

Вплив модифікаторів на структурно-фізичні характеристики жорстких пінополіуретанів

Influence of modifiers on the structural and physical characteristics of rigid polyurethane foam

Мікуліч О.А., д.т.н., професор, Фурс Т.В., к.т.н., доцент, Шемет В.Я., к.х.н., доцент, Войтюк І.М., аспірант (Луцький національний технічний університет, м. Луцьк)

Mikulich O.A., Doctor of Engineering, Professor, Furs T.V., PhD in Engineering, Associate Professor, Shemet V.Ya, PhD in Chemical Sciences, Associate Professor, Voitiuk I.M., PhD student (Lutsk National Technical University, Lutsk)

В роботі проведено дослідження впливу модифікаторів на структурні та фізичні властивості пінополіуретанів. Порівняння проведено для двох класів модифікаторів: в'язких та гранульованих. У якості в'язкого модифікатора використано силоксановий каучук. Як гранульований модифікатор використовувався перліт спучений. Проаналізовано мікроструктуру отриманих піноматеріалів з різним ваговим вмістом модифікуючих добавок й оцінено їх структурно-фізичні характеристики. Наявність модифікаторів дозволяє збільшити захист пінополіуретану від впливу ультрафіолету.

Experimental studies of the influence of modifiers on the structural and physical characteristics of rigid polyurethane foams were carried out in this work. The article analyzes the structure and properties of polyurethane foam material. The methods of manufacturing PPU materials are presented with an assessment of the advantages and disadvantages of each method.

Rigid polyurethane foams were manufactured by pouring into open molds. The main components for obtaining foam were polyol (component A), which included a foaming agent, and polyisocyanate (component B). We used different weight ratios of polyol and polyisocyanate for preparing experimental samples. As a viscous modifier siloxane rubber was used. As a granular modifier of two types swollen perlite of volcanic origin was used.

It is shown that the modifying additives of siloxane rubber and granular perlite enter the structure of polyurethane foam heterogeneously, forming an independent phase. The microstructure of the test samples was characterized, their morphology was described, the average density was determined, and the porosity of the modified foam material was investigated. It was established that the addition of silicone into the polyurethane system leads to a change in the morphology of the pores and the emergence of a mixed type of porosity. For some samples, it was the presence of both closed and open pores. In the case of using as a modifier expanded granular perlite, the foam's porosity does not change and all pores in obtained foam are closed.

Further studies of the properties of PPU modified with expanded perlite in the direction of practical application as a heat-insulating material were described.

Ключові слова: пінополіуретан, модифікування, мікроструктура, пористість.

Keywords: polyurethane foam, modification, microstructure, porosity.

Вступ. Пінополіуретани (ППУ) належать до класу пористих матеріалів, які завдяки оптимальним фізико-механічним характеристикам (низька теплопровідність, невелика густина, закрита пористість, водостійкість, хороші міцнісні та механічні властивості) широко використовуються в будівництві для теплоізоляції, паро-, гідро- та шумоізоляції. Ці матеріали за вказаними характеристиками вирізняються й мають певні переваги серед інших аналогів будівельних ізоляційних матеріалів [1-2].

Втім, універсальність і багатофункціональність ППУ забезпечується можливістю коригування та управління властивостями внаслідок нескладних операцій, таких як спосіб одержання, зміна складу і співвідношення компонентів.

Аналіз останніх досліджень. Поліуретани (ПУ) отримують у результаті реакції ізоціанатів з поліолами, внаслідок чого утворюються різні структурні домени, які поділяються на сегменти жорсткого та м'якого ланцюга. Ці сегменти ланцюга визначають властивості ПУ, такі як м'якість, гнучкість, твердість, жорсткість [6-7]. Поліоли у структурі ПУ утворюють сегменти м'якого ланцюга, які надають матеріалу м'якість та еластичність. Саме довгі ланцюги та низьке зшивання поліолів роблять полімер вискоеластичним, утворюючи м'які поліуретанові матеріали. Натомість ізоціанати надають поліуретанам жорсткості [6].

Власне на основі поліолів й ізоціантів з додаванням спіноувача та інших добавок отримують пінополіуретани. Змінюючи співвідношення цих двох компонентів, можна корелювати такою співзалежністю властивостей як «м'якість, еластичність – твердість, жорсткість».

