

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- ja TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Tehnoloogiainstituut

Ingrid Rebane

**TÄIDISTE MÕJU TULEKINDLA VORMITAVA
POLÜSILOKSAANVAHU OMADUSTELE**

Magistritöö (30 EAP)

Materjaliteaduse eriala

Juhendajad:

PhD Tarmo Tamm

PhD Uno Mäeorg

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

allkiri, kuupäev

Tartu 2019

TÄIDISTE MÕJU TULEKINDLA VORMITAVA POLÜSILOKSAANVAHU OMADUSTELE

Polüsiloksaanvahud on alternatiivsed istmepehmenduse materjalid kergesti süttivatele ja põlevatele ning põlemisel mürgiste ühendite teket põhjustavatele polüuretaanvahtudele. Käesolevas töös leitakse selline polüsiloksaanvahu koostis, mis on valuvormitav, tulekindel ning piisavalt heade füüsikaliste, sh mehaaniliste omadustega. Töös on keskendutud vahu struktuuri ja tiheduse disainimisele, kasutades erinevaid täidiseid ning nende kombinatsioone. Tulemuseks on madala tihedusega ($< 0,250 \text{ g/cm}^3$), vormitavad ja lihtsasti valmistatavad polüsiloksaanvahud, mis vastavad uuenenud tuleohutusnõuetele ning seetõttu sobivad kasutamiseks transporditööstuses istmepehmendusmaterjalidena.

Võtmesõnad: Polümeervah, silikoonvah, PDMS, silikoon, polüsiloksaan, istmepehmendusvah, tulekindlus, täidised

CERCS koodid: T150, Materjalitehnoloogia; T152, Komposiitmaterjalid

THE IMPACT OF FILLERS ON THE PROPERTIES OF MOLDABLE FIRE RETARDANT POLYSILOXANE FOAMS

Polysiloxane foams are possible alternative seat upholstery materials to polyurethane foams which emit toxic fumes upon ignition. In this thesis, a composition of a moldable and fire retardant polysiloxane foam with acceptable physical-mechanical properties was established. The main focus lies on the design of foam structure and foam density, applying various fillers and their combinations. As a result, moldable and easily made low density ($< 0,250 \text{ g/cm}^3$) polysiloxane foams are obtained, which meet the renewed standards of fire safety, therefore, are suitable materials for the use in public transport seat cushions.

Keywords: Polymer foam, silicone foam, PDMS, silicone, polysiloxane, seat foam, fire retardancy, fillers

CERCS codes: T150, Material technology; T152, Composite materials

Sisukord

1	SISSEJUHATUS.....	5
2	VALDKONNA ÜLEVAADE.....	6
2.1	Elastomeersed vahtmaterjalid istmepehmendustes	6
2.2	Polüsiloksaanelastomeerid.....	7
2.3	Polüsiloksaanvahud ja nende valmistamine	11
2.4	Polüsiloksaanvahtudes kasutatavad täidised	13
3	EKSPERIMENTAALNE OSA.....	16
3.1	Sünteesis kasutatud vahendid ja kemikaalid	16
3.2	Tulekindla polüsiloksaanvahu valmistamine.....	17
3.3	Karakteriseerimine.....	19
3.3.1	Polümeervahu struktuuri iseloomustamine	19
3.3.2	Polümeervahu tiheduse määramine.....	19
3.3.3	Survetugevuse määramine.....	19
3.3.4	Survekahanemise määramine	20
4	TULEMUSED JA ARUTELU.....	22
4.1	Täidiste mõju struktuurile ja tihedusele.....	22
4.2	Täidiste mõju survetugevusele	27
4.3	Täidiste mõju survekahanemisele.....	31
	KOKKUVÕTE.....	33
	<i>Summary</i>	33
	Tänuavaldused.....	36
	Viited.....	37
	Lisa 1. Polüsiloksaanelastomeeride jaotus	40
	Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	41

Töös kasutatud lühendid

AC – *activated charcoal*, aktiveeritud süsi

CB – *carbon black*, amorfne süsinik

FS – *fumed silica/ pyrogenic silica*, pürogeenne või tolmustatud ränidioksiid

HR PUF – *high resiliency polyurethane foam*, suure vastupidavusega polüüretaanvaht

HTV – *high temperature vulcanizing*, kõrgtemperatuurset vulkaniseeritav

OH-PDMS – *silanol/ hydroxy terminated poly(dimethylsiloxane)*, silanool-/
hüdrosütermineeritud polü(dimetüülsiloksaan)

PDMS – *poly(dimethylsiloxane)*, polü(dimetüülsiloksaan)

PMHS – *poly(methylhydrosiloxane)*, polü(metüülhüdrosiloksaan)

PTFE – *poly(tetrafluoroethylene)*, polü(tetrafluoroetüleen)

PU/PUR – *polyurethane*, polüüretaan

PUF – *polyurethane foam*, polüüretaanvaht

RTV – *room temperature vulcanizing*, toatemperatuurset vulkaniseeritav

SEM – *scanning electron microscope/microscopy*, skaneeriv elektronmikroskoop/-ia

SIF – *silicone/ polysiloxane foam*, silikoon-/ polüsiloksaanvaht

V-PDMS – *vinyl terminated poly(dimethylsiloxane)*, vinüütermineeritud polü(dimetüülsiloksaan)

1 SISSEJUHATUS

Levinuim materjal ühistranspordi istmepehmendustes on tänapäeval polüuretaanvaht ehk PUF. PUF-i kasutamise peamised eelised on madal hind ning hästi väljatöötatud tootmisprotsess, kuid selle olulisimaks puuduseks on materjali kerge süttivus ja põlevus, ning lisaks põlemisel eralduvad ohtlikud ained. Seetõttu kehtestatakse istmepehmendustena kasutatavatele materjalidele üha rangemad nõuded, mille abil püütakse vähendada tulekahju korral vastavatest materjalidest tulenevat ohtu inimestele.

Ohutumaks alternatiiviks on kujunemas polüsiloksaanvahud ehk SIF-id, millel on võrreldes traditsiooniliste PUF-idega parem temperatuuritaluvus ning tulekindlus. Tulekindlate SIF-ide valmistamise kohta on avaldatud mitmeid patente ning pooltootena on saadaval ka kahekomponentsed SIF-id. Suures osas on tegemist tuletõkke eesmärgil kasutatavate polüsiloksaan- ehk silikoonvahtudega. Kommertsiaalsed vahtmaterjalid on hetkel saadaval vaid lehtmaterjalina, mille mõõtmed ja kuju on piiratud.

Kuna istmepehmenduste suurus ja kuju pole alati samasugused, siis eelistatuim viis nende valmistamiseks on vormis paisutamine, nagu PUF-ide puhul – st lasta valmissegul kerkida vormis soovitud kuju saamiseks. Nii on võimalik valmistada erimõõtmelisi istmepehmendusi väiksema aja- ning materjalikuluga.

Käesoleva magistritöö ja sellega seonduva projekti eesmärgiks on välja töötada ettevõtte ESTELAXE OÜ jaoks sobiv tulekindel polüsiloksaanvaht, mis oleks valmistamise käigus isevormuv, lühikese valmistamisaja ning tehnoloogiliselt lihtsa, odava ja ohutu tootmisprotsessiga. Lisaks ei tohi valmistatava SIF-i mehaanilised omadused olla halvemad praegu toodetavatest PUF-idest. Minu magistritöö osa keskendub sellise vahu füüsikaliste, sh mehaaniliste omaduste disainimisele täidiste ja lisandite abil.

Käesoleval magistritööl on oluline osa ESTELAXE OÜ poolt tellitud vahtmaterjali arendusprojektis, mille täideviijaks on Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut koostöös Keemia instituudi orgaanilise keemia õppetooliga.

2 VALDKONNA ÜLEVAADE

2.1 Elastomeersed vahtmaterjalid istmepehmendustes

Polümeervahud on rohkem kui pool sajandit leidnud laialdast kasutust tänu nende mitmetele headele omadustele – nad on kerged, madala soojusjuhtivusega, suure eripinnaga, pehmendavad, ning summutavad vibratsioone ja helisid. Kõige levinumad polümeervahud on tänapäeval polüuretaan-, polüstüreen-, polüetüleen-, polüpropüleen- ja polüvinüülkloriidvahud [1], [2]. Neid kasutatakse ehitus- ja konstruktsioonmaterjalidena, pakkematerjalidena, mööbli- ja transporditööstuses erinevate polsterdustena, samuti laialdaselt meditsiinis ning *erinevates spordirakendustes* [3].

Esimeseks istmepehmendustes kasutatud vahtmaterjaliks oli lateksvaht, mille kohta avaldati esimene patent aastal 1929. Esimasele kasutuselevõtule Londoni bussiistmetes 1932. aastal järgnes lateksvahu – nii looduslikust kautšukist kui sünteetilisest lateksist – laialdane rakendus transporditööstuses kuni 1960ndateni. Kuigi lateksvahtude tihedus jääb vahemikku vaid 0,080-0,130 g/cm³, seda istmepehmendustena enam ei kasutata töömahuka tootmisprotsessi ning kõrge hinna tõttu [2], [4].

Aastakümneid kasutusel olnud lateksvahu vahetas aegamisi välja ühtlasema kvaliteediga polüuretaanvaht ehk PUF, mille tööstuslik tootmine sai alguse 1960ndate esimeses pooles. Juba aastaks 1974 sisaldas ligikaudu 90% USA-s toodetud autoistmetest survevalu vormimisega valmistatud suure vastupidavusega HR PUF-i. Kuni viimase ajani kasutatakse istmepehmendustes valdavalt just PUF-i [2].

Samas on PUF kergesti süttiv ja põlemisel tekkiv suits on söövitav ning nägemist halvav [5], [6]. Alates 2018. aastast on muutunud avalikus transpordis kasutatavate vahtude ohutusnõuded [7]–[10]. Seoses uute standarditega on taaskord tekkinud vajadus leida paremad alternatiivid nõudeid mittetäitvatele materjalidele.

Üheks võimalikuks alternatiiviks PUF-idele on polüsiloksaanvahud ehk SIF-id. Polüsiloksaanmaterjalid on kasutusel olnud juba möödunud sajandi keskpaigast, kuid vahtude sünteesimine sai alguse alles 1970-ndatel. Kuigi SIF-ide toormaterjal on kallim [11] võrreldes seni laialdaselt kasutatud PU-ga, on polüsiloksaanidel siiski palju eeliseid:

- materjalile iseloomulik tulekindlus [12];

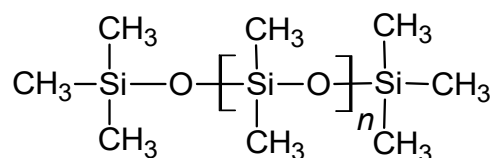
- väiksem erinevate lenduvate toksiliste ühendite arv ja kogus põlemisel (esineb ohutus kontsentratsioonis CO ja CO₂) [3];
- suurem temperatuuritaluvus (u -50...+200 °C) [12], [13];
- väiksem (või peaaegu olematu) suitsevus/suitsuteke leegis [14];
- suurem vastupidavus mehaanilisele koormusele (nii staatilisele kui dünaamilisele) [11];
- paremad lööki ja vibratsiooni summutavad omadused [12];
- parem vastupidavus ilmastikumõjude, ultraviolettkiirguse ning osooni suhtes [12];
- parem keemiline stabiilsus, inertsus [12];
- testitud ohutus nii inimorganismile kui keskkonnale [15];
- võimalik taaskasutada (täitematerjalina) ning ümber töödelda (tuhastades tekivad SiO₂, CO₂, H₂O) [15];
- vastab rongides kasutatavate materjalide tuleohutusnõudeid käsitlevale standardile (BS 6853:1999) [15].

Materjali loomuomast tulekindlust saab polüsiloksaanide puhul seda täiustada varieerides polüsiloksaanahelaga seotud funktsionaalrühmi ja/või kasutades erinevaid lisandeid [12]. Mõned antud valdkonnas tehtud uuringud kinnitavad, et on võimalik saavutada polüsiloksaanide antibakteriaalsust ning mikroobikindlust [16], [17].

2.2 Polüsiloksaanelastomeerid

Polüsiloksaanid (ehk nn silikoonid) on sünteetilised polümeerid, mille anorgaaniline peaahel koosneb kovalentselt seotud vahelduvatest räni ja hapniku aatomitest (–Si–O–Si–O–), ning millega omakorda on seotud orgaanilised funktsionaalrühmad [18]. Nii termineerivad kui külgrühmana seotud funktsionaalrühmad (nt vinüül-, hüdriid-, fenüül-, aminoalküül-, silanool-/hüdrosü- või metüülrühm) määravad polüsiloksaani reaktsioonivõime ja omadused [15]. Omavahel ristsidemetega seotud polüsiloksaanahelad moodustavad polüsiloksaanelastomeeride põhistruktuuri.

