



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Sintezei naudojamų medžiagų įtakos elastinio putų
poliuretano savybėms tyrimai**

Baigiamasis magistro projektas

Darvydas Kariniauskas

Projekto autorius

Prof. dr. Virgilijus Valeika

Vadovas

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Sintezei naudojamų medžiagų įtakos elastinio putų poliuretano savybėms tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Darvydas Kariniauskas

Projekto autorius

prof. dr. Virgilijus Valeika

Vadovas

doc. dr. Egidijus Griškonis

Recenzentas

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Darvydas Kariniauskas

Sintezei naudojamų medžiagų įtakos elastinio putų poliuretano savybėms tyrimai

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Darvydas Kariniauskas

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėja doc. J. Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-11
2023 m. gegužės 15 d.

2023 m. vasario mėn. 22 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Sintezei naudojamų medžiagų įtakos elastinio putų poliuretano savybėms tyrimai

Darbo tikslas ir
uždaviniai

Darbo tikslas – nustatyti elastiniam putų poliuretanui susintetinti naudojamų medžiagų savybių ir kiekių sintezei sudarytose kompozicijose įtaką gauto produkto kokybiniais rodikliais.

Uždaviniai:

1. ištirti poliolių molekulinės masės ir jų kiekių poliuretano sintezės kompozicijoje įtaką susintetinto produkto elgesiui po susiformavimo ir fizikinėms savybėms;
2. ištirti poliuretano elgesį po susiformavimo ir nustatyti savybių priklausomybę nuo aminų, vandens ir paviršinio aktyvumo medžiagos kiekio sintezės kompozicijose;
3. ištirti ir įvertinti katalizatoriaus būtinumą sintezei ir jo įtaką sintetinamo poliuretano savybėms;
4. nustatyti ir įvertinti izocianato kiekio kompozicijoje įtaką poliuretano savybėms;
5. sudaryti technologinę schemą elastiniam putų poliuretanui sintetinti.

Reikalavimai ir
sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2023 m. kovo 17 d. potvarkiu Nr. V25-02-4 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Prof. Virgilijus Valeika

2023-02-22

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau:

Darvydas Kariniauskas

2023-02-22

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Kariniauskas, Darvydas. Sintzei naudojamų medžiagų įtakos elastinio putų poliuretano savybėms tyrimai. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. Virgilijus Valeika; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: poliuretanai, poliolis, izocianatas, polimeras.

Kaunas, 2023. 64 p.

Santrauka

Šiame baigiamajame magistro darbe buvo apžvelgta literatūra, susijusi su poliuretano istorija, sintezės metu vykstančiomis reakcijomis, gamyboje naudojamomis žaliavomis ir pramoniniais gamybos būdais. Šio darbo tikslas buvo nustatyti elastiniam putų poliuretanui susintetinti naudojamų medžiagų savybių ir kiekių sintzei sudarytose kompozicijose įtaką gauto produkto kokybiniais rodikliais. Šiame darbe buvo aprašyta tyrimų metodika ir jai taikomi standartai, pagal kuriuos buvo atlikti standumo, elastingumo, tankio, atsistatymo trukmės, oro pralaidumo nustatymo tyrimai, naudojant jiems skirtą įrangą. Buvo tiriama ir įvertinama poliolių molekulių masių ir jų kiekių poliuretano sintezės kompozicijoje įtaka susintetinto produkto elgesiui po susiformavimo ir fizikinėms savybėms. Atlikus eksperimentus nustatyta, kad: sintzei naudojant didesnės molekulinės masės poliolių visų poliuretanų oro pralaidumas didėja, standumas mažėja, o struktūra nekinta arba kinta nežymiai; didesnės molekulinės masės poliolių kiekio didinimas viskoelastinio poliuretano kompozicijoje sukelia atsistatymo trukmės trumpėjimą; didinant aukštesnės molekulinės masės poliolio kiekį didelio elastingumo ir viskoelastinio poliuretano kompozicijose, gaminamose naudojant toluendiizocianatą, sukėpavimo laiko ir putos užaugimo trukmės beveik nekeičia, o viskoelastinių rūšių kompozicijose, gaminamose su metilendifenildiizocianatu, putos užaugimo trukmė ženkliai mažėja; didinant aukštesnės molekulinės masės poliolio kiekį viskoelastinio poliuretano kompozicijoje, gaminamoje naudojant toluendiizocianatą, didėja poliuretano tankis; didinant aukštesnės molekulinės masės poliolio kiekį susėdimas didėjo viskoelastiniams poliuretanams, o didelio elastingumo poliuretanų susėdimas mažėjo, kai jie buvo pagaminti naudojant toluendiizocianatą; didinant aminų kiekį kompozicijoje reakcijos vyksta greičiau, daugėja defektų putoje, didėja susėdimas, tankis ir oro pralaidumas, mažėja standumas, stambėja struktūra; mažinant vandens kiekį didėja tankis, ilgėja putos užaugimo trukmė, sukėpavimas įvyksta vėliau, mažėja oro pralaidumas ir standumas, o susėdimas nekinta arba kinta nežymiai; didinant paviršinio aktyvumo medžiagos kiekį kompozicijose mažėja koalescencijos rizika, putos susėdimas, oro pralaidumas, standumas ir tankis, smulkėja struktūra; didinant alavo oktato kiekį kompozicijoje mažėja susėdimas, tačiau nuo pertekliaus puta pradeda trūkinėti, taip pat smulkėja poliuretano struktūra, mažėja tankis, putos užaugimo trukmė ir oro pralaidumas, bet didėja standumas, puta anksčiau sukėpuoja; didinant toluendiizocianato kiekį kompozicijose nežymiai didėja standumas, ilgėja putos užaugimo trukmė, mažėja oro pralaidumas ir tankis, poliuretanai tampa lipnesnis. Atsižvelgus į atliktų tyrimų rezultatus buvo sudarytos rekomendacijos ir technologinė schema elastiniam putų poliuretanui sintetinti.

Kariniauskas, Darvydas. Investigation of the Influence of Synthesis Materials on the Properties of Elastic Polyurethane Foam. Master's Final Degree Project / supervisor prof. Virgilijus Valeika; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: Polyurethane, Polyol, Isocyanate, Polymer.

Kaunas, 2023. 64 pages.

Summary

This master's thesis reviewed the literature related to the history of polyurethane, reactions during synthesis, raw materials used in production and industrial production methods. The aim of this work was to determine the influence of the properties and quantities of materials used to synthesize elastic polyurethane foam in the compositions made for the synthesis on the quality indicators of the obtained product. This paper described the research methodology and the standards applied to it, according to which the tests for determining stiffness, elasticity, density, recovery time, and air permeability were carried out using the equipment intended for them. The influence of molecular weights of polyols and their amounts in the composition of polyurethane synthesis on the behavior of the synthesized product after formation and physical properties was studied and evaluated. After conducting the experiments, it was found that: when polyols of higher molecular weight are used for synthesis, the air permeability of all polyurethanes increases, stiffness decreases, and the structure does not change or changes slightly; increasing the amount of polyols of higher molecular weight in the composition of viscoelastic polyurethane leads to a shortening of the recovery time; increasing the amount of polyol of higher molecular weight in compositions of high elasticity and viscoelastic polyurethane produced using toluene diisocyanate almost does not change the sigh-back time and duration of foam growth, while in compositions of viscoelastic types produced with methylene diphenyl diisocyanate, the duration of foam growth decreases significantly; increasing the content of higher molecular weight polyol in the composition of viscoelastic polyurethane produced using toluene diisocyanate increases the density of the polyurethane; increasing the higher molecular weight polyol content increased shrinkage for viscoelastic polyurethanes, while shrinkage decreased for high elasticity polyurethanes when they were made with toluene diisocyanate; by increasing the amount of amines in the composition, reactions take place faster, number of defects in the foam increases, settling, density and air permeability increases, stiffness decreases, and the structure increases; reducing the amount of water increases the density, the duration of foam growth increases, sigh-back occurs later, air permeability and stiffness decrease, and settling does not change or changes insignificantly; increasing the amount of surfactant in the compositions reduces the risk of coalescence, reduces foam shrinkage, air permeability, stiffness and density, the structure becomes finer; when increasing the amount of tin octoate in the composition, settling decreases, but the foam begins to split due to an excess, the structure of the polyurethane also decreases, the density, duration of foam growth and air permeability decrease, but stiffness increases, the foam sighs-back earlier; by increasing the amount of toluene diisocyanate in the compositions, stiffness increases slightly, foam growth time increases, air permeability and density decrease, polyurethane becomes more sticky. Based on the results of the conducted research, recommendations and a technological scheme for synthesizing elastic polyurethane foam were made.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Poliuretano istorija.....	12
1.2. Putų poliuretano sintezė	12
1.3. Komponentai putų poliuretano gamybai	15
1.3.1. Polioliai.....	15
1.3.2. Poliolių charakteristikos	16
1.3.3. Izocianatai.....	16
1.3.4. Prepolimerai	17
1.3.5. Užpildai	17
1.3.6. Vanduo	18
1.3.7. Silikoninės paviršinio aktyvumo medžiagos	18
1.3.8. Katalizatoriai	18
1.4. Gamybos proceso parametrų įtaka poliuretano kokybei	18
1.5. Poliuretano gamybos būdai	19
1.5.1. Blokų gamyba.....	19
1.5.2. Detalių liejimas.....	23
2. Tiriamoji dalis.....	25
2.1. Tyrimo objektas ir naudotos medžiagos	25
2.2. Tyrimų metodai	27
2.2.1. Standumo nustatymas	28
2.2.2. Elastingumo nustatymas	30
2.2.3. Tankio nustatymas	31
2.2.4. Atsistatymo trukmė	31
2.2.5. Oro pralaidumas	32
2.2.6. Struktūros įvertinimas	33
2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	33
2.3.1. Sintezei naudojamų poliolių molekulinės masės įtaka poliuretano savybėms.....	34
2.3.2. Aminų kiekio įtaka poliuretano savybėms	43
2.3.3. Alavo oktato įtaka poliuretano savybėms.....	45
2.3.4. Silikoninės PAM kiekio įtaka poliuretano savybėms.....	47
2.3.5. Vandens kiekio įtaka poliuretano savybėms	48
2.3.6. Izocianato kiekio įtaka poliuretano savybėms.....	50
2.3.7. Tyrimų rezultatų apibendrinimas	51
3. Rekomendacijos.....	54
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	57
Išvados	61
Literatūros sąrašas	62

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Dažniausiai naudojami komponentai ir jų kiekiai [5].....	15
2 lentelė. Naudoti techniniai produktai.....	26
3 lentelė. Poliolių molekulinės masės ir jų kiekiai sintezės mišinyje.....	34
4 lentelė. Poliuretano kokybinių rodiklių priklausomybė nuo skirtingų poliolių kiekio naudotose kompozicijose.....	38
5 lentelė. Poliolių molekulinės masės ir kiekiai kompozicijose su MDI	39
6 lentelė. Poliuretano rodiklių priklausomybė nuo naudojamų poliolių molekulinės masės kompozicijoje naudojant MDI.....	40
7 lentelė. Bandinių numatomas tankis ir jiems gauti naudojamo polietilenglikolio molekulinė	41
8 lentelė. Pagamintų naudojant įvairius polietilenglikolius poliuretanų fizikinės savybės.....	42
9 lentelė. Aminų kiekis kompozicijose.....	43
10 lentelė. Poliuretanų, pagamintų naudojant skirtingus aminų kiekius, fizikinės savybės.....	45
11 lentelė. Bandinių kompozicijose naudoto alavo oktato kiekis	45
12 lentelė. Bandinių, pagamintų su skirtingu alavo oktato kiekiu, savybių tyrimo rezultatai	46
13 lentelė. PAM kiekis bandiniuose	47
14 lentelė. Bandinių, pagamintų su skirtingu kiekiu PAM, fizikinių savybių tyrimo rezultatai	48
15 lentelė. Vandens kiekis bandinių kompozicijose.....	48
16 lentelė. Poliuretanų, pagamintų naudojant skirtingą vandens kiekį, savybių tyrimo rezultatai ...	49
17 lentelė. Naudotas izocianato indeksas	50
18 lentelė. Poliuretano, pagaminto keičiant izocianato kiekį, fizikinių savybių tyrimo rezultatai....	51
19 lentelė. Cheminių medžiagų profesinio poveikio ribiniai dydžiai [39].....	57
20 lentelė. Naudotų cheminių medžiagų pavojingumo ir atsargumo frazės ir piktogramos [40,41,42,43]	58
21 lentelė. Naudotų cheminių medžiagų pirmosios pagalbos priemonės [40,41,42,43].....	59
22 lentelė. Naudotų cheminių medžiagų priešgaisrinės saugos priemonės [40,41,42,43]	60

Paveikslų sąrašas

1 pav. Uretano susidarymo reakcija [5].....	13
2 pav. Alofanato susidarymo reakcija [5].....	13
3 pav. Izocianato ir vandens reakcijos mechanizmas [5]	14
4 pav. Izocianato ir amino reakcija [5]	14
5 pav. Biureto jungties susidarymo mechanizmas [5].....	14
6 pav. Įranga įprastiniam karūnos – bloko procesui vykdyti [5].....	20
7 pav. Įranga poliuretanui gauti „Draka“ ir „Petzetakis“ būdais [5]	21
8 pav. Įranga poliuretanui gauti „Hennecke“, „Planiblock“ ir „Econo Foam“ būdais [5]	22
9 pav. Įranga poliuretanui gauti „Maxfoam“ būdu [5]	22
10 pav. Įranga poliuretanui gauti „Vertifoam“ būdu [5]	23
11 pav. Detalių liejimo į formas schema [5]	24
12 pav. TDI 2,4 (kairėje) ir 2,6 (dešinėje) izomerų struktūrinės formulės [25]	25
13 pav. 4,4'-metilendifenildiizocianato struktūrinė formulė [25]	25
14 pav. Alavo oktato struktūrinė formulė [26]	26
15 pav. Polietilenglikolio struktūra [27].....	26
16 pav. „FOAMAT 285“ ir ultragarsinis aukščio matavimo prietaisas [28].....	27
17 pav. . Ultragarsinis aukščio matavimo prietaisas ir bandinio konteineris „FPM XL“ [28].....	28
18 pav. „ZwickRoell“ „Z010“ Prietaisas standumo nustatymui [31].....	29
19 pav. Elastingumo matavimo prietaisas	30
20 pav. „RESIMAT 287“ [34].....	32
21 pav. Oro pralaidumo matavimo įrenginys [37]	33
22 pav. Slėgio bandiniuose priklausomybė nuo sintezės trukmės.....	35
23 pav. Bandinių aukščio priklausomybė nuo sintezės trukmės	36
24 pav. Elektrinės indukcijos priklausomybė nuo sintezės trukmės	37
25 pav. Poliuretano bandinių atsistatymo kinetinės kreivės.....	38
26 pav. Bandinių, gautų naudojant MDI, aukščio kitimo priklausomybė nuo sintezės trukmės	40
27 pav. Bandinių atsistatymo trukmių rezultatų palyginimas, kai naudotas MDI	41
28 pav. Didelio elastingumo poliuretano aukščio priklausomybė nuo sintezės trukmės	42
29 pav. Aminų kiekio poliuretanų kompozicijose įtaka putos defektų kiekiui	44
30 pav. Bandinių aukščio priklausomybė nuo sintezės trukmės, kai bandinių kompozicijose buvo didinamas aminų kiekis	44
31 pav. Bandinių aukščių priklausomybės nuo sintezės trukmės, kai buvo didinamas alavo oktato kiekis kompozicijose	46
32 pav. Bandinių aukščio priklausomybė nuo matavimo trukmės didinant PAM kiekį.....	47
33 pav. Bandinių aukščio priklausomybė nuo matavimo laiko keičiant vandens kiekį bandiniuose	49
34 pav. bandinių aukščio priklausomybė nuo sintezės trukmės, kai kompozicijose buvo didinamas izocianato kiekis	50
35 pav. Poliuretano gamybos linijos technologinė schema.....	55

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

MDI – difenilmetandiizocianatas;

PAM – paviršinio aktyvumo medžiaga;

TDI – toluendiizocianatas;

Terminai:

Atsistatymo trukmė – trukmė, reikalinga bandiniui atgauti 90 % pradinio aukščio, po to kai jis buvo laikomas 60 s suspaustas iki 25 % pradinio aukščio.

Izocianato indeksas – dydis parodantis santykį tarp praktiškai naudojamo ir teoriškai reikiamo izocianato kiekio padauginto iš 100.

Koalescencija – skysčio lašelių ar dujų burbuliukų susiliejimas;

Nukleacija – dujų burbuliukų susiformavimas skystoje fazėje.

Sukvėpavimas – anglies dioksido dujų pasišalinimas iš poliuretano putos, kai yra matomi šių dujų burbulai.

Susėdimas – poliuretano bandinio aukščio pokytis nuo maksimalaus, išreikštas procentais.

Tirštėjimo linija – vieta, kurioje poliuretano polimerizacijos reakcija tampa matoma.

Įvadas

Poliuretanas yra sintetinis polimeras, susidarantis reakcijos tarp izocianato ir poliolio metu. Elastinis putų poliuretanas yra naudojamas balduose, čiužiniuose, automobilių sėdynėse, sporto įrangoje, medicinos reikmėms, pakuotėms, avalynei, filtrams gaminti, garsui atspindėti arba slopinti bei daugybėje kitų sričių. Tokių platų polimero pritaikymą lėmė jo unikali savybių įvairovė, priklausanti nuo gamybos sąlygų ir naudojamų medžiagų ir priedų kiekio, prigimties, cheminės sudėties, struktūros ir fizikinių savybių [1].

Numatoma, kad poliuretanų rinka Europoje išaugs iki 25,56 mlrd. dolerių 2030 m. su 6,0 % metiniu augimu, o pasaulinė rinka išaugs nuo 50,01 mlrd. dolerių 2023 m. iki 98,64 mlrd. dolerių 2032 m. Toks pasaulinis poliuretanų rinkos augimas atitiktų 7,84 % metinį augimą per nurodytą laikotarpį [2,3].

Priežastis, didinanti poliuretano naudojimą, yra patogi poliuretano produktų gamyba. Šiuo metu pramonėje dažniausiai vykdoma elastinio putų poliuretano blokų gamyba. Tokiu būdu pagaminami didelių matmenų poliuretano blokai, iš kurių vėliau pjaunami reikiamų formų ir dydžių gaminiai. Kitas būdas – liejimas. Šis būdas suteikia galimybę gaminti sudėtingų formų gaminius reakcijos mišiniui augant gaminio formoje [1].

Kadangi elastinis putų poliuretanai pasižymi dideliu fizikinių savybių įvairumu, poliuretano gaminiams yra keliami griežti šių savybių reikalavimai. Poliuretanų fizikinės savybės gali skirtis taip stipriai, kad gali pasirodyti, jog tai yra skirtingos medžiagos. Kad gamintojo siūloma produkcija atitiktų kliento lūkesčius reikia gerai išmanyti gamyboje naudojamų medžiagų įtaką gaminiui. Šiuo metu yra atlikta mažai tyrimų, suteikiančių informacijos apie žaliavų kiekio ar savybių įtaką poliuretano fizikinėms savybėms.

Darbo tikslas – nustatyti elastiniam putų poliuretanui susintetinti naudojamų medžiagų savybių ir kiekių sintezei sudarytose kompozicijose įtaką gauto produkto kokybinėms rodikliams.

Uždaviniai:

1. ištirti poliolių molekulinės masės ir jų kiekių poliuretano sintezės kompozicijoje įtaką susintetinto produkto elgesiui po susiformavimo ir fizikinėms savybėms;
2. ištirti poliuretano elgesį po susiformavimo ir nustatyti savybių priklausomybę nuo aminių, vandens ir paviršinio aktyvumo medžiagos kiekio sintezės kompozicijose;
3. ištirti ir įvertinti katalizatoriaus būtinumą sintezei ir jo įtaką sintetinamo poliuretano savybėms;
4. nustatyti ir įvertinti izocianato kiekio kompozicijoje įtaką poliuretano savybėms;
5. sudaryti technologinę schemą elastiniam putų poliuretanui sintetinti.

1. Literatūros apžvalga

Šiame skyriuje pateikiama literatūros apžvalga apie poliuretano išradimo ir panaudojimo istoriją, sintezę, komponentus jam gauti ir jų savybes, gamybos proceso parametrų įtaką produkto kokybei ir gamybos būdus.

1.1. Poliuretano istorija

Vokietija pirmavo sintetinių pluoštų technologijų kūrimo srityje iki 1935 m., kol JAV buvo išrastas nailonas. Ši medžiaga buvo labai universali ir praktiška, bet jos gamyba buvo apsaugota patentų. Dėl šios priežasties buvo tiriami panašūs polimerai ir bandoma gauti sintetinį pluoštą, galintį konkuruoti su nailonu. 1937 m. vokiečių profesoriaus Otas Bayeris susintetino pirmąjį pluoštą formuojantį poliuretaną. Tai chemijos srityje buvo didelis protrūkis, bet poliuretaną tuo metu buvo „atmestas“ kaip nepraktiškas produktas [4,5].

1938 metų sausio pabaigoje buvo sėkmingai įvykdyta reakcija tarp alifatinių 1,8-oktandiizocianato ir 1,4-butandiolio taip gaunant mažos klampos lydalus, iš kurių buvo galima išstempiti pluoštus. Šiais bandymais buvo sukurtas poliuretaną – karbaminų rūgšties esteris. Pirmieji komerciniai gaminiai sukurti I.G. „Farbenindustrie“ turėjo 185 °C lydymosi temperatūrą ir buvo pavadinti „Igamid U“ ir „Perlon U“. Pirmasis buvo naudojamas sintetiniams pluoštams gaminti, o antrasis – dirbtiniam šilkui arba dirbtiniams šeriams gaminti. Taip pat buvo minkštesnė versija, kuri buvo pavadinta „Igamid UL“, o putos buvo gaminamos pridėdant vandens į izocianatus dalyvaujant hidroksigrupes turintiems poliesteriams [4,5].

Pirmą kartą poliuretaną buvo pritaikytas Antrojo pasaulinio karo pradžioje kaip pakaitalas gumai. Šio naujo organinio polimero universalumas paskatino įvairių jo pritaikymą. Antrojo pasaulinio karo metu poliuretano dangos buvo naudojamos popieriui impregnuoti, garstyčių dujoms atspariems drabužiams gaminti, lėktuvų dangoms, apsaugoti nuo medžio, metalo ir mūro korozijos ir kitam cheminiam poveikiui atsparioms dangoms gauti. Karo pabaigoje poliuretano dangos buvo pradėtos gaminti ir naudoti pramoniniu mastu ir galėjo būti pritaikytos konkrečioms reikmėms [6].

Iki praėjusio amžiaus šeštojo dešimtmečio vidurio poliuretano buvo galima rasti dangose ir klijuose, elastomeruose ir standžioje putose. Baldams skirtas elastinis poliuretaną buvo pradėtas pardavinėti tik šeštojo dešimtmečio pabaigoje. Pirmosios bandomosios poliuretano putų gamyklos statyba buvo pradėta 1952 m. Vokietijoje. Komercinė poliuretano gamyba buvo pradėta 1954 m. Kartu su nebrangių polieterinių poliolių gamybos plėtra elastinio poliuretano putos buvo pritaikytos šiuolaikiniams baldams ir automobiliams. Naudojant vokiečių technologijas daugybė įmonių visame pasaulyje stengėsi pasiūlyti kuo daugiau poliuretano, vis didėjančiai pramonei ir komercinei paklausai patenkinti [4,5].

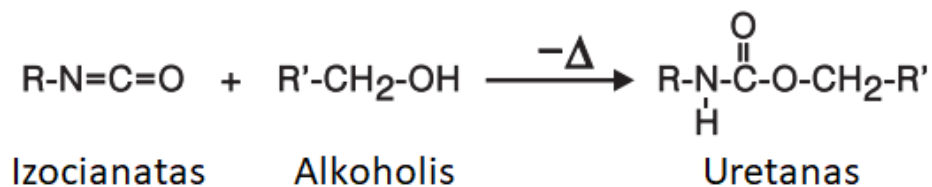
Šiandien poliuretano gali būti randama beveik visuose naudojamuose gaminiuose – stalai, kėdės, automobiliai, avalynė, įvairūs prietaisai, lovos, sienų ir stogų izoliacinės medžiagos vis dažniau gaminami naudojant poliuretano.

1.2. Putų poliuretano sintezė

Poliuretanai susidaro reaguojant poliizocianatams su kelias hidroksigrupes turinčiais junginiais, pavyzdžiui, polioliais. Poliizocianatai taip pat naudojami reakcijai su vandeniu, kurios metu susidaro anglies dioksido dujos, reikalingos putoms išpūsti ir polimero struktūrai sudaryti. Poliuretano chemija

grindžiama reakcija tarp izocianatų ir junginių, turinčių aktyvų vandenilio atomą. Izocianatais vadinami junginiai, turintys vieną ar daugiau izocianato grupių. Ši grupė gali lengvai sureaguoti su vandenilio atomais, kurie yra prijungti prie labiau elektroneigiamų atomų [4,5,7,8].

