



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН
УНИВЕРСИТЕТ
СОФИЯ**

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

Катедра “Текстил и кожи”

инж. Владимир Иванов Пешков

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация

**Рециклиране на меки пенополиуретани с цел получаване на
покрития, съдържащи олигокарбамидни нано- и микро
частици**

за придобиване на образователна и научна степен „доктор“
по научна специалност „Технология на обувното производство“

Научни ръководители: доц. д-р Розета Евтимова
 Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Behrendt

Научно жури: 1. доц. д-р Маргарита Симеонова – рецензент, председател
 2. проф. д.х.н. Румяна Величкова – рецензент
 3. Prof. Dr. rer. nat. Michael Herzog
 4. доц. д-р Розета Евтимова
 5. проф. д-р Иво Грабчев

София – 2012г.

Дисертационният труд е написан на 127 страници и съдържа 22 фигури и 11 таблици. Цитирани са 176 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Текстил и кожи”, състояло се на 11.06.2012 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 10.09.2012 от 14:00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Използвани съкращения

ПУ – полиуретан
ХЧ - Хидроксилно число
АЧ - Аминно число
АОА - аминсубституиран олиго- и/или поликарбамид
НР – пяна - студено формувани меки пени (high resiliency foam)
ДПТА – дипропилентриамин
М-ДПТА - N²-метил-дипропилентриамин
ТПТА - Трипропилентетрамин
ДБА - Ди-п-бутиламин
ЕДА - Етилендиамин
ХМДА - Хексаметилендиамин
ДЕТА - Диеилентриамин
МДА - 4,4'-диаминофенил-метан
ПАА - първични арамотни амини
БМП – Блокови меки пени
ТДИ – толуен диизоцианат
МДИ – 4,4'-дифенилметан диизоцианат
ПП – полимер-полиол
МКПЕ -Микро-клетъчните полиуретанови еластомер
GPC – гел проникваща хроматография
GC/MS – газ хроматография с мас спектрометър
ТХФ – тетраhydro фуран
ННРА - хексахидрофталов анхидрид
PSA - фталов анхидрид
ЕНGE - 2-етилхексил-глицидилетер
DSC – диференциал сканираща калориметрия
ИЧ – инфрачервен
FT-IR – инфрачервен спектометър с фурие преобразувател
PEG – полиетилен гликол
DEG - диетилен гликол
Eq. – еквиваленти
DMA – динамично-механичен анализ
JEFFAMINE[®] LMT3001 – полиетер амин
LOI – (LIMITING OXYGEN INDEX) граничен кислороден индекс

Номерацията на фигурите, таблиците и формулите в автореферата съответстват на тези в дисертационната работа.

I. Въведение и цел

В настоящия момент използването на различни синтетични полимери е широко застъпено в много области на живота.

Те заместват успешно почти всички естествени материали, но едновременно с това те притежават и някои съществени недостатъци, а именно – трудно се разграждат в условията на околната среда и по този начин създават голям екологичен проблем.

Едни от най-широко използваните групи полимери са полиуретаните. Те намират широко приложение като конструкционни материали в много отрасли на промишлеността благодарение на своята здравина, износо- и маслоустойчивост.

Наред с многото общи характеристики, те могат да имат и различни свойства в резултат на различните химически структури, срещащи се в тях. Причина за това е наличието във веригата на полимера на други функционални групи (освен уретановите) и промяна на свойствата на крайния продукт.

Широката употреба на полиуретани в различни области води до натрупването на отпадъци в голям мащаб, които замърсяват околната среда. В обувната промишленост полиуретаните се използват предимно за производството на обувни ходила, лепила и изкуствени кожи, при което също възникват отпадъци, за чието оползотворяване също трябва да се търсят възможности.

Това, както и високата им цена е причина за търсенето на методи за рециклирането им с цел получаване на нови полезни продукти. По този начин се цели разрешаване на възникналите екологични и икономически проблеми.

Съществуват различни групи методи за рециклиране на полиуретановите отпадъци:

Доказано е предимството на химичните методи и по-специално на метода "комбинирана аминализа-гликолиза", въз основа на който е възможно получаване на крайни полиолни продукти съдържащи полиетерни вериги със свободни крайни хидроксилни и amino-групи, както и олиго-карбамиди.

Важно е да се намерят условията, при които се образуват рециклат-полиоли, съдържащи олигокарбаמידни частици с много малки – наноразмери, които не агломерират и осигуряват много добра устойчивост на съхранение на рециклат-полиолите.

Тези крайни рециклат-полиоли могат повторно да се използват като изходен компонент за получаване на нови видове полиуретанови материали, предназначени за покрития върху различни повърхности.

Целта на дисертационната работа е:

Рециклиране полиуретанови отпадъци с цел изготвяне на рециклат-полиоли, съдържащи диспергирани олигокарбаamidни нано- и микрочастици и получаване на покрития от тях.

Експерименталната работа е свързана с решаването на следните задачи:

- прилагане на метода комбинирана аминализа-гликолиза за рециклиране на меки полиуретанови отпадъци.
- намиране на оптимални рецептури при рециклирането чрез вариране на компонентите – меки пенополиуретани, гликоли и амини.
- регулиране на процеса с цел образуване на финодиспергирани, с наноразмери на частиците,

олигокарбамиди като продукт на рециклирането – олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли (ОНДП).

- технологично прилагане на процеса на рециклиране в пилотни производствени условия.
- изследване на възможността за получаване на полиуретанови фолия и покрития за кожи на база рециклат-полиоли, получени посредством комбинирана аминоклиза-гликолиза.

II. Експериментални резултати и тълкуване

Цялостната експериментална работа по дисертацията е проведена в ТН Wildau (Германия), в следните етапи:

1. Рециклиране на меки пенополиуретанови отпадъци посредством метода комбинирана аминализа-гликолиза с цел получаване на бистри, устойчиви във времето рециклат-полиоли, съдържащи голямо количество диспергирани олигокарбамидни продукти.

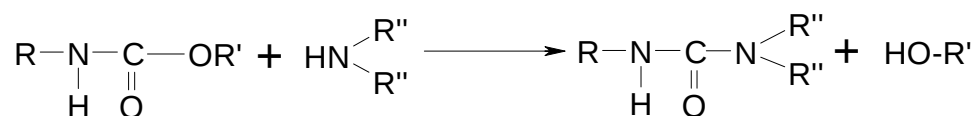
2. Охарактеризиране на получените рециклат-полиоли, чрез определяне на следните показатели: хидроксилно число; аминно число; вискозитет и размер на диспергираните олигокарбамидни частици.

3. Получаване на нови полиуретанови материали (фолия) на база рециклат-полиоли, с оглед употребата им за покрития и пълно охарактеризиране на същите с всички подходящи методи.

1. Рециклиране на меки пенополиуретанови отпадъци

Реакциите, протичащи в процеса на комбинирана аминализа-гликолиза, водят до образуването на разнородни вериги с крайни хидроксилни групи (хидроксиалкил уретани) и амини, съгласно реакции (21,22) от дисертацията.

Важна е възможността за възникване на дизаместени карбамиди и алкохоли (24).



Поради това, че използваните меки пенополиуретанови отпадъци са хидрофилни в системата попада вода и протичат реакции на хидролиза с образуване на амини и отделяне на въглероден диоксид съгласно реакции (18,20) от дисертацията.

Особен интерес представляват образувалите се карбамиди, способността им да се агломерират чрез образуване на водородни връзки, и въздействието им върху стабилността и свойствата на получените рециклат-полиоли.

Целта на изследванията в този етап е да се установи подходяща рецептура за рециклиране, която да се използва като основа за по нататъшните изследвания.

За начало е използвана изходна рецептура, съдържаща:

- пенополиуретанови отпадъци; дипропилен гликол и дибутиламин.

Проведени са серия от опити, при промяна на количеството и вида на компонентите с цел достигане на оптимални параметри на произвежданите олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли.

1.1 Рециклат-полиоли, получени при изменение количеството на меки пенополиуретанови отпадъци.

Рециклирането е осъществено при спазване на точно определени съотношения на изходните компоненти и условия за провеждане на процеса, (температура 180 – 220°C, реакционно време 30 мин.).

Рецептурите и резултатите са представени в табл.1

Табл. 1. Рецептури и параметри на получените рециклат-полиоли.

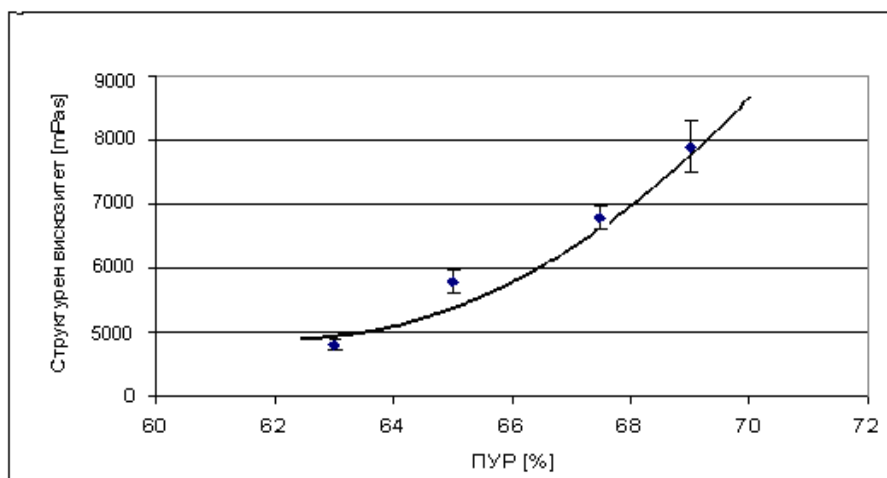
№	V 1	V 2	V 3	V 4	V 5
Пенополиуретанови отпадъци [%]	63	65	67	69	73
ДПГ [%]	31	29	28	27	23

Продължение табл.1

Дибутиламин [%]	6	6	5	4	4
Вискозитет при ротация [mPas] 25°C	10200	12200	14800	16150	*)
Вискозитет при осцилация [mPas] 25°C	15300	16100	17700	19100	*)
Структурен вискозитет [mPas]	5100	6000	6900	8000	*)
Хидроксилно число [mgKOH/g]	300	296	290	260	256
Аминно число [mgKOH/g]	56	54	54	56	54

*) Вискозитетът е много голям и не може да бъде измерен

От техническа гледна точка, за да може даден рециклат-полиол да се използва повторно за производството на полиуретанови еластомери е необходимо да притежава ниско хидроксилно число и вискозитетът му да бъде не по-висок от 10000 [mPa.s]. Друго важно изискване е отсъствието на надмолекулни структури в получените рециклат-полиоли (нисък структурен вискозитет). Структурният вискозитет се определя чрез измерване на разликата между вискозитетите при ротация и осцилация. Указание за наличието на надмолекулни структури е високата стойност на тази разлика.



