

**Владимирский государственный университет**

**Ю. Т. ПАНОВ    Л. А. ЧИЖОВА**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Пенополиуретаны**

**Учебно-практическое пособие**

**Владимир 2026**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Ю. Т. ПАНОВ    Л. А. ЧИЖОВА

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

## Пенополиуретаны

Учебно-практическое пособие

*Электронное издание*



Владимир 2026

ISBN 978-5-9984-2148-8

© Панов Ю. Т., Чижова Л. А., 2026

УДК 675.043.84  
ББК 24.7

**Авторы:** Ю. Т. Панов (гл. 5), Л. А. Чиждова (введение, гл. 1 – 4, 6, лаб. работы 1 – 7, дидактический материал, заключение)

Рецензенты:

Кандидат биологических наук, доцент  
доцент кафедры биологии и экологии  
Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых  
*Н. В. Чугай*

Кандидат химических наук, доцент  
старший научный сотрудник кафедры химии и технологии  
высокомолекулярных соединений  
Ивановского государственного химико-технологического университета  
*Т. А. Агеева*

Издается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

**Панов, Ю. Т. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.** Пенополиуретаны [Электронный ресурс] : учеб.-практ. пособие / Ю. Т. Панов, Л. А. Чиждова ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2026. – 108 с. – ISBN 978-5-9984-2148-8. – Электрон. дан. (2,77 Мб). – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader ; дисковод CD-ROM. – Загл. с титул. экрана.

Рассмотрены теоретические основы получения пенополиуретанов: исходные вещества, способы получения; описаны новые виды полиуретанов (сверхлегкие и вялоупругие). Содержит блок лабораторных работ для закрепления практических навыков.

Предназначено для магистрантов направления подготовки 18.04.01 «Химическая технология».

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 14. Ил. 37. Библиогр.: 16 назв.

ISBN 978-5-9984-2148-8

© Панов Ю. Т.,  
Чиждова Л. А., 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>Глава 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ХИМИИ ПОЛИУРЕТАНОВ</b> .....	8
<b>Глава 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ</b> .....	15
<b>Глава 3. ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПЕН</b> .....	30
<b>Глава 4. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ</b> ..	32
<b>Глава 5. СВЕРХЛЕГКИЙ ПЕНОПОЛИУРЕТАН</b> .....	41
<b>Глава 6. ВЯЛОУПРУГИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ</b> .....	57
<b>ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ</b> .....	78
<i>Лабораторная работа 1. ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛАСТИЧНЫХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ ЗАЛИВОЧНЫМ СПОСОБОМ</i> .....	78
<i>Лабораторная работа 2. ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ ЗАЛИВОЧНЫМ СПОСОБОМ</i> .....	81
<i>Лабораторная работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕЙСЯ ПЛОТНОСТИ ПЕНОПЛАСТОВ</i> .....	84
<i>Лабораторная работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ОТКРЫТЫХ-ЗАКРЫТЫХ ЯЧЕЕК В ПЕНОПЛАСТАХ</i> .....	86
<i>Лабораторная работа 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ ПЕНОПЛАСТОВ</i> .....	90

<i>Лабораторная работа 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ПЕНОПЛАСТОВ</i> .....	92
<i>Лабораторная работа 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЗВУКОПОГЛОЩЕНИЯ ПЕНОПЛАСТОВ</i> .....	95
<i>Лабораторная работа 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕНОПЛАСТОВ</i> .....	99
<b>КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ</b> .....	104
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	106
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	107

## ВВЕДЕНИЕ

Название «Уретан» – это слово от латинского *urine* (мочевина) и французского *ethanol* (этиловый спирт), предложенное французским химиком С. Wurtz, который первым упомянул о получении изоцианатов в 1848 году. Но лишь через 100 лет появились полимеры (полиуретаны) и только с середины XX века появились пенополиуретаны. Началось бурное развитие полиуретанов.

Основные этапы развития полиуретанов:

1937 г., Отто Байер (Германия) получил полиуретановое волокно,

1941 г., в Германии и США появились полиуретановые клеи,

1946 г., жесткие пенополиуретаны (США),

1952 г., эластичные пенополиуретаны (Германия),

1955 г., термопластичный полиуретан (США),

1960 г., подошвы для обуви (США),

1965 г., изделия из интегральной пены.

В нашей стране был создан в 1957 г. головной институт по полиуретанам (ВНИИСС, г. Владимир), в 1958 г. у фирмы «Байер» закупили технологию и оборудование по производству эластичного пенополиуретана и в 1960 г. началось его производство.

В настоящее время к полиуретанам (ПУ) относят обширный класс полимеров, зачастую сильно отличающихся химической природой, строением цепи и свойствами, но неизменно содержащих уретановые группы  $-NHCOO-$ . Иногда, с целью уточнения названия, из-за наличия наряду с уретановой других функциональных групп употребляют такие термины, как ПУ сложноэфирного типа, ПУ на основе простых олигоэфиров, полимочевинуретаны. Хотя эти названия технически более точны, пользоваться ими неудобно, поэтому применяют термин «полиуретан», который объединяет все полимеры, содержащие уретановую группу.

Полиуретаны химически и структурно смешанные полимеры. Наиболее часто уретановые группы, которые являются «крестным отцом» этого класса пластиков, представляют только небольшую часть

их макромолекул. Существуют даже ПУ-продукты совсем без уретановых групп. Однако все вариации основаны на принципах полиизоцианатной химии. Этот термин более емкий для производства синтетических полимеров, чем историческое название «процесс полиприсоединения полиизоцианатов», так как он включает в себя и полимеризацию и поликонденсацию. Действительные свойства полиуретанов определяются другими факторами, а не уретановой структурой, и этим объясняется их многочисленность.

Таким образом, ПУ являются соединениями, в цепи которых имеются не только уретановые, но и другие, например арилмочевинные группы. Это придает ПУ комплекс новых ценных свойств.

Полиуретановые эластомеры имеют высокий модуль упругости, высокую износостойкость, большую вибропоглощающую способность, устойчивы к воздействию низких температур и органических растворителей. Изменяя рецептурные факторы, их твердость можно варьировать в диапазоне от твердости стали до твердости каучука.

Термопластичные полиуретаны (ТПУ) представляют разновидность полиуретановых эластомеров, получаемых ступенчатой полимеризацией полиэфиров с диизоцианатами в присутствии «удлинителей цепи». ТПУ отличаются высоким модулем упругости, износостойкостью, морозостойкостью, вибростойкостью, низким коэффициентом старения, а также стойкостью к воздействию органических растворителей. Разновидности ТПУ значительно различаются по свойствам и областям применения. Ввиду высокой стойкости на истирание из них изготавливают направляющие втулки, подшипники, сферические вкладыши для автомобилей и тракторов. Детали из ТПУ можно использовать в химической промышленности, так как они отличаются высокой стойкостью к агрессивным средам.

На основе полиуретанов изготавливают синтетическую кожу для обувной промышленности (например, корфам в США, кларино в Японии). Этот материал имеет пористую структуру, аналогичную структуре натуральной кожи, удовлетворяет гигиеническим требованиям, сохраняет свои свойства до температуры  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , превосходит натуральную кожу по водостойкости, прочности, простоте ухода и имеет меньшую на 30 % плотность. Изготовление обуви из такой кожи обходится на 35 – 50 % дешевле.

Полиуретановые лаки, эмали и клеи отличаются высокой адгезионной прочностью к металлу, древесине, стеклу и полимерам, стойкостью к истиранию и коррозии, водостойкостью. Верхний слой этих материалов может иметь различную твердость и эластичность.

Латексы представляют собой водные эмульсии каучукоподобных полимеров (в частности полиуретанов). Из них изготавливают резиновые изделия, краски, изоляцию для проводов, используют для пропитки бумаги и тканей.

Высокоэластичные полиуретановые волокна широко используют в текстильной промышленности.

Методом вспенивания полиуретанов изготавливают пенополиуретаны (ППУ). Принцип получения ППУ основан на химической реакции между изоцианатами, полиэфирами и водой обычно в присутствии катализаторов, эмульгаторов и других добавок.

Обладая рядом весьма ценных свойств, большой сырьевой базой и широкими технологическими возможностями получения, ППУ к настоящему времени успели завоевать особое место среди других пенопластов и получили широкое распространение во всех сферах деятельности человека.

## Глава 1

# ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ХИМИИ ПОЛИУРЕТАНОВ

Начало химии уретанов положено в 1849 году Вюрцем и Хофманном, которые впервые описали реакцию между изоцианатом и гидроксилсодержащим соединением. Однако, промышленное использование продукта реакции начало осуществляться с 1937 года, когда Отто Байер предложил использовать полимеры на основе сложных полиэфиров и изоцианатов, которые оказались конкурентно способными с нейлоном. Вторая Мировая война и возникший в результате нее дефицит основных материалов обусловил развитие исследований по использованию полиуретанов в качестве волокон, покрытий и пен. По окончании Второй Мировой войны интенсивные исследования были продолжены в США, Германии и Англии. Первоначально все работы были основаны на использовании диизоцианатов и сложных полиэфирполиолов. Однако сложность технологии, относительно высокая стоимость и некоторый недостаток физических свойств получаемых пен вынудили обратить внимание на альтернативные гидроксилсодержащие соединения. В 1957 году впервые были синтезированы простые полиэфирполиолы. Помимо экономических преимуществ, получаемые при их использовании пены обладали лучшими физико-механическими свойствами в сравнении с пенами на основе сложных полиэфирполиолов. Разработка одностадийного процесса и введение силиконовых ПАВ привели к стремительному росту промышленности пенополиуретанов.

### *Основная реакция в химии полиуретанов*

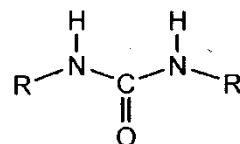
Основной реакцией в химии полиуретанов является реакция между изоцианатом и соединением, содержащим активный атом водорода.

Изоцианаты - это соединения, имеющие одну или более реакционноспособных изоцианатных групп ( $-N=C=O$ ).

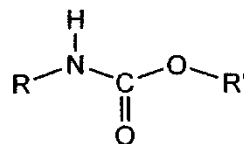
Активный атом водорода обычно представляет собой атом водорода, связанный с электроотрицательными атомами, такими как азот (N), кислород (O), сера (S) или хлор (Cl). Таким образом, следующие соединения содержат активный атом водорода:

Первичные амины	$R-NH_2$
Вторичные амины	$R_2NH$
Первичные спирты и вода	$R-CH_2-OH$ и $H-O-H$
Вторичные спирты	$R_2CH-OH$
Третичные спирты	$R_3C-OH$
Карбоновые кислоты	$R-COOH$

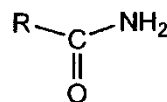
Производные мочевины



Уретаны



Амиды

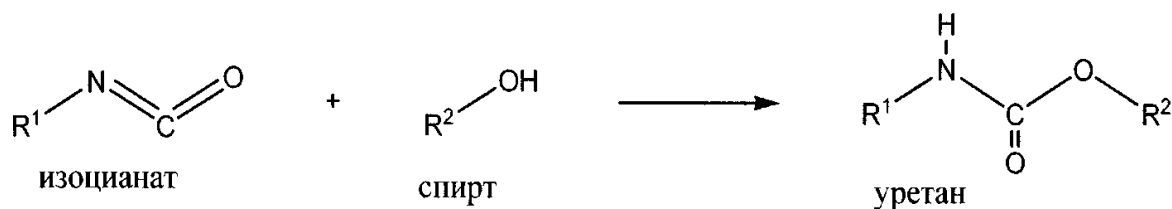


(Здесь в общем случае заместители R и R' представляют собой алкил - и арильные группы).

Указанные соединения представлены в порядке убывания реакционной способности по отношению к изоцианатам.

### *Реакция гелеобразования (или полимеризации)*

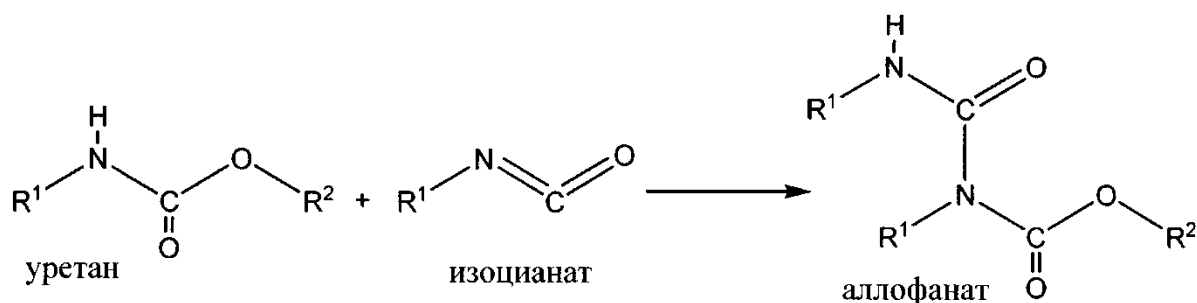
Реакцию между изоцианатом и спиртом можно представить уравнением:



Эта реакция общеизвестна как реакция гелеобразования (или полимеризации), так как конечный продукт, уретан, обуславливает образование геля.

Если эту простую реакцию присоединения расширить для ди- и полифункциональных реагентов, то будет получен сложный полимер, который известен как полиуретан.

При повышенной температуре может протекать реакция между уретаном и другой молекулой изоцианата. При этом образуется аллофанат.



### *Газообразователи*

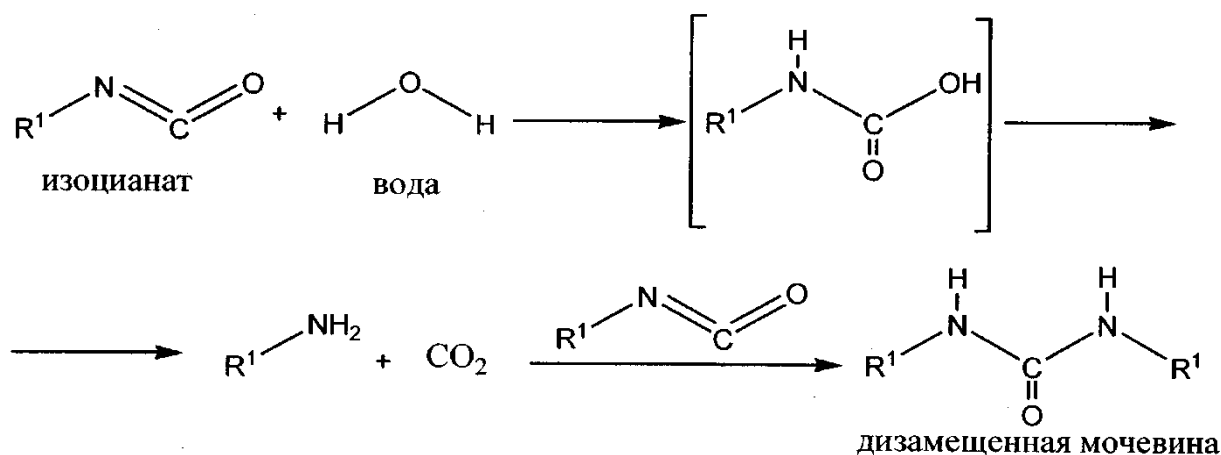
Для получения пены необходимо образование пузырьков в процессе гелеобразования. Это достигается использованием одного или обоих из следующих агентов:

1. Физический газообразователь (ФГО) - обычно низкокипящий растворитель, испаряющийся за счет теплоты реакции.

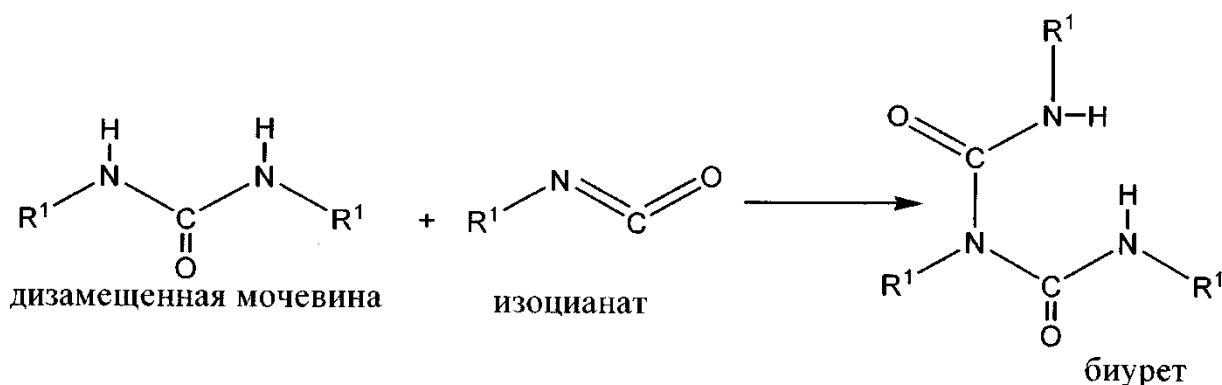
2. Химический газообразователь (ХГО) - подвергается химическим реакциям с изоцианатом с выделением газообразного продукта. В промышленности полиуретанов в качестве ХГО преимущественно используется вода.

### *Реакция изоцианата с водой*

Реакция между изоцианатом и водой первоначально приводит к дизамещенной мочеvine. Образующаяся промежуточная карбаминная кислота термически нестабильна и самопроизвольно разлагается с образованием двуокиси углерода и первичного амина, который реагирует с другой молекулой изоцианата, давая дизамещенную мочеvinу.



Последующая реакция дизамещенной мочевины с изоцианатом дает биурет:



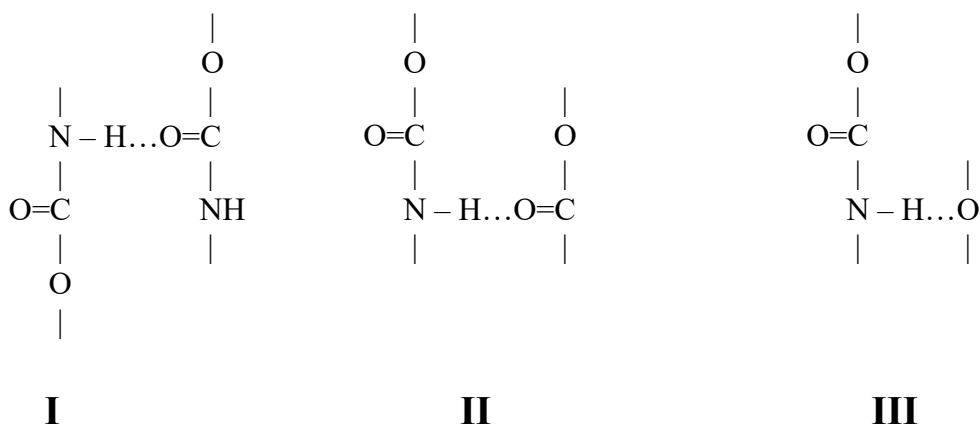
Важно отметить, что жесткость (твердость) полиуретана зависит от относительного количества присутствующих мочевиновых и аллофанатных фрагментов. Молекулы изоцианата сами могут подвергаться ряду других межмолекулярных реакций, когда в реакционной смеси присутствует избыток изоцианата. Среди них практически важна тримеризация в производстве так называемых «тримерных» или изоциануратных пен.

Полиуретаны в зависимости от химического строения исходных компонентов могут содержать различные группы. К этим группа следует отнести углеводородную (-CH<sub>2</sub>-), простую эфирную (-O-), сложноэфирную (-COO-), ароматическую (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), амидную (-CONH-), уретановую (-OCONH-), мочевиновую (-NHCONH-), которые отличаются степенью полярности, а, следовательно, и прочностью образованных

ими физических связей. Прочность этих связей определяется энергии когезии, величина которой для перечисленных групп приведена ниже.

Группа	Энергия когезии, кДж/моль
-CH <sub>2</sub> -	2,85
-O-	4,19
-COO-	12,15
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	16,34
-CONH-	35,61
-OCONH-	36,62
-NHCONH-	42,15

Как видно, сильные межмолекулярные связи могут возникать при наличии в полимерах уретановых и амидных групп. Наличие ароматических, сложноэфирных, и особенно мочевиновых групп способствует возникновению между макромолекулами достаточно сильных физических связей. Вместе с тем нельзя недооценивать и роль слабых (ван-дер ваальсовых) связей, роль которых особенно велика при отсутствии или малой концентрации сильнополярных функциональных групп. Естественно, что наличие в цепи только полярных групп еще не обеспечивает возникновения межмолекулярных физических связей с максимально возможной степенью интенсивности. Важным фактором является определяемая химическим строением цепей возможность их геометрического упорядочения, поскольку сила физической связи будет характеризоваться и взаимным расположением взаимодействующих групп. Кроме того, мощным регулятором интенсивности межмолекулярных взаимодействий в ПУ является молекулярная масса исходного олигоэфиргликоля. Увеличение молекулярной массы последнего влечет за собой понижение концентрации уретановых групп и одновременно с этим уменьшение количества сильных физических связей. При этом следует учитывать наличие в уретановых группах активного атома водорода, способного играть роль донора и участвовать в образовании водородных связей (Н-связей). В ПУ следует выделить три основных типа Н-связей:



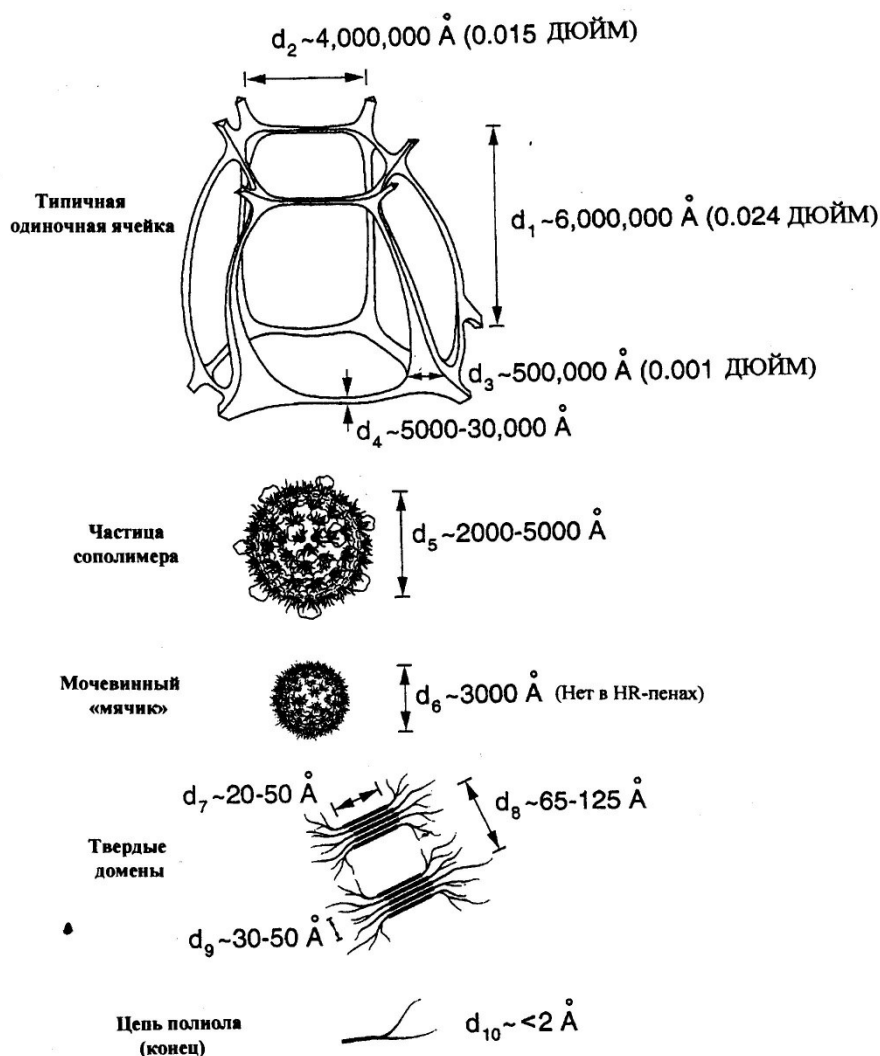
Как видим, в перечисленных типах Н-связей акцептором протона является карбонильный кислород уретановой и сложноэфирной групп либо кислород простой эфирной группы. Какой из типов Н-связи реализуется в наибольшей степени, зависит от химического строения цепи ПУ и количественного соотношения участвующих в образовании Н-связей функциональных групп. Кроме того, наличие в цепи ПУ мочевиновых групп, что встречается часто, также создает условия для образования Н-связей. Присутствие в ПУ аллофанатных, биуретовых, ацилмочевинных и других групп обуславливает новые возможности для образования Н-связей. Природа и характер распределения физических связей (включая и Н-связи) являются важными для физикохимии ПУ.

### ***Морфология пенополиуретанов***

Обычные блочные пены по современным воззрениям имеют морфологию, состоящую из:

- фазы мягких сегментов,
- микродоменный фазы жестких сегментов, и
- при достаточно высоком количестве воды, дискретной фазы осажденной полимочевины.

Упрощенная модель этих морфологических структур представлена на рисунке 1.1



*Рис.1.1. Упрощенная модель морфологических элементов в эластичных полиуретановых пенах*

Эта модель может служить хорошей базой, на которой будет развиваться лучшее понимание соотношений структуры и свойств эластичных пенополиуретанов.

## Глава 2

# ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Из предыдущих разделов видно, что для получения пенополиуретанов (ППУ) необходимы три основных химических компонента:

- изоцианат,
- полиол или аналогичное полимерное соединение,
- вода.

Для достижения лучшего контроля над скоростями реакций, размером ячеек пены или, вообще, для достижения лучшей технологичности, необходимы другие добавки. Наиболее часто используемыми и наиболее значимыми являются следующие:

- физический газообразователь,
- аминный катализатор,
- металлсодержащий катализатор,
- силиконовое ПАВ.

Для придания пене особых свойств используются: красители, пластификаторы, антипирены, сшивающие агенты и др.

Все указанные исходные вещества описаны ниже.

*Термин "полиол"* является укороченным наименованием для полифункциональных спиртов. В промышленности полиуретанов используются два основных типа полиолов: сложные полиэфирполиолы и простые полиэфирполиолы. Более 90% полиэфирполиолов, используемых в полиуретановой индустрии, представляют собой простые полиэфирполиолы.

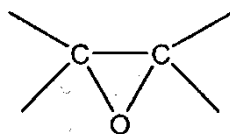
Простой полиэфирполиол с химической точки зрения представляет собой полифункциональный спирт с полимерными цепями, имеющими эфирные фрагменты (С-О-С).

Более известным определением простого полиэфирполиола является следующее: продукт реакции полимеризации органического оксида и соединения, содержащего два или более активных атомов водорода.

Такие содержащие активные атомы водорода соединения, используемые при синтезе полиолов, называются инициаторами.

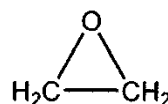
Используемые в производстве простых полиэфирполиолов органические оксиды представляют собой эпоксиды (по номенклатуре

ЮПАК оксираны), то есть циклические простые эфиры с трехчленными кольцами:

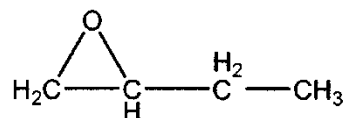


Для получения полиэфирполиолов используются все окиси олефинов, например,

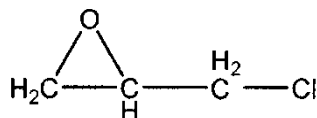
Этиленоксид



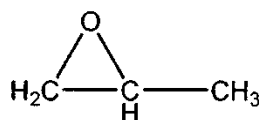
1,2-Бутенноксид



Эпихлоргидрин



Пропиленоксид

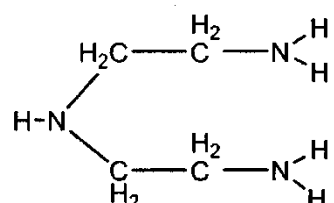
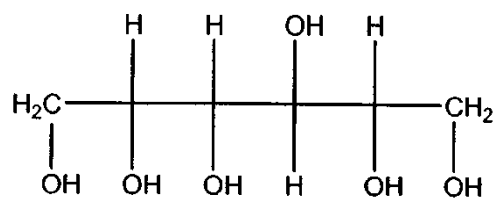
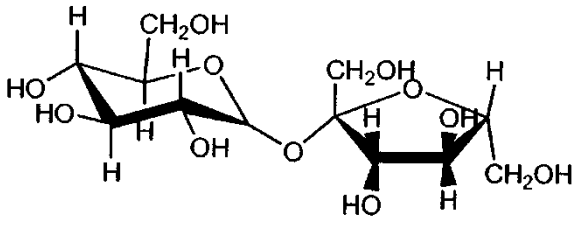


Инициаторы и их функциональность. Как уже указывалось, все инициаторы содержат активные атомы водорода. Их количество в молекуле определяет и функциональность инициатора.

Примеры наиболее употребляемых инициаторов в синтезе простых полиэфирполиолов приведены в таблице 2.1.