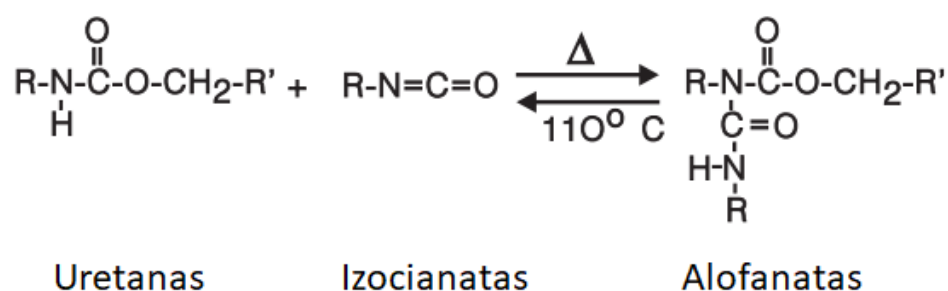
Uretanas susidaro reakcijos tarp izocianato ir alkoholio metu:



1 pav. Uretano susidarymo reakcija [5]

Šios reakcijos metu išskiriama apytiksliai 24 kcal šilumos vienam moliui uretano. Priklausimai nuo pradinių medžiagų, radikalai R ir R' gali taip pat būti izocianato grupės ar grupės, galinčios reaguoti su izocianatu [5].

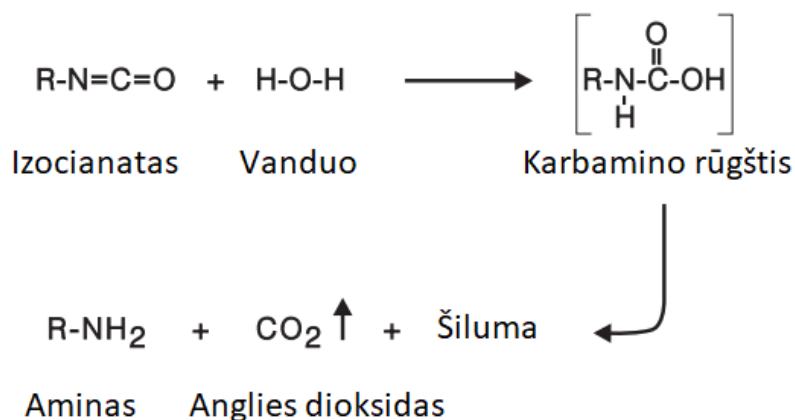
Vandenilio atomas, esantis uretano, arba dar kitaip vadinamoje karbamato, grupėje, gali toliau reaguoti su kitomis izocianato grupėmis taip sudarydamas alofanato grupę [5,7,8].



2 pav. Alofanato susidarymo reakcija [5]

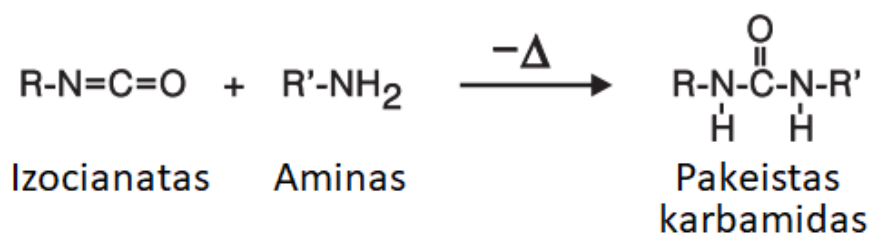
Ši reakcija vyksta aukštoje, maždaug 110 °C, temperatūroje ir yra grįžtamoji. Jeigu tokie junginiai susidaro, jie dar stipriau sujungia polimerą [5].

Norint pagaminti poliuretano putą, reakcijos mišinyje reikia sudaryti burbulų ir vykstant polimerizacijai juos išpūsti dujomis. Patogiausias dujų šaltinis polimere yra anglies dioksidas, kuris susidaro reaguojant izocianato funkcinei grupei su vandeniu [5,7,8].



3 pav. Izocianato ir vandens reakcijos mechanizmas [5]

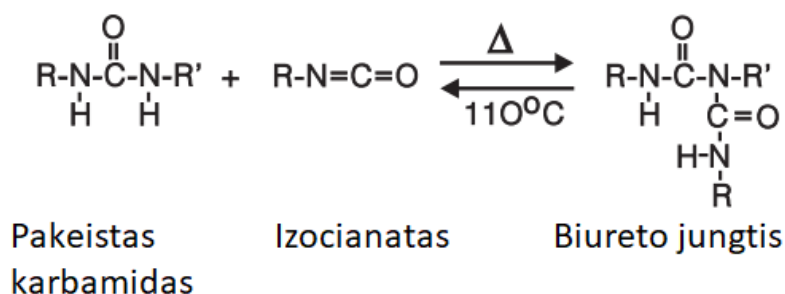
Anglies dioksido difuzija į reakcijos mišinio burbulus sukelia plėtimąsi ir polimero putas susidarymą. Tolimesnės reakcijos tarp susidariusio amino ir izocianato metu yra gaunamas pakeistas karbamidai [5].



4 pav. Izocianato ir amino reakcija [5]

Ši reakcija taip pat yra egzoterminė ir jos metu išsiskiria apytiksliai 47 kcal šilumos reaguojant vienam moliui vandens [5].

Jeigu amino ir izocianato molekulės yra polifunkcinės, tai jų tarpusavio reakcijų metu susidaro tinklinės struktūros polimeras. Kitas polimero tinklinimo metodas yra biureto jungties sudarymas pakeisto karbamido vandenilio atomo reakcijos su izocianatu metu [5].



5 pav. Biureto jungties susidarymo mechanizmas [5]

Poliuretano putos pūtimą taip pat galima įvykdyti pridėdant žemos virimo temperatūros skysčio, kuris nereaguoja su kitais komponentais, naudojamais reakcijose. Tokio pagalbino pūtimo reikia gaminant mažo tankio poliuretaną, kai negalima naudoti daugiau vandens, nes dėl egzoterminės reakcijos metu išsiskiriančios šilumos kiekio yra poliuretano savaiminio užsidegimo rizika. Iki šiol dažniausiai naudojami chlorfluorangliavandeniliai, metileno chloridas ir trichlorešanas. Šie skysčiai pradeda garuoti nuo šilumos, kuri išsiskiria vykstant egzoterminėms reakcijoms, o susidariusi dujų fazė difunduoja į putoje esančius burbulus ir prisideda prie plėtimosi. Atsižvelgiant į šių junginių poveikį aplinkai jie yra keičiami inertiniais, tokiais kaip suskystintas anglies dioksidas ar azotas [4,5].

1.3. Komponentai putų poliuretano gamybai

Elastiniam putų poliuretanui gauti receptūros yra labai įvairios ir priklauso nuo pageidaujamų gaminio savybių: standumo, elastingumo, atsistatymo laiko ar oro pralaidumo. Dažniausiai naudojami komponentai ir jų kiekiai pateikiami 1 lentelėje [5].

1 lentelė. Dažniausiai naudojami komponentai ir jų kiekiai [5]

Komponentas	Dalys pagal masę
Polioliai	100
Neorganiniai užpildai	0–50
Vanduo	1,5–7,5
Silikonai (PAM)	0,5–2,5
Aminai (katalizatoriai)	0,1–1,0
Alavo katalizatorius	0,1–1,0
Polimero grandinės ilgintojai	0–10
Polimero tinklintojai	0–5
Priedai	Kintamai
Pūtimo priedas	0–35
Izocianatas	25–85

1.3.1. Polioliai

Polioliai yra hidroksigrupių, reaguojančių su izocianatais, šaltinis. Poliuretano gamybos sąlygos ir produkto savybės priklauso nuo naudojamų poliolių [5]. Poliolius galima grupuoti:

- polioksipropileno diolius, triolius ir kitus analogus;
- etileno, propileno ar jų mišinio oksidų diolius, triolius ir kitus analogus;
- atsitiktinės ir blokinės struktūros;
- skiepytuosius, kurių skystoje poliolio fazėje yra stabili polimero kietųjų dalelių fazės dispersija;
- tinklinančiuosius, kurie įprastai yra trumpos grandinės polifunkcinės molekulės [5,9].

Tiksli poliolio sudėtis ir struktūra parenkama pagal galutinio produkto pritaikymą. Taip pat pasitaiko atvejų, kad net ir esant panašioms sąlygoms ir geografinėi vietai naudojant tuos pačius poliolius gaminant poliuretaną gaunami skirtingi rezultatai [5].

1.3.2. Poliolių charakteristikos

Kadangi polioliai gali būti labai įvairios struktūros ir sudėties yra svarbu juos charakterizuoti. Toliau pateikiami kriterijai, pagal kurios apibūdinami polioliai.

Funkcionalumas – dydis, kuris priklauso nuo poliolio gamybos metu naudoto iniciatoriaus ar jų mišinio. Paprastai apibūdinamas kaip vidutinis funkcinių grupių, galinčių reaguoti su izocianatu, skaičius poliolio molekulėje. Pavyzdžiui, keturių funkcinių grupių iniciatorius kaip pentaeritritolis atitinka poliolį, kurio funkcionalumas yra 4 [5,7,8].

Hidroksilo skaičius – hidrokisgrupių, galinčių dalyvauti reakcijose, kiekis. Šis dydis yra nurodomas kaip kalio hidroksido kiekis miligramais, atitinkantis hidroksilo grupių kiekį viename grame poliolio. Šis matavimas atliekamas pagal ASTM D 4274-88 standartą [5,7,8,10].

Ekvivalentinė masė – apibūdinama kaip poliolio molekulinė masė padalinta iš jo funkcionalumo. Ekvivalentinė masė yra svarbi skaičiuojant reikiamą izocianato kiekį [5,7,8].

Pirminių hidroksigrupių kiekis – pirminių ir antrinių hidroksigrupių pasiskirstymas poliolyje tiesiogiai veikia reakingumą tarp poliolio ir izocianato. Poliolis yra aktyvesnis kai pirminių hidroksigrupių kiekis didėja [5,7,8].

Drumstimosi temperatūra – temperatūra, kurioje poliolio ir vandens arba poliolio, vandens ir alkoholio mišinys pradeda drumstis kaitinant. Drumstimosi temperatūra mažėja didinant poliolio molekulinę masę ir mažinant etileno oksido kiekį poliolyje. Ši analizė parodo poliolio tirpumą vandenyje, paviršinio aktyvumo medžiagų (PAM) savybes ir poliolio aktyvumą [5].

Kontroliuojamas polimerizacijos greitis – dydis kiekybiškai apibūdinantis silpnai bazinių junginių buvimą poliolyje. Šių junginių kiekis nustatomas kaip stipriųjų bazių ir silpnųjų rūgščių druskų kiekis. Šios druskos gali veikti kaip katalizatoriai reakcijose tarp poliolio ir izocianato [5].

Aktyvumas – matavimas, parodantis poliolio reagavimo ir poliuretano polimero susidarymo spartą. Bandymas atliekamas matuojant klampumo pokytį polioliui reaguojant su izocianatu [4,5,7,8].

1.3.3. Izocianatai

Izocianatai yra NCO grupių šaltinis, kuris reaguoja su poliolių funkcinėmis grupėmis ir vandeniu. Visi šiuo metu pramonėje naudojami izocianatai turi bent dvi funkcinės izocianato grupes molekulėje [5].

Gaminant elastinį poliuretaną dažniausiai naudojamas izocianatas yra toluendiizocianatas (TDI). Šis izocianatas turi du izomerus – 2,4 ir 2,6. Nuo šių izomerų santykio mišinyje priklauso produkto savybės. Dideles apkrovas atlaikančios poliuretano putos gaminamos iš mišinio, kuriame izomerų 2,4 ir 2,6 santykis yra 65:35. Naudojant tokį mišinį reikia koreguoti katalizatoriaus kiekį, nes antrosios alfa padėtyje esančios izocianato grupės izomere 2,6 aktyvumas stipriai sumažėja sureagavus pirmajai grupei. Elastinis putų poliuretanas gaminamas naudojant TDI, kurio izomerų santykis yra 80:20 [4,5,11,12].

Difenilmetandiizocianatas (MDI) yra naudojamas norint pagaminti didelio elastingumo, pusiau lanksčias ir mikroląstelines putas. Galimi trys MDI izomerai – 2,2, 2,4 ir 4,4. Izomerai 2,4 ir 4,4 yra

labai aktyvūs, nes izocianato grupės yra laisvesnės erdvėje. Taip pat yra polimerinis MDI, kuris skiriasi klampa, funkcionalumu ir aktyvumu [5,11,12].

Reikiamas izocianato kiekis reakcijoms su polioliais ir priedais, galinčiais reaguoti, yra apskaičiuojamas taip, kad atitiktų reakcijos stochiometriją. Teorinis izocianato kiekis, atitinkantis reakcijų stochiometriją, gali būti koreguojamas didinant arba mažinant, priklausomai nuo norimų poliuretano savybių [5].

Naudojamo praktiškai izocianato kiekio santykis su teoriškai paskaičiuotu kiekiu padauginus iš šimto yra vadinamas izocianato indeksu. Indekso pokyčiai turi ryškų poveikį poliuretano kietumui. Kietumo didėjimas siejamas su skersinių kovalentinių ryšių kiekio padidėjimu, nes esant izocianato pertekliui su juo sureaguoja daugiau polioliuose esančių hidroksigrupių. Gaminat standartinį poliuretaną naudojamas izocianato indeksas būna nuo 105 iki 115. Toliau didinant indeksą kietumas nedidėja, be to, kitos fizikinės savybės blogėja. Indeksas taip pat keičia putos augimo profilį. Didinant indeksą reakcijos mišinys greičiau sutirštėja ir pradeda augti, tačiau puta ilgiau kietėja ir išlieka lipni [5].

Poliuretano kietumą liejant detales taip pat galima reguliuoti izocianato indeksu, nes didinant indeksą didėja ir standumas. Liejant detales įprastas indeksas yra tarp 85 ir 110. Gaminat tokiu būdu gali prireikti kietumą koreguoti kiekvienai detalei, arba norint kietumą kompensuoti keičiant liejamą formą. Naudojant tinkamą MDI yra įmanoma pagaminti detales, kurių kietumas kinta, pavyzdžiui, šonuose kietesnės, o viduryje minkštesnės naudojant automatinį indekso keitimą pilant reakcijos mišinį į atitinkamas liejimo formos dalis [5].

1.3.4. Prepolimerai

Prepolimerai yra skysti tarpiniai produktai, susidarę reaguojant polioliui su izocianatu, kai yra vieno iš jų perteklius. Dėl vieno komponento pertekliaus skystame tarpiniame produkte vis dar yra funkcinių grupių, galinčių toliau dalyvauti polimerizacijoje. Prepolimerų naudojimas pasižymi tokiais privalumais:

- mažesnė kenksmingų garų rizika, nes prepolimero molekulinė masė didesnė nei laisvo izocianato (laisvo izocianato garų slėgis yra mažesnis pagal molinę dalį);
- geresnis komponentų išsimašymas dėl didesnės klamos;
- geresnis kietų segmentų formavimasis dėl iš anksto prepolimere sureagavusių grandinę ilginančių komponentų, kurie įprastai nesuderinami su poliuretano komponentais;
- pašalinių reakcijų kontrolė inicijuojant arba stabdant jas papildomomis medžiagomis esant tiksliai reguliuojamoms sąlygoms [5,11,13].

Jeigu gaminant prepolimerą yra likutinio laisvo izocianato, tai produktas vadinamas kvaziprepolimeru. Stabilūs ir netirštėjantys prepolimerai gali būti pagaminti tik tiksliai kontroliuojant stochiometriją, drėgmę, užterštumą ir temperatūrą [5].

1.3.5. Užpildai

Susmulkinti neorganiniai užpildai yra tikslingai dedami į reakcijos mišinį norint pakeisti tam tikras savybes, tokias kaip tankis, apkrovos atlaikymas, garso slopinimas ar degumas. Toks užpildų naudojimas neigiamai veikia kitas fizikines putos savybes, pažeidžia siurblius ir kitus įrenginius, bet

dažnai sumažina galutinio produkto kainą. Taip pat, tokie užpildai kaip kalcio karbonatas daro įtaką polimerizacijai, todėl reikia koreguoti dujų susidarymo ir polimerizacijos reakcijų greičius [4,5,14].

1.3.6. Vanduo

Vanduo poliuretano gamybos metu yra aktyvių vandenilio atomų šaltinis. Reaguojant izocianatui ir vandeniui susidaro anglies dioksido dujos ir poliurijos molekulės. Susidariusios dujos difunduoja į susidarančius burbulus ir taip išpučia putą. Poliurijos molekulės jungiasi į polimerą ir taip didina putos kietumą [5,15].

1.3.7. Silikoninės paviršinio aktyvumo medžiagos

Gaminant elastinį putų poliuretaną reikalingos nejoninės PAM. Šios medžiagos yra gaminamos silikono pagrindu ir atlieka tokias funkcijas:

- mažina paviršiaus įtempimą;
- emulsifikuoja nesuderinamus komponentus;
- skatina burbulų nukliaciją maišymo metu;
- stabilizuoja augančią putą sumažinant įtempius plonėjančiose burbulų sienelėse;
- kompensuoja užpildų ir susidarančių kietų struktūrų deformacinį poveikį [5,13].

Augančios putos stabilizavimas yra svarbiausia funkcija, dėl kurios neįvyksta besipučiančių putos burbulų koalescencija iki kol puta dėl polimerizacijos įgauna reikiamą tvirtumą savaime išsilaikyti. Be PAM vyktų nuolatinis putos burbulų susilieėjimas, kuris baigtųsi putos sugriuvimu. Pridėjus nedidelį kiekį PAM įmanoma pagaminti stabilią, bet defektų turinčią poliuretano putą. Toliau didinant šios medžiagos kiekį puta tampa stabilesnė, burbulų dydis reguliarnesnis. Esant per dideliu PAM kiekiui puta tampa per daug uždara, fizikinės savybės blogėja [4,5,13].

1.3.8. Katalizatoriai

Beveik visos komerciniu būdu gaminamos poliuretano putos yra gaminamos su bent vienu katalizatoriumi. Dažniausiai naudojami katalizatoriai yra aminorai ir organometaliniai junginiai. Naudojamos įvairios katalizatorių kombinacijos priklausomai nuo to, kurias reakcijas reikia skatinti, nes polimerizacijos ir dujų susidarymo greičiai turi būti subalansuoti. Tik tokiu atveju susidariusios dujos yra efektyviai užlaikomos susidariusio polimero burbuluose [4,5,11,12,13,16].

1.4. Gamybos proceso parametrų įtaka poliuretano kokybei

Gaminamo poliuretano kokybei didelės įtakos turi proceso parametrai:

Temperatūra – izocianatų ir poliolių klampa, tankis ir cheminis aktyvumas priklauso nuo temperatūros. Komponentų temperatūros kontroliavimas yra būtinas norint kaskart gauti panašių savybių poliuretaną. Kintanti produkto kokybė gali būti nekontroliuojamos žaliavų temperatūros pasekmė [5].

Maišymas – norint užtikrinti vienodas fizikines savybes ir gauto produkto kokybę reikia visus mišinio komponentus išmaišyti taip, kad mišinio sudėtis bet kurioje mišinio vietoje atitiktų reikiamą receptūrą. Medžiagų maišymas turi būti efektyvus, nes jų klampumai dažnai stipriai skiriasi. Blogas išmaišymas yra kosmetinių ir fizinių defektų priežastis [5].

Priemaišos – medžiagos turi būti švarios nuo teršalų ir dujų. Jas taip pat reikia saugoti nuo drėgmės, nes dauguma naudojamų medžiagų yra higroskopiškos [5].

1.5. Poliuretano gamybos būdai

Pirmoji technologija ir įranga elastinio poliuretano gamybai buvo sukurta Vokietijos įmonės „Bayer“. Dabar daugybė įmonių specializuojasi įrangos ir technologijų skirtų poliuretano gamybai kūrimu. Įprasta liejimo mašina pasižymi tokiais elementais:

- talpomis, kurių dydis ir konstrukcija yra pritaikyta įvairių cheminių medžiagų saugojimui išvengiant drėgmės ir teršalų;
- sistemomis, kurios gali kontroliuoti žaliavų temperatūrą, atskirų žaliavų ir bendro mišinio debitus;
- maišykle, kuri gali veikti plačiame apsisukimų diapazone;
- laminariu mišinio tekėjimu iš maišyklės.

Poliuretano putos yra gaminamos arba matuojant atskirų žaliavų, patenkančių į maišyklę, debitus, arba į maišyklę paduodant iš anksto tiksliai pagamintus poliolių arba izocianatų ir suderinamų priedų mišinius, matuojant jų debitus. Pagal slėgį, kuriuo medžiagos patenka į maišyklę, sistemos yra skirstomos į aukšto ir žemo slėgio. Žemo slėgio sistemos yra tos, kuriose slėgis neviršija apytiksliai 20 bar slėgio, o aukšto slėgio – toks, kurios veikia intervale tarp 100 ir 200 bar. Žemo slėgio sistemose dažnai naudojami krumpliaratiniai arba išcentriniai siurbliai, o aukšto slėgio – stūmokliniai arba plunžeriniai [5].

Maišyklė yra laikoma pagrindiniu poliuretano gamyboje naudojamu įrenginiu. Gamybos sėkmė labiausiai priklauso nuo šio liejimo mašinos komponento. Maišyklės yra skirstomos į recirkuliuojančias ir nerecirkuliuojančias. Recirkuliuojančiose maišyklėse žaliavos cirkuliuoja iš talpos pro maišyklę atgal į talpą. Tokios maišyklės dažnai yra naudojamos gaminant lietas detales. Gaminant poliuretano blokus dažniausiai naudojamos nerecirkuliuojančios maišyklės. Tokiose maišyklėse žaliavų į jas patenka tiek, kiek yra nustatyta pagal receptūrą, ir jos nėra gražinamos atgal į talpas. Žemo slėgio sistemose žaliavos turi būti išmaišomos mechaniškai. Maišyklės greitis įprastai būna tarp 2000 ir 6000 apsisukimų per minutę. Į tokios maišyklės kamerą taip pat yra tiekiamas oras, kuris padeda kontroliuoti putos burbulų dydį. Pagrindinis žemo slėgio sistemų trūkumas yra tai, kad maišykles reikia praplauti, o tam dažnai yra naudojami kenksmingi chlorinuoti tirpikliai. Aukšto slėgio sistemose maišymas vyksta žaliavas dideliu slėgiu išpurškiant priešpriešinėmis kryptimis. Purkštukų dydžiai yra parenkami tokie, kad įvyktų staigus slėgio kritimas, dėl kurio skysčio srovės greitis gali pagreitėti iki apytiksliai 140 m/s. Srovių susidūrimas tokiu greičiu užtikrina reikiamą žaliavų tarpusavio susimaišymą [5,17,18].

1.5.1. Blokų gamyba

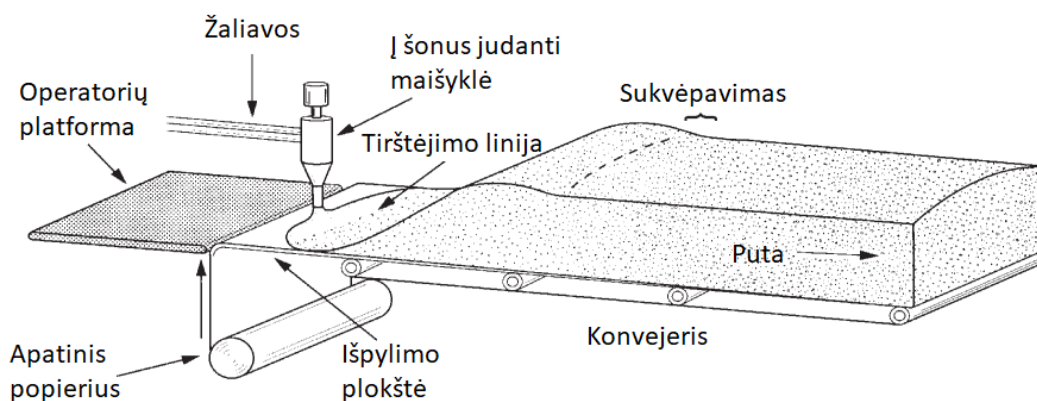
Daugiau nei pusė dabar gaminamo elastinio poliuretano yra blokų forma. Blokai turi didelę paklausą dėl plataus jų panaudojimo ir didelio tūrio išnaudojimo transportuojant. Didžioji dalis poliuretano yra gaminama nuolatinės gamybos būdu, bet periodinis gamybos būdas į dėžes yra dažnai naudojamas gaminant specialias rūšis, kurių poreikis yra nedidelis [5].

Komercinė poliuretano gamyba dėžėse pasižymi universalumu ir pigia įranga. Šiam gamybos būdai reikalinga reguliuojamo greičio mechaninė maišyklė, kuri dažniausiai būna montuojama ant

metalinio rėmo su vertikaliai judančia į maišymo konteinerį platforma. Sumaišytas mišinys yra išpilamas į norimų matmenų dėžę. Dėžės konstrukcija pasižymi tuo, kad keturios jos sienos yra pritvirtintos prie apatinės sienos vyriais, o apatinė siena turi ratus dėl lengvesnio transportavimo. Šio būdo trūkumas – mažas našumas [5, 19].

