

На правах рукописи



**ВЛАСОВ РУСЛАН РОМАНОВИЧ**

**ПОЛИУРЕТАН-ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫЕ ПЕНОПЛАСТЫ  
С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛО- И ОГНЕСТОЙКОСТЬЮ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных  
полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань, 2026

Работа в федеральном в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор  
**Зенитова Любовь Андреевна**

**Официальные оппоненты:**

**Давлетбаев Руслан Сагитович**, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», кафедра материаловедения и технологии материалов, заведующий;

**Кузьмин Михаил Владимирович**, кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, доцент.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВятГУ»).

Защита диссертации состоится «1» июля 2026 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «КНИТУ» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет и e-mail: [upak@kstu.ru](mailto:upak@kstu.ru)

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «КНИТУ» и на сайте: <https://www.kstu.ru/event.jsp?id=179454>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » апреля 2026 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, д.х.н.

Черезова Елена Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

В связи с этим целесообразна регулировка количества образующегося изоцианурата, которая может осуществляться посредством использования катализаторов тримеризации в совокупности с изменением изоцианатного индекса (ИИ) применяемого для синтеза компонента. Ввиду крайне низкой селективности веществ, используемых для катализа реакции образования изоцианурата, в составе ПИР ПП присутствует весьма широкий набор продуктов вторичных химических процессов. Вследствие быстрого роста степени сшивки матрицы при получении пен, возникновения значительных пространственных затруднений и замедления сегментальной подвижности, существенная часть изоцианатных групп остается в свободном виде, не имея возможности оперативно вступить в процесс тримеризации. Ввиду высокой реакционной способности изоцианатов, данные группы могут продолжать вступать в различные химические процессы даже после формирования и стабилизации пространственно-сшитой полимерной сетки. Таким образом, протекание данных реакций может существенным образом сказываться не только на химическом составе, но и на физико-механических и теплофизических свойствах вспененных материалов. Следует отметить, что в научной литературе данная проблематика практически не освещается. Исследования в области синтеза и модификации изоцианурат-содержащих полимеров проводились Таракановым О.Г., Тигером Р.П., Френкель Ц.М., Раппопортом Л.Я., Берлиным А.А., Шутовым Ф.А., Энтелисом С.Г., Дементьевым А.Г., Жарковым В.В., Корзюк Э.Л., Царфиным М.Я., Кирпичниковым П.А. Давлетбаевой И.М., Бакировой И.Н., Зенитовой Л.А (СССР, Россия). Основные исследования в области количественного определения изоциануратных связей в ПИР пенопластах были проведены Житинкиной А.К., (СССР, Россия), J. Reignier (Франция), D.H. Park (Южная Корея), Q. Xu (Китай), M. Modesti, A. Lorenzetti (Италия), J. Lenz (Германия), R.R. Romero (США). Однако, в рамках работ данных авторов практически не освещены вопросы

протекания вторичных химических процессов, а также отсутствует рассмотрение вопроса влияния побочных продуктов данных реакций на свойства ПП.

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

Таким образом, **актуальной** задачей при создании вспененных ПИР материалов является исследование полноты протекания первичных и вторичных химических процессов, имеющих место во время синтеза, свойств данных полимеров, а также создание новых наноконпозиционных ПУР и ПИР ПП с повышенной тепло- и огнестойкостью.

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

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

1. Разработать методы количественной оценки содержания основных первичных (изоцианурат) и вторичных (остаточный изоцианат, карбодиимид, аллофанат) продуктов, образующихся в ПИР ПП.

2. Выявить закономерности изменения концентрации остаточных изоцианатных, аллофанатных, карбодиимидных и изоциануратных групп при выдерживании ПИР ПП, полученных при использовании различных катализаторов тримеризации изоцианата.

3. Проанализировать влияние функциональности и эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции на концентрации остаточных изоцианатных и изоциануратных групп в ПИР ПП.

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

5. Синтезировать композиционные ПУР и ПИР ПП, наполненные одностенными и многостенными химически-модифицированными и инертными УНТ и наноглинами, а также комбинированным Нп на их основе.

6. Апробировать разработанные ПУР и ПИР в качестве промышленно выпускаемых материалов.

### **Научная новизна работы**

1. На количественном уровне доказано, что при получении полиуретан-полиизоциануратных пенопластов часть изоцианатных групп сохраняется в непрореагировавшем состоянии, а также в форме аллофаната и карбодиимида. В изолированных от воздушной среды пенах остаточные изоцианатные группы постепенно расходуются на образование изоциануратных групп, в неизолированных – преимущественно, мочевины, что позволило спроектировать структуру ПИР пенопластов с наибольшим содержанием термостойких изоциануратов.

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

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

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

Разработаны нанокomпозиционные химически стойкие ПИР и ПУР ПП с добавками УНТ и органоглин с повышенными ~ на 8% теплоизоляционными и прочностными ~ на 37,5 % показателями.

### **Методология и методы исследования**

Объектами исследования являются ненаполненные ПИР, а также нанокomпозиционные ПУР и ПИР жесткие закрытоячеистые ПП, полученные на основе смеси простых полиэфиров (диолов, триолов и гексола), катализаторов, кремнийорганического пеностабилизатора, вспенивающего агента (н-пентана) и полифункционального производного метилendifенилдиизоцианата. В качестве наноразмерных Нп исполь-

зовались одностенные УНТ (ОУНТ) марки Tuball, химически-модифицированные и немодифицированные многостенные УНТ (МУНТ), в том числе карбоксилированные (кМУНТ) и модифицированные метилдиэтаноломином (МДЭОА-МУНТ) и триэтаноломином (ТЭОА-МУНТ) МУНТ, а также наноглины производства ВУК (Cloisite 30В, Cloisite 25А) и комбинированные Нп (смеси ТЭОА-МУНТ и Cloisite 30В).

