

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Membraanitekniikan ja teknillisen polymeerikemian laboratorio
Kandidaatintyö

POLYAMIDIEN JA POLYURETAANIEN VALMISTAMINEN

Preparation of polyamides and polyurethanes

Silja Pinoniemi

9.7.2009

Käytetyt lyhenteet

DSC	differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri
HDI	1,6-heksametyleenidi-isosyanaatti
H ₁₂ MDI	4,4'-disykloheksyylimetaanidi-isosyanaatti
IPDI	isoforonidi-isosyanaatti
MDI	metyleenidifenyylidi-isosyanaatti
MPD-I	poly(<i>m</i> -fenyleeni-isoftaalamidi)
NDI	1,5-naftaleenidi-isosyanaatti
PA	polyamidi
PEG	polyetyleeniglykoli
PPD-T	poly(<i>p</i> -fenyleenitereftaalamidi)
PPG	polypropyleeniglykoli
PTMEG	polytetrametyleenieetteriglykoli
R	alifaattinen tai aromaattinen hiilivetyketju
R'	alifaattinen tai aromaattinen hiilivetyketju
TDI	tolueenidi-isosyanaatti

SISÄLLYS

1	Johdanto.....	2
KIRJALLISUUSOSA		2
2	Polyamidit ja niiden raaka-aineet	2
2.1	Kahdenarvoiset hapot	3
2.2	Diamiinit	4
2.3	Aminohapot	4
2.4	Laktaamit	4
3	Polyamidien nimeäminen	4
4	Polyamidien teolliset valmistusmenetelmät	6
4.1	PA 6	6
4.2	PA 66	7
4.3	PA 610	8
4.4	PA 11	9
4.5	PA 12	9
4.6	Aromaattiset polyamidit	9
5	Polyamidituotteiden käyttökohteita ja ominaisuuksia	10
6	Polyuretaanit ja niiden raaka-aineet	11
6.1	Isosyanaatit	12
6.2	Polyolit.....	13
6.3	Ketjunjatkaajat.....	14
6.4	Muut lisäaineet	14
7	Polyuretaanien valmistusmenetelmät	16
7.1	Yksivaihemenetelmä	16
7.2	Esipolymerointimenetelmä.....	16
7.3	Kvasiesipolymerointimenetelmä	18
8	Polyuretaanituotteet.....	18
8.1	Solu- eli vaahtomuovit.....	19
8.2	Elastomeerit	20
8.3	Pinnoiteaineet	21
8.4	Liimat.....	21
8.5	Kuidut ja puristemassat	22
KOKEELLINEN OSA		23
9	Kokeellisen työn tarkoitus	23
10	Koejärjestelyt.....	23
10.1	Työssä käytetyt kemikaalit	24
10.2	Polyamidien valmistus.....	24
10.3	Tehtyjen polyamidien analysointi	26
10.4	Polyuretaanien valmistus	26
11	Tulokset ja tulosten tarkastelu	27
12	Johtopäätökset	31
LÄHDELUETTELO		33

1 Johdanto

Työn tarkoituksena oli tutkia polyamidien ja polyuretaanien valmistusta. Kirjallisessa osassa käsitellään polyamidien valmistusta eri raaka-aineista ja tuotteiden käyttökohteita ja ominaisuuksia sekä polyuretaanien raaka-aineiden ja valmistusmenetelmien vaikutusta lopputuotteeseen. Työn kokeellisessa osassa tutkittiin erilaisten polyamidi- ja polyuretaanipolymeerien valmistukseen käytettävien raaka-aineiden optimaalisia suhteita sekä raaka-aineiden vaikutusta tuotteeseen.

Polyamidien keksimiseen johtaneet tutkimukset aloitettiin Du Pont -yhtiössä 1920-luvulla. Du Pont -yhtiön tutkija W.H. Carothers ja hänen työtoverinsa onnistuivat valmistamaan ensimmäisen polyamidin heksametyleenidiamiinista ja adipiinihaposta vuonna 1935. Menetelmä patentoitiin vuonna 1937 ja polyamidien kaupallinen valmistus alkoi 1930-luvun lopussa. Nykyään todella monia polyamidilaatuja on onnistuttu valmistamaan laboratoriomittakaavassa, mutta kaupallisesti valmistetaan vaan muutamia laatuja. [1, 2]

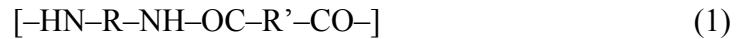
Polyuretaanien keksimisen taustalla on saksalaisten kemistien yritys kiertää Du Pont -yhtiön patentit polyamidien valmistamiseksi. O. Bayer ja hänen tiiminsä onnistuivat valmistamaan ensimmäisen kerran kuitumaista polyuretaania di-isosyanaatista ja diolista vuonna 1937. Myöhempien tutkimusten seurauksena kehitettiin muita polyuretaanituotteita, kuten vaahdot, elastomeerit, liimat ja pinnoiteaineet. [1, 3]

KIRJALLISUUSOSA

2 Polyamidit ja niiden raaka-aineet

Polyamidit ovat pitkäketjuisia polymeerejä, joissa monomeerit ovat liittyneet toisiinsa amidiryhmien ($-NH-CO-$) avulla. Polyamideja on sekä alifaattisia ja aromaattisia. Alifaattiset polyamidit voidaan jakaa kemiallisen rakenteen mukaan täysin alifaattisiin, alisyklisiin alifaattisiin ja aromaattisiin alifaattisiin polyamideihin. [2]

Polyamideja voidaan valmistaa käyttämällä joko yhtä tai kahta lähtöainetta. Kahta lähtöainetta käytettäessä, toinen on kaksi aminoryhmää sisältävä diamiini ja toinen on kahdenarvoinen happo. Kahdesta lähtöaineesta valmistetun polyamidin toistuvan yksikön rakenne on esitetty kaavassa (1), jossa R ja R' ovat alifaattisia tai aromaattisia hiilivetyketjuja.



Käytettäessä yhtä lähtöainetta, voi kyseessä olla joko aminohappo tai rengasrakenteinen amidi eli laktaami. Kaavassa 2 on esitetty polyamidin toistuvan yksikön rakenne, kun lähtöaineita on yksi. [2, 4]



2.1 Kahdenarvoiset hapot

Kahdenarvoinen happo voi olla joko dikarboksyylihappo, jossa on kaksi karboksyyliryhmää (-COOH) tai dihapokloridi, jossa on kaksi reaktiivista -COCl-ryhmää. [5]

Käytetyimpiä dikarboksyylihappoja ovat adipiinihappo ja sebsiinihappo. Adipiinihappoa valmistetaan yleensä sykloheksaanista ja sebsiinihappoa valmistetaan perinteisesti risiiniöljystä. Muita polyamidien valmistuksessa käytettyjä dikarboksyylihappoja ovat mm. oksaalihappo, aromaattinen tereftaalihappo ja aromaattinen isoftaalihappo. [1, 2]

Happoklorideja käytetään polyamidien valmistukseen, kun reaktio suoritetaan alhaisemmassa lämpötilassa (0–50 °C) rajapintapolymeroinnilla. Sebsiinihappokloridi ja adipiinihappokloridi ovat käytetyimpiä happoklorideja. Niitä voidaan käyttää sebsiinihapon ja adipiinihapon asemasta polyamidien valmistuksessa. Isoftaalihappokloridi ja tereftaalihappokloridi ovat aromaattisia dihapoklorideja, joita käytetään aromaattisten polyamidien valmistuksessa. [5, 6]

2.2 Diamiinit

Diamineissa on kaksi funktionaalista aminoryhmää ($-\text{NH}_2$). Alifaattisten polyamidien valmistuksessa käytetyin diamiini on heksametyleenidiamiini eli 1,6-heksaanidiamiini. Heksametyleenidiamiinia voidaan valmistaa adipiinihaposta välituotteen adiponitriili avulla. Aromaattisten polyamidien valmistuksessa käytetyimpiä diamiineja ovat *m*-fenyleenidiamiini ja *p*-fenyleenidiamiini. Muita käytettyjä diamiineja ovat mm. hydratsiinidiamiini, etyleenidiamiini ja piperatsiini. [1, 2, 6]

2.3 Aminohapot

Aminohapoissa on sekä aminoryhmä ($-\text{NH}_2$) että karboksyyliiryhmä ($-\text{COOH}$) samassa molekyylissä. Aminoundekaanihappo ja aminoenantyylihapo ovat esimerkkejä aminohapoista, joita käytetään polyamidien valmistuksessa. Aminoundekaanihappoa saadaan valmistettua risiiniöljystä ja aminoenantyylihappoa voidaan valmistaa telomerointiprosessilla yksinkertaisista tyydyttymättä yhdisteistä. [1, 7]

2.4 Laktaamit

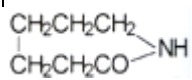
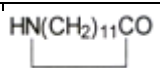
Laktaamit ovat rengasrakenteisia amideja. Polyamidien valmistuksessa käytettäviä laktaameja ovat kaprolaktaami ja lauriinilaktaami. Kaprolaktaami on 7-jäseninen rengas ja lauriinilaktaami on 13-jäseninen. Teollista tarkoitusta varten kaprolaktaamia valmistetaan sykloheksanolista. Lauriinilaktaamia saadaan valmistettua butadieenistä. [1, 4]

3 Polyamidien nimeäminen

Eri polyamidit tunnistetaan toisistaan numeroinnin perusteella. Polyamidia tarkoittavan lyhenteen PA jälkeen tulevat numerot ilmaisevat lähtöaineiden hiiliatomien lukumäärän. Yksi luku lyhenteen perässä kertoo, että tuote on valmistettu yhdestä lähtöaineesta. Jos lukuja on kaksi, ensimmäinen luku ilmaisee käytetyn diamiinin hiiliatomien määrän ja toinen luku kertoo käytetyn kahdenarvoisen hapon hiiliatomien määrän. Luvut voidaan kirjoittaa yhteen (esim.

PA 610) tai erottaa toisistaan pilkulla (esim. PA 6,10). Taulukossa I on esitetty eri polyamidilaatuja ja niiden yleisimmät lähtöaineet. [2, 4]

Taulukko I. Tärkeimmät polyamidilaadut ja niiden raaka-aineet [4].

