

Синтез и исследование свойств нанокomпозиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, полученных при использовании малых добавок наноглины Cloisite 30B

Synthesis and study of the properties of nanocomposite polyurethane-polyisocyanurate foams obtained with the usage of Cloisite 30B nanoclay small additives

P.P. ВЛАСОВ, Д.И. РЯБОВА, С.А. РЯБОВ, С.Д. ЗАЙЦЕВ

R.R. VLASOV, D.I. RYABOVA, S.A. RYABOV, S.D. ZAYCEV

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

vlasovruslan.hs@yandex.ru

При использовании химически-модифицированных наноглин Cloisite 30B получена серия нанокomпозиционных полиуретан-полиизоциануратных пен. Проанализировано влияние малых добавок наноглины марки Cloisite 30B на морфологию ячеистой структуры и изменение физико-механических и теплофизических характеристик синтезированных материалов. Доказано, что введение данного наполнителя в состав композиции в количествах от 0,05 до 1,00 массовых частей способствует упорядочиванию ячеистой структуры и улучшению основных функциональных свойств пенопластов.

Ключевые слова: полиуретан, полиуретан-полиизоциануратные пенопласты, химически-модифицированная наноглина, нанокomпозит, морфология ячеистой структуры, прочность на сжатие, теплопроводность

A series of nanocomposite polyurethane-polyisocyanurate foams were obtained using chemically modified Cloisite 30B nanoclays. The influence of small additives of Cloisite 30B nanoclay on the morphology of the cellular structure and changes in the physical, mechanical and thermal characteristics of the synthesized materials was analyzed. It has been proven that the introduction of this filler into the composition in small quantities contributes to the ordering of the cellular structure and the improvement of the basic functional foams' properties.

Keywords: polyurethane, polyurethane-polyisocyanurate foams, chemically modified nanoclays, nanocomposite, cell structure morphology, compressive strength, thermal conductivity

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-04-20-22

Введение

Несмотря на то, что полимерные пенопласты сегодня нашли широкое применение в различных областях жизни современного человека [1], в ряде случаев целесообразно прибегнуть к использованию не исходных полимеров, а композиций на их основе. Подобный подход может быть обусловлен как экономическим, так и функциональным фактором, и позволяет получать материалы с существенно улучшенными функциональными (физико-механическими, теплофизическими и др.) характеристиками [2].

Известно, что увеличение степени дисперсности используемого наполнителя в ряде случаев существенно повышает приращение показателя улучшаемой характеристики за счет более равномерного распределения твердой фазы по формируемой полимерной матрице. В рамках данного подхода существенный интерес представляют наноразмерные наполнители и полученные на их основе нанокomпозитные материалы [3]. В частности, большой интерес к использованию наполнителей на основе глин при получении полиуретановых композитов возник еще в конце прошлого века [4]. В то же время, использование химически-модифицированных наполнителей в значительной степени улучшает совместимость последних с полимерной матрицей и, как следствие, приводит к улучшению эксплуатационных характеристик композиционных материалов [5].

Крайне важным является вопрос подбора оптимального количества наноразмерного наполнителя, поскольку слишком высокое содержание подобной добавки приведет к ухудшению морфологии ячеистой структуры и деградации функциональных характеристик композиционных пенопластов [6]. Однако при использовании подобных наноразмерных добавок в допустимых количествах частицы наполнителя будут выполнять роль зародышеобразователей, создавая множество маленьких ячеек, и препятствовать чрезмерному увеличению размера формирующихся

пор [7]. При введении подобных наполнителей существенно повышаются такие эксплуатационные характеристики композиционных пен, как прочность на сжатие [8], теплопроводность [9] и стойкость к горению [10].

Экспериментальная часть

С целью получения нанокomпозиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов использовали модельную рецептуру на основе простых полиэфиров и полиизоцианата с применением диметилэтаноламина в качестве катализатора уретанообразования и ацетата калия как катализатора образования изоцианурата. Химическим вспенивающим агентом являлась вода. В качестве наполнителя была использована коммерчески доступная химически модифицированная органоглина марки Cloisite 30B производства ВУК, Германия (размер частиц ≤ 2 мкм, частицы имеют пластинчатую форму, поверхностный слой модифицирован четвертичной солью бис-2-гидроксиэтилметиламмония, содержание модификатора < 90 мэкв/100 г).