Определение концентраций анализируемых групп производилось ИК-спектроскопически при помощи разработанных в данном диссертационном исследовании методик на основе метода внутреннего стандарта. Корректность синтеза модельных соединений контролировалась методами ИК-спектроскопии и элементного анализа (ASTM D5291-21). Определение гидроксильного числа, содержания воды и NCO-групп определялись согласно стандартам ASTM D 4274-11, ISO 14897:2002 и ASTM D2572-19. Кажущаяся плотность определялась методом ASTM D1622, прочность на сжатие и модуль Юнга полученных ПП согласно EN 826:2013. Моделирование экстремальных условий эксплуатации ПП производилось в термошкафу Binder ED 53 при температуре 180 °С. Количество открытых ячеек [ОЯ] определялось согласно ASTM D6226-05. Получение суспензий Нп в изоцианатном компоненте, производилось на ультразвуковом диспергаторе Инлаб И100-6/4. Вязкость полученных суспензий оценивалась согласно 3219-2:2021. Коэффициент теплопроводности ПП определяли в соответствии с UNI EN 12667:2001. Морфологические характеристики ПП (средний размер ячеек [Ф], коэффициент анизотропии, плотность ячеек) анализировались при помощи метода СЭМ на приборе Hitachi TM4000 Plus II. Определение степени повреждения материалов (Sm, %) при горении осуществлялось по потере образцом массы в соответствии с методикой ДИЗ НИиЛЦ 62-23. Кислородный индекс (КИ) материалов определяли в соответствии с ГОСТ 21793-76. Определение температуры размягчения (ТР) определяли в соответствии со стандартом DIN 53424. Изменение химической стойкости ПП оценивалось по прочностным характеристикам последних после выдерживания образцов в растворах кислоты и гидроксида натрия (3 моль/л) при температуре равной 90°С.

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

1. Разработанный метод количественного определения остаточных изоцианатных групп и изоцианатных групп, затраченных на образование аллофаната, карбодимида и изоцианурата, в составе ПИР ПП.
2. Экспериментальные данные о концентрации первичных и вторичных продуктов в составе ПИР ПП, а также зависимости их изменения от ИИ и времени выдерживания изолированных и неизолированных от воздушной среды материалов.
3. Ряд относительной эффективности исследуемых катализаторов тримеризации, учитывающий конверсию изоцианата в изоцианурат, а также приращение проч-

ностных характеристик конечных пенопластов, которые располагаются в ряд по мере их эффективности:

2-этилгексаноат калия  $\geq$  ацетат калия  $>$

2-этилгексаноат 2-гидроксипропилтриметиламмония  $>$

2,2-диметилпропионат N,N,N-триметилметанамина  $>$

2-[(2-гидрокси-5-нонилфенил)метилметиламино]ацетата натрия  $>$

формиат 2-гидроксипропилтриметиламмония  $>$

3-[3,5-бис[3-(диметиламино)пропил]-1,3,5-триазин-1-ил]-N,N-диметилпропан-1-амин

$>$  2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол

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

5. Выявленные зависимости изменения химического состава, а также физико-механических характеристик ПИР ПП в результате длительного высокотемпературного прогрева.

6. Экспериментальные данные о влиянии наноразмерных Нп на основе различных УНТ и наноглин в количестве 0,05–0,25% на морфологические, прочностные, теплоизоляционные характеристики ПУР и ПИР пен, а также химическую стойкость данных ПП к агрессивным средам.

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

**Апробация работы.** Основные результаты исследования представлены на XXIV, XXV и XXVI Всеросс. конф. молод. ученых-химиков (Н.Новгород, 2021-2023 гг.), XXIII и XXIV межд. н.-практ. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022-2023 гг.), VII Всеросс. молод. конф. «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2022 г.), Междунар. науч.-практ. конф. им. Д.И. Менделеева (Тюмень, 2022 г.), VII Всеросс. студ. конф. с межд. участием «Химия и химическое образование XXI века» (С.-Петербург, 2023 г.), XXXIII Росс. Молод. науч. конф. с межд.уч. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2023 г.), XIX Междунар. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2023 г.).

**Публикации.** По теме исследования диссертантом в соавторстве опубликовано 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертаци-

ционных исследований, в том числе 5 публикаций, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus, а также 20 тезисов докладов на конференциях различного уровня.

**Личный вклад автора** состоял в непосредственном участии на всех этапах работы: постановке задач, планировании и проведении экспериментальных исследований, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, а также подготовке докладов и публикаций.

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

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

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

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

### **Основное содержание работы**

Во введении обоснованы актуальность и новизна темы исследования, выбор объектов и цели исследования. В главе 1 рассмотрены особенности протекания основных первичных и вторичных химических процессов, имеющих место при синтезе ПИР ПП, предложенные ранее механизмы тримеризации изоцианата в изоцианурат, представлен краткий обзор публикаций, посвященных изучению процесса тримеризации и ряда вторичных реакций в случае модельных и реальных ПИР систем, а также вопросам получения и изучения свойств микро- и нанокomпозиционных ПИР и ПУР материалов. В главе 2 описаны методики синтеза ПП, а также аналитических, физико-механических, теплофизических и иных методов анализа ПИР и ПУР ПП. В главе 3,

состоящей из пяти разделов, приводятся результаты, полученные в ходе выполнения исследования, и их обсуждение.

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

На основании следствия из закона Бугера-Ламберта-Бера разработаны ИК-спектрометрические методики количественного определения остаточных изоцианатных, карбодиимидных, аллофанатных и изоциануратных групп в составе ПИР ПП, используя полосу поглощения валентных колебаний связи углерод-углерод  $1600\text{ см}^{-1}$  в бензольном кольце в качестве внутреннего стандарта. Так как в промышленности существует два основных способа получения ПИР ПП: открытое формование с доступом воздуха и закрытое, исключающее контакты с окружающей средой, исследование протекающих химических процессов производилось на примере ПИР ПП различного ИИ (150-400%), изолированных и неизолированных от воздушной среды. В качестве модельных соединений при калибровке метода количественного определения аллофанатных и карбодиимидных групп были использованы изопропил- $\alpha,\gamma$ -дифенилаллофанат и дифенилкарбодиимид соответственно; для калибровки метода количественного определения остаточных NCO-групп в ПИР ПП использовались синтезированные полиуретановые преполимеры.

