

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Kemiantekniikka ja ympäristötekniikka

Tutkintotyö

Tytti Oksanen

LABORATORIONÄYTTTEIDEN VALMISTUS KERTAMUOVISTA

Työn ohjaaja
Työn teettäjä
Tampere 2007

DI Esa Väliäho
TAMFELT Oyj, valvojana Satu Hagfors

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Kemiantekniikka

Oksanen, Tytti

Tutkintotyö

Työn ohjaaja

Työn teettäjä

Toukokuu 2007

Hakusanat

Laboratorionäytteiden valmistus kertamuovista

67 sivua + 15 liitesivua

DI Esa Väliäho

TAMFELT Oyj Abp, valvojana tuotekehityspäällikkö Satu Hagfors

polyuretaani, SpeedMixer

TIIVISTELMÄ

Polyuretaanit ovat monipuolisuutensa ansiosta tärkeitä nykyajan kumi- ja muoviteollisuudessa. Polyuretaanien ominaisuuksia pyritäänkin selvittämään monin tavoin. Tamfelt Oyj Abp on hankkinut tutkimuksia varten SpeedMixer DAC 150 FVZ-K -sekoituslaitteen, jolla saa tehtyä näytekiekkoja nopeasti reagoivista polyuretaanikomponenteista, joita ei ehdi sekoittaa käsin.

Työn tarkoituksena oli SpeedMixerin käyttöönotto ja suomenkielisen lyhyen ohjeen laatiminen laitteelle. Lisäksi sekoituslaitteella tehtiin erilaisilla sekoitusolosuhteilla ja eri polyuretaaniseoksilla testisarja, josta tutkittiin kovuus, kulutuskestävyys ja jäännöspuristuma. Tavoitteena oli myös hyödyntää laitetta laaduntarkkailussa.

Erilaisten polyuretaaniseosten tutkiminen ja kokeilu tuotantomittakaavassa on kallista suuren materiaalitarpeen, ihmistyövoiman ja energianhukan vuoksi. Sen vuoksi tutkimukset kannattaa tehdä mieluummin laboratoriomitoitetulla, taloudellisella SpeedMixerillä.

SpeedMixer-sekoituslaitteen käyttöohjeet on tarkoitettu helpottamaan laitteen käyttäjiä. Tehty testisarja ja sen tulokset kertovat aiheesta kiinnostuneelle SpeedMixerin toimivuudesta polyuretaaninäytteiden valmistuksessa sekä polyuretaanien ominaisuuksista. Laadunvalvonnan osalta on työssä vielä parantamisen varaa.

SpeedMixerin käyttöohjeet ovat olleet jo käytössä, ja niiden on todettu olevan riittävän selkeät ja hyvät. Työn tuloksena saatuja erilaisia polyuretaanireseptejä on myös jo kokeiltu suuremmassa mittakaavassa.

Työssä saatuja kokemuksia on hyödynnetty esille tulleiden ongelmien ratkaisussa.

TAMPERE POLYTECHNIC

Chemical Engineering

Oksanen, Tytti

Engineering Thesis

Thesis Supervisor

May 2007

Keywords

Manufacturing Laboratory Samples of Thermoplastic

67 pages + 15 appendices

Esa Väliäho

TAMFELT Oyj Abp, R&D Manager Satu Hagfors

polyurethane, SpeedMixer

ABSTRACT

Polyurethanes are versatile materials and therefore have an important status in modern plastic industry. The characteristics of polyurethanes are studied in many different ways. To advance the research, Tamfelt Oyj Abp has purchased a SpeedMixer DAC 150 FVZ-K with which it is possible to make sample discs from fast reactives polyurethane components which aren't caught mix with hands.

The purpose of this thesis was the introduction of SpeedMixer and producing a short manual for it in Finnish. In addition, there was an intention to make a series of tests with different mixing circumstances and different polyurethane mixtures in order to study the hardness, abrasion resistance and compression set of the samples. Orientation of this thesis was also to exploit mixer in quality control.

Examining different polyurethane mixtures and experimenting them at manufacture are expensive as they require materials, manpower and energy. Therefore researches are profitable to do with laboratory-sized, economical SpeedMixer.

The meaning of the SpeedMixer manual is to assist the users of the device. The test series and its results inform interested people about the functionality of the use of SpeedMixer to research polyurethane mixtures and characteristics of polyurethanes. Quality control is still to improve.

Instructions of SpeedMixer have already been in use and they are good and terse enough. Polyurethane recipes, which were gained from results, have also tested writ large.

Experiences which got from work have exploited to problems solutions.

ALKUSANA

Tämä tutkintotyö on tehty Tamfelt Oyj Abp Tampereen tehtaalle. Haluankin kiittää kaikkia Tamfeltin henkilöstöön kuuluvia, jotka ovat olleet avuksi, ja usein myös kaivatuksi piristykseksi, työni suorittamisessa. Erityiskiitos kuuluu Tamfelt Oyj Abp:n tuotekehityspäällikkö Satu Hagforsille, joka on jaksanut kärsivällisesti neuvoa ja ohjata työhöni liittyvissä ongelmissa.

Lisäksi haluan kiittää tutkintotyöni ohjaajaa Esa Väliähoa sekä työn ohjauksesta et-
tä tutkintotyöaiheeni hankkimisesta Tamfeltilta. Olin toivonut tutkintotyötäni Tam-
pereelta, sillä kesätyöt yli sadan kilometrin päässä saivat epätoivoisesti toivomaan
lyhyempiä työmatkoja.

Tahdon kiittää myös jokaista lähimmäistäni ja ystävääni kannustuksista ja roh-
kaisuista tutkintotyöni aikana. Ne auttoivat aina eteenpäin ongelmallistenkin kohti-
en yli.

Erityiskiitos kuuluu myös rakkaalle aviomiehelleni, Juhanielle, ymmärtäväsyydestä,
kärsivällisyydestä ja mittaamattomasta tuesta erityisesti tutkintotyöni ja samalla
myös vaikean astmani aikana.

Tampereella 28. huhtikuuta 2007

Tytti Oksanen

SISÄLLYSLUETTELO

LYHENTEIDEN JA MERKKIEN SELITYKSET	7
1 JOHDANTO	8
2 YLEISTÄ POLYURETAANISTA	9
2.1 HISTORIAA.....	9
2.2 POLYURETAANIEN OMINAISUUKSIA.....	10
2.3 POLYURETAANIN JAOTTELU JA KÄYTTÖKOhteITA	12
3 POLYURETAANIEN LÄHTÖAINEET.....	14
3.1 ISOSYANAATTI.....	14
3.1.1 Isosyanaattien rakenne ja valmistaminen	14
3.1.2 Yleisimmät di-isosyanaatit	15
3.1.3 Isosyanaatin reaktiivisuus.....	17
3.1.4 Isosyanaattireaktiot.....	18
3.2 POLYOLI	23
3.2.1 Yleistä	23
3.2.2 Polyesteripolyolit.....	23
3.2.3 Polyetteripolyolit.....	24
3.2.4 Polykarbonaattipolyolit	25
3.3 KETJUNJATKAJAT JA SILLOITTAJAT	26
3.4 MUITA LISÄAINEITA	28
3.4.1 Täyteaineet.....	28
3.4.2 Pehmittimet	28
3.4.3 Kitkaa vähentävät aineet.....	28
3.4.4 Paloa hidastavat aineet.....	28
4 POLYURETAANIEN RAKENNE	29
4.1 PRIMAARINEN, SEKUNDAARINEN JA TERTIÄÄRINEN RAKENNE	29
4.2 PEHMEÄT JA KOVAT LOHKOT.....	31
5 LÄHTÖAINEIDEN VAIKUTUS POLYURETAANIN OMINAISUUKSIIN.....	31
5.1 ISOSYANAATIN JA HYDROKSYYLIN SUHDE.....	33
5.2 KEMIAALLISET OMINAISUUDET	35
5.3 MOOLIMASSA	36
5.4 MEKAANISET OMINAISUUDET	37
5.5 LIUKOISUUS.....	37
6 POLYURETAANIEN POLYMEROINTITAVAT	38

6.1 YLEISTÄ	38
6.2 ESIPOLYMEROINTITEKNOLOGIA.....	38
6.3 YKSIVAIHETEKNOLOGIA.....	38
6.4 KVASIESIPOLYMEROINTITEKNOLOGIA.....	39
7 POLYURETAANIEN ERILAISIA TUTKIMUSMENETELMIÄ	40
7.1 KOVUUS	40
7.1.1 Yleistä kovuudesta.....	40
7.1.2 Kovuuden mittaaminen.....	40
7.2 KULUTUSKESTÄVYYS	41
7.2.1 Yleistä kulutuskestävyydestä	41
7.2.2 Kulutuskestävyyden määrittäminen	42
7.3 JÄÄNNÖSPURISTUMA	42
7.3.1 Yleistä jäännöspuristumasta	42
7.3.2 Jäännöspuristuman määrittäminen.....	42
8 SPEEDMIXERIN HYÖDYNTÄMINEN POLYURETAANIEN TUTKIMUKSESSA	43
8.1 YLEISTÄ	43
8.2 TOIMINTAPERIAATE JA SEKOITTAMINEN	44
8.3 SEKOITUSPARAMETRIT	44
8.4 KÄYTTÖKOhteita.....	45
8.5 POLYURETAANIKOMPONENTTIEN PUNNITSEMINEN.....	45
9 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI.....	46
10 YHTEENVETO.....	46
LÄHTEET.....	48
LIITTEET.....	50

LYHENTEIDEN JA MERKKIEN SELITYKSET

BD	butaanidioli
BDO	1,4-butaanidioli
CH	hiilivety
CHDI	1,4-sykloheksaanidi-isosyanaatti
CHDM	1,4-sykloheksaanimetanoli
C=N	isosyanaatti-lohkon hiilen ja typen kaksoissidos
HD	heksaanidioli
HDI	heksametyleenidi-isosyanaatti
HQEE	hydrokinonidi(B hydroksietyylieetteri)
HSC	kovien lohkojen konsentraatio
H ₅ XDI,DDI	bis(isosyanaattimetyyli)sykloheksaani
H ₁₂ MDI	4,4-disykloheksyylimetaanidi-isosyanaatti
H _R	Rockwell-kovuusarvo
IPDI	isoforonidi-isosyanaatti
MBOCA	4,4'-metyleenibis(2-kloorianiliini),metyleenibis(orto-kloorianiliini)
MDI	metyleenidifenyylidi-isosyanaatti
MPD	2-metyyli-1,3-propaanidioli
NCO	isosyanaatti-ryhmä
NDI	naftaleeni-1,5-di-isosyanaatti
OH	hydroksyyli-ryhmä
PPDI	p-fenyleenidi-isosyanaatti
PMDI	polymeerinen metyleenidifenyylidi-isosyanaatti
PTFE	polytetrafluorieteeni
PTMEG	polytetrametyleenieetteriglykoli, polyoksitetrametyleeniglykoli
PUR	polyuretaani
PU	polyuretaani
SSC	pehmeiden lohkojen konsentraatio
TDI	tolueenidi-isosyanaatti
TMP	trimetyyliolpropaani
TMXDI	tetrametyyliksylyleenidi-isosyanaatti

1 JOHDANTO

Tamfeltilla polyuretaaniseoksen käyttö on hyvin merkittävää. Tutkimukset pelkäävät tuotannossa tehtävistä tuotteista eivät riitä, sillä uusia seoksia on kokeiltava ja testattava, jotta kilpailukyky pysyy edelleenkin huippuluokassa. SpeedMixerillä tutkimukset ovat edullisia ja sen avulla luotettavuutta voidaan varmentaa useampia toistoja tekemällä.

Työn tavoitteena oli tutustua uuteen SpeedMixer-sekoituslaitteeseen ja laatia sille suomenkielinen käyttöohje. Sekoituslaitteella tehtiin näytesarja, jonka avulla selvitetiin toistettavuutta, amiiniseosten säilyvyyttä ja kovuuden säätöä. Näytteistä mitataan kovuus, kulutuskestävyys ja jäännöspuristuma. Lisäksi tavoitteena oli tehdä pienimuotoista laaduntarkkailua SpeedMixerin avulla.

Tutkintotyön alussa käsitellään polyuretaaniin ja työhön liittyvää perustietoa ja työn lopussa on käytännön testien tuloksia ja niiden tarkastelua. Luvussa 2 kerrotaan yleistä polyuretaanista. Luvussa 3 kerrotaan polyuretaanin lähtöaineista, joita ovat isosyanaatti, polyoli, ketjunjatkaja/silloittaja sekä muut lisäaineet. Edellä kerrottujen lähtöaineiden muodostamasta polyuretaanin rakenteesta kerrotaan luvussa 4. Luvussa 5 esitellään eri lähtöaineiden vaikutuksia polyuretaanien käyttöominaisuuksiin. Polyuretaanien erilaisista polymerointitavoista kerrotaan luvussa 6.