Введение наноглин в полиэфирную смесь проводили ультразвуковым диспергатором Инлаб И100-6/4 (производитель «Инлаб-ультразвук», Россия), оборудованным ультразвуковым генератором И10-2.0 при частоте 22,5 кГц и мощности 2 кВт. Далее в стакан объемом 1000 см³ помещали необходимые навески полиольного и изоцианатного компонентов, после чего композицию перемешивали в течение пяти секунд в автоматическом смесителе, скорость вращения мешалки 3000 об/мин. Далее смесь переливали в деревянные кубы объемом 15600 см³.

Спустя 24 часа после смешения компонентов композиции из сердцевинных участков полученных пен вырезали образцы размерами 50×50×50 мм и 200×200×25 мм, которые использовали соответственно для определения кажущейся плотности (в соответствии со стандартом ASTM D1622-20) и коэффициента теплопроводности пенопластов.

Определение прочности на сжатие проводили по направлению вспенивания на универсальной испытательной машине Roell/Zwick Z005 (Zwick Roell Group, Германия) при скорости деформации 10 мм/мин при 10% линейной деформации согласно стандарту EN 826:2013. Определение коэффициента теплопроводности полученных пенопластов проводили при 24°C с использованием прибора LaserComp Fox600 HFM (TA Instruments, США) по EN 12667:2001. Приведенные в работе значения прочности на сжатие и коэффициента теплопроводности являются средними, рассчитанными по результатам анализа пяти образцов каждой из исследуемых рецептур полиуретан-полиизоциануратных пенопластов. Морфологические характеристики закрытоячеистой структуры исследуемых пенопластов были изучены путем анализа микрофотографий, полученных на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus II (Hitachi, Япония). В частности, оценивались такие показатели, как средний размер ячеек (СРЯ) и коэффициент анизотропии ячеек (КА). Методики оценки вышеупомянутых параметров описаны в [11]. Приводимые в работе значения СРЯ и КА являются средними, рассчитанными по результатам анализа семи образцов каждой из исследуемых рецептур композитных пен.

Результаты и обсуждение

Известно, что введение наполнителя может приводить к существенному приращению основных функциональных характеристик полимерных пенопластов [12]. В таблице 1 представлены определенные значения характеристик кажущейся плотности и прочности на сжатие синтезированных композиционных пенопластов.

Таблица 1. Кажущаяся плотность и относительная прочность на сжатие композиционных ПИР пенопластов.

ω (Cloisite 30B), масс. %	γ , кг·м ⁻³	$\sigma_{\text{отн}}$, кПа
0,00	$50,54 \pm 0,77$	$327,29 \pm 10,47$
0,05	$49,91 \pm 0,83$	$363,45 \pm 13,45$
0,10	$49,79 \pm 0,72$	$383,53 \pm 13,04$
0,20	$49,68 \pm 0,95$	$416,04 \pm 14,15$
0,50	$49,33 \pm 1,01$	$401,56 \pm 15,26$
1,00	$48,98 \pm 0,72$	$382,42 \pm 13,38$

* $\pm$ удвоенное значение среднего квадратичного отклонения

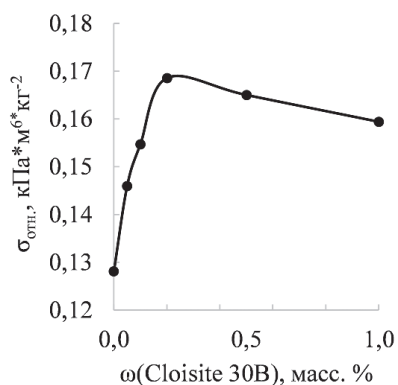


Рис. 1. Зависимость относительной прочности на сжатие от содержания наноглины в полиуретан-полиизоциануратном пенопласте.

На основании полученных данных отмечается небольшое снижение кажущейся плотности синтезированных материалов с увеличением содержания наполнителя, что может быть объяснено стабилизацией структуры пенопласта [13]. Аналогичные результаты, подтверждающие снижение плотности пен с введением в них малых количеств наполнителя, были получены в рамках работы [14]. В то же время автором работы [14] отмечается экстремальная зависимость изменения прочности на сжатие полученных пен с увеличением содержания наполнителя. Однако с целью проведения более достоверной оценки влияния наноглин на свойства получаемых пен целесообразно рассмотрение изменения относительной прочности на сжатие пенопластов от массовой доли наполнителя в них. Так, на рисунке 1 представлена зависимость относительной прочности на сжатие (рассчитанной как отношение

прочности на сжатие к квадрату кажущейся плотности в соответствии с методикой, представленной в работе [15]) от содержания химически модифицированной наноглины в композиции.

