

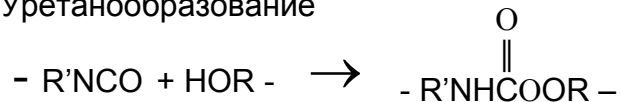
ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ

- **Что происходит при образовании полиуретанов (ПУ)? (химия)**
- **Из чего делают ПУ? (исходные соединения)**
- **Как делают ПУ? (технология)**
- **Что получается? (структура, свойства, разновидности ПУ)**
- **Где используется ПУ? (области применения)**
- **Переработка отходов ПУ (экология ПУ).**
- **Актуальные проблемы науки, технологии и применения ПУ**
(тематика секционных заседаний американских конференций по ПУ).

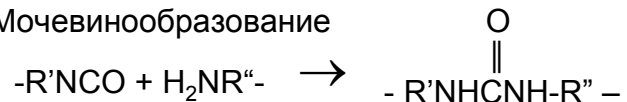
Химия образования полиуретанов (I)

Основные реакции

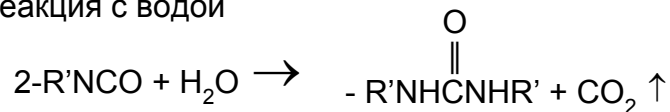
1. Уретанообразование



2. Мочевинообразование

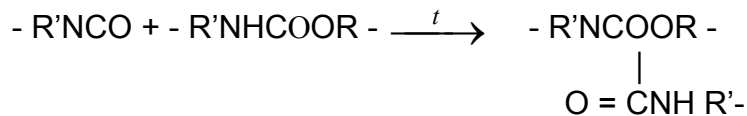


3. Реакция с водой

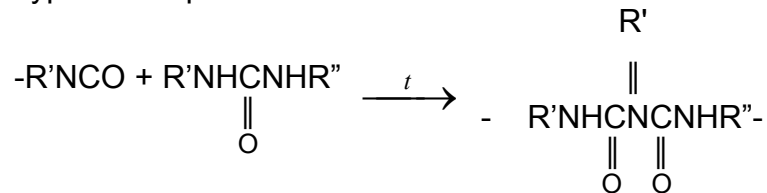


Вторичные реакции

4. Аллофанатообразование



5. Биуретанообразование



Все многообразие ПУ в основном определяется природой, функциональностью, ММ и ММР
R, R' и R''

Химия образования полиуретанов (II) (кинетика)

1. Активность компонентов

первичный -ОН > вторичный -ОН > третичный -ОН

- NH₂ > - OH

ароматическая - NCO > алифатической – NCO

алифатическая – OH > ароматическая – OH

2. Катализ

третичные амины, например, триэтилендиамин

металлорганические соединения, например, оловоорганика (октоат олова, дибутилдилауринат олова)

3. Таким образом, скорость образования ПУ и ПУмочевин (ПУМ) определяется природой исходных соединений и катализаторов

4. Важным условием получения качественных ПУ и ПУМ является соблюдение стехиометрических соотношений

$$\frac{NCO}{OH} = 1 \quad \text{или} \quad \frac{NCO}{OH + NH_2} = 1$$

Исходные соединения для получения ПУ и ПУМ

1. Изоцианатсодержащие соединения

Толуилендиизоцианаты (2,4; 2,6); дифенилметандиизоцианат; нафтилендиизоцианат, циклоалифатические диизоцианаты, трифенилметантриизоцианат, форполимеры и псевдофорполимеры (аддукты), полиизоцианаты

2. Гидроксилсодержащие соединения

а) олигомерные (ди)полиолы: простые и сложные полиэфиры, поликапролактон, олигодиенди(поли)олы

б) мономерные ди(поли)олы (удлинители цепи): этиленгликоль, бутандиол, глицерин

3. Аминсодержащие соединения

а) олигомерные (олигоди(три)амины)

б) мономерные – метилен(бис)ортохлоранилин (МОКА)

4. Катализаторы

а) третичные амины (Дабко)

б) металлоорганика (октоат олова)

5. Вспениватели

а) вода

б) фторорганика

в) углеводороды

6. Эмульгаторы, стабилизаторы пены

а) блоксоолигомеры окисей алкиленов и силоксанов

б) ПАВ

7. Целевые добавки

а) антипирены

б) красители

в) светостабилизаторы

г) продукты вторичной переработки ПУ и пр.

