,63	6,72
	400	6,21	6,63	6,63	6,67	6,72	6,81	6,86
В изоляции от воздушной среды	150	2,31	2,49	2,50	2,51	2,52	2,52	2,54
	200	4,43	4,49	4,53	4,56	4,61	4,68	4,75
	250	5,02	5,15	5,28	5,37	5,46	5,51	5,57
	300	5,93	6,06	6,13	6,21	6,43	6,65	6,82
	350	6,69	6,75	6,81	6,86	6,91	6,96	6,98
	400	6,73	6,78	6,83	6,87	6,94	6,99	7,08

Таким образом, следует ожидать, что доля изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, будет относительно малозначительно увеличиваться даже спустя достаточно долгий временной промежуток после завершения процесса синтеза пенопластов, невзирая на присутствующие в случае пенопластов пространственные затруднения.

Таблица 16 – Калибровочные константы для количественной оценки содержания изоцианата, затраченного на образование изоцианурата, в зависимости от изоцианатного индекса пенопласта

Изоцианатный индекс, %	К, у.е.
150	0,066
200	0,041
250	0,040
300	0,035
350	0,033
400	0,033

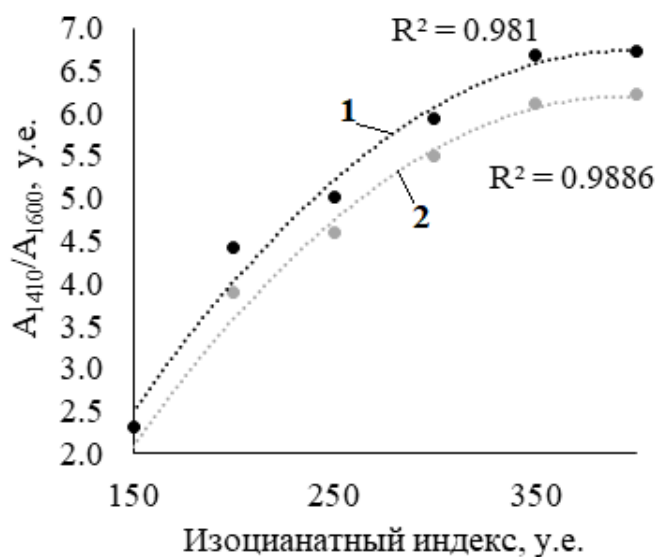


Рисунок 31 – Зависимость относительной интегральной интенсивности полосы изоцианурата от изоцианатного индекса компонента спустя 10 минут после смешения компонентов

1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

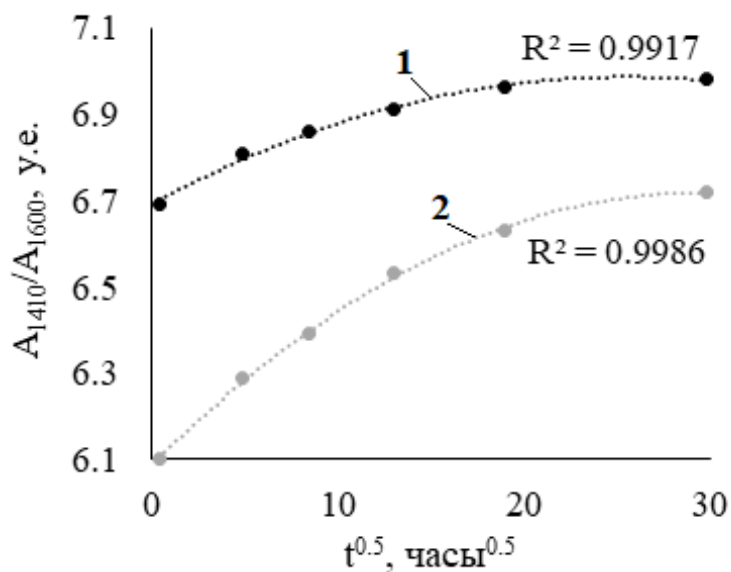


Рисунок 32 – Зависимость относительной интегральной интенсивности полосы изоцианурата от времени выдержки пенопласта с ИИ 350

1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

Таким образом, была рассчитана концентрация изоцианата, затраченного на образование изоцианурата, в образцах анализируемых пенопластов, хранимых при наличии прямого контакта с воздушной средой; данные представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Концентрации изоцианата, затраченного на образование изоцианурата, в неизолированных пенопластах

	ИИ, %	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Концентрация изоцианата, затраченного на образование изоцианурата, моль/кг						
При контакте с воздушной средой	150	0,54	0,58	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
	200	0,77	0,81	0,83	0,86	0,87	0,89	0,91
	250	0,97	0,98	1,03	1,03	1,05	1,09	1,12
	300	1,09	1,12	1,15	1,21	1,21	1,24	1,26
	350	1,20	1,23	1,24	1,25	1,28	1,30	1,32
	400	1,27	1,36	1,36	1,37	1,38	1,40	1,41

Так, в рамках описанных выше допущений, на основании данных приведенных в таблицах 14 и 17, построены зависимости истинной концентрации изоцианатных групп, затраченной на образование изоциануратных связей в изолированных и неизолированных пенопластах от изоцианатного индекса (спустя 10 минут после смешения компонентов) и времени выдерживания пенопласта, данные зависимости представлены на рисунках 33 и 34, соответственно.

Таким образом, количество изоцианата, затраченного на образование изоцианурата, в анализируемых образцах увеличивается с ростом изоцианатного индекса, а также с увеличением времени выдержки ПИР пенопласта.

В соответствии с описанными выше предположениями и допущениями, заключим, что оставшийся до сих пор неучтенным изоцианат в случае неизолированных пенопластов (за вычетом изоцианата, пошедшего на образование изоцианурата) был затрачен на протекание процесса образования производных мочевины в результате взаимодействия с влагой воздуха, рассчитанные значения концентрации данных групп представлены в таблице 18.

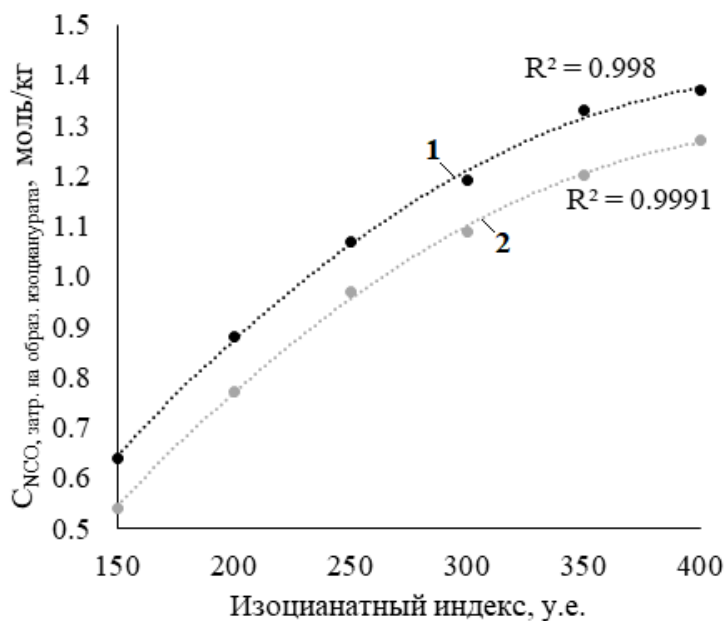


Рисунок 33 – Зависимость концентрации изоцианатных групп, затраченных на образование изоциануратных связей, от изоцианатного индекса образца спустя 10 минут после смешений компонентов

1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

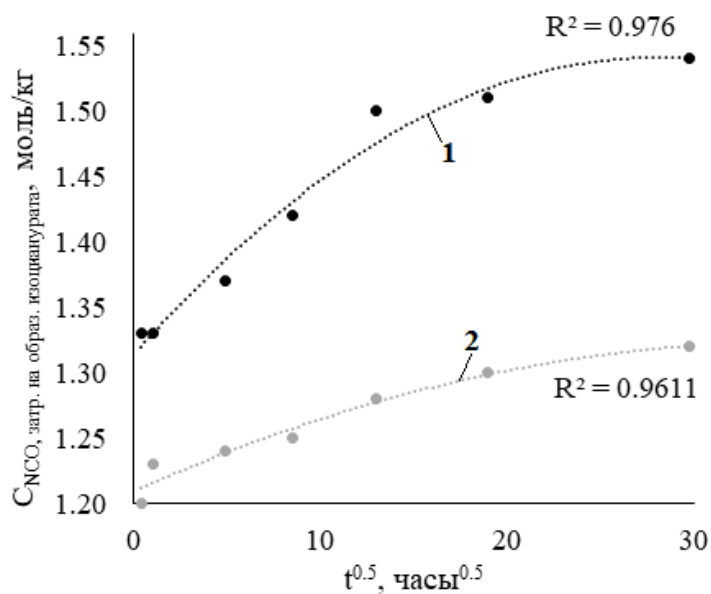


Рисунок 34 – Зависимость концентрации изоцианатных групп, затраченных на образование изоциануратных связей, от времени выдержки образцов пенопласта с ИИ 350

1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

Таблица 18 – Концентрации изоцианата, затраченного на взаимодействие с влагой воздуха в неизолированных пенопластах

	ИИ, %	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Концентрация изоцианата, затраченного на взаимодействие с влагой воздуха, моль/кг						
При контакте с воздушной средой	150	0,22	0,23	0,24	0,24	0,26	0,27	0,27
	200	0,31	0,35	0,35	0,36	0,37	0,37	0,37
	250	0,20	0,21	0,24	0,38	0,40	0,41	0,42
	300	0,21	0,28	0,32	0,48	0,48	0,50	0,59
	350	0,29	0,39	0,48	0,63	0,66	0,70	0,70
	400	0,32	0,37	0,47	0,68	0,77	0,82	0,89

На рисунке 35 приведена зависимость расхода изоцианатных групп на образование производных мочевины от времени выдержки пенопласта с ИИ 350.

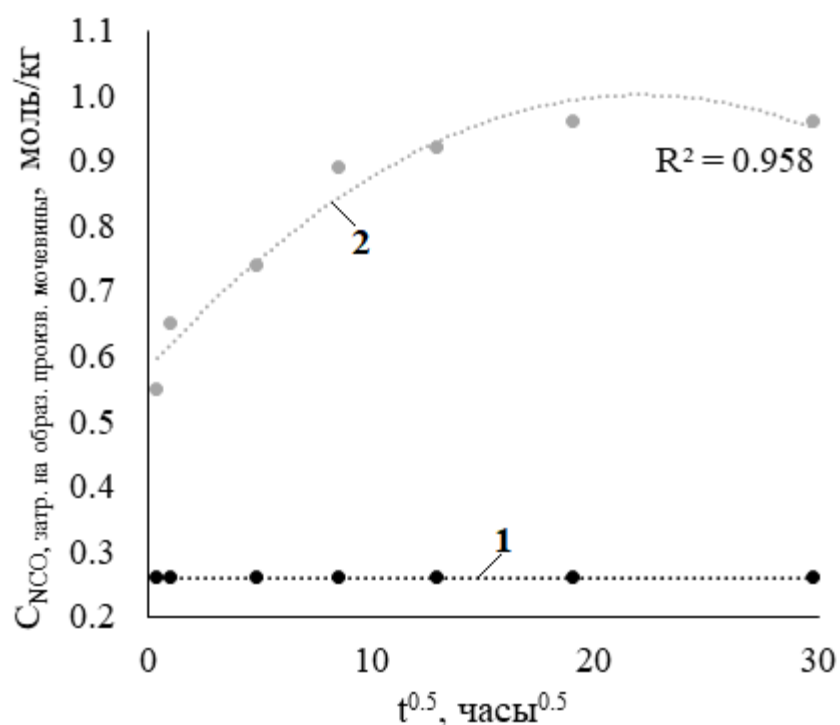


Рисунок 35 – Зависимость расхода изоцианатных групп на образование производных мочевины от времени выдержки образцов с ИИ 350

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

Исходя из представленных в таблице 18 данных, количество изоцианатных групп, затрачиваемых на взаимодействие с влагой воздуха, в случае

неизолированных пенопластов неизбежно возрастает с увеличением времени выдержки образца пенопласта. Выявленная закономерность подтверждается представленной на рисунке 35 кривой зависимости. Закономерно, что разностное количество изоцианата, которое в итоге затрачивается на взаимодействие с влагой воздуха увеличивается с возрастанием изоцианатного индекса, поскольку с увеличением ИИ возрастает также количество остаточного (непрореагировавшего) изоцианата (тренд показан на рисунке 23).

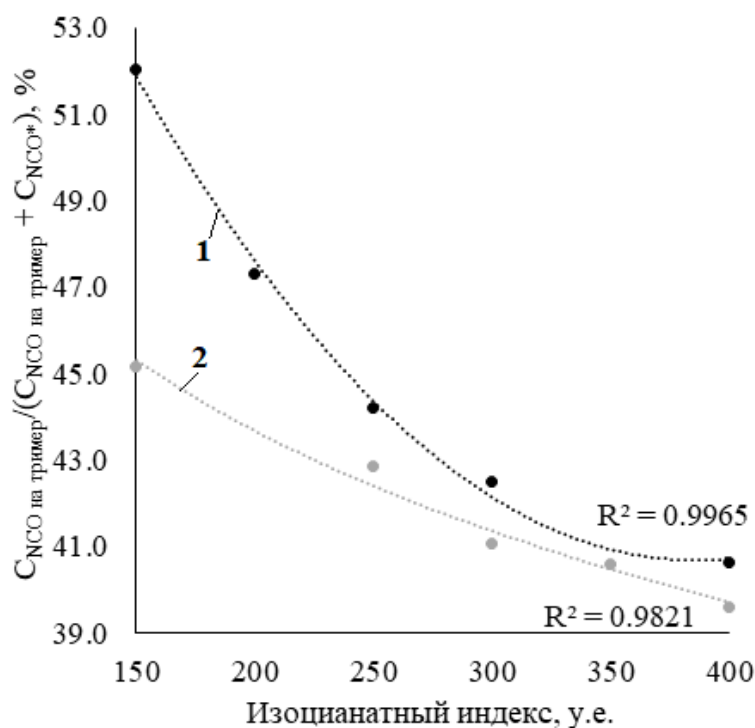


Рисунок 36 – Зависимость конверсии изоцианатных групп в изоцианурат от изоцианатного индекса пенопласта спустя 10 минут после смешения компонентов

1 – изолированный от воздушной среды образец,

2 – неизолированный от воздушной среды образец

\* - концентрации изоцианата, затраченного на образование карбодиимида, аллофаната, мочевины (при взаимодействии с влагой воздуха) и остаточных изоцианатных групп

Закономерно, что с ростом изоцианатного индекса возрастает количество изоцианата, затраченного на образование тримера. Тем не менее, важно провести оценку конверсии изоцианатных групп, которые теоретически могли вступить в процесс тримеризации и перейти в изоцианурат. Подобный тренд изменения конверсии изоцианата в изоцианурат в зависимости от изоцианатного индекса композиции представлен на рисунке 36.

Исходя из представленных на графике данных, конверсия изоцианата в изоцианурат уменьшается с увеличением изоцианатного индекса компонента. Схожие результаты были получены авторами работ [137,148,149].

Таким образом, были рассчитаны концентрации изоцианата, аккумулированного в форме интересующих нас аналитических групп в анализируемых пенопластах. Для наиболее наглядной иллюстрации количественного изменения химического состава ПИР пенопластов в зависимости от изоцианатного индекса и времени выдержки образцов, построены графики, приведенные на рисунках 37-40.

Исходя из представленных на рисунках 37 и 39 данных, расход изоцианата на образование уретановых связей закономерно уменьшается с увеличением изоцианатного индекса компонента из-за уменьшения массовой доли полиольной композиции в исходной смеси компонентов. В случае изолированных от воздушной среды пенопластов, подобная закономерность отмечается для изоцианата, затрачиваемого на образование мочевиновых связей, в то время как для неизолированных пенопластов расход изоцианата на образование данных связей с увеличением изоцианатного индекса изменяется иным образом, поскольку количество производных мочевины в данном случае обусловлено не только взаимодействием изоцианата с водой, содержащейся в полиэфирной композиции, но и, в существенной степени, с влагой воздуха, весьма активно проникающей сквозь мембраны пенопласта. С увеличением изоцианатного индекса компонента возрастает расход изоцианатных групп на образование аллофаната, при этом количественное выражение данной величины выше в случае изолированных пенопластов, что можно объяснить отсутствием параллельно протекающего конкурентного процесса образования мочевиновых связей в случае неизолированных пен, тем самым уменьшая максимальную возможную конверсию уретана в аллофанат.

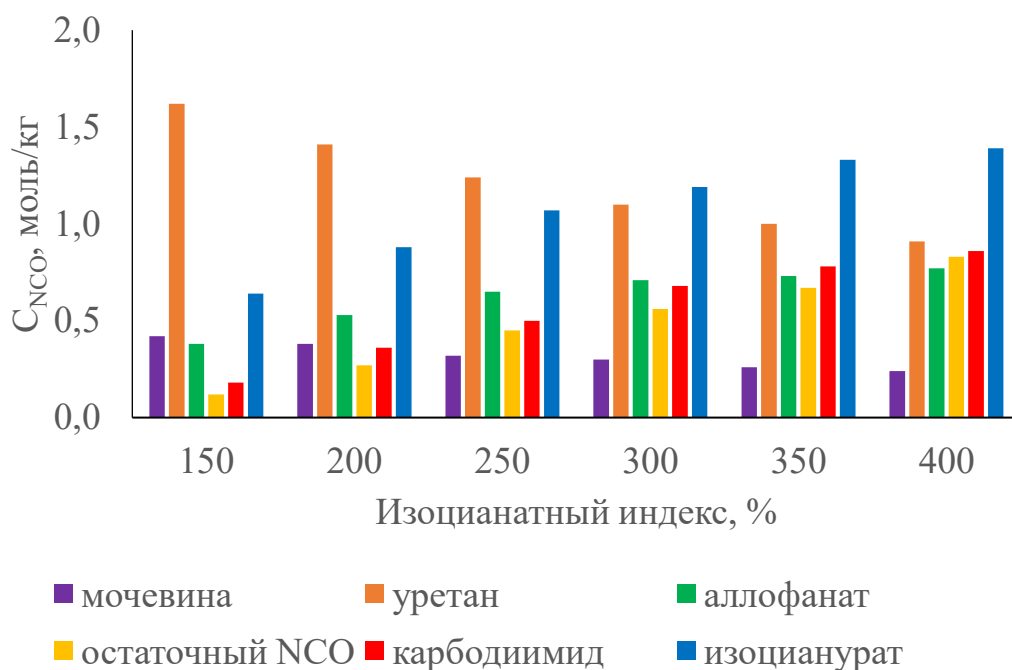


Рисунок 37 – Зависимость концентрации изоцианатных групп, аккумулированных в форме аналитических групп в изолированных образцах спустя 10 минут после смешения компонентов от изоцианатного индекса пенопласта

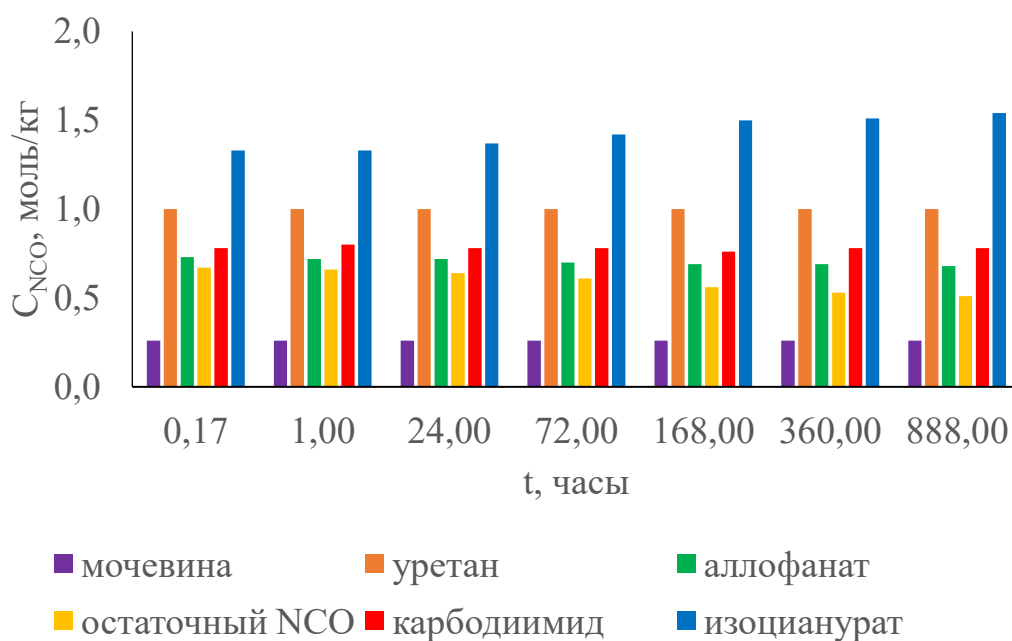


Рисунок 38 – Зависимость концентрации изоцианатных групп, аккумулированных в форме аналитических групп в изолированных образцах от времени выдержки пенопласта с ИИ 350

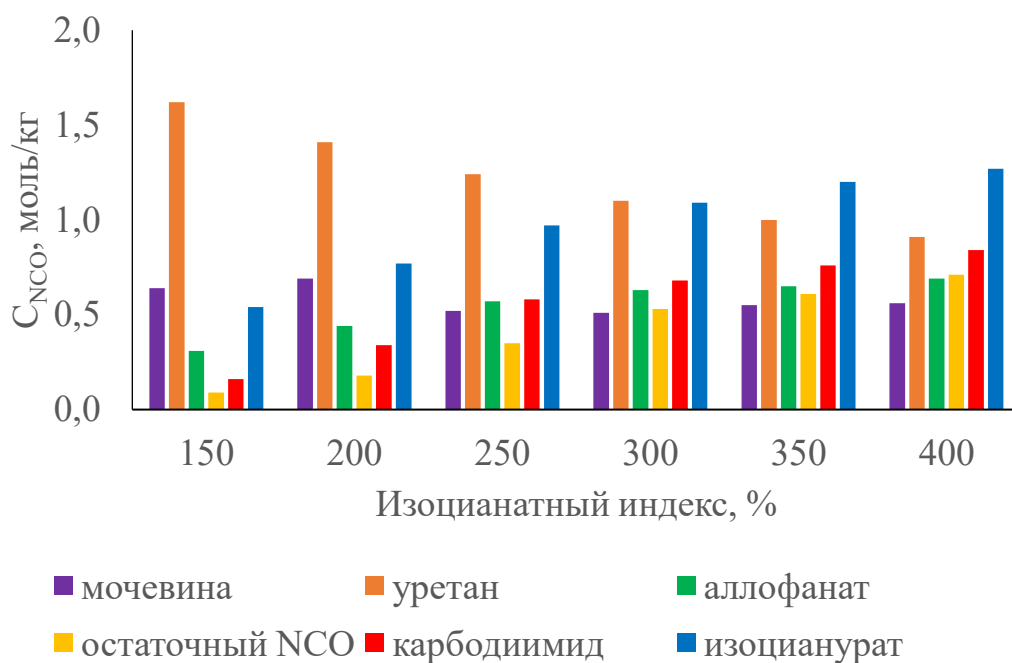


Рисунок 39 – Зависимость концентрации изоцианатных групп, аккумулированных в форме аналитических групп в неизолированных образцах спустя 10 минут после смешения компонентов от изоцианатного индекса пенопласта

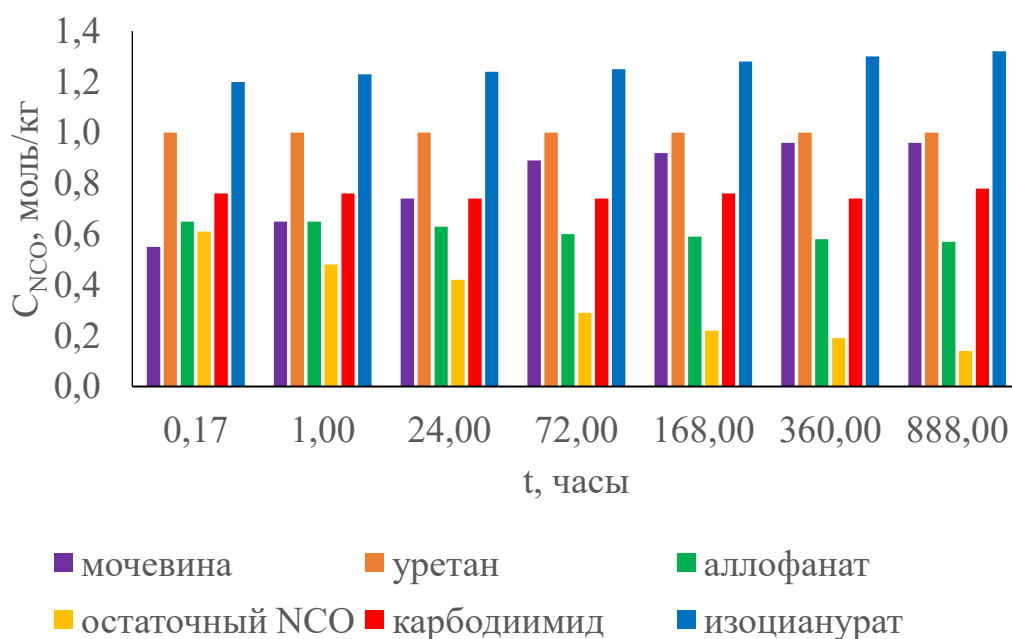


Рисунок 40 – Зависимость концентрации изоцианатных групп, аккумулированных в форме аналитических групп в неизолированных образцах от времени выдержки пенопласта с ИИ 350

Количество изоцианата, затрачиваемого на образование изоцианурата, также увеличивается с ростом изоцианатного индекса, при этом большее количество данного продукта образуется в случае изолированных пенопластов; вероятно, причиной этому служит взаимодействие существенного количества свободных изоцианатных групп с влагой воздуха в случае неизолированных пенопластов, так как известно, что присутствие воды в системе ингибирует процесс образования изоцианурата [73, 294]. Количество изоцианатных групп, расходующихся на образование карбодиимидных связей, по существу, практически не отличается в случае изолированных и неизолированных пенопластов, поскольку образование подобных продуктов протекает лишь в короткий промежуток времени, когда температура реагирующей смеси максимальна ( $\sim 150^{\circ}\text{C}$ ), продолжительность которого не должна существенно изменяться для изолированной и неизолированной пены. Закономерно, что с ростом изоцианатного индекса на момент записи первых ИК-спектров в пенопласте также возрастает и количество оставшегося (непрореагировавшего) изоцианата.

Исходя из представленных на рисунках 38 и 40 данных, доля изоцианата, затраченного на образование мочевиновых связей, возрастает с увеличением времени выдержки пенопласта, хранимого при прямом контакте с воздухом, в то время как в случае изолированных пенопластов этого, ввиду отсутствия необходимой для протекания реакции воды, не происходит. Концентрация изоцианата, аккумулированного в форме аллофаната, со временем медленно снижается, при этом характер тренда практически неизменен как для изолированных, так и для неизолированных образцов. Количество свободного изоцианата постепенно уменьшается при выдержке, при этом наиболее активно данный процесс протекает в случае неизолированных пенопластов; в случае длительно выдерживаемых изолированных образцов данные группы главным образом затрачиваются на образование изоцианурата, в то время как в случае неизолированных пен данному процессу препятствует параллельно протекающая реакция образования мочевиновых связей, на реализацию которой затрачивается значительное количество свободных изоцианатных групп. Доля изоцианатных групп, аккумулированных в форме карбодиимидных связей,

остаётся практически неизменной в рамках всего рассматриваемого периода выдержки пенопластов ввиду отсутствия необходимых условий для активного протекания химических процессов образования или дальнейшего превращения данных групп. Количество изоцианатных групп, затраченных на образование изоциануратных связей, увеличивается по мере выдержки пенопластов, при этом в случае изолированных образцов данный процесс протекает активнее, чем в случае неизолированных пен, так как в данном случае отсутствует препятствующий фактор – взаимодействие доли изоцианата с влагой воздуха с последующим образованием производных мочевины.

В таблице 19 представлены значения относительных прочностей на сжатие анализируемых пенопластов с ИИ 350 в зависимости от условий и времени выдержки.

Таблица 19 – Относительные прочности на сжатие пенопластов с ИИ 350

Время, ч.	0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
$\sigma_{отн.}$ (неизолированных образцов), $\text{кПа} \times \text{м}^6 / \text{кг}^2$	0,117	0,128	0,140	0,140	0,140	0,140	0,139
$\sigma_{отн.}$ (изолированных образцов), $\text{кПа} \times \text{м}^6 / \text{кг}^2$	0,124	0,135	0,146	0,147	0,149	0,151	0,153

На рисунке 41 представлена графическая зависимость прочностных характеристик пенопластов от времени выдержки.

Из представленных на рисунке данных следует, прочностные характеристики пенопластов существенно изменяются в зависимости от условий выдержки материалов. В случае хранения материалов в изоляции от воздушной среды отмечается небольшое увеличение показателя прочности на сжатие, что может быть обусловлено описанными выше эффектами: снижением концентрации аллофанатных групп и увеличением концентрации изоцианурата. При выдержке пен при прямом контакте с воздушной средой отмечается меньшее приращение прочностных характеристик, возникающее в результате расхода существенного количества

изоцианатных групп на взаимодействие с влагой воздуха с последующим образованием дополнительных мочевиновых связей, повышающих хрупкость пенопласта.

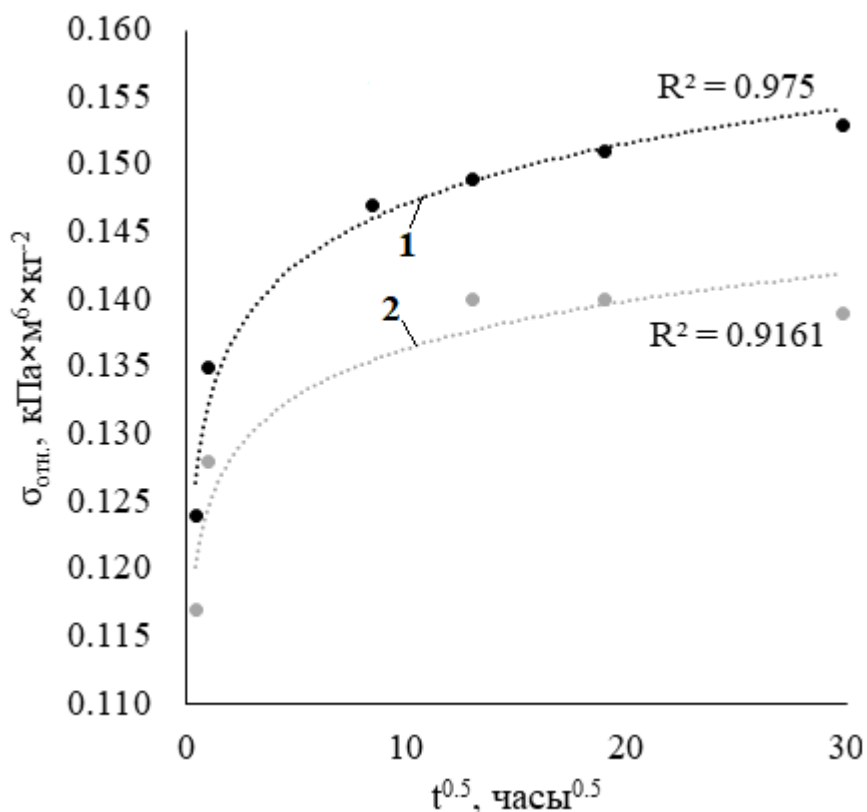


Рисунок 41 – Зависимости изменения прочности на сжатие пенопластов с ИИ 350 от времени выдерживания образцов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

В таблице 20 приведены значения относительной прочности на сжатие неизолированных ПИР пенопластов рассматриваемых изоцианатных индексов, определенные спустя 24 часа после смешения компонентов.

Таблица 20 – Относительные прочности на сжатие неизолированных ПИР пенопластов спустя 24 часа после смешения компонентов

ИИ, %	150	200	250	300	350	400
$\gamma$ , кг/м <sup>3</sup>	50,12	49,87	50,23	50,17	49,98	50,05
$\sigma$ , кПа	188,40	223,83	277,54	314,63	349,72	378,26
$\sigma_{отн.}$ , кПа $\times$ м <sup>6</sup> /кг <sup>2</sup>	0,075	0,090	0,110	0,125	0,140	0,151

На основании представленных в таблице 20 данных, построена графическая зависимость, представленная на рисунке 42.

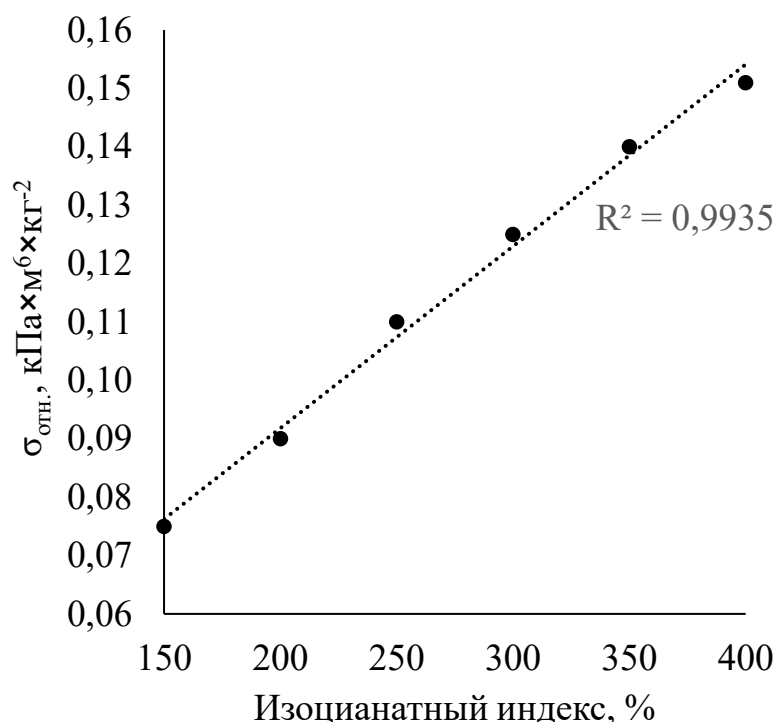


Рисунок 42 – Зависимость прочности на сжатие анализируемых ПИР пенопластов от изоцианатного индекса композиции спустя 24 часа после синтеза

Как видно из представленной на рисунке зависимости, увеличение изоцианатного индекса композиции, используемой для синтеза полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, закономерно приводит к росту показателя прочности на сжатие, что соответствует выводам Modesti *и др.* [137]. Отметим, что данный тренд описывается линейной функцией.

Таким образом, показано, что в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах значительная часть изоцианата аккумулируется не только в форме первичных (уретан, мочевины (при взаимодействии с водой, содержащейся в композиции), изоцианурат), но и в форме вторичных (аллофанат, карбодиимид, мочевины (при взаимодействии с влагой воздуха)) продуктов, присутствие которых в конечном материале может оказывать существенное влияние на его физико-механические характеристики. Известно, что повышение содержания изоцианурата положительно влияет на прочность [137] и огнестойкость [295, 296] ПИР пенопластов. Отметим, что

в проанализированной литературе нет данных о влиянии рассматриваемых продуктов вторичных химических процессов на физико-механические характеристики полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. Исследованию данного вопроса посвящен раздел 3.2.

### **3.2. Исследование влияния катализатора тримеризации на химический состав и прочностные характеристики пенопласта**

Известно, что для оптимизации процесса производства полиуретан-полиизоциануратных пенопластов и придания конечному продукту требуемых конкурентноспособных свойств необходим тщательный подбор каталитической системы, стимулирующей протекание основных первичных процессов и, как следствие, отвечающих за основные технологические параметры синтезируемого пенопласта. С промышленной точки зрения, большая часть используемых при синтезе подобных пенопластов катализаторов подразделяется на катализаторы вспенивания (старта), гелеобразования и тримеризации. Классификация подобных продуктов на “вспенивающие” (стимулирующие взаимодействие изоцианата с водой, содержащейся в композиции) и “гелеобразующие” (способствующие взаимодействию изоцианата с гидроксильными группами полиэфира) является крайне условной, так как известно, что используемые для этих целей катализаторы в разной степени способствуют протеканию как первого, так и второго процесса. Таким образом, в зависимости от необходимых свойств и параметров конечного продукта осуществляется подбор индивидуального оптимального катализатора, способного в необходимой степени влиять на баланс протекающих реакций, или же соответствующей каталитической смеси [73].

Катализаторы тримеризации, в отличие от добавок, способствующих взаимодействию изоцианата с водой или полиолом, стимулируют протекание иного первичного процесса – реакции образования изоцианурата. Более подробно этот процесс и влияние различных катализаторов на его протекание описаны в разделах 1.2-1.4. В данном случае отметим лишь, что данный тип катализаторов (несмотря на существенную возможную разницу в их химической природе) является относительно слабоселективным, вызывая протекание ряда вторичных химических

процессов, что было весьма подробно описано в рамках предыдущего раздела. Теоретический подбор более или менее селективного катализатора тримеризации для каждой отдельной системы, как правило, является практически невыполнимой комплексной задачей ввиду протекания весьма широкого перечня различных химических процессов в реакционной среде, в которую вводится добавка. Так, один и тот же катализатор может в разной степени воздействовать на ряд или весь перечень имеющих место первичных и вторичных химических процессов. В данном случае будут иметь место изменения как химического состава, так и вытекающие из него изменения физико-механических характеристик конечного продукта. Отметим, что экспериментальный подход к решению данной задачи в случае сопоставления широкого перечня катализаторов различной химической природы является более предпочтительным, чем теоретический.

С целью единовременного изучения влияния различных веществ, способствующих протеканию процесса тримеризации изоцианата в изоцианурат, на протекание вторичных процессов и физико-механические характеристики полученных пенопластов, была получена серия ПИР пенопластов при использовании добавок, позиционированных в литературе как катализаторы и сокатализаторы тримеризации изоцианата, структурные формулы которых представлены на рисунках 43 и 44.

Справа от структурных формул используемых катализаторов и сокатализаторов тримеризации изоцианата (рисунки 43 и 44) представлены индивидуальные номера, на которые в ходе дальнейшего описания проделанной работы будет производиться ссылка во избежание многократных повторений громоздких названий веществ.

Таким образом, рассматриваемые катализаторы и сокатализаторы тримеризации вводились в компонент, используемый для синтеза пенопласта в эквимольных количествах (0.01 моль действующего вещества) как в виде чистых веществ, так и в качестве растворов в диэтиленгликоле или дипропиленгликоле.

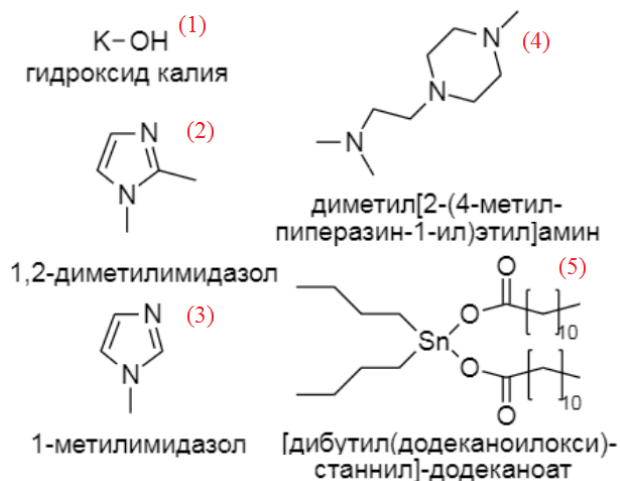


Рисунок 43 – Структурные формулы рассматриваемых катализаторов и сокатализаторов тримеризации изоцианата, отнесенные к группе №1

Гидроксильное число итоговых полиольных композиций, использованных для синтеза пенопластов, было уравнено посредством введения заданного количества диэтиленгликоля, в тех случаях, когда это было необходимо. Впоследствии, в соответствии с методиками, описанными в разделе 2.2, была синтезирована серия образцов пенопластов с изоцианатным индексом 350. Далее при помощи методики, описанной в разделе 2.9, были определены прочностные характеристики полученных пен.