Nuolatinio gamybos būdo įrenginiai yra skirstomi į aukšto arba žemo slėgio sistemas. Abiem atvejais tokios mašinos turi dozavimo siurblius, kai kurios mašinos turi recirkuliacines žaliavų linijas, kurios taip pat padeda kontroliuoti medžiagų temperatūrą. Norint užtikrinti saugią gamybą tokios mašinos turi valdymo skydus, kurie matuoja, kontroliuoja ir fiksuoja komponentų srautus, temperatūras ir slėgius. Siurblius sukančių elektros variklių greitis gali būti automatiškai keičiamas pagal debitomačio parodymus. Kita esminė nuolatinės gamybos įrenginių dalis yra pasvirusi reguliuojamais kampais išpylimo plokštė ir konvejeris su sienomis. Konvejeris gali būti pasviręs, nes tai gali leisti pagaminti aukštesnius blokus nei būtų įmanoma ant lygaus konvejerio. Per viso konvejerio ilgį jo apačioje ir sienose yra įranga skirta popieriaus ar polietileninės plėvelės tiekimui ir nuvyniojimui. Izocianato garų ir anglies dioksido dujų pašalinimui tunelis yra ventiliuojamas. Prieš tunelį yra maišyklė, iš kurios išpilamas reakcijos mišinys. Tunelio gale yra blokų pjaustymo įrenginys, kuris supjausto pagamintą poliuretaną į reikiamo ilgio blokus, kad jie galėtų būti transportuojami į brandinimo vietas konvejeriais, krautuvais ar kranais [5].

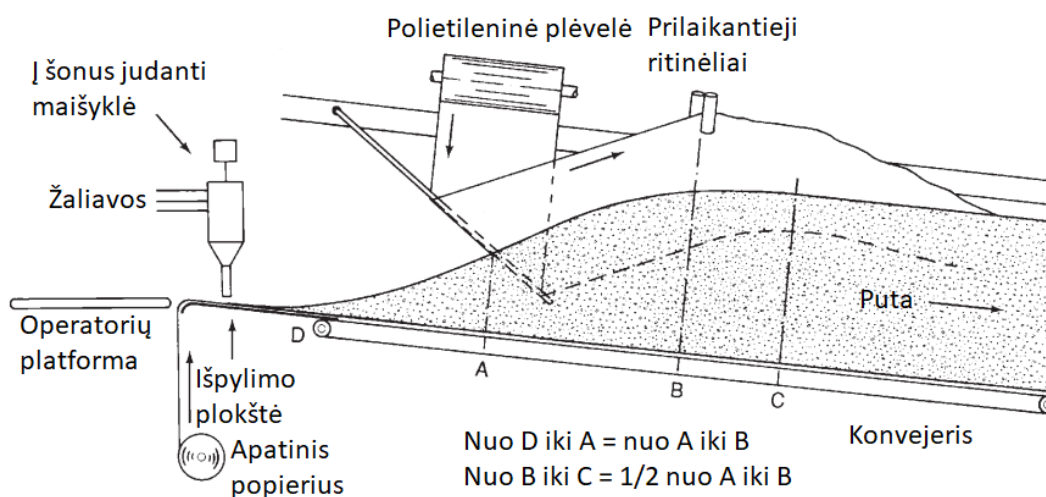
Įprastinis karūnos - bloko procesas. Kai išmaišytas žaliavų mišinys išteka iš maišyklės jis atrodo skaidrus arba šiek tiek sudrumstas jeigu yra naudojami įprastiniai polioliai. Maišyklė arba dozavimo žarna yra judinama į šonus, kad ištekantis mišinys būtų paskirstytas ant konvejerio kuo tolygiau. Ant konvejerio ir tunelio sienų esantis popierius arba plėvelė juda tokiu pat greičiu kaip ir konvejeris. Kai tik reakcija pasidaro matoma, ta vieta yra vadinama tirštėjimo linija. Tirštėjančio skysčio storis turi būti apie du centimetrai. Per vieną ar dvi minutes mišinys išauga iki maždaug 100–130 cm aukščio bloko. Kai putą pradeda augti, šoninis popierius putai sukelia pasipriešinimą. Šis pasipriešinimas yra priežastis, dėl kurios putą arčiau šoninio popieriaus auga lėčiau nei centre ir produktas įgauna karūnos formą. Putai pasiekus maksimalų aukštį pasirodo burbulai, kurie yra vadinami putos kvėpavimu. Kvėpavimas vyksta dėl anglies dioksido dujų arba pūtimui naudojamos medžiagos garų pasišalinimo kai putos burbulų sienelės sutrūksta. Po kvėpavimo putą šiek tiek susėda. Pjaustyti putą galima po 5–10 minučių, kai ji būna pakankamai sukietėjusi, bet galutinis standumas pasiekiamas po mažiausiai 24 valandų [5,20].



6 pav. Įranga įprastiniam karūnos – bloko procesui vykdyti [5]

Kai pagaminta poliuretano putą yra pjaustoma į blokus viršutinė jo dalis yra nupjaunama, o dėl susidariusios pusapvalės karūnos tai sudaro apie 10 % viso produkto. Bloko paviršiaus išlyginimui buvo sukurtos keturios sistemos [5].

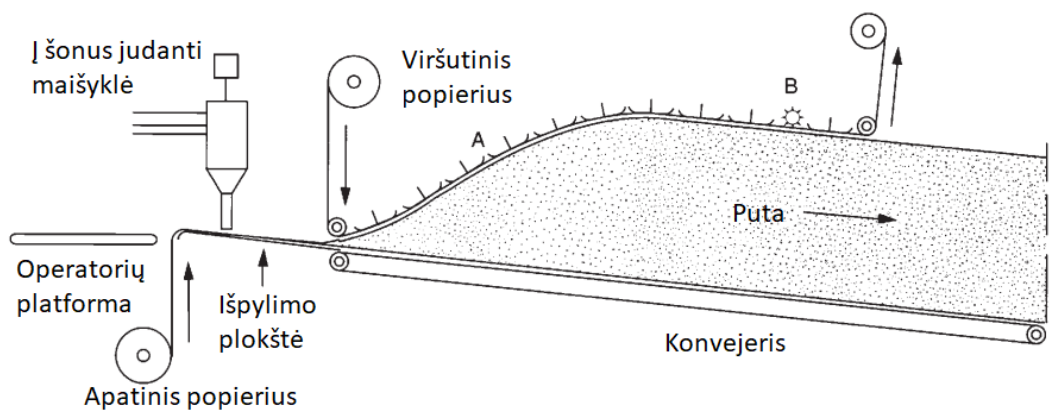
„Draka“ ir „Petzetakis“ procesas. Šie du būdai yra gana panašūs. Vienintelis šių procesų skirtumas yra toks, kad „Draka“ modifikacija turi papildomą polietileninę plėvelę tarp putos ir tunelio sienos, kuri putos augimo metu yra keliamą aukštyn. Ši plėvelė yra lygiagreti putos paviršiui ir neleidžia jai prilipti prie popieriaus. Tokiu būdu sumažinus putos trintį į šoninį popierių putą šonuose ir viduryje užauga tokio pat aukščio [5].



7 pav. Įranga poliuretanui gauti „Draka“ ir „Petzetakis“ būdais [5]

Vieta A, kur polietilininė plėvelė yra tiekiamą tarp šoninio popieriaus ir putos, ir vieta B, kur yra plėvelę prilaikantys ritinėliai, yra susijusios su sutirštėjimo linija D ir pilno užaugimo pozicija C. Atstumas tarp D ir A turėtų būti lygus atstumui A–B, o abu jie turėtų būti maždaug dvigubai ilgesni už atstumą B–C. Šie santykiai priklauso nuo bloko aukščio ir augimo profilio. Netinkamas šių pozicijų parinkimas gali sukelti šoninius trūkimus arba suapvalėjusį paviršių. Šio gamybos būdo papildomi kintamieji yra plėvelės plotis, prilaikančiųjų ritinėlių greitis ir atstumas nuo jų iki putos paviršiaus. Visi šie veiksniai daro gamybą sudėtingesnę. Šio gamybos būdo trūkumas yra tai, kad naudojama plėvelė didina gamybos sąnaudas, maksimalus bloko aukštis maždaug vienas metras [5].

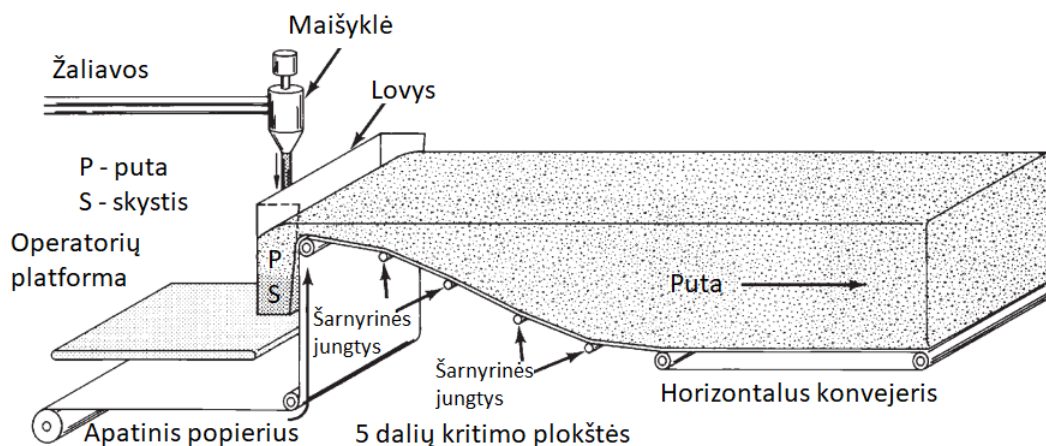
„Hennecke“, „Planiblock“ ir „Econo Foam“ procesai. Šių trijų sistemų principas toks pats, skiriasi tik detalės. „Hennecke“ ir „Planiblock“ sistemos yra suprojektuotos įdiegti jas kaip patobulinimus esančioms gamybos linijoms, o „Econo Foam“ sistema yra visiškai nauja gamybos linija. Šios sistemos naudoja įrenginius augančios putos viršui suspausti, kad jis būtų lygus per visą konvejerio ilgį. Iškart po sutirštėjimo linijos ant putos viršaus yra tiekiamas popierius arba neporinga plėvelė. Popierius arba plėvelė yra prispaudžiama specialiais įrenginiais, kurie yra veikiami reguliuojamų svorių arba spyruoklių. Tokie įrenginiai gali būti metalinės ar medinės plokštės arba strypai. Šie prietaisai naudojami nuo sutirštėjimo linijos iki pusės metro iki pilno užaugimo pozicijos. Susidariusioms dujoms pašalinti naudojami spygliuoti volai, kurie praduria viršutinį popierių ar plėvelę. Po paskutinio spaudžiančio elemento plėvelė arba popierius yra nuvyniojami [5,21,22].



8 pav. Įranga poliuretalui gauti „Hennecke“, „Planiblock“ ir „Econo Foam“ būdais [5]

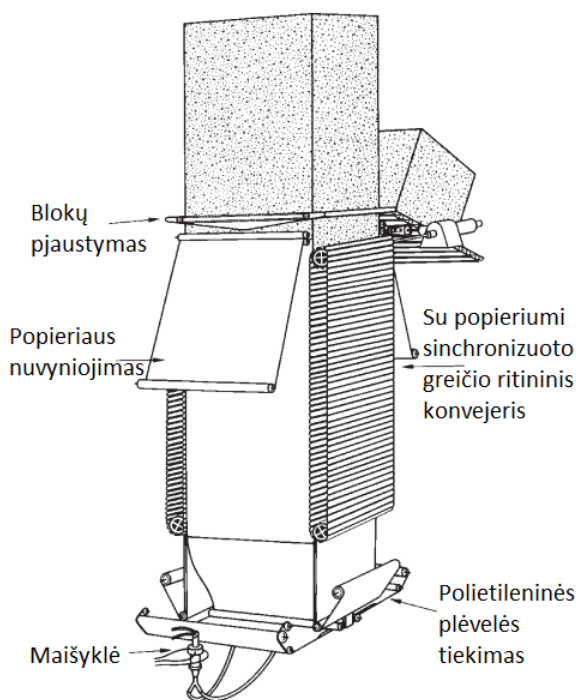
Šiuo būdu pagamintas poliuretanas pasižymi plonu sutankėjusiu viršutiniu sluoksniu, dėl ko mažėja atliekų, bet gamybos metu putos paviršius yra nematomas, todėl yra didelė žmogiškųjų ir mechaninių klaidų tikimybė [5].

„Maxfoam“ procesas. Šis procesas skiriasi tuo, kad maišyklė nejuda į šonus, bet yra įtvirtinta, o mišinys, tekantis iš jos, yra tiekiamas į lovio apačią, kuriame jis pradeda tirštėti. Reaguojanti masė teka per lovio kraštą ant apatinio popieriaus, kuris yra ant nuožulnios kritimo plokštės. Naujesnėse šios mašinos versijose kritimo plokštės sudaro iki penkių sekcijų, sujungtų šarnyriškai. Kiekvienos sekcijos kampai gali būti keičiami keliant arba leidžiant sekcijas jungiančią dalį, o paskutinė plokštė, kuri jungiasi su horizontaliu konvejeriu, gali būti nuleista iki galo. Kritimo plokščių kampų reguliavimas reikalingas norint kompensuoti putos augimo profilį. Tokiu būdu gaminama puta tunelio sienų atžvilgiu auga žemyn, o konvejerį pasiekia pilnai užaugusi. Kadangi poliuretano paviršius visada išlieka tokia pačia lygyje pagal šoninį popierių, tai tokiu būdu gaunamas lygus putos paviršius. Plokščių kampų nustatymas taip pat padeda kontroliuoti iš lovio ištekancio mišinio paskirstymą tarp tunelio sienų. Neteisingas plokščių kampų nustatymas pasireiškia suapvalėjusiu arba įdubusiu bloko paviršiumi. Tokios mašinos ilgis yra maždaug 25 % mažesnis lyginant su įprastine, bet aukštis beveik dvigubai didesnis. Šis gamybos būdas yra ekonomiškasis, nes reikia mažiau PAM, aminų ir alavo oktato katalizatorių [5,23].



9 pav. Įranga poliuretalui gauti „Maxfoam“ būdu [5]

„Vertifoam“ procesas. Visais anksčiau minėtiems procesams reikia naudoti didelio našumo mašinas, kad būtų įmanoma pagaminti aukštus blokus, dėl kurių mažėja atliekų kiekis juos perdirbant į detales. Tokioms aukšto našumo mašinoms reikia greitų ir ilgų konvejerių, kurių ilgis siekia daugiau nei 100 metrų. Taigi poliuretano gamybos mašinos dydis priklauso ne nuo reikiamo gamybos greičio ar paklausos, bet nuo reikiamo bloko aukščio. Kuo didesnė yra mašina, tuo ji ir papildomos sistemos, tokios kaip ventiliacija, yra brangesnės. Šias problemas pašalina „Vertifoam“ procesas. Tokio gamybos būdo metu reakcijos mišinys yra tiekiamas į apačioje esančia visiškai uždara plėtimosi kamera, kuri yra padengta popieriumi ir polietileno plėvele. Popierius ir plėvelė yra traukiami į viršų kontroliuojamu greičiu, priklausomai nuo slėgio kameroje, receptūros ir gamybos greičio. Dėl gravitacijos jėgos susidaro stabili, vienoda puta, nes vis dar skystas reakcijos mišinys negali susimaišyti su jau sutirštėjusiu mišiniu. Tokiu būdu galima gaminti didelius blokus turint mažo našumo įrenginius. Be to, tokie įrenginiai užima mažesnę plotą. Kiti šio būdo pranašumai yra tai kad nesusidaro sutankėjusio viršutinio ir apatinio sluoksnio, didesnis žaliavų konversijos laipsnis, produkto tankis ir struktūra yra vienodesnė. Didžiausias trūkumas yra tai, kad mechaninė arba operatoriaus padaryta klaida gali būti pastebėta tik po maždaug 5 minučių, o gaminant didelio tankio putą popieriui tenka didelė apkrova [5].



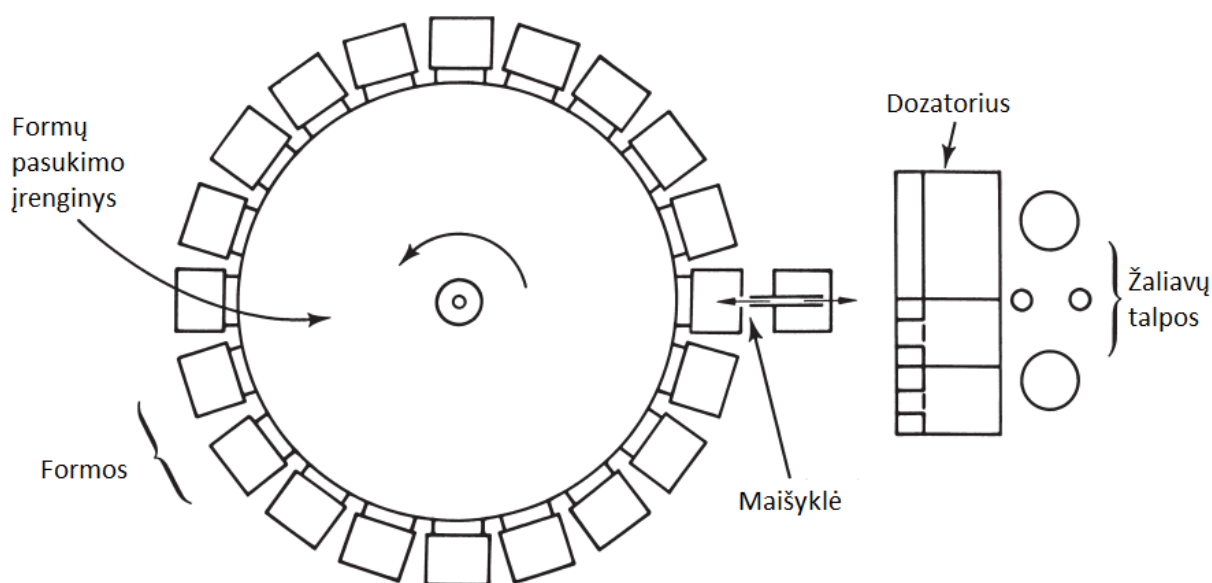
10 pav. Įranga poliuretanui gauti „Vertifoam“ būdu [5]

1.5.2. Detalių liejimas

Didžioji dalis šiandien naudojamų automobilių sėdynių yra pagamintos poliuretana išliejant į reikiamą formą. Tik nedidelis kiekis detalių yra pjaunamos iš blokų. Tokios detalės, kurių forma yra sudėtinga, lengviau pagaminamos jas išliejant nei išpjaunant, todėl šis gamybos būdas yra plačiai naudojamas. Teisingai pasirinkus izocianatą, poliolių ir aminorius galima pagaminti lietas detales, atitinkančias įvairias panaudojimo sritis ir reikalavimus [1,5].

Prieš pradėdant detalių liejimą forma yra įkaitinama ir išpurškiama medžiaga, kuri mažina poliuretano lipnumą prie formos. Formos paviršiaus įkaitinimas yra svarbus, nes tai daro įtaką galutinio produkto tankiui. Jeigu paviršius yra šaltas arba nevienodos temperatūros, tai šiluma, kuri išsiskiria egzoterminių reakcijų metu, gali pasiskirstyti nevienodai, dėl ko susidaro nevienodas poliuretano paviršiaus sluoksnio tankis. Įkaitinimas taip pat pagreitina reakcijas paviršiuje, todėl mažėja kietėjimo trukmė. Vėliau tiksliai apskaičiuotas poliuretano mišinio kiekis yra išliejamas į paruoštą formą, po to uždengiamas ir užfiksuojamas formos dangtis. Augdama poliuretano putą prisitaiko prie liejimo formos ir dėl polimerizacijos tokią formą išlaiko. Išėmus gaminį procesas gali būti kartojamas [5].

Kadangi liejimas yra periodinis gamybos būdas, tai tokiose mašinose žaliavų srautai ištiesai recirkuliuoja, kad būtų užtikrinta vienoda mišinio sudėtis. Tokių mašinų našumas įprastai yra mažesnis nei gaminant blokus, o išpilamo mišinio kiekis turi būti labai tikslus [5,24].



11 pav. Detalių liejimo į formas schema [5]

2. Tiriamoji dalis

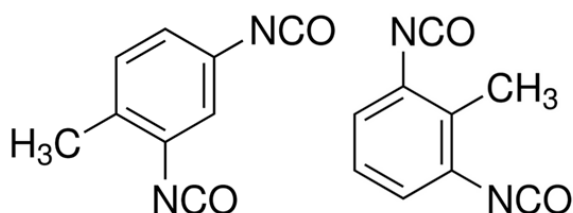
Poliuretanai yra unikalūs sintetiniai polimerai, kurių savybės priklauso nuo gamybos sąlygų, naudojamų žaliavų, jų struktūros ir kiekio. Net menkiausi pakeitimai receptūroje gali ženkliai pakeisti gaminio charakteristikas. Šiame skyriuje aprašyti tyrimai, kurių metu buvo bandoma nustatyti įtaką gaminamo poliuretano fizikinėms savybėms, kurią sukelia poliolių molekulinės masės, struktūros bei aminių ir izocianatų kiekiai kompozicijose.

2.1. Tyrimo objektas ir naudotos medžiagos

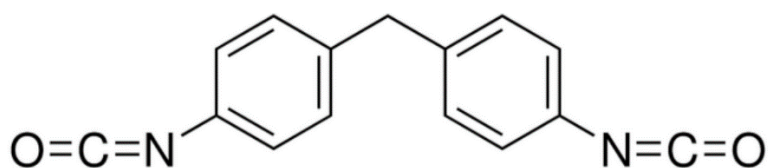
Tyrimų objektai buvo medžiagų, naudojamų poliuretanui gauti, kompozicijos, kuriose buvo keičiami komponentų kiekiai ir sintezės metu gaunamas poliuretanai. Tyrimai buvo atlikti su skirtingų kompozicijų poliuretanaus, naudojant kompozicijas kuriose yra didesnis kiekis tiriamųjų medžiagų.

Pagrindinės tyrimams naudotos medžiagos gaminant elastingą putų poliuretaną buvo izocianatai, polioliai, silikonai, kurie veikia kaip PAM, aminorai ir vanduo.

Naudoti izocianatai buvo „DOW“ gaminamas toluendiizocianatas „Voramate T-80 C“ ir „BASF“ gaminamas 4,4'-metilendifenildiizocianatas „Lupranat MX 118/1“. Naudotas TDI, kurio sudėtyje yra apie 80 % izomero 2,4 ir 20 % izomero 2,6.

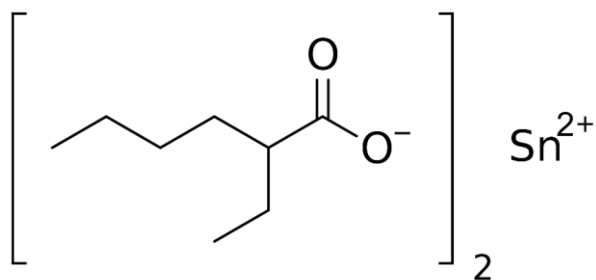


12 pav. TDI 2,4 (kairėje) ir 2,6 (dešinėje) izomerų struktūrinės formulės [25]



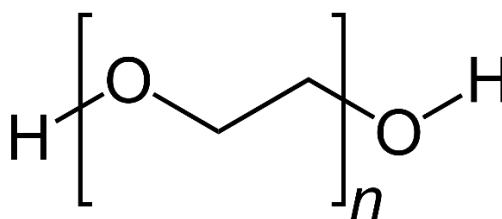
13 pav. 4,4'-metilendifenildiizocianato struktūrinė formulė [25]

Kaip organometalinis katalizatorius buvo naudojamas alavo oktatas „Kosmos 29“, kurį gamina „Evonik“.



14 pav. Alavo oktato struktūrinė formulė [26]

Tyrimams buvo naudoti keletas poliolių, tarp kurių esminiai skirtumai buvo molekulinė masė, funkcionalumas ir struktūra. Visi naudoti polioliai buvo polieteriniai. Tarp naudotų poliolių buvo polietilenglikoliai, kurie skyrėsi molekuline mase, arba kitaip tariant, etileno oksido kiekis molekulėje. Kiti polioliai buvo trifunkciniai, bet skyrėsi jų molekulinės masės ir molekulėse esančio etileno arba propileno oksido kiekis.



15 pav. Polietilenglikolio struktūra [27]

Atliekant tyrimus buvo naudojami aminai, kurie atliko skirtingas funkcijas. Dujų susidarymo reakcijos katalizei buvo naudotas aminas „Niax A-1“. Polimerizacijos katalizavimui naudotas „Niax A-33“. Abu šiuos aminus gamina „Momentive“.

Buvo naudota „Evonik“ gaminama PAM „Tegostab BF 2370“.

