

# پلی یورتانها



Polyurethanes

تألیف: دکتر مهدی باریکانی

کلید واژه

پورتان، پلی پورتان، شیمی پورتانها، الاستومرهای پورتان، پلی آله، دی ایزوسیاناتها

## چکیده:

نظر به اهمیت و کاربرد گسترده پلی یورتانها در صنایع مختلف از جمله صنایع اتومبیل سازی، تهیه لوازم منزل، صنایع نظامی، صنایع رنگ و چسب و پستوش، انواع مختلف اسفنج اعم از سخت و نرم، الیاف و امور پزشکی، دانستن اصول، بنایه و اساس این پلی مرها جهت بهره مندی هر چه بیشتر از مباحثی که در این زمینه ها در شماره های بعدی مجله به چاپ خواهد رسید ضروری است. بنابراین در اینجا مسطاتی در زمینه تاریخچه پلی یورتانها، شیمی پلی یورتانها شامل واکنشهای گروه ایزوسیانات با خودش و با مواد دارای اتم هیدروژن فعال، شیمی الاستومرهای پلی یورتانها اعم از ایزوسیاناتها، پلی آله، زنجیر گسترانده ها و کاتالیزورهای مورد مصرف در تهیه آنها اعم از اسیدی، بازی و ترکیبات آلی - فلزی خواهد آمد.

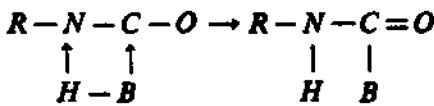
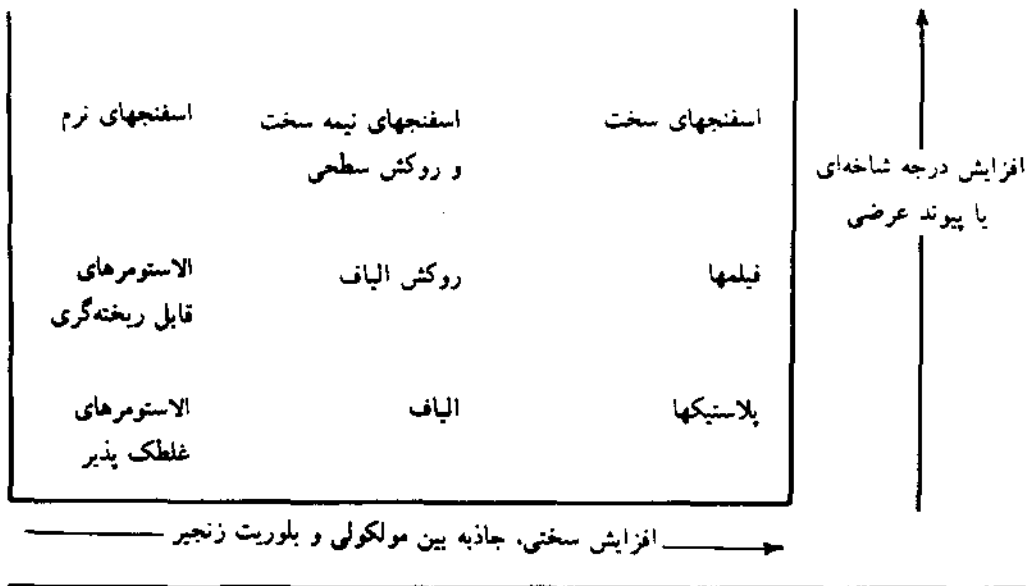
پلی یورتانها

**Key Words:** Urethanes, polyurethanes, urethane chemistry, urethane elastomer, polyols, diisocyanates.

پلی‌یورتانها که گاهی به اختصار یورتان هم نامیده می‌شوند مجموعه نسبتاً جدیدی از پلمرهاي بسیار مهم‌اند که طی سی سال گذشته مصرف آنها در تهیه اسفنجها، الیاف مصنوعی، روکشها، رنگها، چسبها و الاستومرها سرعت افزایش یافته است. گروه مشخصه این پلی‌مرها که گروه یورتان نیز نامیده می‌شود  $\text{NH}-\text{CO}-\text{O}$  است و پلی‌یورتانها توسط گروه فوق شناسائی می‌شوند. باید توجه داشت که گروههای مشخصه دیگری مانند استر، اتر، آمید، بیورت و آلفانات نیز در ساختمان پلی‌مري آنها وجود دارند.

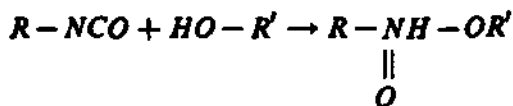
تاریخچه یورتانها به سال ۱۸۲۹ برمی‌گردد، یعنی زمانی که ورتز<sup>۱</sup> برای اولین بار با انجام واکنش یک ارگانیک سولفات و یک سیانات، یک ایزوسیانات آلیفاتیک راستز نمود<sup>۲</sup> و پس از آن نیز تعدادی ایزوسیانات توسط وی سنتز شد. ولی تا سال ۱۹۳۷، اقدامات چشمگیری در این زمینه صورت نگرفت، تا اینکه در این سال دکتر اتوبایر<sup>۳</sup> آلمانی<sup>۴</sup> با انجام واکنش بین دی‌ایزوسیانات آلیفاتیک و دی‌آل آلیفاتیک (گلیکول) تحت شرایط رفلکس، نوعی پلی‌مر خطی با جرم مولکولی بالا به دست آورد<sup>۵</sup>. الیاف به دست آمده از این مواد در سال ۱۹۴۱ تحت نام پرلون-سو<sup>۶</sup> و ایگامیديو<sup>۷</sup> به بازار مصرف عرضه شدند و پس از آن استعداد کاربرد این مواد در تهیه چسبها، اسفنجها، روکشها و چرمهای مصنوعی نیز مورد توجه قرار گرفت.