Фиг.3. Промяна на разликата между вискозитетите на ротация и осцилация при изменение на количеството полиуретанови отпадъци.

От резултатите представени на табл.1и фиг.3 се вижда, че най-малък структурен вискозитет има полиолът V1 съдържащ 63% меки пенополиуретанови отпадъци.

От гледна точка на по-нататъшната работа като основна може да бъде избрана посочената рецептура с оптимално количество на отпадъци 63%.

Така полученият рециклат-полиол е хомогенен, но мътен т.е. размерът на карбамидните частици е в микро, а не в нано-областта (т.е. са видими за човешкото око). Затова е необходимо да се провери влиянието на други гликоли върху размера на олигокарбамидните частици.

1.2 Рециклат-полиоли, получени при въздействие на комбинация от два гликола

Във втората серия експерименти за получаване на олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли (ОНДП), се използва базовата рецептура (V1) от предходната серия, при добавяне на диетилен гликол (ДЕГ) към дипропилен гликол (ДПГ) при запазени постоянни параметри на протичане на процеса. Съотношението на ДЕГ спрямо ДПГ е променяно систематично със стъпка от 10% .

Таблица 2: Резултати от разграждането на меки пенополиуретанови отпадъци в смес от ДЕГ и ДПГ

№.	V 1	V 1.2	V 1.3	V 1.4	V 1.5	V 1.6	V 1.7	V 1.8
ДПГ : ДЕГ	100:0	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50	40:60	30:70
Хидроксилно число [mg KOH/g]	300	302	310	320	333	344	330	340
Аминно число [mg KOH/g]	56	58	56	58	59	57	55	59
Вискозитет при осцилация [mPas] 25°C	15,300	9,100	5,960	5,250	3,930	3,570	3,290	3,050 *)

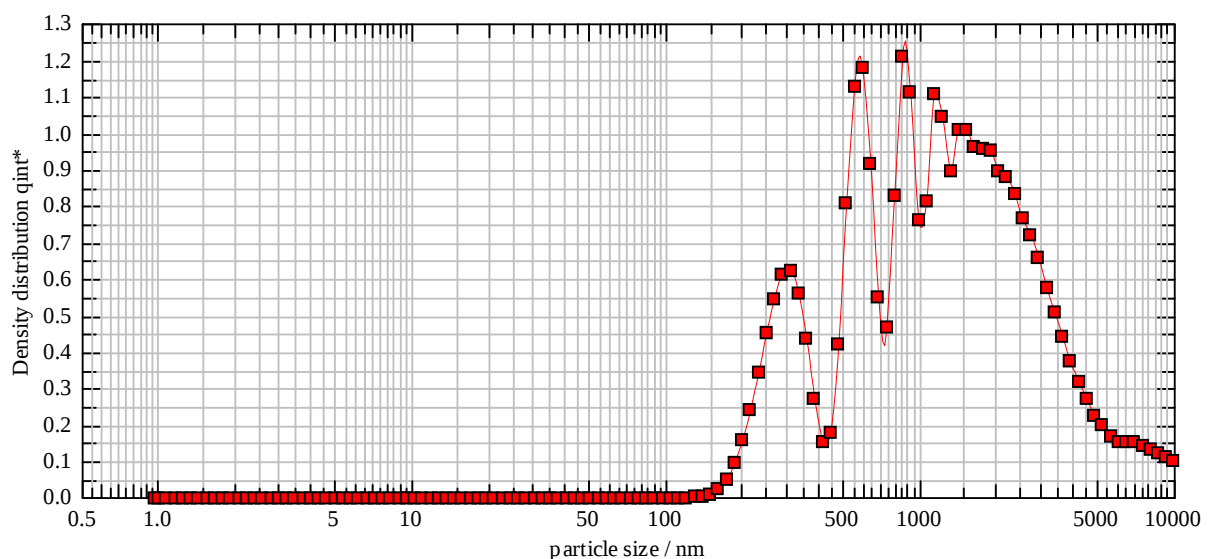
Продължение на табл.2

Вискозитет при ротация [mPas] 25°C	10,200	7,100	5,830	5,170	3,900	3,520	3,250	3,000 *)
Структурен вискозитет [mPas]	5,100	2,000	130	80	30	50	40	- *)
Максимум на разпределение на частиците [nm]	455	273			107		123	
Забележки	мътен	Мътен	бистър	Бистър	бистър	Бистър	бистър	две фази

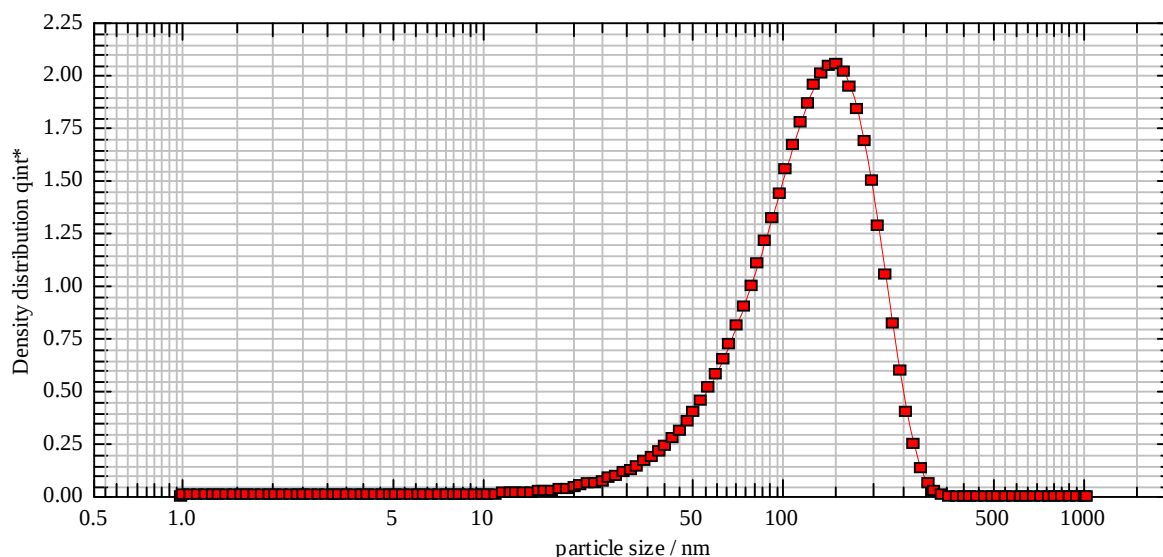
*) Вискозитетът е определен само на горната фаза

При тези промени количеството на етилен оксида от ДЕГ се повишава постепенно в солволизната смес, което води до постепенно намаляване на повърхностното напрежение. Както е показано в таблица 2, вискозитетът, размерът на олигокарбамидните частици и стабилността на полиолите се променят драстично, когато се повиши съдържанието на етилен оксид. Основна характеристика на тези системи представлява големината на възникващите олигокарбамидни частици.

Резултатите на разпределението на частиците по размери са представени на фиг.4 и фиг.5



Фиг.4 Разпределение на частиците по размери на рециклат-полиол V 1



Фиг.5 Разпределение на частиците по размери на рециклат-полиол V 1.5

Когато се използва само ДПГ като разграждащ реагент, размера на частиците е в микро областта (фиг.4) което е предпоставка за утаяването им и води до влошаване стабилността на полиола. При повишаване количеството на етилен оксид, чрез увеличаване на частта на ДЕГ размерът на частиците намалява, достигайки минимум при 40-50% ДЕГ, като подобрява стабилността на полиола. В тази област е установено, че размерът на частиците варира от 40-400nm с максимум 107nm за рециклат-полиол V1.5 (фиг.5) и 123 nm за рециклат-полиол V1.7.

Солволизната смес става бистра и вискозитетът намалява като достига минимална стойност при съдържание на 60% ДЕГ (3250 mPas).

Освен това структурният вискозитет, определен чрез разликата от вискозитетите, измерени при ротация и при осцилация също намалява, достигайки минимална стойност при съдържание на 40-60% ДЕГ в сместа. Тази малка стойност на структурния вискозитет също показва липсата на надмолекулни образувания и намаляването размера на частиците при нарастване дела на ДЕГ в сместа.

Полиолиите, изработени по този метод са съхранявани при стайна температура, за да се провери тяхната стабилност. Установено е, че срокът на годност се увеличава с намаляване размера на частиците и за солволизни смеси, съдържащи между 40 и 60% ДЕГ достига повече от 360 дни. Предполага се че най-високата стабилност в този диапазон се дължи на най-малкия размер на олигокарбамидните наночастици.

Въз основа на отразените по-горе резултати и тълкуване на същите като основа за следващата серия опити е избрана рецептура V1.7 съдържаща 40%ДПГ и 60% ДЕГ.

