



ПОЛИУРЕТАН

прочный и долговечный

Краткий исторический экскурс:

Первые работы по созданию полиуретанов начались в 30-е годы в США и Германии. Основная цель исследователей того времени заключалась в необходимости найти заменитель стратегическим видам сырья – натуральному каучуку, стали и пробке. В 1937 году всемирно известный ученый Байер (Германия) с сотрудниками синтезировали полиуретановые эластомеры взаимодействием диизоцианатов с различными гидроксилсодержащими соединениями. Уже в 1944 году в Германии, а в 1957 году и в США началось промышленное производство полиуретанов на основе сложных полиэфиров. В СССР исследования в этом направлении были начаты в 60-х годах и велись в нескольких НИИ при Академии Наук СССР.



Общие сведения о материале:

Полиуретаны – синтетические гетероцепные полимеры. Полиуретаны могут сильно отличаться друг от друга строением цепи, химической природой и свойствами, но их объединяет наличие в основной цепи макромолекулы уретановых групп $-NHCOO-$.

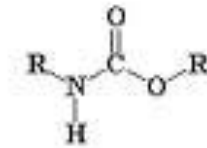
Количество уретановых групп зависит от молекулярной массы конкретного полиуретана и соотношения исходных компонентов при его синтезе. В зависимости от природы последних в макромолекулах полиуретанов могут содержаться и другие функциональные группы: простые эфирные и сложноэфирные (полиэфируретаны), мочевиные (полиуретанмочевины), изоциануратные (полиуретанизоцианураты), амидные (полиамидоуретаны), двойные связи (полидиенуретаны), которые наряду с уретановой группой определяют комплекс свойств полимеров. При увеличении числа функциональных групп в молекулах одного или обоих компонентов до трех или более получают разветвленные или сшитые полимеры.

Структуру и свойства полиуретанов можно менять в широких пределах путем подбора соответствующих исходных веществ.

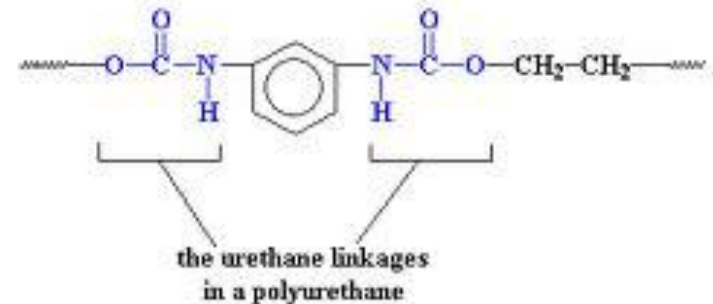


Строение:

Полиуретаны могут иметь различное строение молекулярной цепи, но во всех макромолекулах полиуретанов присутствует уретановая группа -NHCOO- . Конкретное же строение конкретного полиуретана зависит от строения, молекулярного веса и соотношения реагентов. Так, например, полиуретановые эластомеры обычно получают из диолов с длинной цепью (линейных простых или сложных полиэфиров с молекулярным весом от 1000 до 2000), диизоцианатов и низкомолекулярных гликолей или диаминов. В результате такой эластомер состоит из элементарного звена сложного или простого эфира, остатка ароматического диизоцианата, уретановой группы, остатка низкомолекулярного гликоля и аллофанатного узла разветвления. Он содержит как умеренно гибкие, длинные, линейные сегменты полиэфира, так и сравнительно жесткие сегменты, образуемые ароматическими и уретановыми группами, по которым может происходить дальнейшее сшивание полимера.



a urethane



the urethane linkages
in a polyurethane

Свойства:

Свойства полиуретанов изменяются в очень широких пределах. Они зависят от природы и длины участков цепи между уретановыми группировками, от структуры материала – линейная или сетчатая, молекулярной массы, степени кристалличности. Полиуретаны могут быть вязкими жидкостями или твёрдыми аморфными или кристаллическими веществами, жесткость которых простирается от упругости высокоэластичных мягких резин до твердости жёстких пластиков.

Наибольший практический интерес представляют полиуретановые эластомеры, которые характеризуются высокими значениями прочности и сопротивления раздиру, хорошими диэлектрическими свойствами, износостойкостью, устойчивостью к набуханию в различных маслах и растворителях, а также озono- и радиационностойкостью. Они водостойки, проявляют высокую стойкость к микроорганизмам и плесени. По некоторым физико-механическим параметрам полиуретаны превосходят не только все типы резин, каучуков, но и металлы.

Полиуретан придает изделиям ряд полезных свойств, недостижимых для обычных резин.

Во-первых, это повышенное значение твердости, что позволяет использовать полиуретан для изделий, работающих под особо сильными механическими нагрузками, например, для валов холодной прокатки или гибки стали.

Во-вторых, непревзойденная износостойкость и абразивная стойкость. Литьевые полиуретаны превосходят резины, пластики и металлы по своей абразивной стойкости в несколько раз.

В-третьих, при повышенной твердости полиуретан сохраняет высокую эластичность: предел деформации при разрыве обычно не менее 350%. Это обеспечивает очень высокое значение прочности: до 50 МПа.

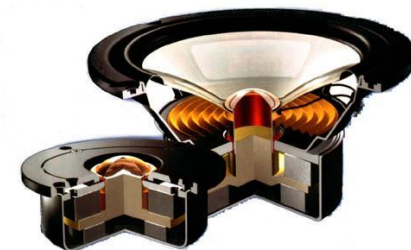
В условиях постоянной динамической нагрузки верхним пределом температуры эксплуатации полиуретанов является 120 °С. Низкие температуры не оказывают особого влияния на свойства полиуретановых эластомеров вплоть до -70 °С.