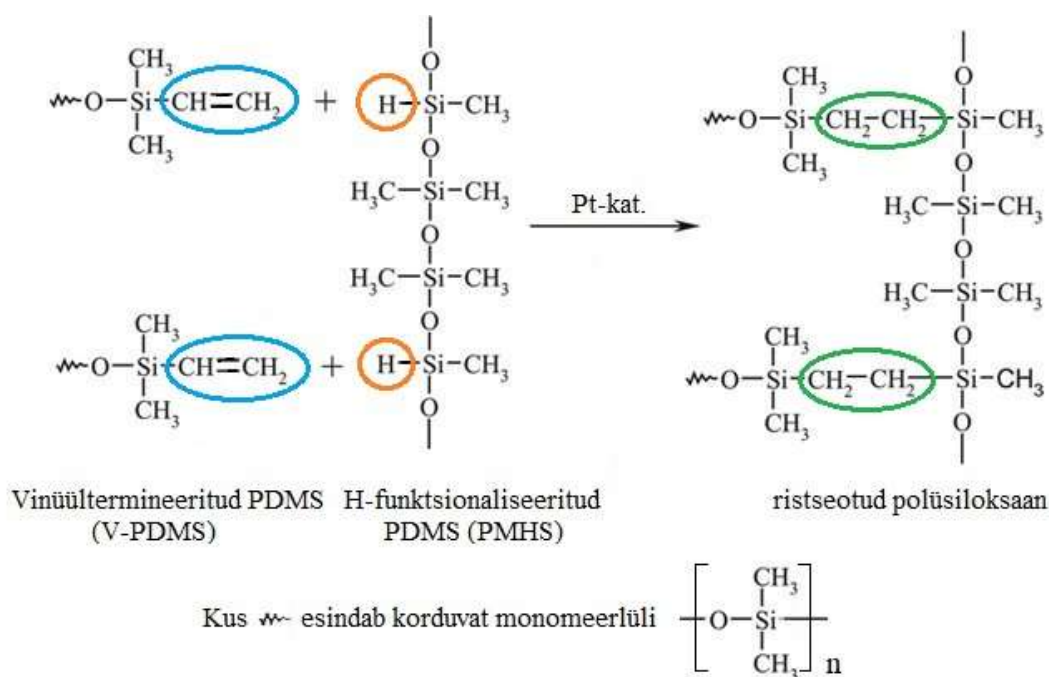
SIF-ide valmistamiseks kasutatakse prepolümeere, mille põhistruktuur koosneb dimetüülsiloksaani [–Si(CH₃)₂O–] monomeerlülidest. Funktsionaliseerimata PDMS, mille ahel on termineeritud trimetüülsilüüloksü-rühmadega on oma olemuselt silikoonõli (vt **Struktuurivalem 1**).



Struktuurivalem 1. Silikoonitööstuse levinuima baasmaterjali polü(dimetüülsiloksaani) e PDMS-i struktuur.

Kui sellised PDMS-ahelad otstes termineerida silanooli või vinüülrühmaga, saadakse vastavalt OH-PDMS või V-PDMS, mis on enimkasutatud prepolümeerid nii elastomeeride kui SIF-ide valmistamisel [19].

Selleks, et funktsionaliseeritud polüsiloksaan muuta ahelpolümeerist elastomeeriks, viiakse läbi vulkaniseerimisprotsess, kus polümeerahelate vahele tekitatakse ristsidemed (nim ka põiksidemed [13], ristsillad [20], ingl k *crosslinks*) (vt Reaktsioon 1).



Reaktsioon 1. Ristsidemete moodustumine polüliitumisreaktsioonil (Si-H sideme liitumine vinüülrühma kaksiksidadele).

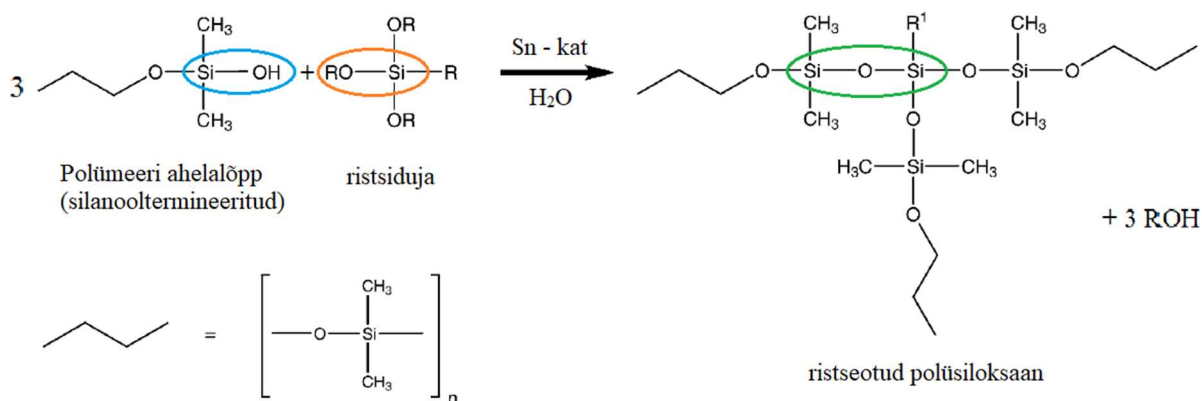
Sellist ristsidemete tekitamist (e ristsildamist [20]) kirjeldatakse tihti ka terminiga kõvendamine (ingl k *cure*). Ristsidemete teke pikkade ja painduvate polümeerahelate vahel annab polümeerile kolmemõõtmelise võrestikstruktuuri, mis võimaldab materjali elastselt

deformeerida. Polüsiloksaanelastomeerides on ristsidemete teke pöördumatu tänu kovalentsete sidemete moodustumisele ahelate vahel, seetõttu liigitatakse nad duromeerideks [18].

Ristsidemete moodustamiseks on enimlevinud reaktsioonimehhanismid radikaalindutseeritud (polü)kondensatsioon ja (polü)liitumine (e hüdrosilüülimine). Mõlema mehhanismi puhul on võimalik nii kõrg- kui toatemperatuurne ristsidemete teke. Levinumaid tööstuslikke lahenduskäike kirjeldab skeem käesoleva töö lisades (vt **Lisa 1**. Polüsiloksaanelastomeeride jaotus, **Skeem 1**).

Ristsidemete tekitamine kondensatsioonil

Kondensatsioonimehhanismi korral toimub elastomeeri teke OH-PDMS-i ning funktsionaalse silaani (nt alkoksü- või atseetoksüsilaani) vahelisel reaktsioonil, mille käigus eraldub lenduv ühend (vastavalt alkohol või hape) (vt **Reaktsioon 2**). Vajalikud on katalüsaatori juuresolek ning õhuniiskuse (H₂O) olemasolu.



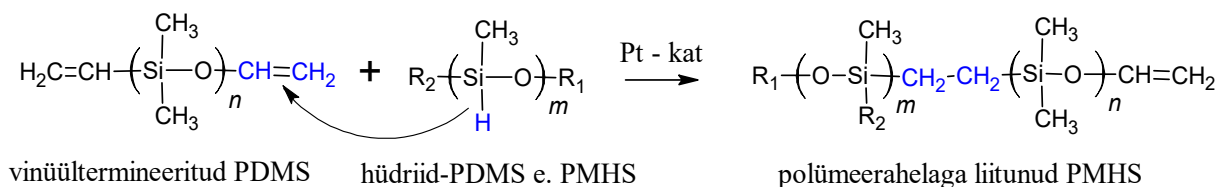
Reaktsioon 2. Kondensatsioonireaktsioon OH-PDMS ja funktsionaalse alkoksüsilaani vahel, reaktsiooni käigus eraldub alkohol [15].

Kondensatsioonireaktsioonil vähenevad lõpp-produkti mass ja mõõtmed kõrvalsaaduste eraldumise tulemusena 2% kuni 5% [15], [21].

Polükondensatsioonil kasutatavad katalüsaatorid on vähemtundlikud erinevate katalüsaatori mürkide suhtes võrreldes Pt-katalüsaatoriga, mis on eeliseks võimalike saasteallikatega kokkupuutes (nt silikoonhermeetikute kasutamisel) [15]. Enimkasutatud katalüsaatorid on titaan- ja tinakompleksid. Kuigi tinapõhised katalüsaatorid on väga efektiivsed, piiratakse mürgisuse tõttu nende (dibutüültina, dioktüültina) kasutust ka silikoonitööstuses [22], [23].

Ristsidemete tekitamine polüliitumisel

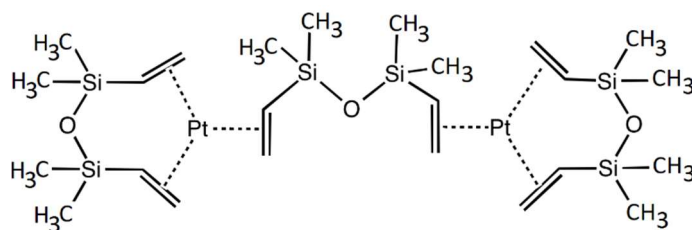
Katalüütilist polüliitumisreaktsiooni, kus toimub silaanrühma (Si-H) sideme liitumine polüsiloksaanahela vinüülrühmale (Si-CH=CH₂), nimetatakse hüdro-silüülamiseks (vt **Reaktsioon 3**) [24].



Reaktsioon 3. Hüdro-silüülimisprotsess vinüül- ja hüdro-silüülrühma vahel.

Tegemist on levinuima reaktsiooniga toatemperatuursete polüsiloksaanelastomeeride valmistamisel, kus katalüütilises protsessis osaleb hüdro-funktsionaliseeritud (PMHS) ning vinüül-funktsionaliseeritud PDMS. Hüdro-silüülimine viiakse läbi mõne väärismetallkatalüsaatori (roodiumi- või platinakompleksi) juuresolekul, seejuures on platinakatalüsaatori kasutamine enamlevinud [15].

Karstedt'i katalüsaator (Pt(0)-kompleks 1,3-divinüültetrametüüldisiloksaaniga) on üks levinuimaid ristseotud polüsiloksaanide valmistamisel (vt **Struktuurivalem 2**) [24], [25].



Struktuurivalem 2. Karstedt'i katalüsaator (Pt-kompleks) (kohandatud kujul allikast [26]).

Katalüsaatori lahuse koostisest oleneb ka selle ühilduvus polümeerse seguga. Bejenariu jt on leidnud, et näiteks Pt-kompleks PDMS-is hõlbustab polümeervõrgustiku moodustumist, kusjuures Pt-kompleksi lahustina omab aga takistavat mõju [24].

Pt-katalüüsil valminud materjalid ristseostuvad ilma ruumala kahanemiseta [21]. Katalüsaatori kontsentratsioon mõjutab ristseotud materjali füüsikalisi, sh mehaanilisi omadusi tekkivate ristsidemete kontsentratsiooni kaudu. Polüsiloksaanelastomeeride tööstuses püüeldakse võimalikult väikeste katalüsaatori kontsentratsioonide kasutamise poole (u 50 ppm varasema

100 ppm asemel), kuna Pt kui väärismetalli hind on kõikuv [15]. Pt-põhiste katalüsaatorite aktiivsus on suur ja tihti kasutatakse lähtesegus säilivusaja pikendamiseks inhibiitoreid [25].

Polüsiloksaanelastomeeride järeltöötlus

Kuna plaatinakompleksiga katalüüsitud polüsiloksaanmaterjalide kõvenemisel ei teki kõrvalsaadusi, siis võib materjali võtta kasutusse koheselt peale kõvastumisprotsessi lõppu, ehk siis, kui materjal on pindkuiv [21]. Kui ristseotud polüsiloksaani mehaanilised omadused konkreetsetes rakendustes ei tohi koormamisel (või ajas) muutuda, viiakse läbi nende kõrgetemperatuurne järelkõvendamine. See on vajalik protsess, et kiirendada veel osaliselt lõpuni toimumata ristseostumist, saavutades ühtlasi materjali lõplik kõvadus, surve- ja tõmbetugevus ning elastsus [27].

2.3 Polüsiloksaanvahud ja nende valmistamine

Polüsiloksaanvahu struktuur ja omadused

Polüsiloksaanvahuks ehk silikoonvahuks (e SIF-iks) nimetatakse poorset elastomeerset polüsiloksaanist vahtmaterjali. SIF-i toestiku ehk karkassi moodustavad ristseotud polüsiloksaanahelad koos täidiste ning lisanditega.

Vahu poore (kas suletud või avatud) täidab neid tekitanud gaas või gaaside segu. Avatud pooridega vahtude korral toimub ümbritseva gaasikeskkonna muutudes kiire gaaside väljavahetamine ka poorides, kuid ka suure suletud pooride osakaaluga vahtudest (nn käsnadest) difundeeruvad reaktsioonil tekkinud gaasid (nt H_2 , CO_2) ajapikku välja [3], [12].

SIF-id võivad olla mitmeotstarbelised materjalid, millel on nii vahtstruktuuri kui polüsiloksaani enda kasulikud omadused (omadustest lk 5) [28]. **Tabel 1** on kõrvutatud hetkel kommertsiaalselt kättesaadavate SIFide olulisimad näitajad.

Tabel 1. Olemasolevad tööstuslikud polüsiloksaanvahud, mis vastavad levinud tuleohutusstandarditele, ja nende olulisimad karakteristikud.