1.3 Рециклат-полиоли, получени при повторно изменение на количеството на меките пенополиуретанови отпадъци

Поради съществено понижаване на вискозитета при рецептура V1.7 (вж. табл. 2) се създава възможност за повишаване на количеството на полиуретановия отпадък в реакционната смес, с цел подобряване на икономическият ефект при процеса на рециклиране.

Ефектът от промяната на концентрацията на мекия пенополиуретанов отпадък в реакционната смес е изследван в серия от експерименти, данните от които са посочени в табл. 3 .

Таблица 3: Резултати при изменение на количеството на меки пенополиуретанови отпадъци при съотношение на ДПГ към ДЕГ както 40 към 60

№.	V1.74	V1.73	V1.7	V1.71	V1.72
Полиуретанов отпадък [%]	53	58	63	68	73
Хидроксилно число [mgKOH/g]	400	338	330	248	202
Вискозитет при ротация [mPas] 25°C	2,020	3,630	3,250	14,000	30,000

Продължение на табл.3

Вискозитет при осцилация [mPas] 25°C	2,080	3,700	3,290	16,700	42,000
Структурен вискозитет [mPas]	60	70	40	2,700	12,000
Забележки	Бистър	Бистър	Бистър	Мътен	Мътен

Както се вижда от табл. 3 оптималното количество полиуретанов отпадък, което може да се добави в сместа отново е 63%. Увеличението над тази концентрация води до рязко покачване на вискозитета и особено на структурния вискозитет, както може да се види от табл. 3. Води също така и до увеличаване размера на частиците което е причина за влошаване стабилността на полиолите, като се получават нехомогенни продукти.

Установи се, че размерът на олигокарбамидните частици зависи не само от съотношението на гликолите в сместа, но и от промяната на количеството на олигокарбамидите в сместа, чрез промяна на количеството на полиуретановия отпадък. Олигокарбамидите са в състояние да образуват надмолекулни агрегати, чрез водородни връзки.

В заключение може да се каже, че надвишаването на критично установената концентрация на меки полиуретанови отпадъци от 63% в реакционната смес е предпоставка за образуването на олигокарбамидни агрегати. Получават се микро дисперсии и солволизната смес помътнява.

1.4 Получаване на рециклат-полиоли с включване на гликоли с по-висока молекулна маса

В следващите серии от експерименти ДЕГ е заменен от полиетиленгликоли с по-голяма молекулна маса. Това се прави с

цел въвеждане на дълговерижни компоненти, което по-нататък би подобрило еластичността на новоизградените полиуретанови продукти. Проследява се влиянието на тези гликоли върху вида и големината на олигокарбамидните частици.

При използването на полиетиленгликол 200 (ПЕГ200) вместо ДЕГ при едни и същи условия на реакцията, хомогенни солволизни продукти могат да бъдат получени само в интервала между 10 и 30% съдържание на ПЕГ200. Използването на по-големи количества ПЕГ200 води до нестабилни продукти, формирани от две фази.

Това показва, че и молекулната маса на използвания ПЕГ оказва въздействие върху стабилността на дисперсията.

Поради високата стойност на структурния вискозитет (над 700mPas) може да се предположи, че размерът на частиците надвишава границата от 1 μm . Това се установи със светлинно разпръскващ лазер (Nanophox), като размерът на частиците е установен в интервала между 720nm и 5,6 μm .

По този начин се доказва, че ПЕГ200 е по-малко подходящ за използване като разтварящ реагент в солволизната смес поради по-ниската разтворимост, основаваща се на по-дългите полиетерни вериги.

Таблица 4: Резултати при промяна молекулната маса на участващите полиетилен гликоли

№.	V 2.1	V 2.2	V 3.1	V 3.2	V 3.3
ПЕГ 200 [%]	10	30	-	-	-
ПЕГ 600 [%]	-	-	10	30	50
ДПГ [%]	90	70	90	70	50
Хидроксилно число [mg KOH/g]	322	284	284	238	*)

Продължение на табл.4

Вискозитет при ротация [mPas] 25°C	4,210	6,000	4,000	3,300	*)
Вискозитет при осцилация [mPas] 25°C	4,890	6,880	4,220	3,330	*)
Забележки	Леко мътен	Леко мътен	Леко мътен	Леко мътен	Две фази

*) Поради наличието на две фази анализите не могат да бъдат проведени

При използването на полиетиленгликол 600 (ПЕГ600) (табл.4) се получават стабилни продукти само при количества до 30% . За разлика от солволизните продукти получени с ПЕГ200 структурният вискозитет е в границите 30-200 mPas. Това дава основание да се предположи, че размерът на частиците е по-малък от тези в предходната серия, но е установено че са в същата област, както при използването на ПЕГ200.

Установи се, че използването на ПЕГ с по-голяма молекулна маса води до получаване на малък брой хомогенни полиолни продукти с размери на карбамидните частици в микро областта. Те могат да бъдат използвани за изработване на полиуретани с еластични свойства.

1.5 Получаване на рециклат-полиоли със смес от три гликола.

Проведена е серия от експерименти с тройна комбинация от гликоли. Използвана е смес от ДПГ, ДЕГ и полипропиленгликол 2000 (ППГ2000) (Табл. 6). Дълговерижният ППГ2000 е избран за да намали късоверижните полиолни остатъци в солволизната смес, които пречат за образуването на следващи еластични полиуретани. В тази серия при определени съотношения са получени бистри, хомогенни продукти, съдържащи диспергирани олигокарбамидни частици.

Таблица 6: Резултати при използването на смес от три гликола ДПГ, ДЕГ и ППГ 2000

№.	V 1.7	V 19	V 20	V 21
ДПГ:ДЕГ:ППГ [%]	40:60:0	36:54:10	32:48:20	24:36:40
Хидроксилно число [mg KOH/g]	330	290	275	217
Вискозитет при ротация [mPas] 25°C	3,250	5,300	6,900	13,000
Вискозитет при осцилация [mPas] 25°C	3,290	6,400	8,900	13,600
Структурен вискозитет [mPas]	40	1,100	2,000	600
Забележки	Бистър	Светъл	Леко мътен	Мътен

Вижда се, че при добавянето на над 10% дълговерижен ППГ2000 структурният вискозитет на солволизната смес рязко нараства. Това отново показва влиянието, което оказва съотношението на етилен оксид и пропилен оксид върху солволизната смес. Но също така и влиянието на количеството на хидроксилните групи в сместа и дължината на полиетерните вериги, които могат да заемат различни пространствени форми, както и да образуват с олигокарабмидните частици сложни агломерати.

1.6 Изследване влиянието на смеси на ПЕГ200 с : ЕГ; ДЕГ и 1,4 бутандиол

Направени са серия от опити за получаване на рециклат-полиоли при смесване на ПЕГ200 последователно с ЕГ, ДЕГ и 1,4 бутандиол, при което са получени нехомогенни продукти. Същият резултат се получи и при замяната на дибутиламина с етилендиамин (ЕДА) и дипропилентриамин (ДПТА).

Тези рециклат-полиоли са неприложими за нашите цели и поради тази причина не са изследвани по нататък.

Обобщение: В резултат на обширната експериментална работа се установи, че използването на няколко вида гликоли, промяна на условията на реакцията (по-ниски температури и кратко реакционно време), и количеството на полиуретановия отпадък в реакционната смес, се получават стабилни ОНДП само при използване на късоверижните гликоли ДЕГ и ДПГ в смес с близко съотношение, и с участието на алифатен амин (ДБА).

Експериментите показват, че при увеличаване на съдържанието на етиленоксид в солволизната смес, се намалява способността за агломерация на карбамидните групи, дължаща се на формирането на силни водородни връзки. Вискозитетът намалява и се получават стабилни във времето олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли (ОНДП).

Доказано е, че рециклат-полиолите, получени по разработените в дисертацията рецептури съдържат олигокарбамидни частици с микро- и наноразмери. Тези рециклат-полиоли са устойчиви във времето. Те могат да послужат като изходни компоненти за получаване на нови типове полиуретани, а именно полиуретан-карбамиди.

2. Изготвяне на полиуретан-карбамидни фолия

Получените в първата част на експерименталната работа рециклат-полиоли са добра основа за получаване на полиуретанови фолия.

2.1 Изготвяне на полиуретан-карбамидни фолия на база на най-добрите по свойства ОНДП

За изготвяне на новите полиуретанови фолия са използвани всички хомогенни ОНДП и полимерен изоцианат(пМДИ).

Рецептурите за получаване на полиуретановите фолия са разработени на база съответен изоцианатен индекс.

При изработване на фолията стехиометричното съотношение е изчислено въз основа само на хидроксилното число, без да се взема под внимание аминното число, което отразява сумата на всички амини в сместа. То е резултат от:

- първични amino-групи от разграждане на полиуретаните;
- вторични amino групи, образувани едновременно при реакцията на разграждане на външната обвивка на олигокарбамидите и от някои много малки излишъци на реагента дибутиламин (ДБА)
- третични amino групи от катализаторите, формиращи меките пенополиуретани и крайни групи от заместени олигокарбамиди.

За изчисляване на реактивоспособността на амините към изоцианата, стойността на аминното число трябва да бъде намалена, като се извади стойността на третичните амини, съдържащи се в ОНДП. Преизчислението на изоцианатния индекс, съответстващ на общата сума на реактивоспособните групи е следствие на преизчисления хидроксилен индекс коригиран с аминното число.

Въз основа на съставените рецептури са изготвени полуретанови фолия. Получените полиуретанови фолия се подлагат на следващо охарактеризиране. Поради особените свойства на полиолните продукти, а именно наличието на олигокарбамидни нано- и микрочастици, може да се очаква възникване на нов тип полиуретанови продукти, а именно полиуретан-карбамиди.

2.2 Анализ на получените полиуретан-карбамидни фолия

2.2.1 Охарактеризиране на полиуретан-карбамидните фолия на база на техните физико-механични показатели, ДМА, ИЧ и тълкуване на резултатите.

- физико-механични показатели на фолия, изградени от ОНДП с нарастващо съдържание на ДЕГ в солволизната смес.

