

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Patrik SIMČIĆ

**VPLIV NANOSILIKE NA LASTNOSTI  
POLIURETANSKIH PEN**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, september 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

# VPLIV NANOSILIKE NA LASTNOSTI POLIURETANSKIH PEN

Magistrsko delo

Študent: Patrik SIMČIĆ  
Študijski program: Tehnologija polimerov  
Mentor: izr. prof. dr. Irena PULKO

Slovenj Gradec, september 2022

## IZJAVA

Podpisani Patrik Simčič izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom,
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo magistrskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, \_\_\_\_\_ Podpis: \_\_\_\_\_

## **ZAHVALA**

Mentorici, izr. Prof. Dr. Ireni Pulko za vso strokovno pomoč in nasvete, ki mi jih je podarila med celotno izdelavo tega magistrskega dela.

Vsem zaposlenim na Fakulteti za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu, ki so na kakršen koli način prispevali k nastanku tega magistrskega dela.

Svojim staršem, ki so mi kot nadrejeni v podjetju, omogočili študij.

Ani Simčič, svoji boljši polovici, za vso motivacijo in ljubezen, brez katerih mi ne bi uspelo dokončati študija.

## **POVZETEK**

### **Vpliv nanosilike na lastnosti poliuretanskih pen**

Namen tega magistrskega dela je bil raziskati vpliv nanopolnil natančneje modificirane nanosilike na lastnosti trdnih, fleksibilnih in integralnih poliuretanskih pen. Bolj podrobno lastnosti kot so termična stabilnost, modul elastičnosti, morfologijo, gostoto in toplotno prevodnost. Pri teoretičnem delu magistrske naloge smo podrobneje opisali lastnosti trdnih, fleksibilnih in fleksibilnih pen z integralno kožo, njihove komponente in sam postopek sinteze poliuretanskih pen. Razložil smo nanotehnologijo in lastnosti nanosilike ter načine pridobivanja nanosilike. Pri eksperimentalnem delu smo primerjali lastnosti PU pen, ki ne vsebujejo nanosiliko s PU penami, ki vsebujejo nanosiliko in to čisto in nanosiliko obdelano z dimetildiklorosilanom.

### **Ključne besede:**

Termalna stabilnost, modul elastičnosti, morfologija, gostota, toplotna prevodnost, poliuretanska pena, nanosilika.

## **SUMMARY**

### **Influence of Nanosilica on the Properties of Polyurethane Foams**

The purpose of this master thesis is to investigate the influence of nanofillers, more precisely, modified nano-silica, on the properties of rigid, flexible and integral polyurethane foams. In the thesis, the properties such as thermal stability, elastic modulus, morphology, density, thermal conductivity and spectroscopic identification of various substances were examined in more detail. In the theoretical part of the thesis the properties of rigid and flexible foams as well as flexible foams with integral skin, their components and the process of synthesis of polyurethane foams were described in more detail. We explained the nanotechnology and properties of nano-silica as well as their manufacturing process. In the experimental part, properties of PU foams without nano-silica with PU foams that contain nano-silica, pure nano-silica and nano-silica subsequently treated with dimethyldichlorosilane were examined.

#### **Keywords:**

Thermal stability, elastic modulus, morphology, density, thermal conductivity, polyurethane foam, nano-silica.

**KAZALO**

<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
1.1 Zgodovina poliuretanov	2
<b>2 TEORETIČNI DEL</b>	<b>4</b>
2.1 Sinteza poliuretanov	4
2.2 Izocianati	5
2.3 Polioli	7
2.3.1 Polietrski polioli	8
2.3.2 Poliestrski polioli	8
2.4 Dodatki	9
2.4.1 Katalizatorji	9
2.4.2 Dodatki za zamreževanje in podaljševalci verig	10
2.4.3 Penila	11
2.4.4 Surfaktanti	13
2.4.5 Materiali za barvanje	13
2.4.6 Polnila	14
2.4.7 Zaviralci gorenja	15
2.5 Fleksibilne poliuretanske pene	17
2.6 Pene z integralno kožo	18
2.7 Trde poliuretanske pene nizke gostote	19
2.8 Trde poliuretanske pene visoke gostote	21
2.9 Poliuretanski elastomeri	22
2.10 Poliuretanska vlakna	24
2.11 Elastomerni poliuretanski premazi	25
2.12 Nanotehnologija in nanomateriali	26
2.13 Priprava nanodelcev	27
2.14 Nanosilika	28
<b>3 EKSPERIMENTALNI DEL</b>	<b>31</b>
3.1 Uporabljeni materiali	31
<b>4 REZULTATI IN DISKUSIJA</b>	<b>35</b>
4.1 Merjenje gostote	35
4.2 Merjenje toplotne prevodnosti	36
4.3 Termogravimetrična analiza	38
4.4 FTIR Spektroskopija	43
4.5 Morfologija	47
4.6 Kompresijski test	48
<b>5 SKLEP</b>	<b>50</b>
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	53
SEZNAM SLIK	58
SEZNAM TABEL	60
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	61

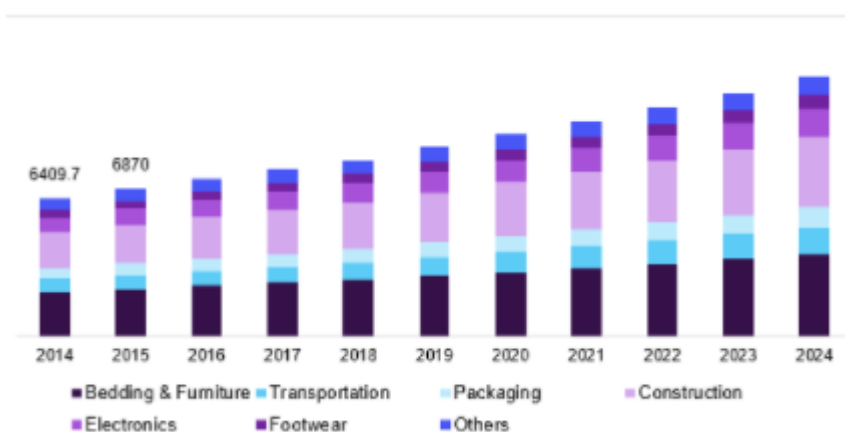
---

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC _____	62
<b>PRILOGE</b> _____	<b>63</b>
Priloga 1: TGA rezultati _____	63



## 1 UVOD

Poliuretani so vse okoli nas ter imajo ključno vlogo v številnih industrijah – od ladjedelništva do obutvene industrije, gradbeništva, avtomobilske industrije idr. Pojavljajo se v osupljivi raznolikosti oblik, ki se nenehno povečuje. So šesta najbolj uporabljena skupina polimerov po vsem svetu s proizvodnjo 22,3 milijona ton na leto [1]. Poliuretani imajo širok spekter uporabe in jih lahko najdemo predvsem v penah in drugih izdelkih, kot so premazi, lepila idr. Zaradi vsestranskosti uporabe se povpraševanje po njih vsako leto povečuje (slika 1).



Slika 1: Področja uporabe in potrebe po poliuretanih [1]

Splošni trend na trgu poliuretana je razvoj naprednejših materialov z izboljšanimi lastnostmi. Eden najpogosteje uporabljenih načinov za spreminjanje fizikalnih lastnosti poliuretanov je dodajanje polnil z različnimi kemijskimi lastnostmi. Pri penah je vgrajevanje delcev nanosilicijevega dioksida z namenom izboljšanja mehanskih lastnosti (v primerjavi s tradicionalnimi) le teh ena izmed najbolj uporabljenih metod. Natančneje, lastnosti, kot so odpornost proti vlečnim silam, odpornost proti eroziji, izolacijska zmogljivost in odpornost proti termični degradaciji, je mogoče izboljšati z dodajanjem nanosilicijevega dioksida [2]. Nanokompoziti so nov razred materialov z izboljšanimi fizikalnimi lastnostmi in jih je mogoče primerjati z običajnimi kompoziti zaradi veliko močnejših medsebojnih interakcij med razpršenimi nanometrskimi domenami in matrikami [3]. Med anorganskimi nanodelci je nanosilicijev dioksid eden bolj zanimivih materialov, o čem poročajo številne raziskave. Za močnejšo interakcijo med organskimi in anorganskimi komponentami se kot vezivna sredstva uporabljajo funkcionalizirani silani, kot bo v tej nalogi prikazano s primerom AEROSIL R 974. Le ti lahko reagirajo s funkcionalnimi skupinami, ki so že prisotne na molekulah polimerov ter silanolnimi skupinami na površini silicijevega dioksida [2]. Zaradi tega tovrstni napredni materiali pridobivajo vedno večji tržni delež.

## 1.1 Zgodovina poliuretanov

Otto Bayer (slika 2) in njegovi sodelavci so pri nemškem podjetju IG Farben v Leverkusnu prvič izdelali poliuretan leta 1937. Novi polimeri so imeli nekaj prednosti pred obstoječo plastiko, ki je bila izdelana s polimerizacijo olefinov. Zgodnje delo, osredotočeno na proizvodnjo vlaken in fleksibilnih pen in poliuretanov, je bilo v omejenem obsegu uporabljeno za premaze za letala med 2. svetovno vojno [4]. Poliizocianati so postali komercialno dostopni leta 1952, proizvodnja fleksibilne poliuretanske pene se je začela leta 1954 s kombinacijo toluen diizocianata (TDI) in poliestrskih poliolov. Ti materiali so bili uporabljeni tudi za proizvodnjo trdih pen, gume in elastomerov. Vlakna so bila proizvedena iz heksametilen diizocianata (HDI) in 1,4-butandiola (BDO) [5].



*Slika 2: Otto Bayer demonstrira sintezo poliuretanske pene [4]*

Leta 1956 je DuPont predstavil poliestrske polirole, natančneje poli(tetrametilen eter) glikol, BASF in Dow Chemical sta leta 1957 začela prodajati polialkilen glikole. Poliestrski polioli so bili cenejši, enostavnejši za rokovanje in bolj vodoodporni kot poliestrski polioli, posledično so postali tudi bolj priljubljeni. Leta 1960 je bilo proizvedenih več kot 45.000 ton fleksibilne poliuretanske pene. Razpoložljivost klorofluoroalkanskih penilcev, cenovno ugodnih poliestrskih poliolov in metilen difenil diizocianata (MDI) je omogočila uporabo poliuretanskih trdih pen kot visoko zmogljivih izolacijskih materialov [6].

Leta 1969 je Bayer v Dusseldorfu v Nemčiji razstavil povsem plastični avtomobil. Deli tega avtomobila, kot so maska in karoserija, so bili izdelani z novim postopkom, imenovanim reakcijsko brizganje (RIM – reaction injection moulding), kjer so zmešali reaktante in jih nato vbrizgali v kalup. Dodatek polnil, kot je brušeno steklo in

obdelana mineralna vlakna, so bili podlaga za okrepljen RIM, ki je zagotovil večjo togost, zmanjšanje toplotnega raztezanja in boljšo toplotno stabilnost. Nadaljnje povečanje togosti je bilo doseženo z vključitvijo steklene podloge v votlino kalupa RIM, kar je splošno znano tudi kot injekcijsko brizganje smole ali strukturni RIM [5].

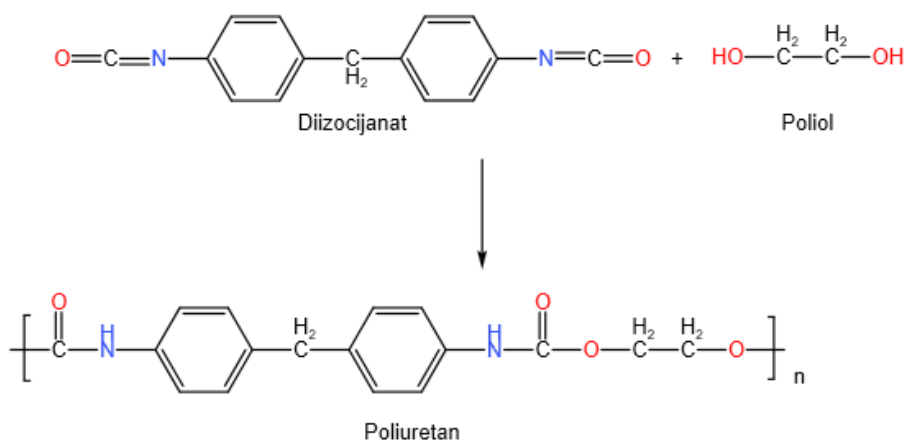
Od zgodnjih osemdesetih let prejšnjega stoletja so se z vodo pihane mikrocelične fleksibilne pene uporabljale za oblikovanje tesnil za avtomobilsko karoserijo in tesnil zračnih filtrov, ki so nadomestile PVC. Poliuretanske pene so postale priljubljene v svetu avtomobilizma in se trenutno uporabljajo v visokotemperaturnih oljnih filtrih [6].

## 2 TEORETIČNI DEL

Obstaja bistvena razlika med proizvodnjo poliuretanov in številnih drugih plastičnih materialov. Večina termoplastov se za razliko od poliuretanov polimerizira v velikih kemijskih tovarnah, ki se nato naprej prodajo uporabnikom v obliki granulato ali prahov. Le ti se naprej predelajo v koristne proizvode s procesi predelave, tipičnimi za termoplaste, kot so segrevanje, oblikovanje raztopljenega polimera pod pritiskom in hlajenje. Lastnosti teh proizvodov so skoraj popolnoma odvisne od proizvajalca termoplastov, medtem ko so pri poliuretanih lastnosti odvisne od predelovalca in ne proizvajalca. Le ta proda komponente potrebne za proizvodnjo poliuretanov, v večini primerov v obliki tekočin in prispeva z nasveti in koristnimi informacijami, zato da lahko predelovalcu omogoči pripravo poliuretanske pene z zahtevanimi lastnostmi.

### 2.1 Sinteza poliuretanov

Vsi tipi poliuretanov so pripravljani z eksotermno reakcijo med poliizocianati in polioli, ki vsebujejo hidroksilne skupine, kot je prikazano na sliki 3. Relativno majhen nabor osnovnih izocianatov in poliolov z različnimi molekulskimi masami in funkcionalnostmi se uporablja za pripravo izredno širokega spektra poliuretanskih materialov. Poleg tega se poliolom dodajajo različni tipi katalizatorjev in dodatkov, ki krajšajo čase ciklov in povečujejo masno proizvodnjo. Še ena izmed številnih prednosti poliuretanov, kar je v današnjih časih posebej poudarjeno, je ta, da ni stranskih produktov in je to iz ekološkega pogleda zelo pozitivno.



Slika 3: Shema sinteze poliuretana

Kemijska reakcija med polioli in diizocianati ali poliizocianati se začne spontano, ko se le ti med seboj zmešajo v prisotnosti primernih katalizatorjev. Sinteza lahko poteka tudi brez katalizatorjev, ampak je v tem primeru reakcija bistveno počasnejša. Poliuretani so primerni tudi za sintezo v manjšem merilu z mešanjem v zahtevanih razmerjih komponent v čaši in s pomočjo ustreznega mešalnika. Reakcija polimerizacije je eksotermna. Poudariti je potrebno, da proizvodnja komponent in

poliuretanov poteka s pomočjo strojev, ki so posebej zasnovani tako, da merijo potrebna razmerja kemikalij in pogoje sinteze pene med katere sodijo:

- Kontrola temperature in natančno tehtanje

Parametri, kot so viskoznost, gostota in reaktivnost tako poliolor kot izocianatov, se zelo spreminjajo s temperaturo. Če npr. stroj za brizganje poliuretana ni zmožen kontrolirati deleža komponent po masi ampak prostornini, lahko zaradi rahle spremembe temperature pride to spremembe v gostoti in posledično do napake pri razmerjih komponent.

- Enotno in ponovljivo mešanje

V primeru serijske proizvodnje, kjer imamo veliko število ponavljajočih se ciklov, je pomembno zagotoviti pogoje, pod katerimi lahko v vsakem ciklu vbrizgamo identičen izdelek kot v prejšnjem ciklu tako, da zagotovimo čisto mešalno komoro, v kateri se komponenti srečata ter konstanten pretok.

- Zorenje

Na splošno, poliuretanski izdelki dosežejo svoje optimalne lastnosti nekaj ur po brizganju oziroma mešanju. Zorenje v večini primerov lahko poteka pri sobni temperaturi.

- Zaščita pred onesnaževalci

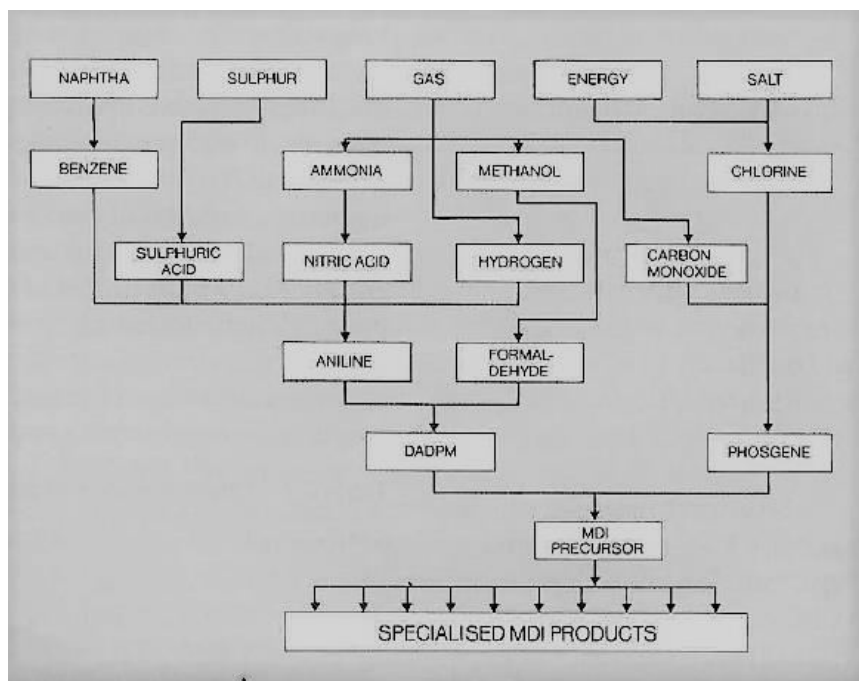
Pri skladiščenju komponent poliuretana moramo biti zelo pozorni, da ne kontaminiramo komponent z vodo ali atmosfersko vlago. Izocianati reagirajo z vodo pri čemer pride so tvorbe ogljikovega dioksida (pri nekaterih trdih in fleksibilnih poliuretanih z nizko gostoto se ogljikov dioksid uporablja kot penilec). Poleg tega so polioli higroskopni in lahko nase vežejo atmosfersko vlago. Ostali onesnaževalci, kot so težke kovine ali amini, tudi bistveno vplivajo na končni produkt.

- Varnost

Pri ravnanju z izocianati ali določenimi kemikalijami v poliolu (mravljinčna kislina) se je potrebno izogibati vdihavanju par ali direktnemu stiku [7].

## 2.2 Izocianati

Trenutno je na voljo več aromatskih in alifatskih izocianatov, vendar približno 95 % vseh poliuretanov izhaja iz dveh vrst aromatskih izocianatov: MDI-ja, TDI-ja ter njunih derivatov [8]. Navedeni izocianati izhajajo iz dostopnih petrokemijskih intermediatov in se proizvajajo z natančno definiranimi kemijskimi procesi. Večina TDI-jev v uporabi je mešanica dveh izomerov – 2,4 in 2,6 v razmerju 80:20 [8]. TDI se danes uporablja nekoliko manj kot nekaj desetletij nazaj, vendar se deloma še vedno uporablja v proizvodnji pen z nizko gostoto tako kot pri blazinah kot sedežih. MDI je nastal kot odgovor na veliko hlapnost TDI-ja, sam proces sinteze MDI-ja pa je bolj zapleten kot pri TDI-ju.



Slika 4: Shema sinteze MDI-ja [8]

Na sliki 4 je shema sinteze MDI-ja. Kot je prikazano, se MDI sintetizira iz anilina in formaldehida, klorovodikova kislina pa se uporablja kot katalizator. Ta kondenzacijska reakcija sintetizira kompleksno mešanico poliaminov kateri se nato fosgenirajo da se dobi poliizocianatna mešanica. Produkt, polimeren MDI se večinoma uporablja pri trdih poliuretanskih penah, lahko pa se naprej modificira z namenom sinteze številnih derivatov, ki se uporabljajo za sintezo mehkih in integralnih poliuretanskih pen. Čist MDI je tog, s tališčem pri 38 °C, ki se proizvaja s separacijo iz polimernega MDI prekursorja. Lahko se uporabi v osnovnem ali kemijsko modificiranem stanju [9]. V tabeli 1 so prikazane različice MDI-ja z različnimi funkcionalnostmi in nameni uporabe.

Tabela 1: Obseg različic MDI-ja [8]

Povprečna funkcionalnost *	Opis produkta	Tip poliuretana	Glavni namen
2,0	Čist MDI	Viskozomogljivi elastomeri	Podplati za čevlje, fleksibilni premazi
2,01–2,1	Modificiran, tekoč MDI	Viskozomogljivi elastomeri, mikrocelični elastomeri	Podplati za čevlje, vbrizgani elastomeri, RIM in RRIM
2,1–2,3	Tekoč poliizocianat z nizko funkcionalnostjo	Fleksibilne, poltrde in trde (strukturalne) pene	Avtomobilski deli, kabineti za električno opremo, tesnilne mase
2,5	Tekočina z nizko viskoznostjo poliizocianata	Fleksibilne pene z visoko gostoto, strukturalne pene	Nosilci za vinil, računalniški kabineti
2,7	Nizko viskozen, polimerni MDI	Trde pene z nizko gostoto	Izolacijske pene, pene za absorpcijo energije in zvoka
2,8–3,1	Visoko funkcionalen polimerni MDI	Trde pene z visoko gostoto	Kontinuirana laminacija trdih pen

\*Funkcionalnost je definirana kot povprečno število kemijsko reaktivnih skupin na individualni molekuli.

Kot je prikazano v tabeli 1, diizocianatni produkti so potrebni za izdelavo elastomerov, medtem ko je visoko funkcionalni MDI, ki je bogat s poliizocianati, zaželen za proizvodnjo trdih in strukturalnih pen. Poliuretani, ki bazirajo na aromatskih diizocianatih, sčasoma porumenijo na neposredni sončni svetlobi, ta proces lahko upočasnimo z dodatkom določenih aditivov, ki jih bom omenil kasneje. Alifatski diizocianati, ki so manj reaktivni kot aromatski, se ravno zato uporabljajo tam, kjer je porumenelost nezaželena. Eden izmed izocianatov, ki ga bomo uporabili pri sintezi fleksibilnih pen, je tako t.i. prepolimer. Prepolimeri so tekoči intermediati med monomeri in končnimi polimeri. Sintetizirajo se z reakcijo odvečnega poliola ali izocianata, zato da produkt ostane tekoč in vsebuje reaktivne funkcionalne skupine reagenta v prebitku [10]. Uporaba prepolimerov ima več prednosti; ena izmed le teh je zmanjšana nevarnost hlapov zaradi povečane molekulske mase izocianatne komponente. Druga je povečana viskoznost, ki vodi do boljšega mešanja komponent pene [10].

### 2.3 Polioli

Večina poliolov, ki se uporabljajo, spada v dve kategoriji, in sicer polietre in poliestre s hidroksilnimi končnimi skupinami. Struktura poliolov igra veliko vlogo v končnih lastnostih uretanskega polimera. Molekulska masa in funkcionalnost poliola sta poleg strukture dva glavna dejavnika. V tabeli 2 so prikazane lastnosti poliolov, ki se uporabljajo za sintezo fleksibilnih in trdih poliuretanskih pen.

Tabela 2: Lastnosti poliolov [11]

Karakteristika	Fleksibilne pene in elastomeri	Trde pene in togi premazi
Razpon molekulske mase	1000–6500	150–1600
Razpon funkcionalnosti	2,0–3,0	3–8
Razpon hidroksilnega števila (mg KOH/g)	28–160	250–1000

Hidroksilno število se uporablja kot enota za koncentracijo izocianatno reaktivnih hidroksilnih skupin na enoto mase poliola v enoti mg KOH/g. Hidroksilno število se uporablja za karakterizacijo poliolov za izračun stehiometrijske formulacije [11].

$$HV = \frac{56,1 \times \text{funkcionalnost}}{M} \times 1000 \quad (1),$$

pri čemer je:

- $HV$  - hidroksilno število (mg KOH/g)
- $M$  - molekulska masa (g/mol)

### 2.3.1 Polietrski polioli

Približno 90 % poliolorov, ki se uporabljajo v proizvodnji poliuretanov, so polietri s hidroksilnimi končnimi skupinami. Ti nastanejo z dodatkom alkilen oksidov, običajno propilen oksida, z alkoholi ali amini, ki imajo vlogo iniciatorjev [11]. Večina polietrskih poliolorov, ki se uporabljajo za izdelavo fleksibilnih poliuretanskih pen in elastomerov, so trioli, ki bazirajo na trifunkcionalnih spojinah, večinoma na glicerolu. Polietrski polioli se večinoma uporabljajo pri izdelavi specializiranih izdelkov, kot so polietri za elastomere, RIM izdelke, adhezive in premaze. Razlika med polietrskimi polioli, ki se uporabljajo za fleksibilne ali trde pene, je v tem, da polietrski polioli za izdelavo trdih pen imajo nižjo molekulsko maso, kot je prikazano v tabeli 2, do česar pride zaradi drugačne izbire poliolnega iniciatorja. Masa iniciatorja lahko predstavlja več kot eno tretjino skupne mase poliola, zaradi česar je izbira ustreznega iniciatorja ključnega pomena, tako za lastnosti kot za ceno. Iz tega razloga je najpogosteje uporabljeni iniciator sukroza, ki je na voljo v čisti obliki po nizki ceni in ima zadovoljive lastnosti [11]. Pogosto se uporablja mešanica poliolorov, in sicer mešanica aminov in alkoholov kot iniciatorjev, ker so amini manj dovzetni za spremembo temperature.

### 2.3.2 Poliestrski polioli

Nasičeni poliestri s terminalnimi hidroksilnimi skupinami se uporabljajo za izdelavo tako fleksibilnih kot trdih poliuretanskih pen. Poliestrski polioli so dražji od polietrskih in so običajno bolj viskozni in zahtevnejši za predelavo. Prav tako dajejo poliuretanske polimere, ki lažje hidrolizirajo. Poliestri tudi težje oksidirajo in so temperaturno obstojnejši kot polietri. Izboljšana temperaturna obstojnost je pomembna za številne trde poliuretanske pene. Poliestri se sintetizirajo s kondenzacijo med glikoli in dikarboksilno kislino, njihova razvejanost pa je odvisna od količine triolorov v reakcijski mešanici. Medtem ko poteka proces esterifikacije, se odvečna nastala voda postopoma odstrani iz mešanice. Voda predstavlja do 15 % produkta, kar pomeni, da imamo maksimalnih 85 % uporabnega produkta, kar je tudi eden izmed razlogov, zakaj je cena poliestrskih poliolorov višja v primerjavi s polietrskimi polioli, kjer je produkt v celoti uporaben [11]. Temu se lahko izognemo z uporabo recikliranih poliolorov, ampak le do 30 % masnega deleža v primerjavi s čistim, nerekiciranim poliolorom v reakcijski mešanici [12].