در سال ۱۹۵۲ ولکالان<sup>۸</sup> که نوعی از الاستومرهای قابل ریخته‌گری پلی‌یورتان است، در آلمان ساخته شد. ولکالانها<sup>۹</sup> از اولین لاستیکهای پلی‌یورتان بوده و از ترکیب دی‌ایزوسیاناتهای مختلف و پلی‌استر به دست می‌آیند. این مواد علاوه بر داشتن خواص الاستومری، به دلیل نشان دادن خواص فیزیکی ویژه و عالی از جمله مقاومت در مقابل پارگی و سایش، قدرت کششی بالا و مقاومت خوب در مقابل روغنها، مصارف صنعتی فراوانی پیدا کرده‌اند. زمینه‌های دیگر کاربردی پلی‌یورتانها در تهیه اسفنجها (سخت، نیمه سخت و نرم)، روکشها، پلاستیکها، چسبها، مواد درزگیر و الیاف است که خواص آنها بستگی به نوع مواد اولیه مورد مصرف، درجه پیوند عرضی و همچنین روش ساخت و تهیه آنها دارد<sup>۱۰</sup>. رابطه خواص با ساختار پلی‌یورتانها در نمودار نشان داده شده است.

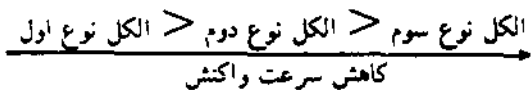


واکنش با الکلها:

ایزوسیاناتها با الکلها ترکیب می‌شوند و پلی‌یورتان تولید می‌کنند:

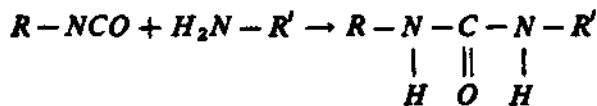


سرعت واکنش به نوع الکل مورد مصرف بستگی دارد و به ترتیب از الکل نوع اول به الکل نوع سوم کاهش می‌یابد:



واکنش با آمینها:

از واکنش بین ایزوسیاناتها و آمینها مشتقات اوره به دست می‌آید:



واکنش با آب:

ایزوسیاناتها با آب ترکیب شده و ترکیب ناپایدار اسید کربامیک را تولید می‌کنند که از تجزیه این ترکیب آمین و دی‌اکسید کربن به دست می‌آید. آمین به دست آمده بلافاصله با باقیمانده ایزوسیانات ترکیب می‌شود و مشتقات اوره تولید می‌کند. واکنش بین آب و ایزوسیانات در تهیه اسفنجهای نرم با دانسیته کم<sup>۱</sup> و همچنین پخت مرطوب<sup>۲</sup> روکشهای ساخته

اساس شیمی پلی‌یورتان:

توانائی گروه ایزوسیانات در انجام واکنش با مواد بی‌اثری که دارای هیدروژن فعال هستند و همچنین با خود، پایه و اساس شیمی پلی‌یورتان را تشکیل می‌دهد. این واکنشها را می‌توان در سه گروه مورد مطالعه قرار داد:

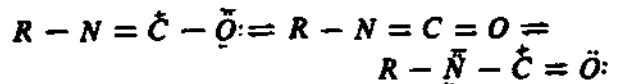
الف - واکنشهای انتقال هیدروژن بین مولکولی<sup>۱</sup>

ب - واکنشهای خودافزایشی<sup>۲</sup>

ج - واکنشهای متفرقه<sup>۳</sup>

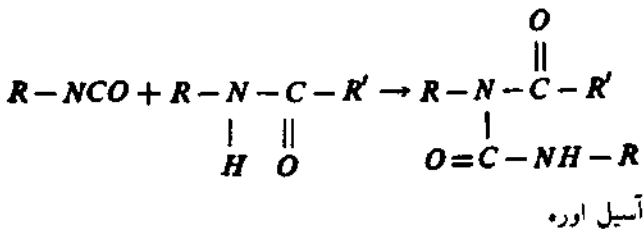
واکنش انتقال هیدروژن بین ملکولی.

گروه ایزوسیانات با ترکیبات دارای اتم هیدروژن فعال شدیداً میل ترکیبی داشته و پیوند دوگانه بین کربن و نیتروژن آن ظرفیت انجام واکنش افزایشی آنیونی را با تعداد زیادی از گروههای دارای اتم هیدروژن فعال، دارد. این نوع پلی‌مر شدن را پلی‌مر شدن افزایشی<sup>۳</sup> یا جابه‌جایی در مولکول می‌گویند. در این نوع پلی‌مر شدن هیچ نوع محصول جانبی به دست نمی‌آید، مگر اینکه در محیط واکنش آب و یا گروه کربوکسیل وجود داشته باشد که در این صورت گاز کربنیک تولید می‌شود. واکنش پذیری گروه ایزوسیانات توسط ساختمان الکترونی آن قابل توضیح است<sup>۴</sup>:



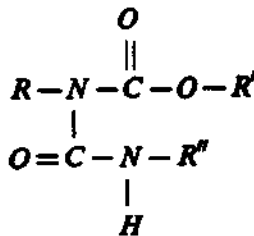
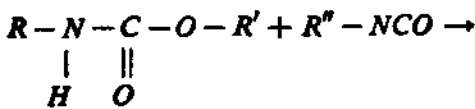
تعادل رزونانسی فوق نشان دهنده بیشتر بودن دانسیته الکترونی بر روی اتم اکسیژن و کمتر بودن آن بر روی اتم کربن است و این موضوع باعث می‌شود که اتم اکسیژن بالاترین بار منفی و اتم کربن بالاترین بار مثبت را دارا گردد. واکنش ایزوسیانات با مواد دارای اتم هیدروژن فعال در امر حمله هسته نوکلئوفیل به اتم کربن که الکتروفیل است انجام می‌گیرد.

شده از ترکیبات ایزوسیانات که دارای NCO آزاد در انتهای زنجیر هستند اهمیت دارند.

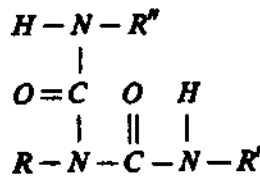
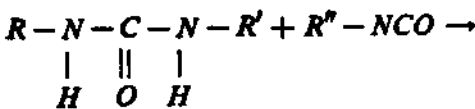


واکنش با اوره‌ها و یورتانها:

اوره‌ها و یورتانها نیز دارای هیدروژن فعال بوده و می‌توانند در اثر واکنش با ایزوسیاناتها در دماهای بالا (بالا تر از ۱۰۰°C) و با در دماهای پائین‌تر و در حضور کاتالیزورهای مخصوصی بیورت و آلفانات تولید کنند.