Työhön liittyvistä mittauksista, kovuudesta, kulutuskestävyydestä ja jäännöspuristumasta, yleistä teoriaa kerrotaan luvussa 7. Seuraavassa luvussa esitellään SpeedMixer-sekoituslaite ja kerrotaan sen sekoitusparametreista ja käyttökohteista.

Luvussa 9 on käytännön kokeiden tuloksia sekä tulosten tarkastelua. Työ on luottamuksellinen, ja sen vuoksi näytteiden polyuretaaniseokset on numeroitu. Liitteestä 4 löytyvät näytteiden yksittäiset tiedot. Yhteenveto on luvussa 11, jossa esitellään työn hyödyllisyyttä ja mahdollisia parannusehdotuksia.

2 YLEISTÄ POLYURETAANISTA

2.1 Historiaa

Saksa on ollut maailman johtavana kuitutietouden maana aina vuoteen 1935 saakka. USAssa Carothersit keksivät kuitenkin hyvin pian polyamidi 6.6:n eli nailonin. E.I. DuPont pääsi mukaan keksintöihin ja aloitti nailonkuitujen markkinat. Nailon kiinnosti myös Bayeria ja hän alkoi tutkia yksinkertaisia polymeerejä. /10, s. 1-1/

Vuonna 1937 Otto Bayer keksi valmistaa polyuretaaneja additiopolymeroinnilla. Prosessissa kaksi- tai monifunktionaaliset hydroksyyli- tai aminoryhmät reagoivat di- tai polyisosyanaattien kanssa. Bayerin keksintöä pidetään polymeerikemian läpimurtona. /6, s. 11; 10, s. 1-1/

Rinke ja kumppanit keksivät vuonna 1938 alifaattisen 1,8-oktaanidi-isosyanaatin ja 1,4-butaanidiolin välisen reaktion. Reaktiotuotteesta he tekivät kuituja. Rinke ja kumppanit saivatkin ensimmäisen polyuretaanien U.S. patentin vuonna 1939. Heidän keksinnöllään on vaikutusta jopa nykyajan polyuretaanitietämykseen. /10, s. 1-1/

Ensimmäinen markkinoille tullut polyuretaani oli I.G. Farbenindustrien kehittäämä ja sen kaupanimenä oli Igamid U. Pehmeämpi polyuretaani sekä polyuretaanivaahdot olivat löytäneet myös tiensä markkinoille. /10, s. 1-1/

DuPont ja ICI huomasivat polyuretaanin erinomaiset ominaisuudet, ja se nosti kiihkaasti polyuretaanin tuotannon kasvun moninkertaiseksi vuonna 1940. Polyuretaanissa oli tuolloin ketjunjatkajana vesi ja isosyanaattina naftaleeni-1.5-diisoyanaatti (NDI). /10, s. 1-1/

DuPont saavutti nopeasti polyuretaaniteknologian johtoaseman USAssa, sillä hän piti selvittämänsä di-isosyanaattireaktiot omana tietonaan. DuPont saikin tuotteelleen patentit vuonna 1942. /10, s. 1-2/

Näistä vaatimattomista lähtökohdista kehittyivät polyuretaanit, yksi monipuolisimmista polymeereistä modernissa muoviteknologiassa. Aikojen kuluessa polyuretaanien lyhenteeksi on muodostunut PU tai PUR. /10, s. 1-2; 18/

2.2 Polyuretaanien ominaisuuksia

Polyuretaanien runsaslukuisessa joukossa polyuretaanelastomeerit edustavat vain pientä osaa, mutta niiden erikoisominaisuudet tekevät ne erittäin tärkeiksi ja tunnetuiksi polymeeriteknologiassa. /1, s. 2/

Polyuretaanelastomeeri on makromolekyyli, joka koostuu vuorottelevista pehmeistä ja kovista segmenteistä. Luonnollinen pehmeän ja kovan segmentin vaihtelu antaa elastomeerille sen ominaisuuksien ainutlaatuisen yhdistelmän. /1, s. 2/

Vetolujuus

Polyuretaanit ovat vahvimpia tunnettuja kumeja. Vetolujuusarvo on suunnilleen 50 – 60 MPa, kun normaalilla korkealaatuisella kumilla (kuten luonnonkumilla) vastaava arvo on 30 MPa. Polyuretaanin hyvän vetolujuusarvon arvellaan johtuvan polyuretaanin rakenteesta. /7/

Kovuusalue

Kovuus on yleensä 10 ShoreA – 90 ShoreD. Materiaalit, joilla on suuri kovuusarvo, sisältävät enemmän kovia segmenttejä. /7/

Iskulujuus

Polyuretaaneilla on parempi iskulujuus kuin muilla plastisilla materiaaleilla. Polyuretaaneilla on myös hyvä sitkeystaso. /7/

Kulutuskestävyys

Uretaanien poikkeuksellisen hyvä kulutuskestävyys on korkean vetolujuuden, repimislajuuden ja suhteellisen korkean murtovenymän ansiota. /7/

Puristus

Polyuretaanit kestävät suurempia puristustaakkoja kuin saman kovuusluokan perinteiset kumit. /7/

Kylmänkesto-ominaisuudet

Kylmänkesto-ominaisuudet ovat hyvät, ja siksi polyuretaania käytetään myös arktisissa olosuhteissa. Polyoli-segmenttejä voidaan käyttää jopa -80 °C:ssa. /7/

Lämmönkesto-ominaisuudet

Kuivia polyuretaaneja käytetään pääasiassa korkeintaan 90 °C:ssa. Erikoismuunneltuja materiaaleja voidaan käyttää jopa 120 °C:ssa. /7/

Hapen- ja otsoninkestävyys

Hapen- ja otsoninkestävyys on erittäin hyvä, ja siksi polyuretaani ei helposti kovetu eikä murru. Sitä käytetäänkin useissa sähkölaitteissa. /7/

Säteilynkestävyys

Polyuretaanilla on ylivoimainen säteilynkestävyys, erityisesti gammasäteilyä vastaan. UV-kestävyys vaihtelee materiaalityypin mukaan, mutta yleensä se on hyvä. /7/

Mikrobien kestävyys

Polyuretaani sietää yleensä kohtuullisen hyvin mikrobeja. Polyeetteripolyuretaania voidaan käyttää jopa trooppisissa olosuhteissa, sillä se ei lisää sienien tai homeen kasvua. /7/

Kitkaominaisuudet

Polyuretaanin korkea kitkakerroin, pehmeä materiaali sekä ylivoimainen kulutuskestävyys ovat hyviä ominaisuuksia esimerkiksi kuljetinpyörien valmistamiseen. Kovempien polyuretaanien kitkakerrointa voidaan vähentää erilaisten yhdisteiden avulla. Kitkakertoimen vähentämistä tarvitaan esimerkiksi laakereissa, joissa polyuretaanielastomeerit toimivat paremmin kuin plastiset materiaalit. /7/

Liitettävyys

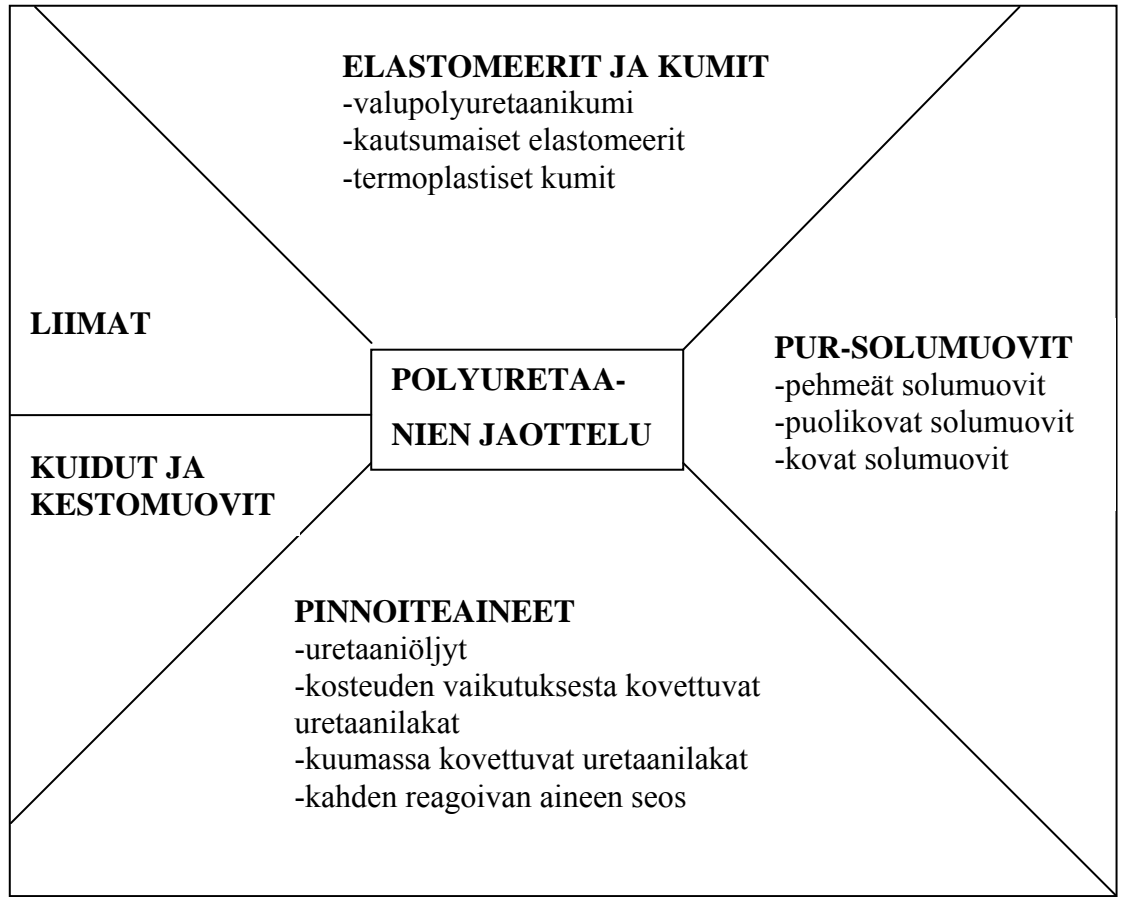
Polaarisella polymeerilajilla on mahdollista saavuttaa erinomaiset tartunnat metallien kanssa. Tartunnat ovat jopa vahvempia kuin uretaanisidokset. /7/

Liutinkestävyys

Polyuretaanit kestävät kohtalaisesti liuottimia ja öljyjä. Liutinkestävyytensä ansiosta polyuretaaneja voidaan käyttää moniin erilaisiin tiivisteihin (lämpötilarajoitusten puitteissa). Vahvat hapot ja alkalimateriaalit sekä muutamat liuottimet voivat kuitenkin myös heikentää polyuretaaneja. Polyuretaaneilla on hyvä mineraaliöljyjen ja rasvojen kestävyys. /7/

2.3 Polyuretaanin jaottelu ja käyttökohteita

Polyuretaaneja voidaan jaotella monella eri tavalla. Kuvassa 1 näkyy polyuretaanien jaottelu pääasiassa käyttökohteiden perusteella. Viisi pääryhmää ovat: elastomeerit ja kumit; PUR-solumuovit; pinnoiteaineet; kuidut ja kestumuovit sekä liimat. /11, s.229 – 239/



Kuva 1 Polyuretaanien jaottelu

PUR-solumuovit voidaan jaotella lähtöaineiden perusteella, kuten kuvassa 1 näkyy. Kovat solumuovit ovat runsaasti silloittuneita ja puolikovat vähemmän silloittuneita. PUR-solumuoveja käytetään muun muassa huonekaluissa, patjoissa (pehmeät), tukevinä pehmitteinä (puolikovat), lämmöneristeenä, laminaatteina tai jopa onttoihin tiloihin ruiskutettavana vaahtona (kovat). /11, s. 235 – 236/

PUR-pinnoiteaineet jaetaan neljään eri tyyppiin kuvan 1 tavalla. Pinnoiteaineista valmistetaan esimerkiksi erilaisia lakkalaatuja. Lakkoja käytetään esimerkiksi lattia- tai venelakkoina. /11, s. 237 – 238/

PUR-kuitujen käyttö on vähäistä, koska kuiduilla on alhainen sulamislämpötila ja huono värjättyvyys. Kalliin hinnan ja kilpailun vuoksi myös polyuretaanikestomuovien valmistus on vähäistä. /11, s. 239/

Erilaisia polyuretaaniliimoja käytetään muun muassa kumien ja lasien, sekä metallien ja muovien liimaamiseen. Liimoja saatetaan käyttää jopa kenkäteollisuudessa.