Tabela 3: Lastnosti poliesterskih poliolorov [11]

Uporaba	Tip	Hidroksilno število (mg KOH/g)	Viskoznost (mPa s pri 25 °C)	Kislinsko število
Fleksibilne pene	Linearen	45–60	10.000–20.000	<2,0
Fleksibilne pene	Razvejan	60–70	15.000–20.000	<5,0
Trde pene z nizko gostoto	Visoko razvejan	200	20.000	<10
Elastomeri	Linearen	50–60	3.000–10.000	<1,0



Kot kaže tabela 3, odpornost na hidrolizo poliestrov raste z dolžino verig med poliestrskimi vezmi in z upadanjem kislinskega števila. Odpornost na hidrolizo raste tudi s porastom razvejanosti poliestrskih verig.

## 2.4 Dodatki

Poleg osnovnih komponent, kot so izocianati in polioli, reakcijski mešanici dodamo določene druge dodatke z namenom kontrole in modifikacije reakcije polimerizacije, nenazadnje tudi samega poliuretanskega produkta. Ti dodatki vključujejo katalizatorje, podaljševala verig, dodatke za zamreževanje, penila, surfaktante, zaviralce gorenja in različna ostala polnila, ki jih bomo opisali v nadaljevanju.

### 2.4.1 Katalizatorji

Številni katalizatorji se lahko uporabijo pri reakciji izocianatov z vodo in polioli, le ti pa vključujejo alifatske, aromatske terciarne amine in organsko-kovinske spojine. Terciarni amini so med najpogosteje uporabljenimi katalizatorji pri sintezi poliuretanskih pen. Sam mehanizem katalize terciarnega amina poteka tako, da terciarni dušik donira elektrone ogljiku izocianatne skupine in oblikuje kompleksen intermediat. Katalitska aktivnost terciarnega amina je odvisna od njegove strukture in bazičnosti, oziroma bolj bazični kot so, hitrejša bo reakcija z izocianati. Polarna topila lahko povečajo reaktivnost izocianatov s stabiliziranjem polarizacije izocianatne skupine [13]. Fleksibilne poliuretanske pene, ki vsebujejo vodo kot penilec, so običajno katalizirane z mešanico, ki vsebuje več terciarnih aminov, in sicer zato, ker moramo obdržati stabilnost v reakciji med izocianatom in hidroksilnim polieter poliolom ter izocianatom in vodo. Seveda, izbira terciarnega amina vpliva tudi na končne lastnosti poliuretanske pene, kjer nekateri terciarni amini katalizirajo razvejanost verige z biuretne vezmi. Učinek takšne razvejanosti verige je povečanje žilavosti pri mehkih penah [13]. V tabeli 4 so prikazani najpogostejši katalizatorji, ki bazirajo na terciarnih aminih.

*Tabela 4: Pogosti katalizatorji na bazi terciarnih aminov [13]*

Katalizator	Uporaba
N,N-dimetilaminoetanol	Cenovno ugoden, izocianatno reaktiven, tekoč, uporablja se pri poliestrskih fleksibilnih penah
N,N-dimetilcikloheksilamin	Tekoč z intenzivnim vonjem, za trde pene, poliestrske fleksibilne pene in nekatere poltrde pene
Bis-(2-dimetilaminoetil)eter	Tekoč, uporablja se pri fleksibilnih penah
N,N-Pentametil-dietilen-triamin	Fleksibilne pene in trde pene
N,N-dimetilbenzilamin	Tekoč z značilnim vonjem, uporablja se pri poliestrskih fleksibilnih, poltrdih in prepolimernih penah

Katalizator	Uporaba
N,N-dimetilcetilamin	Viskozna tekočina uporabljena pri poliestrskih fleksibilnih penah
Diaminobiciklooktan (DABCO)	Trden, topen v vodi, glikoli in polietri. Uporaben pri večini poliuretanov
N,N-dietilpiperazin	Tekoč, uporablja se pri fleksibilnih penah in elastomerih RIM
1-(2-hidroksipropil) imizadol	Izocianatno reaktiven katalizator za polieterske pene in trde pene z nizko gostoto
Dimetilcikloheksilamin *	Tekoč, uporablja se pri trdih penah

\* Dimetilcikloheksilamin bom, med ostalim, uporabil pri sintezi polioloov za trdo peno. Primeren je, ker vpliva na reakcijske čase, ne da bi vplival na ravnovesje reakcije.

Organo-kovinski katalizatorji se uporabljajo za pospešitev reakcije polimerov. V tabeli 5 so prikazani nekateri izmed najpogosteje uporabljenih katalizatorjev te vrste. Organo-kovinski katalizatorji tvorijo intermediatni kompleks z izocianatno skupino in hidroksilno skupino poliola. Uporabljajo se pri mikroceličnih elastomerih, sistemih RIM in pri fleksibilnih penah. Specifični so, ker njihova učinkovitost raste s temperaturo, oziroma niso zelo aktivni pri sobni temperaturi, temveč šele, ko temperatura zraste [14].

*Tabela 5: Pogosti organo-kovinski katalizatorji [13]*

Katalizator	Uporaba
Kositrov oktoat	Polieter fleksibilne pene
Dibutiltin dilaruat	Mikrocelične pene
Svinčev oktoat	Katalizator za podaljševanje uretanske verige
Soli alkalijevih kovin ( $K_2CO_3$ , $NaHCO_3$ , $Na_2CO_3$ )	Katalizatorji za uretansko reakcijo in izocianatno polimerizacijo

Glede na to, da se katalizatorje, ki bazirajo na kovinah, zlasti na kositru, povezuje s toksičnostjo in škodljivimi stranskimi reakcijami, se je v zadnjih letih začel razvoj organskih katalizatorjev, ki ne bazirajo na kovinah, oziroma kositru [14].

#### 2.4.2 Dodatki za zamreževanje in podaljševalci verig

Dodatki za zamreževanje in podaljševala verig so polioli ali poliamini z nizko molekulsko maso. Podaljševala verig so difunkcionalne snovi, npr. diamini ali glikoli, dodatki za zamreževanje pa imajo funkcionalnost tri ali več. Podaljševala verig se uporabljajo pri fleksibilnih poliuretanih kot so fleksibilne pene, mikrocelični elastomeri, kalupirani elastomeri in sistemi RIM. Podaljševalo reagira z diizocianati in tvori poliuretanski ali poliurejski segment v uretanskem polimeru [15]. Običajno jih dodamo, da preprečimo povečanje modula in temperaturo steklastega prehoda, in sicer zato, ker temperatura steklastega prehoda označuje točko mehčanja polimera in je pokazatelj zgornje meje delovne temperature poliuretana. Ko se diamini

uporabijo kot dodatki namesto glikolov, je reakcija z izocianati bistveno hitrejša. Dodatki za zamreževanje se uporabijo za povečanje ravni kovalentnih vezi v trdih in poltrdih poliuretanskih penah [15]. V tabeli 6 so prikazana nekatera izmed najpogosteje uporabljenih zamreževal in podaljševal verig.

*Tabela 6: Pogosto uporabljena zamreževala in podaljševala verig [9]*

Dodatek	Funkcionalnost	Molska masa	OH število (mg KOH/g)
Etilen glikol	2	62,07	1801
Dietilen glikol	2	106,12	1057
Propilen glikol	2	76,11	1474
Dipropilen glikol	2	134,18	836
Polipropilen glikol	2	400	280
Dietil toluen diamin	2	178,27	629
Voda	2	18,01	6230
Glicerol	3	92,11	1827

### 2.4.3 Penila

Celični poliuretani se proizvajajo z uporabo penilcev za nastanek mehurčkov plina v polimerizacijski mešanici. Fleksibilne poliuretanske pene se običajno proizvajajo z uporabo ogljikovega dioksida, nastalega pri reakciji vode in diizocianata, bodisi kot edini penilec ali kot eden izmed elementov v mešanici penilcev skupaj s halogeniranimi alkani ali metilen kloridom. V praksi se največkrat uporablja mešanica vode in halogeniranih alkanov, in sicer zato ker, poleg tega, da z vodo nastane ogljikov dioksid, s tem nastane tudi poliurea z reakcijo med vodo in diizocianati ter toplota, potrebna za dokončanje polimerizacije. Pri sintezi trdih pen, ki se sintetizirajo s polioli z večjo funkcionalnostjo in večjim hidroksilnim številom kot pri fleksibilnih, se pri polimerizaciji sprošča dovolj toplote, da je omogočeno uparjanje inertnega penila [16]. Klorofluorokarboni (CFC/CFM), znani tudi kot prva generacija penilcev, so se uporabljali do leta 2010, dokler ni bila sprejeta direktiva na svetovni ravni za zmanjšanje GWP-ja (Global Warming Potential) in ODP-ja (Ozone Depletion Potential), po čemer so klorofluorokarboni znani [17]. Najpogosteje uporabljena med njimi sta bila trikloro-monofluorometan (CFM-11) in dikloro-difluorometan (CFM-12). Druga generacija penilcev so hidroklorofluorokarboni z nizkim ODP-jem, vendar še vedno visokim GWP-jem. Z dodatkom ogljikovodikov se je hidroklorofluorokarbonom ODP zmanjšal na nič. Le ti pa so zdaj znani kot tretja generacija penil. Značilnost zadnje, četrte generacije penil je, da ne vsebujejo ODP-ja in GWP-ja, poleg tega pa so še vedno obdržali odlične termične lastnosti [18]. V tabeli 7 so prikazani nekateri izmed zadnje generacije penil. V praksi dobrih termičnih lastnosti ni težko doseči, vendar je težava v zadovoljivih fizikalnih lastnostih, natančneje v skrčku. Metil format, ki naj bi bil zamenjava za Foran 365/227, se je pokazal kot obetaven kandidat iz vidika termičnih lastnosti, vendar kot popolna zamenjava predstavlja težavo, saj pride do velikega skrčka, kar lahko pripišemo nizkemu tališču metil formata, zaradi

katerega matrica poliuretana ne reagira do konca in ostane prešibka, da bi prenesla sile, ki lahko nastanejo v notranjosti zaprtih celic pene, zaradi česar se uporabljajo mešanice penil.

*Tabela 7: Nekateri predstavniki zadnje generacije penil [18]*

Penilec	Molekulska masa (g/mol)	Vrelišče (C)	Latentna toplota pri izparevanju	ODP	GWP
Foran FBA 1233zd	130	18,6	10/10,3	0	1
Ciklopentan	70	49	11/13	0	11
Izo-pentan	72	28	12/14	0	11
N-pentan	72	35	14/15	0	11
Metil format	60	32	10/10,6	0	0
HFC-245fa	143	15,3	10/10,7	0	8,9

V podkrepitev ugotovitve, da metil format sam ni zadovoljiv glede fizikalnih lastnosti, oziroma skrčka, je priložena tabela 8. Iz ekonomskega vidika se uporaba izključno Forana FBA 1233zd ne obrestuje, glede na to, da je cena trenutno do šestkrat višja v primerjavi z metil formatom. Poleg tega ima tudi nizko vrelišče (18 °C), kar otežuje ravnanje z le tem.

*Tabela 8: Primerjava skrčkov mešanic penil [18]*

Mešanica penilcev	Skrček				
	Ciklopentan	Izo-pentan	N-pentan	Metil Format	HFC-245fa
FBA 1233zd	Ni prisoten	Ni prisoten	Ni prisoten	Ni prisoten	Ni prisoten
25 %	Ni prisoten	Ni prisoten	Ni prisoten	Rahlo prisoten	Rahlo prisoten
50 %	Rahlo prisoten	Rahlo prisoten	Rahlo prisoten	Rahlo prisoten	Rahlo prisoten
75 %	Rahlo prisoten	Rahlo prisoten	Rahlo prisoten	Zmerno prisoten	Zmerno prisoten
100 %	Rahlo prisoten	Rahlo prisoten	Rahlo prisoten	Zelo prisoten	Zelo prisoten

#### 2.4.4 Surfaktanti

Surfaktanti imajo pomembno vlogo pri oblikovanju in stabiliziranju poliuretanskih pen. Izbrani surfaktanti, oziroma mešanice surfaktantov, pripomorejo k mešanju nezdružljivih komponent reakcijske zmesi. Posebej koristni so pri oblikovanju pene, saj nadzorujejo velikost celic v peni s stabilizacijo mehurčkov plina, nastalih med nukleacijo ter poleg tega stabilizirajo peno z zmanjšanjem napetosti v tankih celičnih stenah [19]. Pri proizvodnji fleksibilnih pen surfaktanti pripomorejo tudi z nadzorovanjem stopnje odpiranja celic in povečanjem mej med katerimi pena upade [20]. Začetni poliuretanski sistemi so uporabljali enega ali več organskih, običajno anionskih surfaktantov.

Nekatere fleksibilne pene, bazirane na poliestru z nizko gostoto, ter nekatere poltrde pene še vedno uporabljajo organske surfaktante kot so substituirani nonilfenoli, kisel kondenzat etilen oksida in alkilen oksid blok kopolimeri [19]. Danes je situacija nekoliko drugačna – uporabljajo se večinoma organosiloksani in surfaktanti, ki bazirajo na silikonu. Prvi silikonski polimeri uporabljeni v proizvodnji poliuretanskih pen so bili polidimetilsiloksani (PDMS) in polifenilmetilsiloksan z relativno visoko viskoznostjo. Da bi surfaktant ustrezno stabiliziral poliuretan, se struktura surfaktanta lahko prilagodi s spreminjanjem dolžine PDMS verige, oziroma števila, dolžine in kompozicije polietrske verige. Silikonski surfaktanti za trde pene imajo večjo površinsko aktivnost kot surfaktanti, ki jih uporabljamo za fleksibilne pene. Za fleksibilne pene, zasnovane na poliestru, so potrebni surfaktanti z nižjo aktivnostjo in s krajšimi polietrskimi verigami [20].

#### 2.4.5 Materiali za barvanje

Tako fleksibilne kot trde pene se obarvajo/pigmentirajo odvisno od njihovega namena, in sicer običajno s preprosto metodo dodajanja pigmentirane paste v polioli. Uporabljajo se organski in anorganski pigmenti. Uporabljeni pigmenti ne smejo reagirati z izocianatom in morajo biti stabilni pri visokih temperaturah, ki jih dosežemo med proizvodnjo. Eden izmed najpogosteje uporabljenih pigmentov je karbonsko črn pigment zaradi dobre zaščite pred UV žarki, oziroma dobre odpornosti zoper razbarvanje [21]. Poliuretani na osnovi aromatskih izocianatov sčasoma porumenijo na neposredni sončni svetlobi. V izogib temu se uporablja nekaj naslednjih metod:

- pigmentiranje z dovolj temnim pigmentom kot je že omenjena karbonsko črna, da zaščitimo poliuretan pred UV žarki;
- uporaba aditivov za absorpcijo UV žarkov;
- barvanje končnega izdelka, čemur lahko pristopimo na dva načina: prvi je, da pred brizganjem izdelka v orodje, le to pobarvamo, nato v kombinaciji z reakcijsko zmesjo poliuretana nastane obarvana »koža«, po potrebi in odvisno od namena lahko izdelek naknadno pobarvamo; drugi način je, da izdelek premažemo s plastjo poliuretana po končanem brizganju – ti premazi so lahko fleksibilni ali trdi in zagotavljajo visoko odpornost proti obrabi;

- uporaba sistemov na osnovi alifatskih diizocianatov. Poliuretanski izdelki nastali z uporabo alifatskih diizocianatov imajo dobro UV obstojnost, celo pri svetlih barvah. Takšni sistemi so bistveno dražji kot tisti na osnovi aromatskih izocianatov.

Raziskave iz leta 2018 so pokazale, da se poleg potrebnega barvanja poliuretanske pene z uporabo naravnih barvil kot so kurkuma, kumkuma in Telangov cvetni prah lahko doseže tudi višja kompresijska moč [22].

#### 2.4.6 Polnila

V poliuretanih se lahko uporabijo številna polnila, od polnil na nanoskali, ki bodo opisana v poglavju v nadaljevanju, do delcev in polnil v obliku vlaken. Razlogov za uporabo polnil v poliuretanih je mnogo, saj se polnila v delcih uporabljajo pri fleksibilnih penah za zaviranje gorenja in za povečanje kompresijske moči in mase. Vlknasta polnila imajo vlogo okrepitve, oziroma povečajo togost in meje operacijske temperature pri trdih penah in fleksibilnih RIM izdelkih. Uporabljajo se tudi mineralna polnila za zmanjšanje cene in povečanje kompresijske moči trdih pen, uporabljenih v gradbeništvu, oziroma panelih [23]. V tabeli 9 so prikazana nekatera izmed najpogosteje uporabljenih polnil ter uporabe le teh.

*Tabela 9: Polnila in njihove uporabe [24]*

Polnilo	Uporaba
Kalcijev karbonat	Fleksibilne pene, poltrde pene
Barijev sulfat	Fleksibilne pene, poltrde pene za zvočno izolacijo
Gline	Fleksibilni sistemi
Ekspandirana silika	Fleksibilne pene, brizgani elastomeri
Silikati, cementi	Trde pene, tesnila
Steklene mikrosfere	Fleksibilne, mikrocelične pene, RIM
Organska vlakna	Ojačitev pen z nizko gostoto

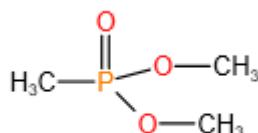
Polnila z velikostjo od nekaj mikronov vse do 100 mikronov so običajno dodajo kot dodatki v polioli, pomembno je le, da so suha. Nekatera mineralna polnila kot so kitajska glina, kaolini in ostali aluminijški silikati, ki vsebujejo vodo, bi načeloma lahko bili ustrezni, ampak se težko naknadno posušijo in niso cenovno ugodni [23]. Vlknasta polnila, uporabljena za ojačanje, se lahko dispergirajo v polioli ali izocianat, ali oboje. Stopnja ojačitve je odvisna od jakosti (E modula) vlaken, koncentracije vlaken, elastičnosti polimerne matrike in strižne moči [24]. Eno izmed najpogosteje uporabljenih polnil v poliuretanih so steklena vlakna, pridobljena iz kalcij aluminijevega borosilikata. Tipično stekleno vlakno je dostopno v rezani ali mleti obliki.

### 2.4.7 Zaviralci gorenja

Poliuretani, tako kot vsi podobni organski materiali, gorijo v prisotnosti vira gorenja in kisika. Sama gorljivost je odvisna tudi od fizikalnih lastnosti kot so gostota, odprte ali zaprte celice, velikost površine in propustnost za zrak – poliuretani z nizko gostoto, odprtimi celicami, veliko površino in visoko prepustnostjo gorijo najlažje. Zaviralci gorenja se dodajo k poliuretanom za zmanjšanje gorljivosti, ki se meri (običajno na majhni skali) s testi, ki merijo določen aspekt gorljivosti pod natančno določenimi in standardnimi pogoji. Teste gorljivosti, tako na veliki kot mali skali, upoštevamo le kot sredstvo za merjenje oziroma primerjanje med materiali, oziroma njihovo gorljivostjo. Ti testi nam ne pokažejo, kako se bo material obnašal v dejanskem požaru, kjer je efekt gorljivosti odvisen od številnih faktorjev kot so velikost vzorca, temperatura okolja, prezračevanje itn. Da bi za zaviralca gorenja lahko rekli, da je kakovosten, oziroma konkurenčen, mora le ta izpolnjevati naslednje pogoje [25]:

- mora biti cenovno ugoden;
- ne sme se obnašati kot plastifikator;
- mora zagotoviti trajnost pri zaviranju gorenja;
- imeti mora nizko viskoznost;
- biti mora kompatibilen z vsemi komponentami, uporabljenimi pri sintezi poliuretanskih pen;
- biti mora odporen na hidrolizo;
- pri gorenju lahko sprošča le malo dima in toksičnih plinov;
- ne sme negativno vplivati na lastnosti poliuretanske pene.

Izbira zaviralca gorenja je predvsem odvisna od namena uporabe izdelka oziroma njegove morebitne požarne nevarnosti in zakonskih zahtev. Z različnim aditivi lahko vplivamo na vnetljivost, na hitrost gorenja, nastajanje dima pri gorenju in strupenost sproščajočih plinov. Najbolj uporabljeni zaviralci v fleksibilnih in trdih poliuretanskih penah so klorirani fosfatni estri. So dobri zaviralci gorenja, ne vplivajo na reakcijo sinteze poliuretana in na končne lastnosti izdelka. Prisotnost klora in fosforja je potrebna za optimalen učinek zaviranja gorenja. Dodatek aluminijevega trihidrata dodatno zmanjša gorljivost in nastanek dima, ki nastane zaradi prisotnosti halogeniranih organskih fosfatov [26]. Pri fleksibilnih penah se skupaj s fosfati uporablja tudi melamin. V tabeli 10 so navedeni najbolj pogosto uporabljeni zaviralci gorenja.

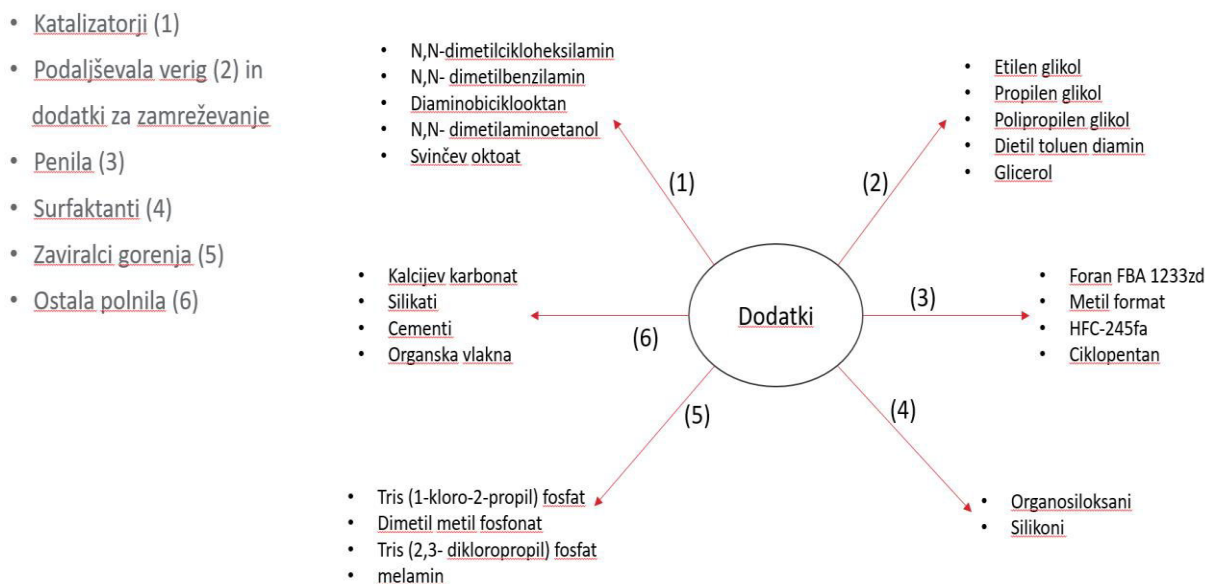


Slika 5: Struktura DMMP-ja

Tabela 10: Zaviralci gorenja in uporabe le teh

Dodatek	Uporaba
Tris (2-kloropropil) fosfat	Vsi poliuretanski sistemi, vključno s penami na osnovi poliestra
Tris (2-kloroetil) fosfat	Fleksibilne in trde pene na osnovi poliestra
Tris (2,3-dikloropropil) fosfat	Fleksibilne in trde pene na osnovi poliestra
Dimetil metil fosfonat	Trde pene
Tris (polioksialkilenglikol)-fosfonati in fosfitni estri	Fleksibilne in poltrde pene
Tris (halogeniran poliol)- fosfonati	Fleksibilne in trde pene
Dibromoneopentil glikol	Poletrski poliuretani
Amonijeve soli, sulfati	Skupaj s halogeniranimi aditivi v trdih penah
Aluminijev hidroksid, melamin	Fleksibilne pene z nizko gostoto
Kalcijev karbonat	Polnilo za absorbiranje toplote

V zadnjih letih je prišlo do napredka v zvezi z eliminiranjem klora iz vseh zaviralcev gorenja zaradi toksičnih in korozivnih plinov, ki nastanejo pri gorenju takšnih snovi. Klor je manj učinkovit element za zaviranje gorenja v primerjavi z npr. bromom in fosforjem. Obetaven kandidat, ki ne vsebuje klora ali broma, je dimetil metil fosfat (DMMP, slika 5), spojina z visokim deležem fosforja, ki pa vendar občasno predstavlja problem v formulacijah poliuretanov, ker ni odporen na hidrolizo; posledično se poveča kislost in reaktivnost same mešanice upade [27]. Na sliki 6 je shema od nekaterih najbolj pomembnih dodatkov.



Slika 6: Nekateri od najbolj pomembnih dodatkov

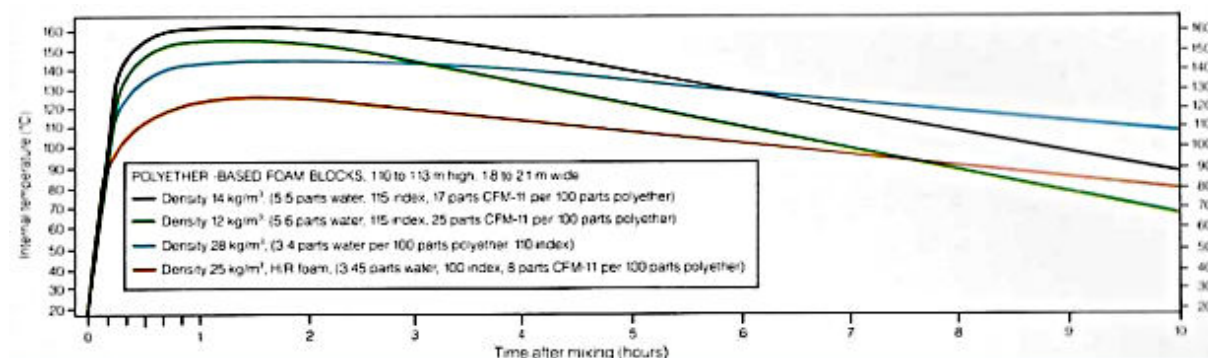


## 2.5 Fleksibilne poliuretanske pene

Fleksibilne pene z nizko gostoto predstavljajo več kot 50 % celotne globalne proizvodnje poliuretanov [28]. Večina le teh se uporablja v pohištvu in industriji vozil. Pene tega tipa so okarakterizirane z gostoto od  $10 \text{ kg/m}^3$  do  $80 \text{ kg/m}^3$ , visoko natezno trdnostjo visokim raztežkom pri pretrgu in hitrim okrevanjem po deformaciji. Fleksibilne pene nastanejo z reakcijo med diizocianatom in hidroksilno skupino na polietru ali poliestru ter vodo. Z uporabo poliolor in izocianatov z ustrezno reaktivnostjo, ustreznih katalizatorjev in penilcev ter s kontrolo temperature vplivamo na hitrost reakcije in lastnosti pene. Čeprav fleksibilne pene uporabljajo vodo kot primarni mehanizem penjenja, je pogosto zaželeno tudi fizično ali pomožno penjenje. Fizično penjenje izkorišča nastalo toploto v reakciji, ki nastaja med polimerizacijo in reakcijo vode za izparevanje inertne tekočine z nizkim vreliščem [29]. Veliko število fleksibilnih pen se sintetizira s kombinacijo kemijskega in fizičnega penjenja. Kemijsko penjenje prav tako otrdi polimer z naraščajočim deležem poliuree v strukturi polimera in s stopnjo sekundarnih vezi med verigami polimera.