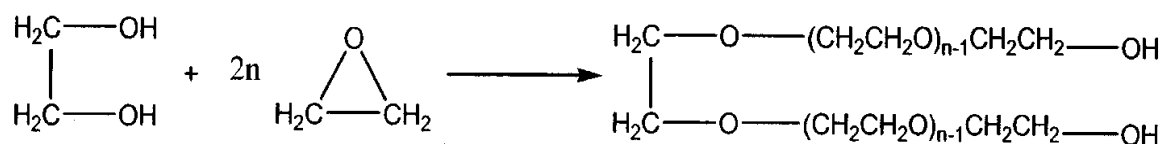
Таблица 2.1. Инициаторы для получения простых полиэфир полиолов

Функцио- нальность	Инициатор	Структура
2	<i>Вода</i>	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$
2	<i>Этиленгликоль</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$
2	<i>1,2-Пропиленгликоль</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$
3	<i>Глицерин</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HC}-\text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$
4	<i>Этилендиамин</i>	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H}_2 & & \text{H}_2 & & \text{H} \\ & \diagdown & & & & & / \\ & \text{N} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{N} \\ & / & & & & & \diagdown \\ \text{H} & & & & & & & \text{H} \end{array}$
4	<i>Пентаэритрит</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \quad \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \quad \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$

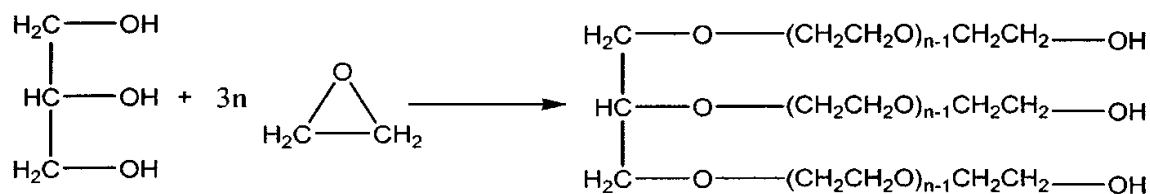
Функциональность	Инициатор	Структура
5	Диэтилентриамин	
6	Сорбит	
8	Сахароза	

Производство полиолов путем присоединения окисей олефинов к инициатору протекает в умеренных условиях в присутствии катализатора, в качестве которого обычно используют сильное основание.

Если используется бифункциональный инициатор, например, этиленгликоль или пропиленгликоль, то получаемый продукт (который представляет собой смесь), будет бифункциональным полиолом, то есть диолом. Например, этиленгликоль может быть этоксилирован до поли(оксиэтилен) гликоля определенного молекулярного веса с помощью контролируемого количества введенного этиленоксида:



При использовании трехфункционального инициатора, такого как глицерин, присоединение окиси олефина приводит к образованию трех линейных цепей, и получаемый продукт является триолом.

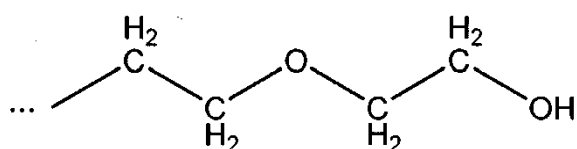


Физические и химические свойства полиола в существенной степени зависят от следующих факторов:

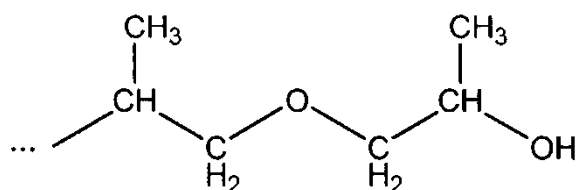
1. Природа используемого(ых) алкиленоксида(ов).
2. Последовательность присоединения при использовании более чем одной окиси олефина.
3. Функциональность инициатора.

На практике используются два алкиленоксида, этиленоксид (ЭО) и пропиленоксид (ПО). Путем изменения соотношения между ЭО и ПО может быть получен широкий спектр полиолов различной структуры.

Если последним к цепи присоединяется ЭО, то получаемый продукт имеет концевые (терминальные) первичные гидроксильные группы.



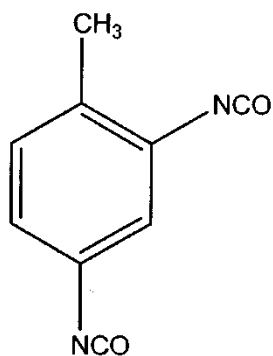
Если полимеризация завершается с использованием другого алкиленоксида, например, пропиленоксида, то получаемый полиол имеет вторичные гидроксильные группы на конце молекулы.



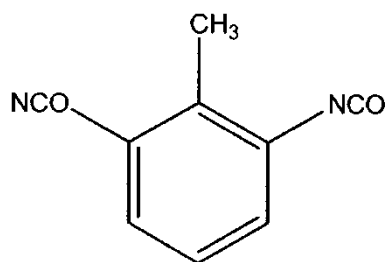
Поскольку первичные гидроксильные группы более реакционно-способны, чем вторичные, полиолы с терминальными первичными гидроксильными группами, которые обычно называют ЭО-привитыми или ЭО-концевыми полиолами, более реакционноспособны в сравнении с другими.

Все используемые в промышленности ППУ изоцианаты содержат, по крайней мере, две изоцианатные группы. Наиболее широко используемыми являются толуилендиизоцианат (ТДИ) и 4,4'-метандифенилдиизоцианат (МДИ).

Толуилендиизоцианат имеет несколько изомеров, из которых 2,4- и 2,6-изомеры, являются наиболее важными:



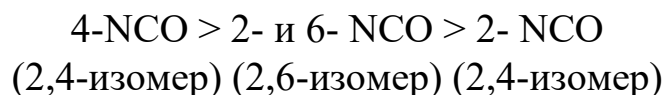
2,4-Толуилендиизоцианат



2,6-Толуилендиизоцианат

Коммерческие образцы ТДИ, часто называемые ТДИ 80/20 (TDI 80/20) или Т-80, представляют собой смесь 80 % 2,4-изомера и 20 % 2,6-изомера. Также используется ТДИ 65/35 или Т-65, который содержит 65 % 2,4- изомера и 35 % 2,6-изомера.

Реакционная способность изоцианатных групп убывает в следующем порядке:

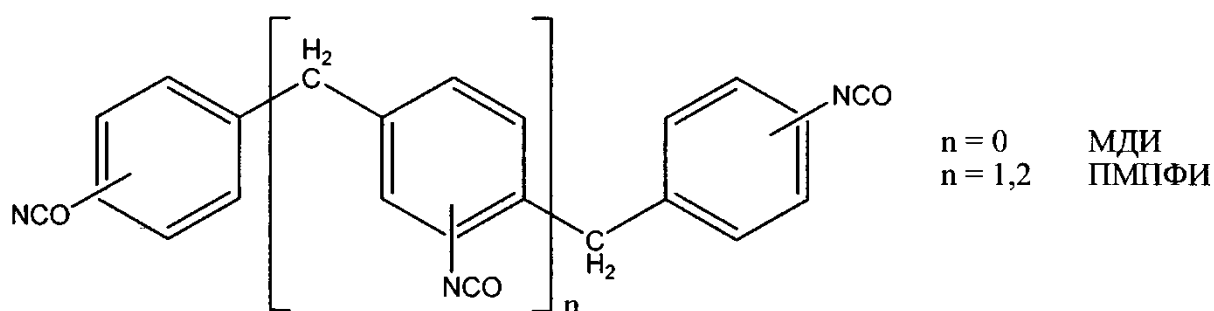


Таким образом, 4-NCO — группа будет вступать в реакцию предпочтительней.

В реакции с полиолом более стерически затрудненный 2,6-изомер дает более жесткую пену, чем 2,4-изомер. По этой же причине ТДИ 65/35, который содержит большее количество 2,6-изомера, чем ТДИ 80/20, используется для получения специальных ППУ, например, с более высокой несущей способностью.

ТДИ 80/20 является наиболее широко используемым в промышленности диизоцианатом, поскольку его производство дешевле, по сравнению с ТДИ 65/35. Он применяется главным образом для получения эластичного ППУ.

Общеизвестный как метандифенилдиизоцианат (или МДИ), коммерчески используется в сырой форме. В то время как чистый МДИ представляет собой бледно-желтое твердое вещество с т.пл. 37-38°C. Молекулы так называемого полимерного МДИ являются побочным продуктом производственного процесса, включающего фосгенирование анилина. Не перегнанный сырой МДИ является обычно жидкостью от желтого до коричневого цвета, содержащей обычно 55 % МДИ (4,4'- и 2,4'-изомеры), 25% триизоцианатов и 20 % полиизоцианатов с большей функциональностью. Последние обычно называют полиметиленилполифениленизоцианатами (ПМПФИ).



Как сырой, так и чистый МДИ имеют давление паров ниже, чем ТДИ, и являются менее токсичными в использовании.

Для получения высоко упругого ППУ, как блочного, так и формованного, используются смеси сырого МДИ с ТДИ 80/20 или ТДИ 65/35. Для получения полужесткого и жесткого ППУ обычно используется сырой МДИ. Чистый МДИ стоит существенно дороже и используется не так часто.

*Газообразующие агенты.* При получении ППУ двуокись углерода генерируется за счет реакции изоцианата, например, с карбоновыми кислотами или с водой, присутствующими в полиоле. Таким образом, вода является ХГО, использование которого включает химическую реакцию.

Часто также используется второй или вспомогательный газообразователь, особенно для получения более мягкого ППУ с плотностью менее 24 кг/м<sup>3</sup>. Между ФГО и ингредиентами пены никаких химических реакций не происходит. Все эти вспомогательные газообразователи являются низкокипящими жидкостями и, обычно, растворителями. Выделяемого за счет реакции изоцианата с полиолом и водой тепла вполне достаточно для кипения и испарения этих газообразователей. В значительной степени великолепные теплоизоляционные свойства традиционного жесткого ППУ обусловлены очень низкой теплопроводностью паров Фреона-11. Это сразу ясно из таблицы 2.2, где сравниваются соответствующие физические и экономические свойства Фреона-11 и альтернативных вспенивателей.

Таблица 2.2 - Экологические свойства и коэффициент теплопроводности для различных вспенивателей жестких ППУ

Вспениватель	Потенциал глобального потепления (ПГП)	Потенциал озонового разрушения (ПОР)	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К
Фреон-11	3400	1	0,0079
HCFC-141	610	0,11	0,0099
HFC-134A	1200	0	0,0141
Перфторгексан	13600	0	0,0057
Пентан	3,4	0	0,0152
Двуокись углерода	1	0	0,0166
Азот	0	0	0,026

Среди этих альтернативных веществ с близкими точками кипения, гидрофреоны 123 и 141b уже долгое время считают реальными заменителями Фреона-11 из-за низких величин ПГП и ПОР, несмотря на немного более высокую величину теплопроводности. Присутствие

хлора в этих молекулах, также как их остающиеся величины ПОР, однако, ограничивают их ожидаемое время использования, как альтернативы для фреонов. Привлекательной альтернативой могут быть также летучие углеводороды, такие как пентан, при условии, что могут быть обеспечены безопасные условия переработки и обращения с этим типом воспламеняемых вспенивающих агентов. Для использования низкокипящих заменителей, таких как HCFC-22, требуются также значительные модификации технологии. Перфторированные углеводороды являются специальным классом молекул, которые представлены в таблице 2.2. перфторгексаном. С использованием этого типа соединений в сочетании со специально разработанными полиолами производят пену со значительно более мелкими ячейками.

*Поверхностно-активные вещества (ПАВ)* контролируют образование ячеек в пенополиуретанах. *Силиконовые ПАВ* - ами, являются производные полидиметилсилоксана. Основной их функцией является уменьшение поверхностного натяжения смеси для достижения совместимости ингредиентов, регулирования размеров микропузырьков воздуха (зародышей ячеек) и выделяющихся газовых пузырьков, и, следовательно, ячеистой структуры пены и придания большей стабильности поднимающейся пене для предотвращения коалесценции (слипания) ячеек, которая может привести к разрушению пены. Столь же важна роль ПАВ в стабилизации поверхности жидкость-газ во время полимеризации, когда объем растущей пены увеличивается примерно в 30 раз. Здесь механизм более динамичен: расширяющаяся пена непрерывно создает новую площадь поверхности с высоким поверхностным натяжением, которая требует стабилизации за счет быстрой миграции ПАВ к поверхности раздела за счет эффекта Марангони.

Основными стабилизаторами для ППУ являются блок-сополимеры полидиметилсилоксанов с окисями алкиленов. Это неионные соединения. Диметилсилоксановый фрагмент несет гидрофобную функцию и обеспечивает поверхностную активность (чем длиннее цепь, тем выше поверхностная активность). Образование водородных связей полиалкиленового сегмента, обеспечивает растворимость в ингредиентах пены.

Полидиметил-полиалкилен-силоксановые сополимеры могут быть разделены на 2 широких класса в зависимости от природы связи

между силиконовым и оксиалкиленовым фрагментом молекулы: способные гидролизоваться рис 2.1. (а), где фрагменты связаны связью Si-O-C и негидрализуемые рис 2.2(б), где связь Si-C.

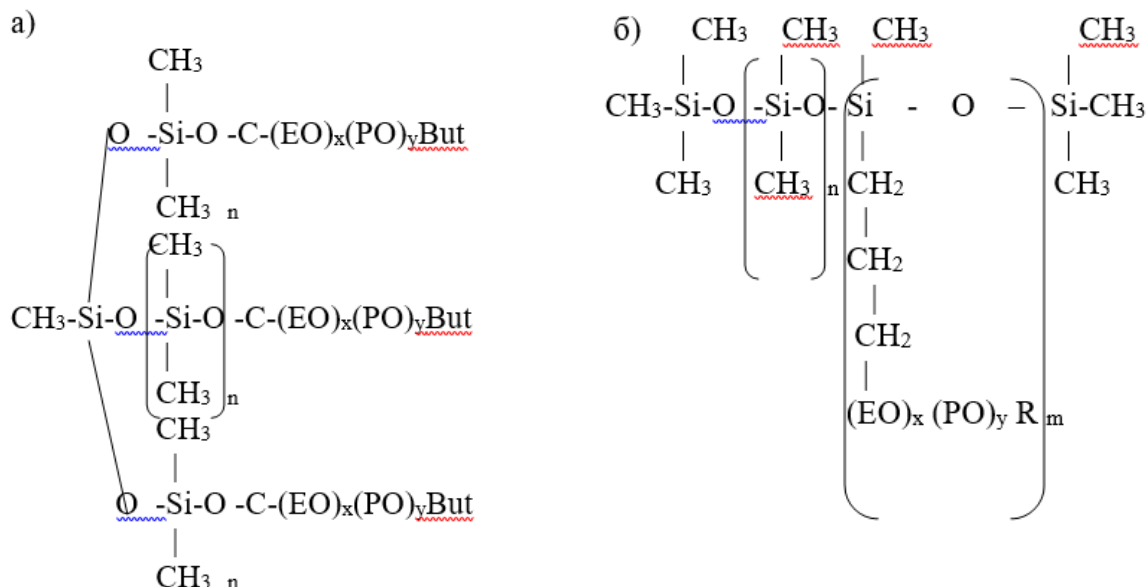


Рисунок 2.1. Структура силикона гидролизуемого (а) и негидролизуемого(б) типов

Силиконы, содержащие SiOC – связи, устойчивы длительное время в водных растворах в нейтральной и слабокислой среде. Однако, сильные кислоты, кислоты Льюиса и основания вызывают быстрое расщепление SiOC – связей. Негидролизуемый класс устойчив к гидролизу и среде амина, и в слабо кислой среде.

Для блочного эластичного ППУ в рецептуру требуется вводить минимальное количество силикона, ниже которого могут наблюдаться трещины или образовываться крупноячеистая структура.

Хорошо открытая структура может быть получена при содержании силикона, несколько превышающем минимально допустимый уровень. Небольшое превышение этого уровня очень слабо влияет на свойства пены. Единственно ощутимым различием является степень релаксации (которую также называют усадкой или оседанием). При более высоком уровне содержания силикона образуется более закрытоячеи-

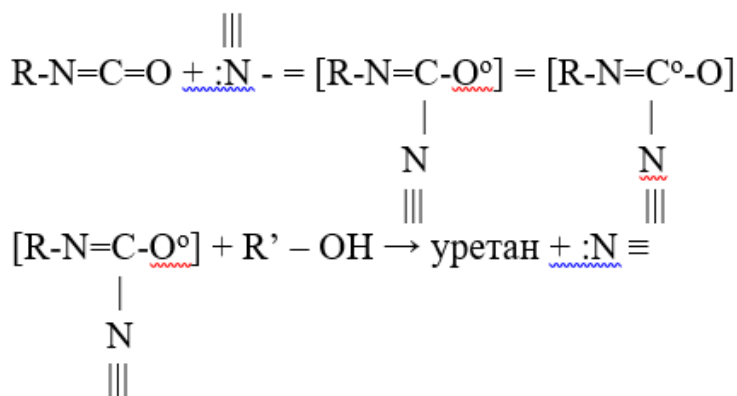
стая пена и соответственно концентрация оловосодержащего катализатора должна быть снижена. Дальнейшее увеличение концентрации силикона приводит к увеличению доли закрытых пор, ухудшению остаточной деформации и несущей способности.

*Аминные катализаторы.* Третичные амины являются традиционными катализаторами при производстве ППУ. Много катализаторов для жестких пен принадлежит к химическому классу третичных аминов. Их основная роль заключается в том, чтобы сбалансировать и контролировать реакции геле- и газообразования таким образом, чтобы процесс образования пены мог адекватно контролироваться. Тип и концентрацию аминного катализатора можно подобрать, исходя из требований процесса, таких как профиль подъема, кинетические параметры (т.е. время старта, подъема пены и гелеобразования) и даже образование внешней корки. Дозировка аминного катализатора может быть тщательно подобрана так, чтобы достичь улучшенного открытия пор и уменьшить колебание плотности.

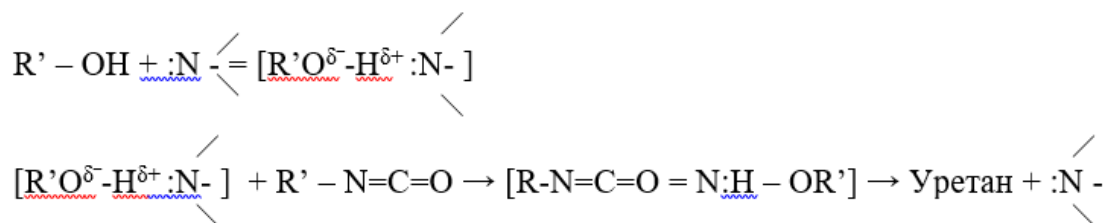
Поскольку большинство коммерчески используемых аминных катализаторов содержит различные амины, очевидно, что их активность различна. Некоторые могут катализировать реакцию газообразования в большей степени, чем реакцию гелеобразования.

Все предложенные механизмы действия аминного катализа могут быть разбиты на 2 основные категории:

В первой категории, активация начинается при взаимодействии изоцианатной группы с катализатором с образованием комплекса, который затем реагирует с протонным реагентом (механизм Baker'a).



Второй механизм в основном представлен механизмом Forkas, где активация начинается с взаимодействия катализатора с протонным реагентом с образованием комплекса, который затем реагирует с изоцианатной группой.



Каталитическая активность третичного амина зависит от его структуры и его основности. Каталитический эффект увеличивается с ростом основности, и снижается, если есть стерические препятствия у аминного азота.

Параллельное образование мочевиных и уретановых продуктов в системах изоцианат-вода-спирт определяется равновесной сорбцией реагентов на активных центрах катализатора (N из третичного амина и O, если он присутствует в виде простого эфира или гидроксила). Избирательность, и в меньшей степени активность зависит от структуры катализатора и пространственного расположения активных центров (т.е. количества атомов углерода между активными центрами). Разделение двумя метиленовыми связями (этиленовая группа) ведет к сильному взаимодействию между функциональными атомами. Разделение тремя метиленовыми связями (н-пропиленовая группа) приводит к слабому взаимодействию между функциональными атомами.

Органические соединения олова сильно катализируют реакцию гелеобразования. При их использовании совместно с аминным катализатором более легко сбалансировать реакции газо- и гелеобразования.

Октоат олова [по номенклатуре ЮПАК 2-этилгексаноат олова)] является наиболее используемым катализатором в производстве блочного эластичного ППУ.

При содержании октоата олова ниже некоторого предела, возникают разрывы пены вследствие недостаточной степени гелеобразования и сравнительно эффективного газообразования. Небольшое увеличение концентрации октоата олова приводит к хорошо открытой пене

с некоторой усадкой. Дальнейшее увеличение содержания октоата олова способно предотвратить усадку, но приводит к нарастанию доли закрытых ячеек. Использование наибольших концентраций приводит к усадке (сморщиванию блока) от небольшой, до катастрофической, что обусловлено слишком быстрым гелеобразованием и формированием прочных, трудно вскрываемых ячеек. Относительные концентрации октоата олова, при которых наблюдаются различные вышеуказанные явления, должны быть определены экспериментально для каждой рецептуры.

*Красители и пигменты.* Могут использоваться как органические, так и неорганические красящие средства. Их можно разделить на:

1. Водонерастворимые. В этом случае они обычно диспергированы в полиоле или пластификаторе.

2. Водорастворимые. Известно много типов, при их применении необходимо тщательно контролировать общее содержание воды в рецептуре, т.к. они содержат воду.

*Антипирены.* Чтобы уменьшить горючесть полиуретанов, добавляют специальные огнегасители. В качестве последних используют неорганические и органические вещества, содержащие хлор, бром и/или фосфор, а также некоторые азотсодержащие вещества.

Из азотсодержащих замедлителей горения широкое распространение получил меламин, который часто используется как синергетическая добавка к фосфору и галоген-фосфор содержащим антипиренам. Из фосфорсодержащих соединений для снижения горючести в полиуретаны вводят различные фосфаты, фосфонаты, аминоэтилфосфонаты, фосфиты, в том числе и галогенсодержащие. Распространено использование трис (трихлорэтил) фосфата и трис (2,3-дибромпропил) фосфата. Из неорганических соединений фосфора для снижения горючести пенополиуретанов используют красный фосфор, полифосфаты аммония и кальция.

*Сшивающие агенты и удлинители цепи* представляют собой реакционноспособные соединения, которые могут включаться в структуру полимера, в результате химической реакции. Использование сшивания желательно для получения пен с более высокой несущей способностью.

Следует отметить, что сшивающие агенты являются обычно очень реакционноспособными соединениями. Поэтому выбор их типа

и концентрации в сочетании с природой используемого полиола является критическим для получения изделий с требуемыми свойствами.

*Наполнители.* Во многих случаях к пенопластам предъявляются специальные требования: повышенная тепло- и огнестойкость, звукопоглощение, радиационная стойкость, электропроводность, гидрофильность и т.п. Выполнение этих требований только за счет химической модификации полимерной матрицы не всегда возможно или рационально. И здесь на помощь приходят принципы физической модификации - за счет введения наполнителей.

Первым промышленным пеноматериалом, содержащим наполнитель, был разработанный в США фирмой «Дюпон» эластичный ППУ, содержащий до 12.5% (масс.) порошкообразного доломита или тяжелого шпата. Эта добавка позволила довести эластические свойства этого пенопласта до уровня пенорезины, но лишила ППУ главного преимущества — легкости. Кроме того, снизились прочность при растяжении и раздире, а также относительное удлинение.

В 1962 году фирма «Байер» запатентовала способ получения простых полиэфиров для производства полиуретанов, содержащих тонкодисперсный полимер, синтезированный из акрилонитрила и стирола непосредственно в среде полиэфира (конденсационное наполнение) и частично привитый к данному полиэфиру. С появлением полимер-полиолов, перерабатываемых на обычном оборудовании для получения эластичных ППУ, удалось разрешить проблему гомогенного распределения наполнителя в композициях и готовом пенопласте.

В конце 70-х годов в США был разработан непрерывный процесс производства сэндвич-панелей с утеплителем из полиуретанового пенопласта, армированного стекломатом. Такие панели отличались не только повышенными прочностными показателями, но и более высокой огнестойкостью. Ужесточение требований к пожаробезопасности конструкционных и отделочных строительных материалов стимулировало интерес к наполнителям — антипиренам, в первую очередь к гидроксиду алюминия. Однако необходимый эффект достигался лишь при содержании наполнителя более 50% (масс.), но тогда резко повышалась плотность пенопласта и снижались теплоизоляционные свойства за счет образования открытых ячеек.

Хорошо известен эффект значительного повышения прочностных свойств пенополиуретанов путем поверхностного или объемного

армирования металлическими или деревянными элементами (провода, волокна, каркасы и т.д.). Для ППУ армирование облегчено тем, что оно реализуется непосредственно в процессе вспенивания за счет высокой адгезии композиции к армирующим элементам.

Несомненно, наиболее крупным промышленным достижением технологии наполненных пенопластов следует считать процесс реакционного инъекционного формования микроячеистых полиуретанов, наполненных стекловолокном или другими армирующими наполнителями (RIM-процесс).

Влияние наполнителя на прочность полиуретанов объясняется как самим эффектом упрочнения за счет армирующего действия наполнения, так и спецификой физико-химического взаимодействия полиуретановой матрицы со стеклянным волокном.

Армирующий эффект наполнителя проявляется в снижении усадки, уменьшении коэффициента термического расширения и повышении формоустойчивости при нагреве. Снижение коэффициента термического расширения позволяет использовать ППУ в металлических конструкциях; повышение формоустойчивости при повышенных температурах существенно при таких операциях, как крашение и последующая термообработка.

## Глава 3

### ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПЕН

В процессе вспенивания наблюдается несколько отдельных последовательных стадий:

1. Дозировка ингредиентов и смешение. Необходимые ингредиенты отмериваются (обычно с помощью соответствующих измерительных приборов) в соответствующих количествах и пропорциях и смешиваются (в смесительной головке машины или в химическом стакане при ручном смешивании). В процессе перемешивания в жидкую смесь включаются микропузырьки воздуха. При машинной заливке небольшое количество воздуха вводится в смесительную камеру.

2. Образование "крема". После короткого индукционного периода выделяющиеся газы (углекислый газ и/или физический газообразователь) диффундируют внутрь микропузырьков воздуха, увеличивая их, что придает смеси вид "крема". Типичная форма додекаэдра реализуется в ячейках пены только после того, как растущие пузырьки коснутся друг друга и образуют так называемые плоские окна. Время от начала смешения до образования крема известно, как время старта, которое для эластичных пен составляет обычно 6 - 15 с.

3. Подъем пены. По мере выделения газообразователя вспенивающаяся масса продолжает расширяться и становится более вязкой, поскольку в жидкой фазе конкурентно протекает реакция полимеризации. В процессе подъема пены общее число пузырьков остается постоянным. Уменьшение поверхностного натяжения с помощью силиконовых ПАВ стабилизирует вспенивающуюся массу и предупреждает коалесценцию (слипание, объединение) пузырьков.

4. Полный подъем. Приблизительно через 100-200 с. После перемешивания реакция газообразования заканчивается, тогда, как реакция гелеобразования еще протекает. В то время как стержни газонаполненных ячеек обладают значительной прочностью, их тонкие стенки не могут более выдерживать давление газа. При полном подъеме эти тонкие стенки разрываются и газ высвобождается через пену, которая в достаточной степени желатинизирована и достаточно устойчива, чтобы не опасть. Время от начала смешения до полного подъема (часто определяется по вскрытию ячеек) называют временем подъема.

5. Гелеобразование. Реакция гелеобразования (или полимеризации) протекает в течение периода, называемого временем гелеобразования (обычно 20-120 с. после времени подъема), когда вспенивающаяся масса желатинизируется. Для того чтобы определить, прошла ли желатинизация образца пены, деревянный шпатель периодически вводят в массу на глубину 2-4 см до тех пор, пока не будет ощущаться некоторое сопротивление. Когда внешняя корка пены больше не прилипает к пальцу при мягком касании, достигается время «отлипа».

6. Вызревание. Блоки или изделия из ППУ транспортируются на участок вызревания на срок, по меньшей мере, 24 часа, поскольку реакция гелеобразования (или полимеризации) не заканчивается в течение 0.5 часа.

## Глава 4

### СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

К настоящему времени освоено много способов получения ППУ. Это значительно расширяет технологические возможности их использования и позволяет в каждом конкретном случае применить способ, который в наибольшей степени отвечает требованиям конструкции, возможностям производства, имеющемуся в наличии оборудованию и экономическим соображениям.

Обычно потребители получают от поставщиков продукцию из ППУ трех типов: в виде готовых пеноматериалов, из которых нужно изготавливать изделия, в виде готовых изделий из пенополиуретана или в виде исходных, чаще всего жидких компонентов. Способы, основанные на использовании жидких композиций в зависимости от их числа, могут быть двух-, трехкомпонентными и др. В зависимости от вида компонентов и соотношения их в рецептуре можно получить твердые или эластичные пено- и поропласты за один или два этапа. В первом случае все компоненты смешивают одновременно, во втором — сначала составляют предполимер смешиванием полиэфира со всем количеством изоцианата или его частью, а затем вспенивают предполимер добавлением воды (катализатора) и оставшейся части изоцианата.

Ниже описаны три используемых в настоящее время способа получения ППУ.

