

**TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL**

POLÜMEERMATERJALIDE INSTITUUT

POLÜMEERIDE TEHNOLOOGIA ÕPPETOOL

**ÜHEKOMPONENTSETE POLÜURETAANVAHTUDE  
TOOTMISEKS KASUTATAVATE POLÜOOLIDE ANALÜÜS  
INFRAPUNASPEKTROSKOOPIA MEETODIL**

**Bakalaureusetöö**

**Frieda Kriisa**

Juhendaja: Kaia Tõnsuaadu, Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratoorium, vanemteadur

Kaasjuhendaja: Matti Elomaa, Materjaliuuringute teaduskeskus, professor

Materjalitehnoloogia õppekava KAOB02/09

2014

## **Autorideklaratsiooni vorm**

Deklareerin, et käesolev bakalaureusetöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli bakalaureusekraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

.....

Frieda Kriisa

# SISUKORD

<b>KASUTATUD LÜHENDID .....</b>	<b>4</b>
<b>SISSEJUHATUS.....</b>	<b>5</b>
<b>1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....</b>	<b>6</b>
1.1 Poliüretaanvahud: põhitõed ja ajalugu .....	6
1.2 PU turg ja kasutusvaldkonnad .....	8
1.3 PU-vahtude klassifikatsioon .....	9
1.3.1 Ühekomponentne poliüretaanvaht.....	10
1.4 Ühekomponentsetes poliüretaanvahtudes kasutatavad kemikaalid .....	11
1.4.1 Polüoolid .....	11
1.4.2 Polüisotsüanaadid.....	12
1.4.3 Propellandid .....	13
1.4.4 Katalüsaatorid .....	14
1.4.5 Leegiaeglustid .....	14
1.4.6 Täiteained .....	15
1.4.7 Pindaktiivsed ained ja stabilisaatorid .....	15
1.4.8 Ristsidujad ja plastifikaatorid.....	15
1.5 Polüoolide standardsed kontrollimeetodid.....	15
1.6 Infrapunaspetskoopia.....	16
1.6.1 ATR IP-spektskoopia.....	17
1.7 Kokkuvõte.....	18
<b>2. TÖÖ EKSPERIMENTAALNE OSA .....</b>	<b>18</b>
2.1 Katseseadme ja katsetoodika kirjeldus .....	18
2.1.1 Polüoolide ja PU-vahtude analüüsimine IP-spektskoopia meetodiga .....	19
2.1.2 Polüooli veesisalduse määramine .....	20
2.2 Kasutatud kemikaalid .....	20
2.3 Polüoolidele iseloomulikud neeldumised infrapunaspets .....	21
<b>3. TULEMUSED JA ARUTELU .....</b>	<b>22</b>
3.1 Erinevate tootjate polüoolide võrdlus .....	22
3.2 Polüoolsete võrdlus .....	26
3.3 Polüoolide muutus ajas .....	28
3.4 Polüooli niiskussisalduse määramine .....	30
3.5 PU-vahtude iseloomustamine .....	32
<b>KOKKUVÕTE .....</b>	<b>34</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>36</b>
<b>KASUTATUD KIRJANDUS.....</b>	<b>37</b>
<b>LISAD .....</b>	<b>39</b>

## KASUTATUD LÜHENDID

ATR - nõrgendatud täielik sisepeegeldus (ingl *Attenuated Total Reflectance*)

CFC – klorofluorosüsinik (ingl *Chlorofluorocarbon*)

DABCO – 1,4-diasabitsüklo[2,2,2]oktaan (ingl *1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane*)

DME – dimetüüleeter (ingl *Dimethyl Ether*)

HCFC – hüdroklorofluorosüsinik (ingl *Hydrochlorofluorocarbon*)

HR – kõrguste suhe (ingl *Height Ratio*)

IP – infrapunane (ingl *Infra-red*)

LPG – vedelgaas (ingl *Liquefied Petroleum Gas*)

MDI - difenüülmetaan-diisotsüanaat (ingl *Diphenylmethane Diisocyanate*)

OCF – ühekomponentne poliüuretaanvaht (ingl *One Component Foam*)

PSI – nael ruuttolli kohta (ingl *pound per square inch (lb/in<sup>2</sup>)*) - SI süsteemis kg/m<sup>2</sup>

PU – poliüuretaan (ingl *Polyurethane*)

TDI – tolueenisotsüanaat (ingl *Toluene Diisocyanate*)

TCCP – trikloropropüülfosfaat (ingl *Trichloropropyl Phosphate*)

v – valentsvõnkumine (ingl *Stretching*)

δ – deformatsioonivõnkumine (ingl *Bending*)

# SISSEJUHATUS

Polüuretaanid (PU) esinevad väga erinevate vormidena, mistõttu nimetatakse neid mitmekülgselt plastikmaterjalideks [1]. PU-vahtudel on oluline roll ehitusvaldkonnas konstruktsiooni- ning isolatsioonimaterjalidena. Tähtsaim nõue ehitusmaterjalidele on vastupidavus ja kvaliteet, oluline on madal hind, terviseohutus ning keskkonnasäästlikkus. Nõuete täitmiseks on oluline PU-vahtude pidev kvaliteedikontroll ning arendustöö uute kontrollmeetodite väljatöötamiseks.

Tootmisprotsessis kasutatavate komponentide kvaliteedikontroll on oluline, et tagada püsiv valmistoote kvaliteet. Polüoolid on ühed põhikomponendid PU-vahtude tootmises. Enim kasutatavad polüoolide kvaliteedi hindamise standardmeetodid on pikad protseduurid ning vajavad suurtes kogustes kemikaale [2]. Kasutatavad kvaliteedikontrolli meetodid on aja ja ressursimahukad. Infrapunaspetskoopia (IP) meetodi rakendamine võimaldaks kiiremalt ja lihtsamalt analüüsida PU-vahtudes kasutatavaid materjale ning võimaldaks kontrollida keemiliste protsesside efektiivsust.

IP-spektroskoopia võimaldab analüüsida materjale nii vedelas, tahkes kui ka gaasilises olekus. Infrapunaspetstrit saab kasutada proovis esinevate ühendite identifitseerimiseks. Lisaks saab määrata aine rühmasid ning kvantitatiivset sisaldust [3].

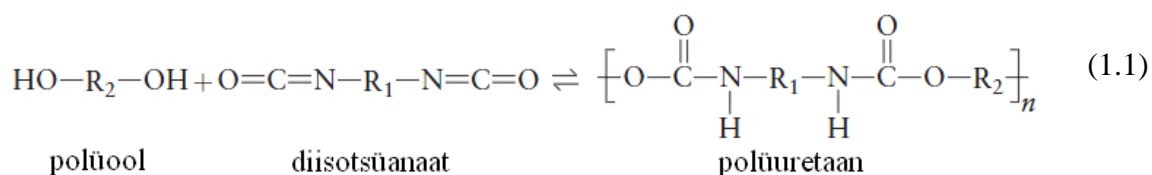
Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida IP-spektroskoopia meetodi rakendatavust nii ühekomponentsete PU-vahtude kui ka nende tootmises kasutatavate polüoolide võrdlemiseks ja analüüsiks. Töös võrreldi erinevate tootjate polüoole ja polüoolsegusid, hinnati aja mõju polüoolidele ning määrati polüooli niiskusesisaldust.

Töö uurimisobjektideks olid PU-vahtude tootmises kasutatavad polüoolid (polüetrid ja polüestrid), polüoolsegud lisanditega ning tahked PU-vahtud.

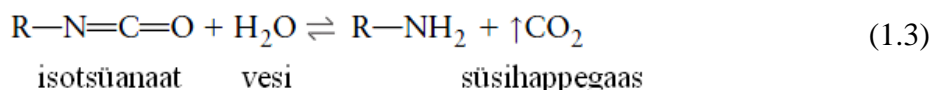
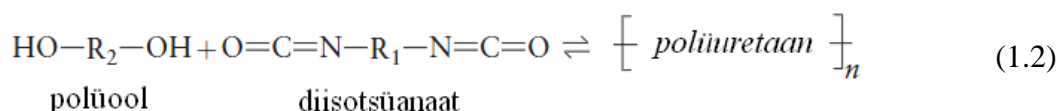
# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Polüuretaanvahud: põhitõed ja ajalugu

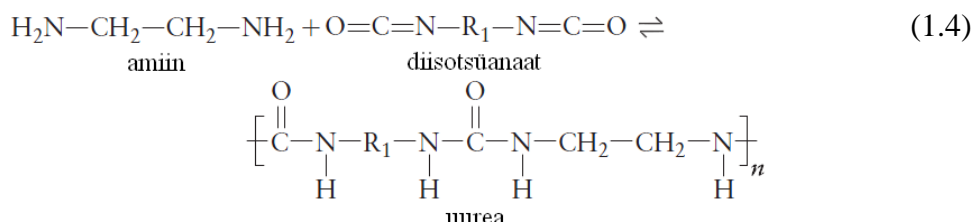
1937. aastal arendas professor Otto Bayer esmakordselt kiudu formeeriva PU, mille põhitõed on aluseks tänapäeva PU-de tööstuses [4]. PU on polüooli ja isotsüanaadi reagerimisel tekkinud polümeer (võrrand 1.1). Ureetaani iseloomustab  $\text{-NH-C(=O)-O-}$  rühm, mis moodustub reaktsiooni käigus.



Esimene elastse PU-vahu valmistusprotsessi patent kuulub Zaunbrecherile ja Barthile aastast 1942. Üheaastmelises protsessis on polüuretaani moodustumine ning gaasi eraldumine tingitud üheaegsetest reaktsioonidest, kui segatakse omavahel orgaaniline TDI, alifaatne polüesterpolüool ja vesi katalüsaatori juuresolekul. PU-ahel moodustub hüdrosüülrühma ja isotsüanaadi reaktsioonis (võrrand 1.2). Gaas moodustub isotsüanaadi reaktsioonil veega (võrrand 1.3) [5].



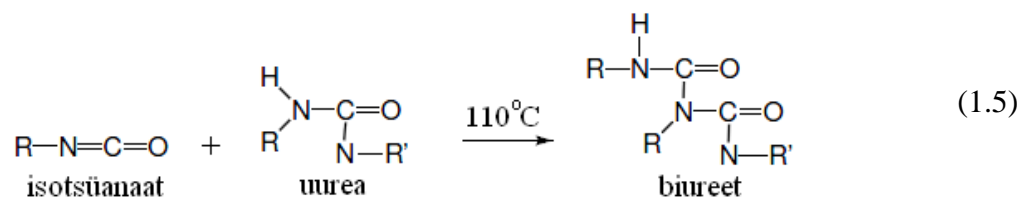
Isotsüanaadi reagerimisel veega on reaktsiooniproduktiks karbamaathape, mis laguneb amiiniks ja süsinikdioksiidiks. Diamiini reagerimisel isotsüanaadiga tekib polüürea, mis on esitatud võrrandis 1.4 [1].



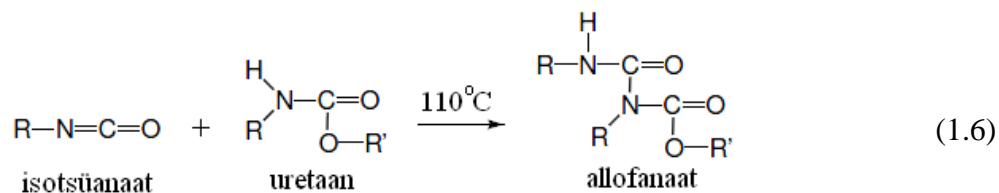
Üheastmeline protsess on ülimalt eksotermiline, mistõttu põhjustab intensiivset kuumuse eraldumist, isegi süttimist. Selle vältimiseks võeti kasutusele kaheastmeline protsess. Protsessi esimeses astmes reageerivad polüester ja diisotsüanaat, moodustades PU-prepolümeeri. Teises astmes toimub NCO - terminaalse prepolümeeri reaktsioon veega [5].

Oluline areng toimus polüeterpolüoolide kasutuselevõttuga, mis on saanud põhiliseks polüooliks PU-vahtude tootmises. Reaktsioon polüeterpolüoolidega on märgatavalt aeglasem kui polüesterpolüoolidega. Aeglane reaktsioonikulg tingib aga kokkuvajunud vahu üheastmelises protsessis, mistõttu PU-vahu tootmise algusaastatel valmistati polüeterpolüoolil põhinevat elastset vahtu kaheastmelises protsessis. See andis tulemuseks stabiilse vahu kerkimise. PU prepolümeeri protsess vahetati taas välja üheastmelise protsessiga, kasutades unikaalse katalüsaatorina 1,4-diasabitsüklo[2,2,2]oktaani (DABCO) koos pindaktiivse silikooniga. DABCO kiirendab reaktsiooni sekundaarsete -OH ja -NCO rühmade vahel, mistõttu aeganõudev prepolümeeride valmistusprotsess on elimineeritud. DABCO võrdlemisi kõrge hind tingis aga uute katalüsaatorite kombinatsioonide väljatöötamise [5].

Sekundaarsete reaktsioonide käigus moodustub biureet ja allofanaat. Kuigi kõrvalreaktsioonid esinevad väga vähesel määral, ei tohiks nende tähtsust alahinnata. Biureet moodustub eksotermilisel reaktsioonil isotsüanaadi ja urea vahel (võrrand 1.5) [1]. Vesi hüdrolyüsib isotsüanaati väga kiiresti ning seetõttu on oluline isotsüanaatide hoiustamine niiskusekindlates tingimustes. Teisalt, on veel oluline roll isotsüanaatide modifitseerimisel, kuna vee ja isotsüanaadi reageerimisel tekib vahule struktuuri andev süsihappegaas. Lisaks on biureedi tekkevõrrandis esinev urea amiini ja isotsüanaadi reageerimise produkt (võrrand 1.4). Amiin on aga isotsüanaadi ja vee reaktsiooniprodukt (võrrand 1.3) [6].

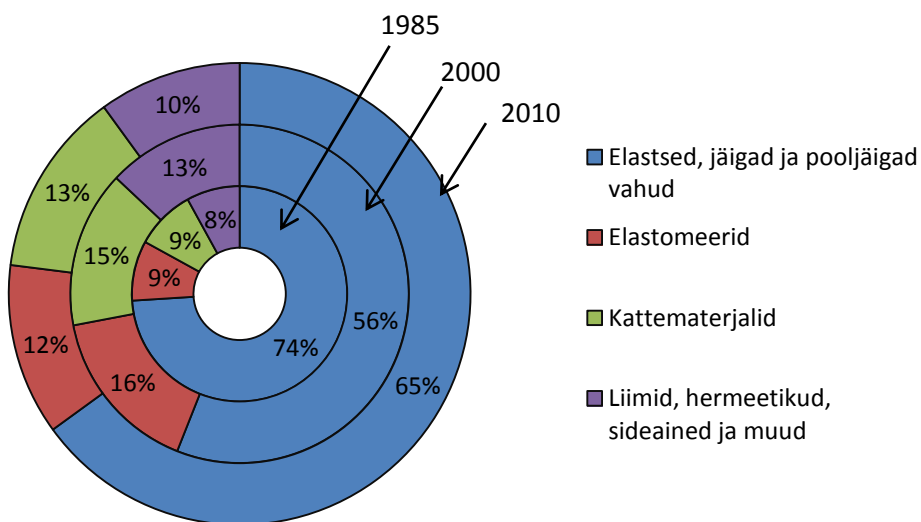


Allofanaat moodustub eksotermilisel reaktsioonil isotsüanaadi ja uretaani vahel (võrrand 1.6) [1].



