

Научная статья

УДК 678.012:543.544.15:620.187.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-47-64

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РАЗРУШЕНИЯ
ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА
ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ
В СРЕДЕ АВИАЦИОННОГО КЕРОСИНА ТС-1
МЕТОДАМИ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ,
МИКРОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

С.А. Пономаренко¹, Е.В. Куршев¹, С.Л. Лонский¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлены результаты анализа образцов термопластичного полиуретана в среде авиационного керосина ТС-1 в различных условиях. Результаты анализа образцов методом гель-проникающей хроматографии позволяют предположить присутствие в образце компонентов с непрореагировавшими функциональными группами, позволяющими нивелировать воздействие разрушающих факторов в мягких условиях. Исследование комплексного влияния более жестких факторов с привлечением дополнительных методов анализа позволило более подробно оценить механизм разрушения материала и различные характеристики зон его разложения.

Ключевые слова: термопластичный полиуретан, молекулярная масса, микроструктурные исследования, микрофазовая структура, авиационный керосин, разрушающие факторы, длительное воздействие

Для цитирования: Пономаренко С.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Исследование механизмов разрушения термопластичного полиуретана при длительном хранении в среде авиационного керосина ТС-1 методами гель-проникающей хроматографии, микроструктурного анализа и ИК-спектроскопии // Труды ВИАМ. 2025. № 2 (144). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-47-64.

Scientific article

**INVESTIGATION OF DEGRADATION MECHANISMS
OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE BY STORAGE
AT LONG TIMES IN AVIATION KEROSENE TS-1
BY GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY, OPTIC AND SCANNING
ELECTRON MICROSCOPY, AND FTIR SPECTROSCOPY**

S.A. Ponomarenko¹, E.V. Kurshev¹, S.L. Lonskii¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article presents the results of the analysis of thermoplastic polyurethane samples in aviation kerosene TS-1 under various conditions. The results of the analysis of samples by gel permeation chromatography suggest the presence in the sample of components with unreacted functional groups that allow to reduce the impact of degradation factors under mild conditions. The study of the complex influence of more active factors using additional methods of analysis allowed us to better estimate the mechanism of material degradation and various characteristics of its decomposition zone.

Keywords: *thermoplastic polyurethane, molecular weight, microstructural studies, microphase structure, aviation kerosene, degradation factors, long-time storage*

For citation: Ponomarenko S.A., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Investigation of degradation mechanisms of thermoplastic polyurethane by storage at long times in aviation kerosene TS-1 by gel permeation chromatography, optic and scanning electron microscopy, and FTIR spectroscopy. *Trudy VIAM*, 2025, no. 2 (144), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-2-47-64.

Введение

По своим конструкционным и технологическим возможностям полиуретаны относятся к одним из наиболее универсальных полимерных материалов [1, 2]. Этот класс соединений отличается высокими физико-механическими характеристиками – широким диапазоном значений показателей твердости и эластичности, высокими значениями показателей прочности, износостойкости, сопротивления раздиру, маслостойкости и кислотостойкости, а также низкой истираемостью. Рабочий температурный диапазон полиуретанов значительно зависит от их состава и обычно находится в интервале от -45 до $+80$ °C [3–5].

Возможность использования при получении полиуретанов сырьевых компонентов различной структуры, в том числе олигомеров и блок-сополимеров, а также применения сшивающих агентов позволяет в широком диапазоне регулировать многие свойства конечных полимеров и значительно расширяет возможности их применения.

Благодаря комплексу важных характеристик и возможности их направленного регулирования, на основе полиуретанов можно получить практически все технические ценные полимерные материалы – каучуки и резины, герметики и заливочные компаунды, синтетические волокна, клеи и лакокрасочные покрытия, пенопласты и многие другие, широко используемые во многих отраслях промышленности, в том числе в авиационной, что в значительной степени носит характер государственной важности [6–8].

В последнее время в связи со сложностями при приобретении/производстве материалов со специальными свойствами и специфичностью условий работы многих деталей и узлов оборудования, а также необходимостью обеспечения длительного ресурса их эксплуатации следует отметить особую актуальность возможности направленного регулирования характеристик изделий, особенно в наукоемких и технологичных отраслях промышленности. При этом из-за сложной взаимосвязи свойств материалов от их состава и условий эксплуатации при разработке новых материалов часто требуется проводить большой перечень новых прикладных и фундаментальных исследований [9–11].

Применение любых материалов в значительной мере определяется их свойствами, т. е. возможностью реализации их наиболее ценных характеристик, поэтому использование полиуретанов более предпочтительно в условиях потенциально агрессивных сред (например, в среде масел или топлива) и при воздействии высоких физико-механических нагрузок в условиях отсутствия повышенных температур. Поэтому влияние высокой температуры и химической среды как основных разрушающих факторов, особенно в условиях длительного хранения, являются одними из наиболее важных факторов для оценки эксплуатационной устойчивости полиуретанов [12, 13].

Вместе с тем в настоящее время в открытой печати приведено незначительное количество научных трудов, посвященных исследованиям влияния разрушающих факторов на химический состав и структуру полиуретанов, поэтому исследование процессов их разрушения представляется актуальной задачей, позволяющей лучше оценить и в перспективе расширить возможности их применения.

При этом на практике использование большинства материалов предполагает относительно мягкие условия и заметный период их эксплуатации, поэтому наиболее перспективным представляется исследование механизмов разрушения исследуемых образцов до непригодного состояния в мягких условиях, не доводя их при этом до состояния полного разложения – например, при проведении термообработки и длительном хранении в потенциально слабокоррозионной среде (авиационном керосине ТС-1).

Из-за высоких значений показателей упругости и эластичности полиуретанов наиболее ожидаемым изменяемым параметром является химический состав образцов, поэтому в качестве метода исследований использовали метод гель-проникающей хроматографии, позволяющий определить фундаментальные характеристики полимерной основы материала. Слабоинтенсивный характер воздействия применяющихся факторов разрушения позволяет замедлить процессы разрушения полимерной фракции образцов и образование нерастворимых фракций, а также обеспечить более полную интерпретацию полученных результатов [14–18].

Отсутствие значительной механической нагрузки, высокие заявленные барьерные характеристики материала и показатели его химической стойкости, в том числе сшитый характер его полимерной матрицы, позволяют предположить, что воздействие исследуемых факторов будет сопровождаться преимущественно постепенным разрушением его полимерной основы с сохранением структуры поверхности материала [19, 20]. Вместе с тем с целью возможного практического применения представляется полезным также исследование комплексного влияния нескольких разрушающих эксплуатационных факторов в более жестких условиях для достижения более заметного разрушения материала и его последующего изучения различными методами для получения более точной оценки эксплуатационной устойчивости материала и наиболее полной картины происходящих процессов его разрушения [21].

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния термической обработки термопластичного полиуретана на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, сложного эфира и 1,4-бутандиола при его хранении в керосине ТС-1 в мягких условиях, а также комплексного воздействия факторов термической обработки и присутствия металла при его хранении в керосине ТС-1 с целью возможного доведения материала до непригодного состояния и его характеризации (оценки молекулярно-массовых характеристик, структуры поверхности и функционально-группового состава, типичных для зон разрушения материала) методами гель-проникающей хроматографии, оптической и сканирующей электронной микроскопии и инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных проблем 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» и 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [6].

Материалы и методы

Материалы и условия эксперимента

В качестве исследуемого материала выбран термопластичный полиуретан (далее – образец ТПУ), полученный на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, сложного эфира (на основе адипиновой кислоты и 1,4-бутандиола) и 1,4-бутандиола в качестве удлинителя цепи, характеризующийся сшитой полимерной матрицей с рабочей температурой, не превышающей 80 °С [22–24].

Выбор материала обусловлен широким температурным интервалом его эксплуатации и высокими физико-механическими характеристиками, а также возможностью регулирования структуры, свойств и переработки разными методами – литьем под

давлением, экструзией или методом 3D-печати. Присутствие в составе ТПУ сложноэфирных функциональных групп способствует его повышенным прочностным характеристикам и износостойкости, по сравнению с материалами ТПУ на основе простых эфиров. При этом показатели эластичности и стойкости к гидролизу несколько уменьшаются [25, 26].

