

Politechnika Gdańska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Technologii Polimerów



Laboratorium  
Technologie syntez polimerów

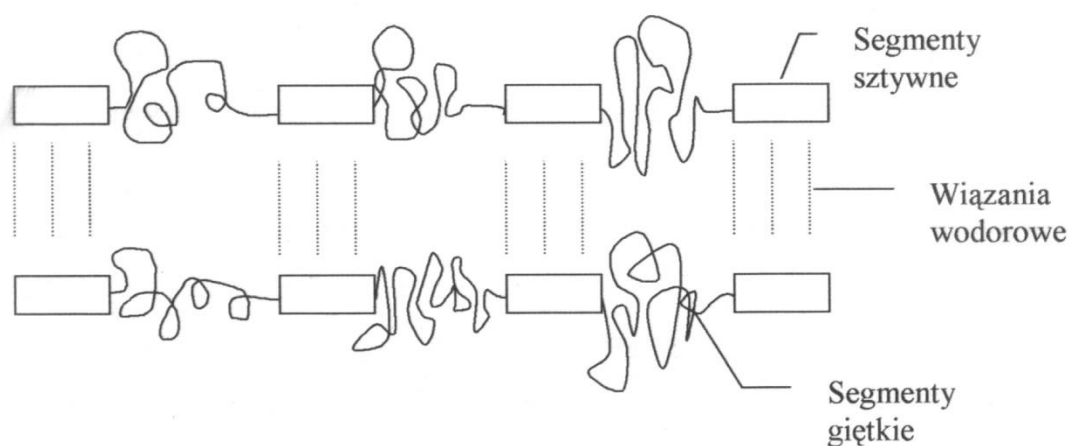
**Technologiczne metody otrzymywania pianek poliuretanowych**

Prowadzący:  
dr inż. Paulina Kosmela  
chemia C pok.207

# 1. Wiadomości ogólne

Poliuretany są szeroką klasą polimerów zawierającą wiązanie uretanowe w łańcuchu głównym [ —OC(=O)NH—]. Zasadniczym procesem ich powstawania jest poliaddycja organicznych izocyjanianów z diolami bądź diaminami.

Podstawowymi surowcami do produkcji poliuretanów są wieloizocyjaniany, oligomeryczne alkohole wielowodorotlenowe (zwane także poliolami) o długim, zwykle giętkim łańcuchu, przedłużacze - (glikole i diaminy), ponadto katalizatory, środki spieniające, związki powierzchniowo czynne, czasem także napełniacze i inne środki pomocnicze. Szczególną cechą poliuretanów jest obecność dwóch różnych segmentów w ich strukturze: twardych (sztywnych) i miękkich (elastycznych). Cecha ta wpływa na ich szerokie zastosowanie, gdyż umożliwia łączenie elastyczności ze znaczną wytrzymałością mechaniczną i odpornością na zużycie. Segmentowa budowa poliuretanów przedstawiona na rys.1 wykazuje ścisłą zależność z budową chemiczną i strukturą fizyczną. Właściwości poliuretanów są związane z wieloma parametrami ich budowy cząsteczkowej i struktury nadcząsteczkowej, takich jak: giętkość segmentów, wielkość segmentów elastycznych i sztywnych, wiązania wodorowe, siły van der Waalsa, wielkość i symetria pierścieni aromatycznych, orientacja segmentów, wiązania sieciujące, stopień rozdziału fazowego.



Rys.1. Budowa segmentowa poliuretanów

Segmety sztywne stanowią reszty izocyjanianowe, przedłużacze, grupy uretanowe i ewentualnie mocznikowe, jeśli są obecne w polimerze. Poliuretany produkowane są w postaci tworzyw piankowych, elastomerów, klejów, włókien, środków powłokowych, materiałów skóropodobnych.