## 1.2 PU turg ja kasutusvaldkonnad

PU koguturgu saab iseloomustada tootmisvaldkondade alusel. 1985. ja 2000. aastal on PU tootmises märgatav suurenemine 3,3 miljonilt tonnilt 9,3 miljoni tonnini aastas. PU maailma koguturg 2010. aastal ulatus 13,65 miljoni tonnini. PU tootmisvaldkondade protsendiline jaotus aastal 1985, 2000 ja 2010 on toodud joonisel 1 [1,7]. Valdava osa PU turust moodustavad elastsed, jäigad ja pooljäigad vahud. Turu osakaalu suurenemine kolmes valdkonnas (elastomeerid, kattematerjalid ning liimid, hermeetikud ja sideained) on tingitud tehnoloogia ning rakendusvaldkondade arengust [1].

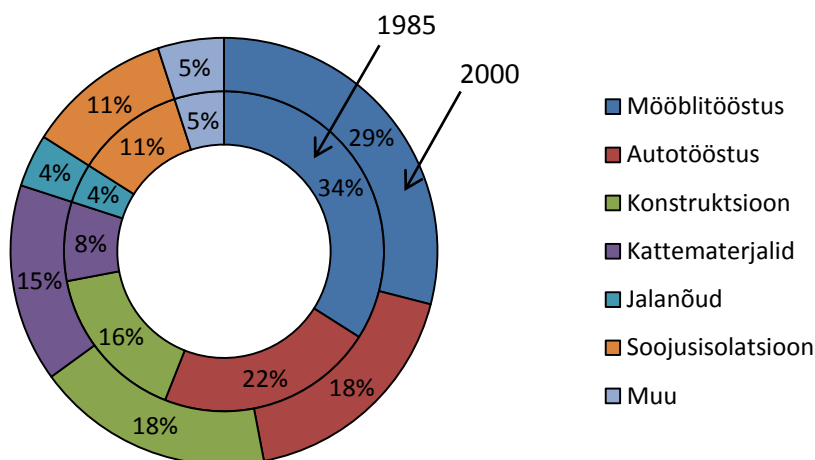


**Joonis 1.** PU koguturu protsendiline jaotus tootmisvaldkondade alusel aastatel 1985 (3,3 miljonit tonni), 2000 (9,3 miljonit tonni) ja 2010 (13,65 miljonit tonni) [1,7].

PU koguturgu saab iseloomustada ka lõpptarbimise kasutusvaldkondade alusel. Erinevate kasutusvaldkondade protsendiline jaotus aastal 1985 ja 2000 on toodud joonisel 2 [1]. PU



tootmises on mööblitööstus domineeriv sektor, järgnevad autotööstus ja konstruktsioonid. Soojusisolatsiooni materjalid moodustavad umbes 11% PU tootmisest. Aastal 2010 moodustasid PU kasutamisel suurema osa mööblitööstus (28%), konstruktsioonid (25%) ja kattematerjalid (13%). Lisandunud on elektroonikas kasutatav PU (12%) ning vähenenud on autotööstuse osakaal (8%) [7].



**Joonis 2.** PU koguturu protsendiline jaotus kasutusvaldkondade alusel aastatel 1985 (3,3 miljonit tonni) ja 2000 (9,3 miljonit tonni) [1,7].

### 1.3 PU-vahtude klassifikatsioon

PU-vahtusid jaotatakse vastavalt nende mehaanilisele käitumisele elastseteks ja jäikadeks. Lisaks esineb vahepealsete mehaaniliste omadustega pooljäigad või poolelastsed PU-vahtud [8].

PU klassifikatsioon polüoolidele iseloomulike näitajate ja elastsusmoodulite alusel on esitatud tabelis 1. OH-number on hüdroksüülrühmade kontsentratsioon polüoolis. Kontsentratsiooni väljendatakse KOH massiga milligrammides, mis vastab hüdroksüülrühmadele ühes grammis polüoolis. Polüoolide funktsionaalsus on keskmine hüdroksüülrühmade arv molekulis [1]. Elastsusmoodul on keha elastsust kirjeldav suurus ning avaldub pinge ja deformatsiooni vahelisest suhtest [9].

Jäikadele PU-vahtudele on iseloomulik väga kõrge elastsusmooduli väärtus, millest tulenevalt on neil iseäralik suletud kärgedega struktuur. Lisaks on jäikades vahtudes kasutatavate polüoolide funktsionaalsus ja seega ka reaktsioonivõime suurem võrreldes elastsete vahtudega, mis selgitab nende suletud rakustruktuuri ja paremaid mehaanilisi omadusi [8,10].

**Tabel 1.** PU-vahtude klassifikatsioon polüoolidele iseloomulike näitajate ja elastsusmoodulite alusel [8,10].

<b>Polüool</b>	<b>Jäik vaht</b>	<b>Pooljäik vaht</b>	<b>Elastne vaht</b>
OH-number*	350-560	100-200	5.6-70
OH Ekvivalent nr.**	160-100	560-280	10 000-800
Funktsionaalsus	3,0-8,0	3,0-3,5	2,0-3,1
<b>Elastsusmoodul temperatuuril 23°C</b>			
MPa	>700	700-70	<70
PSI	>100 000	100 000- 10 000	<10 000

\* OH-number: mgKOH/g

\*\*OH Ekvivalent: 56,110/OH-number

PU-vahtusid võib jagada ka kõvenemise protsessi alusel.

1) Ühekomponentne polüuretaanvaht (OCF) on pooljäik, isepaisuv ja -kleepuv ning niiskuse toimel kõvenev täitevaht. OCF kemikaalide segu on kompaktselt aerosoolpurgis ning väljalaskel iseloomustab seda kuni 20-minutiline kõvenemisaeg (kõvenemine toimub ainult õhust või substraadist pärinevast niiskusest) [11].

2) Kahekomponentse vahu komplekt koosneb eraldi kemikaalide balloonidest, mis segunemisel aktiveeruvad. Kõvenemine toimub lühema aja jooksul võrreldes OCF-ga [5].

### **1.3.1 Ühekomponentne polüuretaanvaht**

OCF saamise protsess koosneb neljast etapist. Esimeses etapis täidetakse tehases aerosoolpurk polüoolsegu, isotsüanaadi ning propellandiga. Purgis toimub prepolümeerisatiooni reaktsioon 24 tunni jooksul. Segu väljalaskel (teine etapp) vedel prepolümeer väljub purgist, madalaltkeev gaas

aurustub süsteemist ning vaht paisub. Kolmandas etapis reageerib vaht õhust või substraadist pärineva niiskusega. Reaktsiooni käigus tekkinud süsihappegaas annab vahule teisejärgulise paisumise. Viimases staadiumis toimub vahu täielik kõvenemine [11].

OCF-1 on väga hea nake enamiku materjalidega ning pinnad ei vaja eeltöötlust. Paisumine on vajalik, et tagada kõveneva vahu tihe kontakt ja sobivus vuugi või avaga [9]. OCF on kasutusel eelkõige akna - ja ukselehtede paigaldamiseks, õõnsuste täitmiseks, katusekonstruktsioonide ja isolatsioonimaterjalide avade täitmiseks, helikindlate vaheseinte ehitamiseks, avade täitmiseks torude ümber, seinapaneelide või katusekivide kinnitamiseks ja isoleerimiseks [12].

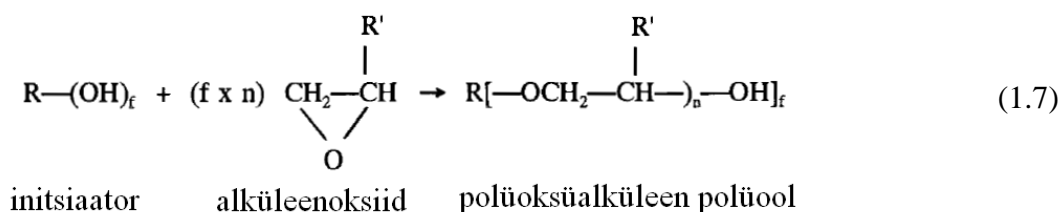
## 1.4 Ühekomponentsetes poliüuretaanvahitudes kasutatavad kemikaalid

PU-vahtude toormaterjalideks on polüisotsüanaadid ja polüoolid. Mitmesugused lisaained on lisatud süsteemi, et modifitseerida ja kontrollida nii PU keemilisi reaktsioone kui ka polümeeri lõppomadusi [1]. Lisaaineteks on propellandid, katalüsaatorid, kõvendid, pindaktiivsed ained, leegiaeglustid, plastifikaatorid, täiteained ja värvained [5].

### 1.4.1 Polüoolid

PU-vahtude tootmises kasutatavad polüoolid on vedelad oligomeerid või polümeersed ühendid vähemalt kahe hüdroksüülrühmaga. Enim kasutatavad polüoolid on polüeeter- ja polüesterpolüoolid, vähem kasutatakse hüdroksüülrühma sisaldavaid polüolefiine ja taimeõlisid [5].

PU-vahtude tootmises kasutatavate polüeeterpolüoolide peamine sünteesireaktsioon on alküleenoksiidide (etüleen- või propüleenoksiidid) polümerisatsioon initsiaatorite juuresolekul (võrrand 1.7). Reaktsioonivõrrandis tähistab  $f$  initsiaatori funktsionaalsust ning  $n$  alküleenoksiidi molekuli moolide arvu [2].



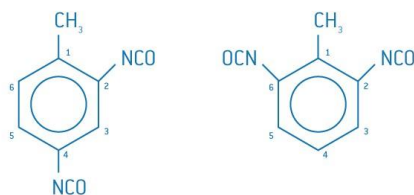
Polüoolide initsiaatorid on madalamolekulaarsed ühendid, funktsionaalsusega 2 kuni 8. Oluline näitaja on hüdroksüülrühmade arv, kuna need reageerivad isotsüanaatidega. Tabelis 2 on esitatud näiteid polüeterpolüoolide initsiaatorite funktsionaalsustest. Vahtude lõplikud omadused ei ole mõjutatud ainult polüooli funktsionaalsusest, vaid ka polüooli molekulaarmassist ja ahela ehitusest [5,13].

**Tabel 2.** Polüoolide initsiaatorite funktsionaalsused [5].

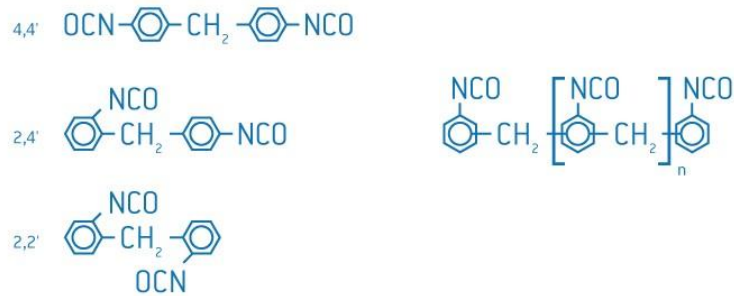
Initsiaator	Funktsionaalsus
Etüleenglükool	2
Glütserool	3
Trimetüloolpropan	3
Trietanoolamiin	3
Sorbitool	6
Sahharoos	8

### 1.4.2 Polüisotsüanaadid

Alifaatsed isotsüanaadid ei ole PU-vahtude tootmises kasutusel, kuna reaktsioon alifaatse isotsüanaadi ja hüdroksüülrühma vahel kulgeb aeglaselt. Isotsüanaatidest kasutatakse enim toluenisotsüanaate (TDI) ja difenüülmetaan-diisotsüanaate (MDI) [5]. TDI on kasutusel eelkõige madala tihedusega vahu valmistamiseks, kuid ohutusnõuete täitmise raskuste tõttu on levima hakanud MDI kasutamine. MDI on madalama aururõhu tõttu normaaltemperatuuril vähem ohtlik võrreldes TDI-ga. Vaatamata sellele on MDI tervist kahjustav ja tugevalt reageerimisvõimeline reaktiiv [6]. Joonisel 3 ja 4 on esitatud TDI ja MDI keemilised struktuurid.



**Joonis 3.** TDI keemilised struktuurid [14].



**Joonis 4.** MDI keemilised struktuurid vasakul, polümeerne MDI paremal [15].

### 1.4.3 Propellandid

Harilikult toimub PU-vahtudes gaasi moodustumine vee ja isotsüanaadi reaktsioonil. Vett on kasutatud keemilise propellandina alates PU-vahtude tootmise algusaastatest nii elastse kui ka jäiga vahu tootmiseks. Ainult vee kasutamisel propellandina on aga mõned puudused. Esiteks on suurema veesisalduse korral tagajärjeks intensiivne eksotermiline protsess, mis võib põhjustada ülekuumenemist ja süttimist. Teiseks on süsteemi viskoossus suur, mistõttu vahu soovitud kuju võtmine on häiritud. Kahekomponentse jäiga vahu süsteemis muutuvad segu valmistamisel lähteainete kogused suurteks, mistõttu segu segamise efektiivsus väheneb. Samuti tõuseb süsteemi hind, kuna vee kasutamine nõuab suuremaid koguseid kallimat polüisotsüanaati [5].

PU-vahtude tootmise algusaastatel kasutati tänu oma headele omadustele (madal molekulaarmass, toatemperatuurile lähedane keemistemperatuur, mittesüttivus, väike soojusjuhtivus) propellantidena CFC ja HCFC ühendeid [1]. Nende liigselt osoonikihti kahandava mõju tõttu allkirjastati Montreali protokoll, mille alusel piirati ja vähendati nende ühendite kasutamist. Alternatiivina on võetud kasutusele madala keemistemperatuuriga gaaside segud, mille eesmärk on hoida PU-vahu prepölmeeerset segu aerosoolpurgis kasutuskõlblikuna, paisata segu balloonest välja ning moodustada paisunud vaht. Tabelis 3 on esitatud OCF tootmises kasutatavad vedelgaasid (LPG). Selgub, et kõige lendavam gaas normaaltingimustel on DME ning kõige aeglasemalt toimub butaani aurustumine. Sõltuvalt OCF oodatavatest omadustest kasutatakse tootmisprotsessis vedelgaaside segusid [13,16].