Tootja	Kaubamärk, Tootekood	Poorid	Tihedus (g/cm ³)	Maks. paksus (mm)	Surve- kahanemine % (22t, 100 °C, 50%)	Surve- tugevus (25%)	Tuleohutus- standarditele vastavus
Saint-Gobain	Norseal F-12	avatud	0,192	25,4	5	21 kPa	UL 94 V-0, FAR 25.853, Bombardier Smp 800-C
	Norseal F-20	suletud	0,320	12,7	<5	70 kPa	UL 94 V-0, FAR 25.853
Rogers Corporation [29]	BISCO BF-1000	suletud	0,208	25,4	<5	20,7 kPa	UL94 V-0, HF-1
	BISCO MF1-35 soft	avatud	0,104	178	1,5	5,5 kPa	FAR 25.853a
	BISCO MF1-55 medium	avatud	0,112	178	1,5	6,2 kPa	UL 94 V-0, FAR 25.853
	BISCO MF1-75 firm	avatud	0,128	152	1,5	6,9 kPa	FAR 25.853a
Marsh Bellofram [30]	BELLOFOAM™ 7629	suletud	0,190	50,8	25	0 – 35 kPa	UL 94, V-0, V-1
C. B. Frost [31]	CBF Sil V-0 soft-medium	suletud	0,300	45	3	40 kPa	UL94 V-0 (≥ 1,5 mm)

Survetugevuse (ingl k *compression deflection*) väärtused on tootjate poolt antud 25% deformatsiooni juures. Transpordirakendustes on eelistatud vahud, mille tihedus jääb alla 0,25 g/cm³, lennukiistmetes kasutamiseks peab vahu tihedus aga jääma alla 0,1 g/cm³ (silikoonvahust istmepatjade ühe suurima tootja Rogers Corporation' andmetel isegi 0,075-0,080 g/cm³) [11]. Lisaks on esmasteks nõueteks vahtmaterjali mehaaniline tugevus ning tulekindlus [28].

Polüsiloksaanist vahtstruktuuri tekitamise meetodid

Vahtmaterjali sünteesimisel toimuvad samaaegselt kaks paralleelset protsessi – ristsidemete teke ja vahu moodustumine. Nagu kõik polüsiloksaanelastomeerid, jagunevad ka SIFide valmistamismeetodid toa- (RTV) ning kõrgtemperatuurseteks (HTV) (Lisa 1. Polüsiloksaanelastomeeride jaotus) [28], [32]. Vahulise struktuuri loomiseks on sõltuvalt temperatuurirežiimist kasutusel erinevaid füüsikalised ning keemilised meetodid. Levinumad füüsikalised meetodid on:

1. mehaaniline õhu sissesegamine (mikserdamine/vahustamine);
2. õhu või mõne kergesti gaasistuva aine (ka vee) lisamine ja järgnev kuumutamine;
3. gaasiga küllastamine (nt superkriitilise CO₂-ga küllastamine [33]);

Tööstuslikus skaalas on loetletud meetodid laialt levinud, nii eraldi kui kombineeritult. Lisaks võib mehaanilise õhu sissesegamisega kombineerida järgnevalt kirjeldatavaid keemilisi vahu tekitamise meetodeid.

Üks kõige levinuim ja vanim keemiline meetod SIF-ide valmistamiseks on gaasitekitaja lisamine prepolümeersesse segusse. Segu kuumutatakse ning gaasitekitaja lagunemisel tekkiv lenduv komponent põhjustab pooride moodustumise ning paralleelselt toimub ristsidemete teke (tüüpiliselt peroksiidipõhine ristsiduja) ning vaht tahkub [34]. Üldjuhul on sellisel meetodil vulkaniseeritavad segud suure viskoossusega ning neist valmivad vahud on saanud nime vahtkummi (ingl k *sponge rubber*).

Lisaks lagunemisreaktsioonile võib gaasi tekitada ka muud tüüpi keemiliste reaktsioonide abil. Näiteks tekib OH-PDMS-i silanoolrühmade ja PMHS-i hüdroiidrühmade vahelise kondensatsioonireaktsiooni käigus gaasiline vesinik, mis on selliselt valmistatavas SIF-i pooritekitajaks [35]. Vahud kerkivad ja tahkuvad juba toatemperatuuril, ning neid on võimalik koheselt kasutada erinevates rakendustes (nt avauste täitmiseks) [28], [32].

2.4 Polüsiloksaanvahtudes kasutatavad täidised

Polüsiloksaanelastomeerid on oma olemuselt pehmed ja elastsed ning seetõttu ei vasta paljudel juhtudel elastomeeridele füüsikaliste ja mehaaniliste parameetrite osas konkreetsetes rakendustes esitatavatele rangetele nõuetele. Selle probleemi ületamiseks lisatakse polüsiloksaanelastomeeridele erinevaid täidiseid [19], [25]. Erinevaid täidiseid kasutatakse ka polüsiloksaanelastomeeridel põhinevate vahtude omaduste parendamisel. Üldiselt jagunevad polüsiloksaanides kasutatavad täidised järgnevalt:

- A. tugevdavad;
- B. mittetugevdavad e täitematerjalid;
- C. tulekindlust tõstvad;
- D. lisandid [36].

Väikeses koguses lisavat täidist nimetatakse lisandiks. Tihtipeale täidavad täidised korraka mitut eesmärki – nad tugevdavad, lisavad mahtu, suurendavad vastupidavust mehaanilisele koormusele. Mõningatel juhtudel võib täidisel olla samaaegselt nii tulekindlust tõstev kui mehaanilisi omadusi parendav mõju [25]. Osade täidiste korral on täheldatud positiivset mõju vahustruktuurile poori suuruse vähenemise kaudu [37].

Tugevusomadusi mõjutavad täidised

Polüsiloksaanvahtudes kasutatakse tugevdava täidisenä eelkõige pürogeenset ränidioksiidi ehk FS-i. Sellel on väga madal tihedus – 0,05-0,25 g/cm³, mis on 4 kuni 20 korda väiksem polüsiloksaanide tihedusest. Pürogeenne ränidioksiid on mittepoorne ja suure eripinnaga ning seda saab muuta hüdrofoobseks näiteks heksametüüldisilasaaniga töödeldes. Selliselt hüdrofoobseks muudetud pürogeenset ränidioksiidi kasutatakse laialdaselt polüsiloksaanide tugevdamiseks [19], [32], [38]. Pürolüütiline ränidioksiid lisatakse PDMS-i funktsionaliseeritud prepolümeerile ja segu homogeniseeritakse põhjalikult, et täidis oleks võimalikult ühtlaselt laiali jaotunud ning Van der Waalsi jõudude abil prepolümeeri ahelaga seotud. Zhao jt sõnul on nanomõõtmetes pürogeenne SiO₂ optimaalseim tugevdav täidis andes efekti juba väikestes kogustes, s.o alates 10 massi%-st prepolümeeris [39]. Yue jt andmetel muutub alates 30-40 massi%-st täidisest materjal jäigaks [40].

Lisaks pürogeensele ränidioksiidile on materjali tugevdamiseks kasutatud suure eripinnaga poorseid aerogeele ja erinevaid hübriidosakesi (nt SiO₂-CB – samaaegselt tugevdavad ja juhtivuslikud omadused; SiO₂-SnO₂ – katalüütiliselt aktiivne osake fikseeritult pürogeense SiO₂ pinnal) [19].

Mittetugevdavad täidised

Mittetugevdavate täidiste eesmärk on vähendada polüsiloksaanide osakaalu SIF-is samas halvendamata selle füüsikalisi, sh mehaanilisi omadusi. Sellised täidised on enamasti mineraalsed või söel põhinevad ning kasutamise põhieesmärgiks on enamasti SIF-i hinna alandamine.

Kuna suuremate osakestega täidised (kriit, talk, savid) on odavamad ning modifitseerimata kujul nad materjali ei tugevda, siis on neid kasutatud valdavalt pigment- või mahuainetena [38]. Talgi mahuainena rakendamisel ilmnevad suurimad eelised soojusisolatsiooni võime paranemisel ja tulekindluse suurenemisel [14].

Tulekindlust mõjutavad täidised

Vahtude poorse olemuse ning sisseviidud lisandite tõttu võib osutuda vajalikuks tulekindlust tõstvate lisandite kasutamine, et saavutada vahtmaterjalidele vastav standardiseeritud tulekindluse tase (HF-1, HF-2, HBF [41]). Tulekindlate polüsiloksaanvahtude valmistamiseks on erinevad töörühmad ja tootjad kasutanud vilgukivi (kihtsilikaat), raudoksiidi [42], klaasipulbrit, alumiiniumhüdrosiidi, kaltsiumoksiidi, -karbonaati ja -hüdrosiidi [43],

grafeen-oksiidi ja -nanoliistakuid, raud-, tina- ja titaanoksiidi kooslusi süsiniknanotorudega [36]. Kaneko jt on edukalt kasutanud montmorilloniiti (savimineraal), mis lisaks tugevusomadustele suurendab ka tulekindlust [44]. Rybinski jt kirjeldavad sarnast käitumist vollastoniidi (CaSiO_3) kasutamisel [45].

Ka struktuuri mõjutamisel on täidistel otsene mõju. Näiteks Calabrese jt kasutasid tseoliiti polüsiloksaanvahu koostises veeauru adsorbeeriva mõju suurendamiseks, mis tingis ka täiendavate ristsidemete ja eralduva H_2 tekke [37], [46]. Tseoliidi massi% suurendamisel vähenes vahtude poori läbimõõt ning ühtlustus struktuur.

3 EKSPERIMENTAALNE OSA

Käesoleva magistritöö laboratoorsete katsete eesmärgiks on sünteesida polüsiloksanipõhine vaht, mille füüsikalised, sh mehaanilised omadused vastavad istmepehmenusvahetudele esitatavatele nõuetele. Selle saavutamiseks on eesmärk kasutada erinevaid täidiseid ja nende kombinatsioone.

Valmistatav polüsiloksaanvaht peaks olema võimalikult ühtlase poorsuse ja poorstruktuuriga kogu materjali ulatuses ning tihedused peaksid vastama etteantud väärtustele või olema nendest väiksemad. Samuti on täidiste kasutamise eesmärgiks survetugevuse suurendamine ja survekahanemise vähendamine.

3.1 Sünteesis kasutatud vahendid ja kemikaalid

Proovide valmistamisel leidsid rakendust järgnevad laboritarvikud ning spetsiaalselt valmistatud seadmed:

- Segu homogeniseerimiseks: klaaspulgad, elektriline segaja (0-3000 rpm) (PTFE kate)
- Komponentide doseerimiseks: ühekordsed Pasteur'i pipetid (3 ml), klaaspipetid
- Komponentide kaalumiseks: kaal (CAS Magnetic Balance ME-410, täpsus 0,001 g)
- Järeltöötamiseks: õhktermostaat/kuivatuskapp (Nino Lab, E. Nilsson Instrument AB).
- Välismõõtmete määramiseks: nihik (täpsusega 0,02 mm)
- Proovi lõikamiseks: kipsinuga, käärid
- Töövahendite puhastamiseks: atsetoon (2-propanoon), etanool, 2-propanool, dest. vesi.
- Vahtmaterjalide valmistamiseks: alumiiniumist vormid (kaanega ja ilma); 200 ml polüetüleenist ja –propüleenist ühekordsed anumad (põhjadiameetriga 45 mm).

Kõik kasutatud reagensid ning materjalid koos olulisimate andmetega on toodud **Tabel 2**.

Tabel 2. Tulekindlate polüsiloksaanvahtude valmistamisel kasutatud reagensid ja materjalid, ning nende olulisimad karakteristikud (* määratud SEMiga) *Tabel jätkub järgmisel leheküljel.*

Nimetus	Päritolu	CAS nr	Molekulmass (g/mol)	Tihedus (g/cm³)	Osakese suurus	BET eripind (m²/g)	Viskoossus (cSt)
Prepolümeerid							
OH-PDMS: PF1070-5000, PF1070-20000	SiSiB	70131-67-8	49000, 80000	0,965-0,980	-	-	5000, 20000
V-PDMS: DMS-V31, DMS-V35	GelEst	68083-19-2	28000, 49500		-	-	1000, 5000
Ristsidujad							
PMHS, HMS-992	GelEst	3148-57-2	1800-2100	1,006	-	-	20-35

Lisandid/täidised							
SiO ₂ , SIS6962.0 (pürogeenne)	GelEst	68909-20-6/ 7631-86-9	60,09	0,05- 0,25	20 nm	150-200	-
AC, Aktiivsüsi, AC-2186	Merck	7440-44-0	12,01	0,150- 0,440	<100 µm	800	-
Vilgukivi (silikaatmineraal)	Kreeka/Virk OÜ	12001-26-2	256,24	2,77	<80 µm*	-	-
Gaasitekitajad							
2-propanool	Merck	67-63-0	60,1	0,786	-	-	2,1
H ₂ O (dest.)	laborist	7732-18-5	18	1	-	-	1
Katalüsaatorid							
SIP6833.2; 2-	GelEst	68412-56-6	453,524	-	-	-	-
SIP6830.3; 3,0- 3,5 % Pt/V-PDMS	GelEst	68478-92-2	474,68	-	-	-	200

3.2 Tulekindla polüsiloksaanvahu valmistamine

Polüsiloksaanvahtude valmistamisel kombineerisin omavahel erineva ahelapikkuse, viskoossuse ja funktsionaalsusega PDMS prepolümeere. Polümeerahelate omavaheliseks sidumiseks lisasin erinevaid ristsidujaid, mis moodustavad sobiva katalüsaatori (Lamoreaux' või Karstedt') osalusel PDMS prepolümeeriga ristsidemeid. Viimasena nimetatutest lisasin segusse sobiva(d) katalüsaatori(d) ning inhibiitori(d).

