

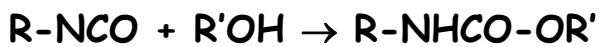
POLIURETANI

Il grande vantaggio offerto dai poliuretani risiede nella loro versatilità, sia in termini di proprietà del prodotto finito, sia per quanto concerne le caratteristiche di lavorabilità, per la facilità di produzione e applicazione.

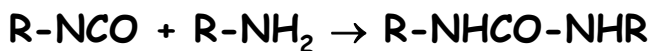
Attraverso l'appropriata selezione di **isocianato** e **poliolo**, le caratteristiche dei prodotti realizzati possono variare dalla soffice morbidezza delle schiume flessibili a bassissima densità, alla straordinaria resistenza alle sollecitazioni di flessione ed allo scivolamento dei sistemi poliuretanic microcellulari espansi ad acqua per soles da scarpe, o alle eccellenti proprietà di isolamento termico delle schiume rigide.

Il nome stesso poliuretano (PU) sta ad indicare che il mattone base del polimero è il legame uretanico che si forma fra il gruppo funzionale **NCO** dell'isocianato e il gruppo **OH** del poliolo.

La chimica del PU è essenzialmente quella degli isocianati, del gruppo NCO e della sua elevata attitudine a reagire con composti contenenti idrogeni acidi, nel nostro caso ossidrili:

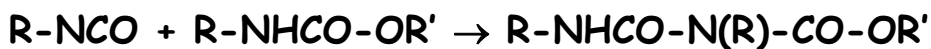


Un'altra reazione importantissima è quella fra isocianato ed acqua:

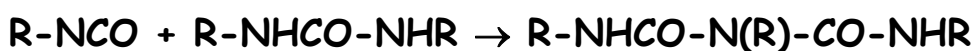


L'importanza di tale reazione risiede nella formazione di legami ureici e nella generazione di CO_2 , che agisce da espandente.

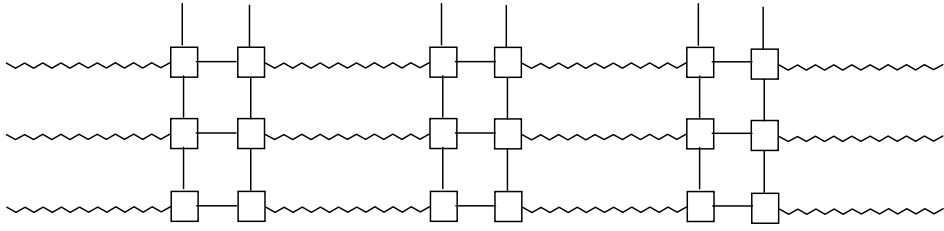
Un uretano può reagire ulteriormente per dare un allofano:



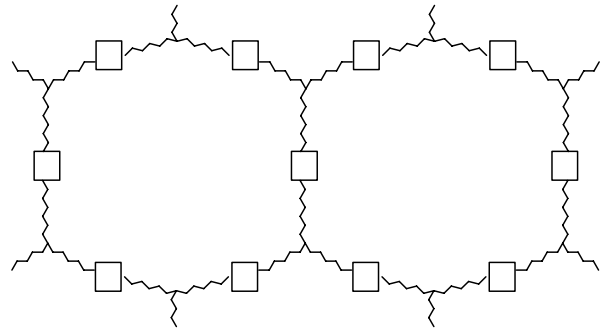
mentre i derivati dell'urea reagiscono ulteriormente con l'isocianato per dare il biureto:



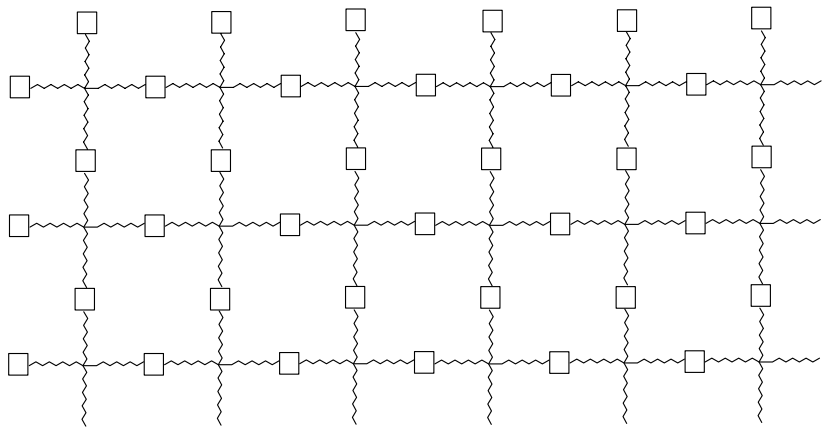
Si possono realizzare materiali dalle caratteristiche completamente diverse giocando opportunamente con i monomeri, con le loro funzionalità ed il loro peso molecolare.



