

О.А. Мікуліч, Т.В. Фурс, Н.Ю. Семенишин, О.І. Гулай, В.Я. Шемет
Луцький національний технічний університет

ВПЛИВ СИЛІКОНОВОЇ ДОБАВКИ НА СТРУКТУРУ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПІНОПОЛІУРЕТАНІВ

У роботі представлено дослідження впливу силіконової добавки на структуру і механічні властивості пінополіуретанів (ППУ). ППУ отримані способом заливки у пластикові форми внаслідок синтезу поліольного (з вмістом спінювача) та полізоціанатного компонентів у ваговому співвідношенні 2:4. Модифікуючу добавку силікону вводили на етапі змішування компонентів у різних вагових співвідношеннях від 1 до 4 вагових часток. Проаналізовано мікроструктуру отриманих піноматеріалів з різним ваговим вмістом силіконової добавки, оцінено їх пористість і структурно-морфологічні особливості та досліджено поведінку модифікованих ППУ зразків під час деформування при статичному стиску. Описано закономірність зміни пористості і механічних характеристик внаслідок варіювання вагового співвідношення компонентів. Збільшення частки силіконової добавки призводить до зростання міцнісних та механічних характеристик одночасно зі зменшенням пластичності ППУ та зростання частки відкритих пор у матеріалі. Описані у роботі підходи можуть бути використані при виготовленні елементів конструкцій з піноматеріалів, що мають наперед задані характеристики.

Ключові слова: пінополіуретан, міцність, пористість, морфологія, модуль Юнга.

O.A. Mikulich, T.V. Furs, N. Yu. Semenishyn, O.I. Hulai, V.Ya. Shemet

INFLUENCE OF SILICONE ADDITIVES ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE FOAM

The work presents a study of the effect of silicone supplement on the structure and mechanical properties of polyurethane foam (PPU). PPUs were obtained by the pouring in plastic forms due to the synthesis of polyole (with the content of the foam) and the polyisocyanate components in the weight ratio of 2:4. The modifying silicone additive was introduced at the stage of mixing components in different weight ratios from 1 to 4 weight particles. The microstructure of the obtained foam with different weight content of silicone additives is analyzed, their porosity and structural and morphological features were evaluated and the behavior of modified PPU samples during deforming with static compression is considered. The pattern of change of porosity and mechanical characteristics is described due to the variation of the weight ratio of components. An increase in the particle of silicone additive leads to an increase in strength and mechanical characteristics at the same time as a decrease in PPU plasticity and an increase in the proportion of open pores in the material. The approaches described in the work can be used in the manufacture of foam structures that have predetermined characteristics.

Keywords: polyurethane foam, strength, porosity, morphology, Young's modulus.

Постановка проблеми. Пінополіуретани (ППУ) – це полімерні спінені матеріали з пористою структурою, що володіють хорошими ізоляційними властивостями у поєднанні з задовільними механічними характеристиками, завдяки чому широко використовуються у будівництві, автомобільній, легкій, меблевій промисловості та побуті, ефективно замінюючи інші матеріали [1].

Поліуретанові піни мають низку відмінних властивостей, які визначаються хімічним складом і технологією одержання, що обумовлює структуру цього матеріалу. Так, завдяки комірчастій структурі пінополіуретани поєднують у собі низьку густину, хороші теплоізоляційні властивості, високу механічну міцність і хімічну стійкість, що робить їх універсальними матеріалами для різних галузей промисловості. Також ППУ вирізняються високими технологічними можливостями, що дозволяє отримувати цей матеріал різних видів: від жорстких і твердих до м'яких та еластичних. Основними недоліками ППУ є чутливість до ультрафіолетового випромінювання, горючість, та складність утилізації.

Зважаючи на переваги й недоліки ППУ, нині продовжуються наукові розробки щодо технологічних аспектів одержання й покращення чи оптимізації їх властивостей для конкретного застосування. Зокрема, сучасні дослідження ППУ зосереджені на модифікації поліолів (додаванням наночастинок, біополіолів, силіконів), поліпшенні вогнестійкості за допомогою введення антипіренів, екологізації складу (використання біооснов, води як піноутворювача замість фреонів), зниженні теплопровідності за рахунок контрольованої структури пор. Модулюючи властивості забезпечує введення додаткових компонент, таких як каталізатори, стабілізатори, поверхнево-активні речовини й інші добавки.