## 2. Podział poliuretanów

### 2.1. Elastomery poliuretanowe

Elastomery poliuretanowe są jedną z najważniejszych grup materiałów syntetycznych. Najczęściej występują w postaci litych elementów. Jeżeli pod uwagę weźmiemy właściwości fizyczne, wśród elastomerów nie mają sobie równych. Odporność na ścieranie, duże moduły sprężystości, ściśliwości, rozdierania, wysoka sprężystość, to cechy, które wyróżniają elastomery poliuretanowe na tle innych polimerów. Charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie do 60MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu nawet powyżej 500%. Elastomery PU wykazują wspomnianą wcześniej elastyczność w szerokim zakresie twardości, która jest wynikiem budowy mikrostrukturalnej materiału, a konkretniej występowaniem naprzemiennie twardych oraz miękkich segmentów struktury (Rysunek 1). Ich obecność w pełni wyjaśnia naturę elastomerów poliuretanowych. Miękkie fragmenty struktury odpowiadają za elastyczny charakter polimeru. Wraz ze wzrostem ich zawartości rośnie również odporność elastomeru na niskie temperatury czy wydłużenie przy zerwaniu. Wytrzymałość na ścieranie, twardość, moduł sprężystości – to tylko nieliczne cechy, które zależą od obecności twardych segmentów.

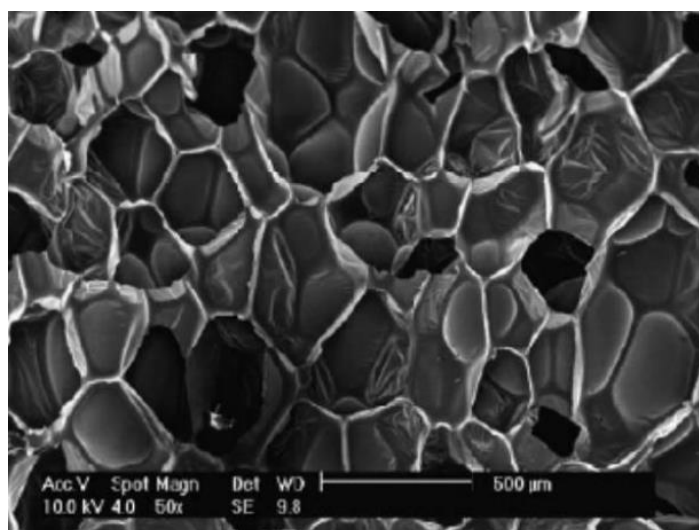
Elastomery poliuretanowe doskonale sprawdzają się w przemyśle obuwniczym, tudzież samochodowym (koła transportowe, pasy napędowe o dużej wytrzymałości mechanicznej). Dzięki swoim właściwościom mogą być stosowane do kształtowania wyrobów w procesie wytwarzania rur, płyt, folii oraz współwytłaczania (powlekanie kabli). Do najpopularniejszych metod otrzymywania wyrobów z elastomerów PU zalicza się odlewanie (m.in.: swobodne czy rotacyjne), walcowanie, prasowanie, natryskiwanie, techniki rozpuszczalnikowe czy wreszcie wtrysk reaktywny (RIM – Reaction Injection Moulding). Zaletami tej ostatniej metody są: obniżone ciśnienie (<14 MPa) oraz mała siła zamknięcia formy (0,3 Pa), dzięki czemu proces RIM wymaga niemal 20-krotnie mniejszego nakładu energetycznego w porównaniu z otrzymywaniem wyrobów z innych termoplastów. Należy też podkreślić, że jest to proces bezodpadowy, co jest kolejnym potężnym argumentem dotyczącym jego strony ekonomicznej.

## 2.2. Pianki poliuretanowe

Poliuretanowe tworzywa piankowe stanowią około 80 % produkcji poliuretanów. Otrzymuje się w procesie mieszania, a następnie spieniania i sieciowania mieszaniny polioli i di- lub triizocyanianów, przy udziale poroforów i aktywatorów. W zależności od ilości wprowadzonych do mieszaniny reakcyjnej substratów, głównie poroforów możemy sterować gęstością usieciowania otrzymanych pian. W zależności od gęstości usieciowania spienione poliuretany dzielimy na:

- **elastyczne** (miękkie)
- **półsztywne**
- **sztywne** (twarde)

Sztywna pianka poliuretanowa jest to wysoce usieciowany, porowaty, konstrukcyjny materiał izolacyjny o niskiej gęstości. Jest używana zarówno jak materiał izolacyjny jak również, w połączeniu z różnymi okładzinami, jako materiał konstrukcyjny. Pianki te mają zwykle pory zamknięte. Środek spieniający zamknięty w komórkach ma niskie przewodnictwo cieplne i dzięki temu materiał ma bardzo dobre właściwości izolacyjne. Podczas procesu spieniania, w wyniku wzrostu objętości pęcherzyków, otaczająca je warstwa niezestalonego polimeru przekształca się w membranę. W miejscu styku przynajmniej trzech pęcherzyków powstają wzmocnienia-żeberka. W końcowym etapie spieniania większość poliuretanu zawarta jest w żeberkach, a stosunkowo mała ilość tworzy membrany. Żeberka tworzą najczęściej strukturę komórkową z pentagonalnymi ściankami (Rys. 2). Właściwości pianki zależą od wielkości porów, im są mniejsze tym lepsze właściwości izolacyjne poliuretanu..