#### *Одностадийный метод*

*Одностадийный метод* заключается в одновременной дозировке ингредиентов, которые подготавливаются в виде нескольких жидких компонентов или потоков, в смеситель, где они тщательно перемешиваются и затем распределяются. Количество компонентов или потоков составляет обычно от 4 до 7. Типичная 6-ти компонентная одностадийная система схематично представлена на рисунке 4.1:

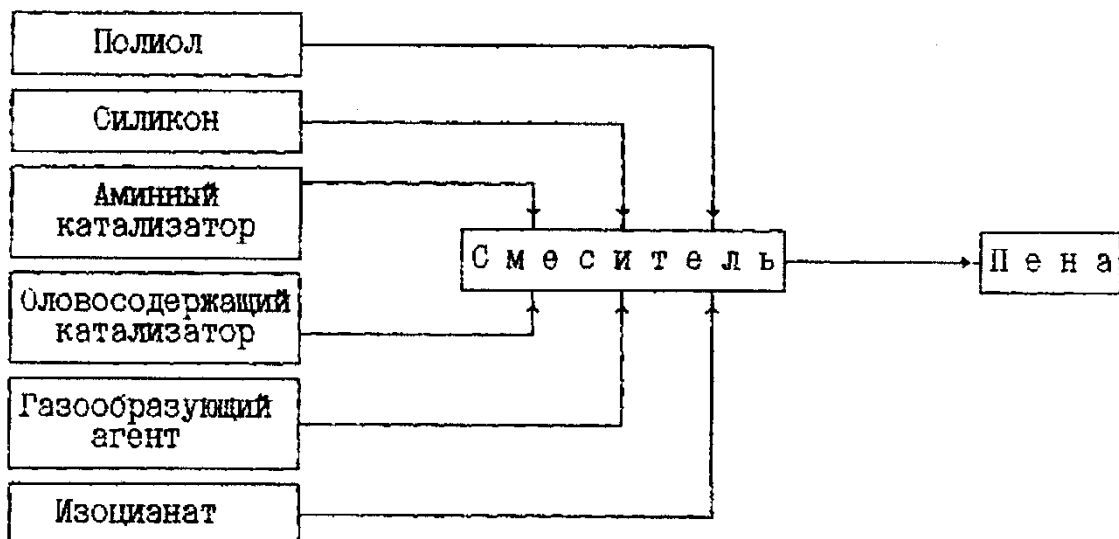


Рисунок 4.1. 6-ти компонентная одностадийная система получения ППУ.

Большинство современных литьевых машин для производства блочного эластичного ППУ непрерывным способом основаны на этой системе.

### Двухкомпонентный метод

В соответствии с этой системой все ингредиенты, за исключением изоцианата, предварительно смешиваются, образуя компонент А. Затем изоцианат (компонент Б) вступает в реакцию с этой предварительной смесью, как это схематически приведено на рисунке 4.2.

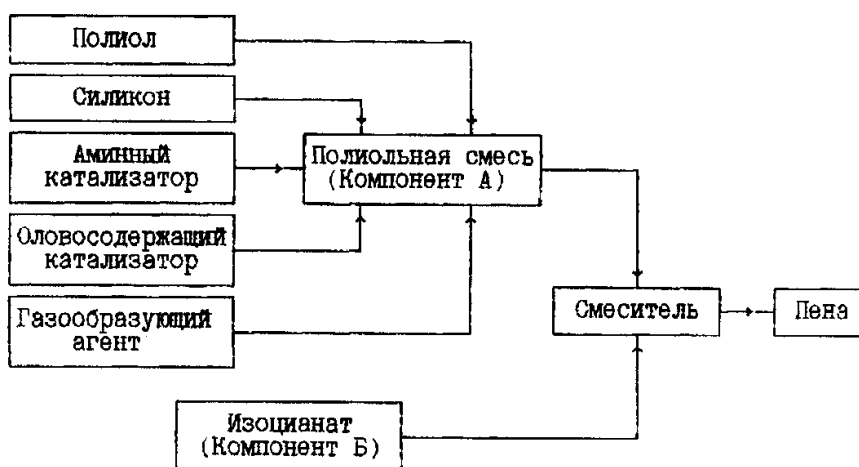


Рисунок 4.2. Двухкомпонентная система получения ППУ

Преимуществом этой системы является то, что только два компонента вводятся в смесительную камеру. Это особенно удобно при периодическом получении ППУ.

Тем не менее, в соответствии с данной схемой изменения в рецептуре весьма затруднены и очень часто полиольная смесь (компонент А) направляется на переработку (доработку). Единственным химическим параметром, управляющим процессом в этом случае является соотношение компонентов А и Б.

При получении эластичного ППУ могут возникнуть проблемы, связанные с гидролизом олово(II)-содержащего катализатора водой в компоненте А. Однако эту проблему можно решить использованием гидролитически стабильного катализатора. Рассматриваемая система является наиболее используемой для периодического производства эластичного ППУ вспениванием в коробах и формованного ППУ, как эластичного, так и жесткого.

### *Квази-предполимерный метод*

Для получения истинного предполимера весь полиол вводят в реакцию с изоцианатом так, чтобы образовалась смесь, содержащая избыток изоцианата. Последующее взаимодействие избыточного изоцианата с водой приводит к пене, вспененной с помощью воды. Такой предполимерный процесс использовали при получении эластичного ППУ до введения одностадийной системы. Такой подход неприемлем для получения жесткого ППУ, поскольку получаемый предполимер будет слишком вязким. Модификация этого процесса до квази-предполимерного за счет взаимодействия только части полиола с изоцианатом приводит к лучшей, более управляемой системе (рис.4.3.).

Квази-предполимерная система, которая содержит большой избыток изоцианата в сравнении с предполимерной системой, затем подвергается обработке оставшейся частью полиола и другими ингредиентами. Такая двухстадийная реакция легче контролируется, ингредиенты более совместимы и теплота реакции распределяется по двум стадиям так, что существенно уменьшается опасность подгорания.

Поскольку данный способ включает дополнительную стадию, получаемая пена обычно дороже, чем пена, получаемая двухкомпонентным способом.



Рисунок 4.3. Квази-предполимерная система получения ППУ.

Большую часть жестких ППУ (75%) изготавливают с использованием одностадийного процесса, так как он менее трудоемкий и более экономичный.

Разработаны однокомпонентные (в основном твердые) композиции и освоены способы их вспенивания.

Подробнее рассматривая способы получения ППУ, наиболее распространенные в промышленности и строительстве, необходимо иметь в виду следующее.

1. Способы механизированной заливки невспененных или ступенчато вспененных (в два этапа и более) композиций наиболее целесообразны при заполнении замкнутых объемов различных изделий. Способ ступенчатого вспенивания предпочтительнее, так как для его осуществления не требуются ограничительные формы. Однако при заполнении изделий, особенно сложной конфигурации и малых объемов, желательно создание определенного давления при вспенивании, поэтому в таких случаях целесообразно применение способа механизированной заливки невспененных композиций.

2. Способы напыления целесообразно использовать при напылении ППУ на открытые поверхности. При массовом производстве процесс напыления следует автоматизировать.

3. Аэрозольный способ удобен при ремонте промышленных изделий или нанесении ППУ на труднодоступные строительные объекты, а также при упаковке различных агрегатов.

4. Готовые ППУ, получаемые способом непрерывной заливки (плиты, блоки), используют в тех случаях, когда нет оборудования для вспенивания на месте или, когда это экономически оправдано.

5. Крупносерийный выпуск продукции из ППУ (фасонные профильные, малогабаритные изделия) лучше осуществлять на стационарном оборудовании в условиях специализированного производства.

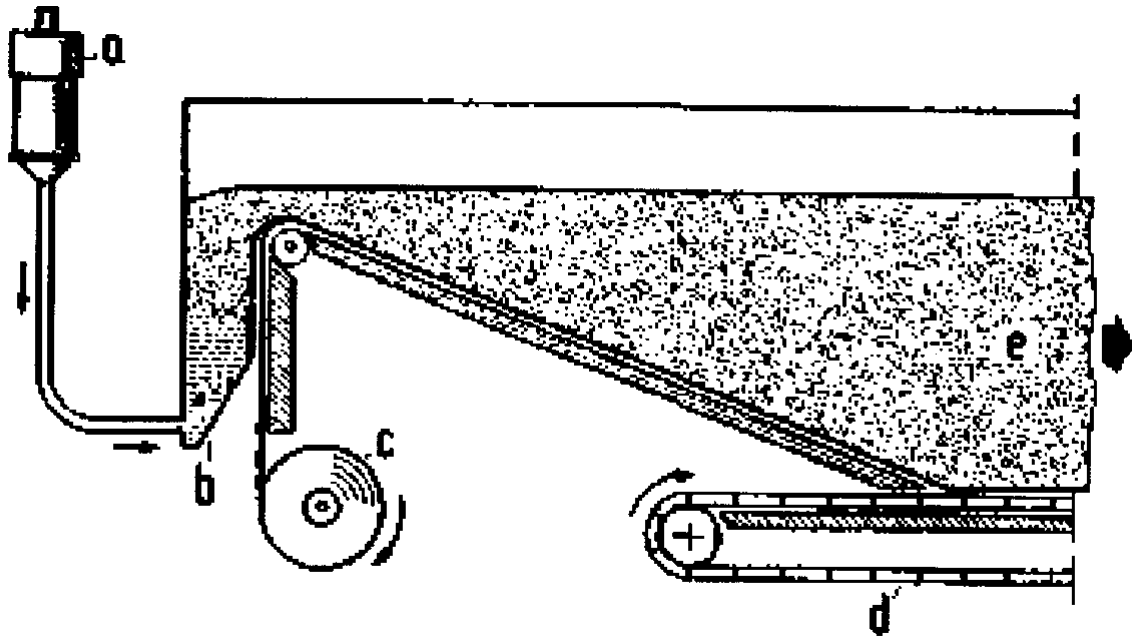
### ***Непрерывный метод изготовления пенополиуретанов***

Готовые ППУ в виде плит и блоков, а также изделий большой протяженности вспенивают методом непрерывной заливки на специализированных химических заводах.

Особенности конструкции оборудования для получения блочных ППУ способом непрерывной заливки можно рассмотреть на примере машины этого типа Maxfoam (Италия). На этой машине можно получать непрерывным способом как эластичные, так и жесткие ППУ. Тип пеноматериалов определяется составом исходной композиции. Технологический процесс непрерывного получения их складывается из нескольких стадий.

Исходные материалы — полиэфир, толуилنديизоцианат и компоненты активаторной смеси, подогретые до определенной температуры (20-22°C), подают в соответствующие рабочие емкости: полиэфир с помощью шестеренчатых насосов, а толуилنديизоцианат посредством сухого сжатого воздуха или инертного газа.

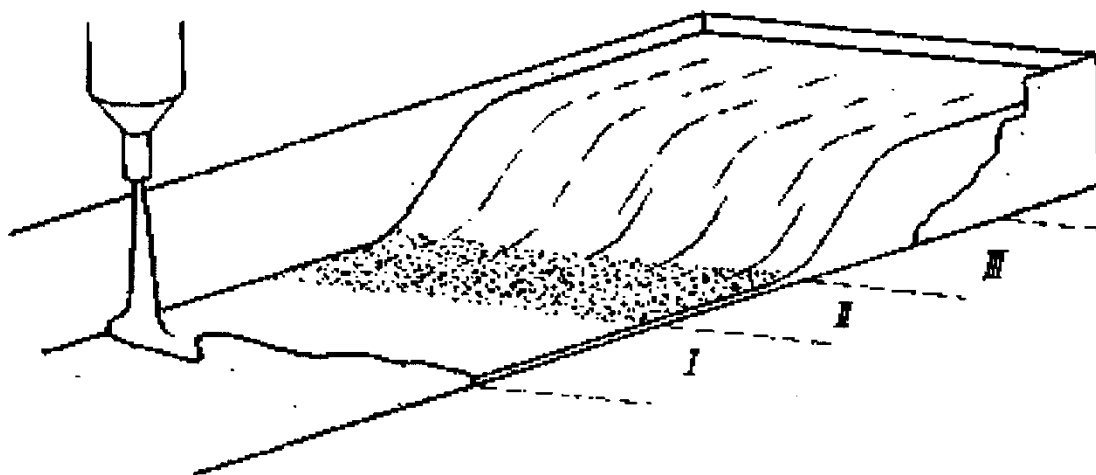
Из рабочих емкостей компоненты дозируются насосами непрерывно поступают в смесительную головку машины, где они интенсивно перемешиваются. Полученная смесь выливается в желоб, находящийся в передней части конвейера. Из желоба смесь в сметанообразном состоянии попадает на непрерывно движущуюся бумажную форму (рисунок 4.4.).



*Рисунок 4.4. Получение блочных ППУ способом непрерывной заливки: а) смесительная головка; б) желоб; с) бумажный рулон; д) конвейер; е) пена.*

На практике, смесительные головки используются двух типов: 1) низкого давления, где перемешивание происходит за счет использования высокоскоростной (до 12000 об/мин) мешалки и 2) высокого давления, где компоненты впрыскиваются литьевыми соплами в смесительную камеру с очень высокими скоростями (около 150 м/с) и непрерывно перемешиваются за счет своей кинетической энергии.

Исходная композиция, равномерно заливаемая в движущуюся форму, начинает сразу вспениваться. Реакция вспенивания происходит с выделением тепла в течение 1 — 1,5 мин. При этом можно выявить три зоны с различными стадиями вспенивания (рисунок 4.5.): первая зона — жидкий не вспененный материал; вторая зона (переходная) — композиция сметанообразной консистенции; третья зона — смесь, начинающая вспениваться. Взаимное расположение этих зон, зависящее от рецептуры, температуры, количества подаваемых компонентов и режима работы машины, непосредственно влияет на качество продукции. Самой важной труднорегулируемой является вторая зона.



*Рисунок 4.5. Схематичное представление зон реакции:  
I — зона смешения компонентов; II — зона образования "крема";  
III — зона подъема пены.*

Непрерывная бумажная форма с образовавшимся слоем ППУ проходит через тоннель рольганга, оборудованный установкой для вытяжной вентиляции, где происходит интенсивное выделение газа.

Когда вспененный материал выходит из тоннеля, его боковые кромки обрезаются на специальной резальной машине. Затем блоки обрезаются по заданным размерам на машине, у которой режущим элементом является нож гильотинного типа, приводимый в движение автоматически или вручную. Отрезанные блоки длиной от 1 до 4 м перемещаются на автокарах в камеру вызревания, где заканчивается реакция полимеризации. При этом из внутренних пор удаляются вредные пары толуилендиизоцианата и других компонентов. Блоки в камере вызревания должны свободно обдуваться воздухом с температурой 20 — 30°C и не должны соприкасаться один с другим. Время вызревания 3 — 5 суток. Производительность машины до 0.6 кг/с.

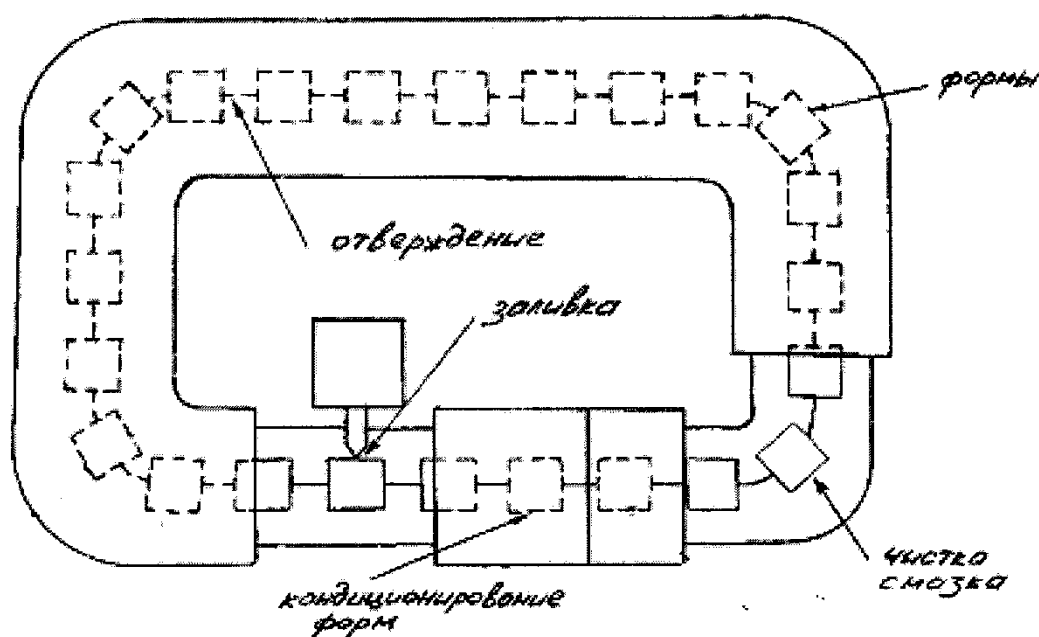
Полученные потребителем готовые ППУ как жесткие, так и эластичные, при необходимости механически обрабатывают, собирают и склеивают.

Большое количество блочных эластичных ППУ идет на нужды мебельной, текстильной и легкой промышленности.

## *Получение формованного пенополиуретана*

Технология формованного пенополиуретана используется по ряду причин: возможность получения изделий сложной формы, более высокий фактор комфортности, более высокая экономичность, например, за счет уменьшения трудовых затрат и отходов ППУ.

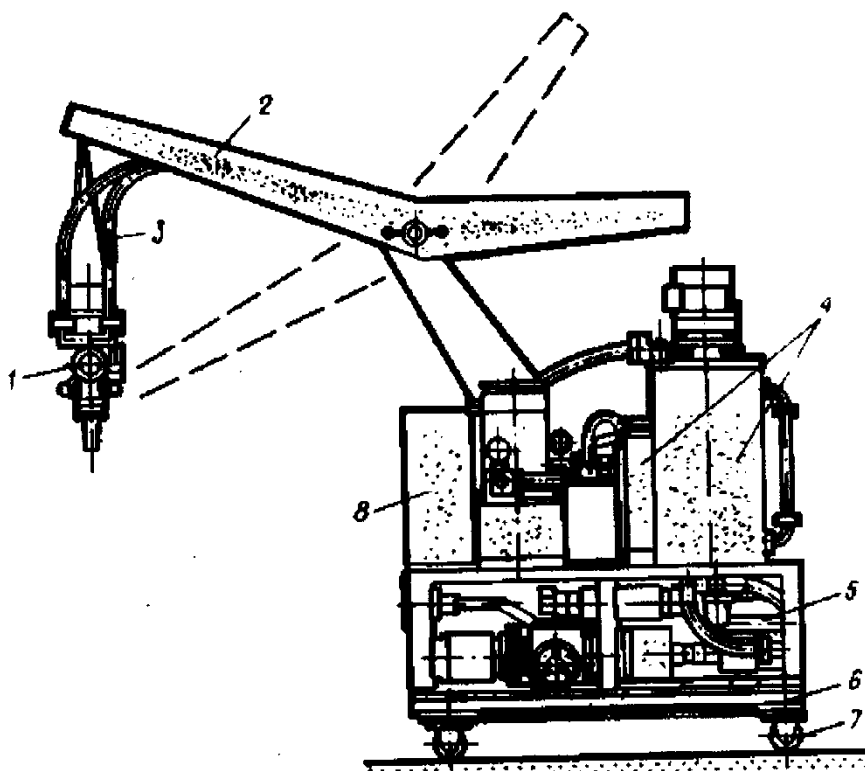
Цикл формовки включает ряд последовательных стадий, начиная со стадии подготовки формы (рисунок 4.6):



*Рисунок 4.6. Схема производства, формованного пенополиуретана*

1. Заливка смеси компонентов в форму;
2. «Закрывание» формы;
3. Отверждение пены в форме в течение определенного времени;
4. Извлечение изделия из формы и его вальцевание для раскрытия ячеек с целью предотвращения усадки при охлаждении;
5. Очистка освобожденной от изделия формы и нанесение антиадгезионной смазки;
6. Термостатирование формы.

ППУ холодного формования могут быть получены с использованием обычных двухкомпонентных заливочных машин как высокого, так и низкого давления (рисунок 4.7).



*Рисунок 4.7. Схема заливочной машины*

*1 — смесительная головка; 2 — подвижная стрела; 3 — шланги;  
 4 — емкости с компонентами; 5 — дозировочные насосы;  
 6 — рама; 7 — колеса; 8 — пульт управления*

Качество заливочных машин определяется двумя факторами:

1. Точность дозировки. Установленное соотношение между компонентами должно оставаться постоянным.
2. Эффективность смешения. Внешний вид и качество ППУ зависят от эффективности перемешивания компонентов. Поэтому наиболее предпочтительно использование смесительной головки необходимой конструкции.

## Глава 5

# СВЕРХЛЕГКИЙ ПЕНОПОЛИУРЕТАН

В качестве вспенивателей, особенно в производстве жестких пенопластов, также применяют низкокипящие жидкости – фреоны (хладоны), представляющие собой галоидалканы, например, трихлорфторметан. Однако в связи с проблемой разрушения озонового слоя Земли использование некоторых из них запрещено. Отметим, что на долю пенополиуретанов приходится не более 5 % общего объема потребления фреонов, основная же их часть используется в качестве аэрозольных пропеллентов и рабочего вещества холодильных машин. Тем не менее, перед производителями пенополиуретанов стоит актуальная задача поиска заменителей фреонов.

Снижение плотности ППУ является важной составной частью научных исследований в области пенополиуретанов, проводимых специалистами ведущих фирм во многих странах мира.

Длительное время считалось, что плотность жесткого ППУ не может быть ниже  $25 \text{ кг/м}^3$ , так как возникающее в пенопласте разряжение вследствие диффузии углекислого газа и фреонов деформирует изделие из ППУ. Следующим шагом вперед по пути снижения плотности ППУ явилась разработка на основе полиуретановой технологии способов получения пен с частично или полностью открытыми ячейками.

Можно выделить несколько основных технологий получения очень легких ( $18\text{-}20 \text{ кг/м}^3$ ) полиуретанов:

- введение очень больших количеств фреонов и\или углеводородов;
- вспенивание гидрофильных предполимеров;
- синтез карбодимидных пенопластов;
- вспенивание в условиях избыточной воды.

Известны способы получения легких ППУ за счет введения больших количеств фреонов. Однако, несмотря на различие в химической структуре фреонов, получаемые таким способом пенополиуретаны имеют низкую теплостойкость и формоустойчивость, вследствие пластификации полимерной основы остатками фреона. Рядом авторов предлагалось использовать значительные количества углеводородов, таких как пентан, циклопентан, изопентан, и других, чтобы получать легкие ППУ.

Способ получения пенополиуретана в присутствии углеводородного вспенивающего агента был разработан также американскими учеными Дж. Берч Андриан, Фанише Ксавье Р.Ж., Лэтем Двайт Девид, Тэбор Рики Линн. Они предлагали получать пенополиуретан с закрытыми порами, имеющий плотность от 20-30 кг/м<sup>3</sup>, путем взаимодействия в присутствии углеводородного вспенивающего агента, полиизоцианата с полиольной композицией, содержащий полиэфир-полиол, имеющий гидроксильное число от 100 до 1200, и включающую от 7 до 15 ч. на 100ч. общей массы полиольной композиции касторового масла в качестве агента, улучшающего совместимость компонентов. От 2 до 6 масс. ч. воды на 100 масс. ч. массы полиольной композиции в качестве углеводородного вспенивающего агента, использовали н-пентан, изопентан, гексан, циклопентан, метилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан или их смеси, а количество полиизоцианата использовали в таком количестве, чтобы обеспечить изоцианатный индекс от 60 до 550. Хотя этот подход получения ППУ, используя в качестве физического вспенивателя углеводороды, успешно используется в производстве теплоизоляционной оболочки холодильников, применить его для синтеза сверхлегких ППУ невозможно из-за высокой пожароопасности и плохой совместимости углеводорода с основными ингредиентами рецептуры.

Известен способ получения легких ППУ на основе полиизоцианата, когда пену получают в результате реакции предполимера, синтезированного из дефенилметандиизоцианата определенного изомерного свойства и простого полиэфира, содержащего концевые оксиэтильные звенья, в присутствии водного раствора катализаторов и пеностабилизаторов. Показана возможность получения такой пены на основе полиизоцианата без использования фреонов и других физических вспенивателей, плотностью до 24 кг/м<sup>3</sup>. В качестве единственного вспенивающего агента использована вода. Особенно низкой плотности ППУ удалось достичь при значительном превышении количества воды в рецептуре по сравнению со стехиометрическим. Установлено, что при изоцианатном индексе 20-60 можно получить пены плотностью менее 20 кг/м<sup>3</sup>.

Мягкие пенополиуретановые материалы низкой плотности. Можно получить вспениваем уретанообразующих композиций, содер-

жащих в качестве изоцианатного компонента продукт реакции стехиометрического избытка смеси полиизоцианатов с функциональностью 2,07-2,12 (смесь полифенилполиметиленаполиизоцианата и 2,4'-дифенилметандиизоцианата) и полиоксиэтиленполиола, сшивающего агента, воды, и катализатора реакции уретанообразования. Но получаемые таким образом пенопласты обладали низкой теплостойкостью, а исходная композиция имела очень высокую вязкость.

Можно получить открыто пористый легкий пенопласт (8-15 кг/м<sup>3</sup>), полимерная основа которого состояла из карбодиимида. В результате реакции изоцианата в присутствии специального катализатора (метилфосфолен) выделялось до 8 % (из расчета на реакцию массу) диоксида углерода, который обеспечивал значительную кратность вспенивания и получения легкого пенопласта. В этом случае удастся получить пены с плотностью (10-15 кг/м<sup>3</sup>) и теплостойкостью 160-170 °С. Однако процесс получения очень нестабилен и трудно управляем. Поэтому карбодиимидные пенопласты используются очень редко и весьма дороги.

Примером модификации полиуретановой основы легких пенопластов может служить способ получения, вспененного водой ППУ, путем взаимодействия полиэфирной смеси, содержащей воду и ПАВ с полиизоцианатом с уретонимидными группировками. В качестве катализатора предложено использовать дибутилдилаурат олова. Однако способ трудно применим в промышленном масштабе, так как полиэфирный компонент представляет собой неустойчивую эмульсию, а оловянный катализатор относительно быстро гидрализуется в полиэфирводном компоненте.

Наиболее перспективным направлением в области создания сверхлегких пен с повышенной теплостойкостью является замена полиуретановой матрицы полностью или частично на полимочевинную. Такие решения уже успешно используются в технологиях реакционного инъекционного формования (РИФ) и полимочевинных покрытиях, основанных на реакциях первичных алифатических и ароматических аминов с полиизоцианатами. Однако скорость реакции первичных аминов и изоцианатов настолько молниеносна и неуправляема, что говорить о производстве пенопластов вообще и сверхлегких тем более еще преждевременно.

Более перспективно на наш взгляд получение полимочевинной основы сверхлегких пенопластов в процессе синтеза за счет реакции воды с полиизоцианатом. Предложен способ получения ППУ плотностью 10-18 кг/м<sup>3</sup>, получаемого в результате реакции смеси простых полиэфиров, полиизоцианата и воды. При этом предлагается использовать 2 основных полиэфира: один ММ более 374, другой менее 374. Количество воды от 1 до 17 масс.ч. на 100 масс.ч. полиизоцианата. Для получения ППУ плотностью 10-20 кг/м<sup>3</sup> используют смесь полиэфиров, содержащую 20-40 % воды. Оба материала дают самые приближенные ориентиры по составу композиции (простые полиэфиры м.м. от 200 до 10000) и содержащие 10-40 % воды.

Чтобы создать технологию получения сверхлегкого ППУ необходимо подобрать состав исходной композиции, в которой стабильно могут присутствовать значительные количества воды при этом обеспечить за счет выбора ПАВ и катализаторов сбалансированность основных реакций полимеризации и вспенивания, таким образом обеспечить получение сверхлегкого пенопласта с равномерной ячеистой структурой.

Использованию большого количества воды в качестве основного вспенивающего агента мешают два обстоятельства. Во-первых, при использовании в композиции для производства полиуретанмочевин более 6% воды внутри компонента развивается температура свыше 170°C и начинается термоокислительная деструкция полимерной основы, вплоть до самовозгорания. Во-вторых, в используемых для производства ППУ полиэфирах растворяется очень ограниченное количество воды. При введении избыточной воды полиэфирный компонент переходит в гелеобразное состояние, не поддающееся переработке.

Таким образом, задачей исследования была разработка системы компонентов для производства сверхлегкого (плотностью 6-15 кг/м<sup>3</sup>) пенопласта, отличающегося повышенной теплостойкостью и физико-механическими показателями, позволяющими использовать его в качестве тепло-, звукоизоляционного материала, для сорбции нефтепродуктов и упаковки. При этом система должна перерабатываться на стандартных 2-х компонентных заливочных машинах, и сохранять свои свойства в течение не менее 3-месяцев.

Данная задача была успешно решена сотрудниками и аспирантами кафедры химической технологии. Была разработана технология

получения сверхлегкого ( $\rho \approx 6 \text{ кг/м}^3$ ) пенопласта на основе полиуретана путем использования гидроксилсодержащего компонента с высоким (до 35%) содержанием воды. Для получения гомогенного, стабильного при хранении гидроксилсодержащего компонента, содержащего 35% воды, на основе высокомолекулярного активированного полиэфира необходимо вводить в композицию низкомолекулярный полиэфир-полиол с молекулярной массой 300-600.

1. Изучено влияние гидрофильности и эмульгирующей способности применяемых пеностабилизаторов на кинетику вспенивания и отверждения ППУ-СЛ, что позволило обеспечить сбалансированность процессов вспенивания и отверждения и получить сверхлегкий ППУ с равномерной ячеистой структурой.

2. Установлено, что при получении пенополиуретанов на основе полиэфирных композиций, содержащих значительные количества воды, наблюдается процесс открытия ячеек (разрушения мембран при сохранении ячеистого каркаса), за счет испарения избыточной воды, а также образование в этот момент полимочевинных ассоциатов в полимерной основе.

3. На основании проведенных исследований разработаны композиции ППУ-СЛ плотностью 6-15  $\text{кг/м}^3$  различного назначения, изучены их физико-механические свойства. Показано, что сверхлегкий пенопласт, на основе ППУ обладает повышенной теплостойкостью, хорошими акустическими и изолирующими свойствами.