Polyamidi	Raaka-aine	Raaka-aineen rakennekaava
PA 6	Kaprolaktaami	
PA 11	Aminoundekaanihappo	$H_2N(CH_2)_{10}COOH$
PA 12	Lauriinilaktaami	
PA 66	Heksametyleenidiamiini	$H_2N(CH_2)_6NH_2$
	Adipiinihappo	$HOOC(CH_2)_4COOH$
PA 610	Heksametyleenidiamiini	$H_2N(CH_2)_6NH_2$
	Sebasiinihappo	$HOOC(CH_2)_8COOH$

Sekapolymeereihin otetaan varsinaisten lähtöaineiden lisäksi polymerointiin yksi tai kaksi muuta lähtöainetta. Sekapolymeereissä pääkomponentti mainitaan ensin, ja sen jälkeen tulevat muut komponentit alenevan massaprosenttiosuuden mukaisessa järjestyksessä. Komponenttien massaprosenttiosuudet ilmaistaan sulkumerkkien sisällä nimen jälkeen. Esimerkiksi komponenteista PA 66 ja PA 610 valmistettu sekapolymeeri suhteessa 95:5 voidaan ilmaista merkinnällä PA 66/610 (95:5). [2, 4]

Rengasrakennetta kuvaamaan käytetään yleensä yksittäistä kirjainta. Esimerkiksi kirjaimet I ja T tarkoittavat yleensä isoftaalihappoa ja tereftaalihappoa. PA 6T tarkoittaa heksametyleenidiamiinista ja tereftaalihaposta valmistettua polyamidia. [2]

Polyamidit voidaan nimetä myös käytettyjen lähtöaineiden mukaan. Nimeämistavassa on kuitenkin haittana se, että sama polymeeri voidaan valmistaa eri monomeereista, jolloin sillä on useita eri nimiä. Esimerkiksi PA 6 voidaan nimetä käytettyjen monomeerien mukaan poly(kaprolaktaamiksi) tai poly(6-aminoheksaanihapoksi). [7]

IUPAC:n mukainen systemaattinen polyamidien nimeäminen perustuu polymeerin rakenteessa toistuvaan yksikköön. Esimerkiksi PA 6:n systemaattinen nimi on poly[imino-(1-okso-1,6-heksaanidiyyli)] ja PA 66:n poly[imino(1,6-

diokso-heksaanidiyl)imino-heksaanidiyyli). Systemaattiset nimet ovat pitkiä ja monimutkaisia, joten jatkossa käytetään lähtöaineiden hiiliatomien lukumäärään perustuvaa nimeämistapaa. [7]

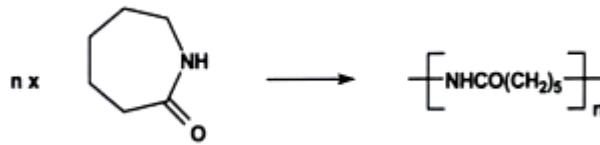
4 Polyamidien teolliset valmistusmenetelmät

Lineaarisilla polyamideilla on kolme kaupallisesti merkittävää valmistustapaa. Nämä valmistustavat ovat diamiinin ja dikarboksyylihapon tai diamiinin ja dihapokloridin välinen kondensaatioreaktio, aminohapon itsekondensaatio ja laktaamirenkaan aukeaminen. Diaminiinien ja kahdenarvoisten happojen sekä aminohappojen reaktiomekanismi on askel- eli kondensaatiopolymerointi.. Reaktioissa lohkeaa jokin pieni molekyyli, yleensä vesi tai suolahappo. Laktaameja käytettäessä reaktiomekanismi on renkaanavautumispolymerointi. [1, 5]

Teoriassa on mahdollista syntetisoida valtava määrä erilaisia polyamideja. Kaupallisesti on kuitenkin saatavilla vain muutamia polyamidilaatuja edullisen hinnan, monomeerien saatavuuden ja tyydyttävien kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien takia. PA 6 ja PA 66 ovat tärkeimmät kaupallisesti valmistettavat polyamidilaadut. Muita kaupallisesti valmistettavia polyamidilaatuja ovat PA 11, PA 12, PA 46, PA 69 ja PA 610 sekä kaksi aromaattista polyamidia. Sekapolymeerejä PA 6/12, PA 66/610 ja PA 66/610/6 valmistetaan myös jossain määrin. Lisäksi on paljon muita polyamidilaatuja, joita valmistetaan laboratoriomittakaavassa. Seuraavaksi esitellään tärkeimpien polyamidilaatujen teollisia valmistusmenetelmiä. [1, 2, 7]

4.1 PA 6

PA 6 valmistetaan pääasiassa hydrolyyttisellä eli vedellä katalysoidulla polymeroinnilla. Toinen teollisesti tärkeä tapa PA 6:n valmistamiseksi on anioninen eli emäksellä katalysoitu polymerointi. Molemmissa prosesseissa käytetään pääraaka-aineena kaprolaktaamia, ja syntyneet tuotteet ovat pääpiirteissään samanlaisia, vaikka niiden fysikaaliset ominaisuudet voivat vaihdella. Kuvassa 1 on esitetty kaprolaktaamirenkaan reaktio PA 6:ksi. [2]



Kuva 1. Kaprolaktaamirenkaan polymeroituminen polyamidiksi [4].

Kaprolaktaamin hydrolyyttinen polymerointi katalysoidaan vedellä, jolloin polymeroituminen tapahtuu kaprolaktaamirenkaan auetessa. Reaktio tehdään 250 °C lämpötilassa joko panos- tai jatkuvatoimisena prosessina. Syntynyt polykaprolaktaami on tasapainossa monomeerin kanssa, jota on noin 10 %. Moolimassaltaan pieni monomeeri täytyy poistaa uuttamalla tai vakuunitislauksella, jotta saavutetaan tuotteen parhaat ominaisuudet. Syntynyt polymeeri kehrätään langaksi. [1, 8]

Anioninen polymerointi on tarkoitettu erityisesti valamalla suoritettavaan polymerointiin. Prosessissa käytetään yleensä katalyyttinä asetkaprolaktaamia ja kaprolaktaamin natriumsuolaa. Muotti täytetään nestemäisellä kaprolaktaamilla ja katalyyteillä, ja polymeroidaan lämmittämällä. Aluksi lämpötila reaktiossa on 140–180 °C, mutta polymeroinnin aikana lämpötila nousee noin 50 °C. [1, 2]

4.2 PA 66

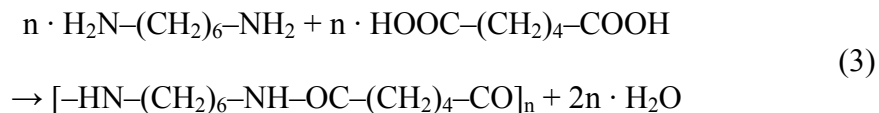
Kahdessa vaiheessa suoritettavan PA 66:n valmistuksessa käytetään lähtöaineina adipiinihappoa ja heksametyleenidiamiinia. Jotta tuotteesta saadaan moolimassaltaan suuri polyamidi, on lähtöaineita käytettävä ekvimolekyyliset määrät. Ensimmäisessä vaiheessa stoikiometriset määrät adipiinihappoa ja heksametyleenidiamiinia sekoitetaan veteen, jolloin muodostuu vesipitoinen suolaliuos. Liuos konsentroidaan 60–75 % kiintoainepitoisuuteen. Vaihtoehtoinen tapa suolan valmistamiseksi on liuottaa samansuuruiset määrät lähtöaineita kiehuvaan metanoliin, jolloin saostuu suolaa. Muodostunut suola erotetaan suodattamalla, ja liuotetaan veteen. Välituotteena syntynyt suola on heksametyleenidiammoniumadipaatti $\{+[H_3N(CH_2)_6NH_3]^+ -[OOC(CH_2)_4COO]^{-}\}$. [2, 3, 9]

Toisessa vaiheessa suola hajoaa lämmitettäessä ja polymeroituminen tapahtuu. Suolan jalostaminen polymeeriksi voidaan suorittaa joko panos- tai

jatkuvatoimisesti. Panosprosessissa suolan vesiliuos syötetään autoklaaviin pienen etikkahappomäärän kanssa, joka toimii viskositeetin stabilisaattorina. Lämpötila nousee 270–280 °C:een parissa tunnissa, jolloin tapahtuu polymeroituminen polyamidiksi. Typen painetta käytetään puristamaan sula polymeeri autoklaavin pohjalta putken kautta nauhamaiseksi tuotteeksi. Nauhamainen materiaali hajotetaan ja valmistetaan muovituotteiksi. [3, 8]

Jatkuvatoimisessa prosessissa reaktio-olosuhteet ovat samat, mutta reaktioseos liikkuu hitaasti erilaisten reaktorivyöhykkeiden läpi. Vyöhykkeinä voi olla esimerkiksi kolme putkea, jolloin ensimmäisessä putkessa polymeroituminen alkaa ilman veden lohkeamista. Toisessa putkessa poistetaan höyryä, jotta polymeroituminen jatkuu, ja kolmannessa putkessa polymeroituminen saatetaan loppuun. Tuote voidaan yleensä suoraan sulakehrätä kuiduksi. [3]

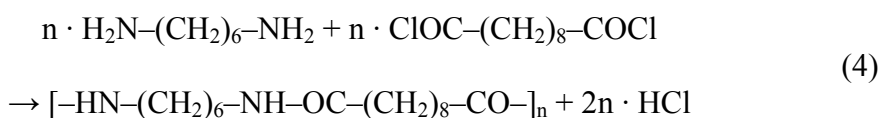
Kaavassa (3) on esitetty adipiinihapon ja heksametyleenidiamiinin reaktio PA 66:ksi ilman välivaihetta. Sivutuotteena lohkeaa vettä. [3]



4.3 PA 610

Polyamidi 610 valmistetaan sebasiinihaposta ja heksametyleenidiamiinista samanlaisilla valmistusmenetelmillä kuin PA 66. Välituotteena syntyvä suola on heksametyleenidiammoniumsebakaatti. Polymerointi voidaan tehdä alhaisemmassa lämpötilassa, koska PA 610:lla alhaisempi sulamispiste kuin PA 66:lla. [3]

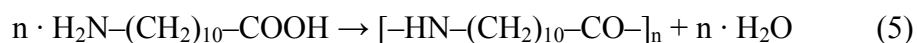
PA 610 voidaan valmistaa myös käyttäen lähtöaineena sebasiinihapon asemasta sebasiinihappokloridia. Kaavasta (4) voidaan nähdä heksametyleenidiamiinin ja sebasiinihappokloridin kondensaatioreaktio PA 610:ksi. Sivutuotteena lohkeaa suolahappoa. [10]



4.4 PA 11

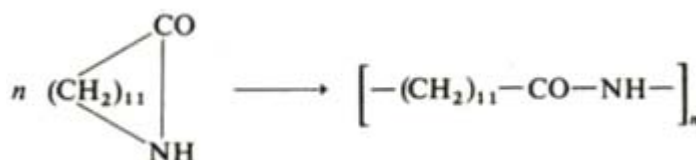
PA 11 valmistetaan jatkuvatoimisesti lämmittämällä ω -aminoundekaanihappoa 200–220 °C lämpötilassa. Myöhemmät reaktiovaiheet tehdään alennetussa paineessa, jotta syntyy moolimassaltaan suuri polymeeri. Kondensaatioreaktion aikana muodostuu noin 0,4–0,6 % 12-jäsenistä laktaamirengasta, mutta sillä ei ole suurta vaikutusta tuotteen ominaisuuksiin, joten sivutuotetta ei yleensä poisteta. [1, 3]

Kaavassa (5) on aminoundekaanihapon itsekondensaatio PA 11:ksi [3].



4.5 PA 12

PA 12 voidaan valmistaa lauriinilaktaamista lämmittämällä sitä vesipitoisen fosforihapon kanssa. Sula lauriinilaktaami voidaan myös polymeroida hydrolyyttisesti adipiinihapon toimiessa katalyyttinä ja viskositeetin stabilisaattorina. Korkea lämpötila (yli 260 °C) on välttämätön laktaamirenkaan aukeamiseksi. Sula tuote käsitellään vielä kuuman typen kanssa, jotta polymeroituminen olisi täydellinen. Lauriinilaktaamin polymerointi ei vaadi tasapainoreaktiota, joten saanto on melkein 100 % suurimoolimassaista polymeeriä. Kuvassa 2 on esitetty lauriinilaktaamirenkaan polymeroituminen PA 12:ksi. [1, 2, 3].



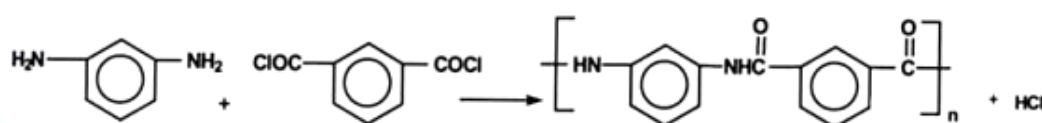
Kuva 2. Lauriinilaktaamirenkaan polymeroituminen polyamidiksi [3].