Vahulise struktuuri tekitamiseks lisasin reaktsioonisegusse OH-rühmi sisaldavaid molekule (vesi, alkoholid, dioolid), mille reaktsioonil ristsidujaga tekib piisavas hulgas vesinikku, et anda elastomeerile avatud pooridega ja vähendatud tihedusega struktuur. Täiendavat vesinikku oli võimalik tekitada ka OH-PDMSi lisamisega prepolümeeride segusse, kuna PDMS-i OH-rühmade ja ristsiduja H-rühmade omavahelisel reaktsioonil toimub paralleelselt kaks protsessi – vesiniku eraldumine ja ristsidemete moodustumine.

Materjali karkassi tugevdamiseks ning struktuuri mõjutamiseks lisasin polümeersele segule erinevaid täidiseid, sealhulgas: SiO₂ (pürogeenne), vilgukivi, vollastoniit, montmorilloniit-illiit, kriit, AC, CB (rehvipürolüüsi produkt), EG, Twaron. Täidiste optimaalsed kooslused selgitasin välja katsete tulemusena.

Komponendid segasin omavahel temperatuuril 21-23 °C klaaspulga ja/või elektrilise segajaga. Valmisegu valasin markeeritud ja töödeldud vormi (Al/PTFE) või lasin reaktsioonil toimuda toatemperatuuril samas anumast (PE). HTV segude kerkimis-kõvenemisprotsessi viisin läbi

ahjus. Pärast kõvenemist eemaldasid proovid vormidest järeltöötamiseks, milleks kirjandusele ja kogemusele toetudes valisin kuumutamise 80 °C juures 24 tunni kestel.

Magistriprojekti jooksul viidi läbi rohkem kui 350 sünteesikatset, millest ligi 150 korral õnnestus sünteesida poorne vahtmaterjal. Magistritööga seotud projekti ülikoolivälise osapoole/tellija huvides on esitatavate andmete maht piiratud.

3.3 Karakteriseerimine

3.3.1 Polümeervahu struktuuri iseloomustamine

Moodustunud vahulise struktuuri – poori kuju ja suuruse – iseloomustamiseks valisin vertikaalselt pooleks lõigatud proovikeha ristlõikepinna, et tuvastada pooride kuju ning suuruse erinevus proovi erinevates osades. Vahu ristlõikepinna jäädvustamiseks kasutasin fotokaamerat.

Vahu poorilise struktuuri ning täidismaterjali(de) jaotumise detailsemaks uurimiseks kasutasin skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM, Hitachi TM3000). Analüüsiobjekti väljalõikamiseks kasutasin lõiketera (kipsinuga, kääre).

SEM-analüüsiks muutsin proovipinna juhtivaks, kattes need magnetronkatja (Leica EM ACE600) abil 10 nm paksuse pallaadiumikihiga.

3.3.2 Polümeervahu tiheduse määramine

Kerkivuse hindamiseks leidsin vahtude tihedused (*bulk density*) ρ (g/cm³) sümmeetrilise proovitüki massi ja väliste mõõtmete kaudu, tuginedes olemasolevale mõõtmismetoodikat kirjeldavale standardile ISO 845:2006, “*Poorplastid ja -kummid. Näivtiheiduse (mahutiheiduse) määramine*” [47]. Mõõtmised on lihtsasti teostatavad ja seda kasutavad tuntuimad silikoonvahtudel põhinevate lehtmaterjalide tootjad (nt Rogers Corporation).

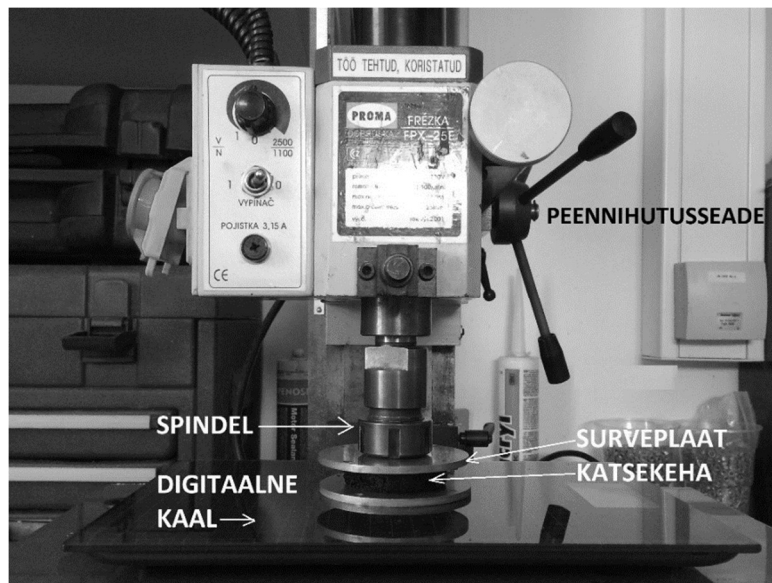
3.3.3 Survetugevuse määramine

Survetugevuse määramise eesmärgiks on iseloomustada valminud vahtude tugevust, mida kirjeldatakse kui pinget pindalaühiku kohta (N/mm²), ehk kui palju on vaja rakendada jõudu, et saavutada materjali kindel kokkusurumise määr. Proovikeha survetugevust määratakse valemiga: $R_s = \frac{F}{S}$, kus S on materjali ristlõike pindala (mm²) ning F deformeeriv jõud (N).

Silikoonvahu tugevuse iseloomustamisel võtsin aluseks rahvusvahelise standardi ISO 3386-1:1986/Amd 1:2010 “*Elastsed poorsed polümeermaterjalid. Pinge-deformatsiooni karakteristikute määramine surve korral.*” [47].

Selle meetodi puhul on oluline surveplaadi ning katsekeha omavaheline paralleelne asetus ning erinevate katsekehade puhul ka kujufaktori kattuvus. Seega kõik proovid on lõigatud silindriliseks, surveplaadi ja katsekeha survestatava pinna pindalade suhe ja surveplaadi ning proovi küljepindala suhe on hoitud konstantsena.

Katsete läbiviimiseks kasutasin freespingil asuvat peennihutusseadet ning kaalu (Medisana, täpsus 1 g), surveplaadina silindrilist ketast läbimõõduga 8,5 cm (vt Joonis 1).



Joonis 1. Survekatse seadmena kasutatud freespingi peennihutusseade ning kaal koos vahtmaterjalist prooviga spindliga survestatud plaadi ja aluse vahel.

Proovile jõu rakendamiseks kasutasin peennihutusseadme külge kinnitatud spindlit ning surveplaati, mõõtmistel registreerisin kaalu näidud proovi 25, 40, 50 ja 65 %-lise kokkusurumise juures ja kordasin katseid neli korda ning kasutasin erinevate katsekehade võrdlemiseks viimase mõõteseria tulemusi.

3.3.4 Survekahanemise määramine

Polümeervahtude juures on oluline valmismaterjali vastupanu koormusele, mis tekib istmepatjade sagedasel, erineva kestvusega koormamisel. Sealjuures võib istmepatjade temperatuur varieeruda laias vahemikus, nagu näiteks transpordivahendites, kus keskkonnatingimused pidevalt ja suurel määral muutuvad. Neid tingimusi arvestades on sobilik iseloomustada materjali kvaliteeti jäävdeformatsiooni väärtuse abil.

Survekahanemine on materjali mõõtme püsimuutus, mille leidmiseks deformeeritakse proovikeha etteantud kokkusurumise määral kindlal temperatuuril täpselt fikseeritud aja jooksul, sellele järgneb proovikeha vabastamine koormuse alt ning kindla taastumisaja järel võrreldakse katsekeha mõõtmeid esialgsetega. Käesolevas töös võrreldi katse läbinud proovikeha paksust esialgsega. Survekahanemise väärtus (=suhteline jäävdeformatsioon) antakse protsentides kujul “*numbriline väärtus* % (50 %, 22 h, 70 °C) ning leitakse järgneva

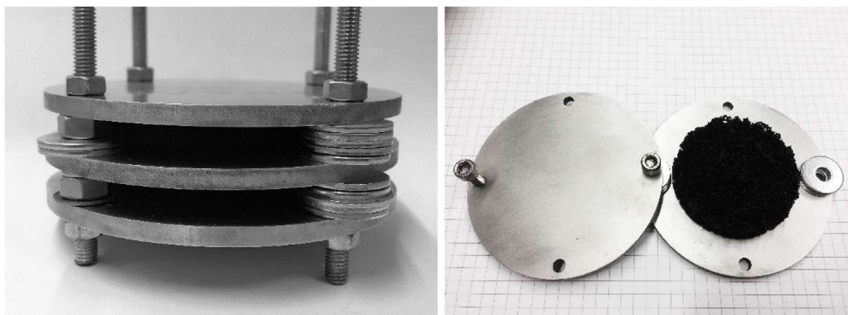
valemi abil: $\% = \frac{d_{alg} - d_{lõpp}}{d_{alg}} \times 100$, kus d_{alg} on materjali paksus enne katset, $d_{lõpp}$ materjali paksus peale katset ning 30-minutilist taastumist toatemperatuuril [48].

Polüsiloksaanvahu jäävdeformatsiooni leidmiseks valisin survekahanemise testi, mida kirjeldab rahvusvaheline standard ISO 1856:2000/Amd 1:2007 “*Elastsed poorsed polümeersed materjalid - Survekahanemise määramine*” [48].

Kuigi see meetod on mõeldud lateks- ja polüuretaanvahtude karakteriseerimiseks, eelistatakse seda mitmete silikoonvahtude tootjate poolt (nt Silicone Engineering Ltd, MEREFSA SLU), samuti on see aluseks võetud Noakes *et* Casagrande [49] poolt erinevate transporditööstuses kasutatavate vormitavate vahtude, sh SIF-ide võrdlemisel.

Kuna sünteesitavate vahtude puhul on oluline stabiilsus kõrgematel temperatuuridel, siis teostasin katse 70 °C asemel 100 °C juures, nagu lubab standardi meetod C. Selline muudatus võimaldas võrrelda minu mõõdetud tulemusi suuremate silikoonvahtude tootjate andmetega, sest näiteks Rogers Corporation jt kasutavad samuti temperatuuri 100 °C toote survekahanemise mõõtmisel standardi ASTM D1056 alusel.

Survekahanemise katseks valisin järeltöötusetapi läbinud proovid, mis olid välisel vaatlusel ühtlase ja peene vahustruktuuriga. Kõik valitud proovid olid silindrilised, diameetriga ($5,4 \pm 0,05$) cm ning paksusega ($1,4 \pm 0,15$) cm. Katse läbiviimiseks ühendasin omavahel eelnevalt atsetooni ja etanooliga puhastatud alumiiniumist silindrilised tasaparalleelsed plaadid. Surveplaatide ühendamiseks kasutasin polte ja mutreid ning piirajatena seibe (vt Joonis 2).



Joonis 2. Standardile ISO 1856:2000 vastav survekahanemise katseseade kahe 50% ulatuses kokkusurutud prooviga, paremal avatud vaade.

Peale proovide kokkusurumist asetasin katseadme koos prooviga ahju (100 ± 2) °C juurde 22 tunniks. Järgnevalt eemaldasın proovid ahjust, vabastasın koormuse alt ning jätsın toatemperatuurile 30 minutiks taastuma. Proovide taastumise ajal ja paksuse mõõtmisel oli suhteline õhuniiskus (55 ± 5) %.

