

7. Sata M., Koshiishi Y., Asahina M. // J. Polymer Sci. B. 1963. V. 1. № 5. P. 233.
8. Schulz G. V., Haug A. // Z. phys. Chem. 1962. B. 34. S. 328.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 286.
10. Твердохлебова И. И., Сугкевич О. И., Поляков Ю. П., Гусельников Л. Е., Матвеев-чев И. М., Башкирова С. А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 362.
11. Wagner H. L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 4. P. 1101.
12. Busnel J. P. // Polymer. 1982. V. 23. № 1. P. 137.
13. Barry A. J. // J. Appl. Phys. 1946. V. 17. P. 1020.
14. Королев А. Я., Андрианов К. А., Угешева Л. С., Введенская Т. Е. // Докл. АН ССР. 1953. Т. 89. № 1. С. 65.
15. Цветков В. Н., Чандер Р. К. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 4. С. 607.
16. Сказка В. С., Шалтыко М. Г. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 4. С. 572.
17. Takimoto H., Forbes C., Landenbach R. // J. Appl. Polymer Sci. 1961. V. 5. P. 153.
18. Карагашев Г. Г., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 9. С. 693.
19. Haug A., Meyerhoff G. // Makromolek. Chem. 1962. B. 53. S. 91.
20. Андрианов К. А., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Перцова Н. В., Темниковский В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1816.
21. Bianchi U., Dalpiaz M., Patrone E. // Makromolek. Chem. 1964. B. 80. S. 112.
22. Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Кургинян П. А., Какулия Ц. В., Хананашвили Л. М., Миронов Е. А., Новиков Ю. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 208.

Государственный научно-исследовательский  
институт химии и технологии  
элементоорганических соединений,  
Москва

Поступила в редакцию  
22.08.91

УДК 541.64 : 539.199

© 1992 г. А. Г. Дементьев, А. И. Демина, И. Р. Метлякова,  
Т. К. Хлысталова, Г. А. Гладковский

## СВОЙСТВА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ С ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИМИ ЯЧЕИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ

Исследованы структура и некоторые физические свойства жесткого открытопористого пенополиуретана, получаемого по двухстадийному предполимерному способу. Обнаружено образование взаимопроникающих ячеистых структур четырех уровней. Оценены параметры распределения макро- и микроячеек и объемная доля наполнения по среднему расстоянию между внешними поверхностями ячеек. Исследованы закономерности сорбции паров воды пенополиуретаном с взаимопроникающими ячеистыми структурами. Определены интервалы активности паров воды для различных ее состояний: связанного, кластеризованного, свободного. Полиуретан обладает повышенным влагоглощением, обусловленным химической природой полимера и большой величиной удельной поверхности пенопласта на его основе.

При изучении структуры и физических свойств пенополиуретанов (ППУ) основное внимание обычно уделяют влиянию всепеняющего агента на поведение пенопласта [1–5]. Модификация макроструктуры на различных уровнях с образованием взаимопроникающих ячеистых структур (ВПЯС) также может привести к значительному изменению их макроскопических свойств [6–12]. Поэтому получение и изучение свойств пенопластов с ВПЯС является актуальной задачей. Настоящая работа по-

священа исследованию ячеистой структуры и некоторых физических свойств ППУ такого типа.

Объектами изучения служили образцы жесткого пенополиуретана, пра- вильнее пенополиуретанмочевины, полученные взаимодействием полизо- цианата (ПИЦ, марка «Б» по ТУ 113-03-375-75), модифицированного гидрофильтром предполимером с десятикратным избытком воды (по отно- шению к стехиометрии реакции изоцианатных групп с водой) в присут- ствии аминного катализатора (диметилэтаноламин) и кремнийорганиче- ского пенорегулятора (КЭП-2). В качестве модификатора полизоцианата использовали предполимер, полученный взаимодействием сополимера оки- сей пропилена и этилена (гидроксильное число 75 мг KOH/g, содержание оксиэтильных групп 50%) с толуилендиизоцианатом Т-80. Содержание групп NCO в предполимере 4%. Количество модификатора ~100% от массы полизоцианата. Соотношение модифицированный полизоцианат : вода при получении пенопласта 1,0:0,2 по массе. Процесс получения ППУ протекает в две стадии: сначала реагирует преимущественно гид- рофильтрный предполимер с водой с образованием полужесткого пеноплас- та, затем температура смеси резко растет за счет реакции полизоцианата с водой, значительная часть воды испаряется и образуется жесткий откры- топористый пенопласт. Химия и технология получения таких ППУ опи- саны в работах [13, 14]. Материал получали методом свободного вспени- вания в виде блоков размером ≈200×200×150 мм, из которых вырезали стандартные образцы для определения физико-механических характеристи- ков по общепринятым методикам [2].