4. Разработана технологическая документация и освоен промышленный выпуск систем для получения изделий на основе сверхлегкого ППУ: Изолан П-6, для изоляции трубопроводов; Изолан П-15, для изготовления шумоизоляционных панелей автомобилей; сорбенты углеводов «Пеносорб»; упаковка «Пено-трансформер».

## Свойства сверхлегкого ППУ

Несмотря на прекрасные теплоизоляционные свойства жестких ППУ их использование в строительстве не превышает 10 %. Наиболее часто используемым материалом в этой области является минеральная вата (более 60 %) и пенополистирол (около 30 %).

Причин такого положения несколько и одна из основных сравнительно высокая цена материала в пересчете на квадратный метр изолируемой плотности и особенно если не учитываются его высокие изоляционные свойства.

Существенно может изменить ситуацию использование сверхлегких, открыто пористых пенополиуретанов.

На основе технологии получения сверхлегкого ППУ удалось получить пены в 2 – 2,5 раза легче, чем применяемые в настоящее время для панелей и теплоизоляционных скорлуп, применяемых для изоляции горячих трубопроводов.

Как показали исследования теплопроводность открыто пористого ППУ по сравнению с минеральной ватой ниже на 15-20 %, а вес квадратного метра теплоизоляции одинаковой интенсивности в 3-5 раз ниже (таблица 5.1.)

Таблица 5.1. Сравнение эффективности использования сверхлегкого ППУ и минеральной ваты.

	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	Масса 1 м <sup>2</sup> изоляции (100x100x10), кг	Цена 1 м <sup>2</sup> , руб.
Минеральная вата	40	0,042	4,0	110
Сверхлегкий ППУ	10	0,034	1,0	100

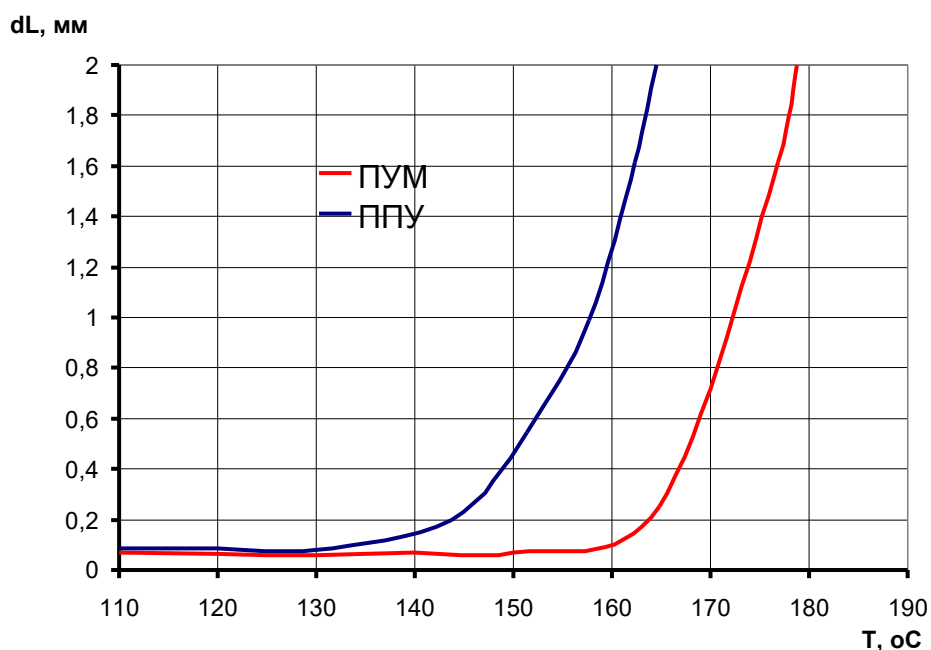
Таким образом, можно изготавливать легкие теплоизоляционные панели с ППУ изоляцией, у которых экономические показатели будут сравнимы с минеральной ватой.

## *Теплоизоляционные скорлупы из сверхлегкого ППУ*

Синтез пенополиуретанов в условиях значительного избытка воды приводит к образованию арилмочевинных ассоциатов, которые обеспечивают получаемым ППУ повышенную теплостойкость. Поэтому представляло интерес оценить, насколько ППУ состоящий на 65% из арилмочевин сможет улучшить этот показатель.

В ряде случаев, когда необходимо изолировать высокотемпературный объект (до 180°C) от энергопотерь, использование ППУ ограничено, т.к. при температуре около 150°C начинается деструкция полиуретановых связей.

Теплостойкость ПУМ в сравнении с ППУ близкой плотности оценивали на приборе Вика. Данные исследований представлены на графике (рисунок 5.1.).



*Рисунок 5.1. Деформация сверхлегкого ПУМ и ППУ в зависимости от температуры*

Из графика следует, что сверхлегкий ПУМ действительно обладает повышенным сопротивлением к воздействию температур вплоть до 180°C.

Теплоизоляционные скорлупы на основе сверхлегкого ППУ были выдержаны в течение 5 дней в термошкафу при температуре 160<sup>0</sup>С. В процессе выдержки образцов контролировали физико-механические показатели, изменение геометрических параметров (формоустойчивость), вес и коэффициент теплопроводности. Для сравнения в тех же условиях испытывалось изделие из закрытопористого теплоизолирующего ППУ, применяемого в настоящее время для изготовления скорлуп. Результаты испытаний приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Изменение геометрических параметров и физико-механических свойств изделий из сверхлегкого ППУ и стандартного ППУ

Марка пенопласта	Стандартный ППУ		ППУ-СЛ	
	Исходный	96	Исходный	96
Время прогрева при 160 <sup>0</sup> С, ч.				
Прочность при сжатии, %	100	85	100	108
Содержание (масс. доля) открытых пор, %	9,4	42,0	100	100
Коэффициент теплопроводности, Вт/м*К	0,021	0,032	0,034	0,034
Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup> /%	44,6/100	34,6/78	15,6/100	14,4/92
Изменение массы, %	-	-16,5	-	-4,9
Изменение размеров, %	-	+3,2	-	-2,2
Изменение формы изделия	Искривляется, трещины с боков.		Не изменяется	

Изменение прочности при сжатии в течение 96 часов при температуре 160<sup>0</sup>С представлено на рисунке 5.2.

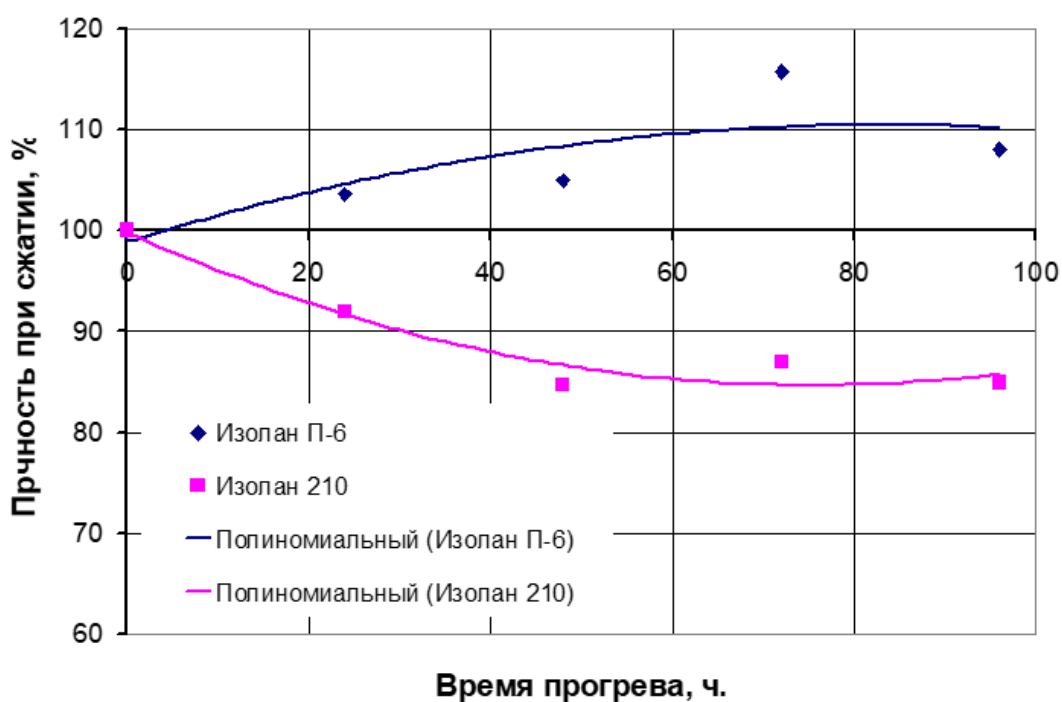


Рис. 5.2. Изменение прочности при сжатии после прогрева при 160 °С

Как видно из рисунка у полиуретановой системы Изолан 210 с течением времени показатель прочности при сжатии снижается. Вероятно, это вызвано протеканием процесса термодеструкции и разрушением межмолекулярных связей. Наличие термостойких арилмочевинных ассоциатов в системе Изолан П-6 позволяет при длительном термическом воздействии даже улучшить прочностные показатели за счет дополнительного упорядочения молекул полимочевины. В результате термической обработки происходит образование дополнительных связей за счет содержащихся в полимерной матрице избыточных NCO групп. Это позволяет улучшить каркасность пенопласта и как следствие повысить прочностные показатели. Влияние высоких температурных режимов на ячеистую структуру пенополиуретанов продемонстрировано на рисунке 5.3.

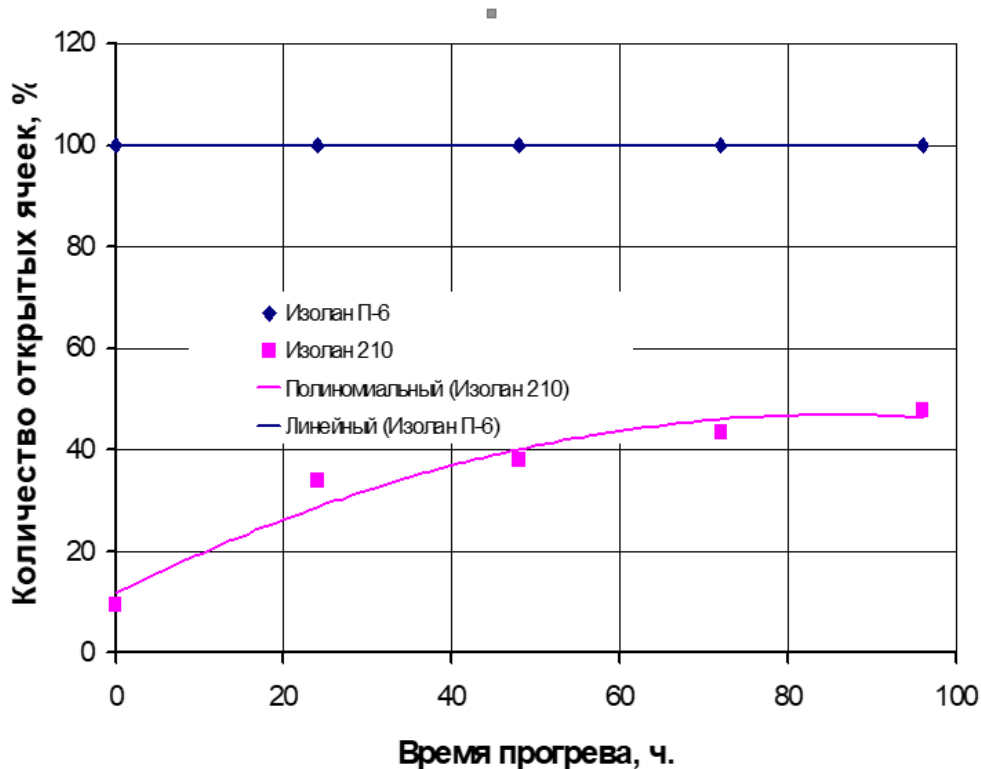


Рисунок 5.3. Изменение содержания открытых ячеек после прогрева при 160°C.

В результате термодеструкции образца Изолан 210 происходит разрушение полимерной основы, и как следствие открытие ячеек, снижающее прочностные и теплоизоляционные показатели.

*Акустические свойства сверхлегкого ППУ.* Известно, что наиболее хорошими звукопоглощающими свойствами обладают пенопласты с открытоячеистой структурой. Прежде всего, в качестве материала для звукопоглощения зарекомендовал себя эластичный пенополиуретан (поролон). Он хорошо гасит звуковые волны при частотах выше 1500 Гц. Однако проблемы звукопоглощения в автомобильной промышленности лежат в диапазоне частот от 500 до 1000 Гц, именно с такой частотой звучит в салоне автомобиля шуршание автопокрышек о дорогу и работа мотора.

Наиболее часто объяснение гашения звука открытопористым пенопластом основывается на механизме трения вибрирующих частиц воздуха в ячейках и каналах пенопласта и превращение, вследствие этого, звуковых колебаний в тепло. Однако такой подход исключает свойства полимерной основы пенопласта. Вместе с тем известно, что

не только ячеистая структура, но и свойства полимерного каркаса влияют на способность открытопористого материала гасить звуковые волны. При использовании эластичных открытопористых пеноматериалов звуковые волны (колебание частиц воздуха) будут гаситься не только потому, что возникает трение об элементы ячеистой структуры, но и в результате того, что стенки ячеек также начинают колебаться и возникает дополнительный эффект поглощения звуковой энергии, который зависит от свойств полимерного каркаса.

С этой точки зрения предстояло оценить звукопоглощающие характеристики сверхлегкого ППУ, поскольку с одной стороны материал открытопористый, а с другой полимерная основа обладает упругими свойствами и может усилить эффект гашения звуковых волн.

Определение нормального коэффициента звукопоглощения согласно ГОСТ 16297-80. показали, что ППУ-СЛ (Изолан П-6 и П-15) обладают высокими звукопоглощающими характеристиками в очень важном для автомобилестроителей диапазоне от 400 до 2000 Гц (рисунок 5.4.).

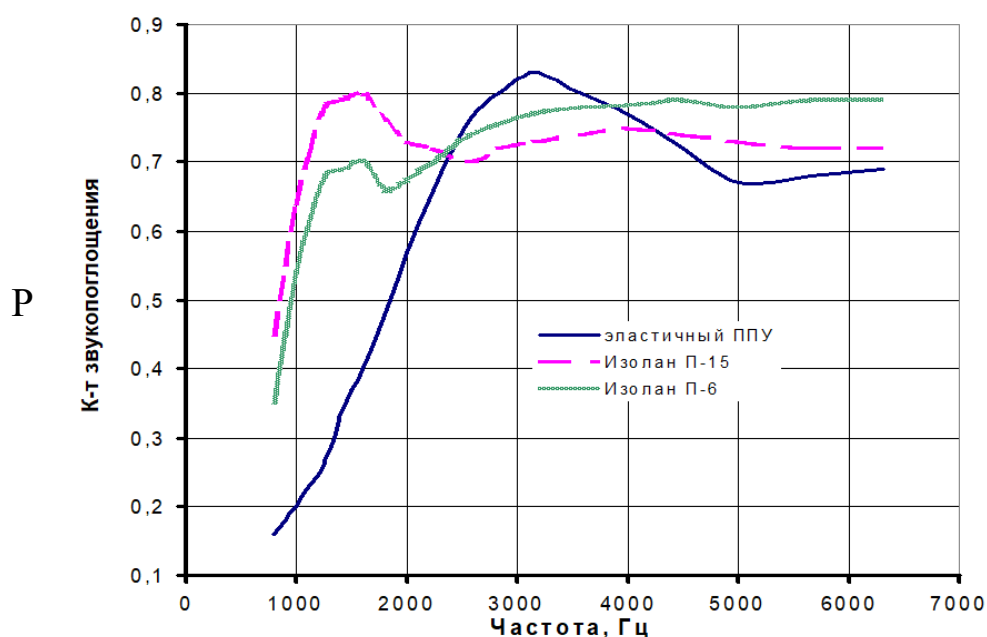


Рисунок 5.4. Зависимость коэффициента звукопоглощения от частоты: 1 - Изолан П-15; 2 - Изолан П-6; 3 – эластичный ППУ

Работы по использованию сверхлегкого ППУ в качестве звукопоглощающего материала в настоящее время продолжаются.

### *Сверхлегкий ППУ в качестве сорбента углеводородов*

Одной из актуальных проблем современности является охрана окружающей среды. Она многопланова и касается практически всех отраслей промышленности. К числу наиболее опасных для природы процессов относится загрязнение водоемов и сточных вод нефтью и продуктами ее переработки.

Пути ликвидации загрязнений многообразны по своей технической сущности, но наиболее эффективные адсорбционные методы удаления из воды нефти и нефтепродуктов. В мировой практике наметились два основных пути решения этой проблемы. Первый заключается в модификации природных органических (опилки, торф, шелуха) и неорганических (перлиты, бентониты) продуктов веществами, придающими им гидрофобные свойства. Другой наиболее эффективный путь состоит в применении пористых полимерных сорбентов на основе полиэтилена, полипропилена, полисилоксана и особенно пенополиуретана.

Поскольку адсорбция нефтепродуктов происходит на границе раздела фаз, то сорбционная емкость ППУ определяется прежде всего удельной поверхностью сорбента, а также средством полимерной основы сорбента к нефтепродуктам.

Сверхлегкий ППУ позволяет получать открытопористый с развитой внутренней поверхностью пенопласт, состоящей более чем на 65 % из гидрофобной арилмочевины. Что предполагает наличие высокой сорбционной способности у такого материала по отношению к нефтепродуктам.

Были проведены исследования влияния параметров пенополиуретанового сорбента, таких как плотность, размер ячеек, а также состава исходного полимера, на сорбционную емкость пенопласта.

На рисунках 5.5. и 5.6 показано влияние плотности и размера ячеек пенопласта на сорбционную емкость.

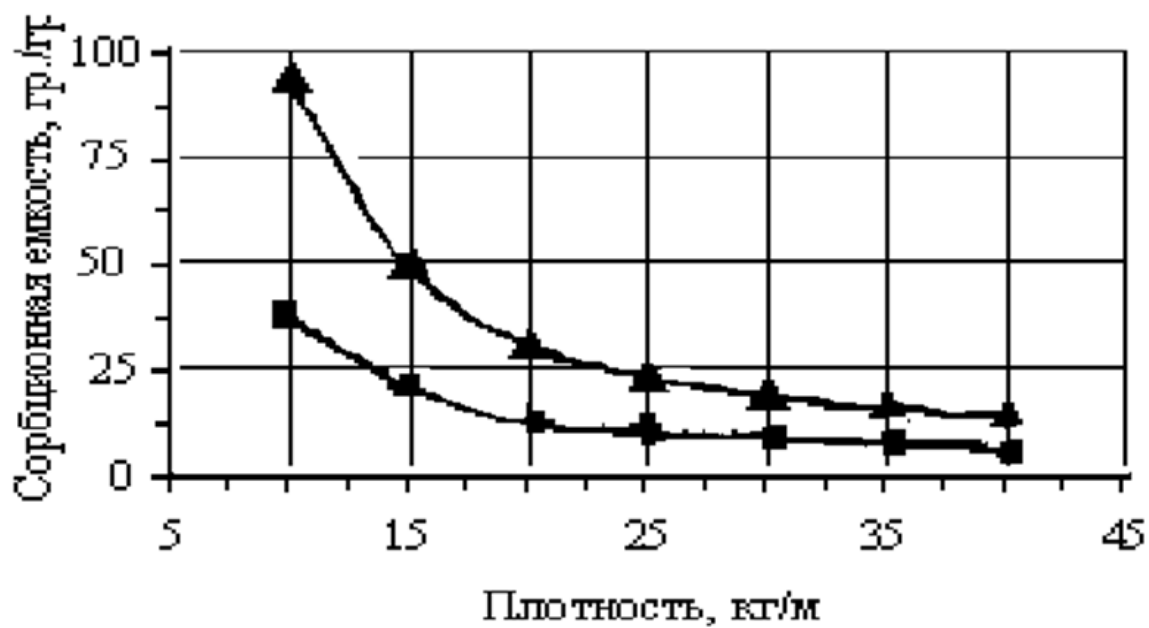


Рисунок 5.5. Зависимость сорбционной емкости от плотности ППУ. 1- бензин; 2- масло автомобильное

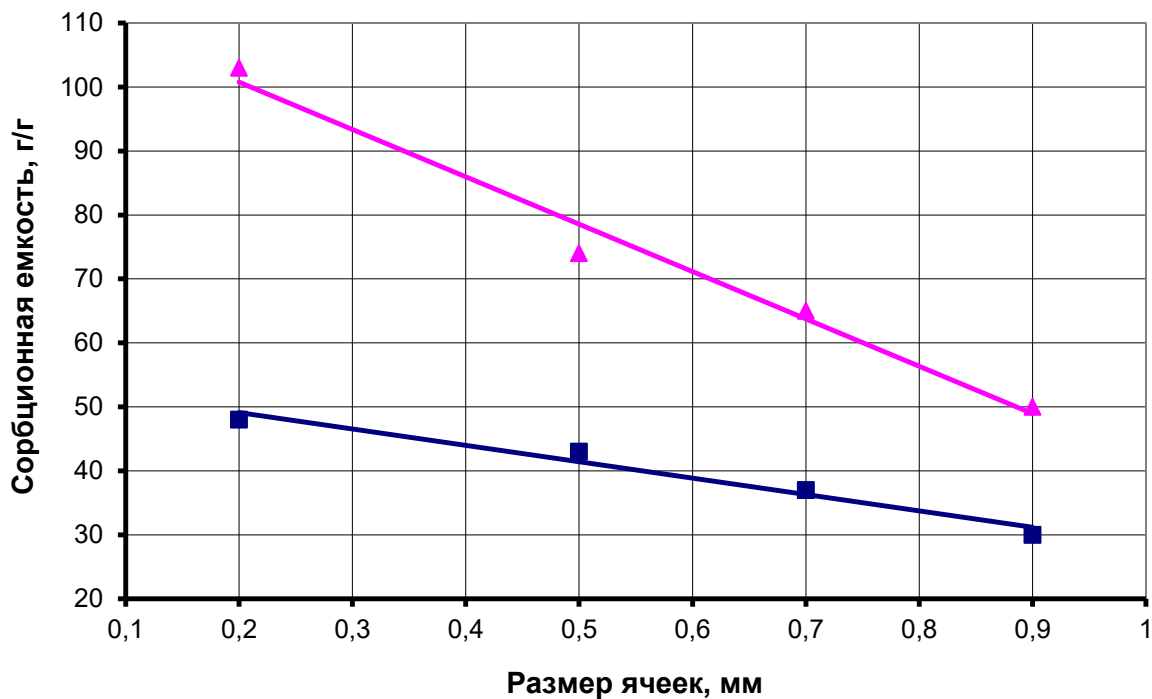
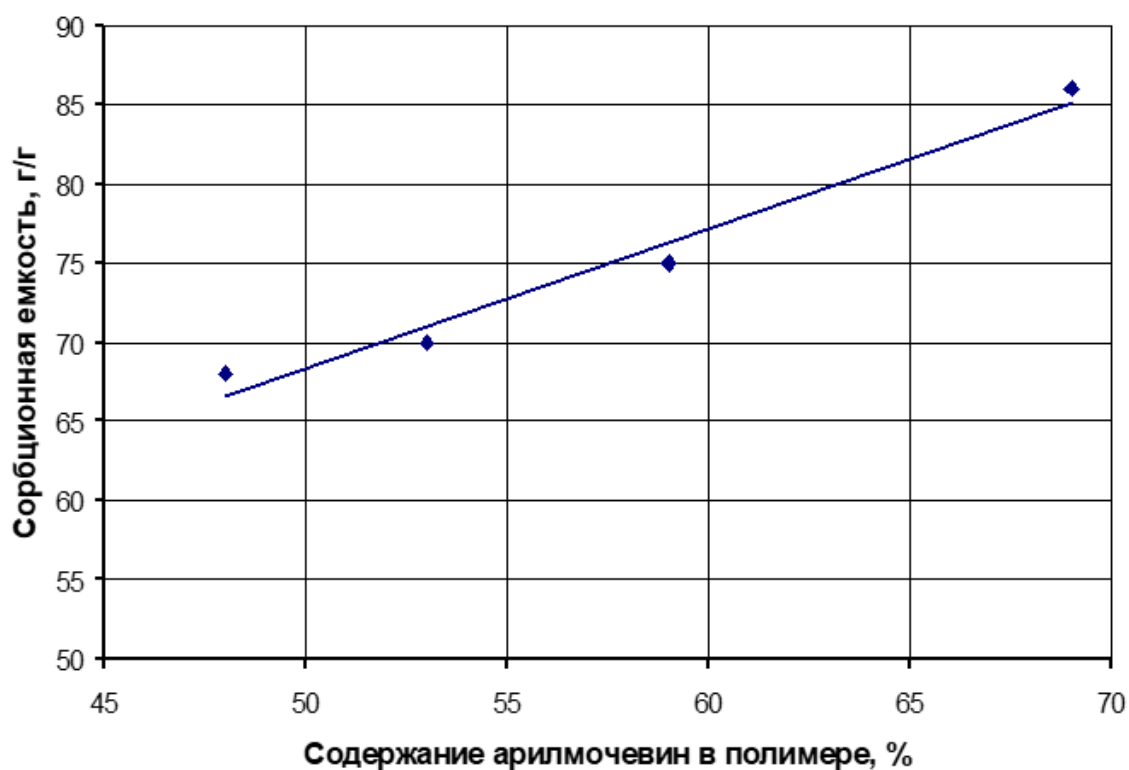


Рисунок 5.6. Влияние размера ячеек на сорбционную емкость; 1- бензин, 2- масло автомобильное.

Из данных рисунков следует, что сорбционная емкость увеличивается по мере снижения плотности и размеров ячеек.

Кроме того, как показали исследования, сорбционная емкость зависит от количества используемой воды и полиизоцианата в исходной композиции, точнее количества арилмочевин в полимерной основе (рисунок 5.7.).



*Рисунок 5.7. Зависимость сорбционной емкости от количества арилмочевин в полимерной основе пенопласта плотностью 10 кг/м<sup>3</sup>.*

Из приведенных данных следует, что сверхлегкий ППУ является высокоэффективным сорбентом нефтепродуктов. Один килограмм такого сорбента может поглотить 50-90 кг нефтепродуктов.

### ***Сверхлегкий пенополиуретан – материал для упаковки***

Жесткие полиуретановые пены различаются по физическим свойствам, по набору сырьевых компонентов и по способу получения. Пена широко применяется в качестве изоляционного материала в холодильном оборудовании и строительной промышленности. Однако она успешно используется в тех областях, где изоляционные свойства

не так важны, но требуется некоторая структурная прочность и способность поглощать ударные нагрузки – это упаковка.

Изучение диаграммы сжатия сверхлегкого ППУ (рисунок 5.8.) показала, что пенопласт при малых деформациях сохраняет упругость, а сжатый на величину свыше 5-8 % сохраняет постоянную несущую способность вплоть до деформации на 60 %.

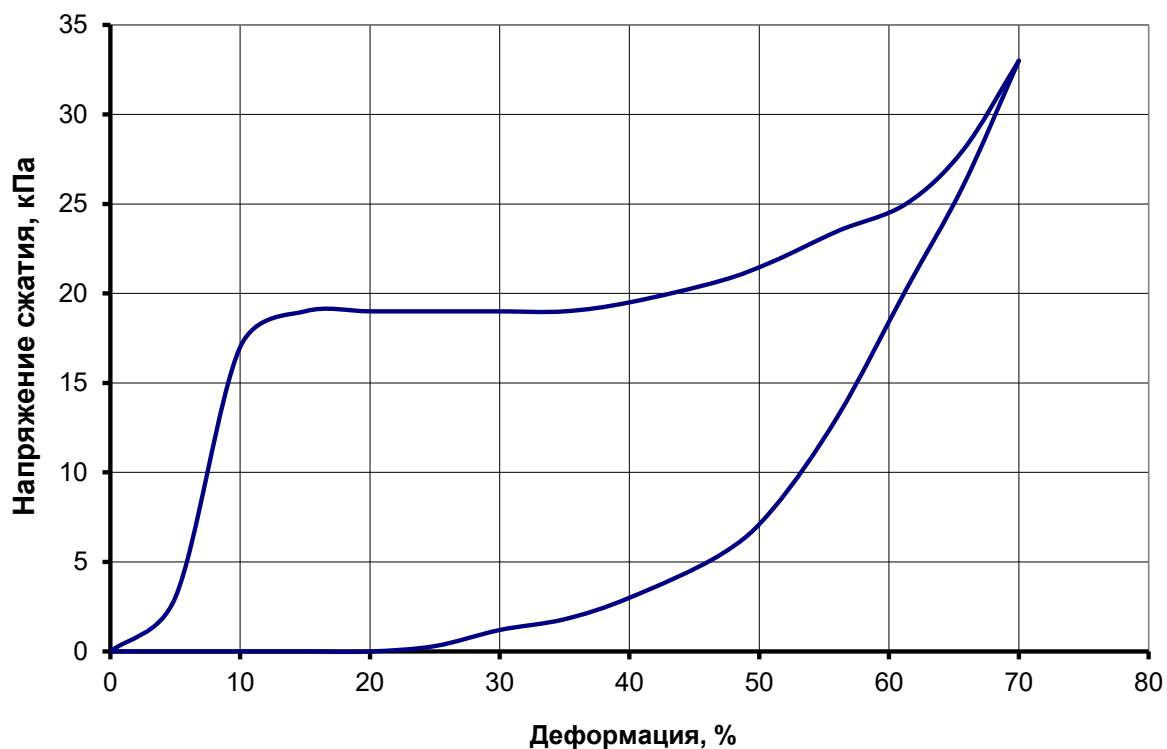


Рисунок 5.8. Кривая сжатия ППУ-СЛ.