2 lentelė. Naudoti techniniai produktai

Techninis produkto pavadinimas	Gamintojas
Voranate T-80 C	DOW, Anglija
Lupranat MX 118/1	BASF, Vokietija
Rokopol V700	PCC Rokita, Lenkija
Rokopol M1170	PCC Rokita, Lenkija
Petol 48-3MB	Oltchim, Rumunija
Carbowax Polyethylene glycol 400	DOW, JAV
Carbowax Polyethylene glycol 200	DOW, JAV
Voralux HF 505	DOW, JAV
Caradol SP30-47	Shell, Jungtinė Karalystė
Kosmos 29	Evonik, Vokietija
Niax A-1	Momentive, Vokietija
Niax A-33	Momentive, Vokietija
Tegostab BF 2370	Evonik, Vokietija

2.2. Tyrimų metodai

Poliuretano savybių augimo metu nustatymui buvo naudota sistema „FOAMAT 285“. Ši įranga leidžia nustatyti bandinio užaugimo aukštį ir trukmę bei putos sukvėpavimo laiką. Pagal bandinio aukštį galima preliminariai spręsti apie poliuretano tankį. Užaugimo trukmė – tai laiko tarpas, kuris yra reikalingas bandiniui pasiekti maksimalų aukštį. Šis rodiklis dar vadinamas putos aktyvumu. Atsižvelgiant į putos aktyvumą sudaromos gamybos sąlygos – nustatomas konvejerio greitis, žaliavų mišinio debitas, kritimo plokščių kampas. Putos sukvėpavimo laikas – momentas, kai putos paviršiuje pasirodo dujų burbulai. Šis laikas nurodo trukmę nuo mišinio išpylimo iki burbulų pasirodymo. Pagal sukvėpavimo laiką ir intensyvumą daromi preliminarūs sprendimai apie putos atvirumą, jeigu reikia, daromi receptūros pakeitimai. Nes esant per atvirai putai ji po sukvėpavimo gali pastebimai sužemėti, o esant uždarai putai – atvėsus susitraukti. Šie aukščio pokyčiai vadinami susėdimu ir matuojami procentais nuo maksimalaus putos aukščio. Prietaisu nustatyti rezultatai pateikiami grafinėmis priklausomybėmis [28].



16 pav. „FOAMAT 285“ ir ultragarsinis aukščio matavimo prietaisas [28]

Šis prietaisas turi priedą „FPM XL“, kuris yra cilindro formos bandinio konteineris, praplečiantis įrenginio galimybes papildomai nustatant slėgį bandinyje ir jo elektrinę indukciją. Šie rodikliai yra svarbūs, nes pagal slėgį sprendžiama apie putos porų atvirumą. Kuo nustatytas slėgis putoje yra mažesnis, tuo labiau galima tikėtis kad puta bus pralaidesnė orui, nes jos poros bus atviresnės. Jeigu putos poros yra uždaros ir prietaisu nustatomas aukštas ir išliekantis slėgis putos viduje, tai vėstant bandinyje reakcijų metu susidariusioms dujoms yra didelė tikimybė, kad poliuretano puta susitrauks dėl dujų slėgių skirtumo putos viduje ir išorėje. Kadangi tiek izocianatų, tiek poliolių molekulės yra polinės, todėl tokios molekulės turi elektrinius dipolio momentus. Kai nėra išorinio elektrinio lauko dipoliai orientuojasi chaotiškai. Išoriniame elektriniame lauke, kurio elektrinė indukcija D , polinių dielektrikų elektriniai dipoliai pasukami elektrinio lauko linijų kryptimi – vyksta orientacinė dielektrikų poliarizacija. Napolinių dielektrikų molekulės išoriniame elektriniame lauke įgyja elektrinį dipolinį momentą – įvyksta indukuotoji dielektrikų poliarizacija. Naudojant „FPM XL“ bandinio konteinerį galima nustatyti reikiamą išorinio elektrinio lauko dažnį, todėl esant kintamai elektrinio lauko linijų kryptimui molekulėlių dipoliai pasisuka atitinkamu dažniu. Vykstant

polimerizacijai izocianato ir poliolio molekules jungiasi tarpusavyje, susidaro vis ilgesnė ir nejudresnė polimero molekulė, kuri fiziškai negali judėti tokiu pat dažniu, kuriuo kinta išorinio elektrinio lauko linijų kryptis. Dėl šios priežasties mažėja išorinio elektrinio lauko srauto tankis – elektrinė indukcija, ir šis pokytis yra fiksuojamas prietaisu „FPM XL“. Pagal elektrinę indukciją sprendžiama apie nsureagavusių polinių junginių kiekį ir reakcijos stadiją. Ilgai išliekantis nsureagavusių polinių junginių kiekis nurodo reakcijai naudojamų medžiagų kompozicijos klaidas. Fiksuojant sąlyginai žemą elektrinę indukciją praėjus tam tikram laikui galima teigti, kad naudojant atitinkamą receptūrą reakcija tuo metu vis dar vyksta, bet yra vėlyvoje stadijoje ir toks laiko tarpas yra pakankamas kad būtų galima gaminį perkelti arba pjaustyti [28,29].



17 pav. . Ultragarsinis aukščio matavimo prietaisas ir bandinio konteineris „FPM XL“ [28]

Pagaminto poliuretano savybių tyrimai buvo atliekami pagal ISO 3386-1, ISO 8307, ISO 845, ISO 1798, ISO 7231 ir IOS-MAT-0076 standartus.

Visi elastinio putų poliuretano bandiniai buvo kondicionuoti 23 °C temperatūroje esant 50 % oro drėgmei naudojant „Mettler HPP 750“ kondicionavimo spintą netrumpiau nei 16 h.

2.2.1. Standumo nustatymas

Elastinio putų poliuretano standumas yra nustatomas pagal ISO 3386-1 standartą. Šis standartas apibūdina lanksčių poringų medžiagų, kurių tankis yra iki 250 kg/m³, gniuždymo įtempių ir deformacijų charakteristikas. Įtempis, išreikštas kilopaskaliais, reikalingas suspaudimui sukurti esant pastoviam deformacijos greičiui per ketvirtąjį apkrovos ciklą, yra vadinamas suspaudimo funkcija arba standumu [30].

Poliuretano standumas nepriklauso nuo tankio, todėl yra galimybė pagaminti didelio tankio minkštas arba mažo tankio standžias poliuretano putas.

Įrenginys, matuojantis standumą, turi būti pajėgus suspausti bandinį tarp įtvirtinto paviršiaus ir spaudžiančios plokštės, kuri turi judėti vienodu 100 ± 20 mm/min greičiu vertikaliai. Taip pat, šis įrenginys turi būti pajėgus matuoti jėgą, reikalingą bandiniui suspausti iki reikiamos deformacijos su ± 2 % tikslumu, ir bandinio storį esant apkrovai su $\pm 0,2$ mm tikslumu. Šiam tikslui buvo naudojamas „ZwickRoell“ „Z010“ prietaisas [30].



18 pav. „ZwickRoell“ „Z010“ Prietaisas standumo nustatymui [31]

Bandinys turi būti padėtas ant lygaus, plokščio, horizontalaus ir tvirtu paviršiaus, kurio paviršius yra didesnis nei bandinio. Kad iš bandinio galėtų pasišalinti oras, šis paviršius gali būti perforuotas maždaug 6 mm diametro skylėmis, tarp kurių atstumas apytiksliai 20 mm. Spaudžiantysis paviršius turi būti lygiagretus įtvirtintam paviršiui ir gali būti bet kokios formos, bet privalo būti lygus, nepoliruotas ir didesnio ploto nei bandinio. Bandinys turi būti stačiakampio gretasienio arba cilindro formos, kurio minimalus pločio arba diametro santykis su aukščiu turi būti 2:1. Pageidaujamas bandinio aukštis yra 50 ± 1 mm, tačiau bet kuriuo atveju aukštis negali būti mažesnis nei 10 mm. Jeigu bandinių aukštis yra mažesnis nei 10 mm, tai tokius bandinius reikia dėti keliais sluoksniais, kad būtų pasiektas reikiamas aukštis. Bandinio paviršiaus plotas negali būti mažesnis nei 2500 mm^2 . Bandinys turi būti testuojamas tokia kryptimi, kuria įprastai naudojamas gaminytis. Standumo nustatymui buvo naudojami trys bandiniai, kurių matmenys yra $100 \times 100 \times 50$ (mm) [30]

Bandinys įdedamas tarp įrenginio plokščių taip, kad vertikaliai veikianti jėga būtų nukreipta per bandinio centrą. 100 ± 20 mm/min greičiu bandinys suspaudžiamas iki 70 % pradinio bandinio storio. Tokiu pat greičiu bandinys atleidžiamas iki kol atstumas tarp įrenginio plokščių lieka toks, koks buvo

pradinis bandinio aukštis. Toks suspaudimas ir atleidimas iškart pakartojamas tris kartus, o ketvirtą kartą spaudžiant matuojama jėga, kuri yra reikalinga bandiniui išlaikyti suspaustam, kai deformacija yra 40 % pradinio storio [30].

Poliuretano standumas apskaičiuojamas pagal 2.1 formulę:

$$CV_{40} = 1000x \frac{F_{40}}{A}; \quad (2.1)$$

CV_{40} – standumas esant 40 % suspaudimui (kPa);

F_{40} – jėga, esant ketvirtam suspaudimo ciklui, kai yra 40 % deformacija (N);

A – bandinio paviršiaus plotas (mm^2).

2.2.2. Elastingumo nustatymas

Elastinio putų poliuretano elastingumas nustatomas pagal ISO 8307 standartą. Matavimas atliekamas, nuo nustatyto aukščio ant bandinio metant plieninį rutuliuką ir matuojant jo atšokimo aukštį. Poliuretano elastingumas įprastai yra ribose tarp 20 ir 80 %. Šis matavimas atliekamas tik neviskoelastiniams poliuretanams, nes viskoelastiniai pasižymi žemu elastingumu. Didesnis elastingumas suteikia malonesnį pojūtį liečiant [32].

Prietaisas skirtas šiam matavimui atlikti sudarytas iš vertikalaus, permatomo vamzdžio, kurio vidinis skersmuo būna nuo 30 iki 65 mm. Plieninis rutuliukas yra $16 \pm 0,5$ mm skersmens ir jo masė $16,8 \pm 1,5$ g. Rutuliukas yra paleidžiamas kristi pro permatomą vamzdį vertikaliai ant bandinio iš $500 \pm 0,5$ mm aukščio. Kamuoliukas turi būti paleidžiamas taip, kad krisdamas nesisuktų [32].



19 pav. Elastingumo matavimo prietaisas

Jeigu prietaisas neturi automatinio duomenų fiksavimo, tai tuo atveju permatomas vamzdelis turi būti sugraduotas kas 5 % viso aukščio (kas 25 mm). Esant automatiniam duomenų fiksavimui prietaiso tikslumas turi būti ± 1 % nuo viso aukščio (± 5 mm) [32].

Bandinių viršutinis ir apatinis paviršiai turi būti lygūs ir lygiagretūs, bet ne mažesni nei 100 x 100 (mm), bandinio storis ne mažesnis nei 50 mm. Bandiniai, kurie yra plonesni nei 50 mm turi būti sudedami keliais sluoksniais be klijų. Elastingumo matavimui naudoti trys bandiniai, kurių matmenys buvo 100 x 100 x 50 (mm). Prieš atliekant matavimą bandiniai turi būti suspausti du kartus iki 75 – 80 % pradinio storio kiekvieną kartą paliekant 10 ± 5 minutėms storiui pilnai atsistatyti.

2.2.3. Tankio nustatymas

Tankis elastiniam putų poliuretanui yra nustatomas pagal ISO 845 standartą. Tankis netiesiogiai nurodo poliuretano patvarumą ir tarnavimo trukmę. Įprastai kuo didesnis yra tankis, tuo ilgiau toks poliuretanai išlaiko pradines savybes. Išimtis yra poliuretanoi, kurių aukštas tankis yra pasiekiamas naudojant užpildus, nes užpildai blogina daugumą polimero fizikinių savybių [1].

Šiam matavimui reikalingos svarstyklės ir prietaisas skirtas matuoti atstumą. Bandinys matavimui turi būti išpjautas tokios formos, kad jo tūrį būtų lengva apskaičiuoti. Jo dydis turėtų būti kuo didesnis, atsižvelgiant į įrangos galimybes, bet bandinio tūris turėtų būti nemažesnis nei 100 cm³. Medžiagos struktūra neturėtų būti pažeista pjaunant bandinį. Bandinių matmenys matuojami milimetrais, matuojant kiekvieną atstumą bent tris kartus, ir išvedant vidurkį. Šiam matavimui panaudoti trys bandiniai, kurių matmenys 100x100x50 (mm). Masė matuojama sveriant ir išreiškiama gramais su ne didesne, nei 0,5 % paklaida [33].

Tankis apskaičiuojamas pagal 2.2 formulę:

$$\rho = \frac{m}{V}; \quad (2.2)$$

ρ – tankis (kg/m³);

m – masė (kg);

V – tūris (m³).

2.2.4. Atsistatymo trukmė

Naudojant „RESIMAT 287“ yra nustatoma pagaminto poliuretano atsistatymo trukmė. Šis matavimas atliekamas pagal „IKEA“ standartą IOS-MAT-0076. Atsistatymo trukmė matuojamas tik viskoelastinėms poliuretano rūšims. Viskoelastinis poliuretanai pasižymi ne staigiu, bet laipsnišku pradinės formos atgavimu po deformacijos. Matavimas atliekamas anksčiau minėtu prietaisu išlaikant bandinį 60 s suspaustą iki 75 % pradinio aukščio, o atleidus jo aukštis matuojamas ultragarso jutikliu. Matuojama trukmė, reikalinga bandiniui atgauti 90 % pradinio aukščio. Šiam bandymui naudojami kubai, kurių kraštinės ilgis 150 mm [28,34].



20 pav. „RESIMAT 287“ [34]

2.2.5. Oro pralaidumas

Poliuretano putų oro pralaidumo mataviams yra svarbus, nes juo remiantis sprendžiama apie putos kokybę. Putos fizikinės savybės yra optimaliausios naudojimui, kai oro pralaidumas didžiausias. Didelis oro pralaidumas siejamas su atvira poliuretano porų struktūra. Kiekviena pora, esanti poliuretano putoje, sudaro 12 plokščių sienų turinčią struktūrą - dodekaedrą. Dodekaedro struktūroje sienos gali būti atviros arba uždengtos polimero membrana. Jeigu bent 2 sienos yra atviros, struktūra laikoma atvira. Kuo struktūra atviresnė, tuo bangos slėgio mechaninė energija yra labiau sugerama ir paverčiama šiluma. Nuspaudus uždaros struktūros poliuretano putą ji tampa atviresnė, poroje esančios membranos dalinai suardomos [35].

Taip pat yra specialios viskoelastinio poliuretano rūšys, kurios pasižymi ypač mažu oro pralaidumu. Tai suteikia pneumatinį efektą, kai suspaudimui ir atsistatymui priešinasi letai pasišalinantis arba patenkantis į vidų oras. Toks efektas ilgina atsistatymo trukmę ir garso atspindėjimą. Oro pralaidumas tiesiogiai priklauso nuo putos struktūros. Kuo struktūra stambesnė, tuo oro pralaidumas yra didesnis. Putos struktūra nustatoma vizualiai [1].

Šis matavimas atliekamas pagal ISO 7231 standartą. Oro pralaidumas – tai oro srautas, reikalingas išlaikyti pastovų slėgio skirtumą abipus bandinio. Naudotų bandinių storis buvo 10 mm. Matavimas atlikas naudojantis „TEXTTEST instruments“ „FX 3300 LabAir IV“ matavimo įrenginį [36].



21 pav. Oro pralaidumo matavimo įrenginys [37]

2.2.6. Struktūros įvertinimas

Svarbus rodiklis yra gaminio struktūra. Šis rodiklis buvo vertinamas organoleptiškai atsižvelgiant į susintetinto poliuretano porų dydį, jų kiekį ploto vienetu ir porų dydžio netolygumą bandinyje. Struktūra buvo vertinama sąlyginiais balais: 1 – stambi, sąlyginai labai mažas porų kiekis, jos labai didelės arba netolygaus dydžio; 2 – smulkesnė nei stambi, didesnis porų kiekis ploto vienetu, netolygus porų dydis; 3 – vidutinio smulkumo, mažos bet netolygaus dydžio poros ; 4 – stambesnė nei smulki, labai mažos poros, bet yra keletas didesnių; 5 – smulki, labai mažos ir tolygaus dydžio poros. Kuo poliuretano struktūra yra smulkesnė, tuo ilgesnis tokio gaminio tarnavimo laikas, nes jis lėčiau dėvisi ir praranda pradines savybes.

2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Naudojant anksčiau paminėtas medžiagas, įrangą ir metodiką buvo atliekami tyrimai. Tyrimais buvo siekiama nustatyti vandens, aminų, PAM, alavo oktato, izocianato kiekių kompozicijose bei poliolių molekulinės masės įtaką gaminamo poliuretano fizikinėms savybėms.

2.3.1. Sintzei naudojamų poliolių molekulinės masės įtaka poliuretano savybėms

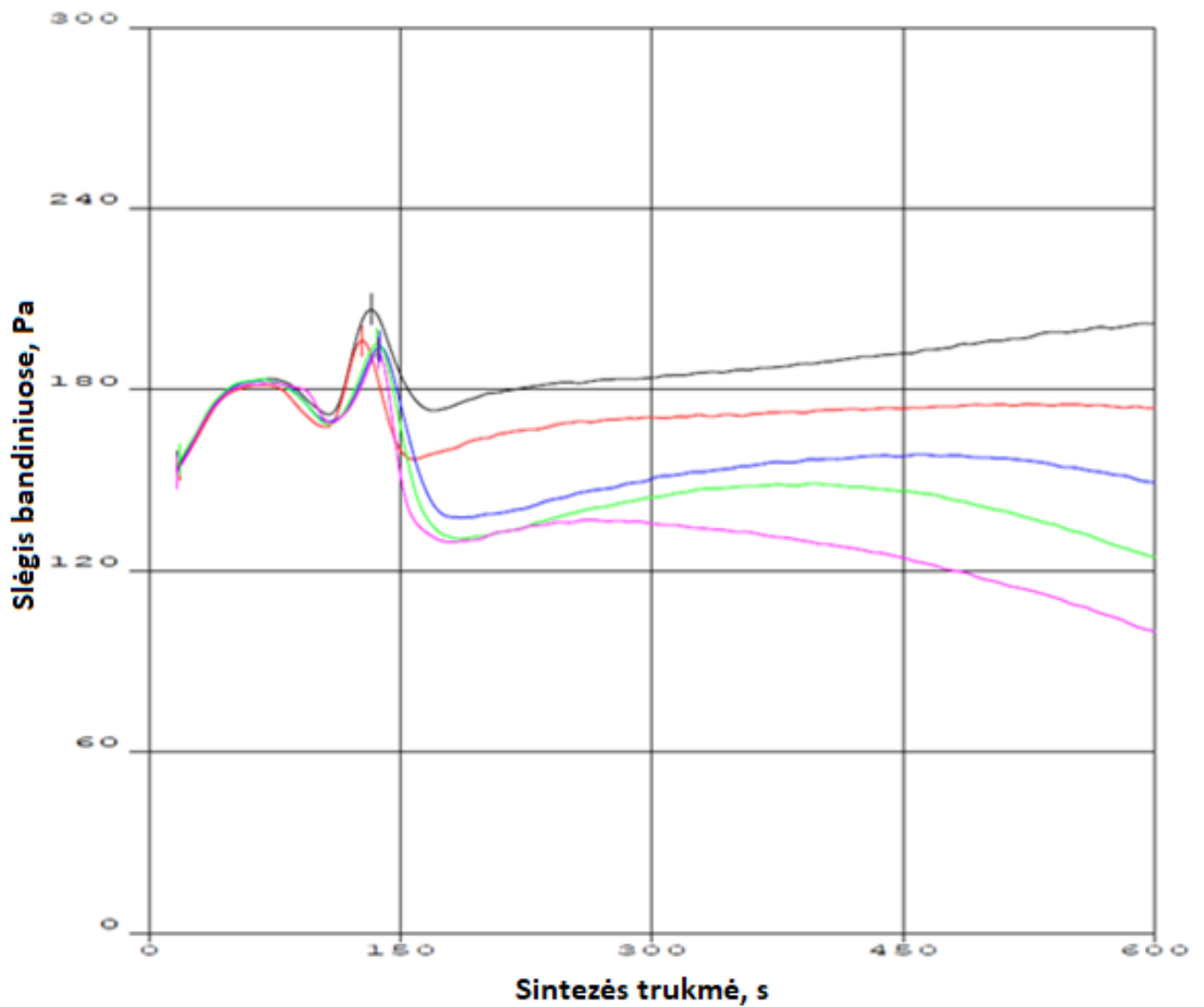
Šio tyrimo metu buvo siekiama nustatyti elastinio putų poliuretano fizikinių ir mechaninių savybių priklausomybę nuo naudojamų poliolių molekulinės masės. Šio tyrimo metu buvo pagamintos keturios poliuretano rūšys.

Pirmojo bandymo metu buvo pasirinkta kompozicija, skirta gaminti 50 kg/m^3 tankio viskoelastiniam poliuretanui. Viskoelastinis poliuretanai pasižymi bent keleto sekundžių atsistatymo trukme ir žemu elastingumu. Šios rūšies poliuretano gamybai buvo naudojamas TDI, alavo oktato katalizatorius, polietilenglikolis, kurio molekulinė masė 400 g/mol , pūtimą ir polimerizaciją katalizuojantys aminai, silikoninė PAM, vanduo bei polieteriniai trifunkciniai polioliai, kurių molekulinės masės 700 , 3500 , 5000 g/mol . Eksperimento metu buvo keičiamas santykis tik tarp 700 ir 5000 g/mol poliolių, nes abu šie polioliai yra struktūriškai panašūs – pagaminti glicerolio pagrindu ir turi didelį kiekį etileno oksido monomerų. Išbandyti 5 kompozicijų variantai (3 lentelė) keičiant skirtingą molekulinę masę turinčių poliolių kiekius sintzei skirtoje kompozicijoje tyrimui naudojant cilindrą „FPM XL“.

3 lentelė. Poliolių molekulinės masės ir jų kiekiai sintezės mišinyje

Naudoto poliolio molekulinė masė, g/mol	Bandinio numeris				
	1	2	3	4	5
	Poliolių kiekis mišinyje, %				
400	10	10	10	10	10
700	33	31	29	27	25
3500	48	48	48	48	48
5000	9	11	13	15	17

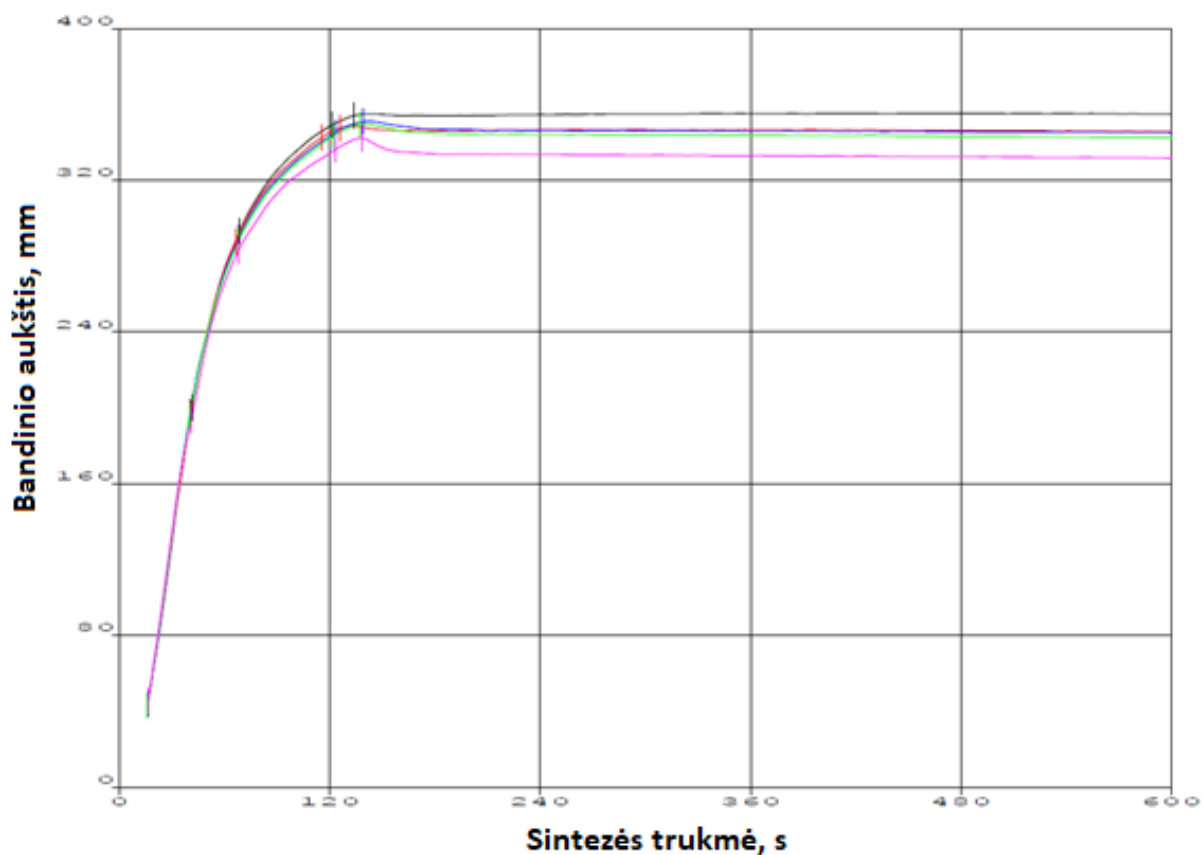
Eksperimento metu nustatytos bandinių slėgio, aukščio ir elektrinės indukcijos kinetinės priklausomybės.