У співвідношенні компонентів гнучкої піни переважає вміст поліолу над вмістом поліізоціанату, що забезпечує більшу гнучкість та м'якість матеріалу піни. І навпаки, тверді пінополіуретани мають вищий вміст поліізоціанату, що призводить до більш жорсткої та стабільної структури. Для створення комірчастої (пористої) структури в ППУ використовуються спіноувачі [6-7].

Традиційно пінополіуретани отримують такими способами, як метод лиття, метод розпилення піни та метод реакційного лиття під тиском [6]. Дані методики мають спільне технологічне походження, основане на реакції взаємодії поліолу та ізоціанату, що каталізується добавками та приводиться в дію спіноувачем.

Технологія отримання ППУ способом лиття полягає у контрольованому змішуванні компонентів, що дозволяє отримувати прогнозовані властивості піни [8-9]. Для досягнення оптимальних характеристик піни необхідний точний контроль за різними параметрами (співвідношення поліол-ізоціанат, вміст добавок, умови середовища, час затвердіння). Управління співвідношенням поліол-ізоціанат дозволяє регулювати густину, пористість і механічні властивості піни до вимог конкретного застосування. Особливістю цього методу називають адаптивність до складних форм і здатність до інтегрування добавок з метою модифікування властивостей для певних застосувань. Тому метод лиття вирізняється універсальністю для отримання ППУ і має важливе значення у сучасній інженерії матеріалів [10].

Техніка отримання пінополіуретанів способом розпилення демонструє такі переваги як ефективно змішування компонентів суміші, швидке затвердіння та точний контроль щільності піни [11]. Досягнення оптимальних характеристик піни залежить від таких контрольованих параметрів, як співвідношення ізоціанат-поліол, тип і концентрація спінювача та умови затвердіння. Варіації цих факторів призводять до відмінностей у розмірі комірок, густини (щільності) і, як наслідок, - до регулювання властивостей [12].

Дослідження структурно-фізичних властивостей ППУ, одержаних способом реакційного лиття під тиском показують, що щільність піни, розмір комірок і механічні характеристики визначаються температурою формування та тиском упорскування [13]. Метод характеризується винятковістю швидко виробляти складні вироби з точним дизайном, що робить його придатним для застосування у різних галузях промисловості, від автомобільної до електроніки [14].

Незважаючи на значні досягнення у дослідженнях технології отримання ППУ, оптимізації їх фізико-механічних параметрів, орієнтованих на певні сфери практичного застосування, дана наукова тематика нині не втрачає своєї актуальності. Зокрема, окремим напрямком досліджень, пов'язаним з оптимізацією властивостей щодо підвищення ефективності використання пінополіуретанових матеріалів, виділяють процес модифікування і вивчення властивостей модифікованих ППУ [3-5].

Метою даної роботи є дослідження впливу двох видів модифікаторів: гранульованих та в'язких, на структурно-фізичні характеристики жорстких пінополіуретанів.

Методика експериментальних досліджень. Основними компонентами для отримання піни були поліол (компонент А), у склад якого входив також спінювач, та поліізоціанат (компонент В). Полііоли містять реакційноздатні гідроксильні (ОН) групи, які реагують із ізоціанатними (NCO) групами на ізоціанаті з утворенням поліуретанів.

Введення спіновача у систему поліол-ізоціанат ініціює утворення бульбашок, що призводить до характерної комірчастої структури поліуретанового матеріалу.

Жорсткі поліуретанові піни отримували способом заливки у відкриті форми. Для цього механічним способом ретельно змішували компоненти поліолу та поліізоціанату до утворення однорідної суміші. Дослідження проводилися для різного співвідношення поліолу та поліізоціанату у суміші. Вагове співвідношення поліол – поліізоціанат 1 : 2 є оптимальним для отримання жорстких ПУ пін, що встановлено попередніми дослідженнями [15].

В отриману двокомпонентну суміш (матрицю) вводили модифікатори (компонент С) певної вагової частки. У якості модифікаторів для першої серії зразків використовували добавку в'язкого матеріалу – силосановий каучук, а для другої серії зразків – гранульовану добавку (перліт спучений вулканічної породи). Вибір модифікуючих добавок ґрунтувався на способі підвищення ефективності (оптимізації) властивостей матеріалу пінополіуретану для використання у будівництві та інших галузях промисловості із забезпеченням більшого захисту матеріалу від впливу ультрафіолету.