Для сопоставления использовали образцы обычного жесткого пенопо- лиуретана ППУ-3, получаемого на основе полиэфира П-3 и толуиленди- изоцианата [9]. Использованный полиэфир П-3 представляет собой оли- гомерный сложный полиэфир, полученный поликонденсацией 1 моля ади- иновой и 0,425 моля себациновой кислот с избытком глицерина (2,14 моля). В качестве изоцианатного компонента использовали толу- илендиизоцианат марки Т-65.

Ячеистую структуру ППУ исследовали с помощью растрового элект-ронного микроскопа РЭМ-100У при степени увеличения в 20–4000 раз. Обработку результатов по определению доли заполнения порового прост-ранства ячейками определяли по методике [15]. В качестве усредненной характеристики структуры распределения ячеек выбрали параметр  $\zeta$ , ха-рактеризующий среднее расстояние между внешними поверхностями яче-ек одного и того же уровня и непосредственно связанный с объемной долей заполнения [15]

$$\zeta = \frac{\mathcal{L}_m - \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{k_j} l_{ij}}{\sum_{j=1}^m k_j},$$

где  $\mathcal{L}_m$  – общая длина линии обследования, постоянная для каждой ми-крофотографии;  $m$  – число линий обследования на микрофотографии;  $l_{ij}$  – длина линии обследования внутри  $i$ -й ячейки на  $j$ -й линии;  $k_j$  – число пересечений ячеек на  $j$ -й линии обследования.

Степень замкнутости ячеек ППУ измеряли волюметрическим мето-дом [2]. Объемное содержание открытых пор исследуемого ППУ соста-вило  $84 \pm 7\%$ .

Дилатометрические испытания проводили на установке термического анализа TA-3000 («Mettler») на образцах размером 10×10×10 мм при скорости подъема температуры 5 град/мин и напряжении сжатия 0,005 Н/