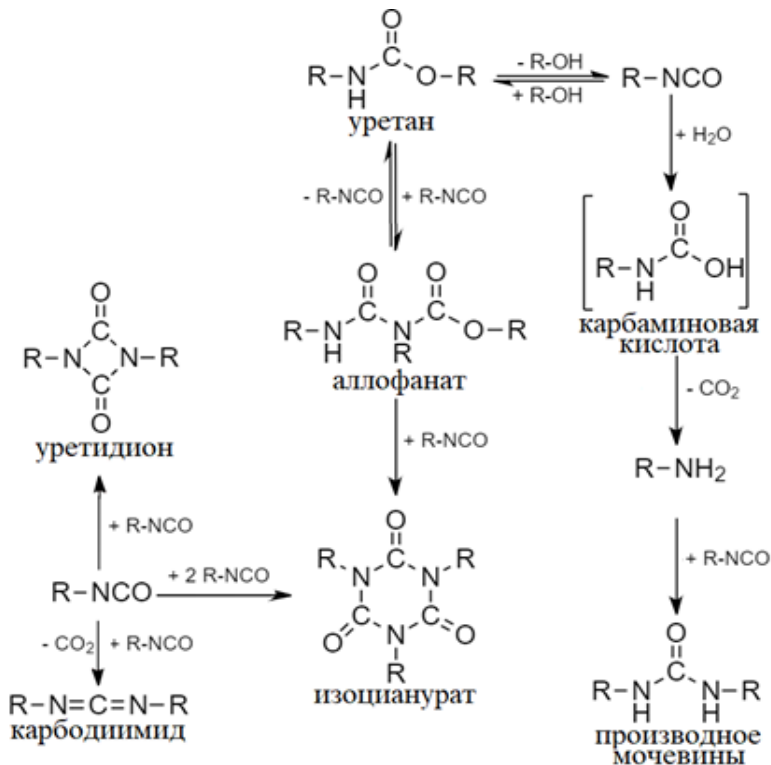


Рисунок 1 – Схема основных первичных и вторичных химических реакций, протекающих при формировании ПИР ПП

Для неизолированных ПП расход изоцианата на образование мочевиных связей с увеличением ИИ возрастает, так как количество производных мочевины в данном случае обусловлено не только взаимодействием изоцианата с водой, содержащейся в полиэфирной композиции, но и, в существенной степени, с влагой воздуха, весьма активно проникающей сквозь мембраны закрытоячейного ПП. Таким образом, доля изоцианата, затраченного на образование мочевиных связей, возрастает с увеличением времени выдержки ПП, хранимого

при контакте с воздухом. В случае изолированных ПП этого не происходит ввиду отсутствия необходимой для протекания реакции влаги. С увеличением ИИ возрастает расход NCO- групп на образование аллофаната. Количество изоцианата, затрачиваемого на образование изоцианурата, увеличивается с ростом ИИ, при этом большее количество данного продукта образуется в случае изолированных ПП. Концентрация изоцианата, аккумулированного в форме аллофаната, со временем постепенно снижается, при этом характер тенденции практически неизменен как для изолированных, так и для неизолированных образцов. Количество свободного изоцианата в ПИР ПП постепенно уменьшается при выдержке, при этом наиболее активно данный процесс протекает в случае неизолированных ПП. Доля NCO-групп, аккумулированных в форме карбодиимидных связей, остается практически неизменной в рамках всего рассматриваемого периода выдержки ПП ввиду отсутствия необходимых условий для активного протекания процессов образования или дальнейшего превращения данных групп. Количество NCO-групп, затраченных на образование изоциануратных связей, увеличивается по мере выдержки ПП, при этом в случае изолированных образцов данный процесс протекает активнее, чем в случае неизолированных пен.

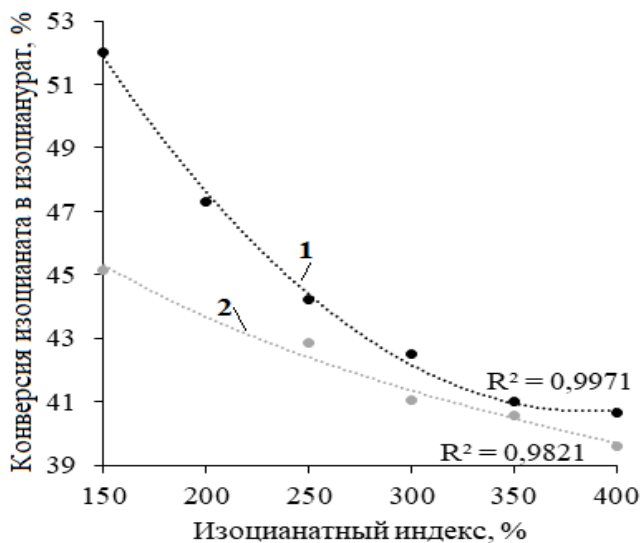


Рисунок 2 – Зависимость конверсии NCO-групп в изоцианурат от ИИ ПП спустя 10 минут после смешения компонентов 1 – изолированный образец, 2 – неизолированный среды образец

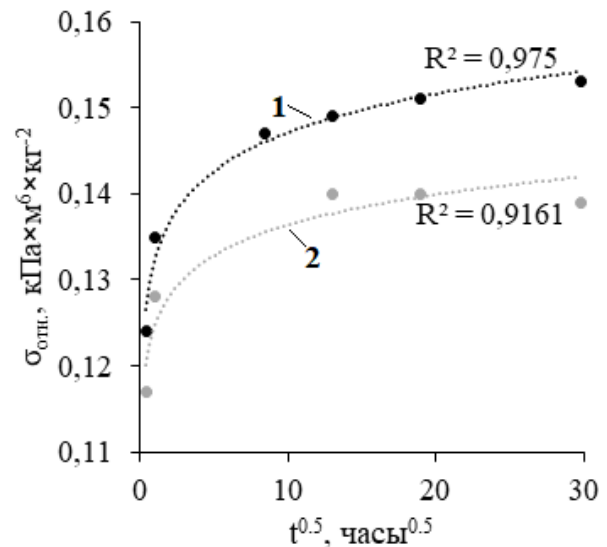


Рисунок 3 – Зависимости изменения относительной прочности на сжатие ПП с ИИ 350% от времени выдерживания образцов 1 – изолированный образец, 2 – неизолированный образец

Доля изоцианата, переходящего в изоцианурат уменьшается с увеличением ИИ компонента (рис. 2). При хранении ПП отмечается небольшое увеличение прочности на сжатие, в первую очередь обусловленное постепенным переходом аллофаната в изоцианурат (рис. 3). При продолжительной выдержке образцов в условиях прямого контакта с воздушной средой наблюдается незначительное уменьшение прочности, возникающее в результате взаимодействия остаточных NCO-групп с влагой воздуха и

последующим образованием дополнительных мочевиновых связей, повышающих хрупкость ПП.

