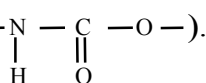


## CAPITOLO 2

## POLIURETANI: INFORMAZIONI GENERALI

## 2. PREMESSA

Vengono genericamente denominati poliuretani (PU) tutte le sostanze polimeriche contenenti più legami uretanici:  $(-\text{N}-\text{C}-\text{O}-)$ .



Sono compresi, quindi, in questa categoria una grande varietà di prodotti con caratteristiche, quali la densità e la rigidità, molto diverse tra loro e conseguente vasta gamma di applicazioni: dalle fibre tessili, agli adesivi, alle schiume espanse per materassi e cuscini, alle schiume rigide con proprietà isolanti, ai prodotti autopellanti per la riproduzione del legno e simili, agli elastomeri utilizzati nel settore automobilistico, ecc.

La fig. 2.1. riporta i consumi e le tipologie di prodotti poliuretanicici in Europa.

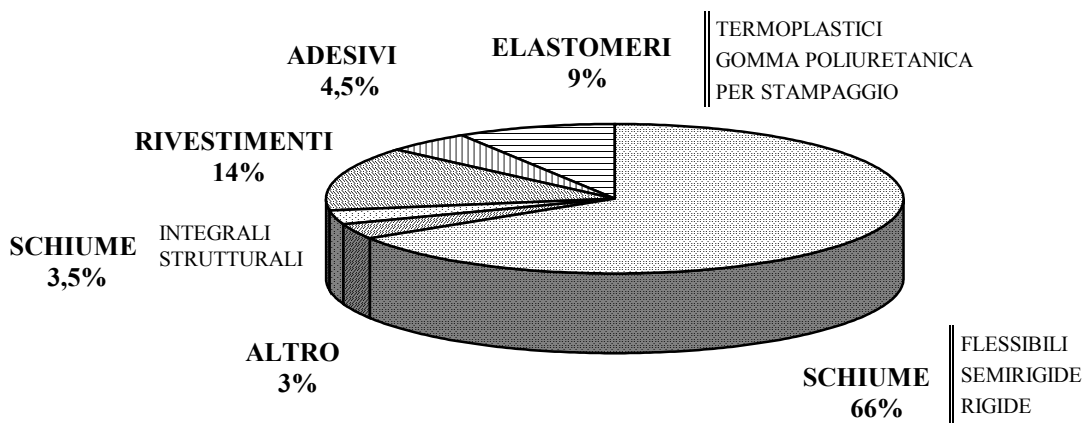


Fig. 2.1. Suddivisione dei prodotti poliuretanicici (consumi in Europa Occidentale-1993) [rif. 2]

La sintesi dei poliuretani ha come base la reazione tra degli isocianati aventi uno o più gruppi isocianici per molecola con degli alcoli aventi due o più gruppi ossidrilici per molecola (dioli o polioli).

Le proprietà e le caratteristiche del prodotto polimerico ottenuto dipendono sia dalla struttura dei prodotti di base, polioli e isocianati, sia dal tipo di catalizzatori e additivi impiegati; catalizzatori e additivi vengono spesso premiscelati con i polioli e contribuiranno, durante la reazione con l'isocianato, sia a controllare la reazione di sintesi del poliuretano, sia a modificare le proprietà del polimero finale.

Nel presente capitolo verranno brevemente descritti i polioli, i catalizzatori e gli additivi comunemente utilizzati. Seguirà una sintetica rassegna delle diverse classi di prodotti poliuretanicici con le specifiche caratteristiche di maggiore interesse.

## 2.1 POLIOLI, CATALIZZATORI E ADDITIVI

### Polioli

I polioli utilizzati nella sintesi dei poliuretani sono prodotti poliossidrilici con peso molecolare compreso tra 400 e 6000 e con funzionalità (numero dei gruppi ossidrilici reattivi per molecola) comprese tra 2 ed 8. Possono essere di natura polietere (polioli polietere) o poliesteri (polioli poliesteri) o miscele dei due tipi e sono disponibili a diverse lunghezze di catena e a disposizione atomica da lineare a variamente ramificata.

Le caratteristiche del poliolo utilizzato, in particolare la flessibilità della sua struttura molecolare, la funzionalità e il peso molecolare, contribuiscono in larga misura a determinare il grado di reticolazione e le proprietà finali del polimero poliuretano che si formerà quando questo reagirà con un isocianato.

