

Polikarbonát alapú poliuretánok

A poliuretánok többnyire diizocianátok és diolok reakciójával állíthatók elő. A diolok lehetnek kis móltömegűek vagy oligomer, esetleg polimer jellegűek. A kis móltömegű diolok ún. lánchosszabbítók, a nagy móltömegűek az ún. szegmentált poliuretánok lágy szegmenség alkotják. Az oligomer diolok többsége poliéter vagy poliészter jellegű, de ebben a közleményben olyan diolokkal és belőlük felépülő poliuretánokkal foglalkozunk, amelyek lágy szegmense polikarbonát jellegű, irodalmi és ipari példák alapján.

Tárgyszavak: poliuretán, polioliol, polikarbonát, prepolimer, környezetbarát

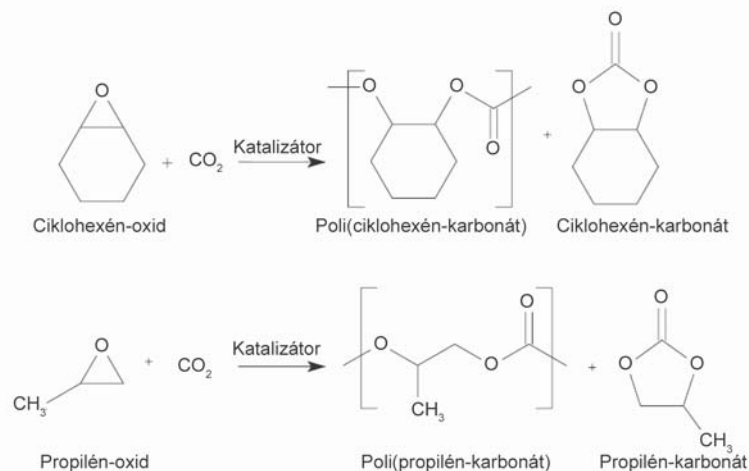
Bevezetés

A poliuretánok az egyik legsokoldalúbb anyagcsalád, amelyek között vannak hőre lágyuló és hőre keményedő termékek, lágyak és merevek, tömörek és habosak. Mindez annak köszönhető, hogy az alap-
elemek: a diizocianátok és a diolok rendkívüli változatosságban állíthatók elő. A diizocianátok között vannak aromások és alifások, monomer és oligomer jellegűek, dimerizált és trimerizált változatok, az izocianátok funkcionalitása megfelelő tisztítás esetén lehet 2 (ez szükséges pl. a hőre lágyuló poliuretánok előállításához), de tipikusan nagyobb, mint kettő, és ez kisebb-nagyobb mértékű elágazást, majd térhálósodást eredményez. A polioliolok világa még változatosabb, ezek funkcionalitása kettőtől sokkal nagyobbig terjedhet – az utóbbiak itt is térhálósodást eredményeznek. Móltömegük alapján lehetnek kismolekulások (ezek a lánchosszabbítók) vagy oligomer-polimer jellegűek, ezek adják a szegmentált poliuretánok lágy szegmensét. A makrodiolok legnagyobb része poliéter-diol vagy poliészter-diol. A poliéter-diolok olcsók, de viszonylag oxidáció-érzékenyek, és kis polaritásuk miatt tapadásuk nem túl erős más szubsztrátumokhoz és szilárdságuk is korlátozott. Ezt javítja az észtercsoportok bevitel, amelyek azonban hidrolízis-érzékenyek. A poliészter diolok többnyire alifás diolokból és alifás dikarbonsavakból készül, bár vannak laktonok gyűrűfelnylásos polimerizációjával létrehozott lágy szegmensek is. A poliészter-diolok alcsoportját képezik a polikarbonátok, amelyek kevésbé érzékenyek a hidrolízisre, de előállításuk viszonylag drága. A Varsói Egyetem Polimerkémiai és Technológiai Tanszékén azonban kifejlesztettek olcsóbb szintetikus eljárásokat is, amelyekkel a közlemény első része foglalkozik.

Oligo-karbonát diolok előállítási módszerei

A poliuretánokban felhasználható oligo-karbonát diolok előnye az alifás poliészter-diolokhoz képest a nagyobb oxidációs és hidrolitikus ellenállás, és az, hogy bomlástermékeik között még közepesen erős savak sem találhatók. Hagyományosan a polikarbonátokat (beleértve a nagy móltömegű, biszfenol-A alapú hőre lágyuló polikarbonátot) foszgén (COCl_2) és diolok reakciójával állítják elő, de a foszgén rendkívül toxikus és a reakcióban sok só képződik, ezért manapság a poliuretán-kémiában inkább a széndioxid kopolimerizációját próbálják meg oxiránokkal (háromtagú, egy oxigént tartalmazó gyűrűkkel, azaz epoxidokkal) és oxetánokkal (négytagú, egy oxigént tartalmazó gyűrűkkel), vagy a széndioxidot közvetlenül diolokkal reagáltatják. Az oxiránok közül leggyakrabban a propilén-oxidot és a ciklohexén-oxidot használják (*1. ábra*), amelyek kobalt, szerves alumínium vagy cink katalizátorok segítségével akár több százszázalékos móltömegű lineáris polikarbonátok is előállíthatók – amelyek móltömege azután 1,4-butándiol vagy 1,6-hexándiol segítségével (részleges alkoholízissal) beállítható 5000 és az alatti értékekre. A CO_2 és epoxidok kopolimerizációja során oligoéter-karbonát diolok is előállíthatók, amelyek