Резултатите от якостните изпитвания и измерването на твърдостта са представени в таблица 7.

Таблица 7: Резултати от физико-механичните изпитвания на полиуретан-карбамиди, изготвени от ОНДП с нарастващо съдържание на ДЕГ (вж. табл.2)

Проба	Твърдост по Шор Д	Якост при опън [МРа]	Удължение при скъсване [%]
F 1.1	68	23	1.2
F 1.2	74	42	3.4
F 1.4	70	47	3.5
F 1.5	75	43	3.7
F 1.6	75	38	2.0
F 1.7	70	45	7.0

Известно е, че твърдост над 90 по Шор А е извън обхвата на уреда, поради което твърдостта е измерена по Шор Д.

Твърдостта по Шор Д показва много високи стойности за полиуретани, съдържащи около 45% дълговерижни полиетералкохоли. Това доказва силното влияние на олигокарбамидните частици върху структурата на полиуретаните, като ги прави много твърд, но същевременно еластичен материал.

Тази необичайна комбинация от механични свойства може да се обясни с влиянието, което оказват олигокарбамидните структури върху морфологията на полиуретаните. Най-голяма твърдост е получена в полимери, изработени от ОНДП с най-малки размери на частиците.

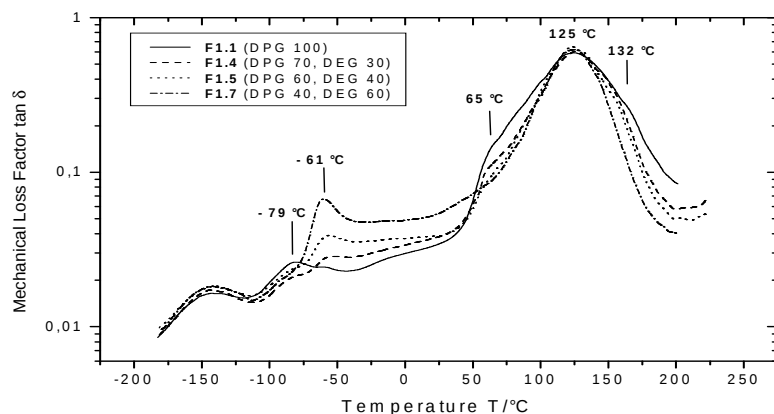
Допуска се, че по-малките олигокарбамидни частици, получени при използването на по-голямо количество ДЕГ влизат в полимерната верига като нано-пълнители между съседни вериги и водят до образуване на твърди сегменти, което обуславя високата твърдост на материала.

Поради това, че при изчисляване на изоцианатния индекс не са взети под внимание наличните свободни amino групи в ОНДП, в материала са останали несвързани полиетералкохолни вериги. Те участват като пластификатор в структурата на полиуретаните. Отчетеното увеличение на удължението при скъсване при включване на поликарбамиди с най-малки размери (табл.7 F1.7), може би се дължи на пластифициращия ефект, който оказват наличните свободни полиетерни агрегати.

Съвместното участие на олигокарбамиди с наноразмери и останали несвързани полиетералкохолни вериги дава обяснение на високата твърдост, високата якост при опън и високото удължение при скъсване, най-ясно изразени при проба F1.7

- ДМА и ИЧ-анализи на фолия, изградени от ОНДП с нарастващо съдържание на ДЕГ в солволизната смес.

Посредством ДМА анализи може да се проследи промяната в морфологията на получения материал в зависимост от вида и съотношението на използваните гликоли, при получаване на рециклат-полиолите. На фиг.6 са представени ДМА криви на фолия получени при участие на ОНДП съдържащи в състава си ДПГ и ДЕГ в различни съотношения и пМДИ (вж.табл.2).



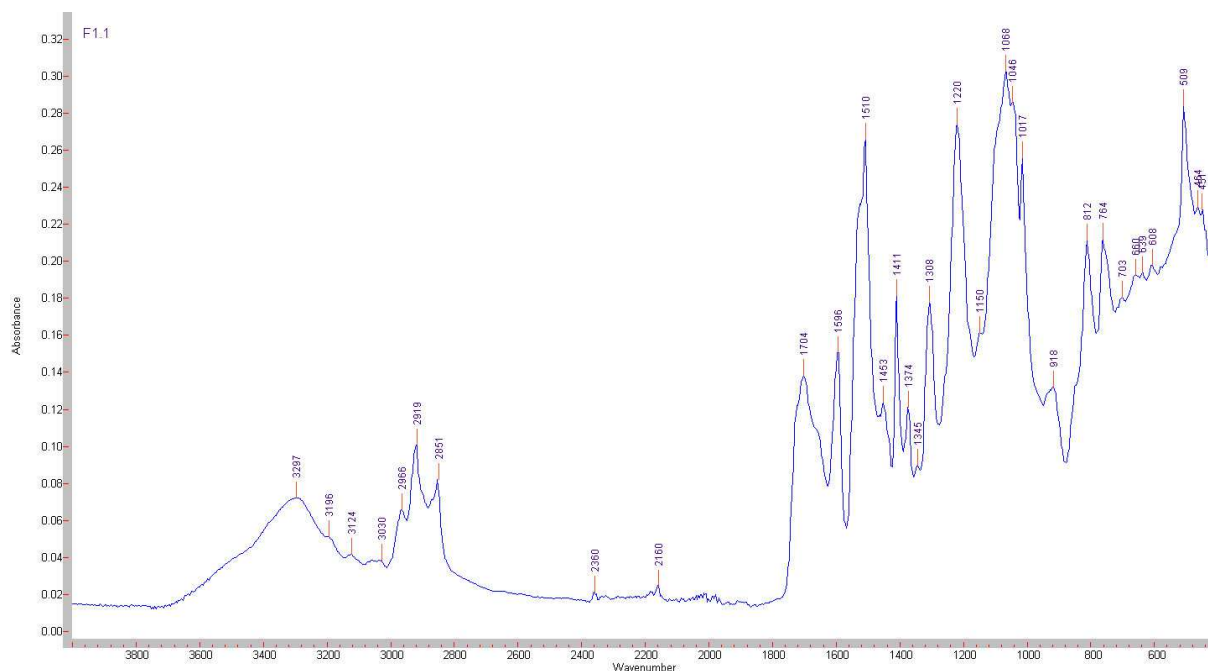
Фиг. 6: Фактор на загубите на полиуретанови фолия, произведени от ОНДП с различни съотношения ДЕГ и ДПГ и пМДИ

Кривите на $\tan \delta$ на ДМА показват намаляване на височината на относителния максимум при около $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, което се смята за β преход. Той се отмества бавно към по-ниски температури. Изненадваща е появата на максимум при $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$, който става все по-силно изразен с нарастване количеството на ДЕГ. Това е типичната T_g на чист полиетер алкохол с Мм около 6000 и с краен блок етилен оксид с 13% крайни групи етилен оксид. Появата на този максимум показва наличието на отделна, свободна фаза полиетералкохол в пробата. Нейното количество се увеличава с повишаване съдържанието на ДЕГ.

Ходът на кривата на $\tan \delta$ между -50 и $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ се обяснява със смесените фази на късо- и дълго-верижни полиетеруретанови вериги. Както е описано по-горе, способността на разграждане на полиуретановия отпадък в полиолната смес нараства с увеличаването на съдържанието на ДЕГ, така че с увеличаване на съдържанието на ДЕГ фазовото смесване се подобрява. Температурата на прехода, отчетена при $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ се отнася за полиуретан, изграден от дълговерижен полиетерполиол (получен при разгаждането на полиуретановата верига) и пМДИ, докато преходът при $+65\text{ }^{\circ}\text{C}$ може да се отдаде на T_g на полиуретан,

образуван от късоверижния ДПГ и пМДИ. Областта между тези два максимума се дължи на смесени фази на различни полиуретанови вериги, съдържащи полиуретани с различна дължина на веригата и степен на агрегиране. Фазовото разделяне на полиуретаните с различни дължини на веригите никога не е пълно и винаги има смесени фази. Приема се, че основите преходи при температура над 100°C , се определят от олигокарбамидите, които са с непрекъсната фаза и образуват част от основната верига, както и кълбовидни структури с висока твърдост. Карбамидната фаза определя структурата на полимера и неговата T_g . Преходът в стъкловидно състояние е при 125°C .

Този резултат се потвърждава и от снетите ИЧ-спектри



Фиг. 7 ИЧ-спектър на проба F1.7

ИЧ спектри, снети след три годишен престой на пробите в лабораторни условия, показват че в материала все още се съдържат свободни ОН групи - ясно изразен пик при $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Има ясно изразен пик при 1707 cm^{-1} , който отговаря на трептене на карбонилна група от карбамидите.

Самата карбамидна група се появява като рамо при трептене от 1665 см⁻¹.

Не се наблюдава наличие на свободни изоцианатни групи.

С това се потвърждава установеното от ДМА анализа за наличие на свободни ОН-групи (при -61°C за дълговерижни полиетери) и наличието на карбамидни групи, изместващи T_g към по-високи стойности.

Допуска се, че наличието на свободни хидроксилни групи в структурата на материала се дължи на високата реактивоспособност на свободните amino групи, което е причина за изчерпване на наличните изоцианатни групи. Поради това аминното число трябва да се взема предвид при съставянето на рецептурата на полиуретан-карбамида.

Данните от ДМА анализите и ИЧ спектроскопия доказват голямото въздействие на олигокарбамидните нано- и микрочастици от рециклат-полиолите върху структурата на новополучените полиуретанови фолия. Това се доказва с изместването на T_g към 125°C, която е значително по-висока от тази на полиуретани получени от късоверижни гликоли и пМДИ. Това говори за възникване на нов тип полиуретани – полиуретан-карбамиди.

- физико-механични и ДМА-анализи на фолия, изградени от ОНДП с нарастващо съдържание на молекулната маса на участващите в солволизната смес полиетиленгликоли .