I polioli sono sostanze con tossicità generalmente bassa; la manipolazione e l'impiego richiede, oltre che il rispetto dei normali standard di igiene ambientale, la conoscenza approfondita delle specifiche caratteristiche di pericolosità del poliolo impiegato (infiammabilità e conseguenti rischi di incendio, rilascio di prodotti clorurati, ecc.).

### Catalizzatori

Le reazioni del gruppo isocianico sono sensibili a molti tipi di catalizzatore: acidi e basi di Lewis, catalizzatori metallici, sali alcalini di acidi organici e particolari fenoli.

La catalisi relativa alle reazioni dei poliuretani è estremamente complessa a causa dei numerosi fattori che la influenzano, come l'effetto catalitico esercitato dal gruppo uretanico stesso, eventuali legami idrogeno o la natura dei vari solventi utilizzati. In generale, catalizzatori metallici attivano il gruppo isocianico incrementandone il carattere elettrofilo, mentre le basi rendono maggiormente nucleofilo l'ossidrile.

I catalizzatori più diffusi sono comunque a base di ammine alifatiche terziarie e/o sali organici di stagno. Spesso i due catalizzatori sono impiegati contemporaneamente: in alcune formulazioni è presente solo quello amminico mentre il sale organico non agisce mai da solo.

In tabella. 2.1 vengono elencati alcune delle ammine terziarie più usate come catalizzatori. [rif.1].

**Tabella 2.1: Catalizzatori di tipo ammina terziaria della sintesi dei poliuretani**

| <i>Catalizzatore</i>                            | <i>Caratteristiche - Applicazioni</i>   |
|---|---|
| N,N-Dimetilamminoetano                          | liquido poco viscoso, basso odore;<br>utilizzato per schiume flessibili   |
| N,N-Dimetilcicloesammina (catalizzatore SFC)    | liquido con odore intenso;<br>utilizzato per schiume flessibili e semirigide  |
| Bis-(2-dimetil-ammina-etil-etere)               | liquido poco viscoso, basso odore;<br>utilizzato per schiume flessibili   |
| N,N-Dimetilbenzilamina (catalizzatore SFB)      | liquido odoroso;<br>utilizzato per schiume flessibili e semirigide, e nella preparazione di prepolimeri                 |
| N,N-Dimetilacetilammina                         | liquido viscoso con basso odore;<br>utilizzato per schiume flessibili   |
| Diamminocicloottano (DABCO)                     | solido solubile in acqua, glicol e in polieteri;<br>impiegato in molti tipi di poliuretani;                             |
| N-etilmorfoline                                 | liquido odoroso a bassa viscosità, molto volatile;<br>usato per schiume flessibili, e nella preparazione di prepolimeri |
| Metilene-bis-dimetilcicloesammina               | liquido a bassa volatilità, poco odoroso;<br>utilizzato per schiume flessibili  |
| N,N,N',N'',N'''-pentametildipropilene-triammina | liquido con forte odore ammoniacale;<br>utilizzato per schiume rigide e semirigide                                      |

I catalizzatori utilizzati nella sintesi di prodotti poliuretanicici richiedono spesso una attenta cura nella manipolazione evitando il contatto con la pelle e gli occhi; molte di queste sostanze, infatti, possono essere assorbite attraverso la pelle, la maggior parte delle ammine terziarie, inoltre, sono fortemente irritanti. Particolare attenzione deve essere posta nella caratterizzazione dei catalizzatori metallo organici e delle ammine che spesso comportano stringenti limiti nelle soglie di esposizione.

### **Additivi vari**

Nella sintesi dei poliuretani vengono spesso utilizzati i seguenti composti:

- stabilizzanti per la schiuma: essenzialmente polisilossani;
- stabilizzanti di idrolisi: carboimmidi (mono e poli), epossidi, fenilimminoazolidine;
- stabilizzanti di ossidazione: fenoli, aniline alchilate, fosfiti, idrazidi, solfati, tioeteri, impiegati per prevenire la decolorazione nei materiali;
- stabilizzanti alle radiazioni ultraviolette (UV): piperidine sostituite in posizioni 2 e 6, benzofenoni, benzotriazoli;
- agenti espandenti: essenzialmente idrofluorocarburi (HCFC) o CO<sub>2</sub> derivante dalla reazione con l'acqua;
- ritardanti di fiamma: normalmente vengono utilizzati composti contenenti azoto e/o fosforo (polifosfati di ammonio, melamina e derivati). Particolari composti alogenati, poliesteri basati sull'acido tetrabromoftalico e specialmente bromo poliesteri sono importanti per le schiume poliuretanicche rigide;
- altri additivi possono essere coloranti, agenti rinforzanti come fibre di vetro, estensori di catena o reticolanti a base di alcoli o polioli polifunzionali a basso peso molecolare, acqua come elemento di espansione e creatore di legami ureici, tensioattivi a base siliconica.