különleges tulajdonságokat mutatnak pl. a habosított poliuretánok előállításánál. Oligokarbonát-diolok előállíthatók öttagú gyűrűs karbonátok és diolok reakciójával is, óntartalmú katalizátorok jelenlétében. Analóg módon felhasználható a hattagú gyűrűt tartalmazó trimetilén-karbonát is diollokkal oligokarbonát-diolok előállítására. Az ilyen oligokarbonát-diollokkal előállított poliuretánok kitűnő szakítószilárdságot, szakadási nyúlást és kopásállóságot mutatnak, jó az oxidációs és hidrolitikus stabilitásuk és jól tapadnak más anyagokhoz. Nagy viszkozitásuk miatt nehezebben használhatók ásványi anyagokkal töltött rendszerek előállítására, vagy más, kisebb viszkozitású poliollokkal kell kombinálni őket. Egyelőre a többi poliollhoz képest vett magas ár is indokolja a kevert alkalmazásokat. A legígéretesebb alkalmazási területeknek az egykomponensű ragasztók és tömítő anyagok, ahol szükség van a jó környezeti ellenállóképessegre és erős adhézióra fémekhez és egyéb anyagokhoz.



1. ábra. Széndioxid reakciója oxirán csoportot tartalmazó vegyületekkel

Az UBE cég új, polikarbonát-diolt tartalmazó poliuretán elasztomerjei

Az UBE cég *ETERNACOLL*[®] polikarbonát-dioljai és a rájuk épülő *ETERNATHANE*[®] prepolimer és *ETERNALAST*[®] hőre lágyuló elasztomer-anyagcsalád ugyancsak a polikarbonát-diolok rendkívül jó vegyi stabilitását aknázzák ki elasztomerekben, bevonatokban, ragasztókban és tömítő anyagokban (2. ábra). A jó terméktulajdonságok mellett a fejlesztésnél fontos szempont volt a széndioxid-emisszió csökkentése és a megújuló nyersanyagok felhasználása. A cég 2050-re azt a rendkívül ambiciózus célt állította maga elé, hogy termelésük karbon-semleges legyen. A polikarbonát poliollok szintéziséhez az UBE az új módszerrel előállított dimetil-karbonátot (amely a további szintézis szempontjából C1 vegyületnek számít) és a korábban is specialitásának számító C6 anyagcsaládot (a benzoltól a kaprolaktámon keresztül a hexándiolig) használják. A polikarbonát-kémia változatossága miatt nemcsak a molekulatömeg, de a kristályosság és a végcsoportok reaktivitása is igény szerint változtatható. Megoldható a polikarbonát-diolok vizes oldatként történő szállítása is, de előállíthatók szilárd hőre lágyuló poliuretánok (TPU) is. A rendkívül jó ellenállóképesseg a környezeti behatásokkal szemben lehetővé teszi olaj- és gázipari tömítések és kötések, ellenálló gépalkatrészek, görgők, csövek, külső és belső autóalkatrészek, kültéri bevonatok előállítását, amelyek a megszokottnál tartósabbak és kevesebb karbantartást igényelnek.

Ami a megújuló nyersanyagok használatát illeti, az UBE nemrég kapta meg az ISCC PLUS tanúsítványt, mert dioljai olyan nyersanyagokból készülnek, amelyeket posztindusztriális (ipari felhasználás utáni) hulladékokból állítanak elő. A reciklált nyersanyagok mellett biológiai eredetű nyersanyagok is



2. ábra. A UBE cég által előállított polikarbonát-diolokra épülő poliuretánok néhány tipikus alkalmazása (autóipar, tömítések, építőipar, vegyipar) (Forrás: UBE).

nagyon fontos szerepet játszanak a cég termékeiben. Az *Eternacoll BIO UD-1400F* poliol pl. 83% biológiai eredetű nyersanyagot tartalmaz. A *Daxsol* glicerin-karbonát 76% biológiai eredetű anyagot tartalmazó, hidroxil csoportot tartalmazó intermedier, amely oldószerként is használható bevonatokban, hígítóként, vagy lágyítóként. Az *UBEDISP* hiper-diszpergáló szerek, amelyek 75–95% biológiai eredetű anyagot tartalmaznak, oldószeres és oldószermentes tintákban és bevonatokban használhatók festékek, töltőanyagok stb. stabilizálására.

Az **UBE** környezetbarát filozófiája tehát kétirányú: a tartósabb alapanyagok kidolgozásával csökkenti a nyersanyagfelhasználást, a biológiai eredetű nyersanyagok felhasználásával pedig csökkenti a fosszilis nyersanyagok kitermelését.

Összeállította: dr. Bánhegyi György

Iuliano, A., Wołosz, D., Mazurek-Budzyńska, M., Parzuchowski, P. G., Rokicki, G., Florjańczyk, Z., Kowalczyk, S., Plichta, A., Dębowski, M., Pilch-Pitera, B.: Polycarbonate-based polyurethane – attractive materials for adhesives, binders and sealants production = *Polimery*, 65. k., 2020, 497–508.

<https://omnexus.specialchem.com/tech-library/article/durable-polycarbonate-based-polyurethane-elastomers?>

Letöltve: 2023.08.17.

<https://www.ube.com/contents/pcd/index.html> Letöltve 2023.08.17.