Увеличаването на молекулната маса на полиетиленгликолите в солволизната смес от 102 на 600, влияе върху морфологичната структура, и се отразява на механичните свойства (вж. табл. 9).

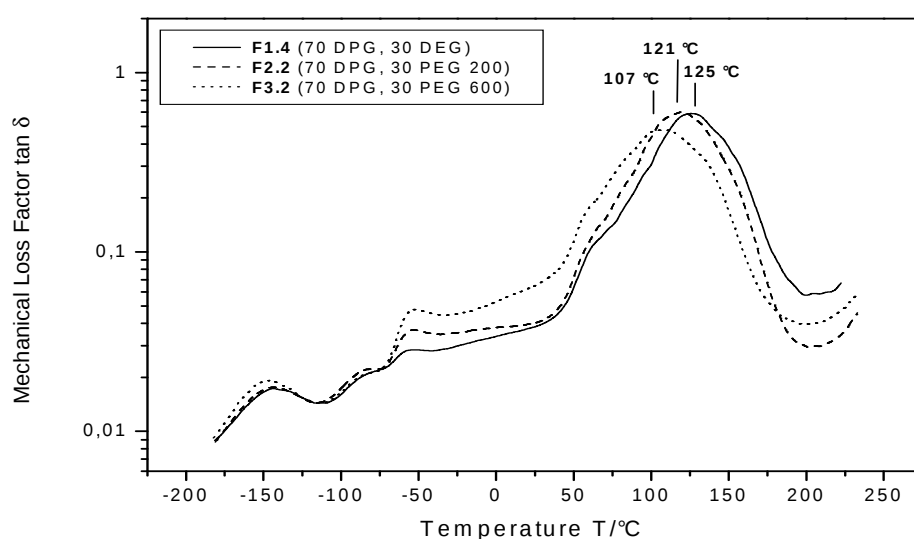
Таблица 9: Механични свойства на фолия при нарастване на молекулната маса на етилен гликолите. ДПГ към (ДЕГ, ПЕГ200 и ПЕГ 600) се отнася както 70 към 30

Проба	Твърдост Шор Д	Якост при опън [МПа]	Удължение при скъсване [%]	Молекулна маса на използваните гликоли
F 1.4	70	47	3.5	102
F 2.2	70	31	8.0	200
F 3.2	68	17	15.0	600

От таблицата се вижда, че с нарастване на молекулната маса твърдостта по Шор Д и якостта при опън постепенно намаляват. Удължението при скъсване се увеличава като показва нарастване на еластичността.

Чрез заместване на ДЕГ от по-дълговерижен ПЕГ в солволизната смес, размерът на частиците на ОНДП нараства.

В полиуретан-карбамидните фолия, получени от тези солволизни продукти с пМДИ, влиянието на дължината на веригата на ПЕГ оказва определено влияние върху свойствата на полиуретаните. Картината на ДМА анализа е показана на фиг. 8



Фиг. 8: Фактор на загубите на полиуретани, образувани въз основа на ОНДП и п МДИ при увеличаване на молекулната маса на етиленгликолите

От фиг. 8 се вижда че височината на пика на нискотемпературния преход при -60°C се повишава с увеличаване на молекулната маса на ПЕГ. Може да се предположи че това се дължи на по-добро включване на олиго-карбамидите в полиетиленоксидният сегмент. Преходът при 65°C се появява като рамо. Това рамо е най-ясно изразено в кривата на пробата, изготвена с ДЕГ. Увеличаването на молекулната маса на ПЕГ води до слабо изразено рамо в кривата на $\tan \delta$.

Тъй като количеството на ДПГ в рецептурата се поддържа постоянно, това подкрепя предположението, че с увеличаване на количеството на етилен оксид в полиетерната верига или чрез увеличаване на дължината на блоковете полиетилен оксид в полиетерната верига, възможността за фазово смесване нараства поради по-доброто разпределение на твърдите домени в сегмента на меките фази.

В ДМА кривата се наблюдава пик при 125°C , за който може да се предположи, че характеризира наличната карбамидна фаза в полиуретановото фолио изградено от рециклат-полиоли с участие на ДЕГ и пМДИ. При участие на ПЕГ 600 в ОНДП T_g се измества към 107°C поради наличието на дълговерижни молекули.

Постепенното намаляване на максимума на T_g и разширяването на областта на T_g вероятно има връзка с въздействието на олигокарбамидните частиците в системата и води до намаляването на здравината и увеличаване на удължението при скъсване. Може би има значение по-доброто фазово смесване.

Намаляването на якостта при опън от 47 на 17 МПа, и нарастването на удължението при скъсване от 3,5% до 15% (вж. табл. 9) при увеличаване на молекулната маса на

полиетиленгликолите показва, че рецептурите с участието на ПЕГ600 са на прага на истински еластомер.

В заключение може да се твърди, че при използването на ОНДП изготвен с участието на дълговерижни полиоли се получава нов тип полиуретан, притежаващ висока твърдост и наличие на еластомерни свойства.

- *фолия, изградени от ОНДП с нарастващо съдържание на меките полиуретанови отпадъци в солволизната смес .*

Механичните свойства на фолията произведени от тези ОНДП с пМДИ при нарастване на количеството на полиуретановия отпадък, при съотношение на ДПГ: ДЕГ = 40:60 са дадени в таблица 10.

Таблица 10: Механични свойства на фолия изработени от ОНДП с нарастване на количеството на меки пенополиуретанови отпадъци.

Проба	полиуретанов отпадък [%]	съдържание на карбамид [%]	Твърдост Шор Д	Якост при опън [МПа]	Удължение при скъсване [%]	Модул на еластичност [МПа]
F 1.74	53	11.1	80	39	2.0	2130
F 1.73	58	12.2	75	30	1.9	1880
F 1.7	63	13.3	70	45	7.0	1960
F 1.71	68	14.3	68	19	16	760
F 1.72	73	15.3	-	-	-	-

Данните от таблица 10 показват намаляване на твърдостта и същевременно увеличаване на удължението при скъсване. Якостта при опън има максимум при 63% ПУ отпадъци в солволизната смес и рязък спад при по-високи концентрации. При повишаване на съдържанието на меки ПУ отпадъци се повишава концентрацията на олигокарбамиди в рециклат-полиолите и леко се увеличава съдържанието на полиетер алкохол. Олигокарбаמידите са склонни

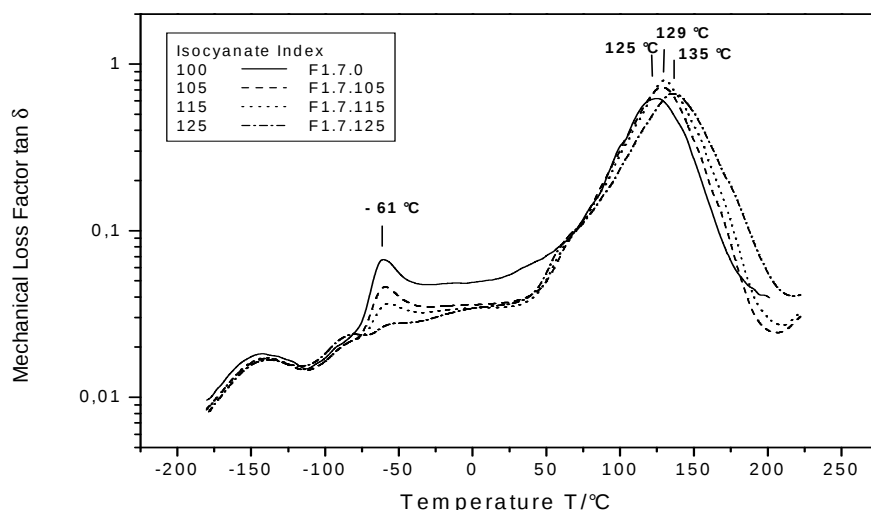
да агломерират в по-голяма степен при по-високи концентрации, водещи до увеличаване размера на частиците. Това води до нестабилност на системата и се потвърждава при използване на 73% полиуретанов отпадък. Получава се ОНДП с много висок вискозитет.

В заключение отново се установи че граничното количество на меки ПУ отпадъци, от които могат да се получат стабилни олигокарбамидни нано- и микродисперсии е 63%. Всеки опит да се увеличи тази стойност води до по-големи олигокарбамидни частици, в резултат, както на реакцията, така и от агломерация.

- фолия, изградени от ОНДП при съотношение на ДПГ: ДЕГ както 40:60 в реакционната смес с промяна на изоцианатния индекс.

Изследването на физикомеханичните показатели на фолия, получени при изменение на изоцианатния индекс показва, че увеличаването му оказва малко въздействие върху якостта при опън, удължението при скъсване и твърдостта на полиуретаните.

Изготвената серия от фолия с нарастване на изоцианатния индекс, цели да провери влиянието на наличните в системата непрореагирани полиетералкохоли.



Фиг.9: Фактор на загубите на полиуретани, произведени въз основа на ОНДП и с 60% ДЕГ и пМДИ, при нарастване на изоцианатния индекс

С увеличаване на изоцианатния индекс от 100 до 125, изчислен само въз основа на ОН-групите в рециклат-полиола, ходът на кривата на фактора на механични загуби в зависимост от температурата, показва различни промени. В нискотемпературната област се наблюдава максимум при -61°C , който постепенно намалява, поради свързването на свободните хидроксилни групи от полиетерите с увеличаване броя на изоцианатните групи (фиг. 9). Факторът на загубите в температурния интервал -50 до $+50^{\circ}\text{C}$ остава по-скоро непроменен. Той променя само своята абсолютна стойност, като е най-нисък при индекс 125.