## **2.2 PRODOTTI POLIURETANICI [riff. 1,3,17]**

### **2.2.1 Schiume poliuretanicche**

Nella produzione di schiume poliuretanicche (poliuretani espansi) sono coinvolti due meccanismi: il primo è la reazione dell'isocianato, presente in eccesso, con i gruppi ossidrilici del poliolo: questa reazione permette l'allungamento della catena del poliolo e la terminazione della stessa tramite gruppi isocianici.

Il secondo meccanismo produce il gas rigonfiante e dà origine alla struttura della schiuma espansa; può essere di natura chimica o fisica: nel primo caso, alla reazione base della sintesi è appaiata quella del gruppo isocianico con l'acqua ed in questo modo la schiuma si ottiene dalla formazione dei legami uretanici e dal simultaneo svolgersi di anidride carbonica gassosa risultante dalla reazione con l'acqua.

L'espansione fisica, invece, sfrutta parte del calore della reazione di polimerizzazione per vaporizzare un liquido (agente rigonfiante) chimicamente inerte e con bassa temperatura di ebollizione. Attualmente si impiegano prodotti quali idroclorofluorocarburi (HCFC), utilizzati in combinazione con l'acqua oppure da soli.

L'agente rigonfiante viene aggiunto nei polioli e la sua azione si manifesta con la vaporizzazione indotta dal calore sviluppato dalla reazione principale che è esotermica. L'utilizzo di questi agenti è interessante, oltre che dal punto di vista strutturale, anche per alcune applicazioni delle schiume prodotte: in particolare, il gas intrappolato nella struttura cellulare chiusa di alcune schiume può conferire ad esse ottime qualità coibentanti, impartendo loro un coefficiente di conduzione termica estremamente basso.

A seconda dei reagenti è possibile realizzare una vasta gamma di prodotti: le varie caratteristiche vengono impartite da differenze nelle miscele di partenza.

I due isocianati più largamente impiegati nella fabbricazione di queste schiume sono il TDI e il PMDI: generalmente la miscela 80/20 dei due isomeri del TDI viene impiegata per la sintesi di schiume flessibili, mentre il PMDI trova maggiore applicazione nella produzione di schiume rigide.

### **2.2.1.1 Schiume flessibili**

Nella produzione di tali schiume, il TDI reagisce normalmente con polioli polieteri dal peso molecolare compreso nell'intervallo tra 2500 e 6000, derivati da glicerina e ossido di propilene: la densità delle ramificazioni si può ridurre inserendo nella miscela di reazione maggiori quantità di dioli lineari. Sono caratterizzate da deformabilità reversibile, da una struttura cellulare aperta e da permeabilità verso l'aria.

Le schiume flessibili si producono in minor misura impiegando MDI con polioli polieteri e da TDI con polioli poliesteri ottenuti da acido adipico e glicole etilenico, glicerina o trimetilolpropano.

La maggior parte delle schiume flessibili sono prodotte in impianti di tipo continuo oppure a lotti ( batch) con la tecnica dello stampaggio.

Schiume caratterizzate da ponti eteri sono le più indicate per la fabbricazione di imbottiture per cuscini, materassi, schienali per auto, in quanto questa struttura conferisce loro morbidezza e comfort; le schiume a base di poliestere presentano maggiore resistenza all'ossidazione ma sono sensibili all'idrolisi: trovano applicazione nella fabbricazione di fogli o lastre per l'isolamento termico.

### **2.2.1.2 Schiume semirigide**

Il maggior grado di reticolazione distingue le schiume semirigide da quelle flessibili. Questa caratteristica permette loro di resistere alla compressione fino a subire una deformazione del 10% senza collasso strutturale (per le schiume rigide il collasso della struttura avviene prima); a temperature attorno ai 55°C, però, la rigidità delle schiume semirigide scompare quasi completamente.