Силосановий каучук (силікон) – це диметилсилосанова рідина з низькою молекулярною масою, стабілізована оксидом кремнію; в'язка високоеластична речовина, термостійка в діапазоні температур від $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$; володіє вогнестійкістю, термостійкістю та хімічною стійкістю

Перліт спучений являє собою легкий, пористий за структурою, матеріал магматичної гірської породи, отриманий за певною методикою у результаті подрібнення й термічної обробки. Цей матеріал завдяки високій повітряній пористості (70...90%), низькій насипній густині, термостійкості, гігроскопічності, стійкості до вологи та гниття, підвищеній водонепроникності, довговічності використовується в якості наповнювачів та розпушувачів у багатьох галузях, зокрема, для тепло та шумоізоляції. Унікальні властивості перліт отримує саме під час термічної обробки. У процесі нагрівання перлітова порода розширюється та утворюються легкі гранули.

У дослідженнях використано гранульований перліт з розміром частинок 0,5 ... 2,5 мм та густиною 110 ... 150 кг/м³.

Утворену реакційну суміш заливали у пластикові контейнери, в яких відбувалося спінювання, формування та затвердіння пінополіуретанів. Під час спінювання відбувалося швидке збільшення об'єму реакційної суміші у 10 ... 30 разів протягом 2 ... 4 хв з виділенням тепла (екзотермічна реакція).

У такий спосіб отримували модифіковані жорсткі ППУ-композиції двох видів за природою добавок (рис. 1, рис. 2). Всі піни витримували при кімнатній температурі протягом 24 годин.



Рис. 1. Зовнішній вигляд модифікованої силіконом композиції ППУ



Рис. 2. Зовнішній вигляд серії композицій ППУ, модифікованих слученим перлітом

Дослідження виконували для двох серій зразків ППУ з різним вмістом модифікаторів, характеристика яких приведена у таблиці 1. Густина піни визначали розрахунково за формулою $\rho = m/V$. Для аналізу пористості використовували програмне забезпечення [16], розроблене на мові Swift, що дозволяє виконувати обчислення на основі фотознімків структури матеріалу.

Таблиця 1

Характеристика дослідних зразків модифікованих ППУ

Модифікування силосановим каучуком			Модифікування спученим перлітом		
Вагове співвідношення компонентів, А:В:С*	ρ , кг/м ³	p , %	Вагове співвідношення компонентів, А:В:С*	ρ , кг/м ³	p , %
2:4:0	69.9	64	10:20:0	69.8	61
2: 4:1	71.8	62	10:20:1	60.2	63
2:4:1.5	75.9	61	10:20:2	57.3	66
2:4:2	97.9	60	10:20:3	63.3	72
2:4:2.5	105.4	56	10:20:4	65.9	75
2:4:3	180.7	53	10:20:5	68.2	77
2:4:4	189.6	51			

* А – поліол, В – поліізоціанат, С – модифікуюча добавка

Результати досліджень

На основі аналізу мікроструктури дослідних зразків ППУ (рис. 3) встановлено, що силікон входить у структуру пінополіуретану гетерогенно, утворюючи самостійну фазу (включення білого кольору на мікроснімках структури, рис. 3).

Модифікування силіконом призводить до зміни пористості матеріалу ППУ. А саме, відбувається видозміна морфології пор від сферичної форми комірок (1-3, рис. 3) до довільної асиметричної з нерівномірною товщиною стінок комірок пор, що має виражений випадковий характер (4-7, рис. 3). Чим більший вміст силікону, тим більш виражена така видозміна структури матеріалу.

Водночас, введення силікону в поліуретанову систему призводить до виникнення змішаного типу пористості (наявність одночасно закритих і відкритих пор). Такий характер пористості виникає при вмісті силікону від 1 мас.ч. і більше. Зростає відсоток відкритих пор матеріалу зі збільшенням вмісту силікону від 1 до 4 мас.ч. Разом з тим пористість матеріалу зменшується від 64 % до 51%.

Загалом, введення в поліуретанову систему модифікуючої добавки силікону і збільшення її частки призводить до таких змін структурно-фізичних характеристик: зростання середньої густини матеріалу (включаючи порожнечу пор); збільшення відсотка відкритих пор; видозміни морфології пор (зростає розмір комірок, їх форма змінюється від сферичної до довільної асиметричної, потовщуються стінки комірок); дрібнопориста структура (0,01 ... 0,1 мм) змінюється в напрямку крупнопористої (0,1 ... 3мм); підвищуються твердість і крихкість та знижується пластичність матеріалу піни.