4.6 Aromaattiset polyamidit

Aromaattisten polyamidien eli aramidien amidisidoksista vähintään 85 % on liittynyt suoraan aromaattiseen renkaaseen. Kaupallisesti tärkeimmät aramidit ovat poly(*m*-fenyleeni-isoftaalamidi) (MPD-I) ja poly(*p*-fenyleenitereftaalamidi)

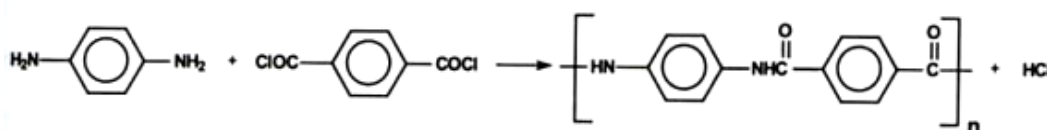
(PPD-T). Tunnetumpia nämä tuotteet ovat Du Pont -yhtiön kauppanimillä Nomex (MPD-I) ja Kevlar (PPD-T). [6, 8, 11]

Nomex valmistetaan matalassa lämpötilassa polykondensaatiolla *meta*-substituoidusta diamiinista ja dihapokloridista amidiliuoksessa. Raaka-aineita kaupallisessa valmistuksessa ovat *m*-fenyleenidiamiini ja isoftaalihappokloridi. Yleensä reaktioon lisätään emäksistä metallihalidia lisäämään polymeerin liukoisuutta polymerointiliuoksessa. Nomex-aramidin valmistusreaktio on kuvassa 3. [6]



Kuva 3. Poly(*m*-fenyleeni-isoftaaliamidin) valmistus *m*-fenyleenidiamiinista ja isoftaalihappokloridista [4].

Kevlar voidaan valmistaa matalassa lämpötilassa *p*-fenyleenidiamiinin ja tereftaalihappokloridin polykondensaatioreaktiolla amidiliuoksessa, kun reaktiossa on mukana metallihalidia. Liuotin auttaa kasvavaa polymeeriä pysymään liuoksessa pidempään, jolloin tuotteen moolimassa kasvaa sopivaksi kuitujen muodostumiselle. Kuvassa 4 on esitetty Kevlar-aramidin valmistusreaktio. [6, 11]



Kuva 4. Poly(*p*-fenyleenitereftaaliamidin) valmistus *f*-fenyleenidiamiinista ja tereftaalihappokloridista [4].

5 Polyamidituotteiden käyttökohteita ja ominaisuuksia

Polyamideja käytetään pääasiassa synteettisten kuitujen ja teknisten muovien valmistamiseen. Useimmista polyamideista valmistetaan pitkäkuituisia lankoja, joita käytetään mm. vaatteissa, matoissa, verhoilussa, turvavöissä, laskuvarjoissa ja köysissä. Polyamidimuovien tärkein käyttökohde on koneenrakennusmateriaaleissa korvaamassa metalli esim. laakereissa ja

vaihteistoissa. Alifaattisia polyamideja käytetään myös liima- ja pinnoiteaineissa. [2, 3]

Aromaattisista polyamideista Kevlaria käytetään pääasiassa kuitujen valmistukseen ja Nomexia kuitujen ja paperien valmistukseen. Kevlar-kuituja käytetään lähinnä komposiiteissa mm. teollisissa ja sotilaallisissa sovelluksissa. Nomex-kuitu- ja -paperituotteita käytetään paljon korkean lämpötilan sovelluksissa kuten tulensuojavaatteissa, teollisissa suodatuksissa, sähköneristyksissä ja lentokoneiden kennorakenteissa. [6]

Erilaisilla polyamideilla on yleisesti suuri iskulujuus, joustavuus, sitkeys ja hankauskestävyys. Eri polyamidilaatujen pääasiallinen rakenteellinen ero on hiilivetyketjujen pituudessa, jotka erottavat vierekkäiset amidiryhmät. Mitä pidempi alifaattisen ketjun pituus on, sitä pienempiä ovat sulamispiste, vetolujuus, taipumislämpötila ja veden imeytyminen. Ketjun pituuden kasvaessa kasvavat venymä ja iskulujuus. Polyamidit kestävät hyvin liuottimia. Vain fenolit, kresolit ja muurahaishappo liuottavat polymeerit huoneenlämpötilassa. Kosteudella on merkittävä vaikutus polyamidin ominaisuuksiin. Kosteus lisää polyamidin joustavuutta ja sitkeyttä, mutta alentaa vetolujuutta ja sähköneristysominaisuuksia. [3, 8]

Aromaattiset polyamidit ovat termisesti stabiilimpia ja kemiallisesti kestävämpiä sekä niillä on suurempi lasittumis- ja sulamislämpötila kuin alifaattisilla polyamideilla. Ne ovat yleensä hyvin palonkestäviä materiaaleja, mutta liukenevat huonosti useisiin orgaanisiin ja epäorgaanisiin liuottimiin. Joillakin aramidikuiduilla on suurempi vetolujuus kuin alifaattisilla polyamidikuiduilla. [6]

6 Polyuretaanit ja niiden raaka-aineet

Polyuretaanit ovat polymeerejä, jotka sisältävät uretaaniryhmän (–NH–CO–O–) polymeeriketjussaan. Ureetaaniryhmät muodostavat kuitenkin vain pienen osan polymeeriketjusta. Polymeeriketju koostuu suurelta osin muista toiminnallisista ryhmistä kuten esteri-, eetteri-, amidi- ja urearyhmistä. [3, 12]

Polyuretaanien uretaaniryhmä syntyy kun isosyanaattiryhmä (–NCO) reagoi polyolin hydroksyyliiryhmän (–OH) kanssa. Reaktio on esitetty kaavassa (6). [4]

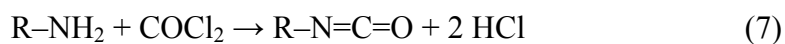


Polyuretaanin pääraaka-aineita isosyanaattien ja polyolien lisäksi ovat ketjunjatkajat. Lisäksi käytetään monenlaisia lisäaineita.

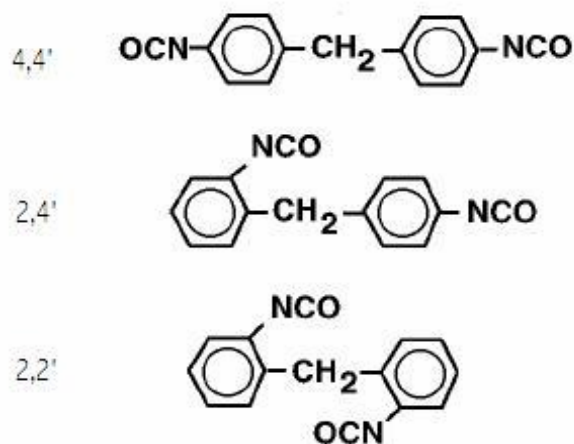
6.1 Isosyanaatit

Isosyanaatit ovat myrkyllisiä aromaattisia tai alifaattisia yhdisteitä, joissa on NCO-ryhmä. Aromaattisissa isosyanaateissa NCO-ryhmä on kiinnittynyt bentseenirenkaaseen ja alifaattisissa isosyanaateissa NCO-ryhmä on liittynyt suoran tai syklisen hiiliketjun päähän. Aromaattiset isosyanaatit ovat yleensä reaktiivisempia ja halvempia kuin alifaattiset, mutta niiden reagoimisherkkyys voi olla ongelma. [1, 13]

Isosyanaattien valmistustavat perustuvat amiinien ja niiden suojojen fosgenointireaktioon. Fosgenointireaktiossa on useita välivaiheita, mutta perusreaktio yksinkertaisessa muodossa on esitetty kaavassa (7). [1, 3]



Isosyanaatteja on lukuisa määrä, mutta vain pientä osaa käytetään kaupallisesti. Polyuretaanituotantoa ajatellen tärkeimpiä isosyanaatteja ovat di- ja tri-isosyanaatit, eli kaksi ja kolme isosyanaattiryhmää sisältävät yhdisteet. Käytetyimmät isosyanaatit ovat aromaattiset tolueenidi-isosyanaatti (TDI) ja metyleenidifenyylidi-isosyanaatti (MDI). TDI on sekoitus 2,4'- ja 2,6'-isomeerejä joko suhteessa 80:20 tai 65:35. 80 % 2,4'-tolueenidi-isosyanaattia ja 20 % 2,6'-tolueenidi-isosyanaattia sisältävä yhdiste on näistä käytetympi. MDI:lla on kolme isomeeriä: 2,2'-MDI, 2,4'-MDI ja 4,4'-MDI, jotka on esitetty kuvassa 5. Näistä 4,4'-MDI on teollisesti käytetyin, ja sitä kutsutaankin usein puhtaaksi MDI:ksi. Muita kaupallisesti saatavilla olevia aromaattisia isosyanaatteja ovat mm. polymeerinen MDI ja 1,5-naftaleenidi-isosyanaatti (NDI). [1, 12, 13, 14]



Kuva 5. MDI:n 4,4'-, 2,4'- ja 2,2'-isomeerit [15].

Tärkeimpiä alifaattisia isosyanaatteja ovat suoraketjuinen 1,6-heksametyleenidi-isosyanaatti (HDI) sekä sykloalifaattiset isoforonidi-isosyanaatti (IPDI) ja 4,4'-disykloheksyyli-metaanidi-isosyanaatti (H₁₂MDI). [13, 14]

6.2 Polyolit

Polyolit ovat yhdisteitä, joissa on kaksi tai useampia hydroksyyli-ryhmiä. Polyuretaanien valmistuksessa käytetään pääasiassa kahta rakenteeltaan erilaista polyoliryhmää: polyeetteri- ja polyesteripolyoleja. Lisäksi polykarbonaattipolyolit voidaan jaotella omaksi ryhmäkseen, vaikka ne teknisesti ottaen ovat polyestereitä. [13, 16]

Polyeetteripolyolit sisältävät eetteriryhmiä (-C-O-C-) molekyyliketjuissaan. Yleisimpiä käytettyjä polyeetteripolyoleja ovat moolimassaltaan erisuuruiset polypropyleeniglykolit (PPG) ja polytetrametyleenieetteriglykoli (PTMEG). Polyeteeniglykoli (PEG) on esimerkki muista käytetyistä polyeetteripolyoleista. Polyeetterit ovat käytetyimpiä polyoleja mm. niiden iskukestävyyden sekä kosteuden ja kylmänkesto-ominaisuuksien ansiosta. [13, 17, 18]

Polyesteripolyolit ovat yhdisteitä, joiden molekyylit sisältävät esteriryhmiä (-O-C=O). Polyuretaanien valmistuksessa käytettyjen polyesteripolyolien moolimassa on yleensä 1000–4000 g/mol. Niiden polyuretaaneille tuomia hyviä ominaisuuksia ovat veto- ja repäisyjuuus, lämmönkestävyys sekä liuottimien kesto. [17, 18]

Polykarbonaattipolyoleista valmistetut polyuretaanit sijoittuvat ominaisuuksiltaan kahden edellisen ryhmän välille. Ne ovat kalliita verrattuna polyeetteri- ja polyesteripolyoleihin. [13]

Polyuretaanin ominaisuudet vaihtelevat suuresti polyadditioreaktiossa käytetyn polyolin mukaan. Polyolit voivat olla lyhyitä tai pitkiä, lineaarisia tai haaroittuneita ja niiden moolimassa vaihtelee paljon. Polyolit, joilla on pieni moolimassa, ovat kovia ja suuren moolimassan omaavat polyolit ovat joustavia. Lopputuotteesta saadaan valitun polyolin avulla esim. kovaa muovia tai joustavaa elastomeeriä. [18]

6.3 Ketjunjatkajat

Isosyanaatin ja polyolin reagoidessa muodostuu esipolymeeriä, jonka moolimassaa kasvatetaan lisäämällä reaktioon ketjunjatkajaa. Ketjunjatkaja reagoi isosyanaatin kanssa vaikuttaen polyuretaanin kovien ja pehmeiden osien suhteeseen sekä parantaen tuotteen fysikaalisia ominaisuuksia. [19, 20]

Ketjunjatkajat ovat moolimassaltaan pieniä amiineja tai lyhytketjuisia polyoleja. Nämä ovat yleensä kaksifunktionaalisia yhdisteitä eli diamiineja tai dioleja. Käytetyimpiä dioliketjunjatkajia ovat 1,4-butaanidioli ja eteeniglykoli. Suosituimpiin amiiniketjunjatkajiin kuuluu metyleenibis(2-kloorianiliini). [18, 21]

6.4 Muut lisäaineet

Lisäaineita käytetään parantamaan tuotteen tiettyjä ominaisuuksia. Polyuretaanien valmistuksessa käytettäviä lisäaineita ovat mm. katalyytit, pinta-aktiiviset aineet, paisunta-aineet, palonestoaineet, täyteaineet ja väriaineet.

