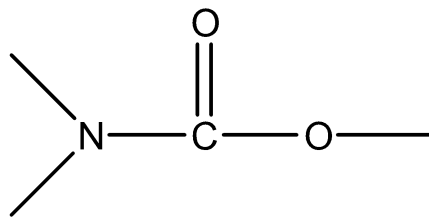


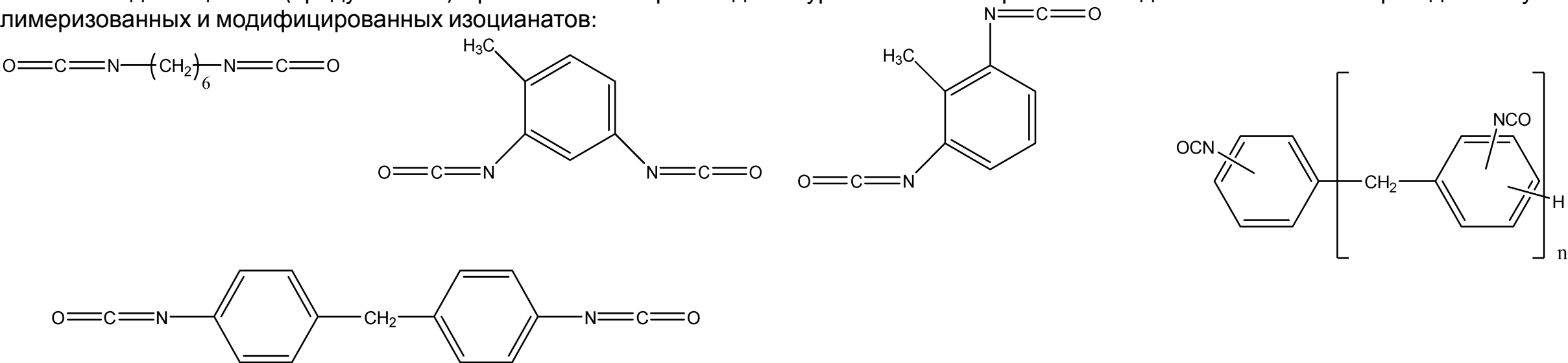
Технология получения полиуретанов

В настоящее время к полиуретанам (ПУ) относят обширный класс полимеров, зачастую сильно отличающихся химической природой, строением цепи и свойствами, но неизменно содержащих уретановые группы —NHCOO— . Иногда с целью уточнения названия из-за наличия наряду с уретановой других функциональных групп употребляют такие термины, как ПУ сложноэфирного типа, ПУ на основе простых олигоэфиров, полимочевиноуретаны. Хотя эти названия технически более точны, пользоваться ими неудобно, поэтому применяют термин “полиуретан”, который объединяет все полимеры, содержащие уретановую группу.