(— - 1 bandinys, — - 2 bandinys, — - 3 bandinys, — - 4 bandinys, — - 5 bandinys)

22 pav. Slėgio bandiniuose priklausomybė nuo sintezės trukmės

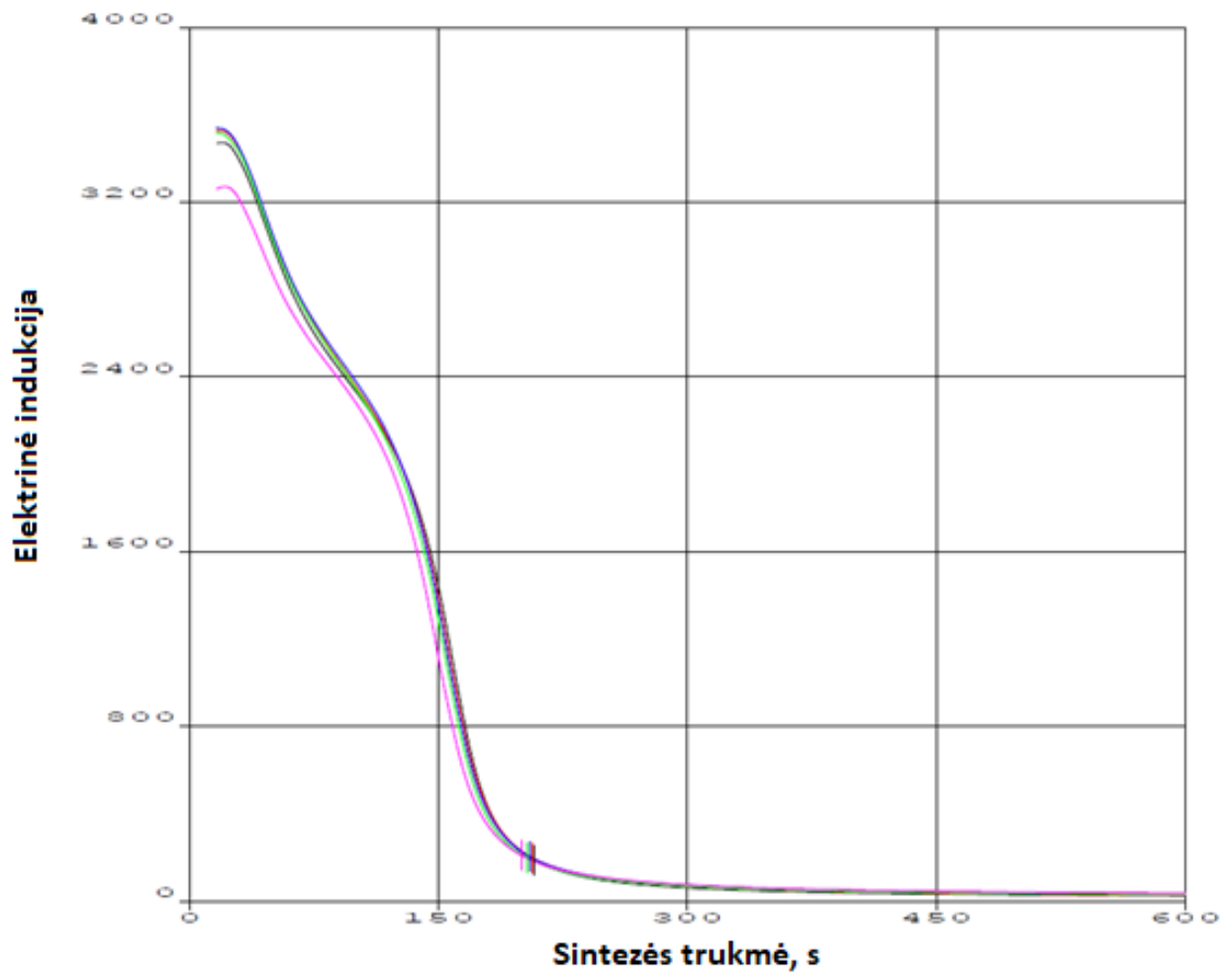
Pirmoji priklausomybė parodo kaip slėgis bandiniuose kinta jų sintezės metu. Iš šios priklausomybės matoma, kad poliolių, kurių molekulinės masės skiriasi, santykio kompozicijoje keitimas turėjo didelę įtaką slėgiui putos viduje (22 pav.). Didinant didesnės molekulinės masės poliolio dalį kompozicijoje buvo pastebėta, kad poliuretano puta tampa atviresnė. Įprastai tai yra pastebima, kai po sukūpavimo puta susėda, bet šiuo atveju tai galima patvirtinti gautais rezultatais, nes yra matomas tendencingas slėgio mažėjimas bandiniuose didinant didesnės molekulinės masės poliolio dalį kompozicijose.



(— - 1 bandinys, — - 2 bandinys, — - 3 bandinys, — - 4 bandinys, — - 5 bandinys)

23 pav. Bandinių aukščio priklausomybė nuo sintezės trukmės

Kita priklausomybė parodo bandinio aukščio kitimą sintezės metu. Iš šių duomenų taip pat galima spręsti apie putos atvirumą. Kuo puta yra atviresnė, tuo labiau pastebimas susėdimas. Dėl šios priežasties bandinių aukščio skirtumas (23 pav.) taip pat gali būti siejamas su slėgiu putoje. Iš pateiktų paveiksluose priklausomybių matoma, kad bandinys lieka aukštesnis kai slėgis jame krenta mažiausiai.

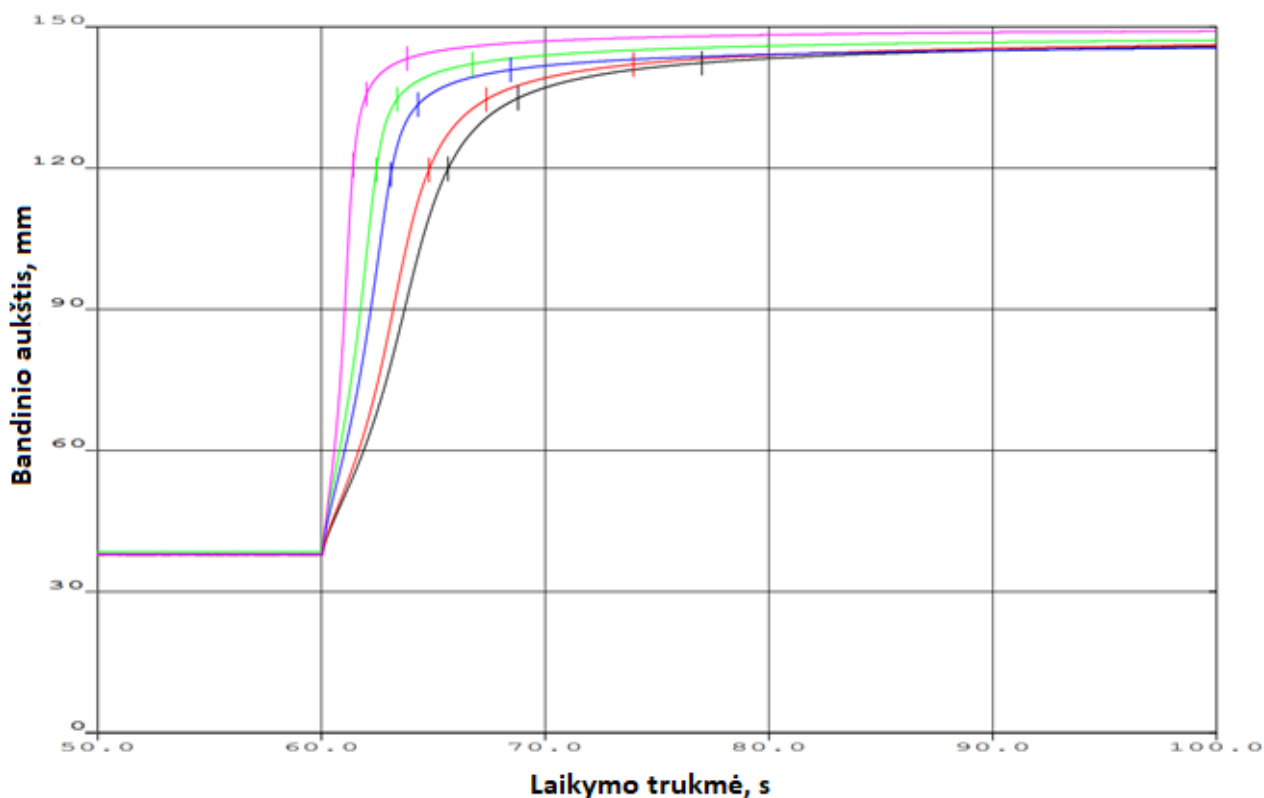


(— - 1 bandinys, — - 2 bandinys, — - 3 bandinys, — - 4 bandinys, — - 5 bandinys)

24 pav. Elektrinės indukcijos priklausomybė nuo sintezės trukmės

Taip pat nustatytas elektrinės indukcijos kitimas sintezės metu. Elektrinei indukcijai poliolių santykio keitimas įtakos praktiškai neturėjo (24 pav.). Antra vertus, pagal šią priklausomybę galima spręsti apie reakcijos greitį, kadangi elektrinė indukcija parodo nesureagavusių polinių grupių kiekį. Šiuo atveju indukcijos kitimas skyrėsi labai neženkliai, todėl galima teigti, kad šių poliolių santykio keitimas neturėjo pastebimos įtakos reakcijos greičiui.

Šio eksperimento metu buvo gaunamas viskoelastinis poliuretanai, todėl atlikti papildomi oro pralaidumo matavimai, rankomis apspaudus anksčiau matuotus, neapspaudus bandinius, bei pamatuota atsistatymo trukmė.



(— - 1 bandinys, — - 2 bandinys, — - 3 bandinys, — - 4 bandinys, — - 5 bandinys)

25 pav. Poliuretano bandinių atsistatymo kinetinės kreivės

Iš gautų poliuretano bandinių aukščio atsistatymo trukmių grafinių priklausomybių yra aiškiai matoma trumpėjimo tendencija – didinant didesnės molekulinės masės poliolio kiekį kompozicijoje susintetintų bandinių atsistatymo trukmės trumpėja. Matavimai buvo atlikti bandinius išlaikant 60 sekundžių suspaustus iki 25 % pradinio aukščio, po to bandiniai buvo toliau laikomi 40 sekundžių be išorinės jėgos poveikio. Vertikalūs žymekliai ant kreivių nurodo laikymo trukmę, reikalingą bandiniui atsistatyti iki 80, 90 ir 95 % pradinio aukščio. Matavimo metu atsistatymo trukmės yra fiksuojamos tam skirtu prietaisu automatiškai. Atsistatymo trukmė iki 90 % įprastai yra pagrindinis rodiklis matuojant atsistatymo trukmę, todėl rezultatų lentelėje bus pateikta tik ši vertė.

Taip pat nustatyti ir kiti putos augimą apibūdinantys rodikliai bei gauto poliuretano fizikinės savybės. Rezultatai pateikti 4 lentelėje.

4 lentelė. Poliuretano kokybinių rodiklių priklausomybė nuo skirtingų poliolių kiekio naudotose kompozicijose

Rodikliai	Bandinio numeris				
	1	2	3	4	5
Užaugimo trukmė, s	121,3	124,4	123,2	121,7	124,1
Sukvėpavimo laikas, s	133,5	135,7	138,9	137,1	138,6
Susėdimas po 10 min., %	0,1	0,9	2,1	2,4	3,6

Struktūra, sąlyginiai balai	4	4	4	4	4
Tankis, kg/m ³	48,8	47,4	47,7	47,4	49,0
Standumas, kPa	2,235	2,050	1,850	1,789	1,699
Oro pralaidumas neapspaudus, l/min	3,30	3,80	7,70	6,97	5,11
Oro pralaidumas apspaudus, l/min	6,04	6,90	10,5	9,45	12,68
Atsistatymo trukmė, s	8,78	7,37	5,36	4,46	3,09

Tyrimų metu buvo nustatyta, kad didinant 5000 g/mol molekulinės masės poliolio kiekį reaguojančių medžiagų kompozicijoje standumas mažėja nesikeičiant struktūrai. Taip pat, didinant aukštos molekulinės masės poliolio dalį kompozicijoje didėja susėdimas, dėl ko padidėja tankis. Didėjantis susėdimas rodo, kad putą tampa atviresnė – oro pralaidumas didėja, o atsistatymo trukmė mažėja. Atsistatymo trukmės mažėjimą galima paaiškinti tuo, kad mažėja pneumatinis efektas – kuo lengviau oras gali judėti į putą ir iš jos, tuo greičiau putą atgauna pradinę formą po deformacijos. Sukvėpavimo, kurio metu poliuretano paviršiuje buvo matomi dujų burbulai, ir užaugimo trukmė beveik nesikeitė. Tai dar kartą patvirtino teiginį, kad naudotų poliolių santykis kompozicijoje neturi ženklios įtakos reakcijų greičiams.

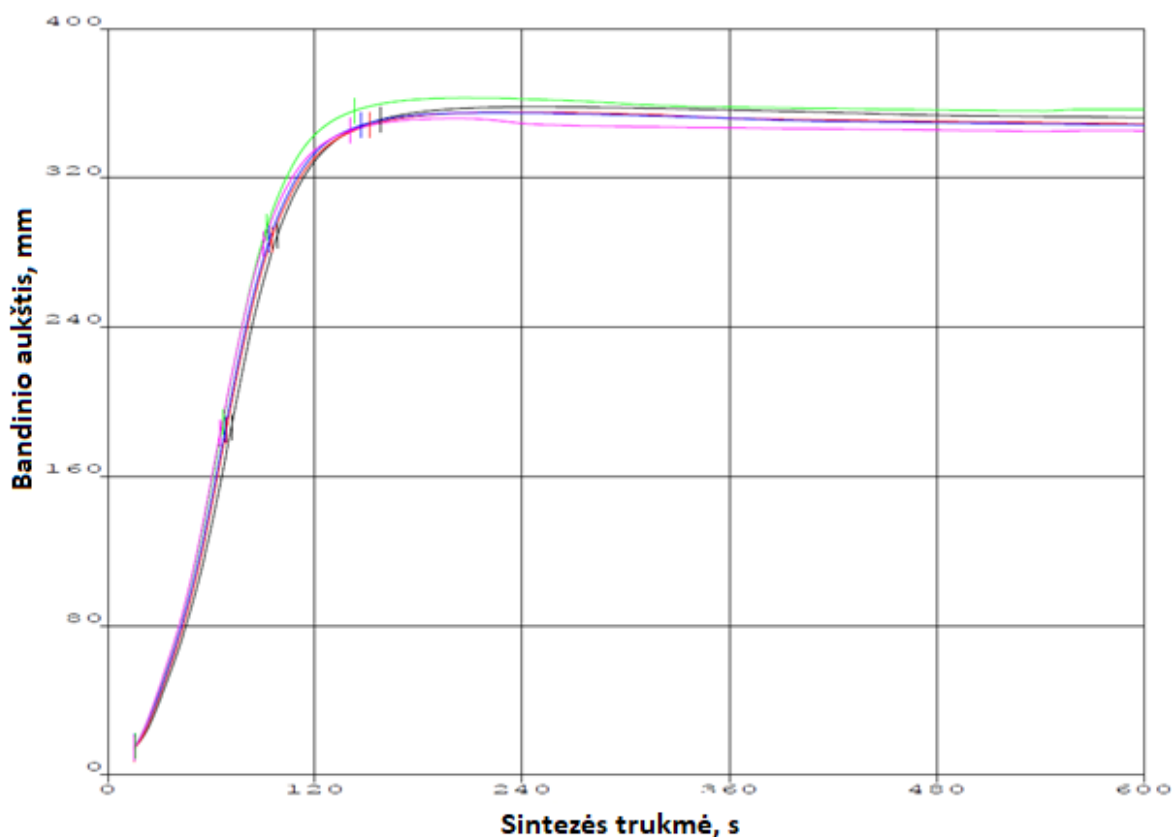
Siekiant patvirtinti šio tyrimo išvadas apie nustatytas savybių kitimo tendencijas keičiant naudojamų poliolių santykį atsižvelgiant į jų molekulinės masės buvo atliktas papildomas tyrimas. Šis tyrimas buvo atliktas naudojant 40 kg/m³ tankio poliuretano gamybos receptūrą, kurioje naudojamas kitoks izocianatas – MDI.

Ši kompozicija sudaryta naudojant anksčiau minėtus trifunkcinius polieterinius poliolius, kurių molekulinės masės – 700, 3500 ir 5000 g/mol. Kompozicijoje taip pat buvo 400 g/mol molekulinės masės polietilenglikolis, aminai, silikoninė PAM ir vanduo. Buvo pagaminti penki poliuretano bandiniai. Poliolių kiekis sintezės kompozicijose ir jų molekulinės masės pateiktos 5 lentelėje.

5 lentelė. Poliolių molekulinės masės ir kiekiai kompozicijose su MDI

Naudojamo poliolio molekulinė masė, g/mol	Bandinio numeris				
	1	2	3	4	5
	Poliolių kiekis mišinyje, %				
400	2	2	2	2	2
700	40	38	36	34	32
3500	22	22	22	22	22
5000	36	38	40	42	44

Elastinis putų poliuretanai, gaminamas su MDI, pasižymi tuo, kad įprastai nėra matomi iš putos pasišalinantys burbulai – nestebimas sukvėpavimas. Taip pat, su šiuo izocianatu pagamintas poliuretanai turi ilgesnę atsistatymo trukmę lyginant su poliuretano pagamintu su TDI. Tai galima paaiškinti kitokia šio izocianato chemine struktūra. Kadangi MDI molekulė yra didesnė nei TDI, poliuretane susidaro ilgesnės polimero grandinės. Dėl šios priežasties poliuretanai po deformacijos atgauna pradinę formą lėčiau, nepriklausomai nuo oro pralaidumo.



(— - 1 bandinys, — - 2 bandinys, — - 3 bandinys, — - 4 bandinys, — - 5 bandinys)

26 pav. Bandinių, gautų naudojant MDI, aukščio kitimo priklausomybė nuo sintezės trukmės

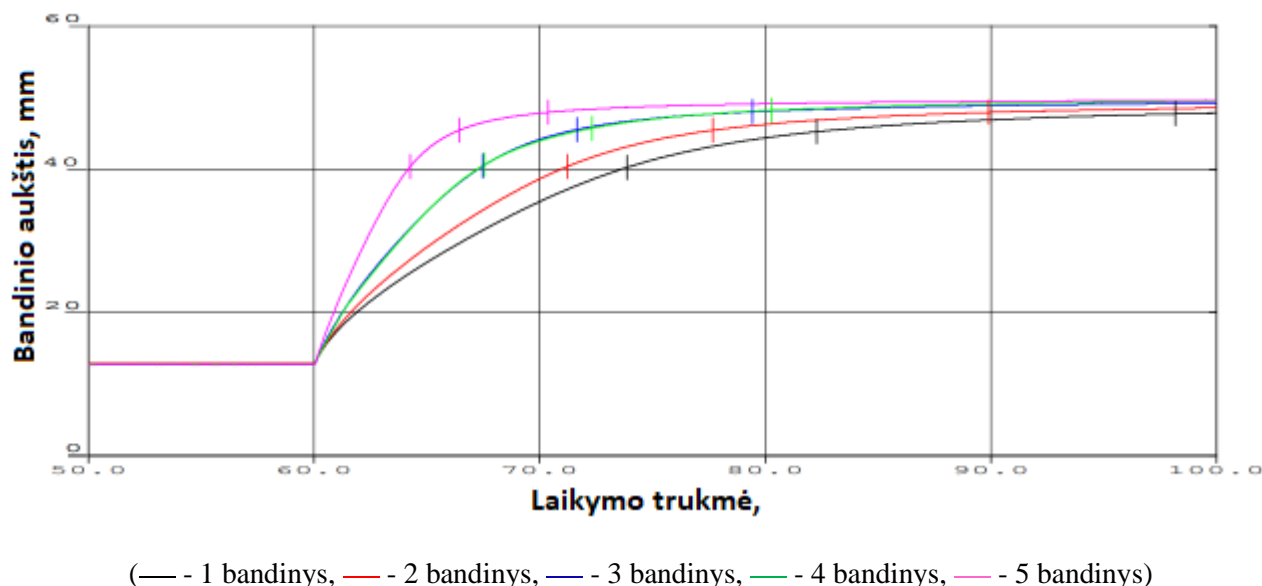
Iš 26 pav. pateiktos priklausomybės galima matyti, kad ketvirtojo bandinio aukštis buvo didžiausias. Tai galėjo įvykti dėl medžiagų svėrimo metu įvykusios klaidos. Taip pat yra matoma, kad penktasis bandinys matavimo metu šiek tiek žemėjo. Iš to galima tikėtis, kad jis bus labiausiai pralaidus orui.

Toliau pateikiami pagaminto poliuretano savybių nustatymo rezultatai.

6 lentelė. Poliuretano rodiklių priklausomybė nuo naudojamų poliolių molekulinės masės kompozicijoje naudojant MDI

Rodikliai	Bandinio numeris				
	1	2	3	4	5
Užaugimo trukmė, s	158,0	151,8	146,8	142,7	140,1
Sukvėpavimo laikas, s	-	-	-	-	-
Susėdimas po 10 min., %	1,7	1,8	2,0	1,8	1,7
Struktūra, sąlyginiai balai	4	4	4	4	4
Tankis, kg/m ³	39,3	39,0	39,3	38,5	39,8
Standumas, kPa	2,125	1,771	1,569	1,436	1,448
Oro pralaidumas neapspaudus, l/min	126,7	152,9	165,1	181,0	225,4
Oro pralaidumas apspaudus, l/min	214,5	237,1	305,7	325,5	340,2
Atsistatymo trukmė, s	22,51	17,91	11,73	11,98	6,51

Iš šioje lentelėje pateiktų rezultatų matoma, kad didinant aukštesnės molekulinės masės poliolio dalį poliuretano gamybos receptūroje, kurioje izocianatas yra MDI, standumas mažėja, o susėdimas beveik nekinta, nors oro pralaidumas stipriai padidėja. Putos sukvėpavimo nebuvo, todėl tankis beveik nesikeitė. Priešingai nei atveju su TDI, putos užaugimo laikas pakito – jis tolygiai trumpėjo. Žymiai trumpėjo ir atsistatymo trukmė (27 pav.).

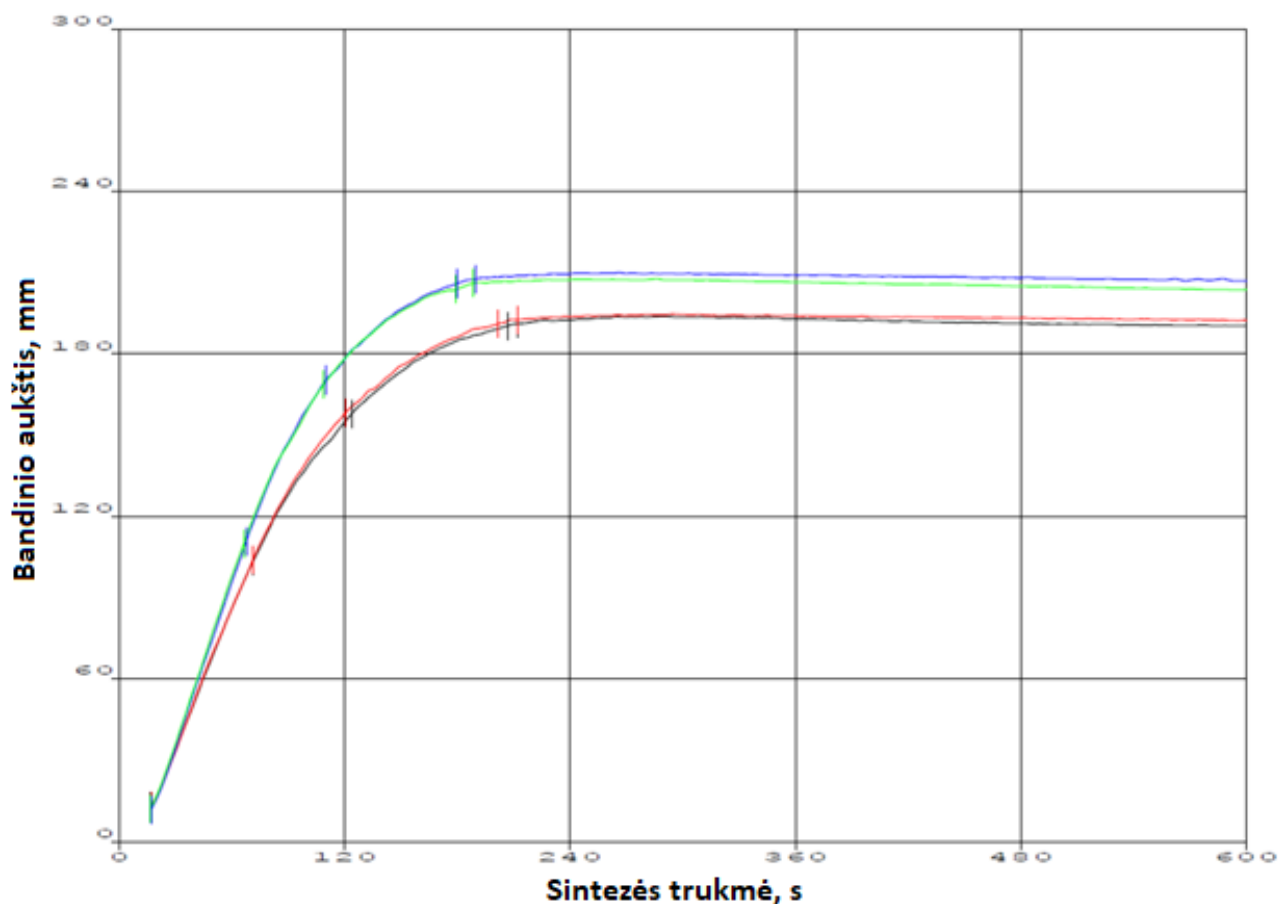


27 pav. Bandinių atsistatymo trukmių rezultatų palyginimas, kai naudotas MDI

Dar vienas eksperimentas tiriant poliolių įtaką buvo atliktas panaudojant ne receptūras viskoelastiniam, bet didelio elastingumo poliuretanui susintetinti. Tokie poliuretanoi pasižymi priešingomis viskoelastiniams poliuretanams savybėmis – greitu atsistatymu po deformacijos ir didesniu nei 50 % elastingumu. Taip pat tokie poliuretanoi yra mažai pralaidūs orui iki apspaudimo. Kadangi gaminant didelio elastingumo poliuretanus yra naudojami kitokie polioliai, šis eksperimentas nustatyti poliolių molekulinės masės įtaką sintetinamo poliuretano savybėms buvo atliktas lyginant du kitokius nei ankstesniuose eksperimentuose poliolius. Šį kartą buvo naudojami skirtingų molekulių masių polietilenglikoliai. Šių poliolių esminis skirtumas nuo anksčiau naudotų yra molekulinė masė, kuriai keičiantis kinta poliolių sudarančio etileno oksido kiekis. Buvo naudojami 200 ir 400 g/mol molekulinės masės polietilenglikoliai. Poliuretano bandiniams pagaminti papildomai buvo naudojamas poliolis su polimero kietųjų dalelių dispersija, 12000 g/mol molekulinės masės poliolis, silikoninė PAM, alavo oksidas, aminorai, vanduo ir TDI. Polietilenglikolis receptūrose sudarė 1,5 % naudojamų poliolių masės. Pagaminti keturi skirtingi poliuretano bandiniai.