poliuretano elastomerico



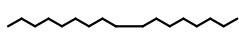
poliuretano flessibile



poliuretano rigido



isocianato

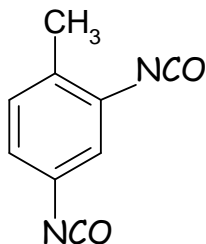


poliolo

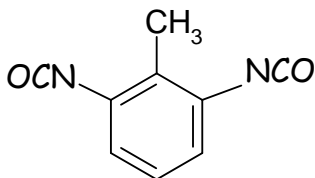
ISOCIANATI

Gli isocianati possono essere aromatici, alifatici, cicloalifatici, policiclici. Quelli di gran lunga più importanti dal punto di vista commerciale sono gli aromatici di- e poli-funzionali:

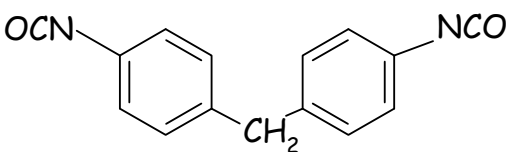
- toluendiisocianato, TDI
- difenilmetandiisocianato, MDI (difunzionale e polifunzionale).



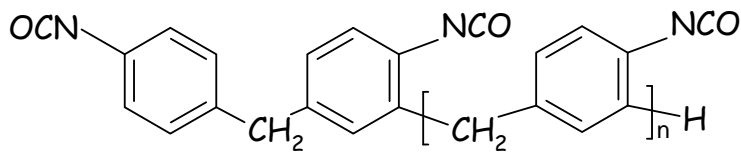
2,4-TDI



2,6-TDI

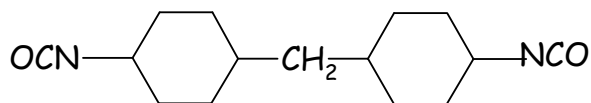


4,4'-MDI

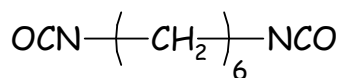


MDI oligomeric

Dopo prolungata esposizione alla luce i polimeri degli isocianati aromatici si colorano di giallo, pertanto gli isocianati alifatici hanno un interesse commerciale per quelle applicazioni in cui è richiesto il non ingiallimento del polimero. Come TDI e MDI anche l'esametilendiisocianato e il dicicloesilmetandiisocianato vengono preparati per fosgenazione.



dicicloesilmetandiisocianato



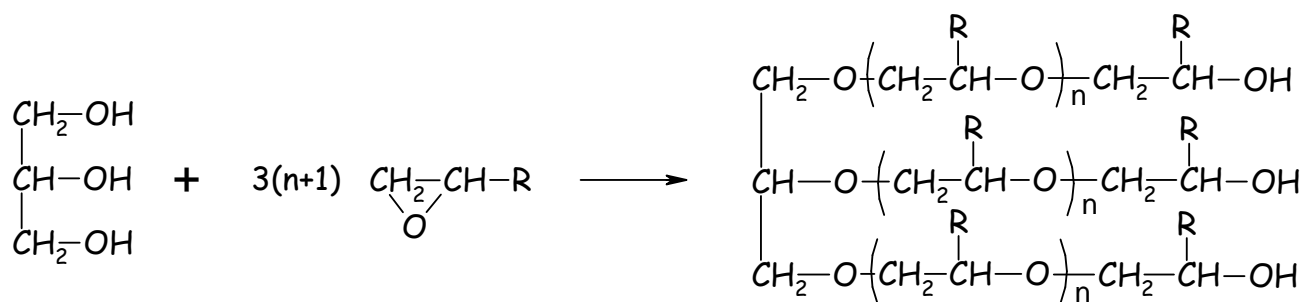
esametilendiisocianato

POLIOLI

La famiglia dei polioli è molto vasta ed è soprattutto su questa varietà che il formulatore può giocare per creare materiali dalle caratteristiche desiderate. Bisogna distinguere innanzitutto fra polioli polieteri e polioli poliesteri (in seguito polieteri e poliesteri). I **polieteri** derivano dalla reazione fra uno starter contenente idrogeni attivi (glicoli, trioli, ...) con ossido di etilene e/o propilene. Nella pratica si ottengono prodotti con funzionalità da 2 a 8 (in ragione dello starter) e pesi molecolari fino a 6000 Da.