Технологии ПУ и ПУМ

I. Реакционное литье (формование) блоков и изделий – основной метод получения из ПУ и ПУМ

Стадии процесса:

1. Подготовка компонентов: Превращение 5-10 компонентной композиции в 2х компонентную

1а. Синтез форполимера или псевдофорполимера из диизоцианата и полиэфира.

1б. Смешение компонентов отвердителя.

2. Собственно реакционное литье (формование):

Дозирование компонентов в постоянном мгновенном соотношении ($\frac{NCO}{OH} = 1$)

в смесительную головку низкого (механическое смешение) или высокого – RIM (струйное смешение) давления.

Заливка (впрыск, напыление) смеси в форму (на поверхность, конвейер).

3. Процессы в форме

превращение мономер-олигомерной композиции в полимер; вспенивание. Внешними проявлениями этих процессов является – рост вязкости и разогрев смеси.

II. Для специфических типов ПУ применяют известные технологии:

1. ТЭП'ы – экструзия, литье под давлением

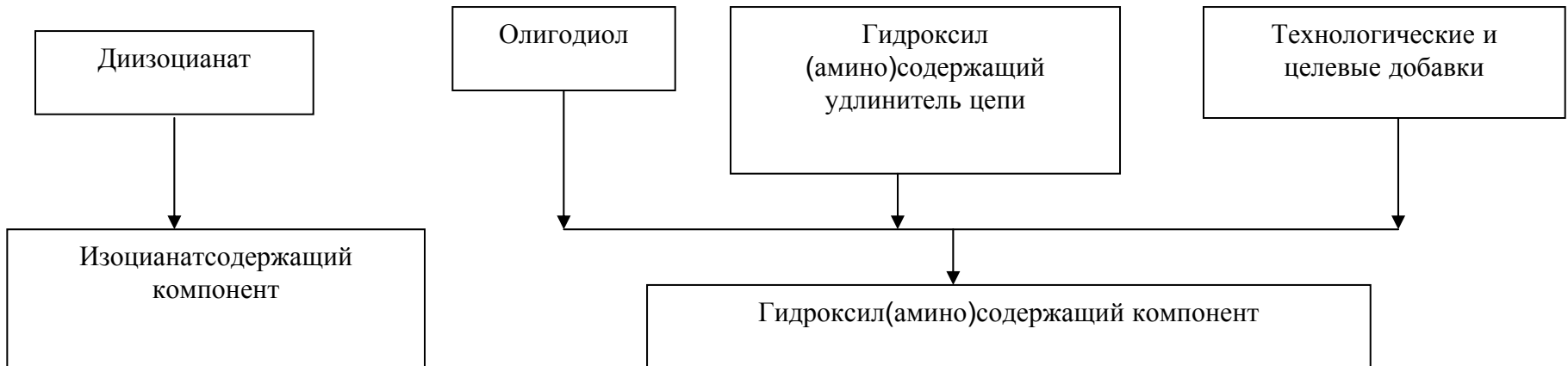
2. Уретановые каучуки – смешение, формование, вулканизация

3. Лаки, краски – напыление, покраска

4. Герметики – смешение, заливки и т.д.