آلفانات → ایزوسیانات + یورتان



بیورت → ایزوسیانات + اوره

هر دو واکنش فوق دارای پتانسیل پیوند عرضی هستند ولی بیورت دارای پتانسیل بالاتری است و از این نظر دارای اهمیت بیشتری می‌باشد. به طور کلی یورتانها نسبت به اوره‌ها در مقابل ایزوسیاناتها دارای فعالیت کمتری هستند.

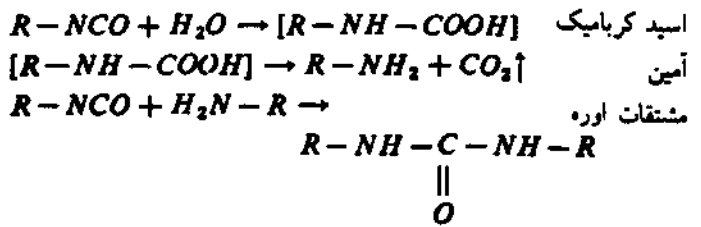
ب - واکنشهای خودافزایشی:

ایزوسیاناتها قادرند تحت شرایط کاتالیزوری ویژه با خود نیز وارد واکنش شوند. چهار نمونه مهم از این واکنشها ذیلاً ذکر می‌گردند:

۱ - پلی مرشدن خطی

پلی مرشدن خطی ایزوسیاناتها به روشی مشابه پلی مرشدن ترکیبات وینیلی، در مجاورت کاتالیزورهای آنیونی، مثل سیانید سدیم در DMF و در

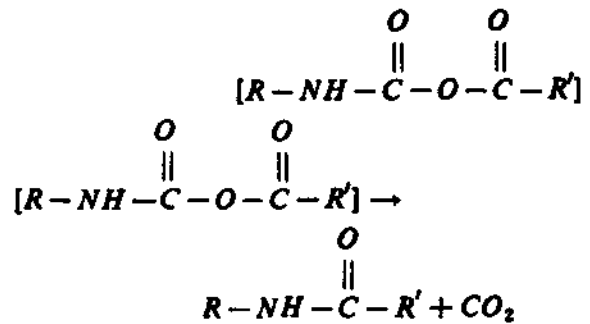
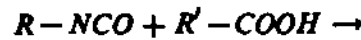
سال اول - شماره اول صفحه ۳۷



واکنش فوق همچنین اهمیت نگهداری مواد اولیه پلی‌یورتان دور از رطوبت هوا و در محیط کاملاً خشک جهت تهیه الاستومرها را نشان می‌دهد چون وجود رطوبت، باعث تولید دی‌اکسیدکربن می‌شود که از کیفیت محصول الاستومری مقدار زیادی می‌کاهد.

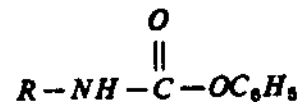
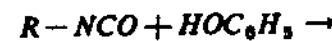
واکنش با اسیدهای کربوکسیلیک:

ایزوسیاناتها با اسیدهای کربوکسیلیک ترکیب می‌شوند و انیدرید ناپایداری تولید می‌کنند که محصول به دست آمده از تجزیه آن به نوع ایزوسیانات و اسید کربوکسیلیک به کار رفته بستگی دارد. انیدرید ناپایدار به اسیدآمید مربوطه تجزیه می‌شود و گاز CO<sub>2</sub> آزاد می‌گردد.



واکنش با فنلها:

فنلها خواص اسیدی دارند و با ایزوسیاناتها به آهستگی ترکیب می‌شوند و تشکیل یورتان می‌دهند. در این واکنشها معمولاً از آمین نوع سوم به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود.

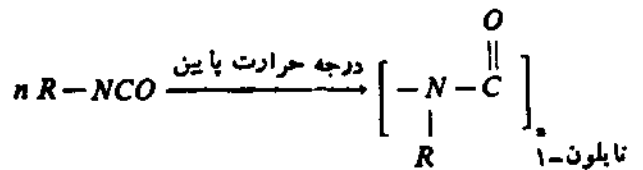


واکنش با آمیدها:

آمیدها و مشتقات آنها نیز تحت شرایط خاصی با ایزوسیاناتها ترکیب می‌شوند و آسیل اوره تولید می‌کنند.

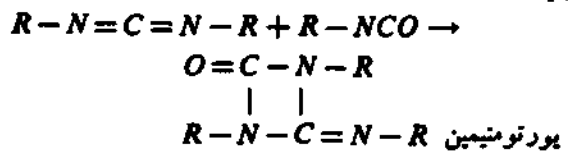
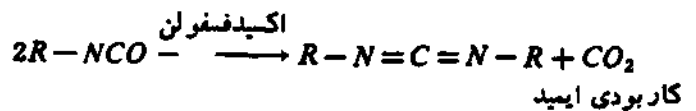
علوم و تکنولوژی پلیمر

دمای ۲۰ °C تا ۱۰۰ °C انجام می‌گیرد. این واکنش معمولاً در پلی‌مرشدنهای عادی یورتان مشاهده نمی‌گردد<sup>۱۱</sup>



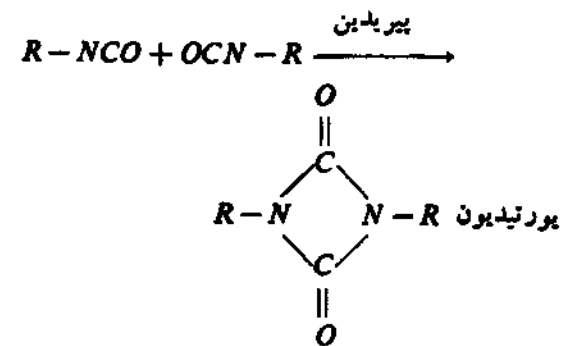
## ۲- تشکیل کاربودی ایمید<sup>۱</sup>:

ایزوسیاناتها به آسانی در واکنشهای تراکمی شرکت می‌کنند و تشکیل کاربودی ایمید می‌دهند. در این واکنش گاز CO<sub>2</sub> نیز متصاعد می‌شود.<sup>۱۲</sup> این واکنش به آسانی در اثر حرارت انجام می‌گیرد و محصول به دست آمده در خلال و یا بعد از سرد شدن با بقیه ایزوسیاناتها ترکیب می‌شود و مشتقات یورتونیمین<sup>۱۳</sup> تسولید می‌کند. یورتونیمین در بسیاری از ایزوسیاناتهای تولید شده، موجود است. کاربودی ایمید به عنوان ماده افزودنی ضد هیدرولیز در یورتانهای که پایه استری دارند، مورد استفاده قرار می‌گیرد.<sup>۱۳</sup>



## ۳- دی مرشدن:

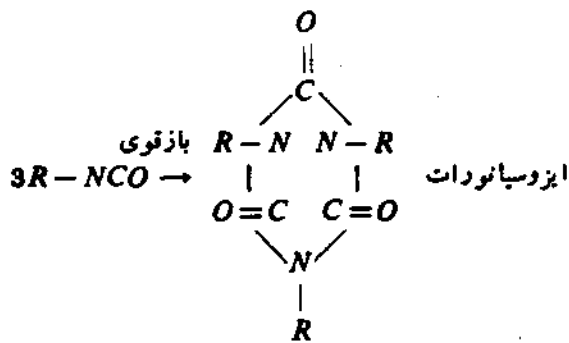
دی مرشدن ایزوسیاناتها در مقابل پیریدین انجام می‌گیرد و یورتیدین<sup>۱۴</sup> تولید می‌شود. این واکنش تعادلی است و در اثر حرارت برگشت پذیر خواهد بود.



## ۴- تری مرشدن:

تری مرشدن ایزوسیاناتها در حضور یک کاتالیزور بازی مثل متوکسید سدیم و یا یک باز آلی قوی انجام می‌گیرد و ایزوسیاناترات تولید می‌کند<sup>۱۵</sup> واکنشهای دی مرشدن و تری مرشدن هر دو در شیمی ایزوسیاناتها مهم هستند ولی واکنش تری مرشدن که منجر به تشکیل ایزوسیاناترات می‌شود

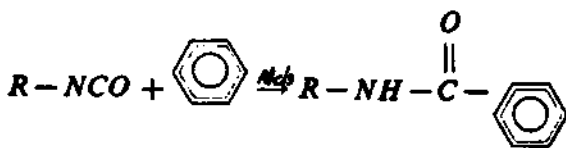
صفحه ۲۸ سال اول - شماره اول



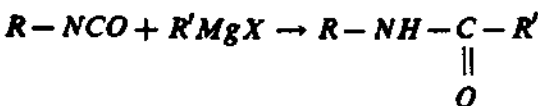
در طیف وسیعتری در کاربرد پلی یورتانها مورد استفاده قرار می‌گیرد<sup>۱۵</sup> و مهم تر است. ایزوسیاناتراتها در مقابل گرما و هیدرولیز، ساختار فوق العاده پایداری دارند و تخریب و تجزیه آنها در دمای پائین تر از ۳۰۰ °C امکانپذیر نخواهد بود.

## واکنشهای فریدل کرافت و گرینیاره:

ایزوسیاناتها در واکنشهای فریدل کرافت شرکت می‌کنند و در حضور آلومینیوم کلراید، آمید تولید می‌کنند:

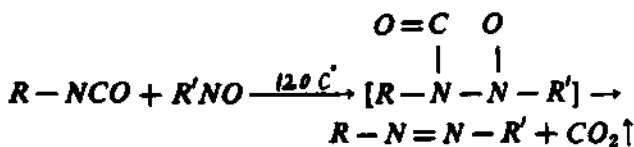


واکنش با معرف گرینیاره نیز در تحت شرایط ملایمی انجام می‌گیرد:



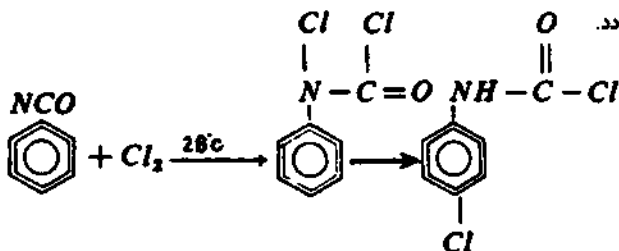
## واکنش با ترکیبات غیر اشباع:

ایزوسیاناتها با گروههای غیر اشباع مانند گروه نیتروز یا گروه آلدئیدی واکنش می‌دهند.

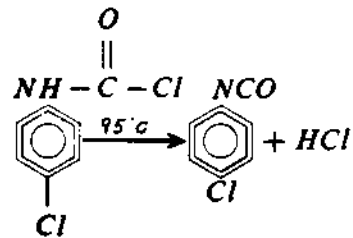
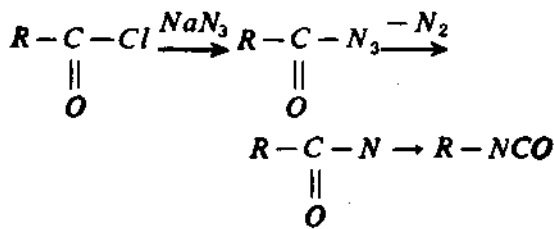


## واکنش با هالوژنها:

کلروبرم با ایزوسیاناتها تولید ترکیبات اضافی می‌کنند که با انجام عمل بازآرایی در ملکول به دست آمده ترکیبات کلره و یا برمه، کاریامیل به دست می‌آید. با حرارت دادن کلراید کریامیل، هیدروژن کلراید خارج می‌گردد.

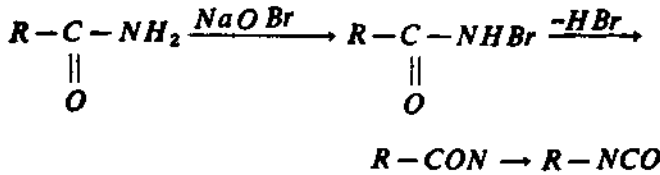


کورتیاس پس از واکنش فستزته کردن<sup>۱۶</sup> در تهیه ایزوسیاناتها حائز اهمیت است و مورد استفاده قرار می‌گیرد.<sup>۱۷</sup>

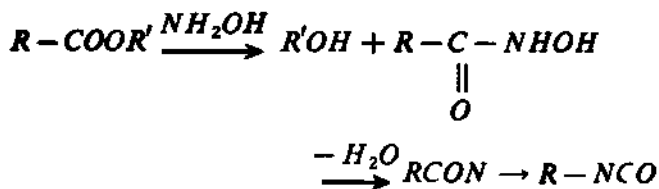


شیمی الاستومرهای پلی یورتان:

واکنش بازآرایی هوفمن بین یک آمید و سدیم هیپوریت و در یک محلول رقیق صورت می‌گیرد.