Увеличение ИИ композиции в исследованном диапазоне закономерно приводит к росту показателя прочности ПП на сжатие (рис. 4). Однако, в литературе практически не освещаются данные о влиянии продуктов вторичных химических процессов на физико-механические характеристики ПИР ПП.

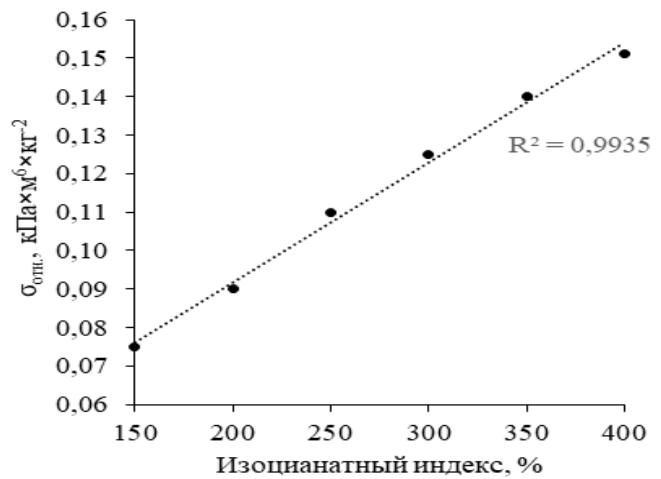


Рисунок 4 – Зависимость относительной прочности на сжатие ПИР ПП от ИИ композиции спустя 24 часа после синтеза

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

Была проведена оценка влияния различных катализаторов (Кт) тримеризации изоцианата в изоцианурат на протекание ряда первичных и вторичных химических процессов, а также прочностные характеристики ПИР ПП (рис. 5): 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол (1), 3-[3,5-бис[3-(диметиламино)пропил]-1,3,4-триазин-1-ил]-N,N-диметилпропан-1-амин (2), формиат 2-гидрокси-пропилтриметиламмония (3), 2-[(2-гидрокси-5-нонилфенил)метилметиламино]ацетат натрия (4), 2-этилгексаноат 2-гидроксипропилтриметиламмония (5), ацетат калия (6), 2,2-диметилпропионат N,N,N-триметилметанамина (7) и 2-этилгексаноат калия (8).

Относительная прочность на сжатие увеличивается с ростом степени изоциануратной и карбодиимидной сшивки, в то же время данный параметр уменьшается с увеличением количества свободного изоцианата и нестабильных аллофанатных связей в материале.

Наиболее эффективными, с точки зрения катализа процесса тримеризации, являются органические соли щелочных металлов и четвертичных аммониевых оснований. Кт, которые наилучшим образом способствовал повышению выхода изоцианурата, являлся 2-этилгексаноат калия и, в меньшей степени, ацетат калия и 2,2-диметилпропионат-N,N,N-триметилметанамина. На основании полученных данных, росту прочностных характеристик ПИР ПП способствует увеличение концентраций изоциануратных и карбодиимидных групп, а также снижение концентраций аллофанатных и остаточных изоцианатных групп.

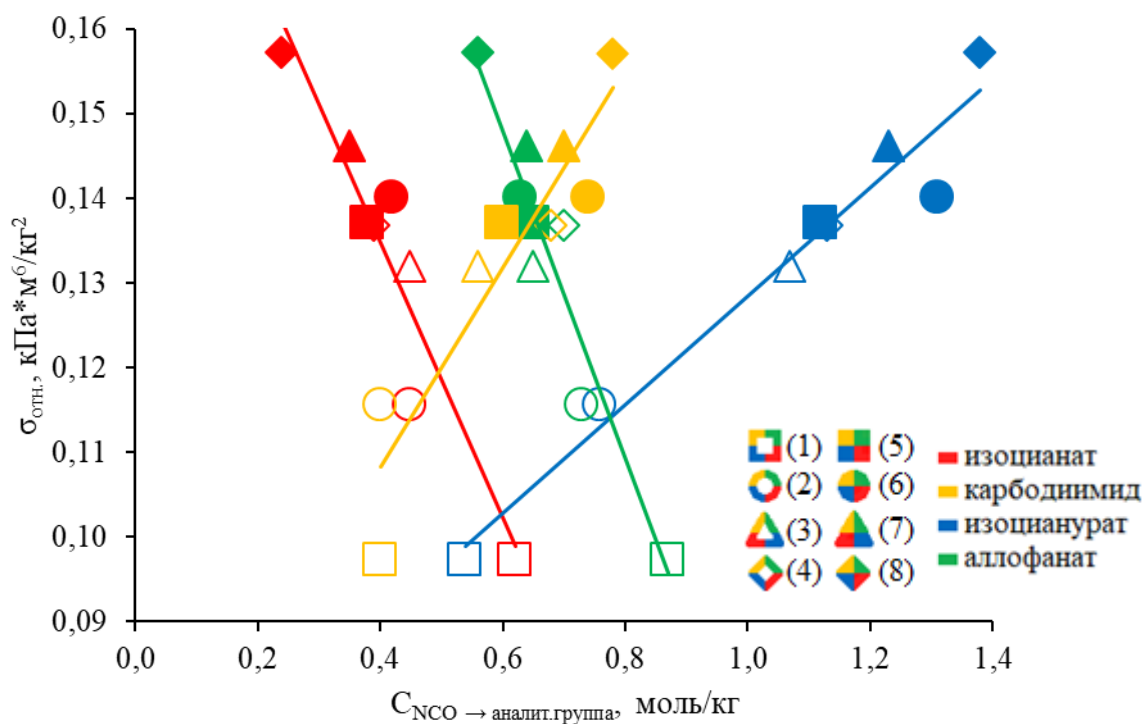


Рисунок 5 – Зависимости изменения прочности на сжатие от химического состава ПИР ПП спустя 24 часа после смешения компонентов