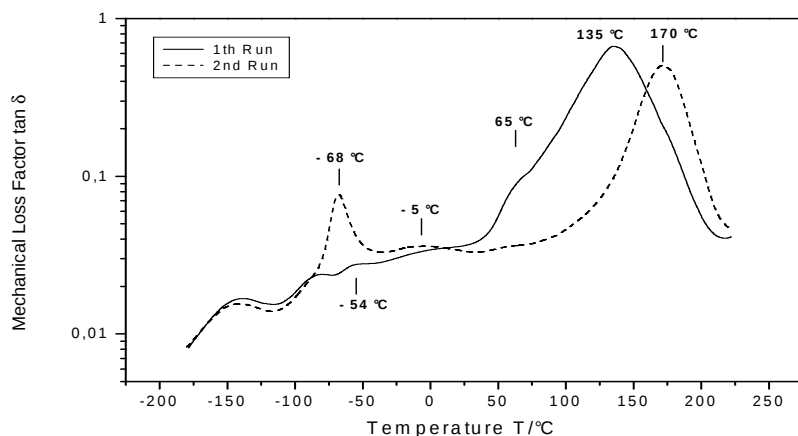
Преходът при $+65^{\circ}\text{C}$ нараства с увеличаване на изоцианатния индекс, показвайки по-доброто фазово разделяне на полиуретаните получени от нискомолекулни гликоли. T_g на карбамидната фаза е изместена от 125°C при изоцианатен индекс 100 до 135°C при изоцианатен индекс 125.

В заключение може да се каже, че увеличението на изоцианатния индекс действително води до по-пълна реакция на хидроксилните съединения. Тъй като индексът е изчислен само въз

основа на хидроксилното число, без да се вземат предвид свободните аминогрупи в олигокарбамидните частици, бе показано че олигокарбамидите винаги участват в реакцията. По този начин те се проявяват като активни нанопълнители, които са вградени в полимерната верига. Отместването на T_g на карбамидната фаза към по-високите температури подкрепя това становище. По-високата степен на реагиране на изоцианатните групи с хидрооксилните и аминни групи води съответно до по-добро омрежване.

- Изследване промяната в структурата на полиуретаново фолио, изградено от ОНДП и пМДИ при повторно нагряване.

С цел да се провери поведението на полиуретан-карбамидите при температурно въздействие проба F1.7-125 (произведена с изоцианатен индекс 125) е подложена на повторно измерване с ДМА. При първото измерване пробата е нагрята до 230 °C със скорост от 1K/мин за около 120 мин., при което процесите на взаимодействие в системата са продължили. Крайната температура от 230°C изненадващо не е довела до деструкция на полиуретановия материал, изграден преди всичко от вторични хидроксилни групи и пМДИ. Приема се че температурата на деструкция на полиуретана обикновено е между 180 и 210 °C. Това води до предположението, че някои от уретановите групи са се разрушили при температура над 200°C. При реакцията на деструкция се формират свободни изоцианатни групи, които могат допълнително да реагират. Тази хипотеза се потвърждава от кривата на фактора на загуби, при повторно снемане на ДМА крива на същата проба (второ измерване) (фиг. 11)



Фиг.11. Фактор на загубите при първо и повторно измерване на проба F 1.7 – 125 при изоцианатен индекс 125

Кривата на фактора на загуби на фиг. 9 при първото измерване, показва T_g при $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ съответстваща на полиетерна фаза. При повторното измерване се появява силно изразен максимум при температура $-68\text{ }^{\circ}\text{C}$, дължащ се на фазата на свободните полиетералкохоли. Областта на T_g на карбамидната фаза се измества от първоначалните $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, при първото измерване до много високата стойност от $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ при второто измерване. Това е доказателство за много по-високата степен на омрежване на материала, което се обяснява по два начина 1) уретановите групи, формирани от свободните amino групи на олигокарбамидите и изоцианатните групи са стабилни по време на целия термичен процес и 2) първоначално съществуващите полиетеруретани се разрушават на полиетер алкохоли и изоцианати (деструкция) в резултат на което новополучените изоцианати, заедно с евентуално неизползваните изоцианатни групи реагират със себе си и формират термично стабилни изоцианоуратни групи чрез тримеризация. И двата пътя водят до по-висока степен на омрежване чрез термично устойчиви групи. Знае се, че

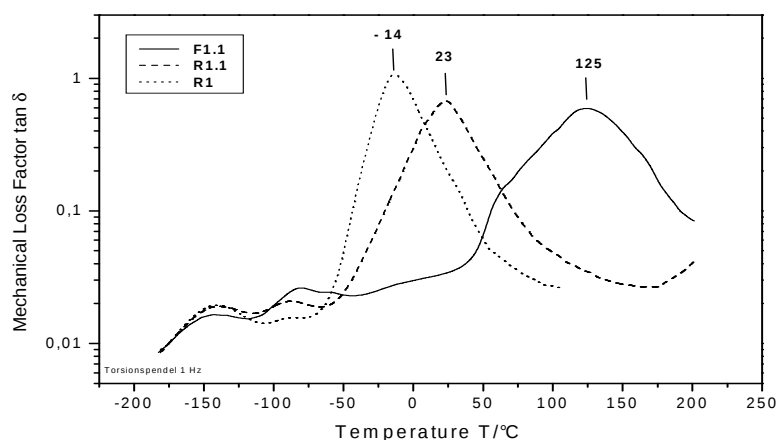
карбамидните групи деструктират при температури над 235 °С, а изоциануратните групи над 375 °С.

Тези резултати показват, че изградените с участието на ОНДП полиуретан-карбамиди, могат да променят структурата си при топлинно въздействие и в следствие на това да проявяват различни свойства.

- Сравнение на ДМА криви на фолия, изработени от ОНДП и свежи полиоли

С цел да се сравни структурата на новите полиуретан-карбамиди с тази на полиуретани с чисти изходни компоненти, са изработени фолия и са подложени на ДМА анализи.

Като модел на полиолния компонент ОНДП V1 са използвани ДПГ и лупранол® 2032 в различни съотношения. За изработването на полиуретановите фолия е използван пМДИ. На фиг. 14 се вижда, че T_g на пробата с 80 хидроксилни еквивалента е при -14°C, при 89 еквивалента е 23°C, докато при случая с ОНДП е при 125°C. По този начин още веднаж се доказва силното въздействие, което оказват олигокарбамидните частици в структурата и свойствата на полиуретан-карбамидите.



Фиг 14: Фактор на загубите на полиуретани, изработени на база ДПГ и лупранол® 2032 в различно съотношение и полиуретан, изработен на база ОНДП

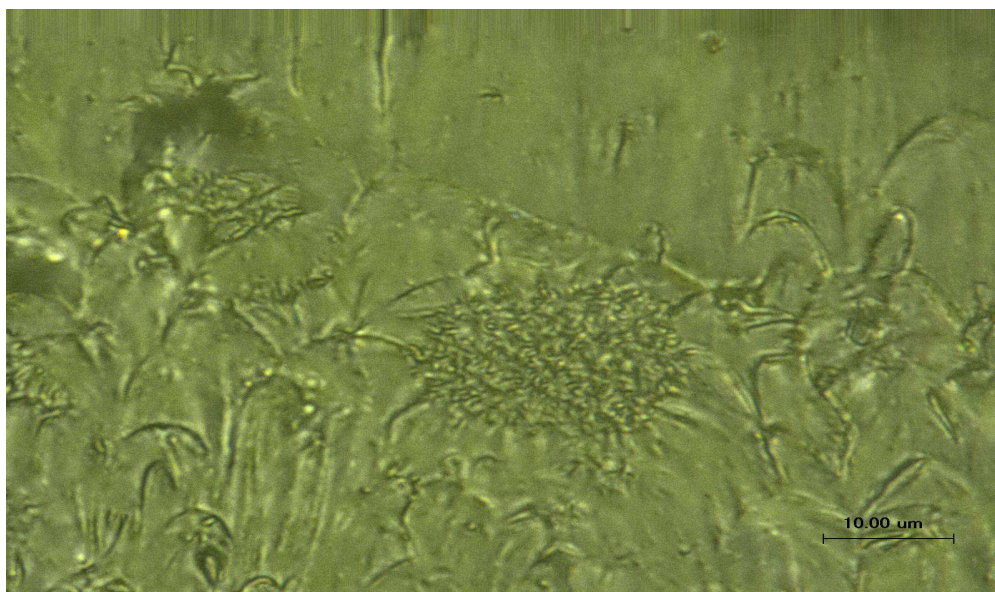
Обобщение: Цялостната експериментална работа по изработване и анализ на полиуретан-карбамидни фолия на база новите ОНДП, съдържащи олигокарбамидни частици с нано- и микроразмери, показва че могат да се получат по-еластични или по-твърди полиуретанови полимери. Те могат да възникват при различни температурни режими. Възможно е да се получат високотемпературно стабилни полимери с T_g над 170 °C. Те могат да се използват като специални полиуретани за покрития или устойчиви на висока температура пени.

2.2.3 Изследване на полиуретан-карбамидни фолия, чрез атомно-силов микроскоп (AFM)

За да се получи допълнителна информация за морфологията на полиуретан-карбамидите, са използвани няколко микроскопски техники.