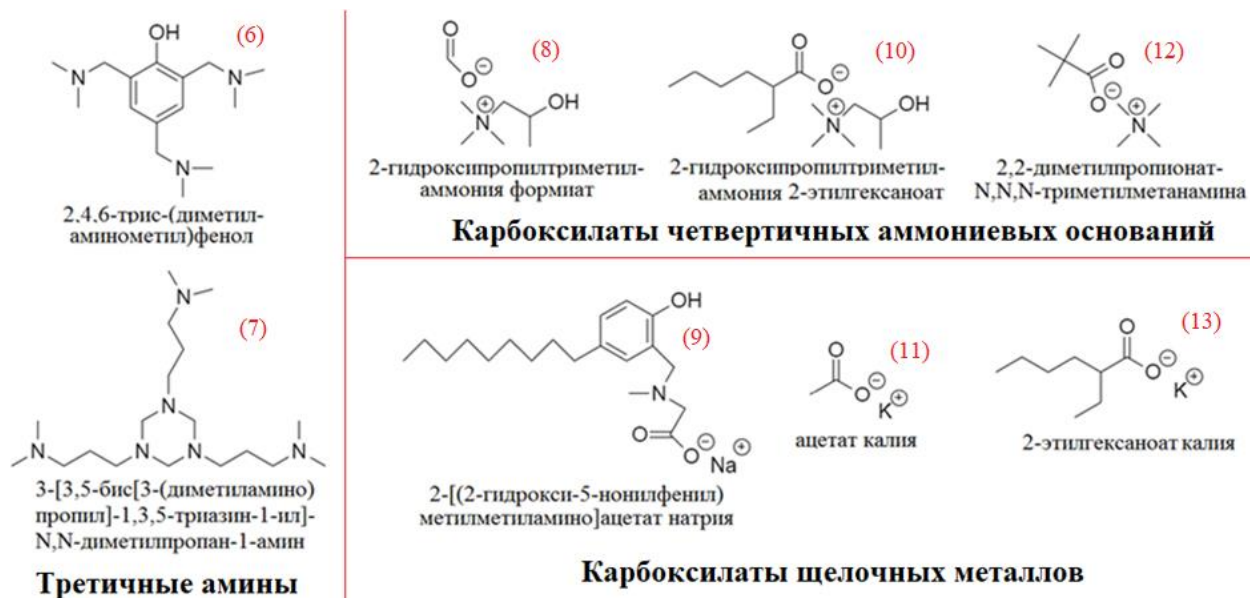


Рисунок 44 – Структурные формулы рассматриваемых катализаторов и сокатализаторов тримеризации изоцианата, отнесенные к группе №2

В таблице 21 представлена зависимость прочности на сжатие и высоты подъема столба ПИР пенопласта от типа используемого катализатора.

Отмечается, что в ряде случаев (при использовании катализаторов группы №1, (1)-(5)) используемые добавки лишь в крайне малой степени способствовали протеканию процесса тримеризации, вследствие чего сформированный в ходе синтеза пенопласт не отвечал необходимым характеристикам как с функциональной, так и с эстетической точки зрения, отличаясь крайне неоднородной морфологией ячеистой структуры; вероятно, в случае отсутствия относительно сильных катализаторов, полимер в ходе синтеза не обладал достаточной прочностью, чтобы в должной степени препятствовать расширению образующихся пузырьков физического вспенивающего агента, что привело в конечном итоге к формированию отличного от привычного пенопласта неоднородного “твердого пористого материала” (формулировка предложена Brondi *и др.* [72]). Исходя из ИК-спектров, полученных в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.3, главным образом данные катализаторы способствовали взаимодействию изоцианата с влагой воздуха, о чем свидетельствовало увеличение интегральной интенсивности характерной для производных мочевины полосы  $3300\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания N-H связи, рисунок 45). Отдельно следует отметить катализаторы имидазольного ряда ((2) и (3)), способствовавшие также протеканию процесса димеризации изоцианата с образованием уретидиона (о чем свидетельствовало увеличение интегральной интенсивности относимой к данной группе полосы  $1780\text{ см}^{-1}$ , рисунок 46). Поскольку высота подъема столба пенопласта в случае использования катализаторов группы №1 не позволяла вырезать образцы необходимого для проведения дальнейших испытаний размера, пенопласты, полученные с использованием описанного перечня катализаторов, не будут рассматриваться в дальнейшем.

При помощи разработанных методик (раздел 2.7), были оценены концентрации аналитических групп (изоциануратной, остаточной изоцианатной, карбодиимидной, аллофанатной) в анализируемых образцах, полученных при использовании катализаторов группы №2, спустя заданные временные промежутки; значения данных величин представлены в таблицах 22-25.

Таблица 21 – Зависимость свойств ПИР пенопласта от используемого катализатора или сокатализатора тримеризации

Катализатор	h, см	$\gamma$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma$ , кПа	$\sigma_{\text{отн.}}$ , кПа $\times$ м <sup>6</sup> /кг <sup>2</sup>
(1)	40,22	-	-	-
(2)	61,13	-	-	-
(3)	61,76	-	-	-
(4)	64,57	-	-	-
(5)	65,47	-	-	-
(6)	96,98	63,68	394,24	0,097
(7)	128,25	54,83	347,57	0,116
(8)	129,62	44,96	266,75	0,132
(9)	130,78	50,81	353,96	0,137
(10)	130,91	45,89	307,75	0,146
(11)	131,54	46,34	337,41	0,157
(12)	137,63	48,26	318,59	0,137
(13)	143,79	48,17	324,91	0,140

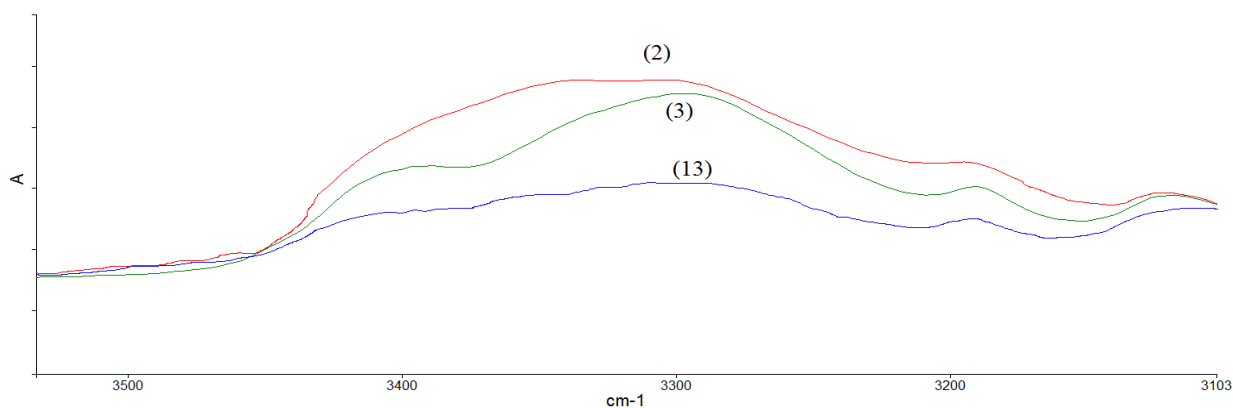


Рисунок 45 – Наложение ИК-спектров полученных при помощи катализаторов (2), (3) и (13) пенопластов в области полосы поглощения валентных колебаний N-H связи

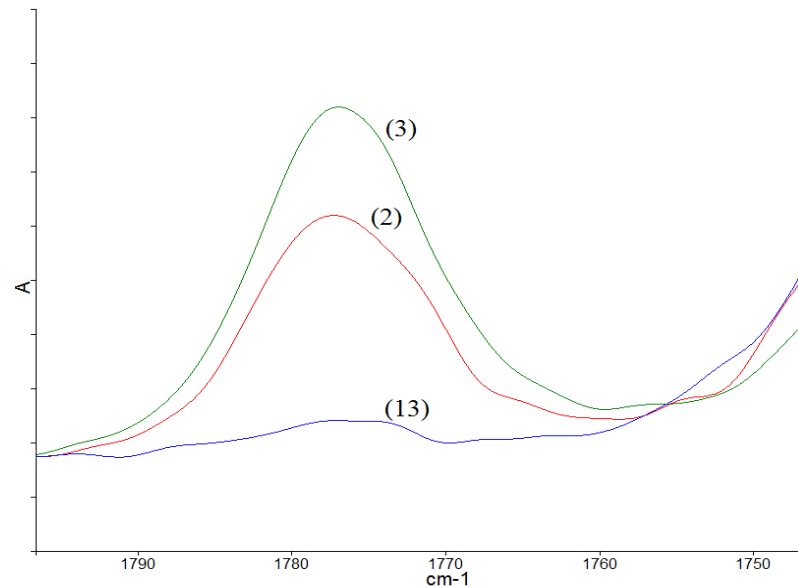


Рисунок 46 – Наложение ИК-спектров, полученных при помощи катализаторов (2), (3) и (13) пенопластов в области полосы поглощения димера изоцианатной группы

Таблица 22 – Концентрации остаточных изоцианатных групп в ПИР пенопластах, полученных при использовании различных катализаторов тримеризации

Катализатор	Время выдержки, часы			
	0,17	1,00	3,00	24,00
	Концентрация аналитической группы, моль/кг			
(6)	1,32	1,03	0,94	0,62
(7)	1,11	0,87	0,70	0,45
(8)	0,80	0,63	0,57	0,45
(9)	0,51	0,42	0,41	0,38
(10)	0,61	0,48	0,43	0,35
(11)	0,67	0,53	0,48	0,24
(12)	0,77	0,60	0,57	0,39
(13)	0,61	0,48	0,45	0,42

Таким образом, сопоставив численные значения прочностных характеристик полученных пенопластов (приведенные в таблице 21) и концентрации рассматриваемых групп (приведенные в таблицах 22-25), были построены графики зависимости изменения прочностных характеристик пенопластов от их химического состава (рисунок 47).

Таблица 23 – Концентрации карбодимидных групп в ПИР пенопластах, полученных при использовании различных катализаторов тримеризации

Катализатор	Время выдержки, часы			
	0,17	1,00	3,00	24,00
	Концентрация аналитической группы, моль/кг			
(6)	0,20	0,20	0,20	0,20
(7)	0,20	0,20	0,20	0,20
(8)	0,29	0,28	0,28	0,28
(9)	0,30	0,30	0,30	0,30
(10)	0,35	0,35	0,35	0,35
(11)	0,34	0,34	0,34	0,34
(12)	0,34	0,34	0,34	0,34
(13)	0,38	0,38	0,37	0,37

Таблица 24 – Концентрации изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, в ПИР пенопластах, полученных при использовании различных катализаторов тримеризации

Катализатор	Время выдержки, часы			
	0,17	1,00	3,00	24,00
	Концентрация аналитической группы, моль/кг			
(6)	0,52	0,53	0,54	0,54
(7)	0,73	0,75	0,75	0,76
(8)	1,04	1,06	1,07	1,07
(9)	1,09	1,12	1,12	1,12
(10)	1,19	1,21	1,22	1,23
(11)	1,34	1,37	1,37	1,38
(12)	1,09	1,12	1,12	1,13
(13)	1,27	1,30	1,30	1,31

Таблица 25 – Концентрации аллофанатных групп в ПИР пенопластах, полученных при использовании различных катализаторов тримеризации

Катализатор	Время выдержки, часы			
	0,17	1,00	3,00	24,00
	Концентрация аналитической группы, моль/кг			
(6)	0,89	0,88	0,87	0,87
(7)	0,76	0,75	0,73	0,73
(8)	0,69	0,67	0,66	0,65
(9)	0,68	0,66	0,66	0,65
(10)	0,67	0,65	0,64	0,64
(11)	0,58	0,58	0,57	0,56
(12)	0,74	0,72	0,71	0,70
(13)	0,65	0,65	0,65	0,63

Исходя из представленной на рисунке 47 информации, прослеживаются достаточно четкие закономерности влияния химического состава пенопласта на его прочностные характеристики. Отмечается, что относительная прочность на сжатие пенопласта увеличивается с ростом степени изоциануратной и карбодимидной сшивки, в то же время данный параметр уменьшается с увеличением количества свободного изоцианата и нестабильных аллофанатных связей в материале. Данные выводы частично совпадают с заключениями, сделанными Modesti *и др.* в работе [137], в рамках которой авторы заключили, что увеличение содержания изоцианурата в пенопласте приводит к улучшению его прочностных характеристик. Тем не менее, важно иметь в виду, что слишком большое содержание изоцианурата будет приводить к охрупчиванию пенопласта, которое наблюдается в случае чистых полиизоциануратных пен, таким образом, заключим, что необходимо соблюдать некий баланс содержания уретановых и изоциануратных групп в составе материала для придания ему соответствующих оптимальных прочностных характеристик.

Показано, что наиболее эффективными с точки зрения катализа процесса тримеризации являются органические соли щелочных металлов и четвертичных аммониевых оснований, что согласуется с заключением Jianping *и др.* [297]. Отмечается,

что катализатором, который наилучшим образом способствовал повышению выхода изоцианурата, являлся 2-этилгексаноат калия и, в меньшей степени, ацетат калия и 2,2-диметилпропионат-N,N,N,-триметилметанамина, что соответствует выводам, сделанным Lovenich *и др.* [149] и противоречит выводам, сделанным Dick *и др.* [139]. Заключим, что катализаторы на основе солей щелочных металлов лучшим образом катализируют процесс тримеризации, чем соли четвертичных аммониевых оснований, что соответствует заключениям работ [139,294].

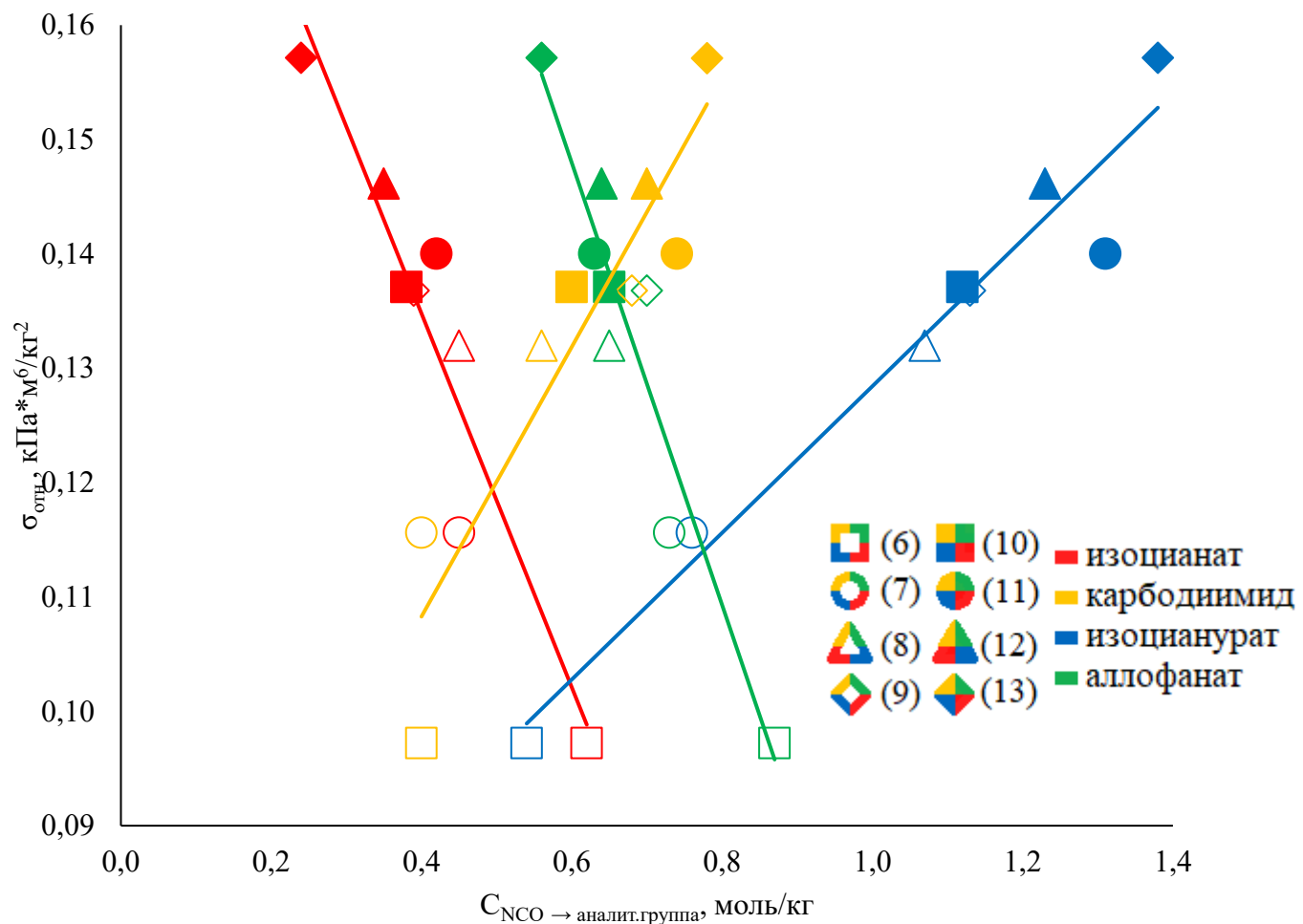


Рисунок 47 – Зависимости изменения прочностных характеристик от химического состава ПИР пенопластов спустя 24 часа после смешения компонентов

Таким образом, было проанализировано влияние различных катализаторов и сокатализаторов тримеризации изоцианата на выход первичных (изоцианурат) и вторичных (карбодимид, аллофанат) продуктов протекающих в полиуретан-

полиизоциануратных пенопластах химических реакций и прочностные характеристики данных материалов.

Показано, что полимер с наибольшей прочностью и наибольшей конверсией изоцианата в изоцианурат может быть получен при использовании 2-этилгексаноата калия в качестве катализатора тримеризации в количестве 0,01 моль/кг. На основании полученных данных, был составлен ряд относительной эффективности катализаторов тримеризации, учитывающий конверсию изоцианата в изоцианурат, а также приращение прочностных характеристик конечных пенопластов, которые располагаются в ряд по мере их эффективности:

2-этилгексаноат калия  $\geq$  ацетат калия  $>$  2-этилгексаноат 2-гидроксипропилтриметиламмония  $>$  2,2-диметилпропионат N,N,N-триметилметанамина  $>$  2-[(2-гидрокси-5-нонилфенил)метилметиламино]ацетата натрия  $>$  формиат 2-гидроксипропилтриметиламмония  $>$  3-[3,5-бис[3-(диметиламино)пропил]-1,3,5-триазин-1-ил]-N,N-диметилпропан-1-амин  $>$  2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол

### **3.3. Влияние характеристик полиольной композиции на химический состав и свойства ПИР пенопласта**

Как уже отмечалось выше, свойства полиуретан-полиизоциануратных пенопластов в существенной степени зависят от конверсии изоцианата в изоцианурат, а также концентрации изоцианатных групп, затраченных на образование продуктов вторичных химических реакций, и остаточных (непрореагировавших) изоцианатных групп. В рамках предыдущего раздела было рассмотрено влияние различных катализаторов тримеризации на состав и прочностные характеристики ПИР пенопластов. Однако, концентрация изоцианурата в итоговом полимерном материале зависит не только от природы катализатора образования изоцианурата, но и от состава полиольной композиции.

Как правило, гидроксилсодержащая компонента, используемая для получения полиуретановых пенопластов, состоит из ряда ди- и/или полигидроксилсодержащих соединений (например, простых или сложных полиэфиров). Каждый из данных продуктов в отдельности может быть охарактеризован рядом показателей, например:

- Химическим составом (наличием или отсутствием в структуре тех или иных химических связей);
- Среднечисловой функциональностью;

$$f_n = \frac{M_n \times \text{ГЧ}}{56100} \quad (8)$$

Где  $M_n$  – среднечисловая молекулярная масса полиэфира [г/моль], ГЧ – гидроксильное число [мг КОН/г], 56100 – масса 1 моль КОН [мг].

- Среднечисловой молекулярной массой;

$$M_n = \frac{n_1 \times M_{n1} + n_2 \times M_{n2} + \dots + n_i \times M_{ni}}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \quad (9)$$

Где  $n$  – количество вещества [моль].

- Гидроксильным числом.

$$\text{ГЧ} = \frac{56100 \times f_n}{M_n} = \frac{56100}{\text{ММ}_{\text{ЭКВ.}}} \quad (10)$$

Где  $\text{ММ}_{\text{ЭКВ.}}$  – эквивалентная молекулярная масса [г/моль экв.]

При рассмотрении не отдельных полиолов, а совокупной полиольной композиции упомянутые выше показатели также применимы.

Функциональность смеси полиэфиров может быть оценена по формуле (11).

$$f_n = \frac{n_1 \times f_{n1} + n_2 \times f_{n2} + \dots + n_i \times f_{ni}}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \quad (11)$$

Начало взаимодействия изоцианатных и гидроксильных групп во время синтеза ПИР пенопластов, как правило, происходит раньше, чем начинается процесс тримеризации. Однако, до завершения взаимодействия изоцианатов и полиолов в системе уже развивается достаточная температура для того, чтобы инициировать реакцию образования изоциануратных связей. Таким образом, реакции образования уретановых и изоциануратных связей являются конкурентными процессами. Так, увеличение плотности сшивки макромолекулы за счет уретановых групп может привести к снижению конверсии изоцианата в изоцианурат. Как следует из работ [107, 109, 110], образование изоциануратных связей в ПИР пенопластах может осуществляться в рамках нескольких механизмов, некоторый из которых подразумевают взаимодействие уретановой и изоцианатной групп с образованием аллофана и взаимодействие последнего с еще одной изоцианатной группой с образованием изоцианурата. В то же время реакция тримеризации изоцианатных групп

требует относительно высокой энергии активации, которая может быть оперативно достигнута при активном образовании на ранних этапах синтеза уретановых групп за счет использования высокофункционального низкомолекулярного полиэфира [346].

В рамках раздела 3.1. отмечалось, что возникновение стерических затруднений приводит к аккумуляции в матрице существенного количества остаточных изоцианатных групп, препятствуя их превращению в изоцианурат. Степень стерической затрудненности матрицы на ранних этапах процесса тримеризации может существенным образом зависеть от состава используемой полиольной композиции.

Данный раздел посвящен исследованию влияния характеристик полиольной композиции ( $f_n$ ,  $MM_{\text{экв.}}$ ) на концентрацию остаточного изоцианата и изоцианурата в синтезируемой матрице, а также прочность и горючесть получаемого материала. Для получения пенопластов использовались композиции на основе простых полиэфиров (оксипропилированных диолов, триолов и гексолов). Вопрос влияния природы стартового вещества на исследуемые показатели остается за рамками данной работы. Полиольные компоненты формулировались таким образом, чтобы получаемая смесь обладала заданными значениями гидроксильного числа, среднечисловой функциональности и эквивалентной молекулярной массы. При получении пенопластов изоцианатный индекс оставался постоянным ( $ИИ = 350\%$ ) [346].

Зависимость относительной прочности на сжатие полученных ПИР пенопластов от эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции представлена на рисунке 48.

Взаимосвязь эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции и концентрации остаточных изоцианатных и изоциануратных групп представлена на рисунке 49.

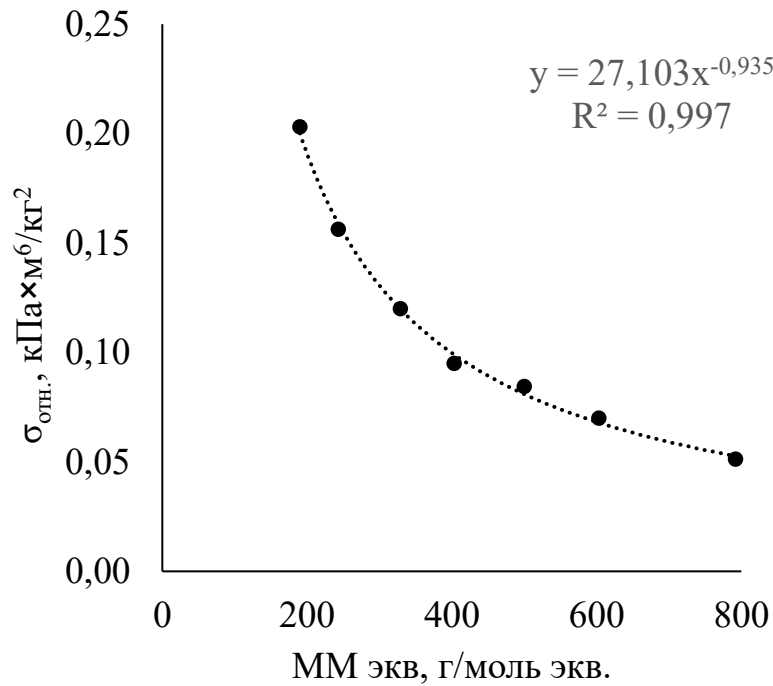
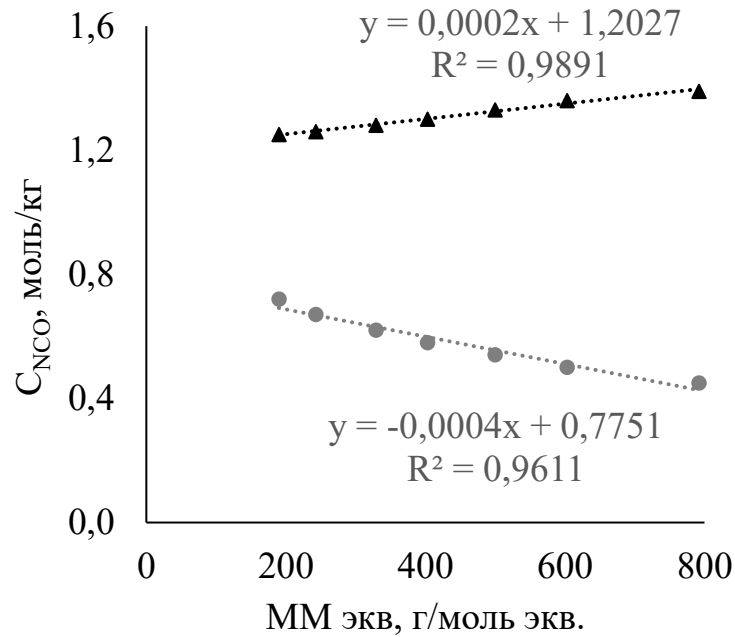


Рисунок 48 – Зависимость относительной прочности пенопластов ПИР пенопластов (ИИ = 350%) от эквивалентной молекулярной массы полиольного компонента

Исходя из полученных зависимостей, увеличение эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции приводит к уменьшению относительной прочности на сжатие пенопласта, а также снижению концентрации остаточных изоцианатных групп и увеличению концентрации изоциануратных групп. С увеличением степени сшивки матрицы на ранних этапах формирования пенопласта возникает большее количество стерических затруднений, препятствующих дальнейшему превращению изоцианата в изоцианурат. Напротив, увеличение эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции позволяет повысить мобильность реакционноспособных изоцианатных групп, которая необходима для осуществления перегруппировки с образованием циклического тримера. Однако, как уже отмечалось в разделе 3.1, ввиду постепенного протекания реакции тримеризации концентрация изоцианурата в пенопластах и, следовательно, прочность материала будет увеличиваться [346].



▲ – концентрация изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, ● – концентрация остаточных изоцианатных групп

Рисунок 49 – Зависимость концентрации остаточных изоцианатных групп и изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, в ПИР пенопласте (ИИ = 350%) от эквивалентной молекулярной массы полиольного компонента

Поскольку взаимодействие гидроксильных и изоцианатных групп протекает не одновременно, а является относительно длительным процессом, уместно предположение о том, что на прочность получаемых пенопластов существенное влияние будет оказывать не только эквивалентная молекулярная масса, но и среднечисловая функциональность полиольной композиции. В случае рассмотрения системы, на образование которой не будут влиять стерические затруднения (к примеру, в случае образования линейного или слабо сшитого полимера в растворе) вклад эквивалентной молекулярной массы полиэфирного компонента в полной мере бы отражал вклад полиола в сшивку композиции. Однако, вероятно, что в случае весьма сильно сшитых пенопластов высокофункциональные полиэфирные способствуют возникновению более сильной сшивки матрицы на начальных этапах образования полимерной сетки, что впоследствии приводит к увеличению прочностных характеристик материала [346].

В таблице 26 представлены функциональности и эквивалентные молекулярные массы полиольных композиций, использованные для получения ПИР пенопластов с ИИ = 350%, и относительные прочности на сжатие данных материалов.

Таблица 26 – Характеристики полиольных композиций и свойства полученных ПИР пенопластов (ИИ = 350%)

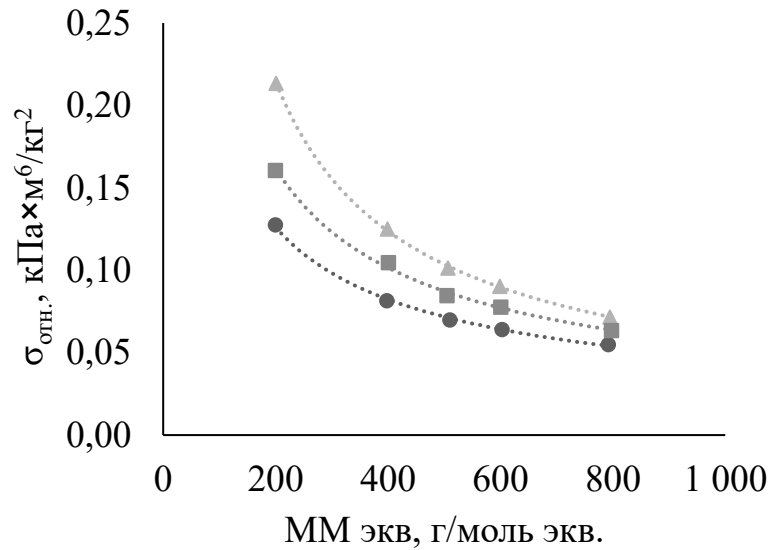
Тип полиольной композиции*	Образец	$f_n$ , ОН/моль	$MM_{\text{экв.}}$ , г/моль экв.	$\gamma$ , кг/м <sup>3</sup>	$\sigma$ , кПа	$\sigma_{\text{отн.}}$ , кПа×м <sup>6</sup> /кг <sup>2</sup>
«Низко-сшитый»	1	2,90	200	40,2	206	0,127
	2	2,85	398	40,7	135	0,081
	3	2,82	510	40,2	113	0,070
	4	2,79	603	40,5	105	0,064
	5	2,67	792	40,7	91	0,055
«Средне-сшитый»	6	4,10	200	40,4	262	0,161
	7	3,88	401	40,2	169	0,105
	8	3,81	505	40,1	136	0,085
	9	3,73	601	40,6	128	0,078
	10	3,51	798	40,5	104	0,063
«Высоко-сшитый»	11	5,25	201	40,1	343	0,213
	12	4,91	399	40,5	205	0,125
	13	4,82	507	40,7	168	0,101
	14	4,73	599	40,1	145	0,090
	15	4,50	795	40,4	117	0,072

\* – тип полиольной композиции в данном случае соотносится со среднечисловой функциональностью системы.

Зависимость относительной прочности на сжатие ПИР пенопластов от эквивалентной массы полиольной композиции представлена на рисунке 50. Взаимосвязь среднечисловых функциональностей и эквивалентных молекулярных масс использованных полиэфирных композиций представлена на рисунке 51.

Итак, снижение эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции приводит к увеличению прочности на сжатие получаемых пенопластов. Однако, даже при близких значениях эквивалентной молекулярной массы полиольных композиций могут быть получены пенопласты с существенно различающимися прочностными характеристиками. При аналогичном изменении эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции, снижение среднечисловой функциональности полиола в случае высоко-сшитых систем приводит к большей потере

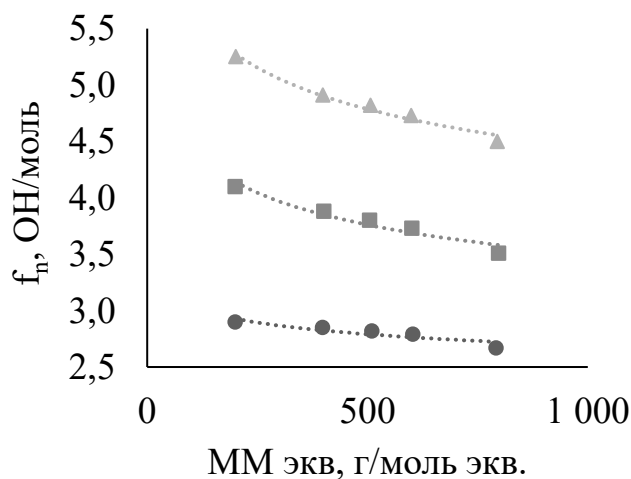
прочностных характеристик, чем в случае средне- и низко-сшитых композиций [346].



▲ – высоко-сшитая композиция, ■ – средне-сшитая композиция,  
● – низко-сшитая композиция

Рисунок 50 – Зависимость относительной прочности на сжатие ПИР пенопластов (ИИ = 350%) от эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции

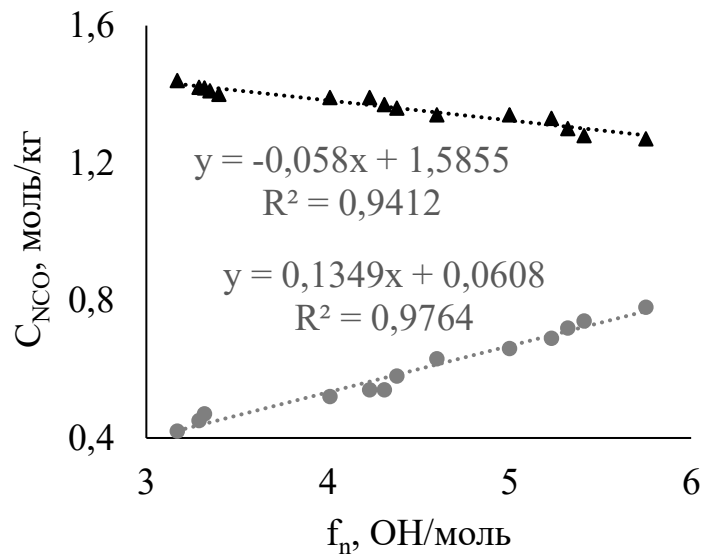
На рисунке 52 представлены зависимости концентраций остаточных изоцианатных и изоциануратных групп в полученных пенопластах от среднечисловой функциональности полиольных композиций.



▲ – высоко-сшитая композиция, ■ – средне-сшитая композиция,  
● – низко-сшитая композиция

Рисунок 51 – Взаимосвязь среднечисловых функциональностей и эквивалентных молекулярных масс использованных полиэфирных композиций

Выявлено, что увеличение среднечисловой функциональности полиольной композиции (при ММ экв. = const) критическая конверсия, при которой система теряет мобильность, наступает при меньших степенях превращения, что приводит к возникновению дополнительных стерических затруднений на начальных этапах процесса тримеризации и, как следствие, к увеличению содержания остаточных изоцианатных и снижению концентрации изоциануратных групп в пенопласте. При этом в рамках каждой из представленных серий образцов относительная прочность на сжатие возрастает с ростом функциональности полиола. На основании полученных данных, полиуретановая матрица, образующаяся на первоначальных этапах формирования пространственно-сшитой полимерной цепи, оказывает более существенное влияние на прочность пенопластов, чем относительно небольшая вариация в концентрации изоциануратных связей [346].



▲ – концентрация изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, ● – концентрация остаточных изоцианатных групп

Рисунок 52 – Зависимость концентрации остаточных изоцианатных групп и изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, в ПИР пенопласте (ИИ = 350%) от среднечисловой функциональности полиольного компонента

Поскольку ключевым преимуществом ПИР пенопластов является более низкая горючесть (относительно стандартных пенополиуретанов), помимо прочностных характеристик итоговых материалов важно рассматривать и их стойкость к горению. График зависимости потери массы пен при горении от концентрации

изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, представлен на рисунке 53. Представленная зависимость соотносится с данными о горючести ПИР пенопластов, приведенными в работе [295].

Таким образом, при снижении эквивалентной молекулярной массы и увеличении функциональности полиэфирной композиции, используемой для получения ПИР пенопластов, вспененные материалы характеризуются более высокой прочностью сшивки и большей прочностью на сжатие, но при этом снижается фактическая концентрация изоциануратных групп и, следовательно, возрастает горючесть композиции. На основании полученных данных баланс прочностных и огнезащитных свойств ПИР пенопластов должен подбираться в каждом отдельном случае, исходя из требований, предъявляемых к функциональным характеристикам материала [346]. В рамках рассматриваемого изоцианатного индекса (ИИ = 350%) оптимальный баланс прочностных характеристик и горючести, как правило, достигается при использовании полиольных композиций с  $f \approx 2,7$  ОН/моль,  $MM_{\text{экв}} = 450$  г/моль экв.

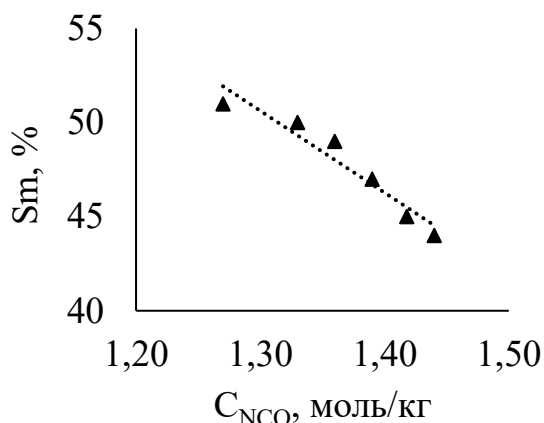


Рисунок 53 – Зависимость потери массы при горении от концентрации изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, в ПИР пенопласте (ИИ = 350%)

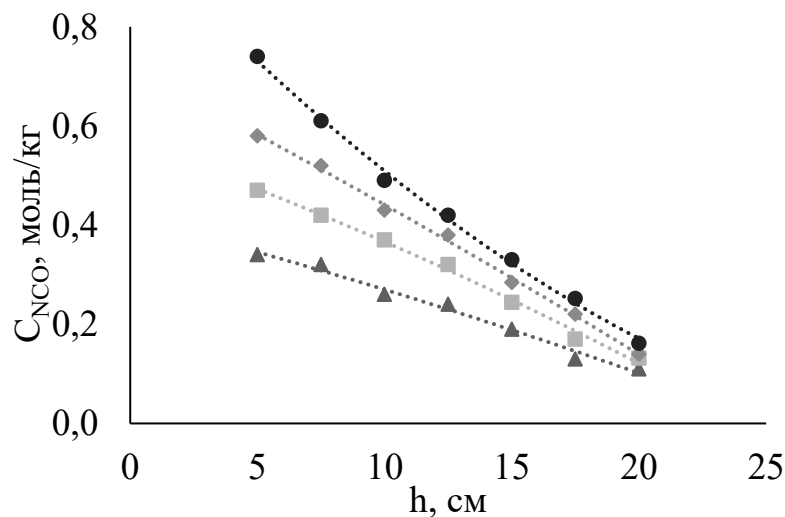
### 3.3.1. Исследование влияния характеристик полиольной композиции на однородность состава ПИР пенопласта

Поскольку в рамках получения полиуретан-полиизоциануратных пенопластов протекает не один, а множество химических процессов (см. раздел 3.1), логично предположение о том, что продукты данных химических реакций будут распределены по объему пенопласта неравномерно. Ранее данный вопрос уже

поднимался Reignier в рамках работы [142]. Неоднородность состава должна приводить к возникновению анизотропии свойств материала. На практике, как правило, данный фактор является весьма негативным и при разработке вспениваемых полиуретанов стремятся подобрать рецептуру таким образом, чтобы свойства материала по всему объему были как можно более однородными [347].

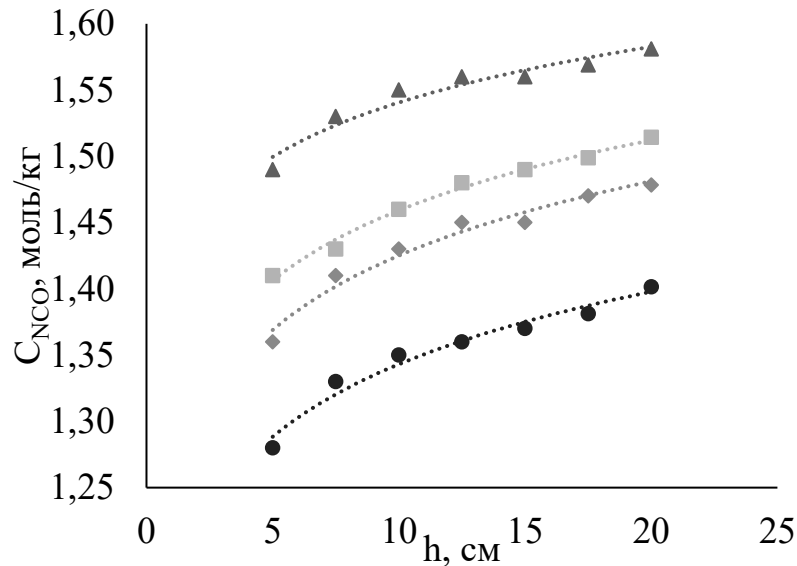
В таблице 27 представлены концентрации остаточных изоцианатных и изоциануратных групп, определенные на различных уровнях по высоте ПИР пенопластов, а также среднечисловые функциональности и эквивалентные молекулярные массы полиольных композиций, которые были использованы для получения данных материалов. Изоцианатный индекс пенопластов был равен 350%.