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

Увеличение эквивалентной ММ полиольной композиции приводит к уменьшению относительной прочности на сжатие ПП, а также снижению концентрации остаточных NCO-групп и увеличению концентрации изоциануратных групп (рис. 6А). С увеличением степени сшивки матрицы на ранних этапах формирования ПП возникает большее количество стерических затруднений, препятствующих дальнейшему превращению изоцианата в изоцианурат. Напротив, снижение функциональности полиольной композиции позволяет повысить мобильность реакционноспособных NCO-групп, которая необходима для осуществления перегруппировки с образованием циклического тримера (рис. 6Б). Относительная прочность на сжатие возрастает с ростом функциональности полиола. На основании полученных данных ПУ матрица, образуемая на первоначальных этапах формирования пространственно-сшитой полимерной цепи, оказывает более существенное влияние на прочность ПП, чем относительно небольшая вариация в концентрации изоциануратных связей. С увеличением среднечисловой функциональности и при снижении эквивалентной молекулярной массы полиольной композиции неоднородность состава ПП (градиент концентраций остаточных NCO-групп и изоциануратных групп) возрастает.

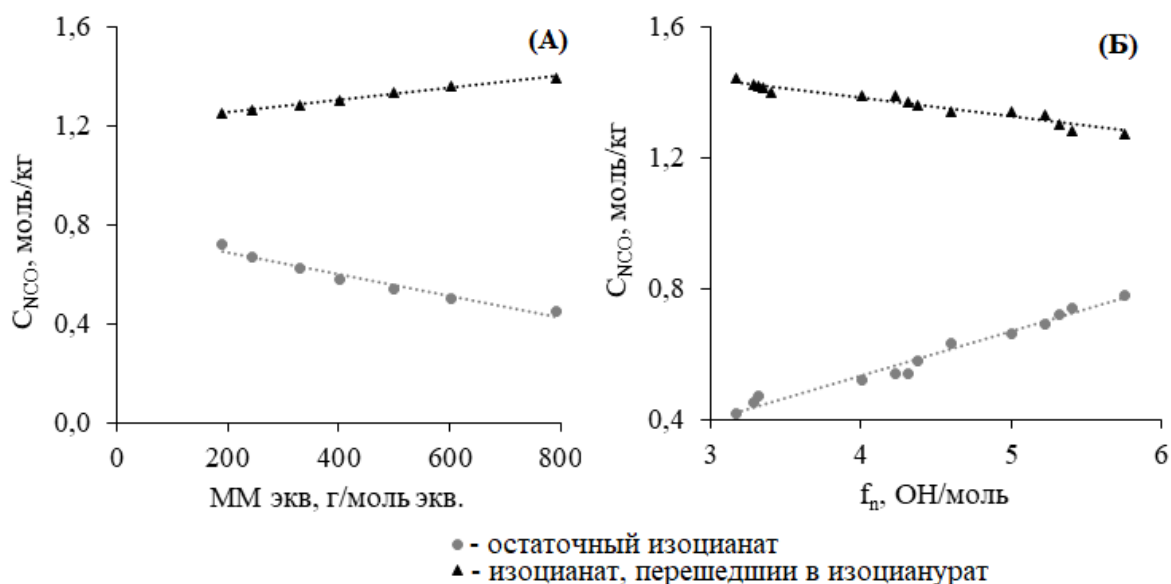


Рисунок 6 – Зависимости концентрации остаточных NCO-групп и изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата, в ПИР ПП (ИИ = 350%) от эквивалентной молекулярной массы (А) и функциональности (Б) полиольного компонента

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

Доказано существенное изменение химического состава изолированных и неизолированных ПИР ПП, подвергнутых высокотемпературному старению (при 180 °С, что моделировало экстремальные условия эксплуатации) (рис. 7). Установлено постепенное образование изоциануратных и уретидионовых связей, протекание активной полимеризации карбодиимидных групп, термической деструкции уретановых и аллофанатных связей. Описанные выше процессы наиболее активно происходят в случае неизолированных от воздушной среды ПИР ПП, в то время как в изолированных системах также имеет место процесс перехода вновь образующихся изоцианатных групп в изоцианурат. Возникновение существенных изменений состава анализируемых пен способствовало изменению прочностных и теплоизоляционных свойств ПП (табл. 1).

В ходе старения происходило увеличение количества открытых ячеек, что приводило к росту показателя  $\lambda$  ПП ввиду постепенной диффузии газа-вспенивателя из изначально закрытоячейистой пространственно-сшитой полимерной сети. Помимо н-пентана из прогретого ПП также удаляется существенная часть  $CO_2$ , образовавшегося при взаимодействии изоцианата с водой полиэфирной композиции и влагой воздуха, а также, преимущественно, в результате активно протекающей на первых этапах прогрева реакции образования карбодиимида.

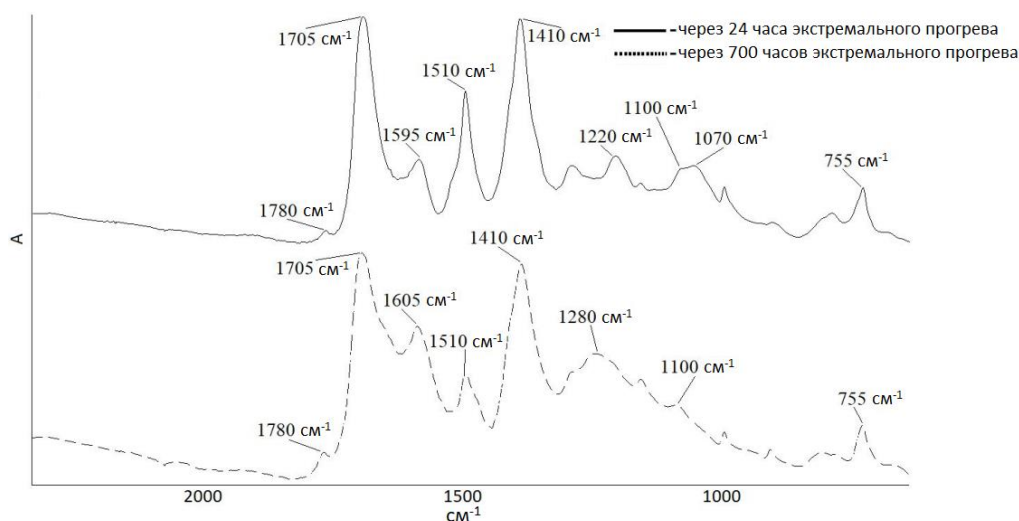


Рисунок 7 – Сопоставление фрагментов ИК-спектров неизолированных от воздушной среды ПИР ПП

Таблица 1. Относительная прочность на сжатие и теплопроводность прогретых ПП.