Amiinit ja organometallit toimivat polyuretaanien valmistuksessa polymerointireaktioiden katalyytteinä. Erilaisia amiineja käytetään esim. nopeuttamaan silloittumisreaktiota tai hallitsemaan soluvaahdon rakennetta yleensä polyuretaanivaahtoja valmistettaessa. Organometalleilla nopeutetaan uretaanisidoksen syntymistä ja lopputuotteen kypsymistä. Käytettyjä katalyyttejä

ovat esim. tertiaariset amiinit sekä orgaaniset tina-, elohopea- ja lyijy-yhdisteet. [16, 19, 20]

Pinta-aktiivisten aineiden avulla pystytään sekoittamaan polymerointireaktioissa tavallisesti sekoittumattomia aineita. Polyuretaanivaahtojen valmistuksessa pinta-aktiiviset aineet emulgoivat nesteitä ja stabiloivat vaahtojen rakennetta. Muissa polyuretaanituotteissa ne toimivat esim. vaahdonestoaineina, jotka poistavat ilmakuplia alentamalla seosten pintajännitystä. Pinta-aktiivisina aineina käytetään usein orgaanisia silikonyhdisteitä. [19, 20]

Polyuretaanivaahtoja valmistetaan paisunta-aineiden avulla, jotka muodostavat kaasua. Kaasu voi muodostua kemiallisesti tai fysikaalisesti. Kaasu muodostuu kemiallisesti, kun isosyanaatin ja veden välisestä reaktiosta syntyvä hiilidioksidi toimii paisunta-aineena. Fysikaalisessa vaahdotuksessa eksotermisten reaktioiden synnyttämä lämpö höyrystää reaktioseoksessa olevan herkästi kiehuvan halogeenialkaanin. Käytettyjä halogeenialkaaneja ovat mm. diklooridifluorimetaani ja trikloorimonofluorimetaani. Käytetty paisunta-aine vaikuttaa tuotteen ominaisuuksiin. Esimerkiksi halogeenialkaanilla paisutetun solumuovin lämmönjohtavuus on noin 30 % pienempi kuin hiilidioksidia käytettäessä. [20]

Polyuretaanit vapauttavat palaessaan vaarallisia yhdisteitä. Palonestoaineilla pyritään pienentämään polyuretaanien syttymisherkkyyttä sekä hidastamaan palamista. Käytettyjä palonestoaineita ovat halogeeni- ja fosforiyhdisteet, jotka sekoitetaan polyoliin ennen valmistusta. [19, 20]

Täyteaineita käytetään polyuretaanin ominaisuuksien parantamiseksi ja kustannusten pienentämiseksi. Täyteaineilla saadaan parannettua tuotteen fysikaalisista ominaisuuksista esim. kimmomodulia ja stabiilisuutta suurissa lämpötilavaihteluissa. Käytetyimpiä täyteaineita ovat erilaiset karbonaatit ja lasikuidut. [19, 20]

Polyuretaanit ovat värjäämättöminä vaaleita, ja ne kellastuvat usein valossa. Väriainepastoja lisätään polyolin sekaan ennen komponenttien sekoittamista, mikä parantaa tuotteen valonsietokykyä. Käytettyjä epäorgaanisia väriaineita ovat esim.

titaanidioksidi, rautaoksidi, kromioksidi ja kadmiumsulfidi. Myös valmiit polyuretaanituotteet voidaan maalata.[19, 20]

7 Polyuretaanien valmistusmenetelmät

Polyuretaaneja valmistetaan pääasiassa yksivaihemenetelmällä, esipolymerointimenetelmällä ja kvasiesipolymerointimenetelmällä.

7.1 Yksivaihemenetelmä

Polyuretaanien valmistuksessa yksivaiheisella menetelmällä reaktioon tuodaan samanaikaisesti kaikki komponentit. Yksivaiheprosessissa käytetään tavallisesti kahta komponenttia, joista toinen komponentti on puhdas tai muunneltu isosyanaatti ja toinen komponentti on katalysoitu polyoliseos, mutta menetelmässä voidaan käyttää myös ketjunjatkajia ja muita lisäaineita. Yksivaihemenetelmä perustuu tehokkaaseen sekoitukseen lyhyessä ajassa. Kuvassa 6 on esitetty yksivaihemenetelmän periaate. [18, 21]



Kuva 6. Polyuretaanin valmistus yksivaihemenetelmällä.

Menetelmässä uretaani- ja allofanaattisidokset muodostuvat samanaikaisesti aiheuttaen satunnaisemman kolmiulotteisen rakenteen kuin muissa menetelmissä. Tuotteen satunnainen rakenne on huono puoli verrattuna muihin valmistusmenetelmiin, joissa rakennetta voidaan säädellä paremmin lähtöaineiden määrän valinnalla. Yksivaihemenetelmän reaktionopeus on yleensä suurempi kuin esipolymerointimenetelmässä. [21]

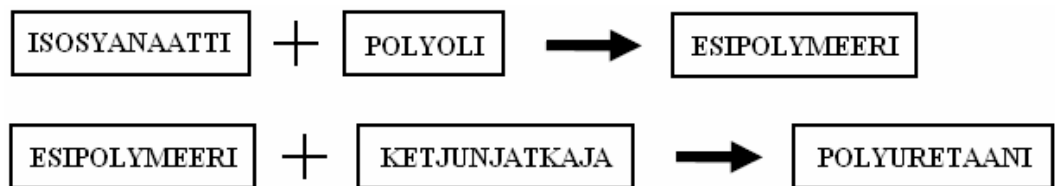
7.2 Esipolymerointimenetelmä

Esipolymerointi on yleisimmin käytetty menetelmä polyuretaanien valmistuksessa. Kaksivaiheisessa menetelmässä valmistetaan ensin esipolymeeri di-isosyanaatin ja polyolin eksotermisellä reaktiolla. Aineiden suhteet valitaan

siten, että polyolin kaikki hydroksyyli-ryhmät reagoivat di-isosyanaatin kanssa muodostaen uretaanisidoksia, mutta osa di-isosyanaatista jää reagoimatta. [18, 21]

Reagoimatonta isosyanaattimäärää kutsutaan vapaaksi isosyanaatiksi ja sen määrä pitää määrittää esipolymeeristä ennen kuin sitä käytetään toisessa vaiheessa. Vapaan isosyanaatin määrä ilmoitetaan prosentteina esipolymeerin massasta, ja se voidaan määrittää esim. titraamalla. Käytetty vapaan isosyanaatin määrä vaikuttaa tuotteen kovuuteen. Mitä enemmän vapaata isosyanaattia käytetään, sitä kovempaa tuotteesta tulee. [21]

Toinen vaihe on ketjunjatkamisvaihe, jossa muodostunut esipolymeeri sekoitetaan ketjunjatkajan kanssa. Ketjunjatkajan toiminnallinen ryhmä reagoi vapaiden isosyanaattiryhmien kanssa muodostaen joko urea- tai uretaaniryhmiä ketjunjatkajasta riippuen. Diamiini muodostaa esipolymeerin kanssa ureasidoksen ja lyhytketjuinen dioli muodostaa uretaanisidoksen. Ureasidos muodostuu nopeammin kuin ureaanisidos. Urea- ja uretaanisidokset mahdollistavat verkkoutumisen vapaiden isosyanaattien välillä muodostaen biureetti- tai allofanaattisidoksia. Isosyanaattia on oltava reaktiossa ylimäärin verrattuna suhteellisiin polyoli- ja ketjunjatkajamääriin, jotta kolmiulotteisen verkon muodostuminen tapahtuu. Kuvassa 7 on kaksivaiheinen esipolymerointimenetelmä. [18, 21]

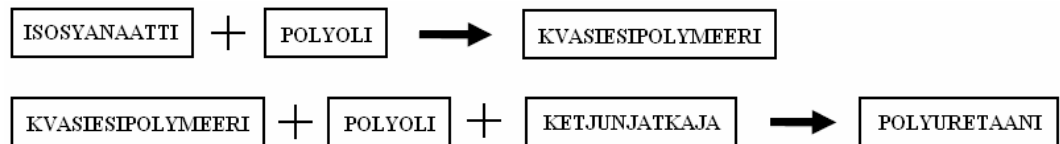


Kuva 7. Kaksivaiheinen polyuretaanin esipolymerointimenetelmä.

Esipolymerointimenetelmän etu on prosessin hyvä hallittavuus verrattuna yksivaihemenetelmään. Menetelmällä voidaan valmistaa juuri tiettyjä ominaisuuksia omaavia polyuretaaneja. [19]

7.3 Kvasiesipolymerointimenetelmä

Kvasiesipolymerointimenetelmä on samankaltainen menetelmä kuin esipolymerointimenetelmä, mutta kvasiesipolymerin valmistukseen käytetään suhteessa vähemmän polyolia kuin valmistettaessa perinteistä esipolymeeriä. Toisessa vaiheessa loput polyolista sekoitetaan ketjunjatkajan joukkoon. Kvasiesipolymerointimenetelmässä vapaan isosyanaatin määrä on 16–32 %, mikä on suurempi kuin esipolymerointimenetelmässä. Suurempi vapaan isosyanaatin määrä tekee kvasiesipolymerin viskositeetin paljon pienemmäksi. Tuote on ominaisuuksiltaan yksivaihe- ja esipolymerointisysteemin välillä. Kuvassa 8 on esitetty kvasiesipolymerointimenetelmä. [18, 21]



Kuva 8. Kaksivaiheinen kvasiesipolymerointimenetelmä polyuretaanin valmistamiseksi.

Menetelmän etuja ovat matala viskositeetti, joka mahdollistaa sekoituksen käsin sekä komponenttien sekoitussuhteiden helpompi säätömahdollisuus. Erilaisilla sekoitussuhteilla saadaan valmistettua samalla menetelmällä laaja valikoima tuotteita, joilla on eri kovuuksia. [19, 21]

8 Polyuretaanituotteet

Polyuretaanituotteiden ominaisuudet vaihtelevat hyvin paljon. Esimerkiksi vaahdon tiheys voi olla 6 kg/m^3 ja kiinteän tuotteen 1220 kg/m^3 . Jäykkyydet vaihtelevat hyvin joustavasta elastomeeristä kovaan ja jäykkään muoviin. [20]

Polyuretaanit voidaan jaotella eri tavoin. Tässä työssä tuotteet on jaoteltu käyttökohteidensa mukaisesti viiteen pääryhmään: solumuovit, elastomeerit, pinnoiteaineet, liimat sekä kuidut ja puristemassat. Taulukkoon II on koottu eri polyuretaanituotteiden käyttökohteita.

Taulukko II. Polyuretaanituotteiden jaottelu ja niiden käyttökohteita [1, 3, 4, 6, 20, 21].

