



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ СОФИЯ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

Катедра „Полимерно инженерство“

инж. Весела Йорданова Стойчева

**РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПОЛИУРЕТАНИ
НА БАЗА НОВИ ПОЛИЕСТЕР ПОЛИОЛИ И РАСТИТЕЛНИ МАСЛА
ЗА КОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация

за придобиване на образователна и научна степен „доктор“

по научна специалност 5.10 Химични технологии

(Технология на композитните материали)

Научни ръководители:

проф. д.т.н. Санчи Ненкова

Prof. Dr. Dr. h.c. Gerhard Behrendt

Научно жури:

1. доц. д-р Петър Велев - председател, рецензент

2. проф. д.х.н. Румяна Величкова - рецензент

3. проф. д.т.н. Санчи Ненкова

4. Prof. Dr. Michael Herzog

5. проф. д-р Иво Грабчев

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 129 страници, съдържа 82 фигури и 16 таблици. Цитирани са 174 литературни източника. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертацията.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен катедрен съвет на научното звено на катедра „Полимерно инженерство”, състояло се на 02. 04. 2013 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 07. 06. 2013 г. от 10 часа в зала 424, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

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

Настоящата дисертационна работа е разработена и написана по време на работата ми в Technische Hochschule - Wildau, Германия. Бих искала да се възползвам от възможността и да благодаря на всички, които направиха този престой и разработване на дисертацията ми възможни.

Сърдечно благодаря на научните ми ръководители проф. д.т.н. Санчи Ненкова и Prof. Dr. Dr. h.c. Gerhard Behrendt за ценните напътствия, съвети и подкрепа при разработването и оформянето на дисертационната работа.

Благодаря на доц. д-р Розета Евтимова за гласуваното доверие, компетентната помощ и конструктивните забележки при оформянето на дисертационната работа.

Благодаря на Dr. Harald Goering, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin за ползотворните обсъждания и ценните напътствия при тълкуване на експерименталните резултати.

Благодаря на колегите си от Technische Hochschule – Wildau за направените измервания, отзивчивост и съвети по време на цялостната ни работа – сърдечни благодарности на Uta Knoll и Eckhart Kornejew.

II не на последно място специални благодарности на семейството ми за неоценимата подкрепа, търпимост и кураж. Безкрайни благодарности на съпруга ми Валентин и дъщеря ми Даня - без вашата емоционална подкрепа, нямаше да съм в състояние да завърша тази работа.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

ПУ - полиуретан

MDI - 4,4'-дифенил метан диизоцианат и неговите изомери 2,2'-MDI, 2,4'-MDI

p-MDI (polymeric 4,4'-MDI) - олигомерна смес с променлив състав: 4,4'-MDI - 40-50%;

2,4'-MDI - 2,5-4,0 %; 2,2'-MDI - 0,1-0,2% и други

TDI - толуен-2,4-диизоцианат (2,4-diisocyanato-1-methyl-benzene)

NDI - 1,5-нафтилен диизоцианат (1,5-diisocyanatonaphthalene)

HDI - 1,6-хексаметилен диизоцианат (1,6-diisocyanatohexane)

IPDI - изофорон диизоцианат

(5-isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexane)

HMDI - 4,4'-метилен дициклохексил диизоцианат

(1-isocyanato-4-[(4-isocyanatocyclohexyl) methyl] cyclohexane)

EG – етилен гликол (1,2-ethandiol)

DEG – диетилен гликол (3-oxapentane-1,5-diol)

NPG – неопентил гликол (2,2-dimethyl-1,3-propanediol)

PPG – полипропилен гликол

ДМТ – диметилтерефталат (dimethyl-1,4-benzenedicarboxylate)

ТФК – терефталова киселина (benzene-1,4-dicarboxylic acid)

ЕХД – 2-етилхексан-1,3-диол

АДК – адипинова киселина (hexane-1,6-dioic acid)

ХЧ – хидроксилно число

КЧ – киселинно число

ИЦИ – изоцианатен индекс

GPC – гел проникваща хроматография

ИЧ – инфрачервен

FTIR - инфрачервен спектрофотометър с Фурие трансформация

APP – ароматен полиестер полиол

PET – полиетилен терефталат

DSC – диференциал сканираща колориметрия

DMA – динамично-механичен анализ

T_g – температура на встъпяване

AFM – атомно-силов микроскоп

MCC – микрокристална целулоза

ВЪВЕДЕНИЕ

Полиуретаните с широкия си спектър на приложение, представляват все по-голям интерес като полимерна матрица за изготвяне на разнообразни композитни материали. Те биват използвани като частичен или основен компонент при производството на композитни материали от различен вид и тип с участието на различни усилващи материали. Полиуретанови композити и тяхното производство са познати и описани в специализираната литература. Като полиуретанова матрица се използват термопластични или термореактивни системи на база полиестер, полиестер полиоли и полиоли от възобновяеми суровини.

Огромното разнообразие на изходни компоненти и помощни реагенти позволяват да се увеличи приложението на полиуретаните. Свойствата им могат да бъдат контролирани лесно така, че да се получи материал с необходимите изисквания. Полиуретаните могат да бъдат от изключително меки до здрави и твърди, както еластични, пластични, разпенени, вискоеластични, термопластични или плътни материали. От голямо значение е и тяхната добра устойчивост на изтриване и сравнително ниската плътност.

Днес те заемат шеста позиция от пазара на полимерни материали. Широкият спектър на приложения и все по-големият интерес към полиуретаните води до развиване на силна индустрия по целия свят, като през 2007 г. се достига годишно производство в световен мащаб на повече от 14 мил.т., и потребление от 16-18 мил. тона през 2012 г.. Въпреки тези оптимистични перспективи за полиуретани, те са силно зависими от петролни суровини. Ето защо се търсят нови алтернативи за производство и заместители. Използването на природни суровини като изходни материали за полиуретани е ценна алтернатива. Различни технологии са приложени успешно досега само за получаването на полиолния компонент. Синтезът на изоцианатният компонент, е по-голямо предизвикателство и все още не са достигнати задоволителни резултатите. Разработени са полиуретанови материали, съдържащи повече от 50% естествени суровини, които показват термични и физико-механични свойства, сравними с полиуретаните на база петролни суровини. Подсилени с естествени влакна като лен, коноп, дървесни влакна, люта, вискоза и други се постигат полиуретанови композити, съдържащи до 70% възобновяеми материали.

В настоящия момент от значение са полиуретани за композитни материали, за това са необходими и разработване на цялостно нови полиуретанови системи, които да се вписват в съвременните тенденции и изисквания. На този проблем е посветена настоящата дисертационна работа.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

Целта на дисертационната работа е разработване и изследване на полиуретани на база нови полиестер полиоли с повишена хидрофобност и техните смеси с разнообразни растителни масла в различни съотношения за получаване на композитни материали.

Във връзка с целта могат да се формулират следните задачи:

1. Синтез на полиестер полиоли на база ЕХД дълги разклонени алифатни вериги по два пътя на синтез, чрез директна кондензация на ТФК и преестерификация на ДМТ.
2. Проучване на възможността на размесване на синтезираните полиестер полиоли с високо процентно съдържание на различни растителни масла и охарактеризиране на полиол-масло смесите.
3. Разработване на нови системи за получаване на плътни полиуретани за леене с ново синтезираните полиоли и техните полиол-маслени смеси. Изследване влиянието на различни растителни масла, включени в системните рецептури, върху свойствата на крайните полиуретанови продукти.
4. Изследване на възможността за влагане на разработените нови полиуретанови системи като матрица за получаване на композитни материали. Определяне на отношението структура – свойства.

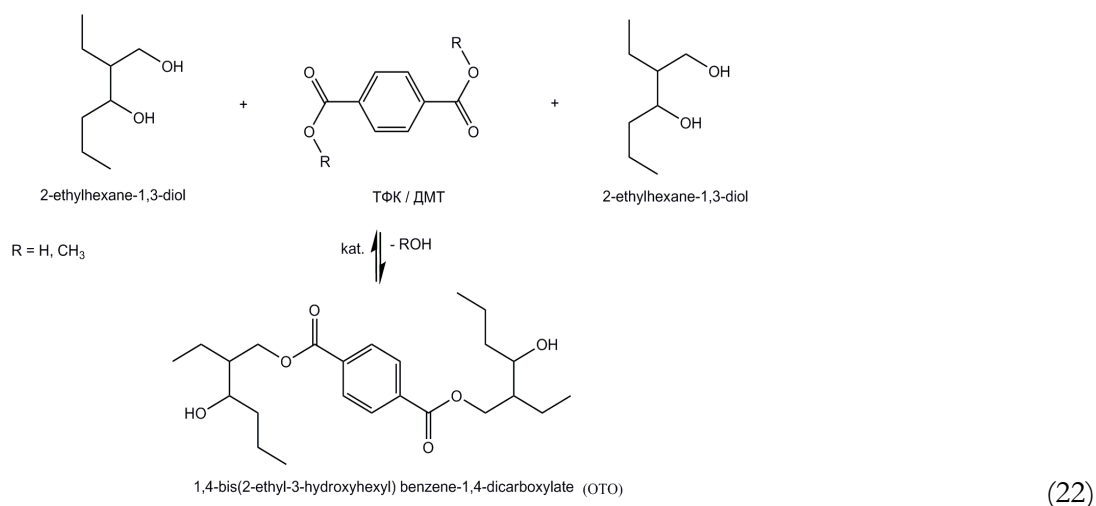
III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

В изпълнение на горепосочените задачи експерименталната част на дисертацията е проведена в няколко етапа:

- синтез на нови хидрофобни полиестер полиоли
- получаване на полиуретани за леене
- включване на новополучените полиуретани като полимерна матрица в композитни материали

1. Синтез на полиестер полиоли

Проведени са поредица от опити, с цел получаване на полиестер полиоли на основата на 2-етилхексан-1,3-диол и диметилтерефталат (ДМТ) или терефталова киселина (ТФК), в присъствието на различни катализатори. Двата пътя за получаване на полиестер полиолите, съответно чрез преестерификация на ДМТ или чрез директна кондензация на ТФК, са осъществени технологично по аналогичен начин. Реакцията може да се представи със следната принципна реакционна схема:



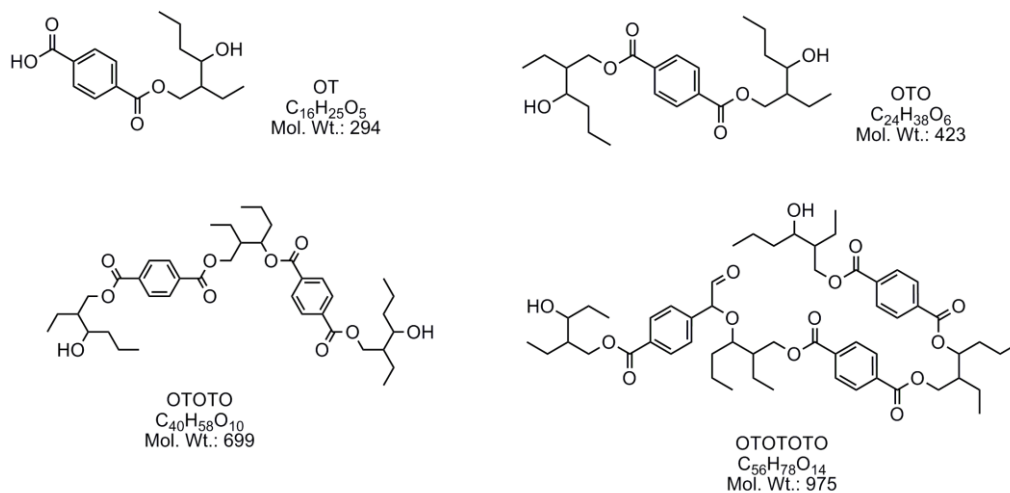
Основната цел е получаване на полиестер полиоли с висока хидрофобност, разклонените алифатни вериги и преобладаващи вторични хидроксилни групи, които да осигуряват значително бавна реакция с диизоцианати. Параметри на синтезираните продукти са в следният диапазон: $XЧ$ 250 – 300 mg KOH/g; $KЧ$ < 1,5 mg KOH/g; *вискозитет макс. 10 Pa.s; реакционно време* < 8 часа.