Из-за высокой универсальности и технологичной сложности получения материала области его применения во многом ограничены наукоемкими и технологичными отраслями – материал предназначен для изготовления комплектующих изделий в машиностроении, а также материалов общего применения – манжет, втулок, прокладок, а также листов и шлангов, в том числе для работы в топливных средах. Эксплуатация материала предполагается в условиях отсутствия воздействия низких или высоких температур, а также высокой влажности и агрессивных сред [26–29].

В качестве слабоинтенсивных факторов разрушения полиуретанов исследовали влияние термообработки и длительного хранения в среде авиационного керосина ТС-1. Выбор керосина ТС-1 в качестве иммерсионной среды, с одной стороны, обусловлен его частым использованием в авиационной промышленности в качестве топлива и потенциальным использованием термопластичных полиуретанов в качестве материалов для изготовления и заполнения пластиковых баков для топлива при развертывании полевых аэродромов, а с другой – его низкой коррозионной активностью, в частности, регламентируемой требованиями ГОСТ 10227–2013 по показателям «изменение цвета медной пластинки после выдерживания в среде керосина» и «содержание кислот в мг на 100 г образца» [7, 30].

Коррозионная активность керосина ТС-1 предположительно обусловлена присутствием входящих в его состав различных присадок [31] и примесей, действие которых может значительно усиливаться за счет высокого содержания ароматических (до 25 %) и нафтеновых (до 50 %) углеводородов, также входящих в состав керосина и приводящих к заметному набуханию полиуретанов и ухудшению их физико-механических характеристик [32, 33].

Для оценки влияния температуры на молекулярно-массовые характеристики полимерной фракции образца проводили его термообработку при 100 °С в течение 15 ч в среде авиационного керосина ТС-1. Выбор более жестких условий (влияние температуры и топлива), по сравнению с максимально допустимыми для длительной эксплуатации материала ($T_{\max} = 80$ °С), обусловлен необходимостью достижения заметных изменений его молекулярно-массовых характеристик для подтверждения деградации материала и последующей оценки его устойчивости к влиянию вышеуказанных факторов.

После охлаждения пробы часть образца отбирали и проводили его длительную сушку на воздухе в течение двух недель при комнатной температуре с последующими растворением в диоксане и проведением анализа.

Оставшуюся часть образца оставляли в керосине ТС-1 на длительное хранение в течение ~1 мес. для оценки его топливостойкости. Проведение термообработки образца до его длительного хранения в керосине ТС-1 обусловлено попытками увеличения проницаемости образца для интенсификации процессов деградации его полимерной матрицы и получения более значимых результатов. После завершения обработки керосином ТС-1 проводили сушку образца на воздухе в течение 5 мин при комнатной температуре (для удаления легколетучих компонентов керосина ТС-1) с последующими растворением в диоксане и проведением анализа.

Для дополнительной оценки влияния фактора длительного хранения также хранили образец исходного ТПУ в виде раствора в диоксане, с последующим проведением его анализа.

Для достижения более заметного разложения образца, потенциально сопровождающегося заметным изменением структуры его поверхности, также дополнительно проводили оценку комплексного влияния разрушающих факторов в более жестких условиях с использованием методов, чувствительных к изменению структуры и состава полимерной матрицы образцов. Для этого проводили длительную термообработку исследуемого образца ТПУ при 100 °С в течение 1 недели в герметичном термосе с внутренней поверхностью из нержавеющей стали, заполненном керосином ТС-1. Полученные образцы исследовали методами гель-проникающей хроматографии, оптической и сканирующей электронной микроскопии, а также ИК-спектроскопии [34–37].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Методы исследований

Выбор метода гель-проникающей хроматографии для проведения анализа образцов ТПУ для исследования влияния вышеуказанных факторов обусловлен растворимостью полимера или его основной полимерной фракции в некоторых типичных органических растворителях – например, простых эфирах (тетрагидрофуран, диоксан), его высокой молекулярной массой и фундаментальным характером молекулярно-массовых характеристик, рассчитываемых с помощью этого метода [14–18]. Одним из ключевых преимуществ при анализе полиуретанов методом гель-проникающей хроматографии также является их относительная «чистота», т. е. для их получения, переработки и регулирования свойств конечных продуктов обычно не используют большое количество специальных добавок.

Это позволяет получить достаточно «чистую» хроматограмму в области выхода низкомолекулярных соединений, что можно использовать для более точного определения молекулярно-массовых характеристик анализируемых образцов и лучшей интерпретации полученных данных.

Анализ проводили с использованием системы последовательно соединенных хроматографических колонок для гель-проникающей хроматографии с диапазоном определяемых молекулярных масс 100–600000 Да. В качестве подвижной фазы использовали диоксан. Анализ образцов проводили после их растворения (экстрагирования) в диоксане при температуре 60 °С в течение 1 ч при периодическом взбалтывании. Перед проведением анализа образцы фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. Для регистрации хроматограмм использовали рефрактометрическое детектирование (также для подтверждения и уточнения выводов использовали ультрафиолетовое детектирование), калибровку хроматографической системы проводили с использованием полистирольных стандартов молекулярной массы. Для повышения точности получаемых результатов анализ образцов методом гель-проникающей хроматографии проводили с использованием добавок антрацена в растворе образцов в качестве внутреннего стандарта. Разметку пиков высокомолекулярной фракции на хроматограммах осуществляли путем опускания перпендикуляра на базовую линию в положениях, одинаково удаленных от положений их (пиков) максимумов (для дополнительного повышения точности расчетных данных).

Для проведения микроструктурных исследований образцы полиуретана приклеивали к специальным держателям для сканирующего электронного микроскопа с помощью токопроводящего клея на основе углерода. Поверхности образцов подвергали ионно-плазменному травлению в вакуумной установке, что позволило выявить тонкую структуру материала. Для снятия электрических зарядов и исключения возможных термических повреждений от воздействия пучка электронов, а также для увеличения вторичной электронной эмиссии при исследовании образцов полиуретана в сканирующем электронном микроскопе их поверхности металлизировали в установке вакуумной металлизации.

Микроструктурные исследования поверхностей образцов полиуретана проводили с помощью оптического микроскопа в режиме светлого поля при увеличениях $\times(100-200)$ и сканирующего электронного микроскопа в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 400$ до $\times 20000$.

Результаты исследований микроструктуры базируются на предложенной ранее гипотезе строения полимеров, согласно которой они образованы изотропной легко деформируемой дисперсионной средой, «наполненной» частицами микродисперсной фазы. Необходимо отметить, что микроструктура многих полимеров, образуемая на стадиях синтеза и переработки, в результате молекулярно-массового расслоения образует непрерывную молекулярно-дисперсную среду, в которой распределены коллоидные частицы дисперсной фазы размерами 100–300 нм и более. Дисперсные частицы и их агрегаты микрофазовой структуры сравнительно легко деформируются под действием механических напряжений и повышенной температуры [19, 36, 38–40].

Исследование функционально-группового состава образцов проведено на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием при помощи приставки нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне электромагнитного излучения от 4000 до 450 см^{-1} по ГОСТ Р 57941–2017 [41].

Результаты и обсуждение

Оценка влияния термообработки и длительного хранения образцов

Молекулярно-массовое распределение (экстрактов) образцов до и после воздействия термообработки и длительного хранения в диоксане и керосине ТС-1, рассчитанное на основе полученных хроматограмм, приведено на рис. 1.