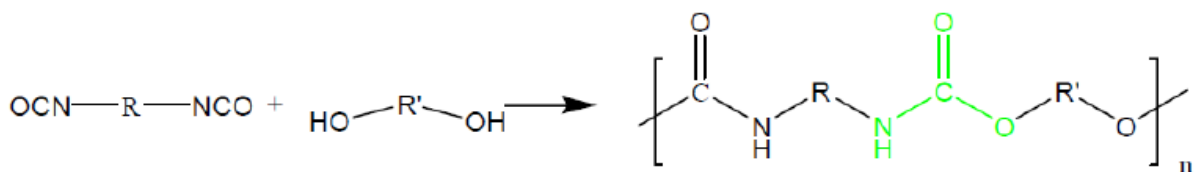


*Rys. 2. Struktura komórkowa sztywnych pianek poliuretanowych wykonana skaningowym mikroskopem elektronowym*

### 3. Metody otrzymywania poliuretanów.

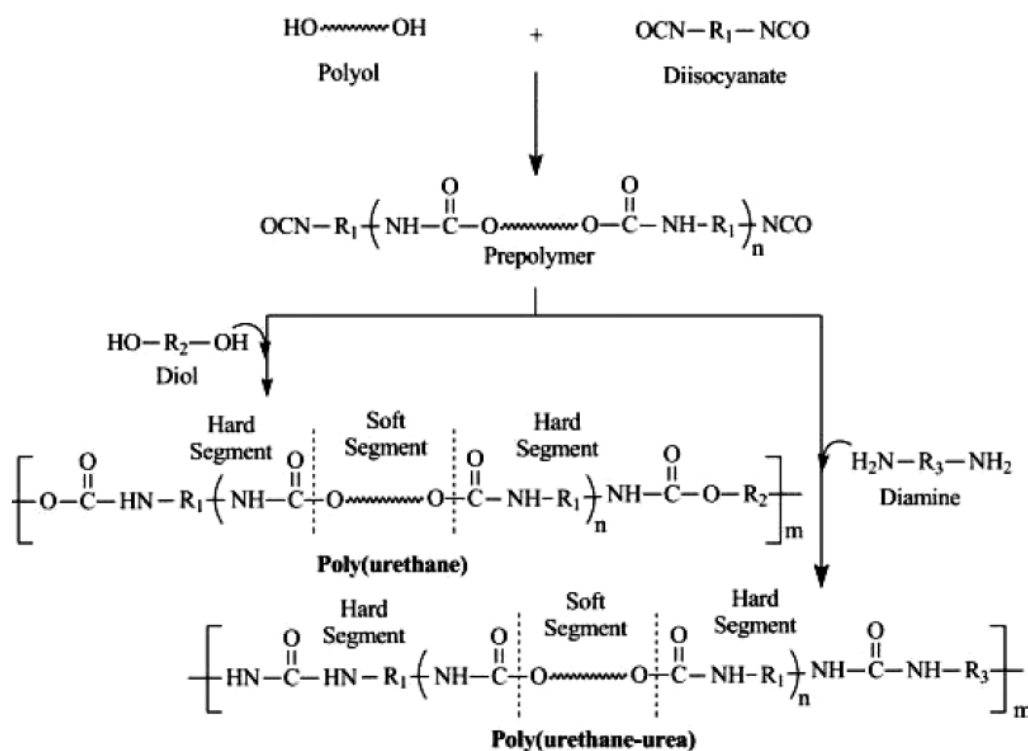
W przemyśle poliuretany otrzymuje się dwiema metodami: jednostopniową lub dwustopniową (prepolimerową).