1.1. Кондензация на терефталова киселина с 2-етилхексан-1,3-диол

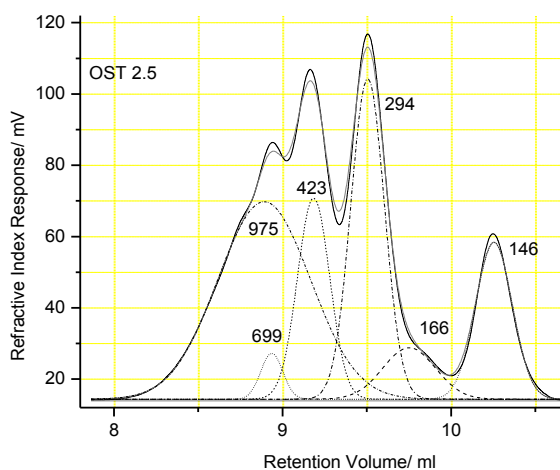
Проведени са поредица от опита при аналогични реакционни условия. Получените полиоли са хомогенни, бистри и прозрачни с висок вискозитет. Дразтичните разлики в киселинното число и вискозитета на полиолите се дължат на различната продължителност и температурата на колоната, при която се отделя дестилата. В случая се цели получаване на 2-етилхексан-1,3-диол

диестер на терефталовата киселина с теоретично изчислено хидроксилно число в порядъка на 272 mgKOH/g и възможно ниско киселинно число.

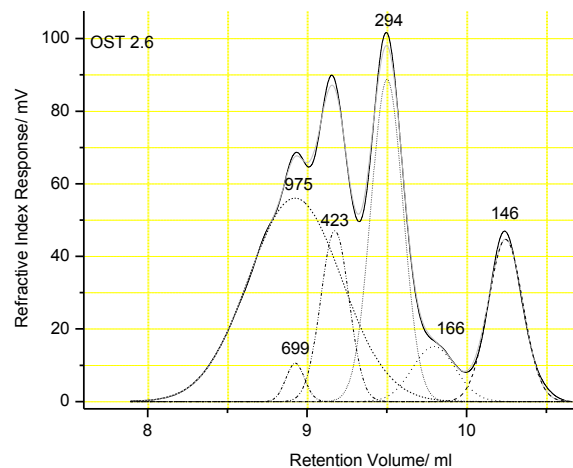
При опити OST2.5 и OST2.6 се наблюдава значително понижение на вискозитета, но киселинното число остава високо, което се дължи на непълно протеклата реакция на поликондензация. Получените продукти представляват смеси от изходните компоненти и моно-, ди- естер и олигомери на 2-етилхексан-1,3-диола с терефталовата киселина.



Това се вижда от направените GPC анализи на полиолите OST2.5 и OST2.6, където личат остатъчни пикове на изходните реагенти (фиг. 6 и 7).



Фигура 6: GPC спектър на полиолен продукт OST2.5 със сепарация на пиковете на отделните компоненти



Фигура 7: GPC спектър на полиолен продукт OST2.6 с разделяне на пиковете за отделните компоненти

GPC спектрите на двата полиола са почти напълно припокриващи се с малки изключения в интензитета при пиковете на ТФК (166), диестера (ОТО) и олигомера с Мп 698 g/mol. Средната молекулна маса и за двата диола може да се приеме за 400 g/mol. Въпреки дългото реакционно време, в крайните продукти делът на изходните компоненти и моноестера е значителен, а в

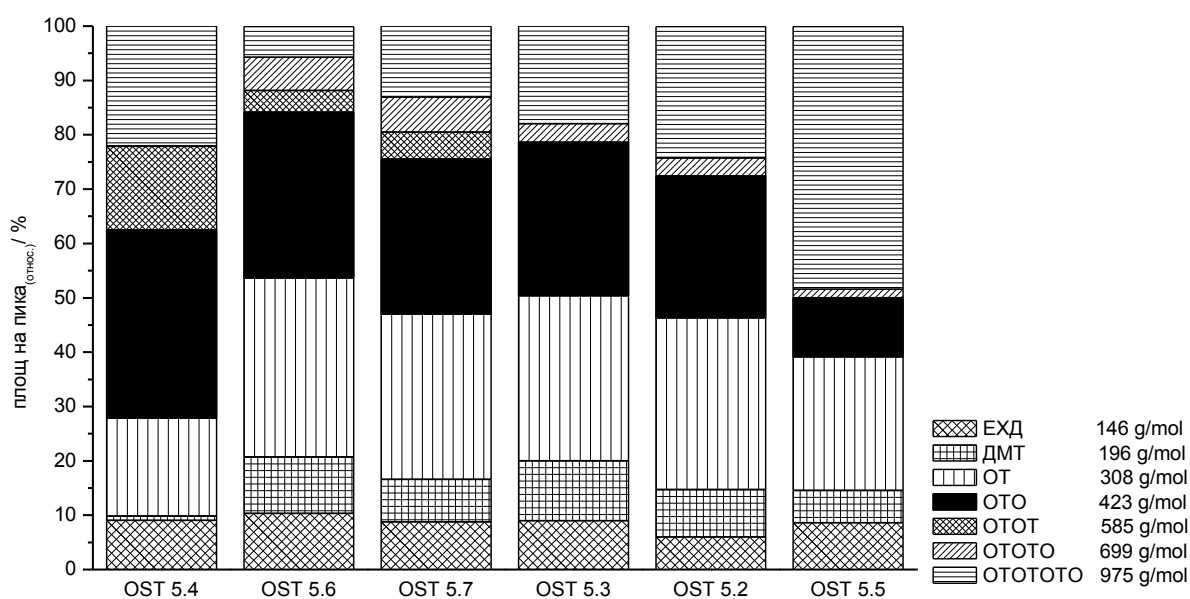
същото време се благоприятства протичането на допълнителното естерифициране на крайните вторични хидроксилни групи от диестера до образуване на олигомери.

Обобщение: Резултатите от синтеза на полиоли на база ТФК и ЕХД не са особено удовлетворителни относно изследваните параметри, но полиол OST 2.6 може да се приема за сравнително добър от гледна точка на вискозитета и ХЧ и поради това е използван в следващите етапи на работа – получаване на полиуретани на база полиоли от ТФК.

1.2. Преестерификация на диметилтерефталат с 2-етилхексан-1,3-диол

Подобно на описания вариант чрез кондензация на ТФК и тук желаният продукт е диестер (ОТО) с молекулна маса 423 g/mol, ХЧ – 270 mg KOH/g. Технологично опитите са проведени аналогично на вече описаните.

Представените полиоли показват съществени различия във вискозитета и ХЧ. КЧ на продуктите е повече от удовлетворително около 1 mg KOH/g, което е в желаните граници за полиестер полиолите. Опити OST 5.3, OST 5.4 и OST 5.5 са проведени с различни катализатори съответно манган(II)ацетат, кобалт(II)ацетат и DBTL. Получените резултати не се различават съществено от опитите проведени с калаен(II)октоат, с изключение на по-дългото реакционно време, което е доказателство, че първоначалният избор на катализатор е добър и по нататък ще бъдат обсъждани опитите проведени с калаен(II)октоат. Разликата в процентното съотношение на отделните компоненти в полиолите, получени чрез преестерификация на ДМТ с ЕХД е представена на фигура 12.



Фигура 12: Диаграма на молекулно масовото разпределение на отделните компоненти в полиестер полиолите, получени при преестерификация на ДМТ и ЕХД

Предварително одобрените продукти OST 5.6 и OST 5.7 показват различия в процентното съотношение на отделните компоненти в полиолната смес. Полиол OST 5.6 е с по-добро процентно разпределение на компонентите в сравнение с OST 5.7, интензитета на пика за предпочитания диестера (ОТО – 423 g/mol) е с 10 % по-висок, а олигомера (ОТОТО – 975 g/mol) е с 20 % по-нисък при OST 5.6, което е обяснение за по-ниския вискозитет на полиола.

Следователно полиола OST 5.6 се приема за подходящ, отговарящ на предварително поставените изисквания и именно с него се работи в следващите етапи при получаване на полиуретани на база полиестер полиоли от ДМТ.

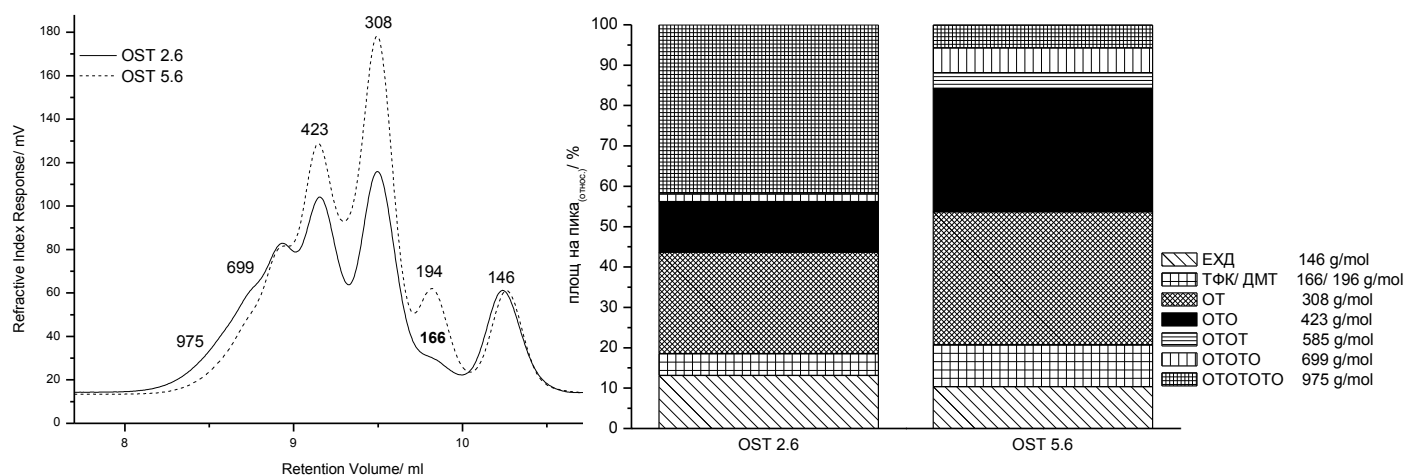
1.3. Сравняване на полиолите получени чрез масова кондензация на терефталова киселина или преестерификация на диметилтерефталат

Подобно на очакваното ХЧ на полиолите по двата метода са в областта 250 до 310 mg KOH/g. Вискозитетите са сравнително високи, което не е изненадващо за полиестер алкохоли с такива стойности на хидроксилните числа. Изненадващо е, че вискозитета на полиолите, получени при директната кондензация на ТФК са по-високи от тези при преестерификация на ДМТ, като при тях и КЧ е значително по-високо от желаното за полиестер алкохолите (под 1,5 mg KOH/g).