Образцы	Время прогрева, ч.						
	0	24	48	120	220	380	700
$\sigma_{отн.}, \text{кПа} \times \text{м}^6/\text{кг}^2$							
Изолированные	0,146	0,139	0,137	0,135	0,134	0,134	0,132
Неизолированные	0,140	0,128	0,125	0,132	0,141	0,144	0,156
$\lambda, \text{мВт} \times \text{м}^{-1} \times \text{К}^{-1}$							
Изолированные	24,7	27,8	29,5	30,7	31,3	31,5	31,9
Неизолированные	24,8	30,7	31,0	32,0	32,4	32,6	32,9

Изложенные выше результаты исследования легли в основу разработки рецептур композиционных ПИР пенопластов.

### 5. Синтез и исследование свойств полиуретан-полиизоциануратных и полиуретановых пенопластов с применением углеродных, силикатных и комбинированных наполнителей

Композиционные ПП отличались более мелкочаеистой структурой (рис. 8), которая, вероятно, наибольшим образом способствовала возникновению выявленного приращения физико-механических и теплофизических характеристик. Отмечается увеличение показателя  $\sigma_{отн.}$ , снижение показателя  $\lambda$  и, в случае ПИР ПП, показателя  $S_m$ , повышение КИ и ТР. Наибольший прирост свойств был выявлен при введении комбинированного Нп (ТЭОА-МУНТ (в количестве 0,05%) + Cloisite 30В (0,20%)) (табл. 2).

Выявлено увеличение времени гелеобразования (в случае использования 0,05% МУНТ – на 3 секунды). Данное изменение технологических параметров является

следствием эффекта Нп на физику процесса пенообразования, способствующее возникновению прироста конверсии изоцианата в изоцианурат (на 2% при массовой доле Нп, равной 0,3%).

Таблица 2. Свойства полученных ПИР ПП.

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

1 – средний размер ячеек, 2 – кажущаяся плотность, 3 – прочность на сжатие, 4 – кислородный индекс, 5 – потеря массы при горении, 6 – температура размягчения, 7 – коэффициент теплопроводности, 8 – доля открытых ячеек; \* далее обозначен НКПИР-1.

Выдерживание ПП в растворах кислоты и щелочи, вероятно, способствовало дополнительной химической модификации поверхности содержащихся в материале нанотрубок. Образовавшиеся на поверхности УНТ ОН-группы взаимодействовали с остаточным изоцианатом, замедляя процесс деградации прочностных характеристик ПП. Таким образом, введение нанотрубок в композиции способствует увеличению приращения прочностных характеристик ПП при выдержке последних в растворе щелочи и предотвращению снижения данных характеристик при выдержке ПП в растворе соляной кислоты. Следует отметить, что зависимости показателя прочности на сжатие ПИР ПП от типа химической модификации МУНТ при выдерживании материалов в агрессивных средах выявлено не было.

Сопоставление свойств полученного композиционного ПП (НКПИР-1) и традиционно-используемых ПИР ПП (табл. 3) показывает, что по основным показателям разработанный материал превосходит известные аналоги.

Таблица 3. Сопоставление свойств полученного и традиционно-используемых ПИР ПП.

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

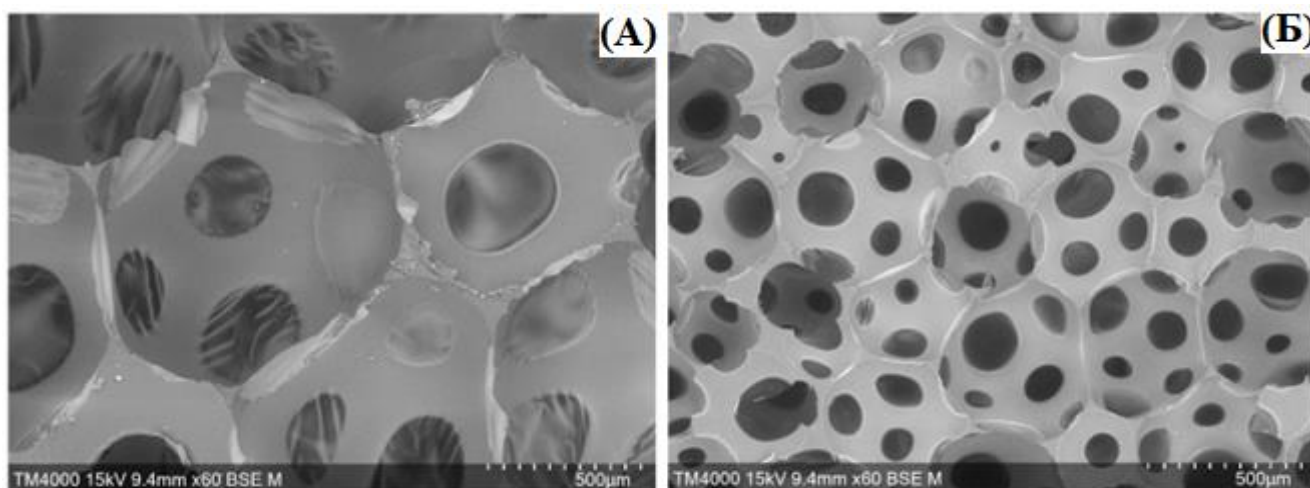


Рисунок 8 – Микрофотографии полученных некомпозиционных (А) и композиционных (Б) ПП,  $\times 60$

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

### Заключение

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

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

3. Доказано увеличение конверсии изоцианата в изоцианурат в ПИР ПП при снижении функциональности полиола (с  $\sim 4,9$  до  $\sim 2,1$  ОН/моль) и повышении его эквивалентной молекулярной массы (с 190 до 792 г/моль экв). Выявлено, что с увели-

чением концентрации изоцианатных групп, затраченных на образование изоцианурата в исследуемых пределах, относительная прочность ПИР ПП возрастает на 19 %.

