

Polymery a plasty v praxi

POLYURETANY

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

29716@mail.muni.cz

LEKCE	datum	téma
1	16.II.	Úvod do předmětu - Základy syntézy polymerů. Struktura a názvosloví polymerů
2	23.II.	Polyetylén a kopolymery etylénu
3	2.III.	Polypropylén a kopolymery propylénu
4	9.III.	Polyvinylchlorid, měkčené a neměkčené PVC
5	16.III.	Styrénové termoplasty
6	23.III.	Polyamidy
7	30.III.	Polyestery
8	6.IV.	VELIKONOCE
9	25.IV.	Fenolformaldehydové pryskyřice
10	25.V.	Epoxidové pryskyřice,
11	2.V.	Degradace polymerů – základní informace, Polyuretany
12	9.V.	Silikony, Síťované elastomerní materiály
13	16.V.	KOLOKVIUM

Čím se liší POLYURETANY od běžných plastů?

Běžné plasty

- Dodávají se **PŘEVÁŽNĚ** jako granulát (termoplasty)
- Dodávání jako prášek – PVC
- Termosety jako **HLAVNÍ SLOŽKA + katalyzátor (EPOXIDY) nebo + INICIÁTOR (POLYESTERY)**

Polyuretany

- Dodávají se **PŘEVÁŽNĚ** jako **DVĚ OLIGOMERNÍ SLOŽKY, někdy + katalyzátor**
- Dodávají se **VYJÍMEČNĚ** jako granulát (termoplasty)

POLYURETANY – hlavní oblasti použití

- **Lepidla**
- **Tmely**
- **Měkké pěny**
- **Tvrdé pěny**
- **KAPALNÉ BARVY A LAKY**
- **Termoplastické elastomery**
-



PRÁCE S LEPIDLY A TMĚLY

M. OSTĚN



Klíčové suroviny pro polyuretany se v tuzemsku nevyrábějí ani nikdy nevyráběly.

Neprobíhal zde ani základní výzkum v této oblasti.

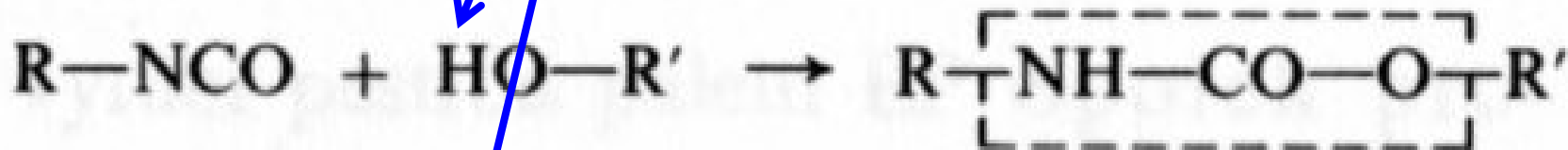
V tuzemsku se dělal vývoj výrobků (receptur) na základě dovážených klíčových surovin - IZOKYANÁTŮ

POLYURETANY – trochu chemie 1



Isocyanate group

REAKCE S AKTIVNÍM VODÍKEM

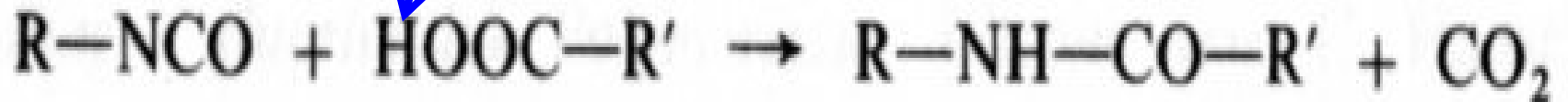


POLYURETANY – trochu chemie 2

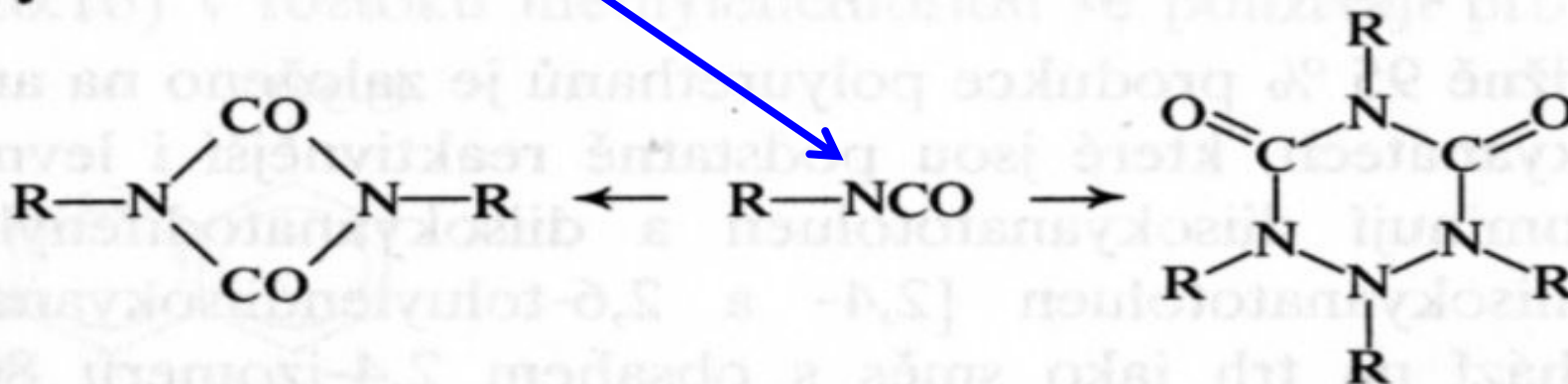
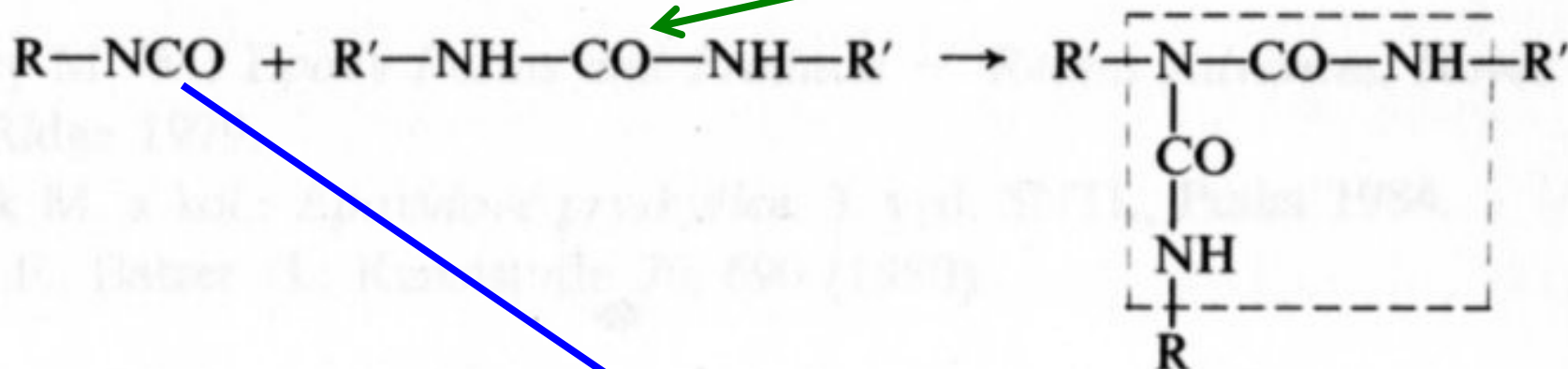
REAKCE S AKTIVNÍM VODÍKEM