Зависимости градиента концентраций остаточных изоцианатных и изоциануратных групп от высоты точки отбора представлены на рисунках 54 и 55.



▲ – серия №1, ■ – серия №2, ◆ – серия №3, ● – серия №4

Рисунок 54 – Зависимость градиента концентрации остаточных изоцианатных групп в ПИР пенопластах (ИИ = 350%) от высоты точки отбора пробы



▲ – серия №1, ■ – серия №2, ◆ – серия №3, ● – серия №4

Рисунок 55 – Зависимость градиента концентрации остаточных изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, в ПИР пенопластах (ИИ = 350%) от высоты точки отбора пробы

С увеличением среднечисловой функциональности и при снижении эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции неоднородность состава пенопласта (градиент концентраций остаточных изоцианатных и изоциануратных групп) возрастает [347].

Прочностные характеристики, определенные на различных уровнях по высоте полученных пенопластов, представлены в таблице 28.

Зависимость относительной прочности на сжатие от высоты слоя ПИР пенопласта представлено на рисунке 56.

Таким образом, подтверждается представленный выше тезис о том, что неоднородность состава композиции приводит к увеличению степени разнородности свойств получаемого материала. Следовательно, при снижении среднечисловой функциональности и увеличении эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции могут быть получены ПИР пенопласты, характеризующиеся более равномерным распределением изоциануратных и остаточных изоцианатных групп по объему и, следовательно, более равномерным распределением свойств (относительной прочности на сжатие и горючести (см. рисунок 53)) [347].

Таблица 27 – Характеристики полиольных композиций и полученных на их основе ПИР пенопластов (ИИ = 350%)

Серия образцов*	$f_n$ , ОН/моль	$MM_{экв.}$ , г/моль экв.	$h^{**}$ , см	$C_{NCO \rightarrow \text{тример}}$ , моль/кг	$C_{ост. NCO}$ , моль/кг
1	2,05	398	5,0	1,49	0,34
			7,5	1,53	0,32
			10,0	1,55	0,26
			12,5	1,56	0,24
			15,0	1,56	0,19
			17,5	1,57	0,13
			20,0	1,58	0,11
2	2,85	398	5,0	1,41	0,47
			7,5	1,43	0,42
			10,0	1,46	0,37
			12,5	1,48	0,32
			15,0	1,49	0,24
			17,5	1,50	0,17
			20,0	1,51	0,13
3	3,88	401	5,0	1,36	0,58
			7,5	1,41	0,52
			10,0	1,43	0,43
			12,5	1,45	0,38
			15,0	1,45	0,28
			17,5	1,47	0,22
			20,0	1,48	0,14
4	4,91	399	5,0	1,28	0,74
			7,5	1,33	0,61
			10,0	1,35	0,49
			12,5	1,36	0,42
			15,0	1,37	0,33
			17,5	1,38	0,25
			20,0	1,40	0,16

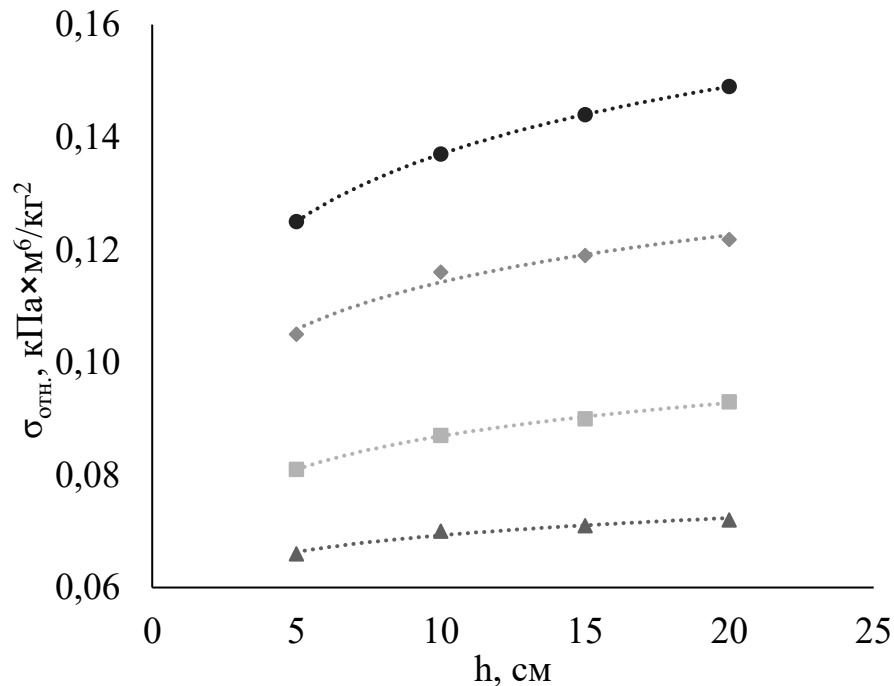
\* – плотность шивки полиуретановой матрицы возрастает от 1 серии к 4 (исходя из роста функциональности).

\*\* – подразумевается уровень высоты столба пенопласта, до которого производился отбор образца для испытаний.

Таблица 28 – Прочностные характеристики ПИР пенопластов

Серия образцов	h, см	$\sigma_{\text{отн.}}$ , кПа $\times$ М <sup>6</sup> /кг <sup>2</sup>	$\Delta\sigma_{\text{отн.}}$ *, %
1	5	0,066	0,0
	10	0,070	6,1
	15	0,071	7,6
	20	0,072	9,1
2	5	0,081	0,0
	10	0,087	7,4
	15	0,090	11,1
	20	0,093	14,8
3	5	0,105	0,0
	10	0,116	10,5
	15	0,119	13,3
	20	0,122	16,0
4	5	0,125	0,0
	10	0,137	9,6
	15	0,144	15,2
	20	0,149	19,2

\* – изменение прочностных характеристик относительно нижнего слоя (5 см).



▲ – серия №1, ■ – серия №2, ◆ – серия №3, ● – серия №4

Рисунок 56 – Зависимость относительной прочности на сжатие ПИР пенопластов (ИИ = 350%) от высоты точки отбора

Выбор полиольной композиции, используемой для получения ПИР пенопластов, представляет собой сложную задачу, решение которой должно учитывать множество переменных (например, рассмотренные выше моменты, связанные с

градиентом концентраций продуктов по объему пенопластов, а также с анизотропией характеристик данных материалов). В каждом отдельном случае следует искать оптимальный баланс между степенью сшивки матрицы и изотропией свойств. Приведенные в данном разделе зависимости являются функциональными инструментами, которые могут быть использованы при разработке новых и модификации существующих рецептур, на основании которых производится синтез полиуретан-полиизоциануратных пенопластов [346, 347]. Полученные данные были применены при разработке композиции Изолан А-717 (см. Приложение 3).

### **3.4. Исследование изменения химического состава и физико-механических характеристик пенопластов в условиях высокотемпературного прогрева**

В разделе 1.1 было весьма подробно описано многообразие сфер применения полиуретановых пеноматериалов. Известно, что подобные продукты в том числе используются в качестве теплоизоляционных материалов для получения сэндвич-панелей, строительной пены, а также трубной теплоизоляции. В зависимости от особенностей сферы применения данные продукты должны иметь возможность выдерживать и сохранять свои эксплуатационные характеристики как в условиях крайне низких (близких к криогенным), так и достаточно высоких температур. Отметим, что условный верхний порог эксплуатации пенополиуретановых материалов, в зависимости от исходного сырья, находится в диапазоне от 120 до 150°C, поскольку как при данных, так и при более высоких температурах происходит термическое разложение уретановых, аллофанатных и мочевиновых групп [61, 298-301]. В случаях, когда необходима эксплуатация полимерного материала при более высоких температурах, прибегают к использованию широко описанных выше полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.

Известно, что подобные продукты эксплуатируются при температурах, достигающих 150°C в случае промышленных применений (трубной теплоизоляции тепловых сетей) [302]. Однако несмотря на то, что в составе полученного сополимера присутствует существенное количество полиизоциануратных связей, термически стойких до 270°C [303], в материале также содержатся и иные, менее

термостойкие группы (более подробно химический состав данных пенопластов разбирается в разделах 3.1-3.3). В частности, уретановые и еще менее стойкие аллофанатные [304-306] группы, неизбежно подвергающиеся постепенному термическому разложению не только в экстремальных, но и в допустимых для эксплуатации данных материалов условиях. Кроме того, в процессе вспенивания атмосферная влага также в значительных количествах взаимодействует с несвязанными изоцианатными группами, образуя мочевиные связи. Вероятно, что при столь высокой температуре продукты взаимодействия изоцианата с влагой воздуха (водой) также будут подвергаться термическому разложению. Помимо этого, появляется возможность протекания иных химических реакций с участием высвободившегося изоцианата, к примеру, образование карбодиимида и его полимеров [75] или образование изоцианурата. Таким образом, логично предположить, что даже в рамках допустимого для подобных материалов с технологической точки зрения нагрева происходит существенное изменение их химического состава. Вероятно, это повлечет за собой изменения физико-механических, теплофизических и иных характеристик материалов, полученных на основе уретан-изоциануратных полимеров. Изучению данного вопроса и будет посвящен настоящий раздел данной работы.

Для более оперативного протекания интересующих нас процессов были смоделированы условия высокотемпературного прогрева ПИР пенопластов – образцы, синтезированные в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2, выдерживались в течение заданных временных промежутков в термошкафу при температуре 180°C. Впоследствии, на основании методик, описанных в разделах 2.3, 2.9-2.11, 2.14, были получены ИК-спектры исследуемых образцов, а также определены их прочностные, теплоизоляционные характеристики и количество открытых ячеек.

Таким образом, было получено две серии образцов с изоцианатным индексом 350: пенопласты, синтезированные в изоляции от воздушной среды, выдерживаемые в изоляции от воздуха, пены, синтез и хранение которых происходили при прямом контакте с воздушной средой. С использованием данных систем осуществлено экстремальное моделирование двух потенциально возможных случаев - заливки в

открытые и закрытые формы, которые активно используются при производстве изделий из пенополиуретана (например, теплоизоляция труб). Кроме того, вторая серия экспериментальных образцов может также имитировать возникновение локального дефекта на крупногабаритном изделии, при котором происходит отслоение теплоизоляционного слоя металла или пластика от поверхности полимерного материала и попадание влаги в пену. Сравнение изменений химического состава и эксплуатационных характеристик полученных материалов позволит оценить не только вклад температуры, но и влияние попадания влаги из воздуха.

На рисунках 57 и 58 представлены фрагменты полученных ИК-спектров анализируемых пенопластов.

Исходя из полученных данных, химический состав анализируемых пен претерпевает существенные изменения уже в первые сутки высокотемпературного прогрева. При этом условия выдержки существенно влияют на состав пенопластов, что четко прослеживается при сопоставлении спектров образцов анализируемых серий. Во-первых, следует отметить наличие свободных изоцианатных ( $2270\text{ см}^{-1}$ , асимметричные валентные колебания) и мономерных карбодиимидных ( $2140\text{ см}^{-1}$ , асимметричные валентные колебания) групп в изолированном образце и их отсутствие в случае неизолированных образцов. Кроме того, в спектре изолированного образца интегральная интенсивность полос при  $1220\text{ см}^{-1}$  (характерных для уретановых и аллофанатных групп),  $1510\text{ см}^{-1}$  (характерных для уретановых, аллофанатных и мочевиновых групп) существенно выше, чем в случае неизолированной системы. И наоборот, в случае неизолированной пены относительная интегральная интенсивность полос при  $1780\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$  уретидионовой группы) и  $1550\text{-}1660\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{N}$  полимера карбодиимида,  $\text{C}=\text{C}$  в продуктах деструкции уретановой связи) существенно выше, чем для изолированного образца. Вероятно, это можно объяснить наличием определенных различий в исходных составах пен (неизолированный образец должен содержать большее количество мочевиновых связей) и значительным влиянием кислорода, который, вероятно, вносит вклад в процесс радикального окисления. Особый интерес

представляет рассмотрение изменений спектральных картин образцов при более длительном высокотемпературном нагреве.

Уравнения перечисленных выше химических реакций представлены на рисунке 59. Механизм радикального окисления простой эфирной вязи, предложенный в работе [309], представлен на рисунке 60.

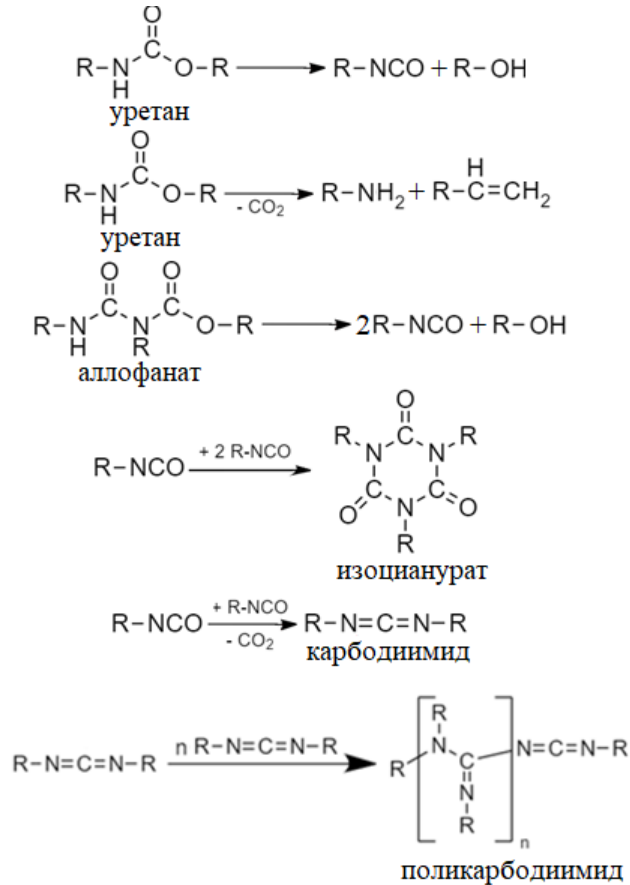


Рисунок 59 – Уравнения химических реакций, протекание которых возможно в рассматриваемой системе

Определенные значения интегральных интенсивностей ряда аналитических полос в зависимости от времени прогрева пенопластов, представлены в Приложении 2.



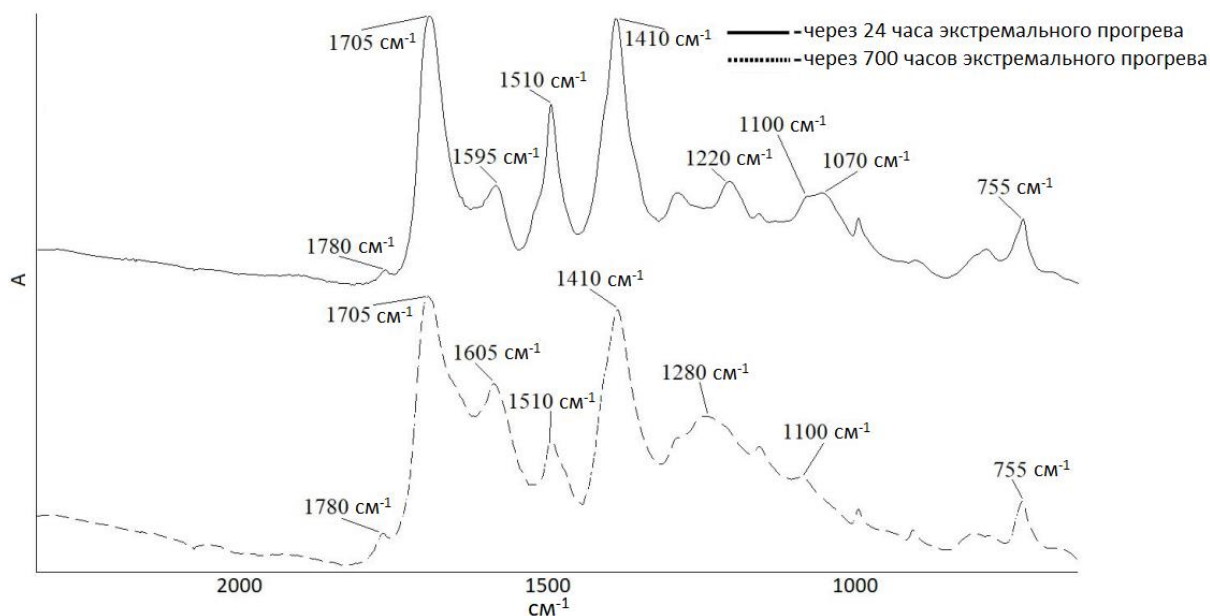


Рисунок 58 – Сопоставление фрагментов ИК-спектров прогретых ПИР неизолированных от воздушной среды пенопластов

Ввиду выявления существенных изменений спектральной картины, проявляющихся в варьировании интегральных интенсивностей практически всех аналитических полос, в качестве внутреннего стандарта использовалась полоса  $755\text{ см}^{-1}$ , относимая к изоциануратной связи (деформационные внеплоскостные колебания  $\text{N}(\text{C}=\text{O})-\text{C}$ ). Предполагается, что интегральная интенсивность данной полосы практически не изменилась в результате прогрева. Однако не утверждается, что интегральная интенсивность этой полосы вообще не претерпевает никаких изменений. Более того, если обратить внимание на полосу при  $1410\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи  $\text{C}-\text{N}$  изоциануратной группы), то видно, что она существенно изменилась в ходе прогрева (рисунок 64). По-видимому, изменения интегральной интенсивности полосы при  $755\text{ см}^{-1}$  не столь заметны из-за ее относительно низкой интенсивности, вследствие чего в рамках данного исследования ее можно рассматривать как внутренний стандарт. Относительные интегральные интенсивности данных полос представлены в таблицах 29 и 30.

Таблица 29 – Относительные интегральные интенсивности аналитических полос в случае изолированных от воздушной среды пенопластов

Время прогрева, ч.	Полоса/совокупность полос, см <sup>-1</sup>							
	2270	2140	1780	1758 - 1563	1510	1410	1340 - 1167	1100 - 1070
	Относительная интегральная интенсивность, у.е.							
24	3,78	7,93	0,04	12,48	4,26	8,52	3,41	2,37
48	2,65	3,00	0,05	13,10	4,04	8,61	3,25	2,10
120	0,00	0,00	0,06	14,06	3,75	8,72	1,44	1,88
220	0,00	0,00	0,06	14,50	3,54	8,89	1,46	1,60
380	0,00	0,00	0,06	15,11	3,21	8,97	1,53	1,37
700	0,00	0,00	0,08	15,83	3,17	9,05	1,58	1,33

Вследствие возникновения существенных изменений в спектральной картине в ряде случаев происходит увеличение интегральной интенсивности сразу нескольких аналитических полос, лежащих в одной области. В связи с этим в ряде случаев при анализе наблюдаемых изменений пришлось прибегнуть к определению интегральной интенсивности не одной отдельной полосы, а совокупности полос, лежащих в анализируемом диапазоне частот. Зависимости изменения относительных интегральных интенсивностей ряда аналитических полос от времени прогрева полиуретан-полиизоциануратных пенопластов представлены на рисунках 61-66.

Таблица 30 – Относительные интегральные интенсивности аналитических полос в случае неизолированных от воздушной среды пенопластов

Время прогрева, ч.	Полоса/совокупность полос, см <sup>-1</sup>							
	2270	2140	1780	1758 - 1563	1510	1410	1340 - 1167	1100 - 1070
	Относительная интегральная интенсивность, у.е.							
24	0,00	0,00	0,11	14,37	4,26	8,61	3,63	2,05
48	0,00	0,00	0,19	15,38	3,75	8,67	3,88	1,69
120	0,00	0,00	0,33	19,27	3,33	8,69	5,47	0,93
220	0,00	0,00	0,44	20,25	2,56	8,71	6,25	0,56
380	0,00	0,00	0,47	21,13	2,21	8,72	7,87	0,40
700	0,00	0,00	0,50	21,39	1,56	8,74	8,22	0,39

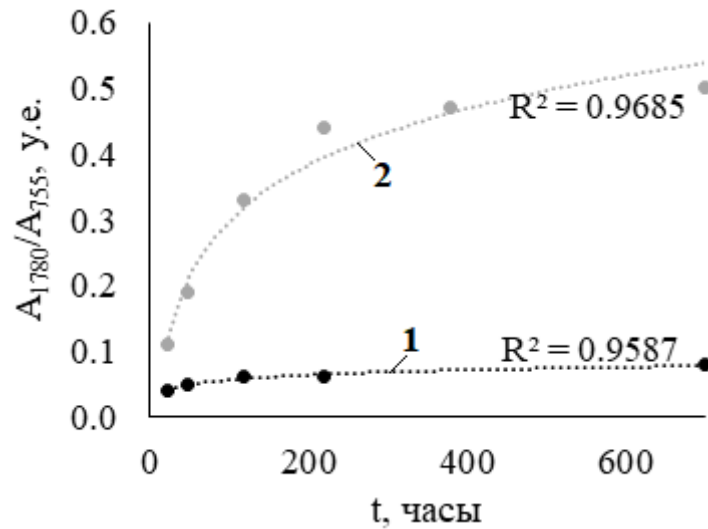


Рисунок 61 – Зависимость относительной интегральной интенсивности полосы  $1780\text{ см}^{-1}$  от времени прогрева ПИР пенопластов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

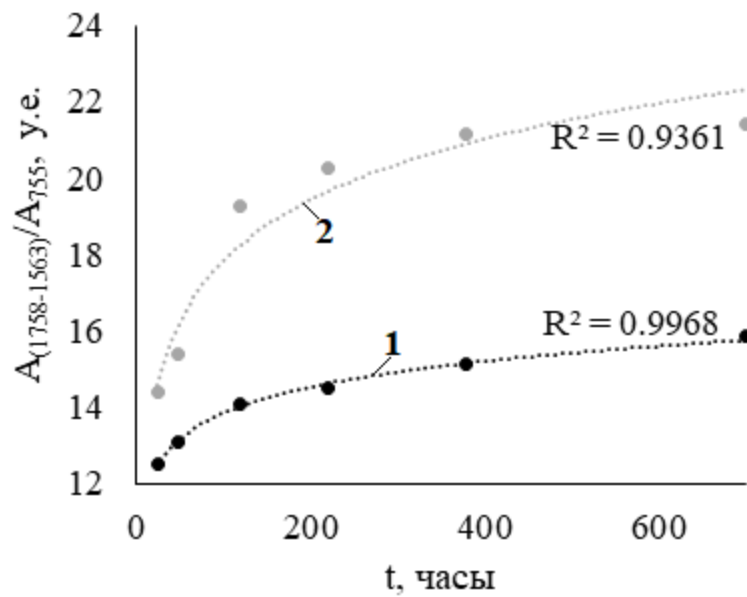


Рисунок 62 – Зависимость относительной интегральной интенсивности полос, лежащих в области  $1758\text{-}1563\text{ см}^{-1}$  от времени прогрева ПИР пенопластов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

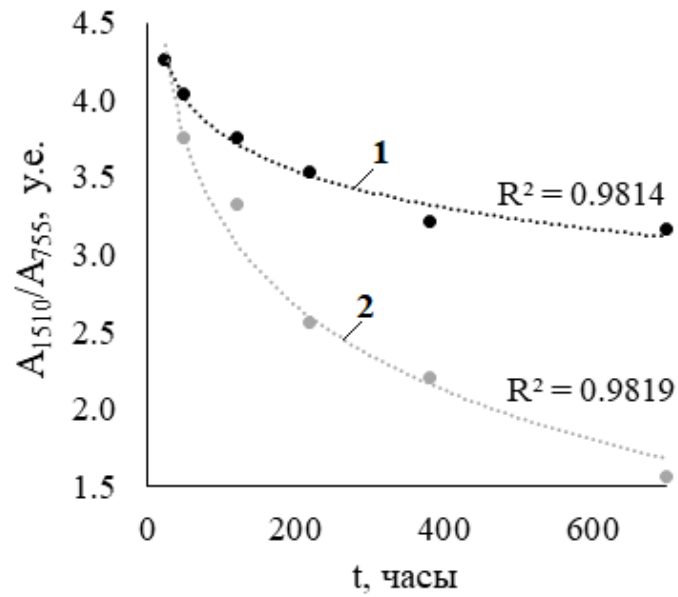


Рисунок 63 – Зависимость относительной интегральной интенсивности полосы 1510 см<sup>-1</sup> от времени прогрева ПИР пенопластов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

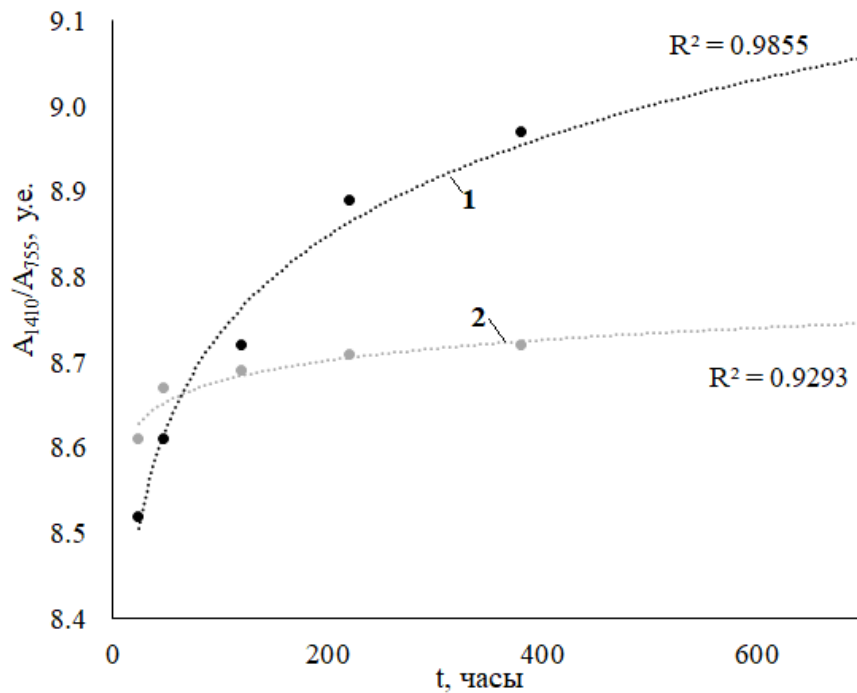


Рисунок 64 – Зависимость относительной интегральной интенсивности полосы 1410 см<sup>-1</sup> от времени прогрева ПИР пенопластов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

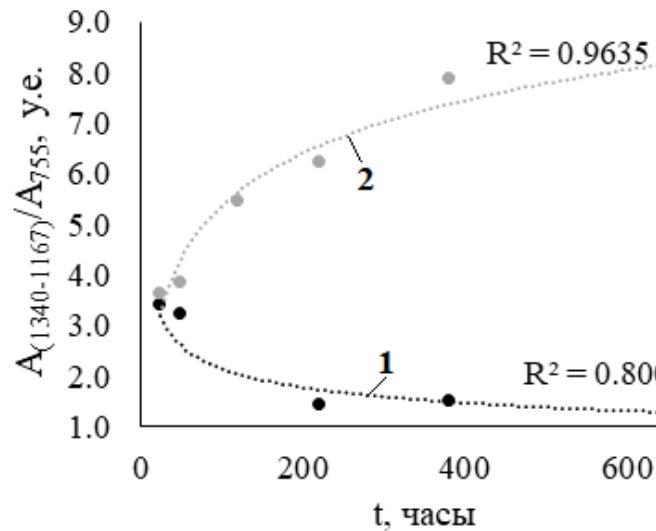


Рисунок 65 – Зависимость относительной интегральной интенсивности полос, лежащих в области 1340-1167 см<sup>-1</sup> от времени прогрева ПИР пенопластов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

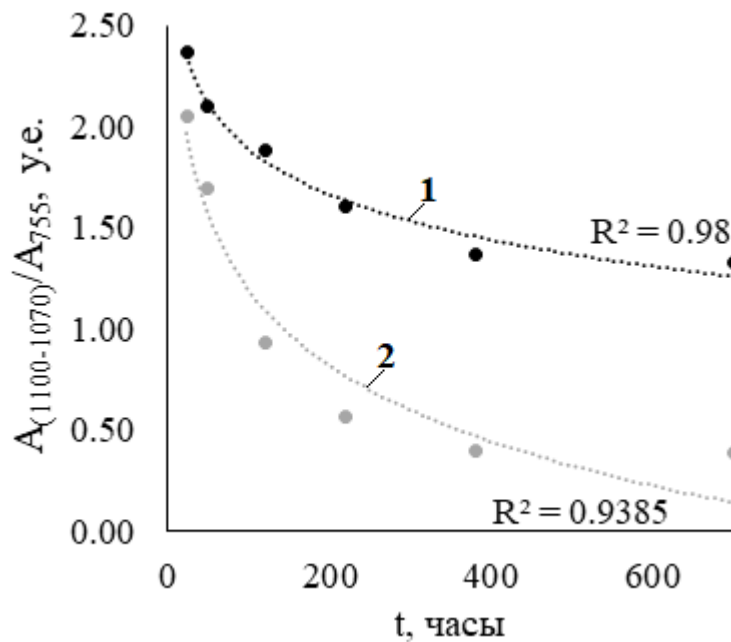


Рисунок 66 – Зависимость относительной интегральной интенсивности полос, лежащих в области 1100-1070 см<sup>-1</sup> от времени прогрева ПИР пенопластов

- 1 – изолированный от воздушной среды образец,  
2 – неизолированный от воздушной среды образец

Как видно из представленных выше данных, относительная интегральная интенсивность относимой к уретидионовой связи (циклического димера изоцианатной группы) полосы 1780 см<sup>-1</sup> постепенно увеличивается по мере прогрева

пенопластов, что косвенно свидетельствует об увеличении содержания данных групп в образцах. При этом образование уретидионовых связей протекает куда более активно в случае неизолированных пен, в то время как в изолированных образцах увеличение интенсивности данной полосы происходит с достаточно низкой скоростью.

Также следует отметить существенное изменение в закономерности расхода изоцианатных и мономерных карбодиимидных групп. При рассмотрении изолированных образцов отмечается присутствие данных связей спустя 48 часов высокотемпературного прогрева; в случае неизолированных пен, данные группы расходуются в рамках первых 24 часов прогрева.

Крайне существенные изменения интегральной интенсивности аналитических полос в области  $1758-1563\text{ см}^{-1}$  главным образом связаны с вероятным протеканием трех химических процессов: реакцией полимеризации карбодиимида (спектрально подтверждаемой увеличением интенсивности полосы валентных колебаний, характерных для двойной связи  $C=N$ ) [307,308], деструкцией уретановой группа с образованием продукта, содержащего двойную связь, и окислением простого полиэфира с образованием сложного полиэфира (подтверждаемой ростом интенсивности полосы, характерной для валентных колебаний карбонильной группы) [309]. Отдельно стоит отметить разницу в интенсивности пика и характере (форме, ширине) полосы, которая в контексте данной работы относится к связи  $C=N$ . Характер данных полос в спектрах изолированных и неизолированных образцов существенно различается, а пиковые интенсивности в спектрах образцов после нагрева различаются на  $8\text{ см}^{-1}$ . С одной стороны, такую разницу можно было бы объяснить образованием значительного количества мочевины в случае неизолированных образцов, однако это предположение вряд ли верно. Как отмечалось выше, мочевиновые группы имеют более низкую температуру термического разложения, чем использованная в рамках исследования при экстремальном нагреве образцов. Кроме того, при высокотемпературном нагреве существенно снижается интенсивность полосы  $1510\text{ см}^{-1}$ , также характерной для мочевины. Что касается разницы в интенсивности пиков, то, вероятно, ее можно объяснить разным количеством

водородных связей, присутствующих в изолированных и неизолированных образцах [142], поскольку в обоих случаях при высокотемпературном нагреве состав полимера претерпевает существенные изменения. При этом численное выражение прироста относительной интегральной интенсивности полос, лежащих в анализируемой области, выше в случае неизолированных от воздушной среды пен. Таким образом, предполагается, что данное различие в характере рассматриваемой полосы обусловлено главным образом различием в глубине процесса образования полимера карбодиимида.

Относительная интегральная интенсивность полосы  $1510\text{ см}^{-1}$  постепенно уменьшается по мере прогрева как в случае изолированных, так и неизолированных образцов полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. В первую очередь данное изменение следует связывать с деструкцией аллофанатных и уретановых связей, а также резким уменьшением концентрации мономерного карбодиимида. Однако, как это показано на рисунке 63, зависимость снижения интенсивности данной аналитической полосы также зависит от условий выдержки образца. В случае неизолированных пенопластов относительная интегральная интенсивность данной полосы по мере прогрева снижается куда более активно, чем в случае изолированных образцов, оставляя открытым вопрос о причине данных различий. Вероятно, данные дополнительные изменения возникают в результате частичного разложения связей C-N, теоретически имеющего место при протекании процесса радикального окисления простой эфирной связи до сложной эфирной связи [309]. Также вполне возможно, что причиной данного изменения является куда большее количество разлагающихся мочевиновых связей, имеющих место в случае неизолированных пенопластов.

Наблюдаемые изменения относительных интегральных интенсивностей аналитических полос, лежащих в области  $1340\text{-}1167\text{ см}^{-1}$  связаны, главным образом, с двумя параллельно протекающими химическими процессами: деструкцией аллофанатных и уретановых связей, а также постепенным окислением простых эфиров до сложных эфиров [309]. При этом в случае изолированных от воздушной среды пен процесс окисления протекает с куда меньшей скоростью, чем процесс

деструкции, ввиду присутствия крайне малого количества необходимого для протекания процесса воздуха. При рассмотрении неизолированных пенопластов отмечается обратный эффект – окисление простых эфирных связей протекает куда более активно, чем в случае изолированных пен ввиду свободного контакта поверхности материала с воздушной средой. Предполагается, что высвобождающийся в результате распада аллофанатных и уретановых связей изоцианат в случае изолированных пен расходуется в основном на образование изоцианурата, о чем свидетельствует увеличение интегральной интенсивности полосы  $1410\text{ см}^{-1}$ .

Судя по изменению относительных интегральных интенсивностей полосы  $1410\text{ см}^{-1}$  (рисунок 64), содержание изоцианурата в анализируемых образцах также претерпевает существенные изменения, особенно в случае изолированных образцов. Таким образом, можно сделать вывод, что концентрация изоциануратных связей в анализируемых ПИР пенопластах постепенно увеличивается в ходе высокотемпературного нагрева. Наиболее активно данный процесс протекает в случае изолированных из воздуха образцов, что подтверждает высказанное выше предположение о судьбе изоцианатных групп, вновь высвобождающихся при термической деструкции уретановых и аллофанатных связей.

Постепенное уменьшение интегральной интенсивности полосы простой эфирной связи ( $1100\text{-}1070\text{ см}^{-1}$ ), главным образом, связано с частичным радикальным разложением данных групп, с теоретической точки зрения имеющем место при протекании процесса радикального окисления [309].

Следует отметить, что детальное рассмотрение изменения содержания мочевиновых и биуретовых связей в образце с помощью ИК-спектрального анализа крайне затруднительно без проведения специальной процедуры деконволюции. Полосы, характерные для данных групп ( $3300\text{ см}^{-1}$  для валентных колебаний N-H,  $1640\text{ см}^{-1}$  для валентных колебаний C=O,  $1510\text{ см}^{-1}$  для валентных колебаний C-N и деформационных колебаний N-H) существенно перекрываются с близлежащими полосами иных групп (в основном уретановых и аллофанатных групп для полос  $3300\text{ см}^{-1}$  и  $1510\text{ см}^{-1}$  и фенильной группы для полосы  $1640\text{ см}^{-1}$ ). В связи с этим данный вопрос остается за рамками настоящей работы. Предполагается, что при

заданном температурном режиме мочевиновые и биуретовые связи подвергаются термическому разложению и достаточно быстро образуют свободные изоцианатные группы, которые в дальнейшем вступают в иные химические процессы.

Таким образом, в рамках длительного высокотемпературного прогрева как изолированных, так и неизолированных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, химический состав исследуемых образцов претерпел существенные изменения, при этом полнота протекания данных процессов в существенной степени зависела от условий, в которых осуществляли высокотемпературный прогрев. Подводя итог анализу спектральных изменений, следует отметить, что при высокотемпературном нагреве химический состав анализируемых образцов существенно изменялся как в случае изолированных, так и в случае неизолированных образцов. В частности, при данной температуре уретановые, аллофанатные и мочевиновые (биуретовые) группы подвергаются термической деструкции с выделением свободных изоцианатных групп. В случае неизолированных образцов данные группы расходуются преимущественно на образование карбодиимидных связей, а также, вероятно, в относительно небольших количествах, на процессы димеризации (образование уретидиона) и тримеризации (образование изоцианурата). В случае изолированных образцов, напротив, наиболее приоритетным процессом, по-видимому, является реакция тримеризации, а на процесс образования карбодиимида расходуетя существенно меньшее количество вновь высвободившихся изоцианатных групп. Образующийся мономерный карбодиимид, в свою очередь, в таких условиях должен активно подвергаться полимеризации с образованием поликарбодиимида. Кроме того, судя по спектральной картине неизолированных образцов, эфирные связи простых полиэфиров достаточно активно подвергаются процессу окисления с образованием сложноэфирных связей. В случае, если данное окисление происходит по радикальному механизму, то, помимо этого, свободные радикалы в дальнейшем могут способствовать возникновению других химических связей, благодаря которым система подвергнется дополнительной химической сшивке.

В условиях идентифицированного существенного изменения химического состава анализируемых полиуретан-полиизоциануратных пенопластов особый

интерес представляет исследование закономерностей изменения физико-механических и теплофизических характеристик анализируемых материалов.

Изменение прочности на сжатие от времени высокотемпературного прогрева пенопластов представлено в таблице 31.

Таблица 31 – Прочность на сжатие прогретых ПИР пенопластов

	Время прогрева, ч.						
	0	24	48	120	220	380	700
	$\sigma_{отн.}, \text{кПа} \times \text{м}^6 \times \text{кг}^{-2}$						
Изолированные образцы	0,146	0,139	0,137	0,135	0,134	0,134	0,132
Неизолированные образцы	0,140	0,128	0,125	0,132	0,141	0,144	0,156

На основании представленных выше данных, заключим, что несмотря на постепенное возникновение существенных изменений структуры анализируемых полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, имеющих место при высокотемпературном прогреве данных полимерных материалов, прочность на сжатие данных пен изменяется лишь в малой степени. При этом в случае изолированных от воздушной среды пенопластов по результатам прогрева длиной в 700 часов отмечается снижение данного показателя на 9,6%; в случае неизолированных образцов пен на первом этапе прогрева отмечается существенное снижение прочностных характеристик с последующим ростом данного показателя на 11,4% относительно первоначального показателя. Следует рассмотреть выявленные тенденции изменения прочностных характеристик более детально. Действительно, в рассматриваемом случае происходят параллельные процессы разрушения уретановых, аллофанатных и мочевиновых (биуретовых) связей, а также образования поликарбодиимидных, уретидионовых и изоциануратных групп. Таким образом, исходя из полученных значений изменения относительных прочностных характеристик исследованных пен, в случае образцов, изолированных от воздуха, разрушение малотермостойких связей происходило постепенно на протяжении всего процесса старения. По-видимому, количество образовавшегося поликарбодиимида было сравнительно небольшим, а выделившийся свободный изоцианат, вероятно, в основном расходовался при образовании

изоцианурата. Известно, что вспененные полимерные материалы, полученные на основе чистого полиизоцианурата (не модифицированного полиуретаном), характеризуются высокой хрупкостью и относительно низкой прочностью на сжатие. Таким образом, в случае изолированных образцов наблюдаемые изменения прочностных свойств достаточно хорошо коррелируют с определяемыми изменениями химического состава. Рассматривая данную тенденцию для неизолированных образцов, следует прежде всего отметить некоторую разницу в относительных прочностях при сжатии, определенных до нагрева, для образцов первой и второй серий. Вероятно, более низкое значение прочности при сжатии неизолированных образцов обусловлено, прежде всего, наличием в их составе большего количества мочевиновых (биуретовых) связей. Действительно, известно, что продукты взаимодействия изоцианата с водой способствуют повышению хрупкости полиуретансодержащих материалов, тем самым снижая их прочность на сжатие. Косвенным подтверждением относительно высокого содержания этих продуктов в составе неизолированных образцов может быть также гораздо более резкое снижение относительной прочности на сжатие на ранних стадиях нагрева, чем в случае изолированных пен. Однако в дальнейшем, в отличие от образцов первой серии, у неизолированных пенопластов отмечается повышение относительной прочности на сжатие. Судя по спектральным данным, эту разницу следует объяснить главным образом активным образованием поликарбодиимида. Кроме того, нельзя исключить возможное влияние процесса радикального окисления. Если при окислении неизолированных образцов действительно образуются свободные радикалы, то их присутствие в системе может впоследствии привести к образованию новых химических связей и, возможно, существенно повысить степень химической сшивки получаемого полимерного материала.