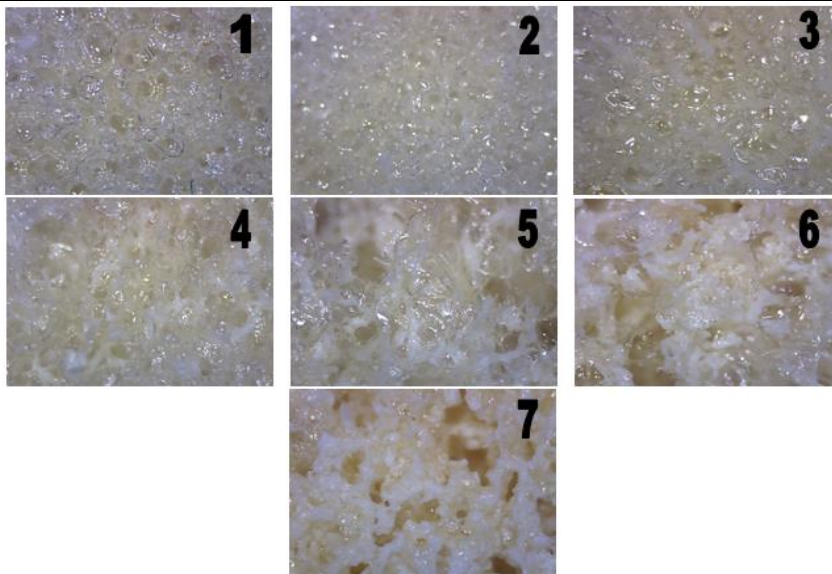


Рис. 3. Мікроструктура зразків пінополіуретанів, модифікованих силіконом ($\times 30$ разів)

Дещо по-іншому відбувається зміна структурно-фізичних характеристик внаслідок модифікування ППУ гранульованим спученим перлітом. Оскільки спучений перліт має низьку насипну густину, високу повітряну пористість (70 ... 90%) і в об'ємному співвідношенні компонентів має значну частку, яка суттєво зростає у серії зразків, то відбувається кореляція густини і пористості суміші компонентів модифікованого матеріалу. Так, до вагового співвідношення компонентів 10:20:2 (поліол : ізоціанат : перліт) середня густина (включає пори і пустоти) модифікованої ПУ піни зменшується від 69,8 до 57,3 $\text{кг}/\text{м}^3$, а з подальшим підвищенням вмісту модифікатора зростає до 68,2 (10:20:5) (табл. 1). А пористість такої піни зростає від 61% до 77% і незмінно залишається закритою (табл. 1) для даної серії зразків. Незалежно від вмісту перліту, форма пор залишається сферичною, а структура матеріалу дрібнопористою (0,1 ... 2 мм) з поодинокими порами розміром до 5 мм (рис. 4).

Втім, структура матеріалу, як і при модифікуванні силіконом, теж є гетерогенною, що відображається окремими включеннями перліту на мікрознімках рис. 4. Зауважимо, що матеріал піни повністю покриває (обволікає) поверхні гранул перліту, що вказує на адгезійну здатність даного модифікатора до пінополіуретану.

