

Т.В. Фурс, О.В. Сад, О.А. Мікуліч, О.І. Гулай, В.Я. Шемет

Луцький національний технічний університет

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОДЕРЖАННЯ ПІНОПОЛІУРЕТАНУ СПОСОБОМ ЗАЛИВКИ

У роботі представлено дослідження особливостей технології одержання пінополіуретанів (ППУ) способом заливки у форми. Описано методику одержання ППУ-композицій на основі двокомпонентної системи (поліол та поліізоціанат) різного вагового співвідношення компонентів. Представлено характеристику вихідних компонентів та наведено принципову технологічну схему отримання ППУ. Встановлено технологічні параметри процесу спінування поліуретану. Наведено зовнішній вигляд композицій жорсткого і м'якого (еластичного) пінополіуретану, їх відмінності. Описано морфологічні особливості та закономірність зміни пористості і властивостей внаслідок варіювання вагового співвідношення вихідних компонентів. Зроблено висновок щодо оптимального поєднання вагових часток компонентів системи задля отримання композицій ППУ задовільної форми, морфології й однорідної пористості матеріалу.

Ключові слова: пінополіуретан, спінування, пористість, морфологія.

T.V. Furs, O.V. Sad, O.A. Mikulich, O.I. Hulai, V.Ya. Shemet

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAM BY THE FILLING METHOD

The paper presents a study of the peculiarities of the technology for producing polyurethane foams (PUF) by pouring into molds. The method of obtaining polyurethane foam compositions based on a two-component system (polyol and polyisocyanate) with different weight ratios of the components is described. The characteristics of the initial components are presented and a basic technological scheme for the production of polyurethane foam is given. The technological parameters of the polyurethane foaming process are determined. The appearance of rigid and soft (elastic) polyurethane foam compositions and their differences are presented. The morphological features and the regularity of changes in porosity and properties due to the variation of the weight ratio of the initial components are described. A conclusion is made about the optimal combination of the weight fractions of the system components to obtain PU foam compositions of satisfactory shape, morphology, and uniform porosity of the material.

Keywords: polyurethane foam, foaming, porosity, morphology.

Постановка проблеми. Пінополіуретани (ППУ) – це пористі матеріали, які одержують у результаті хімічної реакції між поліолом та поліізоціанатом з додаванням спінувача. Їх отримують способом заливки або напиленням на поверхню в рідкому вигляді під тиском.

Нині ці матеріали є особливо перспективними серед інших пористих теплоізоляційних матеріалів, виділяючись низькими значеннями теплопровідності, паропроникності і густини, задовільними механічними властивостями та хорошою адгезією практично до всіх матеріалів. Такі характеристики сприяють широкому застосуванню ППУ для тепло-, холодо-, шумоізоляції й герметизації у будівництві і промисловості (автомобільній, меблевій, легкій, взуттєвій та ін.), у господарських роботах, в якості наповнювачів і прокладок у виробках різного призначення.

Втім, перелік сфер застосування цих матеріалів можна поповнювати, розвиваючи дослідження в питанні управління процесом одержання та в напрямку модифікування. Оскільки процес спінування відбувається самовільно і його важко контролювати, то будь-які досягнення, пов'язані з технологічними аспектами чи модифікуванням характеристик таких матеріалів, є корисними або ж альтернативними.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Широкий спектр властивостей поліуретанової піни для багатьох конкретних застосувань досягається внаслідок модифікації складу: ізоціанатів, поліолів, каталізаторів, поверхнево-активних речовин, спінувачів та добавок [1-2].

Етапи формування пінополіуретану включають чотири фази: зародження комірок, їх ріст, поділ мікрофаз і полімеризацію [3]. Вагомими факторами, що впливають на швидкість спінування та якість отриманих пін з ППУ, є температура навколишнього середовища, співвідношення сировини, температура прес-форми, температура матеріалу та час затвердіння [4-5].

Механічні властивості пінополіуретану в основному залежать від структури пор, їх розміру та типу (закритості чи відкритості), товщини стінок, анізотропії тощо. Еластичні піни, що мають структуру як з відкритими, так і закритими порами, в основному застосовуються у меблевій промисловості. Жорсткий поліуретановий матеріал з закритими порами в основному використовується як теплоізоляційний матеріал [6].