Из формы кривой сжатия следует, что сверхлегкий ППУ способен гасить многочисленные малые и разовые очень значительные воздействия, переводя работу сжатия в тепло вследствие высоких гистерезисных потерь ( $\eta = 0,80-0,85$ ). При этом имеется возможность в относительно широких пределах изменять несущую способность ППУ-СЛ за счет варьирования плотности и жесткости полимерного каркаса, путем изменения количества воды и полиизоцианата в исходной рецептуре. Таким образом можно изготавливать ППУ-СЛ с такими параметрами, которые диктует конкретное применение сверхлегкого ППУ в качестве упаковочного материала.

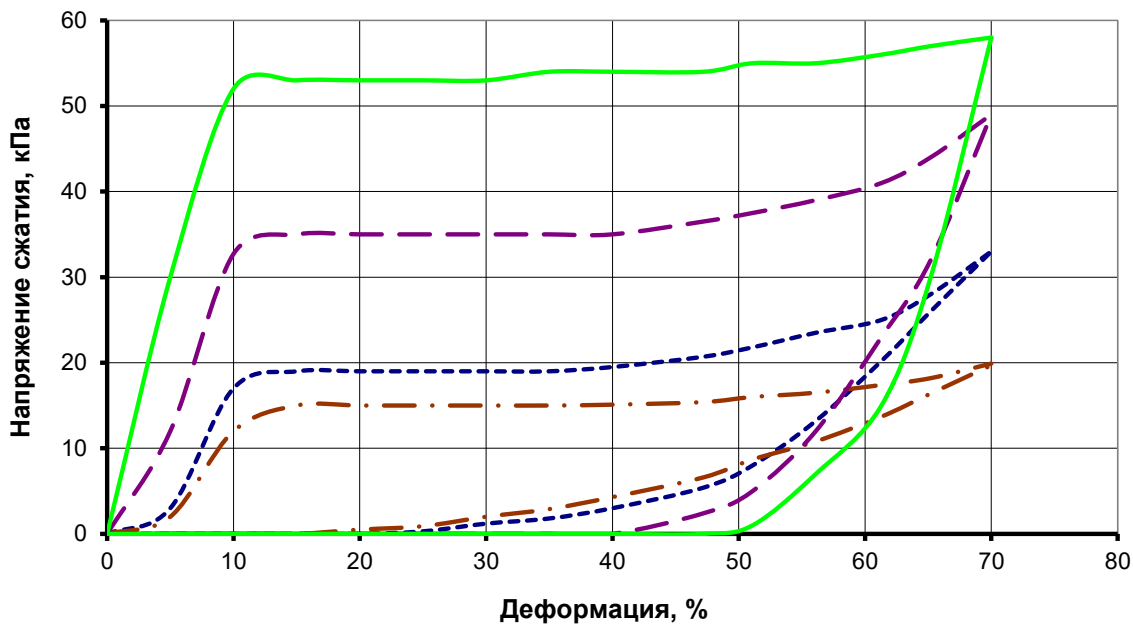


Рисунок 5.9. - Диаграмма сжатия сверхлегкого ППУ различной плотности и жесткости (1- 6 кг/м<sup>3</sup> и 13 кПа; 2- 8 кг/м<sup>3</sup> и 22 кПа; 3- 12 кг/м<sup>3</sup> и 36 кПа; 4- 15 кг/м<sup>3</sup> и 52 кПа)

Наличие у ППУ-СЛ такого набора свойств позволяет использовать этот материал для упаковки дорогостоящих, уникальных изделий непосредственно на месте изготовления.

## Глава 6 ВЯЛОУПРУГИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ

Другая перспективная разработка кафедры разработка технологии политуретановых пены с высоким поглощением энергии, известных как «пены с медленным возвратом» или вялоупругие пены (рисунок 6.1).



*Рис. 6.1. Вялоупругая полиуретановая пена*

Сейчас для этого класса новых полиуретановых пен найдено много применений. В частности, известно, что их используют для производства комфортабельных набивок и подушек, матрасов и специальных формовок, используемых для медицинских устройств. Они применяются главным образом для предотвращения пролежней (язв, которые появляются вследствие того, что пациент лежит длительное время в одном положении), таким образом, помогая пациенту быстрее восстановиться.

Вялоупругие пены обладают «эффектом памяти», который проявляется в очень медленном восстановлении их формы после деформации. Будучи подвергнута воздействию тепла и давления тела человека,

эта пена оптимально адаптируется к каждому индивидуальному контуру, таким образом, распределяя вес тела на максимально возможную площадь поверхности. В настоящее время вязкоэластичные пены в основном используются в медицинско-ортопедической области, но они могли бы также быть великолепным выбором для тех применений, где это необычное поведение пены могло бы быть оценено (например, сидения самолетов).

С экономической точки зрения, для формованной пены важным требованием является баланс между желаемой твердостью и минимальной плотностью. Кроме того, эластичность или упругость являются факторами, которые должны быть заданы в широком диапазоне. Стандартные формованные пены имеют очень высокую эластичность и называются, соответственно, высокоэластичными пенами. В последние годы было обнаружено, что пены с очень низкой эластичностью и медленным возвратом после деформации являются очень интересными материалами для набивок. Рисунок 6.2. показывает, как сильно отличается поведение при сжатии вяло-упругой пены от поведения стандартной высокоэластичной пены.

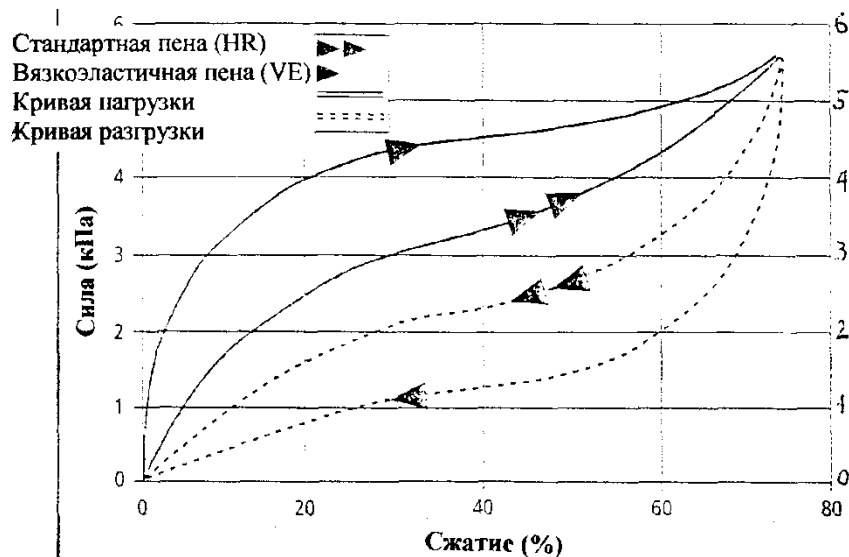


Рис.6.2. Схематические кривые сжатия высокоэластичной и вязкоэластичной пены

При деформации вяло-упругая пена вначале показывает более крутой рост, который сопровождается большим увеличением силы

(плато), чем у высокоэластичной пены. С другой стороны, большой гистерезис на кривые разгрузки описывает медленный возврат после деформации, как показано пунктирными линиями. Эти кривые отражают свойства рассеивания энергии и кратковременный характер памяти вялоупругих пен при сжатии.

По мнению Farkas Р задержанный во времени отклик по возврату размера вялоупругой пены в целом связан с возрастанием количества водородных связей между полимерными цепями. Факторы, влияющие на это сравнительно слабое межмолекулярное связывание, могут вызвать изменение в специфических свойствах (например, увеличение температуры и влажности может ослабить вяло-упругость).

Эластичные ППУ – это аморфные материалы. Ниже температуры стеклования ( $T_g$ ) они ведут себя как застеклованные твердые тела. Вблизи  $T_g$  полимер начинает размягчаться вследствие увеличивающейся подвижности сегментов цепи. Это область возможного максимума поглощения энергии. В ней отношение модуля потерь  $E''$  к модулю эластичности  $E'$  – тригонометрический тангенс угла потерь  $\text{tg}\delta$ , - выраженный как функция от температуры, имеет пик (рисунок 6.3).

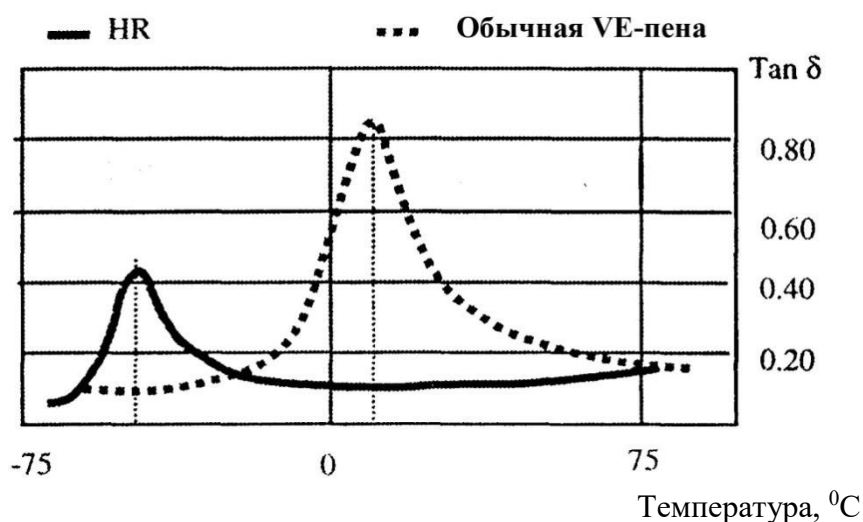


Рисунок 6.3. Тангенс угла потерь для вяло-упругой пены (VE) и обычной эластичной-пены (HR)

Выше  $T_g$  ППУ становится «каучукоподобным» -  $\text{tg}\delta$  падает, а рассеиваемая энергия уменьшается. При дальнейшем нагревании и достижении температуры текучести каучука ( $T_{RF}$ ),  $E'$  резко падает, и пена

испытывает значительную потерю механических свойств (рисунок 6.4).

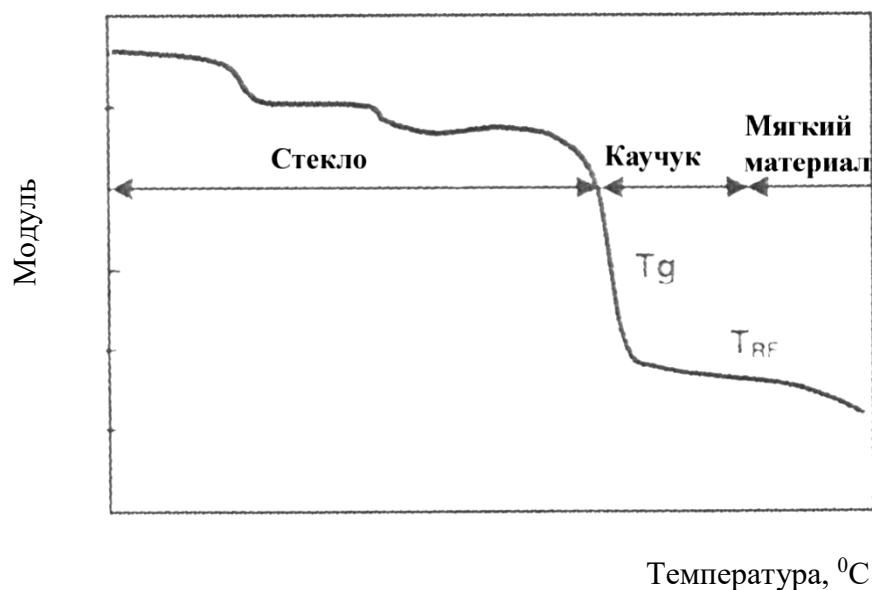


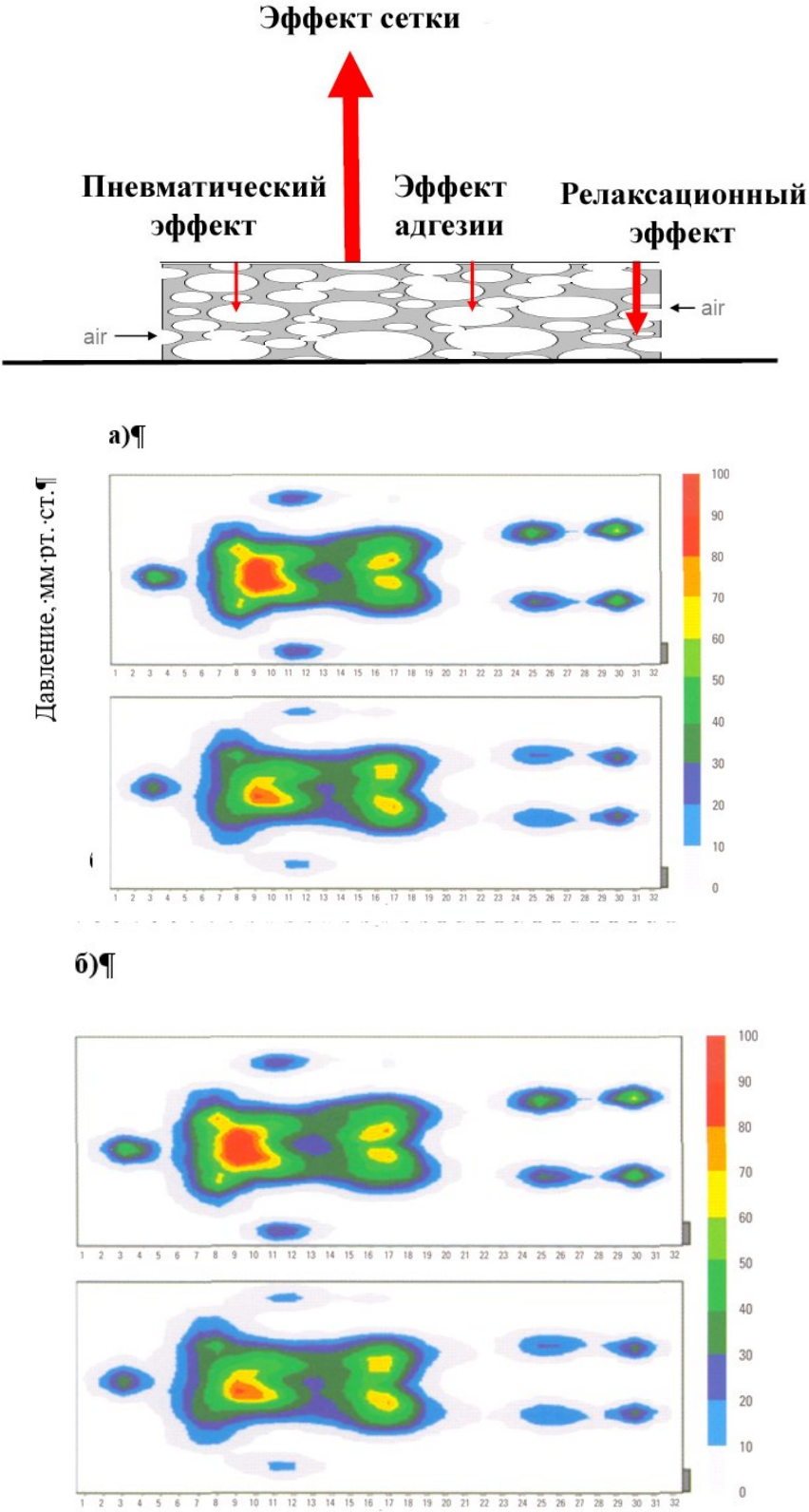
Рис.6.4. Зависимость модуля от температуры (типичная кривая)

При сравнении величины  $T_g$  для высокоэластичного (НР) и вязкоэластичного (VE) ППУ видно, что  $T_g$  первого намного ниже  $0^{\circ}\text{C}$  (примерно  $-40^{\circ}\text{C}$ ), в то время как у второго приблизительно  $+20^{\circ}\text{C}$ . В то же самое время эта пена температурочувствительна. Как следствие этого, в то время, как НР-пены остаются приятными на ощупь при низкой температуре, обычные VE-пены могут сделаться слишком твердыми и неприятными. При повышенных температурах обычные VE-пены показывают возрастание эластичного отклика и рассеивание энергии уменьшается. НР-пена размягчается при повышенных температурах, постепенно теряя свою механическую прочность.

Для энергопоглощающих применений необходимо расширить температурный интервал, в котором материал имеет хорошее и предсказуемое рассеивание энергии — от узкого диапазона вокруг  $T_g$  до диапазона, перекрывающего весь диапазон работы конечного изделия.

Будучи подвержена теплоте и давлению человеческого тела, вязкоэластичная пена оптимально адаптируется к каждому индивидуальному контуру и обеспечивает постоянное освобождение от давления. Вес тела распределяется по полной поверхности, что можно увидеть из карты давления (рисунок 6.5.). Температурная чувствительность преимущественно препятствует долговременному погружению тела в

пену. Вследствие такого отклика на внешнее окружение, вязкоэластичные пены также описывают как «умные материалы».



*Рис. 6.5. Карта давления человека, лежащего на твердой поверхности (а) и на вязкоэластичной пене (б)*

По мнению ряда авторов причины вязкоэластичности полиуретановой пены могут быть связаны со следующими эффектами (рисунок 6.6.):

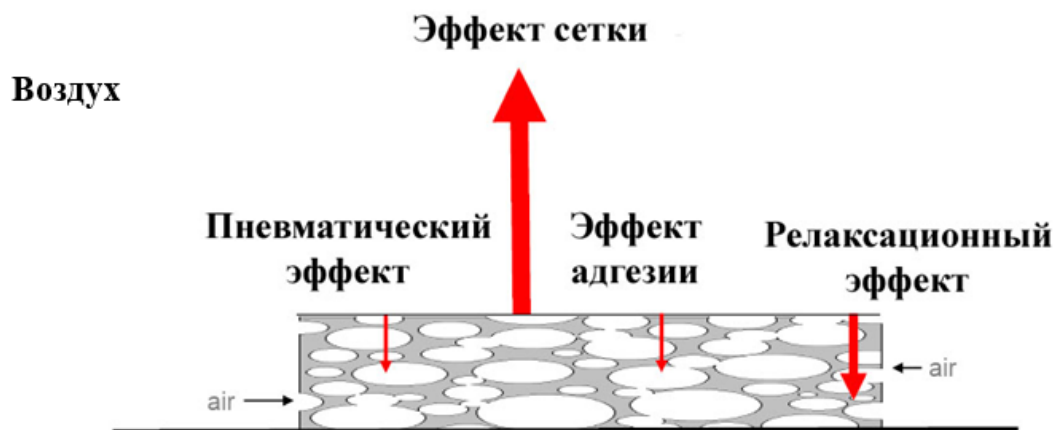


Рис. 6.6. Причины вяло-упругости полиуретановой пены

- эффект сетки: деформированная (нерегулярная) сетчатая структура способствует проявлению эластичных свойств (сил);
- пневматический эффект: воздуху нужно время, чтобы снова заполнить закрытые ячейки пены, в результате этого возникает небольшое пониженное давление;
- эффект адгезии: силы адгезии с клейкой поверхностью (из-за водородных, ковалентных связей, электростатических эффектов, пленок жидкости, шероховатости, переплетения макромолекул);
- релаксационный эффект: релаксация сегментов цепи полиуретана занимает время, если подвижность по крайней мере части сегментов ограничена. В результате этого появляется сила, препятствующая быстрому восстановлению системы.

Пена должна быть мягкой, пластичной (иметь небольшое напряжение сжатия) для ослабления эластичного эффекта. Релаксационный, пневматический эффекты и эффект адгезии необходимо увеличить.

Наличие нерегулярной сетки пены (не прореагировавшие полностью полиэфир и неассоциированные мочевины) необходимо для вяз-

кого поведения пены, которое является следствием химических реакций. Присутствие достаточного количества химических поперечных связей обеспечивает нормальную переработку пены и ее механические свойства.

На сегодняшний день известны различные технологии для производства вязкоэластичных пен. Рецептуры, основанные на релаксационном эффекте ( $T_g$ ) обычно представляют собой смесь высоко- и низкомолекулярных полиэфиров. Часто высокомолекулярный полиэфир имеет функциональность, равную трем, а низкомолекулярный – высокую функциональность (больше трех), что гарантирует достаточное гелеобразование при низком содержании изоцианата (эффект сшивки).

Получены мягкие полиуретановые пены, имеющих вязкоэластичные звукопоглощающие свойства, обусловленные их структурой, в температурном интервале от  $-20$  до  $+80^\circ\text{C}$ , путем реакции полиоксипропилен-полиольной смеси (смесь блок-сополимер-полиолов окиси пропилена и окиси этилена, имеющую ОН-число от 14 до 65 и содержащую от 2 до 9% по весу концевых оксиэтиленовых звеньев, считая на вес оксипропиленовых звеньев, полученную анионной полимеризацией при повышенных температурах 1,2-пропилен оксида на молекулах инициаторной смеси, имеющей среднюю функциональность от 2,3 до 2,8, включающей в себя воду и глицерин и/или триметилпропан, и полимеризацией окиси этилена на получившемся полиоксипропиленовом аддукте, и один или более дифункциональный или трехфункциональный полиоксипропилен-полиоксиэтилен-полиол, содержащий от 60 до 85% по весу оксиэтиленовых звеньев, считая на общий вес полимеризованных оксипропиленовых звеньев, и имеющий ОН число от 20 до 80) и удлинителей цепи низкого молекулярного веса, с органическими полиизоцианатами в присутствии катализаторов, вспенивающих агентов (предпочтительно воды) и, если желательно, вспомогательных веществ и/или добавок к полиоксипропиленполиольным смесям, которые могут быть использованы для этой цели.

Разработана полиуретановая пена низкой эластичности, имеющая превосходную низкую эластичность при комнатной температуре и имеющая способность подавлять увеличение жесткости даже при низкой температуре. ППУ низкой эластичности получают путем реакции композиции уретановой пены, содержащей полиол (полиол средней функциональности от 1,5 до 4,5 и гидроксильным числом 20-70 мг в

количестве от 32 до 80% по весу и полиол средней функциональности от 1,5 до 4,5 и гидроксильным числом 140-300 мг в количестве от 20 до 68% по весу), полиизоцианат, катализатор и вспенивающий агент. Эта пена имеет по меньшей мере одну точку стеклования в каждом из температурных интервалов от  $-70^{\circ}\text{C}$  до  $-20^{\circ}\text{C}$  и от  $0^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$ .

Разработано огнестойкое звуко- и виброизолирующее изделия для транспортных средств, которое является мягкой ПУ пеной, образованной по реакции между органическим полиизоцианатным компонентом, включающим как главный компонент мономерный МДИ, который включает дифенилметандиизоцианат и далее включает продукт реакции, содержащий карбодиимидные и уретониминные группы, причем продукт реакции получен путем карбодиимидизации изоцианатных групп дифенилметандиизоцианата, мономерный МДИ содержит 29-33% NCO и включает 1-45% по весу 2,4 - дифенилметандиизоцианата в форме мономера и продукта его карбодиимидизации, в то время как полиольный компонент включает по меньшей мере 50% по весу полиола, имеющего 2-8 функциональных групп и молекулярный вес 1000-10000. Указанная мягкая полиуретановая пена имеет плотность 40-150 кг/м<sup>3</sup>, нагрузку при сжатии на 50%  $(5-60) \cdot 10^{-2}$  Н/мм, разрывное напряжение не менее 120 кПа и удлинение не менее 50%, и показывает невоспламеняемость при испытании на горючесть в соответствии с FMVSS302.

Известна вязкоэластичная полиуретановая пена, имеющая плотность от 16 до 480 кг/м<sup>3</sup>, полученная из композиции, состоящей из изоцианатного компонента (в основном не содержащего ТДИ), смеси, реагирующей с изоцианатом и удлинителя цепи, имеющего в основной цепи 2-8 атомов углерода и молекулярный вес менее 1000 и присутствует в количестве от 5 до 50 весовых частей, считая на 100 частей по весу композиции.

Для получения вязкоэластичной полиуретановой пены, которая является огнезащитной, имеет плотность выше, чем 40 кг/м<sup>3</sup>, предлагается использовать смесь, реагирующую с изоцианатным компонентом и удлинителем цепи. Смесь, реагирующую с изоцианатом, включает первый реакционноспособный компонент и второй реакционноспособный компонент. Первый реакционноспособный компонент содержит, по меньшей мере, 60 частей по весу окиси этилена, а второй реакционноспособный компонент включает не более 30 частей по весу окиси

этилена, считая на 100 частей этого второго компонента. Удлинитель цепи – это реакционноспособный по отношению к изоцианату компонент, который имеет основную цепь с 2-8 атомами углерода и присутствует в количестве от 5 до 50 частей по весу, считая на 100 частей по весу пены.

Для получения водонепроницаемого эластичного ППУ, предлагают использовать полиольный компонент, который содержит по меньшей мере один гидрофобный полиол. Реакцию с полиизоцианатным компонентом проводят в присутствии вспенивающего агента. Материал характеризуется тем, что он имеет усилие сжатия при деформации 50%, равное или менее 12 кПа. Пена может быть получена свободным вспениванием или формованием. Она может быть использована как водонепроницаемое уплотнение.

Известна вязкоэластичная полиуретановая пена, полученная из композиции, представляющая собой продукт реакции изоцианатного компонента, первого простого полиэфира, второго простого полиэфира и удлинителя цепи. Удлинитель цепи имеет основную цепь с 2-8 атомами углерода, средний молекулярный вес менее 1000 и присутствует в количестве от 5 до 50 частей по весу, считая на 100 частей по весу композиции.

*Разработка и оптимизация технологии получения вялоупругих пен.* При разработке технологии получения вялоупругих пен исходят из технологии получения эластичных ППУ, что гарантировало возможность использования существующего оборудования и оснастки. На первом этапе были определены граничные условия, как по составу, так и по технологическим параметрам (таблица 6.1.).

Таблица 6.1. Возможные интервалы варьирования технологических параметров

Наименование параметра	Величина	Интервал варьирования
Температура формы, С <sup>0</sup>	55	45-65
Время выдержки в форме, мин	5	3-8
Температура компонентов, <sup>0</sup> С	23	18-30
Скорость вращения мешалки, об/мин	2000	1000-3000

Температура формы изменялась от 45 до 65 °С. Было установлено, что при температуре выше 60 °С происходило отслаивание корки, наблюдались внутренние дефекты. При температуре ниже 50 °С скорость реакции взаимодействия изоцианата с гидроксильными группами замедлялось, поэтому образец после выемки из формы должен был быть выдержан до завершения процессов.

При отклонении температуры компонентов от оптимальной, также, как и у эластичных ППУ происходит рассогласование скоростей реакции уретанообразования и вспенивания, вследствие чего качество пенопласта, в первую очередь его макроструктура, заметно снижается.

Поэтому во всех дальнейших экспериментах, если это не оговорено особо, температура формы составляла 55°С, температура компонентов – 23°С

Получение вялоупругих пен возможно путем модификации рецептуры эластичных пен. При этом в обязательном порядке в рецептуре должны присутствовать высокомолекулярный полиэфир на основе окиси этилена, который в данном случае выполняет роль регулятора способности пен к обратимым деформациям и сшивающий агент с функциональностью не менее 3, который является жестким сегментом и регулирует эластичность пены. Кроме того, большое значение имеет изоцианатный индекс, который изменялся путем варьирования количеством компонента «Б» (полиизоционата) и плотность образующейся пены, которая изменялась за счет изменения массы заливки. Исходя из выше сказанного эмпирическим путем был определен состав исходной композиции для получения вялоупругих пен (таблица 6.2.).