Ryhmä	Alaryhmä	Käyttökohteita
Solumuovit	Pehmeät solumuovit	Huonekalujen ja autojen pehmusteet, joustava pakkausmateriaali
	Kovat solumuovit	Rakennusten ja jäähdytyslaitteiden lämmöneristys
	Integraalisolumuovit	Pakkausmateriaali, huonekalujen ja autojen pehmusteet
Elastomeerit	Valuelastomeerit	Umpikumirenkaat, kengänpohjat, tiivisteet
	Kautsumaiset elastomeerit	Pyörien kulutuspinnot, tiivisteet, kengänpohjat
	Termoplastiset elastomeerit	Telojen pinnoitteet, letkut, hiihtokengät
Pinnoiteaineet	Ilman hapen vaikutuksesta kovettuvat pinnoitteet	Puulakat ja nopeasti kuivuvat emalit
	Kosteuden vaikutuksesta kovettuvat pinnoitteet	Kirkkaat lattia- ja venelakat
	Lämmön vaikutuksesta kovettuvat pinnoitteet	Sähkömagneettisten lankojen pinnoittaminen
	Kaksikomponenttipinnoitteet	Lattiamaalit, nahan ja kumin viimeistely, hiontalakat
Liimat	Kaksikomponenttiliimat	Puun, muovien ja metallien liimaaminen
	Liukenevat elastomeerit	Jalkineteollisuus
	Polyisosyanaattiliimat	Kumin kiinnittäminen kumiin, metalleihin, lasiin ja synteettisiin kuituihin
Kuidut ja puristemassat	Elastomeerikuidut	Urheiluvaatteet ja uimapuvut
	Puristemassat	Vaihteistot, laakerit

8.1 Solu- eli vaahtomuovit

Solumuoveja valmistetaan kolmenlaisia: pehmeitä solumuoveja, kovia solumuoveja ja puolikovia integraalisolumuoveja. Polyuretaanivaahtoja valmistettaessa seoksessa kehitetään kaasua reaktion aikana, jolloin tuotteesta tulee huokoinen. Kehitetty kaasu on yleensä hiilidioksidi, joka muodostuu isosyanaatin ja veden reagoidessa. [16, 20]

Pehmeät solumuovit valmistetaan yksivaihemenetelmällä kaksifunktionaalisista polyestereistä ja polyeettereistä, jotka ovat joko lineaarisia tai vain vähän

haaroittuneita. Tuote koostuu vähän ristosilloittuneista avoimista soluista. Pehmeiden tuotteiden tiheydet ovat 20–50 kg/m³. [4, 16]

Kovien solumuovien raaka-aineena käytetään kolme- tai useampiarvoisia polyestereitä ja polyeettereitä, jolloin tuotteeseen muodostuu voimakkaasti ristosilloittuneita suljettuja soluja, mikä tekee tuotteesta jäykkää. Kovat solumuovit valmistetaan joko yksi- tai kaksivaihe menetelmällä. Kaupallisten kovien solumuovien tiheydet ovat 30–120 kg/m³. [4, 16]

Integraalisolumuovit ovat yhdellä työvaiheella valmistettuja solumuoveja, joissa on tiivis pintakerros ja huokoinen ydin. Kerrokset koostuvat samasta raaka-aineseoksesta. Integraalisolumuovien tiheys on yli 100 kg/m³. [20]

8.2 Elastomeerit

Polyuretaanielastomeerit ovat jaksoittaisia sekapolymeerejä, jotka muodostuvat vuoroittaisista suhteellisen lyhyistä kovista segmenteistä ja pitkistä pehmeistä segmenteistä. Kovat segmentit muodostuvat isosyanaattien ja ketjunjatkajien välisistä sidoksista ja pehmeät segmentit koostuvat polyolista. [16]

Elastomeerit valmistetaan erilaisista raaka-aineyhdistelmistä erilaisilla valmistusmenetelmillä. Elastomeerien kovuus voi vaihdella erittäin pehmeistä hyvin koviin, ja ne voivat olla kertamuoveja tai kestopuoveja. Yleisesti elastomeereillä on hyvä hankauskestävyys ja liottimienkesto sekä suuri veto- ja repimislujuus. Elastomeerit voidaan jakaa valmistustapojensa mukaan valuelastomeereihin, kautsumaisiin elastomeereihin ja termoplastisiin elastomeereihin. [3, 16]

Valuelastomeerit valmistetaan kaatamalla nestemäinen esipolymeerin sisältävä reaktioseos kuumaan muottiin, jossa materiaali muuttuu kiinteäksi tuotteeksi. Kautsumaiset elastomeerit valmistetaan lineaarisista polyestereitä tai -eettereistä ja di-isosyanaateista. Syntynyt kautsumainen kumihartsit kovetetaan vulkanointiaineella kuten rikillä, orgaanisilla peroksidoilla tai isosyanaatilla. [3]

Termoplastiset elastomeerit ovat kestopuoveja, jotka valmistetaan ekstruusiolla tai ruiskuvalulla. Ekstruusiossa polymeeri kuumennetaan pehmeäksi,

homogenisoidaan ja puristetaan tiiviiksi massaksi haluttuun muotoon. Ruiskuvalumenetelmässä sulatettu polymeeri ruiskutetaan nopeasti suuressa paineessa suljettuun muottiin, jossa se kovettuu lyhyessä ajassa lopulliseen muotoon. [3, 4]

8.3 Pinnoiteaineet

Sitkeys, kiilto sekä hankaus- ja naarmutuskestävyys ovat tärkeimpiä ominaisuuksia, joiden takia polyuretaanipinnoitteita valmistetaan. Polyuretaanista valmistettavia pinnoiteaineita ovat erilaiset maalit ja lakat. Pinnoiteaineet voidaan jakaa yksi- ja kaksikomponenttipinnoitteisiin. Yksikomponenttipinnoitteet kovettuvat ilmassa olevan hapen, kosteuden tai lämmön vaikutuksesta. Kaksikomponenttisysteemit kovettuvat kahden materiaalin vuorovaikutuksesta, ja niitä voidaan valmistaa sekä kovia että joustavia. [3, 6]

Käytetyn isosyanaatin kemiallisella rakenteella on vaikutusta tuotteen käyttötarkoitukseen. UV-valon vaikutuksesta aromaattisista isosyanaateista valmistetut pinnoitteet haalistuvat ja fysikaaliset ominaisuudet huononevat sekä pinnoite irtoaa ja halkeilee. Alifaattiset isosyanaatit UV-valo läpäisee vahingoittamatta pinnoitetta. [6]

8.4 Liimat

Polyuretaanituotteita käytetään liimoina niiden hyvän tarttuvuuden ansiosta. Liimat voidaan jakaa kolmeen luokkaan: kaksikomponenttiliimat, liukenevat elastomeerit ja polyisosyanaatit. [3]

Kaksikomponenttiliimat muistuttavat kaksikomponenttipinnoitteita ja liukenevat elastomeerit ovat samankaltaisia kuin kautsumaiset elastomeerit. Polyisosyanaateista erityisesti trifenyylimetaani-4,4',4''-tri-isosyanaattia käytetään kumin kiinnittämiseen muihin materiaaleihin. [1, 3]

8.5 Kuidut ja puristemassat

Polyuretaanikuituja kutsutaan yleisesti elastaanikuiduiksi. Ne ovat hyvin joustavia kumimaisia kestopolymeerejä. Kuidut voivat venyä jopa 500–700 % ja palautua heti venytyksen lakattua alkuperäiseen mittaansa. Ne ovat korvanneet luonnonkumielastomeerien käytön monissa vaatteissa. Yksi tunnetuimmista polyuretaanielastomeerikuiduista on Du Pont -yhtiön patentoima Lycra. [3, 21]

Polyuretaanikuidut valmistetaan sekoittamalla isosyanaatti ja polyoli lämpötilan noustessa 200 °C:een. Syntyneen polymeerin moolimassa on 10 000–15 000, ja se voidaan kehrätä kuiduksi sulakehruumenetelmällä. [1, 3, 16]

Puristemassa on kestopuovi, joka valmistetaan kaatamalla sekoitetut lähtöaineet muottiin, jossa kovettuminen tapahtuu katalyytin ja lämmön avulla. Polyuretaanipuristemassoilla on hyvin paljon samanlaisia ominaisuuksia kuin polyamideilla. Kalliin hinnan vuoksi niiden käyttö on vähäistä. [1, 16]

KOKEELLINEN OSA

9 Kokeellisen työn tarkoitus

Työn kokeellisessa osassa valmistettiin erilaisia polyamidi- ja polyuretaanipolymeerejä. Polyamideista valmistettiin polymeerejä PA 66, PA 610 ja PA 810 rajapintapolymeroinnilla. Polyuretaaneja valmistettiin MDI-isosynaatista ja moolimassaltaan erilaisista polyetyleeniglykoleista. Lisäksi osassa kokeista käytettiin ketjunjatkajana 1,4-butaanidiolia.

Polyamidien valmistuksessa rajapintapolymeroinnilla reaktanttien diffuusionopeudet rajapinnalle ovat reaktionopeutta rajoittava tekijä. Rajapintapolymeroinnissa rajapinnalla on aina stoikiometria, mutta kahden reaktantin optimaalinen moolisuhde ei ole aina 1:1, vaan se vaihtelee yleensä käytetyn orgaanisen liuottimen mukaan. Reaktanttien konsentraatiosuhteen avulla voidaan tasoittaa reaktanttien diffuusionopeudet rajapinnalla. [5]

Tässä työssä tutkittiin polyamidin 610 valmistuksessa käytettyjen reaktanttien optimaalista konsentraatiosuhdetta orgaanisen faasin liuottimen ollessa heksaani sekä lähtöaineiden konsentraation vaikutusta eri polyamidilankojen paksuuteen. Lisäksi työssä tutkittiin natriumhydroksidiliuoksen konsentraation vaikutusta eri polyamidilaatujen saantoon.

Kokeellisessa osassa tutkittiin myös polyuretaanin valmistukseen käytettävän polyetyleeniglykolin moolimassan vaikutusta lopputuotteeseen sekä testattiin ketjunjatkajan vaikutusta tuotteeseen.

10 Koejärjestelyt

Työssä keskityttiin pääasiassa polyamidien valmistukseen. Polyamidit valmistettiin huoneenlämpötilassa vetokaapissa myrkyllisten ja helposti haihtuvien yhdisteiden takia. Työssä valmistettiin myös polyuretaaneja vetokaapissa yksivaihemenetelmällä. Seuraavassa esitellään työssä käytetyt materiaalit ja menetelmät.

10.1 Työssä käytetyt kemikaalit

Taulukossa III on esitetty työssä kemikaalit, niiden laadut ja valmistajat.

Taulukko III. Työssä käytetyt kemikaalit, niiden laadut ja valmistajat. Flukan tuotteiden toimittajana on nykyään Sigma-Aldrich.

Kemikaali	Laatu	Valmistaja
1,6-heksaanidiamiini	<i>pro analysis</i>	Fluka Chemika
1,8-oktaanidiamiini	<i>pro analysis</i>	Fluka Chemika
Adipiinihappokloridi	<i>pro analysis</i>	Aldrich
Sebasiinihappokloridi	<i>pro analysis</i>	J.T.Baker
Dikloorimetaani	<i>pro analysis</i>	J.T.Baker
Heksaani	<i>pro analysis</i>	Fluka
NaOH	<i>pro analysis</i>	Fluka
HCl	<i>pro analysis</i>	J.T.Baker
4,4'-MDI, 98 %	<i>pro analysis</i>	Aldrich
PEG 200	<i>pro analysis</i>	Fluka Chemika
PEG 300	<i>pro analysis</i>	Fluka Chemika
PEG 1500	<i>pro analysis</i>	Fluka Chemika
PEG 2000	<i>pro analysis</i>	Fluka Chemika
1,4-butaanidioli	<i>pro analysis</i>	Merck

Lisäksi työssä käytettiin indikaattorina fenoliftaleiinia, joka on 0,1 % fenoliftaleiinia etanolissa.