Різноманітність застосування пінополіуретанів (ППУ) є причиною того, що вивчення зв'язків між їх структурою і властивостями в даний час є популярною темою досліджень серед науково-дослідних інститутів і компаній. Тому такий напрямок досліджень ППУ, як модифікування, нині

має продовження, і ці розробки затребувані щодо реалізації або покращення окремих практичних рішень у застосуванні пінополіуретанів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Спосіб одержання поліуретанових пін досить простий, однак потребує точного дотримання дозування компонентів, температурного режиму та прогнозування і контролю інших технологічних чинників. Їх отримують в результаті синтезу двокомпонентної суміші поліолу та ізоціанату з додаванням спінювача й інших добавок [2].

Аналіз результатів наукових досліджень ППУ вказує на те, що широкий спектр їх властивостей для різних практичних рішень досягається шляхом модифікації складу основних компонентів (ізоціанатів, поліолів) або введенням інших добавок, які мають функціональне призначення [3-6]. Залежно від призначення пінополіуретану, до складу можуть додаватися антипірени (для підвищення вогнестійкості), барвники, антистатики, пластифікатори та інші речовини, що покращують певні експлуатаційні характеристики. За рахунок цього матеріал ППУ може мати різну густину, структуру та властивості залежно від добавок і технології виробництва. Завдяки цьому пінополіуретан може бути як м'яким і еластичним, так і жорстким і міцним.

Одна з основних тенденцій досліджень у цій галузі пов'язана зі зниженням виробничих витрат на ПУ піни. Як показують останні розробки в галузі ППУ, цієї мети можна успішно досягти шляхом використання сировини природного походження, що містить недорогі та екологічно безпечні модифікатори, такі як гліцерин [7-8], рідка біомаса [9-10], або утилізації відходів як от подрібнена гума з шин [11-12] тощо.

Механічні властивості пінополіуретану залежать від хімічного складу, структури матеріалу, його густини і пористості. Зміна співвідношень складових компонент, що використовуються для отримання піни, дозволяє отримати різні типи пін з різними характеристиками.

Так, природа та вміст ізоціанату впливає на жорсткість піни. Найчастіше використовують є метилендіфенілдіізоціанат (MDI) і толуолдіізоціанат (TDI). Вони становлять близько 90% від загального споживання діізоціанату [13]. Ізоціанат реагує з поліолом, утворюючи уретанові групи, і з водою, утворюючи групи сечовини та CO₂. Фрагменти уретану та сечовини формують жорсткі сегменти ППУ, а поліол утворює м'які сегменти ППУ [14]. Таким чином, збільшення вмісту ізоціанату зумовлює зростання жорсткості пінополіуретану.

Іншим вагомим фактором є функціональність поліолу (відносна кількість гідроксильних груп). Підвищення функціональності поліолу без зміни молекулярної маси призводить до незначного збільшення твердості піни та невеликого зниження міцності на розрив і видовження [3].

За участі пороутворювачів (спінювачів) формується комірчаста структура ППУ. Виділяють два основних типи спінювачів: фізичні спінювачі (зокрема, розчинники з низькою температурою кипіння: пентан, ацетон або гексан), які розширюють полімер в результаті випаровування, та хімічні піноутворювачі (вода), які розширюють полімер за рахунок утворення CO₂ [15]. Дистильована вода як спінювач впливає на густину і морфологію жорсткого ППУ. Зокрема, за результатами дослідження [16] густина ППУ зменшилася у майже три рази зі збільшенням кількості води від 0,1 до 3,0 частин.

Літературний аналіз результатів досліджень технології одержання і властивостей пінополіуретанів свідчить про їх багатофункціональність і перспективність щодо впровадження в різні сфери, що обумовлено їх регульованою структурою, можливістю хімічної модифікації та високою ефективністю у застосуванні. Тому питання модифікації є актуальним для ППУ.