Для стабілізації пінополіуретану в процесі спінювання використовують силіконові поверхнево-активні речовини. Встановлено, що силіконова поверхнево-активна речовина має важливий вплив як на утворення комірок пор, так і на стадію стабілізації комірчастого елемента. У працях [7-8] досліджено вплив силіконової поверхнево-активної речовини на механічні, теплофізичні та акустичні властивості гнучких пінополіуретанів.

Альтернативним методом отримання пін із специфічними властивостями є використання функціональних наповнювачів. Зокрема, досліджено використання волокон на основі целюлози як армуючого наповнювача у виготовленні поліуретанових пін [9].

У роботі [10] на основі експериментальних досліджень вивчалася питання зміни механічних властивостей пінополіуретанів шляхом модифікації їх компонентного складу.

З'ясовано вплив полімерного модифікатора на механічні характеристики пінополіуретанів [11]. В якості модифікуючого компонента використовуються добавки силоксанового каучуку. Результати експериментальних досліджень для різних співвідношень компонентів піни показали, що частка добавок силоксанового каучуку істотно впливає не тільки на механічні та міцнісні характеристики спінених матеріалів, а й їх мікроструктуру. Збільшення частки модифікатора разом із збільшенням міцності і механічних характеристик, призводить до зниження пластичних характеристик пінопластів і збільшення частки відкритих пор в матеріалі. Описані в цій роботі [11] підходи можуть бути використані для виготовлення елементів конструкцій з піноматеріалів із прогнозованими характеристиками.

Втім, дослідження технологічних аспектів одержання ППУ може бути корисним в плані розширення спектру модифікування цього матеріалу, видозміні й оптимізації властивостей і характеристик щодо конкретного застосування.

Постановка завдання. Метою даної роботи було дослідження технологічних особливостей одержання ППУ: встановлення залежності (впливу) складу і співвідношення суміші компонентів на пористість і морфологію ППУ-композицій.

Викладення основного матеріалу. Для отримання пінополіуретану (ППУ) використовували двокомпонентну систему, яка являла собою суміш поліолу (компонент «А») і поліізоціанату (компонент «В») у заданому співвідношенні. Компонент «А» у своєму складі містив спінювач. Основні показники вихідних компонентів наведено у таблиці 1.

Табл. 1

Характеристика вихідних компонентів для отримання пінополіуретану

Властивості	Одиниця	Компонент А (Elastopor H 1701/9, поліол)	Компонент В (ISO PMDI 92140, поліізоціанат)
Зовнішній вигляд		Рідина жовтого кольору, в'язка	Рідина темно коричневого кольору, в'язка
Склад		суміш полієфіру, стабілізаторів, каталізаторів, вогнезахисний засіб, вода (спінювач)	Полімерний дифенілметандіізоціанат
Густина (20 °С)	г/см ³	1.09	1.25
В'язкість (20 °С)	мПа·с	1300	300
Займистість		Незаймистий	Незаймистий

Необхідну кількість набраного у проміжну тару компоненту «А» зважували на вагах, після чого у наважку додавали розраховану кількість компоненту «В» у відповідному ваговому співвідношенні. Дозовані компоненти ретельно перемішували за допомогою міксеру до однорідної суміші по всьому об'єму. Отриману реакційну суміш виливали у підготовлену ємність (поліетиленову тару), де відбувалося спінювання, формування та отвердіння композицій пінополіуретану. Процес виконували при кімнатній температурі (20 ... 22 °С). Технологічну схему отримання пінополіуретану представлено на рисунку 1.

У результаті спостережень встановлено наступні характеристики процесу спінювання поліуретану:

- досить висока швидкість реакції спінювання, що, в основному, завершується за 2 ... 4 хв;
- під час реакції виділялася велика кількість тепла, що, зумовлювало значне підвищення температури композицій;

- швидке збільшення об'єму реакційної суміші у 10-50 разів.