**Tabel 3.** OCF tootmises kasutatavate gaaside keemistemperatuurid [13].

<b>LPG</b>	<b>Keemistemperatuur (°C)</b>
DME	-42
Propaan	-24,8
Isobutaan	-12
Butaan	-0,5

#### 1.4.4 Katalüsaatorid

Täielik reaktsioon isotsüanaatide ja polüoolide vahel võib kesta mitmeid päevi. Sobilike katalüsaatorite lisamisega võib reaktsiooni kiirendada ning see võib lõpuni minna sekundite vältel [13].

Katalüsaatori valik sõltub toote oodatavatest omadustest ning võib varieeruda alifaatsetest ja aromaatssetest tertsiaalsetest amiinidest kuni metallorgaaniliste ühenditeni. Tabelis 4 on toodud mõned PU tootmises kasutatavad katalüsaatorid. Tertsiaalsed amiinid ning metallorgaanilised ühendid soodustavad polümerisatsiooni isotsüanaadi, polüooli ja veega [13,17].

**Tabel 4.** PU tootmises kasutatavad katalüsaatorid [13].

<b>Reaktsioon</b>	<b>Katalüsaator</b>
NCO / OH	Tertsiaalsed amiinid, metallorgaanilised ühendid
NCO / H <sub>2</sub> O	Tertsiaalsed amiinid, metallorgaanilised ühendid
NCO / NCO - trimerisatsioon	Tugevad alused (hüdrokksiidid), tertsiaalsed amiinid
NCO / NCO - polümerisatsioon	Leelismetalli hüdrokksiidid

#### 1.4.5 Leegiaeglustid

Nii elastsed kui ka jäigad poliüuretaanvahud on oma olemuselt tuleohtlikud. PU-vahtude kasutamisel on seatud ranged eeskirjad tuleohu tõttu eelkõige valdkondades nagu mööblitööstus, ühistransport, ehitusisolatsioon. Tuleohtlikkust saab vähendada leegiaeglustite lisamisega. Need võivad olla vedelad (halogeeni sisaldavad fosfororgaaniliste ühendite estrid), pulbrid

(orgaanilised, anorgaanilised ühendid) või halogeeni sisaldavad poliüoolid [5]. Enimkasutatav tulekindluse suurendaja nii elastses kui jäigas PU vahus on TCPP, mida iseloomustab kõrge fosfori ja halogeeni sisaldus. Madala viskoossuse ja stabiilsuse tõttu on seda vedelikku lihtne käsitleda [13].

#### **1.4.6 Täiteained**

Täiteainete ülesanne on vähendada PU-vahtude hinda, suurendada kõvadust ning temperatuuripüsivust. Spetsiaalsed täiteained parandavad vahu vastupidavust veele. PU-vahu tootmises kasutatavad täiteained võivad olla orgaanilised, anorgaanilised, tahked või vedelad [1].

#### **1.4.7 Pindaktiivsed ained ja stabilisaatorid**

Pindaktiivsetel ainetel on kaks olulist ülesannet PU-vahtude tootmisprotsessis. Esiteks aitavad nad komponentidel paremini seguneda. Teiseks, vähendavad pindaktiivsed ained või nende segud pindpinevust ning stabiliseerivad vahu paisumist. Õhumullide stabiliseerimine vahus on oluline, kuna see kujundab vahu struktuuri ning vähendab pinget õhenevates rakuseintes. Nii jäiga kui ka elastse PU-vahu tootmises kasutatakse eelkõige silikoonil baseeruvaid pindaktiivseid aineid [1,13].

#### **1.4.8 Ristsidujad ja plastifikaatorid**

Ristsidujateks on madalmolekulaarsed poliüoolid ja polüamiinid, mis suurendavad vahu jäikust [13].

Plastifikaatorid on mittereageerivad vedelikud nagu ftalaadid, bensoaadid ja klooritud parafiinid PU-vahu pehendamiseks. Plastifikaatorite kasutamine võimaldab vähendada nii viskoossust kui ka toote hinda, kuid võib avaldada mõju vahu füüsikalistele omadustele [13].

### **1.5 Poliüoolide standardsed kontrollimeetodid**

PU-vahtude tootmises kasutatavate poliüoolide üks kvaliteedi hindamiseks kasutatavatest standarditest on OH-numbri määramine (ASTM D4274, *Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers in Polyols*). OH-number

näitab hüdroksüülrühmade kontsentratsiooni polüoolis. Kontsentratsiooni väljendatakse KOH massiga milligrammides, mis vastab hüdroksüülrühmadele ühes grammis polüoolis [1,2].

Vee sisalduse määramiseks (ASTM D4672, *Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Water Content in Polyols*) kasutatakse Karl Fischeri tiitrimismeetodit. Üldiselt võib vee sisaldus polüoolis olla vahemikus 0,05-0,1% [2].

Polüooli viskoossus (ASTM D4878, *Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Viscosity of Polyols*) näitab aine töödeldavust [2].

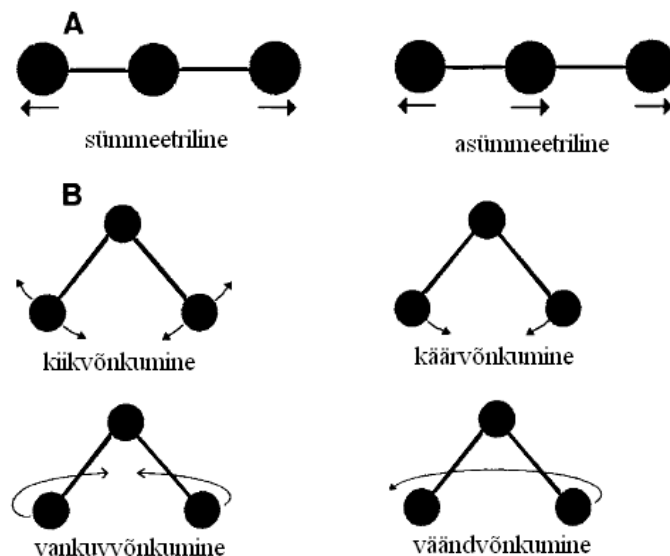
Polüooli värvi määramiseks (ASTM D4890, *Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Gardner and APHA Color of Polyols*) kasutatakse Gardneri ja APHA värviskaalat. APHA on skaala, millega iseloomustatakse heledaid polüoole. Gardneri skaalas iseloomustatakse intensiivsemaid värve kollastest pruunideni. Polüooli hele värvus suurendab selle kaubanduslikku väärtust [2].

## **1.6 Infrapunaspetskoopia**

Infrapunakiirgus on elektromagnetkiirgus, mille lainepikkus jääb nähtava valguse (ka UV kiirguse) ja mikrolainekiirguse vahele. Infrapunaspetskoopia (IP-spetskoopia) on meetod materjalide identifitseerimiseks, keemiliste ühendite struktuuride ning kvantitatiivseks analüüsimiseks. IP-spetskoopia eeliseks on uurida igasuguses olekus proove [3].

IP-spetskoopia meetod põhineb molekulis olevate aatomite seaduspärasel võnkumisel. Võnkumiste tulemusena muutuvad molekulis aatomite asukohad teineteise suhtes. Kui võnkumise käigus muutuvad sidemete pikkused, siis toimub valentsvõnkumine ( $\nu$ ). Esineb nii sümmeetriline kui ka asümmeetriline valentsvõnkumine (Joonis 5a). Kui võnkumise käigus muutuvad valentsnurgad, siis toimub deformatsioonivõnkumine ( $\delta$ ). Deformatsioonivõnkumine jaguneb käär-, kiik-, väänd- ning vankuvvõnkumiseks (Joonis 5b) [3].





**Joonis 5.** Sisemolekulaarsete võnkumiste tüübid: a) valentsvõnkumine, b) deformatsioonivõnkumine [18].

Aatomid võivad oma asukohta muuta vastavalt lubatud vabadusastmetele. N aatomist koosnev mittelineaarne molekul saab võnkuda  $3N-6$  erinevalt moel ja lineaarne molekul  $3N-5$  erineval moel. Molekuli võnkumiste arv kasvab aatomite arvu suurenedes. Vee molekul on mittelineaarne ning seetõttu saab võnkuda kolmel viisil (valentsvõnkumised ning käärvõnkumine). Süsihappegaasil on neli normaalvõnkumist (valentsvõnkumised ning käärvõnkumised teineteisega risti olevates suundades). Kõik molekulaarvõnkumised ei neela IP-kiirgust. Selleks, et molekul näitaks IP-kiirguse neeldumist, peab võnkumise käigus muutuma molekuli dipoolmoment [3,18].

Infrapunaspekter saadakse proovi ergastamisel infrapunase kiirgusega ning uuritava aine poolt neelatud kiirguse intensiivsuse mõõtmisel. Neeldumised IP-spektris vastavad molekulide üleminekutele madalamatelt võnkenivoodelt kõrgematele võnkenivoodele. Mida suurem on dipoolmomendi muutumine, seda intensiivsem on neeldumine ja sellele vastavad piigid [3].

### 1.6.1 ATR IP-spektroskoopia

Nõrgendatud täielik sisepeegeldus (ATR) on meetod proovist IP-spektri saamiseks. ATR tööpõhimõte seisneb täieliku sisepeegelduse nähtusel. Läbi kristalli juhitakse proovile IP-kiirgust

sellise nurga all, et toimuks täielik sisepeegeldus. Osa kiirgusest neeldub kristallile asetatud proovis, mistõttu tagasi peegeldunud kiirguse intensiivsus väheneb. Seda kiirgust võrreldakse taustaspektriga ning leitakse optiline neelduvus. Taustaspekter registreeritakse puhtast ilma proovita kristallist. Kuna ATR spekter saadakse proovi pinnast, siis on oluline, et uuritav objekt oleks homogeenne [19].

ATR võimaldab analüüsida nii tahkeid kui ka vedelaid proove. ATR spektroskoopide kristallimaterjalideks on kõrge murdumisnäitajaga kristallid, nagu teemant, ZnSe, Ge ja KRS-5 (TlBr) [19].

## **1.7 Kokkuvõte**

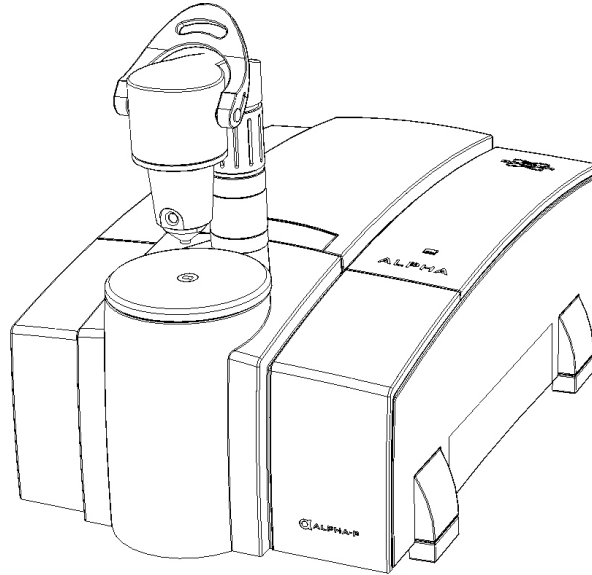
OCF süsteemi moodustab kompleksne kemikaalide segu koos erinevate lisanditega. Sellest tulenevalt võivad toote omadused ning kvaliteedi kõikumine olla tingitud erinevatest teguritest. Enim kasutatavad polüoolide kvaliteedi hindamise meetodid on aeganõudvad ja töömahukad. IP-spektrite mõõtmine ja analüüsimise olemasoleva andmebaasiga lubab seda teha kiiremini ja lihtsamalt, andes samas ka täpsemat informatsiooni polüoolide struktuuri ja vahtude koostise kohta.

Käesolevas töö uuritakse, kas IP-spektroskoopia meetod sobib PU-vahtude ja nende tootmiseks vajalike polüoolide analüüsiks. Töös võrreldakse erinevate tootjate polüoole ja polüoolsegusid, hinnatakse aja mõju polüoolidele ning määratakse polüooli niiskusesisaldust.

## **2. TÖÖ EKSPERIMENTAALNE OSA**

### **2.1 Katseseadme ja katsemetoodika kirjeldus**

IP-spektrid registreeriti, kasutades teemantkristalliga Bruker Alpha FT-IR ATR seadet (Joonis 6). IP-spektrid registreeriti järgmiste spektromeetri parameetrite juures: lahutusvõime  $4\text{ cm}^{-1}$ , mõõtepiirkond  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  ja keskmistatavate spektrite arv 24. Spektritel on esitatud andmed lainearvu  $\text{cm}^{-1}$  skaalas. Spektromeetrit juhiti programmis OPUS ning töödeldi programmis OMNIC.



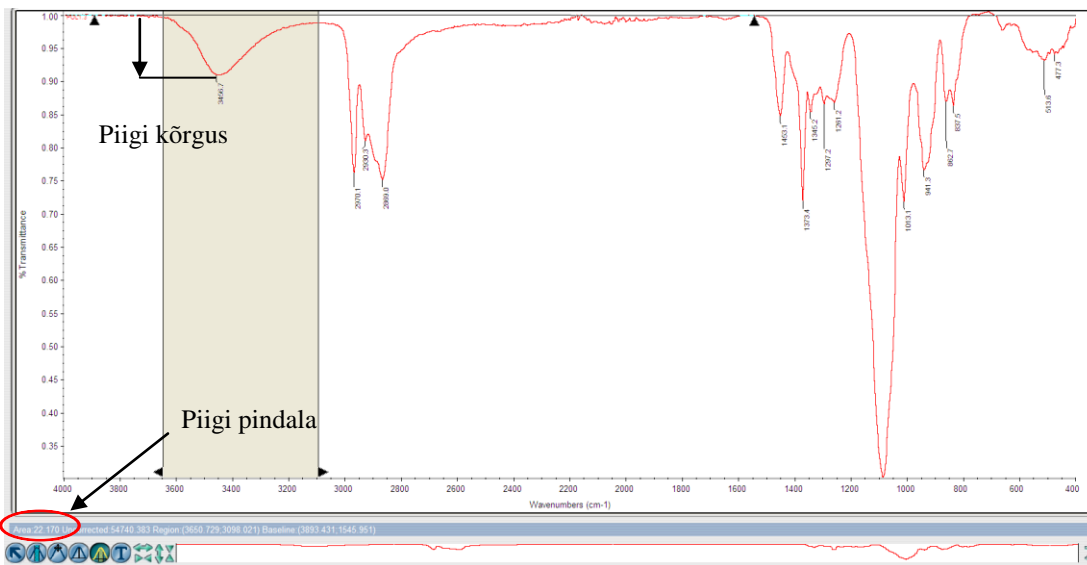
**Joonis 6.** Bruker Alpha teemantkristalliga FT-IR ATR [20].