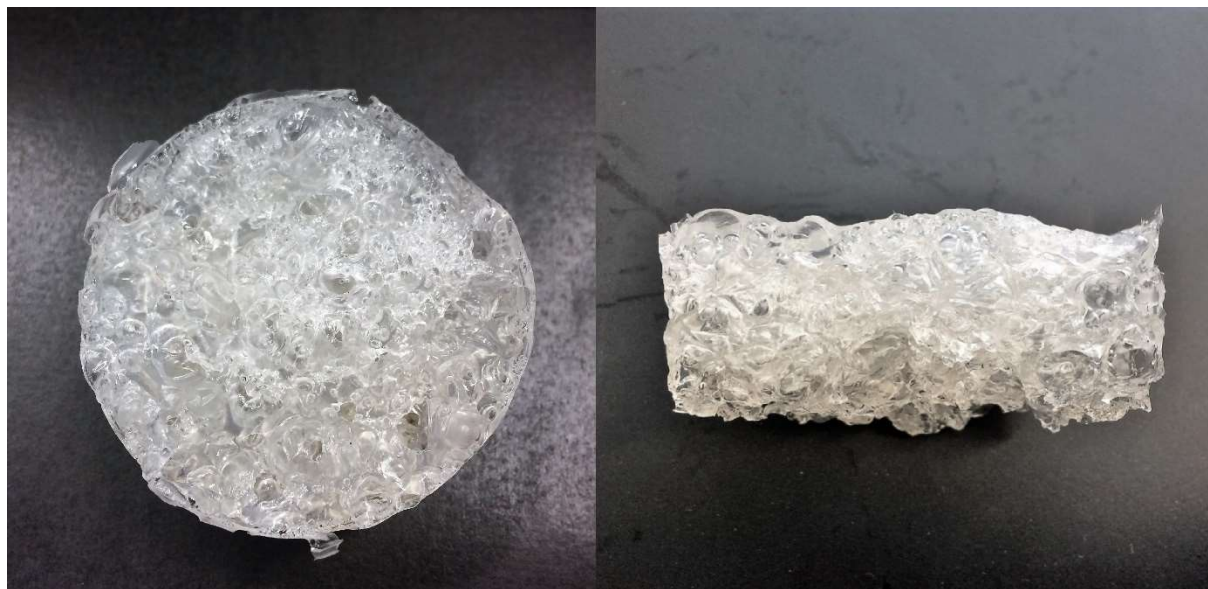
4 TULEMUSED JA ARUTELU

4.1 Täidiste mõju struktuurile ja tihedusele

Tekkiva vahtmaterjali struktuuri ja tihedust mõjutavad lähteained ja nende sisaldus lähtesegus, aga ka kokkusegamise järjekord ning vahu moodustumise reaktsiooni täpsed tingimused. Täidised ja nende erinevad kombinatsioonid on vahtmaterjali oluliseks koostisosaks ning mõjutavad oluliselt selle struktuuri ja tihedust. Täidiste lisamine prepolümeeri toob kaasa selle viskoossuse olulise kasvu, luues samas täiendavaid nukleatsioonitsentreid eralduva H_2 jaoks. Teoreetiliselt võiks suurema nukleatsioonitsentrite arvuga reaktsioonisegus tekkida ka rohkem gaasitaskuid. Samuti võiks suurema viskoossusega segu reaktsioonil tekkivat vesinikku kauem kinni hoida, et kujunev vaht jõuaks võimalikult palju kerkida. Siiski on täidiste lisamisel teatud piirmäärad, mille ületamisel halvenevad vahtmaterjali struktuur ja tugevusomadused.

Struktuuri iseloomustamine ristlõikepinna kaudu

Täidisteta, vaid reaktsiooni toimumiseks vajalikest baaskomponentidest (PDMS/PMHS/Pt) sünteesitud SIF-ide struktuur on pigem ebaühtlane, pooride mõõtmed ja kuju varieeruvad suurel määral ning vahu tihedus on suurem kui soovitud ($>0,250 \text{ g/cm}^3$) (vt Joonis 3). Lisaks esineb üksnes baaskomponentidest sünteesitud SIF-ides üksikuid suletud poore, mille esinemine vahtmaterjalides on ebasoovitav.

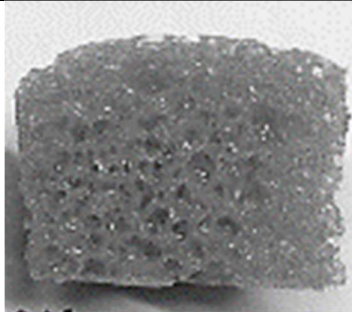
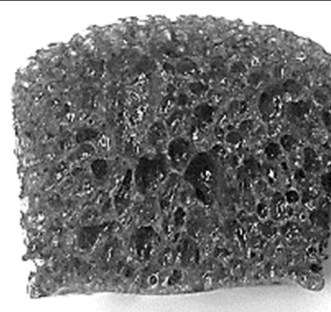


Joonis 3. Liitumispolümerisatsioonimehhanismil valminud täidisteta polüsiloksaanvaht.

Ühtlasema ja hõredama struktuuriga vahu valmistamiseks lisasin erinevaid täidiseid, mis võimaldaksid muuta pooride kuju ja läbimõõtu soovitud suunas ning täiendavalt suurendada materjali poorsust.

Neist kõige efektiivsemaks osutus aktiivsüsi (AC-2816), mille mõju avaldub juba madalatel kontsentratsioonidel. Kaasnevat efekti kirjeldab järgnev tabel (**Tabel 3**), kus AC sisalduse suurenedes väheneb poori läbimõõt ja suureneb vahtmaterjali poorsus ning valdav enamus pooridest muutub avatuks.

Tabel 3. Aktiivsöe lisamise mõju vahustruktuurile katalüsaatori kontsentratsiooni 10 ppm juures Kõik proovid sisaldasid lisaks 2,5 % vilgukivi ja 10 % SiO₂.

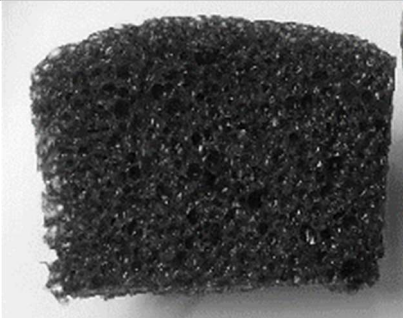
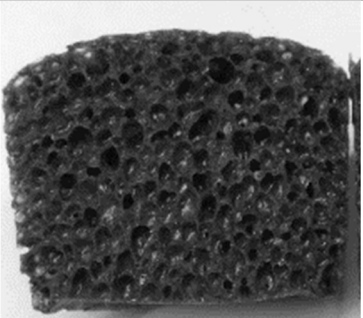
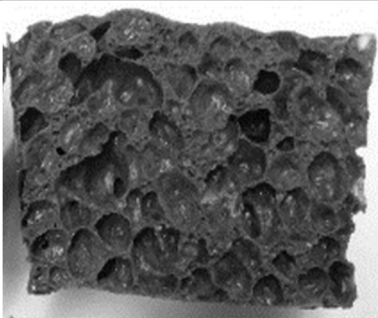
				
0 % AC /PDMS	0,1 % AC /PDMS	0,5 % AC /PDMS	1,0 % AC /PDMS	5,0 % AC /PDMS
0,21 g/cm ³	0,19 g/cm ³	0,18 g/cm ³	0,22 g/cm ³	0,23 g/cm ³

Vahtude enda tihedus muutub seejuures vähesel määral. Ühtlane struktuur on saavutatav alates 1 massi% AC lisamisest prepolümeersesse segusse. Eksisteeris reaalne oht, et AC tuntud adsorbendina seob katalüsaatori, kuid õnneks ilmnes katsete käigus, et AC ei inhibeerigi SIF-ide sünteesi käigus katalüsaatori aktiivsust, käitudes samas edukalt gaasimullide tekkel nukleatsioonitsentrina.

Sarnane mõju madalate (<20 %) sisalduste juures on vilgukivil, mida tüüpiliselt lisatakse tugevusomaduste parendamiseks ja mahuainena. Vilgukivi sisalduse edasisel tõstmisel muutub vahu struktuur ebaühtlasemaks väiksema hulga ristsidemete moodustumine tõttu. Selle põhjuseks oli ilmselt suure koguse täidise füüsiline takistav mõju nii katalüsaatori kui ristsiduja liikuvusele.

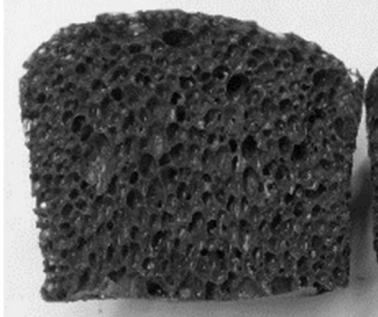
Vilgukivi takistavat mõju on võimalik kompenseerida katalüsaatori kontsentratsiooni suurendamisega (vt Tabel 4 ja Tabel 5).

Tabel 4. SIF-i poorstruktuuri sõltuvus vilgukivi sisaldusest katalüsaatori kontsentratsiooni 10 ppm juures. Kõik proovid sisaldasid lisaks 1 massi% AC-d ja 10 massi% SiO₂.

		
2,5 % vilgukivi /PDMS	10 % vilgukivi /PDMS	20 % vilgukivi /PDMS
0,22 g/cm ³	0,21 g/cm ³	0,22 g/cm ³

Nii 2,5% kui 10%-lise vilgukivi sisalduse juures on SIF-ide struktuur ühtlane. 20%-lise selle täidise sisalduse juures tuleb nähtavasti tõsta katalüsaatori kontsentratsiooni prepõlmeerses segus.

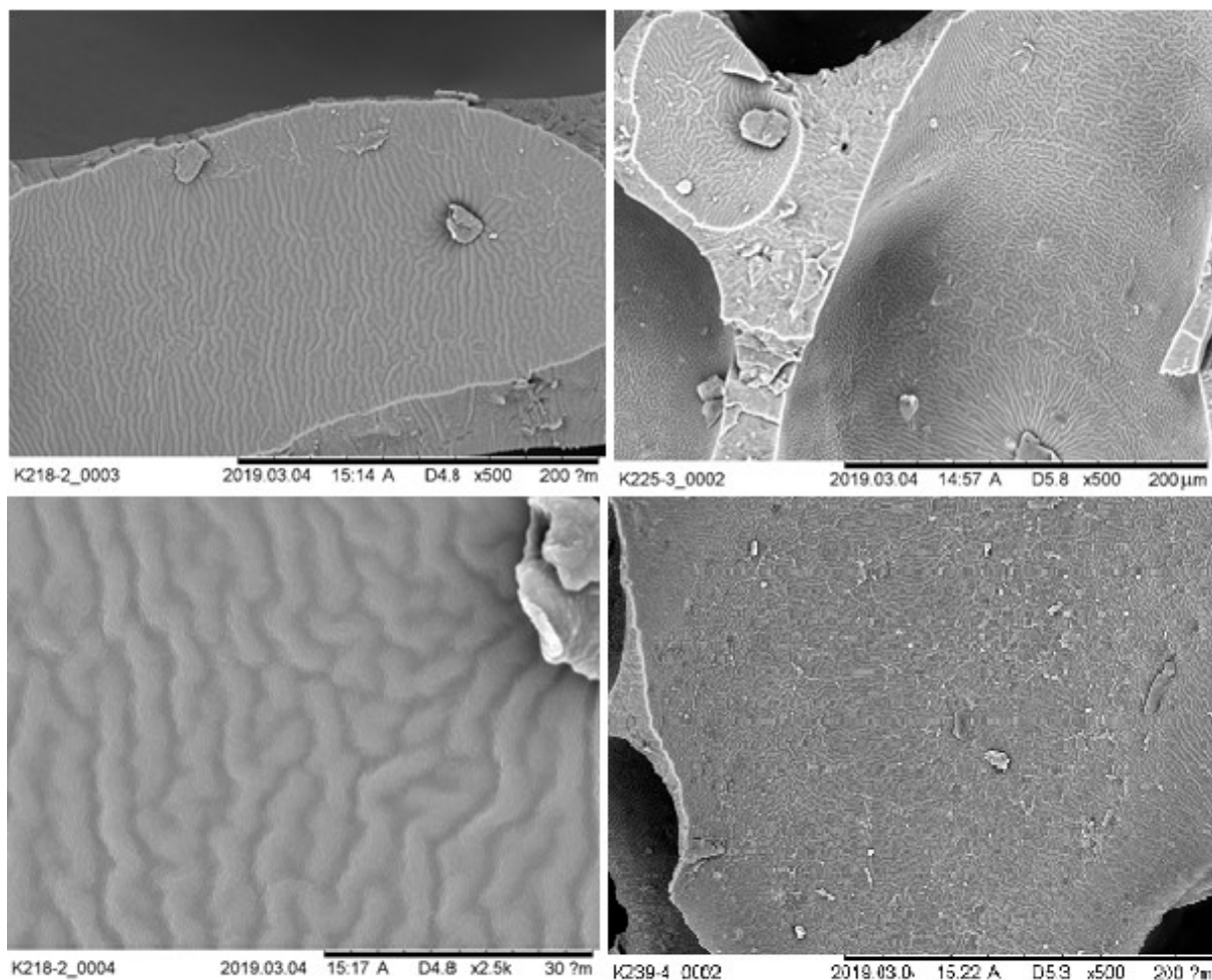
Tabel 5. SIF-i poorstruktuuri sõltuvus vilgukivi sisaldusest katalüsaatori kontsentratsiooni 20 ppm juures. Kõik proovid sisaldasid lisaks 1 massi% AC-d ja 10 massi% SiO₂.

		
---	---	---

moodustunud vahu struktuur ühtlane ja tihedus oluliselt ei muutunud. Pürogeense SiO_2 täidis annab väga häid tulemusi ja tagab ühtlase poorsuse 10 massiprotsendilise sisalduse juures vahtmaterjalis. Veelgi suurem selle täidise kontsentratsioon tõstab segu viskoossust ja komplitseerib seeläbi segu homogeniseerimist.