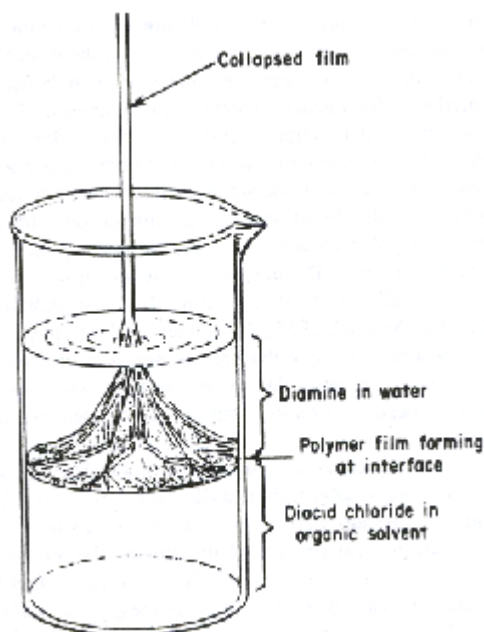
10.2 Polyamidien valmistus

Polyamidit valmistettiin rajapintapolymeroinnilla liuottamalla lähtöaineet kahteen toisiinsa sekoittumattomaan faasiin. Vesifaasi valmistettiin kiinteästä diamiinista ja natriumhydroksidin (NaOH) vesiliuoksesta. Vesifaasiin lisättiin indikaattoria rajapinnan näkemiseksi ja faasin tunnistamiseksi. Orgaaninen faasi valmistettiin nestemäisestä happokloridista ja orgaanisesta liuottimesta. Jokaisessa kokeessa nestemäisen happokloridin tilavuus mitattiin automaattipipetillä ja massa punnittiin tarkan ainemäärän laskemiseksi. Taulukossa IV on rajapintapolymeroinnilla valmistetut polyamidilaadut, polyamidien lähtöaineet ja niiden liuottimet.

Taulukko IV. Valmistetut polyamidit, niiden lähtöaineet ja käytetyt liuottimet.

Polyamidi	Diamiini	Vesifaasin liuotin	Happokloridi	Orgaaninen liuotin
PA 66	1,6-heksaanidiamiini	NaOH-liuos	Adipiinihappokloridi	Dikloorimetaani
PA 610	1,6-heksaanidiamiini	NaOH-liuos	Sebasiinihappokloridi	Heksaani
PA 810	1,8-oktaanidiamiini	NaOH-liuos	Sebasiinihappokloridi	Heksaani

Faasit yhdistettiin kaatamalla tiheydeltään pienempi faasi tiheydeltään suuremman faasin päälle varovasti lasisauvaa pitkin, jotta faasit eivät päässeet sekoittumaan. Polyamidien 610 ja 810 valmistuksessa vesifaasi on raskaampi faasi, mutta polyamidin 66 valmistuksessa orgaanisen faasin liuotin dikloorimetaani on vettä tiheämpää. Nesteiden rajapintaan muodostui polymeerifilmi, joka kerittiin nauhaksi vetolaitteen avulla. Kuvassa 9 on esitetty polyamidin valmistus rajapintapolymeroinnilla. Muodostuneen nauhan pituuden selvittämiseksi laskettiin vetolaitteen kerimät kierrokset. Muodostunut polyamidi kuivattiin lämpökaapissa 50 °C lämpötilassa, ja kuiva tuote punnittiin saannon laskemiseksi.



Kuva 9. Polyamidin valmistus rajapintapolymeroinnilla [5].

Kokeissa muuteltiin käytettyjen diamiinien ja happokloridien konsentraatioita sekä konsentraatiosuhteita. Myös vesifaasin liuottimena käytetyn natriumhydroksidiliuoksen konsentraatiota vaihdeltiin.

10.3 Tehtyjen polyamidien analysointi

Muodostuneen polyamidin murtovenymää testattiin vetämällä märkää polyamidinauhaa, kunnes nauha katkesi. Nauhan venymä mitattiin viivoittimella.

Jokaisesta polyamidilaadusta testattiin yksi kuivattu tuote differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (Differential Scanning Calorimeter) DSC:llä (DSC 204 F1 Phoenix) tuotteen kiteytymis-, lasisiirtymä- ja sulamislämpötilan määrittämiseksi. Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetria on menetelmä, jolla saadaan mitattua yhdisteen ja vertailumateriaalin energiapanoksen ero lämpötilan funktiona. Näytettä punnittiin 4–8 mg alumiinikuppiin, joka suljettiin ja rei'itettiin. Analysoinneissa käytettiin kantokaasuna typpeä 40 mL/min ja suojakaasuna heliumia 40 mL/min. Näytettä lämmitettiin 20 °C/min huoneenlämpötilasta joko 250 °C:een (PA 610) tai 290 °C:een (PA 66 ja 810).

Polyamidien valmistuksessa reaktioastiaan jäi jäljelle joko orgaanista tai vesifaasia. Jäljelle jäänyt liuotin testattiin lisäämällä fenoliftaleiini-indikaattoria, joka on emäksisissä liuksissa punaista ja neutraaleissa sekä lievästi happamissa liuksissa väritöntä. Emäksinen vesifaasin liuotin titrattiin 1 mol/L suolahapolla, ja titrausliuoksen kulutuksesta laskettiin polymerointireaktiossa kuluneen natriumhydroksidin ainemäärä.

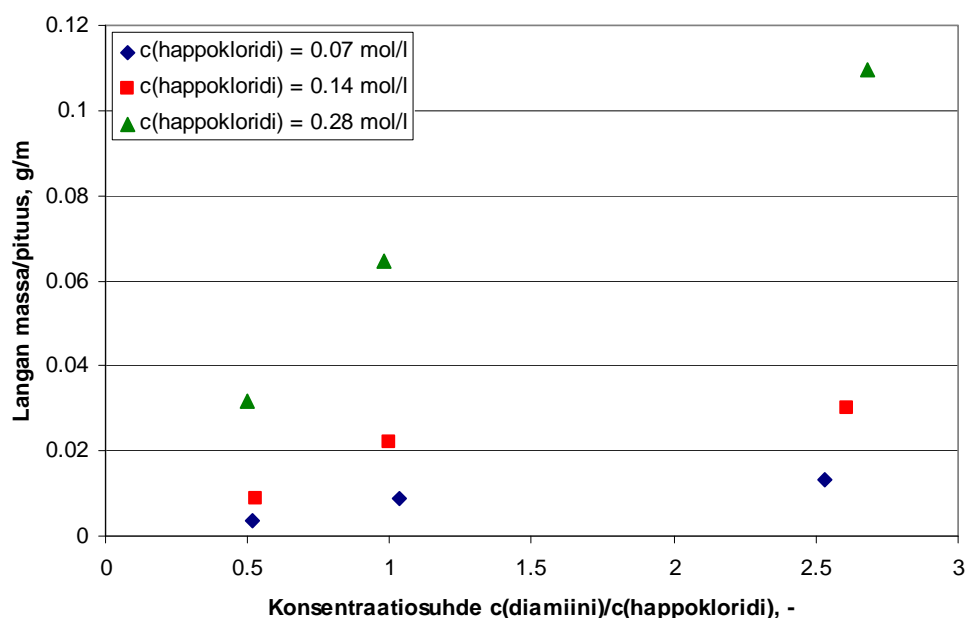
10.4 Polyuretaanien valmistus

Polyuretaanit valmistettiin yksivaihemenetelmällä 4,4'-metyleenidifenyylidiisoyanaatista (MDI) ja polyetyleeniglykoli (PEG) -polyolista. Kiinteä isosyanaatti sulatettiin lämpölevyllä nestemäiseksi. Polyetyleeniglykolista käytettiin moolimassaltaan erilaisia yhdisteitä, joista suuremman moolimassan omaavat yhdisteet (PEG 1500 ja PEG 2000) ovat kiinteitä ja pienemmän moolimassan omaavat yhdisteet (PEG 200 ja PEG 300) ovat nestemäisiä. Kiinteä PEG sulatettiin, ja PEG:iin lisättiin ionivaihdettua vettä. Kaikissa kokeissa isosyanaatin ainemäärä oli yhtä suuri kuin PEG:n ja veden ainemäärä yhteensä. Osassa kokeista PEG-vesiliuokseen lisättiin vaihtelevat määrät 1,4-butaanidiolia ketjunjatkajaksi. PEG-vesiliuos kaadettiin sulaan isosyanaattiin, ja seosta sekoitettiin lasisauvalla voimakkaasti kunnes seos vaahtosi kunnolla.

11 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Polyamidien valmistuksessa jokaisessa kokeessa käytetyn happokloridin massa punnittiin tarkan ainemäärän laskemiseksi. Perinteisesti happokloridin ainemäärä määritetään pipetoimalla tunnettu tilavuus lähtöainetta ja laskemalla tilavuudesta tiheyden avulla happokloridin massa. Työssä laskettiin, kuinka suuri virhe tuloksiin tulee määrittämällä happokloridin ainemäärä tiheyden avulla verrattuna tarkkoihin punnitsemalla saatuihin tuloksiin. Sebasiinihappoa käytettäessä virhe oli $4,4 \pm 4,5$ % vaihteluvälillä 0,47–18 % ja adipiinihappoa käytettäessä virhe oli $1,6 \pm 0,84$ % vaihteluvälin ollessa 0,50–3,0 %.

Kuvassa 10 on esitetty polyamidin 610 lähtöaineiden konsentraation ja konsentraatiosuhteen vaikutus langan massa/pituus -suhteeseen. PA 610:n valmistukseen käytetyt lähtöaineet ovat 1,6-heksaanidiamiini ja sebasiinihappokloridi. Konsentraatiosuhteen kasvaessa sebasiinihappokloridin konsentraatio on pidetty vakiona ja 1,6-heksaanidiamiinin konsentraatiota on kasvatettu.

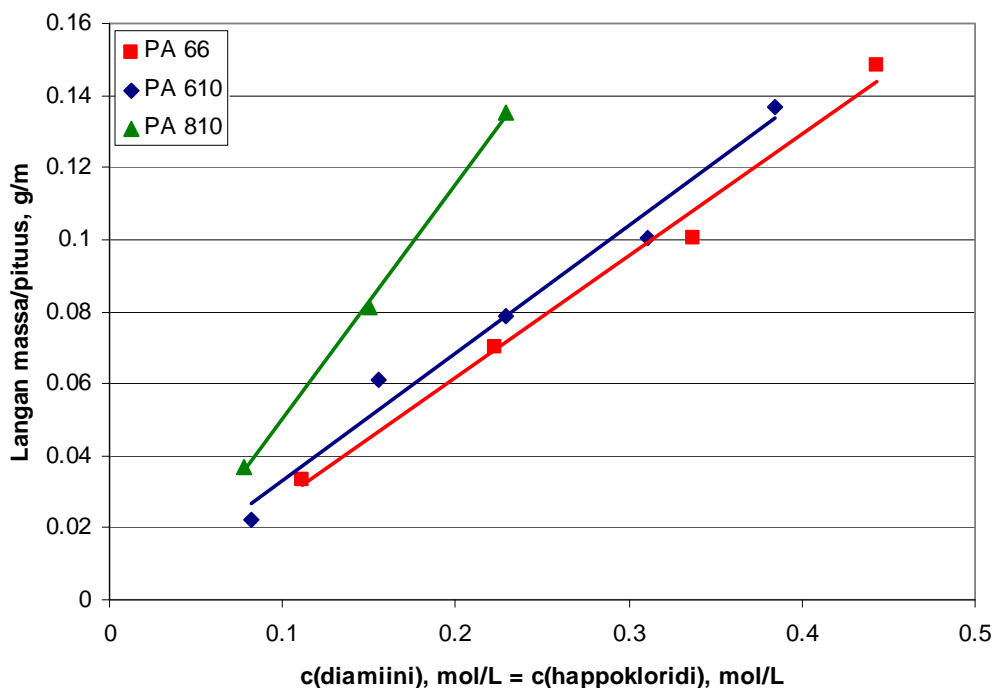


Kuva 10. Lähtöaineiden konsentraation ja konsentraatiosuhteen vaikutus langan massa/pituus -suhteeseen. Konsentraatiosuhteen kasvaessa sebasiinihappokloridin ainemäärä pysyy vakiona ja 1,6-heksaanidiamiinin ainemäärä kasvaa. Kokeet tehtiin huoneenlämpötilassa ja vesifaasin liuottimena käytettiin 0,5 mol/L NaOH-liuosta ja orgaanisen faasin liuottimena heksaania.