Таблица 6: Характеристика на полиолите получени чрез кондензация и преестерификация

Параметри	Хидроксилно число [mg KOH/g]	Киселинно число [mg KOH/g]	Вискозитет (25°C)[mPas]
кондензация на ТФК + ЕХД	280 - 310	3,1 – 6,3	5300 - 80000
преестерификация на ДМТ + ЕХД	250 - 310	0,6 – 1,2	8900 - 29000

При направената съпоставка на площта на пиковете за молекулно масовото разпределение на двата избрани полиола, получени чрез директна кондензация на ТФК (OST 2.6) и чрез преестерификация на ДМТ (OST 5.6) с ЕХД се наблюдават значими различия (фигура 14). Преестерифицирания продукт е с по-голямо процентно съотношение на моно- и диестера (ОТ – 308 g/mol и ОТО – 423g/mol), а съответно олигомера ОТОТОТО – 975 g/mol е с повече от 20 % по-ниско, което е още едно доказателство, че именно полиола OST 5.6, получен при преестерификация на ДМТ с ЕХД е с по-добри характеристики.



Фигура 14 : Сравняване на молекулно масовото разпределение на полиоли от GPC анализ, получени чрез масова кондензация на ТФК (OST2.6) и преестерификация на ДМТ (OST5.6) с 2-етилхексан-1,3-диол

Обобщение: Резултатите от синтеза на новите полиестер полиоли от ДМТ и ЕХД след оптимизиране на метода, показват по-добри характеристики за приложение в полиуретанови системи по отношение на КЧ, вискозитета и GPC анализа. В заключение може да се каже, че това е по-добрата алтернатива за синтез на полиестер полиолите за специално приложение.

Полиолите на база ЕХД са полезни за придаване на специални нови свойства на полиуретаните като по-висока температура на встъкляване, по-добри електроизолационни свойства и висока устойчивост на химикали и вода въз основа на високата им хидрофобност и симетрия на молекулата, за разлика от стандартните полиестер полиоли, получени от фталова киселина.

2. Получаване на смеси от синтезираните полиестер полиоли с растителни масла

Синтезираните полиестер полиоли в предходния раздел са със значително високи вискозитети, което би затруднило работата с тях при получаване на полиуретани за леене. Поради това трябва да се търсят методи и средства за понижаване на вискозитета им. В рамките на настоящия дисертационен труд е приложен метода с добавки на растителни масла. Въз основа на специфичната структура на синтезираните полиестер полиоли, те притежават хидрофобност, дължаща се на използвания диол ЕХД, и именно това ще позволи смесването им в големи количества с растителни масла, за разлика от традиционните полиестер полиоли. Това предположение се основава и на направените експерименти за разтваряне на n-пентан в синтезираните полиоли. Те показват трикратно по-висока способност да разтворят n-пентан (> 20 тегл.-%) в сравнение от стандартните полиестер полиоли. С добавките на масла в полиола се цели и получаването на полиуретани с висок дял на възобновяеми суровини. При това не

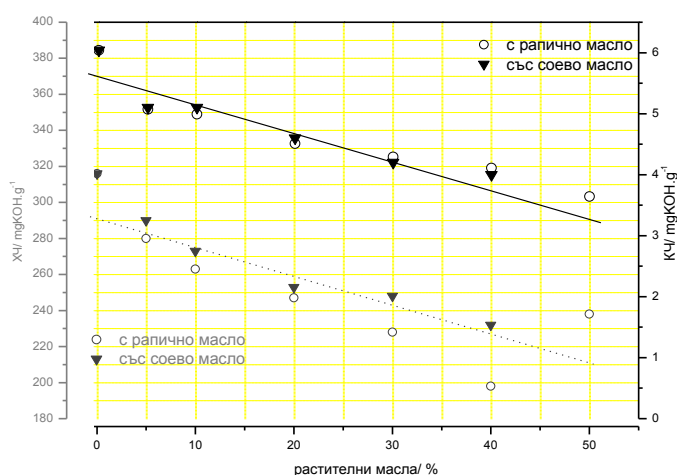
специални, а масови растителни масла: рапично, соево или хидрирано кокосово масло, които имат голям дял в произвежданите растителни масла в световен мащаб.

Подобен ефект е изненадващ и неочакван, поради досегашните опити с подобни ароматни полиестер полиоли (АРР), които позволяват подобна съвместимост максимално до 5 тегл.-%, над тези граница смесите са нестабилни, мътни с разслояване.

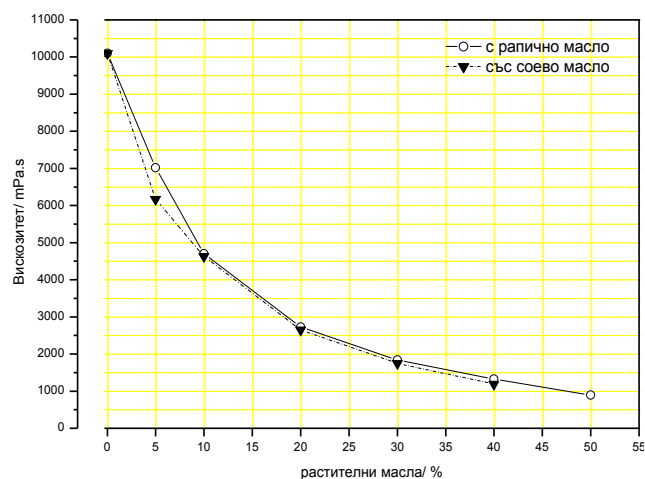
2.1. Смеси с растителни масла на полиестер полиол OST 2.6 на база терефталова киселина

С избрания полиестер полиол OST 2.6 синтезиран чрез масова кондензация на ТФК с ЕХД, е изследвана възможността за получаване на смеси с рапично и соево масло до 50 тегл.-%. Получените полиол-масло смеси са бистри и хомогенни в продължение на години. При пробата с 50 тегл.-% с рапично масло се наблюдава значително по краткосрочна стабилност по отношение на бистрота. Именно за това серията със соево масло е изследвана до 40 тегл.-%.

На фигура 15 е представено графично изменението на ХЧ и КЧ на полиол-масло смесите за двете серии. ХЧ на смесите с рапично и соево масло намаляват с разреждането на полиола до 40 тегл.-% почти в очакваното теоретично процентно разреждане. Подобен е и ефектът при киселинното число на смесите, което е особено благоприятно за този тип полиоли от ТФК, поради високото КЧ от 6 mg KOH/g, което се понижава до 4 mg KOH/g. Това е все още над желаното за подобни полиоли за полиуретанови системи.



Фигура 15: Промяна на КЧ и ХЧ при размесване с растителни масла на полиол OST 2.6



Фигура 16: Изменение на вискозитета на полиол-масло смеси с растителни масла

Особено благоприятен ефект се наблюдава при кривите на вискозитета, представени на фигура 16. При смесите на полиол с рапично и със соево масло вискозитетът на изходния полиол OST

2.6 се понижава от 10000 mPa.s на почти 1000 mPa.s с 40 тегл.-% масло. Това е повече от желано за влагане на тези полиолни смеси в двукомпонентни полиуретанови системи. Също така при изготвяне на композити с полиуретанови системи на база синтезираните полиоли с различни текстили чрез армиране, е много важен ниският вискозитет на полиола, съответно и полиолните системи за бързото размесване с изоцианат и добро пропиване (пенетриране) на текстила от полиуретановата матрица.

2.2. Смеси с растителни масла на полиестер полиол OST 5.6 на база диметилтерефталат

С подбрани полиестер полиол OST 5.6 от серията полиоли, получени чрез преестерификация на ДМТ са направени поредици от смеси с рапично, соево и хидрирано кокосово масло съответно с 5, 10 и 40 тегл.-%. Съобразно опитите описани в подраздел 2.1. е преценено, че е уместно да се проверят смесите с екстремни стойности, без да се изследват пълните серии, а и да се провери възможността за получаване на стабилни смеси от този полиол с хидрирано кокосово масло.

Промените в хидроксилното число в трите серии OST 5.6 не се различават особено от сериите смеси с полиол OST 2.6. ХЧ се понижават по очакваното теоретично разреждане на смесите с 5, 10 и 40 тегл.-% при трите серии с рапично, соево и кокосово масло. Промените в киселинното число обаче при различните масла и проценти са съвсем минимални - под $\pm 0,1$ mg KOH/g, което не съвпада с теоретичното разреждане на смесите. Възможна причина за това може да е фактът, че маслата съдържат минимални количества свободни мастни киселини, които повлияват определянето на КЧ в тази област. Вижда се, че стойностите на вискозитетите отново се доказва, че спадат драстично от 10000 mPa.s при полиол OST 5.6 на почти 1000 mPa.s при смесите с 40 тегл.-% масла.

При сравнение на отрязъка от DSC кривите за трите серии полиол-масло смеси на полиол OST 5.6 с рапично, соево и кокосово масло се открояват пиковете на топене на чистите масла и тези на пробите с 40 тегл.-% масло в полиолните смеси. Температурата на топене при хидрираното кокосово масло е в областта 18 до 23°C за разлика от другите използвани масла, при които тя е около -20°C. Тези различия се определят от броя на двойните връзки, дължината на веригите и съдържанието на линейни мастни киселини. Независимо от това общ извод за трите серии от полиол-масло смеси е, че смесите с повече от 5 тегл.-% показват пик на топене на DSC кривите, което е свидетелство за кристализиране на отделна фаза от масло при ниски температури в смесите.

Обобщение: В заключение може да се каже, че желаният резултат при смесването с растителни масла на полиолите, получени и по двата пътя на синтез, чрез директна кондензация с ТФК или преестерификация на ДМТ са повече от задоволителни. На първо място понижаването на вискозитета, дори и при пробите с 5 тегл.-% масло се наблюдава голямо понижение с 3000 mPa.s, а едновременно с това смесите са стабилни и не показват разделяне на фазите при направените анализи. Пробите с 10 до 40 тегл.-% масло показват отделна фаза при замразяване, но вискозитетът се понижава пропорционално с повишаване на процентите масла в полиол-масло смесите, т.е. остава отворен въпроса относно какво влияние ще оказват тези свойства върху следващия етап на работа, а именно върху полиуретановите системи. За целта на този етап на работа не се избира конкретен продукт от полиол-масло смесите за по следващите изследвания, а се изследват полиуретанови системи с всички серии от избраните полиоли OST 2.6 на база ТФК и OST 5.6 на база ДМТ и техните смеси с различни растителни масла.

3. Получаване и изследване на омрежени полиуретани

Следващият важен етап на дисертационния труд е разработване и изследване на нови полиуретани за лееене, на база двата типа полиестер полиоли, съответно от ТФК или ДМТ с ЕХД и полиол-масло смесите от тях при взаимодействие с полимерен дифенилметан диизоцианат (p-MDI). Получават се омрежени полиуретани и то с наличие на твърди сегменти. Синтезираните в рамките на дисертацията полиестер полиоли, съдържат преобладаващи вторични хидроксилни групи и ароматно ядро като централен структурен елемент. От друга страна p-MDI е с функционалност почти 3 и преобладаващи ароматни ядра, които оказват влияние върху подвижността на метиленовата група. Поради това и полиуретановата структура е омрежена при твърдите сегменти и появява минимална подвижност във веригите.