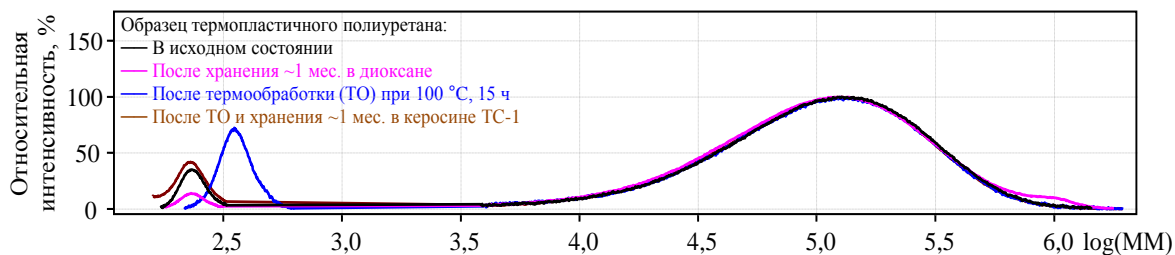


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение для образцов термопластичного полиуретана до и после длительного хранения при различных условиях, нормированное по общей высоте пика полимерной фракции, при использовании рефрактометрического детектирования (ММ – молекулярная масса, Да)

Как можно увидеть, на хроматограммах всех образцов присутствуют пики высокомолекулярных и низкомолекулярных компонентов, при этом профиль и молекулярно-массовое распределение для высокомолекулярных фракций различных образцов практически не отличаются, в то время как основные отличия наблюдаются в низкомолекулярной области. Так, на хроматограммах образца в исходном состоянии, а также образцов после длительного хранения в диоксане и керосине ТС-1 можно заметить присутствие пика низкомолекулярного соединения с молекулярной массой, соответствующей максимуму хроматографического пика – $M_p \approx 230$ Да (далее – соединение 1). Достаточно высокая интенсивность этого пика ($\sim 9,5$ % от площади пика основной полимерной матрицы исходного образца) и его положение на хроматограммах образцов позволяют предположить, что он относится к одному из основных исходных компонентов для получения образца ТПУ – в частности, 1,4-бутандиолу. При этом более высокую расчетную молекулярную массу (по полистиролу) можно объяснить повышенной полярностью 1,4-бутандиола и наличием гидроксильных групп, приводящих к уменьшению времени удерживания пика этого соединения.

Необходимо отметить, что область выхода пиков низкомолекулярных соединений (ориентировочно с $M_p \leq 1000$ Да) считается проблемной для расчета молекулярно-массовых характеристик образцов, преимущественно из-за возможного изменения чувствительности сигнала детектора в области низких значений молекулярных масс, выхода в ней компонентов подвижной фазы и повышенной чувствительности рассчитываемых молекулярно-массовых характеристик к сигналам в этой области [42].

Уменьшение интенсивности пика этого соединения на хроматограмме образца после хранения в диоксане в течение ~ 1 мес. (по сравнению с данными для исходного образца), по-видимому, можно объяснить присутствием в исходном образце непрореагировавших изоцианатных групп (находившихся в кинетически затрудненном для взаимодействия положении) и их постепенным взаимодействием с 1,4-бутандиолом по мере хранения образца. Сопоставимые значения интенсивностей пика соединения 1 для образца после длительного хранения в керосине ТС-1 (по сравнению с исходным образцом) предположительно также обусловлены плохой совместимостью 1,4-бутандиола с керосином ТС-1, слабым набуханием образца и предполагаемым нахождением реакционноспособных групп в кинетически затрудненном положении.

Отметим, что на хроматограмме образца после термообработки в керосине ТС-1 при 100°C в течение 15 ч, напротив, присутствия этого пика не наблюдалось, при этом в низкомолекулярной области можно отметить наличие пика другого хроматографического соединения с $M_p \approx 350$ Да (далее – соединение 2). Отсутствие пика соединения 1, с учетом предполагаемой незначительной проницаемости образца ТПУ компонентами керосина ТС-1, в сочетании с присутствием пика этого компонента в исходном образце и образце после длительного хранения в керосине ТС-1 позволяет предположить взаимодействие соединения 1 с полимерной матрицей образца при его термообработке с образованием соединения 2. С учетом химического состава образца ТПУ и времени удерживания пика соединения 2 на хроматограмме представляется наиболее вероятным, что пик соединения 2 относится к циклическому диэфиру 1,4-бутандиола и адипиновой кислоты. Соответственно, если рассматривать соединения 1 и 2 как разные формы нахождения свободного 1,4-бутандиола в образце, то при последующем хранении образца ТПУ в керосине ТС-1 соединение 2 постепенно переходит в более термодинамически устойчивую форму – соединение 1, предположительно из-за напряженного состояния молекулы соединения 2.

Похожий характер профилей молекулярно-массового распределения для образцов ТПУ в области выхода высокомолекулярной фракции позволяет подтвердить незначительную интенсивность воздействия вышеуказанных факторов и предположить, что переходы между соединениями 1 и 2 происходят в ограниченном объеме образца с участием небольшого числа молекул высокомолекулярной фракции (с различной молекулярной массой) путем различных перегруппировок, без заметного разрушения полимерной матрицы образца. Это предположение можно подтвердить сопоставлением профилей хроматограмм образцов при использовании ультрафиолетового детектирования, характеризующегося более высокой чувствительностью и более низкими шумовыми сигналами по сравнению с рефрактометрическим детектированием (рис. 2).

Можно также отметить, что термообработка образца ТПУ в керосине (при 100°C в течение 15 ч) приводит к едва заметному уменьшению молекулярно-массовых характеристик его высокомолекулярной фракции (смещению пика в низкомолекулярную область). При этом наблюдается увеличение высоты пика высокомолекулярной фракции, которое предположительно обусловлено частичным взаимодействием остаточных количеств 1,4-бутандиола с непрореагировавшими изоцианатными группами (ультрафиолетовое поглощение образца преимущественно обусловлено входящими в его состав ароматическими фрагментами). Хранение образца ТПУ в диоксане сопровождается незначительным уширением пика его высокомолекулярной фракции

с частичным гидролизом и образованием более высокомолекулярной фракции, причем уменьшение общей площади пиков при рефрактометрическом (на ~10 %) и ультрафиолетовом детектировании позволяет предположить, что часть образующейся более высокомолекулярной фракции нерастворима. Хранение образца ТПУ в керосине ТС-1 после проведения термообработки также сопровождается незначительным уширением пика его высокомолекулярной фракции с частичным гидролизом и образованием более высокомолекулярной фракции, менее заметным по сравнению с хранением образца исходного ТПУ в диоксане. Меньшую интенсивность процессов при хранении образца в керосине ТС-1 можно объяснить отсутствием его растворимости и высокими барьерными характеристиками. При хранении в керосине ТС-1 наблюдаемое уменьшение общей площади пиков на хроматограмме образца (на ~15,5 %) предположительно обусловлено частичной сорбцией компонентов керосина ТС-1 и их неполным удалением при сушке образца.