Постановка завдання. Мета цього дослідження полягала в модифікуванні ППУ силіконовою добавкою (силоксановий каучук) й оцінюванні її впливу на структуру та механічні властивості піни.

Викладення основного матеріалу. Основними компонентами для отримання поліуретанової піни були поліол (містив спінювач) та поліізоціанат, що широко використовуються у будівництві, з ваговим співвідношенням поліол - поліізоціанат як 2:4. Модифікуюча добавка силікону вводилася на етапі змішування компонентів, після чого відбувалася хімічна реакція синтезу ППУ, в ході якої відбувалося спінювання суміші, попроутворення матеріалу і формування композицій. ППУ були одержані способом заливки в пластикові ємності [2].

Силіконовий модифікатор є низькомолекулярною диметилсилоксановою рідиною, стабілізованою оксидом кремнію. Цей матеріал є високоеластичним, біологічно інертним та термостійким у діапазоні температур від -40°C до +100°C. Характеристики цієї добавки є спорідненими за технологічністю до ППУ.

Для проведення досліджень було отримано 7 композицій піноматеріалу з вмістом силоксанового каучуку від 0 до 4 вагових часток.

З отриманих ППУ-композицій вирізалися дослідні зразки у формі паралелепіпеда розміром 30×30×30 мм. У роботі проводилося дослідження мікроструктури матеріалу піни, її пористості та механічних характеристик під дією механічних навантажень при статичному стисканні зразків.

Дослідження мікроструктури проводили з допомогою методу оптичної мікроскопії. Для аналізу пористості отриманих піноматеріалів використовували програмне забезпечення [16], розроблене на мові Swift, що дозволяє виконувати обчислення на основі фотознімків структури матеріалу.

Дослідження поведінки ППУ під дією механічних навантажень визначали за результатами випробування дослідних зразків на стиснення методом статичного навантаження з використанням випробувальної машини марки МІ-40КУ. Експериментальні випробування проводилися при осьовому стисканні за дії рівномірно прикладеного стискуючого навантаження вздовж перерізу зразків. Швидкість зміни інтенсивності навантаження становила 2 мм/хв.

Результати досліджень вказують на те, що частка силосанової каучукової добавки при великому вмісті суттєво впливає на мікроструктуру, морфологію і пористість пінополіуретану (рис. 1).