Специалните свойства на синтезираните полиоли, а именно хидрофобност и преобладаващи свободни вторични хидроксилни групи, допринасят за получаването на омрежени аморфни полиуретани с несегментирана структура. Постига се забавяне на реакцията с p-MDI.

Обобщено може да се каже, че използваният подход при получаването на полиуретаните на основата на синтезираните полиестер полиол и техните полиол-масло смеси с p-MDI е оригинален и до сега неописан в литературата.

3.1. Полиуретани на база полиоли и полиол-масло смеси от терефталова киселина

От избрания полиол на база ТФК, OST 2.6 в раздел 1.1. на дисертацията и описаните серии на полиол-масло смеси в раздел 2.1. са изготвени полиуретани с p-MDI, без използване на

катализатори и добавки. Последователно се разглеждат отделните серии с рапично и соево масло и накрая се сравняват охарактеризираните образци помежду си.

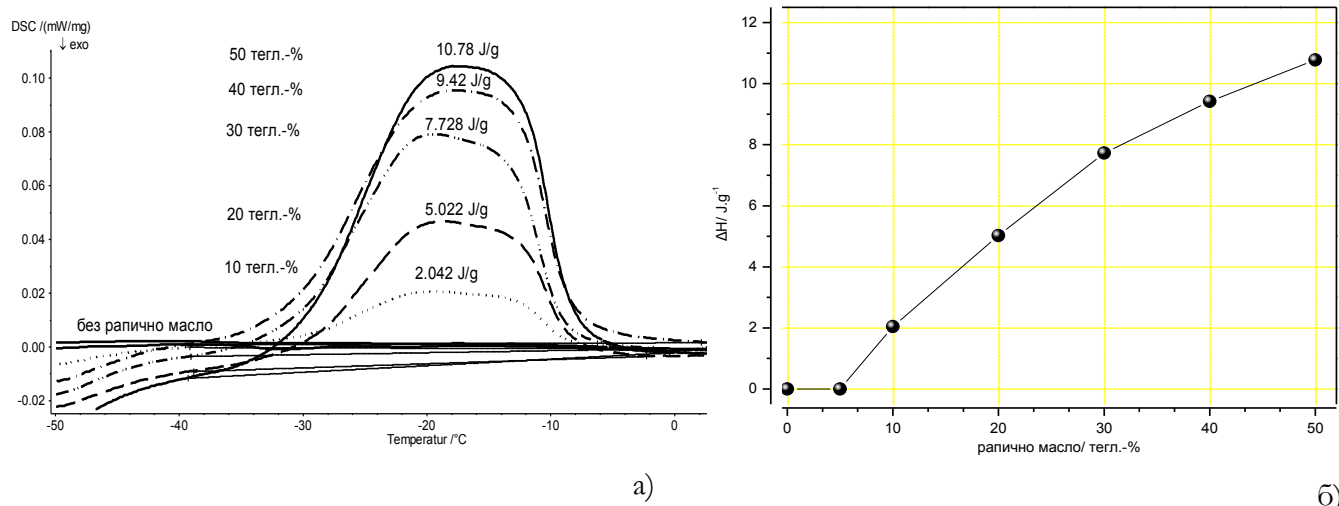
3.1.1. Полиуретани от полиол-масло смеси на полиол OST 2.6 с рапично масло

Полиуретаните са направени по описания вече начин с *p*-MDI от полиол OST 2.6 и неговите смеси с рапично масло, излетите в тефлонова форма са втвърдени при 120°C за 3 часа в сушилня. Направени са съответните измервания и резултатите са представени в таблица 13.

Таблица 13: Характеристика на изляти полиуретани от полиол OST 2.6 на ТФК и негови полиолни смеси с рапично масло от 5 до 50 тегл.-%

Проба	2.6p	2.6R5Gp	2.6R10Gp	2.6R20Gp	2.6R30Gp	2.6R40Gp	2.6R50Gp
Параметри							
Полиол-масло смес	OST2.6	OST2.6 R5G	OST2.6 R10G	OST2.6 R20G	OST2.6 R30G	OST2.6 R40G	OST2.6 R50G
<i>g</i>	80	80	80	80	80	80	80
<i>p</i> -MDI, <i>g</i>	60,4	53,5	62,7	47,2	43,5	37,7	45,5
Реакционна температура, °C	120	120	120	120	120	120	120
Време на реакцията, <i>h</i>	3	3	3	3	3	3	3
Вид на пробата	плоча	плоча	плоча	плоча	плоча	плоча	плоча
<i>T_g</i> от DSC след 1 - измерване, °C	106	93	79	92	92	89	92
<i>T_g</i> от DSC след 2 - измерване, °C	107	96	83	92	94	90	93
<i>T_g</i> от DMA - <i>tan δ</i> , °C	124	117	93	103	104	108	103
Твърдост Shore D, -	84	83	85	81	78	75	75
Диелек. якост, kV/mm	146	161	102	153	175	175	175
Якост на удар, kJ/m ²	6	10	6	28	19	16	24
Механични изпитвания							
σ, MPa	35±9,5	27±10,3	32,5±8,7	37±8,9	33±7,7	27±4,6	33,6±2,1
ε, %	1,57±0,55	1,15±0,46	1,41±0,39	2,07±0,67	2,04±0,58	1,85±0,37	2,38±0,21
E- Modul, MPa	2436±77	2429±97	2414±130	2088±30	1843±59	1619±44	1623±66

На ПУ са направени DSC измерванията от -100 до 220°C, охлаждане и повторно нагreti от -100 до 250°C. След първото нагряване се забелязват минимални екзотермични пикове в следствие на последващи реакция на омрежване в хода на измерването, което е свидетелство за не докрай втвърдените полиуретани. Това се вижда и от промяната на *T_g* на пробите с 1 до 4 K при второто нагряване, където отсъства екзотермичен пик от реакция на остатъчни реактивни групи в материала. При ниските температури -16 до -18 °C и при двете DSC измервания в апарата се появява ендотермичен пик при пробите с 10 и повече тегл.-% рапично масло в полиола (фигура 32a) от топене на кристализираното рапично масло в материала.



Фигура 32: Енталпия на стапяне при ПУ с 5 до 50 тегл.-% рапично масло в полиола от DSC измерванията след 1-во нагряване в апарата: а) отрязък на DSC криви в областта -50 до 0°C; б) зависимост на площта на ендотермичните пикове в зависимост от добавките рапично масло

Подобно на DSC кривите за чистите полиол-масло смеси (виж точка 2.1) и тук това е ефект от високия процент на рапично масло в полиола, тъй като площта на пиковите се увеличава пропорционално с количеството на рапично масло както е показано на фигура 32б. T_g на пробите с промяната на рапично масло в полиолните компоненти от 5 до 50 тегл.-% след второто измерване на DSC се понижава максимално с около 10 K в сравнение с пробата без добавки на масло 2.6р, след което остава практически константна. Това изместване на T_g към ниските температури с повишаването на рапично масло в полиола се дължи на пластифициращият ефект на хомогенно интегрираните масла в полиуретана. Този ефект се наблюдава и при DMA измерванията.

Обобщение: Може да се приеме, че с повишаването на количеството на рапично масло в полиолната компонента, механичните показатели на ПУ, изготвени от тях се повлияват благоприятно почти във всички насоки. За разлика от очакваното влошаване на термичните и физико-механични показатели, дори напротив се наблюдава благоприятен ефект. Рапичното масло се проявява като пластификатор и повлиява слабо температурите на встъпяване на пробите, също така и удължението при опън и твърдостта на серията проби, което може да се приеме за повече от благоприятен ефект в този случай, тъй като пробите без масла са крехки и твърди.

3.1.2. Полиуретани от полиол-масло смеси на база терефталова киселина и соево масло

Резултатите от направените изследвания са представени в таблица 14, отново присъства пробата без добавки на масло - 2.6p като сравнителна. Серията е изготвена с полиол-масло смеси до 40 тегл.-% соево масло в полиола, описани в раздел 2.1. при взаимодействие с p-MDI.

Таблица 14: Серия изляти полиуретани от полиол OST 2.6 с различно съдържание на соево масло

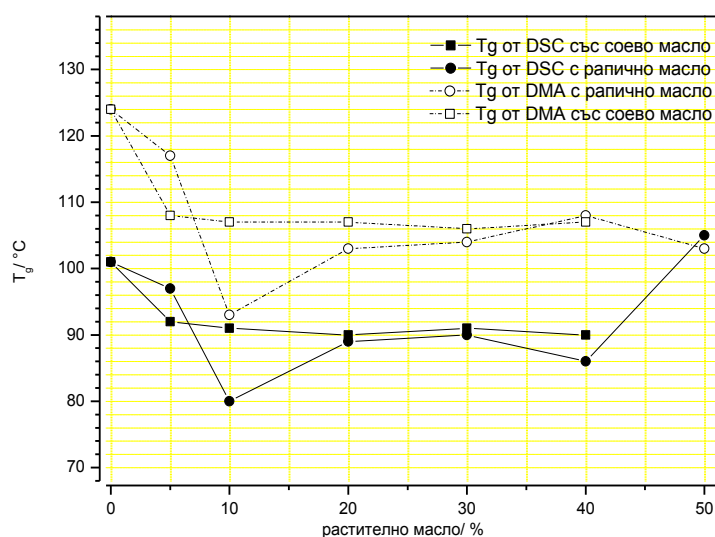
Проба Параметри	2.6p	2.6S5Gp	2.6S10Gp	2.6S20Gp	2.6S30Gp	2.6S40Gp
Полиол-масло смес	OST2.6	OST2.6 S5G	OST2.6 S10G	OST2.6 S20G	OST2.6 S30G	OST2.6 S40G
<i>g</i>	70	70	70	70	70	70
<i>p</i> -MDI, <i>g</i>	52,83	48,52	51,23	42,2	41,4	38,82
Реакционна температура, °C	120	120	120	120	120	120
Време на реакцията, <i>h</i>	3	3	3	3	3	3
Вид на пробата	плоча	плоча	плоча	плоча	плоча	плоча
<i>T_g</i> от DSC след 1 – измерване, °C	96	91	88	91	91	87
<i>T_g</i> от DSC след 2 – измерване, °C	102	92	91	90	91	90
<i>T_g</i> от DMA - <i>tan δ</i> , °C	124	108	107	107	106	107
Диелектрична якост, <i>kV/mm</i>	146	139	134	190	205	205
Твърдост Shore D, -	84	82	81	79	76	72
Якост на удар, <i>kJ/m²</i>	6	30	6	29	23	5
Механични изпитвания						
<i>σ</i> , MPa	35±9,5	31,5±9,6	54±9	50,8±2,2	45,5±0,6	43,3±1,6
<i>ε</i> , %	1,57±0,55	1,3±0,45	2,87±0,67	2,81±0,15	2,93±0,13	3,09±0,1
<i>E-Modul</i> , MPa	2436±77	2551±62	2444±97	2174±103	1962±79	1871±187

Подобно на серията с рапично масло и тук T_g спада с 10 K при пробата с 5 тегл.-%, след което остава практически постоянна с повишаване на процентите соево масло в полиола. Това се потвърждава и от направените DMA анализи, където максимумите на кривите за механичния фактор на загубите $\tan \delta$ съответства на основната T_g на пробите. В областта на ниските температури -80 до 0°C са пикове съответстващи на подвижността на отделните структурни елементи в материала, така наречения β -преход. Забелязват се различия от направените анализи на пълната серия със соево масло в сравнение със серията с рапично масло.