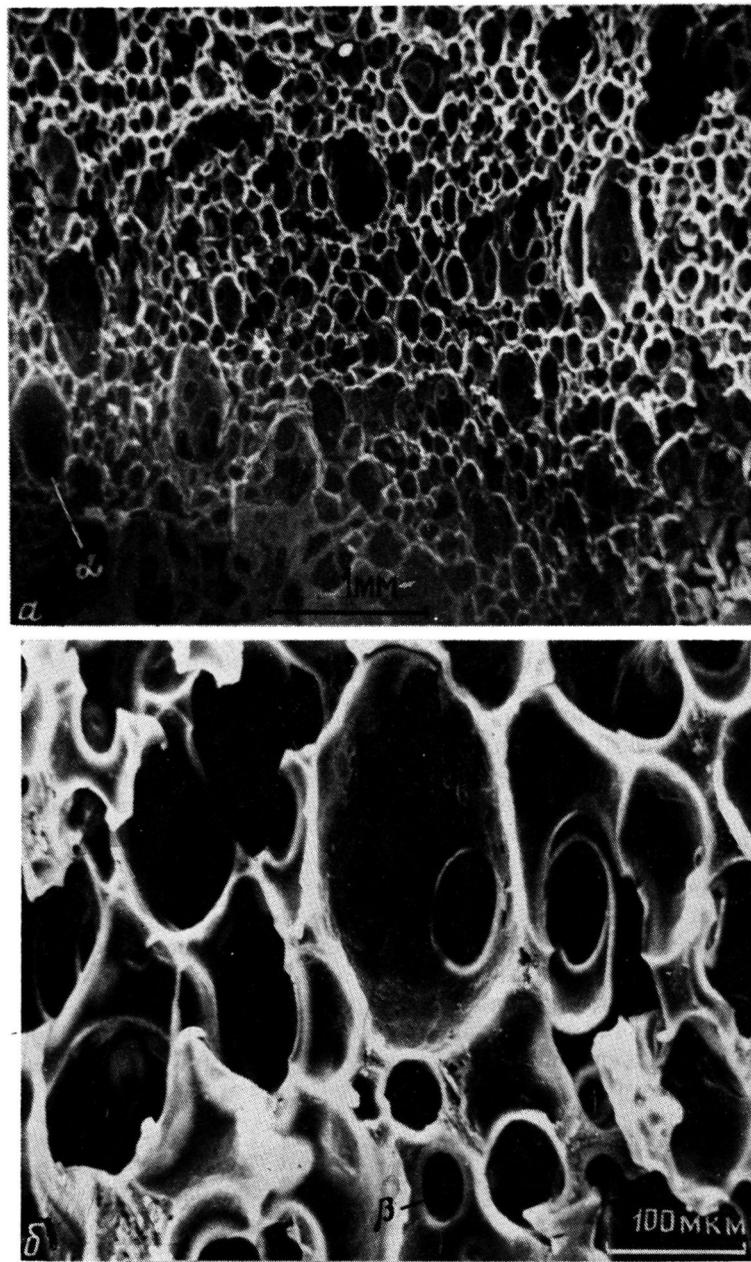


Рис. 1а, б

/см<sup>2</sup>. Ошибка в определении температуры стеклования  $T_c$  не превышала 2° при доверительной вероятности 0,95.

Диффузию и сорбцию паров воды в ППУ исследовали с помощью вакуумной сорбционной установки по методике [16–18]. Механические свойства определяли на универсальной разрывной машине «Instron».

В настоящее время установлено существование в ППУ мономодальной либо бимодальной ячеистой структуры [2, 6, 11]. Нами впервые обнаружено в структуре ППУ образование ВПЯС нескольких уровней. Структурные исследования позволили отметить одновременное образование в ППУ на основе изоцианатного предполимера (ППУ-ИП) основной макро-