Варианты подготовки уретановых композиций

I. Одностадийная композиция



Варианты подготовки уретановых композиций

II. Форполимерная композиция



Варианты подготовки уретановых композиций

III. Псевдофорполимерная композиция

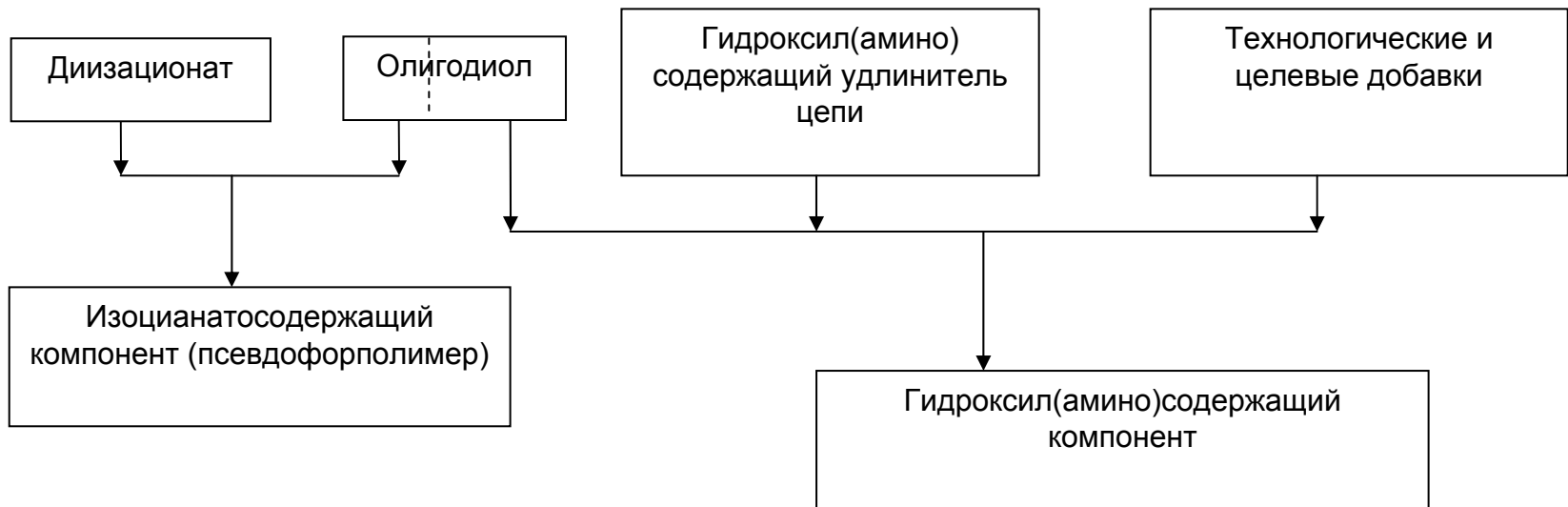
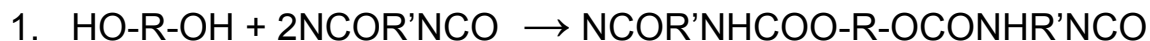


Схема образования форполимера (1) и его отверждения (2)



аминное

отверждение



диоловое

отверждение



Где

R – остаток простого или сложного олигоэфира

R' – остаток диизоцианата

R'' – остаток диамина

R''' – остаток гликоля

Смешение компонентов композиции ПУ, процессы в форме

1. Смешение

Идеальные условия смешения:

- Соотношения компонентов 1:1
- Равные значения вязкости
- Компоненты взаиморастворимы

Чем дальше отклоняемся от этих условий, тем хуже

Повышение интенсивности механического смешения в 3 раза с 8 500 об/мин до 23 000 об/мин приводит к повышению прочности МПУ на 10-25%

2. Процессы в форме:

Для микроячеистых полиуретанов МПУ (σ 500-600 кг/м³) самое важное сопряженность во времени (одновременность) следующих процессов:

- Рост температуры
- Выделение газа, подъем пены
- Нарастание вязкости

Это достигается оптимизацией свойств компонентов, составом КТ группы, тщательным дозированием компонентов при их соотношении, близком 1:1, и их тщательным смешением.

Структура ПУ и ПУМ

1). Молекулярная структура

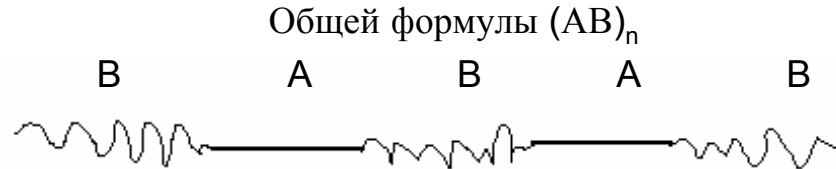
Линейные ПУ и ПУМ – ТЭП, каучуки, МПУ

Слабосшитые ПУ и ПУМ – эластичные пены, вулканизаты, литьевые ПУМ

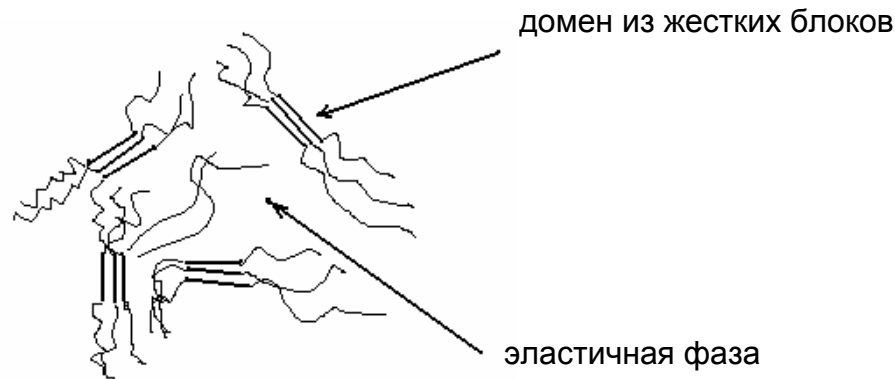
Густосшитые ПУ и ПУМ – жесткие пены, лаки, краски

Характерная особенность ПУ и ПУМ – блочность

Все они содержат чередующиеся жесткие (остаток диизоционата и удлинителя) и эластичные (остаток полиэфира) блоки, т.е. являются многоблочниками:



2). Надмолекулярная структура



3). Макроструктура (для пен)

Основные характеристики : размер пор, их распределение по размерам, открытые-закрытые поры, интегральность пены и т.д.