W **metodzie jednostopniowej** jednocześnie mieszamy wszystkie składniki potrzebne do produkcji PU (oligomerole, izocyjaniany, katalizatory, środki powierzchniowo czynne, przedłużacze i ewentualne speniacze w przypadku pianek poliuretanowych). Reakcja, z którą mamy do czynienia jest egzotermiczna, w związku z tym wydzielają się spore ilości ciepła. Szybkość reakcji należy kontrolować za pomocą katalizatora. W przemyśle składniki potrzebne do produkcji pianek poliuretanowych metodą jednostopniową dostępne są w formie gotowych systemów. Składniki te są nazywane składnikami A i B. Składnik A, tzw. „masterbacz” to mieszanka oligomeroli, przedłużaczy łańcucha, środków powierzchniowo czynnych, speniaczy, pigmentów, katalizatora, poroforów i antypirenów. Składnik B to mieszanina izocyjanianów.



Rys. 3. Schemat reakcji poliaddycji prowadzącej do utworzenia grup uretanowych

W **metodzie prepolimerowej** pierwszym etapem jest otrzymanie prepolimeru poprzez zmieszanie oligomerolu z nadmiarem molowym izocyjanianu. Otrzymujemy ciekłą mieszaninę oligomerów zakończonych niezwiązanymi grupami izocyjanianowymi oraz nieprzereagowanego izocyjanianu w ilości 15-30%. Następnie ciekły prepolimer należy odgazować, zmieszać z przedłużaczem łańcucha, katalizatorem oraz poroforami (w przypadku pianek) i dozować do form. W formie następuje zestalenie się wyrobu poprzez reakcję oligomerów zakończonych grupami hydroksylowymi z nieprzereagowanymi izocyjanianami i przedłużaczami. Metoda ta pozwala na szybką i łatwą syntezę poliuretanów, jednak ze względu na obecność niezwiązanych grup izocyjanianowych prepolimer jest bardzo wrażliwy na działanie wilgoci zawartej w powietrzu, więc należy go bardzo starannie przechowywać w szczelnie zamkniętych naczyniach. Technika ta najczęściej jest stosowana podczas wytwarzania elastomerów, powłok oraz elastycznych pianek.



Rys. 4. Schemat reakcji zachodzących podczas syntezy poliuretanu metodą prepolimerową

#### Literatura:

1. Wirpsza Z., „Poliuretany, Chemia, Technologia, Zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991
2. 3. Szlezyngier W., „Tworzywa sztuczne”, tom 1, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 1998
4. Florjańczyk Z., „Chemia polimerów”, tom 2, Oficyna Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997
5. Buschkamp S.: “Production and Properties and Uses, Rigid polyurethane foam”, Technical information, nr17, Leverkusen 2001.
6. Demharter A.: Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for application between +130 °C and -196 °C; Cryogenics, 38, 1998, 113-117.
7. Czupryński B., „Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów”, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2004.
8. Chattopadhyay D.K., Webster D.C., Prog. Polym. Sci., 34, 2009,1068-1133
9. Iwko J., Tworz. Szt. I Chem., 6, 2009, 24-29
10. Jing J., Quan-xiao D., Zhong-jun S., Wan-jin W., Kui H., Proc. Engin., 71, 2014, 304–309

## Część doświadczalna

### *Etap I – Otrzymanie sztywnych pianek poliuretanowych*

Celem ćwiczenia jest otrzymanie sztywnych i elastycznych pianek poliuretanowych metodą jednoetapową przy określonym stosunku grup molowych NCO/OH. Sposób obliczeń i skład pianek zostanie przedstawiony na zajęciach przez prowadzącego.

### *Sposób otrzymania sztywnych pianek poliuretanowych*

Mieszanina składników A i B sporządzona zostanie w kubkach polipropylenowych. W tym celu do kubka należy naważyć odpowiednią ilość składnika A, a następnie dokładnie obliczoną ilość składnika B. Całość szybko i dokładnie wymieszać (czas mieszania około 10-25 s, mieszadło mechaniczne) i pozostawić do wyrośnięcia, badając czasy przetwórcze tj.:

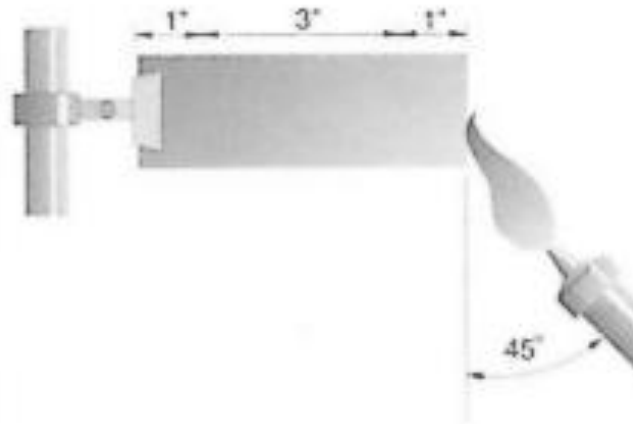
- czas startu (od momentu zmieszania surowców do czasu wzrostu pianki), czas wzrostu (od momentu zakończenia mieszania do czasu osiągnięcia przez piankę maksymalnej objętości) oraz czas żelowania (od momentu zakończenia wzrostu do czasu braku lepkości na powierzchni pianki)
- temperatura pianek podczas syntezy – badana co 5 s od momentu wzrostu pianki

### *Etap II – Badanie właściwości sztywnych pianek poliuretanowych (otrzymanych podczas Etapu I)*

Celem ćwiczenia jest określenie właściwości fizycznych, termicznych oraz mechanicznych otrzymanych w Etapie I sztywnych pianek poliuretanowych. Każda grupa będzie musiała wyciąć odpowiednio zwymiarowane (podane przez prowadzącego) próbki oraz przeprowadzić podstawowe badania:

1. **określenie gęstości pozornej** – wyznacza się wg PN – EN ISO 845:2000. W tym celu należy wyciąć sześciennie kostki o objętości  $8 \text{ cm}^3$ , zwymiarować za pomocą suwmiarki z dokładnością do 0,1 mm, oraz zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g.
2. **chłonność wody** – wyznacza się wg PN – EN ISO 62:2008. Z pianki należy wyciąć sześciennie kostki o objętości  $8 \text{ cm}^3$ , umieścić w naczyniu z wodą destylowaną o temperaturze pokojowej, oraz obciążyć. Po upływie 24 godzin próbki wyjąć z naczynia i zważyć z dokładnością 0,0001 g.

3. **wytrzymałość na ściskanie** – wyznacza się wg PN – EN ISO 604:2006 w kierunku równoległym do kierunku wzrostu. Pomiaru należy dokonać dla próbek o wymiarach 20 x 20 x 20 mm, które należy poddać ściskaniu w maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 ze stałą prędkością 10 mm/min do 40% odkształcenia.
4. **klasyfikacja palności** – wyznacza się wg amerykańskiej normy UL 94, Test poziomego palenia się dla klasy palności UL 94 HB. Do badania należy przygotować próbki w kształcie beleczek o wymiarach 127 x 12,7 x 12,7 mm .



*Rys. 5. Sposób wykonania testu palności UL 94 HB.*

Na próbkę nanosi się kreski w odległości 1” i 4”. Próbkę mocuje się z jednej strony w pozycji poziomej, a palnik musi być pochylony względem próbki o 45° jak pokazano na Rys 5. Palnik jest tak wyregulowany aby dawał niebieski płomień o długości 1”. Płomień kieruje się pod kątem 45° na przednią krawędź próbki z tworzywa sztucznego tak aby obejmował mniej więcej ¼ jej przedniej krawędzi. Oddziaływanie płomienia powinno trwać 30 sekund, następnie należy go odsunąć. Jeżeli próbka przed upływem tych 30 sekund upali się do kreski 1” płomień należy usunąć natychmiast. Test należy przeprowadzić dla trzech próbek.

Badany materiał posiada klasę palności zgodnie z UL 94 HB jeżeli po usunięciu płomienia:

- Prędkość upalania się nie przekroczy 1,5” (38,1mm) na minutę, gdy grubość próbki jest z zakresu 0,120-0,500” (3,05-12,7mm) lub
- Prędkość upalania się nie przekroczy 3,0” (76,5mm) na minutę, gdy grubość próbki jest mniejsza niż 0,120” (3,05mm) lub
- Spalanie ustanie zanim płomień osiągnie kreskę 4”

**W miarę możliwości proszę przynieść na zajęcia suwmiarki.**