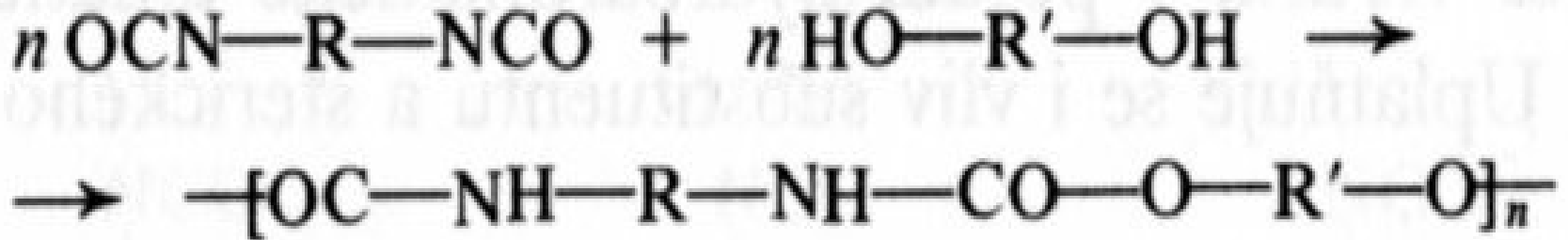
Isocyanate group



POLYURETANY – trochu chemie 3



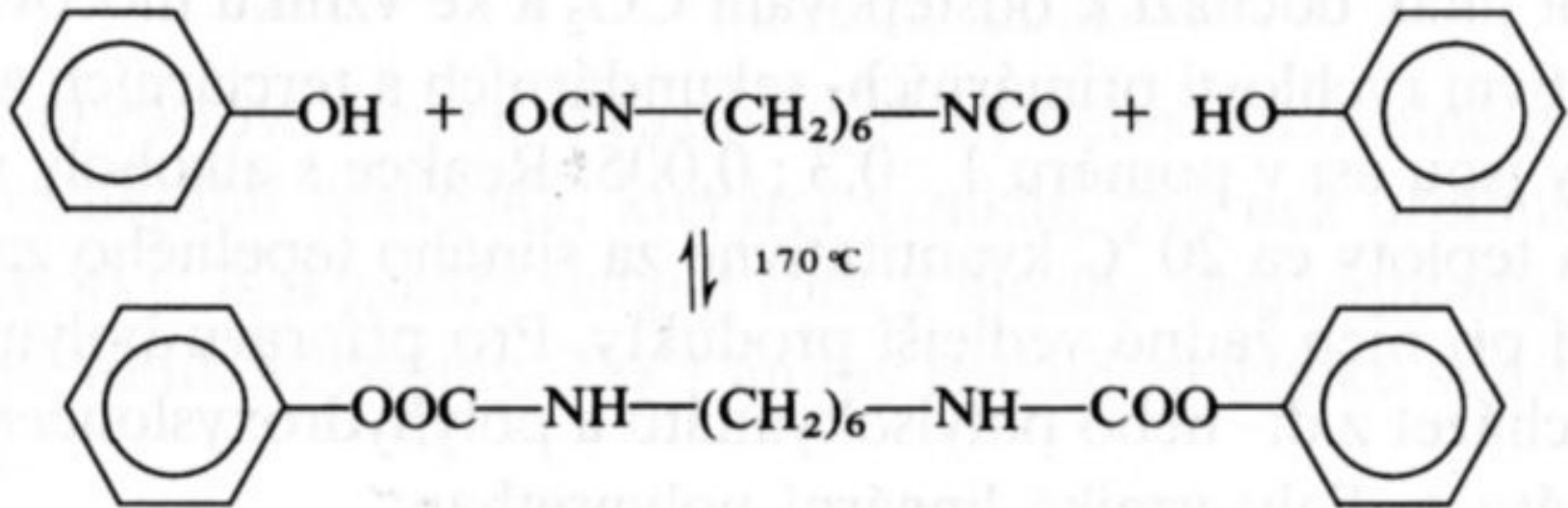
POLYURETANY – trochu chemie 4



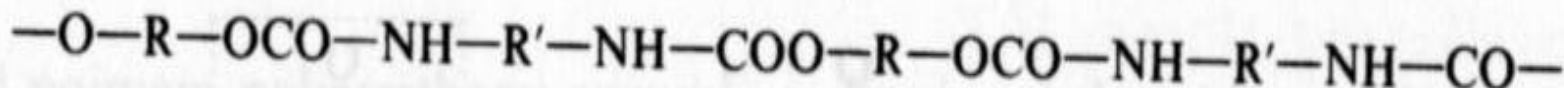
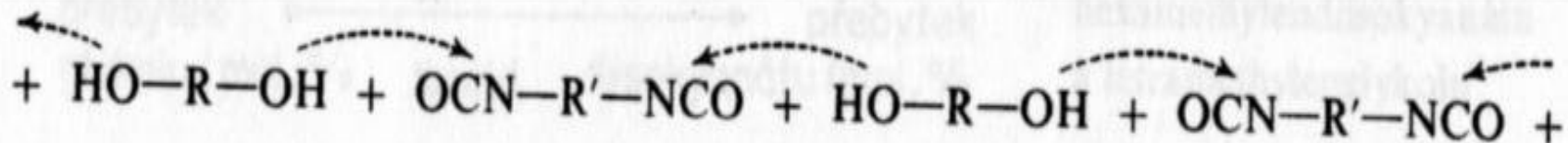
Teplota disociace urethanové vazby závisí na povaze skupin spojených s touto vazbou. Různé urethany jsou prakticky stabilní do těchto teplot:

- aryl—NH—COO—aryl asi do 120 °C,
- alkyl—NH—COO—aryl asi do 180 °C
- aryl—NH—COO—alkyl asi do 200 °C,
- alkyl—NH—COO—alkyl asi do 250 °C.

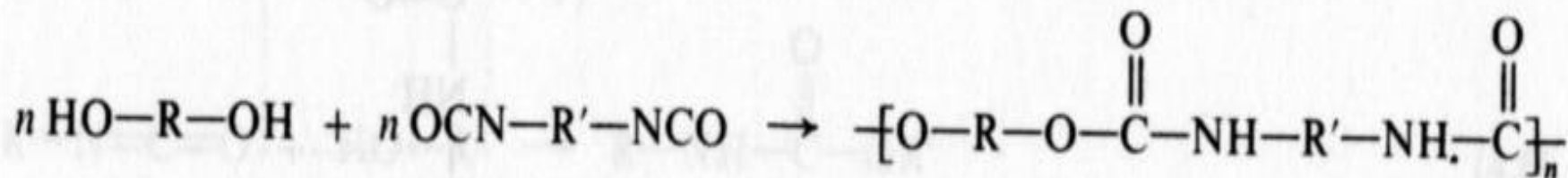
POLYURETANY – trochu chemie 5



POLYURETANY – trochu chemie 6/1



(4.16)

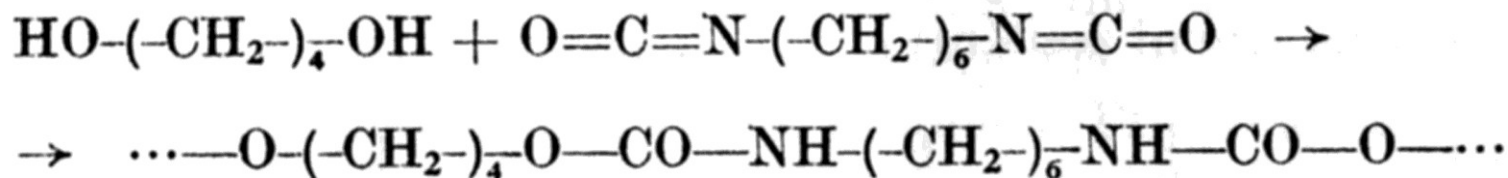


(4.17)

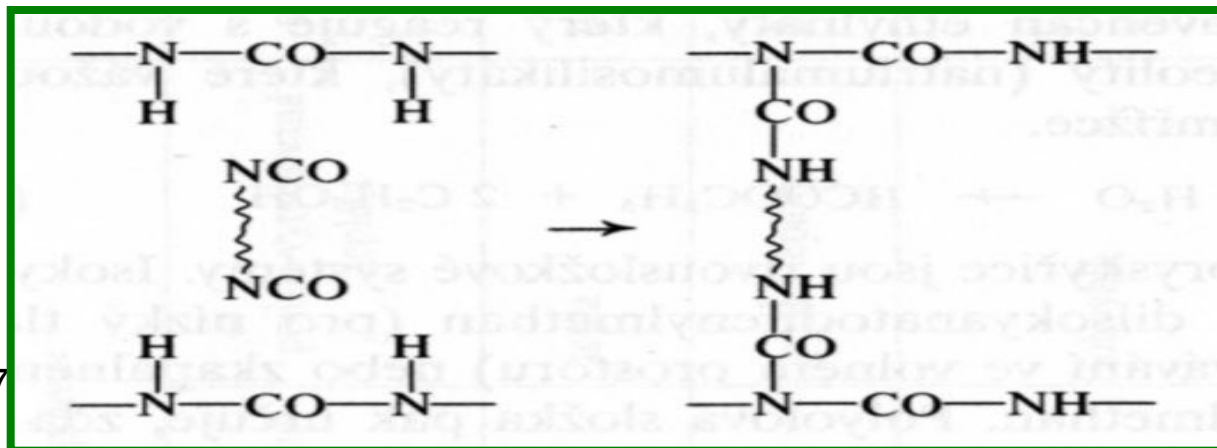
POLYURETANY – trochu chemie 6/2

Lineární polyuretan – lineárnost je dána postupem reakce a poměrem složek (MOLÁRNĚ 1:1)

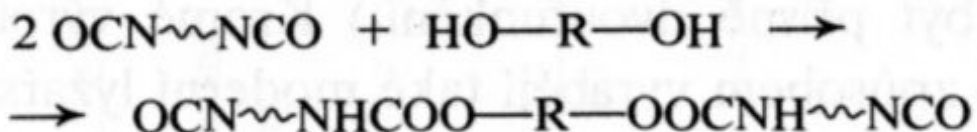
Při přípravě polyurethanu se do glykolu předehřátého na 80 °C přivádí zvolna a za stálého míchání diisokyanát:



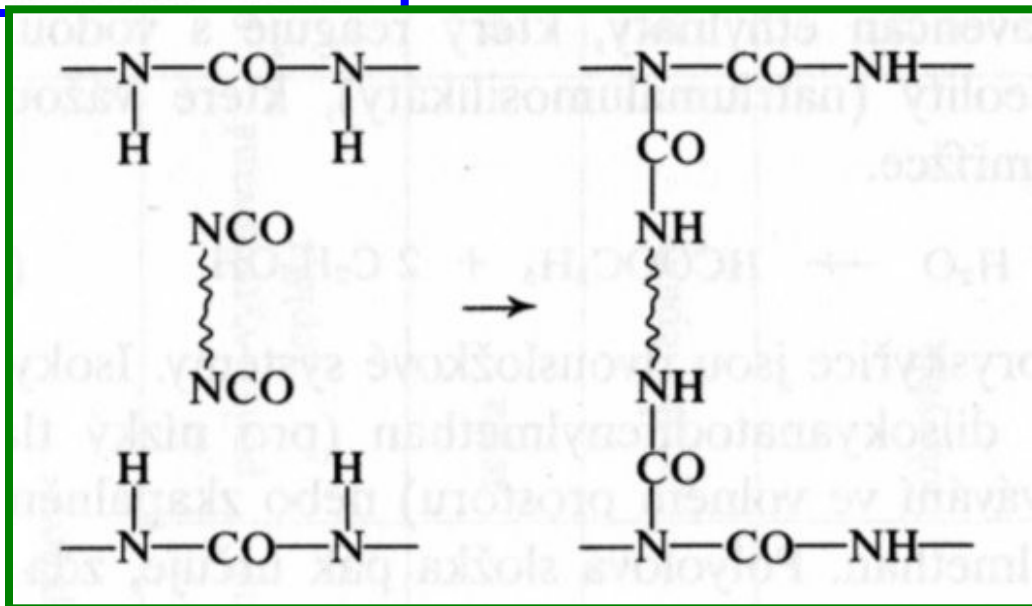
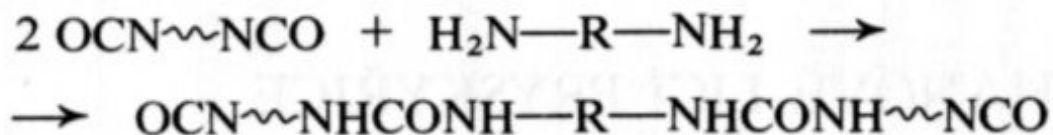
SESÍŤOVANÝ polyuretan - je dáno poměrem složek (MOLÁRNĚ více DIISOKYANÁTU)



POLYURETANY – VYTVRZOVÁNÍ (sít'ování)



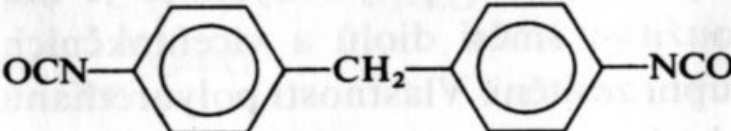
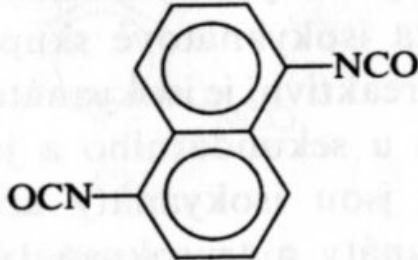
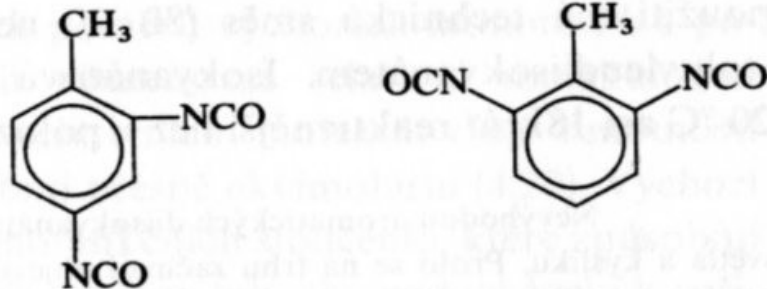
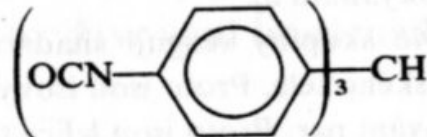
nebo



POLYURETANY – proměnné a vlastnosti

- **Poměr izokyanátových skupin a skupin s aktivním vodíkem (většinou –OH)**
- **Typ izokyanátových sloučenin:**
 - Alifatické X aromatické
 - Difunkční X trifunkční
- **Sloučeniny s aktivním vodíkem (většinou –OH) – většinou jsou alifatické, ale liší se molekulovou hmotností a případně i větvením**

POLYURETANY – pár komerčních typů 1

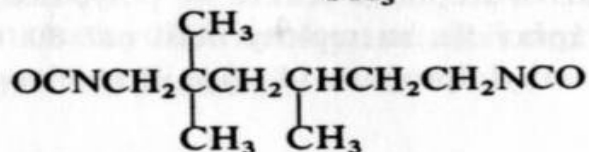
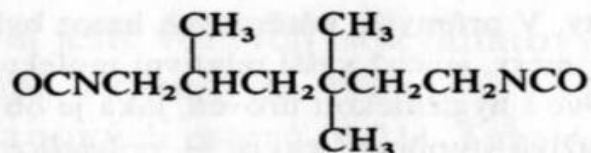
Název	Struktura
4,4'-diisokyanátodifenylmethan (4,4'-difenylmethandiisokyanát)	
1,5-diisokyanátonaftalen (1,5-naftylendiisokyanát)	
diisokyanátotoluen (toluylendiisokyanát), směs izomerů 2,4- a 2,6-	
tris(4-isokyanátofenyl)methan	

POLYURETANY – pár komerčních typů 2

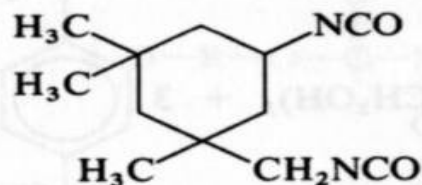
1,6-diisokyanátohexan
(hexamethylendiisokyanát)



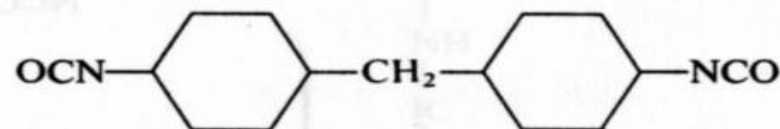
1,6-diisokyanátotrimethylhexan
(trimethylhexamethylendiisokyanát),
směs izomerů 2,2,4- a 2,4,4-