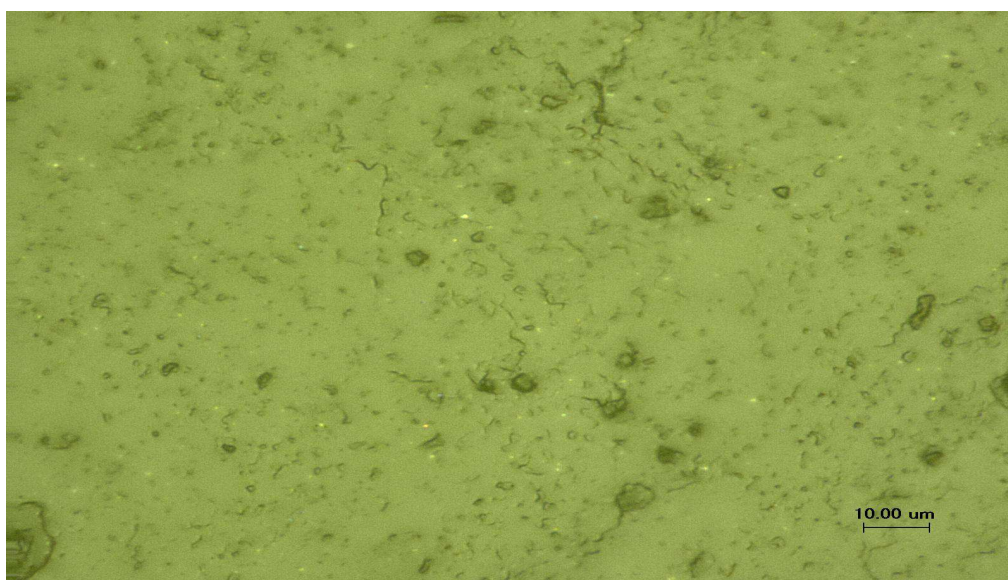
Първоначално са изследвани някои от рециклат-полиолите чрез *светлинен микроскоп* за установяване на наличието на олигокарбамидни частици.

В ОНДП рецептура V1 (фиг. 15) се виждат едни от най-големите частици с размер от 20 μm . Това съответства както на външния вид на ОНДП, който е мътен, така и на резултатите от лазерно светлинното разсейване с разпределение на частиците по размери (фиг.4).



Фиг.15 Карбамидни агломерати при използване само на ДПГ в солволизната смес (проба V1)

На фиг. 16 е показана снимката на ОНДП V1.7, където се разпознават частици в интервала от 1 μm и по-ниски. Това съответства на резултатите от лазерното светлинно разсейване, което показва разпределение на частиците по размери между 20 и 800 nm с максимум при 123 nm. Това се потвърждава и от външния вид на полиола – той е бистър.



Фиг. 16 Карбамидни частици при използване на смес от ДПГ: ДЕГ в отношение 40:60 (проба V1.7)

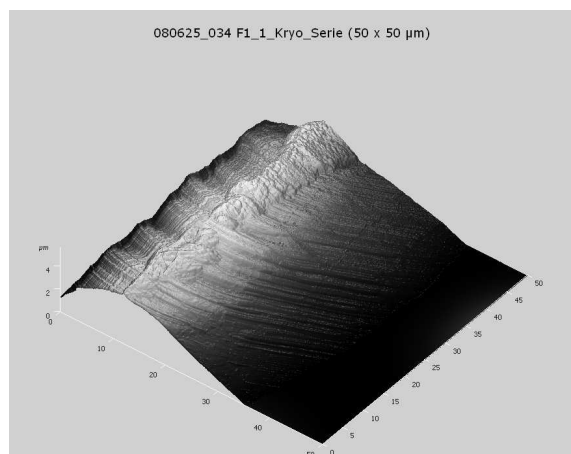
Като се вземат под внимание тези резултати трябва да се заключи, че морфологията на полиуретан-карбамидите е още по-сложна, тъй като трябва да бъдат взети предвид частиците в микро- и наноскалата, намиращи се в ОНДП.

Може да се предположи, че микрочастиците са реални пълнители с активни групи, които могат да се включат в полимерната верига като по-голяма част от тях остават като „разклонение”. Наночастиците се свързват в основната верига и само тези с размери, надвишаващи 100 nm се държат подобно на микрочастиците.

За определяне на структурата на получените полиуретанови фолия е използван *метод означен, като AFM*.

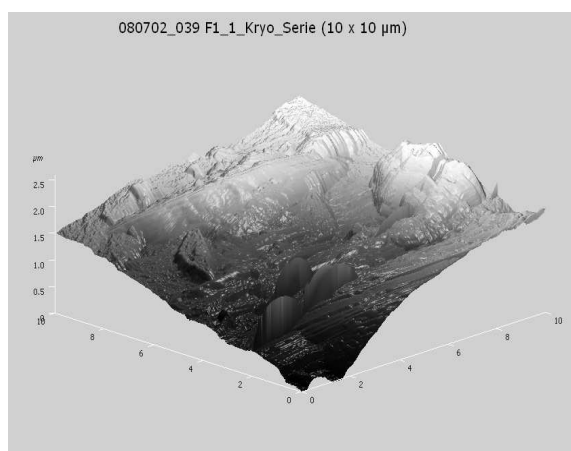
При него под електронен микроскоп се наблюдава пряко получен лом от полиуретаново фолио след като пробата е била замразена. Като резултат се получават снимки в триизмерно пространство, на които може да се види подреждането на структурите в материала.

На фигури 17,18 и 19 са представени снимки на полиуретан F1.1 получен въз основа на ОНДП проба V1 изготвен само с ДПГ като разграждащ реагент. Използваният рециклат-полиол съдържа най-големите карбамидни частици в изследваната серия (вж. Фиг.17)

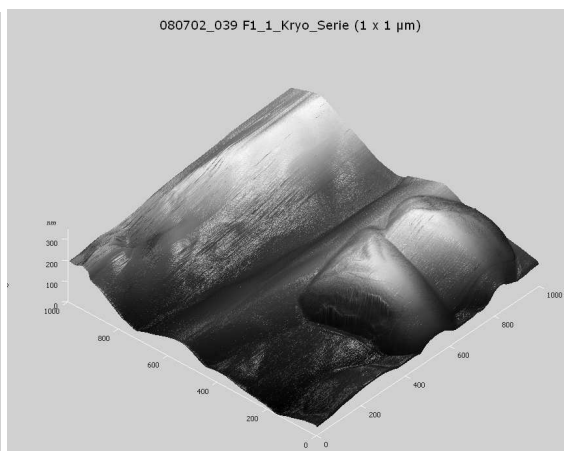


Фиг. 17 проба F1.1 (50x50 µm)

На фиг. 17 се наблюдават линейно подредени структури. Разкъсването се получава винаги в меките сегменти, които се възприемат като „долина“ между ламелите на поликарбамидните вериги в материала. Вижда се че поликарбамидите изграждат непрекъсната фаза в полиуретан-карбамида, което е в следствие на тяхната агломерация.



Фиг.18 проба F1.1
с увеличение (10 x 10 µm)



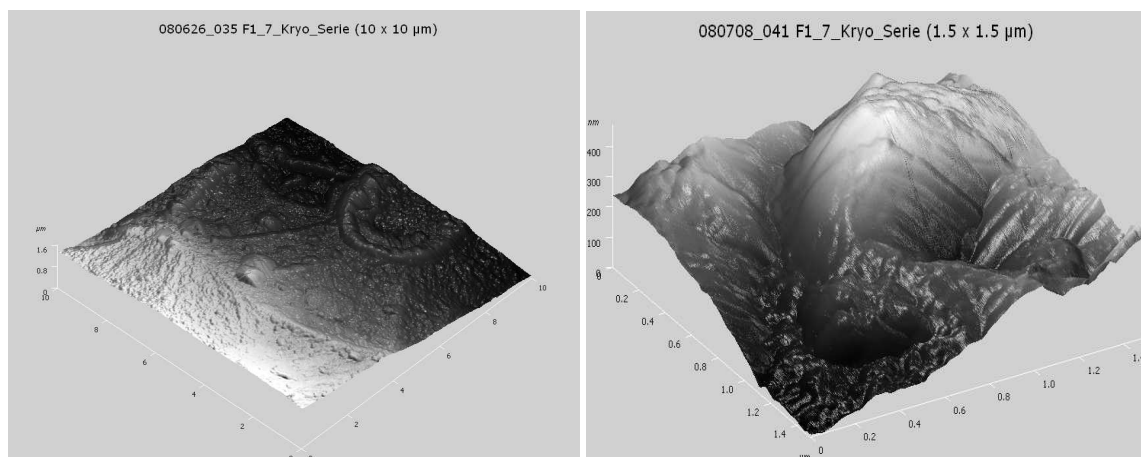
Фиг.19 проба F1.1
с увеличение (1 x 1 µm)

При увеличение на същата проба се вижда, че по-големите поликарбамидни частици формират две различни морфологии – ламелни и глобулни структури и се виждат с големина в диаметър до 4 µm (фиг.18).

На направеното още по-голямо увеличение на изследваната проба (фиг. 19), върху разкъсаната повърхност се виждат

олигокарбамидни частици с големина около 200 nm. Тези единични структури са подредени в слоест (ламелен) строеж и те образуват изразената структура на поликарбамидните частици при тяхната агломерация. Също така тези частици в интервала от 200 до 2000 nm се нареждат в подредени стурктури, както е показано на фиг. 17.

Полиуретан карбамидите, приготвени от ОНДП V1.7 и пМДИ показват малко по-различна картина както може да се види от фигура 20. Използваните ОНДП полиол V1.7 за това фолио съдържат олигокарбамидни частици с най-малък размер (табл.2).



Фиг.20 пробаF1.7 (10 x 10 μm) фиг.21 пробаF1.7 (1,5 x 1,5 μm)

На фиг. 20 се виждат различни надмолекулни образувания под форма на глобуларни, ламелни и пръстеновидни структури. Тези структури се приписват на агломерирали олигокарбамиди, формиращи тази надмолекулна структура.

По-нататъчното увеличение (фиг. 21) показва по-подробна информация за морфологията на полиуретан-карбамида. На тази AFM снимка се виждат ясно агломерирали олигокарбамидни надмолекулни структури.

Резултатите от AFM изследванията на пробите показани по-горе водят до предполагаем модел за морфологията на полиуретан-карбамидите изработени въз основа на новите ОНДП и пМДИ.

Обобщение: Въз основа на резултатите от ДМА и AFM е представен морфологичен модел на полиуретан-карбамидите, произведени на база ОНДП. Вижда се, че олигокарбамидите агломерират и присъстват в материала във формата на надмолекулни агрегати. Те образуват непрекъсната фаза, като полиуретановите вериги действат като свързващи звена (подобно на „панти”), а полиетерполиолните молекули изграждат пластифицираща фаза, намираща се в свободните пространства, образувани от обемистите олиго или поликарбамиди.