При помощи газового пикнометра было определено количество открытых ячеек в анализируемых пенопластах, полученные данные представлены в таблице 32.

Таблица 32 – Количество открытых ячеек в анализируемых ПИР пенопластах

	Время прогрева, ч.						
	0	24	48	120	220	380	700
	ОЯ, %						
Изолированные образцы	0,68	0,91	1,22	1,53	1,74	2,26	3,08
Неизолированные образцы	0,73	1,17	1,56	1,81	2,09	2,58	3,47

Таким образом, отмечается закономерное увеличение количества открытых ячеек, возникающее ввиду существенного изменения химического состава прогретых в экстремальных условиях пенопластов. Процесс постепенной деструкции уретановых и аллофанатных связей приводит к частичному разрушению мембран ячеек и к высвобождению содержащегося в ячейках газообразный пентан. Предполагается, что прочие химические процессы (образование поликарбодиимида, изоцианурата, окисление эфирных связей), происходящие в системе после начала распада описанных выше связей, не оказывают существенного влияния на скорость открытия ячеек. Отметим, что образование новых связей может в определенной степени замедлить данный процесс, но не сможет полностью остановить его. Тем не менее, из представленных в таблице данных видно, что количество закрытых ячеек в пене снижается крайне медленно с увеличением времени высокотемпературного прогрева для образцов обеих серий образцов ПИР пенопластов. Отметим, что скорость наблюдаемого открытия ячеек несколько увеличивается при переходе от изолированных образцов к неизолированным. Вероятно, основной причиной возникновения данной разницы служат различия в трендах постепенного изменения химического состава анализируемых образцов, идентифицированных при помощи метода ИК-спектроскопии. Как было упомянуто выше, деструкция уретановых и аллофанатных групп в случае полностью изолированных пен протекала с более низкой скоростью ввиду отсутствия контакта высвобождающихся изоцианатных групп с влагой воздуха, смещающей равновесие в сторону протекания иных химических процессов.

Предполагается, что выявленная относительно небольшая разница в количестве открытых ячеек в ПИР пенопластах не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики образцов. Вероятно, наибольший вклад в обнаруженное изменение относительной прочности на сжатие вносит прежде всего изменение химического состава. С другой стороны, такое изменение содержания открытых ячеек должно существенно повлиять на теплопроводность исследуемых материалов.

Фактически, четыре различных механизма способствуют теплопроводности жестких полиуретановых-полиизоциануратных пен ( $\lambda^f$ ): проводимость мембран и тяжёлой ячеек ( $\lambda^s$ ), проводимость газовой фазы ( $\lambda^g$ ), тепловое излучение ( $\lambda^r$ ) и конвекция ячеек ( $\lambda^c$ ). Таким образом, общий тепловой поток можно рассчитать по формуле (12) [310].

$$\lambda^f = \lambda^s + \lambda^g + \lambda^r + \lambda^c \quad (12)$$

Однако известно, что для относительно микроячеистых пен вклад конвекционного механизма ( $\lambda^c$ ) крайне мал [311].

Вклад газовой фазы можно оценить с помощью формулы (13) [312].

$$\lambda^g = \lambda_g * V_g \quad (13)$$

где  $\lambda_g$  - теплопроводность газа (или газовой смеси), а  $V_g$  - объем газовой фазы в материале.

Вклад структуры самого полимера (мембран и тяжёлой ячеек) можно оценить в соответствии с Формулой (14) [312].

$$\lambda^s = \lambda_s * \frac{V_s}{3} * [f_s * \sqrt{A} + 2 * (1 - f_s) * A^{0.25}] \quad (14)$$

где  $\lambda_s$  - теплопроводность твердого ПИР материала,  $V_s$  - объемная доля твердой фазы в материале,  $f_s$  - массовая доля в тяжёлых ячейках, а  $A$  - коэффициент анизотропии.

Механизм теплового излучения подразумевает перенос энергии электромагнитными волнами. Затухание происходит в формах отражения, рассеяния и поглощения. Вклад данного фактора можно оценить с помощью уравнения Росселанда (15) [313].

$$\lambda^r = \frac{16 * n^2 * \sigma * T^3}{3 * K} \quad (15)$$

где  $n$  - эффективный показатель преломления,  $\sigma$  - постоянная Стефана-Больцмана (константа пропорциональности),  $T$  - температура,  $K$  - коэффициент экстинкции.

В таблице 33 представлена зависимость изменения теплопроводности анализируемых полиуретан-полиизоциануратных пенопластов от времени прогрева.

Таблица 33 – Теплопроводность анализируемых ПИР пенопластов

	Время прогрева, ч.						
	0	24	48	120	220	380	700
	$\lambda, \text{мВт} \times \text{м}^{-1} \times \text{К}^{-1}$						
Изолированные образцы	24,68	27,81	29,51	30,73	31,32	31,48	31,89
Неизолированные образцы	24,76	30,65	31,04	31,96	32,43	32,61	32,87

Таким образом, теплопроводность полиуретан-полиизоциануратных пен существенно возрастает при экстремальном нагреве. Прежде всего, этот эффект достигается за счет нарушения целостности ячеистой структуры (открытия ячеек) из-за возникновения существенных изменений в химическом составе исследуемых материалов. Диффузия, происходящая между внешней и внутренней средой ячеек, приводит к постепенному замещению  $n$ -пентана воздухом, обладающим более высокой теплопроводностью [136, 314]. Кроме того, значительное количество выделяющегося в процессе образования карбодиимида углекислого газа также должно вносить определенный вклад в увеличение теплопроводности системы, поскольку теплопроводность этого газа также выше, чем у  $n$ -пентана. Описанные изменения могли бы способствовать возникновению теплопроводности путем конвекции, что также должно увеличивать общую теплопроводность материала. К сожалению, в данном исследовании не анализировались возможные изменения морфологии ячеистой структуры при высокотемпературном нагреве. Несмотря на то, что существенных изменений геометрических размеров образцов не обнаружено, нельзя исключать возникновение изменений анизотропии структуры пены. Этот вопрос представляет особый интерес и будет изучен отдельно. Так или иначе, это

изменение также могло бы способствовать увеличению общей теплопроводности системы.

В таблице 34 представлена закономерность изменения массы изолированных и неизолированных образцов ПИР пенопластов.

Таблица 34 – Потеря массы анализируемых ПИР пенопластов

	Время прогрева, ч.					
	24	48	120	220	380	700
	Δm, %					
Изолированные образцы	3,05	3,37	4,39	4,99	5,21	5,54
Неизолированные образцы	4,22	4,64	5,85	7,17	7,52	7,63

Таким образом, теплопроводность полиуретан-полиизоциануратных пенопластов в значительной степени увеличивается, что обусловлено постепенной диффузией вспенивателя из ячеек пенопласта. Скорость потери массы, как и характер изменения показателя теплопроводности, увеличивается при переходе от изолированных образцов к неизолированным. Отметим, что конечная потеря массы превышает массу введенного в систему физического вспенивающего агента. В соответствии с вышесказанным, заключим, что помимо н-пентана из прогретого пенопласта также удаляется существенная часть углекислого газа, образовавшегося при взаимодействии изоцианата с водой полиэфирной композиции и влагой воздуха, а также, преимущественно, в результате активно протекающей на первых этапах прогрева реакции образования карбодиимида. Таким образом, образование диоксида углерода при образовании карбодиимидных связей и его удаление из системы путем диффузии является дополнительным фактором, влияющим на уменьшение массы анализируемых образцов при высокотемпературном нагреве. Вполне вероятно, что данный фактор также оказывает определенное влияние на уменьшение кажущейся плотности исследуемых материалов.

На основании полученных результатов заключим, что при длительном высокотемпературном прогреве полиуретан-полиизоциануратных пенопластов имеют место существенные изменения химического состава данных материалов. Главным образом данные изменения обусловлены термической деструкцией аллофанатных,

уретановых и мочевиновых групп, а также постепенным образованием уретидиона и поликарбодиимида, окислением простых эфиров до сложных эфиров. В то же время прочностные характеристики данных материалов изменяются лишь в малой степени, уменьшаясь спустя 700 часов прогрева на 9,6% в случае изолированных от воздушной среды пенопластов и увеличиваясь на 11,4% в случае неизолированных пен. По мере увеличения времени высокотемпературного прогрева отмечается увеличение количества открытых ячеек, существенное повышение показателя теплопроводности ПИР пенопластов, обусловленное постепенной потерей газа, содержащегося в изначально закрытоячеистой структуре пены; численные показатели данных характеристик увеличиваются при переходе от изолированных пен к неизолированным. [315]

### **3.5. Синтез и исследование свойств композиционных полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластов с применением малых количеств углеродных, силикатных и комбинированных наполнителей**

В соответствии с методиками, описанными в разделах 2.2, 2.12 была получена серия изоцианатных компонентов с введенными в них нанонаполнителями различной концентрации. Физико-механические, теплофизические и морфологические характеристики исследуемых образцов определялись при помощи методик, описанных в разделах 2.8, 2.9, 2.11, 2.14-2.18.

Как уже было отмечено в разделе 1.5, синтез композиционных пенопластов зачастую может быть обоснован попытками достичь как экономической, так и технологической выгоды. В настоящее время существенный интерес для получения подобных полимерных продуктов представляют наноразмерные наполнители, позволяющие значительно снизить количество вводимой в композицию, используемую для синтеза пен, твердой фазы. Введение в систему подобных добавок позволяет в значительной степени повлиять на однородность ячеистой структуры и достичь заданных эксплуатационных характеристик.

В рамках данной работы рассматривалось несколько видов двух типов наполнителей – органоглины (химически-модифицированные, Cloisite 30B, Cloisite 25A), углеродные нанотрубки (немодифицированные одностенные и многостенные,

карбокислированные многостенные нанотрубки, а также модифицированные метилдиэтаноломином и триэтаноломином) и их комбинации. Таким образом, появилась возможность проанализировать влияние различных как с точки зрения природы, так и модификации наполнителей на свойства конечных полиуретановых и полиуретан-полиизоциануратных пеноматериалов.

Известно, что качество конечной суспензии наполнителя в композиции, используемой впоследствии для синтеза пенопластов, напрямую зависит от времени ультразвуковой обработки [316, 328, 329]. При этом увеличение времени подобной обработки компонента влечет за собой постепенную деградацию структуры углеродных наноматериалов (в т.ч. нанотрубок) [180]. В связи с этим, с целью достичь лучшего возможного качества суспензии, было принято решение о диспергировании наполнителей в изоцианатном компоненте, обладающем меньшей вязкостью, чем любой из используемых в данной рецептуре полиэфир-полиолов. Определенные значения динамических вязкостей полученных суспензий представлены в таблицах 35-37. Впоследствии полученные суспензии были проанализированы при помощи метода сканирующей электронной микроскопии. Так, установлено, что в результате осуществления обработки композиции ультразвуком агломераты частиц нанонаполнителей были диспергированы до заявленных стандартных размеров.

Таблица 35 – Зависимость динамической вязкости полиизоцианата от типа введенных углеродных нанотрубок

$\omega$ , % масс.	Тип наполнителя				
	ОУНТ	МУНТ	кМУНТ	МДЭОА МУНТ	ТЭОА МУНТ
	$\eta$ , мПа $\times$ с				
0,005	559,23	560,34	561,23	561,85	562,68
0,010	560,34	562,85	563,35	564,07	564,85
0,020	562,01	567,58	568,70	569,42	571,04
0,050	563,68	570,37	572,61	573,43	574,88
0,100	568,25	574,38	579,50	581,51	585,02

Так, отмечается постепенное изменение реологических свойств суспензий, проявляющееся в увеличении показателя динамической вязкости изоцианатного

компонента при введении в него рассматриваемых наполнителей углеродного, силикатного и комбинированного типа. Данный показатель закономерно возрастает при увеличении концентрации той или иной добавки во всех рассматриваемых случаях, при этом наиболее сильный рост количественного выражения данного параметра отмечается в случае химически-модифицированных наполнителей, способных к непосредственному взаимодействию со свободными изоцианатными группами компонента.

Таблица 36 – Зависимость динамической вязкости полиизоцианата от типа введенных органоглин

ω, % масс.	Тип наполнителя	
	Cloisite 30B	Cloisite 25A
	η, мПа×с	
0,05	585,35	585,52
0,10	607,69	603,34
0,20	618,66	612,76
0,50	647,79	640,88
1,00	679,82	674,08

Таблица 37 – Зависимость динамической вязкости полиизоцианата от содержания комбинированного наполнителя

ω, %		η, мПа×с
ТЭОА МУНТ	Cloisite 30B	
0,05	0,10	615,54
0,05	0,20	631,19
0,05	0,50	658,32
0,02	0,20	624,51
0,10	0,20	640,38

Впоследствии полученные суспензии заданной концентрации рассматриваемых наполнителей в полиизоцианате использовались для синтеза полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых композиционных пенопластов.

Отметим, что введение функционализированных добавок несколько изменяло параметры системы, замедляя так называемое “время гелеобразования” на 1-2с. (в случае кМУНТ, МДЭОА МУНТ, ТЭОА МУНТ, взятых в концентрации 0.01 и 0.02 % масс., а также органоглин в концентрациях 0.05 и 0.1% масс.) и 2-3с. (в случае использования данных добавок в больших концентрациях) [330]. Данные изменения технологических параметров системы являются следствием явного эффекта, оказываемого анализируемыми наполнителями на процесс пенообразования.

В таблицах 38 и 39 приводится перечень определенных физико-механических, теплофизических и морфологических характеристик полученных композиционных пен.

В качестве комбинированного наполнителя рассматривалась исключительно смесь функционализированных триэтаноламином многостенных углеродных нанотрубок с органоглиной Cloisite 30B, взятых в различных соотношениях, поскольку именно при индивидуальном использовании данных добавок был выявлен наибольший положительный эффект, оказываемый добавками на различные эксплуатационные характеристики пенопластов.

Ввиду большого объема отраженных в таблицах 38 и 39 показателей, далее с целью упрощения восприятия полученных данных будут рассматриваться лишь отдельные выявленные тренды изменения и взаимосвязи тех или иных параметров полиуретановых и полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. Сопоставление совокупных результатов всех серий проведенных экспериментов предлагается осуществлять исключительно в рамках анализа данных таблиц.

На рисунке 65 в качестве примера представлена зависимость изменения кажущейся плотности полиуретанового композиционного пенопласта от концентрации модифицированных триэтаноламином многостенных углеродных нанотрубок.

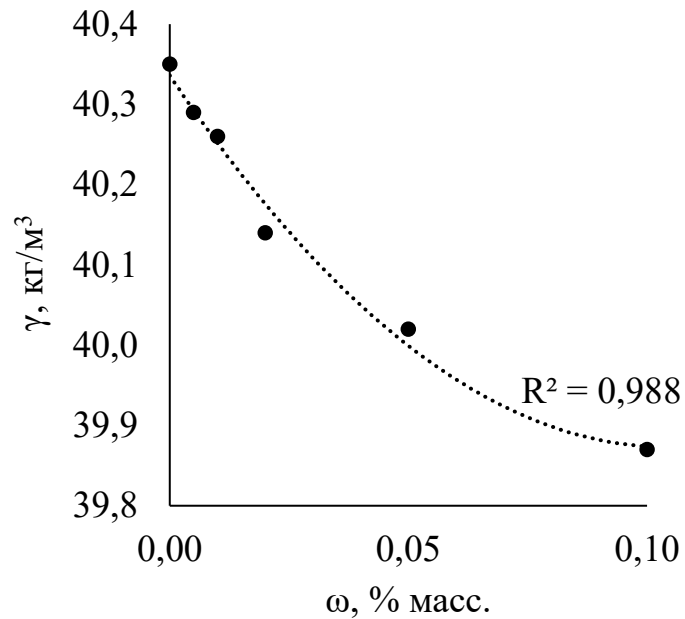


Рисунок 67 – Зависимость кажущейся плотности полиуретанового композиционного пенопласта от содержания ТЭОА МУНТ

Таким образом, отмечается незначительное снижение кажущейся плотности синтезированных полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластов в результате введения рассматриваемых добавок [331]. Аналогичные результаты, подтверждающие снижение плотности пенопластов с введением в них малых количеств углеродного наполнителя, были получены Пихуровым [317]. Отметим, что доказанное снижение кажущейся плотности полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых композиционных пенопластов можно объяснить армирующим воздействием наполнителей на формирующиеся тяжи и грани трехмерной полимерной сети [318, 332].

На рисунках 68 и 69 представлены зависимости относительных прочности на сжатие и модуля Юнга полученных полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых композиционных пенопластов от содержания ТЭОА МУНТ.

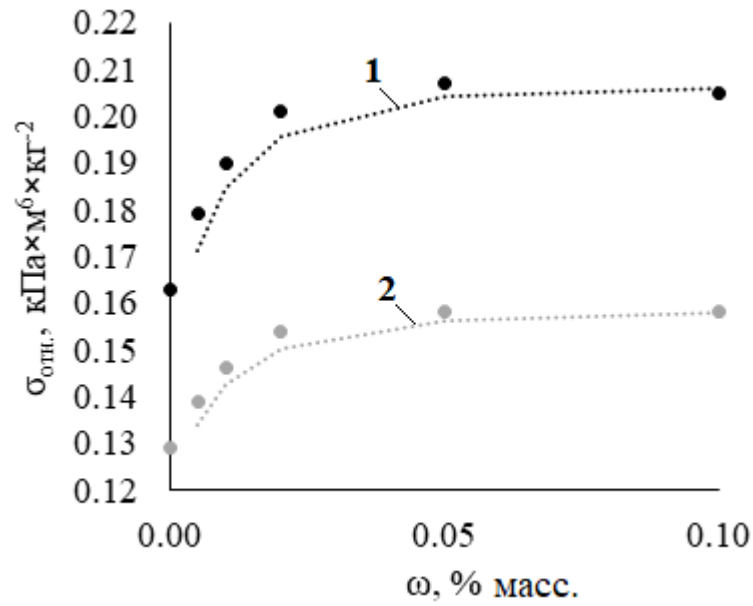


Рисунок 68 – Зависимость относительной прочности на сжатие композиционных пенопластов от содержания ТЭОА МУНТ

1 – ПИР пенопласт, 2 – ПУР пенопласт

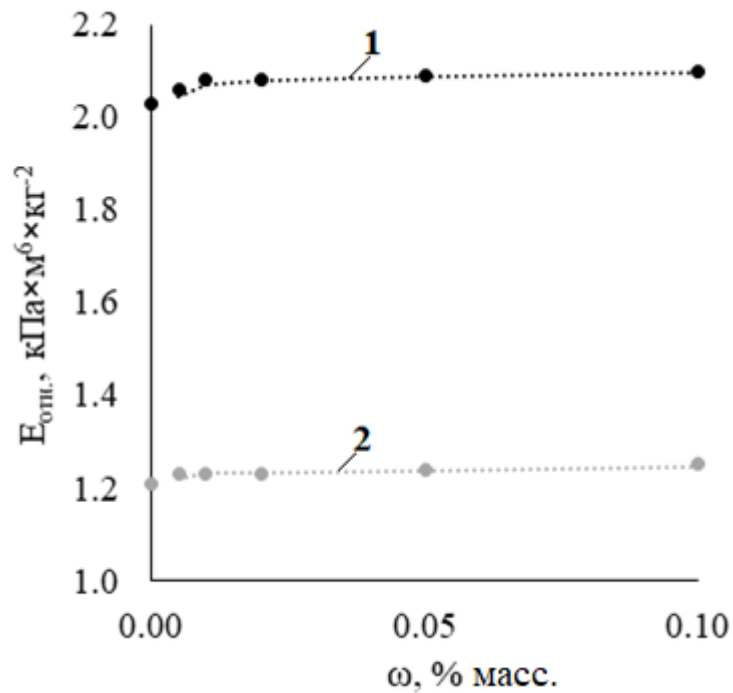


Рисунок 69 – Зависимость относительного модуля Юнга композиционных пенопластов от содержания ТЭОА МУНТ

1 – ПИР пенопласт, 2 – ПУР пенопласт

Таблица 38 – Физико-механические, теплофизические и морфологические характеристики анализируемых ПУР пен

$\omega$ , % масс.	$\gamma$ , кг×м <sup>-3</sup>	$\sigma$ , кПа	$\sigma_{отн.}$ , кПа×м <sup>6</sup> ×кг <sup>-2</sup>	E, кПа	$E_{отн.}$ , кПа×м <sup>6</sup> ×кг <sup>-2</sup>	$\bar{\Phi}$ , мкм	$A_{y/x}$ , у.е.	$N_f$ , шт.×см <sup>-3</sup> ×10 <sup>3</sup>	$\lambda$ , мВт×м <sup>-1</sup> ×К <sup>-1</sup>	ОЯ, %
(стандарт)	40,35	209,71	0,129	1974,10	1,21	568,32	1,12	5,58	26,41	5,62
ОУНТ										
0,005	40,31	213,00	0,131	1994,83	1,23	556,95	1,09	8,48	25,87	5,73
0,010	40,24	216,76	0,134	1987,33	1,23	539,90	1,05	11,49	25,66	5,77
0,020	40,27	218,37	0,135	1997,99	1,23	522,29	1,06	16,80	25,60	5,84
0,050	40,16	220,43	0,137	1991,67	1,23	503,25	1,03	20,81	25,54	5,87
0,100	40,08	219,19	0,136	1988,83	1,24	514,90	0,95	18,92	25,57	5,98
МУНТ										
0,005	40,36	214,87	0,132	1994,04	1,22	551,27	1,07	9,10	25,81	5,74
0,010	40,28	218,90	0,135	1979,63	1,22	534,22	1,06	11,38	25,59	5,77
0,020	40,24	223,53	0,138	1982,59	1,22	517,17	1,08	17,19	25,51	5,84
0,050	40,13	226,84	0,141	1981,40	1,23	500,12	1,04	20,37	25,42	5,88
0,100	40,10	224,73	0,140	1992,66	1,24	511,49	0,94	18,58	25,48	5,95
кМУНТ										
0,005	40,32	218,80	0,135	1978,05	1,22	539,90	1,10	11,12	25,65	5,73
0,010	40,24	225,35	0,139	2007,26	1,24	505,80	1,04	14,06	25,48	5,77
0,020	40,17	234,58	0,145	1998,58	1,24	466,02	1,06	26,84	25,29	5,83
0,050	40,09	239,95	0,149	1979,63	1,23	448,97	1,05	37,50	25,19	5,88
0,100	40,01	238,21	0,149	1986,14	1,24	477,39	0,96	35,88	25,25	5,96
МДЭОА МУНТ										
0,005	40,25	221,06	0,136	1983,38	1,22	534,22	1,05	12,44	25,60	5,72
0,010	40,28	230,74	0,142	1992,26	1,23	494,44	1,03	16,81	25,43	5,77
0,020	40,18	240,06	0,149	2001,74	1,24	443,29	1,05	28,89	25,21	5,84
0,050	40,07	245,47	0,153	1994,83	1,24	420,56	1,04	40,23	25,13	5,88
0,100	40,05	244,58	0,152	1977,85	1,23	448,97	0,95	38,89	25,19	5,96

Таблица 38 – Физико-механические... характеристики анализируемых ПУР пен (продолжение)

$\omega$ , % масс.	$\gamma$ , кг×м <sup>-3</sup>	$\sigma$ , кПа	$\sigma_{отн.}$ , кПа×м <sup>6</sup> ×кг <sup>-2</sup>	E, кПа	$E_{отн.}$ , кПа×м <sup>6</sup> ×кг <sup>-2</sup>	$\bar{\Phi}$ , мкм	$A_{y/x}$ , у.е.	$N_f$ , шт.×см <sup>-3</sup> ×10 <sup>3</sup>	$\lambda$ , мВт×м <sup>-1</sup> ×К <sup>-1</sup>	ОЯ, %
ТЭОА МУНТ										
0,005	40,29	225,82	0,139	1988,91	1,23	539,90	1,06	13,78	25,53	5,72
0,010	40,26	237,01	0,146	1991,27	1,23	488,76	1,07	18,53	25,32	5,76
0,020	40,14	248,76	0,154	1979,23	1,23	426,24	1,04	31,42	25,11	5,83
0,050	40,02	253,77	0,158	1981,80	1,24	397,82	1,01	42,30	25,08	5,87
0,100	39,87	251,00	0,158	1979,43	1,25	431,92	0,94	36,56	25,12	5,96
Cloisite 30B										
0,050	40,15	229,51	0,142	1981,01	1,23	528,54	1,04	16,13	25,58	5,97
0,100	39,95	238,80	0,150	1990,68	1,25	500,12	1,00	20,26	25,34	6,01
0,200	39,81	246,51	0,156	1993,45	1,26	454,66	0,97	33,87	25,13	6,13
0,500	39,72	245,13	0,155	1979,59	1,25	471,71	0,92	30,79	25,13	6,24
1,000	39,49	242,05	0,155	1976,67	1,27	511,49	0,88	29,46	25,19	6,41
Cloisite 25A										
0,050	40,17	224,79	0,139	1983,54	1,23	539,90	1,06	15,23	25,61	6,01
0,100	40,02	231,46	0,145	1981,21	1,24	505,80	0,99	18,47	25,40	6,13
0,200	39,79	235,02	0,148	1981,60	1,25	471,71	0,98	32,48	25,22	6,18
0,500	39,71	234,58	0,149	1977,65	1,25	488,76	0,91	29,46	25,23	6,29
1,000	39,54	232,07	0,148	1992,46	1,27	522,85	0,86	27,44	25,27	6,52
ТЭОА МУНТ + Cloisite 30B										
0,05+0,10	39,89	255,97	0,161	1979,43	1,24	380,77	1,02	41,79	25,02	6,07
0,05+0,20	39,72	259,54	0,165	1983,58	1,26	322,52	1,05	44,92	24,79	6,24
0,05+0,50	39,65	257,92	0,164	2000,16	1,27	363,72	1,14	40,57	24,92	6,35
0,02+0,20	39,76	250,71	0,159	2013,78	1,27	409,19	1,08	43,41	24,83	6,21
0,10+0,20	39,66	253,64	0,161	1984,17	1,26	397,82	1,12	43,08	24,99	6,35

Таблица 39 – Физико-механические, теплофизические и морфологические характеристики анализируемых ПИР пен

$\omega$ , % масс.	$\gamma$ , кг $\times$ м <sup>-3</sup>	$\sigma$ , кПа	$\sigma_{отн.}$ , кПа $\times$ м <sup>6</sup> $\times$ кг <sup>-2</sup>	E, кПа	$E_{отн.}$ , кПа $\times$ м <sup>6</sup> $\times$ кг <sup>-2</sup>	$\bar{\Phi}$ , мкм	$A_{y/x}$ , у.е.	$N_f$ , шт. $\times$ см <sup>-3</sup> $\times$ 10 <sup>3</sup>	$\lambda$ , мВт $\times$ м <sup>-1</sup> $\times$ К <sup>-1</sup>	ОЯ, %
(стандарт)	40,43	266,09	0,163	3319,21	2,03	681,07	1,07	3,27	24,17	6,24
ОУНТ										
0,005	40,39	271,28	0,166	3328,17	2,04	665,68	1,04	5,07	24,11	6,29
0,010	40,32	277,19	0,171	3335,14	2,05	642,59	1,01	6,93	24,06	6,33
0,020	40,30	279,95	0,172	3363,02	2,07	618,73	1,02	10,22	23,96	6,47
0,050	40,27	282,96	0,175	3385,93	2,09	592,95	0,98	12,71	23,93	6,45
0,100	40,25	281,02	0,173	3336,14	2,06	608,73	0,91	11,53	23,94	6,59
МУНТ										
0,005	40,37	275,35	0,169	3349,75	2,06	657,98	1,03	5,45	24,09	6,37
0,010	40,31	282,53	0,174	3365,68	2,07	634,89	1,01	6,87	24,06	6,46
0,020	40,30	290,86	0,179	3354,06	2,07	611,81	1,03	10,46	23,95	6,48
0,050	40,26	296,80	0,183	3325,52	2,05	588,72	1,00	12,43	23,87	6,57
0,100	40,24	293,02	0,181	3344,10	2,07	604,11	0,90	11,32	23,86	6,62
кМУНТ										
0,005	40,34	279,58	0,172	3348,09	2,06	642,59	1,05	6,69	24,03	6,37
0,010	40,24	291,29	0,180	3327,84	2,05	596,41	1,03	8,52	23,97	6,41
0,020	40,16	306,16	0,190	3332,15	2,07	542,54	1,02	16,44	23,69	6,49
0,050	40,13	314,81	0,196	3328,17	2,07	519,45	1,01	23,04	23,31	6,48
0,100	40,07	311,99	0,194	3330,83	2,07	557,93	0,92	22,06	23,34	6,60
МДЭОА МУНТ										
0,005	40,32	285,01	0,175	3331,16	2,05	634,89	1,01	7,52	23,99	6,33
0,010	40,22	301,16	0,186	3331,82	2,06	581,02	0,98	10,22	23,85	6,42
0,020	40,13	316,70	0,197	3325,18	2,06	511,76	1,02	17,71	23,60	6,51
0,050	40,09	325,72	0,203	3350,08	2,08	480,97	0,99	24,73	23,10	6,48
0,100	40,00	324,26	0,203	3354,06	2,10	519,45	0,91	23,90	23,08	6,67

Таблица 39 – Физико-механические... характеристики анализируемых ПИР пен (продолжение)

$\omega$ , % масс.	$\gamma$ , кг×м <sup>-3</sup>	$\sigma$ , кПа	$\sigma_{отн.}$ , кПа×м <sup>6</sup> ×кг <sup>-2</sup>	E, кПа	$E_{отн.}$ , кПа×м <sup>6</sup> ×кг <sup>-2</sup>	$\bar{\Phi}$ , мкм	$A_{y/x}$ , у.е.	$N_f$ , шт.×см <sup>-3</sup> ×10 <sup>3</sup>	$\lambda$ , мВт×м <sup>-1</sup> ×К <sup>-1</sup>	ОЯ, %
ТЭОА МУНТ										
0,005	40,30	290,14	0,179	3341,45	2,06	642,59	1,02	8,35	23,97	6,34
0,010	40,20	306,88	0,190	3359,37	2,08	573,32	1,03	11,29	23,81	6,42
0,020	40,13	324,42	0,201	3348,75	2,08	488,67	1,00	19,27	23,49	6,47
0,050	40,04	331,92	0,207	3343,97	2,09	450,19	0,96	26,01	22,93	6,55
0,100	39,94	327,77	0,205	3352,73	2,10	496,36	0,91	24,32	22,94	6,64
Cloisite 30B										
0,050	39,92	295,49	0,185	3328,50	2,09	627,20	1,02	9,78	23,38	6,59
0,100	39,83	309,30	0,195	3333,48	2,10	588,72	0,95	12,36	23,02	6,72
0,200	39,74	325,03	0,206	3331,49	2,11	527,15	0,93	20,79	22,69	6,81
0,500	39,46	318,70	0,205	3350,41	2,15	550,24	0,88	18,89	22,69	6,94
1,000	39,18	316,05	0,206	3325,85	2,17	604,11	0,85	18,06	22,71	7,15
Cloisite 25A										
0,050	39,93	288,41	0,181	3374,97	2,12	642,59	1,03	9,25	23,41	6,65
0,100	39,81	298,31	0,188	3360,37	2,12	596,41	0,94	11,23	23,04	6,87
0,200	39,73	308,74	0,196	3328,50	2,11	550,24	0,93	19,93	22,71	6,86
0,500	39,42	302,11	0,194	3339,46	2,15	573,32	0,88	18,06	22,71	6,98
1,000	39,19	301,00	0,196	3334,81	2,17	619,50	0,82	16,82	22,73	7,29
ТЭОА МУНТ + Cloisite 30B										
0,05+0,10	40,43	336,18	0,206	3347,09	2,05	427,11	0,97	25,70	22,51	6,76
0,05+0,20	40,43	351,69	0,215	3351,74	2,05	348,21	1,01	27,63	22,46	6,89
0,05+0,50	39,60	329,53	0,210	3328,44	2,12	404,01	1,09	24,94	22,47	7,09
0,02+0,20	40,43	328,20	0,201	3323,52	2,03	465,58	1,03	26,72	22,50	6,86
0,10+0,20	40,43	332,64	0,204	3335,08	2,04	450,19	1,07	26,49	22,54	7,04

Таким образом, отмечается постепенное увеличение показателя прочности на сжатие полученных ПИР и ПУР пенопластов, имеющее место до достижения массовой концентрации добавки равной 0,05% масс., впоследствии численное выражение данной характеристики лишь несколько снижается [333]. В случае с модулем Юнга подобной закономерности не наблюдается: данная величина остается практически неизменной при введении рассматриваемых в рамках данной работы наполнителей, вне зависимости от их концентрации [334]. Данная закономерность была выявлена Gibson *и др.* [319], доказавшими, что модуль Юнга не изменяется в значительной степени даже при существенном уменьшении или увеличении среднего размера ячеек пенопласта (тренды изменения данного показателя будут описаны ниже). Показатель прочности на сжатие же напротив тесно связан с морфологией ячеистой структуры, увеличиваясь с ростом степени однородности пространственно-сшитой полимерной сети [160].

На рисунках 70 и 71 приводятся зависимости выявленных максимальных значений показателей относительной прочности на сжатие от типа и содержания наполнителя.

Как в случае полиуретановых, так и полиуретан-полиизоциануратных пенопластов прослеживается четкая закономерность роста прочностных характеристик пеноматериалов в зависимости от типа функционализации углеродных нанотрубок [335]. Таким образом, при переходе от нефункционализированных УНТ к функционализированным отмечается резкий скачок прочностных характеристик композиционных пенопластов. Также отметим рост данного показателя с увеличением доступных для химического взаимодействия с изоцианатом функциональных групп, локализованных на поверхности МУНТ [336]. Выявленное отличие между улучшением прочностных характеристик в случае кМУНТ и МУНТ, модифицированных метилдиэтаноломином (содержащих одинаковое количество способных к взаимодействию с изоцианатом функциональных групп), может объясняться как существенно возрастающей скоростью взаимодействия данных групп (относительная скорость взаимодействия изоцианатной и первичной гидроксильной группы в 2,5 раза выше, чем с карбоксильной [5]), так и наличием каталитического эффекта,

оказываемого третичным азотом метилдиэтанолamina [338]. Разница данного показателя в случае рассматриваемых химически-модифицированных органогилин также может объясняться присутствием на поверхности частиц Cloisite 30В гидроксильных групп. Наибольший эффект отмечается в случае использования комбинированного наполнителя [344], что обуславливает целесообразность совместного использования наполнителей углеродного и силикатного типов; подобные результаты также были получены авторами работ [214,237,258,260,261].

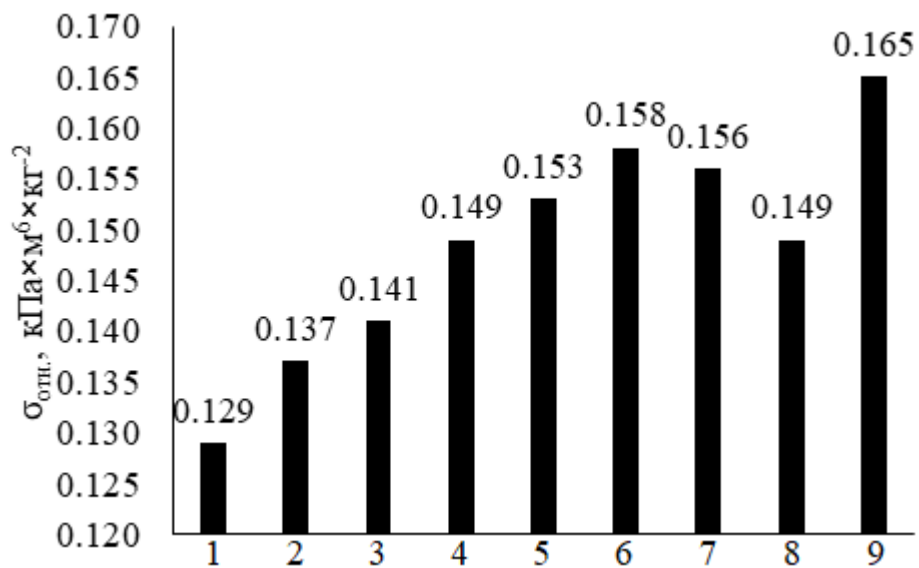


Рисунок 70 – Зависимость относительной прочности на сжатие ПУР пенопластов от типа и концентрации наполнителя

1 – пенопласт без наполнителя, 2 – 0.05% масс. ОУНТ, 3 – 0.05% масс. МУНТ, 4 – 0.05% масс. кМУНТ, 5 – 0.05% масс. МДЭОА МУНТ, 6 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ, 7 – 0.2% масс. Cloisite 30В, 8 – 0.5% масс. Cloisite 25А, 9 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ + 0.2% масс. Cloisite 30В

Как уже было описано выше, прочностные характеристики как полиуретановых, так и полиуретан-полиизоциануратных пенопластов в значительной степени зависят от морфологии ячеистой структуры материала [320, 337]. Морфологические характеристики анализировались при помощи метода сканирующей электронной микроскопии в соответствии с методиками, описанными в разделе 2.15. Отметим, что введение рассматриваемых добавок в существенной степени влияет на однородность структуры конечного полимера. Пример полученных микрофотографий некомпозиционных и композиционных (в качестве наполнителя использовалась смесь 0,05% масс. ТЭОА МУНТ и 0,2% масс. Cloisite 30В) ПИР и ПУР

пенопластов представлен на рисунке 72: исходные (ненаполненные) полиуретановые и полиуретан-полиизоциануратные пены представлены на фотографиях А и В, соответственно, на фотографиях Б и Г представлены микрофотографии образцов наноконпозиционных пеноматериалов.

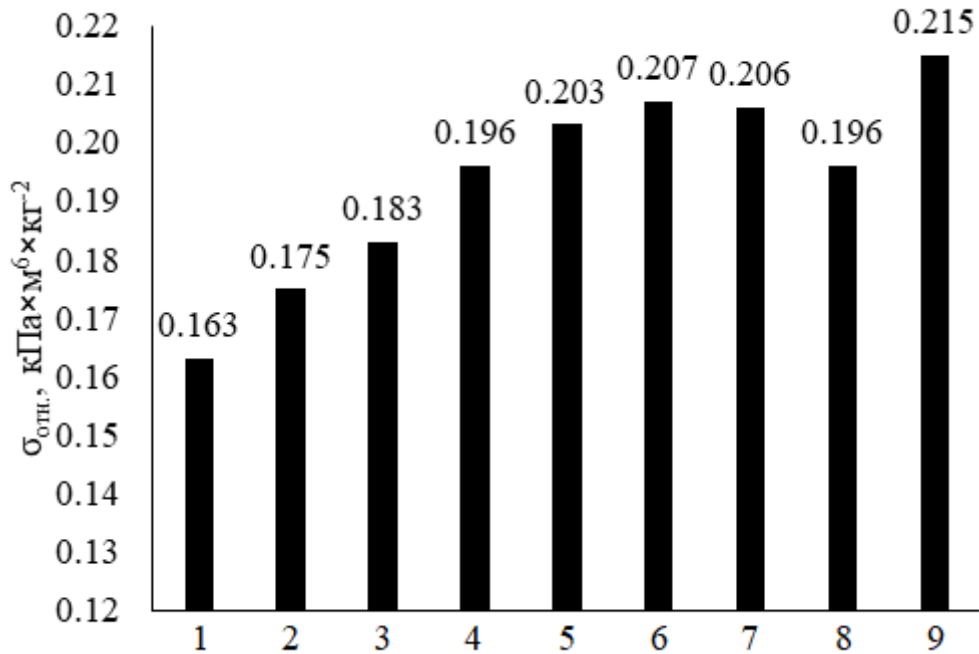


Рисунок 71 – Зависимость относительной прочности на сжатие ПИР пенопластов от типа и концентрации наполнителя

1 – пенопласт без наполнителя, 2 – 0.05% масс. ОУНТ, 3 – 0.05% масс. МУНТ, 4 – 0.05% масс. кМУНТ, 5 – 0.05% масс. МДЭОА МУНТ, 6 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ, 7 – 0.2% масс. Cloisite 30В, 8 – 0.2% масс. Cloisite 25А, 9 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ + 0.2% масс. Cloisite 30В

Тенденции изменения среднего размера ячеек, коэффициента анизотропии и плотности ячеек в синтезированных полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластах от содержания и типа введенного в композицию наполнителя представлены на рисунках 73-75.