7 lentelė. Bandinių numatomas tankis ir jiems gauti naudojamo polietilenglikolio molekulinė

Bandinio numeris	1	2	3	4
Bandinio teorinis tankis, kg/m ³	50	50	42	42
Naudoto polietilenglikolio molekulinė masė, g/mol	200	400	200	400



(— - 1 bandinys, — - 2 bandinys, — - 3 bandinys, — - 4 bandinys)

28 pav. Didelio elastingumo poliuretano aukščio priklausomybė nuo sintezės trukmės

8 lentelė. Pagamintų naudojant įvairius polietilenglikolius poliuretanų fizikinės savybės

Rodikliai	Bandinio numeris			
	1	2	3	4
Užaugimo trukmė, s	206,6	201,3	179,9	179,4
Sukvėpavimo laikas, s	212,1	212,3	189,4	188,5
Susėdimas po 10 min., %	1,9	1,2	1,5	2,0
Susėdimas po paros, %	5,9	4,8	4,0	3,4
Struktūra, sąlyginiai balai	4	4	4	4
Tankis, kg/m ³	48,4	48,6	41,1	41,2
Standumas, kPa	6,015	5,954	6,174	5,902
Oro pralaidumas neapspaudus, l/min	1,2	2,0	1,0	1,3
Oro pralaidumas apspaudus, l/min	194,0	199,3	204,0	206,0
Elastingumas, %	56,7	57,6	50,8	51,9

Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad, kad glikolio molekulinė masė neturėjo pastebimos įtakos užaugimo trukmei ir sukvėpavimo laikui. Struktūra ir tankis beveik nesikeitė, bet ženkliai

pakito kitos savybės. Kai buvo naudotas didesnės molekulinės masės glikolis poliuretano susėdimas ir standumas buvo mažesni, bet oro pralaidumas ir elastingumas šiek tiek padidėjo.

Apibendrinant poliolių molekulinės masės įtakos poliuretano savybėms tyrimus galima teigti, kad didesnės molekulinės masės poliolių naudojimas poliuretanui suteikia didesnę oro pralaidumą ir mažesnę standumą nekintant struktūrai. Buvo pastebėta, kad viskoelastinėms poliuretanų rūšims gauti naudojami didesnės molekulinės masės polioliai sutrumpina atsistatymo trukmę. Didelio elastingumo ir viskoelastiniams poliuretanams, pagamintiems naudojant TDI, keičiant poliolių molekulinę masę sukvėpavimo ir putos užaugimo laikas nesikeitė. Putos užaugimo laikas ženkliai mažėjo viskoelastiniams poliuretanams, pagamintiems naudojant MDI. Didinant aukštos molekulinės masės poliolio dalį tankis keitėsi tik viskoelastiniam poliuretanui, pagamintam naudojant TDI – tankis didėjo, kitoms rūšims tankis praktiškai nekito. Poliolio molekulinė masė turėjo įtakos poliuretano, pagaminto naudojant TDI, susėdimui. Didinant aukštos molekulinės masės poliolio dalį kompozicijoje susėdimas didėjo viskoelastiniams poliuretanams, o didelio elastingumo poliuretanų susėdimas mažėjo.

2.3.2. Aminų kiekio įtaka poliuretano savybėms

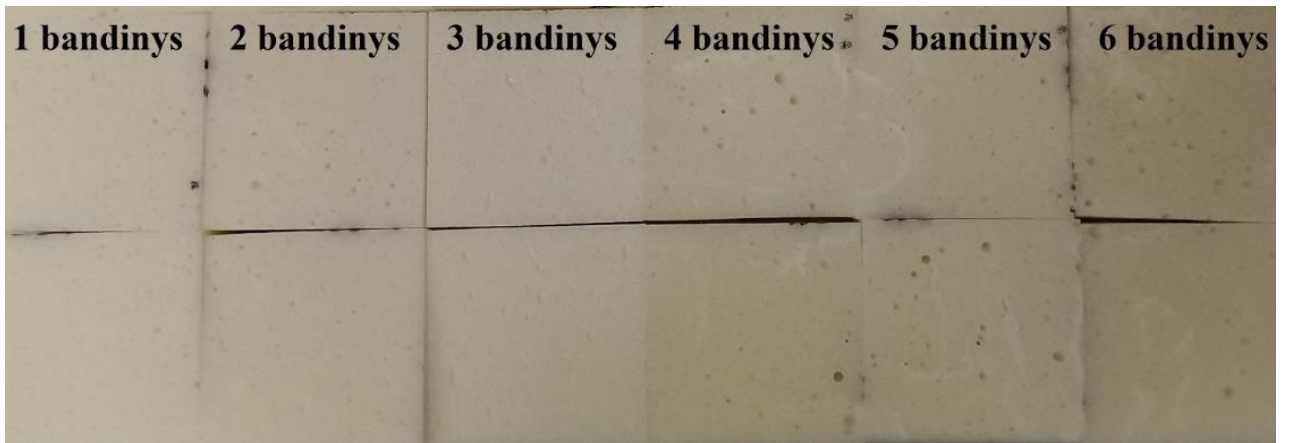
Aminai yra poliuretano gamybos metu vykstančių reakcijų katalizatoriai. Šio tyrimo esmė yra nustatyti kokią įtaką poliuretano savybėms turi aminų kiekis reakcijos mišinyje.

Šiam tyrimui buvo panaudota viskoelastinio putų poliuretano receptūra, sudaryta naudojant 3500 ir 5000 g/mol molekulinės masės trifunkcinius poliolius, aminos, kurie katalizuoja dujų susidarymo ir polimerizacijos reakcijas, silikoninę PAM, vandenį ir MDI. Vykdamas eksperimentą kiekvienoje bandinio kompozicijoje kaskart buvo pridedama po 20 % nuo pradinio kiekio daugiau aminų. Buvo pagaminti šeši bandiniai.

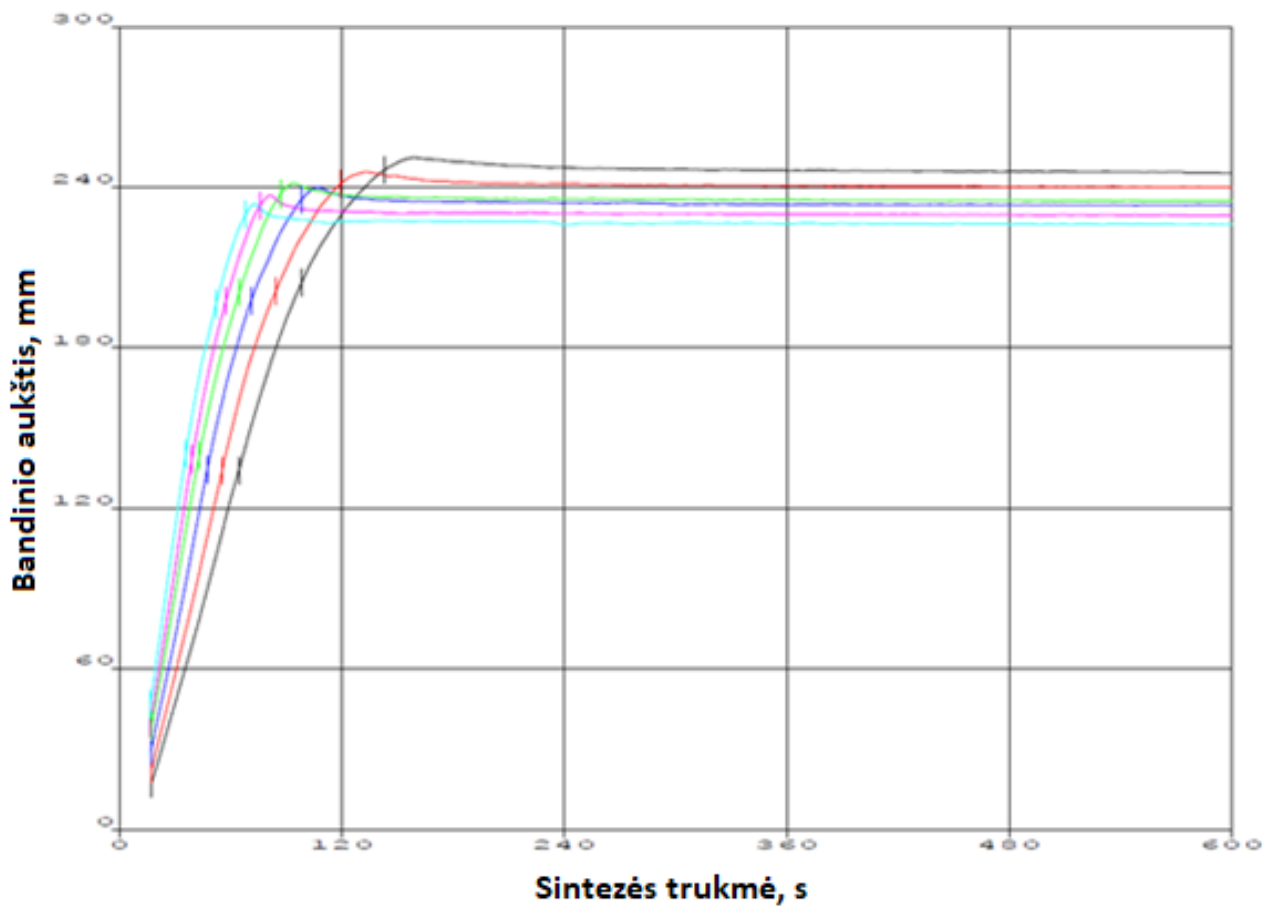
9 lentelė. Aminų kiekis kompozicijose

Bandinio numeris	1	2	3	4	5	6
Bendras aminų kiekis, g	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9

Pirmieji pokyčiai buvo pastebėti dar mišinio maišymo metu, nes kaskart reakcija vyko vis greičiau, kol galiausiai pastebimai prasidėdavo dar prieš išpilant mišinį į bandinio konteinerį, kuriame poliuretanai turi susiformuoti. Dėl šios priežasties kaskart mažėdavo mišinio, patenkančio į šį konteinerį, kiekis. Tai buvo įrodyta pagamintus bandinius sveriant. Maišyklės greitis ir maišymo trukmė visais atvejais nebuvo keičiami, todėl pokyčiai ir defektai buvo matomi pagamintame poliuretane (29 pav.).



29 pav. Aminų kiekio poliuretanu kompozicijose įtaka putos defektų kiekiui



(— - 1 bandinys, — - 2 bandinys, — - 3 bandinys, — - 4 bandinys, — - 5 bandinys, — - 6 bandinys)

30 pav. Bandinių aukščio priklausomybė nuo sintezės trukmės, kai bandinių kompozicijose buvo didinamas aminų kiekis

Iš bandinių aukščio priklausomybės nuo sintezės trukmės (30 pav.) matoma, kad didinant aminų kiekį, reakcijos prasideda bei putos išauga greičiau, bet galutinis bandinio aukštis mažėja. Bandinio žemėjimą kelia mažesnis išpildo mišinio kiekis ir stambėjanti putos struktūra. Stambėjant putos struktūrai didėja oro pralaidumas ir tankis.

10 lentelė. Poliuretano, pagamintų naudojant skirtingus aminių kiekius, fizikinės savybės

Rodikliai	Bandinio numeris					
	1	2	3	4	5	6
Užaugimo trukmė, s	142,7	119,2	98,3	86,8	75,6	68,0
Susėdimas po 10 min., %	2,4	2,5	3,0	3,1	3,5	3,7
Susėdimas po paros, %	4,3	4,3	4,7	7,4	5,8	6,0
Struktūra, sąlyginiai balai	3	3	3	2	2	2
Bloko masė, g	748,85	739,8	726,6	718,5	718,6	702,00
Tankis, kg/m ³	54,9	56,61	55,65	56,07	56,69	57,17
Standumas, kPa	2,334	2,406	1,78	2,122	2,189	2,028
Oro pralaidumas neapspaudus, l/min	0,2	0,2	0,5	1,3	0,6	0,8
Oro pralaidumas apspaudus, l/min	0,5	0,7	1,8	3,5	1,7	2,9

Ištyrus pagamintų poliuretano savybes buvo pastebėta, kad didinant aminių kiekį kompozicijoje didėjo susėdimas, tankis ir oro pralaidumas. Didėjantį oro pralaidumą ir mažėjantį standumą galima paaiškinti stambėjančia struktūra. Dėl per greitai vykstančių reakcijų maišant nepakankamai gerai pasiskirsto medžiagos, todėl gaunama nevienalytė putą, kuri pasižymi dideliu visų savybių netolygumu.

2.3.3. Alavo oktato įtaka poliuretano savybėms

Gaminant elastinį putų poliuretano visada naudojamas bent vienas katalizatorius. Poliuretano sintezės katalizatoriai – organometaliniai junginiai ir aminai. Šio tyrimo metu buvo siekiama nustatyti organometalinio katalizatoriaus – alavo oktato kiekio kompozicijoje įtaką sintetinamo polimero savybėms.

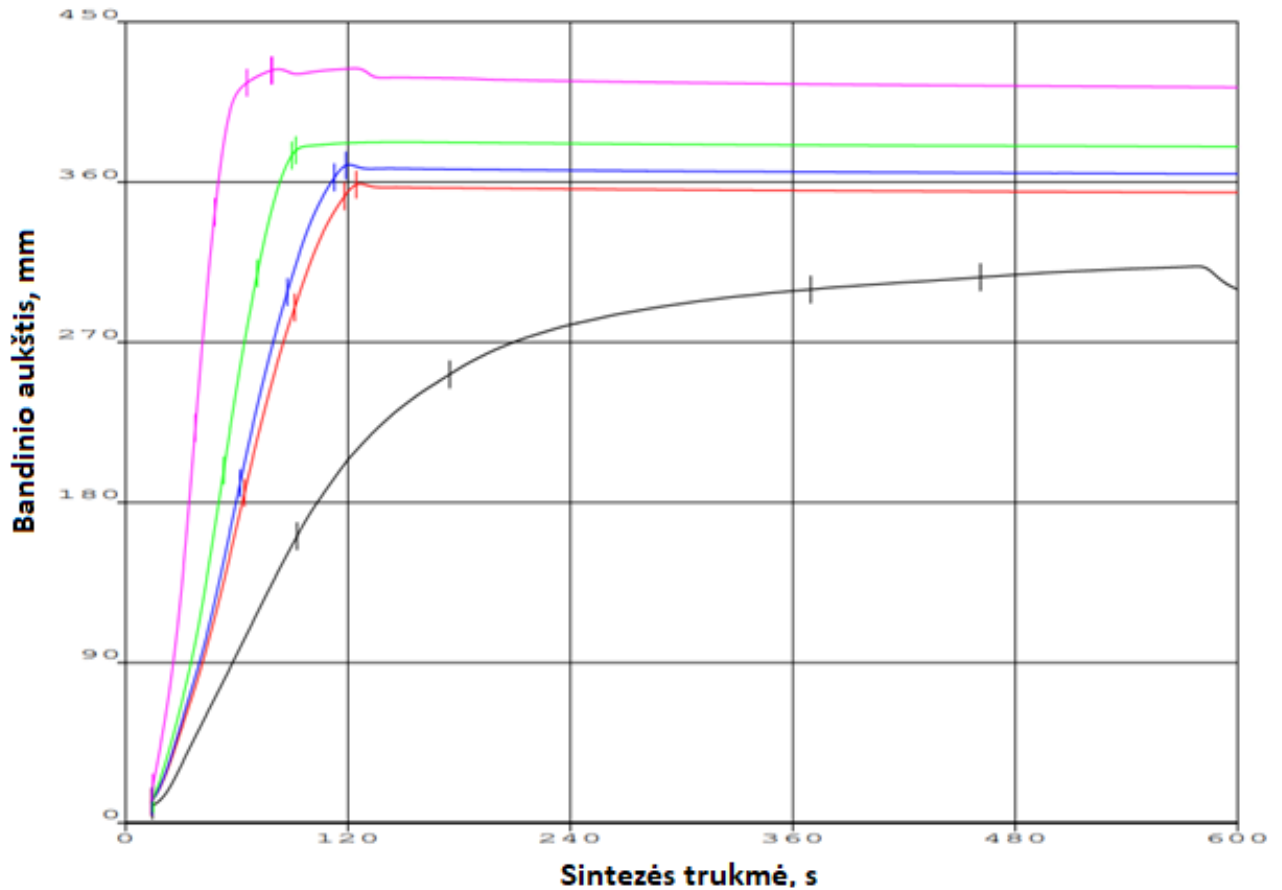
Siekiant sumažinti kitų sudedamųjų dalių įtaką sintetinamo poliuretano fizikinėms savybėms buvo sudaryta stabili receptūra naudojant tik vieną poliolių. Šiam tyrimui buvo naudota 25 kg/m³ tankio elastinio putų poliuretano receptūra. Receptūra sudaryta iš vieno polieterinio 3500 g/mol molinės masės poliolio, vandens, dujų susidarymą ir polimerizaciją katalizuojančių aminių, silikoninės PAM, TDI ir kintančio kiekio organometalinio katalizatoriaus – alavo oktato. Papildomai buvo atlikta sintezė be alavo oktato ir su dvigubu kiekiu alavo oktato lyginant su didžiausiu naudotu. Viso tyrimui buvo pagaminti penki bandiniai.

11 lentelė. Bandinių kompozicijose naudoto alavo oktato kiekis

Bandinio numeris	1	2	3	4	5
Alavo oktato kiekis	0,00	0,15	0,20	0,35	0,70

Poliuretano bandinys, pagamintas su didžiausiu kiekiu alavo oktato, buvo labai uždaras. Uždarumą parodė tai, kad putos augimo metu dujos negalėjo lengvai pasišalinti, todėl sukėlė putos trūkimus. Dėl šių defektų pavyzdys nebuvo tirtas.

Kai buvo bandoma pagaminti poliuretano be alavo oktato jis augo visą matavimo laiką. Tai parodo lėtą polimerizacijos reakciją ir prastą susidarančių dujų užlaikymą putos viduje. Šis bandinys buvo labai nestabilus ir sugriuvo vos prisilietus.



(— - 1 bandinys, — - 2 bandinys, — - 3 bandinys, — - 4 bandinys, — - 5 bandinys)

31 pav. Bandinių aukščių priklausomybės nuo sintezės trukmės, kai buvo didinamas alavo oktato kiekis kompozicijose

Iš aukščio grafinės priklausomybės nuo sintezės trukmės (31 pav.) matoma, kad alavo oktato kiekis kompozicijoje daro didelę įtaką putos užaugimo trukmei ir aukščiui. Didinant alavo oktato kiekį kompozicijoje užaugimo trukmė mažėjo, o bandinio aukštis didėjo.

12 lentelė. Bandinių, pagamintų su skirtingu alavo oktato kiekiu, savybių tyrimo rezultatai

Rodikliai	Bandinio numeris				
	1	2	3	4	5
Užaugimo trukmė, s	461,2	118,1	112,6	89,7	65,4
Sukvėpavimas, s	369,6	124,5	118,8	91,9	78,5
Susėdimas po 10 min, %	4,3	1,4	1,4	0,7	2,6
Struktūra, sąlyginiai balai	-	4	4	5	-
Tankis, kg/m ³	-	24,3	24,9	24,1	-
Standumas, kPa	-	4,252	4,300	5,16	-
Oro pralaidumas neapspaudus l/min	-	154,35	149,95	4,06	-

Atlikus fizikinių savybių tyrimus buvo pastebėta, kad didinant alavo oktato kiekį smulėja poliuretano struktūra, mažėja tankis ir oro pralaidumas, bet didėja standumas. Tankio mažėjimą

galima paaiškinti didėjančiu putos uždaru, kadangi matomas žymus oro pralaidumo mažėjimas didinant alavo oktato kiekį. Esant uždarai putai susidariusios anglies dioksido dujos negali laisvai pasišalinti iš kietėjančio polimero.

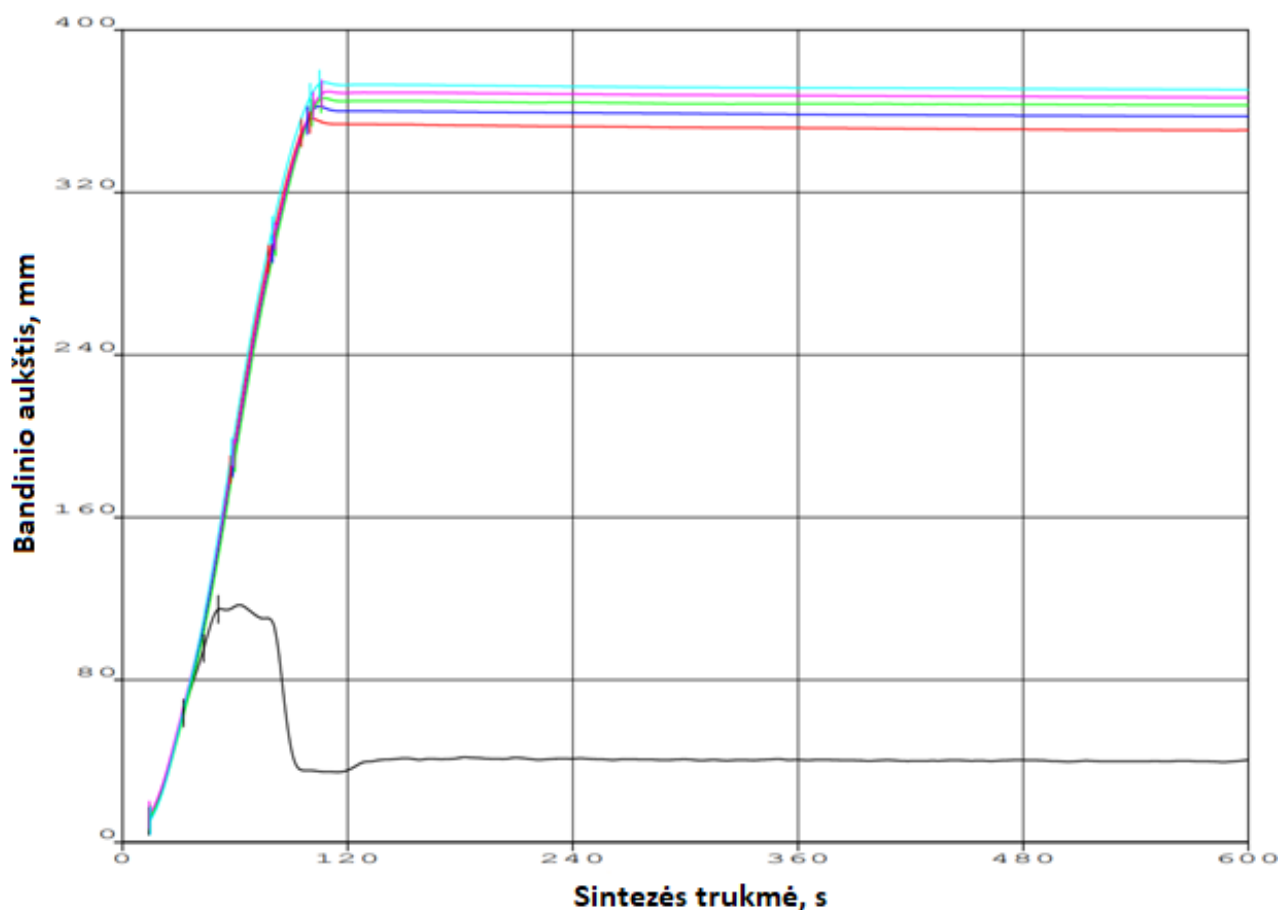
Apibendrinant galima teigti, kad didinant alavo oktato kiekį mažėja putos užaugimo trukmė, sukvėpavimas įvyksta anksčiau, smulkėja polimero struktūra, bet didėja standumas, pastebimai mažėja tankis ir labai stipriai mažėja oro pralaidumas.