/11, s. 238 – 239/

Polyuretaanikumit (eli ryhmä elastomeerit ja kumit) on jaettu alempiin ryhmiin valmistustapansa perusteella. Elastomeerista valmistettua kumia käytetään tiivisteissä, pyörien kulutuspinnissa, kenkien pohjissa sekä letkuissa. Termoplastisen kumin (TPU) käyttökohteita ovat esimerkiksi letkut, telojen pinnoitteet, hammastetut hihnat ja slalomkengät. /11, s. 233/

Polyuretaanivaluelastomeerejä, joihin tässä työssä keskitytään, käytetään muun muassa autonrenkaiden, tiivisteiden, kengänpohjien, painotelojen sekä vaimennus- ja jousitusosien valmistamiseen. /11, s. 232; 8, s. 160; 4, s. 339/

3 POLYURETAANIEN LÄHTÖAINEET

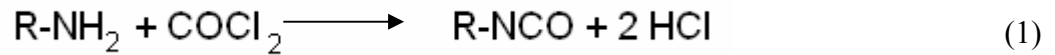
Polyuretaanin valmistuksessa käytetään hyvin monia erilaisia lähtöaineita, mutta suurin osa polyuretaanista koostuu kuitenkin isosyanaatista, polyolista sekä ketjunjatkajasta/silloittajasta. /2, s. 62/

Polyuretaanituotteiden valmistuksessa käytettävät raaka-aineet ovat kaikki tuontitavaraa. Mitään niistä ei valmisteta Suomessa /15/.

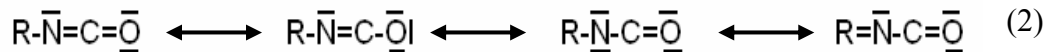
3.1 Isosyanaatti

3.1.1 Isosyanaattien rakenne ja valmistaminen

Isosyanaatteja valmistetaan pääasiassa fosgenaatiolla amiinivälituotteista, kuten reaktioyhtälössä 1 näkyy. /11, s. 226/



Reaktioyhtälö 2 kuvaa isosyanaatin erilaisia variaatioita.



Reaktioyhtälössä (2) R kuvaa alifaattista, alisyklistä, aromaattista tai heterosyklistä osaa. Polyuretaanituotantoa ajatellen tärkeimmät isosyanaatit ovat yhdisteitä, joissa on kaksi, kolme, tai useampia isosyanaattiryhmiä (di-, tri- ja poly-isosyanaatit).

/15/

3.1.2 Yleisimmät di-isosyanaatit

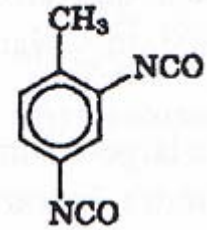
Isosyanaatteja tunnetaan tuhansia, mutta kaupallisessa käytössä erilaisten isosyanaattien määrä on hyvin pieni. Esimerkiksi polymeerinen MDI (PMDI), MDI (metyleenidifenyli-isosyanaatti) ja TDI (tolueenidi-isosyanaatti) kattavat yli 90 % maailmassa tuotettavasta isosyanaatista. Suomessa käytetään eniten mainittujen kolmen alifaattisen isosyanaatin lisäksi myös alifaattista heksametyleenidi-isosyanaattia (HDI). /15/

Tärkeimpiä aromaattisia ja alifaattisia isosyanaatteja on esitelty kuvissa 2 ja 3. /10, s. 4-18, 19/

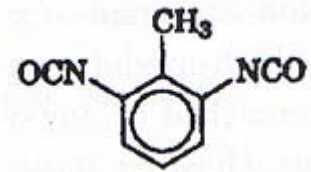
Nimi

Rakenne

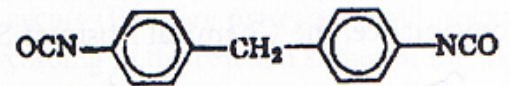
tolueeni-2,4-di-isosyanaatti (TDI)



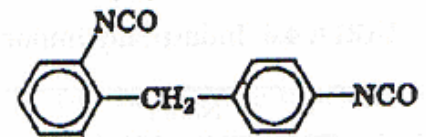
tolueeni,2,6-di-isosyanaatti (TDI)



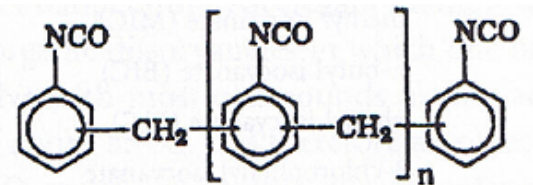
4,4'-metyleenidifenyylidi-
isosyanaatti (MDI)



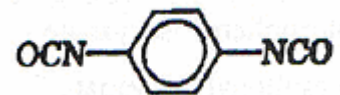
2,4'-metyleenidifenyylidi-
isosyanaatti



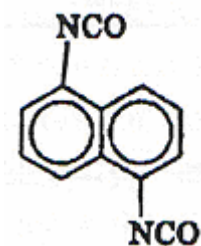
polymeerinen metyleenidifenyylidi-
isosyanaatti (PMDI)



p-fenyleenidi-isosyanaatti
(PPDI)



naftaleeni-1,5-di-isosyanaatti (NDI)



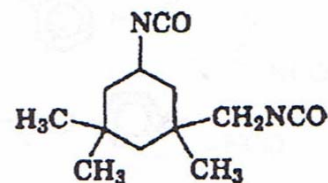
Nimi

Rakenne

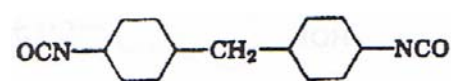
1,6-heksametyleenidi-isosyanaatti
(HDI)



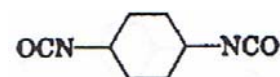
isoforonidi-isosyanaatti
(IPDI)



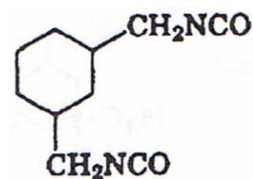
4,4'-disykloheksyyli metaanidi-
isosyanaatti (H₁₂MDI)*



1,4-sykloheksaanidi-isosyanaatti
(CHDI)*



bis(isosyanaattimetyyli)syklo-
heksaani (H₅XDI,DDI)*



* stereoisomeerien sekoitus

Kuva 3 Alifaattisia isosyanaatteja /10, s. 4-19/

3.1.3 Isosyanaatin reaktiivisuus

Isosyanaattiryhmät ovat erittäin herkkiä reagoimaan aktiivisia vetyatomeja sisältävien aineiden kanssa. Lisäksi isosyanaattiryhmät reagoivat myös keskenään. /11, s. 227 – 228/

Isosyanaattien erittäin korkea reaktiivisuus, erityisesti nukleofiilisten reaktioaineiden kanssa, on herättänyt suurta mielenkiintoa isosyanaatin alkuaajoista lähtien. Po-

lyisosyanaattien käyttö polyadditiokemian parissa oli kuitenkin saavutus, joka toi isosyanaateille niiden teknisen merkityksen. /6, s. 12/

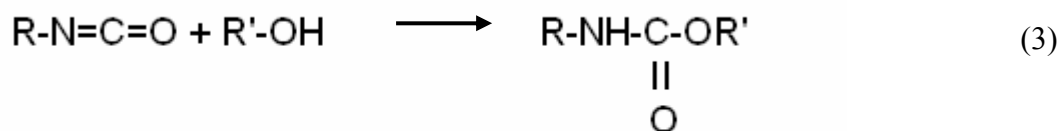
Isosyanaattiryhmän $-N=C=O$ reaktiivisuus määräytyy pääasiassa hiiliatomin positiivisesta luonteesta typen, hiilen ja hapen kumulatiivisessa kaksoissidosketjussa. Hiiliatomin positiivinen varaus on merkityksellinen tutkittaessa resonanssirakennetta, joka myös ilmaisee, kuinka substituentit, jotka ovat NCO-ryhmään kiinnittyneessä radikaalissa, voivat vaikuttaa reaktiivisuuteen. Reaktioyhtälössä 2 (s.15) on erilaisia variaatioita isosyanaatista. /6, s. 12/

Negatiivinen varaus voi delokalisoitua R:ään, jos R kuvaa aromaattista radikaalia. Tämä selittää myös aromaattisten isosyanaattien selvästi korkeamman reaktiivisuuden verrattuna alifaattisiin isosyanaatteihin. Aromaattisen renkaan substituentit osoittavat NCO-ryhmän positiiviseen luonteeseen tiettyjä vaikutuksia. Elektroneja puoleensa vetävät para- tai ortoasemassa olevat substituentit kasvattavat NCO-ryhmän reaktiivisuutta, kun taas elektroneja luovuttavat substituentit laskevat reaktiivisuutta. Tämän ilmiön voimakkuuden mittana on Hammetin vakio. /6, s. 12/

3.1.4 Isosyanaattireaktiot

Isosyanaatin reaktio alkoholin kanssa

Uretaaniamuodostuu primaarisen alkoholin reagoitessa isosyanaatin kanssa. Tapahtuva reaktio näkyy reaktioyhtälössä 3. /6, s. 11/

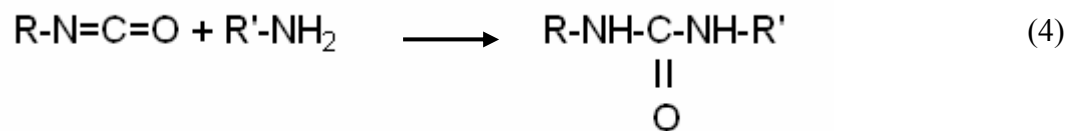


Uretaaniryhmiä on muihin funktionaalisiin ryhmiin (kuten eetteri-, ester- ja myös urearyhmät) verrattuna usein vain pieni osa koko koostumuksesta (esimerkiksi 4 –

6 % joustavissa solumuoveissa). Sen vuoksi uretaaniryhmillä ei ole merkittävää vaikutusta polyuretaanien ominaisuuksiin. Käytännössä polymeerit, jotka eivät sisällä ollenkaan uretaaniryhmiä (tai sisältävät niitä hyvin vähän), luokitellaan myös polyuretaaneiksi. Ehtona on vain, että nämä tuotteet ovat peräisin di- tai monofunktionaalista isosyanaateista. Tällaisia ovat esimerkiksi polyeetteriureat, polyureat, polyisosyanuraatit ja polykarbodi-imidit. /6, s. 11/

Isosyanaatin reaktio amiinin kanssa

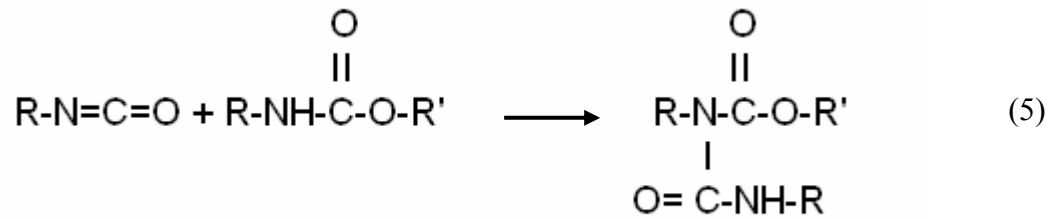
Ureaa muodostuu primaarisen amiinin reagoissa isosyanaatin kanssa, kuten reaktioyhtälöstä 4 voi huomata. /6, s. 13/



Urearyhmä on jäykempi kuin uretaaniryhmä. Se lisää polymeeriin kovuutta ja säilyttää taivutuslujuuden korkeissakin lämpötiloissa. Uretaanisidoksilla on sitä vastoin parempi vedensietokyky korkeissa lämpötiloissa. Isosyanaatin ja amiinin välinen reaktio on paljon kiivaampi kuin isosyanaatin ja hydroksyylin välinen reaktio, joka usein tarvitsee katalysoimista. Sen vuoksi amiinikovetteen käyttö on usein mahdotonta, kun polyuretaanin valmistuksessa tarvitaan pitkää työstettävyyss aikaa. /1, s. 5/

