POLIURETANI (PU)

So polimeri z značilno uretansko skupino -NHCOO-

Nastanejo pri reakciji med di- ali polihidroksilnimi spojinami in di- ali poliizocianati.

So delno kristalinični produkti in imajo segmentno strukturo z mehkimi in trdimi segmenti (segmentni blokkopolimeri)

Zaradi velike izbire izhodnih surovin so poliuretani zelo obsežne skupina polimernih materialov. PU so lahko linearni, razvejeni ali zamreženi. Na trgu je mnogo vrst PU z najrazličnejšimi lastnostmi: penjeni, kompaktni, elastični, upogljivi, krhki, trdi, mehki. Imajo lahko lastnosti tehničnih materialov ali gume, uporabljamo jih kot vlakna, za premaze, lepila, kite, pene...

Reakcija nastanka poliuretana:

$$n\ OCN\text{-}R'\text{-}NCO + n\ HO\text{-}R''\text{-}OH \rightarrow \left(OCHN\text{-}R'\text{-}NHCOO\text{-}R''\text{-}O\right)_n$$

Uretanska vez (**-NHCOO-**) nastane pri reakciji izocianatne (**-N=C=O**) in hidroksidne (**-OH**) skupine.

Spojine, ki vsebujejo izocianatne skupine, imenujemo **izocianati.** Izocianati so zelo reaktivne spojine. Zaradi porazdelitve elektronske gostote je ogljikov atom izrazit elektron akceptor, dušikov atom močan, kisikov atom pa slab elektron donor:

$$[\ R\text{-}\overset{-}{N}\text{-}\overset{+}{C}\text{=}O \leftrightarrow R\text{-}N\text{=}C\text{=}O \leftrightarrow R\text{-}N\text{=}\overset{+}{C}\text{-}\overset{-}{O}\ ]$$

Pri aromatih je možna tudi resonančna struktura $R\text{=}\overset{-}{N}\text{-}\overset{+}{C}\text{=}O$, zato so aromatski izocianati reaktivnejši od alifatskih.

Z adicijo spojin z aktivnim vodikom na C=N ve nastane uretanska skupina.

Poleg osnovne, poliuretanske reakcije, potekajo lahko pri sintezi poliuretana tudi stranske reakcije: nastanek sečnine, nastanek birueta, nastanek alofanata, di- ali trimerizacija izocianatov

Za sintezo poliuretanov uporabljamo aromatske (2,4- in 2,6-toluendiizocianat, difenilmetan-4,4'-diizocianat,...) in alifatske (izoforondiizocianat, heksametilendiizocianat,...) diizocianate.

Izocianatne skupine di- ali poliizocianatov, med sintezo poliuretanov reagirajo s hidroksilnimi skupinami di- ali polihidroksidnih spojin. Spojine, ki imajo dve hidroksilni skupini, imenujemo **dioli**. Uporablamo polimerne diole (poliole) in nizkomolekularne diole:

– polioli: so polimeri (poliestr ali polietri), katerih verige se zaključujejo z -OH skupinami.

– nizkomolekularni dioli (podaljševala verige): glikoli, butandiol,...

Druge reakcije izocianatne skupine:

– V reakciji z vodo nastaneta ogljikov dioksid in amin. Ta reakcija se izkorišča za nastanek mehkih PU pen. Ogljikov dioksid, ki izhaja, deluje kot penilec.

  $R\text{-}NCO + H_2O \rightarrow [R\text{-}NH\text{-}COOH] \rightarrow R\text{-}NH_2 + CO_2$

– V reakciji z amini nastanejo sečnine: $R\text{-}NCO + R'\text{-}NH_2 \rightarrow R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R'$

– V reakciji s karboksilnimi skupinami nastanejo amidi:

  R-NCO + R'-COOH → [R-NH-CO-OCO-R'] → R-NH-CO-R' + CO_2

– V reakciji s sečnino nastanejo birueti:

  R-NCO + R-NH-CO-NH-R' →R-N(CO-NH-R)-CO-NH-R'

– V reakciji z uretansko skupino nastane alofanat:

  R-NCO + R-NH-CO-O-R' →R-N(CO-NH-R)-CO-O-R'

– ... reakcije s funkcionalnimi skupinami z aktivnim vodikom

Uporaba poliuretanov: kot pene, premazi (na osnovi topil in na vodni osnovi), lepila (enokomponentna lepila in dvokomponentna lepila), plastomeri, elastomeri

Slika: Različni poliuretani

Poliuretanske pene

Poznamo mehke, trde in integralne PU pene. PU pene vsebujejo zamrežen PU in so zato duromeri.