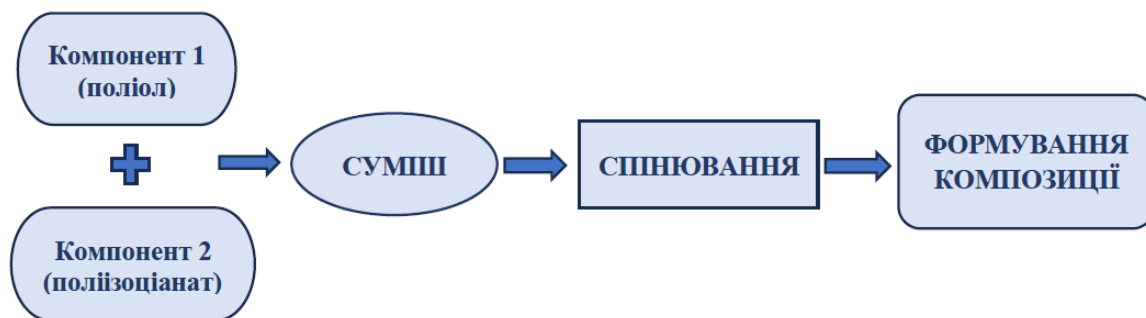


Рис. 1. Принципова технологічна схема отримання ППУ

Технологічні параметри процесу спінювання й отвердіння поліуретану наведені у таблиці 2.

Табл. 2

Технологічні параметри процесу спінювання поліуретану

Властивості	Одиниці	Значення
Температура компонента	°С	20
Тривалість змішування	с	10
Час старту реакції	с	50
Час сумішоутворення	с	130
Час підйому (спінювання)	с	200
Час повного отвердіння	год	8
Густина піни вільного спінення для А : В = 100 : 115	кг/м ³	50

У роботі проведено дослідження зі встановлення оптимального вагового співвідношення компонентів для отримання ППУ однорідної пористості і заданої форми. Досліджувані співвідношення вихідних компонентів представлені у таблиці 3.

Табл. 3

Параметри сумішей компонентів

Група композицій	Компонент А (поліол)	Компонент В (полізоціанат)	Вагове співвідношення
1	50 г	50 г	А : В = 1 : 1
2	44 г	66 г	А : В = 1 : 1,5
3	33 г	66 г	А : В = 1 : 2
4	66 г	44 г	А : В = 1,5 : 1
5	66 г	33 г	А : В = 2 : 1

Характеристика заливних композицій пінополіуретану

Отримані результати свідчать про залежність морфології і властивостей пінополіуретану від вагового співвідношення компонентів. Зокрема, при однакових вагових частках компонентів (1:1) або коли у двокомпонентній суміші переважає вміст полізоціанату (1:1,5 та 1:2), одержуються жорсткі піни з пористою дрібнокомірковою структурою. Дещо порушена геометрична правильність їх форм свідчить про вільний процес спінювання з частковим його обмеженням стінками тари. Водночас, при достатній кількості суміші отримано композиції більш правильної форми, а з меншої кількості рідкої суміші отримано композиції з неоднорідним рельєфом поверхні. Лінійні параметри композицій визначаються формою і розмірами тари (рис. 2).



Рис. 2. Зовнішній вигляд залитих композицій жорсткого ППУ

Пористість матеріалу оцінювали візуально з використанням оптичного мікроскопа при збільшенні зображення до 30 разів. Помітно, що пористість пінополіуретану зростає у такому порядку вагових співвідношень компонентів поліол : ізоціанат – $1:1 < 1:1,5 < 1:2$ (рис. 3 (а - в)).