Fizično penjenje nima vpliva na trde segmente polimerne verige, vendar zato zmanjšuje togost polimera z zmanjševanjem temperature polimerizacijske reakcije in končne temperature potrebne za zorenje polimera [29]. Večina polietrskih poliolor uporabljenih v proizvodnji fleksibilnih pen so polietrski kopolimeri, ki vsebujejo hidrofobne in hidrofilne segmente ali bloke. Segmenti so verige osnovane na propilen oksidu in verige osnovane na etilen oksidu. Ti polioli se zlahka mešajo z vodo, modificiranim MDI-jem ter ustreznimi katalizatorji in aditivi z namenom, da dobimo homogeno zmes. Poleg pogoja, da morajo biti osnovne komponente mešljive, moramo z mešanjem zagotoviti tudi primerno nukleacijo za reakcijsko zmes in zagotoviti mesta oziroma točke za nastanek mehurčkov. Kontrolirana nukleacija je bistvena za kontrolo velikosti in strukture celic v končnem izdelku. Če mest za nukleacijo ni dovolj, potem ogljikov dioksid, ki nastane med reakcijo vode in izocianata tvori prenasičeno mešanico in posledično pride do samonukleacije. Prvi mehurčki, ki nastanejo, rastejo prehitro, koncentracija ogljikovega dioksida proporcionalno upada in nukleacija mehurčkov se preneha. Rezultat takšne sinteze je pena z velikimi celicami ali pa celo izgubo plinastih mehurčkov, kar vodi do kolapsa pene [28]. Ne glede na to, ali brizgamo šaržno ali kontinuirano, zmešana, nukleirana reakcijska mešanica pene že po nekaj sekundah preide v indukcijsko fazo, kar poznamo kot »cream time«. V tem času se število nukleacijskih mehurčkov, nastalih med mešanjem, zmanjšuje, vendar se posledično velikost mehurčkov večja. Z dodatkom primernih surfaktantov ali katalizatorja ter posledično z večjim »cream« časom, vplivamo na velikost samih celic. Vse fleksibilne pene nizke gostote so običajno anizotropne [30]. Majhni nukleacijski mehurčki so sferični, ampak dokler se zaradi nastanka ogljikovega dioksida širijo s porastom tlaka, se nagibajo k temu, da se razširijo v smeri rasti pene. Manj kot jih je in večji kot so, večji bo njihov raztezek. Volumen rastočih plinastih mehurčkov hitro postane večji od volumna polimerizirajoče tekoče reakcijske mešanice, površina kontakta med sosednjimi mehurčki pa postane membrana. Proizvodnja fleksibilnih pen z visoko zračno

prepustnostjo je odvisna v veliki meri od stopnje, pri kateri se stene membran začnejo tanjšati ter od količine polimera med sosednjimi membranami. To je odvisno od temperature znotraj reakcijske mešanice in tipa oziroma količine uporabljenega katalizatorja. Naslednja faza polimerizacije je odpiranje celic, do katere pride zaradi separacije med substituiranimi in polimernimi ureami znotraj polimerne mreže [30]. V času odpiranja celic je prisotnost polimernih urej majhna, oziroma veliko število izocianatnih skupin ne vstopi v reakcijo. Temperatura raste tudi, ko je pena do konca zrasla zaradi kontinuiranih reakcij izocianatnih skupin z vodo. Nekaj vezanih ampak reaktivnih izocianatnih skupin je še prisotnih tudi, ko je pena dosegla maksimalno reakcijsko temperaturo. Pri šaržni proizvodnji blokov se ta maksimum pojavi v obdobju med 30 minutami in 1 uro po proizvodnji, kot je prikazano na sliki 7. Pri šaržni proizvodnji je, odvisno od velikosti, temperature in orientiranosti bloka, pomembno, da blok »odleži« v kalupu pet do osem ur, medtem ko je zorenje dokončano po 48 urah.

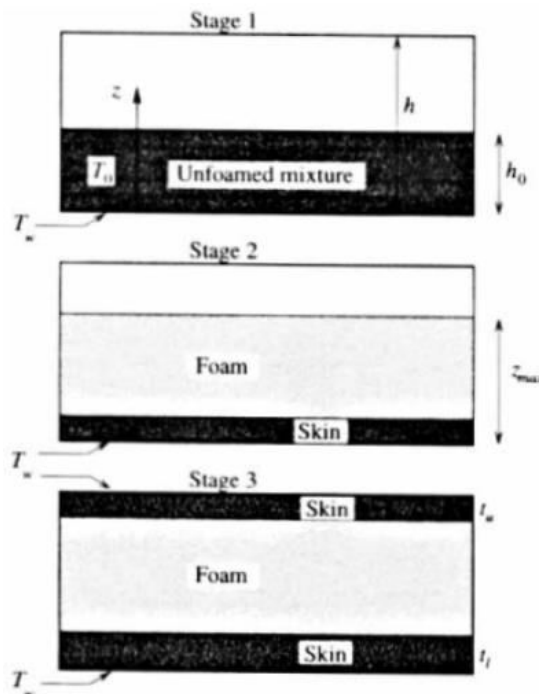


Slika 7: Notranje temperature v blokih fleksibilne pene [30]

## 2.6 Pene z integralno kožo

Poliuretanske pene z integralno kožo se lahko proizvedejo iz fleksibilne, poltrde ali trde pene in, odvisno od gostote, z odprtimi ali zaprtimi celicami. Kombinacija celičnega jedra in kože, ki ima višjo gostoto, izhaja iz visoke temperature gradientov skozi reaktivni material, ki je v stiku z relativno hladnim orodjem, poleg tega pa peno brizgamo pod visokim tlakom [31]. Hlajenje površinske plasti pod tlakom, večjim od atmosferskega, zagotavlja, da tekoči penilec, ki je prisoten v »koži«, ostane tekoč, dokler polimerizacija ni končana. Proces zahteva hitro reakcijo pene in nizko stopnjo kemijskega vpihovanja. Integralne pene z nižjo gostoto z odprtimi celicami uporabljamo pri proizvodnji notranjih delov avtomobilov kot so volani, nasloni za roke, armaturne plošče in veliko drugih kosov, ki zahtevajo ustrezne tako fizikalne kot estetske lastnosti. Lastnosti kalupiranih izdelkov so odvisne od njihovega namena, oziroma njihovih potreb, to pa lahko prilagodimo z izbiro poliola, podaljševala verig ali penila in izocianata z določeno funkcionalnostjo. Izocianati, uporabljeni za pene z integralno »kožo«, so že zgoraj omenjeni prepolimerni MDI-ji ali pa modificirana tekoča oblika čistega MDI-ja [32]. Polioli za pene z integralno kožo bazirajo na polietrih s podaljševali verig z nizko molekulsko maso in prepolimernimi izocianati. Običajno se uporabljajo v procesih, kot je dvokomponentni sistem, vendar obstajajo

primeri, ko se penilec naknadno brizga direktno v glavo stroja za brizganje zaradi lažjega uravnavanja gostote. Izdelki, kot so volani ali nasloni za roke, zahtevajo vzdržljivo, fleksibilno »kožo«, odporno proti obrabi, kar lahko dosežemo z uporabo modificiranega MDI-ja z nizko funkcionalnostjo [33]. Na sliki 8 so prikazane stopnje rasti poliuretanske pene z integralno »kožo«.



Slika 8: Stopnje rasti poliuretanske pene z integralno »kožo« [31]

Primer je prikazan na ravni plošči. V začetku pena začne rasti pravokotno na ploščo, in sicer zaradi toplote, nastale pri eksotermni reakciji polimerizacije, kjer se razvije temperaturni profil z maksimalno temperaturo na najvišji točki pene. Polimerna masa se začne širiti, ko penilec doseže vrelišče, oziroma t.i. »cream time«. Ko masa zapolni orodje do konca, dobimo čas vzhajanja; v tem trenutku je masa sestavljena iz »kože«, ki se ni spenila na nižjem predelu, kjer je temperatura vedno nižja od vrelišča penilca. Po tej stopnji je volumen konstanten, tlak v orodju pa zraste zaradi izhlapevanja penilca in rekondenzacije penilca blizu sten, kar vodi do nastanka zgornje »kože«. Ko vsa polimerizacijska masa gelira, dobimo končno strukturo izdelka [31].

## 2.7 Trde poliuretanske pene nizke gostote

Kot je razvidno iz slike 1, svetovna poraba poliuretanov narašča iz leta v leto, trde poliuretanske pene predstavljajo velik del te proizvodnje. Podobno kot fleksibilne pene, se lahko trde pene proizvedejo v širokem razponu gostot (od  $10 \text{ kg/m}^3$  do  $1100 \text{ kg/m}^3$ , skoraj kot tradicionalna plastika), vendar večina proizvodnje temelji na poliuretanskih penah z nizko gostoto, torej od  $30 \text{ kg/m}^3$  do  $60 \text{ kg/m}^3$ . Trda pena z nizko gostoto je zelo učinkovit toplotni izolator, nastane pa enako kot vsaka zgoraj omenjena poliuretanska pena, in sicer z mešanjem dveh komponent – izocianata in

poliola. Trda pena z nizko gostoto ima visoko razmerje jakost/masa in je med rastjo izredno adhezivna, oziroma dokler še ni dosegla končne strukture. To pomeni, da za razliko od drugih termičnih izolatorjev, če bi poskusili odstraniti peno iz določenega nosilca oziroma površine na kateri se nahaja, bi to uspeli narediti edino tako, da strukturo pene uničimo, le ta pa potem ne bo več uporabna in površina bo potrebna obsežnega čiščenja. Proizvodnja pen z nizko gostoto zahteva uporabo penilcev za nastanek penaste strukture. Ogljikov dioksid, ki nastane med reakcijo vode in izocianata, ni zadosten, zaradi česar dodajamo že omenjene halogenirane alkane. Ogljikov dioksid ima relativno visoko toplotno prevodnost in hitro prehaja skozi celične stene, da se zamenja z zrakom, z dodatkom vode pa lahko prilagodimo reakcijski profil in pretočno obnašanje rastoče pene [9]. Plin, ki nastane ob uporabi halogeniranih alkanov, ima opazno nižjo toplotno prevodnost kot zrak, ker ostane ujet v zaprtih strukturnih celicah in s tem tvori trdo poliuretansko peno z manjšo toplotno prevodnostjo kot pene, ki vsebujejo le zrak ali druge pline. Reakcija med polimernim MDI-jem in polifunkcionalnim poliolum povzroči hiter porast temperature in viskoznosti mešanice, če pa hitrost polimerizacije ni dovolj velika, penjeni polimer postane samonosni in penilec ostane v celični strukturi [8]. Poleg nizke toplotne prevodnosti obstaja še ena prednost uporabe halogeniranih alkenov, in sicer je to zmanjšanje reakcijske temperature pene zaradi toplote, ki nastane pri izhlapevanju penilca [9]. Slednja prednost je zelo pomembna pri nekaterih poliuretanskih sistemih, ki zahtevajo visoke reakcijske temperature. V tabeli 11 imamo primerjavo nekaterih toplotnih izolatorjev, oziroma njihovih najpomembnejših lastnosti – toplotno prevodnost. V tem primeru, nižja kot je, boljše je. Kot vidimo v tabeli 11, je trda poliuretanska pena daleč najboljši izolator.

*Tabela 11: Primerjava toplotnih izolatorjev [8]*

Material	Gostota (kg/m <sup>3</sup> )	$\lambda$ – vrednost (W/mK)	Zahtevana debelina za ekvivalentno toplotno bariero (mm)
Trda poliuretanska pena	32	0,022	27
Fleksibilna poliuretanska pena	16	0,035	44
Polistiren	16	0,035	44
Pluto	86	0,036	45
Steklena volna	65–160	0,041	51
Mineralna volna	300	0,041	51
Les	350-500	0,112	140+

Običajno se za proizvodnjo trdih poliuretanskih pen uporabljajo polioli in mešanice poliolum s povprečno funkcionalnostjo od 3 do 5 in z molekularno maso od 300 do 800. Razvoj in formulacija receptur trdih poliuretanskih sistemov za industrijo zahtevata ustrezne raziskave in razvoj, ki morajo vključevati testiranje sistema v dejanskih pogojih uporabe. Zadovoljiv sistem mora proizvajati konstantne in ponovljive produkte, neodvisno od uporabe oziroma namena. Kot smo že omenili v

poglavju 2.5, nastanek mehurčkov v poliuretanski reakcijski mešanici mora biti nukleiran, da dobimo fino, enotno celično strukturo. Glede na to, da število nukleacijskih mest pada z naraščajočim časom začetka reakcije, je končna velikost celic povezana z reaktivnostjo poliuretanskega sistema [28]. Vse trde pene, pridobljene iz poliizocianatov, so pogosto opisane kot poliuretanske ali uretanske trde pene, vendar določeni sistemi dejansko vsebujejo relativno malo uretanskih skupin. Glavne povezave, nastale med polimerizacijo so lahko uretanske, izocianatno-uretanske, urejske ali karboimidne, odvisno od sistema. Trde izocianuratske pene izstopajo po lastnostih, kot sta, zlasti, dobra temperaturna obstojnost in relativno nizka gorljivost, v primerjavi z ostalimi trdimi penami. V teh penah večina izocianatnih skupin polimerizira v izocianouretanske obročne strukture, ki so toplotno stabilne [34]. Končna polimerizacija do izocianurata, žal, rezultira v produktih, ki so krhki in nimajo praktične vrednosti. Zaradi tega so skoraj vsi poliizocianuratski sistemi v bistvu poliuretanski modificirani poliizocianuratski sistemi. Odvisno od namena, sistem modificiramo z vključitvijo majhne količine izbranega poliola, pogosto diola, zato da lahko kontroliramo stopnjo zamreževanja polimerne mreže ter tako optimiziramo želene lastnosti [35].

## 2.8 Trde poliuretanske pene visoke gostote

Trde pene visoke gostote imajo gostoto od  $250 \text{ kg/m}^3$  do več kot  $1000 \text{ kg/m}^3$ . Uporabljajo se samostojno kot kalupirani strukturalni materiali ali skupaj z drugimi materiali kot so kompozitni izdelki, ki imajo visoko trdoto in razmerje jakost/masa [36]. Eden izmed materialov, ki jih bomo uporabili pri analizi, je strukturalna pena z visoko gostoto. Te pene so pridobljene iz posebej formuliranih dvokomponentnih sistemov. Nekatere izmed posebnih lastnosti te pene so, da ima celično jedro nizke gostote in gosto zunanjo »kožo«, ki je primerna tudi za aplikacije z visokimi estetskimi zahtevami. Največ produktov ima gostoto od  $400$  do  $600 \text{ kg/m}^3$  in se proizvajajo s procesom RIM. Nizka viskoznost reakcijske mešanice in odlična pretočnost pene omogočata proizvodnjo velikih in kompleksnih artiklov z nizkimi tlaki v orodju, poleg tega pa izdelki nimajo prisotnih ugreznin, četudi so ojačitvena rebra in vložki kalupirani in-situ [37]. Glede na to da poliuretanske strukturalne pene počasi potemnijo ob izpostavljenosti dnevni svetlobi, je izdelke potrebno prevleči z npr. karbonsko črnim ali kakšnim drugim stabilnim pigmentom. Strukturalne pene se sintetizirajo iz standardnega MDI-ja in visoko funkcionalnega ter molekularno težkega poliola. Mehanske lastnosti strukturalne pene so odvisne od oblike izdelka, debeline, formulacije in gostote. Zaradi trde površinske »kože« in strukture imajo, poleg visoke trdote, tudi izredno dobro toplotno obstojnost in visoko odpornost na udarce [36]. Lastnosti trdih poliuretanskih pen se bodo spreminjale s spremembo v formulaciji ali temperaturi ter v komponentah in okolju. V tabeli 12 so prikazane standardne mehanske lastnosti za trdo peno z gostoto  $32 \text{ kg/m}^3$ .

Tabela 12: Mehanske lastnosti trde pene visoke gostote [38]

Lastnost	Vrednost	
	Maksimum	Pri 10%-tni napetosti
Tlačna moč		
Paralelno s smerjo rasti pene	200 kPa	140–180 kPa
Pravokotno na smer rasti pene	120 kPa	130–180 kPa
Paralelno s smerjo rasti pene	350 kPa	
Pravokotno na smer rasti pene	250 kPa	
Strižna moč	160 kPa	
Youngov modul	3000 kPa	

## 2.9 Poliuretanski elastomeri

Ne glede na to da se skoraj 80 % komercialne proizvodnje polifunkcionalnih izocianatov porabi pri zgoraj opisanih proizvodnji pen in RIM materialov, se ostalih 20% uporabi pri proizvodnji polimerov kot so poliuretanski elastomeri [1]. Tipi komercialno dostopnih poliuretanskih elastomerov vključujejo termoplastične elastomere v obliki primerni za konvencionalno termoplastično predelavo, kot so odliti elastomeri nastali z mešanjem reaktivnih tekočih komponent, elastomerna vlakna in razni eno ali dvo komponentni sistemi za izdelavo elastomernih premazov. Skoraj vsi naštetih poliuretanski elastomeri temeljijo na segmentiranih blok kopolimerih z izmenjujočimi trdimi in mehki segmenti. Mehki segmenti, ki so dobili takšen naziv zaradi segmentov, ki so fleksibilni ali mehki pri sobni temperaturi, običajno gre za nasičene alifatske poliestrske ali polietrske verige. Trdi segmenti (trdi ali togi pri sobni temperaturi) so produkti reakcije polifunkcionalnega izocianata in podaljševala verig nizke molekulske mase, običajno gre za diole ali diamine [39]. Elastomeri so vzdržljivi, odporni proti obrabi imajo dokaj dobre mehanske lastnosti in so odporni proti različnim topilom in kemikalijam, z izjemo močnih baz in kislin. Eden od najbolj razširjenih tipov elastomerov so termoplastični poliuretanski elastomeri (TPU), ki so dobavljivi v obliki granul ali pelet in jih lahko predelujemo s tehnologijami, ki se uporabljajo tudi za ostale polimerne materiale, kot sta npr. brizganje in ekstrudiranje. Termoplastične poliuretane klasificiramo glede na njihovo stopnjo trdote, ki je v razponu od 80° po Shoru A do čez 60° po Shoru D. Mehkejši proizvodi z nižjo trdoto kot 60° po Shoru A se lahko proizvedejo z dodatkom specifičnih dodatkov za plastificiranje konvencionalnih TPU-jev na bazi poliestrov. V tabeli 13 so prikazane fizikalne lastnosti nekaterih TPU-jev.

Tabela 13: Fizikalne lastnosti nekaterih poliuretanskih elastomerov [39]

Lastnost			
Obseg trdote (°Shore A/D)	97/60-68	92-93/40-44	83-89/30-34
Gostota (kg/m <sup>3</sup> )	1,2-1,25	1,16-1,25	1,14-1,20
Natezna trdnost (MPa)	40-55	35-45	25-35
Raztezek pri pretrgu (%)	350-500	450-500	450-550
Odpornost proti obrabi (zmanjšanje volumna, mm <sup>3</sup> )	40-65	35-45	25-40
Temperatura brizganja (°C)	200-230	190-215	190-200
Temperatura ekstrudiranja (°C)	/	180-200	180-200

TPU-ji se običajno proizvajajo iz čistega MDI-ja, ki reagira z linearnim polietrskim ali polietrskim diolom in z verižno podaljševalnim diolom nizke molekulske mase, kot je npr. 1,4-butandiol. Polietrski dioli so običajno kondenzacijski produkti adipinske kisline in enega ali več enostavnih alifatskih diolov, kot je npr. etilen glikol. Polietrski TPU-ji bazirajo na polidiolih, kot je npr. politetrahidrofuran. Visok modul TPU-jev je pripisan dvofazni polimerni mikrostrukturi, ki nastane zaradi fizične vezave in agregacije trdih segmentov polimernih verig [40]. Stopnja agregacije trdih segmentov je odvisna tako od utežnega deleža trdega in mehkega segmenta kot od izbire glikola, tipa in molekulske teže poliestra ali polietrskega diola. Temperatura steklastega prehoda poliestrskih in polietrskih elastomerov pada sorazmerno z naraščajočo molekulsko maso in za dobre lastnosti elastomera pri nizkih temperaturah je potrebna molekulska teža poliola vsaj 2000 g/mol. Zgornja temperatura uporabe elastomera je odvisna predvsem od točke mehčanja trdih segmentov [41]. Splošno, natezne in ostale mehanske lastnosti termoplastičnih poliuretanskih elastomerov se spreminja s trdoto. Posebne zahteve, kot so visoka odpornost proti temperaturi in hidrolizi, ali dobra fleksibilnost pri nizkih temperaturah zahtevajo dodatek posebnih aditivov. Na sliki 9 so prikazani nekateri komercialni elastomeri.



*Slika 9: Primer elastomerov [39]*

## **2.10 Poliuretanska vlakna**

Prva komercialna poliuretanska vlakna so bila razvita v Nemčiji leta 1940 [42]. Sinteza poteka z reakcijo med HDI-jom in 1,4-butan diolom. Nastali polimer, ki ima visoko stopnjo medmolekulskih vezi daje čvrsto vlakno in se uporablja kot monofilament ali termoplastičen material, ki je danes poznan pod nazivom Spandex. Spandex vlakna so kemijsko podobna termoplastičnim poliuretanskim elastomerom, pri katerih so mehki segmenti sestavljeni od polietrskih ali poliestrskih verig z molekularno maso od 1000 do 3000 g/mol, trdi segmenti so običajno sestavljeni od substituiranih poliuretanov in poliurej. Sintetizirajo se s kontinuirnim dvostopenjskim procesom z uporabo izocianatno terminiranega prepolimera, ki je veriga podaljšana z diolom nizke molekulske mase, oziroma diaminom ali hidrazinom [43]. Spandex vlakna so se hitro uveljavila kot obetavna zamenjava za gumo zaradi svoje vsestranskosti. Fleksibilne niti nastajajo ali z rezanjem kalandriranega lista ali bolj pogosto z ekstruzijo iz lateksa, in se ne morejo pripraviti tako fine kot spandex vlakna, ki so zaradi tega estetsko bolj primerne za določene namene. Poleg tega, če primerjamo spandex z gumo, spandex ima boljšo odpornost proti oksidaciji, sončni svetlobi, in različnim topilom [42]. V tabeli 14 so prikazane lastnosti spandex vlaken v primerjavi z ostalimi vlakni. Spandex vlakna se običajno uporabljajo kot »podporna oblačila« kot so pasovi, stezniki, kirurška oblačila in raztegljive tkanine.



Tabela 14: Primerjava lastnosti spandex vlaken in ostalih sintetičnih vlaken [43]

Lastnost	Spandex	Naravna guma	Ostala sintetična vlakna
Raztezek pri pretrgu (%)	500–800	500–900	10–40
Natezna trdnost (g/tex.)	6–12	2–4	30–70
Možna debelina (tex.)	2–60	≥17	≥2
Pritisk pri 200 % raztezk (g/tex.)	0,4–1	0,15–0,3	/
Tališče (C)	250	>150	140–250

## 2.11 Elastomerni poliuretanski premazi

Elastomerni poliuretanski premazi imajo zelo visoko odpornost na obrabo. Uporabljajo se kot prevleke za tkanine, za izdelavo umetnega usnja in ostalih dekorativnih materialov in materialov odpornih na obrabo ter za oblačila. Tanki poliuretanski premazi se prav tako veliko uporabljajo za izboljšavo površinskega videza pri različnih materialov, ki se uporabljajo za različne namene, npr. za oblačila. Obstaja dvokomponentni in enokomponentni premazni sistem. Prvi dvokomponentni sistem je nastal s premazom tkanine s tankim slojem izocianatnega prepolimera in z zorenjem premaza z etilen diaminskimi parami [44]. Proizvodi na bazi takšne sinteze so imeli slabo odpornost na hidrolizo in zato so bili razviti dvokomponentni sistemi na bazi poliestrov, ki se sintetizirajo z uporabo hidroksil terminalnimi uretanskimi glikoladipati ali polikaprolaktini, takšen tip sinteze se uporablja tudi danes [45]. Obstajata dva tipa enokomponentnega sistema, in sicer takšen, ki vsebuje elastomere raztopljene v polarnih topilih in drugi, ki vključuje vodne disperzije verižno povezanih elastomerov. Prvi so kemijsko podobni termoplastičnim poliuretanskim elastomerom, imajo nižjo molekulsko maso (približno 40 000 g/mol) kot elastomeri pridobljeni iz dvokomponentnega sistema. Zorenje enokomponentnega sistema poteka z izhlapevanjem topila in ima nižjo odpornost na topila kot elastomeri pridobljeni iz dvokomponentnega sistema. Ena od prednosti dvokomponentnega sistema je da ni potrebe za čiščenjem ali recikliranjem topila, poleg tega vodne disperzije poliuretana vsebujejo reaktivne skupine, ki so lahko zamrežene z melamin/formaldehidom ali disperzije na bazi epoksija [45].

## 2.12 Nanotehnologija in nanomateriali

Kompozit je material, sestavljen iz dveh ali več sestavnih delov, ki so združeni na makroskopski ravni in med seboj niso topni. Enemu sestavnemu delu rečemo, da je ojačitvena faza, drugemu pa, da je matrika [46]. S kombinacijo dveh ali več materialov lahko naredimo kompozit, ki ima boljše lastnosti od mešanic monolitskih kovin kot so jeklo ali aluminij [47]. V številnih primerih so z vlakni ojačeni kompoziti bolj učinkoviti; proizvajalci letal vedno iščejo načine, kako zmanjšati skupno maso letala, ne da bi zmanjšali trdoto in moč gradbenih komponent [48]. To je mogoče le z zamenjavo konvencionalnih kovinskih zlitin s kompozitnimi materiali. Četudi je cena repromaterialov višja, se zaradi zmanjšanja porabe goriva dolgoročno obrestuje. Kompoziti imajo številne prednosti pred konvencionalnimi materiali kot so višja trdota, jakost, večja odpornost proti obrabi, nižja toplotna prevodnost, odpornost proti koroziji itn. Zadnjih nekaj let so nanoojačitve polimerov pritegnile pozornost raziskovalcev zaradi svojega potenciala v razvoju specifičnih lastnosti. Snovi, kot so organske, nemodificirane in modificirane nanogline, nanovlakna, ogljikove nanocevke, fuleren, nanokovinski oksidi, grafen in kalcijev karbonat so med najbolj priljubljenimi zaradi visoke jakosti in trdote [49]. Nanodelci se dispergirajo v polimerni matriki do običajno 5%, kjer celo pri teh koncentracijah nudijo odlične mehanske, toplotne in elektromagnetne lastnosti [50-54]. Nanotehnologija je napredna tehnologija, ki se ukvarja in opisuje proizvodnjo, uporabo materialov in sistemov, ki temeljijo na nanomaterialih. Izraz »nanotehnologija« je prvi uporabil dr. Taniguchi leta 1974 in ga definiral kot znanost o nanomaterialih (ena dimenzija materiala v dimenziji 1–100 nm). Izraz »nano« se nanaša na lestvico milijardinke metrov. Le ta je manjša od valovne dolžine svetlobe. Nanotehnologija se nanaša na vse raziskave v zvezi z manipulacijo snovi na nanometrski ravni. Ugotovljeno je bilo, da se kvantne lastnosti snovi v nanometru razlikujejo od lastnosti atomske lestvice. Torej, raziskave povezane z nanotehnologijo so zelo obsežne in vključujejo številna področja znanosti, kot so organska kemija, molekularna biologija, shranjevanje energije, molekularno inženirstvo in številne druge, kot je prikazano na sliki 10. Nanotehnologija je močno prispevala k področju biomedicine, kjer se razvijajo uporabe pri tkivnem inženirstvu, dostavi zdravil in biosenzorjih. Nanotehnologija je pomagala pri strukturiranju umetne DNK in preučevanju drugih nukleinskih kislin. Pri sintezi materialov je ta tehnologija pomagala pri oblikovanju molekul. Vendar, poleg vseh prednosti, ki jih nanotehnologija prinaša, je tudi nekaj pomanjkljivosti, kot je toksičnost [55]. Nanotehnologija se prav tako lahko uporabi kot orožje, delci so bioakumulativni in se v določenih primerih težko čisti [56].