3.1.3. Сравняване на полиуретаните от полиоли на база терефталова киселина с добавка на различни растителни масла

Сериите полиуретани, изготвени от полиол-масло смесите с различни тегл.-% рапично и соево масло описани до тук, показват различия в изследваните параметри. За да се видят нагледно приликите и разликите на пробите с еднакви проценти масло в полиола от двете серии с различни масла се сравняват графично основните характеристики. Резултатите от температурите на встъкляване измерени на DSC (2-ро нагряване) и DMA са представени на фигура 41. Различията в стойностите на T_g за една и съща проба при двата варианта на измерване се дължат на различния принцип на метода. Пробите от серията със соево масло показват еднакви криви при двете измервания, спад с 10 K на T_g при пробите от 0 до 5 тегл.-% соево масло, след което T_g остават практически постоянни. При серията с рапично масло се потвърждава мнението, че полиол-масло сместа с 50 тегл.-% е „преситена”. Наблюдава се отклонение на стойностите на изследваните параметри за серията проби и именно и за това в последвалите серии не е разглеждана.

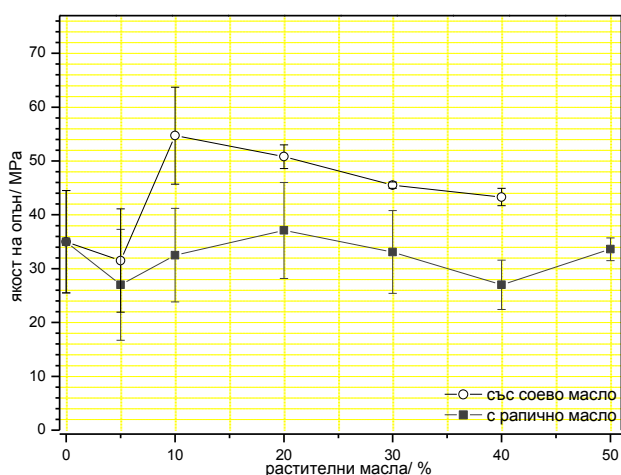
Тук драстичния спад на T_g се наблюдава при пробата с 10 тегл.-%, което е в порядъка на 30 K, за разлика от пробата с 5 тегл.-% рапично масло в полиола, която е по-малко от 10 K. Пробите с по-високо съдържание на рапично масло в полиола показват минимални изменения на T_g , практически могат да се приемат за константни. Следователно относно T_g при двете разглеждани серии от полиуретани, може да се приеме, че тази със соево масло е с по-добра последователност и отговаря на предварителните очакванията.



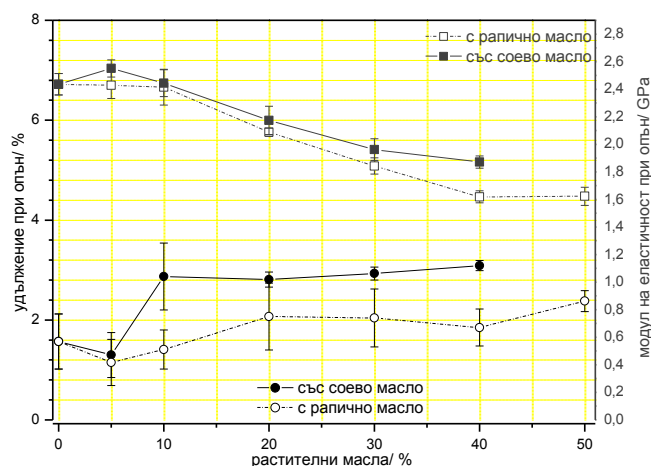
Фигура 41: Сравняване на температурите на встъкляване на полиуретаните изготвени от полиол-масло смеси с рапично и соево масло от 0 до 50 тегл.-% на полиол OST 2.6, измерени на DSC и DMA

Подобно на очакваното стойностите за твърдостта се понижават почти линейно с повишаване на соевото масло в пробите. При серията с рапично масло картината е подобна, като изключение прави пробата с 10 тегл.-% рапично масло в полиола, която има дори по-висока твърдост от сравнителната проба без рапично масло и използвания полиол.

При сравняването на механичните изпитвания на пробите от двете серии полиуретани с рапично и соево масло, представени на фигура 43 и 44, отново се потвърждава вече описаната картина за пробите с различен процент масло. А именно стойностите за якост и удължение на опън за серията със соево масло са по-високи, в сравнение с тези за пробите с рапично масло. И при двете серии пробата с 5 тегл.-% масло в полиола показва минимално понижение на стойностите за якост и удължение на опън, практически може да се приеме, че при серията с рапично масло якостта на опън слабо се повлиява при различните тегл.-%, достига максимум до 37 МПа при 20 тегл.-%.



Фигура 43: Якост на опън на полиуретани от сериите със соево и рапично масло



Фигура 44: Механични показатели на пробите с различни масла и тегл.-%

При серията със соево масло максимумът за якостта на опън е при 10 тегл.-% соево масло в полиола - 54 МПа, след което спада до 43 МПа при полиуретана с 40 тегл.-%. Удължението при опън се повлиява от рапичното масло значително след добавянето на 20 тегл.-% към полиола. Соевото масло повлиява значително повече удължението при опън на пробите като достига максимум 2,87 % при пробата с 20 тегл.-% масло в полиола, след което се повишава незначително. Този ефект доказва по-доброто влияние на соевото масло като пластификатор в полимерната система.

Обобщение: Добавките на растителни масла в полиолната компонента повлияват свойствата на полиуретана благоприятно, което е повече от очакваното и желано. Маслата се включват като пластификатор в полиуретановата матрица и дори и с 40 тегл.-%, не влошават характеристиките на материала. При сериите с различно масло, соево или рапично с по-добри и последователни параметри се откроява серията със соево масло, въпреки че е трудно да се класифицират и отделят конкретни проби като най-добри, защото в зависимост от конкретното приложение на крайния продукт са необходими и различни свойства. Чрез регулиране на съдържанието на растителни масла в А-компонентата може да бъдат контролирани и характеристиките на полиуретаните по отношение на физико-механичните и/или термичните и/или електрическите свойства в голяма диапазон.

3.2. Полиуретани от полиоли на база диметилтерефталат

Цели се изследване на параметрите на полиуретанови проби от един и същ полиол на база ДМТ и неговите полиол-масло смеси с три различни растителни масла: рапично, соево и втвърдено кокосово масло, описани в точка 2.2. на дисертацията.

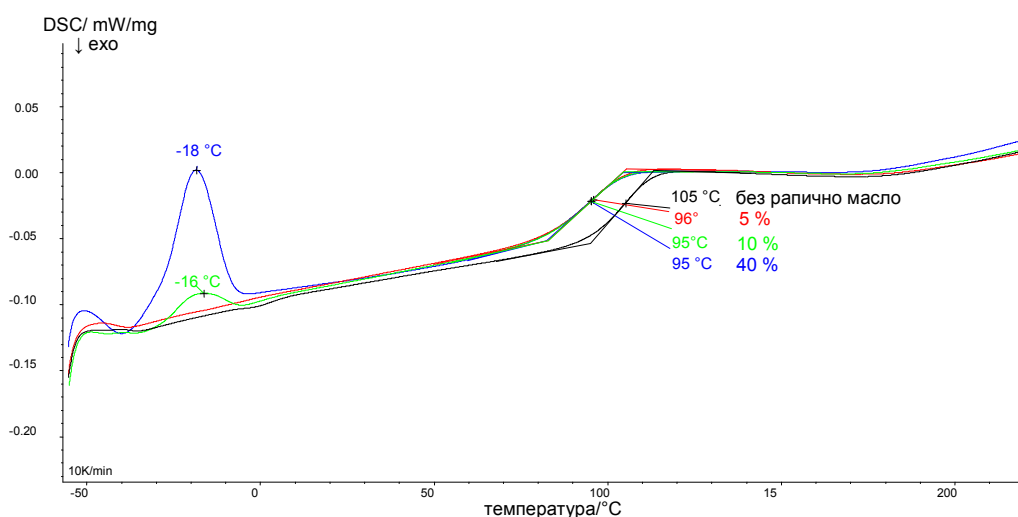
На полиуретанови образци са измерени основните показатели и резултатите са представени в таблица 15. Като сравнителна проба е изработена проба от чист полиол OST 5.6 без добавки на растителни масла с p-MDI - 5.6p, следват три серии с полиол-масло смеси с 5, 10 и 40 тегл.-% масло в полиола съответно с рапично, соево и хидрирано кокосово масло. Всяка една от сериите е разгледана поотделно.

Таблица 15: Характеристика на изляти полиуретани от полиол OST 5.6 на база ДМТ и неговите полиол-масло смеси с 5, 10 и 40 тегл.-% масла

Проба Параметри	5.6p	5.6R5Gp	5.6R10Gp	5.6R40Gp	5.6S5Gp	5.6S10Gp	5.6S40Gp	5.6K5Gp	5.6K10Gp	5.6K40Gp
Полиол-масло смес	OST5.6	OST5.6 R5G	OST5.6 R10G	OST5.6 R40G	OST5.6 S5G	OST5.6 S10G	OST5.6 S40G	OST5.6 K5G	OST5.6 K10G	OST5.6 K40G
g	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
p-MDI, g	14,9	13,8	13,2	10,9	12,7	12,5	10,9	12,6	13	11,5
Реакционна температура, °C	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Време на реакцията, h	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
T _g от DSC след 1 - измерване, °C	99	96	95	95	92	86	93	86	79	68
T _g от DSC след 2 - измерване, °C	105	96	95	95	94	90	96	89	80	78
T _g от DMA – tan δ, °C	117	111	109	108	108	107	106	105	97	97
Твърдост Shore D, -	81	82	84	77	87	82	78	82	83	80
Диелектрична якост, kV/mm	175	-	-	219	-	-	204	-	-	201
Механични изпитвания										
σ, MPa	24,6±2,5	52,6±7	50±3,6	32,3±2,2	33±10,8	31,9±4,5	31,1±1,3	28,8±11	36,9±8,5	32,2±0,9
ε, %	0,98±0,1	2,41±0,44	2,52±0,25	1,89±0,1	1,45±0,53	1,28±0,22	1,92±0,08	1,24±0,6	1,61±0,43	1,8±0,15
E-Modul, MPa	2394±335	2564±203	2332±89	1857±83	2397±109	2589±234	1769±63	2679±134	2473±72	2030

3.2.1. Полиуретани от полиол-масло смеси на база диметилтерефталат и рапично масло

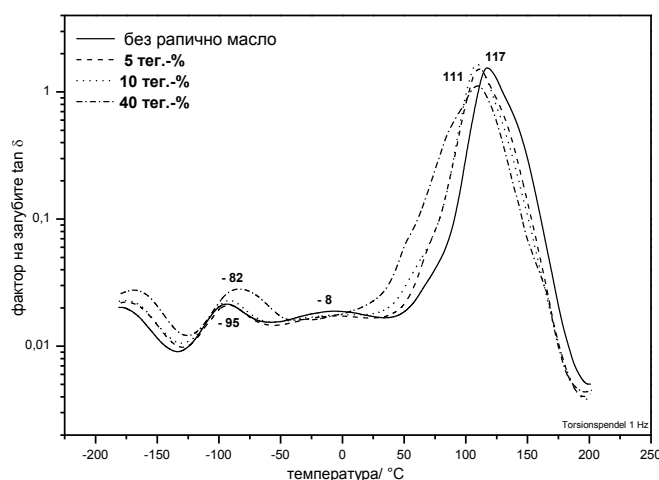
На фигура 45 са представени DSC кривите от 2-то измерване в апарата. Сравнителната проба 5.6р има температура на встъкляване 105°C , пробата с 5 тегл.-% T_g се понижава с 10K, след което остава константна с повишаване на процентите рапично масло в полиол-масло смесите, от които са изготвени обсъжданите полиуретани.



