

“Modifiche di proprietà di rivestimenti poliuretanic indotte attraverso processi chimico-fisici” - Parte 1

Poliuretano è un nome generale che descrive un ampio gruppo di polimeri (PURs) con composizioni differenti e con intervalli di proprietà assai estesi. Tale gruppo è accomunato dalla modalità di sintesi chimica, si tratta infatti di prodotti di processi di poliaddizione di poli-isocianati con, generalmente, poli-alcoli. Il gruppo funzionale caratteristico è quello uretanico.

La reazione di formazione di un uretano (carbammato) (Fig. 1, Wurtz, 1849) avviene tra un isocianato ed un alcol monofunzionali

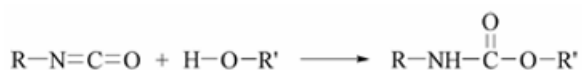


Figura 1

L'estensione della medesima reazione ad isocianati ed alcoli polifunzionali porta alla a reazione di poliaddizione con formazione di polimeri lineari, ramificati o reticolati (Fig.2, Bayer, 1937)

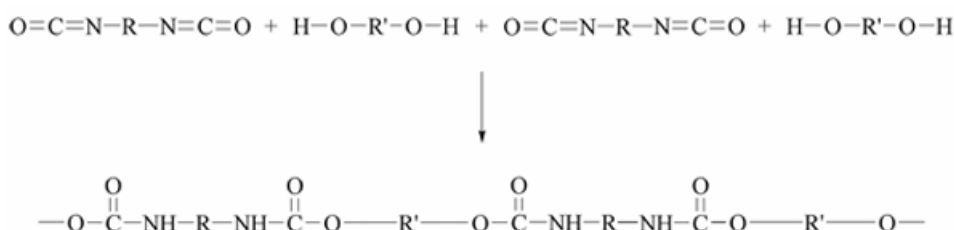


Figura 2

Un'altra categoria di agenti reattivi verso gli isocianati sono le ammine, che portano alla formazione di uree, di- (Fig. 3) o tri-sostituite



Figura 3

Uree si formano anche per reazione di acqua con isocianato (in eccesso) con formazione di un acido carbammico, che decarbossila sviluppando CO₂ e una ammina, che forma l'urea per reazione con l'isocianato in eccesso. Tale reazione è sfruttata nel campo delle schiume poliuretaniche.

L'alta reattività del gruppo isocianato e l'esistenza di idrogeni reattivi nelle uree e negli uretani formati, porta alla formazione di ulteriori composti (allofanati e biuret), che caratterizzano le reazioni di reticolazione.

Tra i PURs annoveriamo anche polimeri risultanti da reazione tra poli-isocianati che hanno urea, isocianurato o gruppi carbodiimmide quale loro unità strutturale caratteristica.

Nella maggioranza dei casi due gruppi uretanici posti in prossimità collegano sequenze di gruppi poli- (alchilene etere) oppure poliesteri con masse molecolari tra i 200 e i 6000 g/mol. Il gruppo uretanico si trova pertanto presente in minore entità.

Il processo di poliaddizione per la sintesi di poliuretani si caratterizza per le seguenti peculiarità

- Sono disponibili un grande numero di reagenti differenti (monomeri e oligomeri)
- La reazione è di tipo esotermico e può avvenire anche a temperatura ambiente, senza sottoprodotti che necessitino di essere separati
- La velocità di reazione può essere controllata da un insieme ampio di catalizzatori ed in taluni casi una reazione specifica può venire accelerata tramite un'accurata scelta di catalizzatori (ad esempio, composti dello stagno catalizzano la reazione uretanica, le ammine terziarie catalizzano la reazione isocianato-acqua)
- Possono essere prodotti composti intermedi (prepolimeri) recanti gruppi reattivi terminali
- La stechiometria influenza la massa molecolare
- Possono essere prodotti un ampio numero di prodotti finali (agenti di rivestimento, elastomeri, termoindurenti) partendo da componenti reattive liquide.

Per quanto concerne i catalizzatori, va considerato che la reazione del gruppo isocianato è straordinariamente sensibile a diversi tipi di catalizzatori, nello specifico

- Basi di Lewis
- Acidi di Lewis
- Catalizzatori di "inserzione"

In linea generale, i catalizzatori metallici attivano i gruppi isocianato rendendoli più elettrofilici, mentre le basi rendono i gruppi ossidrilici più nucleofili.

Le proprietà del polimero dipendono dalle interazioni che le catene del polimero sono in grado di instaurare tra di loro. Un poliuretano originato da un poli-isocianato e dioli a corta oppure lunga catena avrà proprietà simili a quelle che si trovano fra le poliammidi (poliuretano non segmentato).