2.3.4. Silikoninės PAM kiekio įtaka poliuretano savybėms

Šiam tyrimui naudota anksčiau minėta stabili 25 kg/m^3 tankio poliuretano receptūra, kuriai pagaminti buvo naudotas 3500 g/mol molekulinės masės poliolis, turintis didelį kiekį oksipropileno monomerų glicerolio pagrindo triolis. Sintzei papildomai buvo naudojamas TDI, pūtimą ir polimerizaciją katalizuojantys aminai, katalizatorius – alavo oktatas, vanduo ir silikoninė PAM. Buvo pagaminti 6 bandiniai.

13 lentelė. PAM kiekis bandiniuose

Bandinio numeris	1	2	3	4	5	6
Naudotas PAM kiekis, g	0	0,7	0,8	0,9	1,2	1,4



(— - 1 bandinys, — - 2 bandinys, — - 3 bandinys, — - 4 bandinys, — - 5 bandinys, — 6 bandinys)

32 pav. Bandinių aukščio priklausomybė nuo matavimo trukmės didinant PAM kiekį

Vykdam pirmąją sintezę be PAM augančioje putoje įvyko koalescencija, todėl putos sugriuvo, o iš jų sudarančių burbulų aktyviai skyrėsi anglies dioksido dujos. Kitų sintezių metu buvo pastebėta, kad didinant silikoninės PAM kiekį kompozicijoje mažėja putos susėdimas.

14 lentelė. Bandinių, pagamintų su skirtingu kiekiu PAM, fizikinių savybių tyrimo rezultatai

Rodikliai	Bandinio numeris					
	1	2	3	4	5	6
Užaugimo trukmė, s	-	95,3	98,6	100,9	101,7	99,9
Sukvėpavimo laikas, s	-	99,9	102,3	105,8	106,1	104,9
Susėdimas po 10 min., %	-	1,6	1,4	1,0	0,8	0,7
Struktūra, sąlyginiai balai	-	3	4	4	5	5
Tankis, kg/m ³	-	25,3	25,1	24,7	24,5	24,1
Standumas, kPa	-	4,856	4,763	4,728	4,275	4,275
Oro pralaidumas neapspaudus, l/min	-	112,1	119,1	98,4	75,9	66,1

Atlikus pagamintų bandinių fizikinių savybių tyrimus buvo pastebėta, kad didinant silikoninės PAM kiekį kompozicijoje pastebimai mažėja putos susėdimas ir oro pralaidumas, smulkėja struktūra. Standumas ir tankis didinant PAM kiekį taip pat mažėjo, bet ne taip stipriai. Kitos savybės pakito neženkiai.

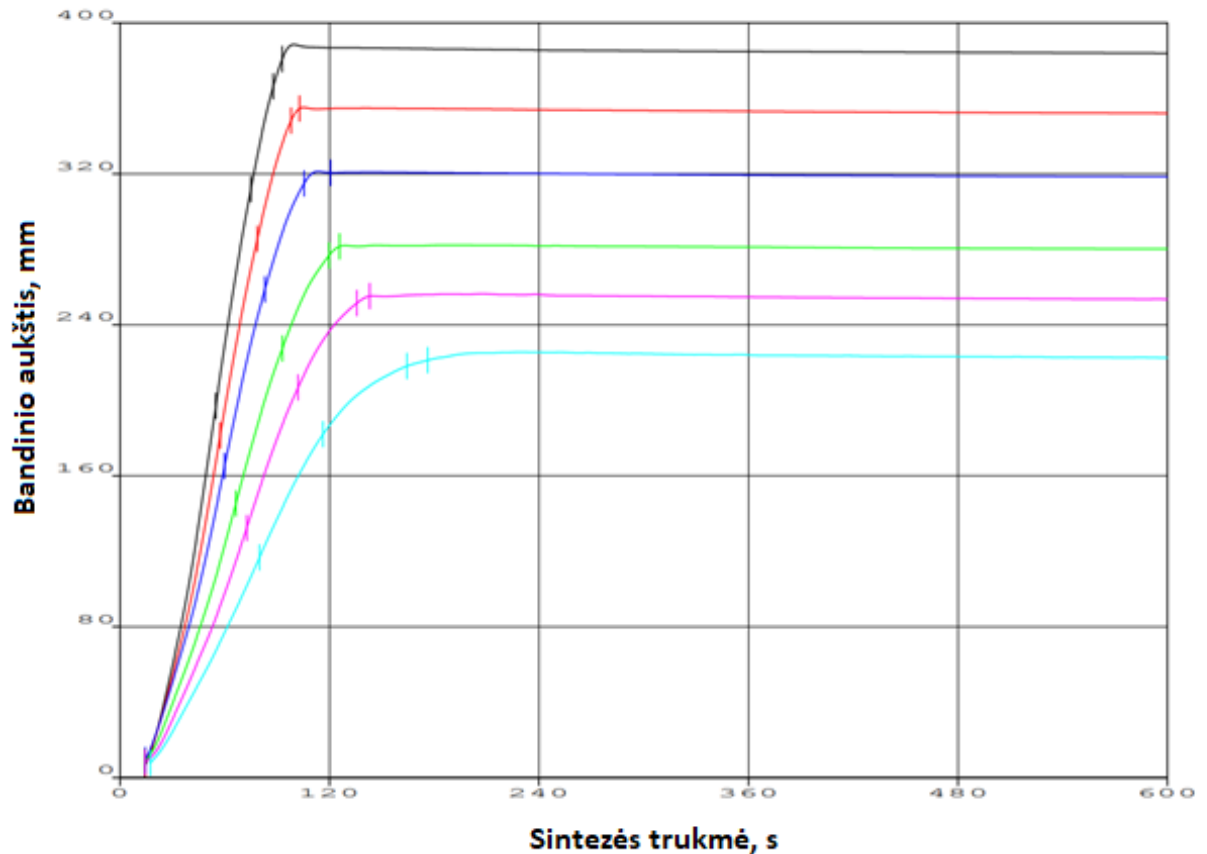
2.3.5. Vandens kiekio įtaka poliuretano savybėms

Vanduo gaminant poliuretaną yra naudojamas anglies dioksido dujų sudarymui. Šios dujos yra reikalingos polimerui išpūsti ir reikiamam tankiui pasiekti. Šio tyrimo metu buvo siekiama nustatyti vandens kiekio poliuretano kompozicijoje įtaką fizikinėms savybėms.

Šiam tyrimui buvo naudojama anksčiau naudota 25 kg/m³ tankio poliuretano receptūra, kurioje anksčiau buvo naudojamas 3,8 g vandens kiekis. Buvo pagaminti šeši bandiniai, keičiant vandens kiekį 0,3 g žingsniu.

15 lentelė. Vandens kiekis bandinių kompozicijose

Bandinio numeris	1	2	3	4	5	6
Vandens kiekis, g	4,4	4,1	3,8	3,5	3,2	2,9



(— - 1 bandinys, — - 2 bandinys, — - 3 bandinys, — - 4 bandinys, — - 5 bandinys, — - 6 bandinys)

33 pav. Bandinių aukščio priklausomybė nuo matavimo laiko keičiant vandens kiekį bandiniuose

Vykdam sintezes buvo iškart pastebėta, kad didinant mažinant kiekį kompozicijose gaminamo poliuretano aukštis mažėja, o užaugimo trukmė ilgėja, o sukvėpavimas įvyksta vėliau.

16 lentelė. Poliuretanų, pagamintų naudojant skirtingą vandens kiekį, savybių tyrimo rezultatai

Rodikliai	Bandinio numeris					
	1	2	3	4	5	6
Užaugimo trukmė, s	92,8	98,0	105,4	119,7	135,6	176,3
Sukvėpavimas, s	87,8	102,8	120,6	125,7	143,0	164,3
Susėdimas po 10 min, %	1,4	1,2	0,8	0,9	0,9	1,4
Struktūra, sąlyginiai balai	5	5	5	5	5	5
Tankis, kg/m ³	21,6	23,2	25,1	27,1	29,7	32,8
Standumas, kPa	4,759	4,738	4,682	4,624	4,588	4,560
Oro pralaidumas neapspaudus l/min	131,2	122,2	114,3	101,55	51,54	41,04

Atlikus savybių tyrimus buvo pastebėta, kad mažinamas vandens kiekis kompozicijoje didina poliuretano tankį, bet mažina oro pralaidumą ir standumą. Oro pralaidumo mažėjimą galima paaiškinti tuo, kad reakcijų metu susidarant mažesniame kiekiui anglies dioksido dujų polimeras tampa uždaresnis. Standumas keičiasi, galimai, dėl to, kad reakcijos tarp izocianato ir vandens metu be

anglies dioksido dujų dar susidaro poliurijs, kuri jungiasi į polimero grandinę. Nors oro pralaidumas stipriai kinta, bet pagal gautus duomenis susėdimas nepriklauso nuo naudojamo vandens kiekio.

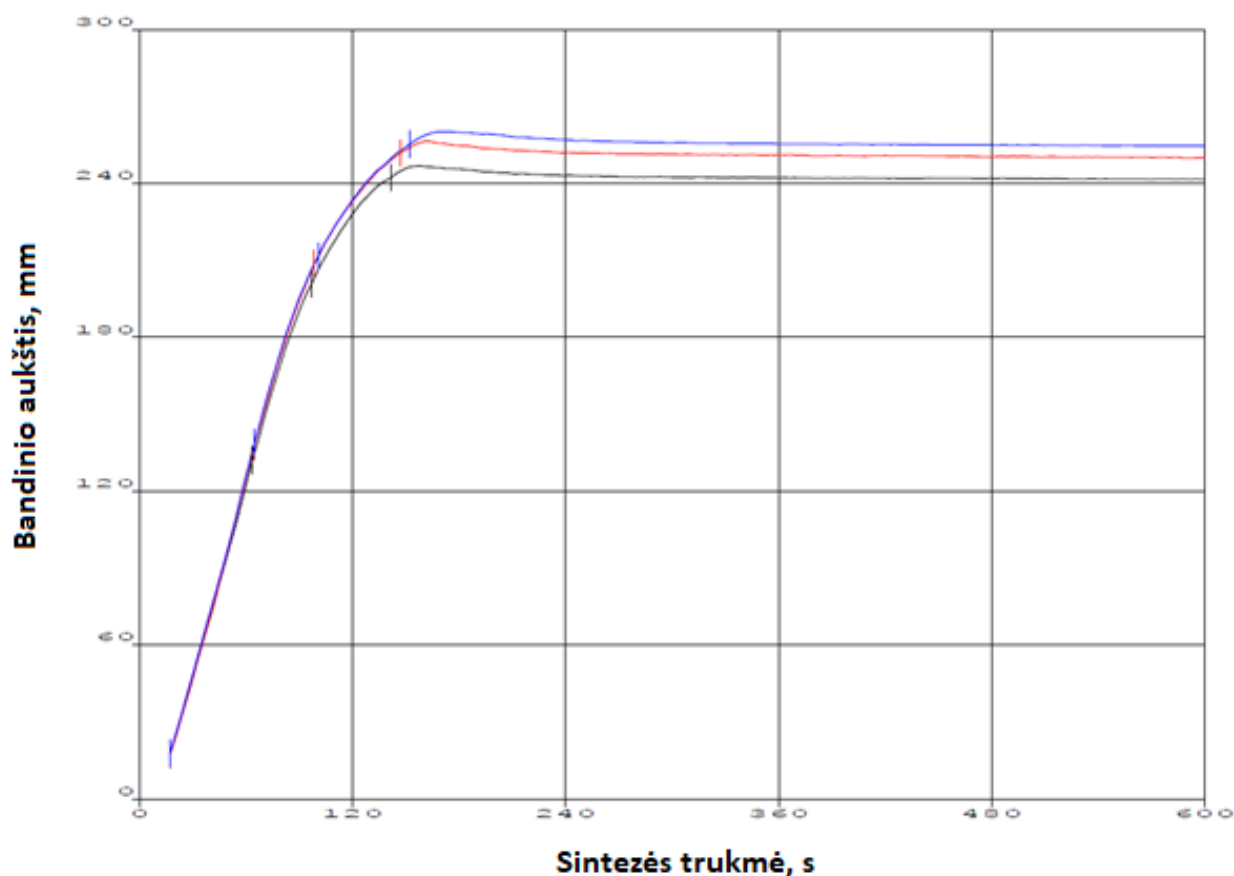
2.3.6. Izocianato kiekio įtaka poliuretano savybėms

Šis tyrimas buvo atliktas naudojant viskoelastinio poliuretano receptūrą, kuri anksčiau buvo naudota tiriant aminų kiekio įtaką. Šį kartą buvo keičiamas izocianato kiekis kompozicijoje. Remiantis literatūra buvo tikimasi, kad didinant izocianato kiekį padidės putos standumas ir užaugimo laikas, bet sumažės oro pralaidumas. Šiam bandymui buvo pagaminti trys poliuretano bandiniai.

17 lentelė. Naudotas izocianato indeksas

Bandinio numeris	1	2	3
Izocianato indeksas*	87,5	89,5	91,5

* Izocianato indeksas parodo naudojamo praktiškai izocianato kiekio santykį su teoriškai pagal reakcijos stochiometriją paskaičiuotu kiekiu padauginus iš šimto. Jeigu praktinis ir teorinis kiekiai sutampa, tuomet indeksas yra lygus 100. Indeksas mažesnis už 100 nurodo, kad reakcija vyksta esant izocianato trūkumui, o didesnis nei 100 – esant izocianato pertekliui.



(— - 1 bandinys, — - 2 bandinys, — - 3 bandinys)

34 pav. bandinių aukščio priklausomybė nuo sintezės trukmės, kai kompozicijose buvo didinamas izocianato kiekis

18 lentelė. Poliuretano, pagaminto keičiant izocianato kiekį, fizikinių savybių tyrimo rezultatai

Rodikliai	Bandinio numeris		
	1	2	3
Užaugimo trukmė, s	141,3	146,6	152,1
Susėdimas po 10 min, %	2,2	2,6	2,3
Susėdimas po paros, %	4,1	4,2	3,8
Struktūra, sąlyginiai balai	5	5	5
Tankis, kg/m ³	55,05	54,43	53,12
Standumas, kPa	2,434	2,493	2,577
Oro pralaidumas neapspaudus, l/min	0,4	0,5	0,3
Oro pralaidumas apspaudus, l/min	1,2	0,9	0,8

Gauti tyrimų rezultatai rodo, kad keičiant izocianato kiekį didėja standumas, bet nežymiai. Kitos savybės keitėsi taip pat neženkliai, bet pailgėjo užaugimo trukmė. Oro pralaidumas mažėjo, kaip ir buvo numatyta. Tankio mažėjimas gali būti siejamas su mažėjančiu oro pralaidumu, nes puta tapo uždaresnė. Didinant indeksą poliuretanai tapo pastebimai lipnesnis praėjus 10 minučių po sintezės.

2.3.7. Tyrimų rezultatų apibendrinimas

Apibendrinant visus atliktų tyrimų rezultatus galima teigti, kad sintezei naudojant didesnės molekulinės masės poliolių:

- visų poliuretanų oro pralaidumas didėja;
- visų poliuretanų standumas mažėja;
- visų poliuretanų struktūra nekinta arba kinta nežymiai;
- viskoelastinėms rūšims sutrumpina atsistatymo trukmę;
- didelio elastingumo ir viskoelastinėms rūšims, pagamintoms naudojant TDI, sukūpavimo laiko ir putos užaugimo trukmės beveik nekeičia;
- viskoelastinėms rūšims, pagamintoms su MDI, putos užaugimo trukmė ženkliai mažėja;
- viskoelastiniam poliuretanui, pagamintam naudojant TDI, didėja tankis;
- susėdimas didėjo viskoelastiniams poliuretanams, o didelio elastingumo poliuretanų susėdimas mažėjo, kai jie buvo pagaminti naudojant TDI.

Didinant aminų kiekį kompozicijoje:

- reakcijos vyksta greičiau;
- didėja gaminio defektų;
- didėja susėdimas, tankis ir oro pralaidumas;
- mažėja standumas;

- stambėja struktūra;
- didėja savybių netolygumas poliuretano tūryje.

Didinant alavo oktato kiekį kompozicijoje:

- mažėja susėdimas, nuo pertekliaus putų pradeda trūkinėti;
- smulkėja poliuretano struktūra;
- mažėja tankis ir oro pralaidumas;
- didėja standumas;
- mažėja putos užaugimo trukmė;
- putos anksčiau sukvepuoja.

Didinant PAM kiekį mažėja:

- koalescencijos rizika;
- putos susėdimas;
- oro pralaidumas;
- standumas;
- tankis.

Mažinant vandens kiekį:

- didėja tankis;
- ilgėja putos užaugimo trukmė;
- sukvepavimas įvyksta vėliau;
- mažėja oro pralaidumas;
- mažėja standumas;
- susėdimas nekinta arba kinta neženkiai.

Didinant izocianato kiekį:

- nežymiai didėja standumas;
- ilgėja putos užaugimo trukmė;
- mažėja oro pralaidumas;
- mažėja tankis;

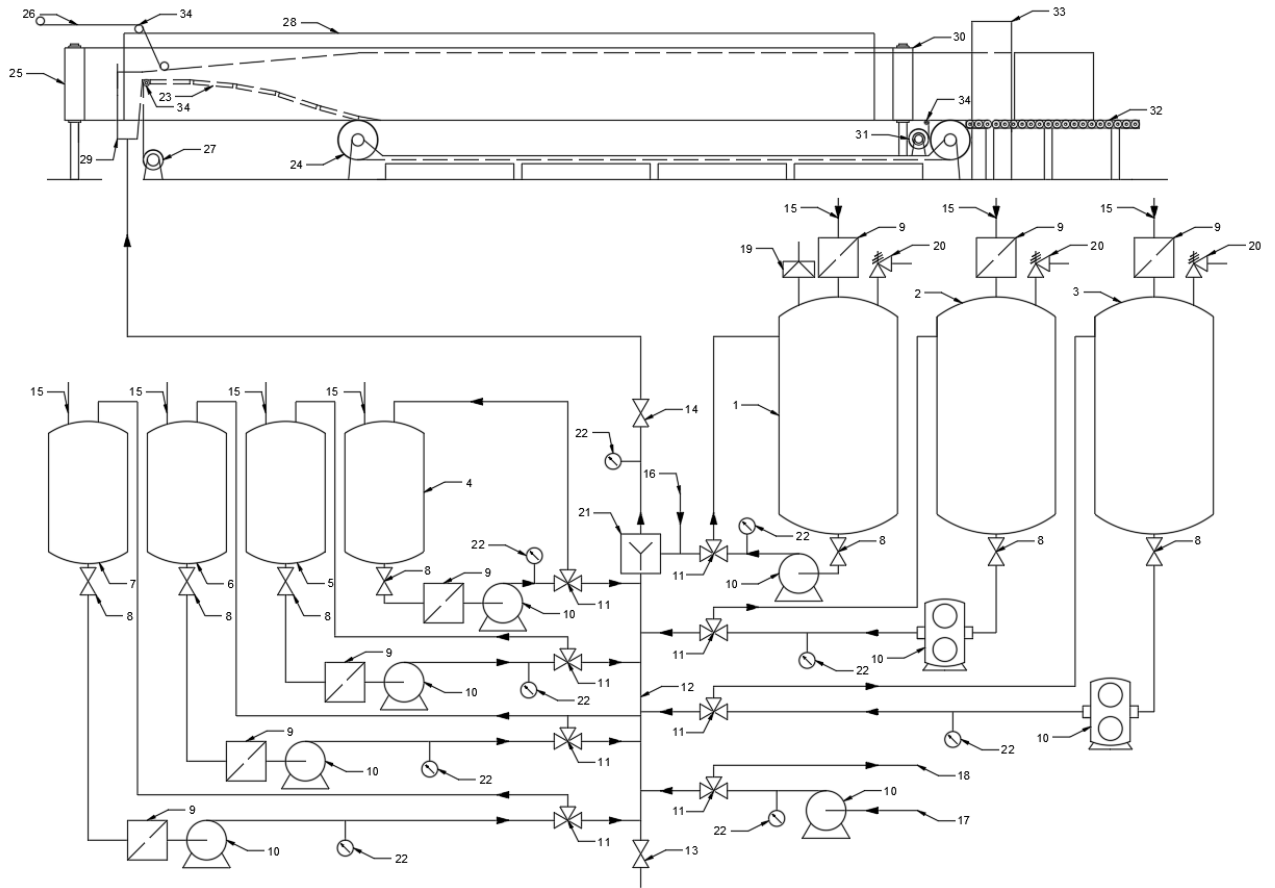
- poliuretanas tanpa lipnesnis.

3. Rekomendacijos

Pagal atliktus tyrimus buvo sudarytos tokios rekomendacijos:

- jeigu vykdoma nuolatinė gamyba, ir yra reikalinga, kad prie gaminamo poliuretano priliptų polietileninė plėvelė, reikia naudoti didesnę izocianato indeksą. Neprilipusi plėvelė gali patekti į besisukančius įrenginius ir juos užstriginti;
- norint sintetinti orui pralaidesnę poliuretaną reikia naudoti didesnės molekulinės masės poliolių, daugiau aminių ir vandens, mažiau alavo oktato, PAM ir izocianato. Oro pralaidumas yra labai svarbus nuolatinės gamybos metu, kadangi uždara puta gali užstrigti tarp tunelio sienų;
- norint sintetinti mažiau standų poliuretaną reikia naudoti didesnės molekulinės masės poliolių, daugiau aminių ir PAM, mažiau izocianato, alavo oktato ir vandens;
- norint pagreitinoti vykstančias reakcijas reikia naudoti daugiau aminių, alavo oktato ir vandens bet mažiau izocianato. Viskoelastinio poliuretano rūšims, pagamintoms su MDI, naudoti didesnės molekulinės masės poliolių;
- norint sumažinti poliuretano susėdimą reikia mažinti aminių ir didinti alavo oktato ir PAM kiekius. Naudoti daugiau didesnės molekulinės masės poliolių didelio elastingumo rūšims ir mažiau minėtų poliolių viskoelastinėms poliuretano rūšims, pagamintoms naudojant TDI;
- norint susintetinti didesnio tankio poliuretaną reikia naudoti daugiau aminių ir izocianato, mažiau alavo oktato, PAM ir vandens. Viskoelastiniam poliuretanui, gaminamam su TDI, naudoti didesnės molekulinės masės poliolių.

Buvo sudaryta nuolatinės elastinio putų poliuretano gamybos proceso technologinė schema (35 pav.).



35 pav. Poliuretano gamybos linijos technologinė schema

1 – izocianato talpa; 2 ir 3 – poliolių talpos; 4, 5, 6, 7 – alavo oktato, aminų ir silikoninės PAM talpos; 8 – sklendės; 9 – filtrai; 10 – siurbiai; 11 – dvikrypčiai vožtuvai; 12 – kolektorius; 13 – kolektoriaus nuorinimo sklendė; 14 – maišyklės sklendė; 15 – žaliavų užpildymo atvamzdis; 16 – suslėgto oro atvamzdis; 17 – vandens tiekimas; 18 – vandens šalinimas; 19 – apsauginė membrana; 20 – alsuoklis su silikageliu; 21 – maišyklė; 22 – manometras; 23 – kritimo plokštės; 24 – transporteris; 25 – šoninis popierius; 26 – viršutinė plėvelė; 27 – apatinis popierius; 28 – tunelio sienos; 29 – lovys; 30 – nuvyniotas šoninis popierius; 31 – nuvyniotas apatinis popierius; 32 – atraminiai ritinėliai; 33 – blokų pjaustymo įrenginys; 34 –ritininis transporteris.