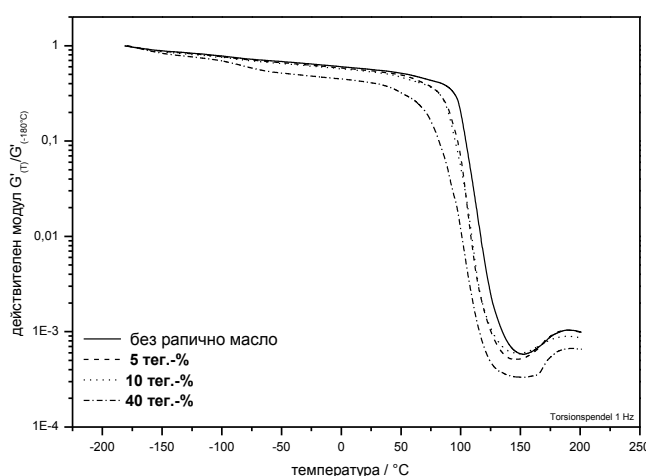
Фигура 45: ДСК криви след 2-ро нагряване в апарата на серията ПУ с 5, 10 и 40 тегл.-% рапично масло в полиола, след 3 час втвърдяване при 120°C

Подобно на DSC кривите на съответните полиол-масло смеси и тук се наблюдава пик на топене при -18 до -16°C при пробите с 10 и 40 тегл.-% рапично масло в полиола, което се дължи на стапянето на свободното кристализираното рапично масло като отделна фаза в полиуретана. Площта на пика нараства пропорционално с повишаването на количеството на рапично масло, което е очевидно доказателство за сепариране на фазите в полиуретаните от полиол-масло смеси с повече от 5 тегл.-% рапично масло. Този ефект се наблюдава и при механичния фактор на загубите $\tan\delta$ (DMA) като допълнително рамо при основния пик за T_g в интервала $60-70^{\circ}\text{C}$, което е показано на фигура 46. Наблюдава се изместване на β -прехода с 10 K към по-високите температури, при пробата с 40 тегл.-% рапично масло в полиола, а именно от -95°C на -82°C . T_g при сравнителната проба 5.6р и тук е най-висока 117°C , при пробата с 5 тегл.-% спада с 6 K, след което се изменя с 1 K, при което се приема за постоянна, подобно на DSC измерванията. Това се потвърждава и от кривите на нормирания действителен модул G' на фигура 47, където наклонът

на кривите (Γ_g) се измества също към ниските температури при пробите от полиол-масло смеси с повишаващо се съдържание на рапично масло.



Фигура 46: Механичен фактор на загубите $\tan \delta$ в зависимост от температурата на ПУ проби, изготвени от полиол OST 5.6 и смеси с променящо се съдържание рапично масло в полиола с *p*-MDI



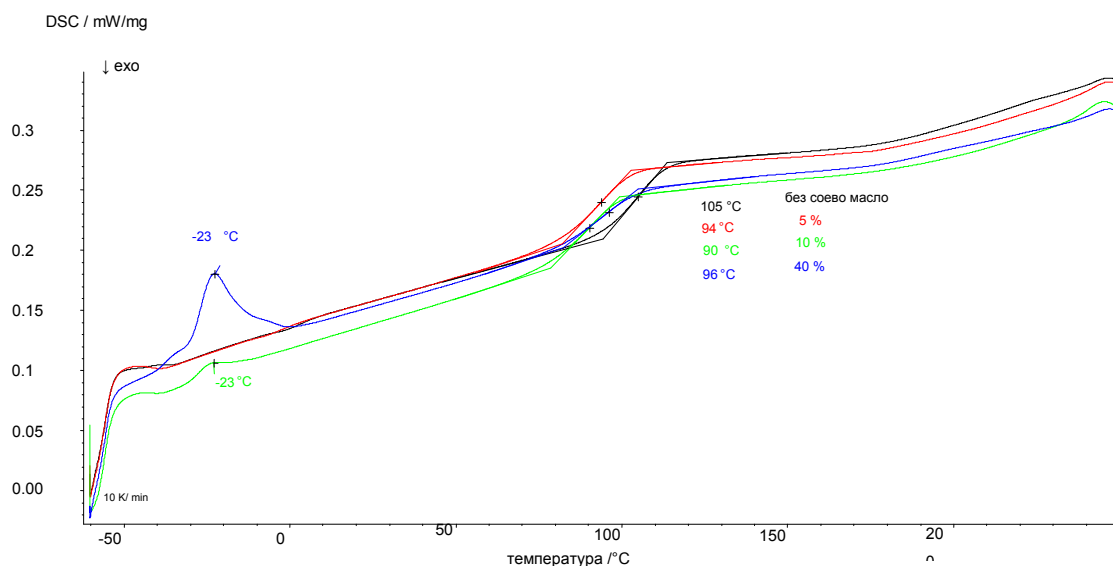
Фигура 47: Нормиран действителен модул $G'(T)/G'(-180 \text{ } ^\circ\text{C})$ във зависимост от температурата на серията полиуретани с рапично масло на база полиол OST 5.6 от ДМТ

Повишение на физико-механичните показатели се забелязва при пробата с 5 тегл.-% в сравнение с пробата без рапично масло в полиола. Като цяло зависимостите при тази серия полиуретани са по-еднородни в сравнение със серията ПУ от OST 2.6, което позволява по-лесно да се предскажат свойствата им за приложение в сравнение с полиуретаните от серията с полиол и полиол-масло смеси на OST 2.6.

При якостта на опън и модула на еластичност стойностите се понижават при пробите с 10 и 40 тегл.-% рапично масло в използваните полиол-масло смеси, което се различава в сравнение със серията с рапично масло на полиол OST 2.6 на база ТФК. Там се наблюдава спад именно при 5 тегл.-% и последва завишаване на стойностите с максимум при 10 тегл.-% при якостта и удължението на опън. Това може да се обясни с по-добрата съвместимост на рапичното масло с полиола на база ДМТ, които съдържа значително по-висок проценти на целевия диол ОТО (M_n 423 g/mol) в състава си в сравнение с полиола OST 2.6 с преобладава олигомера ОТОТОТО (M_n 975 g/mol). Тук още веднъж се потвърждава, че вложените масла дори и до 40 тегл.-% не влошават свойствата на полиуретана, а на против ги подобряват.

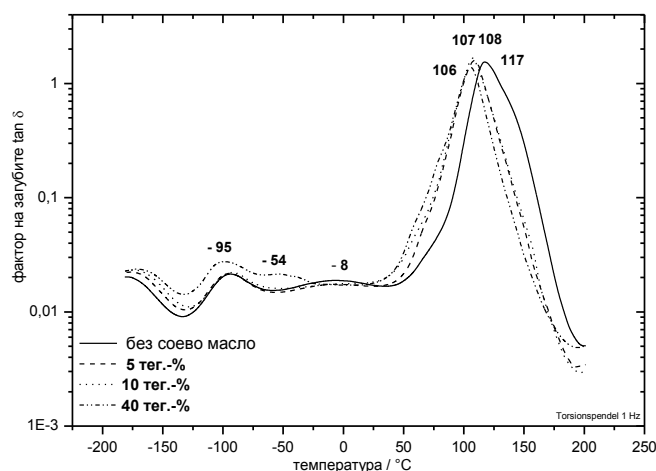
3.2.2. Полиуретани от полиол-масло смеси на база диметилтерефталат и соево масло

Полиуретаните от серията със соево масло се приготвят по вече описаната процедура, количествата и характеристиките им са показани в таблица 15. Подобно на серията с рапично масло и тук се спазва последователността на разглеждане на отделните изследвания като се сравняват пробите без и с 5, 10 и 40 тегл.-% соево масло в полиола.

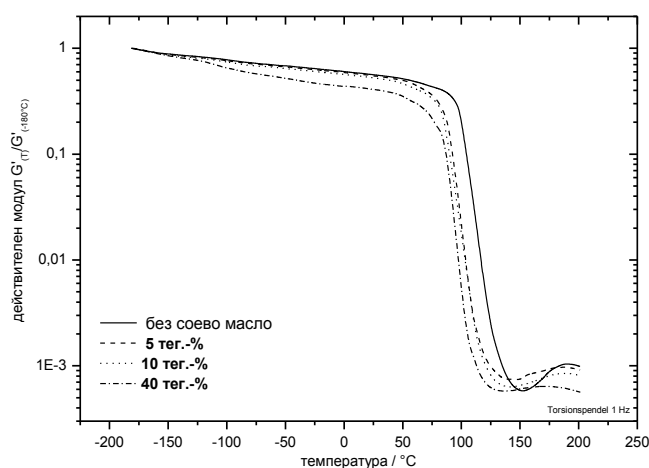


Фигура 49: ДСК криви след 2-ро нагряване в апарата на серията ПУ с 5, 10 и 40 тегл.-% соево масло в полиола, след 3 час втвърдяване при 120°C

От направените DSC изследвания се потвърждава за пореден път, че има различия в T_g след 1-то и 2-то измерване в апарата. При всички проби от тази серия, T_g се повишава при 2-то измерване в апарата, в резултат на взаимодействие на остатъчните реактивни групи до полиуретан, след което не се наблюдава екзотермичен пик при 2-то измерване. T_g се понижава с 10 K при пробата с 5 тегл.-% соево масло в сравнение с пробата 5.бр без масло в полиола, след което практически остава постоянна с повишаване на процентите соево масло. Отново се показва ендотермичен пик при -23°C от топенето на кристализираното остатъчно соево масло в материала. Това се забелязва и при кривите на механичния фактор на загубите $\tan\delta$ (фигура 50) като допълнително рамо при основния пик при 70-80°C, изразността му се засилва при полиуретаните с повишено количеството соевото масло. Максимум на основния пик при $\tan\delta$ на сравнителната проба 5.бр е с 10K по-висока от тази на пробите със соево масло. При сравнение на кривата без масло и тези с масло се откроява рамо около 130°C при основния пик на пробата без масло, което може да е грешка в измерването или пък масло при останалите ПУ, действа като посредник, така че да се смесват фазите отново една с друга.



Фигура 50: Механичен фактор на загубите $\tan \delta$ в зависимост от температурата на ПУ проби, изготвени от полиол OST 5.6 и смеси с променящо се съдържание соево масло в полиола с *p*-MDI



Фигура 51: Нормиран действителен модул $G'(T)/G'(-180 \text{ } ^\circ\text{C})$ във зависимост от температурата на серията полиуретани със соево масло на база полиол OST 5.6 от ДМТ

Твърдостта, измерена по Shore D на полиуретаните се понижава в малки граници с повишаването на соево масло. В сравнение с чистата проба 5.6р, има леко завишаване на твърдостта с добавката на 5 тегл.-% соево масло в полиола. Подобен е ефектът на различното количество соево масло и при якостта и удължението на опън, което в случая може да се приеме и в границите на грешката от измерването. Като цяло се наблюдава подобрене на физико-механичните свойства на полиуретаните с добавките на соево масло в полиола. Драстичен спад има при модула на еластичност на пробата с 40 тегл.-%, което остава в рамките на очакваното за подобни полиуретани за леене.