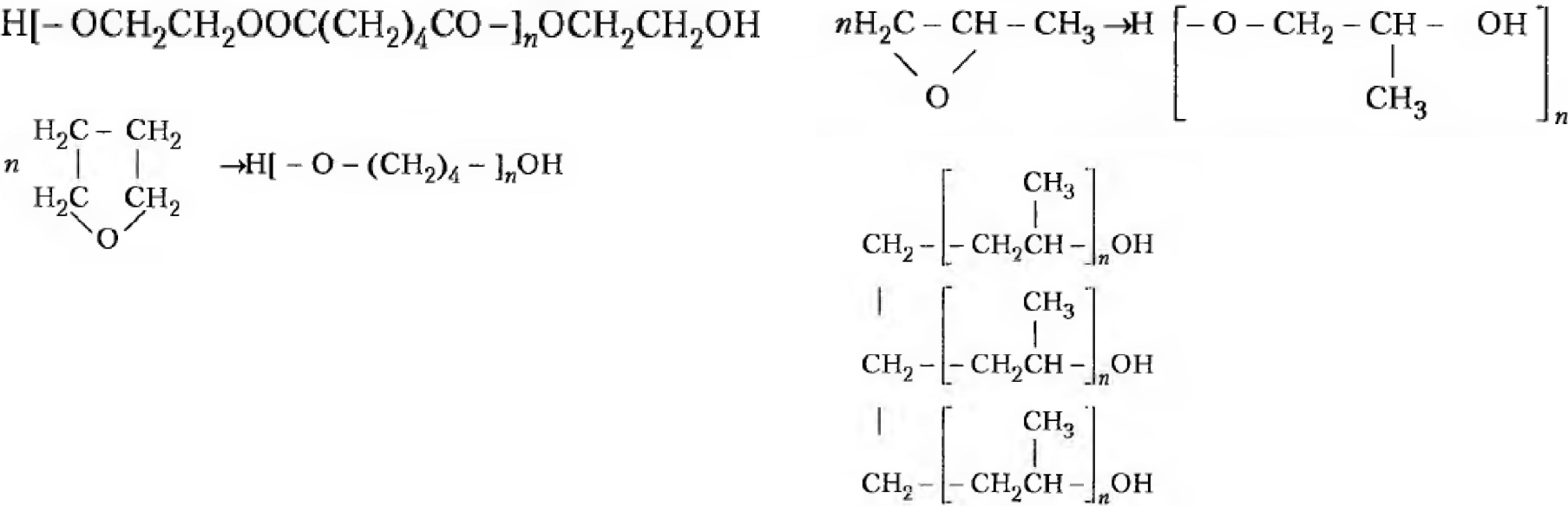


Исходные
продукты

Полиизоцианаты. Для производства ПУ применяют ди-, три- и полиизоцианаты. Наиболее распространенными являются гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) толуилендиизоцианат (ТДИ) в виде смесей двух изомеров 2,4- и 2,6-ТДИ в соотношении 65/35 или 80/20. Гексаметилендиизоцианат (продукт 102-Г) применяется в производстве уретановых материалов и изделий в качестве сырья для получения полимеризованных и модифицированных изоцианатов:



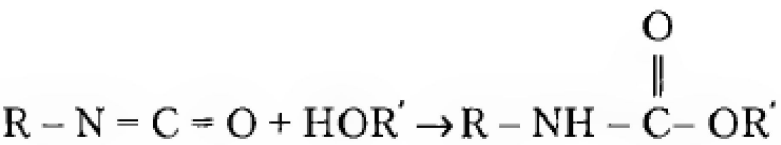
Полиолы. В качестве гидроксилсодержащих соединений применяют низкомолекулярные диолы (1,4-бутандиол) и более высокомолекулярные жидкие сложные и простые полиэфиры с молекулярной массой 400-6000. Сложные полиэфиры (ПЭФ) получают из адипиновой или себадиновой кислоты и гликолей (этиленгликоля, диэтилеигликоля, пропиленгликоля). В рецептуры некоторых ПЭФ входят глицерин и триметилпропан.



ОСНОВЫ СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНОВ

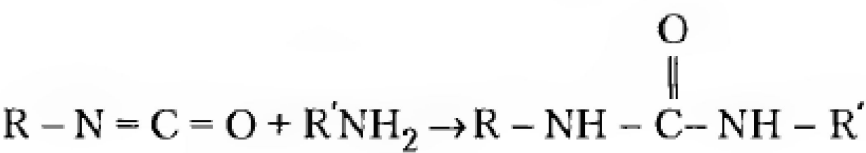
ПУ можно получать реакциями полиприсоединения и поликонденсации, из которых практическое применение получила реакция полиприсоединения, основанная на взаимодействии диизоцианатов с соединениями, содержащими не менее двух гидроксильных групп в молекуле. Это могут быть, например, карбоцепные гликоли или простые, а также сложные олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами. Синтез линейных ПУ протекает по общей схеме

Изоцианаты отличаются высокой реакционной способностью. Они легко реагируют с веществами, содержащими подвижный атом водорода (спиртами, аминами, кислотами, фенолами, водой и другими соединениями). Реакция со спиртами протекает по схеме:

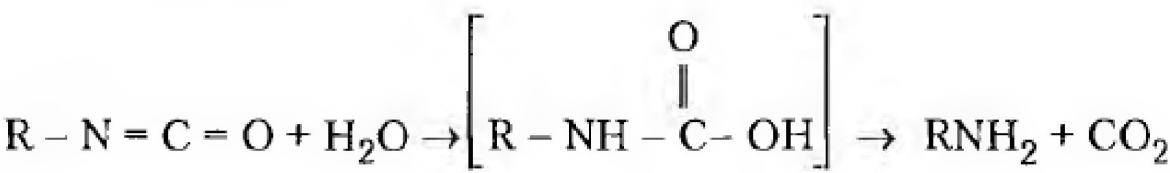


Образующееся соединение является эфиром карбаминовой кислоты RNHCOOH и носит название уретана, а NHCOO — уретановой группы.