Влияние состава форполимера на свойства уретанового эластомера

Показатель свойств	Свойство лучше	Свойство хуже
	Состав форполимера	
Прочность при разрыве Прочность при раздире	Сложный полиэфир	Полипропиленгликоль (ППГ)
Остаточная деформация сжатия	ТДИ	МДИ
Упругость по отскоку	МДИ - полифурит	ТДИ – сложный полиэфир
Морозостойкость	полифурит	Сложный полиэфир
Теплостойкость	ТДИ	МДИ
Абразивостойкость	Сложный полиэфир	ППГ
Ударопрочность	МДИ - полифурит	ППГ
Деформационный разогрев	полифурит	Сложный полиэфир
Гидролитическая стойкость	МДИ - полифурит	ТДИ – сложный полиэфир
Маслобензостойкость	Сложный полиэфир	Полифурит
Тепловое старение	Сложный полиэфир	ППГ

Разновидности ПУ и ПУМ

Пенополиуретаны

Жесткие, полужесткие, эластичные,
формованные, блочные,
легкие, тяжелые (МПУ),
интегральные,
однокомпонентные

Монолитные ПУ и ПУМ

Эластомеры: литые, вальцуемые, ТЭП,
литые пластики

Герметики, клеи,
покрытия, лаки, краски

Волокна, ткани (спандекс, лайкра)

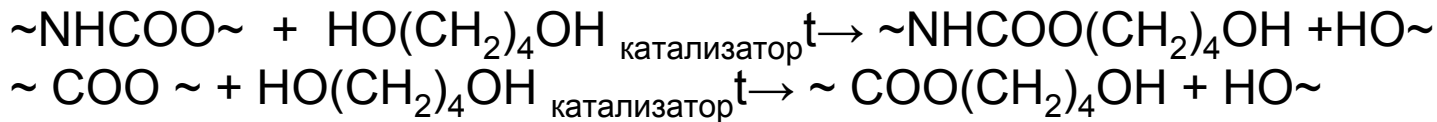
Области применения ПУ

Автомобильная техника, строительство, мебельная промышленность, холодильная техника, авиация, судостроение, ракетостроение, оборона, общее машиностроение, легкая промышленность, обувь, одежда, медицинская техника, бытовая техника, спорттовары, спортивное строительство и т.д.

Переработка отходов ПУ

I. Механическое измельчение отходов ПУ и введение крошки (порошка) в исходную композицию

II. Химический гликолиз (аминолиз) измельченных отходов ПУ при повышенной температуре, в присутствии катализатора. В результате образуется вторичный полиол, активный в реакциях с изоцианатом.



Его можно вводить в полиольный компонент или использовать, например как, компонент герметизирующей композиции.

Основные направления работы (тематика секций) американских конференций по ПУ

1995г. Чикаго	2002г. Солт-Лэйк Сити	2003г. Орландо	2004г. Лас-Вегас
<p>Жесткие пены Мебель, матрасы Эластомеры, покрытия Адгезивы, герметики Строительство Успехи химии ПУ Переработка отходов ПУ изоляция Сырье и испытания Автомобильные ПУ ПУ в быту Оборудование</p>	<p>Строительство Автомобильные ПУ (2 секции) Окружающая среда и здоровье Вспениватели Сгораемость Покрытия, адгезивы Герметики и эластомеры Испытания Мебель Новости в технологии ПУ в быту Обувь Научные основы</p>	<p>Защита окружающей среды, безопасность Строительство Покрытия, герметики и адгезивы Сгораемость ПУ Новое в технологии Автомобильные ПУ (3 секции) Эластомеры и ТПУ Катализ Мебель Обувь Вспениватели ПУ в быту Полиэфирсы и научные основы</p>	<p>ПУ в быту Автомобильные ПУ Вспениватели Катализаторы Покрытия, герметики и адгезивы Горючесть ПУ Строительство Эластомеры Окружающая среда, здоровье, безопасность Обувь Научные основы и полиолы Мебель Новое в технологии Переработка отходов</p>

Спасибо за внимание