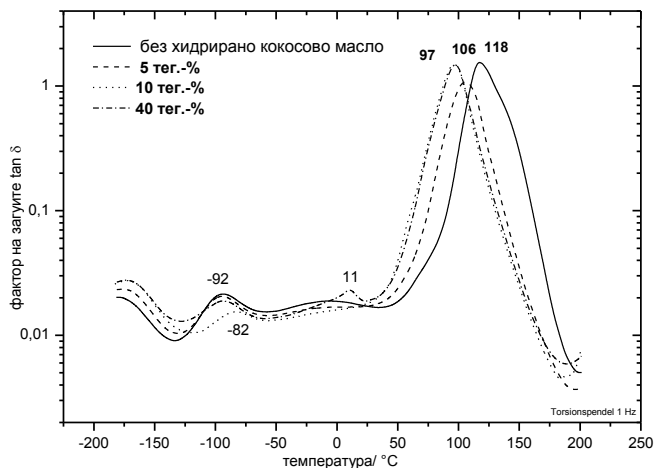
3.2.3. Полиуретани от полиол-масло смеси на база полиол от диметилтерефталат и 2-етилхексан-1,3-диол и хидрирано кокосово масло

С избрания полиол на база ДМТ са изготвени полиол-масло смеси с хидрирано кокосово масло както е описано в раздел 2.2. на настоящата дисертация. За разлика от досега използваните растителни масла - рапично и соево, хидрираното кокосово масло е със значително различна структура - съотношението на наситени и ненаситени мастни киселини е напълно обратно в съпоставка с рапичното масло, превесът на наситените лауринова киселина (C12:0) около 50 % за сметка на ненаситените олеинова киселини до 10 %, оказва съществено влияние върху свойствата на полиол-масло смесите с хидрирано кокосово масло на полиол OST 5.6, описани в раздел 2.2. Целта е да се провери влиянието на друг тип растително масло с преобладаващи линейни

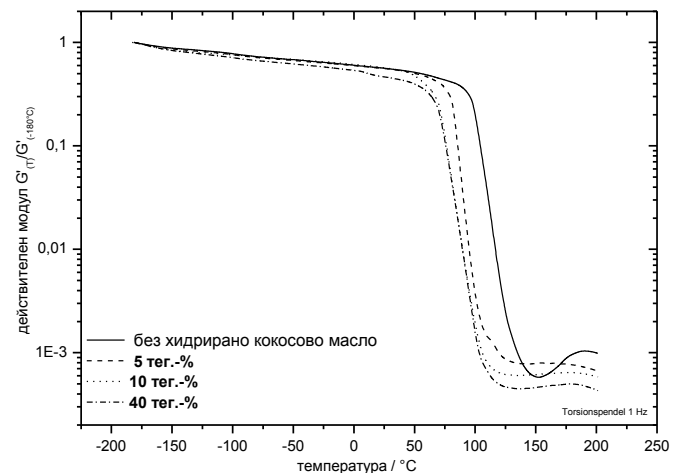
наситени алифатни вериги върху свойствата на полиуретаните. От направените DSC измервания се доказва недокрай протеклата реакция при условията на втвърдяване, т. е. T_g се повишават при 2-то измерване в апарата подобно на пробите от сериите с рапично и соево масло. T_g на сравнителната проба тук е със 17 K по-висока от пробата с 5 тегл.-% кокосово масло в полиола, а с 26 K по-висока от тази на пробите с 10 и 40 тегл.-%. Това показва, че в случая хидрирано кокосовото масло се проявява като по-добър пластификатор в полиуретана при до 20 тегл.-%, след което се наблюдава образуване на кристална фаза. Подобно на DSC кривите за полиол-масло смесите с хидрирано кокосово масло и тук се вижда ендотермичен пик само при пробата с 40 тегл.-% масло от топене на хидрираното кокосово масло при 24°C.

За разлика от предходните серии тук при ниските проценти на масло отсъства подобен пик. Въпреки това, при кривите на механичен фактор на загубите $\tan \delta$, ефектът на хидрираното кокосовото масло е подобен на досега видяното при другите две серии, а именно допълнително рамо около 80°C при основния пик, дължащ се на сепарирани фази от масло и уретана в пробите (фигура 54). Интересно е, че пробата с 5 тегл.-% хидрирано кокосово масло в полиола се явява междинна, т.е. промените на параметрите $\dot{\epsilon}$ са незначителни в сравнение с пробите с 10 и 40 тегл.-% хидрирано кокосово масло, което може да се дължи на нехомогенност на полиол-масло смесите. Това се вижда и при T_g , където различията са големи при пробите с кокосово масло за разлика от сериите с рапично и соево масло. Отново се наблюдават промени във формата на основния пик за T_g .

При пробата без масло има рамо при високите температури, при пробата с 5 тегл.-% от пика е относително широко и се стеснява с повишаване на концентрацията на маслото в изходния полиол, т.е. единна фаза. Пробата с 40 тегл.-% масло показва пик при 11°C, очевидно от чисто хидрирано кокосово масло в ПУ, което свидетелства за надхвърляне на капацитета на масло в ПУ. В областта на β -прехода на механичния фактор на загубите се откроява пробата с 10 тегл.-% хидрирано кокосово масло, наблюдава се изместване към по-високите температури -82 °C. При пробата с 40 тегл.-% този ефект отсъства, но се появява малък пик при 11°C, което в до сега разглежданите проби не се наблюдава. Обяснение може да се търси в различния състав на хидрираното кокосово масло, както вече е споменато или от друга страна в нехомогенност на пробите при повече от 5 тегл.-% кокосово масло в полиол OST 5.6. Причините са на две нива: хидрираното кокосово масло е твърдо и се хомогенизира по-трудно с полиола в сравнение с течните растителни масла от една страна, а от друга страна това се затруднява и от дългите алифатни вериги.



Фигура 54: Механичен фактор на загубите $\tan \delta$ в зависимост от температурата на ПУ проби, изготвени от полиол OST 5.6 и смеси с променящо се съдържание хидрирано кокосово масло в полиола с *p*-MDI



Фигура 55: Нормиран действителен модул $G'(T)/G'(-180\text{ }^{\circ}\text{C})$ в зависимост от температурата на серията полиуретани с кокосово масло на база полиол OST 5.6 от ДМТ

Кривите на действителния модул G' на фигура 55 още веднъж се вижда ефекта на маслото върху T_g като пластификатор. Спад на платото с повишаването на съдържанието на хидрирано кокосово масло, в резултат по-ниското съдържание на уретан в материала. При пробата без масло се наблюдава втвърдяване (допълнителна омрежване). Този ефект изчезва още при пробата с 5 тегл.-%, следователно дори и това количество е достатъчно, за да се постигне значително по-добро преобразуване. Причина за това може да бъде, че T_g на ПУ е под 100°C и с около 20K под температурата на втвърдяване, така че подвижността на молекулите е достатъчна за да се завърши пълното омрежване.

При механичните показатели на пробите в тази серия (фигура 56) се наблюдава последователно повишаване на стойностите за якост и удължение на опън при с 0; 5 и 10 тегл.-% хидрирано кокосово масло в полиола. Модулът на еластичност е с лек максимум при пробата с 5 тегл.-% кокосово масло в полиола 2,7 GPa, следва спад до 2 GPa при пробата с 40 тегл.-%, което в сравнение с проба 5.6р без добавка на хидрирано кокосово масло - 2,4 GPa, може да се приеме за незначително. Вземайки в предвид стандартните отклонения при измерванията, то различията могат да се приемат за незначителни.

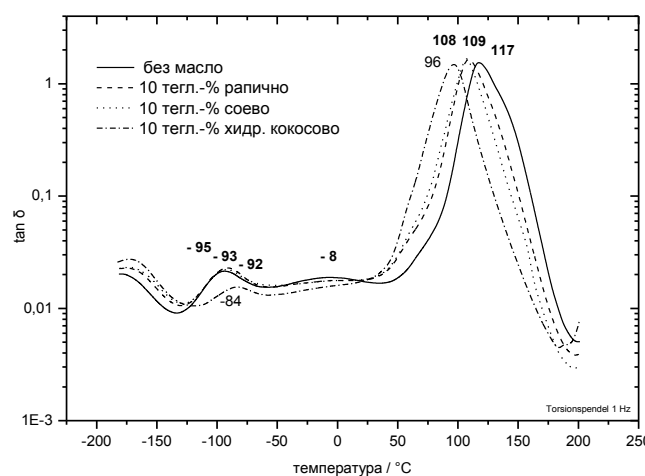
3.2.4. Сравняване на полиуретаните, получени от полиол-масло смеси на база полиол от диметилтерефталат и 2-етулхексан-1,3-диол с различни видове и количества растителни масла

Сериите полиуретани, изготвени от полиол-масло смесите на полиол OST 5.6 с различни тегл.-% рапично, соево и хидрирано кокосово масло, описани до тук показват различия в изследваните параметри. За да се видят нагледно приликите и разликите на пробите, изготвени с еднакви проценти масло от трите серии с различни масла, се разглеждат последователно. При сравняването на DSC кривите от 2-то нагряване на пробите с 5 тегл.-% от различни масла определено се откроява пробата с хидрирано кокосово масло и сравнителната проба 5.6р. Сравнителната проба е с $T_g - 105^{\circ}\text{C}$, при пробите от полиол-масло смесите с рапично и соево масло, T_g се понижава с 10K, а T_g на пробата съдържаща 5 тегл.-% хидрирано кокосово масло в полиола е със 17K по-ниска. Това се дължи на различната структура и съвместимост на използваните полиол-масло смеси и съответно различията в използваните растителни масла, а именно дължина на веригите и съотношение на наситени и ненаситени масни киселини, следователно и различното изграждане и поведение на мрежите в ПУ.

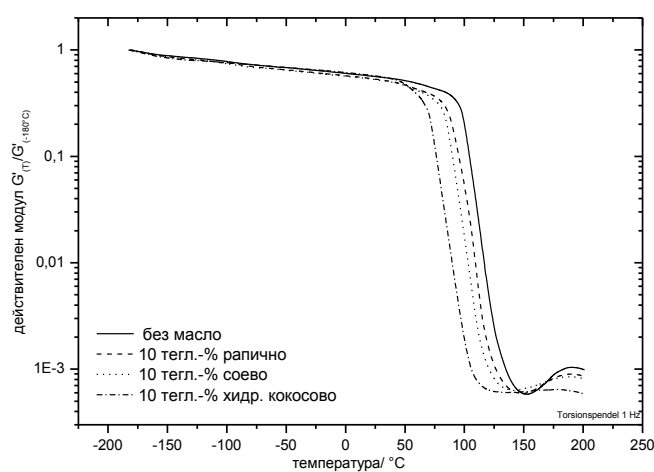
Съотношението на наситени и ненаситени мастни киселини при използваните масла е различно както и различните температури на топене. Наситена лауринова киселина е повече от 50 % в състава на хидрираното кокосово масло, а отсъства в структурата на рапичното и соевото масла, което е съществена разлика на използваните растителни масла, следователно това се отразява и върху свойствата на крайните продукти. Хомогенно интегрираните растителни масла от полиол-масло смесите с 5 тегл.-% показват добро въздействие върху свойствата на полиуретаните. Различията в състава на маслата се отразяват и върху изготвените полиуретани, а именно рапичното, соевото и хидрираното кокосово масло съдържат олеинова киселина в последователност 60, 30 и 10 %, което може да се приеме за основа при понижаването на T_g в тази последователност. При сравняването на DSC кривите след 2-то нагряване на пробите от полиол-масло смеси с 10 тегл.-% растителни масла се наблюдава подобен ефект върху T_g . Повисокото съдържание на растителни масла се отразява и като слаб ендотермичен пик при ниските температури от топене на кристализираните свободни масла в материала.