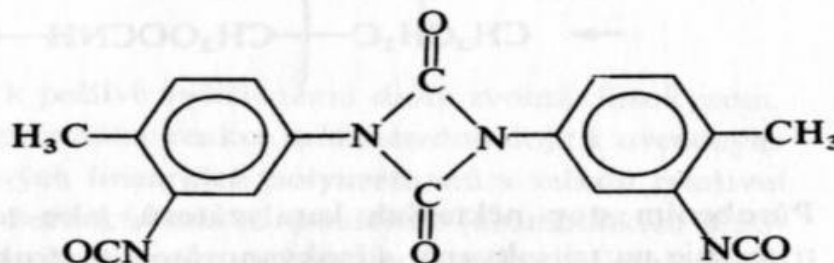
isoforondiisokyanát
(3,3,5-trimethyl-5-isokyanátomethyl)
cyklohexylisokyanát



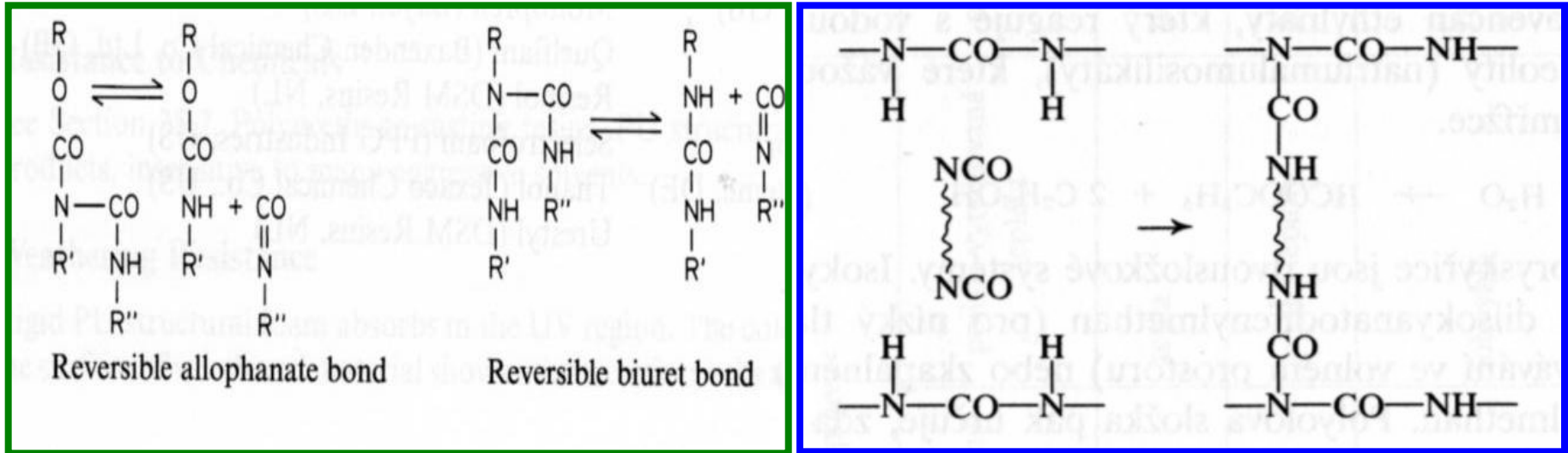
4,4'-diisokyanátodicyklohexylmethan



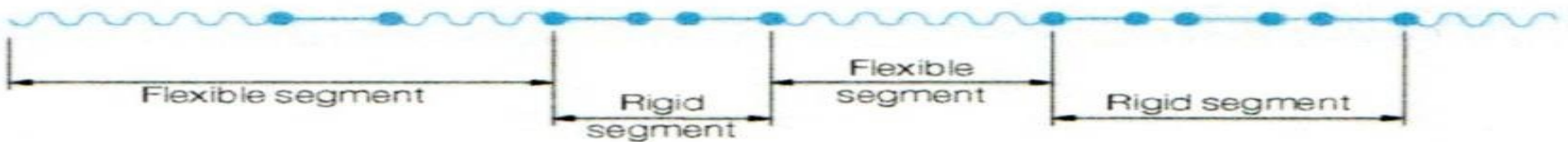
N,N'-(4,4'-dimethyl-3,3'-diisokyanátodifenyl)uretdion