Отметим, что введение наполнителя в существенной степени влияет как на средний размер ячеек, так и на их плотность, способствуя формированию наиболее близких по своему размеру пор [339]. Предполагается, что подобная модификация ячеистой структуры формирующегося пенопласта вносит существенный вклад в идентифицированный прирост функциональных характеристик материала (увеличение прочности на сжатие, снижение показателя теплопроводности).

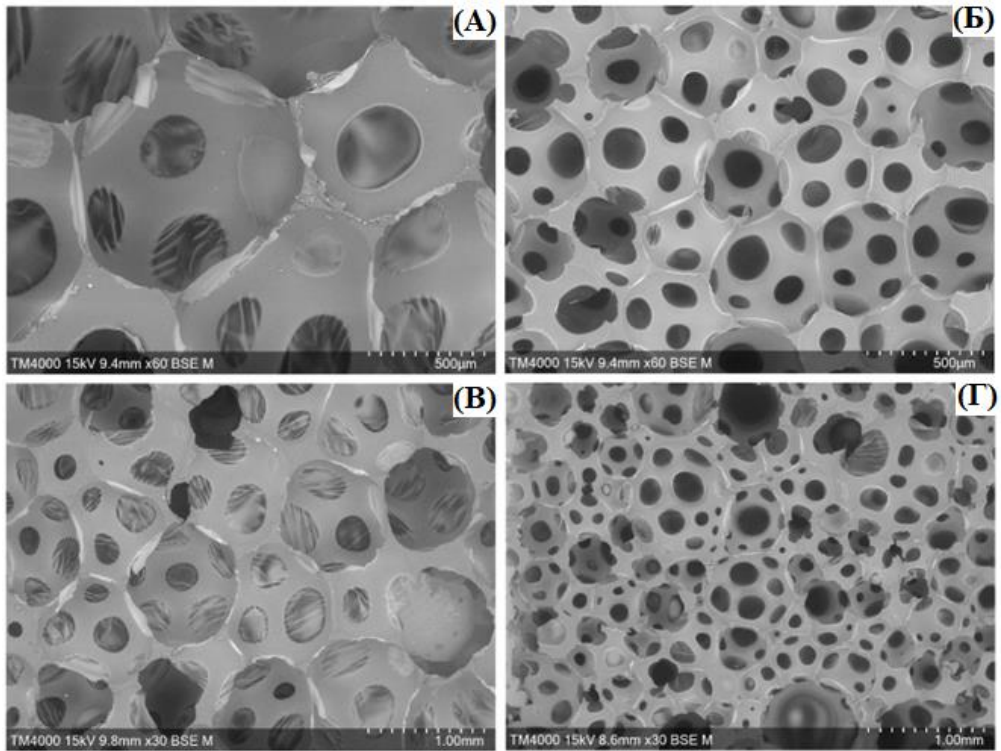


Рисунок 72 – Микрофотографии полученных пенопластов  
 А – ненаполненный ПУР пенопласт, Б – композиционный ПУР пенопласт,  
 В – ненаполненный ПИР пенопласт, Г – композиционный ПИР пенопласт

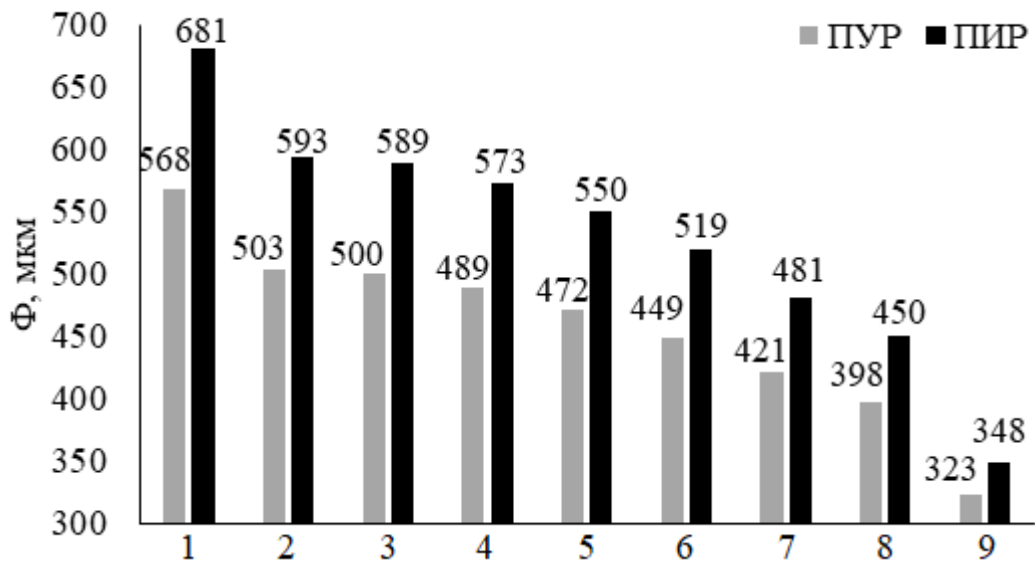


Рисунок 73 – Зависимость среднего размера ячеек ПУР и ПИР пенопластов от типа и содержания наполнителя

1 – пенопласт без наполнителя, 2 – 0.05% масс. ОУНТ, 3 – 0.05% масс. МУНТ,  
 4 – 0.2% масс. Cloisite 25A, 5 – 0.2% масс. Cloisite 30B, 6 – 0.05% масс. кМУНТ,  
 7 – 0.05% масс. МДЭОА МУНТ, 8 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ,  
 9 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ + 0.2% масс. Cloisite 30B

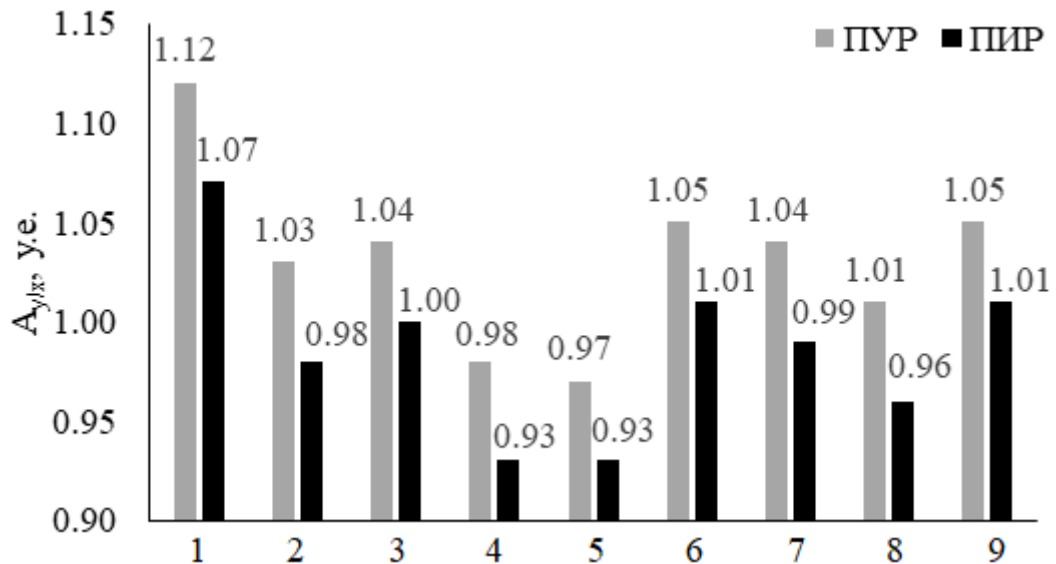


Рисунок 74 – Зависимость коэффициента анизотропии ПУР и ПИР пенопластов от типа и содержания наполнителя

1 – пенопласт без наполнителя, 2 – 0.05% масс. ОУНТ, 3 – 0.05% масс. МУНТ, 4 – 0.2% масс. Cloisite 25A, 5 – 0.2% масс. Cloisite 30B, 6 – 0.05% масс. кМУНТ, 7 – 0.05% масс. МДЭОА МУНТ, 8 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ, 9 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ + 0.2% масс. Cloisite 30B

Исходя из представленной на рисунке 74 и в таблицах 38 и 39 информации, не удалось выявить четкой зависимости коэффициента анизотропии полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластов от типа и концентрации введенных наполнителей. Тем не менее, известно, что введение подобных добавок может приводить к увеличению коэффициента анизотропии композиционных пеноматериалов [321], однако рост или снижение численного выражения данного показателя оказывает лишь малый эффект на эксплуатационные характеристики композиционных пенопластов, что было доказано Пихуровым в рамках работы [317].

Важно отметить, что в ряде работ, к примеру [226, 317], как следствие введения наполнителя в систему отмечается увеличение среднего размера ячеек. Судя по всему, данная тенденция связана с недостаточной степенью диспергирования твердой фазы при получении изначальных суспензий и высокой степенью агломерации частиц наполнителя.

Зависимость теплопроводности полученных ПИР и ПУР пенопластов от типа и содержания наполнителя представлена на рисунке 76.

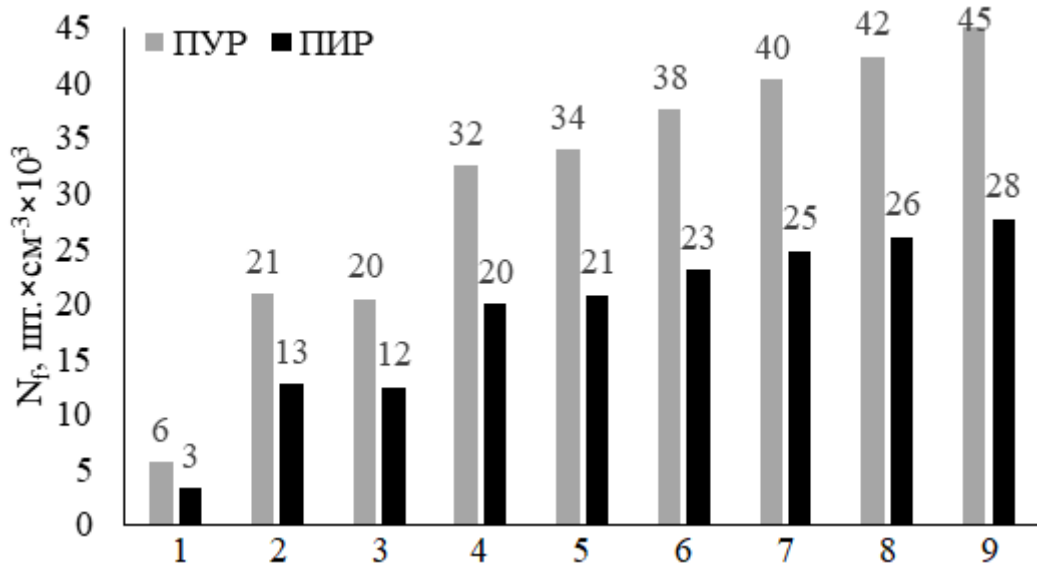


Рисунок 75 – Зависимость плотности ячеек ПУР и ПИР пенопластов от типа и содержания наполнителя

1 – пенопласт без наполнителя, 2 – 0.05% масс. ОУНТ, 3 – 0.05% масс. МУНТ, 4 – 0.2% масс. Cloisite 25A, 5 – 0.2% масс. Cloisite 30B, 6 – 0.05% масс. кМУНТ, 7 – 0.05% масс. МДЭОА МУНТ, 8 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ, 9 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ + 0.2% масс. Cloisite 30B

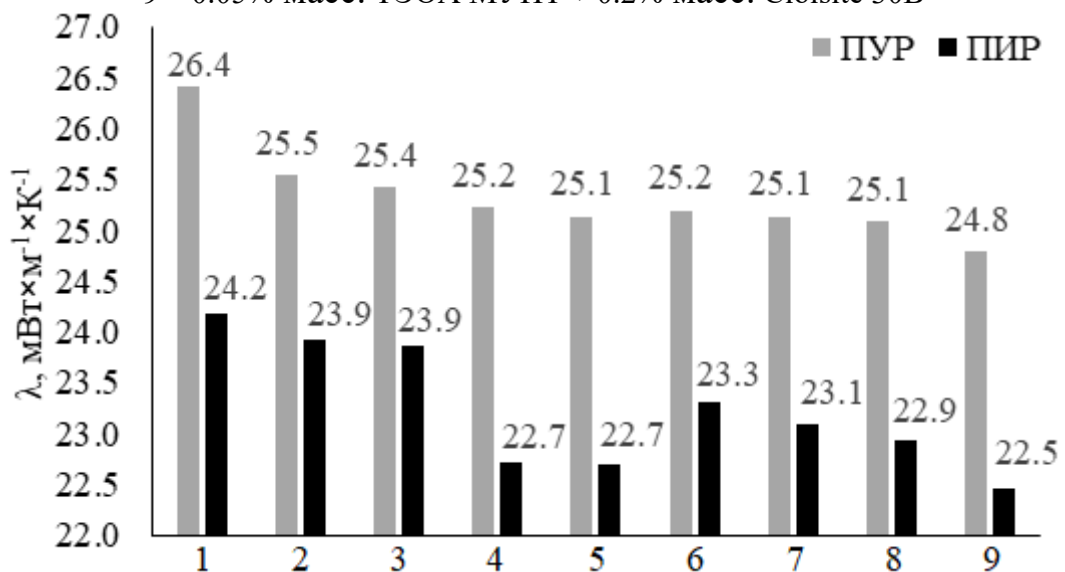


Рисунок 76 – Зависимость теплопроводности ПИР и ПУР пенопластов от типа и содержания наполнителей

1 – пенопласт без наполнителя, 2 – 0.05% масс. ОУНТ, 3 – 0.05% масс. МУНТ, 4 – 0.2% масс. Cloisite 25A, 5 – 0.2% масс. Cloisite 30B, 6 – 0.05% масс. кМУНТ, 7 – 0.05% масс. МДЭОА МУНТ, 8 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ, 9 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ + 0.2% масс. Cloisite 30B

Таким образом, при введении в композицию рассматриваемых наполнителей отмечается существенное снижение показателя теплопроводности анализируемых пенопластов [340, 341]. Наиболее существенное уменьшение численного выражения данной характеристики наблюдалось в случае полиуретан-

полиизоциануратных пенопластов, что может быть связано с лучшим распределением наполнителя в полимерной матрице. Подобный эффект весьма закономерен, поскольку в рамках данной работы наполнитель диспергировался непосредственно в изоцианатном компоненте, избыток которого имеет место при синтезе полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. Известно, что введение УНТ в композиции для получения полимерных материалов способствует увеличению их показателей теплопроводности, однако, в нашем случае наблюдался обратный эффект, вероятно, достигнутый за счет существенного снижения среднего размера ячеек пенопластов. Отметим, что при дальнейшем увеличении содержания УНТ следует ожидать соответствующее увеличение показателя теплопроводности.

В то же время, Espadas-Escalante *и др.* [221] отмечалось увеличение теплопроводности композиционных пенопластов, вероятно, связанное с недостаточной степенью гомогенности конечной суспензии, используемой для синтеза пеноматериалов.

Поскольку одной из важнейших характеристик полиуретан-полиизоциануратных пенопластов является относительно низкая горючесть, было оценено влияние вводимых в композицию наполнителей на стойкость конечных пеноматериалов. В соответствии с методикой, описанной в разделе 2.16, оценивалась степень повреждения по массе композиционных пенопластов при их горении. Среднее значение данного показателя в случае образцов, полученных без применения наполнителя, составило 57,03%. Данные представлены в таблицах 40-42.

Таблица 40 – Зависимость степени повреждения по массе ПИР пенопластов при их горении от типа введенных УНТ

$\omega$ , % масс.	Тип наполнителя				
	ОУНТ	МУНТ	кМУНТ	МДЭОА МУНТ	ТЭОА МУНТ
	$S_m$ , %				
0,005	56,81	56,77	56,35	56,17	56,05
0,010	55,98	54,46	53,41	53,69	53,28
0,020	55,24	53,04	52,39	52,14	52,02
0,050	54,82	52,33	50,78	50,23	49,95
0,100	55,07	52,94	51,27	50,94	50,77

Таблица 41 – Зависимость степени повреждения по массе ПИР пенопластов при их горении от типа введенных органических наполнителей

ω, % масс.	Тип наполнителя	
	Cloisite 30B	Cloisite 25A
	S <sub>m</sub> , %	
0,05	48,35	49,35
0,10	46,22	47,01
0,20	42,03	44,27
0,50	42,05	44,61
1,00	44,78	47,04

Таблица 42 – Зависимость степени повреждения по массе ПИР пенопластов при их горении от содержания комбинированного наполнителя

ω, % масс.		S <sub>m</sub> , %
ТЭОА МУНТ	Cloisite 30B	
0,05	0,10	42,23
0,05	0,20	38,20
0,05	0,50	40,05
0,02	0,20	39,32
0,10	0,20	39,67

Зависимость изменения степени повреждения по массе полученных композиционных ПИР пенопластов представлена на рисунке 77.

Исходя из представленных на рисунке 77 данных, горючесть анализируемых ПИР пенопластов существенно снижается при введении в композицию наполнителей [342, 343]. Максимальное снижение горючести было достигнуто в случае использования комбинированного наполнителя (0,05% масс. ТЭОА МУНТ + 0,2% масс. Cloisite 30B), степень повреждения по массе при горении в данном случае снизилась на 33,02% [344].

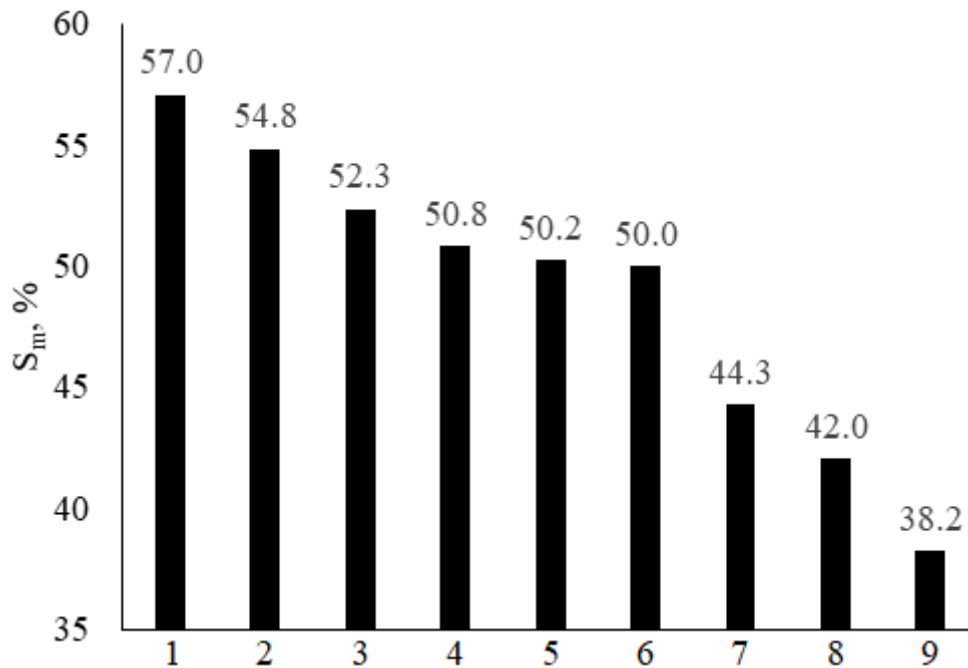


Рисунок 77 – Зависимость степени повреждения по массе ПИР пенопластов от типа и содержания наполнителя

1 – пенопласт без наполнителя, 2 – 0.05% масс. ОУНТ, 3 – 0.05% масс. МУНТ, 4 – 0.05% масс. кМУНТ, 5 – 0.05% масс. МДЭОА МУНТ, 6 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ, 7 – 0.2% масс., Cloisite 25A, 8 – 0.2% масс. Cloisite 30B, 9 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ + 0.2% масс. Cloisite 30B

Зависимость содержания открытых ячеек в полиуретановых и полиуретан-полиизоциануратных пенопластах от типа и содержания наполнителя представлена на рисунке 78.

Так, количество открытых ячеек в анализируемых композиционных пенопластах закономерно увеличивается с ростом содержания частиц наполнителя. Тем не менее, отмечается крайне низкое влияние данного параметра на прочие рассматриваемые и описанные выше свойства полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пен. Ожидается, что подобное увеличение содержания открытых ячеек в первую очередь негативно скажется на теплопроводности синтезированных пенопластов, однако, исходя из изложенной выше информации (рисунок 76 и таблицы 38 и 39), теплоизоляционные характеристики полученных пен лишь увеличиваются, что позволяет сделать заключение о крайне малой степени влияния столь небольшого количества открывшихся ячеек на прочие свойства анализируемых пеноматериалов.

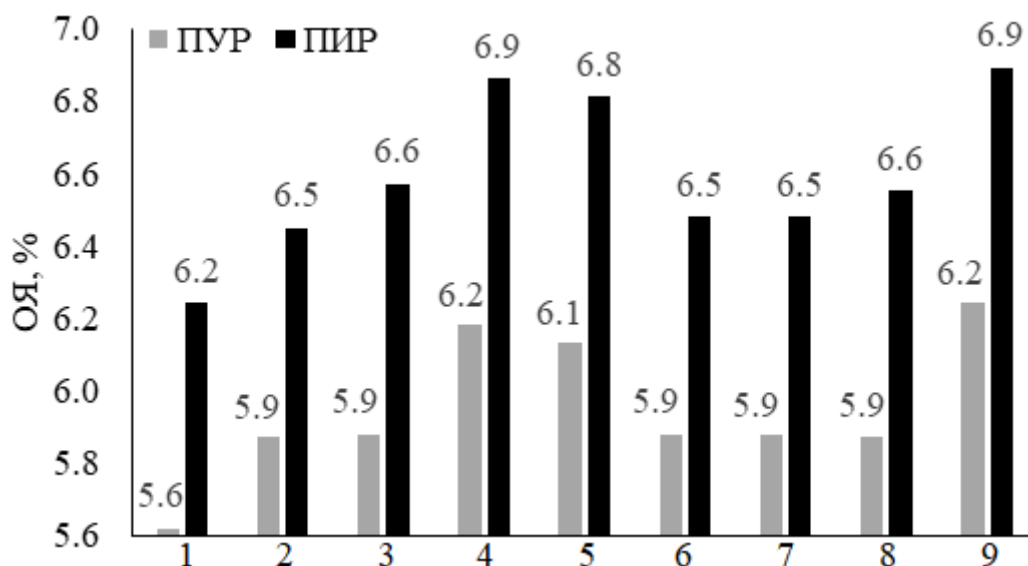


Рисунок 78 – Зависимость содержания открытых ячеек в ПИР и ПУР пенопластах от типа и содержания наполнителя

1 – пенопласт без наполнителя, 2 – 0.05% масс. ОУНТ, 3 – 0.05% масс. МУНТ, 4 – 0.2% масс. Cloisite 25A, 5 – 0.2% масс. Cloisite 30B, 6 – 0.05% масс. кМУНТ, 7 – 0.05% масс. МДЭОА МУНТ, 8 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ, 9 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ + 0.2% масс. Cloisite 30B

Таким образом, закончив обзор индивидуальных выявленных закономерностей физико-механических, теплофизических и морфологических характеристик полученных пенопластов, рассмотрим взаимосвязи отмеченного выше уменьшения среднего размера ячеек пенопластов с возрастанием прочностных и теплоизоляционных характеристик анализируемых материалов.

На рисунке 79 представлена зависимость отношения относительной прочности пенопластов на сжатие к среднему размеру ячеек от типа и содержания наполнителя. Далее, на рисунках 80 и 81 приводятся зависимости относительной прочности на сжатие и теплопроводности пеноматериалов от среднего размера ячеек (для построения зависимостей использованы численные значения описанных выше показателей в случае перечисленных на рисунке 79 наполнителей и их концентраций).

Исходя из представленной на рисунках 79-81 информации, относительная прочность на сжатие и теплопроводность рассматриваемых пенопластов напрямую зависят от среднего размера ячеек. Отметим, что прочность существенно возрастает с уменьшением среднего размера ячеек, а показатель теплопроводности уменьшается. Таким образом, заключим, что с целью улучшения прочностных и

теплоизоляционных характеристик пенопластов крайне целесообразен синтез пен с наилучшей морфологией ячеистой структуры, в том числе с наиболее низким средним размером ячеек.

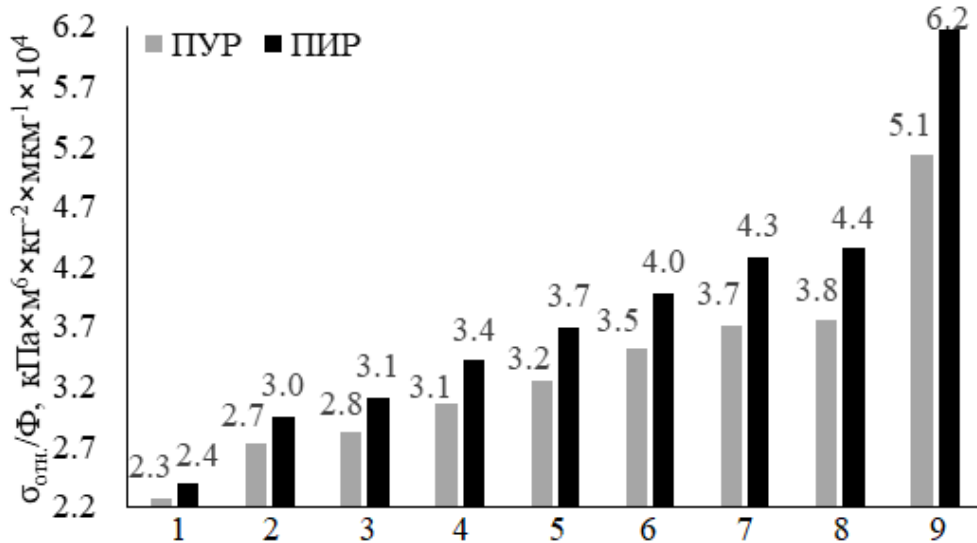


Рисунок 79 – Зависимость отношения относительной прочности ПИР и ПУР пенопластов на сжатие к среднему размеру ячеек от типа и содержания наполнителя

1 – пенопласт без наполнителя, 2 – 0.05% масс. ОУНТ, 3 – 0.05% масс. МУНТ, 4 – 0.2% масс. Cloisite 25A, 5 – 0.2% масс. Cloisite 30B, 6 – 0.05% масс. кМУНТ, 7 – 0.05% масс. МДЭОА МУНТ, 8 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ, 9 – 0.05% масс. ТЭОА МУНТ + 0.2% масс. Cloisite 30B

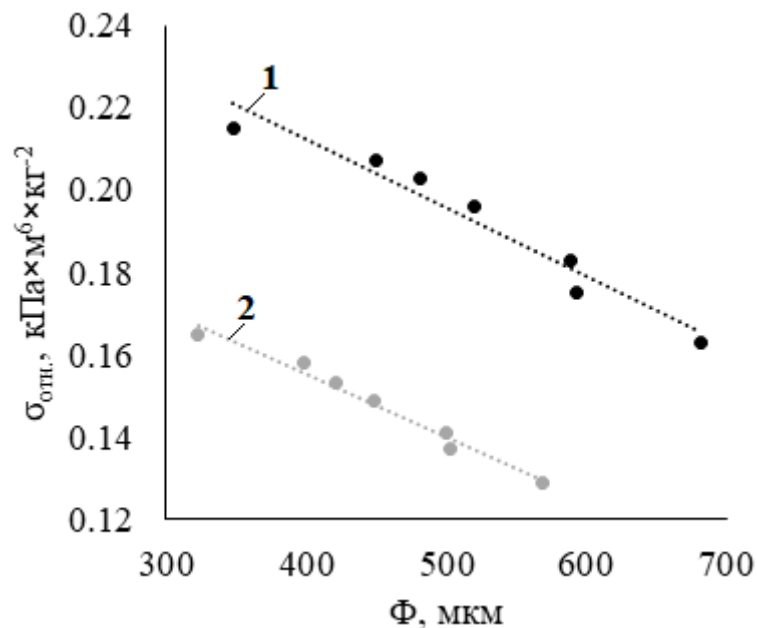


Рисунок 80 – Зависимость относительной прочности на сжатие ПИР и ПУР пенопластов от среднего размера ячеек

1 – ПИР пенопласт, 2 – ПУР пенопласт

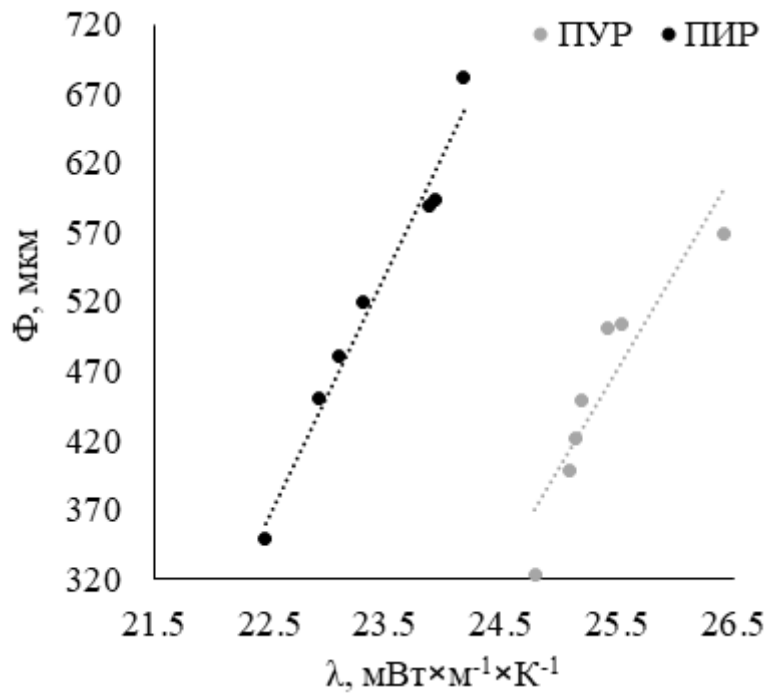


Рисунок 81 – Зависимость теплопроводности ПИР и ПУР пенопластов от среднего размера ячеек

1 – ПИР пенопласт, 2 – ПУР пенопласт

С целью идентификации возможных дополнительных причин подобных положительных изменений физико-механических и иных характеристик синтезированных композиционных пенопластов, спустя 10 минут после смешения компонентов выборочно были записаны ИК-спектры ряда полученных полиуретан-полиизоциануратных пен. ИК-спектры записывались в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.3. Интегральные интенсивности аналитических полос оценивались при помощи описанных выше методик; данные представлены в таблице 43.

Отметим прослеживающуюся тенденцию постепенного снижения относительной интегральной интенсивности полосы, характерной для изоцианатной группы, и рост интенсивности полосы, характерной для изоциануратной группой. Судя по всему, влияние, оказываемое наполнителем на физику процесса вспенивания, позволяющее отсрочить “время гелеобразования” на несколько секунд, способствует увеличению конверсии изоцианата в изоцианурат за счет краткосрочного пролонгирования этапа формирования пространственно-сшитой полимерной сетки.

Таблица 43 – Интегральные интенсивности аналитических полос спектров композиционных ПИР пенопластов

	$\omega$ , % масс.	$A_{1600}$	$A_{2270}$	$A_{1410}$	$A_{2270}/A_{1600}$	$A_{1410}/A_{1600}$
Стандарт	-	0,32	2,78	1,67	8,69	5,23
МУНТ	0,005	0,33	2,86	1,73	8,68	5,23
	0,010	0,30	2,60	1,57	8,68	5,23
	0,020	0,35	3,03	1,83	8,67	5,24
	0,050	0,32	2,77	1,68	8,67	5,24
	0,100	0,29	2,51	1,52	8,67	5,24
кМУНТ	0,005	0,34	2,95	1,78	8,68	5,23
	0,010	0,34	2,94	1,78	8,66	5,24
	0,020	0,30	2,59	1,57	8,64	5,24
	0,050	0,32	2,74	1,69	8,56	5,27
	0,100	0,29	2,48	1,53	8,56	5,27
ТЭОА МУНТ	0,005	0,34	2,95	1,78	8,68	5,24
	0,010	0,33	2,84	1,73	8,61	5,25
	0,020	0,32	2,74	1,69	8,55	5,27
	0,050	0,34	2,90	1,79	8,52	5,27
	0,100	0,31	2,64	1,63	8,51	5,27
Cloisite 30B	0,050	0,32	2,77	1,68	8,67	5,24
	0,100	0,34	2,94	1,79	8,64	5,25
	0,200	0,33	2,83	1,74	8,57	5,26
	0,500	0,28	2,40	1,47	8,57	5,26
	1,000	0,3	2,57	1,58	8,56	5,27
ТЭОА МУНТ + Cloisite 30B	0,05+0,1	0,31	2,63	1,64	8,49	5,28
	0,05+0,2	0,33	2,78	1,75	8,42	5,30
	0,05+0,5	0,29	2,42	1,55	8,35	5,34
	0,02+0,2	0,32	2,70	1,69	8,45	5,29
	0,10+0,2	0,32	2,68	1,71	8,38	5,33

В связи с тем, что углеродные нанотрубки способны в существенной степени влиять не только на физические свойства полимерных материалов, но и на их химическую стойкость [322], было принято решение исследовать изменения химической стойкости полученных композитов в агрессивных средах в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.17.

В таблице 44 представлены прочностные характеристики ПИР пенопластов, выдержанных в растворах кислоты и щелочи. На рисунках 82 и 83 представлены

графические зависимости изменения относительной прочности на сжатие ПИР пенопластов от времени выдержки материалов в щелочной и кислой среде.

Таким образом, отмечается постепенное снижение прочностных характеристик ПИР пенопластов при выдержке образцов в кислой среде (растворе HCl, 3 моль/л) и увеличение прочности при выдержке в щелочной среде (растворе KOH, 3 моль/л) [345]. Введение нанотрубок в композиции, используемые для синтеза анализируемых пенопластов, способствует увеличению приращения прочностных характеристик пенопластов при выдержке последних в растворе гидроксида калия (3 моль/л) и предотвращению снижения данных характеристик при выдержке пен в растворе соляной кислоты (3 моль/л) [345]. Отметим, что существенной разницы в изменении показателя прочности на сжатие ПИР пен от типа химической модификации поверхности МУНТ выявлено не было. Выдерживание пенопластов в растворах кислоты и щелочи, вероятно, способствовало дополнительной функционализации поверхности содержащихся в материале нанотрубок [323]. Образовавшиеся на поверхности УНТ гидроксильные группы в определенной степени взаимодействовали с изначально свободным остаточным изоцианатом, замедляя процесс деградации прочностных характеристик пенопластов.

Изменение относительной прочности на сжатие пенопластов спустя 6 часов выдержки в растворах щелочи и кислоты в зависимости от типа использованного наполнителя представлено в таблице 45.

На основании вышеизложенного, заключим, что влияние углеродных нанотрубок на химическую стойкость полиуретан-полиизоциануратных пен практически не зависит от химической модификации поверхности МУНТ; стойкость к гидролизу в агрессивных средах возрастает с увеличением массовой доли УНТ в составе композиционного пенопласта.

Отметим, что установленное приращение ряда физико-механических характеристик полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластов в результате введения в их рецептуры малых добавок УНТ многократно уступает приросту, выявляемому в случае полиуретановых эластомеров, что было изучено ранее в рамках работ [324, 325]. Судя по всему, подобный эффект возникает ввиду

очевидной разницы в строении полимерной матрицы, претерпевающей существенные изменения в ходе процесса реактивного хаотичного вспенивания.

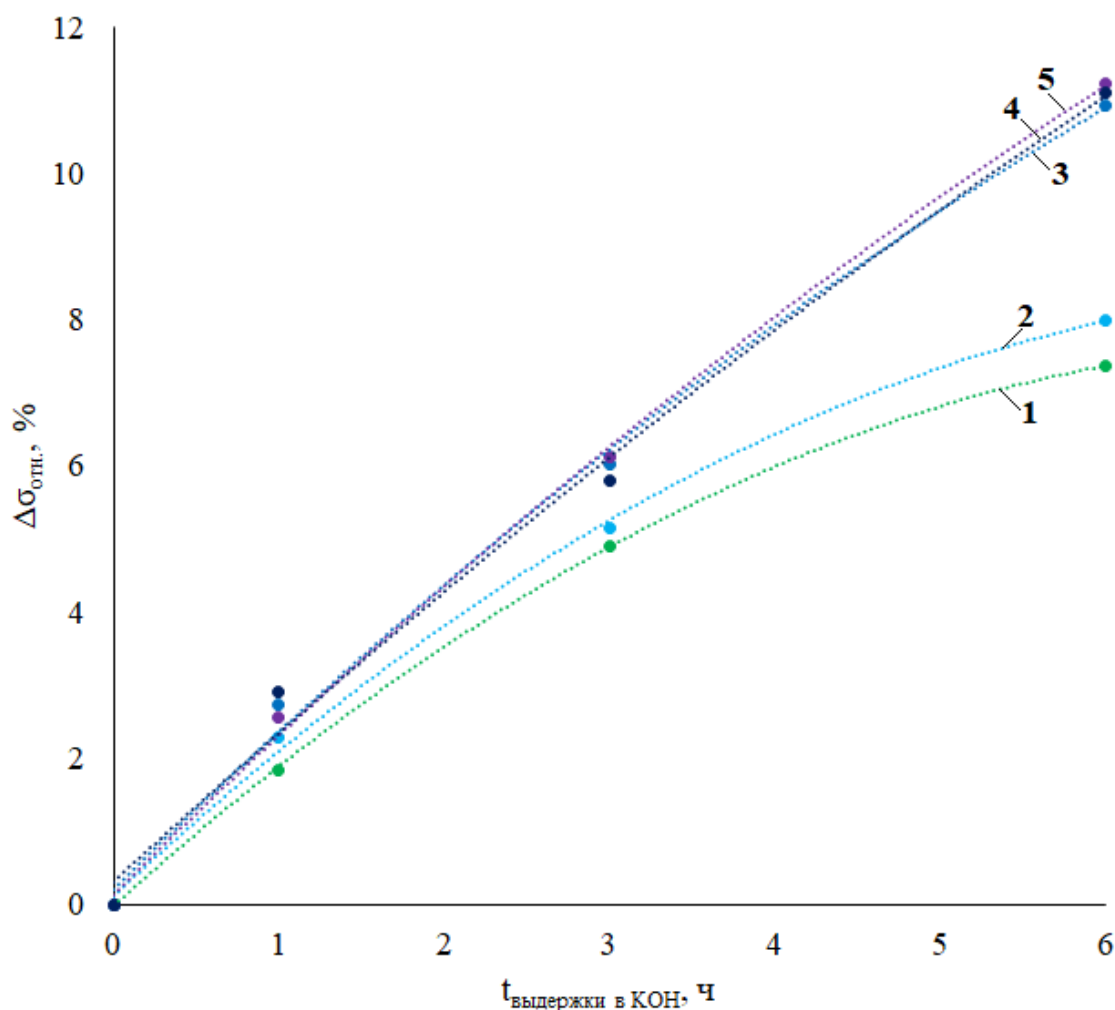


Рисунок 82 – Зависимость изменения относительной прочности на сжатие ПИР пенопластов от времени выдержки образцов в щелочной среде  
1 – без наполнителя, 2 – ОУНТ, 3 – МУНТ, 4 – кМУНТ, 5 – ТЭОА МУНТ, содержание наполнителя 0.05% масс.