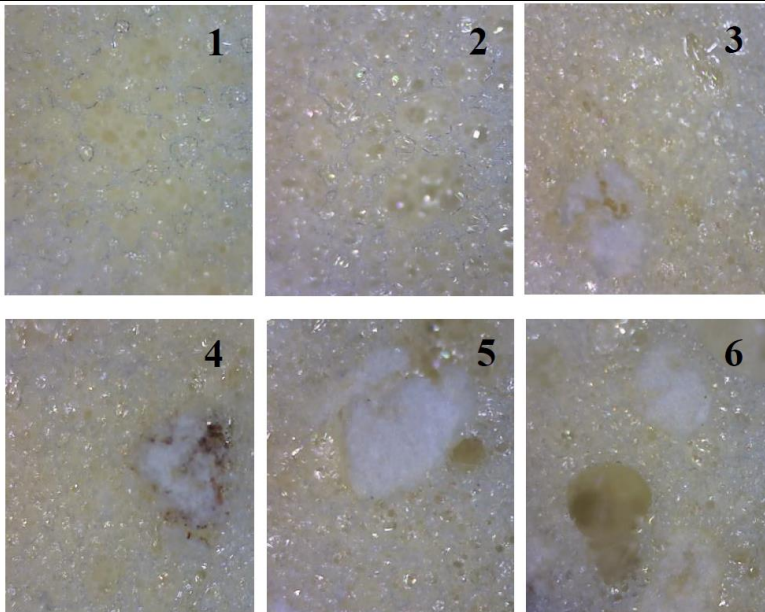


Рис. 4. Мікроструктура зразків пінополіуретанів, модифікованих слученим перлітом

Оскільки спучений перліт характеризується низьким значенням коефіцієнта теплопровідності, а пористість модифікованої ним піни є закритою, то очікується у подальших дослідженнях, що модифіковані перлітом поліуретанові піни матимуть покращену тепло- та звукоізоляційну здатність.

Висновки. На основі результатів проведених досліджень зроблено висновок про зміну структурно-фізичних характеристик матеріалу ППУ внаслідок введення модифікаторів у поліуретанову систему. Встановлено, що в'язкий модифікатор (силікон) впливає на структуру поліуретану інакше, ніж гранульований модифікатор (спучений перліт).

Додавання до ППУ модифікуючої добавки силікону і збільшення її частки призводить до таких структурно-фізичних змін: зростання середньої густини матеріалу (включаючи порожнечі пор), зниження пористості, наявність змішаної пористості (одночасно відкриті і закриті пори) і відсоткове збільшення відкритих пор; видозміни пористості (зростає розмір комірок, їх форма змінюється від сферичної до довільної асиметричної); дрібнопориста структура (0,01 ... 0,1 мм) змінюється до крупнопористої (0,1...3 мм); підвищуються твердість і крихкість матеріалу з одночасним зниженням пластичності піни.

Натомість гранульований спучений перліт мало впливає на середню густину матеріалу піни. Разом з тим, зростає пористість, форма пор залишається сферичною, а структура матеріалу дрібнопористою (0,1 ... 2 мм) з поодинокими порами розміром до 5 мм. При підвищенні вмісту перліту пористість піни зростає незначно і незмінно залишається закритою.

Прогнозується, що модифіковані перлітом поліуретанові піни можуть мати покращену термостійкість, тепло-, паро-, гідро та звукоізоляційну здатність.

Одержані дані мають новизну й корисне значення та можуть бути використані для подальших досліджень у модифікуванні пінополіуретанів в напрямку прикладних аспектів їх використання у будівництві та інших галузях інженерної діяльності.

References

1. Tychanicz-Kwiecien, M.; Wilk, J.; Gil, P. Review of high-temperature thermal insulation materials. *J. Thermophys. Heat Transf.* 2019, 33, 271–284.
2. Pan, L. A review of research on the performance of building insulation materials. *Urban Constr. Theory Res. Electron. Ed.* 2015, 1776–1777.
3. Ates, M., Karadag, S., Eker, A.A. and Eker, B. (2022), Polyurethane foam materials and their industrial applications. *Polym Int*, 71: 1157-1163. <https://doi.org/10.1002/pi.6441>
4. Stanzione, M., Oliviero, M., Cocca, M., et al. Tuning of polyurethane foam mechanical and thermal properties using ball-milled cellulose, *Carbohydrate Polymers*, 231, 2020, 115772, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115772>.
5. Baferani, A.H., Keshavarz, R., Asadi, M. and Ohadi, A.R. (2018), Effects of Silicone Surfactant on the Properties of Open-Cell Flexible Polyurethane Foams. *Adv. Polym. Technol.*, 37: 71-83. <https://doi.org/10.1002/adv.21643>
6. Wang Z., Wang C., Gao Y., Li Z., Shang Y, Li H. Porous Thermal Insulation Polyurethane Foam Materials. *Polymers*. 2023, 15(18):3818. <https://doi.org/10.3390/polym15183818>
7. Šebenik, U.; Krajnc, M. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2007, 153, 527–535.
8. Smith, J.R.; Johnson, E.M. Polyurethane foam preparation techniques: A comprehensive review. *J. Mater. Sci.* 2018, 45, 2897–2910.
9. Brown, A.B.; White, C.D. Casting method for tailored polyurethane foams. *Polym. Eng. Sci.* 2020, 60, 1800–1812.
10. Garcia, F.A.; Lee, K.Y. Influence of additives on casting polyurethane foam properties. *J. Cell. Plast.* 2019, 56, 329–344.
11. Johnson, A.B.; Smith, C.D. Spray-Foaming techniques for tailored polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, 136, 47512.
12. Garcia, E.F.; Lee, K.Y. Advances in polyurethane spray foaming: From fundamentals to applications. *Polym. Rev.* 2021, 61, 284–301.
13. Smith, A.B.; Johnson, C.D. Reaction injection moulding of polyurethane foam: Process advancements. *Polym. Process.* 2020, 25, 215–230.