Come iniziatori possono essere usate anche di- o poliammine.

Trioli polieteri con elevato peso molecolare (intorno a 3000 Da) sono utilizzati estesamente per la produzione di schiume flessibili, mentre polioli a P.M. inferiore (500 Da) sono utilizzati per schiume rigide e superfici di ricoprimento. Il poliossitetrametilenglicole preparato dal tetraidrofurano è usato per la preparazione di elastomeri e fibre spandex.



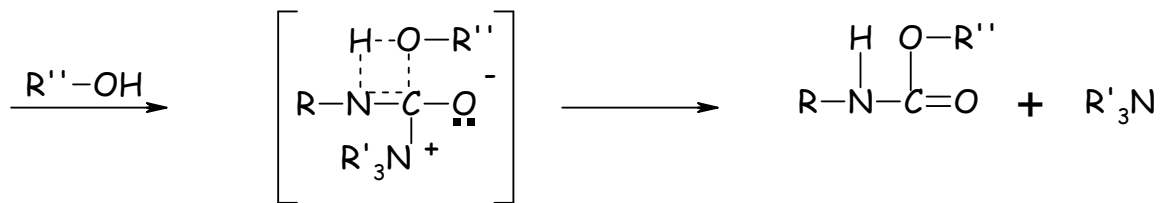
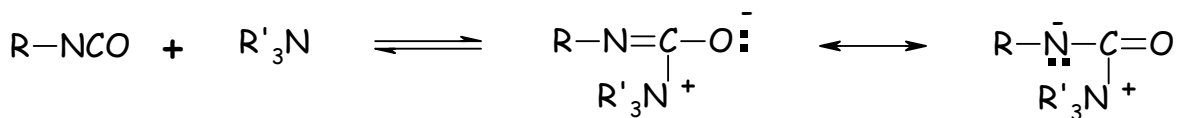
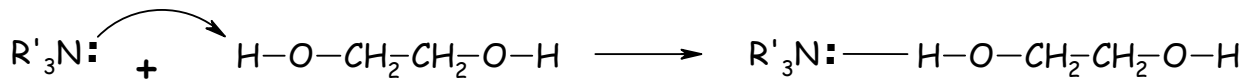
I **poliesteri** derivano dalla condensazione di un di- o poli-acido (adipico, aromatici ecc.), con glicoli o trioli (monoetilenglicole MEG, dietilenglicole DEG, butandiolo BD, trimetilolpropano TMP). Storicamente i poliesteri sono stati i primi prodotti impiegati nello sviluppo dei polimeri poliuretani, ma successivamente sono stati superati in importanza dai polieteri.

Oltre ai polieteri ed ai poliesteri, vengono utilizzati altri composti poliossidrilati come olio di ricino, polimeri e copolimeri del butadiene ossidrilati.

ALTRI COMPONENTI

Insieme alle materie prime principali, le formulazioni per poliuretano possono comprendere diversi additivi, che permettono di modificare opportunamente la struttura del polimero a livello molecolare, morfologico e di struttura macroscopica. Tali additivi vengono nella maggior parte dei casi formulati insieme ai polioli e sono catalizzatori, agenti espandenti, tensioattivi, coloranti, ritardanti di fiamma, plastificanti, cariche...

Ammine terziarie funzionano come catalizzatori seguendo 2 meccanismi:



IMPIEGHI E PROPRIETA'