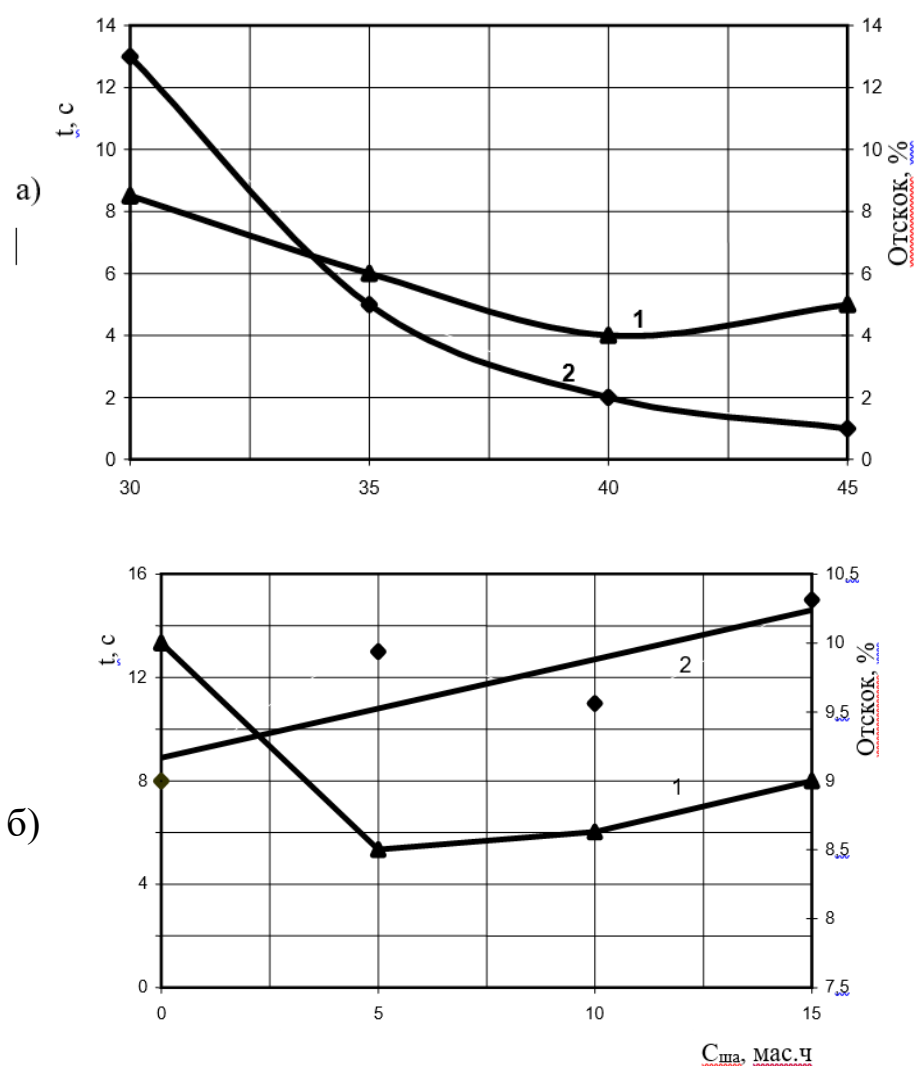
Таблица 6.2. Состав исходной композиции

Наименование компонента	Количество, мас.ч	Интервал варьирования, мас.ч
Высокомолекулярный полиэфир на основе окиси этилена	30	30-45
Высокомолекулярный полиэфир на основе окиси пропилена	33	-
Короткоцепной полиэфир с функциональностью не менее 3	20	15-35-
Пеностабилизатор	1,7	-
Катализатор	0,9	-
Газообразователь	5,85	-
Изоцианатный индекс	80	70-900

Уже первые эксперименты показали, что количество компонентов композиции весьма значительно влияет не только на вяло-упругие свойства ППУ, но и на их прочностные параметры.

При определении максимального и минимального количества компонентов, которые можно ввести в композицию, исходили из предварительных экспериментов. В частности, было установлено, что при определенной концентрации компонентов дальнейшее их увеличение (уменьшение) не позволяет получить пенопласт с удовлетворительным качеством структуры. Хотя, структура пенопласта является определяющим фактором для всех его свойств, в первую очередь физико-механических.

На рисунке 6.7. представлена зависимость отскока по шарикам и времени восстановления от исследуемых факторов.



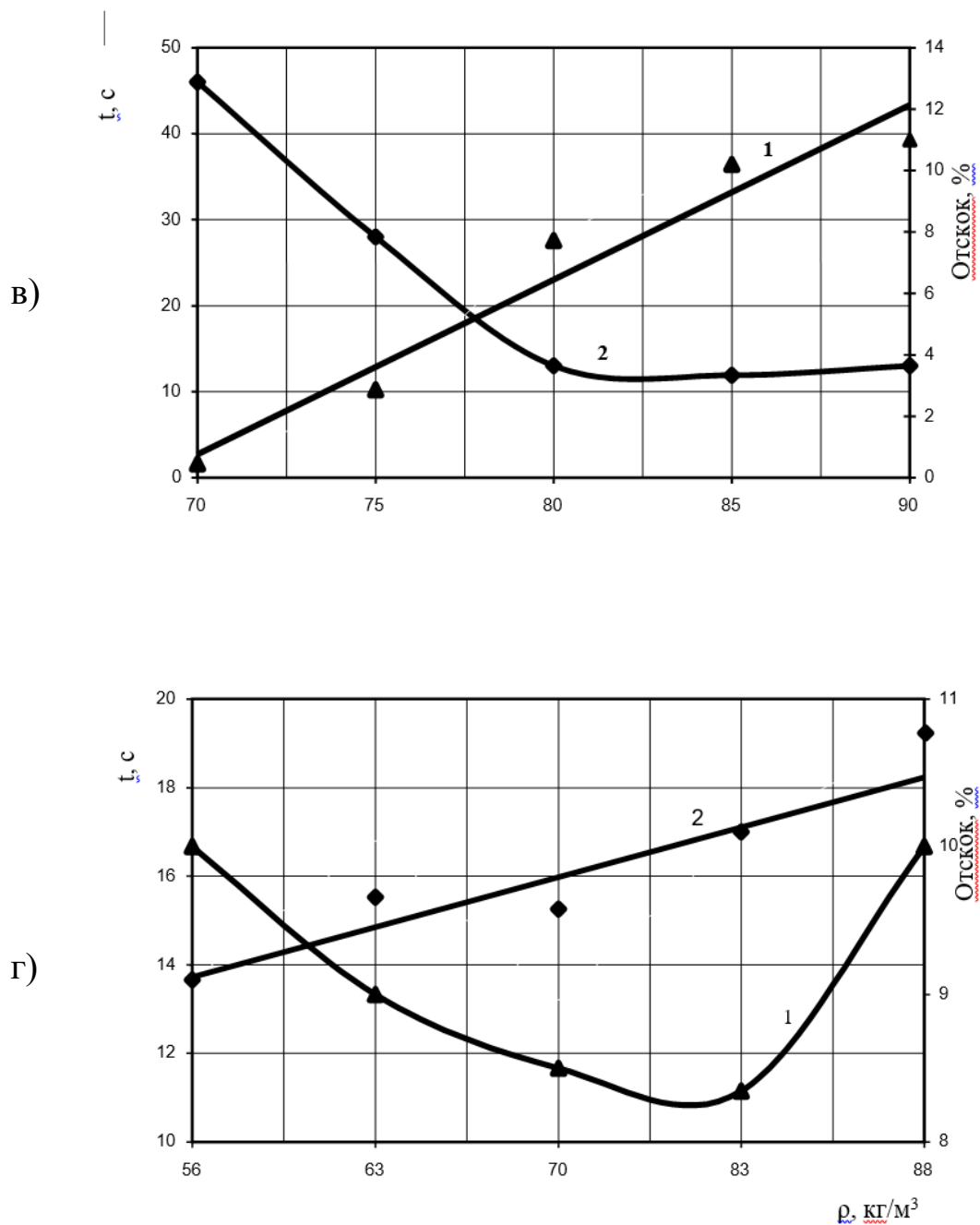


Рис. 6.7. Зависимость вяло-упругих свойств ППУ от количества высокомолекулярного полиэфира на основе окиси этилена ( $C_{nэ}$ ) (а), сшивающего агента ( $C_{шв}$ ) (б), изоцианатного индекса ( $I$ ) (в) и от плотности образца ( $\rho$ ) (г).

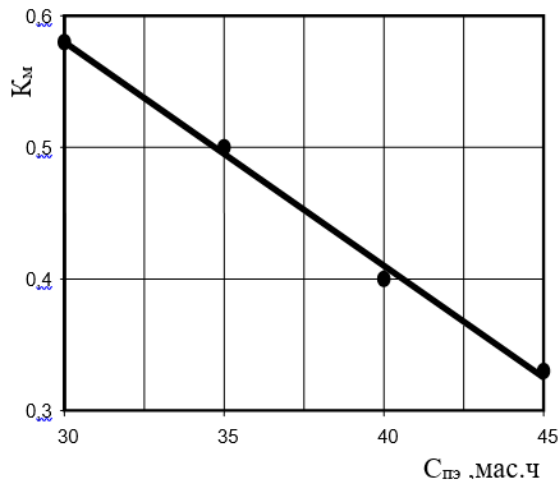
1 - отскок по шарик, %; 2 - время восстановления, с

Как видно из рисунка некоторые факторы значительно влияют, другие, в частности полиэтиленгликоль, практически не оказывают влияние на величину отскока. Как и ожидалось, повышение изоцианатного индекса привело к повышению жесткости системы и как видно из графика на рис.6.7 (в) при изоцианатном индексе более 80 величина отскока начинает резко возрастать. Увеличение количества высокомолекулярного полиэфира при сохранении постоянным изоцианатного индекса приводит на первых порах к уменьшению отскока шарика. Это связано, по всей видимости, с тем, что высокоэластичный полиэфир на основе окиси этилена, который используется в традиционных эластичных системах как порооткрыватель в данной системе выполняет ту же функцию. При увеличении количества данного полиэфира степень открытости пор возрастает, что и приводит к уменьшению отскока.

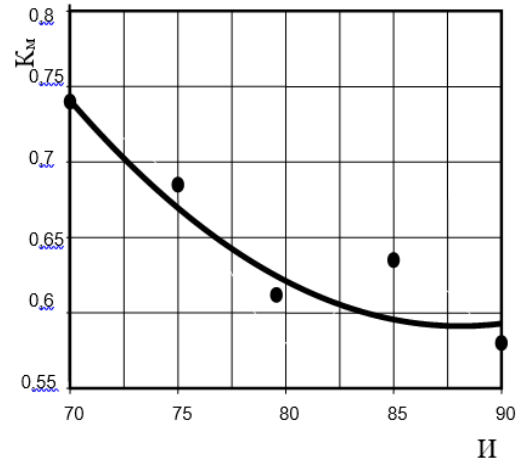
В то же время на восстановление образца до первоначального состояния после приложенной к нему нагрузки, как видно из рисунка, значительно влияют все факторы. Увеличение количества высокомолекулярного полиэфира на основе окиси этилена и изоцианатного индекса приводит к уменьшению времени восстановления. Увеличение плотности и количества низкомолекулярного полиэфира напротив, приводят к увеличению вялости пены.

Анализ литературных данных и данных, полученных от потенциальных заказчиков, показывают, что потребители кроме различия в вяло-упругих свойствах готовых изделий хотят видеть и различные прочностные свойства.

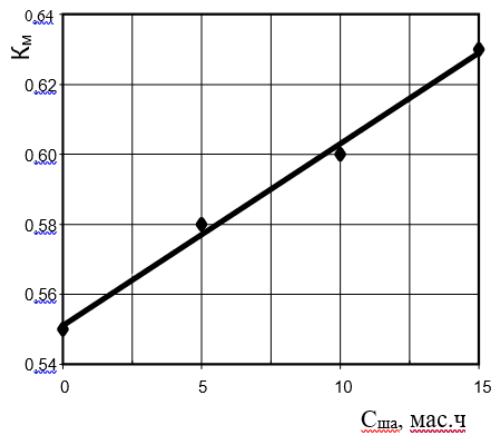
Для более полной характеристики механических свойств вяло-упругих пен провели анализ петли гистерезиса, которая получается при испытании образцов на сжатие. На рисунках 6.8 - 6.11 представлены зависимости коэффициента механических потерь, коэффициента упругости, SAG фактор (фактор комфорта), прочность при 40% сжатии от изучаемых параметров.



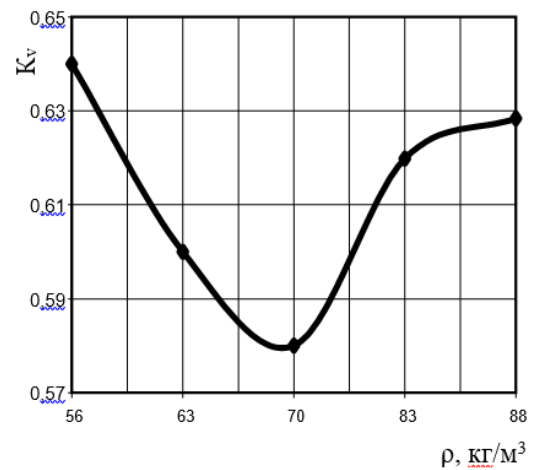
а)



б)

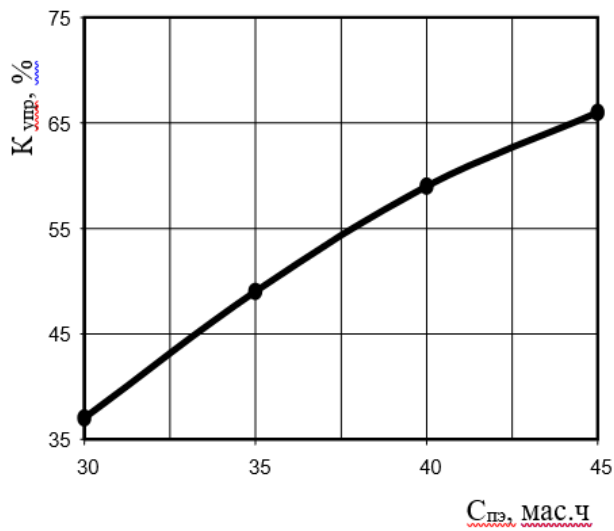


в)

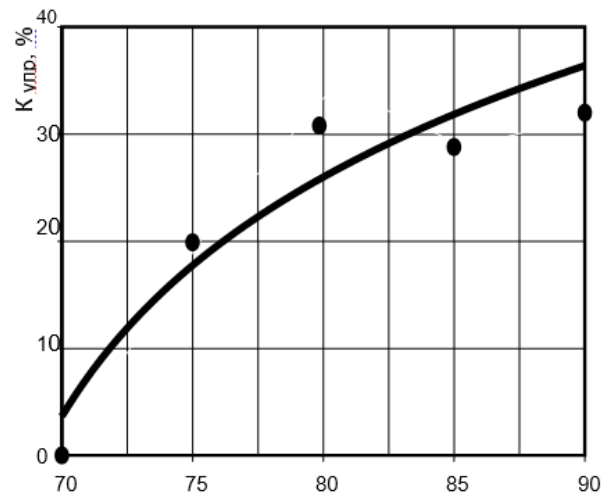


г)

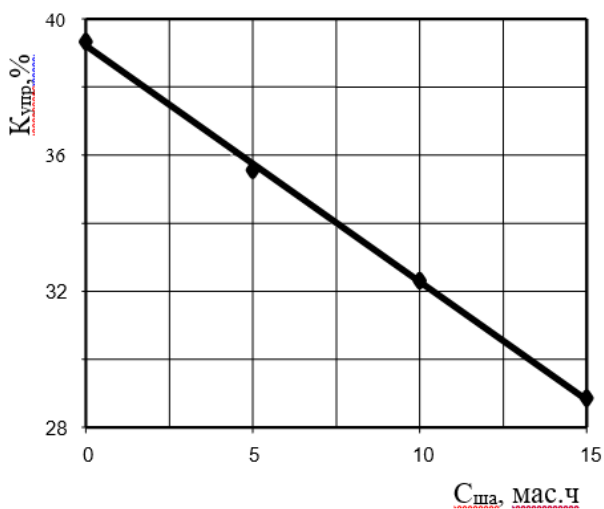
Рис. 6.8. Зависимость коэффициента механических потерь ( $K_m$ ) от количества высокомолекулярного полиэфира на основе окиси этилена ( $C_{пэ}$ ) (а), изоцианатного индекса (И) (б), количества сшивающего агента ( $C_{ша}$ ) (в) и от плотности образца ( $\rho$ ) (г)



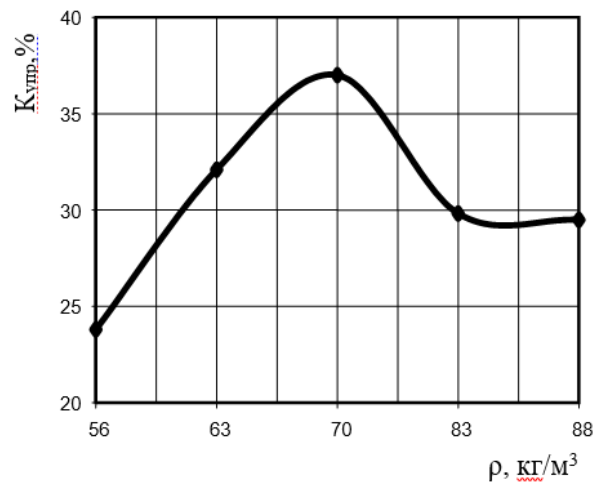
а)



б)

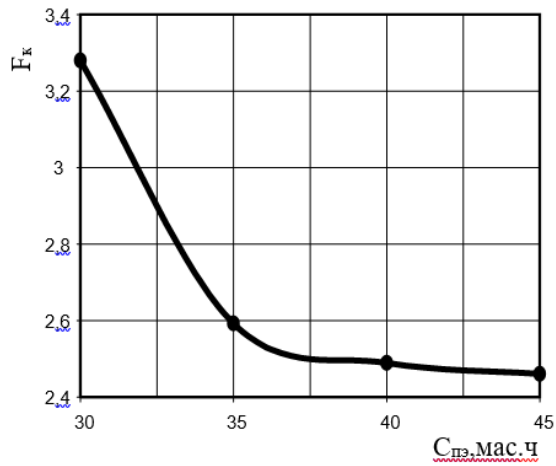


в)

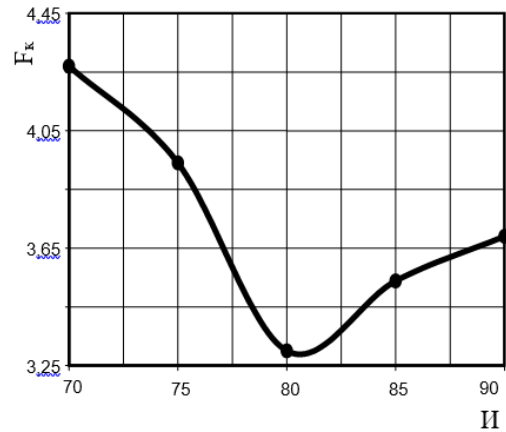


г)

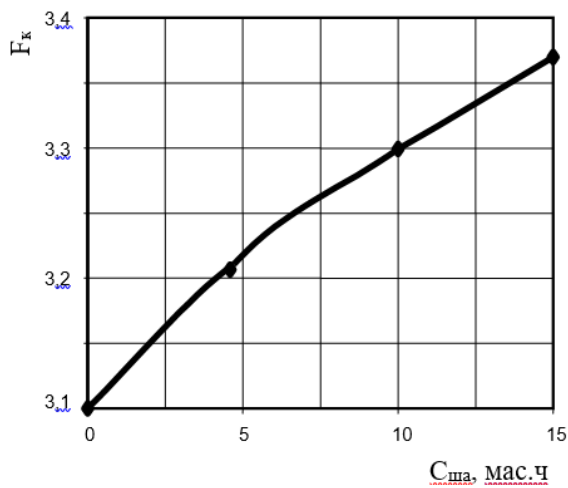
Рис. 6.9. Зависимость коэффициента упругости ( $K_{упр}$ ) от количества высокомолекулярного полиэфира на основе окиси этилена ( $C_{пэ}$ ) (а), изоцианатного индекса (И) (б), количества сшивающего агента ( $C_{ша}$ ) (в) и от плотности образца ( $\rho$ ) (г).



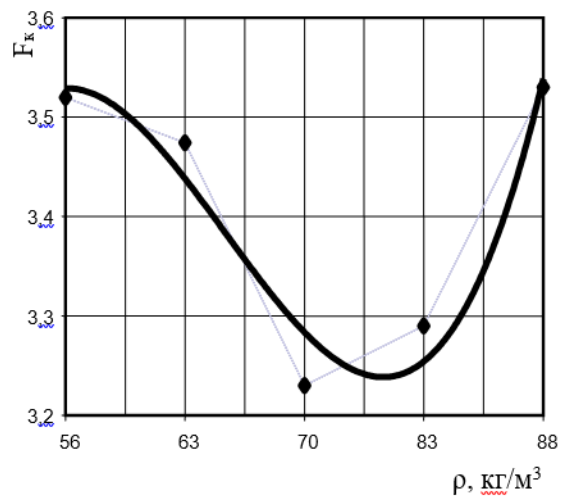
а)



б)

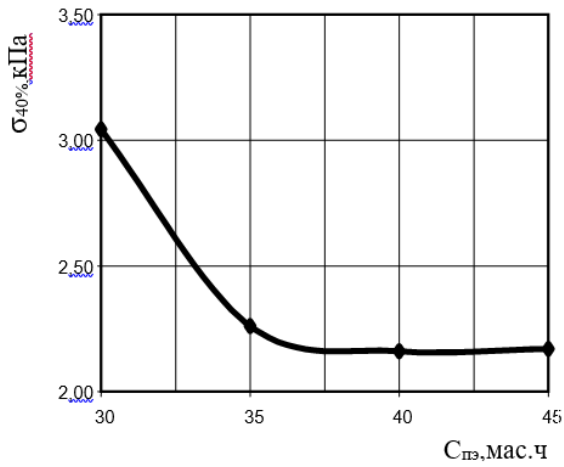


в)

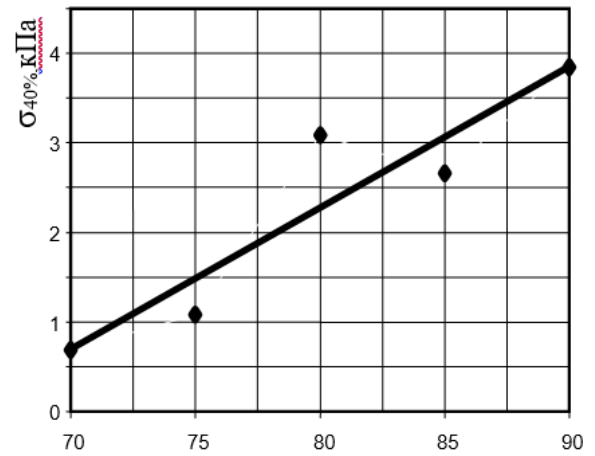


г)

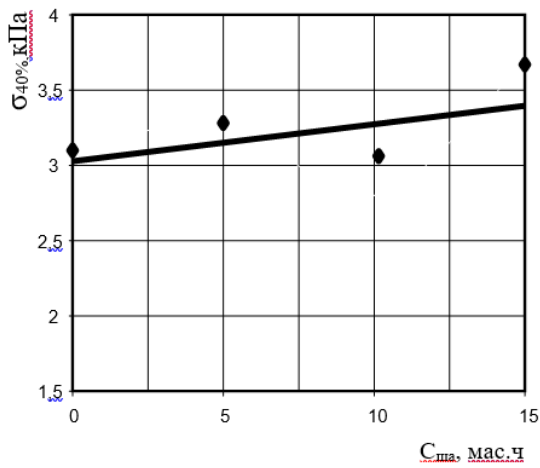
Рис. 6.10. Зависимость фактора комфортности ( $F_k$ ) от количества высокомолекулярно полиэфира на окиси этилена ( $C_{пэ}$ ) (а), изоцианатного индекса (И) (б), количества сшивающего агента ( $C_{ша}$ ) (в) и от плотности образца ( $\rho$ ) (г).



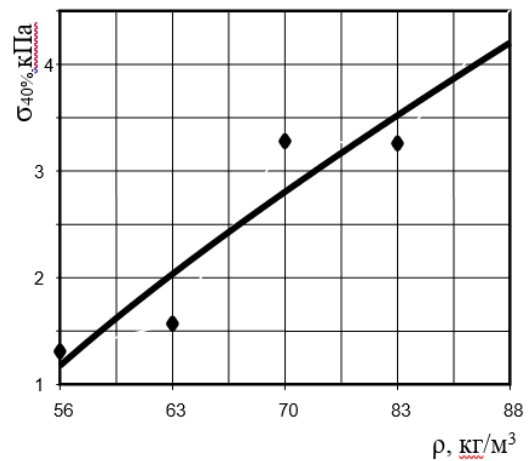
а)



б)



в)

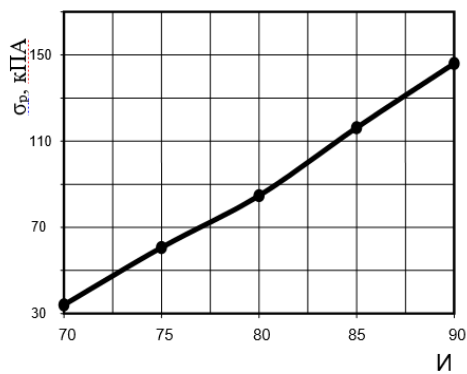


г)

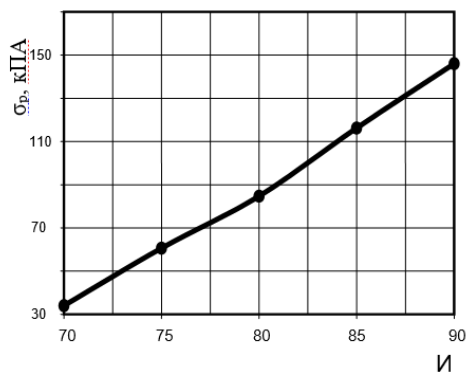
Рис. 6.11. Зависимость напряжения при 40% сжатии ( $\sigma_{40\%}$ ) от количества высокомолекулярного полиэфира на окиси этилена ( $C_{пэ}$ ) (а), изоцианатного индекса (И) (б), количества сшивающего агента ( $C_{ша}$ ) (в) и от плотности образца ( $\rho$ ) (г).

Как видно из рисунков коэффициент упругости возрастает при увеличении количества высокомолекулярного полиэфира на окиси этилена и увеличении изоционатного индекса, и снижается при увеличении количества низкомолекулярного полиэфира. Коэффициент механических потерь напротив при увеличении количества высокомолекулярного оксиэтилированного полиэфира и увеличении изоционатного индекса уменьшается, а при увеличении количества сшивающего агента увеличивается. Следует отметить, что при плотности  $70 \text{ кг/м}^3$  наблюдается максимум (для  $K_{упр}$ ) или минимум (для коэффициента механических потерь). Такая же экстремальная зависимость наблюдается и для SAG фактора (фактор комфортности). Все это подтверждает выводы литературного обзора о сложном характере происходящих процессов при получении вяло-упругих пен. В отличие от предыдущих параметров напряжение при 40% сжатии определяются только прочностью полимерной основы поэтому на кривых рисунка 5.6 экстремумы на кривых не наблюдаются.

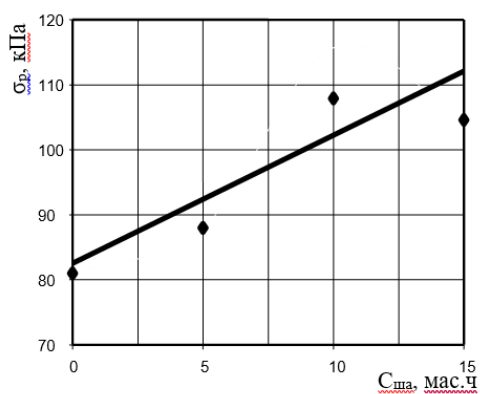
Вяло-упругие пены кроме своих специфических свойств должны обладать определенной механической прочностью, которая, как известно, лучше всего характеризуется прочностью при растяжении и относительным удлинением. Эти зависимости от изучаемых факторов представлены на рисунке 6.12 и 6.13. Как и следовало ожидать увеличение изоционатного индекса, низкомолекулярного полиэфира и плотности приводит к повышению прочности, а увеличение содержания высокомолекулярного оксиэтилированного полиэфира приводит к ее снижению. Обычно повышение прочности при растяжении приводит к уменьшению относительного удлинения. В нашем случае это справедливо лишь для низкомолекулярного полиэфира и изоционатного индекса. Увеличение содержания высокомолекулярного оксиэтилированного полиэфира приводит не только к снижению прочности, но и к снижению относительного удлинения.



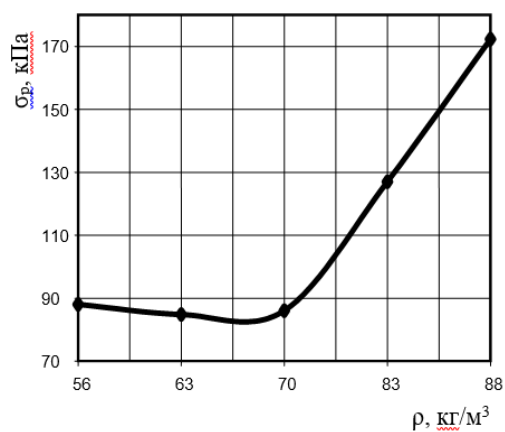
а)



б)

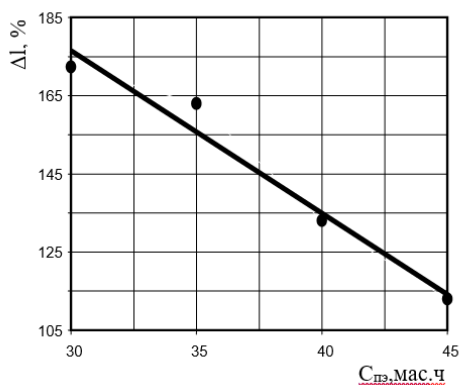


в)

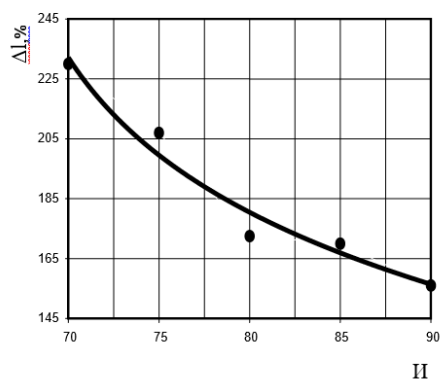


г)

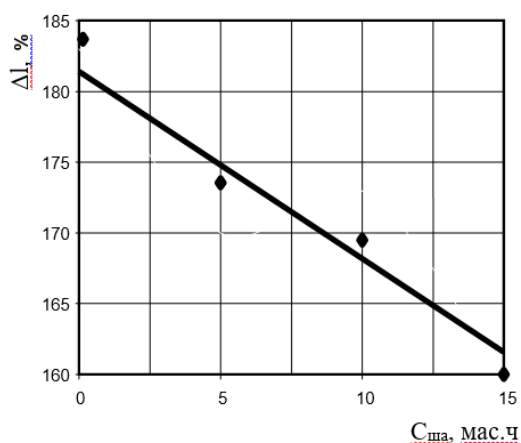
Рис. 6.12. Зависимость прочности на растяжение ( $\sigma_p$ ) от количества высокомолекулярного полиэфира на основе окиси этилена ( $C_{пэ}$ ) (а), изоцианатного индекса ( $И$ ) (б), количества сшивающего агента ( $C_{ша}$ ) (в) и от плотности образца ( $\rho$ ) (г).