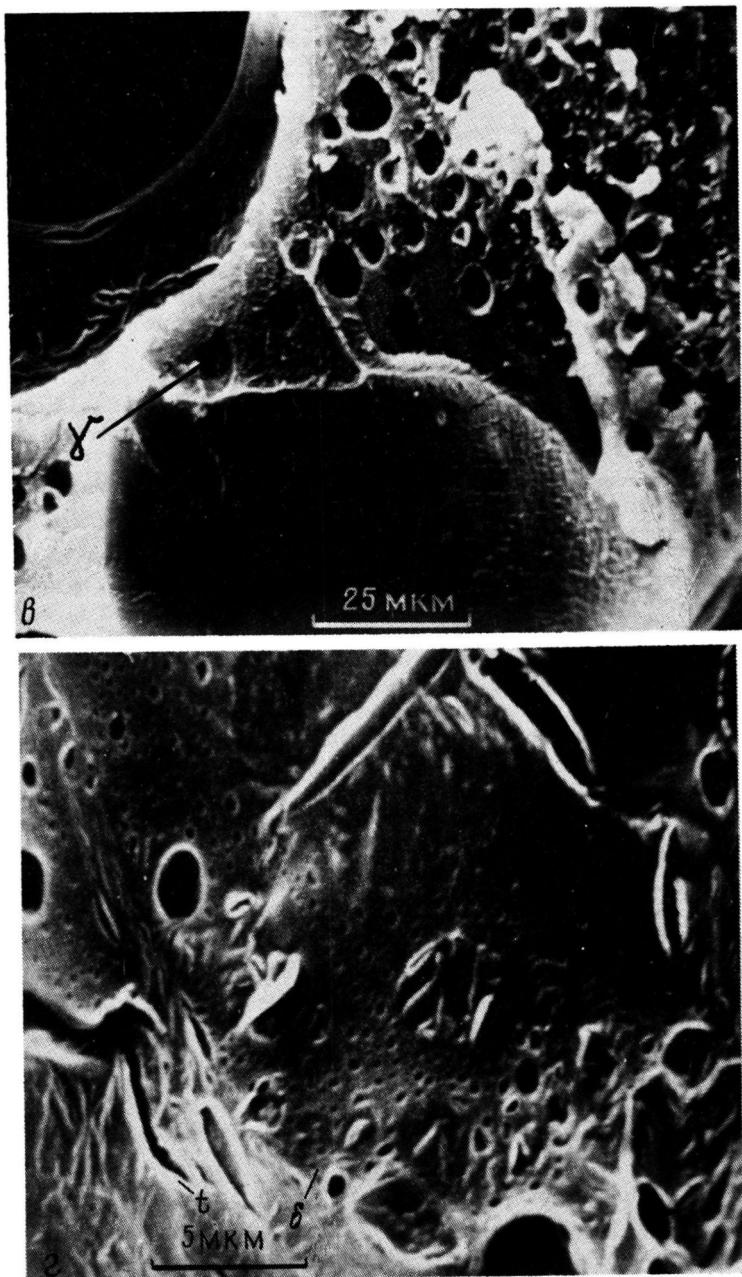


Рис. 1. Микрофотографии поверхности среза одного и того же образца ППУ-ИП при различной степени увеличения. Пояснения в тексте

ячеистой структуры  $\beta$ , надъячеистой структуры  $\alpha$  и микроячеистых структур ( $\gamma$  и  $\delta$ -микроячейки). В качестве примера на рис. 1 представлены фотографии одного и того же образца при различной степени увеличения. Результаты статистической обработки данных определения параметров макро- и микроструктуры для не менее 50 ячеек каждого уровня сведены в табл. 1. В табл. 1 коэффициент формы ячеек обозначает отношение длины (большого диаметра) ячеек к их ширине. Из рис. 1, а и табл. 1 видно, что ППУ-ИП имеет довольно сильно выраженную  $\alpha$ -структурную со средним

**Таблица 1**  
**Параметры ячеистой структуры ППУ-ИП**

Тип ячеистой структуры	Диаметр ячеек, мкм	Коэффициент формы ячеек	Расстояние между внешними стенками ячеек, мкм
$\alpha$ -	$869 \pm 140$	$1,91 \pm 0,29$	$1910 \pm 108$
$\beta$ -	$83 \pm 33$	$1,45 \pm 0,27$	$171 \pm 92$
$\gamma$ -	$4,53 \pm 1,53$	$1,51 \pm 0,43$	$8,5 \pm 2,1$
$\delta$ -	$0,91 \pm 0,25$	$1,39 \pm 0,32$	$1,34 \pm 0,64$

**Таблица 2**  
**Физико-механические характеристики ППУ**

Пенополиуретан	Какущаяся плотность, кг/см <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа
ППУ-ИП	61	$0,280 \pm 0,036$
	170	$1,15 \pm 0,11$
ППУ-З	62	$0,420 \pm 0,025$
	172	$2,15 \pm 0,13$

диаметром ячеек 869 мкм и ориентацией ячеек в направлении вспенивания. Среднее расстояние между внешними стенками в направлении вспенивания в ~2 раза превышает большой диаметр  $\alpha$ -ячеек.