Töös kasutatav aparaat on ühekiireline spektromeeter. Kõigepealt registreeriti ilma proovita IP-spekter ehk taustaspekter. Selle saamiseks ei surutud pressi kristalli vastu ning spekter võeti ümbritsevast töökeskkonnast. Enne tausta registreerimist ja katsete läbiviimist veenduti, et kristall oleks pealt puhas. Kristalli puhastamiseks kasutati etanooli. Pärast tausta registreerimist mõõdeti IP-spekter uuritavast proovist. Proov asetati ATR teemantkristallile, suruti pressi abil vastu teemanti pinda ning registreeriti IP-spekter.

### **2.1.1 Polüoolide ja PU-vahtude analüüsimine IP-spektroskoopia meetodiga**

IP-spektroskoopia kasutamisel materjalide uurimiseks määratakse piikide asukohad ja võrreldakse intensiivsusi. Selleks leitakse uuritava piigi kõrgus ja võrreldakse seda mõne püsiva asukohaga piigi kõrgusega (näiteks  $-\text{CH}_3$  v). Seda nimetatakse piikide kõrguste suhteks. Piigi kõrgus on kaugus spektri baasjoonest piigi kõrgeima punktini.

Teine võimalus on võrrelda uuritavate materjalide piikide pindalasid. Uuritavate materjalide võrdlemiseks leitakse piikide pindalad kindla lainearvu vahemikus. Piigi kõrguse ja pindala leidmine spektritöötlusprogrammis on esitatud joonisel 7.



Joonis 7. Piigi kõrguse ja pindala leidmine IP-spektril spektritötlusprogrammis.

## 2.1.2 Polüooli veesisalduse määramine

Polüooli veesisalduse määramiseks kasutati uurimisobjektina polüooli POL 1.1. Katseklaasi mõõdeti automaatpipetiga 1,5 ml uuritavat polüooli POL 1.1 ning kaaluti analüütilisel kaalul polüooli mass. Polüoolile lisati pipetiga destilleeritud vett, kaaluti ning arvutati vee kontsentratsioon segus. Polüool ja vesi segati klaaspulgaga ühtlaseks seguks. Katset korrati nii, et moodustati 15 erineva vee sisaldusega segu kontsentratsioonide vahemikus 0,03-12,31%. Spektrid registreeriti IP-spektroskoobiga.

## 2.2 Kasutatud kemikaalid

Antud töö uurimisobjektideks on ühekomponentsete PU-vahtude tootmises kasutatavad polüoolid (polüetrid, polüestrid) ja polüoolide segud (Tabel 5). Polüoolide segud koosnevad madala OH-numbriga polüoolist POL 2.2, kõrge OH-numbriga polüoolist POL 2.3 ning PU-vahtudes kasutatavatest lisanditest. Lisaks uuritakse IP-spektroskoopia meetodiga nii hea kui ka halva kvaliteediga PU-vahtude spektreid (Tabel 6).

**Tabel 5.** Töös kasutatud polüoolid.

Polüool	OH-number sertifikaadist, mgKOH/g	IP spektri registreerimine	
		1.kuu	6.kuu
POL 1.1	155,0-165,0	+	+
POL 1.2	152,0-160,0	+	
POL 1.3	250,0-270,0	+	
POL 2.1	155,0-165,0	+	+
POL 2.2	152,0-160,0	+	
POL 2.3	250,0-270,0	+	+
POL 2.4	230,0-270,0	+	
POL 2.5	150,0-165,0	+	
POL 2.6	106,0-114,0	+	+
POL 2.7	180,0-200,0	+	+
POL segu 1		+	
POL segu 2		+	

**Tabel 6.** Töös kasutatud PU-vahud.

PU-vaht	Märkus
PUR 1	Tootmiseks kasutatud POL 2.3
PUR 2	Tootmiseks kasutatud POL 2.3
PUR 3	Tootmiseks kasutatud POL 2.3
PUR 4	Tootmiseks kasutatud POL 2.4
PUR 5.1 ja PUR 5.2	Hea kvaliteet ja halb kvaliteet
PUR 6.1 ja PUR 6.2	Hea kvaliteet ja halb kvaliteet

### 2.3 Polüoolidele iseloomulikud neeldumised infrapunasppektris

Keskinfrapuna piirkonna lainearvu vahemiku  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  võib jagada neljaks osaks: X-H võnkumine ( $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ ), kolmiksideme piirkond ( $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ ), kaksiksideme piirkond ( $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ ) ja näpujälje piirkond ( $1500-600\text{ cm}^{-1}$ ) [3].

Tabelis 7 on esitatud nii polüoolidele kui ka PU-vahtudele iseloomulikud võnkumised ja neile vastavate neeldumiste lainearvud IP-spektroskoopias.

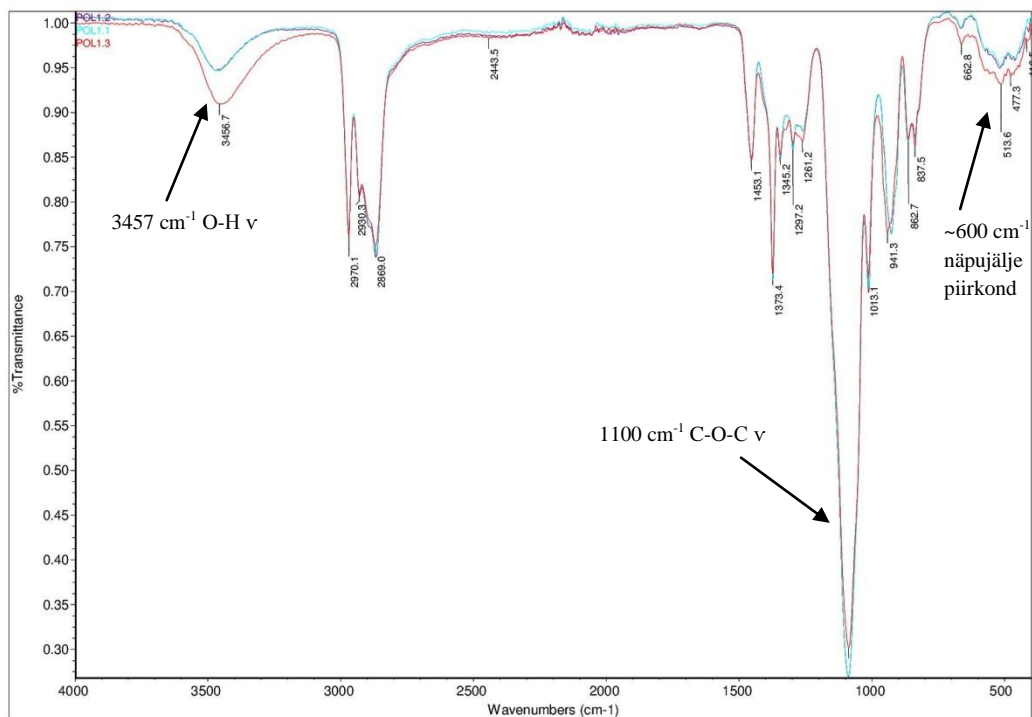
**Tabel 7.** Polüoolidele ja PU-vahtudele iseloomulikud võnkumised IP-spektroskoopias [3].

Iseloomulik võnkumine	Lainearv, cm <sup>-1</sup>	Iseloomulik võnkumine	Lainearv, cm <sup>-1</sup>
<b>ALKAANID</b>		<b>ALKEENID</b>	
-CH <sub>3</sub> sümmeetriline ν	2960	=C-H ν	3100-3000
-CH <sub>3</sub> asümmeetriline ν	2870	C=C ν	1680-1600
-CH <sub>3</sub> sümmeetriline δ	1380	=C-H δ	1400, 1000-600
-CH <sub>3</sub> asümmeetriline δ	1470	<b>EETER</b>	
-CH <sub>2</sub> sümmeetriline ν	2850	C-O-C ν	1100
-CH <sub>2</sub> asümmeetriline ν	2930	<b>ESTER</b>	
-CH <sub>2</sub> käärvõnkumine δ	1465	Alifaatne C=O ν	1750-1730
-CH <sub>2</sub> vankuvvõnkumine δ	1305	Aromaatne C=O ν	1730-1705
-CH <sub>2</sub> väändvõnkumine δ	1300	Aromaatne C-O ν	1310 - 1250
-CH <sub>2</sub> kiikvõnkumine δ	720	Alifaatne C-O ν	1300-1100
<b>ALOHOLID, VESI</b>		<b>PUR</b>	
O-H ν	~3600	N-H ν	3325
C-O ν	1300-1000	N-H δ	1538
H-O-H δ	~1645	N-C=O	~2260

### 3. TULEMUSED JA ARUTELU

#### 3.1 Erinevate tootjate polüoolide võrdlus

Selleks, et hinnata IP-spektroskoopia sobivust mainitud rakendusteks, võeti esmalt vaatluse alla erinevate tootjate polüoolid. Kõigepealt valiti analüüsiks kolm polüooli (POL 1.1, POL 1.2 ja POL 1.3) ning võrreldi nende IP-spektreid (Joonis 8). Kuna polüoolid võivad olla nii polüestrid kui ka eetrid, siis spektri analüüsist selgust, et uuritud kolm proovi on polüeetrid. Puudusid polüestritele iseloomulikud IP neeldumise jooned ning lainearvul ~1100 cm<sup>-1</sup> (C-O-C ν) esineb spektritel intensiivne neeldumine, mis viitabki eetritele.



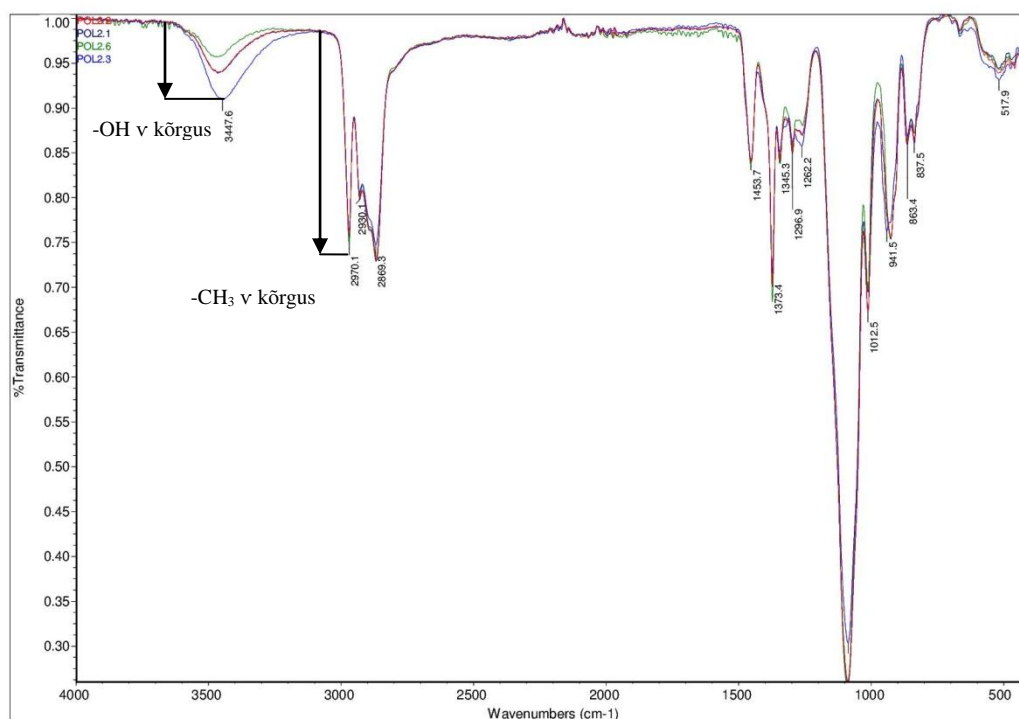
**Joonis 8.** POL 1.1, POL 1.2 JA POL 1.3 IP-spektrite võrdlus.

Samuti võeti vaatluse alla võimalike OH rühmade neeldumised, kuna nende abil on võimalik hinnata polüooli funktsionaalsust. Mida rohkem on ühendis OH rühmi, seda rohkem võimalusi on ristsidemete tekkeks. See annab omakorda materjalid, mis on jäigemad ja kõvemad. Väiksem OH rühmade sisaldus võimaldab toota aga elastsemaid materjale.

Uurides joonisel 8 toodud spektrites OH rühmadele vastavaid neeldumisi lainearvudel  $3457\text{ cm}^{-1}$  ning näpujälje piirkonnas  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ , selgus et POL 1.3 OH piik on kõige intensiivsem võrreldes POL 1.1 ja POL 1.2-ga.

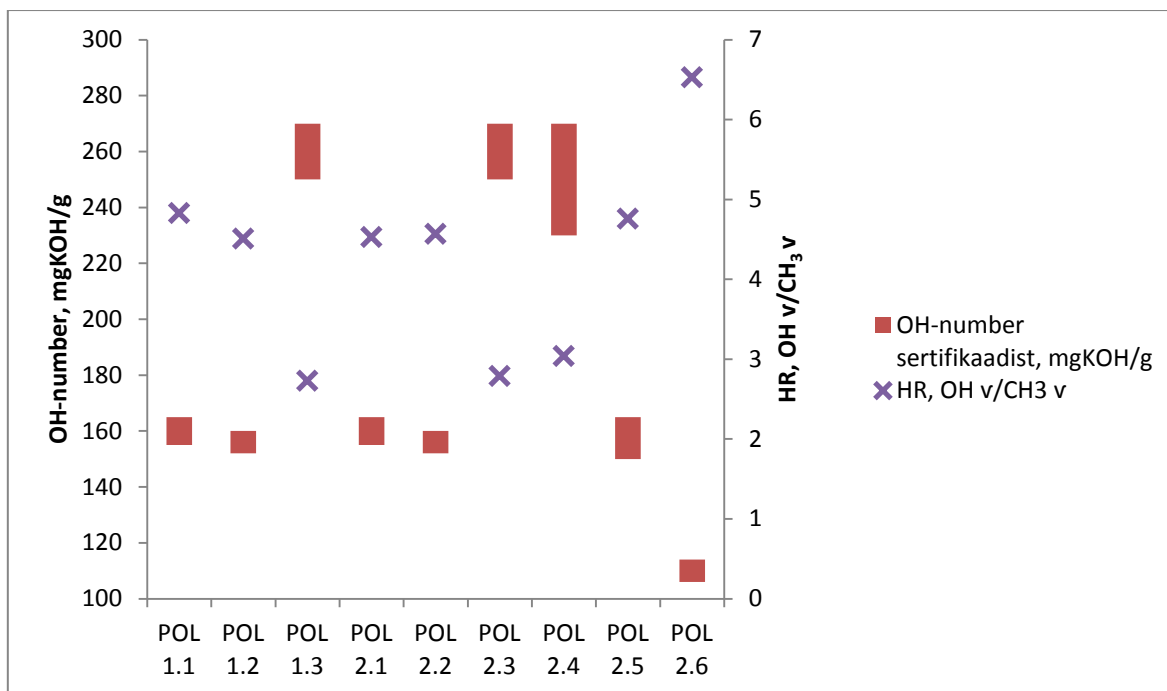
Järgnevalt võeti vaatluse alla samade tootjate polüoolid, mis on toodetud erinevatel aegadel ning võrreldi nende spektrite alusel nii OH rühmade sisaldust kui ka erinevaid partiisid (Joonis 9). Erinevate polüoolide OH rühmade sisalduse hindamiseks kasutati OH v ja  $\text{CH}_3$  v piikide kõrguste suhet (HR). Mida väiksem on HR väärtus, seda suurem on OH rühmade arv ning vastupidi (Joonis 10). Tulemustest selgub, et suurema OH sisaldusega on polüoolid POL 1.3, POL 2.3 ning POL 2.4, suhtarvudega 2,73-3,03. Väiksema OH sisaldusega on aga POL 1.1 ja

2.1 ning POL 1.2 ja 2.2, mille suhtearvud jäävad vahemikku 4,38-4,57. Uuritud ühenditest on kõige suurem piikide suhe (6,53) ja seega madalaim OH rühmade arv polüoolil POL 2.6. Joonisel 9 on toodud ühtlasi POL 2.6 võrdlus POL 2.1, 2.2 ja 2.3 suhtes. Leitud piikide suhted on korrelatsioonis sertifikaatides esitatud OH-numbrite vahemikega (Joonis 10), mis näitab, et IP-spektroskoopiaga on võimalik efektiivselt OH sisaldust määrata.