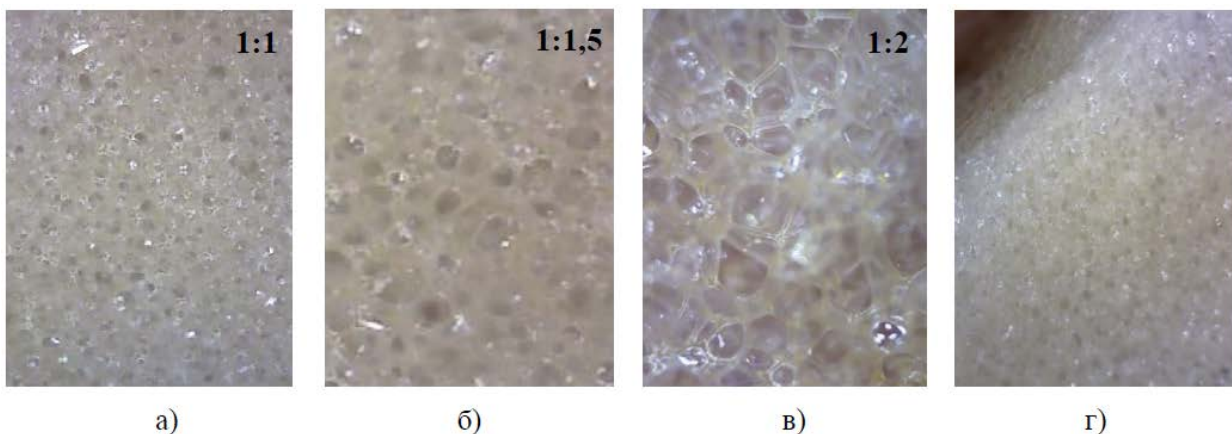


Рис. 3. Пористість жорсткого пінополіуретану

Пінополіуретан після отвердіння є твердим і пористим матеріалом з дрібнокомірковою структурою. Розміри пор залежать від вагового співвідношення компонентів. У випадку співвідношень складових компонентів $1:2$ отримано найбільш оптимальні за формою і морфологією жорсткі композиції ППУ.

Зауважимо, що для ППУ з компонентним співвідношенням $1:1$, $1:1,5$ та $1:2$ спостерігається однорідна пористість центральної за об'ємом частини композиції, а по периферії – помітне зменшення пористості матеріалу з утворенням візуального шару певної товщини (рис. 3 (г)), так звана радіальна неоднорідність пористості на поверхні зрізу. Такий ефект можливий внаслідок обмеження спінування матеріалу стінками форми.

Водночас, можливий також вплив термодинамічного фактору на процес спінування, формоутворення та затвердіння композицій. Наведемо обґрунтування такого припущення. У процесі спінування, що характеризується підвищеною температурою на декілька десятків градусів, й охолодження композицій створюються термічні напруження, викликані температурним градієнтом між зовнішнім середовищем і матеріалом піни. Ці напруження обумовлюють тепловий стиск зовнішньої поверхні композиції, а відповідно й появу стискуючих напружень у товщі матеріалу в області навколо поверхні композиції. Такі процеси цілком можуть сприяти зменшенню пористості (збільшенню щільності) матеріалу композицій навколо торцевих поверхонь.

Якщо ж для отримання пінополіуретану використовувати таку суміш складових компонентів, у якій переважає ваговий вміст поліолу (компонент А), порівняно з часткою ізоціанату (1,5:1 та 2:1), то після реакції спінування на етапі формування відбувається осідання композицій і набуття ними довільної форми (рис. 4). Натомість такі піни є м'якими та гнучкими.



Рис. 4. Зовнішній вигляд заливних композицій м'якого (гнучкого) ППУ

Встановлено, що на основі двокомпонентної суміші, в якій переважає вагова частка поліолу порівняно з ізоціанатом (1,5:1 та 2:1), формуються м'які (гнучкі) пінополіуретани неоднорідної пористості (рис. 5).

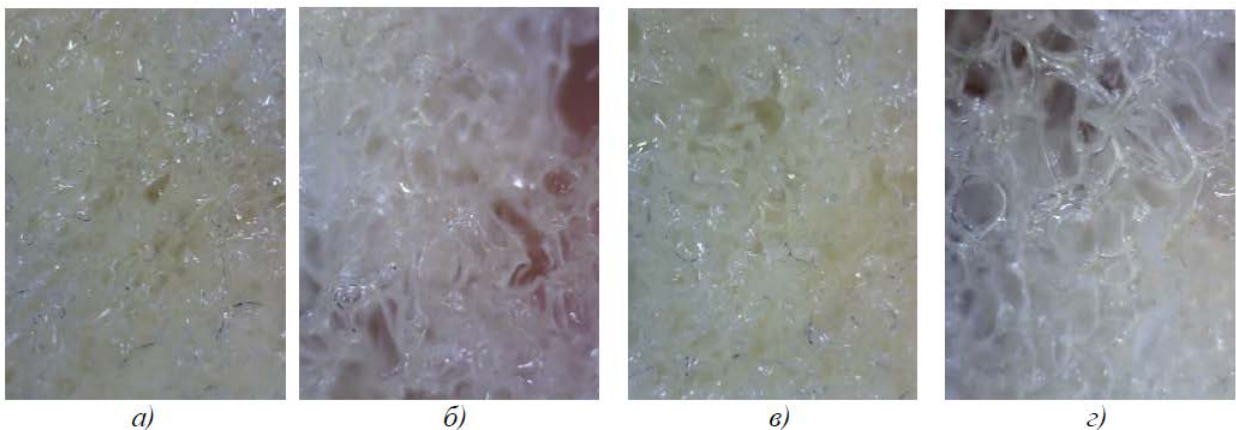


Рис. 5. Мікроструктура різних частин композицій м'якого ППУ:

а) і б) – $A : B = 1,5 : 1$; в) і г) – $A : B = 2 : 1$

Встановлено, що чим більший вміст поліолу порівняно з ізоціанатом у суміші цих компонентів, тим більше порушується правильність форми композицій ППУ та зростає неоднорідність матеріалу за морфологією і пористістю.