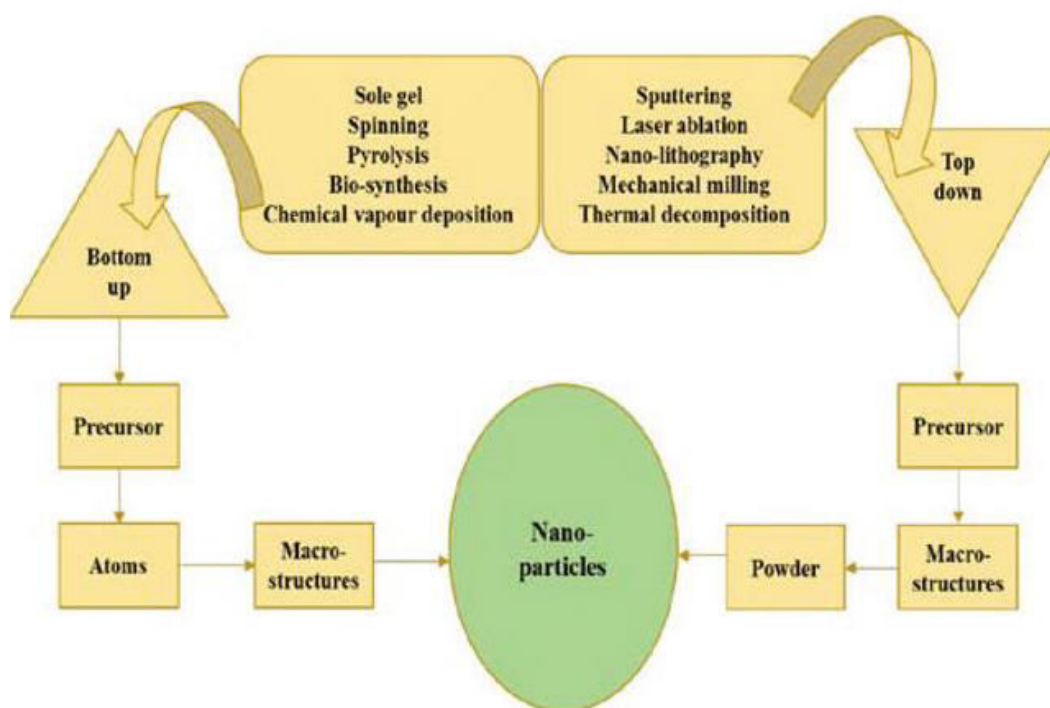
Slika 10: Področja uporabe nanotehnologije [57]

Nanomateriali se razlikujejo po strukturi, velikosti in obliki. Oblike so lahko različne, in sicer paličaste, kroglaste, stožčaste, cilindrične in asimetrične, medtem ko so nekateri kristalinični so drugi amorfni. Nanomateriali se na splošno razvrščajo na nanoemulzije, nanogline in nanodelce, medtem ko se nanodelci nadalje razvrščajo na nanokompozite in nanostrukture [58]. Na podlagi proizvodnje določenega materiala in namena uporabe se nanodelci lahko razvrstijo še na organske, mešane nanostrukture, magnetne anorganske in nanodelce, ki bazirajo na ogljiku. Organski nanodelci so samosestavljeni, tridimenzijsko izdelani iz sintetičnih in naravnih organskih molekul, kot so beljakovinske mase, mlečne suspenzije in lipidne mase [59]. Na splošno znani organski nanodelci so miceliji, dendrimeri, feritini in liposomi. Anorganski nanodelci običajno nastanejo iz anorganskih soli in so delci, ki ne vsebujejo ogljika (npr. kovinski in kovinsko-oksadni delci). Nanodelci, ki bazirajo na ogljiku, so v celoti iz ogljika, in jih poznamo pod imenom grafen, fuleren, ogljikove nanocevice, ogljikova nanovlakna [60].

### 2.13 Priprava nanodelcev

Nanodelci se lahko pripravijo na različne načine, ki se delijo na tehnike od dna proti vrhu ali od vrha proti dnu. Prve vključujejo redukcijo komponent materiala vse do atomske ravni in nato nadaljnje samosestavljanje, ki vodi do nastanka nanodelcev, vendar se med samosestavljanjem fizične sile, ki delujejo na nano ravni, uporabijo za povezavo osnovnih enot v makro strukture. Piroлиза, biosinteza, gel metoda, vrtinčenje in kemično napajanje so ene izmed najbolj uporabljenih metod pri tem

načinu [61]. Med metode od zgoraj proti dnu uvrščamo metode, kot so brizganje, laserska ablacija, nanolitografija, mehansko mletje in toplotna dekompozicija. Slika 11 prikazuje shemo načinov priprave nanodelcev.



Slika 11: Shema priprave nanodelcev [61]

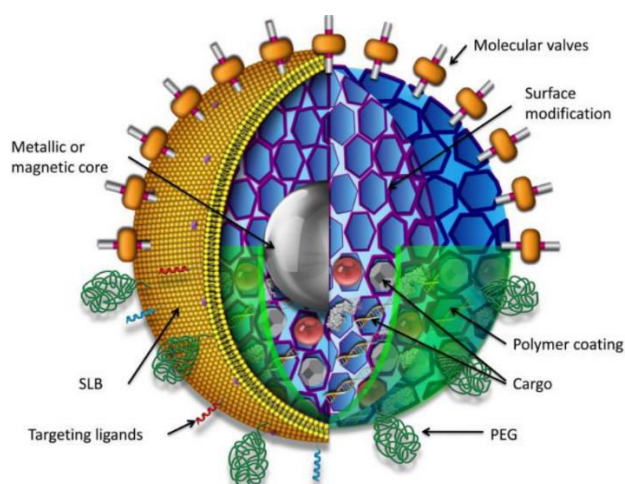
## 2.14 Nanosilika

V zadnjih letih je nanosilika pritegnila pozornost raziskovalcev zaradi svojih edinstvenih lastnosti, kot so velika površina, volumen por, možnost modifikacije velikost por, odlična biokompatibilnost in možnost mešanja s hidrofilnimi in hidrofobnimi materiali. Nanosilika obstaja v več različnih oblikah, kot so trdna, mezoporozna, votla, v obliki virusa, paličasta in v obliki gela, zaradi česar lahko izbiramo med različnimi velikosti delcev, oblikami, poroznostmi in kristaliničnostmi [62]. Površinsko modifikacijo silike je mogoče opraviti z vezavo različnih molekulskih ali polimernih skupin, zaradi česar je lahko nanosilika kompatibilna z biološkim okoljem. Zaradi velikega potenciala nanosilike v biomedicinske namene jo je ameriška FDA pred kratkim odobrila za raziskave pri zdravljenju raka pri ljudeh [63]. Nanosiliko lahko pripravimo s procesi, kot so sol-gel proces, s precipitacijsko metodo, z mikroemulzijsko predelavo, sintezo s plazmo, zgorevanjem v difuzijskem plamenu in karbonizacijo pod tlakom, vendar je ena najbolj uporabljenih procesov sol-gel, saj s tem načinom sinteze dobimo kakovostnejše oziroma ožje distribuirane sferične nanodelce [64]. V tabeli 15 so prikazane prednosti in slabosti določenih metod sinteze trdne nanosilike. Unikatne lastnosti nanomaterialov, zaradi katerih so visoko cenjene, jih po drugi strani naredijo potencialno škodljive za in-vivo namene uporabe, in sicer to vključuje citotoksičnost in spremembe na molekularni, celični in histološki ravni [55].

Tabela 15: Primerjava različnih metod sinteze trdne nanosilike [65]

Metoda sinteze	Razpon velikosti (nm)	Prednosti	Slabosti
Sol-gel	2–50	Sinteza brez surfaktanta, monodisperzni delci	Aglomeracija delcev
Mikroemulzija	50–200	Ne zahteva visoke temperature ali tlaka, lahka kontrola velikosti	Draga, potrebna je odstranitev surfaktanta
Zgorevanje v difuzijskem plamenu	4–50	Minimalne nečistoče	Velikost delcev in morfologija se ne dajo kontrolirati

Ne glede na izbrano metodo, se vse trdne nanosilike sintetizirajo z uporabo tetraetilortosilikata kot prekursorja, amonijaka kot katalizatorja, vode za hidrolizo in etanola kot topila (razen pri zgorevanju). Pridobljeno mešanico je nato potrebno kalcinirati in segreti. Velikost nanosilike je predvsem odvisna od koncentracije topila in silikata, oziroma s temi koncentracijami lahko vplivamo na velikost, obliko in enotnost nanosilike [66]. Površinsko funkcionalizacijo nanosilike običajno naredimo za povečanje koloidne stabilnosti v fiziološkem okolju, zato da se poveča biokompatibilnost in zagotovi ciljna specifična distribucija. Silika vsebuje silanolne (-OH) skupine, ki lahko zagotovijo negativni naboj nad zunanji površini. Površinska funkcionalizacija se izvede s kokondenzacijo ali grafitiranjem v primeru trdne nanosilike, vendar je stopnja funkcionalizacije odvisna od koncentracije, velikosti in hidrofilnosti/hidrofobnosti kokondenzirajočega reagenta. Na sliki 12 so prikazane površinske modifikacije nanosilike.



Slika 12: Površinske funkcionalizacije nanosilike [67]

Pri kokondenzacijski reakciji z alkoksisilani/halosilani površinske silanolske skupine tvorijo 1-3 Si-O-Si vez z alkoksisilani, medtem ko halosilani hidrolizirajo in substituirajo halogen z alkoholom [68]. S tem zagotovimo močnejšo interakcijo med organskimi in anorganskimi komponentami, saj silanske skupine reagirajo s funkcionalnimi skupinami, ki so še vedno prisotne na polimernih molekulah ter s

silanolnimi skupinami na površini silike [2], zaradi česar smo se odločili, da bomo uporabili nanosiliko, naknadno obdelano z dimetildiklorosilanom.

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

Polirole za trdne poliuretanske pene smo pripravili v podjetju Poli-mix d.o.o v za to predvidenem laboratoriju. Polirole in izocianate za integralno in fleksibilno poliuretansko peno smo pridobili od podjetja Kairos s.r.l., od podjetja Pozzi-Arosio pa poliol in izocianat za strukturalno peno. Od podjetja Evonik Degussa GmbH smo pridobili nanosiliko, in sicer AEROSIL A200 (A200) in AEROSIL R974 (modificirana). Vse sinteze poliuretanskih pen smo opravili v podjetju Poli-mix d.o.o. Meritve posameznih lastnosti materiala smo opravili s pomočjo opreme v lasti Fakultete za tehnologijo polimerov:

- FT-IR spektrometer, Perkin Elmer Spectrum 65,
- digitalni mikroskop Keyence, VHX 7000,
- termogravimetrični analizator, Perkin Elmer TGA 4000,
- naprava za merjenje toplotne prevodnosti, Hot Disk TPS 1500,
- univerzalni stroj za merjenje mehanskih lastnosti, SHIMADZU.

#### 3.1 Uporabljeni materiali

V nadaljevanju so predstavljene lastnosti oziroma komponente poliolorov, ki smo jih pripravili ter pripadajočih izocianatov. Prvotno smo načrtovali pripravo enega vzorca trde poliuretanske pene, fleksibilne poliuretanske pene, poliuretanske pene z integralno kožo in strukturalne poliuretanske pene, ampak glede na to, da smo imeli težave z vmešavanjem čiste nanosilike (A200) v trdo poliuretansko peno zaradi izredno nizke gostote nanosilike in visoke viskoznosti poliola, smo naknadno pripravili modificiran poliol z nižjo viskoznostjo. Vzorce trde pene smo segreli na 35 °C zaradi lažjega vmešavanja nanosilike. Vzorca nismo segreli na višjo temperaturo, ker ima eno izmed penil vrelišče pri 38 °C (metil format). Vse ostale vzorce, ki ne vsebujejo metil formata smo segreli na 50 °C. V tabeli 16 so prikazani pogoji priprave vzorcev in sestava vzorcev.

*Tabela 16: Pogoji priprave vzorcev*

Vzorec pene	Razmerje Poliol:Izocianat	Delež A200	Delež R974	Temperatura	Čas mešanja (h)
Strukturalna	1:1,30 (MDI)	2 %	2 %	Poliol, segret na 50 °C	1 h
Trda	1:1,30 (MDI)	2 %	2 %	Poliol, segret na 35 °C	1 h
Fleksibilna	1:0,57 (ISN-56)	2 %	2 %	Poliol, segret na 50 °C	1 h
Integralna	1:0,43 (ISN-57)	2 %	2 %	Poliol, segret na 50 °C	1 h

Vzorci s čisto nanosiliko (A200) se vsekakor manj viskozni pri višji temperaturi in je vmešavanje bistveno lažje. Vzorca z nanosiliko, obdelano v dimetildiklorosilanu, so se zlahka vmešali tudi pri sobni temperaturi. V tabeli 17 je sestava poliola za vzorec z

oznako S-40 (kratica za standardno  $40 \text{ kg/m}^3$  trdo poliuretansko peno, ki se večinoma uporablja v gradbeništvu kot izolacija), v tabeli 18 so prikazane lastnosti pene po sintezi, va tabeli 19 pa je sestava poliola SM.

*Tabela 17: Sestava poliola S-40*

Komponenta	Masni delež (g)
Polietski polioli	70
Polietski polioli z nižjo viskoznostjo	10
Tris(1-kloro-2-propil) fosfat	15
Katalizator 1*	1
Katalizator 2*	0,8
Katalizator 3*	0,2
HCOOH, Silikon, Penila	17,3

*Tabela 18: Lastnosti in reaktivnost pene S-40*

Razmerje mešanja (masno)	(Iso/Pol)	130:100
Začetek reakcije	Sekund	30
Čas želiranja	Sekund	220
Suho na dotik	Sekund	300
Gostota v prosti rasti	$\text{Kg/m}^3$	$32 \pm 10 \%$
Končna gostota	$\text{Kg/m}^3$	36-40

Če primerjamo sestavo pen iz tabel 17 in 19, vidimo, da smo pri standardni modificirani peni (SM) uporabili več polietskega poliola z nižjo viskoznostjo in namesto viskoznejšega TCPF-ja smo uporabili trietil fosfat.

*Tabela 19: Sestava poliola SM*

Komponenta	Masni delež (g)
Polietski polioli	75
Polietski polioli z nižjo viskoznostjo	25
Trietil fosfat	20
Katalizator 1*	0,6
Katalizator 2*	1,3
Katalizator 3*	0,3
HCOOH, Silikon, Penila	10,5

Prav tako smo z manjšim deležem penil zagotovili večjo gostoto, ki znaša  $54 \text{ kg/m}^3$ , sama reaktivnost in lastnosti pen S-40 in SM pa se bistveno ne razlikujejo. V nadaljevanju so opisane lastnosti vseh ostalih vzorcev in nanosilike.

\*Vsi iniciatorji so na bazi terciarnih aminov.



**Tabela 20: Lastnosti fleksibilne poliuretanske pene**

<b>Fizikalne lastnosti</b>	Poliol	Izocianat
Viskoznost pri 23 °C, cPs	1130–1140	70–90
Specifična težnost pri 23 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,993–1,016	1,200–1,220
Začetek reakcije, sekunde	11–13	
Čas želiranja, sekunde	77–100	
Suho na dotik, sekunde	200	
Gostota v prosti rasti, kg/m <sup>3</sup>	45–49	

**Tabela 21: Lastnosti poliuretanske pene z integralno kožo**

<b>Fizikalne lastnosti</b>	Poliol	Izocianat
Viskoznost pri 23 °C, mPa*s	600–900	400–600
Specifična težnost pri 23 °C, kg/dm <sup>3</sup>	1,04	1,18
Začetek reakcije, sekunde	15–16	
Čas želiranja, sekunde	40–50	
Suho na dotik, sekunde	150	
Gostota v prosti rasti, kg/m <sup>3</sup>	150–170	

**Tabela 22: Lastnosti strukturalne poliuretanske pene**

<b>Lastnosti</b>	Poliol	Izocianat
Hidroksilno število, mgKOH/g	406	/
Delež NCO, %	/	30,0
Viskoznost pri 25 °C, mPa*s	1950	210
Specifična težnost pri 25 °C, kg/dm <sup>3</sup>	1,08	1,22
Začetek reakcije, sekunde	27–31	
Čas želiranja, sekunde	70–76	
Suho na dotik, sekunde	160–170	
Gostota v prosti rasti, kg/m <sup>3</sup>	204–226	

**Tabela 23: Lastnosti izocianatov**

<b>Lastnosti</b>	MDI	ISN-57	ISN-56
Delež NCO, %	30,0–32,0	31-32	30-32
Viskoznost pri 25 °C, mPa*s	170–230	400-600	500-600
Kislost, ppm	300	330	330
Gostota, g/cm <sup>3</sup>	1,23	1,18	1,2-1,22
Funkcionalnost	2,6–2,7	2,6	2,7

**Tabela 24: Lastnosti nanosilik A200 in R974**

<b>Lastnosti</b>	A200	R974
Specifična površina, m <sup>2</sup> /g	175–225	150–190
pH vrednost	3,7–4,5	3,7–4,7
Gostota, g/L	50	50
Delež SiO <sub>2</sub> , %	> 99,8	> 99,8
Delež C, %	/	0,7–1,3

V tabeli 20 so prikazane lastnosti fleksibilne poliuretanske pene, v tabeli 21 lastnosti poliuretanske pene z integralno kožo in v tabeli 22 lastnosti strukturalne poliuretanske pene. V tabeli 23 so pa prikazane lastnosti izocianatov ki smo

uporabljali. Kot vidimo v tabeli 24, lastnosti se bistveno ne razlikujejo, razen tega, da je R974 obdelana v dimetildiklorosilanu. Funkcionalizirani silani delujejo kot vezivno sredstvo za organske in anorganske komponente, s čimer zagotovimo močnejšo interakcijo med njima [2].

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Vsi rezultati so prikazani, oziroma primerjani med identičnimi penami, torej trde pene so primerjane s trdimi penami, fleksibilne s fleksibilnimi itn. Pri merjenju gostote so bili pripravljene vzorci velikosti 5x5x5 cm, medtem ko imajo vzorci za merjenje toplotne prevodnosti in elastičnega modula dimenzije 3x3x3 cm.

### 4.1 Merjenje gostote

V tabeli 25 so primerjane gostote vzorcev, ki ne vsebujejo nanosilike, temveč čisto nanosiliko, in nanosiliko dispergirano v dimetiklorosilanu. Gostota je izračunana po formuli:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2),$$

pri čemer je:

- $\rho$  - gostota (kg/dm<sup>3</sup>),
- $m$  - masa (kg),
- $V$  - volumen (dm<sup>3</sup>).

Tabela 25: Primerjava gostote vzorcev

Vzorec	Gostota, kg/dm <sup>3</sup>
S-40, čista	32,7
S-40, A200	37,3
S-40, R974	36,5
SM, čista	55,1
SM, A200	59,4
SM, R974	59,6
FLEKSIBILNA, ČISTA	51,5
FLEKSIBILNA, A200	60,3
FLEKSIBILNA, R974	51,9
INTEGRALNA, ČISTA	144,2
INTEGRALNA, A200	150,8
INTEGRALNA, R974	162,0
STRUKTURALNA, ČISTA	198,3
STRUKTURALNA, A200	228,5
STRUKTURALNA, R974	229,1

Kot je prikazano v tabeli 25, pri vsaki vrsti pene se je gostota povečala z dodatkom nanosilike, in sicer v vrednosti od 11 % pri S-40 do 15 % pri strukturalni peni. To je seveda za pričakovati, ker nanosilika ima vlogo polnila, oziroma zapolnjuje tako odprte celice pri fleksibilni peni kot zaprte celice pri trdi peni. Pri določenih vzorcih, kot sta peni fleksibilna R974 in integralna A200, je povečanje gostote minimalno ali pa celo zanemarljivo, kar je mogoče razložiti z dejstvom, da se nanodelci nagibajo k aglomeraciji zaradi svoje velike specifične površine in jih je zato težko enakomerno razpršiti v PUR matrico. Aglomerirani nanodelci lahko povzročijo defekte na celičnih

stenah in negativno vplivajo na strukturo pridobljenega materiala. Če bi se temu želeli izogniti in pridobiti ponovljivejše rezultate, bi morali uporabiti ultrazvočni homogenizator. Z uporabo le tega je mogoče pridobiti enakomernejšo disperzijo nanosilicijevega dioksida v mešanicah poliola, in posledično v poliuretanski peni [53].

## 4.2 Merjenje toplotne prevodnosti

Z napravo za merjenje toplotne prevodnosti Hot Disc TPS 1500 smo izmerili toplotno prevodnost vzorcev brez nanosilike in vzorcev, ki so vsebovali nanosiliko. Meritve smo izvajali s senzorjem z oznako 5465 in polmer 3,189 mm. Temperatura okolica je bila 25 °C. Meritve smo izvajali v skladu z standardom ISO 22007-2. Za vsak vzorec smo opravili tri meritve in srednjo vrednost vzeli kot rezultat. V tabeli 26 so zbrani rezultati.

*Tabela 26: Toplotna prevodnost vzorcev*

Vzorec	Toplotna prevodnost, W/mK
S-40, čista	40,5
S-40, A200	37,9
S-40, R974	38,1
SM, čista	46,3
SM, A200	39,9
SM, R974	42,6
FLEKSIBILNA, ČISTA	54,5
FLEKSIBILNA, A200	50,8
FLEKSIBILNA, R974	54,2
INTEGRALNA, ČISTA	65,1
INTEGRALNA, A200	63,1
INTEGRALNA, R974	63,9
STRUKTURALNA, ČISTA	56,9
STRUKTURALNA, A200	52,2
STRUKTURALNA, R974	53,2

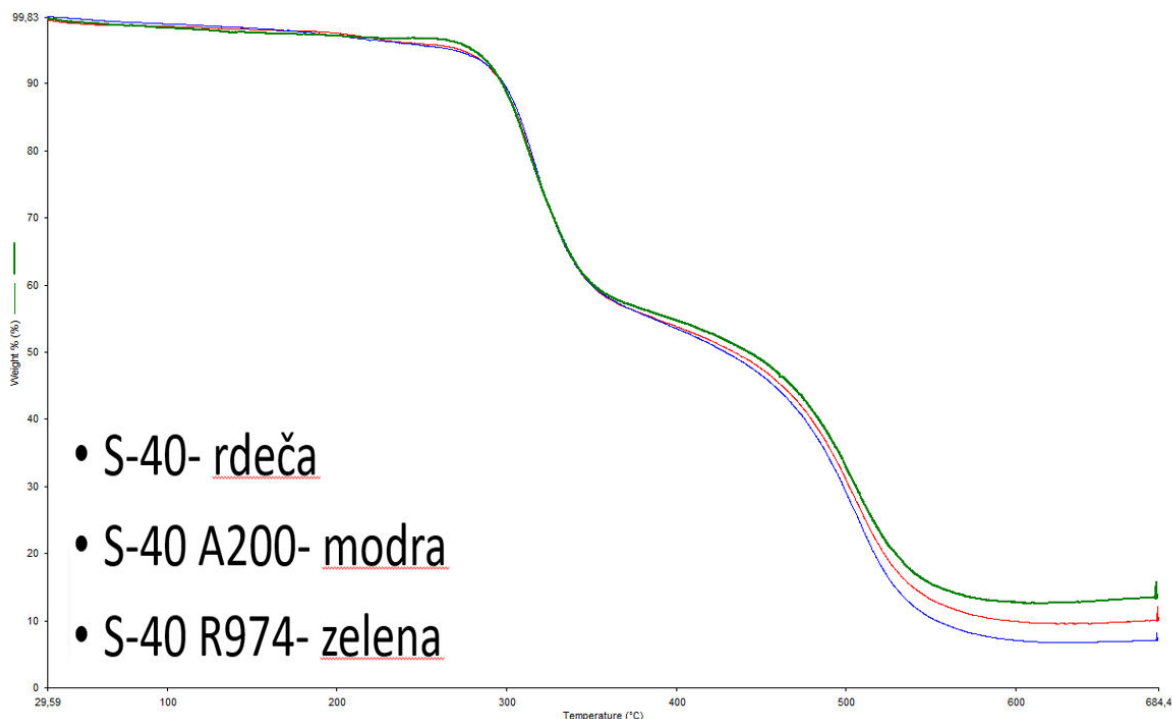
Metoda merjenja toplotne prevodnosti s Hot Discom je široko uporabljena standardna metoda (ISO 22007-2) za karakterizacijo toplotnih lastnosti materialov, zlasti toplotne prevodnosti –  $\lambda$ . Kljub svoji dobro uveljavljeni zanesljivosti za široko paleto običajnih materialov, za Hot Disc velja, da prikazuje pomembne sistematične napake, ko meri toplotno prevodnost materialov, ki imajo nizko  $\lambda$  zaradi neskladja med idealiziranim modelom, uporabljenim za analizo podatkov in dejanskim procesom prenosa toplote, zaradi česar lahko pride do kar 40-odstotne napake [69]. Glede na same vrednosti, ki so prikazane v tabeli 26, je pri vsakem vzorcu z dodano nanosiliko toplotna prevodnost manjša oziroma boljša kot pri vzorcu, ki ne vsebuje nanosilike. Toplotna prevodnost vzorcev je povezana z deležem okrepljenih sten celic in zaprte celične strukture poliuretanske matrike [50]. Zaprte celice zmanjšajo toplotno prevodnost, kar nam kažejo tudi rezultati. Vzorci, ki vsebujejo zaprto celično strukturo pa kažejo nižjo toplotno prevodnost kot odprtočelični vzorci, kot so fleksibilna poliuretanska pena in poliuretanska pena z integralno »kožo«. Pri vzorcih, ki vsebujejo odprto celično strukturo je razlika med vzorci brez nanosilike in z nanosiliko nekoliko manjša kot pri vzorcih z zaprto celično strukturo, kar je tudi pričakovano glede na to, da je vpliv nanosilike kot ojačevalca sten celic manjši pri odprtih celicah.

### 4.3 Termogravimetrična analiza

S termogravimetrično analizo (TGA) smo merili količino in hitrost spremembe mase materiala kot funkcijo temperature ali časa v nadzorovani atmosferi, v našem primeru smo pričeli pri 30 °C in segrevali do 700 °C s hitrostjo segrevanja 10 °C/min v dušikovi atmosferi, potem smo vzorec 10 min segrevali pri 700 °C v kisikovi atmosferi. Termogravimetrična analiza je karakterizacijska metoda, pri kateri se masa snovi spreminja kot funkcija temperature ali časa. TGA meri maso vzorca v komori, ko se le-ta ogreva ali drži na konstantni temperaturi. TGA je sestavljen iz vzorčne plošče, na katero je vezana zelo natančna tehtnica. Med poskusom se spremlja masa vzorca. Tehnika s termotehniko spremlja izgube ali pridobitve mase zaradi razgradnje, absorpcije, desorpcije hlapnih snovi, oksidacije ali redukcije. Z analizo TGA lahko določimo lastnosti polimerom, polimernim zmesem in nizkomolekularnim komponentam.