Макроячейки  $\beta$ -структуры, как видно из рис. 1, б, также имеют высокую степень заполнения и вытянуты в направлении вспенивания. При этом их диаметр в ~10 раз меньше диаметра макроячеек  $\alpha$ -структуры. Данные рис. 1, в показывают, что представленный фрагмент вырожденного тяжа  $\beta$ -структуры имеет характеристику для тяжелых пенопластов форму сечения, близкую к прямоугольной (в отличие от преимущественно треугольной формы сечения тяжей у легких пенопластов с полизэтической мономодальной структурой). При этом  $\gamma$ -структура выражена достаточно сильно. Средний диаметр  $\gamma$ -ячеек в ~20 раз меньше диаметра макроячеек  $\beta$ -структуры, а степень вытянутости ячеек у обеих структур практически одинакова. Среднее расстояние между внешними стенками  $\gamma$ -ячеек в ~2 раза превышает их средний диаметр. Приципиальным отличием  $\gamma$ -структуры является преимущественная ориентация  $\gamma$ -макроячеек в направлении локальной ориентации фрагментов  $\beta$ -структуры, а не в направлении вспенивания. Наконец, из рис. 1, г и табл. 1 следует, что образцы наряду с  $\gamma$ -структурой имеют четко выраженную  $\delta$ -структуру со средним диаметром ячеек менее 1 мкм. Степень вытянутости  $\delta$ -ячеек наиболее низкая, коэффициент их формы составляет 1,39. Степень заполнения  $\delta$ -структуры такая же высокая, как и для остальных уровней структуры. Отличительным признаком  $\delta$ -структуры является преимущественная ориентация микроячеек в направлении локальной ориентации фрагментов  $\gamma$ -структуры, а не в направлении вспенивания.

Из рис. 1 видно, что особенностью ячеистой структуры ППУ-ИП является существенная агломерированность микро- и макроячеек на всех уровнях структуры. Другой особенностью, как видно из рис. 1, г, является образование  $t$ -трещин на уровне  $\gamma$ - и  $\delta$ -структур. Указанные особенности макроструктуры могут привести к резкому снижению прочности пеноматериала, поэтому остановимся подробнее на их анализе.

Результаты определения среднего значения прочности и ошибки при доверительной вероятности 0,95 для ППУ-ИП с ВПЯС и ППУ-З с обычной макроструктурой [5] представлены в табл. 2. Видно, что у ППУ-З при

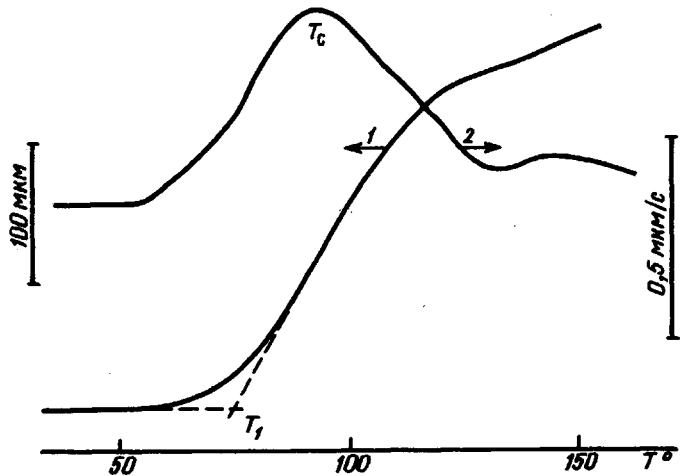


Рис. 2. Дилатометрическая кривая (1) и ее первая производная (2) пенополиуретана ППУ-ИП