Pooride mikrostruktuur

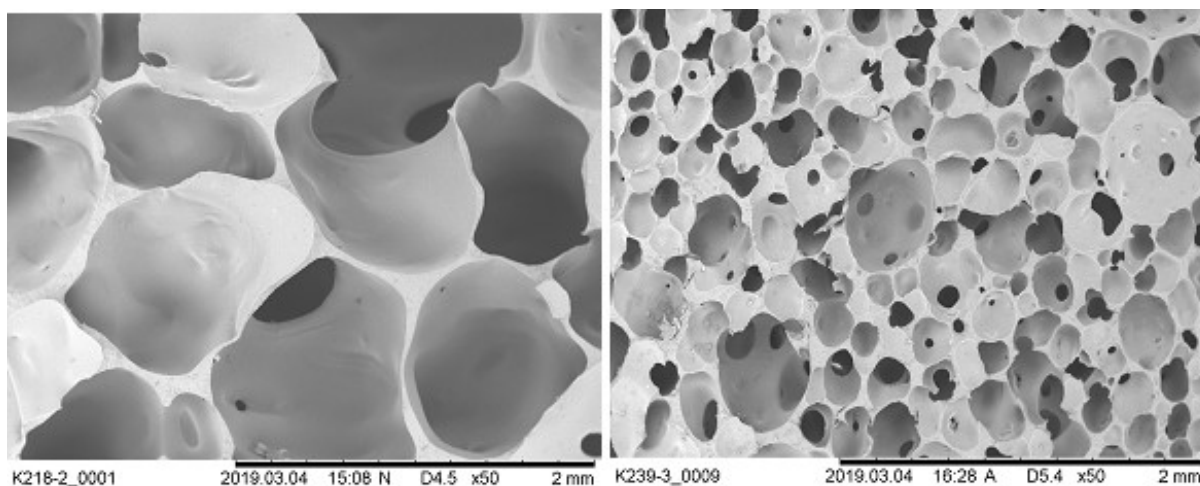
Kõikide polüliitumismehhanismil valminud SIF-idel olid läbivad avatud poorid ning ühtlane struktuur kogu proovi ulatuses. Polüsiloksaanvahtude lõikepinna SEM-i mikrograafidelt ilmnes, et pooride seinad olid kurrulised (vt **Joonis 4**). Selline pooride pinnastruktuur viitab vahu kerkimisele ja ristseostumisele järgnenud materjali minimaalsele kokkutõmbumisele, mis toimus nähtavasti vahu kergitamisel osalenud gaaside väljumisel avatud pooride kaudu.



Joonis 4. SIF-i pooride kurruline sisepind ja neil leiduvad lehtjad osakesed.

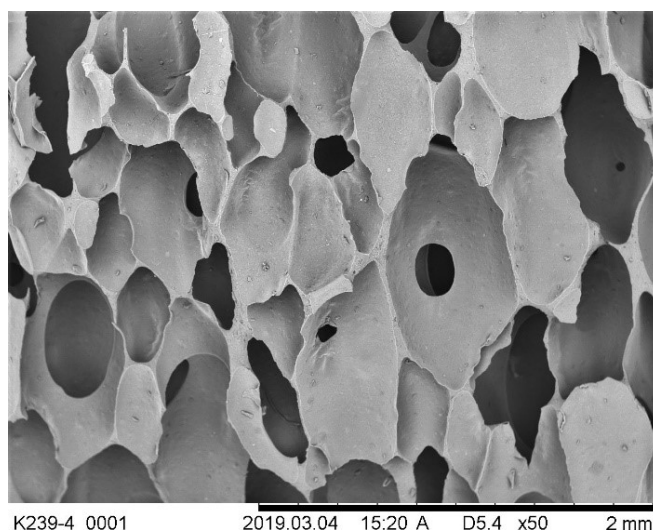
Poori seintel ja lõikepinnal leidub ebakorrapärase kujuga moodustisi, mis on valdavas enamuses täidise osakesed. Sellistel pooride sisepinnal olevatel osakestel algas nähtavasti vastavate pooride teke.

Sarnase tiheduse juures võivad erinevatel tingimustel valminud vahtude poorisuurused olla väga erinevad, mida illustreerivad **Joonis 5** kujutatud SIF-ide struktuurid. Neile SIF-idele vastavate vahtude koostises on kasutatud samu täidiseid, kuid parempoolsel mikrograafil kujutatud vahu valmistamisel on kasutatud 3 korda kõrgemat katalüsaatori kontsentratsiooni. Selline muudatus lähtesegu koostises kiirendab ristsidemete teket, mille tulemusel fikseeritakse poori kuju ja suurus enne, kui see jõuab oluliselt kasvada.



Joonis 5. Sama tihedusega ($0,166 \text{ g/cm}^3$), kuid erineva koostisega vahu pooristruktuur 50x suurenduse juures, paremal 3x suurema katalüsaatori kontsentratsiooniga valminud vaht.

Lisaks eelneval joonisel kujutatud ühtlasele sfäärilisele pooristruktuurile võivad kerkimise jooksul poorid kujuneda ka piklikuks (vt **Joonis 6**).



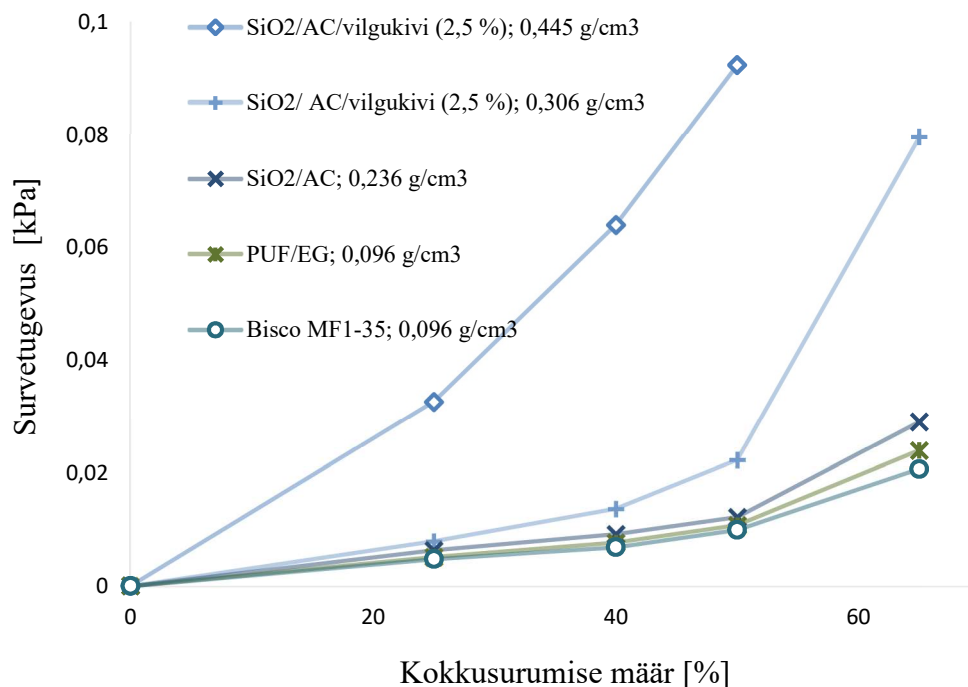
Joonis 6. Piklike läbivate pooride ühtlane jaotus SIF-i ristlõikes.

4.2 Täidiste mõju survetugevusele

Survetugevusmõõtmiste jaoks valisin käesoleva töö käigus valminud kolme erineva tihedusega järeltöödeldud polüsiloksaanvahud, mille survetugevused olid väga erinevad. Lisaks minu poolt

sünteesitud vahtmaterjalide survetugevuse iseloomustamisele uurisin võrdlusandmete saamiseks ka kommertsiaalselt pakutavate SIF-i (Bisco MF1-35) ja tulekindla PUF-i (Estelaxe) omadusi.

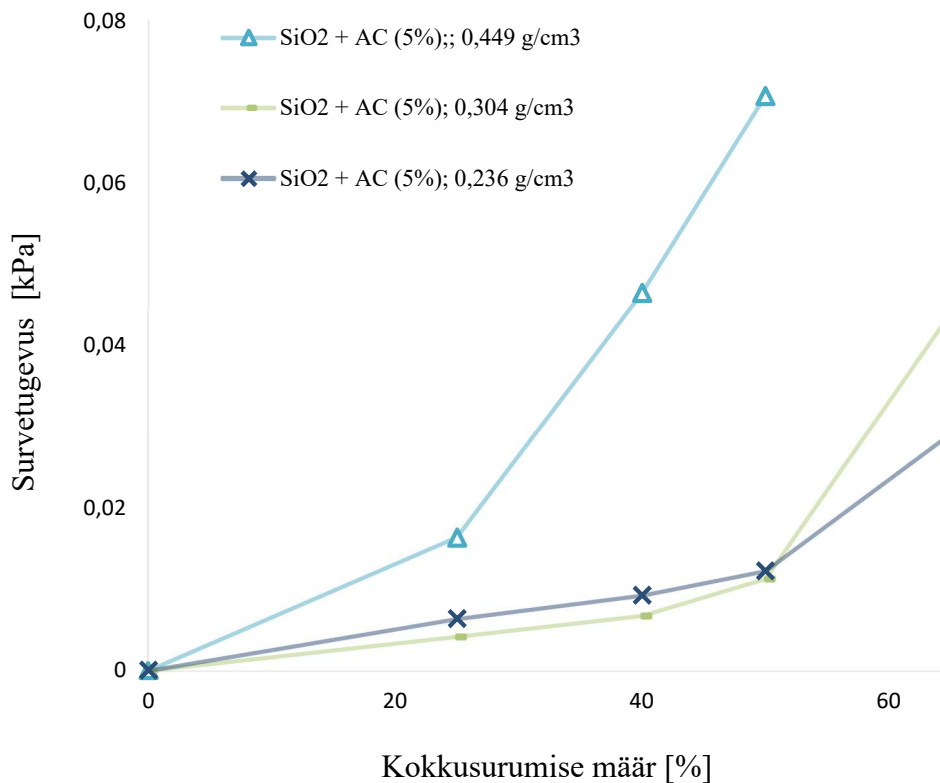
Käesoleva töö raames sünteesitud SIF-i survetugevused peaksid olema soovituslikult suuremad kui kommertsiaalsetel vahtudel kõigi erinevate kokkusurumise määrade juures. Kommertsiaalse Bisco MF1-35 puhul on tegemist võrdlemisi pehme lehtedena valmistatava vahtmaterjaliga, mille tihedus on väiksem kui selle töö käigus sünteesitud SIF-idel ning selle survetugevus on väiksem, kui valuvormimisel valminud vahtudel. Graafik 1 olen kandnud survetugevuskatsete tulemused, kus olen võrrelnud erinevate vahtmaterjalide käitumist koormamisel.



Graafik 1. Selle töö käigus sünteesitud ja kommertsiaalsete istmepehmendusmaterjalide survetugevuse sõltuvus deformatsiooni määrast.

Minu poolt valmistatud vahtude survetugevus on väiksemate deformatsioonimäärade korral ligilähedane kommertsiaalsete PUF-ide ja SIF-iga. Kõrgematel deformatsioonimääradel ületab survetugevus konkureeriva SIF-i survetugevust oluliselt, nagu näiteks 50%-lise kokkusurumise määra juures enam, kui 9-kordselt. Suurima mõõtmisel rakendatud kokkusurumise määra juures – 65 %, ei õnnestunud mõõta suurima tihedusega vahu korral jõu väärtust, sest see väljus mõõtekompleksi tööpiirkonnast. Eesmärgiks oli saavutada survetugevused, mis ei oleks väiksemad kui Estelaxe PUF-i ja Bisco MF1-35-i puhul, ning need saavutati.

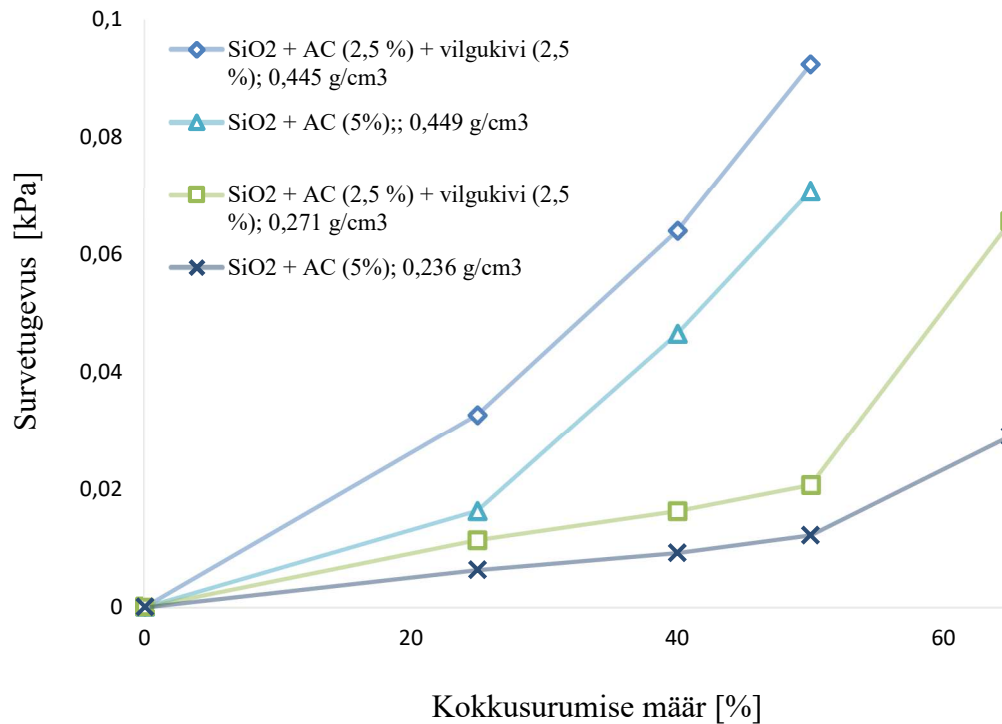
SIF-ide survetugevus kasvab reeglina nende tiheduse suurenedes, sest suurema tihedusega vahtudes on rohkem materjali, mis avaldab deformatsioonile vastupanu. Siiski pole see sõltuvus ühene (**Graafik 2**), kus sama täidiste sisaldusega, kuid erineva tihedusega vahtude korral võib survetugevus olla väiksem hoopis suurema tihedusega SIF-i puhul. Survetugevuse kõikumine tiheduste erinevuse korral on eeldatavasti seotud materjali poorsuse ja poorstruktuuriga.