POLYURETANY – TERMOPLASTICKÝ ELASTOMER 1

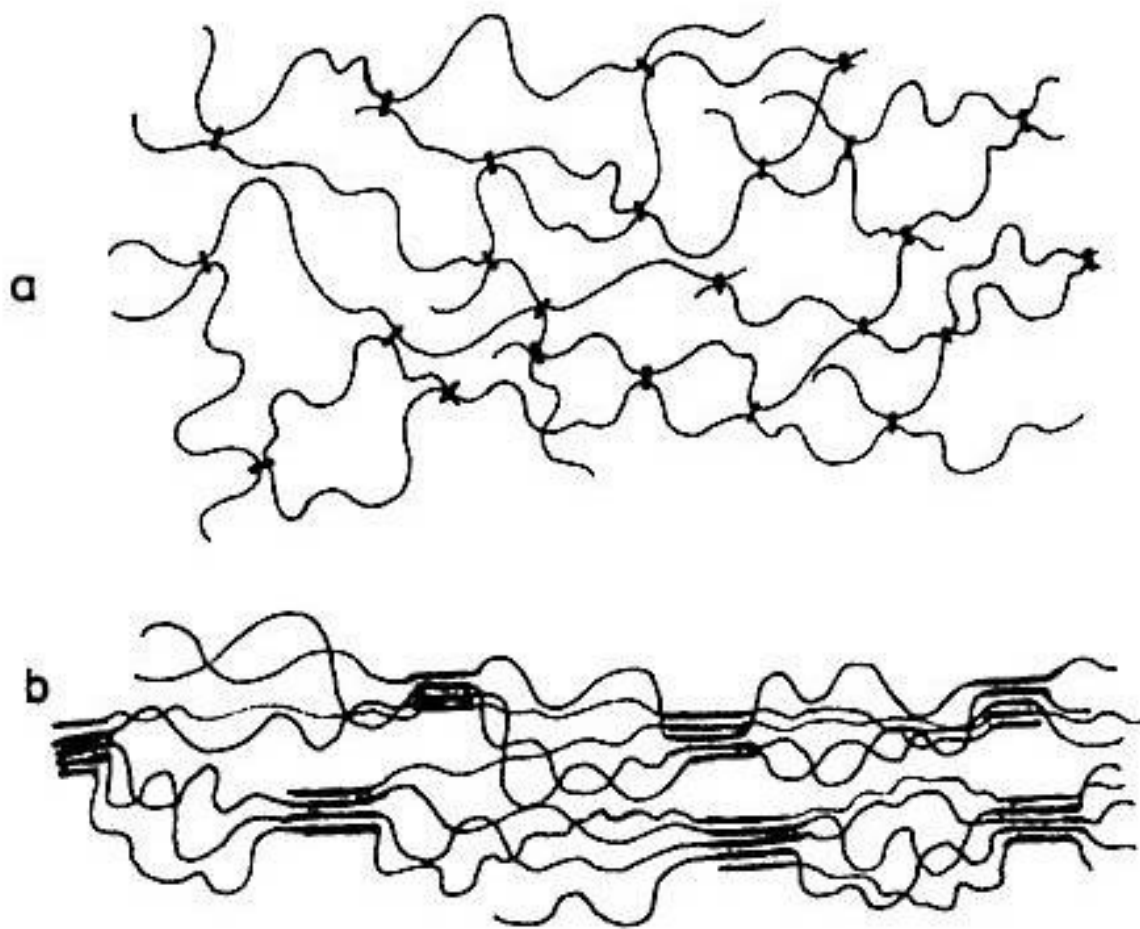


Structure of thermoplastic Polyurethane



- = Residue of long-chain diol (ether/ester)
- = Residue of short-chain diol
- = Residue of diisocyanate
- = Urethane group

Polyuretanové elastické vlákno SPANDEX – podobnost s klasickým vulkanizátem



Obr. 28. Schéma struktury vulkanizovaného kaučuku (a) a polyurethanového vlákna (b)

POLYURETANY – TERMOPLASTICKÝ ELASTOMER 2

Výhody TPU proti klasickému styrén - butadienovému kaučuku (SBR)

- Nemá nenasyčené vazby > vyšší odolnost proti UV záření

Proč nenahradil TPU zatím klasické kaučuky?

- **Cena je cca. 4x vyšší než je SBR**

Kde je TPU tedy používán?