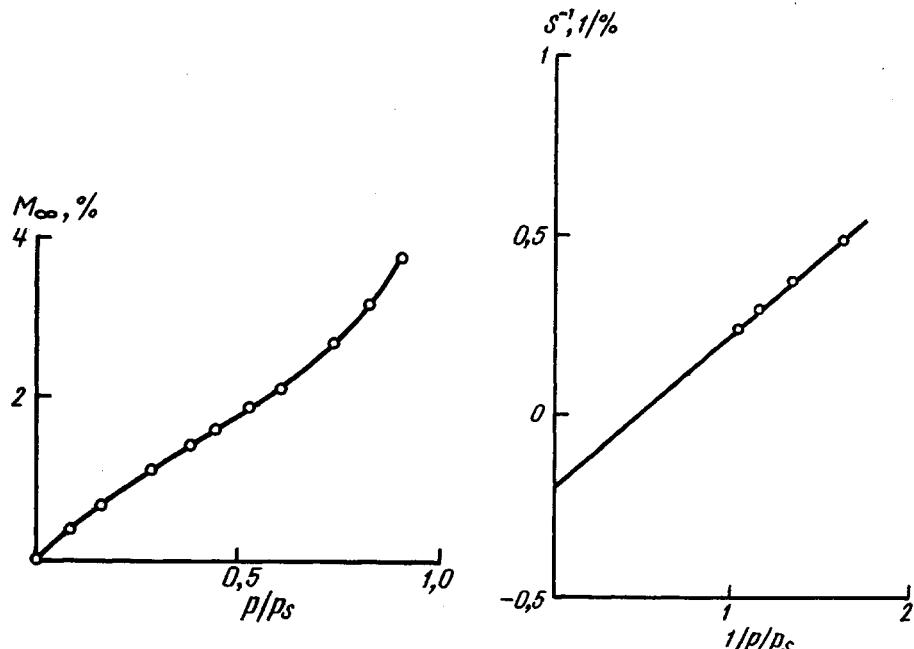


Рис. 3. Изотерма сорбции паров воды пенополиуретаном ППУ-ИП кажущейся плотности 46 кг/м<sup>3</sup> при 30°

Рис. 4. Зависимость обратной величины сорбции паров воды ППУ-ИП при 30° от обратного значения относительной влажности

снижении кажущейся плотности  $\gamma$  со 172 кг/м<sup>3</sup> до 62 кг/м<sup>3</sup> прочность при сжатии  $\sigma_{\text{сж}}$  снижается в 5 раз, в то время как у ППУ-ИП прочность снизилась лишь в 4 раза, т. е. эффект упрочнения у легкого ППУ-ИП хотя и наблюдается, однако выражен довольно слабо в сравнении с ожидаемым расчетным [7] для пенопластов с ВПЯС. Причиной этого является, очевидно, наложение дополнительных факторов разупрочнения ППУ-ИП. Действительно, наблюдаемая у ППУ-ИП агломерированность макроячеек на всех уровнях макроструктуры (рис. 1) должна приводить к снижению прочности пенопласта, так как известно [10], что области с повышенным

содержанием наполнителя являются источником хрупкого разрушения композиционных материалов. Дополнительным подтверждением этого является более высокий разброс экспериментальных данных по изменению  $\sigma_{\text{ск}}$  у ППУ-ИП в сравнении с ППУ-З (табл. 2).

Другой причиной снижения прочности ППУ-ИП низкой кажущейся плотности является образование макротрещин на стадии получения пенопласта ( $t$ -трещины на рис. 1, г). Именно, разрушение материала включает объемное разрушение структурных элементов различных масштабов от микродефектов до макротрещин [19]. Это объемное разрушение представляет собой накопление дефектов, размер которых определяется характерным размером основных структурных элементов материала с последующим укрупнением и слиянием дефектов. При этом остроугольные включения опаснее гладких в смысле хрупкого разрушения [10]. Следовательно, как образование  $t$ -трещин, так и агломерированность макроячеек является некоторой подготовительной (на стадии получения пенопласта) фазой объемного разрушения ППУ-ИП.

Можно ожидать связь физических свойств обсуждаемого ППУ с особенностями его макроячеистого строения. Поэтому остановимся подробнее на физических свойствах ППУ-ИП.

Представленная на рис. 2 дилатометрическая кривая и ее первая производная (характеризующая коэффициент линейного термического расширения) показывают, что они имеют вид, характерный для стеклообразных полимеров. ППУ-ИП имеет теплостойкость  $T_g=73^\circ$  (измерена по точке пересечения касательных в месте первого перегиба на дилатометрической кривой) и температуру стеклования  $T_c=95^\circ$  (соответствует точке перегиба на дилатометрической кривой — максимуму на кривой первой производной). Оказалось, что теплостойкость ППУ-ИП существенно ниже, чем обычных ППУ на основе простых, либо сложных полиэфиров ( $120-140^\circ$  [2]). Это вызвано влиянием химической природы матрицы, поскольку в отличие от обычных ППУ, ППУ-ИП является в значительной мере модифицированной пенополимочевиной.