Висновки

1. Морфологія і структурна різноманітність композицій пінополіуретану визначається такими факторами, як температура середовища, вагове співвідношення компонентів суміші, форма і розміри тари. Процес піноутворення може бути досить гнучким, якщо управляти цими факторами.

2. Для отримання жорстких (твердих) пінополіуретанів вагова частка компонента поліізоціанату має переважати за вагою частку поліолу (поліол : поліізоціанат як 1:1,5; 1:2); а їх граничне співвідношення у цьому випадку становить 1:1. У випадку співвідношень складових

компонентів 1:2 отримано найбільш оптимальні за формою, морфологією і пористістю жорсткі композиції.

3. Природа та вміст ізоціанату суттєво впливає на жорсткість піни. Збільшення вмісту ізоціанату зумовлює зростання жорсткості пінополіуретану. Пінополіуретан після отвердіння є твердим і пористим матеріалом з дрібнокомірковою структурою. Розміри пор залежать від вагового співвідношення компонентів.

4. У випадку більшої частки поліолу у ваговому співвідношенні з поліізоціанатом утворюються м'які й еластичні піни. Із збільшенням вмісту поліолу порівняно з ізоціанатом у суміші цих компонентів, порушується правильність форми композицій ППУ та зростає неоднорідність матеріалу за морфологією і пористістю.

5. Зміна співвідношень складових компонент, що використовуються при піноутворенні, дозволяє отримати різні типи піни ППУ з різними характеристиками.

6. Можливість управління технологією одержання дозволяє отримувати матеріал ППУ різної пористості та густини і в такий спосіб модифікувати його фізико-механічні властивості.

Список використаних джерел

1. 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>
2. N.V. Gama, A. Ferreira, A. Barros-Timmons Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials*, 11 (10) (2018), p. 1841. <https://doi.org/10.3390/ma11101841>.
3. Zhang, C.; Tong, X.; Deng, C.; Wen, H.; Huang, D.; Guo, Q.; Liu, X. The foaming dynamic characteristics of polyurethane foam. *J. Cell. Plast.* 2020, 56, 279–295.
4. Quanaxiao, D. O. N. G., Shuming, L. I., Xinguo, Z. H. E. N. G., Yongjiang, X. I. E., Liangwei, L. O. U., Zhi, Z. E. N. G., & Jing, L. I. U. (2018). Effect of Temperature on Mechanical Properties of Polyurethane Solidifying System. *China Plastics/Zhongguo Suliao*, 32(9).
5. Wang J, Zhang C, Deng Y, Zhang P. A Review of Research on the Effect of Temperature on the Properties of Polyurethane Foams. *Polymers*. 2022; 14(21):4586. <https://doi.org/10.3390/polym14214586>
6. Uram K, Prociak A, Vevere L, Pomilovskis R, Cabulis U, Kirpluks M. Natural Oil-Based Rigid Polyurethane Foam Thermal Insulation Applicable at Cryogenic Temperatures. *Polymers*. 2021; 13(24):4276. <https://doi.org/10.3390/polym13244276>
7. 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>
8. Mantha, S., Chao, H., Ylitalo, A., Fitzgibbons, T., Zhou, W., Ginzburg, V., & Wang, Z. G. (2021). Effect of silicone surfactant on the CO₂ bubble nucleation in polyol. In *APS March Meeting Abstracts* (Vol. 2021, pp. R04-012).
9. Stanzone, 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>.
10. F. Saint-Michel, L. Chazeau, J.Y. Cavaillé, E. Chabert. Mechanical properties of high density polyurethane foams: I. Effect of the density. *Compos. Sci. Technol.*, 66 (15) (2006), pp. 2700-2708. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.03.009>
11. 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 DOI: 10.1016/j.prostr.2024.04.065 <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2024.04.065>