Tabela 27: Temperature in deleži razpada S-40 pene

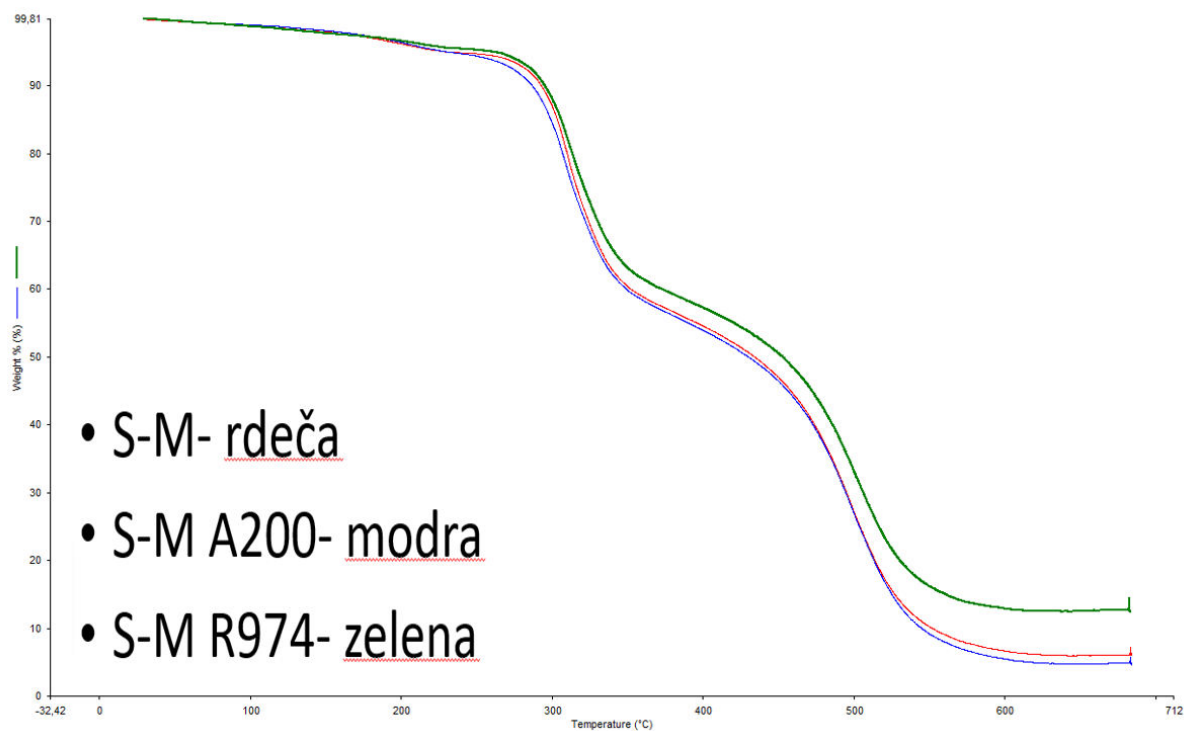
Oznaka vzorca	$T_{d1}$ [°C]	$\Delta Y_1$ [%]	$T_{d2}$ [°C]	$\Delta Y_2$ [%]	Ostaneček [%]
S-40 čista	313,9	39,7	507,4	49,4	13
S-40 A200	315,1	42,7	509,1	44,4	10
S-40 R974	311,0	40,6	498,4	42,9	16



Slika 13: TGA S-40 vzorcev

Tabela 28: Temperature in deleži razpada S-M pene

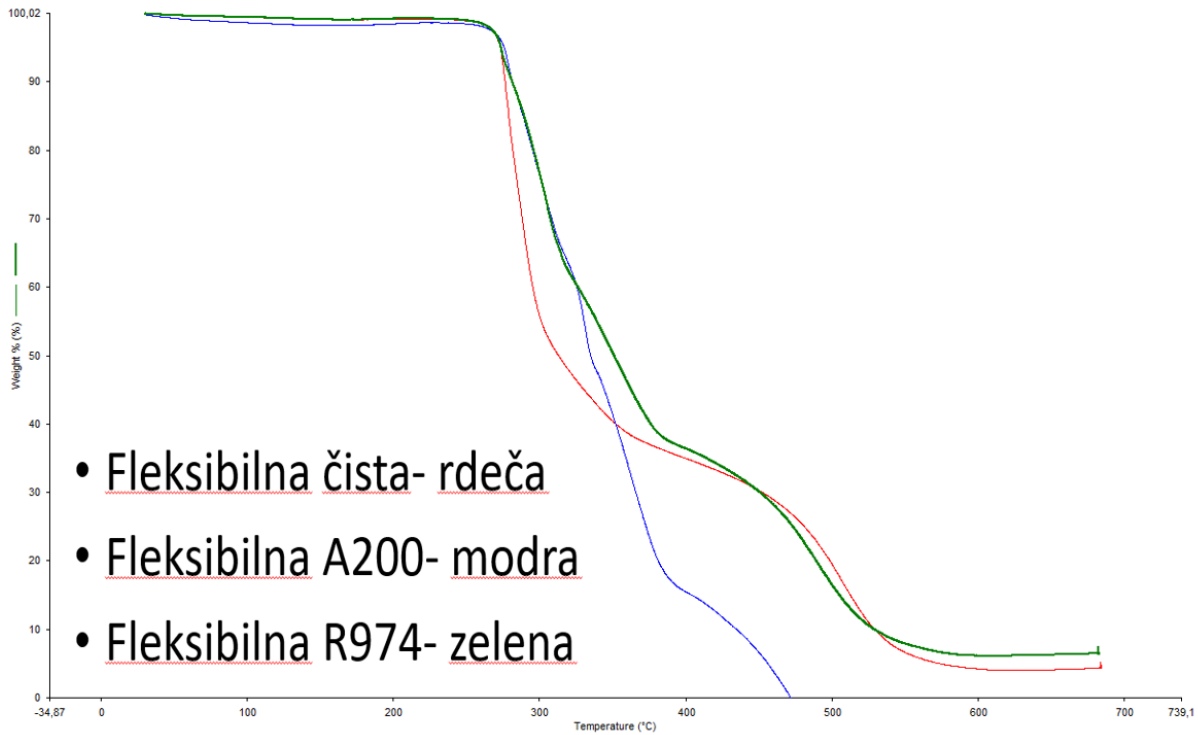
Oznaka vzorca	$T_{d1}$ [°C]	$\Delta Y_1$ [%]	$T_{d2}$ [°C]	$\Delta Y_2$ [%]	Ostarek [%]
S-M čista	310,2	38,8	498,5	51,0	10
S-M A200	309,0	38,6	498,6	50,3	9
S-M R974	310,2	35,9	499,2	46,7	15



Slika 14: TGA S-M vzorcev

Tabela 29: Temperature in deleži razpada fleksibilne pene

Oznaka vzorca	$T_{d1}$ [°C]	$\Delta Y_1$ [%]	$T_{d2}$ [°C]	$\Delta Y_2$ [%]	$T_{d3}$ [°C]	$\Delta Y_3$ [%]	Ostarek [%]
Fleksibilna čista	278,2	23,0	363,3	45,6	498,0	29,8	7
Fleksibilna A200	279,2	64,9	364,3	31,1	497,0	48,1	0
Fleksibilna R974	275,5	8,8	353,5	31,6	490,8	53,1	9

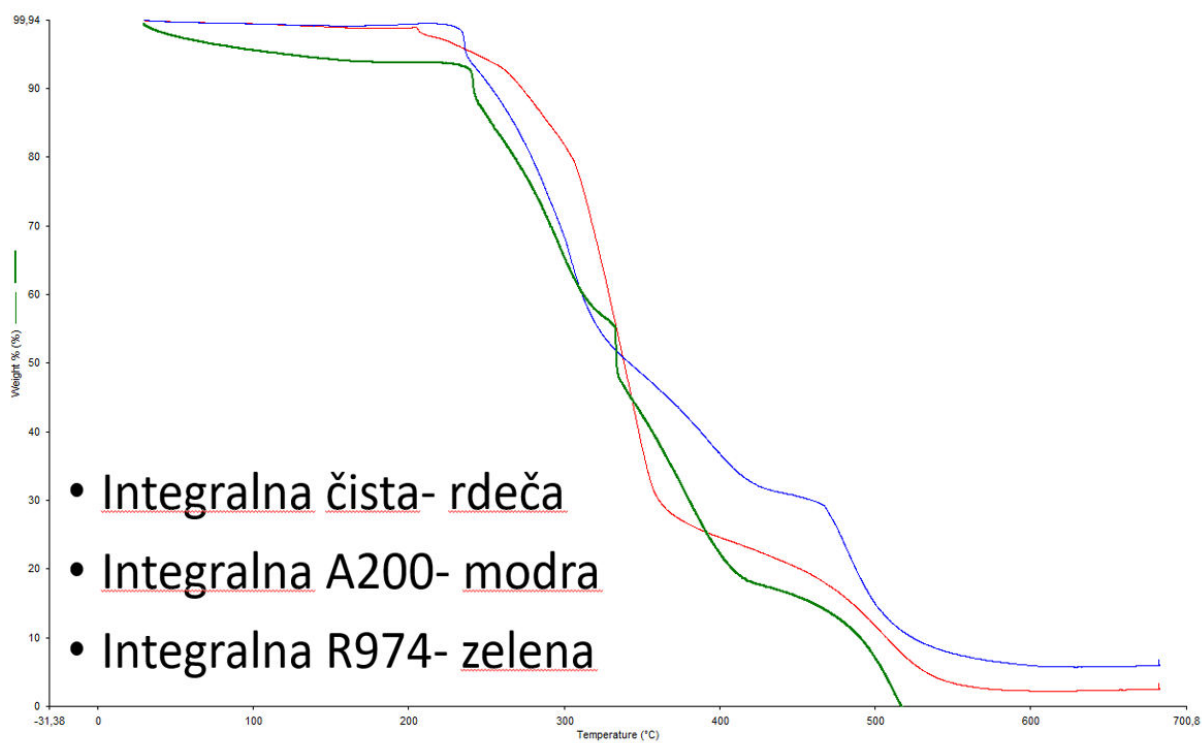


Slika 15: TGA vzorcev fleksibilne pene



Tabela 30: Temperature in deleži razpada integralne pene

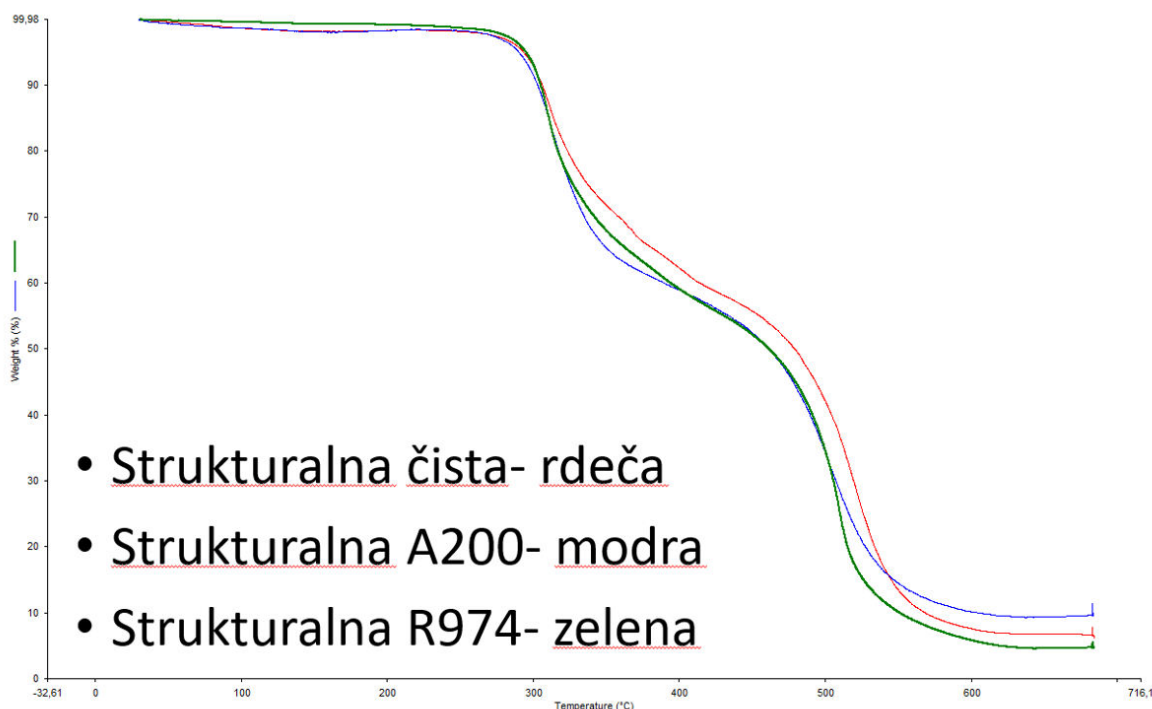
Oznaka vzorca	$T_{d1}$ [°C]	$\Delta Y_1$ [%]	$T_{d2}$ [°C]	$\Delta Y_2$ [%]	$T_{d3}$ [°C]	$\Delta Y_3$ [%]	Ostanek [%]
Integralna čista	207,4	72,1	340,4	21,1	506,33	30,2	2
Integralna A200	237,0	14,6	304,4	22,3	483,1	39,2	9
Integralna R974	242,6	19,5	335,4	31,4	512,6	16,9	0



Slika 16: TGA vzorcev integralne pene

Tabela 31: Temperature in deleži razpada strukturalne pene

Oznaka vzorca	$T_{d1}$ [°C]	$\Delta Y_1$ [%]	$T_{d2}$ [°C]	$\Delta Y_2$ [%]	Ostarek [%]
Strukturalna čista	310,3	42,9	520,6	51,7	10
Strukturalna A200	309,2	40,1	499,8	48,9	13
Strukturalna R974	309,8	34,9	509,8	56,3	8

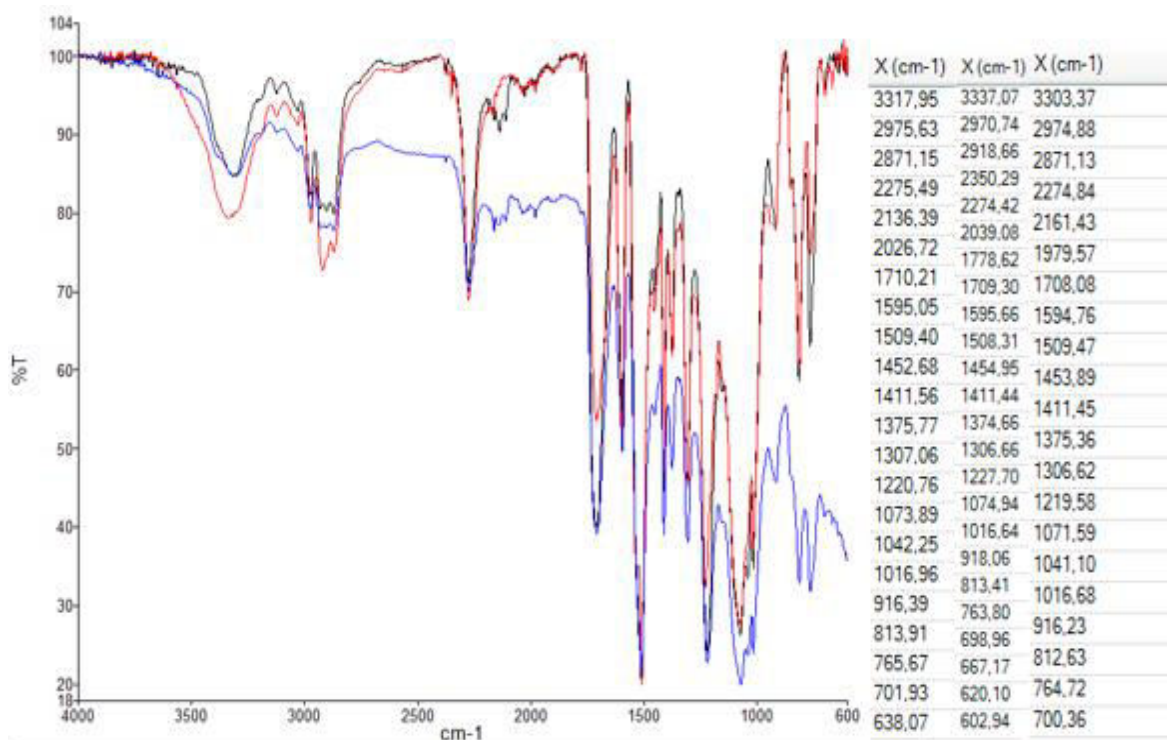


Slika 17: TGA vzorcev strukturalne pene

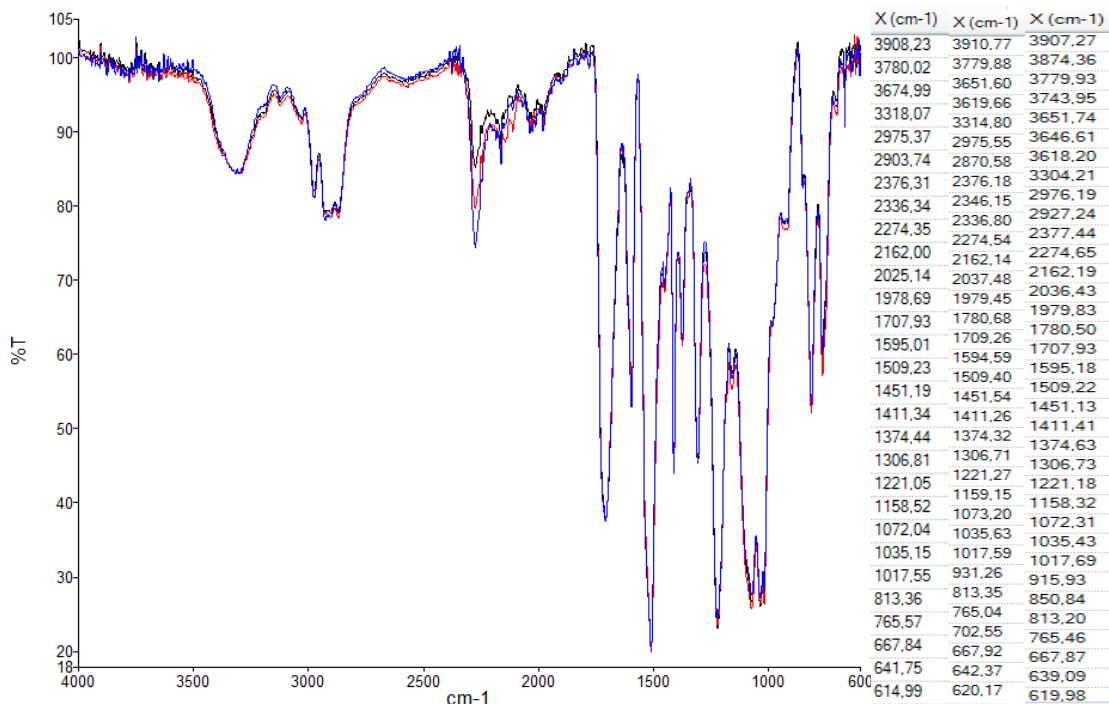
V tabelah 27-31 in slikah 13-17 so prikazane temperature, pri katerih je hitrost razpada najvišja ter delež materiala, ki pri tej temperaturi razpade. Za vzorce pen S-40, S-M in strukturalne pene sta značilni dve temperaturi razpada, medtem ko je za vzorce fleksibilne in integralne pene značilnih več temperatur razpada. Kot je razvidno iz slik 12-16, tako vzorci, ki vsebujejo nanosiliko kot tisti, ki je ne, ne kažejo izgube mase vse do 60 °C. V prvi fazi termičnega razpada vzorci izgubijo med 1–6 % mase. V tej fazi večino izgubljene mase lahko pripišemo izparevanju vode oziroma lahko hlapnih komponent [51]. Najnižjo temperaturo degradacije opazimo pri integralni peni (207,4 °C), sledi fleksibilna pena (278,2 °C), ostale tri pene imajo temperaturo degradacije med 309,2 °C in 315,1 °C. Bistvenega vpliva nanosilike na temperaturo degradacije ni zaznati. V zadnji fazi razpada, nad 480 °C, pride do razpada preostalih vezi v poliuretanu, oziroma aromatskih vezi v izocianatu [70]. Pričakovali bi, da bo pri vzorcih, ki vsebujejo nanosiliko prisotnega več ostanka kot pri vzorcih, ki nanosilike ne vsebujejo. Vendar temu ni bilo tako in je delež ostanka precej neodvisen od dodane nanosilike. Razlog je najverjetneje v nehomogeni razporeditvi delcev nanosilike. V prilogi 1 so prikazani rezultati za vsak vzorec posebej.

#### 4.4 FTIR Spektroskopija

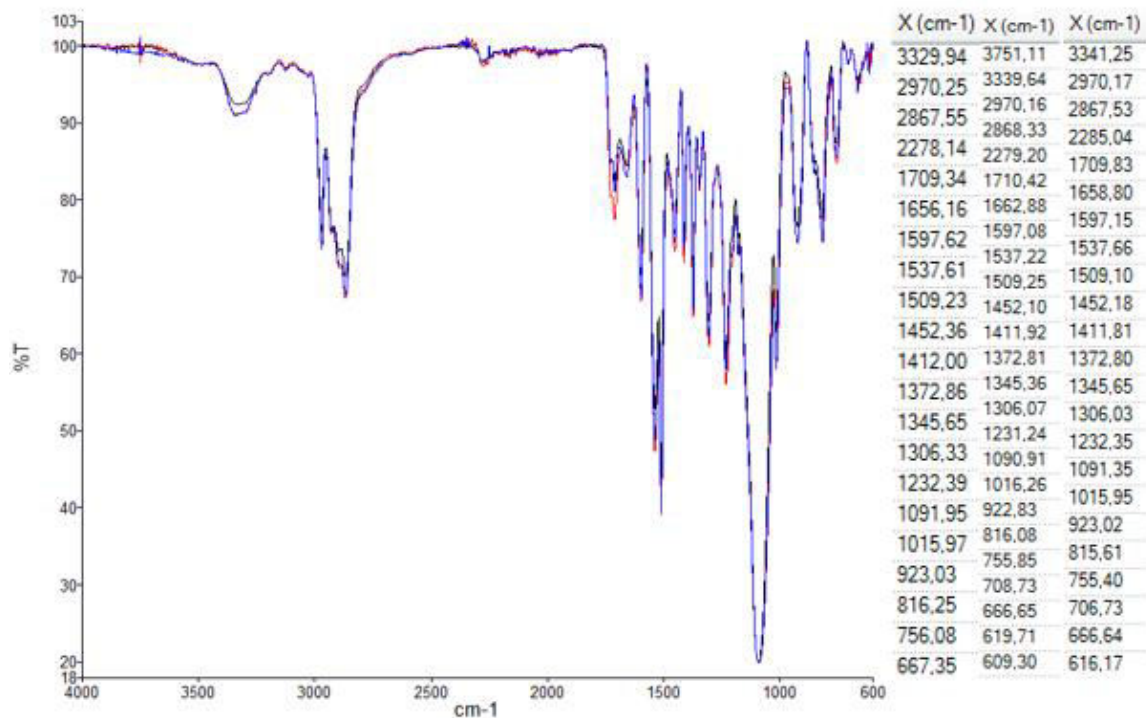
Infrardeča spektroskopija je spektroskopska tehnika, pri kateri opazujemo interakcijo infrardeče (IR) svetlobe s snovjo. Pri obsevanju vzorca pride do absorpcije IR svetlobe, ki povzroči nihanje atomov v molekulah in vibracijo kemijskih vezi. Molekule imajo različne resonančne frekvence, zato pride do absorpcije v različnih delih IR spektra. Infrardeča spektroskopija se tako uporablja predvsem za identifikacijo in opazovanje kemijskih spojin, ki se jih prepozna iz značilnega infrardečega spektra. IR spektre lahko merimo v vseh treh agregatnih stanjih. Za analizo smo uporabili FTIR spektrometer (Perkin Elmer, Spectrum 65). Za dani vzorec snovi se lahko s pomočjo IR spektroskopije izmeri infrardeči spekter opazovane snovi. IR spekter snovi je graf absorpcije infrardeče svetlobe na navpični osi in valovno število v enotah centimetrov na vodoravni osi. Število absorpcijskih signalov je povezano s številom vibracijske svobode molekule. Intenzivnost signalov absorpcije je povezana s spremembo dipolnega momenta in možnostjo prehoda energijskih nivojev. Zato lahko z analizo infrardečega spektra zlahka dobimo obširne informacije o strukturi molekule. Večina molekul so aktivne v infrardečem območju, razen več homonuklearnih diatomskih molekul, kot so kisik, dušik in klor zaradi ničelne spremembe v vibracijah in rotaciji teh molekul.