14. Garcia, E.F.; Lee, K.Y. Polyurethane foam via rim: Mechanical and thermal properties. *J. Cell. Plast.* 2022, 58, 412–425.
15. Olena Mikulich, Olga Hulay, Tetiana Furs, Vasylyna Shemet. Strength and mechanical characteristics of modified polyurethane foams. *Procedia Structural Integrity* (January 2024) 59(21):460-465. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2024.04.065>
16. Mikulich O.A., Zaiakin D.K. Porus material software analisis. *Suchasni tekhnologii ta metody rozrakhunkiv u budivnytstvi*. Lutsk, LNTU. 2024, V. 21. C. 121-127.

Література

1. Tychanicz-Kwiecien, M.; Wilk, J.; Gil, P. Review of high-temperature thermal insulation materials. *J. Thermophys. Heat Transf.* 2019, 33, 271–284.
2. Pan, L. A review of research on the performance of building insulation materials. *Urban Constr. Theory Res. Electron. Ed.* 2015, 1776–1777.
3. Ates, M., Karadag, S., Eker, A.A. and Eker, B. (2022), Polyurethane foam materials and their industrial applications. *Polym Int*, 71: 1157-1163. <https://doi.org/10.1002/pi.6441>
4. Stanzione, M., Oliviero, M., Cocca, M., et al. Tuning of polyurethane foam mechanical and thermal properties using ball-milled cellulose, *Carbohydrate Polymers*, 231, 2020, 115772, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115772>.
5. Baferani, A.H., Keshavarz, R., Asadi, M. and Ohadi, A.R. (2018), Effects of Silicone Surfactant on the Properties of Open-Cell Flexible Polyurethane Foams. *Adv. Polym. Technol.*, 37: 71-83. <https://doi.org/10.1002/adv.21643>
6. Wang Z., Wang C., Gao Y., Li Z., Shang Y, Li H. Porous Thermal Insulation Polyurethane Foam Materials. *Polymers*. 2023, 15(18):3818. <https://doi.org/10.3390/polym15183818>
7. Šebenik, U.; Krajnc, M. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2007, 153, 527–535.
8. Smith, J.R.; Johnson, E.M. Polyurethane foam preparation techniques: A comprehensive review. *J. Mater. Sci.* 2018, 45, 2897–2910.
9. Brown, A.B.; White, C.D. Casting method for tailored polyurethane foams. *Polym. Eng. Sci.* 2020, 60, 1800–1812.
10. Garcia, F.A.; Lee, K.Y. Influence of additives on casting polyurethane foam properties. *J. Cell. Plast.* 2019, 56, 329–344.
11. Johnson, A.B.; Smith, C.D. Spray-Foaming techniques for tailored polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, 136, 47512.
12. Garcia, E.F.; Lee, K.Y. Advances in polyurethane spray foaming: From fundamentals to applications. *Polym. Rev.* 2021, 61, 284–301.
13. Smith, A.B.; Johnson, C.D. Reaction injection moulding of polyurethane foam: Process advancements. *Polym. Process.* 2020, 25, 215–230.
14. Garcia, E.F.; Lee, K.Y. Polyurethane foam via rim: Mechanical and thermal properties. *J. Cell. Plast.* 2022, 58, 412–425.
15. Olena Mikulich, Olga Hulay, Tetiana Furs, Vasylyna Shemet. Strength and mechanical characteristics of modified polyurethane foams. *Procedia Structural Integrity* (January 2024) 59(21):460-465. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2024.04.065>
16. Mikulich O.A., Zaiakin D.K. Porus material software analisis. *Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві*. Луцьк, ЛНТУ. 2024, Випуск 21. С. 121-127.