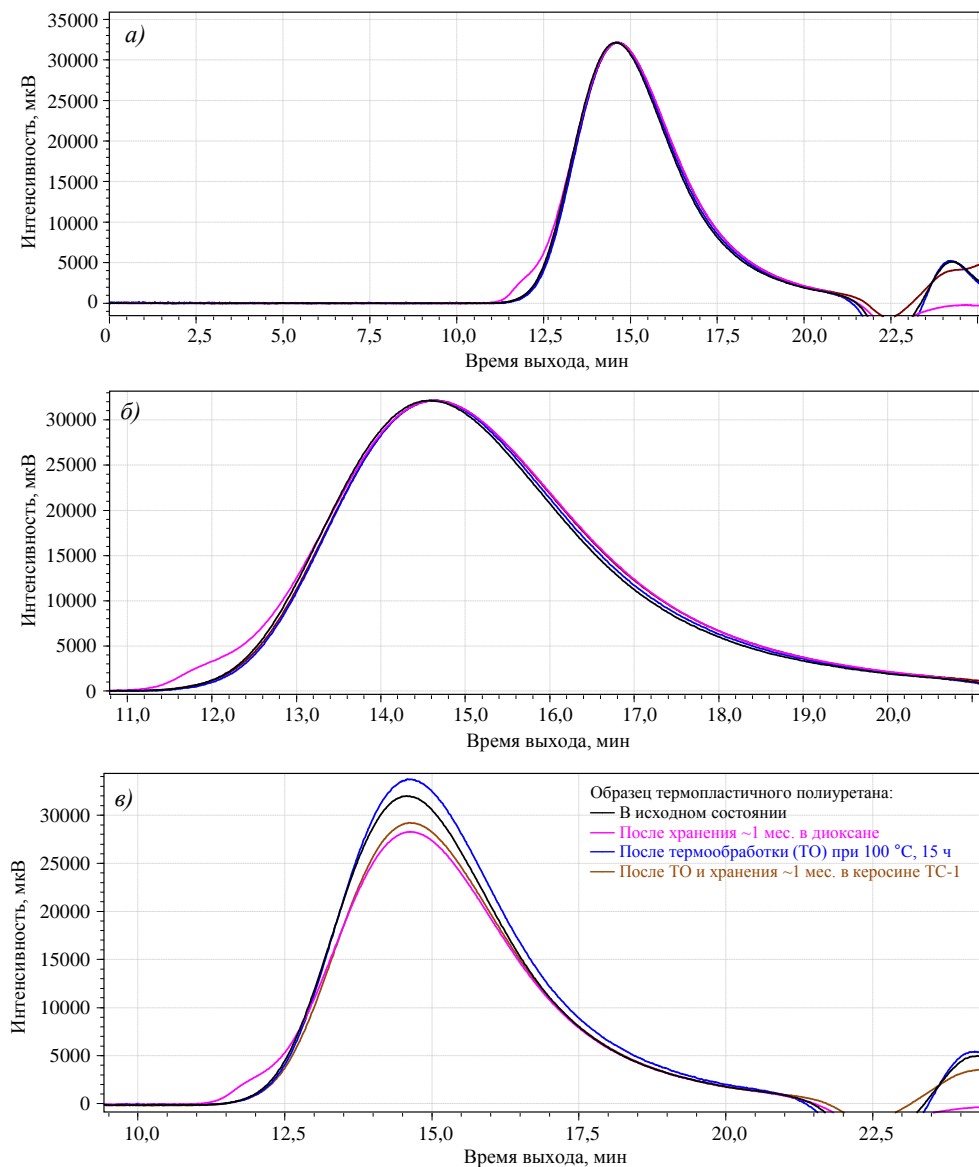


Рис. 2. Хроматограммы образцов термопластичного полиуретана до и после термообработки и хранения в диоксане и керосине ТС-1, нормированные по высоте основного пика (а, б) и общему содержанию введенного образца (на 1,03 г/л, в) при использовании ультрафиолетового детектирования при длине волны 290 нм (объем ввода пробы 5 мкл)

Таким образом, по результатам исследования образцов ТПУ до и после проведения термообработки и последующего хранения в керосине ТС-1, а также образца ТПУ после хранения в диоксане можно предположить присутствие в нем остаточных количеств 1,4-бутандиола и непрореагировавших изоцианатных групп, что объясняется высокими вязкостью и барьерными характеристиками материала. Проведение термообработки образца и его хранения сопровождается процессами взаимодействия остаточных количеств 1,4-бутандиола с непрореагировавшими изоцианатными группами и полимерной матрицей образца (например, сложноэфирными группами) с процессами частичного гидролиза, сшивки и образования низкомолекулярного продукта – циклического диэфира 1,4-бутандиола и адипиновой кислоты, устойчивого при повышенных температурах. Происходящие при этом перегруппировки, по-видимому, отличаются незначительной интенсивностью и не приводят к заметному разрушению полимерной матрицы образца в классическом понимании этого процесса.

Оценка комплексного действия разрушающих факторов

Молекулярно-массовое распределение экстрактов образцов до и после комплексного воздействия факторов, рассчитанное на основе полученных хроматограмм, показано на рис. 3.

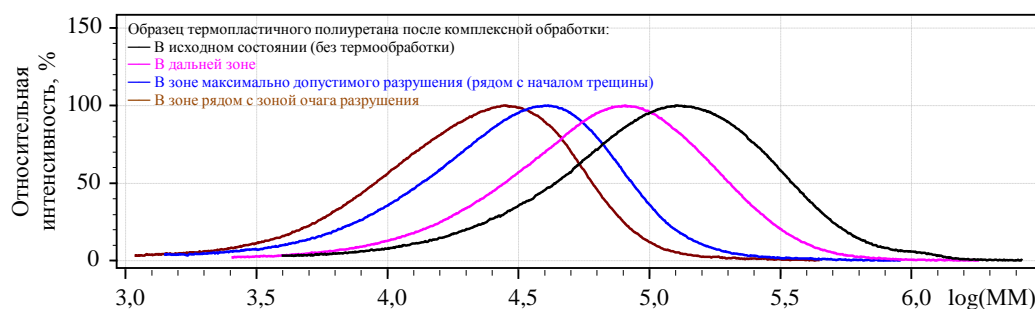


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение для образцов термопластичного полиуретана до и после разрушения в условиях влияния комплексного действия факторов, нормированное по общей высоте пика полимерной фракции, при использовании рефрактометрического детектирования (ММ – молекулярная масса, Да)

Более жесткие условия при термообработке и длительном хранении материала в керосине ТС-1 позволили добиться его более заметного разрушения, идентифицируемого как методом гель-проникающей хроматографии, так и методами микроструктурного анализа. Значительная зона коррозии позволила выделить некоторые зоны разрушения (область очага разрушения, допустимая зона разрушения (положение окончания трещин), область после экспозиции), отобрать образцы на границах зон (со стороны менее поврежденного материала), проанализировать их и сопоставить полученные результаты с характеристиками для исходного образца.

В частности, по результатам анализа образцов методом гель-проникающей хроматографии, молекулярные массы максимумов пиков для образцов, отобранных на границах зон очага повреждения, максимально допустимой области разрушения и «обычной» области материала, расположенной вдали от зоны разрушения, после проведения термообработки уменьшаются в 4,48; 3,11 и 1,57 раза соответственно (соответствующие значения M_p равны 28370; 40910 и 80910 Да), по сравнению с характеристиками для исходного материала (127040 Да). Значения среднечисловой молекулярной массы пика полимерной фракции M_n для тех же образцов изменяются практически аналогично – их уменьшение составило 4,90; 3,47 и 1,52 раза соответственно (соответствующие значения M_n равны 12540; 17690 и 40510 Да), по сравнению с характеристиками для исходного материала (61410 Да).

Как можно увидеть, полученные результаты позволяют оценить коррозионную активность условий термообработки, «повышающие» коэффициенты для очага и зоны максимально допустимой области разрушения, а также в грубом приближении оценить эксплуатационную устойчивость материала данного состава в исследуемых условиях.

Наблюдаемое уменьшение молекулярно-массовых характеристик образцов ТПУ в результате комплексного воздействия факторов предположительно обусловлено гидролизом присутствующих в образце функциональных групп. Судя по химическому составу его компонентов, основными химическими группами в составе образца ТПУ являются уретановые и сложноэфирные функциональные группы. Результаты проведенных исследований позволяют также предположить присутствие в образце остаточных изоцианатных и гидроксильных функциональных групп. Для уточнения механизма гидролиза проведены исследования образцов ТПУ до и после комплексного воздействия факторов методом ИК-спектроскопии, а также измерено значение показателя рН водной среды, контактирующей с образцами.

Показано, что комплексное воздействие исследуемых факторов приводит к уменьшению рН водной среды, контактирующей с образцами, со значения $\sim 7,45$ до $\sim 5,5$, что свидетельствует о появлении кислотных групп – предположительно за счет гидролиза сложноэфирных функциональных групп. Полученные ИК-спектры образцов (рис. 4) отличаются незначительно – для образца после комплексного воздействия факторов характерна более низкая интенсивность полос поглощения при длинах волн ~ 2928 и 1223 см^{-1} . Указанные полосы предположительно относятся к метиленовым – CH_2 – и эфирным группам $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}-$ (в составе сложноэфирных групп), что, по-видимому, подтверждает предположение о постепенном гидролизе сложноэфирных групп и частичном вымывании образующихся продуктов [43].