Graafik 2. Tugevdamata vahtude survetugevuse sõltuvus deformatsioonist erinevate tiheduste juures. Survetugevuse graafikutel esinev murdepunkt ja sellele järgnev survetugevuse kiire kasv kõrgematel kokkusurumise määradel kinnitab üheselt, et vahtmaterjali süntees ja järeltötlus on olnud edukad ning ristsidemete teke on järeltötlusega viidud lõpuni.

Suurema tihedusega vahtude survetugevuse kõverate murdepunkt saabub madalama kokkusurumise määra juures kui hõredamatel vahtudel, sest tihedamatel vahtudel surutakse valdav osa pooridest kokku varem ning edasisel elastomeeri deformeerimisel tuleb avaldada tunduvalt suuremat survet.

Eelnevalt tutvustatud tüüpi vahtmaterjali tugevdamiseks lisasin lähtesegusse eelmistele täidismaterjalidele lisaks veel vilgukivi täidist. Saadud materjalide survetugevusi kirjeldab järgnev graafik, kus on võrdluses erineva koostise kuid sarnase tihedusega vahud (vt Graafik 3).



Graafik 3. Tugevdava täidise lisamise mõju survetugevuse kasvule kahe erineva tiheduse juures.

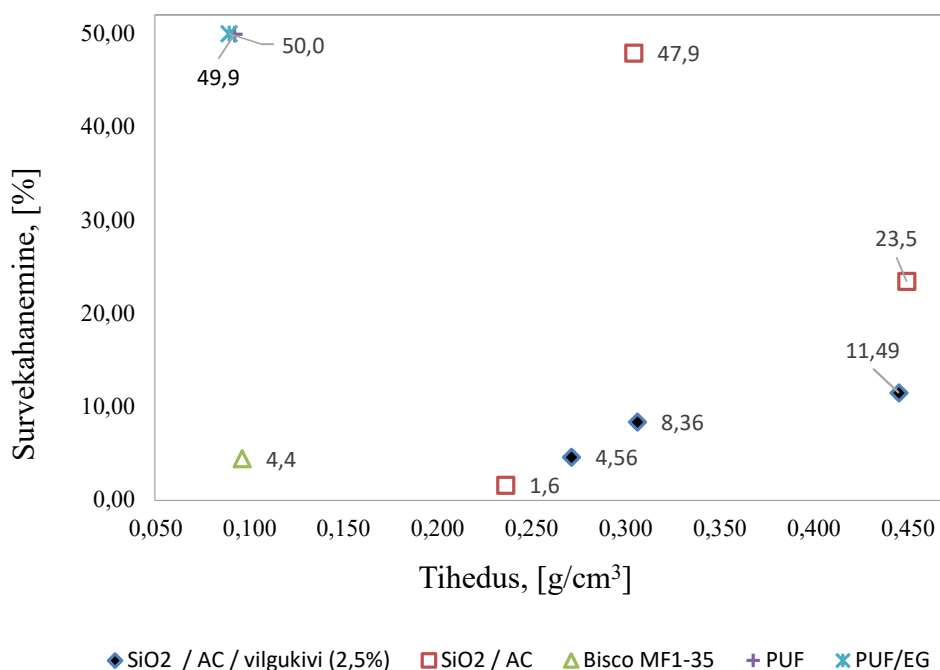
Keskmise tihedusega vahtude puhul on igal deformatsioonisammul näha tugevdatud vahtude survetugevuse kasv võrreldes tugevdamata vahtudega. Vilgukivi lisamine suurendab 25%-lise deformatsiooni juures survetugevust ligi 2 korda. Kuna tihedus on võrdlemisi suur, siis poorid surutakse kiirelt kokku ning kokkusurumise määra edasisel kasvul suureneb survetugevus kiiresti.

Madalama tihedusega vahtudel on kuni 50%-lise deformatsioonini käitumine erinev tihedamatest – survetugevus on kokkusurumise määra kasvades esialgu pikalt madal, kuna hõredamas vahus on vähem elastomeerset karkassi ning rohkem poore. Samas on ka madala tihedusega vahtude korral selgesti tuvastatav vilgu survetugevust suurendav mõju, mis 25%-lise deformatsiooni juures on kahekordne.

Kokkuvõtlikult, vilgukivi lisamine suurendab survetugevust oluliselt määral ja seda ilma tihedust mõjutamata, mis oligi soovitud tulemus.

4.3 Täidiste mõju survekahanemisele

Survekahanemise analüüsil uuriti SIF-e, milles on kasutatud kahte kuni kolme täidist: baastugevdajana FS (SiO_2), lisandina AC ja osade katsete korral täiendava tugevdajana vilgukivi. Sünteesitud SIF-ide survekahanemised on toodud järgneval graafikul (vt **Graafik 4**), millele on lisatud ka konkureerivate vahtmaterjalide vastavad parameetrid.



Graafik 4. SIF- ja PUF-materjalide survekahanemine erinevate tiheduste juures.

SIF-idel, mille tihedus oli üle $0,400 \text{ g/cm}^3$, on survekahanemine suurem kui 10 %. Suurem survekahanemine tihedamate vahtude puhul võib tuleneda nii väiksemast pooride läbimõõdust (võrrelduna sama koostisega hõredamate vahtudega) kui ka reageerimata jäänud funktsionaalrühmade olemasolust materjalis. Katalüsaatori liikuvus ja reageerimata jäänud hüdroksü- ja hüdriidrühmad põhjustavad sel juhul materjalis kokkusurumise ajal pöördumatu ristsidemete tekke. Üheks selliseks näiteks on vilgukivi lisandita SIF tihedusega $0,304 \text{ g/cm}^3$. Reageerimata jäänud funktsionaalrühmade esinemist vahtmaterjalis võivad põhjustada nii ebapiisav järeltöötlus, kui ka ristsiduja ja prepolümeeri puudulik interaktsioon.

Samadel katsetingimustel valmistatud SIF-ide koostisesse 2,5 massi% vilgukivi lisamisel vähenes vahtude survekahanemise väärtus 2-6 korda võrrelduna tugevdamata vahtudega. Ilma

vilgukivi lisandita oli võimalik saavutada väiksem survekahanemine vaid alla 0,250 g/cm³ tihedusega vahtude puhul.

Ekstrusioonmeetodil lehtmaterjalina valmistatud kommertsiaalse polüsiloksaanvahu Bisco MF1-35 survekahanemise väärtuseks on tootja andmetel <5% (50%, 22 tundi, 100 °C) [50]. Kontrollkatse tulemusena sain survekahanemise väärtuseks 4,4%, mis vastab tootja esitatud spetsifikatsioonile. Valuvormitava, nii standardse kui tulekindla PUF-i survekahanemine samadel katsetingimustel on aga oluliselt suurem – 50% (50%, 22 tundi, 100 °C). Selline suur survekahanemine on kindlasti üheks väga oluliseks ajendiks SIF-idega PUF-ide asendamisel. Levinud kommertsiaalsete SIF-ide survekahanemised on toodud välja SIF-ide omadusi võrdlevas tabelis (vt peatükk 2.3, **Tabel 1**).

Magistritöö katsete käigus õnnestus sünteesida SIF-id, mille survekahanemine on 1,58% (50%, 22 tundi, 100 °C), mida võib lugeda väga heaks tulemuseks. Vahtmaterjali tugevdamise eesmärgil lisatud vilgukivi mõju vastab igati ootustele madala ja keskmise tihedusega vahtude survekahanemise vähendamisel.

KOKKUVÕTE

TÄIDISTE MÕJU TULEKINDLA VORMITAVA POLÜSILOKSAANVAHU OMADUSTELE

Ingrid Rebane

Käesolevas töös uurisin erinevate täidiste ja nende kombinatsioonide mõju polüsiloksaanvahu sünteesile ja sellest tulenevatele füüsikalistele omadustele nagu tihedus, poorsus ja poorstruktuur, ning mehaanilistele omadustele nagu survetugevus ja –kahanemine. Magistritöö eesmärgiks oli leida tulekindlate omadustega isevormuva polüsiloksaanvahu koostis, mis vastaks istmepehmendusvahtudele esitatatud nõuetele.

Teostasin üle 350 sünteesikatse, millest ligikaudu 150 korral valmis polüsiloksaanist vahtmaterjal. Et eesmärki saavutada, kombineerisin erinevaid täidiseid, mis mõjutaksid eelnimetatud omadusi soovitud suunas. Selles töös keskendusin neist olulisimatele, milleks on pürogeenne ehk tolmustatud SiO_2 , aktiivsüsi ja vilgukivi.

Tulemustest selgus, et sünteesitud SIF-idele annab ühtlase ja avatud pooridega struktuuri AC kasutamine täidisenä. Täidiseta vahtudega võrreldes ühtlustab AC poorisuurust ning suurendab avatud pooride arvu vahtmaterjalis alates 1 massi%-lisest sisaldusest.

Pürogeense SiO_2 täidis annab väga häid tulemusi ja tagab ühtlase poorsuse 10 massi%-lise sisalduse juures vahtmaterjalis.

Vilgukivi täidisenä kasutamisel sobivaks täidise kontsentratsiooniks on 2,5 - 10 massi%, mille juures on moodustunud vahu struktuur ühtlane ja tihedus oluliselt ei muutu.

Vilgukivi kasutamisel tugevdava täidisenä suurenes oluliselt survetugevus ning vähenes survekahanemine keskmise tihedusega ($>0,250 \text{ g/cm}^3$) vahtude puhul. Katsete käigus õnnestus sünteesida SIF-id, mille survekahanemine on märkimisväärselt parem tulemus (vaid 1,58%) kui tuntud SIF-i tootjate eesmärk selle parameetri osas – alla 5%. Saadud tulemus on ootusi ületav ning kinnitab selliste materjalide suurt potentsiaali erinevates praktilistes rakendustes.

Minu magistritöö tulemuseks on madala tihedusega ($< 0,250 \text{ g/cm}^3$), vormitavad ja lihtsasti valmistatavad polüsiloksaanvahud, mis vastavad uuenenud tuleohutusnõuetele ning seetõttu sobivad kasutamiseks transporditööstuses istmepehmendusmaterjalidenä. Sünteesitud SIF-ides

kasutatud täidiste kombinatsioon annab ühtlase poorstruktuuriga ning heade mehaaniliste omadustega polüsiloksaanvahud, millega on käesoleva magistritöö eesmärgid saavutatud.

Sünteesitud vahtmaterjalide omaduste edasiarendamiseks väiksema tihedusega vahtude suunas on vaja ka täidiste optimaalsed osakaalud ja vahekorrad leida. Erinevatel vahutihedustel käitusid lisandid küll analoogselt, kuid polüsiloksaanvahtude sünteesil on lisaks täidistele ka palju teisi mõjutavaid reaktsioonitingimusi.

Summary

THE IMPACT OF FILLERS ON THE PROPERTIES OF MOLDABLE FIRE RETARDANT POLYSILOXANE FOAMS

Ingrid Rebane

In this work the effect of various fillers and their combinations on synthesis, physical properties such as density, porosity and pore structure, as well as on mechanical properties such as compression deflection and compression set is analyzed. The goal of this Master's thesis is to find a composition for moldable fire retardant polysiloxane foams, which meets the standards of seat upholstery.

I have conducted over 350 synthesis, of which around 150 resulted in polysiloxane foams. To reach the goal that was set, I have combined various fillers and their combinations that would affect aforementioned properties. In this work I have primarily focused on pyrogenic silica, activated charcoal and mica.

The results demonstrate that activated charcoal as a filler helps to create an even pore size distribution and promotes an open pore structure. The beneficial effects of AC are already manifested at 1% weight content.

Using pyrogenic silica as a filler results in an even porosity when used at around 10 mass% in the foam material.

Mica as a filler has no retarding effect on pore structure in range of 2,5 to 10 mass%, whereas the foam density remains the same. Using mica as a reinforcing filler, the compression deflection increases significantly, and compression set decreases for medium density ($>0,250 \text{ g/cm}^3$) foams. During laboratory analysis I have managed to synthesize SIFs with remarkably low compression set (just 1,58 %), which is significantly lower than compression sets of some commercial products. This result is more than what was expected, so I am convinced in the potential of polysiloxane based foams in different practical uses.

As a result of my Master thesis I have synthesized a low density, moldable and easily prepared polysiloxane foams which should meet the renewed standards of fire safety, therefore being suitable for the use in the transportation industry as seat cushionings. The filler combinations used in the SIFs results in even pore structure and good mechanical properties, which was the aim of this thesis.

Tänuavaldused

Soovin avaldada siirast tänu oma juhendajatele Tarmo Tammele ja Uno Mäeorg'ile, kes oma piiramatute ideede, entusiasmi ning põhjalike teadmistega mind toetasid terve magistrantuuri ning käesoleva magistriprojekti vältel.