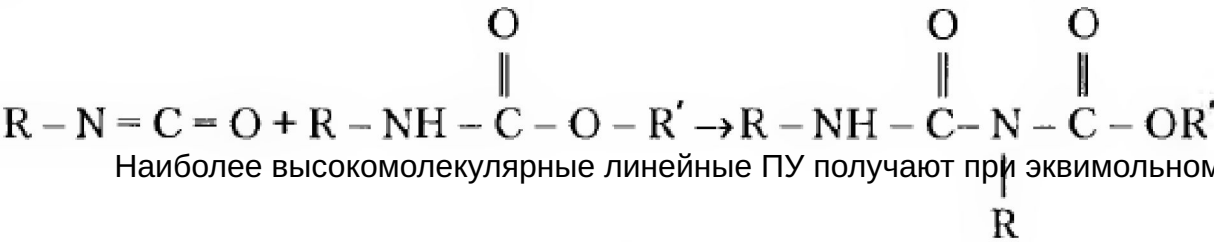
С аминами изоцианаты образуют замещенные мочевины — $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$:



С водой реакция протекает более сложно:

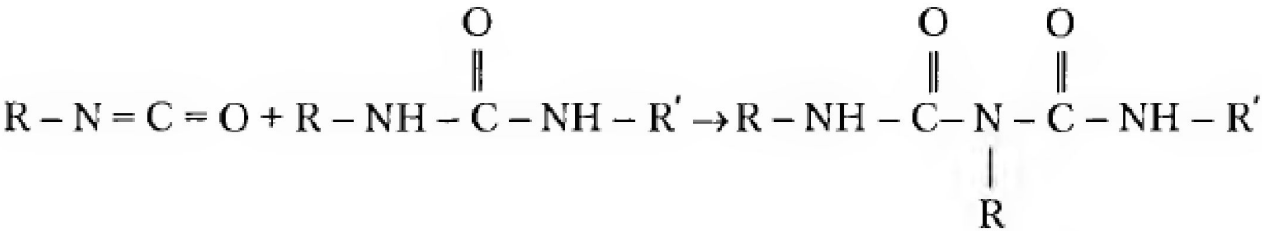


Карбаминовая кислота нестабильна, она распадается на амин и диоксид углерода. Амин тут же реагирует с изоцианатом по приведенной выше схеме. Уретаны и замещенные мочевины также реагируют с изоцианатом, первые образуют соединения с аллофанатной структурой:

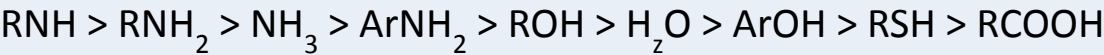


Наиболее высокомолекулярные линейные ПУ получают при эквимольном соотношении компонентов. Избыток одного

а вторые — соединения с биуретовой структурой:



Скорость реакции изоцианатов с активным Н-атомом органических соединений снижается в следующем порядке:



Ускорение всех реакций и протекание их на холоду достигаются введением катализаторов: третичных аминов (триэтиламина, этилморфолина и др.), нафтенатов металлов (Co, Fe, Zn и др.), оловоорганических соединений (дибутилдилауратолова и др.).

Реакция полигидроксилсодержащих соединений (гликолей, многоатомных спиртов, полиолов) с ди- и триизоцианатами протекает без образования каких-либо промежуточных продуктов и относится к реакции миграционной сополимеризации. При использовании дифункциональных соединений образуются линейные полиуретаны (ПУ).