**Joonis 9.** POL 2.1, POL 2.2, POL 2.3 ja POL 2.6 IP-spektrite võrdlus

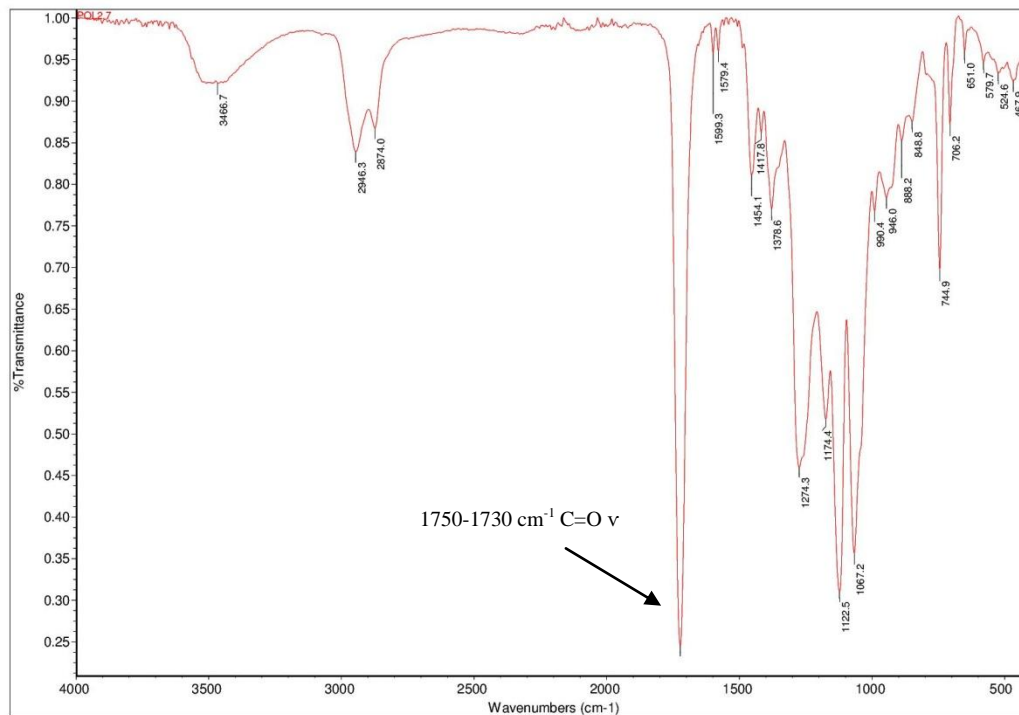




**Joonis 10.** Korrelatsioon polüoolide sertifikaadis määratud OH-numbrite ja OH/CH<sub>3</sub> valentsvõnkumiste piikide kõrguste suhete (HR) vahel.

Toodetud polüoolide analüüsimiseks võrreldakse spektrite kattuvust. Spektrite võrdlus näitab, et erinevatest partiidest, kuid sama tootja polüoolid POL 1.1 ja POL 2.1 (Lisa 1) ning POL 1.2 ja POL 2.2 (Lisa 2) on identsed, kuna nende spektrite piigid ja piikide intensiivsused kattuvad. IP-spektrite alusel on polüoolid ühtlase kvaliteediga.

Lisaks eelpool mainitule tuvastati, et vastavalt piikide kõrguste suhtele ning OH numbritele on polüool POL 2.4 kõige sarnasem polüoolidega POL 1.3 ja POL 2.3 (Lisa 3) ning POL 2.5 polüoolidega POL 2.1 ja 2.2 (Lisa 4). Polüool POL 2.7 omadusi antud töös võrreldud ei ole, sest spektri analüüsis selgus, et tegemist on polüesterpolüooliga. Spektris esineb intensiivne piik 1750-1730 cm<sup>-1</sup> piirkonnas, mis on iseloomulik alifaatse estri C=O valentsvõnkumisele (Joonis 11).

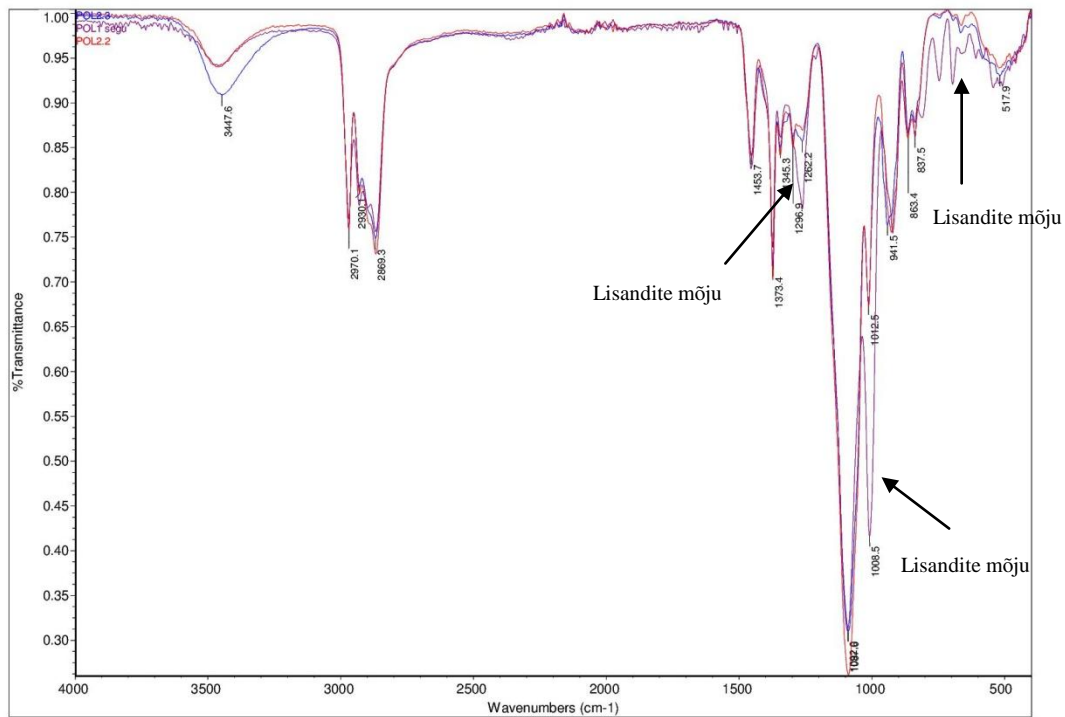


**Joonis 11.** POL 2.7 IP-spekter

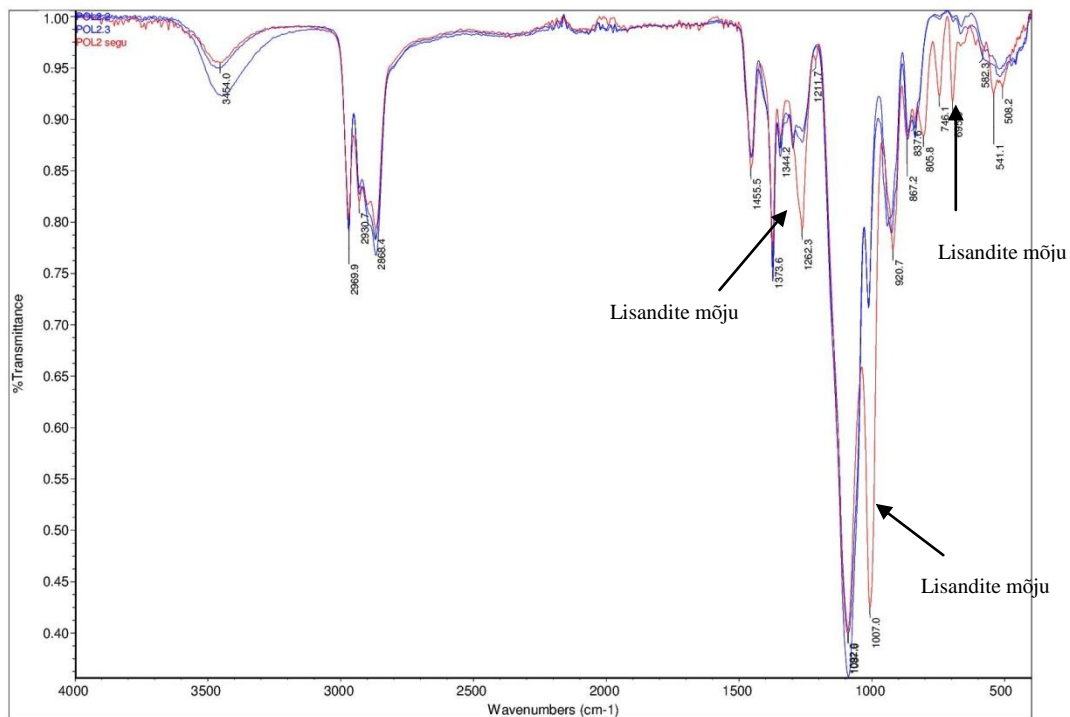
### 3.2 Polüoolsete võrdlus

PU-vahtude tootmises kasutatakse lõpptoote soovitud omaduste ning optimaalse hinna kujunemiseks erinevate OH rühmade sisaldustega polüoolide segusid. Kuigi puhaste polüoolide analüüsimisel on võimalik soovitud informatsiooni kergesti kätte saada, siis oleks vaja hinnata ka polüoolsete ja nende koostist.

Käesolevas töös uuriti kahte polüoolide segu (POL segu 1 ja POL segu 2). Mõlemad segud koosnevad madala OH-numbriga POL 2.2 ja kõrge OH-numbriga POL 2.3 polüoolidest. Lisaks on segudesse lisatud PU-vahtudes kasutatavad lisandid. Polüoolide segud ning võrdluseks nendes sisalduvate polüoolide IP-spektrid on esitatud joonisel 12 ja 13.



**Joonis 12.** POL segu 1 IP-spekter, mis sisaldab POL 2.2, POL 2.3 ja lisandeid.



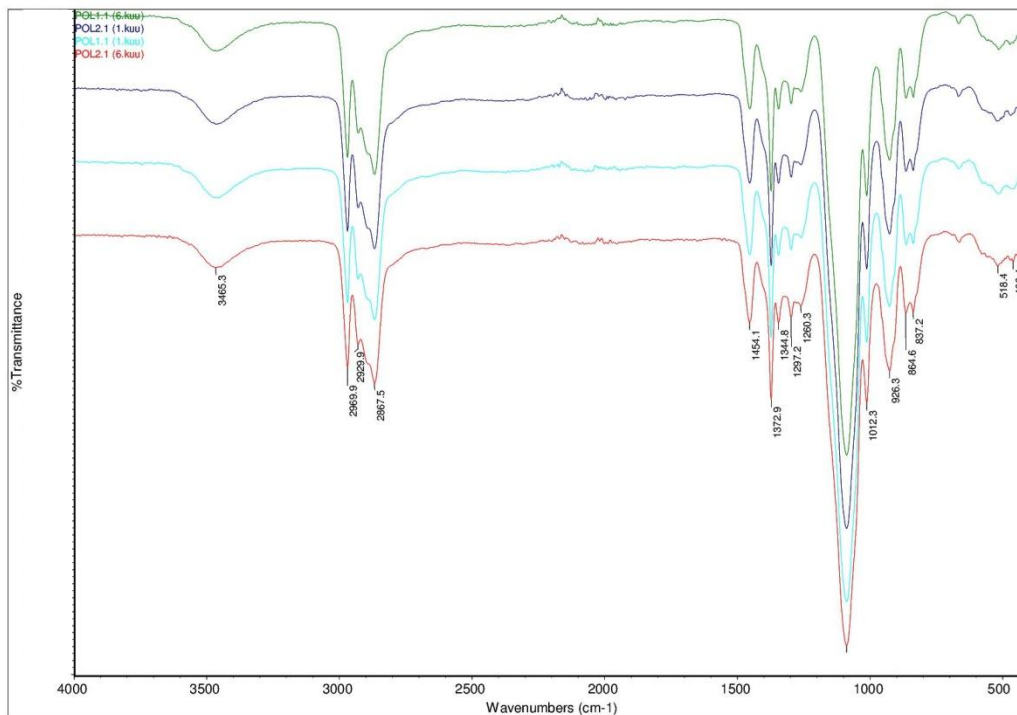
**Joonis 13.** POL segu 2 IP-spekter, mis sisaldab POL 2.2, POL 2.3 ja lisandeid.

Saadud spektritest võib järeldada, et POL segude väikeste OH rühmade sisalduse tõttu on segudes polüooli POL 2.2 osakaal suurem kui POL 2.3 osakaal. POL 2.3 osakaal on väiksem, sest POL segude spektrites esinev piik OH v piirkonnas ( $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ ) on madala intensiivsusega ning väga sarnane POL 2.2-le. Lisaks on võimalik näha, et lisandid avaldavad mõju POL segude spektrites piirkondades  $1262 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1007 \text{ cm}^{-1}$ ,  $806 \text{ cm}^{-1}$ ,  $746 \text{ cm}^{-1}$  ning  $695 \text{ cm}^{-1}$ . Kuna POL segude spektrites esinevad samadel lainearvudel samade intensiivsustega piigid, siis on IP-spektrite alusel segud identsed. Seega on võimalik IP-spektroskoopia abil teadaolevate segude spektritest teada saada segu komponentide osakaale ning lisaks võimalike lisandite olemasolu, mis on jällegi informatsiooniks kasutatavate segude kvaliteedi kohta.