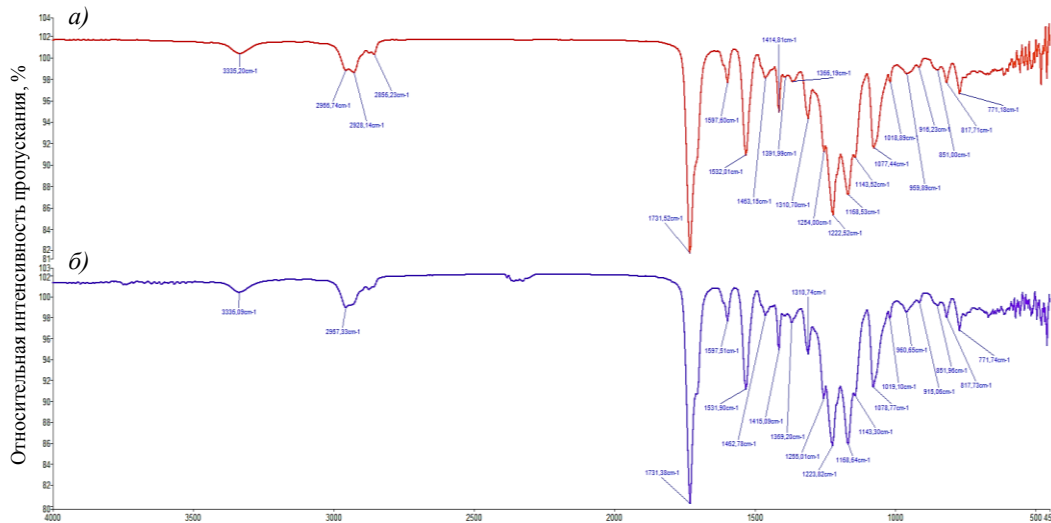


Рис. 4. Инфракрасные спектры образцов до (а) и после (б) комплексного воздействия факторов

Визуальный осмотр поверхности исходного полиуретана не выявил в материале дефектов в виде включений и изменения цвета; микроструктурные исследования также не выявили в структуре дефектов в виде трещин, включений и загрязнений (рис. 5, а; рис. 6, а, б). Материал имеет однородную двухфазную структуру с характерной после проведенной пробоподготовки структурой поверхности (рис. 6, а, б).

Вместе с тем в результате комплексного воздействия факторов необходимо отметить образование визуально заметного точечного поверхностного дефекта темного цвета размером 1,5 мм с расходящимися трещинами (рис. 5, б–г; рис. 6, в, г; рис. 7 и 8). Области вблизи и вдали от темного включения покрыты сеткой микротрещин (рис. 5, б–г; рис. 6, в, г; рис. 7). На полученных микрофотографиях темного включения установлено, что

включение имеет рыхлую структуру и состоит из мелких частиц неправильной формы (рис. 7 и 8). Следует отметить, что в зоне включения практически отсутствуют микро-трещины и обнаружены единичные микропоры (рис. 8).

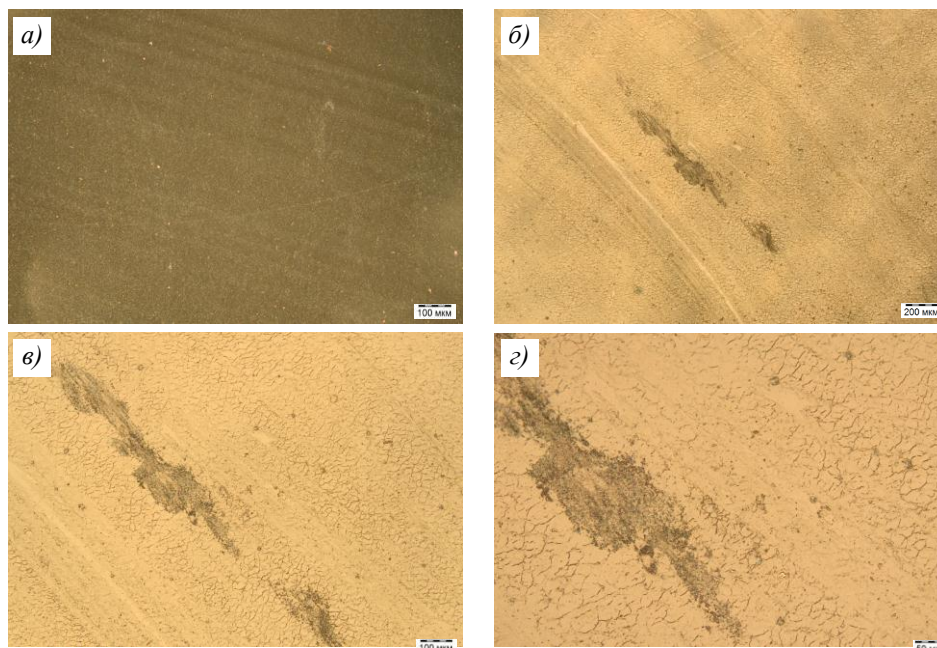


Рис. 5. Оптические фотографии (*a, в* – $\times 100$; *б* – $\times 50$; *з* – $\times 200$) поверхностей термопластичного полиуретана в исходном состоянии (*a*) и после старения – общий вид участка с темным включением (*б*), а также с темным включением и растрескиванием материала (*в, з*)

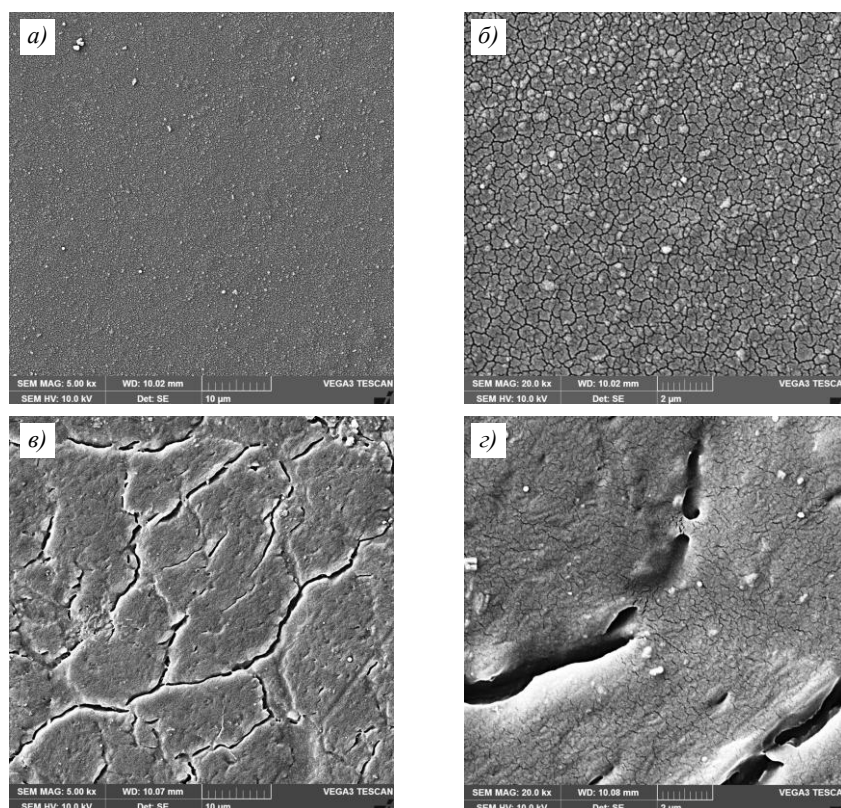


Рис. 6. Микроструктуры (*a, в* – $\times 5000$; *б, з* – $\times 10000$) поверхности термопластичного полиуретана в исходном состоянии (*a, б*) и после старения (*в, з*)