Kuvasta nähdään 10, että langan massa/pituus -suhde kasvaa lähtöaineiden määrän kasvaessa sekä diamiinin ja happokloridin konsentraatiosuhteen kasvaessa. Diaminiin ja happokloridin konsentraatiosuhteen kasvattaminen pienissä konsentraatioissa ei ole niin hyödyllistä langan paksuuden kannalta kuin suurissa konsentraatioissa.

Karode *et al.* [22] ovat tutkineet happokloridin konsentraation vaikutusta polymeerifilmin paksuuteen valmistettaessa polyamidia 610 rajapintapolymeroinnilla. Tutkimuksissa orgaanisen faasin liuottimena on käytetty kloroformia. Karoden *et al.* [22] tulosten mukaan polymeerifilmin paksuus kasvaa happokloridin konsentraation kasvaessa. Saadut tulokset vastaavat hyvin kirjallisuuden tuloksia. Polymeerifilmin paksuuteen vaikuttaa myös polymerointireaktioon kuluva aika. Karoden *et al.* [22] tutkimusten mukaan reaktioajan kasvaessa polymeerifilmin paksuus kasvaa.

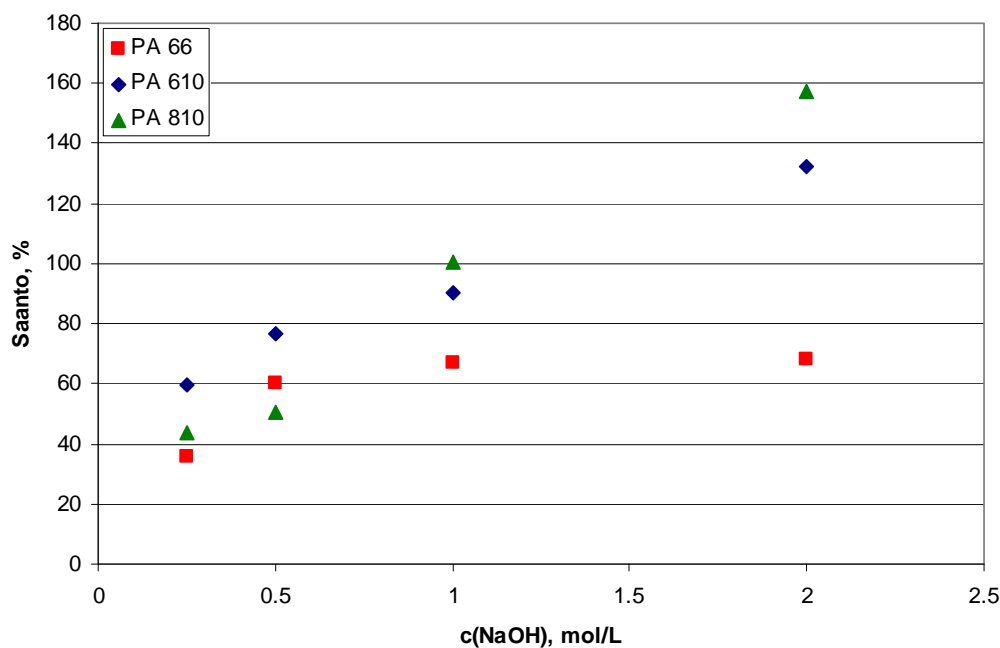
Kuvassa 11 on esitetty eri polyamidilaatujen lähtöaineiden konsentraation vaikutus langan massa/pituus -suhteeseen lähtöaineiden konsentraatiosuhteen ollessa yksi.



Kuva 11. Lähtöaineiden konsentraation vaikutus langan massa/pituus -suhteeseen eri polyamideilla. Kokeet tehtiin huoneenlämpötilassa lähtöaineiden konsentraatiosuhteen ollessa yksi ja NaOH-liuoksen konsentraation ollessa 2 mol/L.

Kuvan 11 suorista voidaan havaita, että PA 66 ja PA 610 -lankojen massa pituusyksikköä kohden kasvaa lähtöaineiden konsentraation kasvaessa melko lineaarisesti toisiinsa nähden, kun taas PA 810 -langan massa pituusyksikköä kohden kasvaa nopeammin konsentraation funktiona. Polyamidi 810 on valmistettu eri diamiinista kuin polyamidit 66 ja 610. Polyamidilangat 610 ja 810 on puolestaan valmistettu samoista happoklorideista. Tästä voidaan päätellä, että diamiinin konsentraatio vaikuttaa enemmän kuin happokloridin konsentraatio muodostuvan langan paksuuteen.

Kuvassa 12 on esitetty valmistettujen polyamidien 66, 610 ja 810 toteutunut saanto NaOH-liuoksen konsentraation funktiona.



Kuva 12. NaOH-liuoksen konsentraation vaikutus muodostuneen polyamidin saantoon eri polyamideilla. Kokeet tehtiin huoneenlämpötilassa lähtöaineiden konsentraatiosuhteen ollessa yksi. Polyamideilla 66 ja 610 lähtöaineiden konsentraatiot olivat 0,22 mol/L ja polyamidilla 810 lähtöaineiden konsentraatiot olivat 0,16 mol/L.

Natriumhydroksidin tehtävä on neutraloida reaktiossa sivutuotteena syntyvä suolahappo. Jos sivutuotteena syntyvää suolahappoa ei neutraloida, niin suolahappo sitoutuu diamiiniin reagoimattomana amiinin hydrokloridisuolana johtaen huomattavasti pienempiin reaktionopeuksiin [5]. Pienissä NaOH-konsentraatioissa natriumhydroksidi ei riitä neutraloimaan kaikkea syntyvää suolahappoa, minkä seurauksena suolahappo sitoutuu diamiiniin. Kuvasta 12

nähdään hyvin, että tuotteen saanto kasvaa natriumhydroksidin konsentraation kasvaessa, mikä voi johtua reaktionopeuden kasvamisesta. Polyamidien 610 ja 810 tapauksessa suurissa NaOH-konsentraatioissa saanto kasvaa yli teoreettisen saannon. Sama ilmiö havaittiin polyamideilla 610 ja 810 suurissa NaOH-konsentraatioissa kaikissa kokeissa. Saannon kasvu yli sadan prosentin johtuu luultavasti epäpuhtauksista.

Murtovenymäkokeiden tuloksista selvisi, että polyamidit 610 ja 810 eivät juurikaan veny ennen katkeamistaan, mutta polyamidi 66 venyy noin 300 % ennen katkeamistaan. Kirjallisuuden mukaan [2] polyamideilla 66 ja 610 murtovenymä märkänä on 250–300 %. Kirjallisuudesta ei löytynyt tietoa polyamidin 810 murtovenymästä. Polyamidin 66 tulokset vastaavat hyvin kirjallisuuden arvoja. Tulosten perusteella sebaasiinihappokloridia käyttämällä tuotteella ei saavuteta kirjallisuusarvoja vastaavaa murtovenymää. Tämä voi johtua esimerkiksi pilaantuneesta raaka-aineesta.

DSC:llä analysoitujen tulosten perusteella (Liite I) polyamidin 66 sulamispiste on noin 256 °C, polyamidin 610 noin 203 °C ja polyamidin 810 noin 121 °C. Eri lähteiden mukaan [2, 7] polyamidin 66 sulamispiste on 250–255 °C ja polyamidin 610 vastaavasti 210–220 °C, mutta polyamidille 810 ei löytynyt kirjallisuudesta sulamispisteen arvoa. Analysointitulokset vastaavat melko hyvin kirjallisuusarvoja, ja tulosten perusteella voidaan sanoa, että polymeerin sulamispiste on sitä alhaisempi, mitä suurempi on tuotteen moolimassa. DSC:n tuloksista ei saatu selvitettyä polyamidien lasisiirtymälämpötilaa. Polyamidin 610 tapauksessa DSC:n tuloksissa on nähtävissä piikki 138,5 °C:een kohdalla. Kyseessä on luultavasti tuotteen kiteytymislämpötila, koska kirjallisuuden mukaan [23] polyamidin lasisiirtymälämpötila on 50 °C. Polyamidinäyte 810 on analysoitu DSC:llä kaksi kertaa, ja toisen ajon tuloksista (Liite I, kuva 3) nähdään, että näyte on palanut ensimmäisen ajon jälkeen. DSC:n tuloksissa ei ole tehty taustan korjausta, mikä saattaa aiheuttaa virhettä tuloksiin.

Titraustuloksista huomattiin, että polymerointireaktiossa kuluneen natriumhydroksidin ainemäärä oli 1,5–5,5 kertaa suurempi kuin reaktiossa teoreettisesti tarvittava ainemäärä. Tämä voi johtua siitä, että kaikki natriumhydroksidi ei kulunut reaktiossa, vaan osa siitä kiinnittyi

muodostuneeseen polyamidilankaan reagoimattomana. Titraustulosten avulla olisi haluttu selvittää muodostuneen polyamidin polymeroitumisaste, mutta tulosten perusteella polymeroitumisastetta ei saatu määritettyä.

Valmistettaessa vaahtomaista polyuretaania parhaat tulokset saavutettiin käyttämällä polyolina PEG 2000:a. Tuotteena syntyi paljon kovaa, vaahtomaista polyuretaania. Sekoitusnopeus vaikutti paljon syntyvään tuotteeseen. Mitä voimakkaampi sekoitus oli, sitä vaahtomaisempaa ja enemmän tuotetta syntyi. Sekoitus tehtiin manuaalisesti, joten sekoitusnopeutta ei voitu mitata ja tulokset ovat empiirisiä. Pienemmillä polyetyleeniglykolin moolimassoilla tuotteesta ei saatu vaahtomaista edes lisäämällä ketjunjatkajaa reaktioon. Pienemmillä polyetyleeniglykolin moolimassoilla polyuretaanituotteesta tuli paljon kiinteämpää kuin polyetyleeniglykolin moolimassan ollessa 2000 g/mol.

12 Johtopäätökset

Työssä haluttiin selvittää polyamidin 610 valmistuksessa käytettyjen reaktanttien optimaalinen konsentraatiosuhde sekä lähtöaineiden konsentraation vaikutusta eri polyamidilankojen paksuuteen. Tulosten mukaan rajapintapolymeroinnilla saavutetaan sitä paksumpaa polyamidilankaa, mitä suurempi on happokloridin konsentraatio ja mitä suurempi on diamiinin ja happokloridin konsentraatiosuhde. Optimaalisen konsentraatiosuhteen selvittämiseksi olisi tehtävä lisäkokeita vielä suuremmilla lähtöaineiden konsentraatioilla ja konsentraatiosuhteilla.

Työssä tutkittiin lisäksi natriumhydroksidiliuoksen konsentraation vaikutusta polyamidilangan saantoon. Tulosten mukaan polyamidin saanto kasvaa natriumhydroksidiliuoksen konsentraation kasvaessa. Kirjallisuuden mukaan [5] epäorgaanisen faasin konsentraation ollessa suuri, happokloridi voi hajota reagoimattomaksi hapoksi, mikä rajoittaa polymeerin moolimassaa. Tässä työssä ei tutkittu niin suuria epäorgaanisen faasin konsentraatioita, että se olisi rajoittanut polymeerin moolimassaa. Jatkossa voisi selvittää kriittisen epäorgaanisen faasin konsentraation, jossa polymeerin moolimassa rajoittuu.