واکنش بازآرایی لوسن شامل واکنش بازآرایی هیدروکسامیک اسید در حضور تیونیل کلراید است.



پلی‌الها:

در نوع پلی‌ال مختلف شامل پلی‌استر و پلی‌اتر در تولید انواع پلی‌یورتانها به میزان زیادی به کار می‌روند<sup>۱۸</sup> و نوع پلی‌ال انتخاب شده بر روی خواص محصول به دست آمده بسیار موثر است. معمولاً پلی‌استرها خواص مکانیکی بهتر و پلی‌اترها مقاومت بیشتر در مقابل آب را در پلی‌یورتانها سبب می‌شوند. پلی‌الهایی که در تولید پلی‌یورتان مورد استفاده قرار می‌گیرند، دارای وزن ملکولی بین ۲۰۰ تا ۱۰,۰۰۰ هستند، که انتخاب آنها به نوع کاربرد پلی‌مرهای به دست آمده بستگی خواهد داشت.

پلی‌استرها:

پلی‌استرها موادی با وزن ملکولی بالا هستند که در زنجیر پلی‌مری آنها گروه  $\text{O}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$  تکرار می‌شود و معمولاً از واکنش بین یک کربوکسیلیک اسید دارای دو عامل اسیدی و یک دی‌ال به دست می‌آیند.

معمول‌ترین مواد اولیه‌ای که در تهیه پلی‌استرها مورد نیاز صنعت پلی‌یورتان به کار می‌روند عبارتند از: اسیدهای آدیپیک، سباسیک، فتالیک، سوکسینیک، گلوتاریک و دی‌الهای اتیلن گلیکول، ۲،۱- پروپیلن گلیکول، دی‌متیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول، تری‌اتیلن گلیکول، دی‌پروپیلن گلیکول، ۴،۱- بوتان دی‌ال، ۳،۱- بوتان دی‌ال و ۱،۶- هگزان دی‌ال.

همانطور که در مقدمه ذکر شد، یکی از محصولات به دست آمده از پلی‌یورتانها، مواد الاستومری آنها می‌باشد. الاستومرها معمولاً سیستمهای کوپلی‌مری هستند که در زنجیر پلی‌مری آنها قسمتهای سخت<sup>۱</sup> و قسمتهای نرم<sup>۲</sup> متناوباً قرار دارند. قسمتهای نرم به ساختمان پلی‌استر و یا پلی‌اتر به کار رفته مربوط می‌شود و قسمتهای سخت ساختمان آورده و یا یورتان به دست آمده از واکنش بین دی‌ایزوسیانات و دی‌آمین و یا دی‌ال را شامل می‌شود. بنابراین مواد اولیه‌ای که در تشکیل الاستومرهای پلی‌یورتان مصرف می‌شوند عبارتند از: دی‌ایزوسیاناتها، پلی‌الها و زنجیر گستراننده‌های دی‌ال و دی‌آمین. یک نکته که ذکر آن در اینجا خالی از لطف نیست، این است که کلیه مواد اولیه مورد نیاز در صنعت پلی‌یورتان از نفت به دست می‌آیند.

شکل زیر واحد ساختمانی بلوک کوپلی‌مری یورتان را نشان می‌دهد.



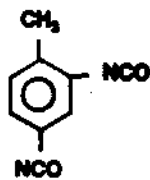
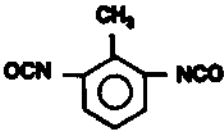
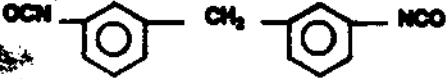
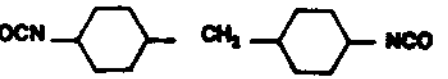
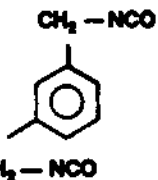

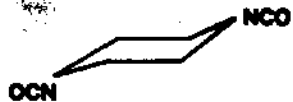
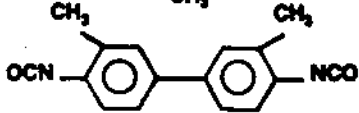
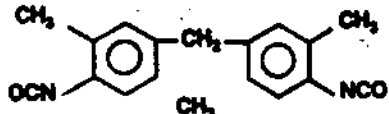
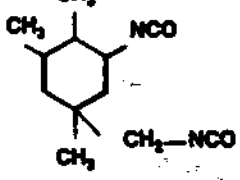
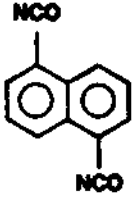
دی‌ایزوسیاناتها:

مهمترین دی‌ایزوسیاناتهایی که در تهیه الاستومرهای پلی‌یورتان به کار می‌روند، همراه با علامت اختصاری و فرمول شیمیایی آنها در جدول ۱ نشان داده شده‌اند. همه ایزوسیاناتها معمولاً در اثر واکنش بین آمین مربوطه و فستز در یک حلال بی‌اثر<sup>۱</sup> مثل ارتودی کلروبنزن<sup>۲</sup> و در دماهای ۲۵ تا ۱۰۰ °C به دست می‌آیند. این روش در حال حاضر مهمترین روش تجاری تهیه ایزوسیاناتها است.