Per la produzione di tali schiume esistono sia processi con prepolimero che monostadio, questi ultimi sono attualmente i più impiegati: in generale si utilizzano polioli polieteri oligomeri dal peso molecolare tra 3000 e 6000, glicoli come estensori di catena e catalizzatori di vario tipo.

Normalmente, per questo tipo di schiume, si lavora in batch, per colata in stampi precedentemente trattati inserendo un rivestimento in ABS (Acrilnitrile-Butadiene-Stirene).

Le schiume semirigide, a causa della loro capacità ammortizzante, sono largamente impiegate nelle imbottiture delle parti interne degli autoveicoli: rivestimenti protettivi per i cruscotti, pannelli per le portiere ecc., spesso realizzati con schiume semirigide rivestite esternamente con ABS o PVC (Cloruro di Polivinile).

### **2.2.1.3 Schiume rigide**

Si ottengono migliori caratteristiche di rigidità impiegando PMDI con polioli polieteri ramificati; in alternativa si possono impiegare anche polioli poliesteri con nuclei aromatici.

Varie sono le tecnologie utilizzate per la produzione di schiume rigide, alcune di esse sono elencate in seguito:

- produzione continua o in batch di blocchi che vengono successivamente lavorati per ottenere una grande varietà di forme (analogamente alle schiume flessibili);
- produzione in continuo di pannelli con superfici flessibili (carta bitumata, fogli di alluminio);
- produzione in batch di pannelli "sandwich" tramite stampaggio per compressione;
- produzione in continuo di pannelli "sandwich" con un'anima interna in poliuretano rigido ed un rivestimento di fogli rigidi;
- produzione tramite tecnica di spruzzamento di materie prime estremamente reattive;
- colata delle materie prime all'interno di strati di schiuma già preparati;
- riempimenti a base di schiuma rigida per manufatti di vario genere.

I materiali così ottenuti hanno strutture estremamente reticolate che conferiscono loro caratteristiche di durezza e fragilità: l'aggiunta di poliestere in piccole quantità può migliorare la resistenza alla frattura.

Le proprietà coibentanti derivano dalla struttura a celle chiuse e dal tipo di agente rigonfiante utilizzato che può conferire alla schiuma un coefficiente di conduttività termica anche molto basso.

Un'altra proprietà importante è la facilità di adesione che queste schiume presentano verso svariati materiali; questa caratteristica è molto sfruttata nella tecnologia delle costruzioni; si ottengono legami statici piuttosto forti tra la schiuma e, per esempio, lastre di acciaio verniciate.

Le schiume rigide presentano un ottimo comportamento verso gli agenti chimici, non si decompongono e possono essere impiegate in un range di temperatura piuttosto elevato, compreso tra  $-200^{\circ}$  e  $+150^{\circ}\text{C}$ .

Le principali applicazioni riguardano l'isolamento termico: produzione di contenitori coibentati come containers frigo o cisterne per trasporti e nell'industria delle costruzioni, ma si utilizzano schiume rigide anche in campo automobilistico, navale ed aeronautico.

#### ***2.2.1.4 Schiume integrali***

Le schiume integrali sono caratterizzate da un interno a struttura cellulare e da una superficie esterna non cellulare, e vengono realizzate in uno stampo tramite una singola operazione.

Il principio della loro sintesi sta nell'impiego, come agente rigonfiante, di idrocarburi alogenati, senza acqua, nonché nell'uso di stampi con pareti metalliche fredde al contatto con le quali avviene la condensazione del rigonfiante alla pressione di esercizio ( $1\div 4$  bar): questo fa sì che si formi un rivestimento esterno solido, mentre all'interno la miscela di reazione resta calda e polimerizza formando la schiuma.

Vengono impiegati polioli oligomeri dal peso molecolare tra 3000 e 6500, mentre per l'isocianato la scelta è vincolata al tipo di processo: PMDI e isocianati polimerici per il monostadio, TDI per processi con prepolimero. La tecnologia impiegata principalmente per la sintesi di tali prodotti è la RIM (Reaction Injection Molding).

Questi prodotti hanno un gran numero di applicazioni: sono ampiamente usate nell'industria dei particolari per automobili, degli arredamenti per ufficio e nell'industria delle calzature.