1) Elastomeri microcellulari per calzature

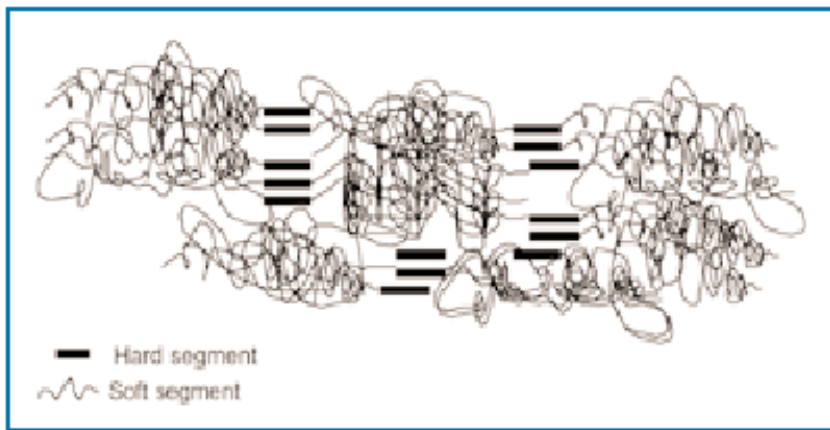
Gli elastomeri poliuretanic microcellulari vengono impiegati nel settore della calzatura per la produzione di soles. Si definisce elastomero un materiale che, sottoposto ad una deformazione "sostanziale" a temperatura ambiente, una volta cessata la stessa, recupera "con forza" le sue dimensioni originali.

Nella gomma vulcanizzata, lo stiramento dei "gomitoli" polimerici rende possibile l'allungamento del materiale. Inoltre, tale allungamento è reso reversibile dalla presenza di centri di reticolazione costituiti dai ponti di zolfo. Nel poliuretano la reversibilità della deformazione ha un meccanismo diverso ed è data da interazioni *secondarie*.

Gli elementi classici di un elastomero poliuretano sono:

- un diisocianato;
- un poliolo a catena lunga (da 1.000 Da in su);
- un estensore di catena (glicoli o diammine corti).

La lunga catena del poliolo costituisce il *segmento soft* del polimero mentre isocianato ed estensore ne costituiscono il *segmento hard*. La morfologia del polimero è tale per cui si crea una matrice soft in cui sono immersi microdomini di segmenti hard: è l'interazione di tipo secondario fra le microfasi hard e soft che agisce come centro di reticolazione "fisico".



La tecnologia del PU per calzature prevede la sintesi di un prepolimero (l'isocianato viene fatto reagire con il poliolo base, ottenendo un prepolimero con funzionalità NCO libera) contenente solo una parte del poliolo, che successivamente reagirà con il restante poliolo formulato con estensori ed additivi. L'isocianato di partenza è sempre MDI e il prepolimero (componente A) può essere base polietere o poliesteri. Il componente B è costituito da uno o più polioli base, formulati con estensore di catena, acqua, catalizzatori (amminici e/o metallici), tensioattivi ed, eventualmente, altri additivi. L'estensore di catena è un glicole corto, in genere MEG, DEG o BD, la cui reazione con il gruppo NCO genera i segmenti hard della catena polimerica. I poliesteri hanno pesi molecolari 1.500-3.000 Da, funzionalità variabili da 2 a 3 ed essenzialmente si tratta di poliadiptati. I polieteri arrivano fino ai 6.000 Da, con un'elevata percentuale di ossidrili primari terminali di catena.

Tali elastomeri vengono chiamati microcellulari in ragione della struttura cellulare dovuta alla presenza di un espandente. La quasi totalità dei casi prevede come unico espandente l'acqua, anche se persistono sacche di utilizzo per gli HFC.

A differenza di altre applicazioni, per il settore delle calzature è preponderante l'utilizzo di sistemi a base di poliesteri, in quanto offre una maggiore resistenza all'abrasione e agli olii, mentre il poliuretano è da preferire dove sia necessaria la resistenza a flessione a bassa temperatura.

2) Schiume

Le schiume poliuretatiche sono prodotte attraverso la formazione del polimero poliuretano e lo sviluppo concomitante del gas espandente. Quando questi due processi sono ben bilanciati, le bolle di gas sono intrappolate all'interno della matrice polimerica durante la sua formazione. Se lo sviluppo del gas è troppo rapido, la schiuma inizialmente cresce bene ma poi collassa perché non c'è una matrice abbastanza forte per trattenere il gas; se la polimerizzazione è troppo rapida, la schiuma non cresce adeguatamente.

A- Schiume poliuretatiche flessibili e semirigide

Tutte queste schiume presentano una struttura cellulare aperta e mostrano un alto livello di permeabilità all'aria. Le schiume flessibili, se sottoposte a deformazione, tendono a ripristinare la loro forma originale. Si ottengono attraverso la reazione tra polioli lineari o lievemente ramificati con peso molecolare relativamente elevato (2000-6000 Da) e isocianati quali TDI e MDI. La miscelazione di tali polioli con glicoli a basso peso molecolare porta alla formazione di schiume semi-rigide. Come nel caso degli elastomeri, è presente una certa quantità di segmenti *hard* dispersi all'interno di una fase continua di polimeri *soft*. Per le schiume flessibili i tratti di poliurea costituiscono tali segmenti *hard*, mentre per le semi-rigide, in cui non si utilizza acqua, non si formano tali poliuree, e vengono per questo utilizzati glicoli a basso P.M. come segmenti *hard*. L'espansione è data da HFC e idrocarburi.