- **Kolečka kočárků,**
- **Podešve obuvi**

POLYURETANY – TERMOPLASTICKÝ ELASTOMER 3

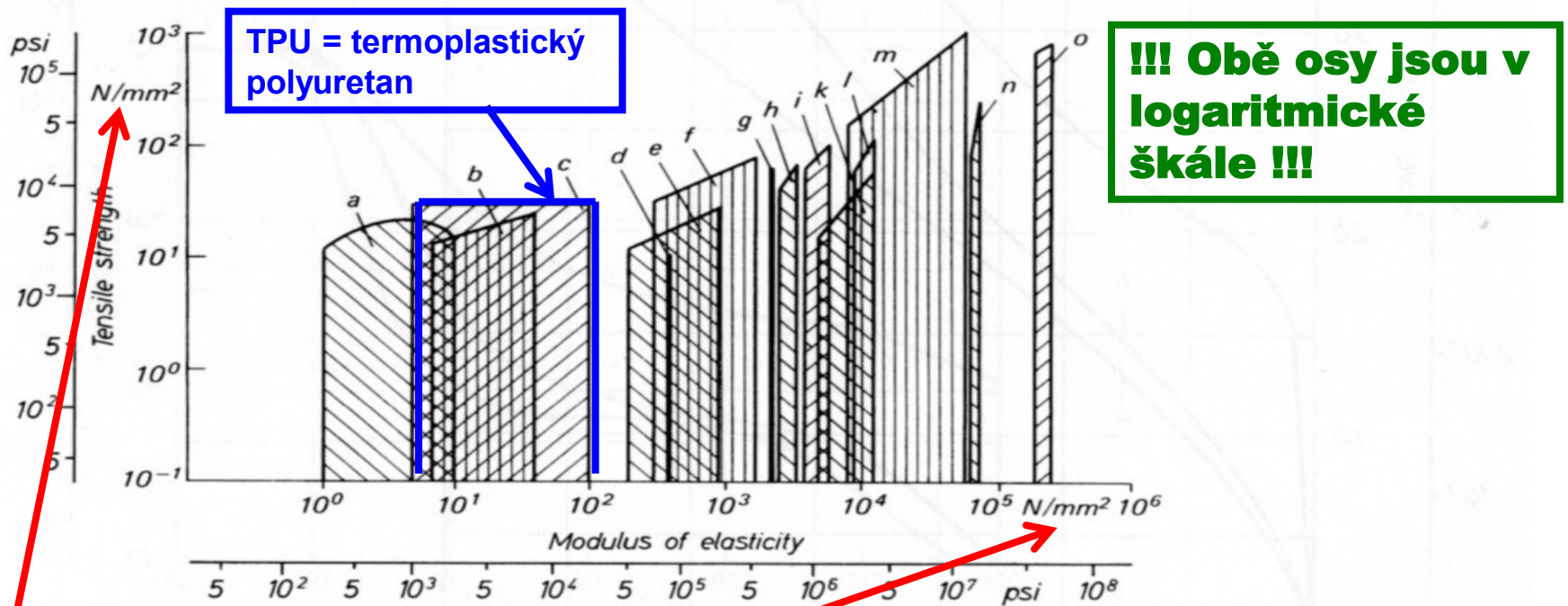


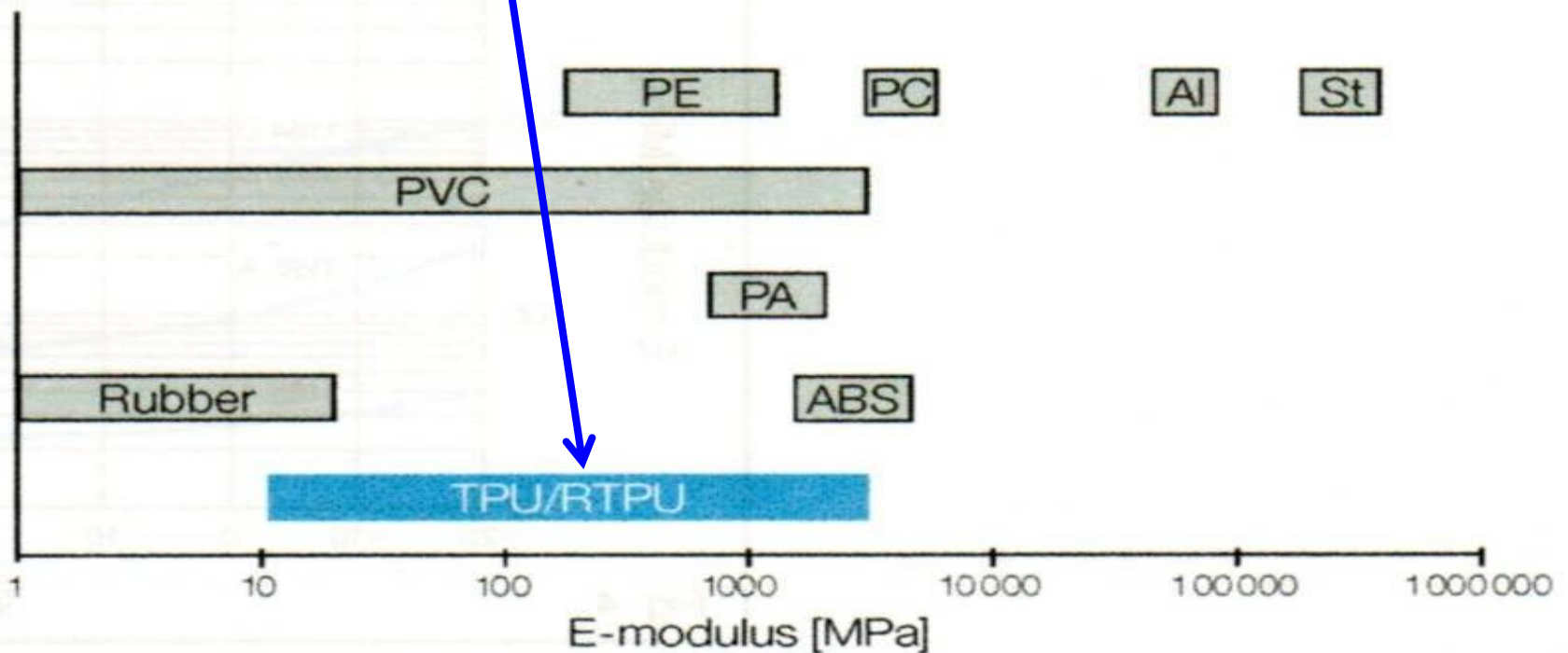
Fig. 588 Tensile strength and modulus of elasticity ranges of industrial materials
a soft rubber, *b* plasticized PVC, *c* TPU, *d* PTFE, *e* PE, *f* PA, *g* PC, *h* PS, rigid PVC (PVC-U), PMMA,
i vulcanized fiber, *k* phenolic and amino plastics, *l* laminates, *m* UP-GF and EP-GF, *n* aluminium, *o* steel

POLYURETANY – TERMOPLASTICKÝ ELASTOMER 4

TPU = termoplastický
polyuretan

!!! Osa x je v logaritmické škále !!!

Comparison of E-modulus of TPU and RTPU
with other materials



POLYURETANY – TERMOPLASTICKÝ ELASTOMER 5

VLÁKNA

- Plavky a jiné sportovní oblečení
- Směsi s PA nebo PETP vlákny
- **Známé obchodní názvy:**
 - Lycra,
 - Spandex

POLYURETANY – lepidla

- **Trifunkční izokyanát** > předpoklad síťování
- **Polyesteralkohol** s dvěma –OH skupinami
 - **Vyšší obsah –OH skupin > spoj s vyšší pevností a tvrdostí**
 - **Nižší obsah –OH skupin > spoj s vyšší houževnatostí a deformovatelností (elasticitou)**

POLYURETANY – měkké pěny

- **Póry jsou propojené (otevřené)**
- **Dlouhá a elastické lineární nebo slabě větvené hydroxylové složky**
- **Napěnění reakcí s vodou > CO_2**
- **Katalyzátory**

Měkké pěny v občanském životě

- **MOLITAN (obchodní název) – matrace, čalounictví, atd.**
- **Hustota OBVYKLE 15 – 70 kg/m^3**

POLYURETANY – měkké pěny

syntetická usně BAREX

Polyurethanová pojiva se uplatňují také při výrobě syntetických usní vhodných na svršky obuvi, kde nahrazují přírodní usně (*Barex*, *Technoplast* a. s. Chropyně). Tyto vícevrstvé materiály se připravují impregnací netkané vrstvy polyethylentereftalátových a polypropylenových vláken roztokem polyurethanového elastomeru v dimethylformamidu. Povrch je zpravidla lakován polyurethanovým lakem. Materiály mají dobrou elasticitu i při teplotách pod 0 °C a díky vhodné technologii i dobře propouštějí vodní páru, což je předpokladem pro jejich použití v obuvnictví.

MOJE ZKUŠENOST:

- **materiál se v ohybech lámal,**
- **prodyšnost nebyla úrovní přírodní usně**

POLYURETANY – měkké pěny & RECYKLACE

- **Chemická recyklace** – mnoho publikací a žádný výrobní závod
- **Mechanická recyklace** – málo publikací a široce používáno (příklad ukázat)
- **Využití chemického recyklátu z PETP (ted' děláme zakázku)**

POLYURETANY –TVRDÉ pěny

- **Póry NEJSOU propojené**
- **SILNĚ větvené hydroxylové složky**
- **Napěnění reakcí s vodou > **CO₂****
- **Napěnění uhlovodíky,**

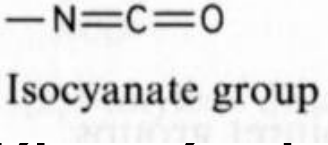
TVRDÉ pěny v občanském životě

- **Stavebnictví – fixace oken a dveří,**
- **Technické díly > JÁDRA LYŽÍ**
- **Tepelná izolace – ledničky, potrubí, izotermní přepravníky**
- **Hustota OBVYKLE 10 – 600 kg/m³**

Tepelná izolace – ledničky, potrubí, izotermní přepravníky



POLYURETANY – lepidla

- Reakce adsorbované vody na povrchu lepeného předmětu s 

Isocyanate group
- Polymočovina lpící vodíkovými vazbami na povrchu lepeného předmětu > vynikající přilnavost ke sklu, celulóze atd.
- Vhodné pro sklo, kovy, celulóžové produkty atd.