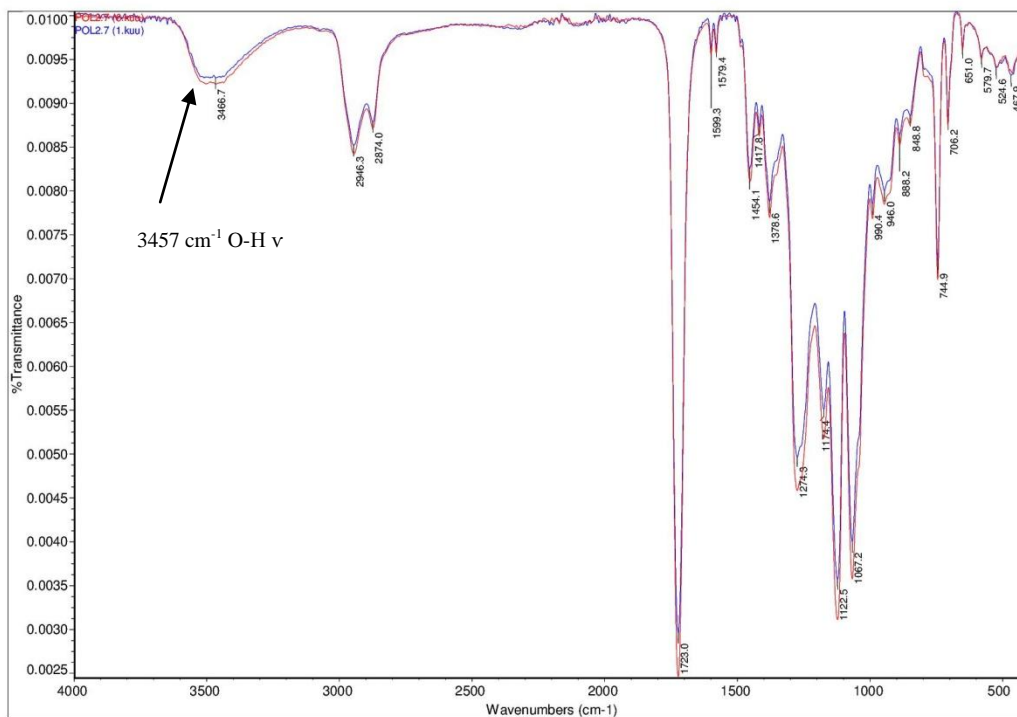
### 3.3 Polüoolide muutus ajas

IP-spektroskoopia võimaldas iseloomustada erinevate tootjate polüoole ning karakteriseerida neid OH rühmade sisalduse järgi. Selleks, et tootja saaks kindlustada püsiva toote (PU-vahtude) kvaliteedi, on oluline, kuidas ja kas lähtematerjalid (polüoolid) ajas muutuvad. Olenevalt säilitamistingimustest võib aines toimuda muutusi (lagunemist, niiskusesisalduse muutust jms), mis võib vähendada ka toote kvaliteeti. Kasutades IP-spektroskoopiat on võimalik antud muutuseid tuvastada.

Selleks, et jälgida polüoolide muutust ajas, hoiti polüoole niiskuskindlates tingimustes 6 kuud ning võrreldi erinevatel aegadel registreeritud IP-spektreid. POL 1.1 ja POL 2.1 spektrites muutusi kuue kuu jooksul ei esinenud, sest spektrid omasid aja jooksul identsete intensiivsustega piike (Joonis 14). POL 2.7 IP-spektris esines piikides väike erinevus lainearvul  $3457 \text{ cm}^{-1}$  (Joonis 15). Kuna OH rühmad soosivad vee absorbeerimist, siis erinevuse põhjuseks võis olla ebapiisav kaitse hoiustamisel keskkonnast pärineva niiskuse eest. POL 2.3 ja 2.6 spektrites muutusi kuue kuu jooksul ei esinenud, seega on polüoolid õigetes hoiustamistingimustes väga püsivad (Lisa 5 ja 6).



Joonis 14. POL 1.1 ja POL 2.1 IP-spektid 1. kuul ja 6. kuul.

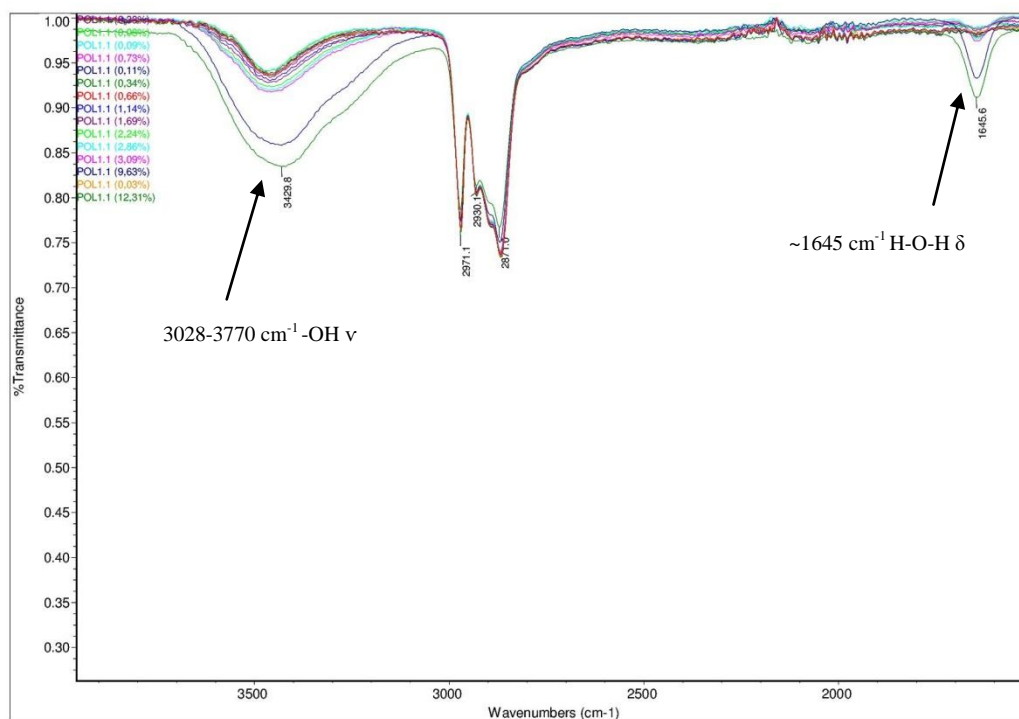


Joonis 15. POL 2.7 IP-spekter 1. kuul ja 6. kuul.

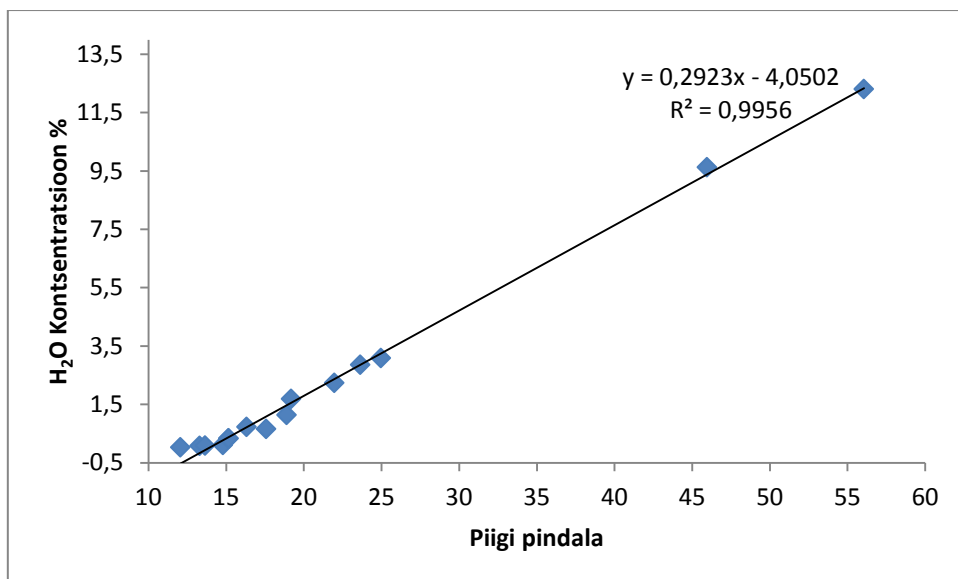
### 3.4 Polüooli niiskussalduse määramine

Antud töös uuriti polüoolides vee sisalduse määramise võimalust IP-spektroskoopia meetodil. Selleks kasutati POL 1.1-te, mille niiskusesisaldus analüüsisertifikaadi järgi oli 0,03%. Polüooli lisati erinevates kogustes vett, mõõdeti spekter ja selles OH võnkumiste intensiivsus vahemikus 1545-1707  $\text{cm}^{-1}$  ja 3028-3770  $\text{cm}^{-1}$ . Katse viidi läbi 15-nel erineval kontsentratsioonil vahemikus 0,03-12,31% (Joonis 16).

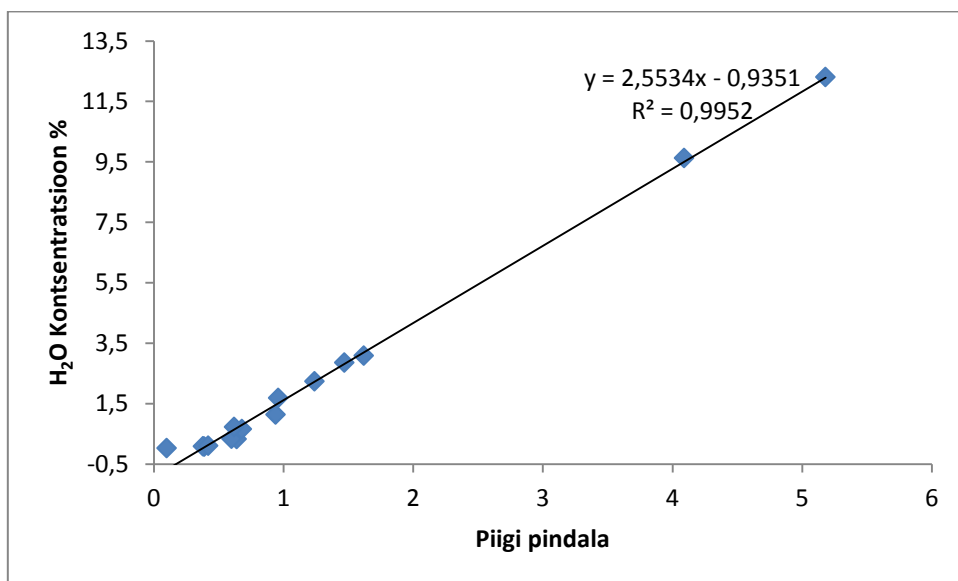
IP – spektrite analüüsimisel vaadeldi spektri piirkondi, kus esinevad muutused olid seotud vee kontsentratsiooniga. Lainearvu vahemikus 3028-3770  $\text{cm}^{-1}$  esineb polüoolidele iseloomulik hüdroküülrühmade valentsvõnkumine, lisaks avaldub vee sisaldus ka lainearvu vahemikus 1545-1707  $\text{cm}^{-1}$ . Vee kontsentratsiooni kvantitatiivseks määramiseks mõõdeti piigi pindalad nendes piirkondades ning koostati vee kontsentratsiooni ja piigi pindalade vaheline sõltuvus (Joonis 17 ja 18).



**Joonis 16.** POL 1.1 IR-spektrid 15-nel erineval vee kontsentratsioonil.



**Joonis 17.** Polüooli lisatud H<sub>2</sub>O kontsentratsiooni ja piigi pindala sõltuvus katsetel 1-15, lainearvu vahemikus 3028-3770 cm<sup>-1</sup>.



**Joonis 18.** Polüooli lisatud H<sub>2</sub>O kontsentratsiooni ja piigi pindala sõltuvus katsetel 1-15, lainearvu vahemikus 1545-1707 cm<sup>-1</sup>.

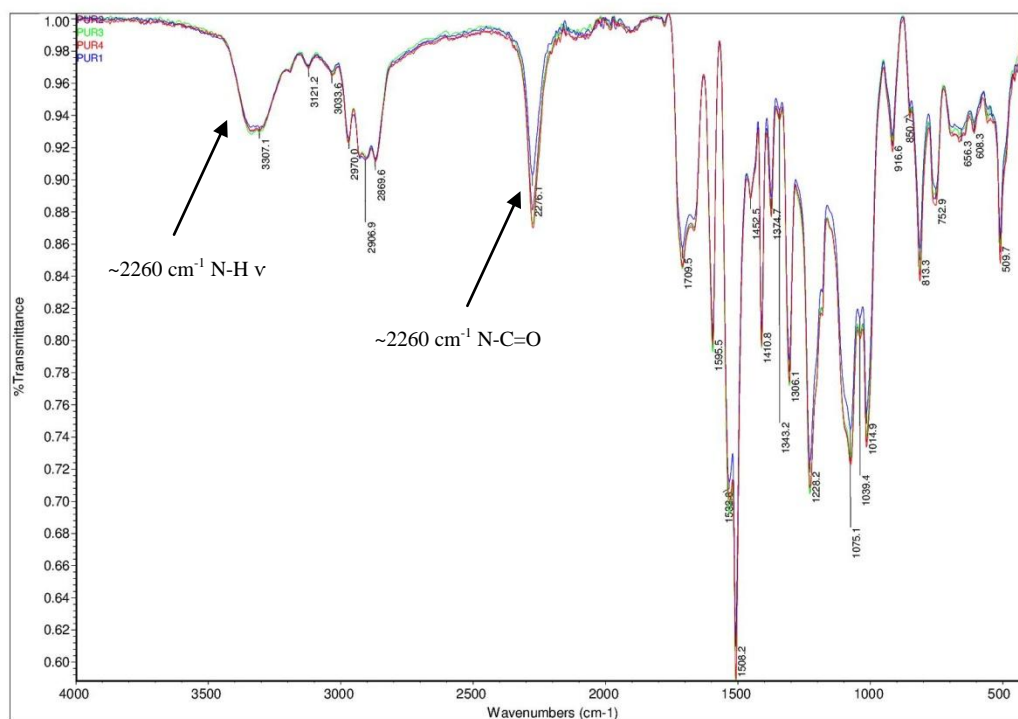
Vee sisaldust on võimalik määrata 1545-1707 cm<sup>-1</sup> piirkonnas, kuna antud vahemikus esinevad polüoolis piigid, mis on iseloomulikud ainult veele. Vee sisaldust on võimalik määrata ka 3028-

3770  $\text{cm}^{-1}$  piirkonnas, kuid selles neeldumiste piirkonnas tuleb arvestada polüoolis esinevate OH v neeldumistega. Niiskusesisalduse määramiseks tuleb jälgida mõlemat piirkonda. Näpujälje piirkonnas esinevad muutused vaid suure vee sisalduse korral (9,63% ja 12,31%).