В отличие от ППУ, не содержащих ВПЯС, можно было ожидать существенно иных результатов при определении диффузии и сорбции воды ППУ-ИП. На рис. 3 представлена изотерма сорбции паров воды ППУ-ИП, полученная при температуре  $30,0 \pm 0,1^\circ$ . Видно, что по классификации Роджерса представленную изотерму сорбции можно отнести к типу 2 [20]. При этом сорбция воды пенополиуретаном с ВПЯС в широком интервале изменения активности паров воды  $p/p_s=0,05 \dots 0,95$  оказалась в ~2 раза больше, чем у обычных ППУ.

Так как исследуемый ППУ-ИП имеет полярные группировки, возможна локальная сорбция молекул воды на полярных центрах, кластеризация молекул воды и их статистическое распределение по объему материала [17]. Для доказательства образования кластеров была определена зависимость сорбции воды от относительной влажности (рис. 4). Из рис. 4 видно, что зависимость сорбции паров воды от относительной влажности описывается уравнением

$$S^{-1} = K_1 \cdot P^{-1} - K_2, \quad (1)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — постоянные,  $P$  — относительная влажность,  $S$  — сорбция паров воды.

Данные рис. 4 подтверждают, что  $K_2 > 0$  в формуле (1), и это однозначно доказывает [17] образование кластеров.

Концентрацию связанный воды  $c_{\text{св}}$  определяли по методу БЭТ. Для этого изотерма сорбции ППУ-ИП была представлена в координатах уравнения БЭТ (рис. 5). Из рис. 5 видно, что уравнение БЭТ удовлетворительно описывает сорбцию на начальном участке в интервале до  $p/p_s=0,5$ .

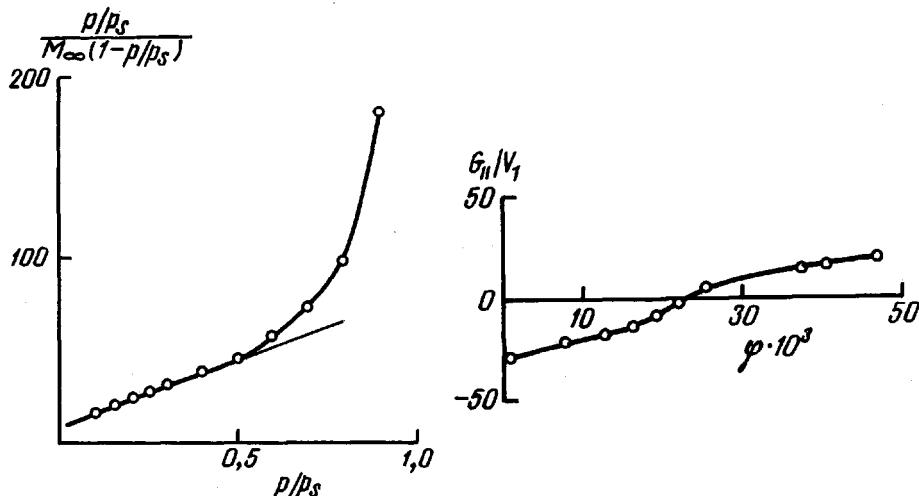


Рис. 5. Изотерма сорбции паров воды ППУ-ИП при 30° в координатах уравнения БЭТ

Рис. 6. Концентрационная зависимость функции кластерообразования для ППУ ИП от объемной доли сорбированной воды

Дальнейшие расчеты по данным рисунка показали, что значение связанной с полимером воды у ППУ-ИП составило  $c_{\text{в}} = 1,23\%$ . Это выше, чем у обычных ППУ (0,7% [1]).