Таким образом, при использовании широкого перечня углеродных (ОУНТ, МУНТ, кМУНТ, МДЭОА МУНТ, ТЭОА МУНТ), силикатных (Cloisite 30В, Cloisite 25А) и комбинированных (ТЭОА МУНТ+Cloisite 30В) наполнителей было получено две серии полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых композиционных пенопластов. Изучены основные физико-механические, теплофизические и морфологические характеристики синтезированных пеноматериалов. Введение углеродных нанотрубок в рецептуры, используемые для синтеза полиуретан-

полиизоциануратных пенопластов, способствует увеличению химической стойкости конечных материалов в агрессивных средах. Отметим, что улучшение химической стойкости материалов может нести как положительный, так и отрицательный характер, улучшая эксплуатационные характеристики материала за счет расширения диапазона его возможных конечных применений, при этом затрудняя переработку данных пенопластов после окончания срока их использования.

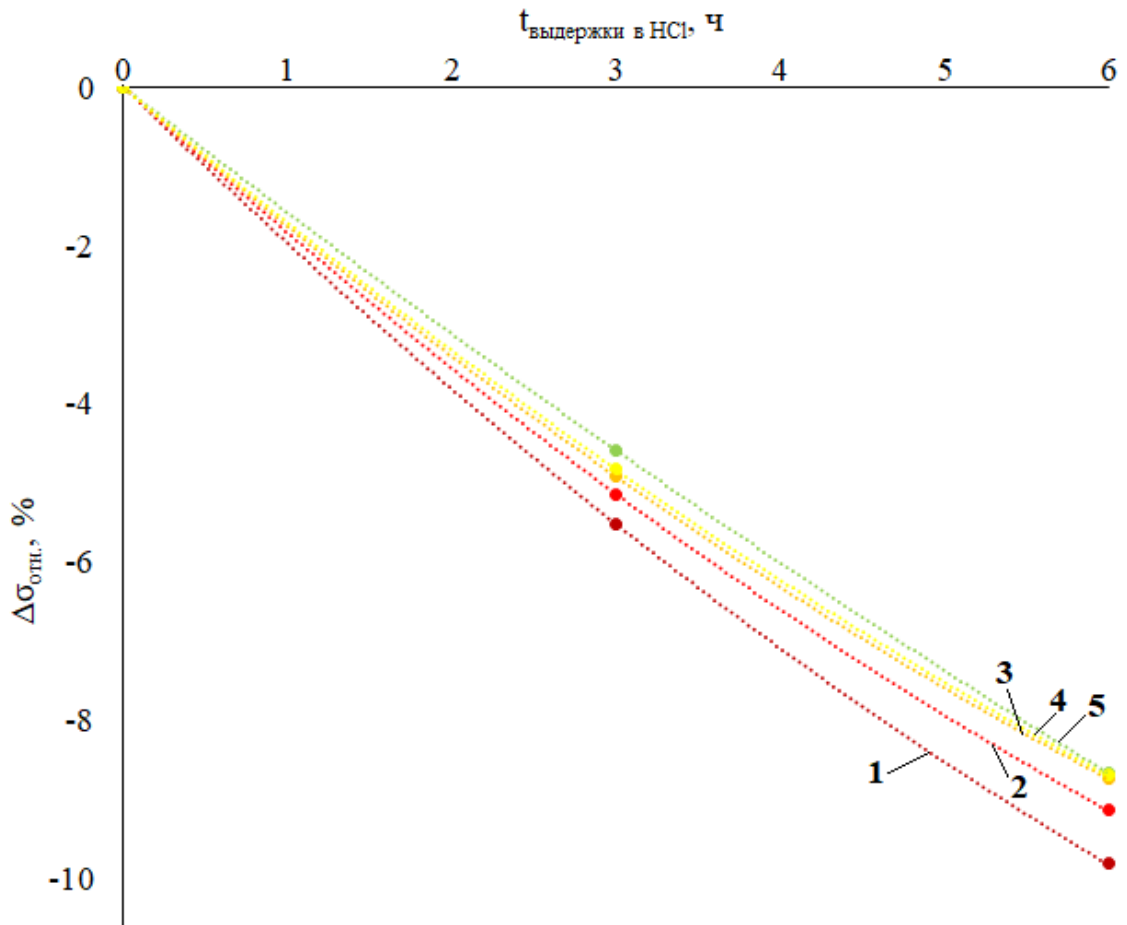


Рисунок 83 – Зависимость изменения относительной прочности на сжатие ПИР пенопластов от времени выдержки образцов в кислой среде  
1 – без наполнителя, 2 – ОУНТ, 3 – МУНТ, 4 – кМУНТ, 5 – ТЭОА МУНТ,  
содержание наполнителя 0.05% масс.

Таблица 44 – Относительная прочность на сжатие композиционных ПИР пен

	$\omega$ , % масс.	$t_{\text{выдержки}}$ , Ч	Выдержка в КОН	Выдержка в HCl	
			$\sigma_{\text{отн.}}$ , кПа $\times$ м <sup>6</sup> $\times$ кг <sup>-2</sup>	$\sigma_{\text{отн.}}$ , кПа $\times$ м <sup>6</sup> $\times$ кг <sup>-2</sup>	
Стандарт	-	0,0	0,163	0,163	
		1,0	0,166	0,161	
		3,0	0,171	0,154	
		6,0	0,175	0,147	
ОУНТ	0,05	0,0	0,175	0,175	
		1,0	0,179	0,173	
		3,0	0,184	0,165	
		6,0	0,189	0,160	
МУНТ	0,01	0,0	0,174	0,174	
		3,0	0,183	0,165	
		6,0	0,187	0,157	
	0,05	0,0	0,183	0,183	
		1,0	0,188	0,182	
		3,0	0,194	0,174	
		6,0	0,203	0,167	
	0,10	0,0	0,181	0,181	
		3,0	0,198	0,175	
		6,0	0,208	0,168	
	кМУНТ	0,01	0,0	0,180	0,180
			3,0	0,189	0,170
6,0			0,194	0,163	
0,05		0,0	0,196	0,196	
		1,0	0,201	0,194	
		3,0	0,208	0,187	
		6,0	0,218	0,179	
0,10		0,0	0,194	0,194	
		3,0	0,212	0,187	
		6,0	0,224	0,181	
ТЭОА МУНТ		0,01	0,0	0,190	0,190
			3,0	0,200	0,179
	6,0		0,204	0,172	
	0,05	0,0	0,207	0,207	
		1,0	0,213	0,205	
		3,0	0,219	0,197	
		6,0	0,230	0,189	
	0,10	0,0	0,205	0,205	
		3,0	0,224	0,198	
		6,0	0,236	0,191	

Таблица 45 – Изменение относительной прочности на сжатие наполненных полиуретан-полиизоциануратных пен

Добавка	$\omega$ , % масс.	$\Delta\sigma_{\text{отн.}}$ , %	
		в р-ре КОН	в р-ре НСl
МУНТ	0,01	7,52	-9,53
	0,05	10,93	-8,74
	0,10	15,08	-6,92
кМУНТ	0,01	7,56	-9,48
	0,05	11,23	-8,67
	0,10	15,21	-6,95
ТЭОА МУНТ	0,01	7,51	-9,54
	0,05	11,10	-8,70
	0,10	15,13	-7,02

Наибольший прирост свойств был выявлен при введении в состав материала комбинированного наполнителя, полученного на основе ТЭОА-МУНТ (в количестве 0,05%) и глины Cloisite 30В (в количестве 0,2%). Данные представлены в таблице 46.

Таблица 46. Свойства полученных пенопластов.

Наполнитель	$\Phi$ , мкм	$\gamma$ , кг $\times$ м <sup>-3</sup>	$\sigma$ , кПа	КИ, %	$S_m$ , %	ТР, °С	$\lambda$ , мВт $\times$ м <sup>-1</sup> $\times$ К <sup>-1</sup>	ОЯ, %
-	681	40	266,1	24,7	57	189	24,1	6,2
0,05% ТЭОА-МУНТ	450	40	331,9	25,4	50	191	22,9	6,6
0,2% Cloisite 30В	527	40	325,0	26,9	42	192	22,7	6,8
0,05% ТЭОА-МУНТ + 0,2% Cloisite 30В*	348	40	351,7	27,2	38	195	22,5	6,9

\* далее обозначен НКПИР-1

Сопоставление свойств полученного композиционного пенопласта (НКПИР-1) и традиционно-используемых ПИР пен представлено в таблице 47. На основании представленных в таблице данных, по основным показателям разработанный материал превосходит известные аналоги.

Таблица 47. Сопоставление свойств полученного и традиционно-используемых ПИР пен.

Марка материала	$\gamma$ , кг×м <sup>-3</sup>	$\sigma$ , кПа	КИ, %	S <sub>m</sub> , %	ТР, °С	$\lambda$ , мВт×м <sup>-1</sup> ×К <sup>-1</sup>
<b>НКПИР-1</b>	<b>40</b>	<b>351,7</b>	<b>27,2</b>	<b>38</b>	<b>195</b>	<b>22,5</b>
Изолан А-715	42	274,2	25,9	43	193	23,1
Изолан А-705	34	148,5	23,8	54	179	22,8
Voracor CM 763	44	182,1	26,7	41	182	22,6
Voracor CM 725	45	217,9	26,9	40	186	22,7

Выявленные зависимости и разработанные подходы к анализу и модификации свойств ПИР пен представляют практический интерес. Разработанный композиционный ПИР пенопласт прошел апробирование и рассматривается к внедрению на производстве ООО «Дау Изолан».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны ИК-спектрометрические методики количественного определения остаточных изоцианатных, карбодиимидных, аллофанатных и изоциануратных групп в составе ПИР пенопластов, используя полосу поглощения валентных колебаний связи углерод-углерод в бензольном кольце ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ) в качестве внутреннего стандарта. Методики внедрены в эксплуатацию в условиях аналитической лаборатории ООО «Дау Изолан» (Акт о внедрении №91-25 от 19.12.25).

2. Выявлено, что ввиду высокой стерической затрудненности матрицы часть изоцианатных групп в ПИР пенопластах не переходит в изоцианурат и аккумулируется в форме аллофаната (12%) и карбодиимида (16%), а также небольшое количество данных групп сохраняется в непрореагировавшем состоянии (3%). Остаточные изоцианатные группы расходуются на образование изоцианурата и мочевины. С ростом изоцианатного индекса до 400% конверсия уретана в аллофанат повышается (с ~19 до ~76%), а конверсия изоцианата в изоцианурат за счет протекания вторичных процессов уменьшается (с ~52% до ~41%). Среди широкого ряда исследованных катализаторов выявлено, что наиболее эффективными, с точки зрения катализа процесса тримеризации, являются органические соли щелочных металлов и четвертичных аммониевых оснований.

3. Доказано увеличение конверсии изоцианата в изоцианурат в полиуретан-полиизоциануратных пенах при снижении функциональности полиола (с ~4,9 до ~2,1 ОН/моль) и повышении его эквивалентной молекулярной массы (с 190 до 792 г/моль экв.). Выявлено, что с увеличением концентрации изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата в исследуемых пределах, относительная прочность ПИР пенопластов возрастает на 19%.

4. Обнаружено, что длительный высокотемпературный прогрев (700 ч. при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) вызывает деструкцию аллофанатных и уретановых групп с образованием изоцианурата и поликарбодиимида. При этом показатель теплопроводности увеличился на ~29% ввиду диффузии н-пентана.

5. Установлено, что введение малых добавок УНТ и наноглин (0,05-0,25% масс.) приводит к армированию матрицы и снижению среднего размера ячеек

ПИР пен, что способствует повышению прочности, снижению теплопроводности и горючести материала. Использование комбинированного наполнителя (0,05% ТЭОА-МУНТ + 0,2% Cloisite 30B) позволило увеличить прочность материала НКПИР-1 на 32%, снизить показатель теплопроводности на 9% и потерю массы при горении с 57% до 38%. Показано, что введение УНТ способствует повышению химической стойкости пенопластов.

6. Полученные результаты были использованы при разработке новых промышленно выпускаемых композиций Изолан А-960 (Акт о внедрении №92-25 от 25.12.25), Изолан А-557 (Акт о внедрении №02-26 от 16.01.26), Изолан А-717 (Акт о внедрении №04-26 от 28.01.26) в ООО «Дау Изолан», которые используются для получения эффективных теплоизоляционных материалов.

**Перспективы исследования.** Выявленные зависимости и разработанные подходы к анализу и модификации свойств полиуретан-полиизоциануратных пенопластов представляют широкий интерес с точки зрения практической имплементации. Часть полученных результатов была использована при разработке новых композиций, что подтверждено актами о внедрении.

**Библиографический список**

1. Simon, D. Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability / D. Simon, A.M. Borreguero, A. de Lucas et al. // *Waste Management*. – 2018. – V.76. – P. 147-171. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.041>
2. Caraculacu, A.A. Isocyanates in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms / A.A. Caraculacu, S. Coseri // *Progress in Polymer Science*. – 2001. – V.26. Issue 5. – P. 799-851. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00033-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00033-2)
3. Stirna, U. Mechanical properties of rigid polyurethane foams at room and cryogenic temperatures / U. Stirna, I. Beverte, V. Yakushin et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 2011. – V. 47. Issue 4. – P. 337-355. <https://doi.org/10.1177/0021955X11398381>
4. Das, A. A brief discussion on advances in polyurethane applications / A. Das, P. Mahanwar // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2020. – V. 3. Issue 3. – P. 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>
5. Зонненшайн, М. Полиуретаны : Состав, свойства, производство, применение: пер. с англ. яз. / М. Зонненшайн. – СПб.: ЦОП Профессия, 2018. – 576с.
6. Kim, S.H. Effect of isocyanate index on the properties of rigid polyurethane foams blown by HFC 365mfc / S.H. Kim, B.K. Kim, H. Lim // *Macromolecular Research*. – 2008. – V. 16. Issue 5. – P. 467-472. <https://doi.org/10.1007/BF03218546>
7. Song, B. The effects of strain rate, density, and temperature on the mechanical properties of polymethylene diisocyanate (PMDI)-based rigid polyurethane foams during compression / B. Song, W.Y. Lu, C.J. Syn et al. // *Journal of Materials Science*. – 2009. – V. 44. Issue 2. – P. 351-357. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3105-0>
8. Cao, X. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties / X. Cao, L.J. Lee, T. Widya et al. // *Polymer*. – 2005. – V. 46. Issue 3. – P. 775-783. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.028>

9. Mondal, P. Regulation of cell structure in water blown rigid polyurethane foam / P. Mondal, D.V. Khakhar // *Macromolecular Symposium*. – 2004. – V. 216. Issue 1. – P. 241-254. <https://doi.org/10.1002/masy.200451223>
10. Zhang, X.B. Experimental study on cryogenic moisture uptake in polyurethane foam insulation material / X.B. Zhang, L. Yao, L.M. Qiu et al. // *Cryogenics*. – 2004. – V. 52. Issue 12. – P. 810-815. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2012.10.001>
11. Lee, J.-R. Review of flaws and damages in space launch vehicle: structures / J.-R. Lee, D. Dhital // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. – 2013. – V. 24. Issue 1. – P. 4-20. <https://doi.org/10.1177/1045389X12458041>
12. Bayer, O. Polyurethanes / O. Bayer // *Modern Plastics*. – 1947. – V.24. Issue 10. – P. 149-152, 250-262.
13. Патент DE Process for the production of lightweight materials of a solid or elastic nature / Barth H., Zaunbrecher, K. – №936113С; Заявл. 15.12.1942.; Опубли. 07.12.1955.
14. Huang, Y. Nonisocyanate Polyurethanes and Their Applications / H. Yaocheng, L. Liyun, R. Xu et al. // *Progress in Chemistry*. – 2011. – V. 23. Issue 6. – P. 1181-1188.
15. Singh, H. Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review / H. Singh, A.K. Jain // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – V. 111. Issue 2. – P. 1115-1143. <https://doi.org/10.1002/app.29131>
16. Reymore, H.E. Isocyanurate Foams: Chemistry, Properties and Processing / H.E. Reymore, P.S. Carleton, R.A. Kolakowski et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 1975. – V. 11. Issue 6. – P. 328-344. <https://doi.org/10.1177/0021955X7501100608>
17. Ball, G.W. A New Heat Resistant Rigid Foam / G.W. Ball, G.A. Haggis, R. Hurd et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 1968. – V. 4. Issue 7. – P. 248-261. <https://doi.org/10.1177/0021955X6800400703>

18. Frisch, K.C. Isocyanurate-Urethane Foams / K.C. Frisch, K.J. Patel, R.D. Marsh // *Journal of Cellular Plastics*. – 1970. – V. 6. Issue 5. – P. 203-214. <https://doi.org/10.1177/0021955X7000600502>
19. Ashida, K. *International Progress in Urethanes : Volume 3* / K. Ashida, K.C. Frisch. – Lancaster : Technomic Publishing, 1981. – 260p.
20. ПАТЕНТ FR Procédé de préparation de mousses de matière plastique rigides et produits obtenus / Ashida K., Yagi, T. – №1511865A; Заявл. 18.02.1966; Опубл. 02.02.1968.
21. ПАТЕНТ BE Forfarande for framställning av styva polymerskum / Haggis G.A. – №697411A; Заявл. 22.04.1966; Опубл. 23.10.1967.
22. Berardi, U. Microstructural analysis and blowing agent concentration in aged polyurethane and polyisocyanurate foams / U. Berardi, J. Madzarevic // *Applied Thermal Engineering*. – 2020. – V. 164. – 114440. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114440>
23. Qian, X. Synthesis of reactive DOPO-based flame retardant and its application in rigid polyisocyanurate-polyurethane foam / X. Qian, Q. Liu, L. Zhang et al. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2022. – V. 197. – 109852. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109852>
24. Hughes, J.M. Development of Lower Cost Polyurethane Modified Polyisocyanurate and Polyurethane Rigid Foams / J.M. Hughes, J.L. Clinton // *Journal of Cellular Plastics*. – 1980. – V. 16. Issue 3. – P. 152-158. <https://doi.org/10.1177/0021955X8001600303>
25. Baumann, G.F. Isocyanurate Rigid Foam: Relationship Between Structure and Properties / G.F. Baumann, W. Dietrich // *Journal of Cellular Plastics*. – 1981. – V. 17. Issue 3. – P. 144-147. <https://doi.org/10.1177/0021955x8101700302>
26. Gao, L. Synergistic effect of expandable graphite, diethyl ethylphosphonate and organically-modified layered double hydroxide on flame retardancy and fire behavior of polyisocyanurate-polyurethane foam nanocomposite / L. Gao, G. Zheng, Y. Zhou et al. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – V. 101. – P. 92-101. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.025>

27. Modesti, M. Flame retardancy of polyisocyanurate-polyurethane foams: use of different charring agents / M. Modesti, A. Lorenzetti // *Polymer Degradation and Stability*. – 2002. – V. 78. Issue 2. – P. 341-347. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00184-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00184-2)
28. Бюист, Дж. М. Композиционные материалы на основе полиуретанов : пер. с англ. / Дж. М. Бюист. – М.: Химия, 1982. – 240с.
29. Moss, E.K. Modified Isocyanurate Foams – Part V / E.K. Moss, D.L. Skinner // *Journal of Cellular Plastics*. – 1978. – V. 14. Issue 4. – P. 208-212. <https://doi.org/10.1177/0021955X7801400404>
30. Naruse, A. Development of All Water-Blown Polyisocyanurate Foam System for Metal-Faced Continuous Sandwich Panels / A. Naruse, H. Nanno, M. Kurita et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 2002. – V. 38. Issue 5. – P. 385-401. <https://doi.org/10.1177/0021955X02038005144>
31. Kumar, D. Comparative analysis of building insulation material properties and performance / D. Kumar, M. Alam, P.X.W. Zou et al. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2020. – V. 131. – 110038. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110038>
32. Ulrich, H. Recent Advances in Isocyanurate Technology / H. Ulrich // *Journal of Cellular Plastics*. – 1981. – V. 17. Issue 1. – P. 31-34. <https://doi.org/10.1177/0021955X8101700102>
33. Mitchener, G. PIR Technology: Developments and Solutions for a Demanding Industry / G. Mithener // *Proceedings of UTECH 2012 Europe Conference 17-19 April, Maastricht*.
34. Burns, S.B., The RIP/PUR Ratio: A Novel Trimer Conversion Test with High Correlation to the Factory Mutual Calorimeter for HCFC-141b Blown Polyisocyanurate Foams / S.B. Burns, E.L. Schmidt // *Journal of Cellular Plastics*. – 1995. – V. 31. Issue 2. – P. 137-153. <https://doi.org/10.1177/0021955X9302900536>
35. Saunders, J.H. The Chemistry of the Organic Isocyanates / J.H. Saunders, R.J. Slocombe // *Chemical Reviews*. – 1948. – V. 43. Issue 2. – P. 203-218. <https://doi.org/10.1021/cr60135a001>

36. Arnold, R.G. Recent Advances In Isocyanate Chemistry / R.G. Arnold, J.A. Nelson, J.J. Verbanc // *Chemical Reviews*. – 1957. – V. 57. Issue 1. – P. 47-76. <https://doi.org/10.1021/cr50013a002>
37. Ozaki, Sh. Recent Advances in Isocyanate Chemistry / Sh. Ozaki // *Chemical Reviews*. – 1972. – V. 72. Issue 5. – P. 457-496. <https://doi.org/10.1021/cr60279a002>
38. Farkas, A. Catalytic Effects in Isocyanate Reactions / A. Farkas, G.A. Mills // *Advances in Catalysis*. – 1962. – V. 13. – P. 393-446. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60290-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60290-4)
39. Randal, D. *The Polyurethanes Book* / D. Randal, S. Lee. – Hoboken: Wiley, 2003. – 496p.
40. Hofmann, A.W. Umwandlung des Phenylcyanats in Phenylcyanurat / A.W. Hofmann // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1885. – V. 18. Issue 1. – P. 764-766. <https://doi.org/10.1002/cber.188501801162>
41. Hofmann, A.W. Isodicyansaure-Aether, Verbindungen, welche zwischen den Cyansaure- und den Cyansaure-Aethern in der Mitte liegen / A.W. Hofmann // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1871. – V. 4. Issue 1. – P. 246-251. <https://doi.org/10.1002/cber.18710040189>
42. Hofmann, A.W. Ueber die Isomeren der Cyanursäure-Aether / A.W. Hofmann, O. Olshausen. // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1870. – V. 3. Issue 1. – P. 269-276. <https://doi.org/10.1002/cber.18700030194>
43. Staundinger, H. *Die Ketene (1912)* / H. Staundinger. – Whitefish: Kessinger Publishing, 2010. – 164p.
44. Царфин, М.Я. Каталитические системы на основе алкоholes и карбоксилатов четвертичного аммониевого основания для получения изоциануратсодержащих пенопластов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Михаил Яковлевич Царфин – Владимир, 1990. – 188с.
45. Житинкина, А.К. Кинетика и механизм каталитической циклотримеризации и полициклотримеризации изоцианатов / А.К. Житинкина, Н.А. Шибанова, О.Г. Тараканов // *Успехи химии*. – 1985. – Т. 54. №11. – С. 1866-1898. <https://doi.org/10.1070/RC1985v054n11ABEH003160>

46. Патент US Oxazolidone catalyst / Ashida, K., Frisch, K.C., Kordomenos, P. – №4066628A; Заявл. 02.08.1976; Опубл. 03.01.1978. – 9с.
47. Deng, Y. Reviewing the thermo-chemical recycling of waste polyurethane foam / Y. Deng, R. Devil, L. Appels et al. // *Journal of Environmental Management*. – 2021. – V. 278. Part 1. – 111527. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111527>
48. Arbenz, A. Advanced biobased and rigid foams, based on urethane-modified isocyanurate from oxypropylated gambier tannin polyol / A. Arbenz, A. Frache, F. Cuttica et al. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – V. 132. – P. 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.035>
49. Kordomenos, P.I. Thermal stability of isocyanate-based polymers. 1. Kinetics of the thermal dissociation of urethane, oxazolidone, and isocyanurate groups / P.I. Kordomenos, J.E. Kresta // *Macromolecules*. – 1981. – V. 14. Issue 5. – P. 1434-1437. <https://doi.org/10.1021/ma50006a056>
50. Kordomenos, P.I. Thermal stability of isocyanate-based polymers. 2. Kinetics of the thermal dissociation of model urethane, oxazolidone, and isocyanurate block copolymers / P.I. Kordomenos, J.E. Kresta, K.C. Frisch // *Macromolecules*. – 1987. – V. 20. Issue 9. – P. 2077-2083. <https://doi.org/10.1021/ma00175a006>
51. Levchik, S.V. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes – a review of the recent literature / S.V. Levchik, E.D. Weil // *Polymer International*. – 2004. – V. 53. Issue 11. – P. 1585-1610. <https://doi.org/10.1002/pi.1314>
52. Тигер, Р.П. Полимеризация изоцианатов / Р.П. Тигер, Л.И. Сарынина, С.Г. Энтелис // *Успехи химии*. – 1972. – Т. 41. №9. – С. 1672-1695. <https://doi.org/10.1070/RC1972v041n09ABEH002092>
53. Чернова, Е.А. Квантово-химическое моделирование механизмов роста и циклизации цепи при анионной полимеризации изоцианатов / Е.А. Чернова, Р.П. Тигер, А.К. Житинкина // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1988. – Т. 30. №1. – С. 135-141.
54. Mark, H.F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* / H.F. Mark. – 4<sup>th</sup> edition. – Hoboken: Wiley, 2012. – 12344p.

55. Edelman, M. Thermokinetic analysis of two-step curing reactions in melt: Part II. Investigation of polymeric model systems / M. Edelman, G. Heinrich // *Thermochemica Acta*. – 2010. – V. 499. Issues 1-2. – P. 160-165. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.12.006>
56. Naegeli, C. Uber die Einwirkung von Wasser auf aromatische Isocyansaure-ester / C. Naegeli, A. Tyabji, L. Conrad et al. // *Helvetica Chimica Acta*. – 1938. – V. 21. Issue 1. – P. 1100-1126. <https://doi.org/10.1002/hlca.193802101139>
57. Shkapenko, G. Mechanism of the Water-Isocyanate Reaction / G. Shkapenko, G.T. Gmitter, E.E. Gruber // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1960. – V. 52. Issue 7. – P. 605-608. <https://doi.org/10.1021/ie50607a031>
58. Lapprand, A. Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation / A. Lapprand, F. Boisson, F. Delolme et al. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – V. 90. Issue 2. – P. 363-373. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.045>
59. Алеев, Р.С. Вторичные реакции отверждения полиуретанов. Реакция образования этил- $\alpha,\gamma$ -дифенилаллофаната / Р.С. Алеев, Л.И. Копусов, В.В. Жарков и др. // *Журнал органической химии*. – 1968. – Т. 4. №3. – С. 594-597.
60. Букин, И.И. Термическая диссоциация аллофанатных связей / И.И. Букин, О.Г. Тараканов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 1972. Т. 14. №2. – С. 123-127.
61. Dusek, K. Network formation in polyurethanes due to allophanate and biuret formation: Gel fraction and equilibrium modulus / K. Dusek, M. Spirkova, M. Ilavsky et al. // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. – 1991. – V. 45. Issue 1. – P. 87-95. <https://doi.org/10.1002/masy.19910450112>
62. Lakra, H. The action of phenyl isocyanate on urethans, ureas and thioureas / H. Lakra, F.B. Dains // *Journal of the American Chemical Society*. – 1929. – V. 51. Issue 7. – P. 2220-2225. <https://doi.org/10.1021/ja01382a038>
63. Spyrou, E. Isophorone diisocyanate in blocking agent free polyurethane powder coating hardeners: analysis, selectivity, quantumchemical calculations / E. Spyrou,

- H.J. Metternich, R. Franke // *Progress in Organic Coatings*. – 2003. – V. 48. Issues 2-4. – P. 201-206. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00104-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00104-8)
64. ПАТЕНТ US Method of storing 4,4'-methylenediphenylisocyanate / Prosser, R., Seibert, C. - №2999106А; Заявл. 17.04.1959; Опубл. 05.09.1961. – 2с.
65. Darwish, W. Synthesis and X-ray crystal structures of imido and ureato derivatives of titanium (IV) phthalocyanine and their application in the catalytic formation of carbodiimides by metathesis from isocyanates / W. Darwish, E. Seikel, R. Kasmarker et al. // *Dalton Transactions*. – 2011. – V. 40. Issue 8. – P. 1787-1794. <https://doi.org/10.1039/C0DT00867B>
66. Anderson, J.C. The Efficient Synthesis of Carbodiimides Using Titanium Imido Complex / J.C. Anderson, R. Bou-Moreno // *Tetrahedron*. – 2010. – V. 66. Issue 47. – P. 9182-9186. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.09.073>
67. Rahman, A.K.F. Catalytic Conversion of Isocyanates to Carbodiimides by Cyclopentadienyl Tricarbonyl and Cyclopentadienyl Iron Dicarbonyl Dimer / A.K.F. Rahman, K.M. Nicholas // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – V. 48. Issue 34. – P. 6002-6004. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.06.115>
68. Kurzer, F. Advance in the Chemistry of Carbodiimides / F. Kurzer, K. Douraghizadeh // *Chemical Reviews*. – 1967. – V. 67. Issue 2. – P. 107-152. <https://doi.org/10.1021/cr60246a001>
69. Campbell, T.W. Carbodiimides. I. Conversion of Isocyanates to Carbodiimides with Phospholine Oxide Catalyst / T.W. Campbell, J.J. Monagle, V.S. Foldi // *Journal of the American Chemical Society*. – 1962. – V. 84. Issue 19. – P. 3673-3677. <https://doi.org/10.1021/ja00878a015>
70. Monagle, J.J. Carbodiimides. II. Mechanism of the Catalytic Formation from Isocyanates / J.J. Monagle, T.W. Campbell, H.F. McShane, Jr. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1962. – V. 84. Issue 22. – P. 4288-4295. <https://doi.org/10.1021/ja00881a019>
71. Luo, N. Effect of urea groups on reaction kinetics of polyurethane formation / N. Luo, D.-N. Wang, Sh.-K. Ying // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. –

- V. 61. Issue 2. – P. 367-370. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960711\)61:2%3C367::AID-APP20%3E3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960711)61:2%3C367::AID-APP20%3E3.0.CO;2-%23)
- 72.Brondi, C. Competing bubble formation mechanisms in rigid polyurethane foaming / C. Brondi, E.D. Maio, L. Bertycelli et al. // *Polymer*. – 2021. – V. 228. – 123877. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123877>
- 73.Malwitz, N. Amine Catalysis of Polyurethane Foams / N. Malwitz, S.-W. Wong, K.C. Frisch et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 1987. – V. 23. Issue 5. – P. 461-502. <https://doi.org/10.1177/0021955X8702300505>
- 74.Okuto, H. Studies on the Structure of Polyurethane Elastomers. II. High Resolution NMR Spectroscopic Determination of Allophanate and Biuret Linkages in the Cured Polyurethane Elastomer: Degradation by Amine / H. Okuto // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1966. – V. 98. Issue 1. – P. 148-163. <https://doi.org/10.1002/macp.1966.020980117>
- 75.von Merten, R. Uber den Aufbau von Polyurethan-Kunststoffen. II. Die Struktur von Polyurethan-Schaumstoffen in Abhangigkeit von der Temreratur, der Zeit und der Rezeptur; IR-spektroskopische Nachweisgrenzen fur Urethan- und Harnstoffgruppen in Polymeren / R. von Merten, D. Lauerer, G. Braun et al. // *Die Markomolekulare Chemie* – 1967. – V. 101. Issue 1. – P. 337-366. <https://doi.org/10.1002/macp.1967.021010119>
- 76.Kresta, J.E. The Co-Catalytic Effect of Carbamate Groups in Cyclotrimerization of Isocyanates / J.E. Kresta, K.H. Hsieh // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1978. – V. 179. Issue 11. – P. 2779-2782. <https://doi.org/10.1002/macp.1978.021791120>
- 77.Siebert, M. Mechanistic Investigation into the Acetate-Initiated Catalytic Trimerization of Aliphatic Isocyanates: A Bicyclic Ride / M. Siebert, R. Sure, P. Deglmann et al. // *Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – V. 85. Issue 13. – P. 8553-8562. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c00944>
- 78.Roman, M. Investigations providing a plausible mechanism in the hexamethyldisilazane-catalyzed trimerization of alkyl isocyanates / M. Roman, B. Andrioletti, M. Lemaire // *Tetraherdon*. – 2011. – V. 67. Issue 7. – P. 1506-1610. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.12.013>

79. Власов Р.Р. Влияние катализатора тримеризации изоцианата на химический состав и прочностные характеристики полиуретан-полиизоциануратных пенопластов / Р.Р. Власов, С.Д. Зайцев // От химии к технологии шаг за шагом – 2024. – Т. 5, №3. – С. 23-36. <https://doi.org/10.52957/2782-1900-2024-5-3-23-36>
80. Dabi, S. Effect of polar aprotic solvents on the trimerization of phenyl isocyanate by organometallic catalysts / S. Dabi, A. Zilkha // European Polymer Journal. – 1980. – V. 16. Issue 1. – P. 95-103. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(80\)90169-X](https://doi.org/10.1016/0014-3057(80)90169-X)
81. Nicholas, L. Heat Resistant Rigid Foams by Trimerization of Isocyanate Terminated Prepolymers / L. Nicholas, G.T. Gmitter // Journal of Cellular Plastics. – 1965. – V. 1. Issue 1. – P. 85-90. <https://doi.org/10.1177/0021955X6500100113>
82. Wu, L. Fast cyclotrimerization of a wide range of isocyanates to isocyanurates over acid/base conjugates under bulk conditions / L. Wu, W. Liu, J. Ye et al. // Catalysis Communications. – 2020. – V. 145. – 106097. <https://doi.org/10.1016/j.cattcom.2020.106097>
83. Tiger, R.P. Kinetics and mechanism of cyclic trimerization of isocyanates using a tertiary amine-alkylene oxide catalytic system / R.P. Tiger, I.G. Badayeva, S.P. Bondarenko et al. // Polymer Science U.S.S.R. – 1977. – V. 19. Issue 2. – P. 484-495. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(77\)90098-3](https://doi.org/10.1016/0032-3950(77)90098-3)
84. Bondarenko, S.P. The kinetics and mechanism of the cyclic trimerization of isocyanates on the catalyst system tertiary amine-alkylene oxide, and the modelling of the process on an analogue computer / S.P. Bondarenko, R.P. Tiger, I.G. Badayeva et al. // Polymer Science U.S.S.R. – 1977. – V. 19. Issue 3. – P. 688-698. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(77\)90128-9](https://doi.org/10.1016/0032-3950(77)90128-9)
85. Noltes, J.G. Trimerization of isocyanates by organozinc amines and alkoxides: an example of homogeneous coordination catalysis involving a template effect / J.G. Noltes, J. Boersma // Journal of Organometallic Chemistry. – 1967. – V. 7. Issue 1. – P. 6-8. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)90843-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)90843-X)

86. Driest, P.J. Tough combinatorial poly(urethane-isocyanurate polymer networks and hydrogels synthesized by the trimerization of mixtures of NCO-prepolymers / P.J. Driest, D.J. Dijkstra, D. Stamatialis et al. // *Acta Biomaterialia*. – 2020. – V. 105. – P. 87-96. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.01.025>
87. ПАТЕНТ US Trifunctional isocyanate trimers / Balon, W.J. – №2801244А; Заявл. 10.07.1956; Опубл. 30.07.1957. – 2с.
88. Herbstman, Sh. Trimerization of Isocyanates by Trialkylantimony and arsenic Oxides / Sh. Herbstman // *Journal of Organic Chemistry*. – 1976. – V. 30. Issue 4. – P. 1259-1260. <https://doi.org/10.1021/jo01015a515>
89. ПАТЕНТ US Process for the preparation of polyisocyanates containing isocyanurate groups / Bock, M., Pedain, J., Slawyk W. – №4288586А; Заявл. 17.02.1978; Опубл. 08.09.1981. – 9с.
90. Bechara, I. Some Aspects of Innovative Catalysis of the Isocyanate Trimerization Reaction – Polyisocyanurate Foam Formation and Properties / I. Bechara // *Journal of Cellular Plastics*. – 1979. – V. 15. Issue 2. – P. 102-113. <https://doi.org/10.1177/0021955X7901500205>
91. Bechara, I.S. The Mechanism of the Hydroxyalkyl Quaternary Ammonium Carboxylate Catalyzed Reactions of Phenyl Isocyanate / I.S. Bechara, R.L. Mascioli // *Journal of Cellular Plastics*. – 1979. – V. 15. Issue 6. – P. 321-332. <https://doi.org/10.1177/0021955X7901500604>
92. Bahili, M.A. Aluminium-catalysed isocyanate trimerization, enhanced by exploiting a dynamic coordination sphere / M.A. Bahili, E.C. Stokes, R.C. Amesbury et al. // *Chemical Communications*. – 2019. – Issue 55. – P. 7679-7682. <https://doi.org/10.1039/C9CC03339D>
93. ПАТЕНТ US Isocyanate trimerization catalyst for making polyisocyanurate comprising foams / Verbeke, H., Vanhalle, A.A. - № 20170198082A1; Заявл. 03.04.2014; Опубл. 13.07.2017. – 13с.
94. Tsuzuki, R. New Reactions of Organic Isocyanates. I. Reaction with Alkylene Carbonates / R. Tsuzuki, K. Ichikawa, M. Kase // *Journal of Organic Chemistry*. – 1960. – V. 25. Issue 6. – P. 1009-1012. <https://doi.org/10.1021/jo01076a037>

95. Патент EP An isocyanate trimerisation catalyst system, a precursor formulation, a process for trimerising isocyanates, rigid polyisocyanurate/polyurethane foams made therefrom, and a process for making such foams / Athey, P., Wilmot, N., Keaton, R. et al. – №2346916B1; Заявл. 10.11.2008; Опубл. 06.01.2016. – 19с.
96. Kresta, J.E. Cyclotrimerization of isocyanates catalyzed by aminimides / J.E. Kresta, R.J. Chang, Sh. Kathiriya et al. // *Die Makromolekulare Chemie.* – 1979. – V. 180. Issue 4. – P. 1081-1084. <https://doi.org/10.1002/macp.1979.021800429>
97. Патент US Process for trimerizing polyisocyanates with pyrazine catalyst / Pitts, J., Babiec, J. – №3759916A; Заявл. 27.03.1972; Опубл. 18.09.1973. – 3с.
98. Hu, J. Catalytic selectivity and process optimization of the trimerization of toluene diisocyanate / J. Hu, X. Zhang // *Journal of Materials Science.* – 2017. – V. 52. – P. 12524-12539. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1372-3>
99. Peyrton, J. Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams / J. Peyrton, L. Averous // *Materials Science and Engineering: R: Reports.* – 2021. – V. 145. – 100608. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100608>
100. Wakeshima, I. The Cyclic Trimerization of Isocyanates by Organic Tin (II) Compounds Containing Sn-O-C Bonds / I. Wakeshima, H. Suzuki, I. Kijima // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* – 1975. – V. 48. Issue 3. – P. 1069-1070. <https://doi.org/10.1246/bcsj.48.1069>
101. Driest, P.J. Poly(urethane-isocyanurate) Networks : Synthesis, Properties and Applications : PhD Thesis / Pieter Job Driest. – Amsterdam, 2020. – 206p.
102. Kresta, J.E. The Kinetics of Co-Catalysis of Cyclotrimerization of Isocyanates by Carbamates / J.E. Kresta, R.H. Hsieh // *Die Makromolekulare Chemie.* – 1979. – V. 180. Issue 3. – P. 793-797. <https://doi.org/10.1002/macp.1979.021800322>
103. Царфин, М.Я. Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и сырье для них / М.Я. Царфин, Г.Г. Васьков, А.В. Денисов и др. // Тезисы докладов Всесоюзного совещания. Суздаль. – 1988. – С. 157-158.