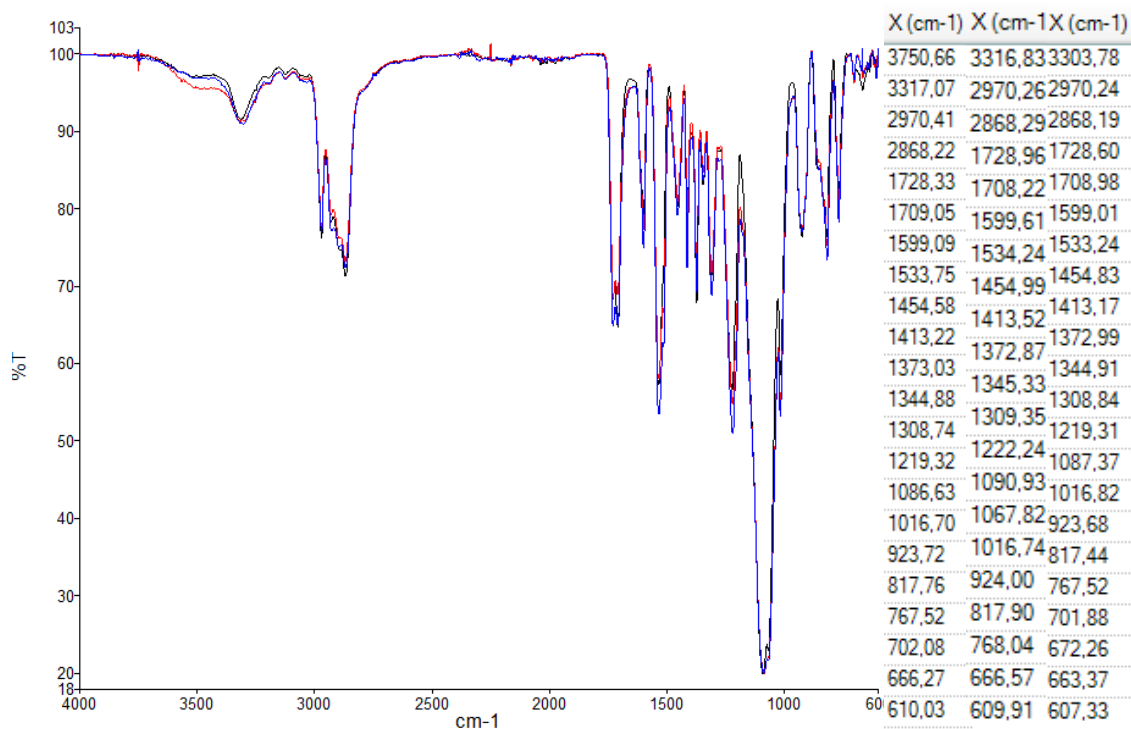
Slika 18: Graf FTIR z vrhovi S-40 (modra), S-40 A200 (črna) in S-40 R974 (rdeča)



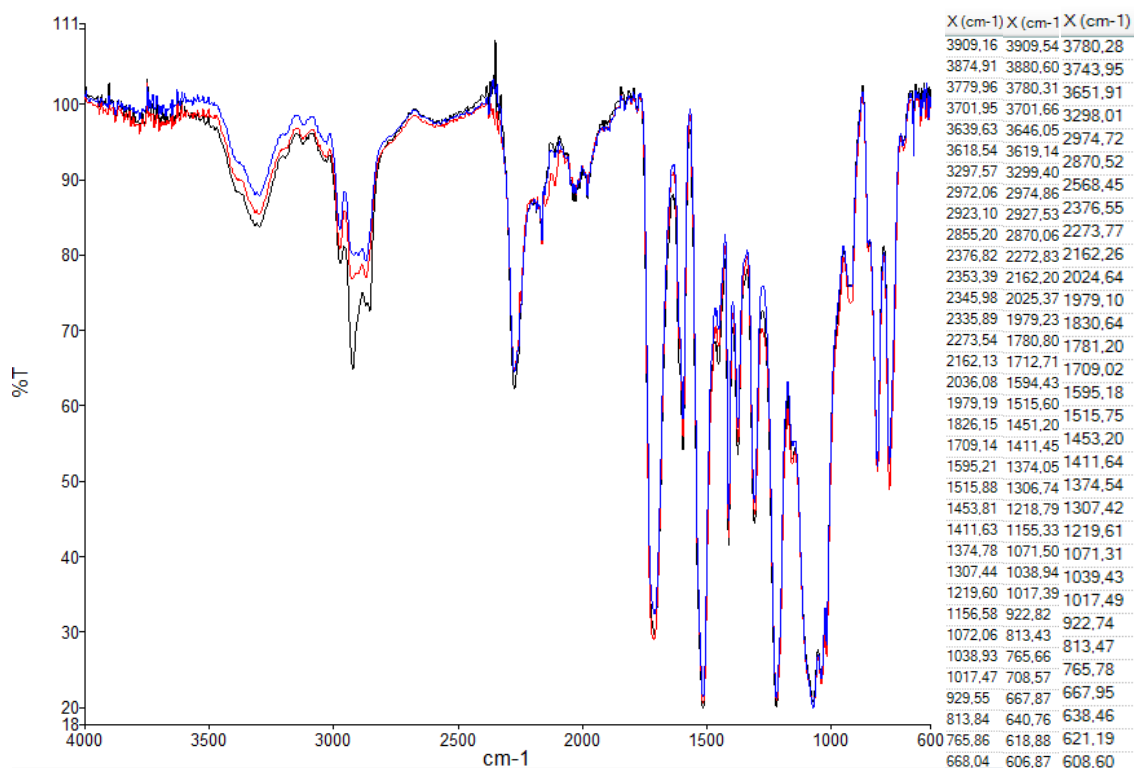
Slika 19: Graf FTIR z vrhovi SM (modra), S-M A200 (črna) in SM R974 (rdeča)



Slika 20: Graf FTIR z vrhovi fleksibilne pene (modra), fleksibilne A200 pene (črna) in fleksibilne R974 pene (rdeča)



Slika 21: Graf FTIR z vrhovi integralne pene (modra), integralne A200 pene (črna) in integralne R974 pene (rdeča)

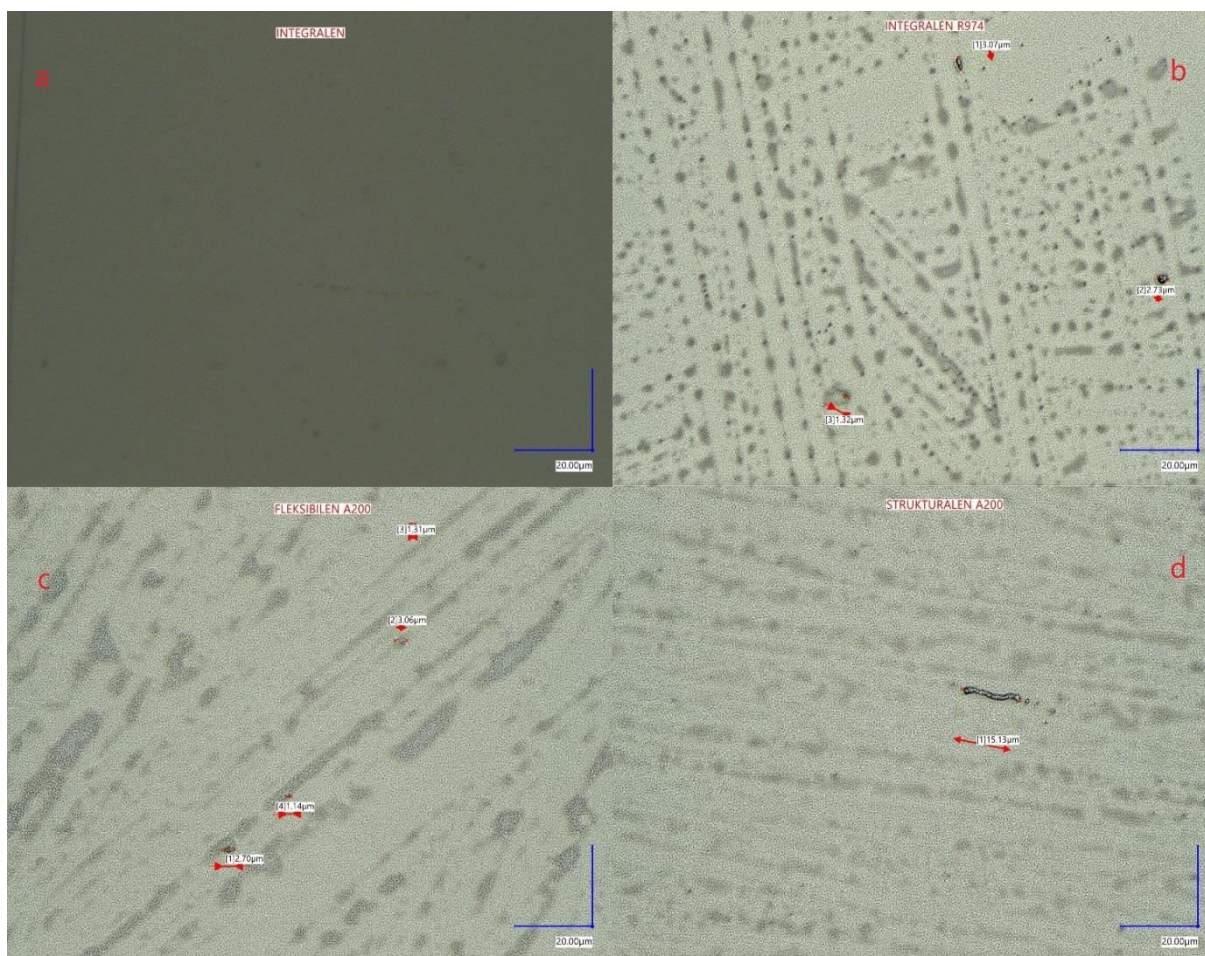


Slika 22: Graf FTIR z vrhovi strukturalne pene (modra), strukturalne A200 pene (črna) in strukturalne R974 pene (rdeča)

Na slikah 18, 19, 20, 21 in 22 vidimo grafe in rezultate FTIR spektroskopije. Prisotni so vsi vrhovi, ki so značilni za uretansko vez in Si-O ali Si-C vezi, s čimer lahko potrdimo tudi prisotnost nanosilike v vzorcih. N-H raztezanje in vibriranje označujejo signali pri  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  in  $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ . Uretan karbonilne (OC=O) vibracije označujeta signala pri  $1600$  in  $1780\text{ cm}^{-1}$ , O-CO raztezanje pa pri  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ . Pri penah z zaprtimi celicami je prisoten signal pri  $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ , ki je značilen za N=C=O vezi. Signali od  $\sim 1140$  do  $1265\text{ cm}^{-1}$  so značilni za C-N vezi. Signal pri  $\sim 1600$  je značilen za C=C vezi v benzenovem obroču, določeni signali med  $800$  in  $900\text{ cm}^{-1}$  izven ravnine pa pripadajo upogibnim vibracijam C-H vezi v večsubstituiranem benzenovem obroču. Signali pri  $\sim 2900\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$  so nastali zaradi upogibnih vibracij C-H vezi v metilu in metilenu [51]. Prisotnost nanosilike potrdimo s prisotnostjo vrhov med  $700$  in  $900\text{ cm}^{-1}$ , ki so značilni za Si-OC vibracije in signale pri  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$  lahko pripišemo Si-O-Si vezem [54].

## 4.5 Morfologija

Z optično mikroskopijo smo okarakterizirali pene na mikroskopskem nivoju. Optična mikroskopija je nepogrešljivo raziskovalno orodje za preiskave struktur materialov in živih organizmov. Z leti se je mikroskopija iz opazovalnega instrumenta razvila v pomembno analitično in spektroskopsko orodje. Tvorba slike v optičnem mikroskopu temelji na prostorskem spreminjanju jakosti svetlobe, ki jo beleži detektor. Za vidnost strukture na ozadju slike je značilen njen kontrast, ki je izražen kot razlika v intenziteti med najsvetlejšimi in najtemnejšimi točkami. Vse slike so bile posnete z digitalnim mikroskopom Keyence VHX 7000 pod 2000-kratno povečavo.



Slika 23: Mikroskopske slike vzorcev brez nanosilike in z dodano nanosiliko

Na sliki 23 vidimo nekatere izmed najbolj relevantnih slik vzorcev, ki vsebujejo nanosiliko ter vzorcev, ki nanosilike ne vsebujejo. Na sliki a) je prikazan vzorec integralne poliuretanske pene, ki ne vsebuje nanosilike, kjer je prisotno le nekaj zračnih mehurčkov. Na slikah b), c) in d) so prikazani vzorci, ki vsebujejo nanosiliko. Glede na to, da so delci nanosilike veliki med 50 in 200 nanometrov, delci na sliki pa med 1000 in 15 000 (slika d), lahko sklepamo, da so delci nanosilike prisotni, vendar aglomerirani.

## 4.6 Kompresijski test

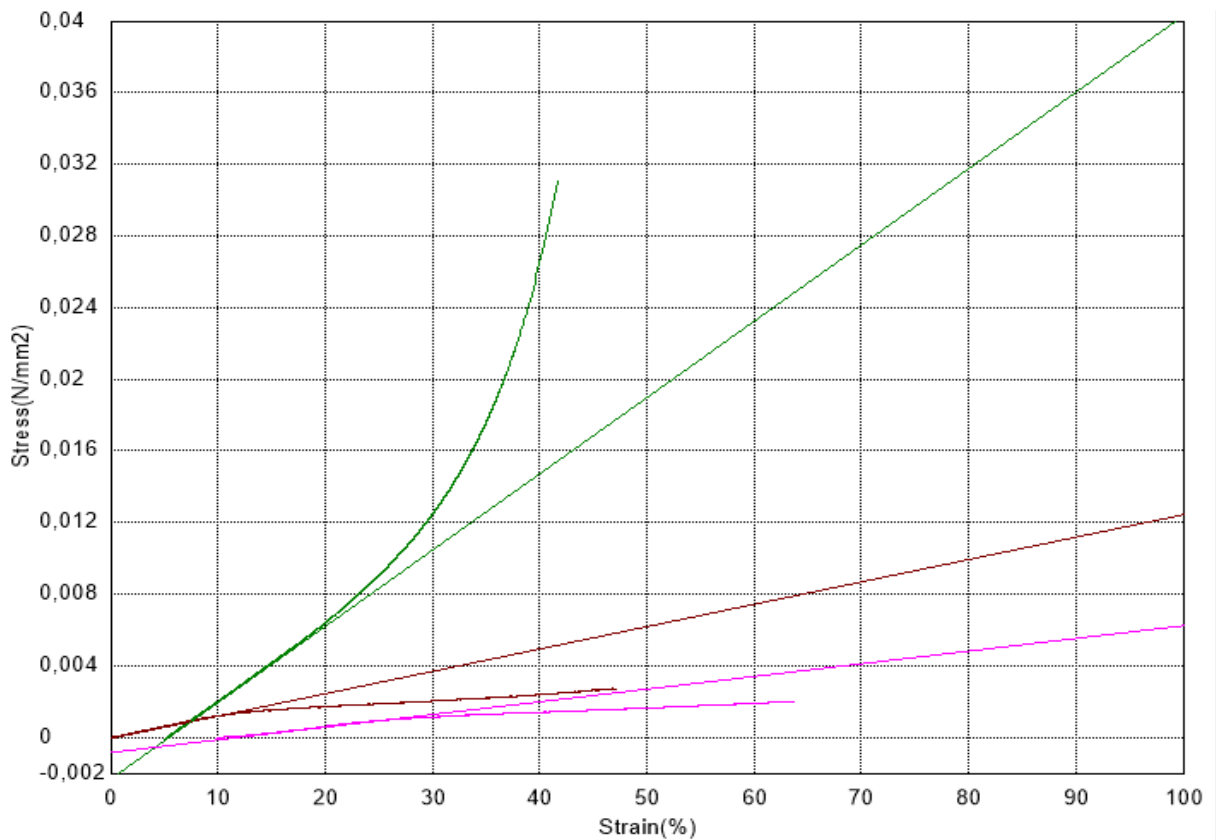
Pri kompresijskem testu med dve cilindrate plošči vstavimo vzorec. Vzorec stiskamo s ploščami s konstantno hitrostjo in pri tem merimo nastalo silo kot funkcijo padajočega razmika med ploščama in iz grafa in tabele, ki ih dobimo, odčitamo modul elastičnosti. Vse vzorce smo testirali na Shimadzu AG-X plus 10 kN po standardu ISO 527. Testirani vzorci so bili velikosti 3x3x3 cm. Na vsakem vzorcu so bile opravljene tri meritve, kot vrednost elastičnega modula smo vzeli povprečje vseh treh.

Tabela 32: Primerjava elastičnega modula vzorcev

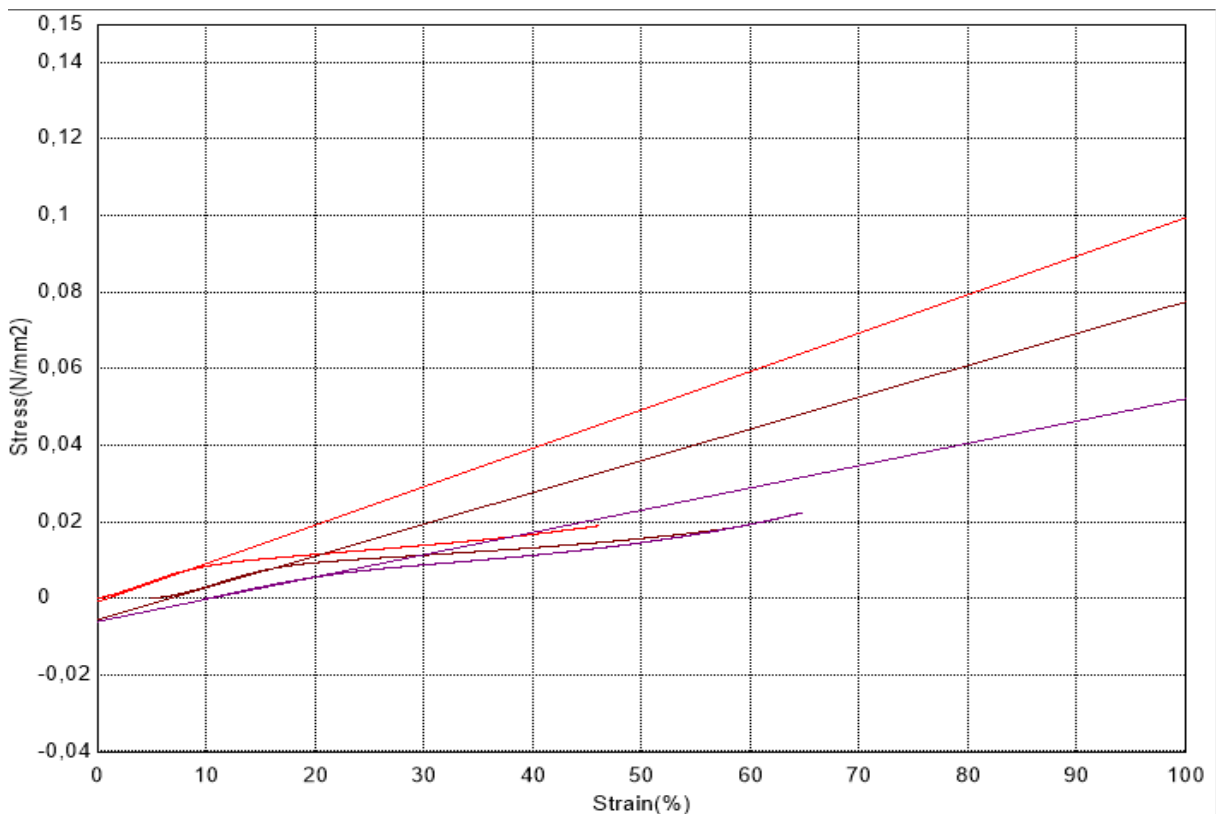
Vzorec	Elastični modul, mPa
S-40	1,55
S-40 A200	2,54
S-40 R974	2,56
S-M	2,56
SM A200	5,36
SM R974	4,66
FLEKSIBILNA	0,013
FLEKSIBILNA A200	0,084
FLEKSIBILNA R974	0,008
INTEGRALNA	0,08
INTEGRALNA A200	0,22
INTEGRALNA R974	0,23
STRUKTURALNA	37,22
STRUKTURALNA A200	40,01
STRUKTURALNA R974	41,99

Kot vidimo v tabeli 32, z dodatkom nanosilike narašča elastični modul pri vseh vzorcih razen pri fleksibilni peni R974, in sicer od 10 % (strukturnalna pena) do kar 180 % (integralna). Na splošno, mehanske lastnosti vzorcev, ki vsebujejo nanosiliko, so odvisne predvsem od strukture celic in kompatibilnosti nanodelcev z matriko PU. Kar zadeva pozitivne učinke na elastični modul, nanosilika deluje kot ojačevalna faza PU matrike in s tem izboljšuje mehanske lastnosti poliuretana, interakcije med površino nanosilike in PU verig pa zakasnjijo odpiranje por med rastjo celic, s tem povečajo število zaprtih celic in posledično izboljšajo mehanske lastnosti [71]. V zvezi s poslabšanjem elastičnega modula pri fleksibilni R974 peni, nanosilika s prisotnostjo -OH skupine na površini lahko reagira z -NCO skupino MDI-ja in s tem zmanjša gostoto zamreževanja in posledično elastični modul [72]. Poleg tega, hidroksilno število poliola močno vpliva na končno disperzijo silike – večje kot je število, slabša bo disperzija silike, vendar to ne bo nujno vplivalo na končne mehanske lastnosti [52]. Na sliki 24 in 25 so rezultati prikazani grafično za fleksibilno in integralno peno.





Slika 24: Elastičen modul fleksibilne pene



Slika 25: Elastičen modul integralne pene

## 5 SKLEP

Potrebe po poliuretanih naraščajo iz leta v leto, zato je smiselno raziskati možne modifikacije poliuretana in s tem izboljšati določene lastnosti le tega. Poleg osnovnih komponent, kot so izocianati in polioli, poliuretanski reakcijski mešanici dodajamo določene druge dodatke z namenom kontrole in modifikacije poliuretanske reakcije, nenazadnje tudi samega poliuretanskega produkta. Ti dodatki vključujejo katalizatorje, podaljševala verig, dodatke za zamreževanje, penila, surfaktante, zaviralce gorenja in različna ostala polnila, kot so nanodelci. Cilj te magistrske naloge je bil izboljšati lastnosti poliuretanske pene, kot so gostota, modul elastičnosti, toplotna prevodnost in termična stabilnost z dodatkom nanosilike ter s FTIR spektroskopijo in morfološko analizo potrditi prisotnost le te. Razvoj nanokompozitov na osnovi silicijevega dioksida se je v zadnjih 20 letih okrepil. Izjemno velika medfazna površina nanodelcev silicijevega dioksida je pritegnila znanstveno skupnost k raziskovanju njihovega dodajanja v poliuretanske in druge polimerne matrične sisteme. Čeprav so bile opravljene obsežne raziskave, splošnega soglasja o razmerjih med strukturo in lastnostmi za te novo razvite nanokompozite ni. Ne glede na to, rezultati modifikacije poliuretana z nanosiliko niso zanemarljivi. Uporabil smo štiri različne tipe poliuretanske pene: trdo, fleksibilno, z integralno kožo in strukturalno poliuretansko peno ter dva tipa nanosilike za modifikacijo: čisto nanosiliko in nanosiliko, dispergirano v dimetildiklorosilanu. Tip nanosilike močno vpliva na lastnosti končne poliuretanske pene. Kot smo dokazali pri morfološki analizi, čeprav prisotnost silana zmanjša prisotnost aglomeracije nanosilike, majhna površinska gostota silanolnih skupin tvori mikrostrukture velikosti 1  $\mu\text{m}$  vse do 15  $\mu\text{m}$ . Prav tako smo s FTIR spektroskopijo potrdili prisotnost značilnih vezi za poliuretan in njegovo modificirano verzijo z nanosiliko, kot so N-H, O-C=O, O-C-O, Si-O, Si-C, N=C=O, C-N, C=C, C-H, Si-O-C in Si-O-Si. Pri merjenju toplotne prevodnosti s Hot Disc-om smo ugotovili, da je pri vseh vzorcih z dodano nanosiliko toplotna prevodnost manjša oziroma boljša kot pri vzorcu, ki ne vsebuje nanosilike. Toplotna prevodnost vzorcev je povezana z deležem okrepljenih sten celic in zaprtocelične strukture poliuretanske matrike. Zaprte celice zmanjšajo toplotno prevodnost, kar nakazujejo tudi rezultati: vzorci, ki vsebujejo zaprto celično strukturo, imajo nižjo toplotno prevodnost kot odprtocelični vzorci, kot so fleksibilna poliuretanska pena in poliuretanska pena z integralno »kožo«. Pri vzorcih, ki vsebujejo odprto celično strukturo, je razlika med vzorci brez nanosilike in z nanosiliko nekoliko manjša kot pri vzorcih z zaprto celično strukturo, kar je tudi pričakovano glede na to, da bo vpliv nanosilike kot ojačevalca sten celic manjši pri odprtih celicah. Pri merjenju gostote se je pri vsaki vrsti pene gostota povečala z dodatkom nanosilike, in sicer od 11 % pri trdi peni do 15 % pri strukturalni peni. To je tudi pričakovano, saj ima nanosilika vlogo polnila, oziroma zapolnjuje tako odprte celice pri fleksibilni peni kot zaprte celice pri trdi peni. Pri kompresijskem testu smo ugotovili, da z dodatkom nanosilike narašča elastični modul pri vseh vzorcih razen pri fleksibilni peni R974 v vrednosti od 10 % (strukturalna pena) do kar 180 % (integralna). Na splošno, mehanske lastnosti vzorcev, ki vsebujejo nanosiliko, so predvsem odvisne od strukture celic in

kompatibilnosti nanodelcev s PU matriko. Z vsemi opravljenimi meritvami smo ugotovili, da prisotnost nanosilike pozitivno deluje na lastnosti poliuretanske pene.



**SEZNAM LITERATURE IN VIROV**

- [1] A. Austin, D. Hicks, A review of the global PU industry 2016 and outlook for 2017, *PU Mag.* 14 (2017) 1–15.
- [2] J. Diani, K. Gall, Finite Strain 3D Thermoviscoelastic Constitutive Model, *Society.* (2006) 1–10. <https://doi.org/10.1002/pen>.
- [3] S. Il Lee, D.B. Kim, J.H. Sin, Y.S. Lee, C. Nah, Polyurethane/silica composites, prepared via in-situ polymerization in the presence of chemically modified silicas, *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (2007) 786–792.
- [4] O. Bayer, Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane), *Angew. Chemie.* 59 (1947) 257–272. <https://doi.org/10.1002/ange.19470590901>.
- [5] R.B. Seymour, G.B. Kauffman, Products of chemistry - Polyurethanes: A class of modern versatile materials, *J. Chem. Educ.* 69 (1992) 909–910. <https://doi.org/10.1021/ed069p909>.
- [6] N. V. Gama, A. Ferreira, A. Barros-Timmons, Polyurethane foams: Past, present, and future, *Materials (Basel)*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11101841>.
- [7] K. Ashida, *Polyurethane and related foams: Chemistry and technology*, CRC Press, 2006, Florida: pp. 115-155.
- [8] G. Woods, *ICI Polyurethanes*, The ICI Polyurethanes book, Wiley, 1990, Toronto: pp. 170-220.
- [9] Oertel G., *Polyurethane Handbook*, Second edition, 2nd ed., Hanser, 1994, Berlin: pp. 30-43.
- [10] S.T. Lee, N.S. Ramesh, *Polymeric foams: Mechanisms and materials*, CRC Press, 2004, Florida: pp. 131-155.
- [11] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, 2nd Edition Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 2nd Edition, 2nd ed., Smithers International, 2016.
- [12] R. Heiran, A. Ghaderian, A. Reghunadhan, F. Sedaghati, S. Thomas, A. hossein Haghighi, Glycolysis: an efficient route for recycling of end of life polyurethane foams, *J. Polym. Res.* 28 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02383-z>.
- [13] M. Szycher, Amine and Organo-metallic Catalysts, in: *Szychers Handb. Polyurethanes*, 2nd ed., CRC Press, 2012: pp. 230–250.
- [14] H. Sardon, A. Pascual, D. Mecerreyes, D. Taton, H. Cramail, J.L. Hedrick, Synthesis of polyurethanes using organocatalysis: A perspective, *Macromolecules*. 48 (2015) 3153–3165. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00384>.
- [15] T.J. Touchet, E.M. Cosgriff-Hernandez, Hierarchal Structure-Property Relationships of Segmented Polyurethanes, *Adv. Polyurethane Biomater.* (2016) 1–22. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100614-6.00001-9>.
- [16] H. Hasoon Al-Moameri, Low Shrinkage Sustainable Bio-Based Polyol for Rigid Polyurethane Foam Production, *J. Eng. Sustain. Dev.* 22 (2018) 145–155.

<https://doi.org/10.31272/jeasd.2018.2.76>.