Polyuretaanien valmistuksessa haluttiin selvittää käytettävän polyolin sekä ketjunjatkajan vaikutusta tuotteeseen. Tutkimusten perusteella kovaa

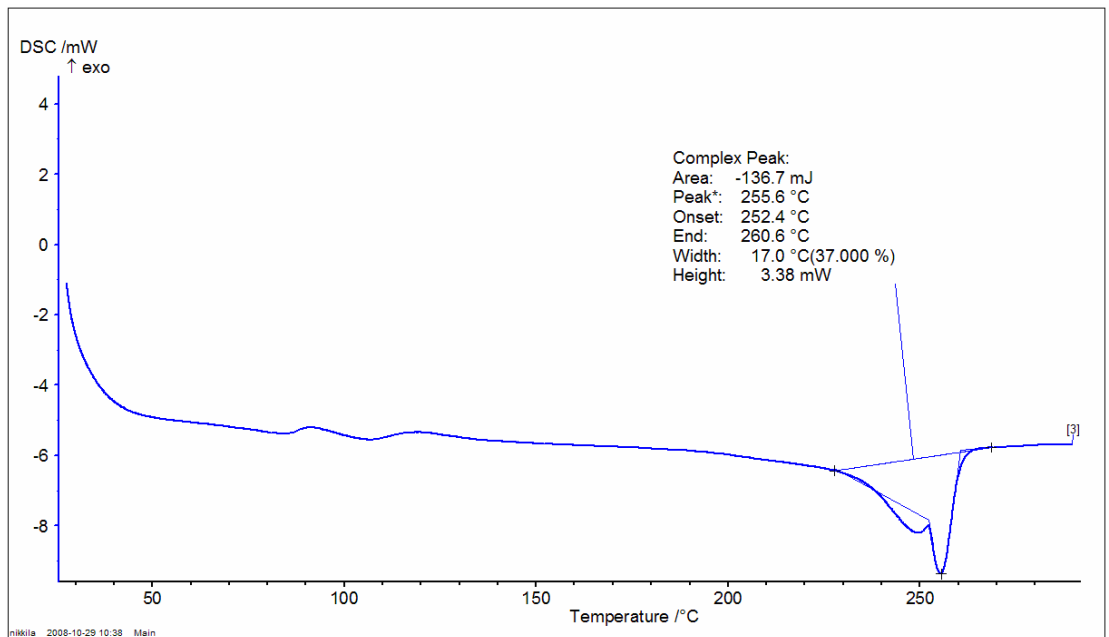
polyuretaanivaahtoa saatiin eniten käytettäessä polyolina polyetyleeniglykolia, jonka moolimassa on 2000 g/mol. Tutkituista polyetyleeniglykoleista PEG 2000 oli moolimassaltaan suurin, joten jatkossa olisi kiinnostavaa tutkia polyuretaanin valmistusta polyetyleeniglykoleista, joilla on vieläkin suurempi moolimassa. Sekoitusnopeuden havaittiin vaikuttavan suuresti muodostuvan polymeerin tilavuuteen. Kokeet olisi jatkossa hyvä suorittaa automaattisella sekoittimella, jonka sekoitusnopeus olisi mitattavissa. Ketjunjatkajan lisääminen polymerointireaktioon polyuretaanin valmistuksessa olisi hyvä suorittaa kaksivaiheisella esipolymerointimenetelmällä, jota on käsitelty kirjallisuudessa. Tehdyissä kokeissa isosyanaatin ainemäärä oli yhtä suuri kuin veden ja polyolin ainemäärä yhteensä, mutta kirjallisuuden mukaan isosyanaattia olisi käytettävä ylimäärin polyoli- ja ketjunjatkajamääriin verrattuna. Tutkimuksia olisi tehtävä lisää optimaalisten ainemäärien löytämiseksi.

LÄHDELUETTELO

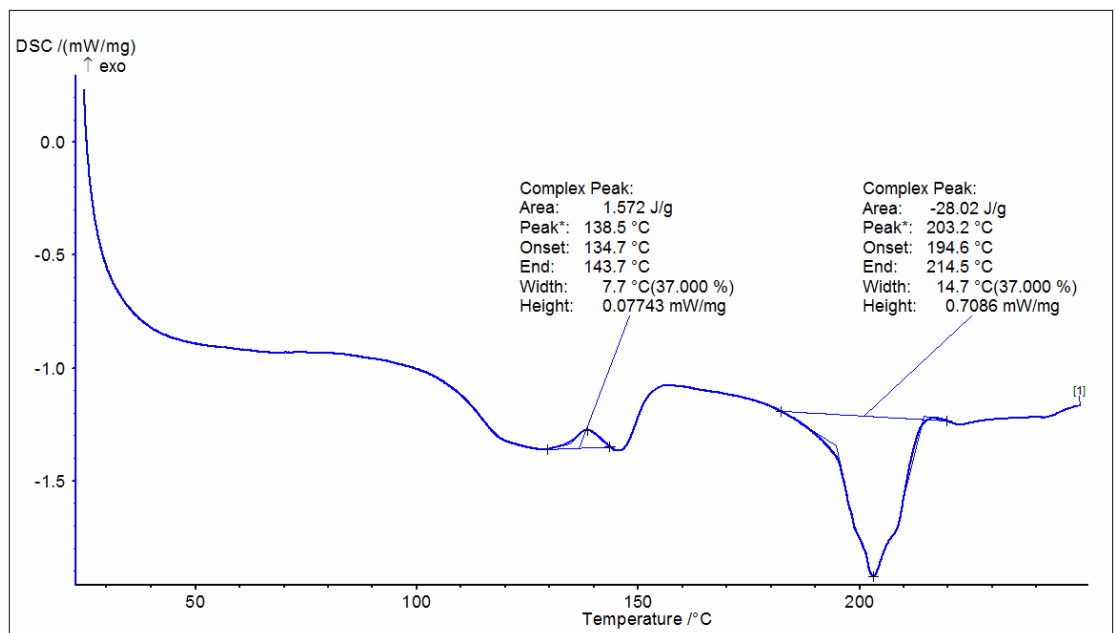
1. Brydson, J.A., *Plastics Materials*, 3rd ed., Butterworth & Co., London, 1975, s. 392–400, 631–652.
2. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Vol 39, McKetta, J.J., 1st ed., Marcel Dekker, New York, 1992, s. 401–434.
3. Saunders, K.J., *Organic polymer chemistry*, 1st ed., Chapman and Hall, London, 1973, s. 175–189, 318–345.
4. Seppälä, J., *Polymeeriteknologian perusteet*, 5. painos, Otatiето, Helsinki, 2005, s. 155–160, 211–217, 235–236, 261, 275.
5. Odian, G., *Principles of Polymerization*, 4th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2004, s. 90–92, 97–101, 544–548.
6. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Vol 40, McKetta, J.J., 1st ed., Marcel Dekker, New York, 1992, s. 1–3, 32–61, 440–441.
7. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 19, Kirk-Othmer, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1996, s. 454–486.
8. Billmeyer, F.W., *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Singapore, 1984, s. 407–411.
9. Boustead, I., Eco-profiles of the European plastics industry, Report 15: Nylon 66, Brussels, 1997.
10. Opetushallitus,
<http://www.oph.fi/ETALUKIO/opiskelumodulit/kemia/kemia2/polymeeri.html>, viitattu 24.7.2008.
11. Cowie, J.M.G., Arrighi, V., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2008, s. 429–431.
12. Boustead, I., Eco-profiles of the European plastics industry, Report 9: Polyurethane precursors (TDI, MDI, Polyols), 2nd ed., Brussels, 1997.
13. Lahtinen, M., Aqueous polyurethane dispersions: preparation, characterisation and properties, Publications 359, Tampere University of Technology, Tampere, 2002.
14. Työterveyslaitos,
http://www.ttl.fi/Internet/Suomi/Aihesivut/Kemikaaliturvallisuus/Valittua+kemikaalitietoa/Teol_yleis_kayt_di-isosyan_monom.htm, viitattu 28.5.2009.
15. Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane>, viitattu 8.7.2008.
16. Tammela, V., *Polymeeritiede ja muoviteknologia*, Osa III, 1. painos, Hakapaino Oy, Helsinki, 1990, s. 225–239.

17. Elastech, <http://www.elastech.com/service/polyfaq.htm>, viitattu 29.5.2009.
18. Ionescu, M., *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, 1st ed., Rapra Technology Limited, 2005, s. 13–27, 55–91, 263–264.
19. Hipp, A., Polyuretaanin valmistus ja siihen liittyvät ongelmat, tutkintotyö, Tampereen ammattikorkeakoulu, Tampere, 2006.
20. Myllypakka, J., Urheilukenttäpäällysteissä käytetyt polyuretaanit ja niiden valmistus, diplomityö, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Lappeenranta, 2000.
21. Salo, J., Uusien polyuretaanimateriaalien kehittäminen, diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Lappeenranta, 2003.
22. Karode, S.K., Kulkarni, S.S., Suresh, A.K., Mashelkar, R.A., New insights into kinetics and thermodynamics of interfacial polymerization, *Chemical Engineering Science* **53**(1998), 15, 2649–2663.
23. Brandrup, J., Immergut, E.H., *Polymer Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989, s. V/110, VI/244.

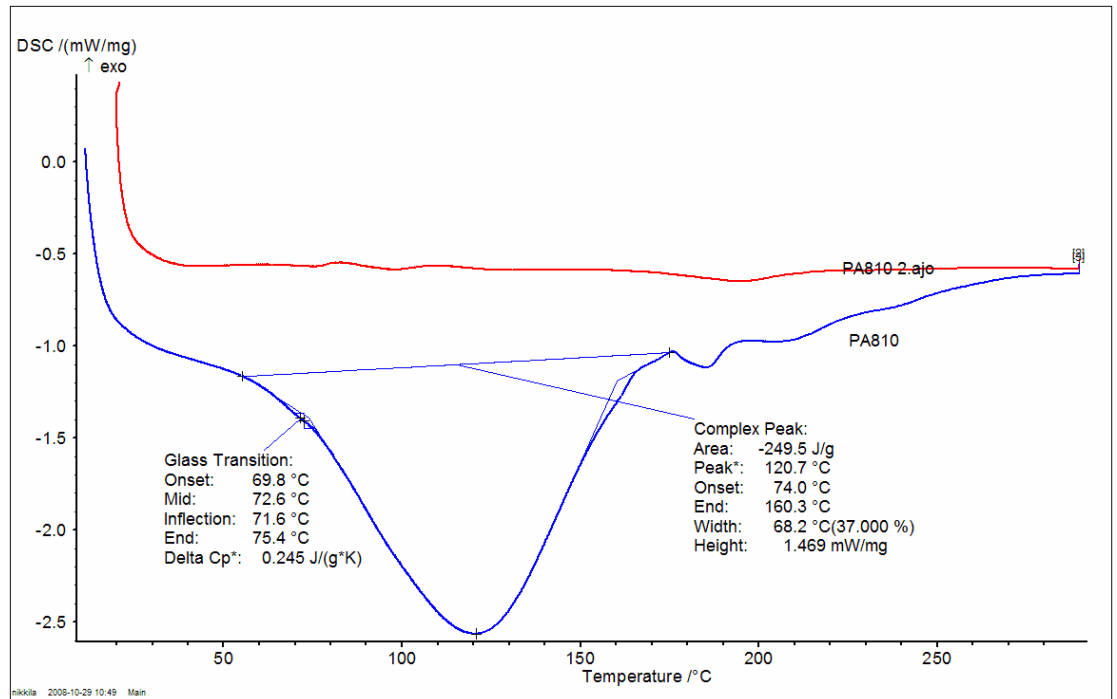
Polyamidien analysointi DSC:llä sulamispisteen selvittämiseksi



Kuva 1. Polyamidin 66 analysointitulokset DSC:llä.



Kuva 2. Polyamidin 610 analysointitulokset DSC:llä.



Kuva 3. Polyamidin 810 analysointitulokset DSC:llä. Sama näyte on analysoitu kaksi kertaa.