104. Медведь З.Н. Синтез и физико-химия полиуретанов / З.Н. Медведь, Н.А. Старикова, А.К. Житинкина и др. // Киев: Наукова Думка. – 1976. – №18. – С. 39.
105. Shashoua, V.E. The Homopolymerization of Monoisocyanates / V.E. Shashoua // Journal of the American Chemical Society. – 1959. – V. 81. Issue 12. – P. 3156. <https://doi.org/10.1021/ja01521a072>
106. Shashoua, V.E. The Homopolymerization of Monoisocyanates / V.E. Shashoua, W. Sweeny, R.F. Tietz // Journal of the American Chemical Society. – 1960. – V. 82. Issue 4. – P. 866-873. <https://doi.org/10.1021/ja01489a026>
107. Guo, Y. Role of Acetate Anions in the Catalytic Formation of Isocyanurates from Aromatic Isocyanates / Y. Guo, M. Muuronen, P. Deglmann et al. // Journal of Organic Chemistry. – 2021. – V. 86. Issue 8. – P. 5651-5659. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c00119>
108. Ulrich, H. Base-catalyzed reactions of isocyanates. Synthesis of 2,4-dialkylallophanates / H. Ulrich, B. Tucker, A.A.R. Sayigh // Journal of Organic Chemistry. – 1967. – V. 32. Issue 12. – P. 3938-3941. <https://doi.org/10.1021/jo01287a046>
109. Al Nabulsi, A. Isocyanurate formation during rigid polyurethane foam assembly: a mechanistic study based on in-situ IR and NMR spectroscopy / A. Al Nabulsi, D. Cozzula, T. Hagen et al. // Polymer Chemistry. – 2018. – V. 9. Issue 39. – P. 4891-4899. <https://doi.org/10.1039/C8PY00637G>
110. Gibb, J.N. The formation of high-purity isocyanurate through proazaphosphatrane-catalysed isocyanate cyclo-trimerisation: computational insights / J.N. Gibb, J.M. Goodman // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2013. – V. 11. Issue 1. – P. 90-97. <https://doi.org/10.1039/C2OB26547H>
111. Buckles, R.E. A Kinetic Study of the Dimerization of Phenyl Isocyanate / R.E. Buckles, L.A. McGrew // Journal of the American Chemical Society. – 1966. – V. 88. Issue 15. – P. 3582-3586. <https://doi.org/10.1021/ja00967a021>
112. Саундерс, Дж.Х. Химия полиуретанов : пер. с англ. яз. / Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М.: Химия, 1968. – 470с.

113. Ashida K. *Polyurethane and Related Foams* / K. Ashida. – Abingdon: Taylor & Francis Group, 2007. – 158p.
114. Царфин, М.Я. Влияние основных реакций на химическую структуру полиуретанизоциануратных пенопластов / М.Я. Царфин, И.В. Шамов, А.К. Житинкина и др. // *Пластические массы*. – 1990. – №2. – С. 18-20.
115. Царфин, М.Я. Кинетика одновременно протекающих реакций циклотримеризации изоцианата и уретанообразования / М.Я. Царфин, В.В. Жарков, А.К. Житинкина // *Кинетика и катализ*. – 1990. – Т. 31. №1. – С. 219-222.
116. Hoffman, D.K. Model System for a Urethane-Modified Isocyanurate Foam / D.K. Hoffman // *Journal of Cellular Plastics*. – 1984. – V. 20. Issue 2. – P. 129-137. <https://doi.org/10.1177/0021955X8402000205>
117. Dusek, K. Network formation of polyurethanes due to side reactions / K. Dusek, M. Spirkova, I. Havlicek // *Macromolecules*. – 1990. V. 23. Issue 6. – P. 1774-1781. <https://doi.org/10.1021/ma00208a036>
118. Ashida, K. *International Progress in Urethanes. Volume 2* / K. Ashida, K.C. Frisch – Technomic Publishing, 1980. – 174p.
119. Furukawa, M. Effect of Curing Environment on Network Formation of Polyurethane / M. Furukawa, T. Yokoyama // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1981. – V. 182. Issue 8. – P. 2201-2207. <https://doi.org/10.1002/macp.1981.021820809>
120. Yoshitake, N. Thermal degradation mechanism of  $\alpha,\gamma$ -diphenyl alkyl allophanate as a model polyurethane by pyrolysis-high-resolution gas chromatography/FT-IR / N. Yoshitake, M. Furukawa // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1995. – V. 33. – P. 269-281. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(94\)00840-W](https://doi.org/10.1016/0165-2370(94)00840-W)
121. Патент СССР Способ получения линейных полиэфируретанов / Корзюк, Э.Л., Кафенгауз И.М., Самигуллин Ф.К. и др. – №1203879А1; Заявл. 20.07.1982; Опубл. 27.10.1996. – 8с.
122. Корзюк, Э.Л. Комплексообразование в каталитических системах, вызывающих тримеризацию изоцианата / Э.Л. Корзюк, В.В. Жарков, Е.А. Емелин // *Журнал прикладной химии*. – 1981. – Т. 54. №7. – С. 1547-1552.

123. Kogon, I.C. Chemistry of Aryl Isocyanates. The Influence of Metal Carboxylates on the Aryl Isocyanate-Ethyl Carbanilate Reaction / I.C. Kogon // *Journal of Organic Chemistry*. – 1961. – V. 26. Issue 8. – P. 3004-3005. <https://doi.org/10.1021/jo01066a618>
124. Kogon, I.C. New Reactions of Phenyl Isocyanate and Ethyl Alcohol / I.C. Kogon // *Journal of the American Chemical Society*. – 1956. – V. 78. Issue 19. – P. 4911-4914. <https://doi.org/10.1021/ja01600a027>
125. Kogon, I.C. Evidence for Intramolecular Hydrogen Bonding in Aryl Allophanates and Alkyl or Aryl-Alkyl Biurets / I.C. Kogon // *Journal of the American Chemical Society*. – 1957. – V. 79. Issue 9. – P. 2253-2254. <https://doi.org/10.1021/ja01566a061>
126. Kogon, I.C. Chemistry of Aryl Isocyanates: Rate and Equilibrium Constants for the Formation of Ethyl  $\alpha,\gamma$ -Diarylallophanate / I.C. Kogon // *Journal of Organic Chemistry*. – 1959. – V. 24. Issue 1. – P. 83-86. <https://doi.org/10.1021/jo01083a024>
127. Spirkova, M. Side Reactions in the Formation of Polyurethanes: Stability of Reaction Products of Phenyl Isocyanate / M. Spirkova, M. Kubin, K. Dusek // *Journal of Macromolecular Science: Part A*. – 1990. – V. 27. Issue 4. – P. 509-522. <https://doi.org/10.1080/00222339009349572>
128. Spirkova, M. Side Reactions in the Formation of Polyurethanes: Model Reactions Between Phenylisocyanate and 1-Butanol / M. Spirkova, M. Kubin, K. Dusek // *Journal of Macromolecular Science: Part A*. – 1987. – V. 24. Issue 10. – P. 1151-1166. <https://doi.org/10.1080/00222338708076935>
129. Taguchi, Y. The Synthesis of Isocyanurates on the Trimerization of Isocyanates under High Pressure / Y. Taguchi, I. Shibuya, M. Yasumoto et al. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1990. – V. 63. Issue 12. – P. 3486-3489. <https://doi.org/10.1246/bcsj.63.3486>
130. Hipchen, D.E. Rigid Polyisocyanurate Foams / D.E. Hipchen // *Proceedings of the SPI 4<sup>th</sup> International Cellular Plastics Conference, November 15-19<sup>th</sup>*. – 1976. – P. 23.

131. Chaffanjon, P. Use of real-time FTIR to characterize kinetics of amine catalysts and to develop new grades for various polyurethane applications, including low emission catalysts / P. Chaffanjon, R.A. Grigsby, Jr., E.L. Rister et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 2003. – V. 39. Issue 3. – P. 187-210. <https://doi.org/10.1177/0021955X03039003001>
132. Elwell, M.J. An FT i.r. study of reaction kinetics and structure development in model flexible polyurethane foam systems / M.J. Elwell, A.J. Ryan, H.J.M. Grunbauer et al. // *Polymer*. – 1996. – V. 37. Issue 8. – P. 1353-1361. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81132-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81132-3)
133. Santiago-Calvo, M. The effects of functional nanofillers on the reaction kinetics, microstructure, thermal and mechanical properties of water blown rigid polyurethane foams / M. Santiago-Calvo, J. Tirado-Mediavilla, J.L. Ruiz-Herrero et al. // *Polymer*. – 2018. – V. 150. – P. 138-149. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.029>
134. Liu, Y. Effect of microcrystalline cellulose on the preparation and performance of rigid polyurethane foam / Y. Liu, X. Chen, J. Pan et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 2022. – V. 58. Issue 5. – P. 739-755. <https://doi.org/10.1177/0021955X221089434>
135. Romero, R.R. A Study of the Reaction Kinetics of Polyisocyanurate Foam Formulations using Real-time FTIR / R.R. Romero, R.A. Grigsby, Jr. E.L. Rister et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 2005. – V. 41. Issue 4. – P. 339-359. <https://doi.org/10.1177/0021955X05055115>
136. Lenz, J. Influence of the catalyst concentration on the chemical structure, the physical properties and the fire behavior of rigid polyisocyanurate foams / J. Lenz, D. Pospiech, M. Paven et al. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2020. – V. 177. – 109168. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109168>
137. Modesti, M. An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanurate-polyurethane foams / M. Modesti, A. Lorenzetti // *European Polymer Journal*. – 2001. – V. 37. Issue 5. – P. 949-954. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00209-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00209-3)

138. Xu, Q. The effect of the trimerization catalyst on the thermal stability and the fire performance of the polyisocyanurate-polyurethane foam / Q. Xu, T. Hong, Z. Zhou // *Fire and Materials*, 2017, vol. 42, Issue 1, 119-127p. <https://doi.org/10.1002/fam.2463>
139. Dick, C. The flammability of urethane-modified polyisocyanurates and its relationship to thermal degradation chemistry / C. Dick, E. Dominquez-Rosado, B. Eling et al. // *Polymer*. – 2001. – V. 42. – P. 913-923. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00470-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00470-5)
140. Park, D.H. Effects of Isocyanate Index and Environmentally-Friendly Blowing Agents on the Morphological, Mechanical, and Thermal Insulating Properties of Polyisocyanurate-Polyurethane Foams / D.H. Park, G.P. Park, S.H. Kim et al. // *Macromolecular Research*. – 2013. – V. 21. Issue 8. – P. 852-859. <https://doi.org/10.1007/s13233-013-1106-6>
141. Semsarzadeh, M.A. Effects of NCO/OH Ratio and Catalyst Concentration on Structure, Thermal Stability, and Crosslink Density of Poly(urethane-isocyanurate) / M.A. Semsarzadeh, A.H. Navarchain // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – V. 90. Issue 4. – P. 963-972. <https://doi.org/10.1002/app.12691>
142. Reignier, J. Chemical gradients in PIR foams as probed by ATR-FTIR analysis and consequences on fire resistance / J. Reignier, F. Mechin, A. Sarbu // *Polymer Testing*. – 2021. – V. 93. – 106972. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106972>
143. Копусов, Л.И. Определение изоциануратных групп в ППУ / Л.И. Копусов, В.В, Жарков // *Пластические массы*. – 1984. – №10. – С. 61-62.
144. Копусов, Л.И. Определение уретидиндионных и изоциануратных групп в ПУ / Л.И. Копусов, Ф.А. Жохова, В.В, Жарков // *Пластические массы*. – 1980. – №10. – С. 49-51.
145. Копусов, Л.И. Метод определения вторичных связей в полиуретанах / Л.И. Копусов, В.В, Жарков // *Пластические массы*. – 1972. – №9. – С. 63-64.
146. Bhattacharjee, D. An Improved Technique for the Determination of Isocyanurate and Isocyanate Conversion by Photoacoustic FTIR / D. Bhattacharjee, R.

- Engineer // Journal of Cellular Plastics. – 1996. – V. 32. Issue 3. – P. 260-273.  
<https://doi.org/10.1177/0021955X9603200304>
147. Bartish, C.M. Solid-State NMR as an Analytical Tool to Characterize the Effectiveness of Isocyanurate Catalyst / C.M. Bartish, H.J. Yue, M.R. Seger et al. // Proceedings of the SPI 32<sup>nd</sup> Annual Technical/Marketing Conference, October 1-4, San Francisco. – 1989. – P. 157.
148. Raffel, B. High Throughput Screening of Rigid Polyisocyanurate Foam Formulations: Quantitative Characterization of Isocyanurate Yield via the Adiabatic Temperature Method / B. Raffel, C.J. Lovenich // Journal of Cellular Plastics. – 2006. – V. 42. Issue 1. – P. 17-47. <https://doi.org/10.1177/0021955X06060943>
149. Lovenich, C.J. A Quantitative Investigation of the Effect of the Recipe on the Trimer-yield in Polyisocyanurate Foams / C.J. Lovenich, B. Raffel // Journal of Cellular Plastics. – 2006. – V. 42. Issue 4. – P. 289-305. <https://doi.org/10.1177/0021955X06063515>
150. Hejna, A. Performance properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate/brewers' spent grain foamed composites as function of isocyanate index / A. Hejna, J. Haponiuk, L. Piszczyk et al. // e-Polymers. – 2017. – V. 17. Issue 5. – P. 427-437. <https://doi.org/10.1515/epoly-2017-0012>
151. ПАТЕНТ US Process for making rigid urethane-modified polyisocyanurate foams / Kuester, J., Fare, R., Ferguson D.A. – №8148440B2; Заявл. 30.08.2001; Опубл. 03.04.2012. – 6с.
152. Furukawa, M. A new method for the determination of allophanate concentration in polyurethane networks / M. Furukawa, T. Yokoyama // Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. – 1979. – V. 17. Issue 4. – P. 175-180. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.130170401>
153. Harikrishnan, G. Probing Nanodispersions of Clays for Reactive Foaming / G. Harikrishnan, C.I. Lindsay, M.A. Arunagirinathan et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2009. – V. 1. Issue 9. – P. 1913-1918. <https://doi.org/10.1021/am9003123>

154. Coglianese, F.A. An Approach to Lower Cost Urethane Foams / F.A. Coglianese // *Journal of Cellular Plastics*. – 1965. – V. 1. Issue 1. – P. 42-44. <https://doi.org/10.1177/0021955X6500100106>
155. Nam, K.-H. Ultraviolet-curable polyurethane acrylate nanocomposite coatings based on surface-modified calcium carbonate / K.-H. Nam, K. Seo, J. Seo et al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2015. – V. 85. – P. 22-30. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.12.004>
156. Bozyel, I. Triple mode and multi-purpose flexible sensor fabrication based on carbon black and thermoplastic polyurethane composite with propolis / I. Bozyel, Y.I. Keser, D. Gokcen // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2021. – V. 332. P. 1. – 113056. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113056>
157. Tao, G. Chemical stabilization of calcareous sand by polyurethane foam adhesive / G. Tao, J. Yuan, Q. Chen et al. // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 295. – 123609. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123609>
158. Zhang, X. Synergistic effect of combining amino trimethylphosphonate calcium and expandable graphite on flame retardant and thermal stability of rigid polyurethane foam / X. Zhang, S. Sun, B. Liu et al. // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2022. – V. 27. Issue 5. – P. 302-315. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2022.2070694>
159. Norouzi, A.M. Polyester-based polyurethane mixed-matrix membranes incorporating carbon nanotube-titanium oxide coupled nanohybrid for carbon dioxide capture enhancement: Molecular simulation and experimental study / A.M. Norouzi, M.E. Kojabad, M. Chapalaghi // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – V. 360. – 119540. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119540>
160. Тихомиров, В.К. Пены : Теория и практика их получения и разрушения / В.К. Тихомиров. – М.: Химия, 1975. – 264с.
161. Кемпнер, Д. Полимерные пены и технологии вспенивания : пер с англ. яз. / Д. Кемпнер, В. Сендиджаревич. – СПб: Профессия, 2009. – 600с.

162. Burgaz, E. *Advanced Structured Materials : Volume 111 : Polyurethane Foams for Energy and Sustainability* / E. Burgaz. – London: Springer Nature, 2019. – 294p.
163. Thomas, S. *Polyurethane Polymers. Composites and Nanocomposites* / S. Thomas, J. Datta, J. Haponiuk, A. Reghunadhan. – Amsterdam: Elsevier, 2017. – 634p.
164. Thomas, S. *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials* / S. Thomas, C. Sarathchandran, S.A. Ilangovan, J.C. Moreno-Pirajan. – Amsterdam: Elsevier, 2021. – 894p.
165. Узденский, В.Б. *Модификация полимерных материалов : Практическое руководство для технолога* / В.Б. Узденский. – 2<sup>е</sup> издание. – СПб.: Профессия, 2010. – 224с.
166. Баур, Э. *Настольная книга переработчика пластмасс : Справочник по полимерным материалам : пер. с англ. яз.* / Э. Баур, Т.А. Освальд, Н. Рудольф. – 5<sup>е</sup> издание. – СПб.: Профессия, 2021. – 672с.
167. Pandey, J.K. *Handbook of Polymernanocomposites : Processing. Performance and Application : Volume A: Layered Silicates* / J.K. Pandey, K.R. Reddy, A.K. Mohanty, M. Misra. – Berlin: Springer, 2014. – 550p.
168. Widya, T. *Nanoclay-Modified Rigid Polyurethane Foam* / T. Widya, C.W. Macosko // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. – 2005. – V. 44, Issue 6. – P. 897-908. <https://doi.org/10.1080/00222340500364809>
169. Han, M.S. *Effects of silane coupling agent on the exfoliation of organoclay layers in polyurethane/organoclay nanocomposite foams?* / M.S. Han, Y.H. Kim, S.J. Han et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – V. 110. Issue 1. – P. 376-386. <https://doi.org/10.1002/app.28521>
170. Semenzato, S. *A novel phosphorus polyurethane FOAM/montmorillonite nanocomposite: preparation, characterization and thermal behaviour* / S. Semenzato, A. Lorenzetti, M. Modesti et al. // *Applied Clay Science*. – 2009. – V. 44. Issues 1-2. – P. 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.003>

171. Park, Y.T. Polyol-assisted vermiculite dispersion in polyurethane nanocomposites / Y.T. Park, Y.Q. Qian, C.I. Lindsay et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – V. 5. Issue 8. – P. 3054-3062. <https://doi.org/10.1021/am303244j>
172. Kim, S.H. Nanoclay reinforced rigid polyurethane foams / S.H. Kim, M.C. Lee, H.D. Kim et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – V. 117. Issue 4. – P. 1992-1997. <https://doi.org/10.1002/app.32116>
173. Patro, T.U. Formation and characterization of polyurethane-vermiculite clay nanocomposite foams / T.U. Parto, G. Harikrishnan, A. Misra et al. // *Polymer Engineering and Science*. – 2008. – V. 48. Issue 9. – P. 1778-1784. <https://doi.org/10.1002/pen.21145>
174. Xu, J. Enhancement of thermal interface materials with carbon nanotube arrays / J. Xu, T.S. Fisher // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2006. – V. 49. Issues 9-10. – P. 1658-1666. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.09.039>
175. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – V. 354. Issue 6348. – P. 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
176. Coleman, J.N. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites / J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau et al. // *Carbon*. – 2006. – V. 44. – P. 1624-1652. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.038>
177. Modesti, M. Influence of nanofillers on thermal insulating properties of polyurethane nanocomposite foams / M. Modesti, A. Lorenzetti, S. Besco // *Polymer Engineering and Science*. – 2007. – V. 47. Issue 9. – P. 1351-1358. <https://doi.org/10.1002/pen.20819>
178. Verdejo, R. Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes / R. Verdejo, R. Stampfli, M. Alvarez-Lainez et al. // *Composites Science and Technology*. – 2009. – V. 69. Issue 10. – P. 1564-1569. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.07.003>

179. Kabir, M.E. Effect of ultrasound sonication in carbon nanofillers/polyurethane foam composite / M.E. Kabir, M.C. Saha, S. Jeelani / *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – V. 459. Issues 1-2. – P. 111-116. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.031>
180. Yang, Y. Thermal and rheological properties of carbon nanotube-in-oil dispersions / Y. Yang, E.A. Grulke, Z.G. Zhang et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – V. 99. Issue 11. – 114307. <https://doi.org/10.1063/1.2193161>
181. Jiang, X. Effect of dispersion time on the microstructural and mechanical properties of carbon nanotube solutions and their spun fibers / X. Jiang, S. Qu, Z. Shao et al. // *Composites Communications*. – 2021. – V. 27. – 100872. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100872>
182. Huang, K. Preparation of polyurethane – carbon nanotube composites using “click” chemistry / K. Huang, S. Pisharath, S.-C. Ng // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – V. 56. Issue 4. – P. 577-580. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2014.10.090>
183. Coleman, K.S. Iodination of single-walled carbon nanotubes / K.S. Coleman, A.K. Chakraborty, S.R. Bailey et al. // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V. 19. Issue 5. – P. 1076-1081. <https://doi.org/10.1021/cm062730x>
184. Mickelson, E.T. Fluorination of single-wall carbon nanotubes / E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – V. 296. Issues 1-2. – P. 188-194. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01026-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01026-4)
185. Wang, X. Radical functionalization of single-walled carbon nanotubes with azo(bisisobutyronitrile) / X. Wang, S. Li, Y. Xu et al. // *Applied Surface Science*. – 2007. – V. 253. Issue 18. – P. 7435-7437. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2007.03.048>
186. Liu, J. Sidewall functionalization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) through aryl free radical addition / J. Liu, M.R.I. Zubiri, M. Dossot et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – V. 430. Issues 1-3. – P. 93-96. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.099>

187. Liu, J. Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes / J. Liu, M.R.I. Zubiri, B. Vigolo et al. // *Carbon*. – 2007. – V.45. Issue 4. – P. 885-891. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.11.006>
188. Li, J. Dissolution, characterization and photofunctionalization of carbon nanotubes / J. Li, T. Tang, X. Zhang et al. // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61. Issue 22. – P. 4351-4353. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.103>
189. Liang, F. A Convenient Route to Functionalized Carbon Nanotubes / F. Liang, A.K. Sadana, A. Peera et al. // *Nano Letters*. – 2004. – V. 4. Issue 7. – P. 1257-1260. <https://doi.org/10.1021/nl049428c>
190. Tang, X. Reductive Alkylation and Arylation of Single-walled Carbon Nanotubes in Ethylenediamine via Benkeser Reaction / X., Tang, Q. Jiao, Y. Cao et al. // *Chemistry Letters*. – 2009. – V. 38. Issue 3. – P. 220-222. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.220>
191. Pastine, S.J. A Facile and Patternable Method for the Surface Modification of Carbon Nanotube Forests Using Perfluorazylazides / S.J. Pastine, D. Okawa, B. Kessler // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V. 130. Issue 13. – P. 4238-4239. <https://doi.org/10.1021/ja8003446>
192. Bae, J.H. Surface chemical functionalized single-walled carbon nanotube with anchored phenol structures: Physical and chemical characterization / J.H. Bae, A.M. Shanmugharaj, W.H. Noh et al. // *Applied Surface Science*. – 2007. – V. 253. Issue 9. – P. 4150-4155. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.09.012>
193. Menard-Moyon, C. Separation of Semiconducting from Metallic Carbon Nanotubes by Selective Functionalization with Azomethine Ylides / C. Menard-Moyon, N. Izard, E. Doris et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128. Issue 20. – P. 6552-6553. <https://doi.org/10.1021/ja060802f>
194. Захарычев, Е.А. Разработка полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного связующего и функционализированных углеродных нанотрубок : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Евгений Александрович Захарычев. – Нижний Новгород., 2013. – 145с.

195. Gao, R. The preparation of cation-functionalized multi-wall carbon nanotube/sulfonated polyurethane composites / R. Gao, S.M. Ramirez, D.L. Inglefield et al. // *Carbon*. – 2013. – V. 54. – P. 133-142. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.010>
196. Бадамшина, Э.Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием / Э.Р. Бадамшина, М.П. Гуфарова, Я.И. Эстерин // *Успехи химии*. – 2010. – Т. 79. №11. – С. 1027-1064. <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n11ABEH004114>
197. Zhao, J.-C. Thermal conductive and electrical properties of polyurethane/hyperbranched poly(urea-urethane)-grafted multi-walled carbon nanotube composites / J.-C. Zhao, F.-P. Du, X.-P. Zhou et al. // *Composites, Part B: Engineering*. – 2011. – V. 42. Issue 8. – P. 2111-2116. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.05.005>
198. Fei, Y. High-strength, flexible and cycling-stable piezo-resistive polymeric foams derived from thermoplastic polyurethane and multi-wall carbon nanotubes / Y. Fei, F. Chen, W. Fang et al. // *Composites, Part B: Engineering*. – 2020. – V. 199. – 108279. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108279>
199. Chen, W. Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers / W. Chen, X. Tao, Y. Liu // *Composites Science and Technology*. – 2006. – V. 66. – P. 3029-3034. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.01.024>
200. Chen, S. Damping, thermal, and mechanical properties of carbon nanotubes modified castor oil-based polyurethane/epoxy interpenetrating polymer network composites / S. Chen, Q. Wang, T. Wang // *Materials and Design*. – 2012. – V. 38. – P. 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.02.003>
201. Kuan, H.-C. Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite / H.-C. Kuan, C.-C.M. Ma, W.-P. Chang et al. // *Composites Science and Technology*. – 2005. – P. 1703-1710. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.02.017>
202. Russo, P. Thermoplastic polyurethane films reinforced with carbon nanotubes: The effect of processing on the structure and mechanical properties / P.

- Russo, M. Lavorgna, F. Piscitelli et al. // *European Polymer Journal*. – 2013. – V. 49. Issue 2. – P. 379-388. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.11.008>
203. Эстерин, Я.И. Свойства нанокompозитов на основе сшитого эластомерного полиуретана и ультрамалых добавок однослойных углеродных нанотрубок / Я.И. Эстерин, Э.Р. Бадамшина, А.А. Грищук и др. // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. – 2012. – Т. 54. №4. – С. 568-577.
204. Yakovlev, Y.V. The effect of catalyst addition on the structure, electrical and mechanical properties of the cross-linked polyurethane/carbon nanotube composites / Y.V. Yakovlev, Z.O. Gagolkina, E.V. Lobko et al. // *Composites Science and Technology*. – 2017. – V. 144. – P. 208-214. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.03.034>
205. Jomaa, M.H. Investigation of elastic electrical and electromechanical properties of polyurethane/grafted carbon nanotubes nanocomposites / M.H. Jomaa, K. Masenelli-Varlot, L. Seveyrat et al. // *Composites Science and Technology*. – 2015. – V. 121. – P. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.10.019>
206. Ki, H.S. Fabrication of transparent conductive carbon nanotubes / polyurethane-urea composite films by solvent evaporation induced self-assembly (EISA) / H.S. Ki, J.H. Yeum, S. Choe et al. // *Composites Science and Technology*. – 2009. – V. 69. – P. 645-650. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.12.012>
207. Koerner, H. Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites / H. Koerner, W. Liu, M. Alexander // *Polymer*. – 2005. – V. 46. Issue 12. – P. 4405-4420. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.025>
208. Ahmadi, P. Preparation and characterization of polyurethane/chitosan/CNT nanofibrous scaffold for cardiac tissue engineering / P. Ahmadi, N. Nazeri, M.A. Derakhshan et al. // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2021. – V. 180. – P. 590-598. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.03.001>
209. Li, H. High conductive and mechanical robust carbon nanotubes/waterborne polyurethane composite films for efficient electromagnetic interference shielding / H. Li, D. Yuan, P. Li et al. // *Composites, Part A: Applied Science and*

- Manufacturing. – 2019. – V. 121. – P. 411-417. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.003>
210. Zhang, R. Conductive network formation in the melt of carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composite / R. Zhang, A. Dowden, H. Deng et al. // *Composites Science and Technology*. – 2009. – V. 69. – P. 1499-1504. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.11.039>
211. Yun, S. The effect of different hard segments in polyurethane on the electrical conductivity of polyurethane grafted multi-walled carbon nanotube/polyurethane nanocomposites / S. Yun, H. Im, J. Kim // *Synthetic Metals*. – 2011. – V. 161. – P. 1361-1367. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.05.001>
212. Zeng, Z. Thin and flexible multi-walled carbon nanotube\waterborne polyurethane composites with high-performance electromagnetic interference shielding / Z. Zeng, M. Chen, H. Jin et al. // *Carbon*. – 2016. – V. 96. – P. 768-777. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.004>
213. Wongtimnoi, K. Electrostrictive thermoplastic polyurethane-based nanocomposites filled with carboxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-COOH): Properties and improvement of electromechanical activity / K. Wongtimnoi, B. Guiffard, A.B.-V. de Moortele et al. // *Composites Science and Technology*. – 2013. – V. 85. – P. 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.05.015>
214. Ambuken, P.V. Effect of addition of montmorillonite and carbon nanotubes on a thermoplastic polyurethane: High temperature thermomechanical properties / P.V. Ambuken, H.A. Stretz, J.H. Koo et al. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – V. 102. – P. 160-169. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.017>
215. Zhou, J. A facile method to fabricate polyurethane based graphene foams/epoxy/carbon nanotubes composite for electro-active shape memory application / J. Zhou, H. Li, W. Liu et al. // *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – V. 91. P. 1. – P. 292-300. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.021>

216. Zhai, T. Piezoresistive and Compression Resistance Relaxation Behavior of Water Blown Carbon Nanotube/Polyurethane Composite Foam / T. Zhai, D. Li, G. Fei et al. // *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2015. – V. 72. – P. 108-114. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.02.003>
217. Yi, D.H. The synergistic effect of the combined thin multi-walled carbon nanotubes and reduced graphene oxides on photothermally actuated shape memory polyurethane composites / D.H. Yi, H.J. Yoo, S.S. Mahapatra et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – V. 432. – P. 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.060>
218. Ye, S. Superhydrophobic and superelastic thermoplastic polyurethane/ multiwalled carbon nanotubes porous monolith for durable oil/ water separation / S. Ye, B. Wang, Y. Shi et al. // *Composites Communications*. – 2020. – V. 21. – 100378. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100378>
219. Yao, Z. Creep behavior of polyurethane nanocomposites with carbon nanotubes / Z. Yao, D. Wu, C. Chen et al. // *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2013. – V. 50. – P. 65-72. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.03.015>
220. Xie, X. A spirally layered carbon nanotube-graphene/polyurethane composite yarn for highly sensitive and stretchable strain sensor / X. Xie, H. Huang, J. Zhu et al. // *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2020. – V. 135. – 105932. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105932>
221. Espadas-Escalante, J.J. Thermal conductivity and flammability of multiwall carbon nanotube/polyurethane foam composites / J.J. Espadas-Escalante, F. Aviles, P.I. Gonzalez-Chi et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 2016. – V. 53. Issue 2. – P. 215-230. <https://doi.org/10.1177/0021955X16644893>
222. Czlonka S. Bio-Based Polyurethane Composite Foams with Improved Mechanical, Thermal, and Antibacterial Properties / S. Czlonka, A. Strakowska, K. Strzelec et al. // *Materials*. – 2020. – V. 13. Issue 5. – P. 1108. <https://doi.org/10.3390/ma13051108>

223. Zeng, C.C. Synthesis and processing of PMMA carbon nanotube nanocomposite foams / C.C. Zeng, N. Hossieny, C. Zhang et al. // *Polymer*. – 2010. – V. 51. Issue 3. – P.655-664. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.12.032>
224. Han, X.M. Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO<sub>2</sub> / X.M. Han, C.C. Zeng, L.J. Lee et al. // *Polymer Engineering & Science*. – 2004. – V. 43. Issue 6. – P. 1261-1275. <https://doi.org/10.1002/pen.10107>
225. Yang, F. Effect of multi-walled carbon nanotubes with different diameters on morphology and thermal and mechanical properties of flexible polyurethane foams / F. Yang, M. Xie, Z. Yudi et al. // *Cellular Polymers*. – 2021. – V. 40. Issue 4. – P. 1-15. <https://doi.org/10.1177/02624893211017284>
226. Yan, D. Enhanced mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foam composites containing graphene nanosheets and carbon nanotubes / D. Yan, L. Xu, C. Chen et al. // *Polymer International*. – 2012. – V. 61. – Issue 7. – P. 1107-1114. <https://doi.org/10.1002/pi.4188>
227. Bhinder, J. Effect of carbon nanotube doping on the energy dissipation and rate dependent deformation behavior of polyurethane foams / J. Bhinder, P.K. Agnihotri // *Journal of Cellular Plastics*. – 2020. – V. 57. Issue 3. – P. 287-311. <https://doi.org/10.1177/0021955X20917280>
228. Yan, D.X. Electrical conductivity and major mechanical and thermal properties of carbon nanotube-filled polyurethane foams / D.X. Yan, K. Dai, Z.D. Xiang et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2011. – V. 120. Issue 5. – P. 3014-3019. <https://doi.org/10.1002/app.33437>
229. Xiong, J. Fabrication and distribution characteristics of polyurethane/single-walled carbon nanotube composite with anisotropic structure / J. Xiong, D. Zhou, Z. Zheng et al. // *Polymer*. – 2006. – V. 47. – P. 1763-1766. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.083>
230. Ciecierska, E. Flammability, Mechanical Properties and Structure of Rigid Polyurethane Foams with Different Types of Carbon Reinforcing Materials / E. Ciecierska, M. Jurczyk-Kowalska, P. Bazarnik et al. // *Composite Structures*. – 2016. – V. 140. – P. 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.12.022>

231. Xiong, J.W. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite / J.W. Xiong, Z. Zheng, X.M. Qin et al. // *Carbon*. – 2006. – V. 44. Issue 13. – P. 2701-2707. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.04.005>
232. Yaghoubi, A. Silanization of multi-walled carbon nanotubes and the study of its effects on the properties of polyurethane rigid foam nanocomposites / A. Yaghoubi, M.M.A. Nikje // *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2018. – V. 109. – P. 338-344. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.03.028>
233. Chen, W. Self-organizing alignment of carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane / W. Chen, X.M. Tao // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2005. – V. 26. Issue 22. – P. 1763-1767. <https://doi.org/10.1002/marc.200500531>
234. Chen, K. Preparation of poly(ethylene oxide) brush-grafted multiwall carbon nanotubes and their effect on morphology and mechanical properties of rigid polyurethane foam / K. Chen, F. Cao, S. Liang et al. // *Polymer International*. – 2018. – V. 67. Issue 11. – P. 1545-1554. <https://doi.org/10.1002/pi.5676>
235. Ciecierska, E. The influence of carbon fillers on the thermal properties of polyurethane foam / E. Ciecierska, M. Jurczyk-Kowalska, P. Bazarnik et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – V. 123. Issue 1. – P. 283-291. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4940-2>
236. Hamilton, A.R. Evaluation of the anisotropic mechanical properties of reinforced polyurethane foams / A.R. Hamilton, O.T. Thomsen, L.A.O. Madaleno et al. // *Composites Science and Technology*. – 2013. – V. 87. – P. 210-217. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.08.013>
237. Madaleno, L. Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite-carbon nanotube hybrids / L. Madaleno, R. Pyrz, A. Crosky et al. // *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2013. – V. 44. – P. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.08.015>
238. Caglayan, C. The effect of CNT-reinforced polyurethane foam cores to flexural properties of sandwich composites / C. Caglayan, I. Gurkan, S. Gungor et al.

- // Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2018. – V. 115. – P. 187-195. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.019>
239. Javid, M. A multi-scale finite element approach to mechanical performance of polyurethane/CNT nanocomposite foam / M. Javid, H. Biglari // *Materials Today Communication*. – 2020. – V. 24. – P. 101081. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101081>
240. Kim, J.-H. Synthesis and cryogenic mechanical properties of CO<sub>2</sub>-blown carbon-reinforced polyurethane foam / J.-H. Kim, J.-M. Kim, S. Park et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 2018. – V. 54. Issue 4. – P. 743-763. <https://doi.org/10.1177/0021955X17750389>
241. Espadas-Escalante, J.J. Anisotropic compressive properties of multiwall carbon nanotube/polyurethane foams / J.J. Espadas-Escalante, F. Aviles // *Mechanics of Materials*. – 2015. – V. 91. P. 1. – P. 167-176. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2015.07.006>
242. Vlasov, R.R. Properties of SWCNT- and MWCNT-reinforced PIR and PUR Foam Composites // *Indian Journal of Chemical Technology* / R.R. Vlasov, D.I. Ryabova, S.Z. Zeynalova et al. // *Indian Journal of Chemical Technology*. – 2024. – V. 31. Issue 1. – P. 125-134. <https://doi.org/10.56042/ijct.v31i1.7608>
243. Vlasov, R.R. Effect of small amount of functionalized multi-walled carbon nanotubes on the properties of rigid polyisocyanurate and polyurethane foam composites / R.R. Vlasov, D.I. Ryabova, S.Z. Zeynalova et al. // *Cellular Polymers*. – 2023. – V. 42. Issue 3-4. – P. 123-139. <https://doi.org/10.1177/02624893231191838>
244. Vlasov, R.R. The Influence of Nanoclays on the Mechanical and Thermal Properties of Rigid PIR and PUR Foams / R.R. Vlasov, D.I. Ryabova, S.Z. Zeynalova et al. // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2023. – V. 88. Issue 4. – P. 409-421. <https://doi.org/10.2298/JSC221103089V>
245. Yeh, J.M. Preparation and insulation property studies of thermoplastic PMMA-silica nanocomposite foams / J.M. Yeh, K.C. Chang, C.W. Peng et al. //

- Polymer Composites. – 2008. – V. 30. Issue 6. – P. 715-722.  
<https://doi.org/10.1002/pc.20601>
246. Hejna, A. Clays as Inhibitors of Polyurethane Foams' Flammability / A. Hejna // Materials. – 2021. – V. 14. Issue 17. – 4826.  
<https://doi.org/10.3390/ma14174826>
247. Kashiwagi, T. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanocomposites / T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding et al. // Polymer. – 2004. – V. 45. Issue 12. – P. 4227-4239. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.088>
248. Kashiwagi, T. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration / T. Kashiwagi, F.M. Du, K.I. Winey et al. // Polymer. – 2005. – V. 46. Issue 2. – P. 471-481. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.087>
249. Tan, S.Q. Rigid polyurethane foams from a soy-bean oil-based polyol / S.Q. Tan, T. Abraham, D. Ference et al. // Polymer. – 2011. – V. 52. Issue 13. – P. 2840-2846. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.04.040>
250. Modesti, M. Long-term performance of environmentally-friendly blown polyurethane foams / M. Modesti, A. Lorenzetti, C. Dall'Acqua // Polymer Science and Engineering. – 2005. – V. 45. Issue 3. – P. 260-270.  
<https://doi.org/10.1002/pen.20272>
251. Harikrishnan, G. Nanodispersions of carbon nanofiber for polyurethane foaming / G. Harikrishnan, S.N. Singh, E. Kiesel et al. // Polymer. – 2010. – V. 51. Issue 15. – P. 3349-3353. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.05.017>
252. Abrisham, M. Microstructural design for enhanced mechanical property and shape memory behavior of polyurethane nanocomposites: Role of carbon nanotube, montmorillonite, and their hybrid fillers / M. Abrisham, M. Panahi-Sarmad, G.M.M. Sadeghi et al. // Polymer Testing. – 2020. – V. 89. – 106642.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106642>
253. Bahramnia, H. Epoxy/polyurethane hybrid nanocomposite coatings reinforced with MWCNTs and SiO<sub>2</sub> nanoparticles: Processing, mechanical properties and wear behavior / H. Bahramnia, H.M. Semnani, A. Habibilahzadeh et al. //

- Surface and Coatings Technology. – 2021. – V. 415. – 127121.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127121>
254. Burgaz, E. Thermomechanical behavior and thermal stability of polyurethane rigid nanocomposite foams containing binary nanoparticle mixtures / E. Burgaz, C. Kendirliogly // Polymer Testing. – 2019. – V. 77. – 105930.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105930>
255. Verma, M. Graphene nanoplatelets/carbon nanotubes/polyurethane composites as efficient shield against electromagnetic polluting radiations / M. Verma, S.S. Chauhan, S.K. Dhawan et al. // Composites, Part B: Engineering. – 2017. – V. 120. – P. 118-127. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.03.068>
256. Tran, M.T. 3D sprayed polyurethane functionalized graphene / carbon nanotubes hybrid architectures to enhance the piezo-resistive response of quantum resistive pressure sensors / M.T. Tran, T.T. Tung, A. Sachan et al. // Carbon. - 2020. – V. 168. – P. 564-579. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.086>
257. Hou, Y. Preparation of soybean root-like CNTs/bimetallic oxides hybrid to enhance fire safety and mechanical performance of thermoplastic polyurethane / Y. Hou, C. Liao, S. Qiu et al. // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 428. – 132338. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132338>
258. Mogha, A. Hybrid polyurethane nanocomposites reinforced with clay and multiwalled carbon nanotubes: Synthesis and characterization / A. Mogha // Materials Today Proceedings. – 2020. – V. 28. Issue 3. – P. 1455-1459. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.820>
259. Madaleno, L. Synthesis of clay-carbon nanotube hybrids: growth of carbon nanotubes in different types of iron modified montmorillonite / L. Madaleno, R. Pyrz, L.R. Jensen et al. // Composites Science and Technology. – 2012. – V. 72. Issue 3. – P. 377-381. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.11.027>
260. Yazik, M.H.M. Effect of hybrid multi-walled carbon nanotube and montmorillonite nanoclay content on mechanical properties of shape memory epoxy nanocomposite / M.H.M. Yazik, M.T.H. Sultan, N. Mazlan et al. // Journal of Materials

Research and Technology. – 2020. – V. 9. Issue 3. – P. 6085-6100.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.012>

261. Bahrambeygi, H. Nanofibers (PU and PAN) and nanoparticles (Nanoclay and MWNTs) simultaneous effects on polyurethane foam sound absorption / H. Bahrambeygi, N. Sabetzader, A. Rabbi et al. // Journal of Polymer Research. – 2013. – V. 20. № 72. – P. 1-10. <https://doi.org/10.1007/s10965-012-0072-6>
262. Власов, Р.Р. Исследование влияния малых количеств модифицированных триэтаноломином многостенных углеродных нанотрубок на свойства полиуретановых композиционных пен / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, О.В. Краснов и др. // Известия Волгоградского технического университета. Серия: Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – 2022. – №5 (264). – С. 66-70. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2022-5-264-66-70>
263. Власов, Р.Р. Синтез и исследование свойств нанокomпозиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, полученных при использовании малых добавок наноглины Cloisite 30B / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов и др. // Пластические массы. – 2024. - №4. – С. 20-22. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-04-20-22>
264. Власов, Р.Р. Получение и исследование свойств ячеистых нанокomпозиционных материалов типа «полиуретан – карбоксилированные многостенные углеродные нанотрубки» / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, О.В. Краснов и др. // Известия Волгоградского технического университета. Серия: Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – 2022. – №5 (264). – С. 70-74. <https://doi.org/10.35211/1990-5297-2022-5-264-70-74>
265. Власов, Р.Р. Синтез и исследование свойств нанокomпозиционных полиуретановых пенопластов, модифицированных функционализированными метилдиэтаноломином многостенными углеродными нанотрубками / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, О.В. Краснов и др. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2023. – Т. 13. №1. – С. 30-33.