POLYURETANY – nátěrové hmoty

- **Jednosložkové systémy**
 - Vytvrzování (sít'ování) teplem
 - Vytvrzování (sít'ování) kyslíkem
 - Vytvrzování (sít'ování) vodou > napěnění (fixace oken atd.)
- **Dvousložkové systémy**
 - Vytvrzování (sít'ování) polyolem
 - Vytvrzování (sít'ování) katalyzátorem

POLYURETANY – nátěrové hmoty

	Jednosložková pojiva			Dvousložková pojiva	
	urethanové alkydy (oleje)	pojiva vytvrzovaná vlhkostí	pojiva vytvrzovaná teplem	pojiva vytvrzovaná polyolem	pojiva vytvrzovaná katalyzátory
Síťování vlivem	kyslíku	vody	tepla	polyolu	katalyzátoru
Zasychání/h	0,1 až 3,0	podle vlhkosti	podle teploty	2,0 až 8,0	0,5 až 2,0
Pigmentace	obvyklá	obtížná (jen suchými nealkalickými pigmenty)	obvyklá	pigmenty v polyolové části	obtížná (jen suchými nealkalickými pigmenty)
Chemická odolnost	dobrá	velmi dobrá	výborná	výborná	výborná
Podíl na produkci polyurethanových nátěrových hmot/%	45	35	10	10	10

KONZERVÁTOR & RESTAURÁTOR A POLYURETANY 1

Chemická odolnost polyuretanů - odolává

- Benzin, alifatické uhlovodíky
- Oleje minerální,
- Etanol,

Chemická odolnost polyuretanů – Neodolává

- Metanol,
- Aromatické uhlovodíky
- Etylacetát
- Chloroform, silné kyseliny, silné zásady atd.

Odolnost proti UV záření

- Dobrá, ale žloutnutí

KONZERVÁTOR & RESTAURÁTOR A POLYURETANY 2

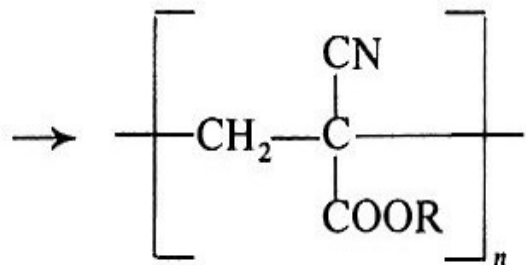
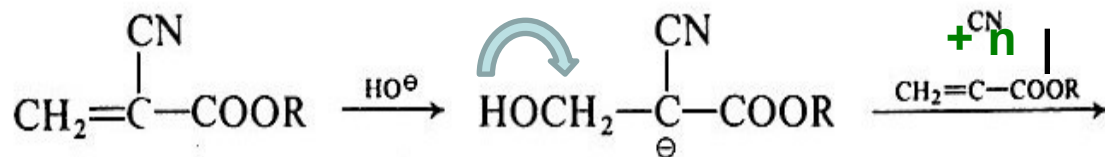
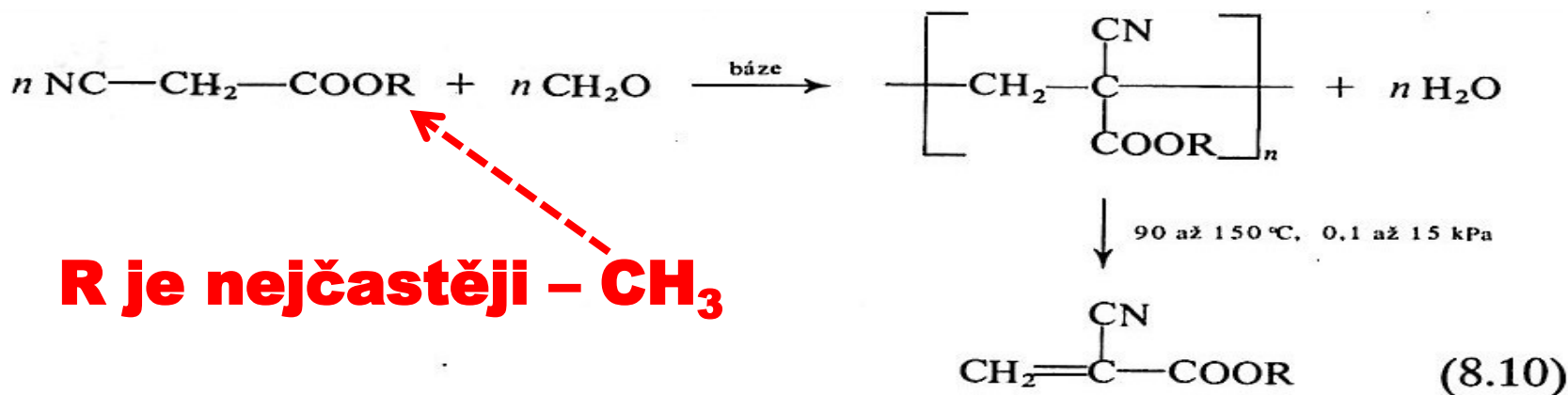
- **Měkké pěnové hmoty** – izolace, čalounění, mycí houby
- **Tvrdé pěnové hmoty** – izolace, výplně dutin, fixace dílů a vložek (okna), transfer nástěnných maleb
- **Polyuretanové meziprodukty končené silany** – adheze k silikátům a vápenné maltě

KONZERVÁTOR & RESTAURÁTOR A POLYURETANY 3

Polyuretanové licí pryskyřice

- **Polyolová složka** rozhoduje, zda produkt bude tvrdý či měkký
- **Izokyanátová složka** – 4,4-diisokyanatodifenylmetan
- **Možnost plnění**
- **Spárování ve stavebnictví, podlahoviny, zalévání kabelových koncovek, venkovní vodorovné plochy**

KYANAKRYLÁTY – VTEŘINOVÁ lepidla



-OH zůstává na konci řetězce > DALŠÍ SNÍMEK

**POLYMERACE
přes – OH z
vody**

KYANAKRYLÁTY – VTEŘINOVÁ lepidla

POLYMERACE přes - OH z vody

-OH zůstává na konci řetězce