#### ***2.2.1.5 Schiume strutturali***

Le schiume poliuretatiche strutturali sono materiali plastici caratterizzati da un interno in schiuma, fortemente legato ad un rivestimento di materiale termoplastico come PVC o ABS; la presenza di tale rivestimento implica che per la loro produzione si impieghino metodi di polimerizzazione a freddo.

Per le loro proprietà meccaniche e termiche, tali schiume vengono utilizzate per applicazioni di tipo strutturale: possono competere con materiali come legno, materiali termoplastici, polimeri rinforzati. È frequente il loro uso per infissi di finestre, mobili, accessori per servizi igienici e nell'industria automobilistica.

### **2.2.2 Elastomeri poliuretatici**

La chimica della sintesi di elastomeri poliuretatici prevede la reazione tra un diisocianato, un poliolo ed un estensore di catena (che può essere un glicole a basso peso molecolare, un triolo o una diammina): si ottengono copolimeri a blocchi caratterizzati dal fatto di contenere, nella catena molecolare, segmenti rigidi alternati a segmenti flessibili.

Tra i segmenti rigidi delle diverse catene si instaurano interazioni a formare una struttura secondaria basata su legami idrogeno. Durante il raffreddamento, a causa della incompatibilità tra segmenti rigidi e flessibili, si ha il passaggio da una struttura omogenea allo stato fuso ad una struttura in cui sono visibili due microfasi: zone dall'aspetto quasi-cristallino, costituite dagli agglomerati di segmenti rigidi, e zone a carattere amorfo, costituite dai lunghi segmenti flessibili.

Il gran numero di legami idrogeno presenti tra i segmenti rigidi conferisce loro una certa coesione e li mantiene ordinati; l'applicazione di uno sforzo in senso longitudinale fa sì che i segmenti flessibili si ordinino in parallelo, mentre le catene rimangono impedito nello scorrimento dall'ancoraggio alle zone rigide.

I segmenti rigidi sono responsabili della resistenza alla tensione, mentre i segmenti flessibili determinano l'espansione elastica e la temperatura di transizione vetrosa.

Gli elastomeri poliuretanicici comprendono diversi prodotti, caratterizzati da buona flessibilità anche a basse temperature, resistenza allo sforzo, all'abrasione, agli agenti chimici e dalla capacità di assorbire gli urti.

Per la produzione vengono impiegate svariate tecniche comuni alla sintesi dei materiali poliuretanicici, tra cui processi monostadio e con prepolimero, nonché tecnologie di lavorazione tipiche dei materiali polimerici come l'estrusione, la calandratura, la laminazione.

### ***2.2.2.1 Elastomeri termoplastici***

Con questo termine si indicano quegli elastomeri poliuretanicici caratterizzati dalla proprietà di divenire plastici se sottoposti a riscaldamento: questo li rende adatti ad essere lavorati con le tecniche classiche dei materiali plastici, come l'estrusione, la calandratura e lo stampaggio per iniezione.

Questi prodotti, suddivisi in lineari o reticolati; vengono sintetizzati a partire da polioli polieteri o poliesteri (dioli) dal peso molecolare da 1000 a 3000, diisocianati (soprattutto PMDI) con l'aggiunta di estensori di catena come glicoli a basso peso molecolare.

La reticolazione si ottiene inserendo nella formulazione un leggero eccesso di isocianato e questo fa sì che si formino reticolazioni con legami tipo allofanato o biuretato; per riscaldamento a temperature di 90-120°C si ha rottura reversibile dei legami di reticolazione, con formazione di un polimero lineare che, sottoposto a raffreddamento dopo la lavorazione, reticola nuovamente per reazione dei gruppi isocianici liberi con i gruppi uretanici e ureici.

Se trattati in modo particolare, tali polimeri risultano possedere buone proprietà fisiche e meccaniche anche a temperature fino ai 100°C.

Le caratteristiche principali di tali materiali, fortemente influenzate dal rapporto molare tra l'estensore di catena ed il poliolo, si possono riassumere come segue: facilità di lavorazione, buone proprietà meccaniche, resistenza all'abrasione, alle basse temperature e ottime proprietà fonoassorbenti.

Questi elastomeri vengono prodotti principalmente in impianti continui tramite teste di miscelazione o estrusori.

### ***2.2.2.2 Gomma poliuretanicica***

Questo prodotto viene sintetizzato a partire da polioli polieteri o poliesteri e diisocianati di vario genere con agenti vulcanizzanti come zolfo e perossidi; ulteriori additivi vengono aggiunti per migliorare la reticolazione, la resistenza all'invecchiamento e come riempitivi.