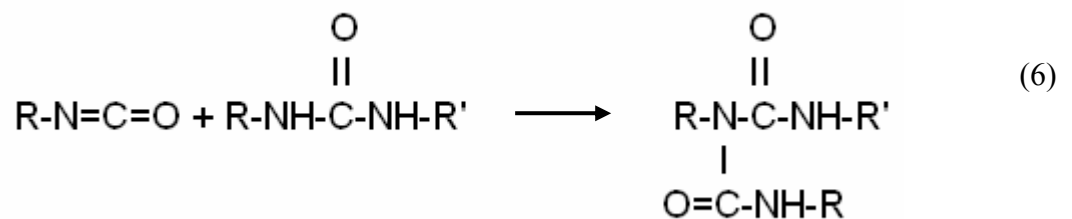
Isosyanaatin reaktio uretaaniryhmän kanssa

Reaktiotuotteissa (reaktioyhtälöt 3 ja 4), uretaaneissa ja ureoissa, on happamia protoneita. Uretaanien ja ureoiden reaktiivisuus on huomattavasti matalampi kuin lähtöaineina olevien alkoholien, fenolien tai amiinien. Tietyissä reaktio-olosuhteissa ne kuitenkin pystyvät reagoimaan isosyanaattiyhdistämisen kanssa. Reaktiotuotteet, jotka näin muodostuvat, ovat allofanaatteja tai biureetteja. Reaktioyhtälössä 5 näkyy allofanaatin muodostuminen, jota muodostuu kun isosyanaattiyhdistämisen reagoi uretaanin kanssa. /6, s. 13; 1, s. 7/



Isosyanaatin reaktio urearyhmän kanssa

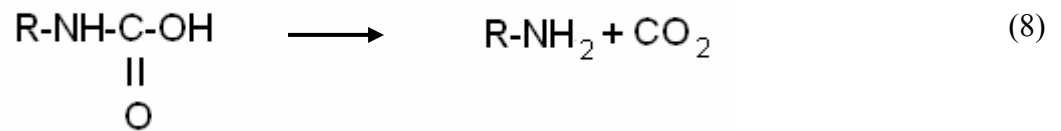
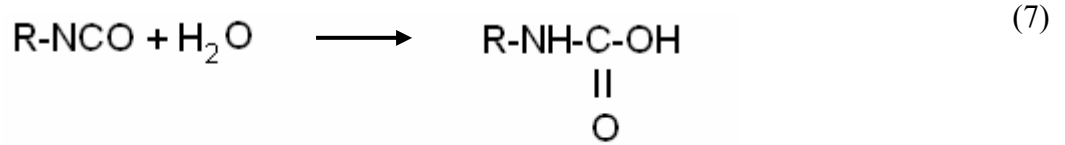
Isosyanaattiyhdyntymän reagoidessa urean kanssa, muodostuu biureettia reaktioyhtälön 6 kaltaisesti. /1, s. 7/



Muut reaktiot

Isosyanaattien ja veden väliset reaktiot

Isosyanaattien ja veden väliset reaktiot ovat kiivaita ja melko monimutkaisia. Kiivaus johtuu isosyanaattien helposta ja nopeasta reagoinnista veden kanssa, erityisesti katalyytin vaikutuksesta. Monimutkaisuus johtuu alussa muodostuvasta epävakaa väliaineesta (karbamiinihappo), ja sen jälkeen kehittyvästä hiilidioksidista. Karbamiinihappo hajoaa myöhemmin amiiniksi. Amiinit reagoivat isosyanaattien kanssa ja ovat autokatalyyttisiä. Sen vuoksi reaktio etenee biureettisidoksen muodostumiseen. Reaktioyhtälöissä 7 ja 8 on kuvattu isosyanaatin ja veden välistä reaktiota. Reaktioyhtälössä 7 muodostuu karbamiinihappoa ja reaktioyhtälössä 8 hiilidioksidia. /6, s. 73; 10, s. 4-9/



Tyypillisessä polymerointisysteemissä kyseisten tapausten tuloksena on hiilidioksidin kehittyminen, ketjuuntuminen, ja sen myötä haaroittuminen. Lopputuloksena isosyanaattia kuluu kolme moolia jokaista vesimoolia kohti. Vedellä on alhainen moolimassa verrattuna muihin molekyyliin polyuretaanin polymerointisysteemisä, mutta siitä huolimatta jopa pienellä vesimäärällä voi olla merkittävä vaikutus reaktioketjuun ja lopulliseen molekyyliarakenteeseen. /10, s. 4-9/

Di-, polyamiinien sekä myös veden kasvava merkitys reagensseina aiheuttaa sen, että yhä useampi kaupallisesti tuotettu polyuretaani sisältää urearyhmiä (sisältäen isosyanuraatit, jotka ovat syklisiä ureoita). Urearyhmät ovat välttämättömiä rakenteellisia osia, jotka vaikuttavat lopputuotteiden ominaisuuksiin. /6, s. 11/

Isosyanaattien ja karboksyylihappojen väliset reaktiot

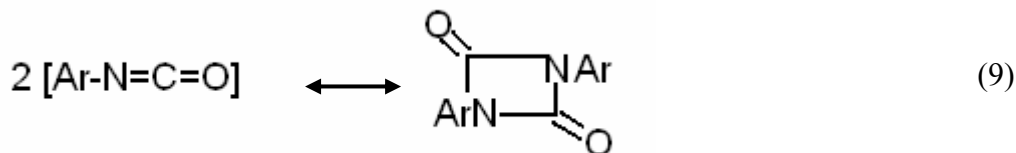
Amiinien tavoin karboksyylihapot reagoivat isosyanaattien kanssa, ja myös katalysoivat isosyanaattireaktioita. Karboksyylihappojen reaktiivisuus on amiineihin, alkoholeihin ja veteen verrattuna suhteellisen matalaa. Reaktioreitti vaihtelee isosyanaatin luonteen ja hapon ominaisuuksien mukaan. /10, s. 4-9/

Isosyanaattien dimeroituminen

Aromaattiset isosyanaatit dimeroituvat muodostaen uretidiniidioneja. Dimerointi saattaa tapahtua spontaanisti tai katalysoimalla. /10, s. 4-9/

Eräs isosyanaattien erikoisominaisuus on niiden taipumus dimeroitua ja trimeroitua. Erityisesti aromaattisille isosyanaateille nämä reaktiot ovat yleisiä, jopa ilman kata-

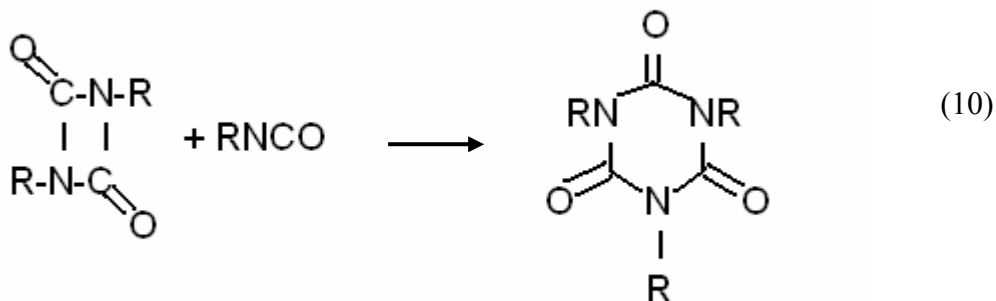
lyyttä. Dimeroitumistuote riippuu sekä lähtöaineen reaktiivisuudessa että rakenteesta. Esimerkiksi aryyli-isosyanaatti dimeroituu fosforipohjaisen katalyytin vaikutuksesta ristikkäisellä additiolla NCO-ryhmän C=N-sidokseen ja tuottaa symmetrisiä dimeeriä, kuten reaktioyhtälössä 9 näkyy. /10, s. 4-9/



Hidas dimeroituminen on yleisesti tunnettu ilmiö etenkin isosyanaattien pitkällisen varastoinnin aikana. 4,4'-metyleenidifenyylidi-isosyanaatin taipumus dimeroitua katalysoimattomana liittyy sen kiderakenteeseen. 4,4'-MDI:n molekyylit suoristuvat kiinteässä olotilassa ja NCO-ryhmät lähentyvät toisiaan. Tämä johtaa hitaaseen dimeerin muodostumiseen huonelämpötilassa. /10, s. 4-9/

Isosyanaattien trimeroituminen

Trimeroitumista esiintyy sekä alifaattisilla että aromaattisilla isosyanaateilla. Dimeroitumisen katalyytit, kuten trialkyylifosfiini, aiheuttavat myös trimeroitumista. Sitä aiheuttavat myös lukuisat hapot, amiinit ja karboksylaattit. Trimeroitumisen tuotteena syntyy trisubstituoitua isosyanuraattia reaktioyhtälön 10 kaltaisesti. /10, s. 4-10/



Päinvastoin kuin dimeerit, trimeerit ovat usein melko stabiileja. Isosyanaattitrimeroitumista on tutkittu paljon, sillä se on ollut taloudellisesti kiinnostavaa. Erityisesti mielenkiinnon kohteena on ollut kyseisen reaktion avulla jäykän isosyanuraattisolumuovon tuottaminen. /10, s. 4-10/

Sekä alkyyli- että aryyli-isosyanaatit trimeroituvat lämmitettäessä tai katalyyttien vaikutuksesta trisubstituoiduksi 1,3,5-heksahydro-s-triatsiinitrioneiksi (isosyanaatit). Ainoastaan pitkälle substituoidut isosyanaatit, kuten tert-butyyl- ja tert-oktyyli-isosyanaatit, eivät trimeroidu näissä olosuhteissa. /10, s. 4-10/

MDI:n trimeroitumistaipumusta hyödynnetään jäykän solumuovin valmistuksessa paremman lämpöstabiiliuden ja syttymättömyyden saavuttamiseksi. Lukuisien katalyyttien tiedetään edistävän reaktiota. Tertiääriset amiinit ja karboksyylihappojen alkalisuolat ovat tehokkaimpia katalyyttejä. /10, s. 4-11/

3.2 Polyoli

3.2.1 Yleistä

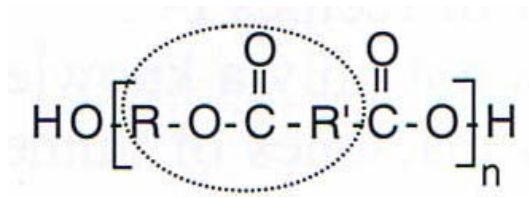
Polyolit vaihtelevat hyvin paljon. Ne voivat olla lineaarisia tai haaroittuneita, lyhyitä tai pitkiä sekä niiden moolimassat vaihtelevat suuresti. /7/

Polyolit jaetaan polyesteripolyoleihin, polyetteripolyoleihin ja polykarbonaattipolyoleihin. /10, s. 5-3/

3.2.2 Polyesteripolyolit

Polyesteripolyoleihin kuuluu polyalkeeniglykoliesterit, kuten polybuteenitereftalaatti ja -adipaatti sekä kaprolaktonipolyesterit. /10, s. 5-3/

Tyypillisen polyesteripolyolin rakenne näkyy kuvasta 4. Kuvassa ympyröitynä oleva alue on esteriryhmä. /2, s. 62/



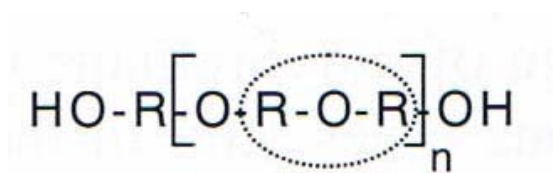
Kuva 4 Esimerkki polyesteripolyolista /2, s. 62/

Polyesteripolyolin hyviä ominaisuuksia ovat hyvät lämmönkesto-ominaisuudet, hyvä mineraaliöljyjen ja hydraulisten öljyjen kestävyys, hyvä kovuus (50 ShoreA:sta ylöspäin) sekä sitkeys. Huonoja ominaisuuksia on sen hydrolysoitumistai-pumus ja karbodi-imide-stabilisaattorin tarve. /7/

Polyesteripolyolit ovat yleensä perustana adipiinihapon ja eteenin (tai korkeampien lineaaristen glykolien) estereille. /7/

3.2.3 Polyeetteripolyolit

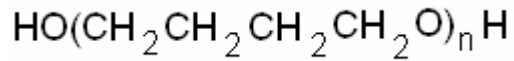
Polyeetteripolyoli on polymeerinen orgaanisen oksidin ja initiaattoriyhdisteen reaktiotuote. Hyvä esimerkki tavallisesta polyeetteripolyolista näkyy kuvassa 5, jossa ympyröitynä oleva alue kuvaa eetteriryhmää. /2, s. 62 – 63/