266. Zhou, X. Dispersion and reinforcing effect of carrot nanofibers on biopolyurethane foams / X. Zhou, J. Sethi, S. Geng et al. // *Materials and Design*. – 2016. – V. 110. – P. 526-531. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.033>
267. Климов, Е.С. Изменение поверхности и свойств многостенных углеродных нанотрубок при физико-химическом модифицировании / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2015. – Т. 88. - №8. – С. 1105-1110.
268. Климов, Е.С. Изменение поверхности и некоторых технологических свойств углеродных нанотрубок при их модифицировании / Е.С. Климов, О.А. Давыдова, М.В. Бузаева и др. // *Башкирский химический журнал*. – 2014. – Т. 21. - №3. – С. 109-113.
269. Макарова, И.А. Модифицирование поверхности углеродных нанотрубок четвертичными аммониевыми солями / И.А. Макарова, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // *Материалы 19-й Всероссийской молодежной научной школы-семинара «Актуальные проблемы физической и функциональной электроники»*. – Ульяновск. – 2016. – С. 138-139.
270. Макарова И.А. Снижение экологической опасности смазочно-охлаждающих жидкостей стабилизацией углеродными нанотрубками и утилизацией отобранных эмульсий : дис. ... канд. хим. наук : 03.02.08 / Ирина Алексеевна Макарова. – Ульяновск., 2018. – 122с.
271. Wang, F.C. FTIR Analysis of Hydrogen Bonding in Amorphous Linear Aromatic Polyurethanes. I. Influence of Temperature / F.C. Wang, M. Fève, T.M. Lam et al. // *Journal of Polymer Science: Part B*. – 1994. – V. 32. Issue 8. – P. 1305-1313. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320801>
272. Reinerte, S. TG/DTA-FTIR as a method for analysis of tall oil based rigid polyurethane foam decomposition gaseous products in a low oxygen environment / S. Reinerte, L. Avotina, A. Zarins et al. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2020. – V. 180. – 109313. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109313>
273. Жарков, В.В. Колебательные спектры алкил-N-фенилуретанов и аналитическое применение ИК-спектроскопии при исследовании структуры

полиуретановых эластомеров : дис. ... канд. хим. наук / Вадим Васильевич Жарков. – Горький., 1966. – 251с.

274. Coleman, M.M. Hydrogen Bonding in Polymers. 4. Infrared Temperature Studies of a Simple Polyurethane / M.M. Coleman, K.H. Lee, D.J. Skrovanek et al. // *Macromolecules*. – 1986. – V. 19. Issue 8. – P. 2149-2157. <https://doi.org/10.1021/ma00162a008>
275. Grunbauer, H. Polymer Morphology of Water-Blown Rigid Polyurethane Foams: Development of New Polyols / H. Grunbauer, J.A. Thoen, J.C.W. Folmer et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 1992. – V. 28. Issue 1. – P. 36-47. <https://doi.org/10.1177/0021955X9202800103>
276. Zhang, Ch. Amide II and Amide III bands in polyurethane model soft and hard segments / Ch. Zhang, Zh. Ren, Zh. Yin et al. // *Polymer Bulletin*. – 2008. – V. 60. – P. 97-101. <https://doi.org/10.1007/s00289-007-0837-y>
277. Priester, R.D. FT-IR-A probe into the reaction kinetics and morphology development of urethane foams / R.D. Priester, J.V. McClusky, R.E. O'Neill et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 1990. – V. 26. Issue 4. – P. 346-367. <https://doi.org/10.1177/0021955X9002600405>
278. Пиментел, Дж. Водородная связь : пер. с англ. яз. / Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. – М.: МИР, 1964. – 464с.
279. Dekamin, M.G. Organocatalytic, Rapid and Facile Cyclotrimerization of Isocyanates Using Tetrabutylammonium Phtalimibe-N-Oxyl and Tetraethylammonium 2-(Carbamoyl) Benzoate Under Solvent-Free Conditions / M.G. Dekamin, K. Varmira, M. Farahmand et al. // *Catalysis Communications*. – 2010. – V. 12. Issue 3. – P. 226-230. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.08.018>
280. Wang, H.-M. Cyclodimerization and Cyclotrimerization of Isocyanates Promoted by One Praseodymium Benzenethiolate Complex [Pr(SPh)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] / H.-M. Wang, H.-X. Li, X.-Y. Yu et al. // *Tetrahedron*. – 2011. – V. 67. Issue 8. – P. 1530-1535. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.12.069>

281. Kosterna, J. Esters and Urethanes with Pyrimidine Ring / J. Kosterna, J. Lubczak, B. Mysliwiec // *Heterocyclic Communications*. – 2009. – V. 15. Issue 1. – P. 9-16. <https://doi.org/10.1515/HC.2009.15.1.9>
282. Слисенко, О.В. Водородные связи в гетерогенных смесях полукристаллического полиуретана и блок-сополимера стирола с акриловой кислотой / О.В. Слисенко, О.П. Григорьева, О.Н. Старостенко и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2006. – Т. 48. №8. – С. 1410-1423.
283. Ватулёв, В.Н. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов / В.Н. Ватулёв, С.В. Лаптий, Ю.Ю. Керча. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 188с.
284. Липатов, Ю.С. Структура и свойства полиуретанов / Ю.С. Липатов, Ю.Ю. Керча, Л.М. Сергеева. – Киев: Наукова Думка, 1970 – 280с.
285. de Haseth, J.A. Characterization of Polyurethane Foams by Mid-Infrared Fiber/FT-IR Spectrometry / J.A. de Haseth, J.E. Andrews, J.V. McClusky et al. // *Applied Spectroscopy*. – 1993. – V. 47. Issue 2. – P. 173-179. <https://doi.org/10.1366/0003702934048334>
286. Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts / G. Socrates. – 3<sup>rd</sup> edition. – Hoboken: Wiley, 2004. – 368p.
287. Radice, S. Fourier transform infrared studies on deblocking and crosslinking mechanisms of some fluorine coating monocomponent polyurethanes / S. Radice, S. Turri, M. Scicchitano // *Applied Spectroscopy*. – 2004. – V. 58. Issue 5. – P. 535-542. <https://doi.org/10.1366/000370204774103354>
288. Копусов, Л.И. Спектральное изучение структуры полиуретановых эластомеров. 1. ИК спектры модельных соединений / Л.И. Копусов, В.В. Жарков // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1966. – Т. 4. №5. – С. 125-128.
289. Brondi, C. The effect of organofluorine additives on the morphology, thermal conductivity and mechanical properties of rigid polyurethane and polyisocyanurate foams / C. Brondi, E.D. Maio, L. Bertucelli et al. // *Journal of Cellular Plastics*. – 2022. – V. 58. Issue 1. – P. 121-137. <https://doi.org/10.1177/0021955X20987152>

290. Kumar, V. Process synthesis for manufacturing microcellular thermoplastic parts: a case study in axiomatic design : PhD Thesis / Vipin Kumar. – Cambridge, 1988. – 162p.
291. Kumar, V. A Process for Making Microcellular Thermoplastic Parts / V. Kumar, N.P. Suh // Polymer Engineering and Science. – 1990. – V. 30. Issue 20. – P. 1323-1329. <https://doi.org/10.1002/pen.760302010>
292. Weller, J.E. Solid-state microcellular polycarbonate foams. I. The steady-state process space using subcritical carbon dioxide / J.E. Weller, V. Kumar // Polymer Engineering and Science. – 2010. – V. 50. Issue 11. – P. 2160-2169. <https://doi.org/10.1002/pen.21736>
293. Zharkov, V.V. A Quantitative Study of the Allophanate Formation Reaction in PIR Foams by FT-IR Spectroscopy / V.V. Zharkov, R.R. Vlasov // Journal of Cellular Plastics. – 2022. – Vol. 58. Issue 6. – P. 877-891. <https://doi.org/10.1177/0021955X221141544>
294. Clift, S.M. New Polyisocyanurate Catalysts for Rigid Polyurethane Foams / S.M. Clift, J. Grimminger, K. Muha // Proceedings of SPI 35<sup>th</sup> Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, Boston. – 1994. – P. 1-22.
295. Lenz, J. Improving the Flame Retardance of Polyisocyanurate Foams by Dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepine 6-Oxide-Containing Additives / J. Lenz, D. Pospiech, M. Paven et al. // Polymers. – 2019. – V. 11. Issue 8. – 1242. <https://doi.org/10.3390/polym11081242>
296. Javni, I. Soybean-oil-based polyisocyanurate rigid foams / I. Javni, W. Zhang, Z.S. Petrovic // Journal of Polymers and the Environment. – 2004. – V. 12. Issue 3. – P. 123-129. <https://doi.org/10.1023/B:JOOE.0000038543.77820.be>
297. Jianping, L. Study on the Capability of Trimerization Catalyst in PIR-PU Foam / L. Jianping, R. Fujian, L. Lihui et al. // Plastic Additives. – 2014. – Issue 6. – P. 49-53.
298. Mohd-Rus, A.Z. Degradation studies of polyurethanes based on vegetable oils. Part 2. Thermal degradation and materials properties / A.Z. Mohd-Rus, T.J.

- Kemp, A.J. Clark // *Progress in Reaction Kinetics and Mechanisms*. – 2009. – V. 34. Issue 1. – P. 1-41. <https://doi.org/10.3184/146867809X425749>
299. Frisch, K.C. *Advances in Urethane Science and Technology : Volume 4* / K.C. Frisch, S.L. Reegen. – Lancaster: Technomic Publishing, 1976. – 239p.
300. Legge, N.R. *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review* / N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder. – Orlando: Hanser Publishers, 1987. – 574p.
301. Нестеров, С.В. Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания, факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций / С.В. Нестеров, И.Н. Бакирова, Я.Д. Самуилов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2011. – №14. – С. 10-13.
302. Патент US Thermally insulated pipe for use at very high temperatures / Battallas M., Singh P. – №20100154917A1; Заявл. 03.08.2007; Опубл. 24.06.2010. – 13с.
303. McKenna, S.T. The fire toxicity of polyurethane foams / S.Th. McKenna, T.R. Hull // *Fire Science Reviews*. – 2016. – V. 5. – P. 1-27. <https://doi.org/10.1186/s40038-016-0012-3>
304. Chattopadhyay, D.K. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes / D.K. Chattopadhyay, D.C. Webster // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – V. 34. Issue 10. – P. 1068–1133. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>
305. Chattopadhyay, D.K. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications / D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju // *Progress in Polymer Science*. – 2007. – V. 32. Issue 3. – P. 352–418. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>
306. Voorhees, K.J. Mechanisms of pyrolysis for a specifically labeled deuterated urethane / K.J. Voorhees, R.P. Lattimer // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1982. – V. 20. Issue 6. – P. 1457–1467. <https://doi.org/10.1002/pol.1982.170200608>

307. Kennemur, J.G. Advances in polycarbodiimide chemistry / J.G. Kennemur, B.M. Novak // *Polymer*. – 2011. – V. 52. – P. 1693-1710. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.040>
308. Chen, A.-L. Well-Defined Polyamide Synthesis from Diisocyanates and Diacids Involving Hindered Carbodiimide Intermediates / A.-L. Chen, K.-L. Wei, R.-J. Jeng et al. // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. Issue 1. – P. 46-59. <https://doi.org/10.1021/ma1022378>
309. Rychly, J. Assessing the progress of degradation in polyurethanes by chemiluminescence and thermal analysis. II. Flexible polyether- and polyester-type polyurethane foams / J. Rychly, A. Lattuati-Derieux, B. Lavedrine et al // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – V. 96. Issue 4. – P. 462-469. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.012>
310. Santiago-Calvo, Long-term thermal conductivity of cyclopentane–water blown rigid polyurethane foams reinforced with different types of fillers / M. Santiago-Calvo, J. Tirado-Mediavilla, J.L. Ruiz-Herrero et al. // *Polymer International*. – 2019. – V. 68. Issue 10. – P. 1826-1835. <https://doi.org/10.1002/pi.5893>
311. Hasanzadeh, R. Multi-objective optimization of heat transfer mechanisms of microcellular polymeric foams from thermal-insulation point of view / R. Hasanzadeh, T. Azdast, A. Doniavi et al. // *Thermal Science and Engineering Progress*. – 2019. – V. 9. – P. 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.11.002>
312. Glicksman, L.R. Heat Transfer and Ageing of Cellular Foam Insulation / L.R. Glicksman // *Cellular Polymers*. – 1991. – V. 10. Issue 4. – P. 276-293. <https://doi.org/10.1177/026248939101000402>
313. Glicksman, L. Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour / L. Glicksman. – 1<sup>st</sup> edition. – Springer, 1994. – 384p.
314. Makaveckas, T. Determination of the impact of environmental temperature on the thermal conductivity of polyisocyanurate (PIR) foam products / T. Makaveskas, R. Bliudzius, A. Burlingis // *Journal of Building Engineering*. – 2021. – V. 41. – P. 102447. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102447>

315. Vlasov R.R. A study of chemical composition and physical-mechanical properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams changes under conditions of extreme heating / R.R. Vlasov // *Cellular Polymers*. – 2024. – Vol 43. Issue 5-6. – P. 125-144. <https://doi.org/10.1177/02624893241302470>
316. Kun, Y. Sonication assisted dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant SDBS: The role of sonication energy / *Chinese Science Bulletin*. – 2013. – V. 58. Issue 17. – P. 2082-2090. <https://doi.org/10.1007/s11434-013-5697-2>
317. Пихуров, Д.В. Полиуретановые пены, наполненные гидрофильными и гидрофобными наночастицами: взаимосвязь физических свойств и структуры ячеек : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Дмитрий Витальевич Пихуров. – Санкт-Петербург., 2018. – 128с.
318. Pikhurov, D.V. Rigid polyurethane foams with infused hydrophilic/hydrophobic nanoparticles: Relationship between cellular structure and physical properties / D.V. Pikhurov, A.S. Sakhatskii, V.V. Zuev // *European Polymer Journal*. – 2018. – V. 99. – P. 403-414. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.036>
319. Gibson, L.J. *Cellular Solids. Structure and properties* / L.J. Gibson, M.F. Ashby. – 2<sup>th</sup> edition. – Cambridge: Cambridge University Press, 1999. – 532p.
320. Yang, R. Synthesis, mechanical properties and fire behaviors of rigid polyurethane foam with a reactive flame retardant containing phosphazene and phosphate / R. Yang, W. Hu, L. Xu et al. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. – V. 122. – P. 102-109. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.10.007>
321. Oliveira-Salmazo, L. Natural rubber foams with anisotropic cellular structures: Mechanical properties and modeling / L. Oliveira-Salmazo, A. Lopez-Gil, F. Silva-Bellucci et al. // *Industrial Crops and Products*. – 2016. – V. 80. – P. 26-35. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.10.050>
322. Ata, S. Improving the Acid and Base Resistance of Polyurethane Using Carbon Nanotubes / S. Ata, S. Yamane, Y. Hayashi et al. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 220. Issue 22. – 1900235. <https://doi.org/10.1002/macp.201900235>

323. Ferreira, F.V. Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites / F.V. Ferreira, W. Francisco, B.R.C. Menezes et al. // *Applied Surface Science*. – 2016. – V. 389. – P. 921-929. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.164>
324. Власов, Р.Р. Исследование влияния добавок углеродных нанотрубок на физико-механические свойства композитных полиуретановых покрытий / Р.Р. Власов, С.А. Рябов // XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков: тезисы докл. межд. конф. (Нижний Новгород, 20-22 апреля 2021). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2021. – С. 44.
325. Власов, Р.Р. Синтез и исследование свойств нанокomпозиционных полиуретановых покрытий, модифицированных функционализированными многослойными углеродными нанотрубками / Р.Р. Власов, С.А. Рябов, М.В. Бузаева // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. – 2022. – Т. 12. №5. – С. 44-48.
326. Рябов, Н.А. Разработка методики получения современного раневого покрытия на основе полиуретана / Н.А. Рябов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов, Р.Р. Власов // XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков: тезисы докл. межд. конф. (Нижний Новгород, 18-20 апреля 2023). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2023. – С. 223.
327. Власов, Р.Р. Разработка методики количественного определения основных вторичных связей в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах / Р.Р. Власов, С.А. Рябов // XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке»: тезисы докл. межд. конф. Том 1. (Томск, 15-19 мая 2023). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – С. 378-379.
328. Власов, Р.Р. Разработка эффективной методики синтеза нанокomпозиционных полимерных пенопластов с использованием многостенных углеродных нанотрубок / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов // VII Всероссийская (заочная) молодежная конференция «Достижения молодых ученых:

- химические науки»: тезисы докл. конф. (Уфа, 19 - 20 мая 2022). Уфа: Изд-во Башкирского государственного университета, 2022. – С. 290-291.
329. Власов, Р.Р. Разработка методики получения композиционных полимерных материалов с использованием многостенных углеродных нанотрубок / Р.Р. Власов, С.А. Рябов // XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков: тезисы докл. межд. конф. (Нижний Новгород, 19-21 апреля 2022). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. – С. 51.
330. Власов, Р.Р. Синтез и исследование функциональных свойств наноконпозиционных пен типа «полиуретан- (ТЭОА)МУНТ» / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, И.П. Криуличев и др. // XXIII Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке»: тезисы докл. межд. конф. Том 2. (Томск, 16-19 мая 2022). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – С. 364-365.
331. Власов, Р.Р. Модификация жёстких полиизоциануратных пен при использовании наночастиц ТЭОА-МУНТ / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов // Международная научнопрактическая конференция им. Д.И. Менделеева: тезисы докл. конф. (Тюмень, 24- 26 ноября 2022). Тюмень: Изд-во Тюменского индустриального университета, 2023. – С. 93-95.
332. Власов, Р.Р. Синтез и исследование свойств композиционных пенопластов типа «Полиуретан-кМУНТ» / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов // XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке»: тезисы докл. межд. конф. Том 2. (Томск, 15-19 мая 2023). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – С. 336.
333. Рябова, Д.И. Исследование свойств микроячеистых композиционных пенопластов состава «Полиуретан/ТЭОА-МУНТ» / Д.И. Рябова, Р.Р. Власов, С.А. Рябов // Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева: тезисы докл. конф. (Тюмень, 24-26 ноября 2022). Тюмень: Изд-во Тюменского индустриального университета, 2023. – С. 325-327.

334. Рябова, Д.И. Влияние малых количеств одностенных углеродных нанотрубок на функциональные свойства полиизоциануратных нанокomпозиционных пенопластов / Д.И. Рябова, Р.Р. Власов, С.А. Рябов // Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева: тезисы докл. конф. (Тюмень, 24-26 ноября 2022). Тюмень: Изд-во Тюменского индустриального университета, 2023. – С. 324-325.
335. Рябова, Д.И. Получение и исследование свойств полиуретановых нанокomпозиций, модифицированных углеродными нанотрубками / Д.И. Рябова, Р.Р. Власов, С.А. Рябов // XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков: тезисы докл. межд. конф. (Нижний Новгород, 19-21 апреля 2022). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. – С. 137.
336. Рябова, Д.И. Синтез и исследование функциональных свойств нанокomпозиционных полиуретановых пен, полученных при использовании карбоксилированных МУНТ / Д.И. Рябова, Р.Р. Власов, О.В. Краснов и др. // XXIII Международная научнопрактическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке»: тезисы докл. межд. конф. Том 2. (Томск, 16-19 мая 2022). Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – С. 453-454.
337. Власов, Р.Р. Модификация жёстких полиизоциануратных пенопластов многослойными углеродными нанотрубками и исследование их функциональных свойств / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов // XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков: тезисы докл. межд. конф. (Нижний Новгород, 18-20 апреля 2023). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2023. – С. 172.
338. Власов, Р.Р. Синтез и исследование изменения функциональных свойств нанокomпозиционных полиуретановых пен при введении наполнителя МДЭА-МУНТ / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, В.А. Полонский и др. // XXII Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Будущее

- технической науки»: тезисы докл. конф. (Нижний Новгород, 24-26 мая 2023). Нижний Новгород: Из-во НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2023. – С. 576-577.
339. Рябова, Д.И. Модификация полиизоциануратных пенопластов малыми количествами кМУНТ и исследование их физико-механических свойств и морфологических особенностей / Д.И. Рябова, Р.Р. Власов, В.А. Полонский и др. // XXII Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки»: тезисы докл. конф. (Нижний Новгород, 24-26 мая 2023). Нижний Новгород: Из-во НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2023. – С. 601-602.
340. Власов, Р.Р. Синтез и исследование свойств композиционных полиуретановых пенопластов, модифицированных ОУНТ / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов // Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева: тезисы докл. конф. (Тюмень, 24-26 ноября 2022). Тюмень: Изд-во Тюменского индустриального университета, 2023. – С. 95-96.
341. Рябова, Д.И. Получение и исследование свойств ячеистых пенопластов, модифицированных органоглиной Cloisite 25A / Д.И. Рябова, Р.Р. Власов, С.А. Рябов // XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков: тезисы докл. межд. конф. (Нижний Новгород, 18-20 апреля 2023). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2023. – С. 222.
342. Рябова, Д.И. Влияние небольшого количества наполнителя Cloisite 30В на ячеистую структуру и свойства жесткого пенополиуретана / Д.И. Рябова, Р.Р. Власов // XXXIII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докл. межд. конф. (Екатеринбург, 24-27 апреля 2023). Екатеринбург: Изд-во Уральского федерального университета, 2023. – С. 72.
343. Рябова, Д.И. Улучшение огнестойкости и прочностных характеристик пен при помощи малых количеств модифицированной органоглины Cloisite 25A / Д.И. Рябова, Р.Р. Власов, С.А. Рябов // XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения»: тезисы докл. межд. конф. (Нальчик, 3-8 июля

- 2023). Нальчик: Изд-во Кабардино-балкарского государственного университета, 2023. – С. 356.
344. Рябова, Д.И. Исследование влияния смешанного наноразмерного наполнителя ТЭОА МУНТ + Cloisite 30В на свойства и структуру композиционного ячеистого пенопласта на основе полиуретана / Д.И. Рябова, Р.Р. Власов, С.А. Рябов // VII Всероссийская студенческая конференция с международным участием «Химия и химическое образование XXI века»: тезисы докл. межд. конф. (Санкт-Петербург, 28-31 марта 2023). Санкт-Петербург: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2023. – С. 74-75.
345. Рябов, С.А. Исследование влияния малых добавок углеродных нанотрубок на химическую стойкость полиуретан-полиизоциануратных пенопластов / С.А. Рябов, Р.Р. Власов, Д.И. Рябова // XXVI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков: тезисы докл. межд. конф. (Нижний Новгород, 18-20 апреля 2023). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2023. – С. 224.
346. Власов, Р.Р. Влияние характеристик полиольной композиции на состав и свойства полиуретан-полиизоциануратных пенопластов / Р.Р. Власов, В.А. Первачев, Л.А. Зенитова // Бутлеровские сообщения. – 2026. – Т. 85. №1. – С. 9-18.
347. Власов, Р.Р. О влиянии функциональности полиольной композиции на концентрационные градиенты в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах / Р.Р. Власов, Л.А. Зенитова // Вестник технологического университета. – 2026. – Т. 29. №1. – С. 54-59.
348. Андреев, В.Н. Катализаторы тримеризации олигодиендиизоцианатов / В.Н. Андреев, Г.Н. Петров, Л.Я. Раппопорт и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1970. – Т. 12. №9. – С. 656-657.
349. Коган, Ф.С. Получение структурированных полиуретанов тримеризацией изоцианатов. / Ф.С. Коган, Л.Я. Раппопорт, Г.Н. Петров // Каучук и резина. – 1977. – №4. – С. 3-5.

350. Петров, Г.Н. О реакции тримеризации полидиендиизоцианатов / Г.Н. Петров, Л.Я. Раппопорт, Ф.С. Коган // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1969. – Т. 11. №11. – С. 828-830.
351. Раппопорт, Л.Я. Особенности получения эластичных полиуретанизоциануратов / Л.Я. Раппопорт, В.И. Андреев, Г.Н. Петров // Композиционные полимерные материалы. – 1985. – №26. – С. 75-79.
352. Летуновский, М.П. Исследование структуры и свойств сетчатых полиуретанов триизоциануратной схемы отверждения / М.П. Летуновский, Ю.В. Зеленов, Л.Я. Раппопорт и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1975. – Т. 17. №2. – с. 352-359.
353. Раппопорт, Л.Я. Синтез и свойства полиуретанизоциануратов / Л.Я. Раппопорт, Г.И. Петров, М.И. Летуновский и др. // Синтез и физико-химия полимеров. – 1977. – №21. – С. 55-61.

## Приложение 1. Интегральные интенсивности аналитических полос

Значения определенных в соответствии с описанными в разделе 2.7 методиками интегральных интенсивностей анализируемых полос представлены в таблицах А1-А5.

Таблица А1 – Интегральные интенсивности полосы при 2270 см<sup>-1</sup>

	ИИ, %	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Интегральная интенсивность полосы при 2270 см <sup>-1</sup>						
При контакте с воздухом	150	0,77	0,39	0,19	0,24	0,16	0,16	0,15
	200	0,78	0,66	0,59	0,43	0,29	0,28	0,20
	250	1,55	1,41	1,60	0,68	0,73	0,57	0,38
	300	2,11	1,81	1,57	0,70	0,58	0,64	0,30
	350	2,56	1,95	1,47	1,18	0,68	0,85	0,53
	400	2,10	2,01	2,17	1,15	0,91	0,70	0,62
В изоляции от воздуха	150	0,81	0,82	0,76	0,86	0,88	0,63	0,31
	200	1,50	1,58	1,09	1,60	1,61	1,00	0,39
	250	2,34	2,17	2,65	1,98	2,10	1,50	1,46
	300	2,14	1,35	2,17	2,10	2,17	2,09	1,73
	350	1,88	1,94	2,51	2,31	2,35	2,08	2,21
	400	2,23	2,01	2,14	2,55	2,80	2,33	2,33

Таблица А2 – Интегральные интенсивности дуплетной полосы при 2140 см<sup>-1</sup>

	ИИ, %	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Интегральная интенсивность полосы при 2140 см <sup>-1</sup>						
При контакте с воздухом	150	0,37	0,29	0,28	0,36	0,34	0,35	0,32
	200	0,40	0,44	0,55	0,50	0,45	0,52	0,47
	250	0,70	0,70	0,87	0,67	0,75	0,82	0,75
	300	0,74	0,76	0,76	0,66	0,60	0,85	0,63
	350	0,87	0,84	0,71	0,82	0,64	0,90	0,80
	400	0,68	0,77	0,92	0,80	0,75	0,77	0,87

Таблица А2 – Интегральные интенсивности дуплетной полосы при 2140 см<sup>-1</sup> (продолжение)

	Время выдерживания, ч.							
	0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00	0,17
	Интегральная интенсивность полосы при 2140 см <sup>-1</sup>							
В изоляции от воздуха	150	0,33	0,40	0,33	0,42	0,43	0,44	0,30
	200	0,55	0,60	0,42	0,68	0,75	0,61	0,52
	250	0,71	0,69	0,86	0,71	0,83	0,60	0,69
	300	0,71	0,49	0,85	0,85	0,87	0,90	0,76
	350	0,60	0,64	0,83	0,80	0,87	0,83	0,92
	400	0,63	0,58	0,66	0,82	0,91	0,88	0,91

Таблица А3 – Интегральные интенсивности полосы при 1600 см<sup>-1</sup>

	ИИ, %	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Интегральная интенсивность полосы при 1600 см <sup>-1</sup>						
При контакте с воздухом	150	0,43	0,33	0,32	0,41	0,39	0,40	0,37
	200	0,25	0,29	0,34	0,31	0,28	0,32	0,29
	250	0,28	0,27	0,35	0,27	0,31	0,33	0,30
	300	0,27	0,28	0,28	0,25	0,22	0,31	0,23
	350	0,30	0,29	0,25	0,29	0,22	0,32	0,27
	400	0,22	0,25	0,30	0,26	0,25	0,25	0,29
В изоляции от воздуха	150	0,34	0,41	0,38	0,43	0,44	0,45	0,31
	200	0,32	0,35	0,26	0,40	0,44	0,36	0,32
	250	0,33	0,32	0,40	0,33	0,37	0,28	0,32
	300	0,26	0,18	0,32	0,31	0,32	0,33	0,28
	350	0,20	0,21	0,28	0,27	0,30	0,28	0,31
	400	0,20	0,19	0,21	0,26	0,29	0,28	0,29

Таблица А4 – Интегральные интенсивности полосы при 1410 см<sup>-1</sup>

	ИИ, %	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Интегральная интенсивность полосы при 1410 см <sup>-1</sup>						
При контакте с воздухом	150	0,83	0,70	0,71	0,91	0,86	0,88	0,82
	200	0,98	1,20	1,43	1,36	1,25	1,45	1,34
	250	1,29	1,25	1,70	1,31	1,54	1,70	1,60
	300	1,48	1,58	1,63	1,53	1,34	1,94	1,46
	350	1,83	1,81	1,57	1,85	1,44	2,12	1,81
	400	1,37	1,66	1,99	1,73	1,68	1,70	1,99
В изоляции от воздуха	150	0,79	1,02	0,95	1,08	1,11	1,13	0,79
	200	1,42	1,57	1,18	1,82	2,03	1,68	1,52
	250	1,66	1,65	2,11	1,77	2,02	1,54	1,78
	300	1,54	1,09	1,96	1,93	2,06	2,19	1,91
	350	1,34	1,42	1,91	1,85	2,07	1,95	2,16
	400	1,35	1,29	1,43	1,79	2,01	1,96	2,05

Таблица А5 – Интегральные интенсивности полосы при 1270 см<sup>-1</sup>

	ИИ, %	Время выдерживания, ч.						
		0,17	1,00	24,00	72,00	168,00	360,00	888,00
		Интегральная интенсивность полосы при 1270 см <sup>-1</sup>						
При контакте с воздухом	150	0,19	0,13	0,13	0,16	0,15	0,15	0,14
	200	0,14	0,15	0,18	0,15	0,14	0,15	0,14
	250	0,18	0,17	0,21	0,16	0,18	0,18	0,16
	300	0,18	0,18	0,18	0,16	0,13	0,19	0,12
	350	0,19	0,19	0,16	0,17	0,13	0,18	0,15
	400	0,14	0,16	0,18	0,15	0,14	0,13	0,15
В изоляции от воздуха	150	0,18	0,20	0,18	0,20	0,20	0,20	0,13
	200	0,21	0,21	0,15	0,23	0,25	0,20	0,17
	250	0,24	0,22	0,27	0,22	0,25	0,19	0,21
	300	0,19	0,13	0,22	0,22	0,22	0,23	0,19
	350	0,14	0,15	0,20	0,19	0,20	0,19	0,21
	400	0,15	0,13	0,15	0,18	0,20	0,20	0,20

## Приложение 2. Интегральные интенсивности аналитических полос в случае прогретых пенопластов

Частоты точек, используемых для проведения базисных линий, представлены в таблице Б1. Интегральные интенсивности как индивидуальных, так и неразрешенных аналитических полос в спектрах прогретых образцов полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, представлены в таблицах Б2 и Б3.

Таблица Б1 – Координаты для построения базисных линий

Полоса / совокупность полос, см <sup>-1</sup>	Базовая точка №1, см <sup>-1</sup>	Базовая точка №2, см <sup>-1</sup>	Точка старта измерения, см <sup>-1</sup>	Точка конца измерения, см <sup>-1</sup>	Допустимое отклонение от выбранных точек, см <sup>-1</sup>
2270	2376	1943	2376	2180	± 10
2140	2376	1943	2180	1943	± 10
1780	1810	1542	1800	1758	± 10
1758-1563	1800	1539	1758	1563	± 20
1510	1539	1468	1539	1468	± 10
1410	1468	1343	1468	1343	± 10
1340-1167	1340	1167	1340	1167	± 20
1100-1070	1167	1025	1167	1025	± 10
755	789	722	789	722	± 10

Таблица Б2 – Интегральные интенсивности аналитических полос в случае изолированных от воздушной среды пенопластов

Время прогрева, ч.	Полоса/совокупность полос, см <sup>-1</sup>								
	2270	2140	1780	1758 - 1563	1510	1410	1340 - 1167	1100 - 1070	755
	Интегральная интенсивность, см <sup>-1</sup>								
24	1,02	2,14	0,01	3,37	1,15	2,30	0,92	0,64	0,27
48	0,53	0,60	0,01	2,62	0,81	1,72	0,65	0,42	0,20
120	0,00	0,00	0,01	2,25	0,60	1,40	0,23	0,30	0,16
220	0,00	0,00	0,01	1,89	0,46	1,16	0,19	0,21	0,13
380	0,00	0,00	0,01	2,87	0,61	1,70	0,29	0,26	0,19
700	0,00	0,00	0,01	1,90	0,38	1,09	0,19	0,16	0,12

Таблица Б3 – Интегральные интенсивности аналитических полос в случае неизолированных от воздушной среды пенопластов

Время прогрева, ч.	Полоса/совокупность полос, см <sup>-1</sup>								
	2270	2140	1780	1758 - 1563	1510	1410	1340 - 1167	1100 - 1070	755
	Интегральная интенсивность, см <sup>-1</sup>								
24	0,00	0,00	0,02	2,73	0,81	1,64	0,69	0,39	0,39
48	0,00	0,00	0,03	2,46	0,60	1,39	0,62	0,27	0,27
120	0,00	0,00	0,05	2,89	0,50	1,30	0,82	0,14	0,14
220	0,00	0,00	0,07	3,24	0,41	1,39	1,00	0,09	0,09
380	0,00	0,00	0,07	3,17	0,33	1,31	1,18	0,06	0,06
700	0,00	0,00	0,09	3,85	0,28	1,57	1,48	0,07	0,07

### **Приложение 3. Перечень актов о внедрении результатов диссертационного исследования**

1. Акт №91–25, подтверждающий внедрение методик количественного определения аллофанатных, карбодиимидных и изоциануратных групп в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах в эксплуатацию в рамках аналитической лаборатории научно-исследовательского центра ООО «Дау Изолан».
2. Акт №92–25, подтверждающий использование результатов, полученных в рамках диссертационного исследования при разработке полиольной композиции Изолан А-960, используемой для производства полиуретанового теплоизоляционного слоя в водонагревательном оборудовании.
3. Акт №02–26, подтверждающий использование результатов, полученных в рамках диссертационного исследования при разработке полиольного состава Изолан А-557, применяемого для производства полиуретанового теплоизоляционного слоя в бытовом и промышленном холодильном оборудовании.
4. Акт №04–26, подтверждающий использование результатов, полученных в рамках диссертационного исследования, при разработке полиольной композиции Изолан А-717, используемой для производства полиуретан-полиизоциануратных сэндвич-панелей непрерывным способом.

**АКТ № 91-25**

**о внедрении результатов диссертационной работы  
Власова Руслана Романовича на тему  
«Вторичные химические процессы в полиуретан-полиизоциану-  
ратных пенопластах и нанокompозиты на их основе»**

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационного исследования Власова Р.Р. на тему «Вторичные химические процессы в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах и нанокompозиты на их основе» обладают высокими актуальностью и практической значимостью. Разработанные Власовым Р.Р. методики количественного ИК-спектроскопического определения аллофанатных, карбодимидных и изоциануратных групп в полиуретан-полиизоциануратных материалах внедрены в эксплуатацию в рамках аналитической лаборатории научно-исследовательского центра ООО «Дау Изолан» и используются при анализе пенопластов и эластомеров.

Президент ООО «Дау Изолан»,  
Кандидат химических наук,  
Заслуженный химик Российской Федерации

Царфин М.Я.

Директор Научно-исследовательского центра ООО «Дау Изолан»,  
Кандидат технических наук,  
Заслуженный химик Российской Федерации

Клименко В.И.

Начальник аналитической лаборатории  
Научно-исследовательского центра ООО «Дау Изолан»

Груздева Т.Ю.

**АКТ № 92-25**

**о внедрении результатов диссертационной работы  
Власова Руслана Романовича на тему  
«Вторичные химические процессы в полиуретан-полиизоциану-  
ратных пенопластах и нанокompозиты на их основе»**

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационного исследования Власова Р.Р. на тему «Вторичные химические процессы в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах и нанокompозиты на их основе» обладают актуальностью, представляют высокий интерес с точки зрения практической имплементации. Результаты, полученные Власовым Р.Р., были использованы при разработке полиольной композиции Изолан А-960, используемой для производства полиуретанового теплоизоляционного слоя в водонагревательном оборудовании, с целью снижения коэффициента теплопроводности, повышения теплоизоляционных свойств пенопластов и, как следствие, повышения класса энергоэффективности изделий, получаемых на основе.

Президент ООО «Дау Изолан»,  
Кандидат химических наук,  
Заслуженный химик Российской Федерации



Царфин М.Я.

Директор Научно-исследовательского центра ООО «Дау Изолан»,  
Кандидат технических наук,  
Заслуженный химик Российской Федерации



Клименко В.И.

**АКТ № 02-26**

**о внедрении результатов диссертационной работы  
Власова Руслана Романовича на тему  
«Вторичные химические процессы в полиуретан-полиизоциану-  
ратных пенопластах и нанокompозиты на их основе»**

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационного исследования Власова Р.Р. на тему «Вторичные химические процессы в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах и нанокompозиты на их основе» обладают актуальностью, представляют высокий интерес с точки зрения практической имплементации и с целью оптимизации растекаемости композиции и снижения коэффициента теплопроводности получаемого пенопласта были использованы при разработке полиольного состава Изолан А-557, применяемого для производства полиуретанового теплоизоляционного слоя в бытовом и промышленном холодильном оборудовании.

Президент ООО «Дау Изолан»,  
Кандидат химических наук,  
Заслуженный химик Российской Федерации



Царфин М.Я.

Директор Научно-исследовательского центра ООО «Дау Изолан»,  
Кандидат технических наук,  
Заслуженный химик Российской Федерации



Клименко В.И.

АКТ № 04-26

**о внедрении результатов диссертационной работы  
Власова Руслана Романовича на тему  
«Вторичные химические процессы в полиуретан-полиизоциану-  
ратных пенопластах и нанокompозиты на их основе»**

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационного исследования Власова Р.Р. на тему «Вторичные химические процессы в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах и нанокompозиты на их основе» обладают актуальностью, представляют высокий интерес с точки зрения практической имплементации и были использованы при разработке полиольной композиции Изолан А-717, используемой для производства полиуретан-полиизоциануратных сэндвич-панелей непрерывным способом, с целью получения материалов с оптимальной ячеистой структурой, повышенной механической прочностью и пониженной теплопроводностью.

Президент ООО «Дау Изолан»,  
Кандидат химических наук,  
Заслуженный химик Российской Федерации



Царфин М.Я.

Директор Научно-исследовательского центра ООО «Дау Изолан»,  
Кандидат технических наук,  
Заслуженный химик Российской Федерации



Клименко В.И.