Lainearvude vahemikus 1545-1707  $\text{cm}^{-1}$  ja 3028-3770  $\text{cm}^{-1}$  on mõõdetud piigi pindalade sõltuvus vee sisaldusest lineaarne kontsentratsioonide vahemikus 0,10-12,31%. Seega sobib IP-spektroskoopia meetod vee sisalduse määramiseks polüoolis.

### 3.5 PU-vahtude iseloomustamine

PU-vahtudele on iseloomulik  $\text{-NCO}$  neeldumisele vastav piik lainearvul  $\sim 2260 \text{ cm}^{-1}$  ning N-H valentsvõnkumise piik lainearvul  $\sim 3325 \text{ cm}^{-1}$ . Uuritud vahtude PUR 1, PUR 2, PUR 3 ja PUR 4 IP-spektrid on esitatud joonisel 19. PU-vahtude spektrites on piigid samadel lainearvudel, mis näitab vahtude samasust koostises, kuid piikide erinevad intensiivsused viitavad vahtude ebahomogeensusele.

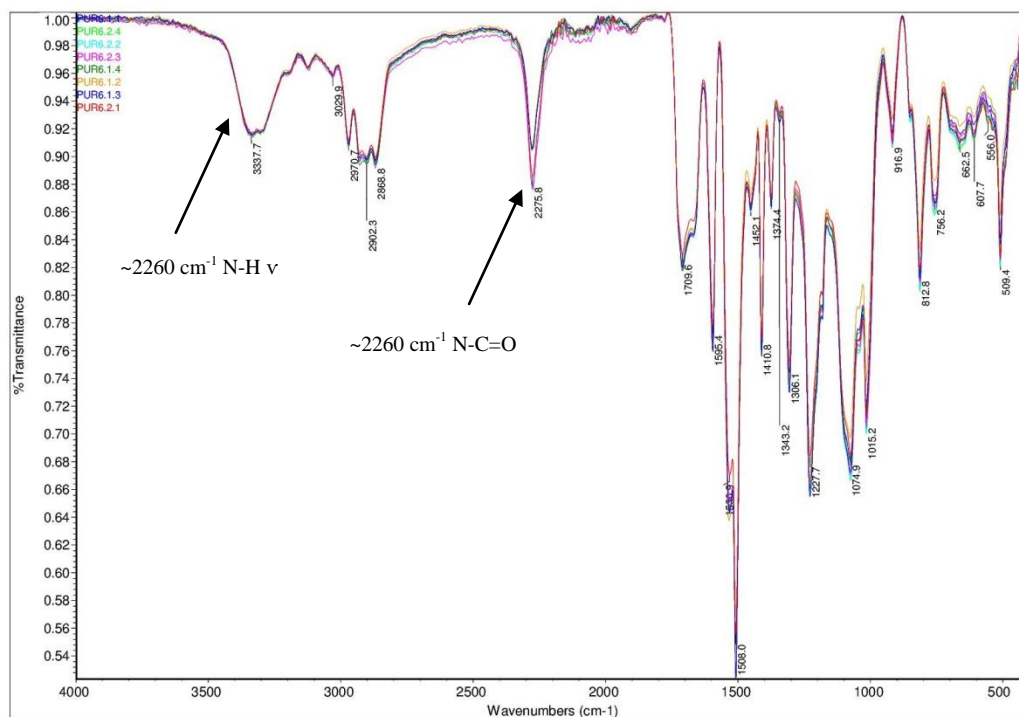


Joonis 19. PUR 1, PUR 2, PUR 3 ja PUR 4 IP-spektrid.



Vahtudest PUR 6.1 ja 6.2 registreeriti 5 spektrit, et hinnata vahtude homogeensust (Joonis 20). Vastavalt oma struktuurile on PUR 6.1 hinnatud hea ning PUR 6.2 halva kvaliteediga vahuks. Nii hea kui ka halva kvaliteediga vahu spektrites on piigid samadel lainearvudel, kuid erinevused on piikide intensiivsustes ilma kindla seaduspärasuseta. Seega võib väita, et kuigi PUR 6.1 ja 6.2 vahtude keemilised koostised on IP-spektrite alusel identsed, esineb neis teatud ebahomogeensus.

Lisaks registreeriti 10 spektrit vahtudest PUR 5.1 ja 5.2, et hinnata vahtude koostise erinevust vahuproovi piires (Lisa 7 ja 8). PU-vaht PUR 5.1 on vastavalt oma struktuurile hinnatud hea ning PUR 5.2 halva kvaliteediga vahuks. Saadud spektritest selgus, et kumbki PU-vaht ei ole proovi piires homogeneenne ning proovides ei esine seaduspärast piikide intensiivsuste erinevust.



**Joonis 20.** PUR 6.1 ja PUR 6.2 IP-spektrite võrdlus.

## KOKKUVÕTE

Käesolev bakalaureusetöö kirjeldab IP-spektroskoopia meetodi rakendatavust ühekomponentsete polüuretaanvahtude tootmises kasutatavate polüoolide analüüsiks. Töös võrreldakse erinevate tootjate polüoole, hinnatakse aja mõju polüoolidele ning määratakse polüooli niiskusesisaldust.

Töö teoreetilises osas antakse ülevaade PU-vahtude saamisest, koostisest ja omadustest. Töös antakse ülevaade ka PU-vahtude tootmisprotsessis kasutatavate polüoolide standardsetest kontrollmeetoditest ning IP-spektroskoopia põhitõdedest.

Töö katselises osas võrreldakse erinevate tootjate polüoole. IP analüüsist selgus, et uuritud polüoolidest enamus olid polüeterpolüoolid ning üks polüesterpolüool. Polüeterpolüoolid olid ühtlase kvaliteediga, erinedes üksteisest ainult OH rühmade arvu poolest.

IP-spektroskoopia meetodi puhul kasutatakse erinevate polüoolide OH rühmade sisalduse hindamiseks OH  $\nu$  ja CH<sub>3</sub>  $\nu$  piikide kõrguste suhet. Nimetatud piikide kõrguste suhe on korrelatsioonis sertifikaatides antud OH-numbritega polüoolides.

Polüoolide segude IP-spektrite analüüs näitas, et POL segude väikeste OH rühmade sisalduse tõttu on segudes polüooli POL 2.2 osakaal suurem kui POL 2.3 osakaal. Lisaks on IP-spektrites eristatavad POL segudes kasutatud lisandid.

Selleks, et jälgida polüoolide muutust ajas, hoiti polüoole niiskuskindlates tingimustes 6 kuud ning võrreldi erinevatel aegadel registreeritud IP-spektreid. Polüeterpolüoolide IP-spektrites kuue kuu jooksul muutusi ei esinenud. Polüesterpolüoolis (POL 2.7) suurenes OH valentsvõnkumise intensiivsus, mille põhjuseks võis olla ebapiisav kaitse õhuniiskuse eest.

IP-spektrites piigi pindala lainearvude vahemikus 1545-1707 cm<sup>-1</sup> ja 3028-3770 cm<sup>-1</sup> on lineaarses sõltuvuses vee sisaldusest polüoolide kontsentratsioonide vahemikus 0,10-12,31%. Seega on IP-spektroskoopiat võimalik kasutada vee sisalduse määramiseks polüoolis.

PU-vahtude IP analüüs näitas vahtude ebahomogeensust. Nii hea kui ka halva struktuuriga vahu spektrites esinevad piigid samadel lainearvudel, kuid piikide intensiivsustes on erinevused ilma kindla seaduspärasuseta.

IP-spektroskoopia meetodiga saab määrata polüoolide tüüpe (eeter või ester) ning hinnata OH rühmade sisaldust polüoolides. Lisaks võimaldab meetod määrata polüoolide vee sisaldust ning hinnata selle alusel polüoolide kvaliteeti.

## SUMMARY

### **IR spectroscopy as a method for analysing polyols used in one component polyurethane foams**

Frieda Kriisa

This Bachelor's thesis describes the use of IR spectroscopy as a method for analysing polyols used in one component polyurethane foams.

Introductory part describes polyurethanes in general and gives detailed overview about one component PU-foams, its components and chemical reactions. It also provides an overview about standard test methods for polyurethane raw materials and IR spectroscopy.

In the experimental part, polyols and polyol mixtures used in one component polyurethane foam process are analysed with IR spectroscopy. The OH content is examined by using the peak height ratio of the OH and CH<sub>3</sub> stretching peaks. A correlation between peak height ratios and OH-numbers from certificates proved that IR spectroscopy is a valid method for determination of OH content in polyols.

To evaluate the stability, polyols are stored 6 months in tightly closed containers and protected from contamination by moisture and other foreign substances. The IR spectrums of 1 month and 6 months old polyols are compared. There were no considerable changes in absorption bands over the 6 month period.

To analyse water content of polyols, spectrums taken of 15 different H<sub>2</sub>O concentrations (0,03-12,31%) and peak areas of OH stretching are measured. The correlation of the water content in polyol and of the OH stretching peak area at 3028-3770 cm<sup>-1</sup> or 1545-1707 cm<sup>-1</sup> is linear in case of water content between 0,1-12,31%.

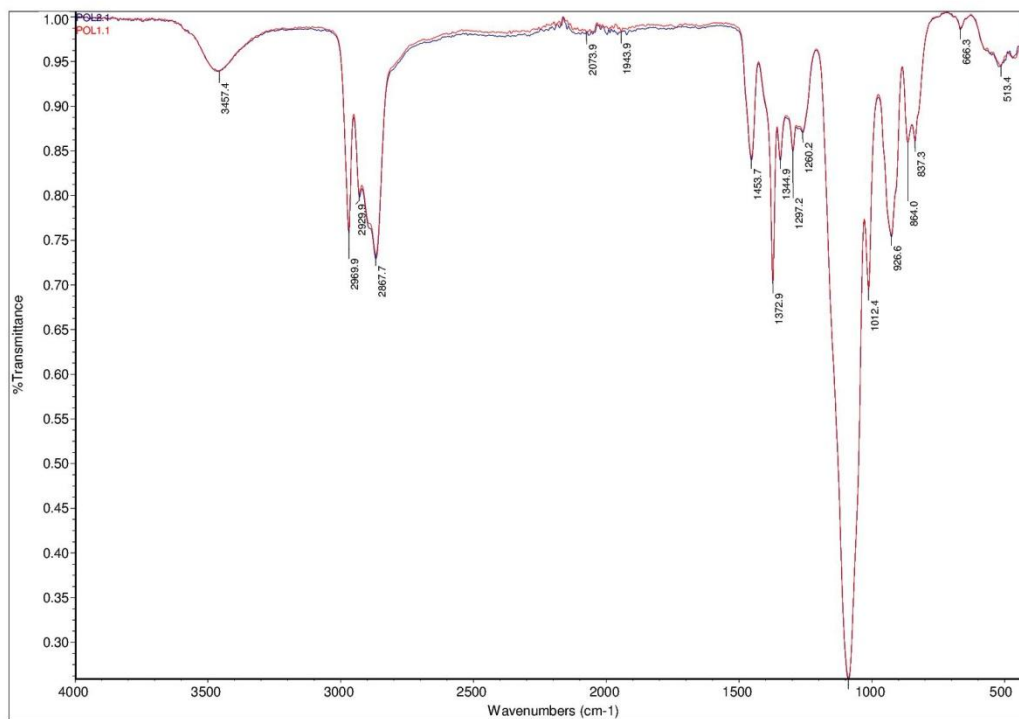
## KASUTATUD KIRJANDUS

1. Randall, D.; Lee, S. The polyurethanes book. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2002. 477.
2. Ionescu, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. United Kingdom: Smithers Rapra Technology, 2005. 586.
3. Stuart, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Sydney: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 224.
4. Szycher, M. Szycher's Handbook of Polyurethanes. 2nd ed. New York: CRC Press, 2012. 1144.
5. Ashida, K. Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology. New York: CRC Press, 2006. 153.
6. Fink, J. K. Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers. New York: William Andrew Publishing, 2005. 576.
7. Gagro, D. Polyurethane: a dynamic market – overview of growth forecasts and challenges in the polyurethane market - *Focus on Powder Coatings*, 2011, Volume 2011, Issue 12, Pages 7-8.
8. Landrock, A. H. Handbook of Plastic Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications. New Jersey: William Andrew Publishing, 1995. 509.
9. Callister, W. D.; Rethwisch, D.G. Fundamentals of Material Science and Engineering: An Integrated Approach. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2008. 882.
10. Eaves, D. Handbook of Polymer Foams. United Kingdom: Smithers Rapra, 2004. 305.
11. Brilhante, A. M. F. J. Re-Formulation and Cost Optimisation of One Component PU Foams. Master Thesis. Technical University of Lisbon, 2008. 85.
12. Makroflex Tehniline Andmeleht. [WWW]  
[http://www.makroflex.ee/content/uac/makroflex/estonia/www/et/support/technical-datasheets/\\_jcr\\_content/par/download\\_ff28/file.res/Tehniline%20andmeleht%20-%20Makroflex%20STD.pdf](http://www.makroflex.ee/content/uac/makroflex/estonia/www/et/support/technical-datasheets/_jcr_content/par/download_ff28/file.res/Tehniline%20andmeleht%20-%20Makroflex%20STD.pdf) (29.03.2014)
13. Simao, C.; Schrijver, D. A. The usage of the AltaFoam Monitor in R&D on One Component Polyurethane Foams. Altachem. 2005

14. BorsodChem TDI chemistry and production. [WWW] <http://www.borsodchem-pu.com/Learn-about-PU/Basic-science/TDI.aspx> (31.03.2014)
15. BorsodChem MDI chemistry and production. [WWW] <http://www.borsodchem-pu.com/Learn-about-PU/Basic-science/MDI.aspx> (31.03.2014)
16. Singh, S. N. Blowing agents for Polyurethane Foam. United Kingdom: Smithers Rapra, 2002. 168.
17. Sharmin, E.; Zafar, F. Polyurethane: An introduction. InTech, 2012. 16. [WWW] <http://www.intechopen.com/books/polyurethane/polyurethane-an-introduction> (31.03.2014)
18. Ismail, A.; Voort, F.; Sedman, J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Principles and Applications - *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 1997, Volume 18, Pages 93-139.
19. Subramanian, A.; Rodriguez-Saona, L. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control: Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. New York: Academic Press, 2009. 145-178.
20. Bruker ALPHA User Manual, 2nd Edition, 2011.