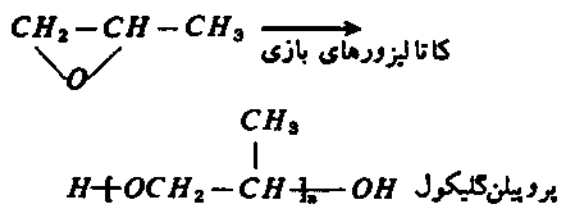
دیگر روشهای تهیه ایزوسیاناتها عبارتند از: بازآرایی کورتیاس<sup>۱</sup>، هوفمن<sup>۲</sup> و لوسن<sup>۳</sup>. این روشها در تهیه مقادیر زیاد ایزوسیاناتها کاربرد ندارند. اگرچه کاربرد آزیدها خطرناک است، ولی با وجود این، بازآرایی

علوم و تکنولوژی پلیمر

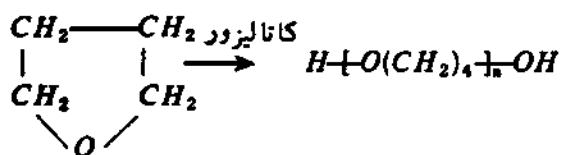
ساخار شیمیایی	علامت اختصاری	نام
	TDI	۴.۲ - تولوئن دی ایزوسیانات
	TDI	۶.۲ - تولوئن دی ایزوسیانات
	MDI	۴.۴ - دی فنیل متان دی ایزوسیانات
	H <sub>12</sub> MDI	۴.۴ - دی سیکلو هگزیل متان دی ایزوسیانات
<p>OCN-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NCO</p>	HDI	۶.۱ - هگزا متیلن دی ایزوسیانات
	XDI	زایلن دی ایزوسیانات
	PPDI	پارافنیلن دی ایزوسیانات
	CHDI	۴.۱ - سیکلو هگزیل دی ایزوسیانات
<p>OCN-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NCO</p>	TMDI	۴.۲.۲ - تری متیل ۶.۱ - هگزا متیلن دی ایزوسیانات
	TODI	۳.۳ - تولیدن ۴.۴ - دی ایزوسیانات
	TOMDI	۳.۴ - دی متیل دی فنیل متان ۴.۴ - دی ایزوسیانات
	IPOI	ایزوفورون دی ایزوسیانات
	NDI	۵.۱ - نفتالن دی ایزوسیانات

### پلی اترها:

پلی اترها از لحاظ تجارتي مهمترين تركيبات پلی هیدروکسی هستند که در تهیه پلی یورتانها مورد استفاده قرار می گیرند. این پلی مرها معمولاً بر اثر پلی مر شدن گروه اپوکسید یک الکلین اکسید در مجاورت یک آغازگر پلی مر شدن مناسب به دست می آیند:



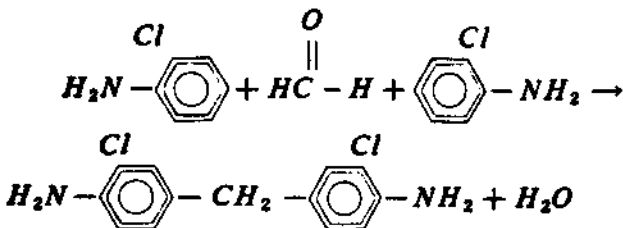
اولین پلی اتري که مشخصاً جهت تهیه پلی یورتان تولید و به کار گرفته شد، پلی تترامتیلن گلیکول بود که از پلی مر شدن تتراهیدروفوران به دست می آید.



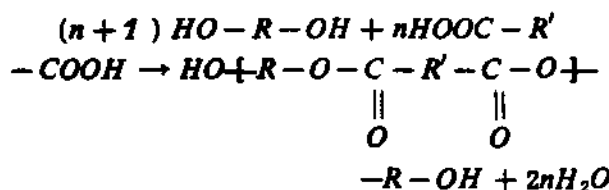
کاتالیزورهای مورد استفاده در تهیه این پلی مر عبارتند از: اسیدها، بازها و نمکهای لوئیس. کاتالیزورهای لازم برای تهیه پروپیلن گلیکول معمولاً هیدروکسید سدیم و یا پتاسیم رقیق است. از سدیم متوکسید و پتاسیم کربنات و سدیم استات نیز به عنوان کاتالیزور استفاده می شود (۱۳) جهت کنترل نوع محصول پلی اتري به دست آمده. از آغازگری مناسب با نوع پلی اتري مورد نیاز استفاده می شود. به عنوان مثال گلیکولهای دو ظرفیتی (اتیلن، پروپیلن، دی اتیلن و دی پروپیلن) به عنوان آغازگر برای تهیه پلی اتريهای دارای دو عامل هیدروکسیل و الکلهاى سه ظرفیتی و بالاتر مثل سوربیتول، تری متیلول پروپان گلیسرول، پنتا اریتریتول و غیره برای تهیه پلی اتريهای دارای سه عامل هیدروکسیلی و بالاتر به کار می روند. پلی اتري گلیکولها معمولاً مایعاتی غلیظ، کم رنگ و غیر فعال هستند که در حلالهای آلی معمولی حل می شوند.

### زنجیر گستراننده ها:

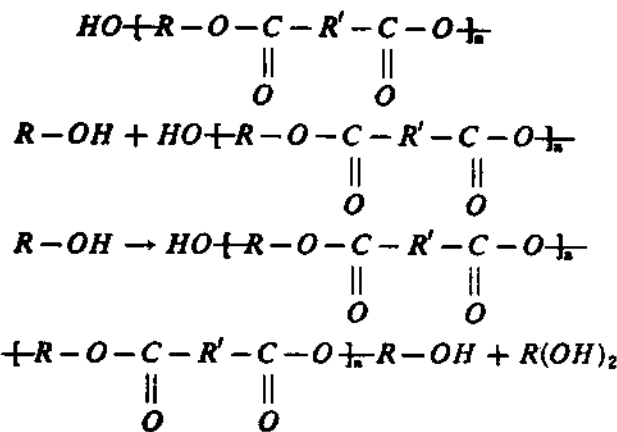
تعداد زیادی از گلیکولها و دی آمینها به عنوان زنجیر گستراننده در تولید پلی یورتانها به کار می روند که بیشترین کاربردها را دو نوع ۱،۴- بوتان دی ال و موکا (MOCA) دارند<sup>(۱۴)</sup> زنجیر گستراننده موکا بر اثر واکنش تراکمی اورتوکلروآنیلین با فرمالدئید در محیط اسیدی به دست می آید:



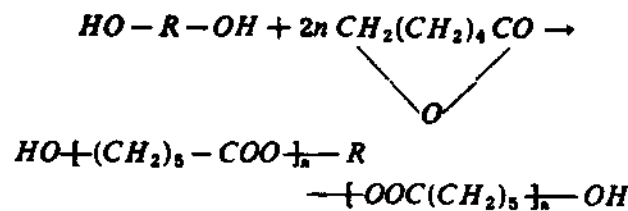
گلیکولها را مواقعی به کار می بریم که بخواهیم کمتر به دست آمده دارای ساختار خطی باشد ولی اگر ساختار شاخه ای و یا دارای پیوند عرضی برای پلی استر مورد نظر باشد، می توان از الکلهاى سه عاملی مثل گلیسرول، تری متیلول پروپان، پنتا اریتریتول، سوربیتول و تری متیلول اتان استفاده کرد. روشی که در تهیه پلی استرهای مورد نیاز صنعت پلی یورتان به کار می رود، روش پلی استریفیکاسیون است و چون لازم است که در انتهای زنجیر پلی استرهای به دست آمده عامل هیدروکسیل وجود داشته باشد، گلیکول به میزانی بالاتر از حد استوکیومتری به کار برده می شود.



واکنش استری شدن فوق به مخلوطی از پلی مرهای دارای جرم ملکولی کم منتج می شود و ارائه واکنش در دماهای بالاتر و یا با کاهش فشار، باعث حذف تعدادی از گلیکولها از ملکول می شود و سرانجام پلی استری با وزن ملکولی بیشتر به دست می آید.



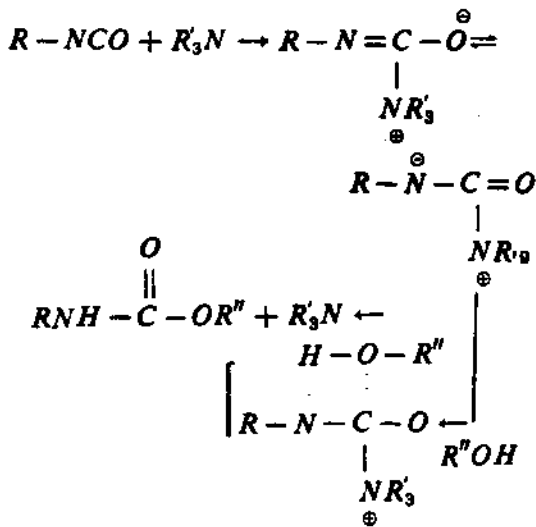
نوع دیگر پلی استر که در زمینه کاری پلی یورتانها دارای اهمیت است، پلی کاپرولاکتون می باشد که از واکنش پلی مر شدن افزایشی کاپرولاکتون در حضور یک آغازگر واکنش به دست می آید.



در بعضی مواقع که پدیده سخت شدن الاستومرها در سرما به علت عمل تبلور صورت می گیرد، به جای پلی استرها از کوپلی استرها استفاده می شود و بدین وسیله از بروز این نارسائی در الاستومر پلی یورتان جلوگیری می گردد.



تصور می‌شود که نثره عمل این کاتالیزور به شرح زیر باشد<sup>۲۲</sup>.

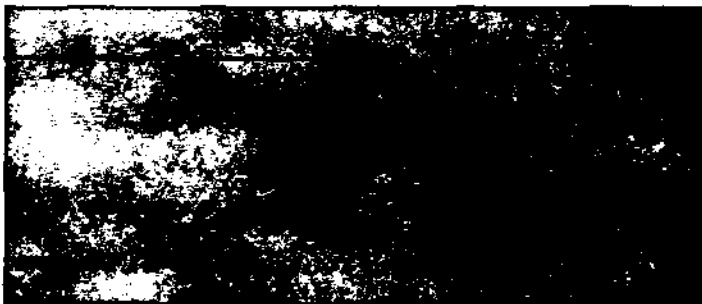


همانگونه که مشاهده می‌شود در اثر واکنش کاتالیزور و ایزوسیانات، کمپلکس ایزوسیانات و باز تشکیل می‌گردد که بعداً در اثر واکنش با الکل یورتان تولید می‌شود<sup>۲۳-۲۵</sup>.

ترکیبات آلی فلزی:

اگر چه تعداد زیادی از ترکیبات آلی فلزی بر روی واکنشهای گروه ایزوسیاناتها اثر کاتالیزوری دارند ولی ترکیبات آلی روی، کاتالیزورهای فوق العاده موثری هستند که معمولاً و ترجیحاً در سیستمهای پلی یورتان مورد استفاده قرار می‌گیرند<sup>۲۶-۲۸</sup>. این ترکیبات عبارتند از: استانوس اکوات<sup>۱</sup>، دی بیوتیل تین دی لورات<sup>۲</sup>، دی بیوتیل تین دی - ۲ - اتیل هگزوات<sup>۳</sup> و استانوس آلات<sup>۴</sup> به طور کلی آمینهای نوع سوم و ترکیبات آلی روی، بیشترین کاربرد کاتالیزورهای تجاری را در تولید پلی یورتان دارا هستند که اسامی تعدادی از آنها در جدول ۲ آمده است.

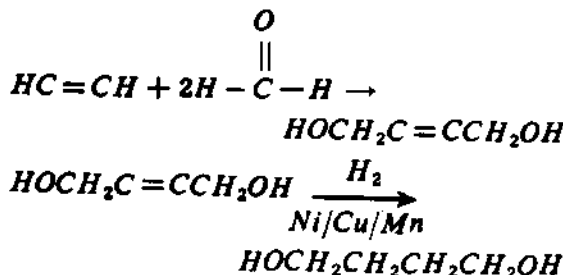
جدول ۲ - کاتالیزورهای تجاری مورد استفاده در سیستمهای یورتان



پانویس ها:

- (I) Wurtz
- (IV) Irganid U
- (II) Otto Bayer
- (V) Vulkanen
- (III) Perlon U
- (I) Intermolecular hydrogen transfer reactions
- (II) Self - addition reactions
- (III) Miscellaneous reactions
- (IV) Addition Polymerisation by rearrangement
- (I) moisture curing

واکنش تراکمی مذکور در دمای پائین شروع می‌شود. سپس دما مرتباً افزایش می‌یابد تا به ۸۰ °C برسد. پس از انجام واکنش، محلول حاصل قلیانی می‌شود و رسوب حاصل با آب شسته و صاف و سرانجام خشک می‌شود. زنجیر گستراننده ۴.۱ - بوتان دی آل بر اثر هیدروژناسیون ۴.۱ - بوتین دی آل در فشار زیاد و در مجاورت کاتالیزور نیکل - مس - منگنز به دست می‌آید. ۴.۱ - بوتین دی آل مورد نیاز نیز از واکنش بین استیلن و فرمالدئید حاصل می‌شود<sup>۲۰</sup>.