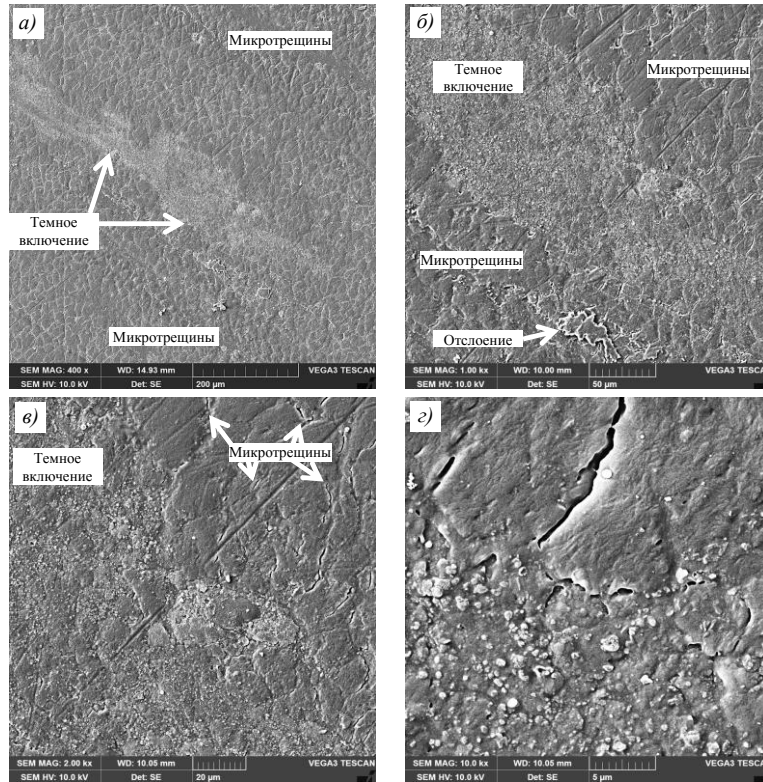


Рис. 7. Микроструктуры (*a* – $\times 400$; *b* – $\times 1000$; *c* – $\times 2000$; *d* – $\times 10000$) термопластичного полиуретана с темным включением (см. рис. 5, *b*–*d*) и сеткой микротрещин (*a*, *b*), а также граница раздела включения и микротрещин (*c*, *d*)

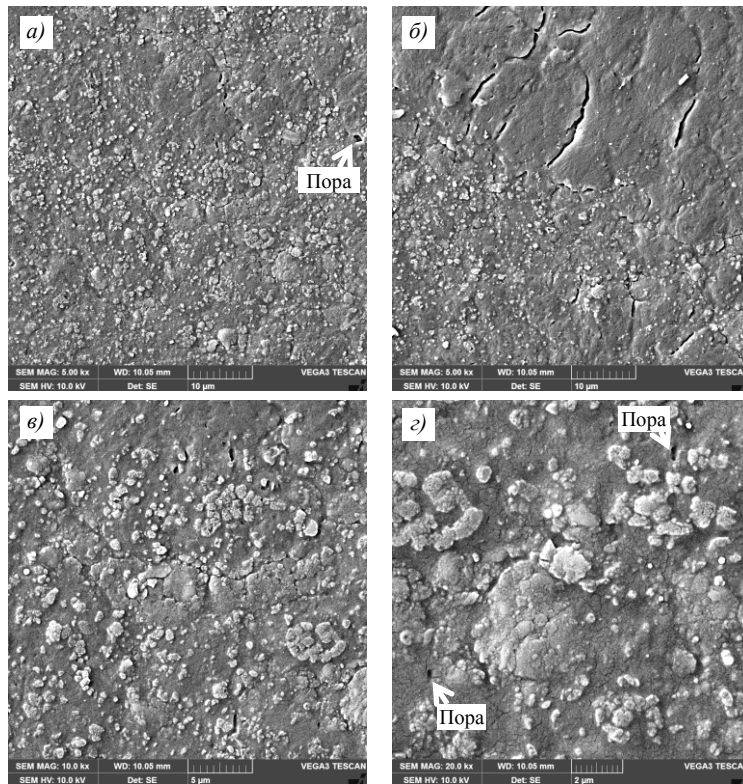


Рис. 8. Микроструктуры (*a*, *b* – $\times 5000$; *c* – $\times 10000$; *d* – $\times 20000$) термопластичного полиуретана с рыхлой структурой темного включения и микропорой (*a*), границей раздела включения и микротрещин (*b*), а также структурами темного включения (*c*) и темного включения с микропорами (*d*)

Образование дефекта предположительно связано с коррозией материала в месте контакта с металлическим дном термоса при проведении термообработки – например, за счет хорошей адгезии к металлу в процессе термообработки образец полиуретана мог приклеиться ко дну термоса. Также представляется возможным образование коррозии в одном из мест нахождения внутренних дефектов в материале в сочетании с незначительной физико-механической нагрузкой, приложенной к образцу при его удалении из термоса после проведения термообработки.

Заключения

Полученные результаты позволяют предположить присутствие в исходном образце непрореагировавших изоцианатных групп и 1,4-бутандиола, что, по-видимому, обусловлено высокими барьерными характеристиками самого материала и сшитым характером его структуры. С одной стороны, высокая реакционная способность этих функциональных групп значительно ограничена вышеуказанными причинами, а с другой – постепенно реализуется путем процессов сшивки/разрушения материала. Наблюдаемое при этом практическое постоянство молекулярно-массовых характеристик основной полимерной фракции материала до и после его хранения, по-видимому, позволяет предположить некоторый баланс между этими процессами, в целом подтверждает высокий ресурс материала ТПУ в условиях слабоинтенсивных факторов разрушения и соответствует справочной информации о высокой топливостойкости материала ТПУ.

Вместе с тем необходимо отметить значительное разрушение образца после комплексного воздействия факторов высокой температуры, длительного периода экспозиции и присутствия металлической поверхности, причем последний предположительно является одним из ключевых параметров. Значительное ускорение процессов разложения могло во многом иметь каталитическую природу (например, могло быть обусловлено возможным присутствием в образце солей переходных металлов) и быть обусловлено присутствием дефектов на внутренней металлической поверхности резервуара, используемого для проведения исследований [44].

Достаточно интенсивное разрушение материала при комплексном воздействии факторов позволило достичь его разрушения до визуально непригодного состояния, с помощью различных методов оценить характеристики зоны его максимально допустимого разложения (в частности, показатели молекулярно-массового распределения и рН водной вытяжки) и предложить механизм разрушения материала за счет постепенного гидролиза сложноэфирных групп с частичным вымыванием образующихся соединений.

Оцененные критические значения этих параметров с учетом многих влияющих факторов (температура, содержание активного реагента, добавка катализатора и т. п.) в перспективе могут быть использованы для проведения ускоренных испытаний материала и оценки срока его службы, а также для оценки в первом приближении остаточного срока службы уже использованного материала. Тем не менее для более точной оценки необходимо больше информации по влиянию основных действующих разрушающих факторов на характеристики материала, в том числе учет его возможных дефектов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ: А.Г. Загоре, Е.Ю. Головиной, Л.В. Соловьянчик и Н.Г. Павлюкович за проведенные исследования и технические консультации.

Список источников

1. Мазурин В.Л. Полиуретан как конструкционный материал XXI века // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2013. № 2 (171). С. 165–170.