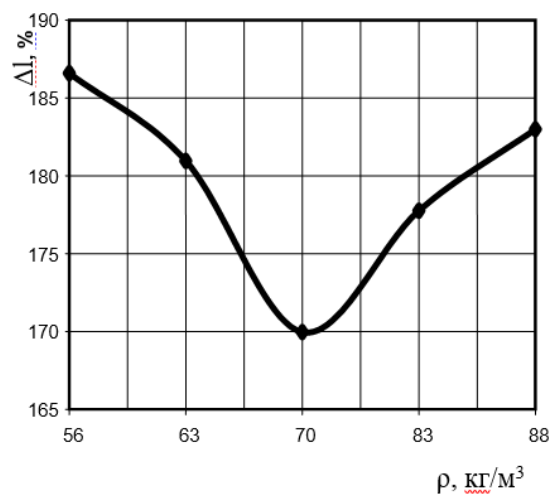
а)



б)



в)



г)

Рис. 6.13. Зависимость относительного удлинения ( $\Delta l$ ) от количества высокомолекулярного полиэфира полиэфира на окиси этилена ( $C_{пэ}$ ) (а), изоцианатного индекса (II) (б), количества сшивающего агента ( $C_{ша}$ ) (в) и от плотности образца ( $\rho$ ) (г).

Так как принято считать вяло-упругие пены разновидностью эластичных пен то представляет интерес сопоставить свойства этих материалов. В таблице 6.3. представлены основные физико-механические свойства этих двух материалов.

Таблица 6.3 Физико-механические свойства эластичных и вяло-упругих ППУ

Свойства	Эластичные ППУ	Вяло-упругие ППУ
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	33	70
Напряжение при 40% сжатии, кПа	2,8	3
Напряжение при растяжении, кПа	140	100
Относительное удлинение при растяжении, %	135	170
Эластичность по отскоку, %	45	7
Остаточная деформация, %	4	1-2
Время восстановления, с	<1	>10

Из таблицы видно, что необходимые значения эластичности по отскоку и времени восстановления, т.е. двух основных факторов по которым пена признается вялоупругой, достигаются за счет ухудшения других свойств в первую очередь заметного (более чем в два раза) увеличения плотности. Прочностные показатели при этом остаются на том же уровне или даже снижаются. Эти результаты еще раз подтверждают, что вялоупругие пены несмотря на большое сходство как по рецептуре так по технологии получения с эластичными ППУ образуют новый вид пенополиуретановых пен.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### *Лабораторная работа 1*

### ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛАСТИЧНЫХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ ЗАЛИВОЧНЫМ СПОСОБОМ

Многообразие рецептур и способов вспенивания полиуретановых композиций позволяет изготавливать из них практически все типы материалов, изделий и конструкций, которые могут быть получены из газонаполненных пластмасс.

В зависимости от модуля упругости полимерной матрицы пенополиуретаны (ППУ) подразделяются на эластичные, полужесткие и жесткие.

Эластичные ППУ образуются обычно в результате реакции гидроксилсодержащих смол, называемых полиолами, диизоцианата и воды. При взаимодействии диизоцианата с полиолами образуется полиуретан. В результате реакции диизоцианата с водой образуются амин, оксид углерода. Амины при взаимодействии с изоцианатными группами образуют мочевиновые группировки, которые в основном определяют амортизационные свойства пеноматериала.

Несимметричность молекулы 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и неодинаковая реакционная способность ее изоцианатных групп обуславливают применение этого соединения при получении эластичного ППУ для амортизаторов.

Степень полимеризации определяет эластичные свойства образующегося уретанового полимера за счет изменения его температуры стеклования ( $T_c$ ). Так,  $T_c$  полимера на основе триола с молекулярной массой 500 снижается от 125 до  $-50$  °С при увеличении молекулярной массы до 3000. Такое изменение объясняется подвижностью оксипропиленовых сегментов, расположенных между довольно жесткими уретановыми связями.

Правильный выбор катализатора важен не только для проведения процесса вспенивания, но и для регулирования образования различных группировок. Так, для катализа реакции диизоцианата с водой, и, соответственно, с полиолом, используют третичные амины. Металлоорганические соединения являются эффективными катализаторами реакции полиолизоцианат и неэффективными для реакции вода-изоцианат.

Эластичные пенопласты в основном используются как амортизирующие материалы. Комфортность материала можно определить и количественно оценить по результатам измерения таких характеристик пеноматериала, как гистерезис, коэффициент прогиба, воздухопроницаемость и эластичность.

*Цель работы:* приобретение практических навыков при получении эластичного ППУ

#### Задание 1.

1. Ознакомиться с методами получения эластичного ППУ по рецептуре 1; рецептуре 2; рецептуре 3 (см. таблицу 1);
2. Получить задание у преподавателя;
3. Произвести необходимые расчеты;
4. Получить образцы пенопласта;
5. Определить физико-химические свойства;
6. Обработать и проанализировать экспериментальные данные;
7. Сравнить полученные результаты с данными из литературы;
8. Составить отчет.

Задание 2. По заданию преподавателя исследовать содержание воды в композиции (рецептура 2) на время старта и кажущуюся плотность пенопласта, используя методики в задании 1.

Приборы, оборудование и материалы: Для выполнения работы, необходимы: весы, мешалка, термошкаф, штангенциркуль, универсальная испытательная машина, сырье.

### **Практическая часть**

#### *Методика выполнения эксперимента*

*Методика выполнения работы:* получить у преподавателя уточненное задание и допуск на выполнение работы, у лаборанта необходимые оборудование и материал; произвести расчет.

Расчет количества диизоцианата:

- 1 Определение содержания свободных ОН-групп в полиэфире ( $q_1$ ):

$$q_1 = \frac{\Gamma Ч_n \cdot P_n \cdot \text{ЭК}_{ТДИ}}{100 \cdot \text{ЭК}_{ОН}}, \quad (1)$$

где  $\Gamma Ч_n$ - гидроксильное число полиэфира;  $P_n$ - масса (навеска) полиэфира, г;  $\mathcal{E}K_{тди}$ - эквивалент ТДИ,  $\mathcal{E}K_{он}$ - эквивалент гидроксильной группы.

2. Определение содержания свободных COOH-групп в полиэфире ( $q_2$ ):

$$q_2 = \frac{KЧ_n \cdot P_n \cdot \mathcal{E}K_{ТДИ}}{\mathcal{E}K_{КОH} \cdot 1000}, \quad (2)$$

где  $KЧ_n$ - кислотное число полиэфира, мг КОН/г;  $\mathcal{E}K_{кон}$ -эквивалент КОН;

3. Определение влаги ( $q_3$ ):

$$q_3 = q_4 \cdot C, \quad (3)$$

где  $C$  - эквивалент ТДИ на 1 моль воды;

$$q_4 = a + b, \quad (4)$$

где  $a$ - влага в полиэфире (см. ТУ), г;  $b$  - вода (по заданию), г.

4. Определение необходимого количества изоцианата для вспениваия ( $q$ ):

$$q = q_1 + q_2 + q_3, \quad (5)$$

Взвесить необходимые компоненты. Приготовить композицию: полиэфир, ПАВ, катализатор, вода, а затем перемешать с диизоцианатом (ВНИМАНИЕ! Изоцианат–вредное вещество) в течении 20-30 с. Вылить в форму, дождаться полного отверждения и провести испытания материала (в соответствии с заданием).

После окончания работы сдать лаборанту инструмент и рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

*Таблица 1 - Состав рецептур для получения эластичного ППУ*

Вещество, мас. час	Номер рецептуры		
	Рец. 1	Рец. 2	Рец.3
Лапрол 3003 (5003)	100,0	10	45,0
КЭП - 2	1,0	-	1,0
Триэтаноламин	-	-	-
Октоат олова	0,2	-	0,2
ТДИ		по расчету	-
ДАБКО	-	-	0,12
Вода		по заданию	-
Фреон	-	-	2,0

Обработка экспериментальных данных: по данным эксперимента рассчитать среднюю массу пенопласта, кажущую плотность пенопласта, определить водопоглощение и влагопоглощение пенопластов, произвести испытание на сжатие пенопластов и сделать вывод по работе.

### *Лабораторная работа 2* ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ ЗАЛИВОЧНЫМ СПОСОБОМ

Жесткие ППУ обычно являются анизотропными материалами, что определяется спецификой их вспенивания. Эти материалы имеют максимальное значение модуля упругости и разрушающего напряжения при сжатии и растяжении в направлении, параллельном направлению вспенивания, и минимальное - в перпендикулярном направлении.

Любой процесс производства жестких ППУ должен быть таким, чтобы при минимальных затратах получать материал с оптимальными физико-механическими свойствами.

Основные характеристики жесткого ППУ: формоустойчивость, теплопроводность, долговечность и старение.

Формоустойчивость закрытоячеистых пенопластов определяется их способностью выдерживать внешнее (чаще атмосферное) давление. Если давление газа внутри ячеек ниже атмосферного, пенопласт дает усадку;

наоборот - объем пенопласта, увеличивается. Формоустойчивость зависит от температуры окружающей среды. Так, при высоких температурах прочность ППУ уменьшается; при низких температурах пенопласт становится более жестким. Испытания пенопластов на формоустойчивость проводят в интервале температур от -30 до +100 °С.

Коэффициент теплопроводности - одна из важнейших физических характеристик. Принято считать, что теплопроводность жесткого пенопласта возрастает с 0,017 Вт/(м•К) у свежеприготовленного материала до 0,023 Вт/(м•К) при достижении равновесной диффузии. Эти значения являются абсолютными, т.е. не зависящими от размеров образца и метода измерения.

Сохранение экспериментальных характеристик при старении (долговечность) является одним из важнейших показателей материала. Жесткие ППУ обладают недостаточной светостойкостью, низкой стойкостью к действию минеральных кислот и к большинству органических растворителей.

Жесткие ППУ применяют в холодильной технике, строительстве, в производстве обуви и др. областях народного хозяйства.

*Цель работы:* приобретение практических навыков при получении жесткого ППУ заливочным методом.

#### Задание 1.

1. Ознакомиться с методом получения жесткого ППУ по рец.1 (см. табл. 2).
2. Получить задание у преподавателя.
3. Произвести необходимые расчеты.
4. Получить образцы пенопласта.
5. Определить физико-механические свойства.
6. Обработать и проанализировать экспериментальные данные.
7. Сравнить полученные результаты с литературными данными.
8. Оформить отчет.

Задание 2. Исследовать влияние физического вспенивающего агента на кажущуюся плотность и механические свойства пенопласта, используя рец. 2.

*Приборы, оборудование, материалы:* весы, мешалка, термошкаф, штангенциркуль, универсальная испытательная машина, сырье.

## Практическая часть

### Методика выполнения эксперимента

*Методика выполнения работы.* Взвесить необходимые компоненты. Приготовить композицию: полиэфир, ПАВ, катализатор, вода, а затем перемешать с диизоцианатом (**ВНИМАНИЕ!** Изоцианат – вредное вещество) в течении 20-30 с. Вылить в форму, дождаться полного отверждения и провести испытания материала (в соответствии с заданием). После окончания работы сдать лаборанту инструмент и рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

*Таблица 2*

Состав рецептов для получения жесткого ППУ

Вещества	Рец. 1	Рец. 2
Полиэфир П-3	100	100
ТДИ или ПИЦ (по рецепту)	-	-
Этиленгликоль	-	10
Триэтаноламин	0,5	0,7
КЭП-2	1,0	1,2
Вода (по заданию)	-	-

Обработка экспериментальных данных: по данным эксперимента рассчитать среднюю массу пенопласта, кажущую плотность пенопласта, определить водопоглощение и влагопоглощение пенопластов, произвести испытание на сжатие пенопластов и сделать вывод по работе.

*Лабораторная работа 3*  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕЙСЯ ПЛОТНОСТИ ПЕНОПЛАСТОВ**

Изучение связи физико-механических характеристик пенопластов с параметрами их макроструктуры важно при получении пенотермопластов и пенореактопластов с заданными свойствами.

*Цель работы:* приобретение практических навыков по определению кажущейся плотности.

Задание 1.

1. Определить кажущуюся плотность пенопластов.
2. Рассчитать ошибку полученных результатов.
3. Сделать выводы и составить отчет о работе.

*Приборы, оборудование, материалы:* жесткие и эластичные образцы пенопластов, штангенциркуль, весы с погрешностью взвешивания не более 0,5% от определенной величины, мерный цилиндр.

**Практическая часть**

*Методика выполнения эксперимента*

1. Получить у преподавателя конкретное задание;
2. Получить у лаборанта необходимое оборудование и материалы и оборудование;
3. Изготовить из плит путем механической обработки образцы в форме куба или параллелепипеда с размерами сторон 100мм×100мм×100мм или с любыми другими размерами, исходя из положения: чем больше образец, тем точнее полученный результат. Для испытания использовать не менее трех образцов.
4. Измерить линейные размеры образцов с помощью штангенциркуля или путем вытеснения воды.
5. Определить массу образца с погрешностью не более 0,5% от определяемой величины.
6. Рассчитать кажущуюся плотность каждого образца.

$$\rho = \frac{m}{V} \cdot 10^6, \quad (1)$$

где  $\rho$  – кажущаяся плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$m_{\text{ср}}$  – масса образца, г;

$V_{\text{п}}$  – объём пенопласта, см<sup>3</sup>;

7. Полученные данные занести в таблицу 1.

Материал и номер образца	Размеры образца, мм	Объём образца, м <sup>3</sup>	Масса образца, г	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	Средняя кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>
1					
2					
3					

Задание 2. Определить кажущуюся плотность интегральных пенопластов, используя методику. Изложенную в задании 1.

Отличие в определении от интегральных пенопластов заключается в необходимости сохранения краевой зоны. При изготовлении пенопласта литьем под давлением обмеряется и взвешивается целиком все изделие. В случае других методов получения вырезаются образцы, размером 100мм×100мм и толщиной, соответствующей толщине плиты.

Задание 3. Определить характер распределения кажущейся плотности по толщине пеноизделия.

### Практическая часть

#### Методика выполнения эксперимента

1. Взвешивание, обмер, и расчет кажущейся плотности провести, используя методики, изложенные в задании 1.
2. Приготовление образцов заключается в том, что образцы, взятые для выполнения задания 1, разрезаются на возможно большее количество пластин (рисунок 1).

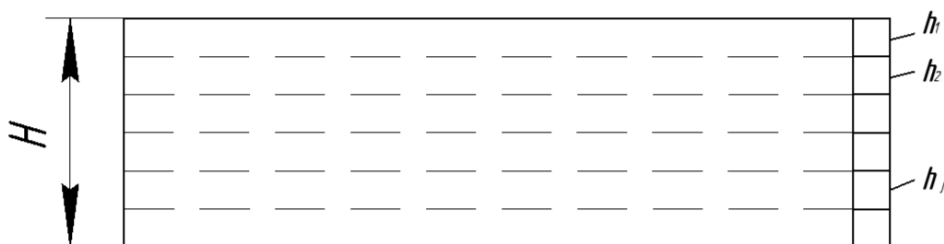


Рисунок 1. Схема приготовления образцов толщиной  $h$  из образцов толщиной  $H$

### 3. Полученные данные занести в таблицу 2.

Материал и номер образца	Количество пластин, на которые разрезан образец	Толщина пластины, мм	Объем пластины, мм <sup>3</sup>	Масса пластины, г	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>
1					
2					
3					

4. На основе данных таблицы 2 построить график зависимости кажущейся плотности от расстояния от края образца ( $\rho=1/l_i$ )

За результат испытаний принимают среднее арифметическое всех параллельных измерений.

5. После окончания работы сдать лаборанту инструмент и рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

Обработка экспериментальных данных: по данным эксперимента рассчитать кажущую плотность разных марок пенопластов, построить график и сделать вывод по работе.

### *Лабораторная работа 4* ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ОТКРЫТЫХ-ЗАКРЫТЫХ ЯЧЕЕК В ПЕНОПЛАСТАХ

Изучение связи физико-механических характеристик пенопластов с параметрами их макроструктуры важно при получении пенотермопластов и пенореактопластов с заданными свойствами. Одной из важнейших характеристик является замкнутости ячеек. Для измерения содержания открытых ячеек в жестких пенопластах пользуют специальные мономеры, в которых измеряется объем воздуха, вытесняемого из камеры закрытыми ячейками образца. Поэтому в них объемное содержание открытых ячеек часто определяют по водозамещению

*Цель работы:* приобретение практических навыков определения объемного содержания открытых и закрытых пор пенопластов.

#### Задание 1.

1. Ознакомиться с методом определения объемного содержания открытых и закрытых пор в пенопласте, с конструкцией соответствующей установки
2. Определить объемное содержание открытых и закрытых пор в исследуемом пенопласте.
3. Выполнить обработку и анализ полученных экспериментальных данных.
4. Оформить отчет.

*Приборы, оборудование, материалы:* установка для определения объемного содержания открытых и закрытых пор в пенопластах, весы, штангенциркуль, пенопласты разных марок

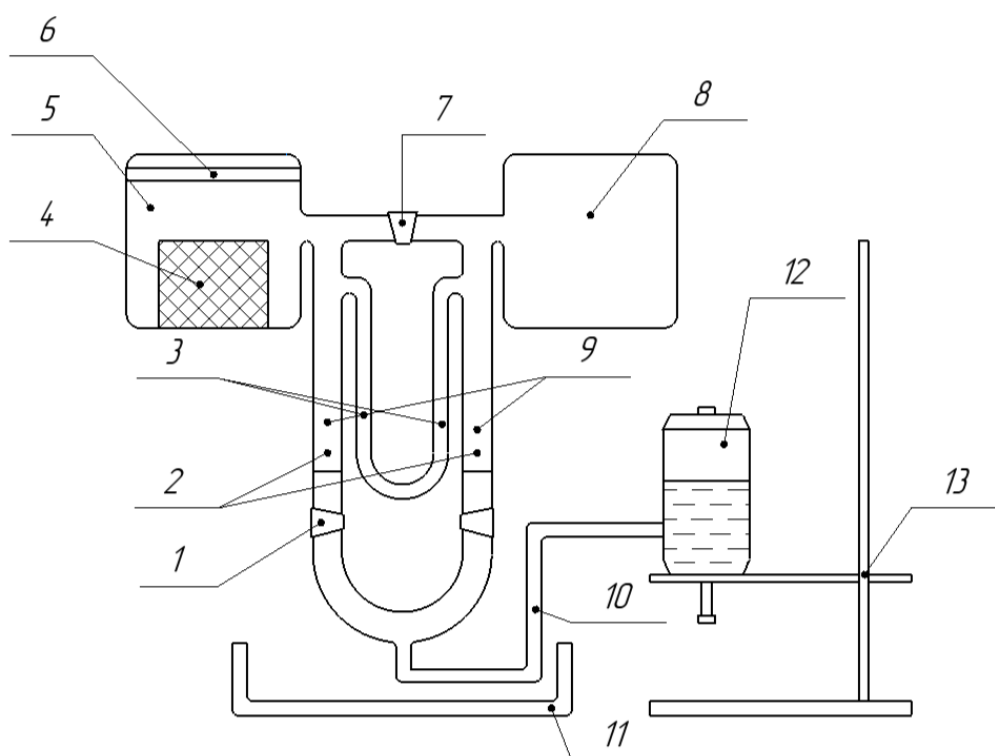
## **Практическая часть**

### *Методика выполнения эксперимента*

Установка для определения объемного содержания открытых и закрытых пор в пенопластах состоит из двух симметрично расположенных в равных по объему систем (рабочей и контрольной), соединенных через два параллельных манометра 3 и 2. Манометр 3 ( $P=0,3$  см;  $H=40$  см) используется для одновременного изменения объемов систем на определенную величину, а также для выравнивания давлений в процессе проведенных испытаний. Манометр 2 ( $D=0,2$  см;  $H=25$  см) используется для наблюдения за разностью давлений в обеих системах.

Рабочая система включает в себя камеру 5 для образца 4 и левую половину манометров. Камера для образца представляет собой цилиндрический сосуд объемом  $150\text{см}^3$  с тщательно шлифованной крышкой 6. Контрольная система состоит из камеры 8 и правой половины манометров. С помощью крана 7 системы могут сообщаться между собой и с окружающей средой при открытой крышке 6 камеры 5 либо быть изолированы друг от друга. Колба 12 с измерительной жидкостью на штативе 13 служит для изменения давления в обеих системах прибора. Колба соединена с системами шлангом 10. Краны 1 и 7 служат для фиксации давления в системах.

Измерительной жидкостью в установке служит жидкость по ГОСТу ртуть, поэтому для предотвращения ее разлива при случае, если установка будет разбита, предусмотрена ванночка 11. Перепад давления определяется с помощью измерительных линеек 9.



*Рисунок 2* Схема установки для определения объемного содержания закрытых и открытых пор; 1,7 - краны; 2,3 – манометры; 4 – образец; 5 – рабочая камера; 6 – крышка; 8 – контрольная камера; 9 – линейка; 10 – шланг; 11 – ванночка; 12 – колба с жидкостью; 13 - штатив.

*Методика выполнения работы.*

1. Отбор образцов: образцы прямоугольной формы размерами (35×35×10) мм должны иметь равную поверхность, без видимых дефектов ячеистой структуры и механической обработки;
2. Для калибровки используют монолитные образцы с объемом  $V=5\div 100\text{см}^3$ , измеренные с точностью до 0,1см<sup>3</sup>;
3. Обе системы соединяют с окружающей средой, открывая кран 7 и крышку 6 камеры 5, перемещая колбу 12 с помощью штатива 13, устанавливая уровень измерительной жидкости по нижней части мениска на отметке А (тонкая установка с помощью регулировочного винта);
4. Изолируют обе системы от окружающей среды, закрывая камеру 5 крышкой 6 и друг от друга, перекрывая краны 7 и 1. Колбу

плавно опускают и устанавливают уровень измерительной жидкости в контрольной системе на нулевую отметку.

5. По истечении 30 секунд измеряют уровень жидкости ( $R_0$ ) в левом канале манометра 2.

6. Повторяют испытания несколько раз с пунктов 3-4 до тех пор, пока при последующем измерении расхождение будет не более 1 мм.

7. Поместив камеру 5 образец и плотно закрыв ее крышкой 6, повторяют измерения согласно пунктам 3-4 и измеряют уровень жидкости в левом манометре 2. Получается значение ( $R_1$ ).

8. Далее определяют постоянную прибора  $K$  из зависимости

$$V_k = K(R_1 - R_0), \quad (1)$$

Метка А и Б должны находиться на таком расстоянии друг от друга, чтобы  $K$  равнялся 1 см<sup>3</sup>/мм

9. Обработка результатов:

Объемное содержание закрытых пор ( $V_{з.п.}$ ) вычисляются по формуле

$$V_{з.п.} = \frac{K(R_1 - R_0) - \frac{m}{\rho}}{v}, \quad (2)$$

где  $m$  – масса образца, г;  $\rho$  – плотность полимера-основы, г/см<sup>3</sup>;  $v$  – объем образца, см<sup>3</sup>.

Объемное содержание открытых пор ( $V_{о.п.}$ ) и объемное содержание полимера ( $v_{п.}$ ), в %, вычисляются по формулам

$$V_{о.п.} = \left[ 1 - \frac{(R_1 - R_0)K}{v} \right] \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$v_{п.} = \frac{K(R_1 - R_0)}{v} \cdot 100\%, \quad (4)$$

Допускается вычисления кажущегося объемного содержания закрытых пор ( $V_{з.п.}$ ), в %, по формуле

$$v_{з.п} = \frac{K(R_1 - R_0)}{v} \cdot 100\%, \quad (5)$$

За результат испытаний принимают среднее арифметическое всех параллельных измерений.

10. После окончания работы сдать лаборанту инструмент и рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

Обработка экспериментальных данных: по данным эксперимента рассчитать объемное содержание открытых и закрытых пор в пенопластах и сделать вывод по работе.

### *Лабораторная работа 5* ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ ПЕНОПЛАСТОВ

Изучение связи физико-механических характеристик пенопластов с параметрами их макроструктуры важно при получении пенотермопластов и пенореактопластов с заданными свойствами.

*Цель работы:* приобретение практических навыков проведения исследований различных марок пенопластов.

#### Задание 1.

1. Ознакомиться с методом определения влагопоглощения пенопластов;
2. Изготовить образцы. Размеры образцов должны быть 30×30×30мм.
3. Обработать и проанализировать экспериментальные данные.
4. составить отчет о работе.

*Приборы, оборудование, материалы:* пенопласт, дистиллированная вода, штангенциркуль, эксикатор, весы и разрывная машина.

### **Практическая часть** *Методика выполнения эксперимента*

1. Получить у преподавателя конкретное задание, а у лаборанта материал и приборы;

2. Изготовить образцы кубической формы с длиной ребра (30×30×30мм) не менее трех каждого материала, без видимых дефектов поверхности;
3. Измерить размеры и определить начальную массу образцов;
4. Помещают образцы в эксикатор. Эксикатор предварительно заполняется водой в нижней части, образцы помещаются на сетке над водой.
5. Образцы выдерживаются в плотно закрытом эксикаторе в течение суток, а потом еще 7 суток. Относительная влажность 98%. Время помещения образцов в эксикаторе может регулироваться преподавателем в зависимости от задания.

По истечении указанного времени образцы вновь взвешивают и определяют влагопоглощение  $B$ , в %:

Определение влагопоглощения пенопластов:

$$B = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где  $m_0$  – масса исходного образца, г;

$m_1$  – масса образца после выдержки в эксикаторе, г;

За результат испытаний принимают среднее арифметическое всех параллельных измерений.

1. После окончания работы сдать лаборанту инструмент и рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

Обработка экспериментальных данных: по данным эксперимента рассчитать влагопоглощение разных марок пенопластов и сделать вывод по работе.

*Лабораторная работа 6*  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ПЕНОПЛАСТОВ**

Изучение связи физико-механических характеристик пенопластов с параметрами их макроструктуры важно при получении пенотермопластов и пенореактопластов с заданными свойствами.

*Цель работы:* изучение свойств жестких пенопластов, ознакомление с методами исследования.

Задание 1.

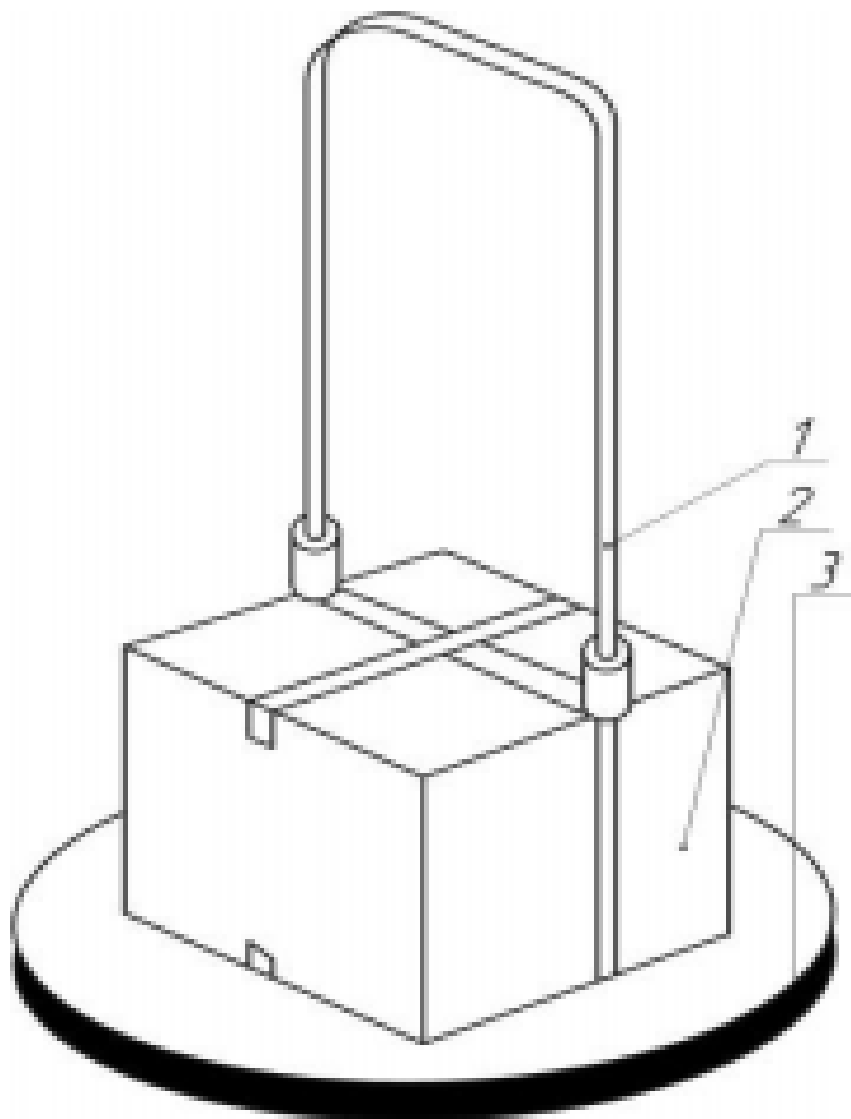
1. Изготовить из пенопластов образцы, ознакомиться со свойствами. Размеры образцов должны быть 30×30×30 мм.
2. Провести испытания образцов на водопоглощение.
3. Обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные.
4. Сделать выводы и составить отчет о работе.