Mehke PU pene sintetiziramo iz linearnih polietrskih ali poliestrskih poliolov, s končnimi hidroksilnimi skupinami, aromatskih izocianatov in vode v prisotnosti katalizatorjev, ki katalizirajo reakcijo zamreženja (reakcija med -NCO in -OH) in reakcijo penjenja - nastajanja CO_2 (reakcija med -NCO in vodo). Penjenje in zamreženje je potrebno uskladiti. Pene imajo odprte celice, ker CO_2 izhaja iz reakcijske zmesi. Mehke pene se uporabljajo v pohištveni industriji (sedišča, ležišča), avtomobilski industriji, tekstilni industriji, za embalažo, za toplotno in zvočno izolacijo, ...

Trde pene sintetiziramo z uporabo razvejenih poliolov. Delež aromatskega diizocianata je večji, kot pri mehkih penah. Zato je gostota uretanskih vezi v polimeru večja, kar prispeva k bolj togi strukturi. Reakcijsko maso penimo s fizikalnimi penilci, kot je pentan. Pene imajo

zaprte celice. Če želimo povečati delež odprtih celic, med sintezo dodamo vodo. Trde pene uporabljamo za toplotno izolacijo (hladilnice, hladilniki,...), rezervoarje za toplo vodo, v gradbeništvu: za plošče, fasadni elementi, izolacija streh, pregradne stene, ...

Integralne pene imajo v notranjosti celično strukturo, površina pa je kompaktna. Dobimo jih z ulivanjem reakcijske mešanice v zaprte, hlajene kalupe. Penilci so nizkohlapna topila. Zaradi nizke površine kalupa se površina polimerne mase ne speni. Integralne pene so mehke, trde ali poltrde. Uporabljajo se v avtomobilski industriji, čevljarski industriji (podplati), kot konstrukcijski materiali, ohišja za televizorje in računalnike, za športno opremo, ...

Poliuretanski plastomeri (termoplastični PU)

So segmentni blokkopolimeri. Sintetiziramo jih iz diizocianatov, linearnih poliolov in podaljševal verige (nizkomolekularni dioli). So sestavljeni iz trdih in mehkih segmentov. Trde segmente verig predstavljajo diizocianat, podaljševalo verige in uretanske vezi. Mehke segmente verig pa predstavljajo poliolni odseki. Trdi segmenti se pri povišani temperaturi ne zmehčajo. Pri povišani temperaturi se zmehčajo mehki segmenti, ki imajo temperaturo steklastega prehoda pod 0 °C. Poliuretani brez mehkih segmentov so trdi in krhki.

Sinteza termoplastičnega PU:

1. reakcija med diizocianatom in poliolom: nastane NCO terminiran PU prepolimer

n HO-P-OH + m OCN-R-NCO → n OCN-R-NHCOO-P-OCONH-R-NCO

2. reakcija NCO terminiranega PU prepolimera z podalševalom verige:

OCN-R-NHCOO-P-OCONH-R-NCO + HO-R'-OH →

→ $\left[\text{CONH-R-NHCOO-}\mathbf{P}\text{-OCONH-R-NH-COO-R'-O}\right]_n$

trdi **mehki** trdi segmenti

Poliuretanski elastomeri - poliuetanski kavčuk

Lastnosti so podobne kot pri termoplastičnih PU, le da so rahlo zamreženi. Uporaba: ležaji, membrane, ulita pnevmatika, vzmeti, tesnila, ...

Poliuretanska lepila

Poznamo enokomponentna in dvokomponentna poliuretanska lepila. Enokomponentna poliuretanska lepila sestavljajo NCO terminirane poliuretanske verige, ki ob uporabi lepila, reagirajo z zračno vlago oz. vlago v lepljencu. Ob uporabi verige zamrežijo. Nastanejo sečninske vezi. Pri uporabi dvokomponentnih lepil uporabljamo poliizocianatno in poliolno

komponento, ki ju na mestu reakcije (lepljenja) zmešamo v ustreznem stehiometrijskem razmerju. Poliuretani se uporabljajo predvsem za lepljenje lesa (polaganje parketa).