2. Кузнецов Д.А. Сегментные полиуретан-имидные сополимеры, содержащие ароматические и алифатические блоки: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2022. 124 с.
3. Горбунова М.А., Анохин Д.В., Бадамшина Э.Р. Современные достижения в области получения и использования термопластичных частично кристаллических полиуретанов с эффектом памяти формы // *Высокомолекулярные соединения. Сер.: Б.* 2020. Т. 62. № 5. С. 323–347.
4. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970. 279 с.
5. Шильникова Н.В. Разработка технологий получения композиционных материалов на основе полиуретанов и натуральной пробки: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2002. 142 с.
6. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии.* 2012. № S. С. 7–17.
7. Дедов А.В., Колотилин Д.В., Рыбаков Ю.Н. Проницаемость термопластичных полиуретанов для резервуаров хранения авиационного керосина // *Пластические массы.* 2021. № 9–10. С. 45–47.
8. Жданов А.В. Анализ современных технологий изготовления ИЖС пульсирующего типа // *Биотехносфера.* 2011. № 4 (16). С. 35–37.
9. Чайкун А.М., Сергеев А.В., Правада Е.С. Эластомерно-тканевые материалы для изделий специальной техники (обзор) // *Труды ВИАМ.* 2023. № 6 (124). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37.
10. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // *Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т.* СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
11. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // *Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.* Екатеринбург, 2016. С. 25–26.
12. Нестеров С.В., Бакирова И.Н., Самуилов Я.Д. Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания, факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций // *Вестник Казанского технологического университета.* 2011. № 14. С. 10–23.
13. Галлямов А.А. Структура, свойства и применение продуктов деструкции полиуретанов ди- и полиаминами: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2016. 163 с.
14. Пономаренко С.А., Шимкин А.А. Хроматографические методы анализа: возможности применения в авиационной промышленности (обзор) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2017. № 83 (4). С. 5–13.
15. Trathnigg B. Size-exclusion chromatography of polymers // *Encyclopedia of Analytical Chemistry / ed. Meyers R.A.* Chichester: Wiley, 2000. P. 8008–8034.
16. Шимкин А.А., Пономаренко С.А., Мухаметов Р.Р. Исследование процесса отверждения дифталонитрильного связующего // *Журнал прикладной химии.* 2016. Т. 89. № 2. С. 256–264.
17. Lem K.W., Haw J.R., Curran S. et al. Effect of Hard Segment Molecular Weight on Dilute Solution Properties of Ether Based Thermoplastic Polyurethanes // *Nanoscience and Nanoengineering.* 2013. No. 1 (3). P. 123–133.
18. Nguyen T.Q., Kausch H.H. GPC Data Interpretation in Mechanochemical Polymer Degradation // *International Journal of polymer analysis and characterization.* 1997. Vol. 4 (5). P. 447–470. DOI: 10.1080/10236669808009728.
19. Новиков В.У., Козицкий Д.В., Деев И.С., Иванова В.С., Кобец Л.П. Мультифрактальный анализ структуры полиметилметакрилата, исследованной методом растровой электронной микроскопии // *Пластические массы.* 2001. № 1. С. 7–9.
20. Макущенко И.С., Козлов И.А., Смирнов Д.Н., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Влияние ингибиторов коррозии на микроструктуру и кинетику вулканизации полисульфидного герметика // *Труды ВИАМ.* 2024. № 4 (134). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132.

21. De Bruijn J.C.M., Meijer H.D.F. The design and application of a microfoil tensile test apparatus for monitoring the degree of ultraviolet degradation of polymers // Review of Scientific Instruments. 1991. No. 62. P. 1620–1623.
22. Термопластичный полиуретан // НПФ «Витур»: офиц. сайт. URL: https://www.vitur33.ru/publications/articles/articles_9.html (дата обращения: 26.08.2024).
23. Yuan Y., Lin W., Xu L., Wang W. Recent Progress in Thermoplastic Polyurethane/MXene Nanocomposites: Preparation, Flame-Retardant Properties and Applications (review) // Molecules. 2024. No. 29 (16). DOI: 10.3390/molecules29163880.
24. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 10. С. 61–71.
25. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Щур П.А. Применение фундаментальных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 2 (108). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
26. A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU) // HUNTSMAN. URL: https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/PU_Elastomers_Guide_to_TPU.pdf (дата обращения: 26.08.2024).
27. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Старостина И.В., Сапего Ю.А. Исследование путей совмещения полиуретановых термопластов с фторполимерами // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-12-25.
28. Корнев В.А., Рыбаков Ю.Н., Чириков С.И. Структура и оценка применимости термопластичных эластомеров для технических средств перекачки и хранения топлива // Проблемы современной науки и образования. 2015. № 11 (41). С. 84–88.
29. Производство изделий из полиуретана. Авиация и ракетостроение. Справочная информация // НПУ-системы: офиц. сайт. URL: <https://npu-systems.ru/proizvodstvo-poliuretana/aviation-and-rocket-science-polyurethane> (дата обращения: 26.08.2024).
30. ГОСТ 10227–2013. Топливо для реактивных двигателей. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 14 с.
31. Реактивные топлива (присадки к реактивным топливам) // ГК «Нектон Сиа»: офиц. сайт. URL: [https://necten-sea.ru/articles/reaktivnye_topliva_\(prisadki_k_reaktivnym_toplivam\)/](https://necten-sea.ru/articles/reaktivnye_topliva_(prisadki_k_reaktivnym_toplivam)/) (дата обращения: 26.08.2024).
32. Все о керосине ТС-1 // Торгово-производственная компания «ТехноХимЭкспорт»: офиц. сайт. URL: <https://him-eksport.ru/info/articles/statia-o-kerosine-TS-1/> (дата обращения: 26.08.2024).
33. Химическая устойчивость полиуретана и термопластичного полиуретана // СПТ: офиц. сайт. URL: <https://esfonta.ru/index.php/poleznaya-informatsiya/khimicheskaya-ustojchivost-poliuretanov-i-tpu> (дата обращения: 26.08.2024).
34. Каблов Е.Н., Деев И.С., Ефимов В.А., Кавун Н.С., Кобец Л.П., Никишин Е.Ф. Влияние атмосферных факторов и механических напряжений на микроструктурные особенности разрушения полимерных композиционных материалов // В сб. докл. VII науч. конференции по гидроавиации «Гидроавиасалон–2008». М., 2008. С. 279–286.
35. Каблов Е.Н., Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Исследование микроструктуры однонаправленного органопластика на основе арамидных волокон Русар-НТ и эпоксидно-полисульфонового связующего // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
36. Куршев Е.В., Лонский С.Л., Мекалина И.В. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности органического стекла в полусушливом и субтропическом климате // Труды ВИАМ. 2022. № 3 (109). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-15-26.
37. Zhang Y. A spectroscopic study of the degradation of polyurethane coil coatings: dissertation PhD. London: Queen Mary University of London, 2012. 227 p.

38. Деев И.С., Куклин Э.А. Особенности формирования микрофазовой структуры полиметил-метакрилатных органических стекол и ее изменений в условиях старения // *Материаловедение*. 2014. № 4. С. 43–50.
39. Деев И.С., Кобец Л.П. Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах // *Коллоидный журнал*. 1999. Т. 61. № 5. С. 650–660.
40. Деев И.С., Кобец Л.П. Микроструктура эпоксидных матриц // *Механика композитных материалов*. 1986. № 1. С. 3–8.
41. ГОСТ Р 57941–2017. Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ. М.: Стандартинформ. 2017. 24 с.
42. ГОСТ Р 57268.3–2016 (ИСО 16014-3:2012). Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 3. Низкотемпературный метод. М.: Стандартинформ, 2016. 18 с.
43. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М., 2012, 54 с.
44. Moroi G. Influence of ion species on the thermal degradation of polyurethane interaction products with transition metal ions // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004. Vol. 71 (2). P. 485–500.