Kuva 5 Esimerkki polyeetteripolyolista /2, s. 62/

Polyeetteripolyoleilla on paremmat kylmänkesto-ominaisuudet, parempi taivutuskesto sekä parempi hydrolyysin vastustuskyky kuin polyesteripolyoleilla. Polyeetterin huonoja puolia on sen huonompi mineraaliöljyjen kestävyys, huonommat lämmönkesto-ominaisuudet sekä hauraus. /7/

Tetrametyleeniglykoli (PTMEG) ja polypropyleeniglykoli (PPG) ovat esimerkiksi polyeetteripolyoleja. Kuvassa 6 on PTMEG:n rakennekuva. /7; 10, s. 3-10/

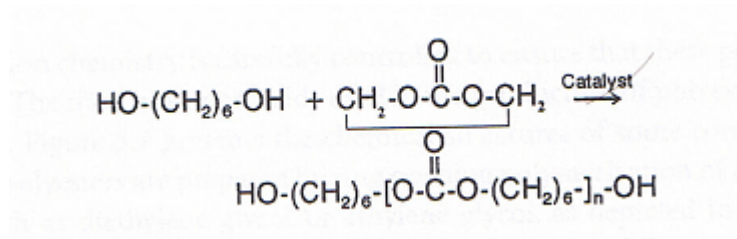


Kuva 6 Tetrametyleeniglykolin rakenne /10, s. 3-10/

Polyeettereihin voidaan lukea myös amiiniloppuiset polyeetterit. Ne ovat polyeetteripolyoleja, joissa päätehydroksyyli-ryhmä on korvattu primaarisella tai sekundaarisella amino-ryhmällä. /10, s. 5-3/

3.2.4 Polykarbonaattipolyolit

Kuvassa 7 näkyy polykarbonaatin rakenne, joka on heksaanidioli/etyylikarbonaatti pohjainen polykarbonaattidioli. /10, s. 5-5/



Kuva 7 Polykarbonaattidiolin rakenne /10, s. 5-6/

Kuvassa 7 olevan polykarbonaatin ominaisuuksia ovat muun muassa hyvät kylmänkesto-ominaisuudet, hyvä hydrolyyttinen stabiilisuus, hyvä hapettumisstabiilisuus sekä hyvä säänkesto. /10, s. 5-6/

3.3 Ketjunjatkajat ja silloittajat

Isosyanaatin ja polyolin seoksesta muodostuu esipolymeeri, johon lisätään ketjunjatkajaa/silloittajaa ja muita polymeerin ominaisuuksiin positiivisesti vaikuttavia aineita. Ketjunjatko- ja ristisilloitusreaktiot käynnistyvät kumpikin esipolymeeriä sekoitettaessa kyseisten aineiden kanssa. Ketjunjatkoreaktio on paljon nopeampi kuin ristisilloitus. /5, s. 3/

Ketjunjatkaja liittää esipolymeerissä olevia ketjuja yhteen ja näin ketjut kasvavat pitkiä. Tuotteesta tulee erittäin viskoottista ja siten jähmeää. Tässä vaiheessa elastomeerillä on heikot fysikaaliset ominaisuudet. /5, s. 3; 7/

Kovettumisvaiheen aikana kohonnut lämpötila kiihdyttää reaktiota, jonka johdosta silloittuminen tapahtuu. Silloittumisreaktio voi tapahtua luonnollisesti kolmella eri tavalla: allofanaattireaktiolla, biurettireaktiolla tai isosyanuraattireaktiolla. /5, s. 3; 10, s. 3-14/

Allofanaattireaktiota ja biurettireaktiota käsiteltiin jo luvussa 3.1.4. Reaktioyhtälöissä 5 ja 6 näkyy allofanaatin ja biuretin muodostus. Isosyanuraatin muodostumisesta kerrottiin jo luvussa 3.1.4 trimeroitumis-kappaleessa. Reaktioyhtälö 10 kuvaa tapahtuvaa reaktiota.

Erilaisia ketjunjatkajia ja silloittajia

Ketjunjatkajat/silloittajat jaetaan yleisesti kahteen osaan: diamiinit ja diolit. Trioleja ja vettä käytetään toisinaan myös ketjunjatkoon/silloitukseen. Luvussa 3.1.4 käsiteltiin jo isosyanaatin reaktiot amiinin ja alkoholin kanssa. Isosyanaatin ja amiini-ketjunjatkajan reagoidessa syntyy ureaa, ja alkoholin sekä isosyanaatin reagoidessa syntyy uretaania. /10, s. 3-13; 1, s. 5/

Yleisesti käytettyihin ketjunjatkajiin/silloittajiin luetaan diolien ja diamiinien lisäksi myös monifunktionaalisemmat rakenteet, triolit ja triamiinit. Etuliite di tai tri viittaa joko OH-ryhmän (dioli tai trioli) tai NH₂-ryhmän (diamiini tai triamiini) lukumäärään. Etuliite di tarkoittaa kahta ja tri kolmea. Kuvasta 8 selviää yleisimpien ketjunjatkajien rakenteet. /1, s. 5/

Nimi

Rakenne

1,4-butaanidioli
(1,4 BD)



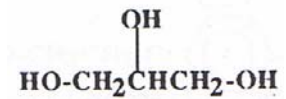
1,6-heksaanidioli
(1,6 HD)



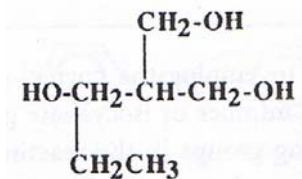
hydrokinoni di
(B hydroksietyylietteri)
(HQEE)



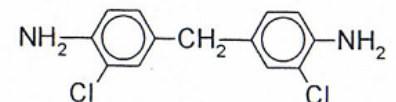
1,2,3-propaanitrioli
(glyseroli)



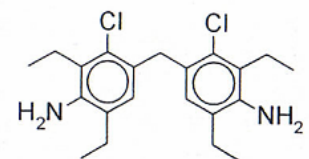
trimetyylipropaani
(TMP)



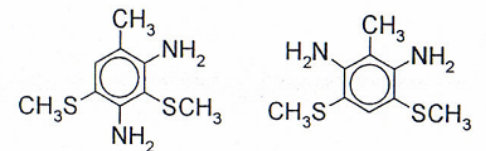
MOCA



MCDEA



Ethacure



Kuva 8 Yleisimpiä ketjunjatkajia /10, s. 6-3; 14, s. 123/

3.4 Muita lisäaineita

Elastomeerimateriaalien ominaisuuksia voidaan muuttaa käyttämällä lisäaineita. Tavallisia käytössä olevia lisäaineita ovat täyteaineet, pehmittimet, kitkaa vähentävät aineet ja paloa hidastavat aineet. /7; 10, s. 3-21/

3.4.1 Täyteaineet

Täyteaineina voidaan käyttää esimerkiksi piidioksidia, jonka ominaisuuksia tehostetaan lasihiutaleilla ja kuiduilla. Muutamiin elastomeereihin käytetään täyteainena nokea, sillä sen vaikutukset tavallisiin kumeihin tiedetään. /7/

3.4.2 Pehmittimet

Polaarisia tai aromaattisia pehmittimiä voidaan käyttää polyuretaanin kovuuden vähentämiseen. Ftalaattiestereitä käytetään polyetterityyppisissä polyuretaaneissa ja bentsoaattiestereitä polyestereissä. /7/

3.4.3 Kitkaa vähentävät aineet

Muutamia uretaaneja käytetään tukimateriaaleina kovuuden ja sitkeyden vuoksi. Täyteaineita käytetään myös vähentämään kitkatasoa. Nämä voivat olla esimerkiksi PTFE- ja voiteluaineita, kuten grafiittia, molybdeenidisulfidia tai silikoneja. /7/

3.4.4 Paloa hidastavat aineet

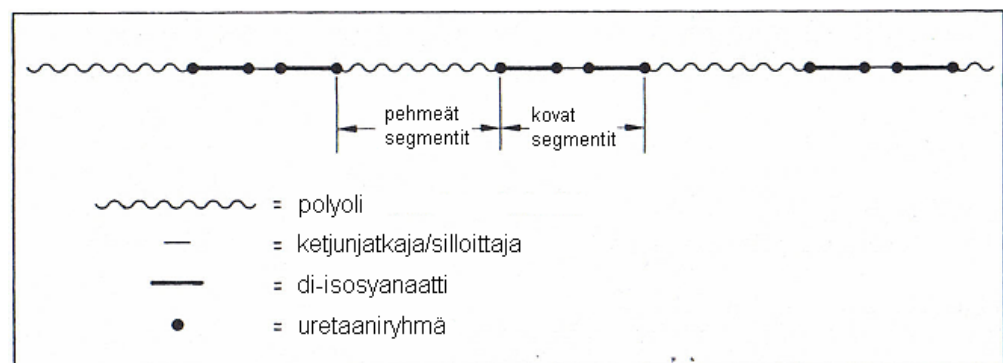
Polyuretaanin syttyvyys on merkittävä turvallisuusriski. Ongelmana se on esimerkiksi vaahtomuovipatjoissa ja -verhouksissa sekä jäykissä eristeissä. Palamista voi-

daan hidastaa reaktiivisilla paloa hidastavilla aineilla (kuten polyolit, jotka sisältävät fosforia, klooria tai bromia), joita lisätään suoraan polyuretaanimolekyyliin polymeroinnin aikana. Paloa hidastavia aineita ovat myös fosfaattiesterit, halogenoitu fosfaatti ja halogenoidut hiilivedyt. Ne voivat olla joko nestemäisiä (pehmittimet) tai kiinteitä (täyteaineet). Halogeeniä käytettäessä palonsuoja-aineena, voidaan lisätä antimonioksidia, joka kasvattaa suojaustehoa. /10, s. 3-21/

4 POLYURETAANIEN RAKENNE

4.1 Primaarinen, sekundaarinen ja tertiäärinen rakenne

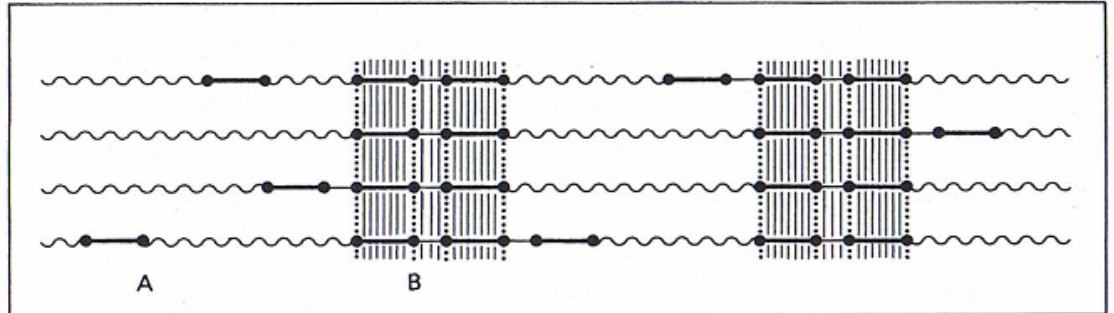
Polyuretaanin primaarinen rakenne muodostuu polyolin, di-isosyanaatin ja ketjunjatkajan/silloittajan yhdistelmästä. Di-isosyanaatit sekä ketjunjatkajat/silloittajat muodostavat polyuretaanin kovat segmentit, ja polyolit muodostavat polyuretaanin pehmeät segmentit. Polyuretaanin primaarista rakennetta kuvataan sen kemiallisella koostumuksella, ketjujen pituudella, ketjujen jäykkyydellä, haaroittuneisuudella sekä silloittumisen asteella. Kuva 9 esittää polyuretaanin primaarista rakennetta. /6, s. 37; 14, s. 138/



Kuva 9 Polyuretaanin primaarinen rakenne /14, s. 138/

Sekundaarinen rakenne syntyy, kun muodostuneiden ketjujen välille syntyy vuorovaikutuksia. Uretaaniryhmien välille syntyvät vetysidokset ovat yksi esimerkki kyseisistä vuorovaikutuksista, kuten kuvasta 10 voi todeta. Toinen tärkeä piirre on