Диспергираните олигокарбамидни частици в ОНДП участват активно в изграждането на нов тип полиуретан-карбамиди като се вграждат в основната полиуретанова верига и като образуват непрекъсната фаза.

В случай, че ОНДП и пМДИ реагират при липса на пенообразователи, се получават фолия с изключително добри механични показатели (напр. якост при опън от повече от 45 МПа и удължение 8%) и термо-механични свойства (преход в стъкловидно състояние при температура около 125°C). Получена е твърдост по Шор Д 75. Тези фолия могат да се използват като покрития за кожени или текстилни материали, също за защита на дървени повърхности, както и за покрития върху метални повърхности (подводни части на кораби).

3. Нанасяне на полиуретанови покрития върху естествени материали (кожи) получени на база ОНДП

В рамките на дисертационната работа са изготвени полиуретанови покрития с ОНДП притежаващи най-добри показатели и са нанесени върху проби от естествена кожа.

В резултат на нанасянето върху кожените материали се изграждат филми които подобряват свойствата им. За да бъдат подходящи за практиката тези покрития трябва да отговарят на определени показатели. Като се вземат под внимание изискванията на които трябва да отговарят естествените кожи при употребата им за обувки или галантерийни цели, получените покрития са подложени на анализ за следните показатели:

- съпротивление на огъване с помощта на флексометър
- устойчивост на цвета на триене при възвратно-постъпателно движение
- устойчивост на цвета на водни петна (въздействие с алкален разтвор рН 9)
- паропропускливост:
 - кожа без покритие
 - кожа с покритие
- устойчивост на многократно надлъжно огъване
- устойчивост на огъване около вал с диаметър 2 пъти дебелината на пробата.

Всеки от тези показатели има определено значение в процеса на употреба и се определя въз основа на съответни стандарти – БДС EN ISO или БДС. Анализите са проведени в акредитирана лаборатория за анализ и изпитване на материали в областта на кожарската и обувната промишленост "НЕСМАШИНЖЕНЕРИНГ ЕООД". Приложен е протокол за резултатите.

От протокола, представен след анализите, се установи, че въпреки наличната еластичност на филмите, те не са подходящи за детайли на обувки, които са подложени на многократно огъване. Покритията могат да се използват за детайли в галантерията, които не са подложени на силно огъване. Освен това покритията са устойчиви на вода и третиране с алкален разтвор, което също ги прави подходящи за галантерийни цели. Поради наличието на висока еластичност и термопластични свойства тези полиуретанови материали могат да се използват като материали за бомбета и фортове на обувки.

4. Пилотна инсталация за рециклиране на пенополиуретанови отпадъци в непрекъснат режим

Изпробвана е възможността за протичане на процеса комбинирана аминолиза-гликолиза на пенополиуретанови материали в голям мащаб. Експерименталният опит е проведен въз основа на рецептура V1.7.

Инсталация "LIST" (вж. Приложение) е с осмоъгълно напречно сечение и дублираща обвивка за по-добра термоизолация. Може да работи под вакуум или налягане. Разбъркването се осъществява посредством два успоредно разположени вала. За по-добро мачкане и разкъсване на полиуретановите отпадъци, върху валове има радиално разположени шайби.

В резултат на цялостните изследвания са подбрани конкретни параметри за протичане на процеса в инсталацията:

- температура в реактора: 220 °C
- скорост на подаване на сместа от гликоли и амин - 186 ml/min.
- скорост на подаване на полиуретанови отпадъци - 390 g/min.
- обща продължителност на процеса на рециклиране – 108 min.

- общо количество произведен рециклат-полиол – 63 kg.
- производителност – 35 kg/h, т.е. 840 kg/денонощие.

В хода на реакцията е извършван контрол на вискозитета и хидроксилното число.

Разликата в характеристиките на реакционните продукти спрямо изходната серия са в границите на допустимите $\pm 10\%$, с което се доказва възпроизводимостта на процеса.

Това показва, че успешно е осъществено технологичното внедряване на процеса комбинирана аминолиза-гликолиза в полупроизводствен (пилотен) мащаб.

Изводи

Рециклиране на меки пенополиуретанови отпадъци с цел получаване на нови олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли (ОНДП)

1. Посредством метода комбинирана аминолиза-гликолиза е осъществено рециклиране на полиуретанови отпадъци до получаване на рециклат полиоли със специфични свойства – съдържание на диспергирани карбамидни частици с нано- и микроразмери.

2. Установени са най-подходящите условия за получаването им:

- температура на разтваряне на меките полиуретанови отпадъци : 180 - 220°C.

- време за протичане на реакцията на рециклиране след добавяне на полиуретановия отпадък – 30 минути.

- подходящ подбор на компонентите и тяхното съотношение.

3. Установено е, че най-добро разграждане на меки пенополиуретанови отпадъци се постига при следните условия:

- оптимално количество на включените в системата полиуретанови отпадъци - 63%.

- получаване на рециклат-полиоли, съдържащи най-малки размери на олигокарбамидните частици, се постига при използване на ДПГ и ДЕГ в съотношение 40:60.

- реакцията протича с участието на 5% ДБА.

4. За първи път е постигнато получаване на рециклат-полиоли съдържащи олигокарбамиди с нано- и микроразмери на частиците. Доказано е наличието им, като рециклат-полиолите са стабилни при продължително съхранение.

5. Установи се, че най- малкият размер на получените по този метод на рециклиране олигокарбамидни частици, е в границите от 20 до 200 нанометра.

6. Успешно е осъществено технологичното внедряване на процеса комбинирана аминолиза-гликолиза в полупроизводствен мащаб. Характеристиките на реакционните продукти са в границите на допустимите $\pm 10\%$, с което се доказва възпроизводимостта на процеса в пилотен мащаб.

Получаване на нов тип полиуретанови фолия

7. За първи път са получени полиуретанови фолия на база олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли с нано- и микроразмери на частиците. Те притежават ценни свойства:

- висока твърдост – 70, измерена по Шор Д, висока якост при опън (45 МПа) и високо удължение при скъсване (15%), което доказва силното влияние на олигокарбамидите върху структурата на полиуретановите фолия.

- най-голяма твърдост е получена в полимери, изработени от ОНДП с най-малки размери на олигокарбамидните частици.

- при участие на по-високомолекулни гликоли в солволизната смес се получават много твърди полиуретанови фолия, но с добри еластични свойства.

8. ДМА анализите показват:

- наличие на свободни полиетералкохолни вериги с крайни хидроксилни групи, участващи като пластификатор в системата. Това се потвърждава и с метода ИЧ-спектроскопия.

- наличие на олиго-карбамидни частици в структурата на полиуретан-карбамидите - T_g се измества към 125 °С.

- всички полиуретанови фолия получени на база ОНДП са устойчиви при температура до 230°C, което ги прави подходящи за покрития на различни материали. Установи се че същите са устойчиви на горене след запалване.

9. Посредством метода AFM е установен морфологичен модел на полиуретан – карбамиди, произведени на база ОНДП. Вижда се че олигокарбамидите агломерират и присъстват в материала под формата на надмолекулни агрегати.

Изготвяне на полиуретанови покрития

10. На база произведените ОНДП са изработени полиуретанови покрития, които са нанесени върху естествена кожа. Анализ в акредитирана лаборатория показва, че:

- покритията са подходящи за нанасяне върху кожи за галантерийни цели;
- устойчиви са на сухо и мокро триене и алкални разтвори;
- материалът е годен за изработване на бомбета и фортове за обувки.

11. Поради високата твърдост и устойчивост на висока температура на покритията е възможно нанасянето им и върху метални повърхности (например основа на кораби).

Приноси

Резултатите от цялостната експериментална работа в дисертационния труд представляват принос в решаване на важния в съвременния живот екологичен проблем за оползотворяване на полиуретанови отпадъци.

Чрез целенасочено химично рециклиране на полиуретанови отпадъци са получени нов вид олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли със специфични свойства.

На тяхна база са изработени нов тип полиуретанови материали – полиуретан-карбамиди със съвсем нови свойства и възможности за многостранно приложение.

Успешно е осъществено технологичното внедряване на процеса комбинирана аминолиза-гликолиза в полупроизводствен мащаб. Характеристиките на реакционните продукти са в границите на допустимите $\pm 10\%$, с което се доказва възпроизводимостта на процеса в пилотен мащаб.

Списък с публикациите

Peshkov, V., R. Evtimova, M. Herzog, G. Behrendt: New Synthesis Route for PHD Polyols; Wissenschaftliche Beiträge der TH Wildau 2010/2011, 61-66

Peshkov, V., G. Behrendt, R. Evtimova, M. Herzog, New Polyurethanes with a Polyurea Matrix, Wiss. Beitr. TH Wildau, 2012, S. 93 – 102

Martin, B., R. Evtimova, R. Langenstrasen, I. Pniol, V. Peshkov, G. Behrendt: Closed Loop of Polyurethane Flexible Slabstock Foam Wastes by a Chemical process; Wissenschaftliche Beiträge der TH Wildau 2004, S. 5-12

PCT WO 2009/098 226 (13. 08. 2009), Peshkov, V., H.-D. Hunger, G. Behrendt, Neue Polyharnstoff-Dispersionspolyole und Verfahren zu ihrer Herstellung, DE-OS 10 2009 000 604 (04. 02. 2009/10. 09. 2009)

DE-Anm. 10 2006 058 400 (07. 12. 2006/12. 06. 2008), Peshkov, V., B. W. Naber, K.-H. Schmidt, G. Behrendt (Recyclit GmbH), Verfahren zur Herstellung neuer, flammgeschützter Polyurethane

DE 10 2008 043 824 A1 (20. 05. 2010), Klockemann, W., V. Peshkov, H- D. Hunger, Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Ppolyharnstoff-Beschichtungen