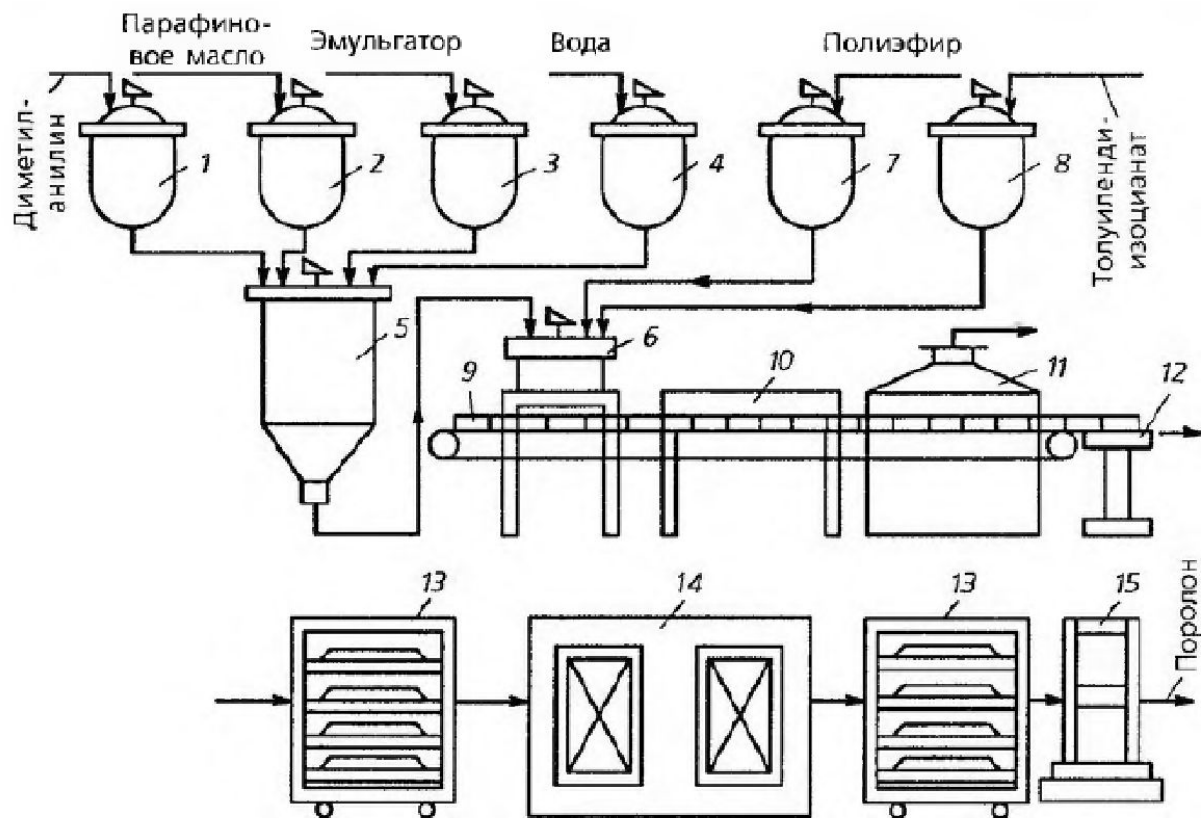


Схема производства эластичного пористого полиуретана: 1,2,3, 4,7,8 — мерники; 5 — смеситель; 6 — смесительная головка; 9 — форма бумажная; 10 — туннель для вспенивания; 11 — сушильная камера; 12 — машина для нарезки блоков; 13 — этажерки; 14 — камера; 15 — резательный станок

Активаторную смесь готовят в смесителе 5, в который загружают из сборника 1 катализатор — диметиланилин, из сборника 2 парафиновое масло, регулирующее размер пор, из сборника 3 натриевые соли сульфокислот и из сборника 4 воду. После тщательного перемешивания активаторную смесь непрерывно подают в смесительную головку 6 установки (туда же вводят ПЭФ и ТДИ из сборников 7 и 8), где в течение 1-2 мин создается однородная композиция, сливаемая затем на непрерывно движущуюся бумажную форму 9, которая установлена на транспортере. В форме композиция вспенивается выделяющимся углекислым газом. Форма после прохождения тоннеля для вспенивания 10 поступает в сушильную камеру 11, а затем в машину 12 для нарезки блоков заданных размеров. Блоки укладываются на этажерки 13 и передаются в камеру 14 для отверждения при обдувке воздухом в течение 1-3 сут. Готовые блоки режутся на листы определенной толщины на резательном станке 15 и упаковываются.