Le schiume poliuretaniche flessibili a base di polieteri sono largamente impiegate come imbottiture, quelle a base di poliesteri in lastre possono essere tagliate in fogli sottili (1.5 mm) e usate come isolanti termici per capi di abbigliamento. Le schiume flessibili presentano una buona capacità di isolamento acustico. Le schiume semi-rigide vengono usate insieme a PVC e ABS per cruscotti e paraurti di auto, grazie alle loro capacità di assorbimento di energia in caso di urto.

Se l'espansione di tali schiume crea un manufatto con una superficie compatta e struttura cellulare che si ingrossa verso l'interno si parla di *schiume semirigide a pelle integrale o autopellenti*. Come agenti espandenti vengono usati idrofluorocarburi che da liquidi passano allo stato gassoso per l'esotermicità della reazione; essi provocano un addensamento della struttura cellulare nelle celle più vicine allo stampo. Le maggiori applicazioni dei poliuretani a pelle integrale sono per volanti, appoggiatesta, braccioli, selle da bicicletta.

B- Schiume poliuretantiche rigide

La schiuma rigida poliuretanicca è un materiale bifase con struttura cellulare a celle chiuse costituito da una matrice polimerica termoindurente altamente reticolata e da una fase gassosa che rappresenta in genere più del 95% del volume totale del prodotto. Tipico del settore delle schiume rigide per il conseguimento delle proprietà fisico meccaniche desiderate è l'utilizzo di polioli a funzionalità medio alta (in genere >3 , con starter tipo saccarosio, sorbitolo, etc.) e catena corta (pesi molecolari nel range 200-1.000 Da) e di isocianati oligomericici (PMDI).

Le principali applicazioni delle schiume rigide sono legate alle loro eccellenti proprietà di isolamento termico dovute sia alla loro struttura cellulare che al conglobamento nelle celle dell'agente espandente utilizzato. Vengono usati nei pannelli per l'edilizia, nell'isolamento termico di serbatoi, tubazioni, frigoriferi industriali. Schiume rigide ad alta densità vengono anche impiegate per imitare il legno in mobili, cornici, etc.

Preparazione di POLIURETANI



Preparazione di due poliuretani, uno rigido e l'altro flessibile, e di due poliuretani espansi.

Poliuretano flessibile: rapporto A/B da mescolare 100/17, dosi 40 g + 6.8 g

Componente A: poliolo PL313 incolore composto da:

olio di ricino, plastificante clorurato autoestinguente, $\text{Al}(\text{OH})_3$ come carica, DABCO come catalizzatore.

Componente B: Isocianato G4 composto da:

miscela di MDI puro ed oligomerico a funzionalità media 2.6, colorante organico blu.

NB: Versare sempre B in A!!!

Poliuretano rigido: rapporto A/B da mescolare 5/1, dosi 50 g + 10 g

Componente A: poliolo PC37 composto da:

poliolo con trimetilolpropano come starter, olio di ricino (poco), CaCO_3 come carica (65%), colorante organico rosso, DABCO.

Componente B: isocianato G4.

Il prodotto ottenuto in questo caso ha un grado di reticolazione medio-alto con T_g a circa 55°C .

Poliuretano espanso rigido: rapporto A/B da mescolare 1/1, dosi 50 g + 50 g

Componente A: poliolo PU630 composto da:

poliolo a $PM \approx 500$ con etilendiammina come starter, acqua (circa 0.6-0.8 g per dose), tensioattivi per stabilizzare la schiuma.

Componente B: isocianato G4.

NB: In questo caso i due componenti vanno pesati in recipienti diversi e poi mescolati in un terzo.

Poliuretano espanso flessibile: rapporto A/B da mescolare 2/1, dosi 50 g + 25 g

Componente A: poliolo PU585 composto da:

triolo a $PM \approx 3000$ con glicerina come starter, acqua (circa 0.6-0.8 g per dose), tensioattivi per stabilizzare la schiuma, DABCO.

Componente B: isocianato G185 composto da MDI a funzionalità media 2.1.

NB: In questo caso i due componenti vanno pesati in recipienti diversi e poi mescolati in un terzo.