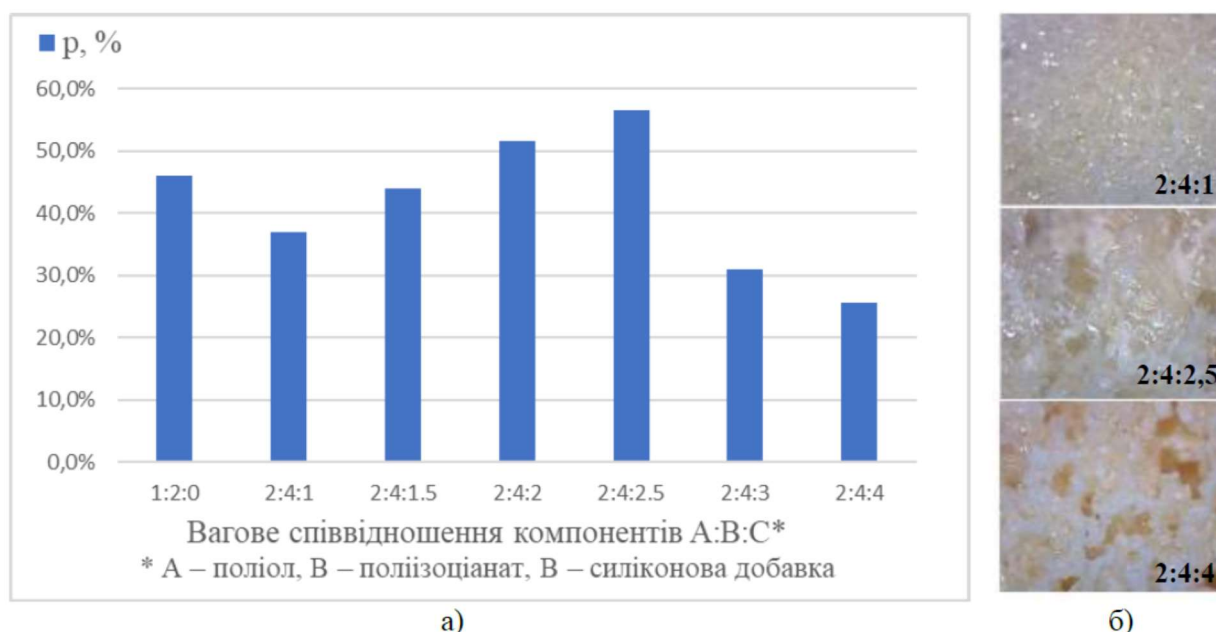


Рис. 1. Пористість (а) та мікроструктура ППУ (×30), модифікованого силіконом (б)

Спостерігається видозміна морфології пор від сферичної форми комірок до асиметричної з нерівномірною товщиною стінок комірок пор, що має виражений випадковий характер. Зі збільшенням частки силікону від 0 до 4 зростає товщина стінок комірок пор, зростає відсоток відкритих пор, дрібнопориста структура (0,01 ... 0,1 мм) змінюється в напрямку крупнопористої (0,1 ... 3мм). Чим більший вміст силікону в ППУ, тим більш виражена така видозміна структури матеріалу. Пористість ППУ спочатку зростає від 37% до 56,5% зі збільшенням вмісту силосанового каучуку від 1 до 2,5 масових часток, а при вмісті більше 2,5 масових часток – зменшується аж до 25,5 % (при 4 мас. ч. силікону в ППУ суміші компонентів).

На основі аналізу мікроструктури дослідних зразків ППУ встановлено, що силікон входить у структуру пінополіуретану гетерогенно, утворюючи самостійну фазу (включення білого кольору на мікрознімках структури рис. 1, б).

Деформаційну поведінку ППУ з різним парціальним вмістом модифікуючої домішки силікону відображають дані діаграми навантажень при статичному стисканні (рис. 2). На початковій стадії навантажування усіх дослідних зразків з різним вмістом силіконової добавки зразків ППУ (від 1 до 4 вагових часток в суміші компонентів) виявляється лінійна залежність між деформаціями і силою стиску, матеріал підлягає закону Гука. Хід таких залежностей подібний з аналогічними характеристиками для зразків ППУ без силіконової добавки (співвідношення компонентів 1:2:0).

При подальшому збільшенні навантажень лінійні залежності між силою стиску і деформаціями зразків порушуються. Деформації зростають значно швидше від навантаження. Для усіх дослідних зразків фіксується зона загальної текучості. Втім, значення межі текучості ППУ

залежить від вмісту каучукової добавки (дані представлені у таблиці 5). Зі збільшенням вмісту силікону від 1 до 4 вагових часток у суміші компонентів значення межі текучості поліуретанової піни зростає в межах 1,23-2,34 МПа.