Литьевая технология формования деталей из полиуретана позволяет получать изделия практически любой формы и размеров, недоступных для формирования резиновых изделий. Высокая стоимость резинотехнических изделий позволяет полиуретанам конкурировать с резиной и в ценовом плане.

Полиуретановые эластомеры имеют отличную стойкость к маслам и растворителям и подходят для работы со смазочными маслами, нефтью и ее производными, но эксплуатация изделий из полиуретанов показывает, что они очень быстро разрушаются при воздействии ацетонов, азотной кислоты, соединений, содержащих большой процент хлора (соляная кислота, жидкий хлор), формальдегида, муравьиной и фосфорной кислоты, скипидара, толуола.

К недостаткам полиуретанов можно отнести и невысокую стойкость при повышенных температурах к действию щелочей, накопление остаточных деформаций под действием длительных нагрузок, резкую зависимость физико-механических свойств от перепадов температуры.

Получение:



Полиуретаны можно синтезировать различными способами, однако в промышленности наибольшее распространение получило их производство при взаимодействии ди- или полиизоцианатов с соединениями содержащими две или более гидроксильные группы в молекуле. Например, с простыми и сложными полиэфирами с концевыми ОН-группами.

Полиуретановые эластомеры обычно получают из диолов с длинной цепью типа линейных простых или сложных полиэфиров с молекулярным весом от 1000 до 2000, диизоцианатов и низкомолекулярных «удлинителей цепи», типа гликоля или диамина.

Хотя для получения полиуретанов используют различные методы, наиболее удобным является форполимерный. На первой стадии проводят реакцию диола с избытком диизоцианата. Получаемый продукт реакции называется форполимером. Он имеет невысокий молекулярный вес и представляет собой или жидкость или низкоплавкое твердое вещество. Поскольку он содержит концевые изоцианатные группы, то может вступать во все реакции, свойственные изоцианатам.

На второй стадии к форполимеру добавляют низкомолекулярный гликоль или диамин. Соотношение реагентов подбирают так, чтобы в смеси имелся небольшой избыток изоцианатных групп.

Последняя стадия процесса (отверждение) может начаться в то время, когда вторая еще не закончилась и может продолжаться в течение нескольких часов или даже суток в зависимости от выбранной системы и температуры. На этой стадии происходит взаимодействие концевых изоцианатных групп с активными атомами водорода цепи, например, с водородом уретановых групп, в результате чего образуются аллофонатные узлы разветвления.

При таком способе получения полимеров количество поперечных связей можно регулировать путем изменения соотношения изоцианатных групп к общему количеству активных атомов водорода. Для того чтобы получился сшитый полимер это соотношение должно быть больше единицы.

Приведенная схема получения сшитого полиуретанового эластомера применима, главным образом, в случае некатализируемых реакций. Под влиянием соответствующего катализатора некоторые из этих реакций могут быть ускорены.

Применение:

Полиуретаны перерабатываются практически всеми существующими технологическими методами: экструзией, прессованием, литьем, заливкой на стандартном оборудовании. На их основе получают все известные типы полимерных материалов и изделий: наполненные, армированные, вспененные, ламинированные, листовые, в виде плит, блоков, профилей, панелей, волокон, пленок. Изделия из полиуретанов могут быть как прозрачные, так и окрашенные в разнообразные цвета.

Наиболее широкое применение в промышленности получили литьевые полиуретановые эластомеры, из которых изготавливают как крупногабаритные изделия, так и изделия средних размеров:

- массивные шины для внутривозовского транспорта, надежность которых в 6-7 раз больше, чем у углеводородных каучуков;
- детали устройств для транспортирования абразивного шлама, флотационных установок, гидроци трубопроводов, применяемых в горнодобывающей промышленности;
- приводные ремни в ткацких машинах;
- конвейерные ленты;
- разнообразные уплотнительные детали;
- детали машин, валиков для текстильной и бумажной промышленности;
- уплотнения гидравлических устройств и масляно-пневматических амортизаторов железнодорожного транспорта.



Литьевые полиуретаны применяют для изготовления деталей внутривозовского транспорта, различных валов, шестерен и других изделий для машиностроения, горнодобывающей, авиационной, автомобильной, нефтегазодобывающей, строительной, полиграфической и других отраслей промышленности. Особый интерес представляет применение литьевых полиуретанов в производстве вибростойких деталей и уплотнительных элементов.

В автомобилестроении полиуретановые термозластопласты широко применяются для изготовления подшипников скольжения рулевого механизма, элементов для передней подвески, вкладышей рулевых тяг, самосмазывающихся уплотнений, топливостойких клапанов, маслостойких деталей.

В обувной промышленности из них изготавливают износостойкие подошвы, а также используют в качестве искусственной кожи.

Полиуретаны используют также в качестве связующих для изготовления древесностружечных плит, полимербетонных, пенопластов, имитирующих древесину, эффективных клеевых составов и покрытий в строительстве и машиностроении, а также клеев и протезов медицинского назначения. Благодаря своим ценным свойствам, применение полиуретана экономически выгодно в широком спектре отраслей промышленности, в том числе при производстве опорных элементов, уплотнительных колец, покрытий валов, колес и роликов.

Уретановые эластомеры, как конструкционные материалы, не просто заменяют металлы, а иногда и превосходят их по эксплуатационным свойствам в силу уникального сочетания физико-механических характеристик. Однако если посмотреть на денежное соотношение промышленного производства различных видов полиуретанов, то 90% объемов их реализации приходится на рынок пенополиуретанов.