- [17] D. Wagman, Polyurethane Blowing Agents Can Be Environmentally Friendly and Still Offer Superior Insulating Properties, *Engineering* 360, 2018.
- [18] H.H. Al-Moameri, B.J. Nabhan, M. Tawfeeq Wasmi, M.A. Abdulrehman, Impact of blowing agent-blends on polyurethane foams thermal and mechanical properties, *AIP Conf. Proc.* 2213 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0000153>.
- [19] Y. Zhao, F. Zhong, A. Tekeei, G.J. Suppes, Modeling impact of catalyst loading on polyurethane foam polymerization, in: *Appl. Catal. A Gen.*, 2014: pp. 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.055>.
- [20] X.D. Zhang, C.W. Macosko, H.T. Davis, A.D. Nikolov, D.T. Wasan, Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam, *J. Colloid Interface Sci.* 215 (1999) 270–279. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6233>.
- [21] S. Członka, N. Sienkiewicz, A. Kairyte, S. Vaitkus, Colored polyurethane foams with enhanced mechanical and thermal properties, *Polym. Test.* 78 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105986>.
- [22] F. Zainuddin, N.S. Ahmad Fauzi, S.N.F. Syed Adam, Dyeing Polyurethane Foam by Plant Based Pigment, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/429/1/012045>.
- [23] L.A. Suleimanova, I.A. Pogorelova, A. V. Kocherzenko, I.S. Ryabchevsky, Effect of mineral fillers on the polyurethane foam performance properties, *Mater. Sci. Forum.* 974 MSF (2020) 267–272. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.974.267>.
- [24] S. Oprea, Effects of fillers on polyurethane resin-based polyurethane elastomeric bearing materials for passive isolation, *J. Compos. Mater.* 42 (2008) 2673–2685. <https://doi.org/10.1177/0021998308096329>.
- [25] G. Trappe, *Advances in Polyurethane Technology*, 2nd ed., Wiley, 1968: pp. 85-110
- [26] E.D. Weil, S. V. Levchik, Commercial flame retardancy of polyurethanes, *J. Fire Sci.* 22 (2004) 183–210. <https://doi.org/10.1177/0734904104040259>.
- [27] J.L. Schuchardt, S.D. Harper, Proceedings of the 32nd Annual Polyurethanes Technical/Marketing Conference, in: *Polyurethanes 1989*, 1989: p. 360.
- [28] L. Ugarte, A. Saralegi, R. Fernández, L. Martín, M.A. Corcuera, A. Eceiza, Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyols, *Ind. Crops Prod.* 62 (2015) 545–551. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.028>.
- [29] G. Kiss, G. Rusu, G. Bandur, I. Hulka, D. Romecki, F. Péter, Advances in low-density flexible polyurethane foams by optimized incorporation of high amount of recycled polyol, *Polymers (Basel)*. 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13111736>.
- [30] C. Defonseka, *Flexible Polyurethane Foams - A Practical Guide*, 1st ed., De Gruyter, 2019: pp. 220-235.
- [31] V.K. Gupta, D. V. Khakhar, Formation of integral skin polyurethane foams, *Polym. Eng. Sci.* 39 (1999) 164–176. <https://doi.org/10.1002/pen.11405>.
- [32] H. Wirtz, Integral Skin Urethane Foam Molding, *J. Cell. Plast.* 5 (1969) 304–

309. <https://doi.org/10.1177/0021955X6900500511>.
- [33] R.L. Grieve, H.W. Bonk, H.G. Nadeau, The Development of Integral Skin Molded Urethane Foams for the Automotive Industry, *J. Cell. Plast.* 5 (1969) 358–363. <https://doi.org/10.1177/0021955X6900500605>.
- [34] P. Furtwengler, R. Matadi Boumbimba, A. Sarbu, L. Avérous, Novel Rigid Polyisocyanurate Foams from Synthesized Biobased Polyester Polyol with Enhanced Properties, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 6577–6589. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00380>.
- [35] J.W. Gooch, Isocyanurate Foam, *Encycl. Dict. Polym.* (2011) 400–400. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8\\_6506](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8_6506).
- [36] M. Kirpluks, U. Cabulis, A. Ivdre, M. Kuranska, M. Zieleniewska, M. Auguscik, Mechanical and thermal properties of high-density rigid polyurethane foams from renewable resources, *J. Renew. Mater.* 4 (2016) 86–100. <https://doi.org/10.7569/JRM.2015.634132>.
- [37] L.R. Glicksman, M. Torpey, Polyurethanes 87, in: *Proceeding SPI, 30th Annu. Conf.*, 1987.
- [38] S.-T. Lee, C.B. Park, N.S. Ramesh, *Polymeric Foams*, Wiley, 2006. <https://doi.org/10.1201/9781420004625>.
- [39] Z.S. Petrović, J. Ferguson, Polyurethane elastomers, in: *Prog. Polym. Sci.*, Elsevier, 1991: pp. 695–836. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(91\)90011-9](https://doi.org/10.1016/0079-6700(91)90011-9).
- [40] G. Zhang, T. Yin, G. Nian, Z. Suo, Fatigue-resistant polyurethane elastomer composites, *Extrem. Mech. Lett.* 48 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.eml.2021.101434>.
- [41] K. Ligier, K. Olejniczak, J. Napiórkowski, Wear of polyethylene and polyurethane elastomers used for components working in natural abrasive environments, *Polym. Test.* 100 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107247>.
- [42] C.J. Tan, J.J.L. Lee, B.C. Ang, A. Andriyana, G. Chagnon, M.S. Sukiman, Design of polyurethane fibers: Relation between the spinning technique and the resulting fiber topology, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019). <https://doi.org/10.1002/app.47706>.
- [43] W. Hufenbach, M. Gude, S. Geller, A. Czulak, Manufacture of natural fiber-reinforced polyurethane composites using the long fiber injection process, *Polimery/Polymers.* 58 (2013) 473–475. <https://doi.org/10.14314/polimery.2013.473>.
- [44] C. Sun, J. Meng, J. Fan, W. Sun, C. Liu, Research Progress of Rain Erosion of Polyurethane Coating, *Mater. Sci. Forum.* 1061 (2022) 29–38. <https://doi.org/10.4028/p-rc2jls>.
- [45] D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 352–418. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>.
- [46] N. Saba, P.M. Tahir, M. Jawaid, A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled polymer hybrid composites, *Polymers (Basel)*. 6 (2014) 2247–2273. <https://doi.org/10.3390/polym6082247>.

- [47] J. Kahani Khabushan, S. Bazzaz Bonabi, Investigating of the Microstructure and Mechanical Properties of Al-Based Composite Reinforced with Nano-Trioxide Tungsten via Accumulative Roll Bonding Process, *Open J. Met.* 07 (2017) 9–23. <https://doi.org/10.4236/ojmetal.2017.71002>.
- [48] A. Spampinato, The Materials Used in the Design of Aircraft Wings, *AZoM.* (2019). <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12117>.
- [49] D. Galpaya, M. Wang, M. Liu, N. Motta, E. Waclawik, C. Yan, Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites, *Graphene.* 01 (2012) 30–49. <https://doi.org/10.4236/graphene.2012.12005>.
- [50] T.V.V. Do, V.H.V. Le, N.U.N. Thai, H.N. Dai, A.C. Grillet, C.N.H. Thuc, The influence of nano-silica on the thermal conductivity of polyurethane foam, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021). <https://doi.org/10.1002/app.50715>.
- [51] L. Jiao, H. Xiao, Q. Wang, J. Sun, Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2687–2696. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.032>.
- [52] L.M. Chiacchiarelli, I. Puri, D. Puglia, J.M. Kenny, L. Torre, The relationship between nanosilica dispersion degree and the tensile properties of polyurethane nanocomposites, *Colloid Polym. Sci.* 291 (2013) 2745–2753. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3019-5>.
- [53] E. Malewska, A. Prociak, The effect of nanosilica filler on the foaming process and properties of flexible polyurethane foams obtained with rapeseed oil-based polyol, *Polimery/Polymers.* 60 (2015) 472–479. <https://doi.org/10.14314/polimery.2015.472>.
- [54] S. Das, P. Pandey, S. Mohanty, S.K. Nayak, Effect of nanosilica on the physicochemical, morphological and curing characteristics of transesterified castor oil based polyurethane coatings, *Prog. Org. Coatings.* 97 (2016) 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.012>.
- [55] W.A. Union, Nanotechnology - a New Hazard, (2018). [https://www.ohsrep.org.au/nanotechnology\\_-\\_a\\_new\\_hazard#:~:text=Nanoparticles can get into the,cross the blood-brain barrier.](https://www.ohsrep.org.au/nanotechnology_-_a_new_hazard#:~:text=Nanoparticles can get into the,cross the blood-brain barrier.)
- [56] D. (Scenih) Williams, The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies, 2006. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18453044>.
- [57] N. Saba, M. Jawaid, M. Asim, Recent Advances in Nanoclay/Natural Fibers Hybrid Composites, *Eng. Mater.* (2016) 1–28. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-0950-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-10-0950-1_1).
- [58] R. Konwar, A.B. Ahmed, Nanoparticle: an Overview of Preparation, Characterization and Application, *Int. Res. J. Pharm.* 4 (2016) 47–57. <https://doi.org/10.7897/2230-8407.04408>.
- [59] A.M. Ealias, M.P. Saravanakumar, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032019>.



- [60] A. Mageswari, R. Srinivasan, P. Subramanian, N. Ramesh, K.M. Gothandam, *Nanomaterials: Classification, Biological Synthesis and Characterization*, Springer. 26 (2016) 31–71. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48009-1\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48009-1_2).
- [61] M. Bodnar, J.F. Hartmann, J. Borbely, Preparation and characterization of chitosan-based nanoparticles, *Biomacromolecules*. 6 (2005) 2521–2527. <https://doi.org/10.1021/bm0502258>.
- [62] G. Wei, Y. Liu, X. Zhang, F. Yu, X. Du, Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials, *Int. J. Heat Mass Transf.* 54 (2011) 2355–2366. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.02.026>.
- [63] M. Benezra, O. Penate-Medina, P.B. Zanzonico, D. Schaer, H. Ow, A. Burns, E. DeStanchina, V. Longo, E. Herz, S. Iyer, J. Wolchok, S.M. Larson, U. Wiesner, M.S. Bradbury, Multimodal silica nanoparticles are effective cancer-targeted probes in a model of human melanoma, *J. Clin. Invest.* 121 (2011) 2768–2780. <https://doi.org/10.1172/JCI45600>.
- [64] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- [65] P. Singh, S. Srivastava, S.K. Singh, *Nanosilica: Recent Progress in Synthesis, Functionalization, Biocompatibility, and Biomedical Applications*, *ACS Biomater. Sci. Eng.* 5 (2019) 4882–4898. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00464>.
- [66] Y.J. Wong, L. Zhu, W.S. Teo, Y.W. Tan, Y. Yang, C. Wang, H. Chen, Revisiting the Stöber method: Inhomogeneity in silica shells, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11422–11425. <https://doi.org/10.1021/ja203316q>.
- [67] D. Tarn, C.E. Ashley, M. Xue, E.C. Carnes, J.I. Zink, C.J. Brinker, Mesoporous silica nanoparticle nanocarriers: Biofunctionality and biocompatibility, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 792–801. <https://doi.org/10.1021/ar3000986>.
- [68] R.P. Bagwe, L.R. Hilliard, W. Tan, Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding, *Langmuir*. 22 (2006) 4357–4362. <https://doi.org/10.1021/la052797j>.
- [69] Q. Zheng, S. Kaur, C. Dames, R.S. Prasher, Analysis and improvement of the hot disk transient plane source method for low thermal conductivity materials, *Int. J. Heat Mass Transf.* 151 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119331>.
- [70] I. Open, *Thermosoftening Plastics*, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.83323>.
- [71] E. Burgaz, *Polyurethane insulation foams for energy and sustainability. Part of the Advanced Structured Materials book series.*, Springer, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-19558-8>.
- [72] K. Dušek, Phase separation during the formation of three-dimensional polymers, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 16 (1967) 1289–1299. <https://doi.org/10.1002/polc.5070160307>.

**SEZNAM SLIK**

Slika 1: Področja uporabe in potrebe po poliuretanih [1].....	1
Slika 2: Otto Bayer demonstrira sintezo poliuretanske pene [4].....	2
Slika 3: Shema sinteze poliuretana.....	4
Slika 4: Shema sinteze MDI-ja [8].....	6
Slika 5: Struktura DMMP-ja.....	15
Slika 6: Nekateri od najbolj pomembnih dodatkov.....	16
Slika 7: Notranje temperature v blokih fleksibilne pene [30].....	18
Slika 8: Stopnje rasti poliuretanske pene z integralno »kožo« [31].....	19
Slika 9: Primer elastomerov [39].....	24
Slika 10: Področja uporabe nanotehnologije [57].....	27
Slika 11: Shema priprave nanodelcev [61].....	28
Slika 12: Površinske funkcionalizacije nanosilike [67].....	29
Slika 13: TGA S-40 vzorcev.....	38
Slika 14: TGA S-M vzorcev.....	39
Slika 15: TGA vzorcev fleksibilne pene.....	40
Slika 16: TGA vzorcev integralne pene.....	41
Slika 17: TGA vzorcev strukturalne pene.....	42
Slika 18: Graf FTIR z vrhovi S-40 (modra), S-40 A200 (črna) in S-40 R974 (rdeča).....	43
Slika 19: Graf FTIR z vrhovi SM (modra), S-M A200 (črna) in SM R974 (rdeča).....	44
Slika 20: Graf FTIR z vrhovi fleksibilne pene (modra), fleksibilne A200 pene (črna) in fleksibilne R974 pene (rdeča).....	44
Slika 21: Graf FTIR z vrhovi integralne pene (modra), integralne A200 pene (črna) in integralne R974 pene (rdeča).....	45
Slika 22: Graf FTIR z vrhovi strukturalne pene (modra), strukturalne A200 pene (črna) in strukturalne R974 pene (rdeča).....	45
Slika 23: Mikroskopske slike vzorcev brez nanosilike in z dodano nanosiliko.....	47
Slika 24: Elastičen modul fleksibilne pene.....	49
Slika 25: Elastičen modul integralne pene.....	49
Slika 26: TGA S-40.....	63
Slika 27: TGA S-40 A200.....	63
Slika 28: TGA S-40 R974.....	64
Slika 29: TGA SM.....	64
Slika 30: TGA SM A200.....	65
Slika 31: TGA SM R974.....	65
Slika 32: TGA fleksibilne pene.....	66
Slika 33: TGA fleksibilne pene A200.....	66
Slika 34: TGA fleksibilne pene R974.....	67
Slika 35: TGA integralne pene.....	67
Slika 36: TGA integralne pene A200.....	68
Slika 37: TGA integralne pene R974.....	68
Slika 38: TGA strukturalne pene.....	69
Slika 39: TGA strukturalne pene A200.....	69

---

Slika 40: TGA strukturalne pene R974 .....70

**SEZNAM TABEL**

Tabela 1: Obseg različic MDI-ja [8].....	6
Tabela 2: Lastnosti polioloov [11] .....	7
Tabela 3: Lastnosti poliesterskih polioloov [11].....	9
Tabela 4: Pogosti katalizatorji na bazi terciarnih aminov [13] .....	10
Tabela 5: Pogosti organsko-kovinski katalizatorji [13] .....	10
Tabela 6: Pogosti zamreževalci in podaljševalci verig [9] .....	11
Tabela 7: Nekateri predstavniki zadnje generacije penil [18].....	12
Tabela 8: Primerjava skrčkov mešanic penil [18].....	12
Tabela 9: Polnila in njihove uporabe [24] .....	14
Tabela 10: Zaviralci gorenja in uporabe le teh .....	16
Tabela 11: Primerjava toplotnih izolatorjev [8] .....	20
Tabela 12: Mehanske lastnosti trde pene visoke gostote [38] .....	22
Tabela 13: Fizikalne lastnosti nekaterih poliuretanskih elastomerov [39].....	23
Tabela 14: Primerjava lastnosti spandex vlaken in ostalih sintetičnih vlaken [43].....	25
Tabela 15: Primerjava različnih metod sinteze trdne nanosilike [53] .....	29
Tabela 16: Pogoji priprave vzorcev.....	31
Tabela 17: Sestava S-40 poliola .....	32
Tabela 18: Lastnosti in reaktivnost S-40 pene .....	32
Tabela 19: Sestava poliola SM .....	32
Tabela 20: Lastnosti fleksibilne poliuretanske pene.....	33
Tabela 21: Lastnosti poliuretanske pene z integralno kožo .....	33
Tabela 22: Lastnosti strukturalne poliuretanske pene.....	33
Tabela 23: Lastnosti izocijanatov .....	33
Tabela 24: Lastnosti nanosilik A200 in R974 .....	33
Tabela 25: Primerjava gostote vzorcev.....	35
Tabela 26: Toplotna prevodnost vzorcev .....	36
Tabela 27: Temperature in deleži razpada S-40 pene.....	38
Tabela 28: Temperature in deleži razpada S-M pene.....	39
Tabela 29: Temperature in deleži razpada fleksibilne pene.....	40
Tabela 30: Temperature in deleži razpada integralne pene.....	41
Tabela 31: Temperature in deleži razpada strukturalne pene.....	42
Tabela 32: Primerjava elastičnega modula vzorcev.....	48

**SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV**

$HV$  - hidroksilno število

$M$  - molekulska masa

$\lambda$  - toplotna prevodnost

$\sigma$  - gostota

$m$  - masa

$V$  - volumen

$T_d$  - temperatura degradacije

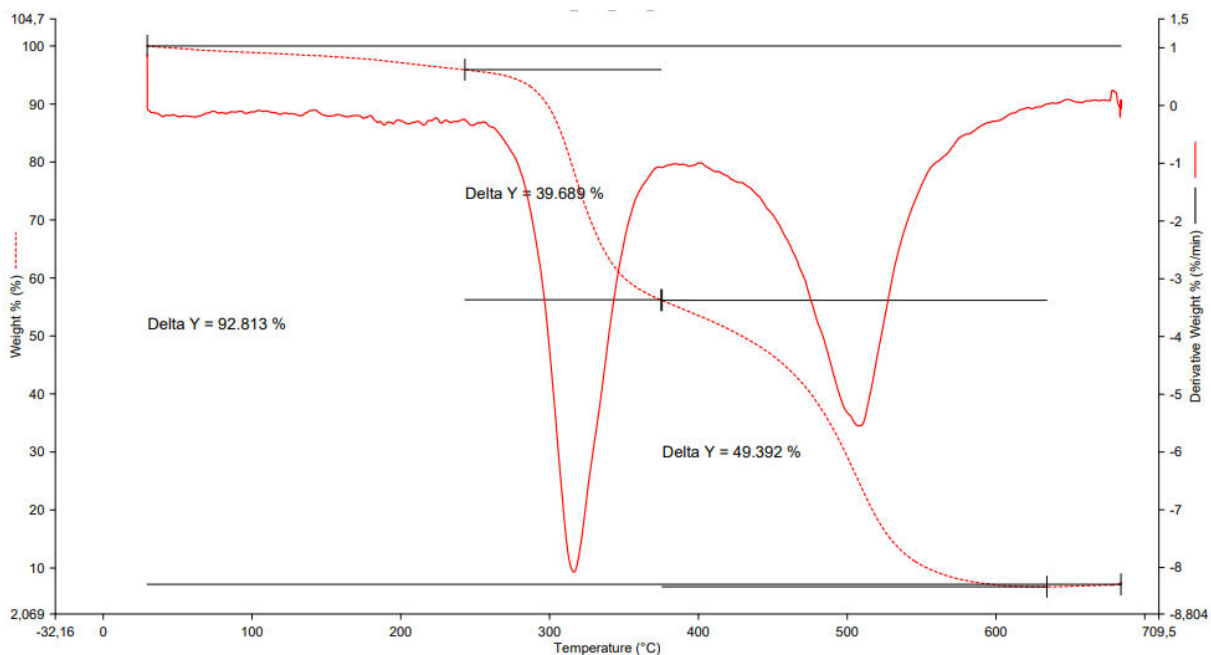
$\Delta Y$  - delež razpada

**SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC**

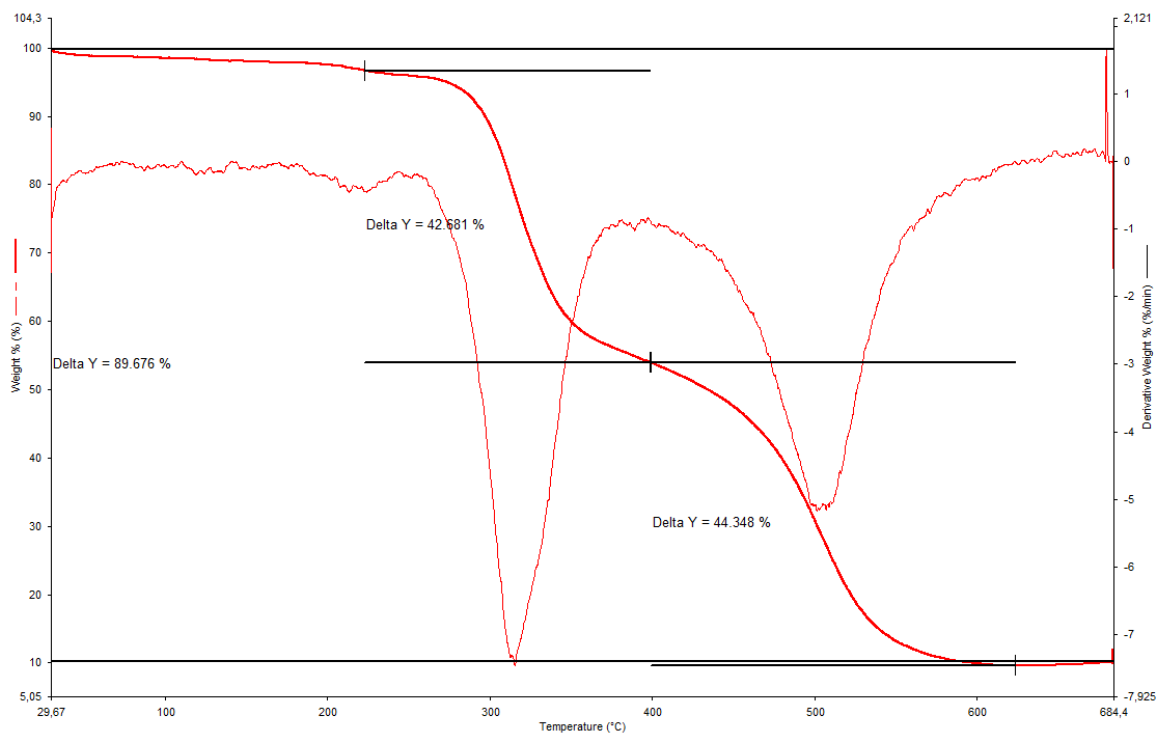
TDI - toluen diizocianat  
HDI - heksametilen diizocianat  
BDO - 1,4-butandiol  
MDI - metilen difenil diizocianat  
RIM - reaction injection molding  
BASF - Badische Anilin und Soda Fabrik  
DABCO - diaminobiciklooktan  
CFC - klorofluorokarbon  
CFM - klorofluorometan  
GWP - global warming potential  
ODP - ozone-depletion potential  
PDMS - polidimetilsiloksan  
DMMP - dimetilmetilfosfat  
FDA - Food and Drug Administration  
TCPP - tris(1-kloro-2-propil) fosfat  
TPU - termoplastični poliuretanski elastomeri