کاتالیزورها:

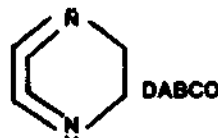
هدف از کاربرد کاتالیزورها در شیمی پلی یورتان، افزایش سرعت واکنش به میزانی معین و مناسب است. چرا که مواد مختلف مورد استفاده جهت انجام واکنش از لحاظ فعالیت شیمیایی به میزان زیادی با یکدیگر تفاوت دارند. کاتالیزورهایی که معمولاً در شیمی پلی یورتان مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از: کاتالیزورهای اسیدی، بازی و ترکیبات آلی فلزی مانند ترکیبات جیوه و روی.

کاتالیزورهای اسیدی:

کاتالیزورهای اسیدی سرعت گسترش زنجیر را به میزان کمی افزوده و از پیوند عرضی جلوگیری می‌کنند. تنها واکنشی که در آن شدیداً کاتالیزور اسیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد واکنش با آب است که در مورد پلی یورتانهای جامد مورد استفاده ندارد<sup>۲۹</sup>. به دلیل گزینش پذیری کاتالیزورهای اسیدی، اسید هلایدهایی مثل پارانیتروبنزوئیل کلراید و یا بنزوئیل کلراید به عنوان پایدار کننده سیستمهای پیش پلی مری مورد استفاده قرار می‌گیرند تا از واکنش بین رطوبت هوا و ایزوسیانات موجود جلوگیری کنند<sup>۳۰</sup>.

کاتالیزورهای بازی:

بازها کلیه واکنشهای ایزوسیاناتها را تشدید می‌کنند و معمولاً اثر کاتالیزوری آنها با افزایش قدرت بازی، افزایش می‌یابد. از مجموعه این کاتالیزورها که در صنعت پلی یورتان مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان از ۱ و ۴ - دی آزو (۲،۲،۲) بی سیکلواکتان نام برد که با نام تجاری دابکو (DABCO) در بازار عرضه می‌شود. به علت قابل دسترس بودن اتم نیتروژن و فقدان مزاحمت فضائی، این ترکیب، کاتالیزوری نسبتاً قوی است.



REFERENCES

- [1] SAUNDERS, J.H. AND FRISCH, K.C.  
"Polyurethanes: Chemistry and technology", Vols I and II, Interscience, New York, London (1962).
- [2] WURTZ, A.  
Ann, 71, 326 (1849).
- [3] BAYER, O.  
Angew. Chem, A59, 257 (1947).
- [4] BAYER Plastics,  
Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (2nd edition), p23 (1959).
- [5] DOMBROW, B.A.  
"Polyurethanes", Second edition (1965).
- [6] BUIST, J.M.  
Design engineering series (Rubber Handbook), 157 (1969).
- [7] DOYLE, E.N.  
"The development and use of polyurethane products", Mc Graw - Hill, New York (1971).
- [8] WRIGHT, P. and cumming/A.P.C.  
"Solid polyurethane elastomers", Maclaren and Sons, London, (1969).
- [9] WOODS, G.  
"Flexible polyurethane foams, "chemistry and technology", Applied - Science, London and New Jersey (1982).
- [10] BRUINS, F.F.  
"Polyurethane technology", interscience (1969).
- [11] SHASHOUA, V.E.  
J. Am. Chem. Soc., 81, 3156 (1959)
- [12] LYMAN, C.  
Reviews in macromolecul ar chemistry, 1(1), 217 (1966).
- [13] HEPBURN, C.  
"Polyurethane elastomers", Applied Science, London (1982).
- [14] KOGON, I. C.  
H. Am. Chem, Soc, 78, 4911 (1956).
- [15] BUIST, J.M. and GUDGEON, H.  
"Advance in Polyurethane Gechnology", Maclaren and Sons Ltd., London (1968).
- [16] SAUNDERS, J.H. and FRISCH, K.C.  
"Polyurethanes: chemistry and technology", Vol. I, Interscience, New York, London (1962).
- [17] SMITH, P.A.S.  
The Curtius reaction in organic reactions, Vol. 3, Eds, Addams, R., Bachmann, W.E., Fieser, P.F., Jognson, J.P., and Snyder, H.R. - John Wiley and Sons New Yrk. (1946).
- [18] BAYER AKTLENGENSELL SCHAFT,  
Bayer Polyurethanes", Germany (1976).
- [19] RYAN, J.D.  
"MOCA, a diamine curing agent for isocyanate containing polymers", Elastomers Bulletin, No 3C, August 1971 (POnt).



- [20] KIRK, O.  
Encyclopedia, of chemical Technology. Vol.18, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1966.
- [21] SYED, E.A.  
"The effect of diols as chain extension agents on the properties of Polyurethane elastomer", MSc Thesis, Loughborough University of Technology, UK (1978):
- [22] SAUNDERS, K.J.  
"Organic polymer chemistry", Chapman and Hall, London (1973).
- [23] BAKER, J.M., DAVIES, M.M. and GAUNT, J.  
J. Chem, Soc, 24 (1949).
- [24] BAKER, J.W. and HOLDSWORTH, J.B.  
J. Chem. Soc., 713 (1947).
- [25] BAKER, J.W. and GAUNT, J.  
J. Chem, Soc., 9,19,27 (1949)
- [26] BRECKER, L. R.  
Plast. Eng., 33 (3), 39 (1977).
- [27] BRITAIN, J.W. and HENEINHARDT, P.G.  
J. Appl. Pol. Sci., 4, 207 (1960).
- [28] SMITH, H.A.  
J. Appl, Pol. Sci., 7, 85 (1963).
- [29] SYED, E.A.  
"The chemistry and technology of transparent flexible polyurethanes", PhD Thesis, Loughbough University of Technology, UK (1982)