References

1. Mazurin V.L. Polyurethane as a structural material of the 21st century. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo politekhnicheskogo universiteta*, 2013, no. 2 (171), pp. 165–170.
2. Kuznetsov D.A. *Segmented polyurethane-imide copolymers containing aromatic and aliphatic blocks*: thesis, Cand. Sc. (Chem.). St. Petersburg, 2022, 124 p.
3. Gorbunova M.A., Anokhin D.V., Badamshina E.R. Modern achievements in the field of production and use of thermoplastic partially crystalline polyurethanes with shape memory effect. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya. Ser.: B*, 2020, vol. 62, no. 5, pp. 323–347.
4. Lipatov Yu.S., Kercha Yu.Yu., Sergeeva L.M. *Structure and properties of polyurethanes*. Kiyv: Naukova Dumka, 1970, 279 p.
5. Shilnikova N.V. *Development of technologies for obtaining composite materials based on polyurethanes and natural cork*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Kazan, 2002, 142 p.
6. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
7. Dedov A.V., Kolotilin D.V., Rybakov Yu.N. Permeability of thermoplastic polyurethanes for aviation kerosene storage tanks. *Plasticheskie massy*, 2021, no. 9–10, pp. 45–47.
8. Zhdanov A.V. Analysis of modern technologies for the manufacture of pulsed-type individual housing construction. *Biotekhnosfera*, 2011, no. 4 (16), pp. 35–37.
9. Chaykun A.M., Sergeyev A.V., Pravada E.S. Elastomeric-fabric materials for products of special equipment (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37.
10. Kablov E.N. The role of fundamental research in creating new generation materials. *XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
11. Kablov E.N. The role of chemistry in creating new generation materials for complex technical systems. *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg, 2016, pp. 25–26.
12. Nesterov S.V., Bakirova I.N., Samuilov Ya.D. Thermal and thermo-oxidative degradation of polyurethanes: mechanisms, influencing factors, and basic methods for increasing thermal stability. Review based on materials from domestic and foreign publications. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2011, no. 14, pp. 10–23.
13. Gallyamov A.A. *Structure, properties and application of polyurethane degradation products by di- and polyamines*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Ekaterinburg, 2016, 163 p.

14. Ponomarenko S.A., Shimkin A.A. Chromatographic methods of analysis: application possibilities in the aviation industry (review). *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, no. 83 (4), pp. 5–13.
15. Trathnigg B. Size-exclusion chromatography of polymers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Ed. Meyers R.A. Chichester: Wiley, 2000, pp. 8008–8034.
16. Shimkin A.A., Ponomarenko S.A., Mukhametov R.R. Study of the curing process of diphthalonitrile binder. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2016, vol. 89, no. 2, pp. 256–264.
17. Lem K.W., Haw J.R., Curran S. et al. Effect of Hard Segment Molecular Weight on Dilute Solution Properties of Ether Based Thermoplastic Polyurethanes. *Nanoscience and Nanoengineering*, 2013, no. 1 (3), pp. 123–133.
18. Nguyen T.Q., Kausch H.H. GPC Data Interpretation in Mechanochemical Polymer Degradation. *International Journal of polymer analysis and characterization*, 1997, vol. 4 (5), pp. 447–470. DOI: 10.1080/10236669808009728.
19. Novikov V.U., Kozitsky D.V., Deev I.S., Ivanova V.S., Kobets L.P. Multifractal analysis of the structure of polymethyl methacrylate studied by scanning electron microscopy. *Plasticheskie massy*, 2001, no. 1, pp. 7–9.
20. Makushchenko I.S., Kozlov I.A., Smirnov D.N., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Influence of corrosion inhibitors on the microstructure and vulcanization kinetics of polysulfide sealant. *Trudy VIAM*, 2024, no. 4 (134), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-4-123-132.
21. De Bruijn J.C.M., Meijer H.D.F. The design and application of a microfoil tensile test apparatus for monitoring the degree of ultraviolet degradation of polymers. *Review of Scientific Instruments*, 1991, no. 62, pp. 1620–1623.
22. *Thermoplastic polyurethane*. Available at: https://www.vitur33.ru/publications/articles/articles_9.html (accessed: August 26, 2024).
23. Yuan Y., Lin W., Xu L., Wang W. Recent Progress in Thermoplastic Polyurethane/MXene Nanocomposites: Preparation, Flame-Retardant Properties and Applications (review). *Molecules*, 2024, no. 29 (16). DOI: 10.3390/molecules29163880.
24. Kablov E.N., Semenova L.V., Petrova G.N., Larionov S.A., Perfilova D.N. Polymer composite materials on a thermoplastic matrix. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser.: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2016, vol. 59, no. 10, pp. 61–71.
25. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A., Schur P.A. Application of functional and adaptive materials obtained by 3D printing (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
26. *A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU)*. Available at: https://huntsman-pimcore.equisolve-dev.com/Documents/PU_Elastomers_Guide_to_TPU.pdf (accessed: August 26, 2024).
27. Petrova G.N., Perfilova D.N., Starostina I.V., Sapogo Yu.A. Research of ways of combination polyurethane thermoplastics with fluoropolymers. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-12-25.
28. Kornev V.A., Rybakov Yu.N., Chirikov S.I. Structure and applicability assessment of thermoplastic elastomers for technical means of pumping and storing fuel. *Problemy sovremennoy nauki i obrazovaniya*, 2015, no. 11 (41), pp. 84–88.
29. *Production of polyurethane products. Aviation and rocket science. Reference information*. Available at: <https://npu-systems.ru/proizvodstvo-poliuretana/aviation-and-rocket-science-polyurethane> (accessed: August 26, 2024).
30. State Standard 10227–2013. *Jet fuel. Technical conditions*. Moscow: Standartinform, 2014, 14 p.
31. *Jet fuels (additives to jet fuels)*. Available at: [https://nec-ton-sea.ru/articles/reaktivnye_topлива_\(prisadki_k_reaktivnym_toplivam\)/](https://nec-ton-sea.ru/articles/reaktivnye_topлива_(prisadki_k_reaktivnym_toplivam)/) (accessed: August 26, 2024).
32. *All about kerosene TS-1*. Available at: <https://him-eksport.ru/info/articles/statia-o-kerosine-TS-1/> (accessed: August 26, 2024).

33. *Chemical resistance of polyurethane and thermoplastic polyurethane*. Available at: <https://esfonta.ru/index.php/poleznaya-informatsiya/khimicheskaya-ustojchivost-poliuretanov-i-tpu> (accessed: August 26, 2024).
34. Kablov E.N., Deev I.S., Efimov V.A., Kavun N.S., Kobets L.P., Nikishin E.F. Influence of atmospheric factors and mechanical stresses on microstructural features of destruction of polymer composite materials. *VII Scientific Conference on Hydroaviation «Gidroaviasalon-2008»*. Moscow, 2008, pp. 279–286.
35. Kablov E.N., Kulagina G.S., Zhelezina G.F., Lonskii S.L., Kurshev E.V. Microstructure research of the unidirectional organoplastic based on Rusar-NT aramid fibers and epoxy-polysulfone binder. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
36. Kurshev E.V., Lonskii S.L., Mekalina I.V. Influence of long climatic aging on microstructure of surface of organic glass in semi-arid and subtropical climate. *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (109), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-15-26.
37. Zhang Y. *A spectroscopic study of the degradation of polyurethane coil coatings*: dissertation PhD. London: Queen Mary University of London, 2012, 227 p.
38. Deev I.S., Kuklin E.A. Features of the formation of the microphase structure of polymethyl methacrylate organic glasses and its changes under aging conditions. *Materialovedenie*, 2014, no. 4, pp. 43–50.
39. Deev I.S., Kobets L.P. Structure formation in filled thermosetting polymers. *Kolloidnyy zhurnal*, 1999, vol. 61, no. 5, pp. 650–660.
40. Deev I.S., Kobets L.P. Microstructure of epoxy matrices. *Mechanics of composite materials*, 1986, no. 1, pp. 3–8.
41. State Standard R 57941–2017. *Polymer composites. Infrared spectroscopy. Qualitative analysis*. Moscow: Standartinform, 2017, 24 p.
42. State Standard R 57268.3–2016 (ISO 16014-3:2012). *Polymer composites. Determination of average molecular weight and molecular weight distribution of polymers by size-exclusion chromatography. Part 3. Low-temperature method*. Moscow: Standartinform, 2016, 18 p.
43. Tarasevich B.N. *IR spectra of the main classes of organic compounds*: reference materials. Moscow, 2012, 54 p.
44. Moroi G. Influence of ion species on the thermal degradation of polyurethane interaction products with transition metal ions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, vol. 71 (2), pp. 485–500.

Информация об авторах

Пономаренко Сергей Александрович, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Курсhev Евгений Васильевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лонский Станислав Леонардович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Sergey A. Ponomarenko, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny V. Kurshev, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Stanislav L. Lonskii, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 11.09.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.09.2024.
The article was submitted 11.09.2024; approved and accepted for publication after reviewing 13.09.2024.