La gomma poliuretanicica viene utilizzata per produrre parti soggette ad elevati stress meccanici, ad alta temperatura ed al contatto con lubrificanti e solventi.

La gomma poliuretanicica è un prodotto solido che viene lavorato con le tecnologie tipiche dell'industria della gomma: estrusione, calandratura, stampaggio per iniezione.

### ***2.2.2.3 Elastomeri per stampaggio***

Nei processi di colata e stampaggio, si realizzano prodotti finiti a partire da sistemi liquidi lavorati a caldo o a temperatura ambiente. Gli elastomeri allo stato liquido vengono prodotti a partire da polioli (polieteri o poliesteri), estensori di catena, diisocianati (TDI, MDI, NDI), in processi monostadio o con prepolimero.

Sono impiegati nell'industria meccanica (per la produzione di accessori di vario tipo, come membrane, guarnizioni ad anello ed idrauliche, slitte per elevatori e nastri trasportatori), nell'industria automobilistica (molle, parti di ammortizzatori) o come rivestimenti nelle pavimentazioni ad uso sportivo.

### 2.2.3 Rivestimenti poliuretatici

La produzione di rivestimenti superficiali rappresenta circa il 15% dell'intero volume di produzione dei materiali poliuretatici: questi rivestimenti trovano applicazione laddove sono richieste caratteristiche di durezza, flessibilità, resistenza all'abrasione, alla luce ed agli agenti atmosferici. Sono impiegati per ricoprire pavimenti destinati a forte usura, per la costruzione di manufatti esposti alle intemperie o in applicazioni diverse, quali il rivestimento di cavi elettrici date le loro caratteristiche di isolanti.

I rivestimenti poliuretatici sono generalmente sintetizzati a partire da isocianati alifatici come l'esametilendiisocianato, questo perché gli isocianati aromatici come TDI e MDI hanno la tendenza a scolorire se sottoposti a radiazioni ultraviolette (UV). Questi ultimi possono essere impiegati laddove non sia richiesto colore costante.

Come polioli si utilizzano sia polieteri che poliesteri ed anche oligomeri a struttura siliconica o polibutadienica.

#### 2.2.3.1 Vernici poliuretatiche

Tra i vari tipi di vernici poliuretatiche abbiamo le resine uretaniche analoghe alle normali resine insature, in cui l'acido bicarbossilico (o l'anidride ftalica) viene sostituito da un diisocianato, normalmente TDI: l'aromaticità del TDI non ha particolare influenza sul prodotto perché nella formulazione sono presenti residui di acidi grassi insaturi che forniscono comunque la colorazione.

Questi prodotti trovano principale applicazione nella verniciatura del legno: l'assenza di terminali isocianici liberi nella loro struttura li rende piuttosto sicuri dal punto di vista tossicologico.

Un'altra classe interessante di prodotti poliuretatici per la verniciatura è costituita dalle vernici che polimerizzano a contatto con l'aria atmosferica: sono costituite da prepolimeri contenenti un eccesso di gruppi isocianici che, steso il prodotto sulla superficie, reagiscono con sviluppo di CO<sub>2</sub> e polimerizzano.

Il tempo di polimerizzazione è largamente influenzato dal grado di umidità: ha il livello ottimale tra il 65 e il 75%. Gli isocianati impiegati nella formulazione di questi prodotti sono PMDI, TDI, e HDI.

Si hanno anche vernici contenenti terminali isocianici bloccati con agenti come fenolo, cresolo, caprolattame; questi formano con i terminali -NCO legami dalla limitata resistenza termica: sono stabili a temperatura ambiente, ma vengono scissi a temperature più elevate, alle quali avviene anche la polimerizzazione del prodotto sulla superficie su cui viene applicato. Queste caratteristiche rendono questi prodotti conservabili più a lungo rispetto ai precedenti.

Queste vernici vengono anche prodotte sotto forma di polveri che vengono applicate elettrostaticamente su superfici calde su cui polimerizzano mantenendo tutte le caratteristiche chimico-fisiche dei poliuretani.