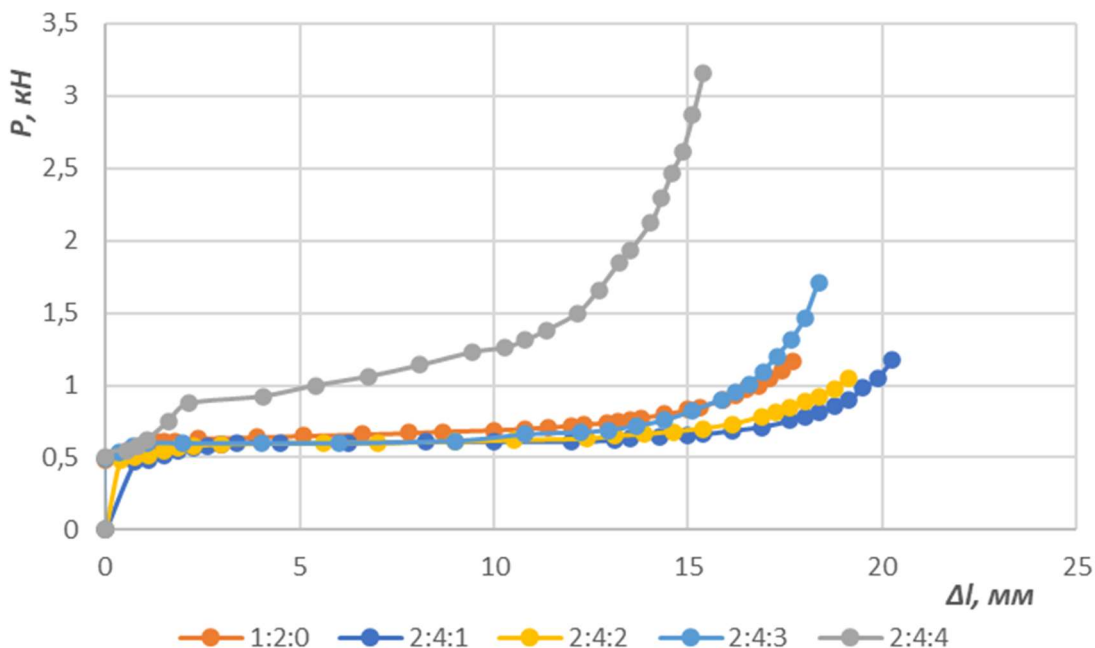


Рис. 2. Діаграми навантаження дослідних зразків ППУ

За аналізом деформаційної поведінки зразків ППУ при статичному стисканні встановлено, що збільшення вмісту силіконової добавки призводить також до підвищення твердості і крихкості та зниження пластичності ППУ, що особливо виражено при вмісті силікону більше 2 мас.ч. Зовнішній вигляд стиснених зразків ППУ в порядку зростання мас. ч. силікону 0, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4 представлені на рис. 3.



Рис. 3. Зовнішній вигляд стиснених зразків ППУ, модифікованих силіконом

На основі результатів експериментальних досліджень (дані графіків рис. 2) розраховано значення модуля Юнга E та границі текучості σ_m отриманих піни. Відповідні результати наведені у табл. 1.

Аналізуючи результати, наведені у таблиці 1 можна зробити висновок, що модифікація поліуретанових піни шляхом використання каучукових добавок дозволяє отримати вищі значення механічних та міцнісних характеристик лише при певній частці таких добавок, а саме, коли вміст силікону дорівнює (зразок 2:4:2) або більше вмісту поліолу. При менших значеннях таких добавок відбувається зменшення міцнісних та механічних характеристик отриманих піноматеріалів.

Дослідження процесів деформування отриманих піни показує, що при невеликих частках каучукових добавок, що не перевищують частки поліолу, отримані матеріали мають властивості практично рівномірного закриття пор при навантаженні, що відповідає межі текучості матеріалу. У випадку більшого вмісту каучукових добавок отримані піни є більш твердими і крихкими.

Механічні та міцнісні характеристики модифікацій пінополіуретану

Номер серії зразків	Вагове співвідношення компонентів А:В:С*	Е, МПа	σ_m , МПа
1	1:2:0	64	1,25
2	2: 4:1	61	1,23
3	2:4:1,5	63,1	1,26
4	2:4:2	62	1,32
5	2:4:2,5	69	1,33
6	2:4:3	74	1,37
7	2:4:4	106	2,34

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

Висновки

1. Встановлено, що при модифікуванні ППУ добавка силікону входить у структуру піноматеріалу гетерогенно, утворюючи самостійну фазу.

2. Модифікування силіконом призводить до зміни мікроструктури ППУ. При цьому відбувається видозміна морфології пор від сферичної форми комірок до довільної асиметричної та зміна величини пористості матеріалу. Чим більший вміст силікону, тим більш виражена така видозміна структури матеріалу.