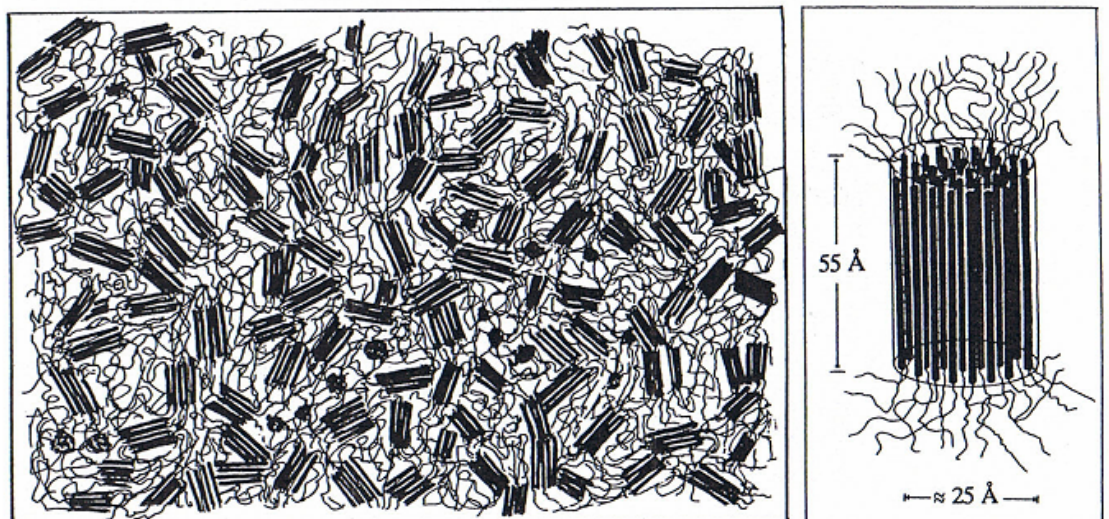
niin kutsutun π -elektronin vuorovaikutus vierekkäisten symmetristen isosyanaattien aromaattisten renkaiden välillä. /6, s. 41; 14, s. 138/



Kuva 10 Polyuretaanin sekundaarinen rakenne /14, s. 138/

1

Tertiäärinen rakenne muodostuu, kun kovat ja pehmeät segmentit erottuvat omiksi alueikseen. Segmentit erottuvat erilleen, sillä pehmeät segmentit ovat pääasiassa poolittomia ja helposti sulavia, kun taas kovat segmentit ovat poolisia ja vaikeasti sulavia. Tertiääristä rakennetta kuvataan kuvalla 11. /6, s. 39/



Kuva 11 Polyuretaanin tertiäärinen rakenne /14, s. 139/

4.2 Pehmeät ja kovat lohkot

Segmentoituneet polyuretaanit ovat kaksoisfaasipolymeerejä, joiden ominaisuudet riippuvat voimakkaasti faasien jakautumissuhteesta. Niin kutsutut *pehmeät lohkot* muodostuvat reagoineista polyoleista, joiden moolimassa on 400 – 6000 g/mol. Yleisesti käytettävien polyolien moolimassat ovat 1000 – 2000 g/mol. *Pehmeiden lohkojen konsentraatio* (SSC) määritellään polyoliketjujen massan (ilman ketjunpäättäviä hydroksyyliiryhmiä) suhteena polymeerin koko massaan. Saatu arvo ilmoitetaan yleensä prosenttilukuna. Arvo voidaan vähentää 100 %:sta, ja näin saadaan *kovien lohkojen konsentraatio* (HSC). Tavallisesti *kovat lohkot* koostuvat di-isosyanaatista ja ketjunjatkajista. Kovien lohkojen konsentraation määrittäminen di-isosyanaatin ja ketjunjatkajan lohkojen perusteella voi antaa tulokseksi pienemmän arvon kuin erotuksen avulla saatu arvo (100 % - SSC). /10, s. 11-1/

Segmentoituneita polyuretaaneja voidaan verrata polymeeriseoksiin, joilla on hyvä adheesio faasien välillä. Adheesio saavutetaan kemiallisilla sidoksilla, vaikka joitakin sekundaarisia vuorovaikutuksia, kuten vetysidoksia, esiintyykin. Seoksen ominaisuudet vastaavat yleensä sekoitettavien komponenttien ominaisuuksien keskiarvoa. Toisaalta sekoittumattomien polymeerien seoksissa esiintyy erityisominaisuuksia, joissa yhdistyy jokaisen komponentin etuja. Polyuretaanien pehmeä lohko parantaa venymisen ja kimmoisuuden palautumista. Kova lohko taas parantaa komposiitin taivutuslujuutta ja kovuutta. /10, s. 11-4/

5 LÄHTÖAINEIDEN VAIKUTUS POLYURETAANIN OMINAISUUKSIIN

Polyuretaanien ominaisuuksia säädellään muun muassa molekyyllisellä rakenteella, jäykkyyttä/joustavuutta lisäävien komponenttien määrällä, tiheydellä (vaahdotettu tai kiinteä), solumaisella rakenteella, hydrofiilisyydellä ja prosessointiominaisuuksilla. /10, s. 3-1/

Rakenteen ja ominaisuuksien yhteydet on koottu alle. /10, s. 3-1, 2, 3/

1. *Moolimassa.* Moolimassan kasvaessa muutamit ominaisuudet, kuten vetolujuus, sulamispiste, venymä, elastisuus ja lasittumislämpötila, kasvavat tiettyyn rajaan saakka, ja sen jälkeen pysyttelevät vakioina.
2. *Molekyylien väliset voimat.* Primaaristen kemiallisten sidosten lisäksi saattaa muodostua heikompia sidoksia (kuten vetysidokset, polaroitavuus, dipolimomentit ja van der Waalsin voimat). Heikompiin sidoksiin voidaan vaikuttaa lämpötilalla ja rasituksella. Jos varauksien tai pitkien ketjujen välillä esiintyy repulsiota, molekyylien välisten voimien vaikutus vähenee. Samoin tapahtuu myös silloittuistiheyden ollessa korkea.
3. *Ketjun jäykkyys.* Aromaattiset renkaat jäykistävät polymeeriketjuja ja nostavat sulamispistettä ja kovuutta sekä laskevat elastisuutta. Toisaalta joustavat sidokset (kuten eetterisidokset) lisäävät pehmeyttä, laskevat sulamispistettä ja lasittumislämpötilaa sekä parantavat elastisuutta.
4. *Kiteytyminen.* Polymeeriketjujen lineaarisuus ja läheisyys edistävät kiteisyyttä. Se pienentää liukoisuutta, elastisuutta, venymää ja taipuisuutta sekä kasvattaa vetolujuutta, sulamispistettä ja kovuutta. Kiteytyminen riippuu polymeerin venymästä.
5. *Silloittuminen.* Silloittumisasteen kasvu lisää jäykkyyttä, pehmenemislämpötilaa ja elastisuutta sekä amorfisen polymeerin kimmokerrointa. Venymä ja liuottimien aiheuttama turpoama vähenevät silloittumisasteen kasvaessa.

Taulukkoon 1 on koottu polyuretaanipolymeerien tärkeimmät rakenteen ja ominaisuuksien väliset vuorovaikutukset. /10, s. 3-3/

Taulukko 1 Polymeerien rakenteen ja ominaisuuksien väliset vuorovaikutukset /10, s. 3-4/

Rakenteellinen tekijä	Ominaisuus
Isosyanaatti	Ympäristöstabiilius Pehmenemislämpötila Taipuisuus Dynaamiset ominaisuudet Liukoisuus
Ketjunjatkaja	Terminen stabiilius Taipuisuus Dynaamiset ominaisuudet Pehmenemislämpötila Liukoisuus
Polyoli	Ympäristöstabiilius Kemiallinen stabiilius Nestepaisuminen Taipuisuus Lasittumislämpötila
Kovan segmentin paino-osuus	Liukoisuus Taipuisuus Pehmenemislämpötila Nestepaisuminen Dynaamiset ominaisuudet
Polyolin moolimassa	Lasittumislämpötila Pehmenemislämpötila Liukoisuus Nestepaisuminen Dynaamiset ominaisuudet
Polyolin moolimassajakauma	Dynaamiset ominaisuudet
Polymeerin moolimassa	Dynaamiset ominaisuudet Pehmenemislämpötila

5.1 Isosyanaatin ja hydroksyylin suhde

Elastomeerien ominaisuudet määräytyvät pääasiassa ketjurakenteesta, polymeerisen välituotteen haarautumismäärästä sekä komponenttien stokiometrisestä tasapainosta. Isosyanaatin ja hydroksyylin suhde on optimaalisen mekaanisen lujuuden saavuttamiseksi tavallisesti 1,0 – 1,1. Suhteen laskiessa 1,0 alapuolelle mekaaninen lujuus, kovuus ja iskusitkeys alenevat sekä venymä ja puristuma kasvavat erittäin nopeasti. /10, s. 3-6/

Isosyanaattia tulee olla ylimäärin ketjunjatko-prosessin jälkeen, sillä vapaiden isosyanaattien avulla tapahtuu polyuretaaniketjun silloittuminen. Isosyanaatit reagoi-

vat urea- tai uretaaniryhmien kanssa jo luvussa 3.1.4 mainituilla tavoilla muodostavat biureetti- ja allofanaatti-ryhmiä. /1, s. 6/

Ketjunjatkovaiheen aikana on mahdollista parantaa muutamia polyuretaanin ominaisuuksia vaihtamalla moolisuhteita reagenssien välillä. Ei kuitenkaan suositella käyttää alle 0,9 tai yli 1,1 moolia ketjunjatkajaa yhtä esipolymeerimoolia kohti. /1, s. 7/

Ketjunjatkajan ja esipolymeerin moolisuhteen vaikutuksesta polyuretaanin ominaisuuksiin on tehty tutkimus, jonka tulokset näkyvät taulukossa 2. Tutkimuksessa on käytetty neljää yleistä esipolymeerityyppiä, jotka on lueteltu alla. /1, s. 7/

1. PTMEG/TDI esipolymeeri (TT-sarja), kovetteena MBOCA
2. Polyadiapaatti/TDI esipolymeeri (TD-sarja), kovetteena MBOCA
3. PTMEG/MDI esipolymeeri (MT-sarja), kovetteena BDO
4. Polyadiapaatti/MDI esipolymeeri (MD-sarja), kovetteena BDO

Taulukko 2 Neljän eri esipolymeerin vaikutus polyuretaanin ominaisuuksien muuttumiseen /1, s. 8/

Suure	1	2	3	4
$\frac{OH \text{ tai } NH_2}{NCO}$	0,9 / 1 / 1,1	0,9 / 1 / 1,1	0,9 / 1 / 1,1	0,9 / 1 / 1,1
Vetokerroin				
Vetolujuus				
Murtovenymä				
Repimislujuus				
Kimmoisuus				
Kuluminen				
Jäännöspuristuma				
Väsymiskestävyys				

5.2 Kemialliset ominaisuudet

Polaarisuuden ja vetysidosten ansiosta polyuretaani on hyvin hiilivetypoltoaineita ja öljyjä kestävä, mikä onkin polyuretaanien tärkein etu tavallisiin hiilivetykumiin nähden. Polyuretaanien tärkeänä etuna on myös sen tyydyttynyt rakenne, jonka vuoksi ne kestävät hyvin otsonia ja kosteuden aiheuttamaa vanhenemista. Useiden dieenipohjaisten kumien kanssa on monia ongelmia kyseisten ominaisuuksien suhteen. /10, s. 3-22/

Kuituja, pinnoitteita ja liimoja valmistetaan lineaarisista polyuretaaneista, koska niillä on hyvä liukenevuus. Silloittuneet polyuretaanit vain paisuvat polaarisisä orgaanisissa liuottimissa. Polyuretaaneja ei kuitenkaan käytetä laajasti kemiallisesti kestävien tuotteiden valmistuksessa. /10, s. 3-22/

Veden absorptio ja hydrolyysi aiheuttavat polyuretaaneissa vanhenemisongelmia korkeissa lämpötiloissa. Tämä on yleistä erityisesti polyesteriuretaaneissa. Polyesteripohjaisissa polyuretaaneissa hydrolyyttistä kestävyttä voidaan parantaa käyttämällä polykaprolaktoni-, polyeetteri- tai heksametyylipolykarbonaattipohjaisia polyoleja, kuten taulukosta 3 voi todeta. Useimmiten tämä ongelma ratkaistaan vaihtamalla polyesteripolyoli polyeetteripolyoliin, ja toisinaan jopa hiilivetypohjaiseen polyoliin. /10, s. 3-22/