Tra i numerosi prodotti che rientrano nella categoria delle vernici possiamo ancora ricordare i derivati uretanici della cellulosa, le vernici non reattive applicate per semplice evaporazione fisica del solvente, le dispersioni acquose costituite da ioni poliuretatici e i sistemi a due componenti che possono essere poliisocianato e poliolo, oppure prepolimero con terminali -NCO e catalizzatore di polimerizzazione.

### 2.2.4 Adesivi poliuretatici

Gli adesivi poliuretatici presentano interessanti caratteristiche quali la notevole capacità di adesione a substrati polari (metalli, materie plastiche, legno, cuoio, ceramica, fibre tessili), la resistenza meccanica del legame di coesione abbinata ad una buona flessibilità.

Questi prodotti possono essere impiegati in un range di temperatura che va da -140 a 130°C, sono resistenti agli agenti chimici ed ai solventi e sono fonoassorbenti.

Vengono spesso impiegati come additivi nella sintesi di particolari polimeri (come gomme idrocarburiche, cloroprene) al fine di migliorarne la coesione.

Il fenomeno dell'adesione al substrato è la conseguenza di un insieme di interazioni chimiche e fisiche tra le parti: le prime comprendono la formazione di veri e propri legami tra l'adesivo e i substrati che presentano atomi di idrogeno attivi (tra questi gli ossidrilici della cellulosa, le superfici metalliche contenenti ossidi idratati e gruppi ammidici di proteine e poliammidi).

Le interazioni fisiche, invece, sono costituite principalmente da legami idrogeno tra i gruppi NH dell'uretano e gruppi presenti sul substrato come atomi di cloro in polimeri alogenati.

Una caratteristica specifica degli adesivi poliuretani è il loro impiego per unire superfici umide, caso che si verifica spesso in quanto molti materiali trattengono in superficie un sottile strato di acqua: questo, reagendo con i gruppi isocianici liberi, produce urea che diventa il legante tra le parti.

Gli adesivi possono essere ad un solo o a due componenti: nel primo caso sono costituiti da un prepolimero contenente terminali isocianici, i quali reagendo con l'umidità atmosferica danno origine a strutture reticolate con la formazione di gruppi ureici, oppure da elastomeri termoplastici impiegati in soluzione, sotto forma di lattice oppure fusi a caldo.

Gli adesivi a due componenti sono normalmente realizzati impiegando MDI o, in misura minore, TDI, e polioli polieteri; vengono preparati mettendo a contatto i due reagenti al momento dell'uso tra i pezzi che si desiderano unire: la rapida reazione che si ottiene porta alla saldatura.

L'utilizzo di questi adesivi presenta diversi vantaggi rispetto ai sistemi ad un componente:

- risparmio economico dovuto all'assenza di solvente (costo dello stesso, necessità di recupero dei vapori ecc.);
- eliminazione dei rischi associati all'uso del solvente: incendio, dispersione di vapori;
- miglioramento nelle prestazioni ottenute.

### 2.2.5 Fibre poliuretatiche

Le fibre poliuretatiche possono essere suddivise in due gruppi principali: normali ed elastiche.

Le prime vengono prodotte a partire da glicoli a basso peso molecolare e diisocianati, ed hanno proprietà simili a quelle delle poliammidi. Le fibre elastiche, le uniche importanti ai fini pratici, vengono sintetizzate tramite processi in due stadi a partire da polioli, sia polieteri che poliesteri, diisocianati ed estensori di catena.

Tutti i metodi di fabbricazione di queste fibre partono da prepolimeri liquidi viscosi di vario tipo, contenenti una percentuale dal 2 al 4% di gruppi isocianici liberi; il passaggio successivo è costituito dall'estensione della catena tramite reazione con una diamina che porta all'ottenimento di un polimero in soluzione. Il soluto viene coagulato ed il solvente evaporato, dopo di che si procede alla lavorazione della fibra.

Le proprietà di queste fibre variano a seconda delle materie prime impiegate, dei loro rapporti molari, della tecnica di produzione e di lavorazione; le proprietà meccaniche saranno tanto migliori quanto più gli isocianati e gli estensori avranno struttura regolare (MDI e diammine con un numero pari di atomi di carbonio), questo favorirà la formazione di segmenti rigidi che impartiscono una struttura di tipo cristallino.

Normalmente nel loro utilizzo pratico, le fibre poliuretatiche vengono impiegate in combinazione con altre fibre al fine di ottenere prodotti dalle caratteristiche migliori; prodotti tessili contenenti fibre poliuretatiche presentano notevole elasticità.