*Приборы, оборудование, материалы:* жесткий пенопласт, дистиллированная вода, штангенциркуль, весы, сосуд цилиндрический диаметром 120мм и высотой 240мм, рамка для выдержки образцов в воде.

**Практическая часть**

*Методика выполнения эксперимента*

1. Получить у преподавателя задание;
2. Получить у лаборанта необходимое оборудование и материалы;
3. Изготовить образцы в виде кура с ребром  $40 \pm 0,5$  мм. При толщине испытуемого материала не менее 50 мм изготовить образцы высотой не менее 15 мм. Образцов должно быть не менее 5 шт. образцы должны иметь ровную поверхность без видимых дефектов.
4. Определить линейные размеры, первоначальный объем и полную геометрическую поверхность образцов (рисунок 1).



*Рисунок 1. Проволочная рамка для определения водопоглощение: 1 – рамка; 2 – образец; 3 – груз*

5. Поместить образцы в проволочные рамки и опустить в открытый сосуд с дистиллированной водой так, чтобы слой воды над образцом был 50мм. Температура воды  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

6. Через 1 минуту провести первое взвешивание образца с рамкой в воде, выдержать образцы в погруженном состоянии в течение 7 суток.

7. Провести повторное взвешивание. Непосредственно перед каждым взвешиванием удаляют с поверхности образца пузырьки воздуха стеклянной палочкой. После повторного взвешивания не более

чем через минуту измеряют линейные размеры образца и определяют его объем.

8. Водопоглощение пенопласта по отношению к первоначальному объему ( $W_v$ ) в процентах определяется по формуле:

$$W_v = \left( \frac{m - m_0}{V_0 \rho} + \frac{V - V_0}{V_0} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $V_0$  – объем образца до испытания,  $\text{см}^3$ ;

$V$  – объем образца после испытания,  $\text{см}^3$ ;

$\rho$  – плотность воды при  $(23 \pm 2^\circ\text{C})$ ,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;

$m_0$  – масса образца с рамкой в воде по истечении 1 минуты выдержки в воде, г;

$m$  – масса образца с рамкой в воде по истечении 7 суток выдержки в воде, г;

9. водопоглощение пенопласта по отношению к первоначальной полной поверхности,  $\text{см}^3/\text{м}^2$ :

$$W_s = \left( \frac{m - m_0}{s \cdot \rho} + \frac{V - V_0}{s} \right) \cdot 10^4, \quad (2)$$

где  $s$  – полная геометрическая поверхность образца,  $\text{см}^2$ .

10. Провести расчеты, результаты измерений и расчетов завести в таблицу 1.

Номер образца	Марка и наименование материала	Начальный объём, $\text{см}^3$	Конечный объём, $\text{см}^3$	Начальная полная геометрическая поверхность, $\text{см}^2$	Примечание
1	Жесткий пенополиуретан марки EI 2036				Используется для изготовления спинков, подлокотников, сидений и матрасов
2					
3					

11. Найти среднее арифметическое  $W_v$ ,  $W_s$ . Сравнить результаты со справочными данными.

12. Определить плотность пенопласта  $\rho$ , г/см<sup>3</sup>. Плотность пенопласта определяется по формуле:

$$\rho = \frac{m_{\text{ср}}}{V_{\text{п}}}, \quad (3)$$

где  $m_{\text{ср}}$  – масса образца, г;  
 $V_{\text{п}}$  – объём пенопласта, см<sup>3</sup>;

13. Определить кратность вспенивания пенопласта  $K$ . Кратность вспенивания пенопласта определяется по формуле:

$$K = \frac{V_{\text{п}}}{V_0}, \quad (4)$$

где  $K$  – кратность вспенивания;  
 $V_{\text{п}}$  – объём пенопласта, см<sup>3</sup>;  
 $V_0$  – объём исходного полимера, см<sup>3</sup>.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое всех параллельных измерений.

14. После окончания работы сдать лаборанту инструмент и рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

Обработка экспериментальных данных: по данным эксперимента рассчитать водопоглощение разных марок пенопластов и сделать вывод по работе.

### *Лабораторная работа 7* ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЗВУКОПОГЛОЩЕНИЯ ПЕНОПЛАСТОВ

Низкочастотный генератор измерительный 4-го класса, 3-й категории по нормативно-технической документации.

Электронный вольтметр средних квадратических значений по нормативно-технической документации с диапазоном частот не уже

рабочего диапазона частот измерительной системы, основная погрешность — не более  $\pm 4\%$ , входное сопротивление — не менее 1 МОм. Измерительный микрофон 1-го класса, 1-й группы — по ТУ 25-06.1119-85. Микрофонный усилитель. Диапазон частот — не уже 20 — 10000 Гц. Неравномерность частотной характеристики в указанном диапазоне частот — не более  $\pm 0,5$  дБ относительно 1000 Гц. Коэффициент гармоник в указанном диапазоне частот — не более 0,5 %.

Уровень собственного шума и фона, приведенный по входу, — не выше минус 70 дБ относительно 1 мВ.

Громкоговоритель с рабочим диапазоном частот 50 — 8000 Гц. Уровень звукового давления, создаваемый громкоговорителем в точке минимума звукового давления в трубе интерферометра, должен превышать уровень помех не менее чем на 10 дБ. Акустические фильтры (полосовые) — по ГОСТ 17168-82.

*Цель работы:* приобретение практических навыков при определении коэффициента звукопоглощения у разных марки пенопластов.

Задание:

1. Ознакомиться с методикой определения коэффициента звукопоглощения пенопластов.
2. Получить задание у преподавателя.
3. Произвести необходимые расчеты.
4. Получить образцы пенопласта.
5. Обработать и проанализировать экспериментальные данные.
6. Сравнить полученные результаты с литературными данными.
7. Оформить отчет.

*Приборы, оборудование, материалы:* Блок-схема интерферометра.

### **Практическая часть**

#### *Методика выполнения эксперимента*

Электронно-счетный частотомер — по ГОСТ 22261-82. Блок-схема интерферометра (по ГОСТ 16297-80) приведена на рисунке 1.

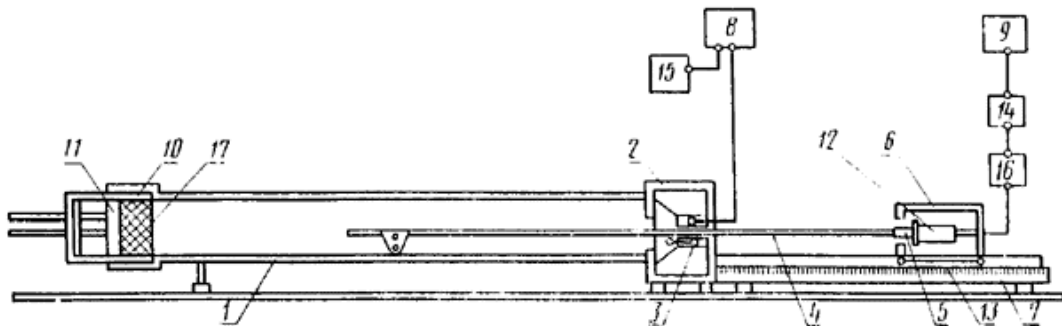


Рисунок 1. Блок-схема интерферометра 1 - металлическая труба; 2 — коробка; 3 — громкоговоритель; 4 — микрофонный щуп; 5 — резиновая диафрагма; 6 — микрофонная тележка; 7 — направляющая рейка; 8 — низкочастотный генератор; 9 — электронный вольтметр; 10 — обойма; 11 — поршень; 12 — микрофон; 13 — указатель отсчета; 14 — акустический фильтр; 15 — электронно-счетный частотомер; 16 — микрофонный усилитель; 17 — лицевая поверхность образца

Керн магнита громкоговорителя должен иметь отверстие для микрофонного щупа, изготовленного из трубки, наружный диаметр которой составляет 3 мм, а внутренний диаметр 2 мм. Щуп следует соединить с резиновой диафрагмой толщиной 2 мм, укрепленной в центре днища микрофонной тележки, которую передвигают по направляющей рейке. Направляющая рейка должна иметь сантиметровые и миллиметровые деления, позволяющие определять положение переднего отверстия щупа по отношению к лицевой поверхности образца с помощью указателя отсчета в нижней части тележки.

На тележке должен быть установлен микрофон, включенный на вход усилителя, соединенного с микровольтметром переменного тока через акустические (полосовые) фильтры.

Для контроля частоты звука, создаваемого генератором, параллельно его выходу следует включить электронно-счетный частотомер.

Размеры труб интерферометра в зависимости от требуемого частотного диапазона измерений следует принимать по табл. 16.

В трубе интерферометра длиной 7 м вместо щупа следует помещать микрофон. При этом на поверхности трубы должно быть установлено устройство с отсчётным приспособлением, позволяющим определять положение микрофона относительно лицевой поверхности образца.

Для проведения испытаний необходимо отбирать звукопоглощающие материалы и изделия, отвечающие внешнему виду, размерам и

физико-механическим показателям требований стандартов или технических условий на эти материалы и изделия. Из отобранных материалов и изделий следует вырезать пуансоном три образца в виде цилиндра. Размеры образца должны на 1 мм превышать внутренние размеры трубы интерферометра (см. табл. 3).

*Таблица 3 Таблица возможных размеров труб интерферометра*

Частотный диапазон измерений, Гц	Внутренний диаметр или сторона квадрата трубы, м	Длина трубы $L$ , м
50 — 500	0,25	7
125 — 2000	0,10	1
1600 — 8000	0,025	0,025

Количество образцов определяется стандартами или техническими условиями на испытываемые материалы или изделия. Образец испытываемого материала или изделия следует вставить в обойму интерферометра так, чтобы не лицевая его поверхность находилась на жестком поршне, а лицевая на уровне обреза обоймы, края лицевой стороны образца промазывают пластилином и обойму закрепляют в трубе. При испытаниях на интерферометре следует определять величины напряжений на выходе микрофонного усилителя, регистрируемые электронным вольтметром, соответствующие первым максимуму и минимуму уровня звукового давления в трубе интерферометра, а также величину расстояния первого минимума  $d_1$ , см, от лицевой поверхности образца. Величина расстояния первого минимума  $d_1$  должна определяться с погрешностью  $\pm 0,5$  см. Испытания следует производить последовательно на частотах 63, 80, 100, 125, 160, 200, 250, 315, 400 ... 5000 и 6300 Гц. По результатам испытаний следует определять нормальный коэффициент звукопоглощения. При испытании новых материалов и изделий следует, кроме того, определять нормальный импеданс (сопротивление) образца материала или изделия. Нормальный коэффициент звукопоглощения  $a_o$  материала или изделия вычисляется по формуле

$$a_o = \frac{4}{n + \frac{1}{n} + 2}, \quad (6)$$

где  $n = \frac{U_{\max}}{U_{\min}}$  — отношение максимального ( $U_{\max}$ , мВ) и минимального ( $U_{\min}$ , мВ) напряжений на выходе микрофонного усилителя и зарегистрированных микровольтметром. [2]

Обработка экспериментальных данных: по данным эксперимента рассчитать коэффициент звукопоглощения различных марок пенопластов, при разных частотах и сделать вывод по работе.

### *Лабораторная работа 8*

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕНОПЛАСТОВ

Изучение связи физико-механических характеристик пенопластов с параметрами их макроструктуры важно при получении пенотермопластов и пенореактопластов с заданными свойствами.

*Цель работы:* приобретение практических навыков по определению прочностных свойств пенопластов.

##### Задание 1.

1. Изучить теоретические основы работы
2. Провести испытания заданных пеноматериалов на сжатие, растяжение и изгиб.
3. Рассчитать прочность при сжатии, растяжении и изгибе.
4. Провести анализ полученных данных.
5. Сделать выводы и составить отчет о работе.

Задание 2. Используя методику, приведённую в задании 1, изучить влияние на прочность технологических параметров получения пенопластов.

Задание 3. Изучить влияние кажущейся плотности на прочность пенопластов.

Задание 4. Изучить влияние количества и вида компонентов на прочность пенопластов.

*Приборы, оборудование, материалы:* жесткие и эластичные образцы пенопластов, штангенциркуль, универсальная разрывная машина, обеспечивающая измерение нагрузки с погрешностью не более 1% от измеряемой величины.

## Практическая часть

### Методика выполнения эксперимента

1. Получить у преподавателя конкретное задание и необходимые материалы;
2. Изготовить из плит (блоков) путем механической обработки образцы, формы и размеры которых представлены на рисунке 1;

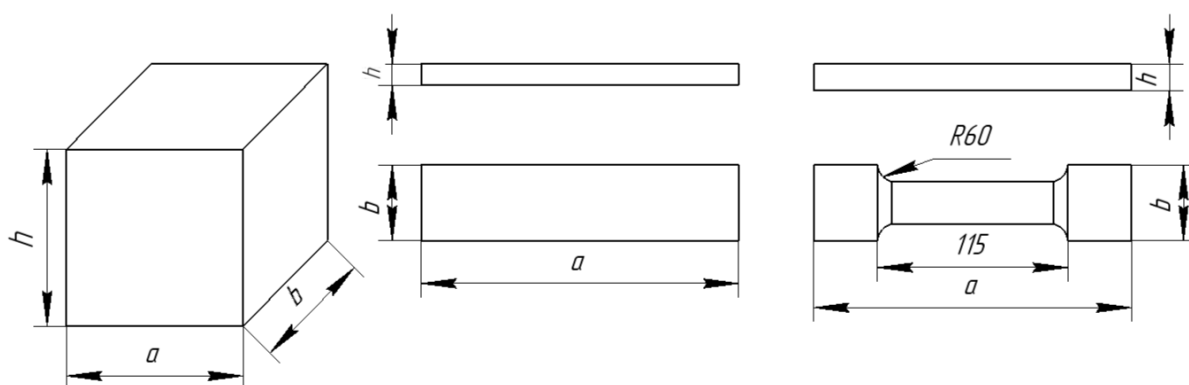
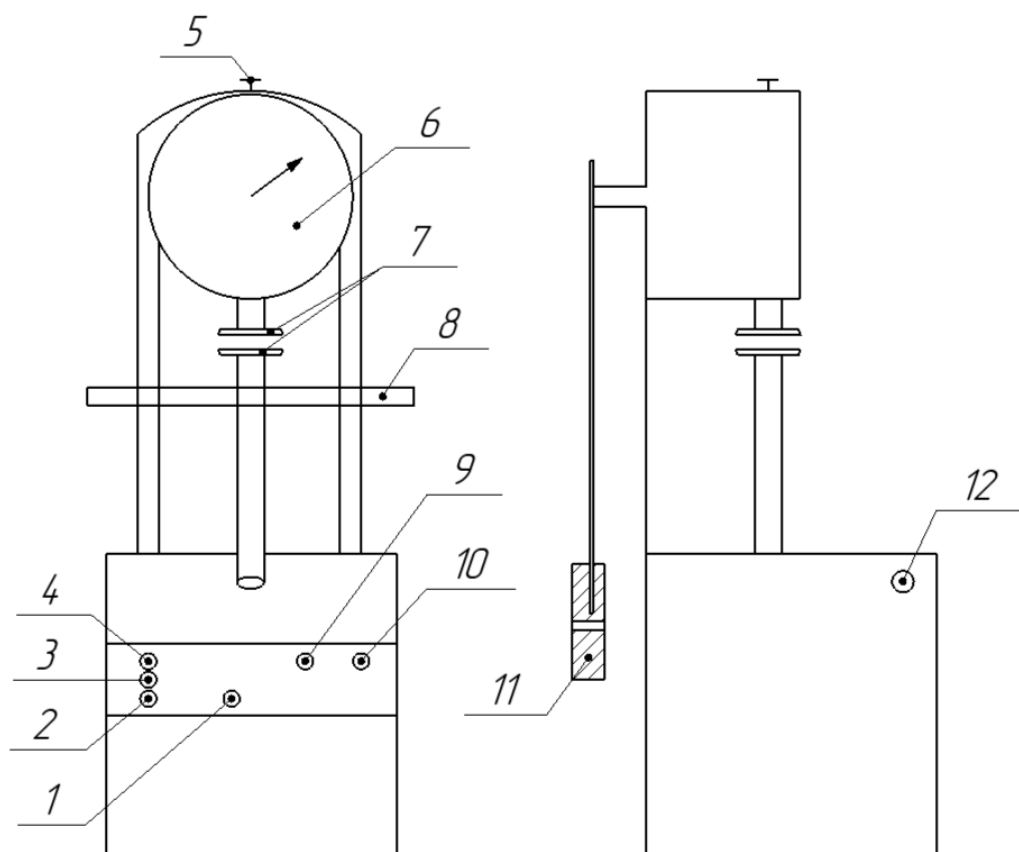


Рисунок 1. Форма и размеры образцов для сжатия ( $a=b=h=30\text{мм}$ ), изгиба ( $a=210\text{мм}$ ;  $b=50\text{мм}$ ;  $h=15\text{мм}$ ) и растяжения ( $a=200\text{мм}$ ;  $b=30\text{мм}$ ;  $h=15\text{мм}$ )

3. Измерить с точностью до 0,1 мм линейные размеры приготовления образцов;
4. Включить универсальную испытательную машину, диапазон измерений задается преподавателем. Для испытания высоко прочностных пеноизделий с большой плотностью можно использовать разрывную машину с максимальным усилием 6000 кг. Для испытания легких, непрочных пенопластов можно использовать машину, которая представлена на рисунке 2, с диапазоном измерения 0-50 кг; 0-100кг; 0-250кг



*Рисунок 2 универсальная испытательная машина АІ-102  
 1-кнопка аварийной остановки; 2-переключатель «включено-выключено»; 3-кнопка пуска; 4-кнопка остановки машины; 5-рычажок смены шкал; 6-шкала нагрузки; 7-сменные комплекты сжимающих площадок и приспособлений для испытания на изгиб и растяжении; 8-рейка для помещения образца на изгиб; 9-регулятор скорости перемещения подвижного стола; 10-регулятор направления движения стола; 11-сменные грузы; 12-муфта включения.*

Универсальная разрывная машина работает следующим образом: устанавливают сменный груз (11), и соответствующую этому грузу шкалу 6. Включают машину следующим образом: переключают 4 в положении «вкл» и нажимают одновременно кнопки 3 и 12, нажатие на кнопку 12 должно быть более 1-1,5с. Если машина не включается, одновременное нажатие повторить. Установить (закрепить) испытываемый образец в замках 7. Далее установить заданную скорость перемещения (обычно начинают с минимального значения) 9 и направление перемещения 10, при сжатии и изгибе – вверх, при растяжении – вниз.

Испытания проводить до разрушения образца или до достижения заданной деформации.

5. При растяжении образцы нагружают до разрушения, при сжатии или изгибе образцы нагружают до разрушения или до 10% сжатия (при испытании на сжатие) или до предельного прогиба ( $E_{пр}=8,75\text{мм}$ ), если образцы не разрушаются.

При растяжении и сжатии записывают диаграмму «нагрузка - деформация».

6. Обработать полученные результаты:

а) при испытании на сжатие прочность при сжатии и растяжении ( $\sigma_p$ ) рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{S}, \quad (1)$$

$P$  - усилие, соответствующее разрушению образца (на кривой 1, рисунок 3) или 10%-ной деформации  $P_{10\%}$  (на кривой 2, рисунок 3);

$S$  - площадь начального поперечного сечения образца.

Модуль упругости при сжатии ( $E_{ск}$ ) и растяжений ( $E_p$ ), МПа, вычисляется по формуле:

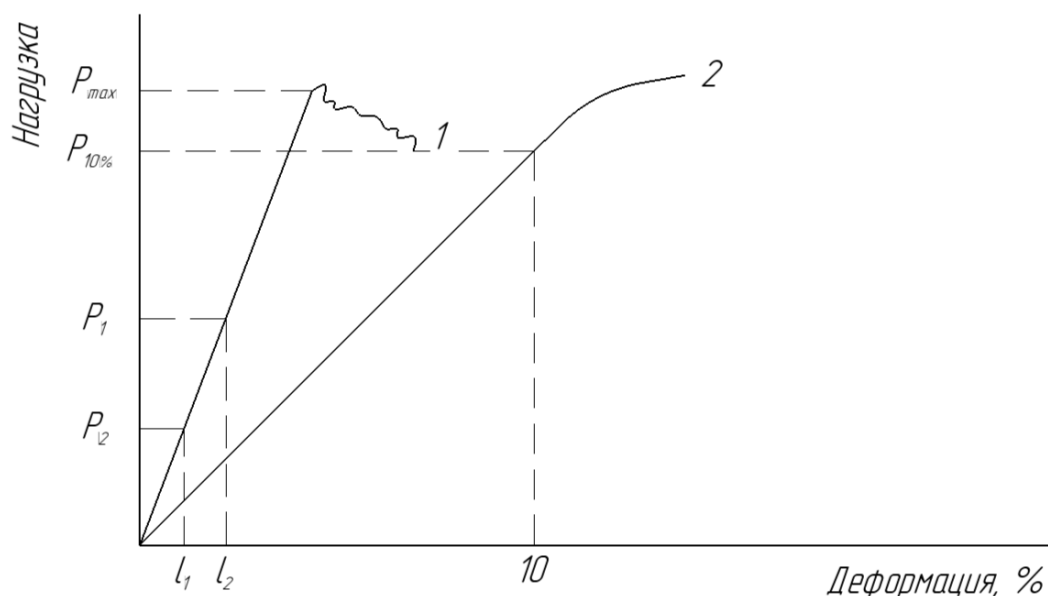


Рисунок 3. Диаграмма «нагрузка-деформация» при испытании образцов на сжатие: 1- кривая (сжатие и растяжение) при разрушении образца; 2- образец (сжатие) при 10% деформации

$$E = \frac{\Delta P \cdot l_0}{\Delta l \cdot S}, \quad (2)$$

где  $\Delta P$  – разница на нагрузке между двумя точками участка линейного подъема диаграммы «нагрузка-деформация» рисунок 3;

$\Delta l$  – приращение деформации на этом участке;

$l_0$  – первоначальная расчетная длина образца;

$S$  – первоначальная площадь поперечного сечения рабочей части образца;

б) при испытании на изгиб прочность при изгибе определяют по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{3 \cdot P_u \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (3)$$

где -  $P_u$  – изгибающая нагрузка в момент разрушения образца или при достижении заданного прогиба;

$l$  – расстояние между опорами;

$b, h$  – высота и ширина образца (см. рисунок 1)

Полученные экспериментальные и расчётные данные заносятся в табл. 1.

При записи усилия отмечать, какое именно усилие вы записывали при разрушении образца, при 10% деформации и т.п.

Таблица 1 Результаты испытания пенопластов

Материал и номер образца	Размеры образца, мм			Усилие, кг	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Ошибка, % при определении	
	a	b	c				прочности	модуля упругости

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Основные этапы развития пенополиуретанов
2. Основные реакции получения пенополиуретанов
3. Газообразователи, используемые при получении ППУ
4. Водородные связи в ППУ их влияние на структуру и свойства полиуретанов
5. Виды морфологических элементов в эластичных пенах
6. Какие вспенивающие вещества используются для получения жесткого ППУ? Какими параметрами они характеризуются?
7. Основные исходные вещества для получения ППУ
8. Полиолы, классификация, исходные вещества для получения, реакции
9. Изоцианаты, используемые при производстве ППУ, сравнительная характеристика
10. ПАВ -назначение и виды
11. Катализаторы - классификация, сравнительная характеристика
12. Модифицирующие добавки
13. Какие основные химические реакции протекают при получении жесткого ППУ? Напишите.
14. Какими основными свойствами характеризуются пенополиуретаны?
15. Стадии процесса вспенивая
16. Способы получения ППУ, сравнительная характеристика
17. Однокомпонентный метод получения ППУ
18. Двухкомпонентный метод получения ППУ
19. Квази-предполимерный метод
20. Непрерывный метод
21. Получение формованного ППУ
22. Перечислите и охарактеризуйте основные методы получения жесткого ППУ?
23. Способы получения ППУ с плотностью менее  $20\text{кг/м}^3$
24. Роль воды при получении сверхлегкого ППУ

25. Способы введения в состав полиола большого количества воды
26. Свойства сверхлегкого ППУ
27. Применение сверхлегкого ППУ в качестве сорбента
28. Перечислите основные области применения эластичного и жесткого ППУ.
29. Назовите основные акустические показатели пенопластов и основные факторы, определяющие эти показатели.
30. Что такое «вялоупругая пена»
31. Сравнение поведения при сжатии стандартной ППУ-пены вязкоупругой
32. Причины вялоупругости ППУ-пены
33. Способы получения вялоупругих пен
34. Влияние количества компонентов ППУ на вялоупругие свойства
35. Сравнение физико-механических свойств эластичных и вялоупругих ППУ-пен.
36. Какие вспенивающие вещества используются для получения жесткого ППУ? Какими параметрами они характеризуются?
37. Какие основные химические реакции протекают при получении эластичного ППУ? Напишите.
38. Какие вспенивающие вещества используются для получения эластичного ППУ? Какими параметрами они характеризуются?
39. Перечислите и охарактеризуйте основные методы получения эластичного ППУ?
40. Влияние пористости на влагопоглощение пенополиуретанов?
41. Влияние числа открытых и закрытых пор на влагопоглощение.
42. Зависимость влагопоглощения от природы полимер-основы.
43. Влияние полимера-основы пенополиуретанов на водопоглощение.
44. Влияние размера и формы ячеек на водопоглощение.
45. Зависимость водопоглощения от плотности пеноуретанов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гибкость технологии полиуретанов позволяет им постоянно находиться на передовых позициях по применению в новых областях промышленности.

Эластичные пены уверенно доминируют на рынке мягкой мебели и в автомобильном секторе. Нет признаков того, что это положение может измениться в ближайшее время. Во многих отраслях промышленности эластичные полиуретаны нашли свои ниши. Так, например, полиуретановые подметки при производстве обуви используют примерно 20 % производителей на мировом рынке, полиуретаны конкурируют с кожей, каучуком, резиной, ПВХ-пластиком. В лакокрасочной промышленности, несмотря на высокую стоимость, полиуретаны сохраняют свои позиции благодаря отличным потребительским свойствам.

Жесткие пенополиуретаны доминируют при производстве бытовой холодильной техники и широко используются в строительстве в качестве теплоизоляционного материала. Несмотря на высокие теплоизоляционные свойства, лишь 14 % теплоизоляции для строительства изготавливают из полиуретана. Учитывая тот факт, что российский рынок теплоизоляционных материалов практически необъятен, а также холодный климат, аналитики считают: рост выпуска ППУ ограничен малым объемом производства отечественного ПУ-сырья.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Дж. Саундерс, К. К. Фриш. Химия полиуретанов. Химия, Москва.1968.
2. Успехи химии полиуретанов. К. «Наук. думка», 1972.
3. Discovering Polyurethanes. Konrad Uhlig. Carl Hanser Verlag, Munich, 1999.
4. Полимеры: Пер. с англ./ В.Р. Говарикер, Н.В. Висванатахан, Дш. Шридхар; Предисл. В.А. Кабанова М.: Наука, 1990.
5. Булатов Г.А. Пенополиуретаны в машиностроении и строительстве-М.: Машиностроение, 1978. -184 с.
7. Хард Р. Новые области применения пенополиуретанов – М. Химия, 1985 - 205 с.
8. Антипов В.С. Полиуретановые технологии – М.: Полипринт, 2005 -28 с.
9. Romanov S. V. The influence of isocyanate index on the physico-mechanical properties of sealants and coatings based on polyuria / S. V. Romanov, Yu. T. Panov, O. A. Botvinova // Polymer Science. Series D. –2015. – Vol. 8, № 4. – P. 261 – 265.
10. Дементьев А. Г. Структура и свойства пенопластов / А. Г. Дементьев, О. Г. Тараканов. – М.: Химия, 1983. – С. 6 – 26.
11. Шамо́в И. В. Перспективы производства наполненных пенополиуретанов в СССР и за рубежом / И. В. Шамо́в, В. Д. Альперн. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – 49 с.
12. Ульрих Майер-Вестус, «Полиуретаны: покрытия, клеи и герметики», Москва «Пэйнт-Медиа», 2009.
13. Тагер А.А. Физико - химия полимеров 4-е изд., перераб. и доп. Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. - М.: Научный мир, 2007. - 573с.
14. Д. Холден, Х. Р. Крихельдорф, Р. П. Куирк. Термоэластопласты. Профессия, 2011 г. – 720 стр.
15. Кольцов Н.И., Ефимов В.А. Полиуретаны, «Полиуретановые технологии» №2,2005
16. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю. Структура и свойства полиуретанов. Киев: 1970 Наук. Думка, 1970. 279 с.

*Учебное электронное издание*

ПАНОВ Юрий Терентьевич  
ЧИЖОВА Лариса Анатольевна

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ  
Пенополиуретаны

Учебно-практическое пособие

*Издается в авторской редакции*

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/7/8/10; Adobe Reader;  
дисковод CD-ROM.

**Тираж 8 экз.**

Издательство Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.