Visos naudojamos medžiagos į jų talpas yra pildomos pro užpildymo atvamzdžius 15. Izocianatai ir polioliai yra filtruojami prieš pildant į talpas. Medžiagos, kurių sunaudojama daugiausiai – polioliai, ir medžiagos, galinčios reaguoti su vandeniu – izocianatai apsaugomos nuo aplinkos drėgmės alsuokliu su silikageliu 20. Drėgmei galimai patekus į izocianato talpą dėl susidarancio aukšto anglies dioksido slėgio talpoje įrengiama apsauginė membrana 19. Gamybai reikalingas izocianatas iš talpos 1 ir polioliai iš talpų 2 ir 3 pro sklendes 8 siurbliais 10 yra pumpuojami link dvikrypčių vožtuvų 11. Katalizatorius alavo oktatas, aminai ir silikoninė PAM atitinkamai iš jų talpų 4, 5, 6 ir 7 pro sklendes 8 ir filtrus 9 siurbliais 10 taip pat pumpuojami link šių medžiagų tiekimo linijose esančių dvikrypčių vožtuvų. Vanduo link dvikrypčio vožtuvo 11 pumpuojamas siurbliu 10 iš vandentiekio. Prieš pradėdant gamybą visų medžiagų srautai dvikrypčiais vožtuvais nukreipiami atgal į šių medžiagų talpas, kad suvienodėtų siurblių debitai ir linijose neliktų oro. Kai manometrų 22 parodymai tampa pastovūs visų medžiagų, išskyrus izocianato, srautai dvikrypčiais vožtuvais nukreipiami į kolektorių 12. Kolektoriaus gale yra nuorinimo sklendė 13, kuri uždaroma kai kolektoriuje nelieka oro ir pro ją pradeda tekėti į kolektorių tiekiamos žaliavos. Uždarius nuorinimo sklendę žaliavos iš kolektoriaus

pradedą tekėti į maišyklę 21, į kurią papildomai yra tiekiamas izocianatas ir suslęgtas oras 16, skatinantis poliuretano putos nukleaciją. Slėgis kolektoriuje, ir tuo pat maišyklėje, yra reguliuojamas maišyklės sklende 14. Homogenizuotas reakcijos mišinys iš maišyklės tiekiamas į liejimo mašinos lovio 29 apačią. Lovyje mišinys pradeda virsti putomis ir augdamas pasiekia kritimo plokštes 23, ant kurių yra tiekiamas apatinis popierius 27. Apatinis popierius naudojamas konvejerio juostos 24 apsaugai nuo lipnaus polimero. Tunelio sienas 28 saugo šoniniai popieriai 25. Prie augančio poliuretano viršaus prispaudžiama polietileninė plėvelė 26, kuri padeda išlyginti gaminio paviršių. Apatinis ir šoniniai popieriai yra nuvyniojami prieš blokų pjaustymo įrenginį 33. Blokai transportuojami atskiru transporteriu 34.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Kenksmingi ir pavojingi darbo aplinkos veiksniai, kuriems esant naudojamos asmeninės apsaugos priemonės, yra skirstomi į fizikinius, cheminius, biologinius, ergonominius ir kitus veiksnius. Poliuretano sintezių laboratorijoje arba pramoninės gamybos metu naudojamos kenksmingos cheminės medžiagos, dirbama su elektros energiją naudojančiais prietaisais, kurie kelia triukšmą. Siekiant sumažinti darbuotojų profesinės rizikos veiksnių keliamą pavojų jų gyvybei ir sveikatai dirbant tokiomis sąlygomis jiems turi būti skiriamos atitinkamos asmeninės apsaugos priemonės.

Siekiant apsaugoti darbuotojus nuo triukšmo keliamo pavojaus jiems turi būti duodami prieštriukšminiai kamščiai ar panašios priemonės. Kadangi darbo metu yra rizika apsipilti kenksmingomis cheminėmis medžiagomis, darbuotojams turi būti duodami apsauginiai akiniai ar apsauginiai veido skydeliai. Saugant kitas kūno dalis nuo galimo darbuotojų apsipylimo pavojingomis medžiagomis darbuotojai turi naudoti pirštines, apsaugančias nuo cheminio poveikio ir antrankovius. Odos apsaugai turi būti naudojami apsauginiai kremai ar tepalai. Krūtinės, liemens ir pilvo apsaugai reikia naudoti apsauginės liemenės, švarkus ar prijuostes, apsaugančias nuo cheminių medžiagų poveikio. Viso kūno apsaugai gali būti naudojami drabužiai, apsaugantys nuo cheminių medžiagų poveikio. Saugant darbuotojų kvėpavimo takus nuo cheminių medžiagų garų ir dujų, darbuotojai turi naudoti aparatus su filtrais, apsaugančius nuo dujų poveikio [38].






Kaip kolektyvinės apsaugos priemonės saugantis nuo elektros įtampos poveikio turėtų būti naudojami antistatiniai kilimėliai, o nuo cheminių medžiagų garų ir dujų poveikio – ventiliacija.

Informacija apie naudojamų cheminių medžiagų profesinio poveikio dydžius pateikiama 19 lentelėje.

19 lentelė. Cheminių medžiagų profesinio poveikio ribiniai dydžiai [39]

Cheminė medžiaga	Ribinis dydis						Poveikis sveikatai
	Ilgalaikio poveikio ribinis dydis		Trumpalaikio poveikio ribinis dydis		Neviršytinas ribinis dydis		
	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	
TDI	0,04	0,005	-	-	0,07	0,01	Ūmus poveikis Jautrinantis poveikis Kancerogeninis poveikis
MDI	0,05	0,005	-	-	0,1	0,01	Jautrinantis poveikis
Alavo organiniai junginiai	0,1	-	0,2	-	-	-	Medžiaga į organizmą gali prasiskverbti pro nepažeistą odą
Anglies dioksidas	9000	5000	-	-	-	-	

20 lentelė. Naudotų cheminių medžiagų pavojingumo ir atsargumo frazės ir piktogramos [40,41,42,43]

Cheminė medžiaga	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Pavojaus piktogramos
TDI	H315 H317 H319 H330 H334 H335 H351 H412 Pavojus	P260 P280 P284 P302 + P352 P304 + P340 P305 + P351 + P338 P308 + P313 P403 + P233	
MDI	H320 H315 H332 H334 H317 H335 H373	P280 P271 P260 P284 P272 P264 P312 P305 + P351 + P338 P304 + P340 P314 P302 + P352 P333 + P313 P342 + P311 P337 + P313 P362 + P364 P403 + P233 P405 P501	
Alavo oktatas	H318 H317 H361 H412 Pavojus	P201 P273 P280 P302 + P352 P305 + P351 + P338 P308 + P313	
Pūtimą katalizuojantis aminas	H311 H303 + H333 H314 Pavojus	P280 P271 P261 P270 P264	
Polimerizaciją katalizuojantis aminas	H301 H318 H315 Pavojus	P280 P271 P261 P270 P264	

21 lentelė. Naudotų cheminių medžiagų pirmosios pagalbos priemonės [40,41,42,43]

Cheminė medžiaga	Pirmosios pagalbos priemonės
TDI	<p>Bendras patarimas: pirmosios pagalbos darbuotojai turėtų atkreipti dėmesį į savisaugą ir dėvėti rekomenduojamus apsauginius drabužius (chemiškai atsparias pirštines, apsaugą nuo pūslų)</p> <p>Įkvėpus: išnešti asmenį į gryną orą. Jei nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą; jei burna į burną, naudokite gelbėjimo priemones (kišeninę kaukę ir pan.). Jei sunku kvėpuoti, deguonį turi leisti kvalifikuotas personalas. Kviesti gydytoją arba vežti į gydymo įstaigą.</p> <p>Patekus ant odos: medžiagą nuo odos nedelsiant nuplauti dideliu kiekiu vandens ir muilu. Skalavimo metu nusivilkti užterštus drabužius ir batus. Jei dirginimas nepraewa, kreipkitės medicininės pagalbos. Išskalbkite drabužius prieš pakartotinį naudojimą. Išmeskite daiktus, kurių negalima nukensminti, įskaitant odinius gaminius, tokius kaip batai, diržai ir laikrodžių apyrankės. Darbo zonoje turi būti tinkamas avarinis apsauginis dušas.</p> <p>Patekus į akis: nedelsdami praplaukite akis vandeniu; išimkite kontaktinius lęšius, jei yra, po pirmųjų 5 minučių, tada toliau skalaukite akis mažiausiai 15 minučių. Nedelsdami kreipkitės į gydytoją, geriausia oftalmologą. Nedelsiant turi būti prieinama tinkama akių plovimo priemonė.</p> <p>Prarijus: neskatinke vėmimo. Duokite vieną puodelį (8 uncijos arba 240 ml) vandens arba pieno, jei yra, ir nugabinkite į medicinos įstaigą. Nieko nedėti į burną, nebent asmuo yra visiškai sąmoningas.</p>
MDI	<p>Bendras patarimas: pirmosios pagalbos darbuotojai turėtų atkreipti dėmesį į savo saugumą. Jei tikėtina, kad pacientas netektų sąmonės, paguldyskite ir gabenkite jį stabilioje padėtyje. Nedelsiant nusivilkti užterštus drabužius.</p> <p>Įkvėpus: nukentėjusį išneškite į gryną orą ir palaikykite ramybę. Jei reikia, padėkite kvėpuoti. Reikalinga neatidėliotina medicininė pagalba.</p> <p>Patekus ant odos: kruopščiai nuplaukite paveiktas vietas muilu ir vandeniu. Jei atsiranda dirginimas, kreipkitės medicininės pagalbos.</p> <p>Patekus į akis: nedelsiant plauti dideliu kiekiu vandens mažiausiai 15 minučių. Išimkite kontaktinius lęšius, jei yra. Reikalinga neatidėliotina medicininė pagalba.</p> <p>Prarijus: išskalaukite burną ir išgerkite 200-300 ml vandens. Neskatinke vėmimo.</p>
Alavo oktatas	<p>Bendras patarimas: parodykite šį medžiagos saugos duomenų lapą dalyvaujantiui gydytojui.</p> <p>Įkvėpus: išnešti asmenį į gryną orą.</p> <p>Patekus ant odos: Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius. Nuplaukite odą su vandeniu. Kreipkitės į gydytoją.</p> <p>Patekus į akis: išplauti dideliu kiekiu vandens. Nedelsdami kvieskite oftalmologą. Išimkite kontaktinius lęšius.</p> <p>Prarijus: nedelsiant duoti nukentėjusiajam vandens (daugiausia dvi stiklines). Pasikonsultuokite su gydytoju.</p>
Pūtimą katalizuojantis aminas	<p>Įkvėpus: Nedelsiant išneškite paveiktą asmenį į gryną orą. Esant kvėpavimo sutrikimams, daryti dirbtinį kvėpavimą. Nedelsdami kreipkitės medicininės pagalbos.</p> <p>Patekus į akis: nedelsiant plauti dideliu kiekiu vandens, taip pat po akių vokais, mažiausiai 15 minučių. Nedelsdami kreipkitės į gydytoją, geriausia oftalmologą.</p> <p>Patekus ant odos: nedelsdami nusivilkite drabužius, jei permirko, ir nuplaukite odą vandeniu. Prieš pakartotinį naudojimą išskalbkite užterštus drabužius. Nedelsdami kreipkitės medicininės pagalbos.</p> <p>Prarijus: duokite vieną ar dvi stiklines vandens, jei pacientas yra budrus ir gali nuryti. Nedelsdami kreipkitės medicininės pagalbos. Jei medicininė pagalba bus atidėta, kreipkitės į regioninį apsinuodijimų centrą arba greitosios medicinos pagalbos specialistą dėl aktyvuotos anglies naudojimo. Neskatinke vėmimo.</p>
Polimerizaciją katalizuojantis aminas	<p>Įkvėpus: nedelsiant išnešti paveiktą asmenį į gryną orą. Kai sunku kvėpuoti, tinkamai apmokytas personalas gali padėti nukentėjusiajam asmeniui, duodamas 100 % deguonies. Kreipkitės į medikus.</p> <p>Patekus į akis: nedelsiant plauti dideliu kiekiu vandens, taip pat po akių vokais, mažiausiai 15 minučių. Nedelsdami kreipkitės į gydytoją, geriausia oftalmologą.</p> <p>Patekus ant odos: nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius. Nuplaukite plotą muilu ir vandeniu. Prieš pakartotinį naudojimą išskalbkite užterštus drabužius.</p> <p>Nurijus: neskatinke vėmimo. Jei sąmoningas, gerkite daug vandens. Nedelsdami kreipkitės medicininės pagalbos. Neduokite nukentėjusiajam nieko gerti, jei jis yra be sąmonės.</p>

22 lentelė. Naudotų cheminių medžiagų priešgaisrinės saugos priemonės [40,41,42,43]

Cheminė medžiaga	Priešgaisrinės saugos priemonės
TDI	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens rūkas arba smulkus purškalas. Sausi cheminiai gesintuvai. Anglies dioksido gesintuvai. Putos. Pirmenybė teikiama alkoholiui atsparioms putoms (ATC tipo). Bendrosios paskirties sintetinės putos (įskaitant AFFF) arba baltyminės putos gali veikti, bet bus mažiau veiksmingos.</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: Nenaudokite tiesioginės vandens srovės. Gali paskleisti ugnį.</p> <p>Pavojingi degimo produktai: Gaisro metu dūmuose gali būti ir pirminės medžiagos, be įvairios sudėties degimo produktų, kurie gali būti toksiški ir (arba) dirginantys. Degimo produktai gali būti ir neapsiribojant: Azoto oksidai, izocianatai, vandenilio cianidas, smalkės, anglies dioksidas.</p>
MDI	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškalas, sausi milteliai, anglies dioksidas, putos.</p> <p>Dėl saugumo priešasčių netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė</p> <p>Pavojai gaisro gesinimo metu: azoto dujos, izocianato garai.</p> <p>Apsauginė gaisro gesinimo įranga: ugniagesiai turi turėti autonominį kvėpavimo aparatą.</p>
Alavo oktatas	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vanduo, putos, anglies dioksidas, sausi milteliai.</p> <p>Netinkamų gesinimo priemonių nėra.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai: anglies oksidai, alavas / alavo oksidai, degios.</p> <p>Garai yra sunkesni už orą ir gali pasklisti grindimis.</p> <p>Sudaro sprogius mišinius su oru intensyviai kaitinant.</p> <p>Gaisro atveju gali susidaryti pavojingos degimo dujos arba garai.</p> <p>Patarimai ugniagesiams: pavojaus zonoje būkite tik su autonominiu kvėpavimo aparatu. Užkirsti kelią sąlyčiui su oda, laikytis saugaus atstumo arba dėvėti tinkamus apsauginius drabužius.</p>
Pūtimą katalizuojantis aminas	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: alkoholiui atsparios putos, anglies dioksidas, sausi milteliai.</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: vanduo.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai: gali sukelti plūduriuojančio gaisro pavojų.</p> <p>Specialus gaisro gesinimas procedūros: nenaudokite vandens srovės kaip gesintuvo, nes tai paskleis ugnį.</p> <p>Specialūs apsauginiai veiksmai ugniagesiams: dėvėti autonominį kvėpavimo aparatą ir apsauginius drabužius.</p>
Polimerizaciją katalizuojantis aminas	<p>Gesinimo priemonės: alkoholiui atsparios putos, anglies dioksidas, sausi milteliai.</p> <p>Specialios gaisro gesinimo procedūros: nenaudokite vandens srovės kaip gesintuvo, nes tai paskleis ugnį.</p> <p>Naudokite vandens purškimą, kad ugnies veikiamos talpos būtų vėsios.</p> <p>Specialios apsaugos priemonės ugniagesiams: dėvėti autonominį kvėpavimo aparatą ir apsauginius drabužius.</p>

Išvados

1. Poliuretano fizikinės savybės priklauso nuo naudojamų poliolių molekulinės masės ir jų kiekio kompozicijoje. Naudojant didesnės molekulinės masės poliolius visų poliuretanų oro pralaidumas didėja, standumas mažėja, o struktūra nekinta arba kinta nežymiai. Didesnės molekulinės masės poliolių kiekio didinimas viskoelastinio poliuretano kompozicijoje sukelia atsistatymo trukmės trumpėjimą. Didinant aukštesnės molekulinės masės poliolio kiekį didelio elastingumo ir viskoelastinio poliuretano kompozicijose, gaminamose naudojant toluendiizocianatą, sukėpavimo laiko ir putos užaugimo trukmės beveik nekeičia. Didinant aukštesnės molekulinės masės poliolio kiekį viskoelastinių rūšių kompozicijose, gaminamose su metilendifenildiizocianatu, putos užaugimo trukmė ženkliai mažėja – nuo 158,0 iki 140,1 s. Didinant aukštesnės molekulinės masės poliolio kiekį viskoelastinio poliuretano kompozicijoje, gaminamoje naudojant toluendiizocianatą, didėja poliuretano tankis. Didinant aukštesnės molekulinės masės poliolio kiekį susėdimas didėjo viskoelastiniams poliuretanams, o didelio elastingumo poliuretanų susėdimas mažėjo, kai jie buvo pagaminti naudojant toluendiizocianatą.
2. Nuo aminių kiekio kompozicijoje priklauso reakcijos greitis, putos defektų kiekis, susėdimas, tankis, oro pralaidumas, standumas ir struktūra. Didinant aminių kiekį reakcijos vyksta greičiau, daugėja defektų putoje, didėja susėdimas, tankis ir oro pralaidumas, mažėja standumas, stambėja struktūra. Mažinant vandens kiekį nuo 4,4 iki 2,9 g tankis didėja nuo 21,6 iki 32,8 kg/m³, ilgėja putos užaugimo trukmė, sukėpavimas įvyksta vėliau, mažėja oro pralaidumas ir standumas, o susėdimas nekinta arba kinta nežymiai. Nuo paviršinio aktyvumo medžiagos kiekio kompozicijoje priklauso putos susėdimas, oro pralaidumas, standumas, struktūra ir tankis. Didinant paviršinio aktyvumo medžiagos kiekį kompozicijose mažėja koalescencijos rizika, putos susėdimas, oro pralaidumas, standumas ir tankis, smulkėja struktūra.
3. Didinant katalizatoriaus – alavo oktato kiekį kompozicijoje nuo 0 iki 0,7 g mažėja susėdimas, bet nuo pertekliaus puta pradeda trūkinėti. Taip pat smulkėja poliuretano struktūra, mažėja tankis, putos užaugimo trukmė ir oro pralaidumas, bet didėja standumas, puta anksčiau sukėpuoja. Nustatyta, kad alavo oktatas yra būtinas atliktoje sintezėje.
4. Didinant toluendiizocianato indeksą kompozicijose nuo 87,5 iki 91,5 nežymiai didėja standumas, ilgėja putos užaugimo trukmė iki 152,1 s, mažėja oro pralaidumas ir tankis, poliuretanai tampa lipnesnis.
5. Buvo sudarytos rekomendacijos ir technologinė schema elastiniam putų poliuretanui sintetinti. Šioje schemoje nurodyti reikalingi medžiagų srautai ir įrenginiai sintezei atlikti. Sudarytoje schemoje pagrindiniai naudoti įrenginiai, kurie yra būtini sintezei atlikti, buvo siurbliai, vožtuvai, sklendės, kolektorius, maišyklė ir medžiagų talpos.

Literatūros sąrašas

1. *pfa.org*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš Polyurethane Foam Association: <https://www.pfa.org/what-is-polyurethane-foam/>
2. *databridgemarketresearch.com*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš DATA BRIDGE MARKET RESEARCH: <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/europe-polyurethane-foam-market>
3. *precedenceresearch.com*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš PRECEDENCE RESEARCH: <https://www.precedenceresearch.com/polyurethane-foam-market>
4. SZYCHER, M. (2012). *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. London: Taylor & Francis Group.
5. HERRINGTON, R. i. (1997). *Flexible Polyurethane Foams*. Midland: The Dow Chemical .
6. *CEW*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš *cewheelsinc.com*: <https://www.cewheelsinc.com/introduction-polyurethanes-history/>
7. Ionescu, M. (2019). *Polyols for Polyurethanes*. Berlin/Boston: De Gruyter. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Mihail_Ionescu_Polyols_for_Polyurethanes/3z_EDWA_AQBAJ?hl=lt&gbpv=0
8. Ionescu, M. (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Chemistry_and_Technology_of_Polyols_for/TnUGLC604XgC?hl=lt&gbpv=0
9. Goethals, E. (2018). *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Telechelic_Polymers_Synthesis_and_Applic/Pr1HDwAAQBAJ?hl=lt&gbpv=0
10. *file.yizimg.com*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols: <http://file.yizimg.com/175706/2011120811093268.pdf>
11. Król, P. (2008). *Linear Polyurethanes*. Boston. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Linear_Polyurethanes/1qFAT27Vp-YC?hl=lt&gbpv=0
12. Arunima Reghunadhan, J. D. (2017). *Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites*. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Polyurethane_Polymers_Composites_and_Nan/hUsADQAAQBAJ?hl=lt&gbpv=0
13. Ashida, K. (2006). *Polyurethane and Related Foams*. London. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Polyurethane_and_Related_Foams/okvLBQAAQBAJ?hl=lt&gbpv=0
14. Forrest, M. J. (1999). *Chemical Characterisation of Polyurethanes*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Chemical_Characterisation_of_Polyurethan/sG4ZxokrWMQC?hl=lt&gbpv=1&dq=polyurethane&printsec=frontcover
15. Eaves, D. (2004). *Handbook of Polymer Foams*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire.
16. (1997). *Catalysts in Polyurethane Foams*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited. Nuskaityta iš

- https://www.google.lt/books/edition/Catalysts_in_Polyurethane_Foams/gXSKk2U05p8C?hl=lt&gbpv=1&dq=polyurethane&printsec=frontcover
17. Singh, S. N. (2002). Blowing Agents for Polyurethane Foams. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Blowing_Agents_for_Polyurethane_Foams/AnVYpEDFPT0C?hl=lt&gbpv=0
 18. Sonnenschein, M. F. (2021). Polyurethanes. Nuskaityta iš <https://www.google.lt/books/edition/Polyurethanes/K2wOEAAAQBAJ?hl=lt&gbpv=0>
 19. Landrock, A. H. (1995). Handbook of Plastic Foams. Dover, New Jersey. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Handbook_of_Plastic_Foams/RM8Qm6a5QGgC?hl=lt&gbpv=1&dq=%22box+foaming%22&pg=PA78&printsec=frontcover
 20. A.J. Ryan, Arthur N. Wilkinson. (1998). Polymer Processing and Structure Development. Sheffield. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Polymer_Processing_and_Structure_Develop/gZdS5345vhoC?hl=lt&gbpv=0
 21. (be datos). Polyurethanes Expo 1999. Orlando: Taylor & Francis. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Polyurethanes_Expo_1999/plA1_0G6owQC?hl=lt&gbpv=0
 22. Mitchel, P. E. (1983). Tool and Manufacturing Engineers Handbook. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Tool_and_Manufacturing_Engineers_Handboo/Q4X1ovFVBvoC?hl=lt&gbpv=0
 23. (1995). Cellular Polymers III. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Cellular_Polymers_III/Ko5mrN-XVoUC?hl=lt&gbpv=0
 24. Defonseka, C. (be datos). Flexible Polyurethane Foams. Nuskaityta iš https://www.google.lt/books/edition/Flexible_Polyurethane_Foams/k4OoDwAAQBAJ?hl=lt&gbpv=0
 25. *polymerdatabase.com*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš CROW: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyurethane%20type.html>
 26. *wikipedia.org*. (be datos). Nuskaityta iš Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Tin%28II%29_2-ethylhexanoate
 27. *wikipedia.org*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš Wikipedia: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol
 28. *format-messtechnik.de*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš Format: <https://www.format-messtechnik.de/products.html>
 29. *vle.lt*. (2023 m. 05 01 d.). Nuskaityta iš Visuotinė lietuvių enciklopedija: <https://www.vle.lt/straipsnis/elektrostatine-indukcija/>
 30. *yiqi-oss.oss-cn-hangzhou.aliyuncs.com*. (2023 m. 05 23 d.). Nuskaityta iš http://yiqi-oss.oss-cn-hangzhou.aliyuncs.com/aliyun/900102001/technical_file/file_333998.pdf
 31. *zwickroell.com*. (2023 m. 05 23 d.). Nuskaityta iš Zwick Roell: <https://www.zwickroell.com/products/static-materials-testing-machines/universal-testing-machines-for-static-applications/proline/>

32. *cdn.standards.iteh.ai*. (2023 m. 05 23 d.). Nuskaityta iš *cdn.standards.iteh.ai*:
<https://cdn.standards.iteh.ai/samples/70214/18cfe56b9d9e4fb8b15695e144efbe0a/ISO-8307-2018.pdf>
33. *img43.chem17.com*. (2023 m. 05 23 d.). Nuskaityta iš *img43.chem17.com*:
<https://img43.chem17.com/5/20100512/634092735122968750.pdf>
34. *directindustry.com*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš Direct Industry:
<https://pdf.directindustry.com/pdf/format-messtechnik/recovery-measurement-according-to-ikea-specification-ios-mat-0076-2010/30235-524201.html>
35. *polytechinc.com*. (be datos). Nuskaityta iš Polymer Technologies Inc:
<https://blog.polytechinc.com/how-the-permeability-of-polyurethane-foam-affects-sound-absorption/>
36. *standards.iteh.ai*/. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš *standards.iteh.ai*:
<https://cdn.standards.iteh.ai/samples/13870/12822e4a915d417fa2cc2586d8ea5afc/ISO-7231-1984.pdf>
37. *textest.ch*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš TEXTEST Instrumnets:
<https://textest.ch/en/portfolio-items/fx-3300-labair-iv/>
38. *e-seimas.lrs.lt*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš Lietuvos Respublikos Seimas: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.309802>
39. *e-seimas.lrs.lt*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš Lietuvos Respublikos Seimas: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.405920>
40. *sadara.com*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš Sandra: tdi
<https://www.sadara.com/~media/Products/Product%20PDF/Polyurethanes/SDS/MSDS%20Voramate%20T-80%20C.ashx?la=en>
41. *sigmaaldrich.com*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš Merck:
<https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/sds/aldrich/s3252>
42. *wahanaap.com*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš WAHANA:
http://wahanaap.com/documents/Niax_Catalyst_A-1_MSDS.pdf
43. *wahanaap.com*. (2023 m. 05 28 d.). Nuskaityta iš Wahana:
http://wahanaap.com/documents/Niax_Catalyst_A-33_MSDS.pdf