Minu südamlük tänu ka tehnoloogiainstituudi IMS Labori kollektiivile, kelle asjalikud nõuanded ja toetav hoiak olid abiks katsete läbiviimisel.

Samuti soovin tänada ettevõtet Estelaxe OÜ ja SA Archimedest, kes võimaldas polüsiloksaanvahtudealase uuringu Tartu Ülikooli tehnoloogiainstituudis, ning mis andis aluse käesoleva magistritöö teemale.

Tänan oma elukaaslast, lapsi, pere ja sõpru toetuse ja kaasa elamise eest kogu magistriõppe perioodil.

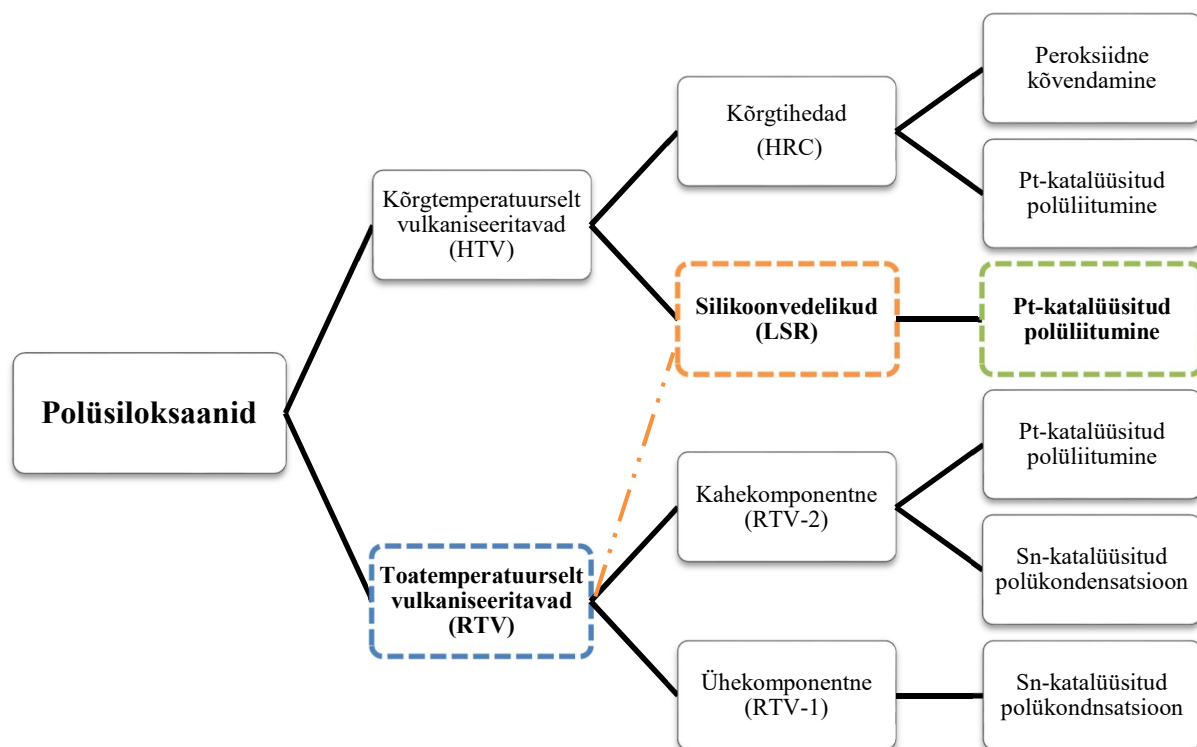
Viited

- [1] C. Zhang, L. Qu, Y. Wang, T. Xu, and C. Zhang, "Thermal insulation and stability of polysiloxane foams containing hydroxyl-terminated polydimethylsiloxanes," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 18, pp. 9901–9909, 2018.
- [2] G. R. Blair, J. I. Reynolds, and M. D. Weierstall, "Automotive cushioning through the ages." The Molded Polyurethane Foam Industry Panel, Sep-2008.
- [3] H. Weber, I. De Grave, E. Röhr, and V. Altstädt, "Foamed Plastics," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, pp. 1–54.
- [4] "History of car seat padding," *Euro Moulders*, 2014. [Online]. Available: <https://www.euromoulders.org/polyurethane-foam/history-of-car-seat-padding>. [Accessed: 05-May-2018].
- [5] A. B. Morgan, C. A. Wilkie, G. L. Nelson, and American Chemical Society, Eds., *Fire and Polymers VI: new advances in flame retardant chemistry and science*. Washington, DC: American Chemical Society, 2012.
- [6] H. Singh and A. K. Jain, "Ignition, combustion, toxicity, and fire retardancy of polyurethane foams: A comprehensive review," *J. Appl. Polym. Sci.*, p. NA-NA, 2008.
- [7] R. Nowell, "EN 45545 in transition - a GB perspective," 2016.
- [8] "BS 6853:1999, Code of practice for fire precautions in the design and construction of passenger carrying trains," British Standards Institution.
- [9] "EN 45545, Material Selection Guide for Rail Interiors Solutions." Rogers Corporation.
- [10] "Transitional Period of EN 45545." .
- [11] *Rogers MF-1 seat foam for the rail industry*. 2011.
- [12] T. Takeoka, "About Silicone Foam (Foamed Silicone)," *Three Bond Technical News*, no. 35, 21-Sep-1991.
- [13] O. Loog, H. Timotheus, and J. Järv, *Orgaanilised polümeerid*. Tartu Ülikooli Kirjastus, 2012.
- [14] S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, J.-M. Lopez-cuesta, and F. Ganachaud, "Flame retardancy of silicone-based materials," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 4, pp. 465–495, Apr. 2009.
- [15] M. Andriot *et al.*, "Silicones in Industrial Applications," Jan. 2009.
- [16] D. Akuzov, F. Brümmer, and T. Vladkova, "Some possibilities to reduce the biofilm formation on transparent siloxane coatings," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 104, pp. 303–310, Apr. 2013.
- [17] K. J. Berean *et al.*, "A unique in vivo approach for investigating antimicrobial materials utilizing fistulated animals," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 11515, Jun. 2015.
- [18] S. H. Goodman and D. Hanna, *Handbook of thermoset plastics*. San Diego: William Andrew, 2014.
- [19] Smither Rapra and Silicone Elastomers, *Silicone Elastomers 2013: [conference proceedings] : 10-12 June 2013, Hilton Munich City, Munich Germany*. 2013.
- [20] H. Lippmaa, *Polümeerisõnastik: polümeeride ja polümeermaterjalide keemia, füüsika ja tehnoloogia : eesti-inglise seletav sõnaraamat ja inglise-eesti märksõnastik = Dictionary of chemistry, physics and technology of polymers and polymeric materials : Estonian-English & English-Estonian*. Tallinn: Euroülikool, 2003.
- [21] "Processing RTV-2 Silicone Rubbers." Wacker Chemie AG, Jun-2006.
- [22] "ANNEX XVII TO REACH – Conditions of restriction." ECHA - European Chemicals Agency.
- [23] J. Florio and R. Ravichandran, "Non-tin catalysts for crosslinkable silane terminated polymers," *CoatingsTech*, vol. February 2016, pp. 46–57, Feb-2016.

- [24] A. G. Bejenariu, J. Ö. Poulsen, A. L. Skov, and L. Henriksen, "A Comparative Study on the Influence of the Platinum Catalyst in Poly(dimethylsiloxane) Based Networks Synthesis," *Annu. Trans. Nord. Rheol. Soc.*, vol. 17, no. 2009, pp. 269–276.
- [25] S. J. Clarson, J. J. Fitzgerald, M. J. Owen, and S. D. Smith, *Silicones and Silicone-Modified Materials*, vol. 729. American Chemical Society, 2000.
- [26] L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, and G. Hutchins, "Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry," *Johns. Matthey Technol. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 66–75, 1997.
- [27] W. Inman Jr, "Post-Curing of Silicone Elastomers: When is it Necessary?," Dow Corning Corporation, 2016.
- [28] D. Blanc, "Blowing agents and foaming processes 2012: 14th international conference ; 8 - 9 May 2012, Mövenpick Hotel Berlin, Germany ; [conference proceedings]," in *Conference Proceedings*, Germany, 2012, pp. 145–150, Paper 13.
- [29] "BISCO® Products - MF1® Bun Silicones." [Online]. Available: <https://www.rogerscorp.com/ems/bisco/products/4/25/MF1-Bun-Silicones.aspx>. [Accessed: 17-May-2019].
- [30] "Bellofram-Silicones-BELLOFOAM-7924-2013," p. 1.
- [31] "CBF Sil-V0 (Soft-Medium)," *CB Frost Rubber*.
- [32] C. L. Lee, R. G. Niemi, and K. M. Kelly, "New Silicone RTV Foam," *J. Cell. Plast.*, vol. 13, no. 1, pp. 62–67, Jan. 1977.
- [33] J. Bai, X. Liao, E. Huang, Y. Luo, Q. Yang, and G. Li, "Control of the cell structure of microcellular silicone rubber/nanographite foam for enhanced mechanical performance," *Mater. Des.*, vol. 133, pp. 288–298, Nov. 2017.
- [34] R. Romanowski, B. A. Jones, and T. J. Netto, "New technology to produce silicone sponge without chemical blowing agents or VOCs," *Rubber World*, vol. 230, no. 3, pp. 22–25, 01 2004.
- [35] B. Arkles, E. Kimble, and J. Goff, "Reactive Silicones: Forging New Polymer Links," 2016.
- [36] P. Rybiński, "Influence of Carbon Fillers on Thermal Properties and Flammability of Polymeric Nanocomposites," *Int. Polym. Process.*, vol. 32, no. 3, pp. 270–289, Jul. 2017.
- [37] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, P. Bruzzaniti, A. Freni, and E. Proverbio, "Morphological and functional aspects of zeolite filled siloxane composite foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 2, p. 45683, Jan. 2018.
- [38] G. Berrod, A. Vidal, E. Papirer, and J. B. Donnet, "Reinforcement of siloxane elastomers by silica. Interactions between an oligomer of poly(dimethylsiloxane) and a fumed silica," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 9, pp. 2579–2590, May 1979.
- [39] D. Zhao, S. Ge, E. Senses, P. Akcora, J. Jestin, and S. K. Kumar, "Role of Filler Shape and Connectivity on the Viscoelastic Behavior in Polymer Nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 48, no. 15, pp. 5433–5438, Aug. 2015.
- [40] Y. Yue, H. Zhang, Z. Zhang, and Y. Chen, "Tensile properties of fumed silica filled polydimethylsiloxane networks," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 54, pp. 20–27, Nov. 2013.
- [41] "Plastics Testing," *Industries, UL*. [Online]. Available: <https://industries.ul.com/plastics-and-components/plastics/plastics-testing>. [Accessed: 12-Apr-2019].
- [42] L. G. Hanu, G. P. Simon, and Y.-B. Cheng, "Thermal stability and flammability of silicone polymer composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 6, pp. 1373–1379, Jun. 2006.
- [43] R. Anyszka *et al.*, "Effect of mineral filler additives on flammability, processing and use of silicone-based ceramifiable composites," *Polym. Bull.*, vol. 75, no. 4, pp. 1731–1751, Apr. 2018.

- [44] M. L. Q. A. Kaneko and I. V. P. Yoshida, "Effect of natural and organically modified montmorillonite clays on the properties of polydimethylsiloxane rubber," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, no. 4, pp. 2587–2596, May 2008.
- [45] P. Rybiński, W. Żukowski, and D. Bradło, "Effect of cenospheric fillers on the flammability and fire hazard of silicone rubber composites," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 125, no. 3, pp. 1373–1386, Sep. 2016.
- [46] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Freni, and E. Proverbio, "Silicone composite foams for adsorption heat pump applications," *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 12, pp. 27–34, Jul. 2017.
- [47] "ISO 3386-1:1986/Amd 1:2010, Polymeric materials, cellular flexible - Determination of stress-strain characteristic in compression - Part 1 : Low-density materials."
- [48] "ISO 1856:2000/Amd 1:2007, Flexible cellular polymeric materials — Determination of compression set — Method A: Compression at 70 °C."
- [49] Noakes C. W. and Casagrande, G., "Liquid CO₂ Blown Foam for Automotive Flexible Moulding; Conference Papers, UTECH 96; Crain Communications: London, 1996; Paper 11.," in *Conference Papers*, UTECH 96., London: Crain Communications, 1996.
- [50] "BISCO MF1 SILICONE - High performance silicone foam for rail seat cushioning." Rogers Corporation.

Lisa 1. Polüsiloksaanelastomeeride jaotus



Skeem 1. Polüsiloksaanelastomeeride traditsiooniline jaotus kõvendamistemperatuuri ja reaktsioonimehhanismi alusel (eesti keelde kohandatud allikast [18]). Reaktiivsete funktsionaalrühmade ja sobiva katalüsaatori valikuga on võimalik silikoonvedelikud vulkaniseerida ka toatemperatuursetl.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Ingrid Rebane,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose
“Täidiste mõju tulekindla vormitava polüsiloksaanvahu omadustele“,
mille juhendajad on Tarmo Tamm ja Uno Mäeorg,
reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace
kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu
Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons
litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja
üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates
01.06.2022 kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega
isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Ingrid Rebane

31.05.2019