Таким образом, отмечается постепенное увеличение показателя прочности на сжатие синтезированных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов, имеющее место до достижения массовой доли добавки, равной 0,2%; впоследствии данный показатель лишь несколько снижается. Отметим, что показатель прочности на сжатие должен быть тесно связан с морфологией ячеистой структуры, увеличиваясь с ростом степени однородности пространственно-сшитой полимерной сети [16].

Показатели среднего размера ячеек и коэффициента анизотропии в синтезированных пенопластах приведены в таблице 2.

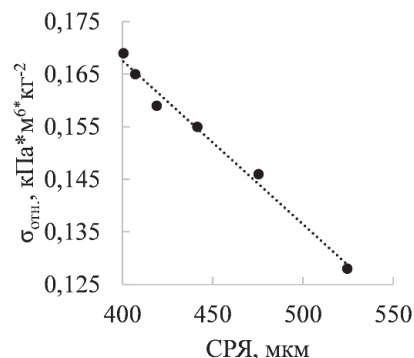


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие композиционных пенопластов от среднего размера ячеек.

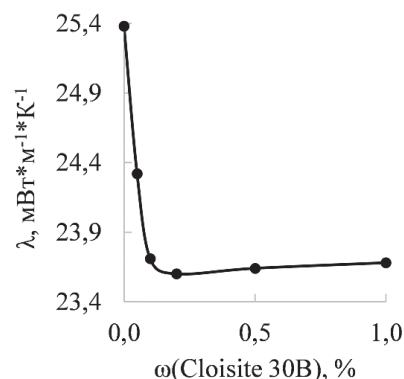


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплопроводности полученных композиционных пен от содержания наполнителя.

Отметим, что введение наполнителя в существенной степени влияет на средний размер ячеек, способствуя формированию наиболее близких по своему размеру пор. Из полученных результатов следует, что увеличение содержания наполнителя в составе пенопластов будет способствовать увеличению анизотропии системы. Аналогичные данные приведены в [17]. Тем не менее, отметим, что рост или снижение данного показателя оказывает лишь малый эффект на основные функциональные характеристики пенопластов [14].

На рис. 2 представлена зависимость относительной прочности на сжатие от среднего размера ячеек.

Таблица 2. Средний размер ячеек и коэффициент анизотропии композиционных ПИР пенопластов.

ω (Cloisite 30B), масс. %	Средний размер ячеек (СРЯ), мкм	Коэффициент анизотропии (КА)
0,00	$524,42 \pm 20,98$	$0,99 \pm 0,02$
0,05	$489,22 \pm 24,46$	$0,98 \pm 0,04$
0,10	$441,54 \pm 30,91$	$1,04 \pm 0,05$
0,20	$400,63 \pm 24,04$	$1,06 \pm 0,04$
0,50	$407,18 \pm 24,43$	$1,10 \pm 0,05$
1,00	$471,21 \pm 32,98$	$1,16 \pm 0,03$

* $\pm$ удвоенное значение среднего квадратичного отклонения

Из полученных данных видно, что относительная прочность на сжатие рассматриваемых пенопластов напрямую зависит от среднего размера ячеек, существенно возрастая с увеличением

степени однородности ячеистой структуры. Заключим, что с целью улучшения прочностных характеристик пенопластов крайне целесообразен синтез пен с наиболее равномерной ячеистой структурой.

Зависимость коэффициента теплопроводности композиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов от содержания химически модифицированных наноглин в композиции представлена на рис. 3.

Таким образом, при введении в композицию наноглины отмечается существенное снижение коэффициента теплопроводности синтезированных пен.

Заключение

В рамках данного исследования изучалось влияние малых добавок химически-модифицированных наноглин марки Cloisite 30B на морфологические и основные функциональные характеристики нанокмпозиционных полиуретан-полиизоциануратных пенопластов.

1. Показано, что добавка рассматриваемого наполнителя способствует уменьшению среднего размера ячеек синтезированных пен, увеличению относительной прочности на сжатие и снижению коэффициента теплопроводности материала.