## PRILOGE

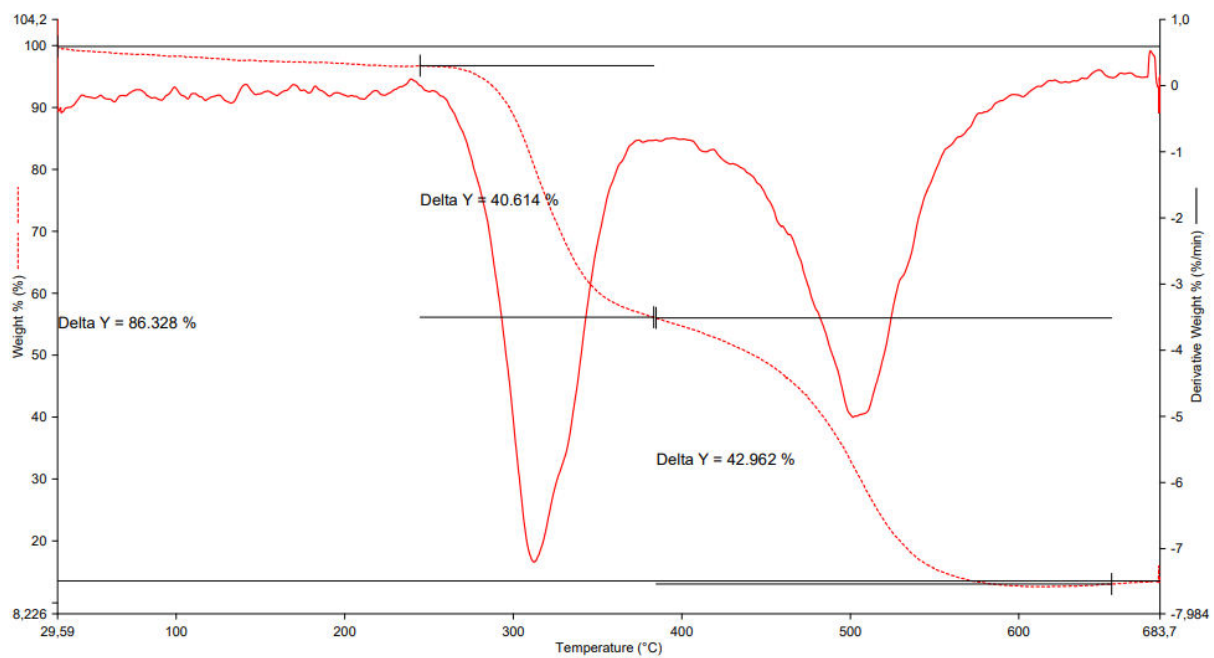
## Priloga 1: TGA rezultati



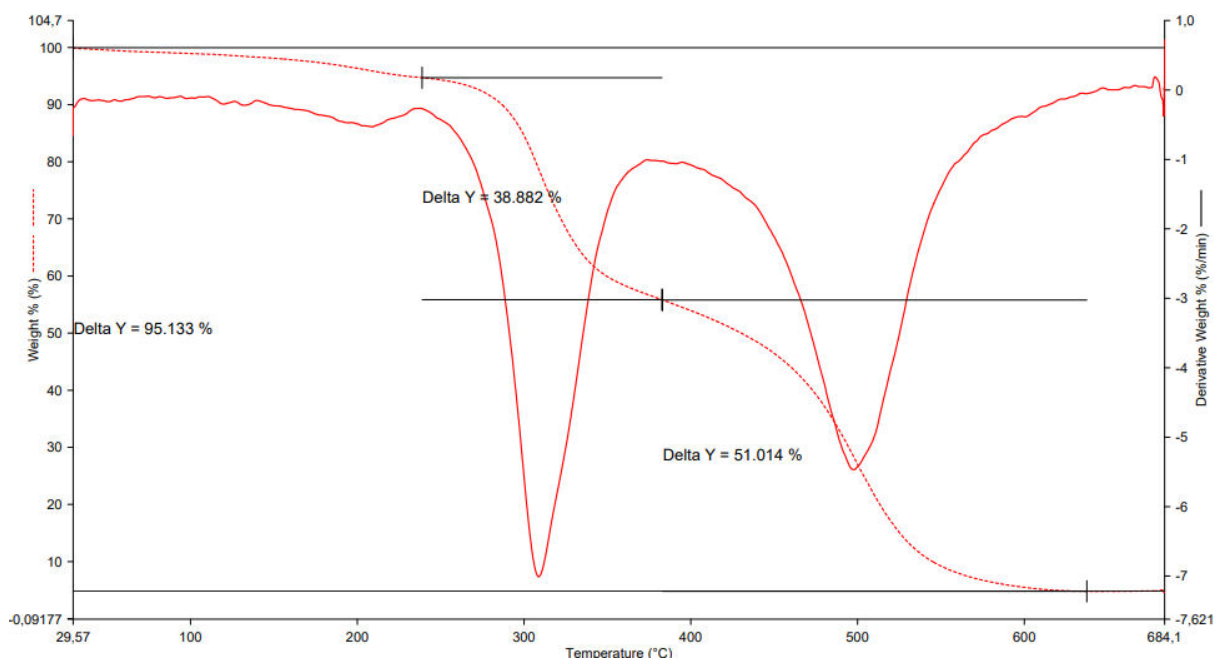
Slika 26: TGA S-40



Slika 27: TGA S-40 A200

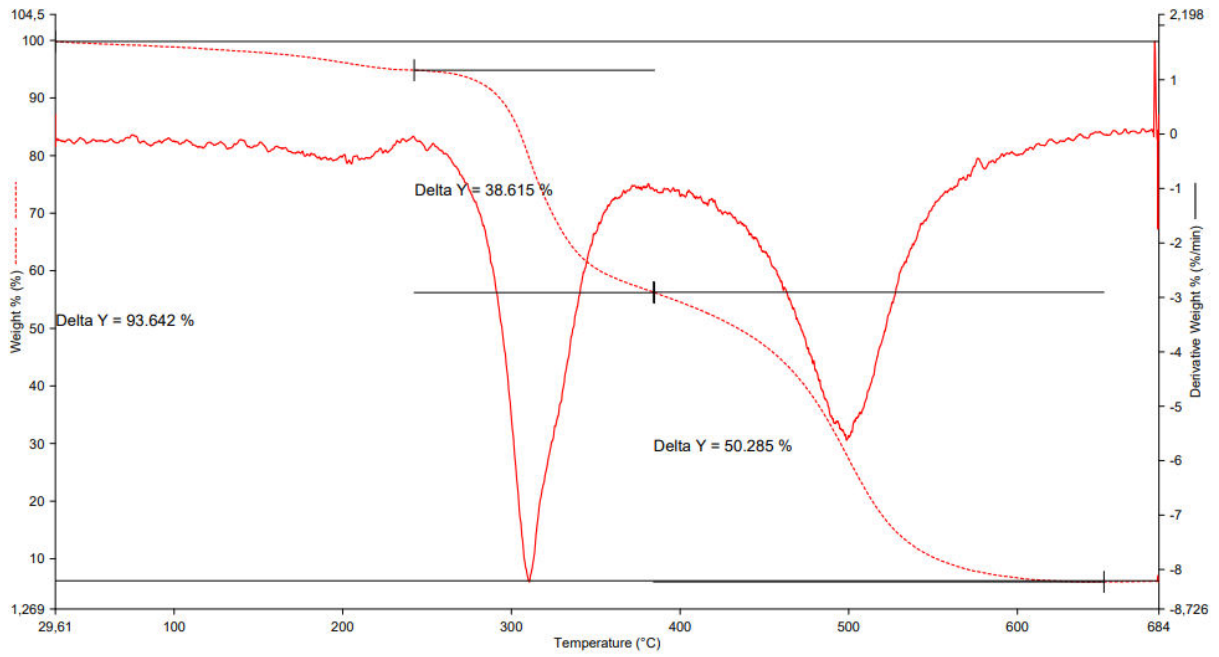


Slika 28: TGA S-40 R974

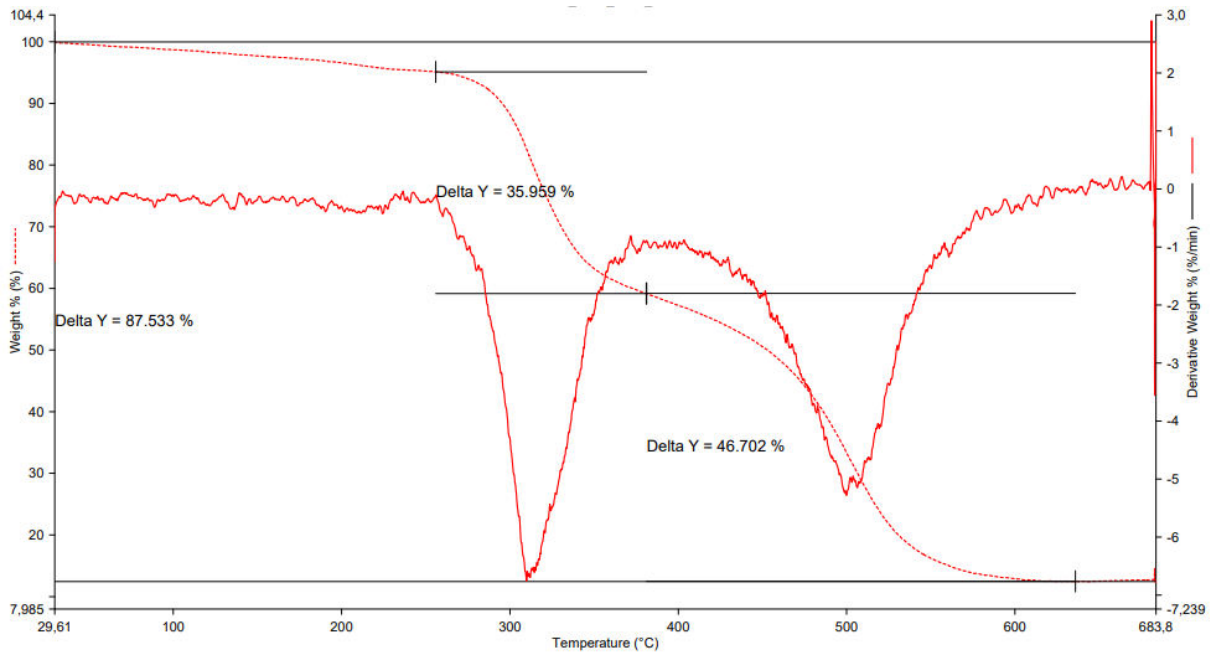


Slika 29: TGA SM

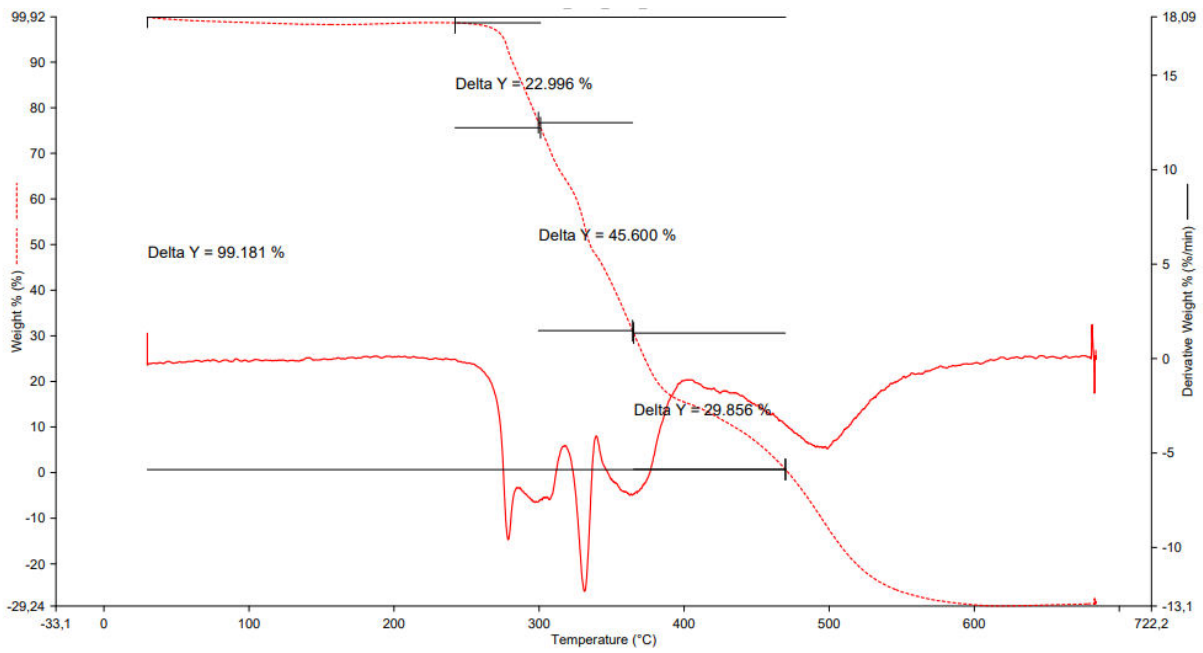




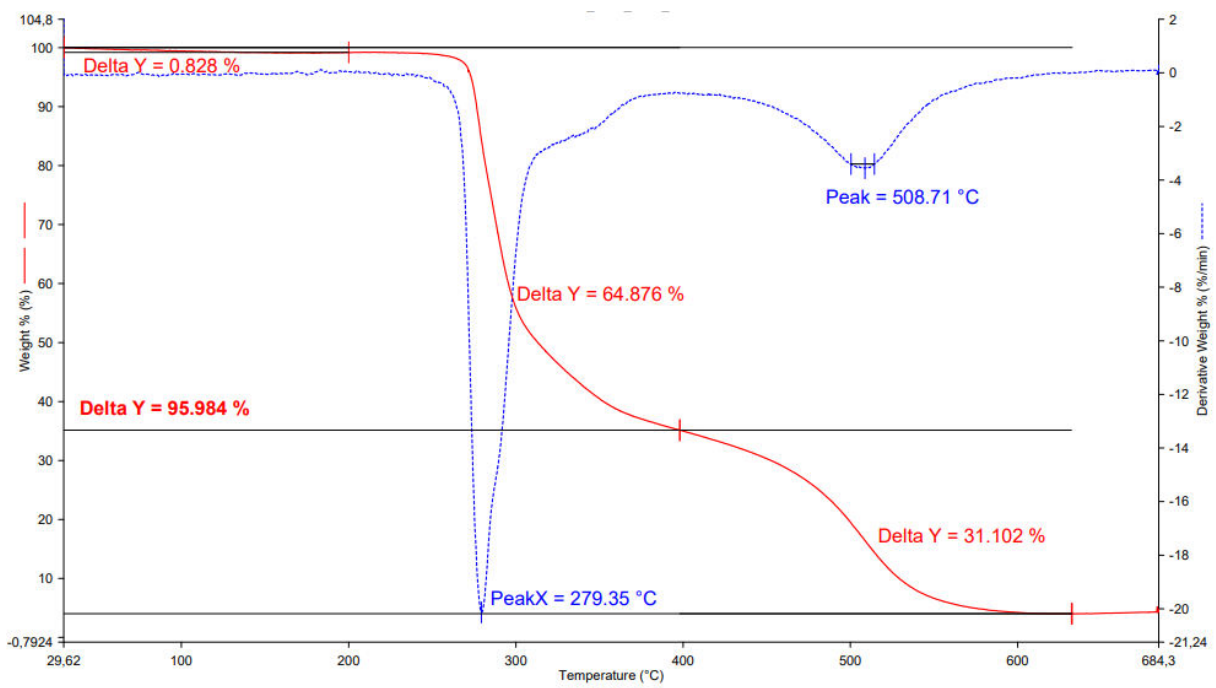
Slika 30: TGA SM A200



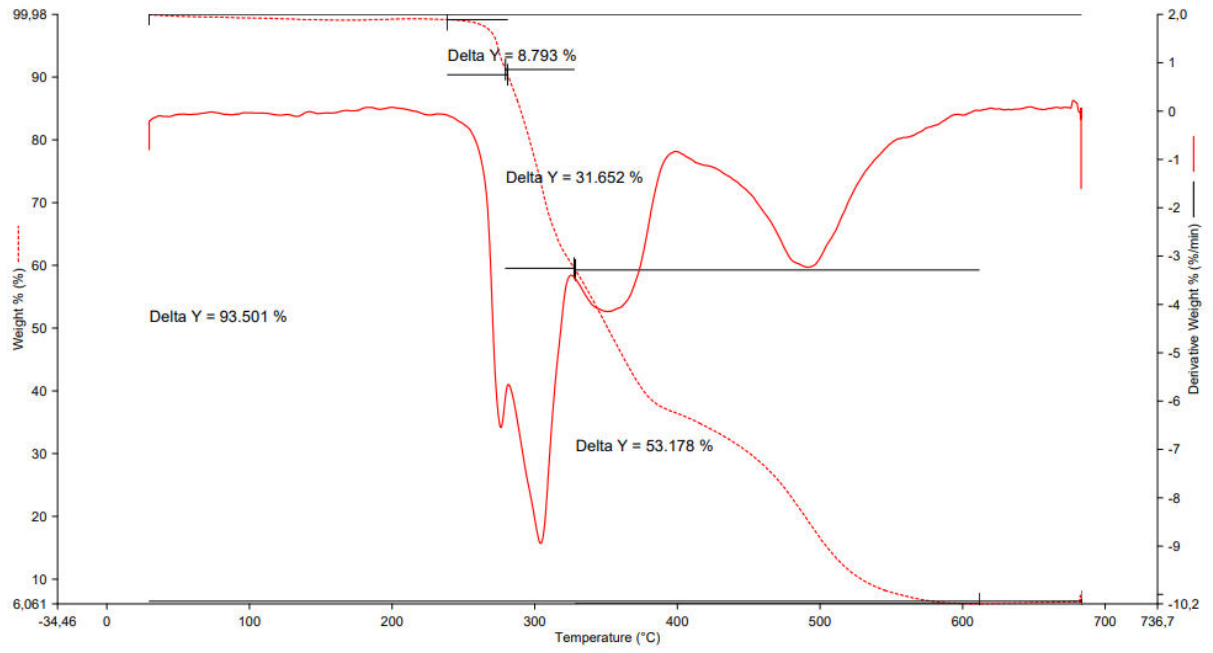
Slika 31: TGA SM R974



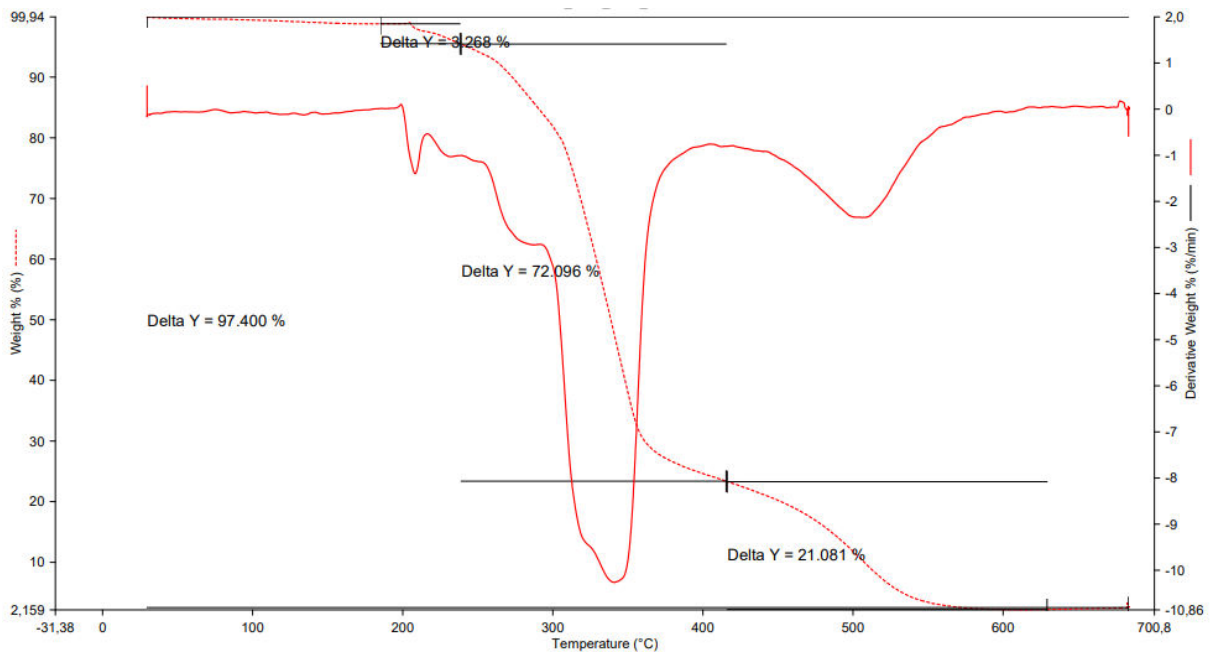
Slika 32: TGA fleksibilne pene



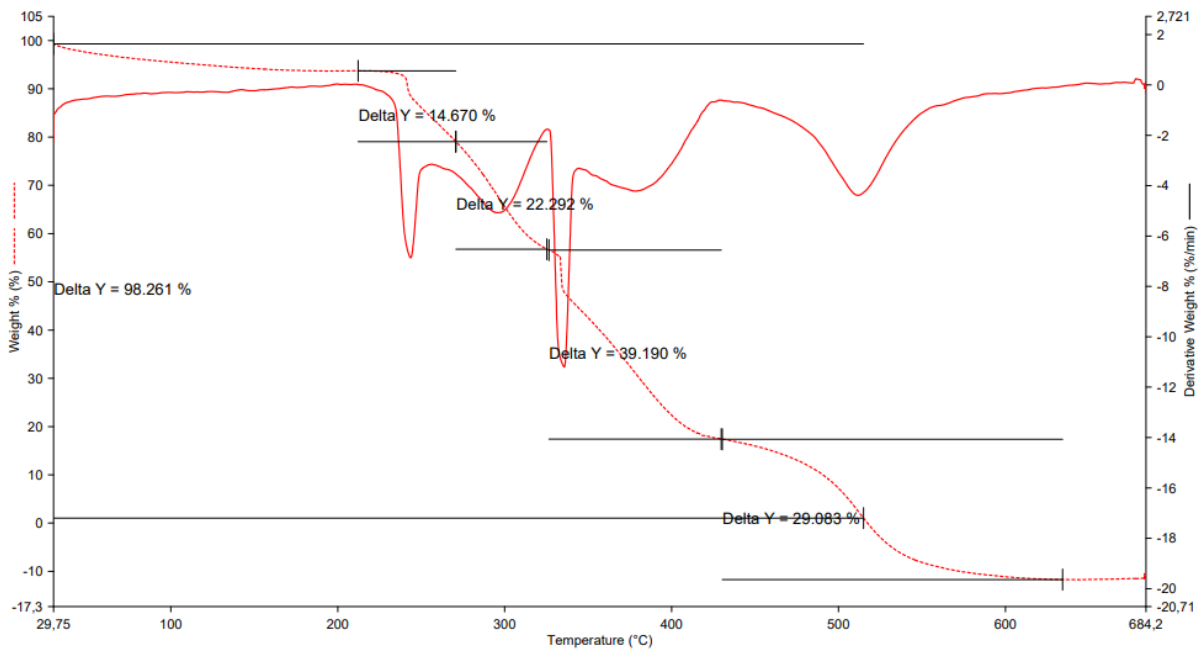
Slika 33: TGA fleksibilne pene A200



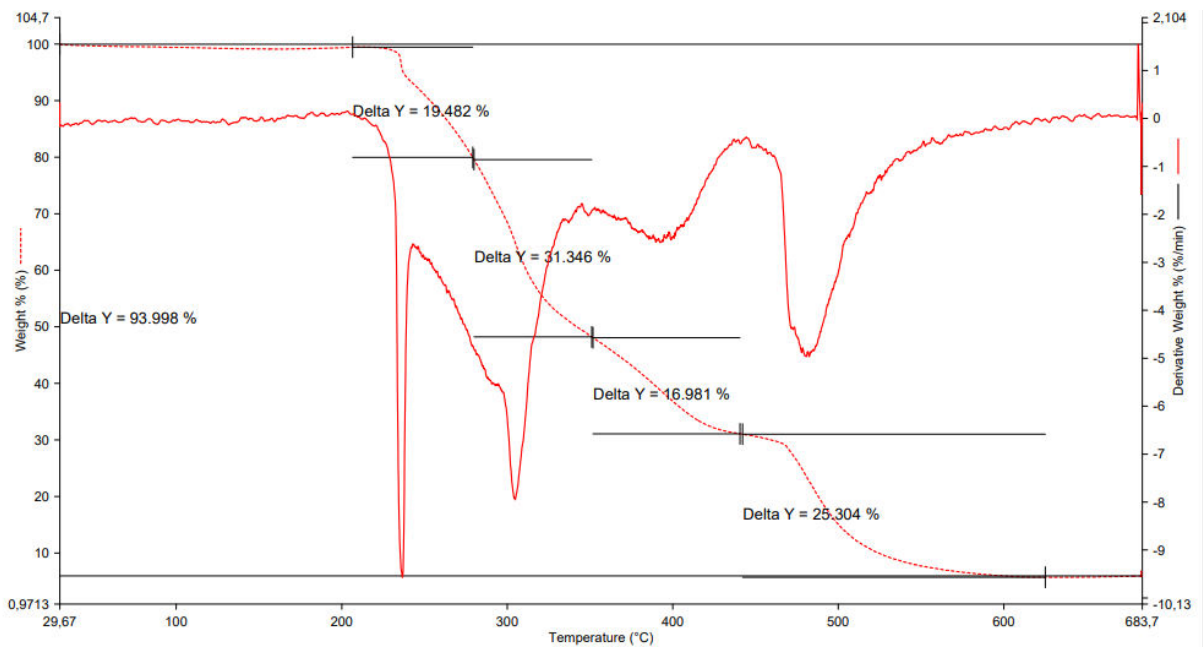
Slika 34: TGA fleksibilne pene R974



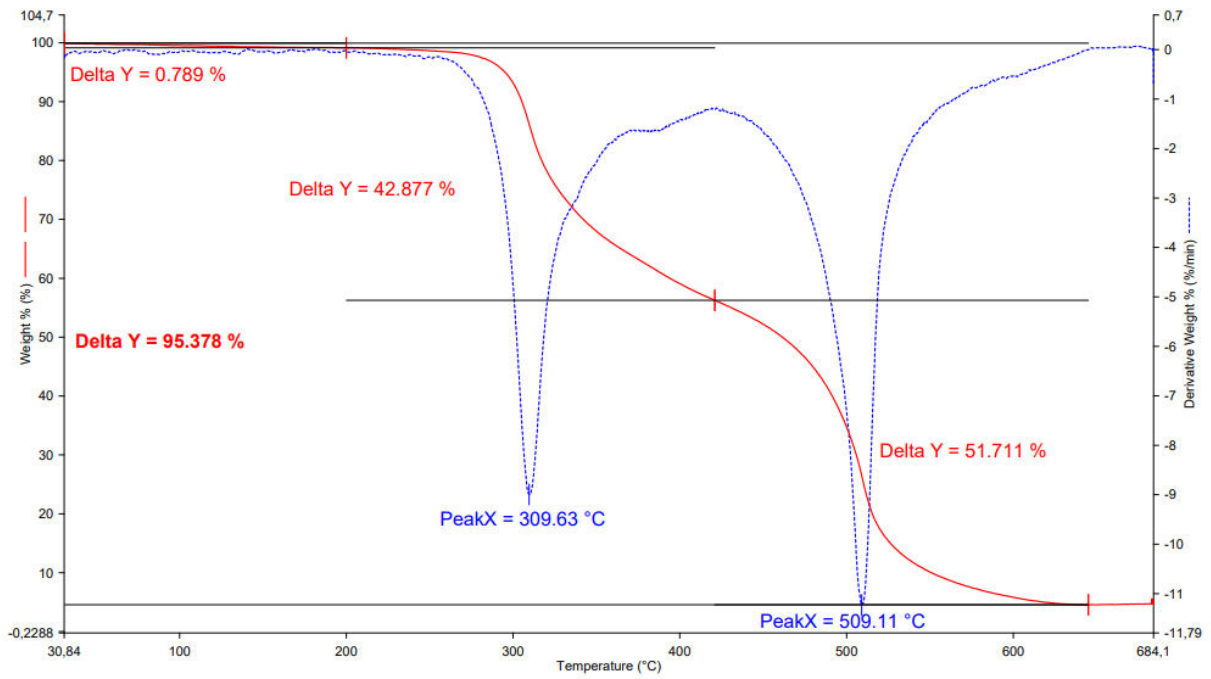
Slika 35: TGA integralne pene



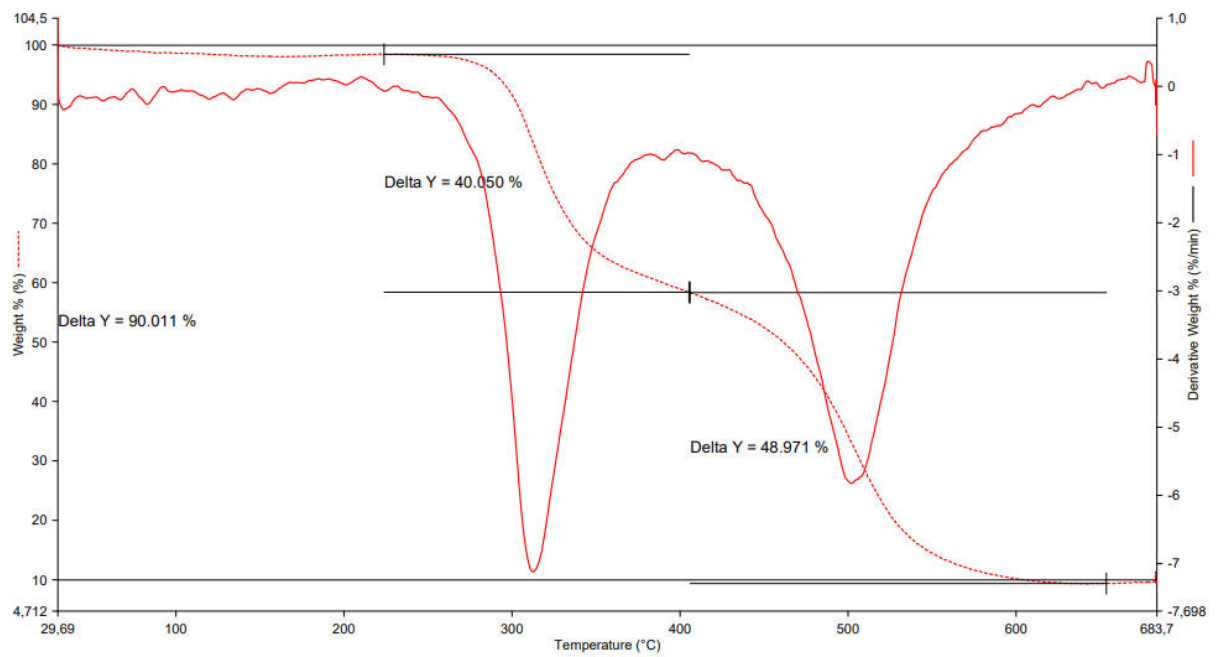
Slika 36: TGA integralne pene A200



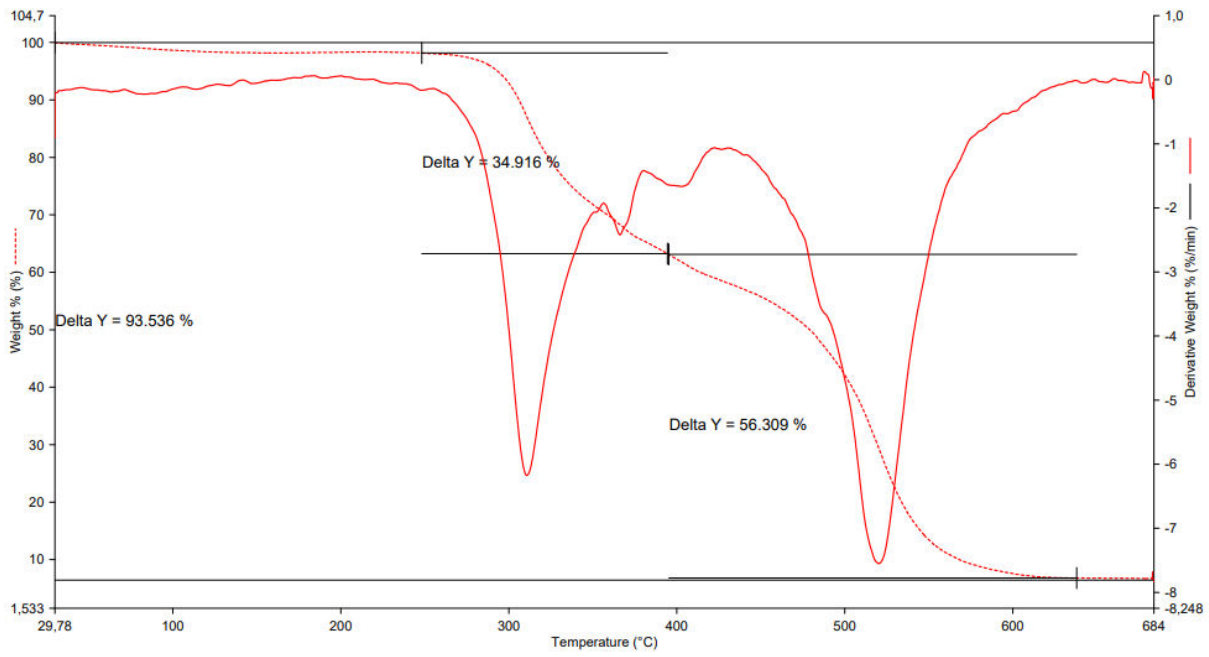
Slika 37: TGA integralne pene R974



Slika 38: TGA strukturalne pene



Slika 39: TGA strukturalne pene A200



Slika 40: TGA strukturalne pene R974