Taulukko 3 Polyuretaanielastomeerien hydrolyysinkestävyys /10, s. 3-22/

Polyoli	Hydrolyysinkestävyys
<i>Esterit</i>	
Polydietyleeniglykoliadiapaatti	huono
Polyetyleeniadiapaatti	kohtalainen
Polybutyleeni-1,4-adiapaatti	hyvä
Polykaprolaktoni	hyvä
<i>Eetterit</i>	
PTMEG	erinomainen
<i>Polykarbonaatti</i>	
Polyheksaanidioli-1,6-karbonaatti	erinomainen

5.3 Moolimassa

Moolimassan kasvaessa muutamat ominaisuudet (kuten vetolujuus, sulamispiste, venymä, kimmoisuus, lasittumislämpötila) kohoavat raja-arvoon asti ja jäävät vakioiksi. /10, s. 3-22/

Korkea moolimassa on selkein rakenteellinen ominaisuus, joka erottaa polymeerimolekyylit kaikista muista materiaalityypeistä. Moolimassan vaikutukset polymeerin ominaisuuksiin noudattavat yleissääntöä: matalampaa moolimassaa on helpompi prosessoida, mutta korkeammalla moolimassalla on paremmat loppukäyttömi-

naisuudet. Yleisesti otaksutaan, että polyuretaanien moolimassat ovat suuria tai erittäin suuria ja siksi moolimassalla ei ole merkittävän muuttujan vaikutusta polyuretaanin ominaisuuksiin. Vaikka tämä pitää paikkansa useiden ominaisuuksien suhteen, on kuitenkin muutamia ominaisuuksia, jotka riippuvat merkittävästi moolimassasta. Näitä kyseisiä ominaisuuksia käsitellään seuraavissa luvuissa. /10, s. 3-22/

5.4 Mekaaniset ominaisuudet

Polyuretaanien moduuli, lujuus, venyvyys, virumiskestävyys ja kulutuskestävyys kasvavat tavallisesti moolimassan kasvaessa. Tämä on havaittavissa erityisesti termoplastisissa polymeereissä. Näitä kuvattuja ominaisuuksia hyödynnetään etenkin termoplastisille polyuretaanielastomeereille. Kertamuovautuvat polymeerit, joiden moolimassa on lähes ääretön, lähestyvät mekaanisten ominaisuuksien raja-arvoja. Syynä on paremminkin polymeerin silloittuminen kuin moolimassan kasvu. /10, s. 3-23/

5.5 Liukoisuus

Monissa lineaarisissa polymeereissä pienimoolimassaiset tuotteet liukenevat moniin liuottimiin. Moolimassan kasvaessa liuottimien valinta rajoittuu ja liuoksen viskositeetti kohoaa nopeasti. Tämä ilmenee termoplastisen polyuretaanin liuosprosessoinnissa. Liukoisuus on melko merkityksetöntä silloittuneiden polyuretaanien prosessoinnissa. Kyseisiä polyuretaaneja altistettaessa polaaristen ja vetysidoksia sisältävien liuottimien kanssa polyuretaanien paisumisaste on verrattavissa silloittumisasteeseen. Siitä huolimatta voidaan todeta, että mitä suurempi silloittumisaste on sitä pienempi on paisumisaste. /10, s. 3-23/

6 POLYURETAANIEN POLYMEROINTITAVAT

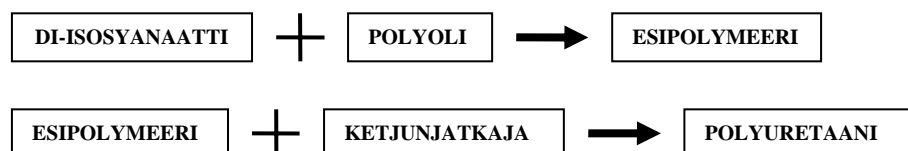
6.1 Yleistä

Polyuretaaneja voidaan polymeroida usealla eri tavalla. Polyuretaanielastomeerien yleisimmät polymerointitavat ovat esipolymerointimenetelmä, yksivaihemenetelmä sekä kvasiesipolymerointimenetelmä. /1, s. 2/

6.2 Esipolymerointiteknologia

Esipolymerointimenetelmä on polyuretaanien polymerointitavoista yleisin. Menetelmän ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu esipolymeerin synteesi. Tämä toteutetaan polyolin (suuri moolimassa) ja di-isosyanaatin reaktiolla. /1, s. 3/

Toisessa vaiheessa ketjunjatkaja reagoi esipolymeerin NCO-ryhmien kanssa. Dioli-ketjunjatkaja muodostaa NCO-ryhmän kanssa uretaaniryhmiä, kun taas diamiini muodostaa urearyhmiä. Kuvassa 12 näkyy esipolymerointimenetelmä. /1, s. 5/

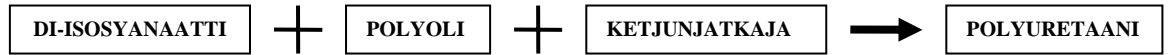


Kuva 12 Esipolymerointisysteemi /1, s. 6/

6.3 Yksivaiheteknologia

Yksivaihesysteemit ovat tavallisesti kaksikomponenttisysteemejä, joissa toisena komponenttina on isosyanaatti ja toisena polyoliseos sopivasti katalysoituna. Yksivaihemenetelmässä uretaani- ja allofanaatti-funktiot muodostetaan samanaikaisesti

aiheuttaen näin enemmän satunnaisia elastomeerirakenteita. Kuvasta 13 voidaan nähdä tavallisen yksivaihemenetelmän käytäntö. /1, s. 10/



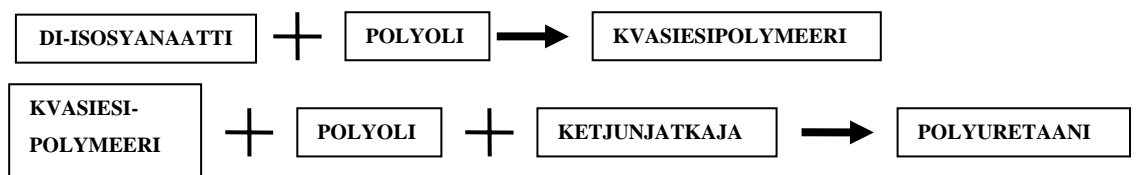
Kuva 13 Yksivaihemenetelmä /1, s. 11/

6.4 Kvasiesipolymerointiteknologia

Kvasiesipolymerointitekniikassa syntetisoituun esipolymeeriin käytetään vähemmän polyolia kuin perinteisessä esipolymeerissä. Polyolin ylijäämä yhdistyy toisessa vaiheessa ketjunjatkajan kanssa. /1, s. 11/

Tällä tavalla on mahdollista saavuttaa matalan viskositeetin systeemi, jolla on hyvät ominaisuudet. Seokset ovat myös käsin sekoitettavia. /1, s. 11/

Lopullinen elastomeeri on esipolymeerin ja yksivaihesysteemin yhdistelmä. Kuvassa 14 on kuvattuna kvasiesipolymeerisysteemi. /1, s. 11/



Kuva 14 Kvasiesipolymeerisysteemi /1, s. 11/

Kvasiesipolymerointitekniikan erityinen hyöty on, että sillä voidaan tuottaa yhtäaikaaisesti laaja valikoima erilaisia kovuuksia. Monikomponenttikoneella on helppo ohjelmoida erilaisia sekoitussuhteita tavallisen kvasiesipolymeerin, ketjunjatkajan ja polyolin välillä. /1, s. 12/

7 POLYURETAANIEN ERILAISIA TUTKIMUSMENETELMIÄ

7.1 Kovuus

7.1.1 Yleistä kovuudesta

Kovuudella tarkoitetaan normaalisti tutkittavan materiaalin vastustuskykyä etenkin pysyviin muodonmuutoksiin (esimerkiksi painaumet ja naarmuuntumiset) staattisen kuormituksen aikana. /3, s. 193/

Yleensä muovit ovat pehmeitä materiaaleja, mutta pinnan kovuutta voidaan parantaa erilaisilla lisäaineilla ja pinnoituksilla. Kovuudella ei kuitenkaan tarkoiteta samaa kuin kulutuskestävyydellä, sillä esimerkiksi polystyreenillä on suuri kovuus mutta heikko kulutuskestävyys. /3, s. 193/

7.1.2 Kovuuden mittaus

Kovuuden mittaus tapahtuu siten, että kovaa kappaletta painetaan tietyllä voimalla määrätyn ajan tutkittavan materiaalin pintaan. Kova kappale voi mittaamenetelmän mukaan olla standardoitu neula-, kuula-, kartio- tai pyramidipainin. Materiaaliin syntyy painautuma, jonka koko tai syvyys mitataan. Yleisimmät kovuusmittaustavat ovat kuulapuristus-, Rockwell-, Rockwell- α - sekä ShoreA- ja ShoreD -kovuudet. Työssä käytettiin kuitenkin vain ShoreA:ta. /8, s. 82; 3, s. 193/

ShoreA- ja ShoreD- kovuudet

ShoreA- ja ShoreD -kovuudet perustuvat standardiin ISO 868:1985. Siinä mittaukset suoritetaan pienillä laitteilla, joissa on mitta-asteikko. Mittaukset voidaan tehdä suoraan kappaleiden tai levyjen pinnoista. Laitteen osat, jotka painetaan tutkittavaan pintaan, ovat kalibroituilla jousilla varustetut teräsneulat. ShoreA-menetelmällä mitataan kumien ja pehmitettyjen muovien kovuutta. Kyseisessä mittaamenetelmässä neulan päänä on katkaistu kartio. ShoreD-menetelmällä mitataan

kovempien muovien kovuutta. Siinä teräsneulan pää on pyöristetyn kartion muotoinen. Shore-kovuusarvoilla ei ole yksikköä. /8, s. 84/

7.2 Kulutuskestävyys

7.2.1 Yleistä kulutuskestävyydestä

Kuluminen voidaan määritellä materiaalin/kappaleen pinnalta tapahtuvaksi aineen häviöksi kappaletta hangattaessa jotain muuta pintaa vastaan. /13, s. 211/

Kumien kuluminen voi tapahtua useammalla erilaisella tavalla. Tärkeimpiä näistä tavoista ovat naarmuttava kuluminen; lastunmuodostusten kautta tapahtuva kuluminen; väsymiskuluminen sekä pyrolyyttinen kuluminen. Naarmuttavassa kulumisessa kumin pinta naarmuuntuu hankaavan kappaleen vuoksi, ja kumin pintaan muodostuu uria, jotka ovat liukusuunnan suuntaisia. Lastuja kulutuksessa muodostuu, kun kumin pintaan vaikuttaa suuret kitkavoimat. Kulutuspinnaan muodostuu tällöin aaltokuviota. Väsymiskulumista ilmenee, kun hankauksen aiheuttamat jännitykset ovat niin pieniä, ettei murtumista pääse tapahtumaan. Hankausta toistettaessa kumi alkaa kuitenkin väsyä ja muodostuu pieniä väsymismurtumia ja pintakerroksesta alkaa irrota pieniä hiukkasia. Pyrolyyttisellä kulumisella tarkoitetaan tapahtumaa, jossa pintojen välinen liukunopeus ja kitkatyö ovat suuret. Tällöin pinnan lämpötila voi nousta suureksi ja materiaali alkaa hajota lämmön vaikutuksesta eli pyrolysoitua. /13, s. 311 – 312/

Toisissa kulumistapahtumissa saattaa muodostua kontaktipintojen välille paikallisia korkeita lämpötiloja. Näistä aiheutuu suuria paikallisia jännityksiä. Näissä kohdissa on mahdollista tapahtua kemiallisia reaktioita, esimerkiksi hapettumista. Tämä voi aiheuttaa sen, että kulumisnopeus kasvaa. /13, s. 211/

7.2.2 Kulutuskestävyyden määrittäminen

Kumin kulutuskestävyyttä voidaan määrittää useilla erilaisilla hankauskokeilla. Useimmissa kulutuskestävyysskokeissa kumikappaletta hangataan tietyllä nopeudella ja paineella karkeaa pintaa (esim. hiekkapaperi) vasten. Kulumisaste määritetään kappaleen painon vähennyksenä tai materiaalin pinnan optisten ominaisuuksien muutoksina (kiillon häviäminen, pinnan samentuminen). /13, s. 211/

Kulutuskestävyys voidaan laskea seuraavasti standardia DIN 53516 modifioiden. Tamfeltilla kulutuskestävyyden yksikkönä käytetään milligrammaa, joten standardin kaavaa on muokattu ($\text{mm}^3 \rightarrow \text{mg}$) (kaava 11):

$$\text{kuluma (mg)} = (m_1 - m_2) \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}}, \quad (11)$$

jossa m_1 on napin massa ennen kulutusta grammoina

m_2 on napin massa kulutuksen jälkeen grammoina

7.3 Jäännöspuristuma

7.3.1 Yleistä jäännöspuristumasta

Pitkien kuormitusaikojen sekä korkean lämpötilan johdosta kumimateriaaleissa tapahtuu ajasta riippuvaa viskoelastista deformaatiota eli virumista sekä plastista deformaatiota. Näiden kahden deformaation yhteisvaikutusta mitataan puristuskokeissa. /13, s. 308/