2. Доказано, что увеличение степени однородности ячеистой структуры получаемых пенопластов вносит существенный вклад в приращение прочностных характеристик данных материалов.

На основании полученных данных введение малых количеств модифицированных наноглин способствует улучшению морфологических и, как следствие, физико-механических характеристик жестких полиуретан-полиизоциануратных пеноматериалов. Таким образом, следует ожидать, что подобные нанокмпозиционные пены могут быть использованы в промышленности в качестве перспективных конструкционных и теплоизоляционных материалов.

Литература

1. Das A., Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications // *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2020. V. 3, N 3. P. 93–101. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002
2. Hari Krishnan G., Lindsay C.I., Arunagirinathan M.A., Macosko C.W. Probing Nanodispersions of Clays for Reactive Foaming // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. V. 1, N9. P. 1913–1918. DOI: 10.1021/am9003123
3. Santiago-Calvo M., Tirado-Mediavilla J., Ruiz-Herrero J.L., Rodriguez-Perez M.A., Villafane F. The effects of functional nanofillers on the reaction kinetics, microstructure, thermal and mechanical properties of water blown rigid polyurethane foams // *Polymer.* 2018. V. 150. P. 138–149. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.07.029
4. Coglianese F.A. An Approach to Lower Cost Urethane Foams // *J. Cell. Plast.* 1965. V. 1. N 1. P. 42–44. DOI: 10.1177/0021955X6500100106
5. Yan D.X., Dai K., Xiang Z.D., Li Z.-M., Ji X., Zhang W.-Q. Electrical conductivity and major mechanical and thermal properties of carbon nanotube-filled polyurethane foams // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120, N 5. P. 3014–3019. DOI: 10.1002/app.33437
6. Cao X., Lee L.J., Widya T. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties // *Polymer.* 2005. V. 46, N3. P. 775–783. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.11.028
7. Hamilton A.R., Thomsen O.T., Madaleno L.A.O., Jensen L.R., Rauhe J.C.M., Pyrz R. Evaluation of the anisotropic mechanical properties of reinforced polyurethane foams // *Compos. Sci. Technol.* 2013. V. 87. P. 210–217. DOI: 10.1016/j.compscitech.2013.08.013
8. Vlasov R.R., Ryabova D.I., Zeynalova S.Z., Sokolov D.V., Ryabov S.A. The Influence of Nanoclays on the Mechanical and Thermal Properties of Rigid PIR and PUR Foams // *J. Serb. Chem. Soc.* 2023. V. 88, N4. P. 409–421. DOI: 10.2298/JSC221103089V
9. Madaleno L., Pyrz R., Crosky A., Jensen L.R., Rauhe J.C.M., Dolomanova V., de Barros Timmons A.M.M.V., Pinto J.J.C., Norman J. Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite-carbon nanotube hybrids // *Composites, Part A.* 2013. V. 44. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.08.015
10. Hejna A. Clays as Inhibitors of Polyurethane Foams' Flammability // *Materials.* 2021. V. 14, N 17. P. 4826. DOI: 10.3390/ma14174826
11. Власов Р.Р., Рябова Д.И., Краснов О.В., Рябов С.А., Бузаева М.В. Синтез и исследование свойств нанокмпозиционных полиуретановых пенопластов, модифицированных функционализированными метилдиэтаноламином многослойными углеродными нанотрубками // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета.* 2023. Т. 13, №1. С. 30–33.
12. Burgaz, E. *Advanced Structured Materials: Volume 111: Polyurethane Foams for Energy and Sustainability.* London: Springer Nature, 2019. 294 p.
13. Pikhurov D.V., Sakhatskii A.S., Zuev V.V. Rigid polyurethane foams with infused hydrophilic/hydrophobic nanoparticles: Relationship between cellular structure and physical properties // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 99. P. 403–414. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.036.
14. Пихуров Д.В. Полиуретановые пены, наполненные гидрофильными и гидрофобными наночастицами: взаимосвязь физических свойств и структуры ячеек: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 2018. 128 с.
15. Бюист, Дж.М. Композиционные материалы на основе полиуретанов. М.: Химия, 1982. 240 с.
16. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1975. 264 с.
17. Oliveira-Salmazo L. Natural rubber foams with anisotropic cellular structures: Mechanical properties and modeling // *Ind. Crops Prod.* 2016. V. 80. P. 26–35. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.10.050.