Introducendo un componente terziario, oltre al di-isocianato ed al poliuretano- o poliesteri- poliolo a lunga catena, come un diolo a catena corta (estensore di catena), si otterrà un poliuretano di tipo copolimero a blocchi caratterizzato da una struttura "segmentata". La straordinaria varietà di proprietà chimico-fisiche deriva dalla molteplicità di strutture secondarie e terziarie che i poliuretani "segmentati" sono in grado di instaurare. Tali strutture si caratterizzano per l'organizzazione in segmenti ("domini") rigidi e segmenti morbidi. I domini rigidi presentano legami ad idrogeno intermolecolari.

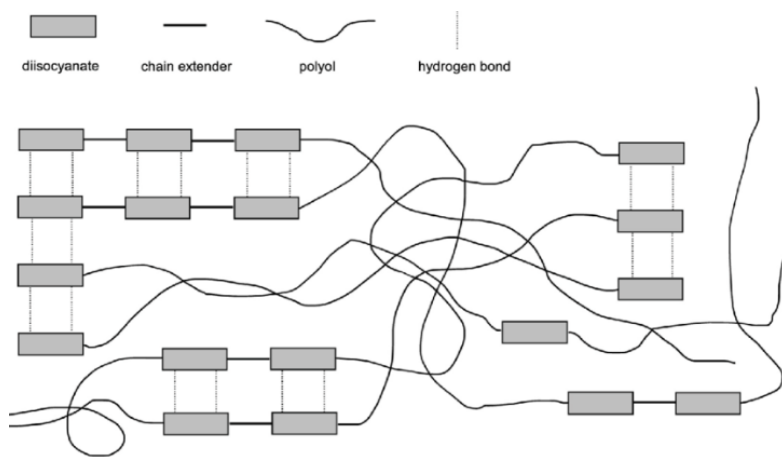


Figura 4

Tali strutture conferiscono al poliuretano segmentato una alta elasticità. I domini rigidi (*hard*) sono responsabili per le proprietà tensili, la resistenza alla lacerazione, la durezza, l'allungamento e la deformazione permanenti, mentre i domini morbidi (*soft*) influiscono sull'espansione elastica e la temperatura di transizione vetrosa. [1]

Dispersioni poliuretatiche (PUD) [2]

La necessità di ridurre l'utilizzo di prodotti a base solvente ha spinto lo sviluppo di sistemi poliuretatici all'acqua da utilizzare in formulazioni per rifinitura.

Il tipo di polimero è in genere costituito da una struttura primaria *soft* di tipo poliestere, policarbonato o polietero o miscele di essi in ragione di circa il 50% di polimero, quindi contribuenti in larga parte alle proprietà del *coating* risultante. La parte *hard*, presente in aliquota inferiore attorno al 20%, è costituita da addotti di diisocianati e dioli a catena corta e/o diammine formanti micro-domini nella matrice *soft* e contribuisce alle proprietà di resistenza e tenacità del film polimerico.

La produzione prevede la formazione di un prepolimero lineare a terminazione isocianica. Nella poliaddizione o nello stadio di estensione di catena viene inserito un componente idrofilico, che permette la successiva operazione di dispersione in acqua. La dispersione acquosa permette la presenza di elevati pesi molecolari e di basse viscosità, a differenza di quanto avverrebbe in soluzione organica.

Con prepolimeri molto viscosi e aventi alte T_g è necessario l'utilizzo di un co-solvente, che ha un effetto positivo nello stadio di formazione del film. Per superare tuttavia le problematiche emissive e regolatorie, sono stati sviluppati nel tempo co-solventi opportuni.

Il contenuto medio di solidi per questo tipo di dispersioni è nell'intervallo 35%÷50%.

Formulati per rifinitura utilizzano dispersioni poliuretatiche per la capacità di conferire le proprietà e le solidità necessarie, proprietà che si ottengono con sistemi 2K, ovvero aggiungendo al formulato un reticolante (a base di poliisocianati, poliaziridine o carbodiimidi) in fase di finissaggio.

[1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley Interscience

[2] G. Avar; U. Meier-Westhues; H. Casselmann; D. Achten "Polyurethanes" Bayer MaterialScience AG Leverkusen; Germany © 2012

[3] C. Yi; L. Yan; C. Shaoua; F. Haojun; S. Bi "Oxygen plasma treated polyurethane leather coating with enhanced water vapour permeability" SLTC Journal , Vol. 94, Pages 205-211