7.3.2 Jäännöspuristuman määrittäminen

Jäännöspuristumamittaukset tehdään Tamfeltilla standardin SFS 3564 mukaisesti. Puristuskokeissa koekappaleita, jotka ovat sylinterin muotoisia, puristetaan teräsl-

vyjen välissä $\frac{3}{4}$:aan kappaleen alkuperäisestä paksuudesta. Kappaleita pidetään puristuksessa 24 tunnin ajan määrättyssä lämpötilassa. Kappaleet otetaan uunista pois, ja niiden annetaan jäähtyä. Sen jälkeen kappaleiden paksuudet mitataan. Jäännöspuristuma määritetään seuraavalla kaavalla (kaava 12) /13, s. 308/:

$$S = \frac{l_0 - l_1}{l_0 - l_s} \cdot 100\%, \quad (12)$$

jossa S on jäännöspuristuma
 l_0 on koekappaleen alkuperäinen paksuus (mm)
 l_1 on koekappaleen lopullinen paksuus (mm)
 l_s on teräslevyjen etäisyys toisistaan (mm)

8 SpeedMixerin HYÖDYNTÄMINEN POLYURETAANIEN TUTKIMUKSESSA

8.1 Yleistä

SpeedMixer DAC 150 FVZ-K on taloudellinen laboratoriomitoinen instrumentti. Laite on tarkoitettu kiivaasti reagoiville sekoitusmateriaaleille, jotka muutoin edellyttäisivät pitkiä sekoitusaikoja ja/tai kuormittaisivat sekoitusta/hienonnusta lisättävällä materiaaliannoksella. SpeedMixerissä materiaaliannos lisätään sekoitukseen ruiskuilla tai panoksena. Kuvassa 15 on kyseinen SpeedMixer. /16/



Kuva 15 SpeedMixer DAC 150 FVZ-K /16/

8.2 Toimintaperiaate ja sekoittaminen

SpeedMixer toimii siten, että se pyörittää vauhtisekoitusvarrella yhteen suuntaan ja sen kori alkaa pyöriä vastakkaiseen suuntaan (kuten nimi kuvaa, DAC=Dual Asymmetric Centrifuge, kaksoisepäsymmetrinen sentrifugi). Tällainen tehokas sekoittaminen mahdollistaa nopean sekoituksen, ja vieläpä kunkin laitteen täsmällinen rakenne saa aikaan tasapainon, joka mahdollistaa hiljaisen toiminnan. /16/

Suurin sekoituserä, jota kyseisellä SpeedMixerillä voidaan sekoittaa, on 100 grammaa (kokonaisuudessa on 150 grammaa, joka sisältää sekoituskupin, kannen ja pidikkeen). Kuppeja ja kansia käytetään pidikkeiden kanssa, jotka on suunniteltu täsmällisesti sekoituslaitteeseen. Pidikkeitä on mahdollista saada eri annosmäärille. (10, 20, 40, 60 ja 100 grammaa) Ne on tarkoitettu erikokoisiin sekoituksiin ja vähentämään turhaa materiaali-jätettä. /16/

Liitteenä 1 on SpeedMixer DAC 150 FVZ-K:n käyttöohje. SpeedMixer-näytteiden analysointi-lomake on liitteissä 2 ja 3. Liitteessä 2 on lomake, johon kirjataan kahden komponentin seokset. Liitteen 3 seoksessa komponentteja on kolme tai useampia.

8.3 Sekoitusparametrit

SpeedMixerillä voidaan säätää sekoitusparametrejä, sekoitusaikaa ja kierrosnopeutta, laitteen etuosassa olevasta ohjauspaneelistä. Sekoitusaikaa voidaan säätää kahden ja 26 sekunnin väliltä, kahden sekunnin portailla. /9, s. 8/

Kierrosnopeutta voidaan säädellä ohjauspaneelistä joko vakiokierrosnopeutena tai muutettavana kierroslukuna. Vakiokierrosnopeuksiksi on syötetty laitteeseen 2500 rpm ja 3000 rpm, joita voidaan vaihdella ohjauspaneelin yhdellä painikkeella. Muutettavaa kierroslukua voidaan säätää 510:n ja 3500 rpm:n välillä. /9, s. 8/

8.4 Käyttökohteita

Kyseessä olevaa SpeedMixerä käytetään 1- ja 2-osaisiin silikoneihin, polyuretaaneihin, polysulfideihin, akryyleihin ja moniin muihin materiaaleihin. Lisäksi on varmasti monia muita tuotteita, joissa voidaan hyödyntää SpeedMixerä. /16/

SpeedMixerä käytetään etenkin tuotekehityksen ja tutkimuksen parissa, mutta myös pienimuotoisissa sekoituksissa. Suuri sekoitusnopeus mahdollistaa tiivistysaineiden, pinnoitteiden, pastojen ja liimaerien valmistumisen hyvin nopeasti. SpeedMixerissä on myös hyvänä puolena, että sillä voidaan tehdä useampia toistuvia sekoituksia, joissa muutoin menisi testaamattomuuden takia turhaa raakaainetta ja aikaa. SpeedMixerä on myös käytetty testeissä, joissa esiintyy lääkeaineita, värejä sekä steriilejä aineita. /16/

8.5 Polyuretaanikomponenttien punnitseminen

Polyuretaaninäytteiden komponentit punnittiin, laskettiin ja mitattiin liitteessä 1 olevan näytteen käsittelyohjeen mukaisesti.

Näytteseoksiin pyrittiin saamaan isosyanaattiylimäärä, jotta silloittumisreaktiot eli allofanaatti- ja biurettireaktio pääsisivät tapahtumaan. Isosyanaatin ja hydroksyylin välisestä suhteesta kerrotaan luvussa 5.1.

Oikean ketjunjatkajamäärän (B) laskemiseen käytetään kaavaa 13. Kaavan NCO/OH-indeksillä määritetään haluttu isosyanaattiylimäärä. /14, s. 106/

$$B : n \text{ osuus} = \frac{(\text{NCO}\%) \cdot (\text{ketjunjatkajan ekvivalenttipaino})}{42 \cdot (\text{NCO/OH} - \text{indeksi})} \quad (13)$$

$$\rightarrow \text{NCO/OH} - \text{indeksi} = \frac{(\text{NCO}\%) \cdot (\text{ketjunjatkajan ekvivalenttipaino})}{(B : n \text{ osuus}) \cdot 42}$$

Kaavan tuloksena saadaan ketjunjatkajan massaosuus, kun esipolymeeriä on 100 massaosaa. Osuudesta voidaan laskea ketjunjatkajan todellinen määrä verrannon avulla, kun esipolymeerin määrä tiedetään, kuten kaavassa 14 näkyy:

$$\frac{A : n \text{ osuus} = 100}{B : n \text{ osuus}} = \frac{A : n \text{ todellinen määrä}}{B : n \text{ todellinen määrä}} \quad (14)$$

$$\rightarrow B : n \text{ osuus} = \frac{100 \cdot (B : n \text{ todellinen määrä})}{A : n \text{ todellinen määrä}}$$

9 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

Luku 9 on luottamuksellinen.

10 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli SpeedMixerin käyttöohjeen laatiminen sekä sen avulla näytesarjan tekeminen erilaisilla sekoitusolosuhteilla ja eri polyuretaaniseoksilla. Näytteistä oli tarkoitus myös selvittää kovuudet, kulutuskestot ja jäännöspuristumat. Lisäksi lopuksi oli tarkoituksena tehdä pienimuotoinen laaduntarkkailu SpeedMixerin käyttöä varten. Tutkimusten perusteella pyrittiin selvittämään SpeedMixerin käytön erilaisia hyödyntämismahdollisuuksia sekä alustavasti erilaisia vaihtoehtomahdollisuuksia tällä hetkellä käytetylle polyuretaanimateriaalille. Mielestäni tutkimuksen tavoitteet toteutuivat hyvin.

Työni eri vaiheissa tuli eteen ongelmia, joita voisi miettiä tulevaisuudessa, jotta polyuretaanien tutkiminen jatkossa voisi sujua helpommin ja nopeammin. Kuten edellä jo tuli ilmi, tutkimuksiin tarvittaisiin ehdottomasti hitaampia amiineja, jotta saataisiin tehtyä tasaisia, suoria ja siistejä näytekiekkoja, ja jos mahdollista, jopa va-

lamaan näyte muotteihin, jotta saadaan mahdollisimman optimaalisia tuloksia tutkimuksista. Toinen idea, jos valamista ei voida suorittaa, on hankkia SpeedMixeriin uusi pidike, joka sallii 50 grammaa pienempien näytteiden tekemisen. Siten näytekiekot eivät olisi niin paksuja, ja välttyttäisiin paljon virheitä aiheuttavalta näytenappien sahaamiselta.

Yhteenvetona voisi todeta, että työni oli kaikin puolin mielenkiintoinen ja haastava. Uskon, että siitä on hyötyä yritykselle tulevaisuudessa, ja siitä on helppo jatkaa tutkimuksia polyuretaanien parissa.

LÄHTEET

Painetut lähteet

- 1 Baulé, Introduction to the chemistry of polyurethane elastomers. 20s.
- 2 Klempner, Daniel, Sendjarevic, Vahid, Polymeric Foams and Foam Technology. Hanser Publishers 2004. 584 s.
- 3 Kurri, Veijo et al, Muovitekniikan perusteet. Hakapaino Oy 1999. 242 s.
- 4 Lindberg, J., J. et al, Polymeeritiede ja muoviteknologia, osa I. Otakustantamo 1985. 369 s.
- 5 Michel Baule Chimie, Ureflex
- 6 Oertel, G, Polyurethane Handbook 2nd version. Hanser Publishers 1994. 688 s.
- 7 Rapra, Rubber & Plastics; Introduction to Polyurethane elastomers.
- 8 Seppälä, Jukka, Polymeeritekniikan perusteet. Otatieta 2005. 346 s
- 9 Synergy Devices Limited, SpeedMixer DAC 150 FVZ-K, (Laitteen mukana tulevat käyttöohjeet). 13 s.
- 10 Szycher, Michael, Szycher's handbook of polyurethanes. CRC Press 1999.
- 11 Tammela, Viljo, Polymeeritiede ja muoviteknologia, osa III. Otatieta1989. 431 s.
- 12 Thomsom, Tim, Polyurethanes as speciality chemicals: principles and applications. CRC Press 2005. 190 s.

- 13 Törmälä, P et al, Polymeeritiede ja muoviteknologia Osa II. Otakustantamo 1983. 328 s.
- 14 Uhlig, Konrad, Discovering Polyurethanes. Hanser Publishers, Munich 1999.

Sähköiset lähteet

- 15 Rosenberg, Christina. Työterveyslaitos. [www-sivu]. [viitattu 30.1.2007]. Saatavissa:
http://www.ttl.fi/Internet/Suomi/Aihesivut/Kemikaaliturvallisuus/Valittua+kemikaalitietoa/Isosya_polyuretaanit.htm
- 16 Synergy Devices Limited. [www-sivu]. [viitattu 27.3.2007]. Saatavissa:
<http://www.speedmixer.co.uk/dac150fvzk.htm>
- 17 Työterveyslaitos. [www-sivu]. [viitattu 5.2.2007]. Saatavissa:
<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/kpdf/nfin0339.pdf>.
- 18 Uudenmaan pintasuojaus Ky. [www-sivu]. [viitattu 22.2.2007] Saatavissa:
http://www.pintasuojaus.com/Polyuretaani/body_polyuretaani.html

LIITTEET

- LIITE 1 SpeedMixerin käyttöohjeet sekä näytteen käsittelyohjeet
- LIITE 2 SpeedMixer näytteiden analysointilomake (2 komponenttia)
- LIITE 3 SpeedMixer näytteiden analysointilomake (3 tai useampia komponentteja)
- LIITE 4 Näytteiden koostumus (LUOTTAMUKSELLINEN)
- LIITE 5 Esipolymeerien ja ketjunjatkajien kirjainkoodit (LUOTTAMUKSELLINEN)
- LIITE 6 Näytteiden mittaustulokset (LUOTTAMUKSELLINEN)