Сорбция воды ППУ обусловлена прежде всего значительным содержанием полярных групп в полимере-основе [1]. Механизм проявления повышенного влагонаполнения ППУ-ИП связан с увеличением их удельной объемной поверхности. Большая внутренняя поверхность у ППУ-ИП создается за счет большого числа  $\gamma$ - и  $\delta$ -микроячеек. Действительно [9], даже у ППУ с бимодальной ячеистой структурой макроячейки выполняют роль «транспортных каналов», тогда как влага сорбируется полимерной матрицей, а при 60–98% относительной влажности водяной пар начинает конденсироваться на стенах микроячеек, соответствующих радиусу Кельвина. Химическая природа матрицы (ее гидрофобность или гидрофильность) также влияют на капиллярную конденсацию за счет изменения угла смачивания водой полимерной стенки ячейки, т. е. одним из основных механизмов проникновения влаги внутрь ППУ-ИП является процесс капиллярного всасывания и последующей конденсации.

Интенсивность агрегирования молекул сорбата была оценена из анализа экспериментальных данных на основании теории Цимма – Лундберга [17, 21]. Определяли функцию кластеризации  $G_{11}/V_1$  по формуле (2)

$$\frac{G_{11}}{V_1} = -(1 - \varphi_1) \left[ \frac{\partial (a_1/\varphi_1)}{\partial a_1} \right]_{p, T} - 1, \quad (2)$$

где  $V_1$  и  $a_1$  – соответственно парциальный молярный объем и активность воды в ПУ;  $\varphi_1$  – объемная доля воды, сорбированной ПУ;  $G_{11}/V_1$  – интеграл кластерообразования.

На рис. 6 представлена зависимость кластеризации от объемной доли сорбированной воды. Видно, что при объемной доле сорбированной воды 0,015 начинается кластеризация, которая с ростом объемной доли сорбированной воды непрерывно увеличивается. Для обычных пенополиуретанов на основе полизоцианата и смеси простых или простых и сложных полиэфиров начало кластеризации при 30° соответствует меньшей объемной доле сорбированной воды [16], т. е. сорбированная пенополиуретаном вода может находиться в связанном, кластеризованном и свободном со-

стояниях, причем образование взаимопроникающих ячеистых структур приводит как к увеличению количества сорбированной воды, так и к смещению границ ее предельных состояний.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дементьев А. Г., Хлысталова Т. К., Демина А. И., Зингер П. А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2082.
2. Дементьев А. Г., Тараканов О. Г. Структура и свойства пенопластов. М., 1983. 172 с.
3. Lund E. A. E., Richard R. G., Shankland I. R. // J. Cell. Plast. 1990. V. 26. P. 143.
4. Shuetz M. A., Glickman L. R. // J. Cell. Plast. 1984. V. 20. № 2. P. 114.
5. Cartmell M. I. // Cell. Polymers. 1989. V. 8. № 3. P. 180.
6. Дементьев А. Г., Тараканов О. Г., Селиверстов П. И. // Механика композит. материалов. 1984. № 6. С. 1018.
7. Дементьев А. Г., Тараканов О. Г. Механика композит. материалов. 1985. № 2. С. 360.
8. Тараканов О. Г., Дементьев А. Г., Демина А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 618.
9. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. М., 1978. 296 с.
10. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Ениколопов Н. С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М., 1990. 240 с.
11. Shutov F. A. // Cell. Polymers. 1982. V. 1. № 1. P. 73.
12. Hilyard N. C. Mechanics of Cellular Plastics. L. 1982. 402 р.
13. Гладковский Г. А., Метлякова И. Р., Рыженкова Е. В., Гриневич С. Ф., Лаптев С. Б. // Вспененные пластические массы. М., 1990. С. 118.
14. Grace W. R. // Eur. Plast. News. 1983. V. 10. № 5. P. 22.
15. Товмасян Ю. М., Тополкаров В. А., Кнуниянц Н. Н., Ошмян В. Г., Берлин А. А., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 3. С. 649.
16. Дементьев А. Г., Хлысталова Т. К., Михеева И. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2084.
17. Чалых А. Е., Донцов А. А., Петрова Т. Ф., Лапшова А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1211.
18. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 304.
19. Тамуж В. П., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига, 1978. 294 с.
20. Роуланд С. Вода в полимерах. М., 1984. 556 с.
21. Zimm B. H., Lundberg I. L. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 4. P. 425.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол  
Научно-производственного объединения  
«Полимерсинтез», Владимир

Поступила в редакцию  
27.08.91