4. Обнаружено, что длительный высокотемпературный прогрев (700 ч. при 180 °С) вызывает деструкцию аллофанатных и уретановых групп с образованием изоцианурата и поликарбодиимида. При этом показатель теплопроводности увеличился на ~29% ввиду диффузии н-пентана.

5. Установлено, что введение малых добавок УНТ и наноглин (0,05-0,25% масс.) приводит к армированию матрицы и снижению среднего размера ячеек ПИР пен, что способствует повышению прочности, снижению теплопроводности и горючести материала. Использование комбинированного наполнителя (0,05% ТЭОА-МУНТ + 0,2% Cloisite 30В) позволило увеличить прочность материала НКПИР-1 на 32%, снизить показатель теплопроводности на 9% и потерю массы при горении с 57% до 38%. Показано, что введение УНТ способствует повышению химической стойкости пенопластов.

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

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

#### **Перечень сокращений и условных обозначений**

ИИ – изоцианатный индекс	ПП – пенопласт
КИ – кислородный индекс	ПУ – полиуретан
кМУНТ – карбоксилированные многостенные углеродные нанотрубки	ПУР ПП – жесткая полиуретановая пена
Кт – катализатор	ТР – температура размягчения
МДЭОА МУНТ – карбоксилированные многостенные углеродные нанотрубки, модифицированные метилдиэтаноломином	ТЭОА МУНТ – карбоксилированные многостенные углеродные нанотрубки, модифицированные триэтаноломином
ММ <sub>экв.</sub> – эквивалентная молекулярная масса	УНТ – углеродные нанотрубки
МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки	$f_n$ – среднечисловая функциональность
Нп – наполнитель	$S_m$ – степень повреждения по массе
ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки	$\gamma$ – кажущаяся плотность
ОЯ – содержание открытых ячеек	$\lambda$ – коэффициент теплопроводности
ПИР ПП – жесткая полиуретан-полиизоциануратная пена	$\sigma$ – прочность на сжатие
	$\sigma_{отн.}$ – относительная прочность на сжатие (равная прочности на сжатие, деленной на квадрат кажущейся плотности)
	$\bar{\Phi}$ – средний размер ячеек

## Основные публикации по теме диссертации

### *Статьи в рецензируемых научных изданиях по профилю специальности*

1. **Власов, Р.Р.** Влияние характеристик полиольной композиции на состав и свойства полиуретан-полиизоциануратных пенопластов / Р.Р. Власов, В.А. Первачев, Л.А. Зенитова // Бутлеров. сооб. – 2026. – Т. 85. №1. – С. 9-18. (К-2)
2. **Власов, Р.Р.** О влиянии функциональности полиольной композиции на концентрационные градиенты в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах / Р.Р. Власов, Л.А. Зенитова // Вестн. технол. ун-та. – 2026. – Т. 29. №1. – С. 54-59. (К-2)
3. **Власов, Р.Р.** Исследование влияния малых количеств модифицированных триэтаноламином многостенных углеродных нанотрубок на свойства полиуретановых композиционных пен / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, О.В. Краснов и др. // Известия ВолгГТУ. – 2022. – №5 (264). – С. 66-70. (К-2)
4. **Власов, Р.Р.** Получение и исследование свойств ячеистых нанокomпозиционных материалов типа «полиуретан – карбоксилированные многостенные углеродные нанотрубки» / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, О.В. Краснов и др. // Известия ВолгГТУ. – 2022. – №5 (264). – С. 70-74. (К-2)
5. **Vlasov, R.R.** A study of chemical composition and physical-mechanical properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams changes under conditions of extreme heating / R.R. Vlasov // Cell. Polym. – 2024. – Vol 43. Issue 5-6. – P. 125-144. (Q3)
6. Zharkov V.V. A Quantitative Study of the Allophanate Formation Reaction in PIR Foams by FT-IR Spectroscopy / V.V. Zharkov, **R.R. Vlasov** // J. Cell. Plast. – 2022. – Vol. 58. Issue 6. – P. 877-891. (Q2)
7. **Vlasov, R.R.** The Influence of Nanoclays on the Mechanical and Thermal Properties of Rigid PIR and PUR Foams / R.R. Vlasov, D.I. Ryabova D.I., S.Z. Zeynalova et al. // J. Serb. Chem. Soc. – 2023. – Vol. 88. Issue 4. – P. 409-421. (Q3)
8. **Vlasov, R.R.** Effect of small amount of functionalized multi-walled carbon nanotubes on the properties of rigid polyisocyanurate and polyurethane foam composites / R.R. Vlasov, D.I. Ryabova, S.Z. Zeynalova et al. // Cell. Polym. – 2023. – Vol. 42. Issue 3-4. – P. 123-139. (Q3)
9. **Vlasov, R.R.** Synthesis and Properties of SWCNT- and MWCNT-reinforced PIR and PUR Foam Composites / R.R. Vlasov, D.I. Ryabova, S.Z. Zeynalova et al. // Indian J. Chem. Technol. – 2024. – Vol. 31. Issue 1. – P. 125-134. (Q4)

### *Статьи в иных рецензируемых научных изданиях*

1. **Власов, Р.Р.** Синтез и исследование свойств нанокomпозиционных полиуретановых покрытий, модифицированных функционализированными многослойными углеродными нанотрубками / Р.Р. Власов, С.А. Рябов, М.В. Бузаева // Известия КБГУ – 2022. – Т. 12. №5. – С. 44-48.
2. **Власов, Р.Р.** Синтез и исследование свойств нанокomпозиционных полиуретановых пенопластов, модифицированных функционализированными метилдиэтаноламином многостенными углеродными нанотрубками / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, О.В. Краснов и др. // Известия КБГУ – 2023. – Т. 13. №1. – С. 30-33.