Poliuretanski premazi na vodni osnovi

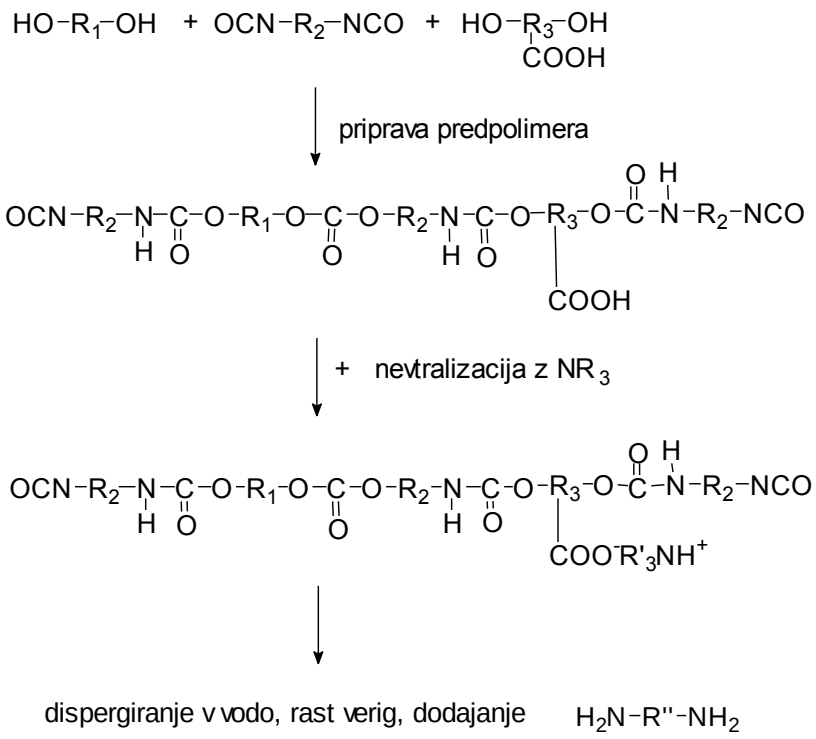
Poliuretanske vodne disperzije so poliuretanski delci (premer delcev je manjši od mikrona) dispergirani in stabilizirani v vodi. Uporabljajo se kot veziva v premazih na vodni osnovi za les, kovino, beton, kamen, ...

Ker je viskoznost disperzij neodvisna od molekulske mase PU, je mogoče pripraviti disperzije z visokimi molekulskimi masami in z visoko vsebnostjo suhe snovi. To omogoča odlično tvorbo filma že pri sobni temperaturi, saj med procesom sušenja odhlapi le voda. PU disperzije vsebujejo le manjše količine oz. ne vsebujejo organskih topil, zato so premazi na njihovi osnovi netoksični in nevnetljivi. Pri uporabi le-teh ni prekomernega onesnaževanja zraka z lahkohlapnimi organskimi komponentami.

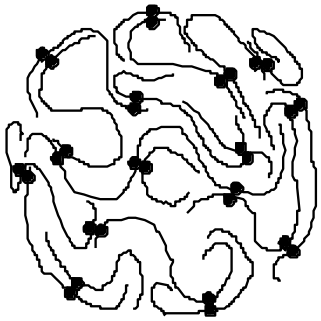
Priprava PU vodne disperzije:

Sestavine: diizocianat, poliol, notranji emulgator, voda, podaljševalo verige, manjše količine topila

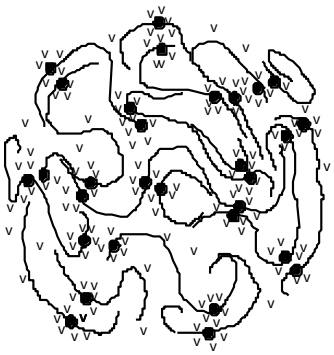
1. Sinteza PU prepolimera z ionskimi centri:



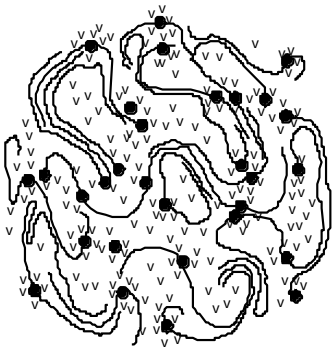
2. Nastanek anionske PU disperzije med dispergiranjem PU prepolimera v vodo (slike 1-5):



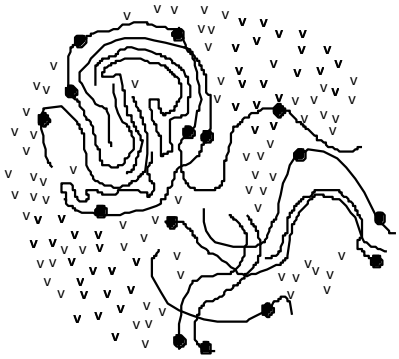
Slika 1: PU ionomer. Združevanje ionskih centrov; ● = ionski center.



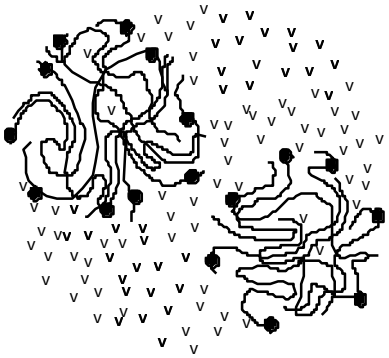
Slika 2: PU ionomer s prisotnostjo manjše količine vode; ● = ionski center; v = voda.



Slika 3: Prva faza nastajanja disperzije. Začetek združevanja hidrofobnih odsekov polimernih verig.



Slika 4: Druga faza nastajanja disperzije. Formiranje disperzne faze.



Slika 5: Tretja faza nastajanja disperzije. Nastajanje sferičnih delcev v vodi.