3. Зі збільшенням частки силікону кількість відкритих пор в отриманій піні збільшується. Однак, у цьому випадку товщина стінок комірок пор збільшується, що сприяє зміцненню отриманого матеріалу. У випадку високого вмісту силіконової добавки (від 2 до 4 вагових часток) підвищується твердість та крихкість піноматеріалу.

4. Збільшення частки модифікатора в поліол-ізоціанатній суміші компонентів, поряд зі збільшенням міцності та механічних характеристик, призводить до зниження пластичних характеристик піноматеріалів.

5. Модифікація пінополіуретанів силіконовою добавкою в оптимальному співвідношенні компонентів дозволяє отримати піноматеріали з вищими значеннями механічних та міцнісних характеристик й з іншим типом пористості (переважно змішаний тип пористості) порівняно з вихідним немодифікованим матеріалом.

6. Підходи, описані в роботі, можуть бути використані для виготовлення конструкційних елементів з піноматеріалів із заданими характеристиками.

Список використаних джерел

1. Ates, M., Karadag, S., Eker, A. A., & Eker, B. (2022). Polyurethane foam materials and their industrial applications. *Polymer International*, 71(10), 1157-1163. DOI: [10.1002/pi.6441](https://doi.org/10.1002/pi.6441)
2. Т.В. Фурс, О.В. Сад, О.А. Мікуліч, О.І. Гулай, В.Я. Шемет. Технологічні аспекти одержання пінополіуретану способом заливки. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. Луцьк, 2024, № 78. С. 37-42. <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2024.78.5>
3. Gama, N. V., Ferreira, A., & Barros-Timmons, A. (2018). Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials*, 11(10), 1841. <https://doi.org/10.3390/ma11101841>
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. Kosmela P., Zedler L., Formela K., Haponiuk J., Piszczyk L. The latest developments in the field of polyurethane foams containing inexpensive and environmentally friendly modifiers. *JCCT*. Vol. 10, No. 4(s), 2016, pp. 571 – 580. <https://doi.org/10.23939/chcht10.04si.571>
7. Pott R.W., Howe C.J., Dennis J.S. The purification of crude glycerol derived from biodiesel manufacture and its use as a substrate by *Rhodospseudomonas palustris* to produce hydrogen. *Bioresour Technol.* 2014;152:464-470. doi:10.1016/j.biortech.2013.10.094

8. Hejna A., Kosmela P., Formela K. et al.: Potential applications of crude glycerol in polymer technology—Current state and perspectives. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, 66, 449-475. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.020>
9. Xie J., Hse C., Shupe T. et al. Extraction and characterization of holocellulose fibers by microwave-assisted selective liquefaction of bamboo. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131, 40207. <https://doi.org/10.1002/app.43394>
10. Xiu, S., Shahbazi, A., Wallace, C.W., Wang, L., & Cheng, D. (2011). Enhanced bio-oil production from swine manure co-liquefaction with crude glycerol. *Energy Conversion and Management*, 52, 1004-1009.
11. Gayathri R., Vasanthakumari R. and Padmanabhan C. Sound absorption, Thermal and Mechanical behavior of Polyurethane foam modified with Nano silica, Nano clay and Crumb rubber fillers. *Int. J. Eng. Sci.*, 2013, 4, 302.
12. Guide, P. MDI and TDI: Safety, Health and the Environment. A Source Book and Practical Guide; John Wiley & Sons Ltd.: New York, NY, USA, 2003; ISBN 0471958123.
13. Shufen, L.; Zhi, J.; Kaijun, Y.; Shuqin, Y.; Chow, W.K. Studies on the thermal behavior of polyurethanes. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2006, 45, 95–108.
14. Wypych, G. Handbook of Foaming and Blowing Agents; ChemTec Publishing: Toronto, ON, Canada, 2017.
15. Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N.K., Manjunath, B.S. and Naik, Y.P. (2008), Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.*, 108: 1810-1817. <https://doi.org/10.1002/app.27712>
16. Mikulich O.A., Zaiakin D.K. Porus material software analysis. Suchasni tekhnolohii ta metody rozrakhunkiv u budivnytstvi. Luts'k, LNTU. 2024, V. 21. С. 121-127.