3. **Власов, Р.Р.** Синтез и исследование свойств нанокomпозиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, полученных при использовании малых добавок наноглины Cloisite 30B / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов и др. // Пластические массы. – 2024. – №4. – С. 20-22. (К-2)

4. **Власов, Р.Р.** Влияние катализатора тримеризации изоцианата на химический состав и прочностные характеристики полиуретан-полиизоциануратных пенопластов / Р.Р. Власов, С.Д. Зайцев // От химии к технологии шаг за шагом. – 2024. – Т. 5, №3. – С. 23-36. (К-3)

*Тезисы докладов и материалы конференций*

1. **Власов, Р.Р.** Разработка методики получения композиционных полимерных материалов с использованием многостенных углеродных нанотрубок / Р.Р. Власов, С.А. Рябов // XXV Всеросс. конф. молодых ученых-химиков: тезисы докл. межд. конф. Н. Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2022. – С. 51.

2. **Власов, Р.Р.** Синтез и исследование функциональных свойств нанокomпозиционных пен типа «полиуретан-(ТЭОА)МУНТ» / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, И.П. Криуличев и др. // XXIII Межд. н-практ. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке»: тезисы докл. межд. конф. Том 2. Томск: Изд-во ТПУ. – 2022. – С. 364-365.

3. **Власов, Р.Р.** Разработка эффективной методики синтеза нанокomпозиционных полимерных пенопластов с использованием многостенных углеродных нанотрубок / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов // VII Всер.(заочная) молод. конф. «Достижения молодых ученых: химические науки»: тезисы докл. конф. Уфа: Изд-во БГУ. – 2022. – С. 290-291.

4. **Власов, Р.Р.** Синтез и исследование свойств композиционных полиуретановых пенопластов, модифицированных ОУНТ / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов // Межд. н.-практ. конф. им. Д.И. Менделеева: тезисы докл. конф. Тюмень: Изд-во ТИУ. – 2023. – С. 95-96.

5. **Власов, Р.Р.** Модификация жёстких полиизоциануратных пен при использовании наночастиц ТЭОА-МУНТ / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов // Меж. н.-практ. конф. им. Д.И. Менделеева: тезисы докл. конф. Тюмень: Изд-во ТИУ. – 2023. – С. 93-95.

6. **Власов, Р.Р.** Исследование влияния добавок углеродных нанотрубок на физико-механические свойства композитных полиуретановых покрытий / Р.Р. Власов, С.А. Рябов // XXIV Всер. конф. мол. ченых-химиков: тезисы докл. межд. конф. Н.Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2021. – С. 44.

7. **Власов Р.Р.** Разработка методики количественного определения основных вторичных связей в полиуретан-полиизоциануратных пенопластах / Р.Р. Власов, С.А. Рябов // XXIV Межд. н.-практ. конф. студ. и мол. ученых «Химия и химическая технология в XXI веке»: тезисы докл. межд. конф. Том 1. Томск: Изд-во ТПУ. – 2023. – С. 378-379.

8. **Власов Р.Р.** Синтез и исследование свойств композиционных пенопластов типа «Полиуретан-кМУНТ» / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов // XXIV Межд. н.-практ. конф. Студ. и мол. ученых «Химия и химическая технология в XXI веке»: тезисы докл. межд. конф. Том 2. Томск: Изд-во ТПУ. – 2023. – С. 336.

9. **Власов, Р.Р.** Синтез и исследование изменения функциональных свойств нанокomпозиционных полиуретановых пен при введении наполнителя МДЭА-МУНТ / **Р.Р. Власов,**

Д.И. Рябова, В.А. Полонский и др. // XXII Всер. мол.н.техн.конф. «Будущее технической науки»: тезисы докл. конф. Н. Новгород: Изд-во НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2023. – С. 576-577.

10. **Власов, Р.Р.** Модификация жёстких полиизоциануратных пенопластов многослойными углеродными нанотрубками и исследование их функциональных свойств / Р.Р. Власов, Д.И. Рябова, С.А. Рябов // XXVI Всер. конф. мол. ученых-химиков: тезисы докл. межд. конф. Н. Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2023. – С. 172.

11. Рябова, Д.И. Исследование свойств микроячеистых композиционных пенопластов состава «Полиуретан/ТЭОА-МУНТ» / Д.И. Рябова, **Р.Р. Власов**, С.А. Рябов // Межд. н.-практ. конф. им. Д.И. Менделеева: тезисы докл. конф. Тюмень: Изд-во ТИУ. – 2023. – С. 325-327.

12. Рябова, Д.И. Влияние малых количеств одностенных углеродных нанотрубок на функциональные свойства полиизоциануратных нанокomпозиционных пенопластов / Д.И. Рябова, **Р.Р. Власов**, С.А. Рябов // Межд. н.-практ. конф. им. Д.И. Менделеева: тезисы докл. конф. Тюмень: Изд-во ТИУ. – 2023. – С. 324-325.

13. Рябова, Д.И. Синтез и исследование функциональных свойств нанокomпозиционных полиуретановых пен, полученных при использовании карбоксилированных МУНТ / Д.И. Рябова, **Р.Р. Власов**, О.В. Краснов и др. // XXIII Межд. н.-практ. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке»: тезисы докл. межд. конф. Том 2. Томск: Изд-во ТПУ. – 2022. – С. 453-454.

14. Рябова, Д.И. Исследование влияния смешанного наноразмерного наполнителя ТЭОА МУНТ + Cloisite 30В на свойства и структуру композиционного ячеистого пенопласта на основе полиуретана / Д.И. Рябова, **Р.Р. Власов**, С.А. Рябов // VII Всер. студ. конф. с межд. участием «Химия и химическое образование XXI века»: тезисы докл. межд. конф. С.-Петербург: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена. – 2023. – С. 74-75.

15. Рябова, Д.И. Влияние небольшого количества наполнителя Cloisite 30В на ячеистую структуру и свойства жесткого пенополиуретана / Д.И. Рябова, **Р.Р. Власов** // XXXIII Росс. Мол. н. конф. с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: тезисы докл. межд. конф. Екатеринбург: Изд-во УФУ. – 2023. – С. 72.

16. Рябова, Д.И. Улучшение огнестойкости и прочностных характеристик пен при помощи малых количеств модифицированной органоглины Cloisite 25A / Д.И. Рябова, **Р.Р. Власов**, С.А. Рябов // XIX Межд. н.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения»: тезисы докл. межд. конф. Нальчик: Изд-во КБГУ. – 2023. – С. 356.