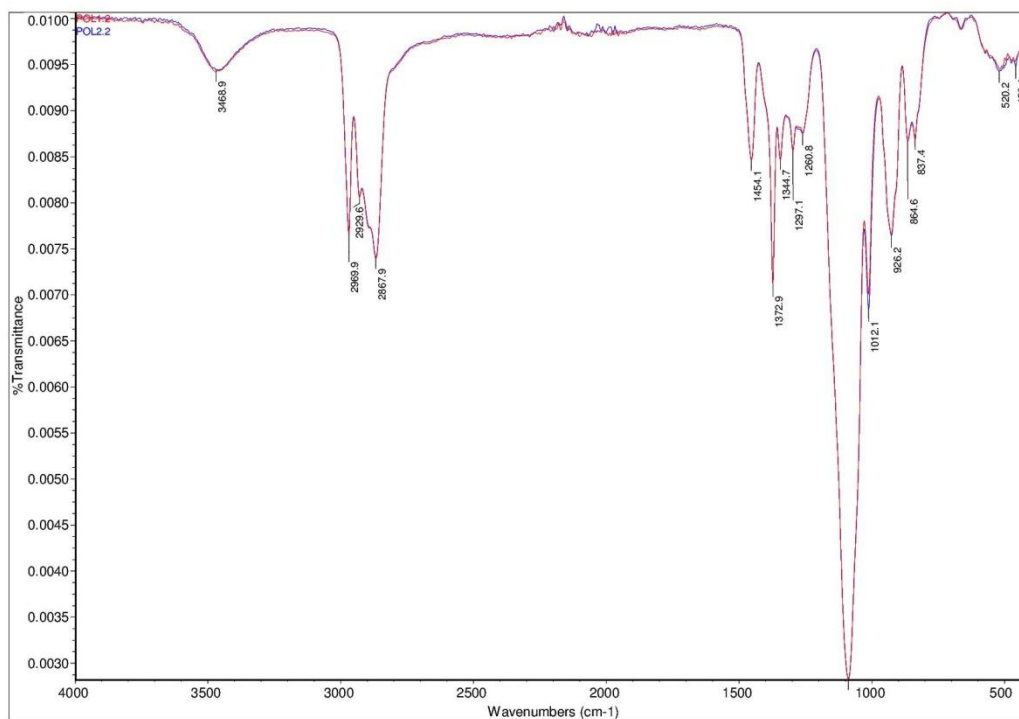
## LISA 1

POL 1.1 ja POL 2.1 IP-spektrite võrdlus.



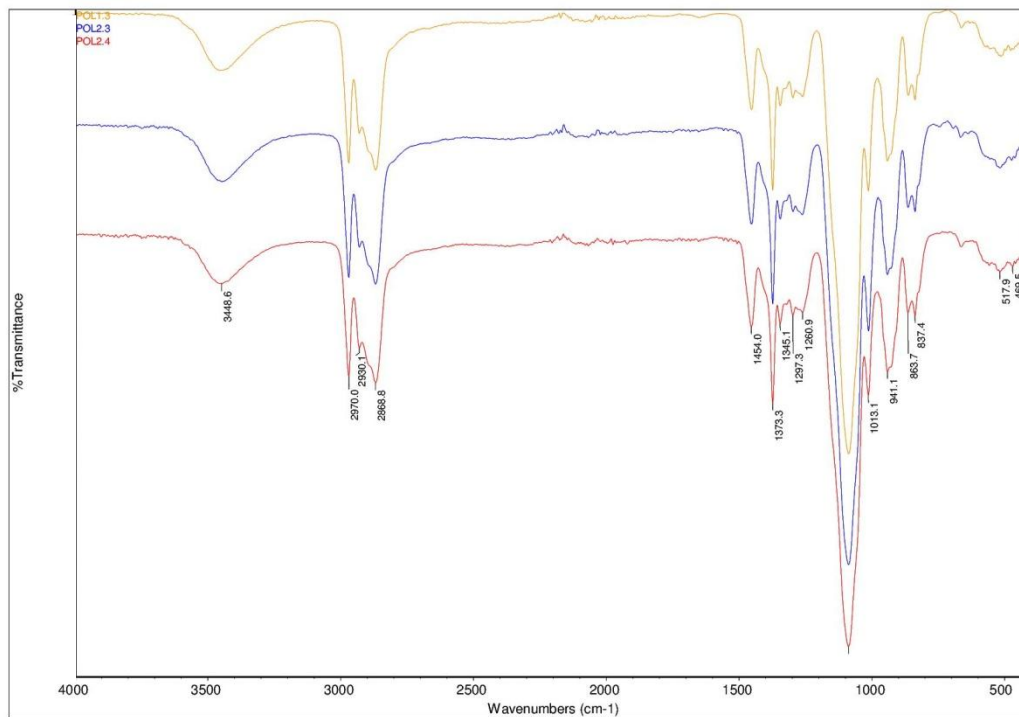
## LISA 2

POL 1.2 ja POL 2.2 IP-spektrite võrdlus.



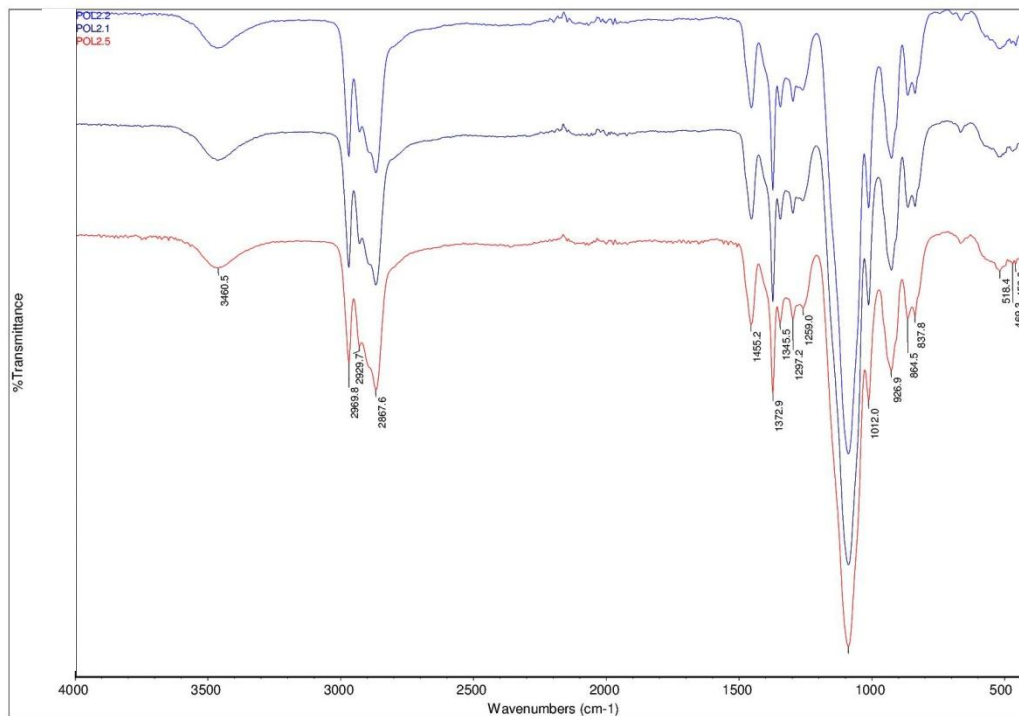
### LISA 3

POL 1.3, POL 2.3 ja POL 2.4 IP-spektrite võrdlus.



### LISA 4

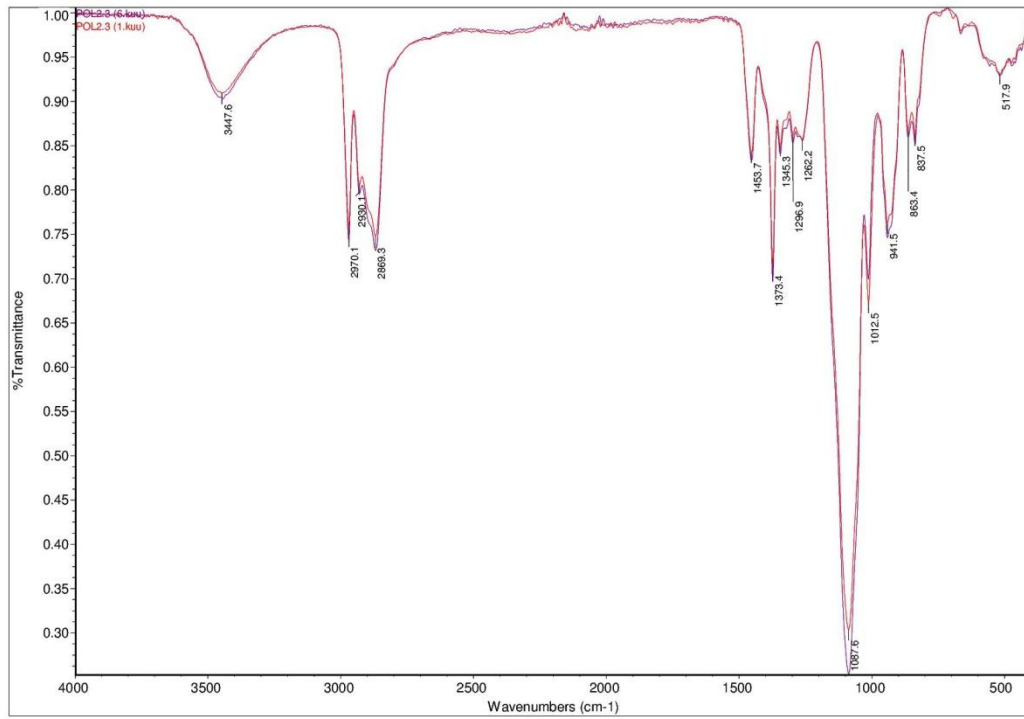
POL 2.1, POL 2.2 ja POL 2.5 IP-spektrite võrdlus.





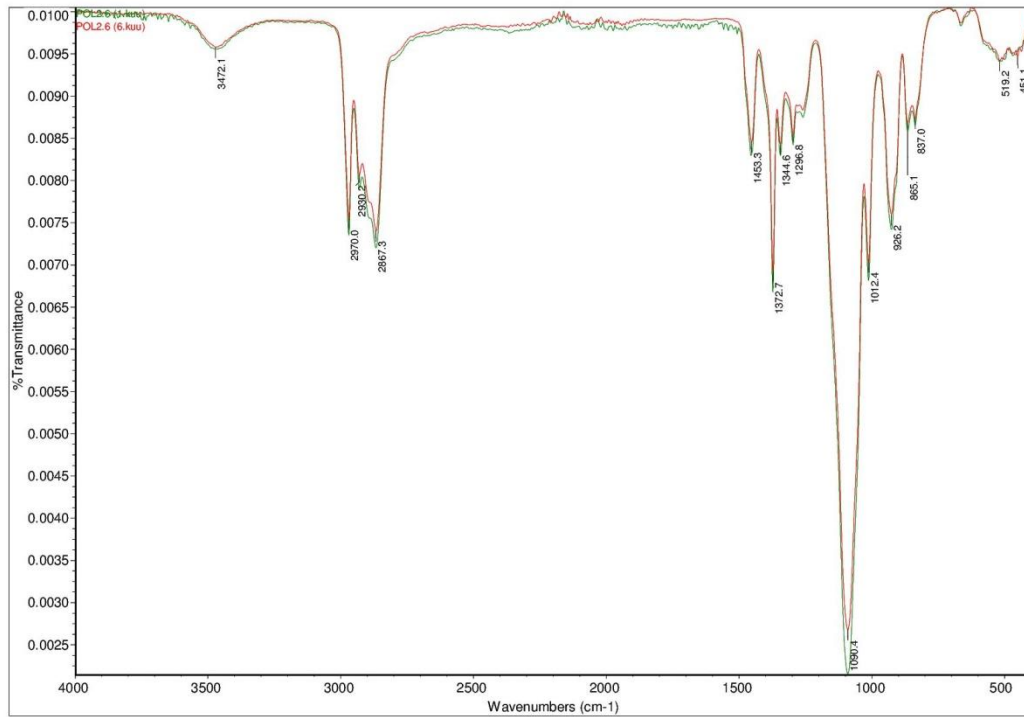
## LISA 5

POL 2.3 IP-spektrid 1. kuul ja 6. kuul.



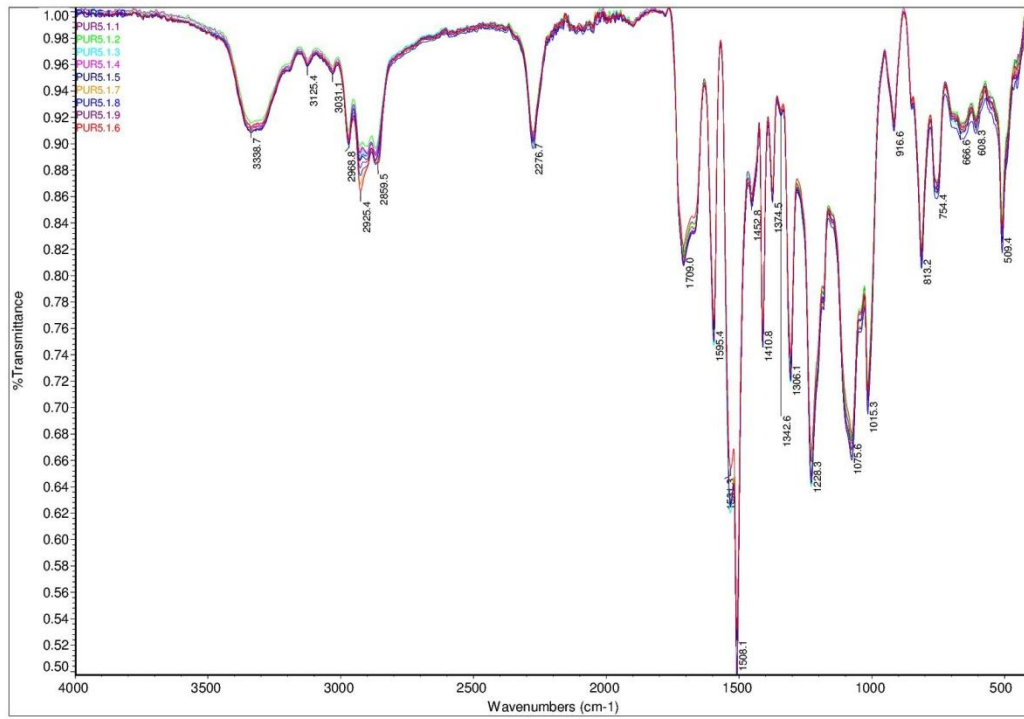
## LISA 6

POL 2.6 IP - spekter 1. kuul ja 6. kuul.



## LISA 7

PUR 5.1 10 IP-spektit vahu piires.



## LISA 8

PUR 5.2 10 IP-spektrit vahu piires