При пробата с хидрирано кокосово масло този ефект е почти незабележим на DSC кривата, за разлика от кривите на механичен фактор на загубите $\tan \delta$, където именно пробата с 10 тегл.-% хидрирано кокосово масло се отличава, при пика за β -прехода. Тя показва по-силно отместване към високите температури, в сравнение при пробите при 10 тегл.-% рапично и соево масло, както

е показано на фигура 61 също така и леко допълнително рамо на основния пик при 60 - 80 °C, което потвърждава отново различията в структурата на хидрирано кокосово масло.



Фигура 61: Механичен фактор на загубите $\tan \delta$ в зависимост от температурата на ПУ проби, изготвени от полиол OST 5.6 и смеси с 10 тегл.-% растителни масла в полиола с *p*-MDI



Фигура 62: Нормиран действителен модул $G'(T)/G'(-180 \text{ } ^\circ\text{C})$ във зависимост от температурата на серията полиуретани с 10 тегл.-% масла в полиол OST 5.6 от ДМТ

От кривите на нормиран действителен модул на серията проби с 10 тегл.-% растителни масла, показани на фигура 61 отново се вижда понижаването на T_g в резултат на състава на различните растителни масла в пробите. В областта на платото, ефектът е както при серията с 5 тегл.-% масла, по-ниска омреженост на полиуретана с хидрирано кокосово масло в състава на полиолната компонента, с което отново се потвърждава по силният ефект като пластификатор на хидрираното кокосово масло в сравнение с рапичното и соевото масло.

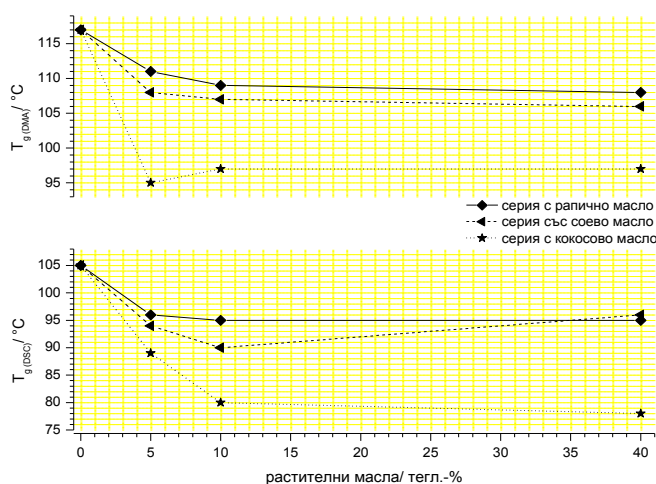
От показаните DSC и DMA криви на пробите с 10 тегл.-% растителни масла се вижда значително по-голямото влияние на структурата и състава на маслата върху термичните и механични показатели на пробите като функция от температурата по време на измерванията. Основния параметър - T_g се повлиява значително в резултат на пластифициращото им действие, появяват се и смесени фази в материала от масло-уретан. Този ефект е по-отчетлив при пробите с 40 тегл.-% растителни масла. Това се доказва със сравнителните криви на DSC анализа за тази серия, площта на ендотермичните пикове при ниските температури е значително по-голяма. T_g на пробите се понижава отново в последователността без масло, рапично, соево, хидрирано кокосово масло, както и при пробите с 5 и 10 тегл.-% растителни масла. В случая пробите с 40 тегл.-% рапично и соево масло са с идентични T_g - 96 °C, които са с 10K по-ниски от

сравнителната проба 5.6р (без масло), а с 27 К по-ниска T_g се отличава отново пробата с 40 тегл.-% хидрирано кокосово масло. Въздействието на 40-те тегл.-% растителните масла върху T_g на пробите се доказват и с максимума на кривите за механичния фактор на загубите $\tan \delta$ от DMA анализа, където пробите с рапично и соево масло са с еднакъв максимум, а пробата с хидрирано кокосово масло с 10 К по-ниска T_g от тях. За разлика от сравнените проби съдържащи 5 и 10 тегл.-% растителни масла, тук при сравнението на 40 тегл.-% масла се наблюдават големи различия в кривите на $\tan \delta$. При ниските температури в областта на β -прехода се получава най-голямо изместване на пика при пробата с рапично масло -82°C , за пробата с хидрирано кокосово масло е -93°C . Появява се малък допълнителен пик при 11°C въз основа на различната подвижност на разклонените вериги, който до сега не е отчетен при нито една от пробите, това може да се обясни с преситеност на пробата и нехомогенност на материала или чрез образуване на нова допълнителна фаза от лауринова киселина (C12:0) в хидрираното кокосово масло. При основния пик се откроява пробата с рапично масло, а именно с по-широк пик и допълнително рамо около 80°C , още една допълнителна фаза в пробата. Този ефект е обсъждан само при пробата с хидрирано кокосово масло при сравнението на сериите с 10 тегл.-% растителни масла. Това може да се приеме за доказателство, че последователността в сериите с различни растителни масла е до използването на 10 тегл.-%. При 40 тегл.-% вероятността от нехомогенност и сепариране на смесени фази се засилва.

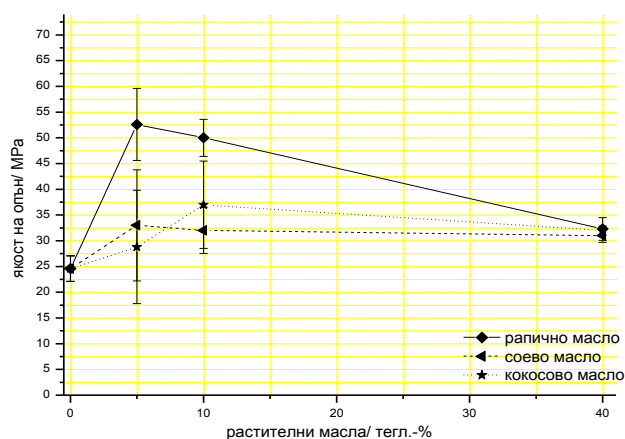
Подобен е и ефектът при сравняване на кривите на действителния модул за пробите с 40 тегл.-% масла. Наклонът на кривите не следва досегашната последователност на рапично, соево и хидрирано кокосово масло, отново се измества кривата на пробата с рапично масло. Това се вижда и в областта на платото, където пробите със соево и кокосово масло показват снижаване на платото, т. е. по-слабо омрежване в полиуретана (по-висока степен на превръщане при $\text{OH} : \text{NCO}$ -реакцията), а тази с рапично по-скоро близка със сравнителната проба 5.6р.

За нагледно представяне на измененията при серията полиуретани от полиол OST 5.6 на база ДМТ и неговите полиол-масло смеси с растителни масла са сравнени графично стойностите на температурите им на встъпяване от DSC и DMA анализите на всички проби представени на фигура 66. T_g на пробите в сериите с различни масла се намаляват с повишаване на количествата масла по вече описаната схема, значителен е спадът до 5 и 10 тегл.-%, след което се запазва. Изключение прави серията с хидрирано кокосово масло със значително по-ниски стойности за T_g . Подобен е и ефектът върху твърдостта на пробите по Shore D при серията с хидрирано кокосово масло стойностите са по-ниски в сравнение с пробите с рапично и соево масло (таблица 15).

Като последен етап от сравнението на параметрите на сериите полиуретани с различни растителни масла са представени физико-механичните параметри на пробите. На фигура 67 е представено графично изменението на якостта на опън на пробите в зависимост от добавките на количествата масла в полиол-масло смесите, използвани за получаването им. И тук се запазва тенденцията за по-високи стойности на пробите съдържащи рапично масло за разлика от сериите със соево и хидрирано кокосово. Отново има скок при 5 и 10 тегл. -% масла за трите серии и спад при пробите с 40 тегл.-%, но те се запазват по-високи във всички случаи от 25 МПа, което е измерената якост на опън за сравнителната проба.



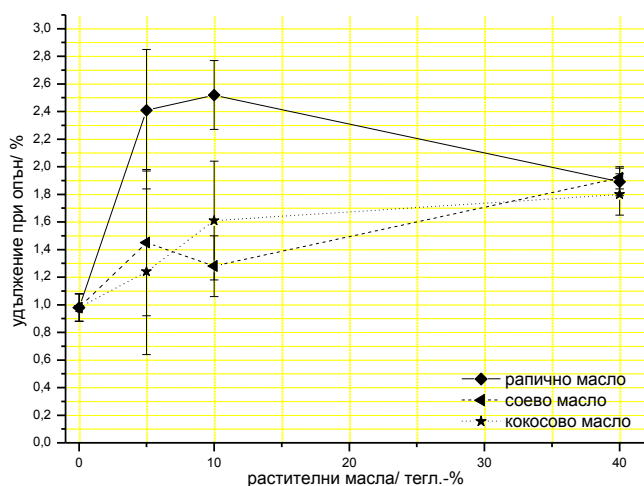
Фигура 66: Изменение на T_g на полиуретаните с различни растителни масла при DSC и DMA анализите с промяна на процентното количество масла в полиола



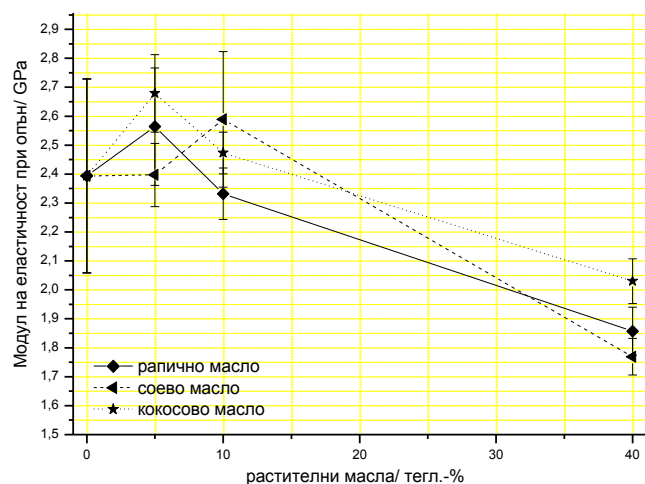
Фигура 67: Сравняване якостта на опън на полиуретаните, получени от полиол-масло смеси на база ДМТ с различни видове и количества природни масла

При резултатите от удължението при опън (фиг. 68) картината се запазва, серията с рапично масло отново показва най-добро повлияване със скок от повече от 1 % на стойностите дори и при добавката на 40 тегл.-% рапично масло в полиола, при соевото и хидрирано кокосово масло увеличението на удължение при опън е в по-малки граници при 5 и 10 тегл.-% и около 1 % за пробите с 40 тегл.-%. Това както вече е обяснено се дължи на пластифициращия ефект на маслата, като това е най-силно изразено при серията с кокосово масло.

Подобно на очакваното кривите при модула на еластичност (фигура 69) се снижават поетапно с повишаване на количествата масла. Отново серията с хидрирано кокосово масло показва различия в последователността на стойностите, което е поредното доказателство за предимствата на соевото и рапичното масло като добавки в полиолите за получаването на полиуретани за лееене.



Фигура 68: Сравняване удължението при опън на полиуретаните, получени от полиол-масло смеси на база ДМТ с различни видове и количества природни масла



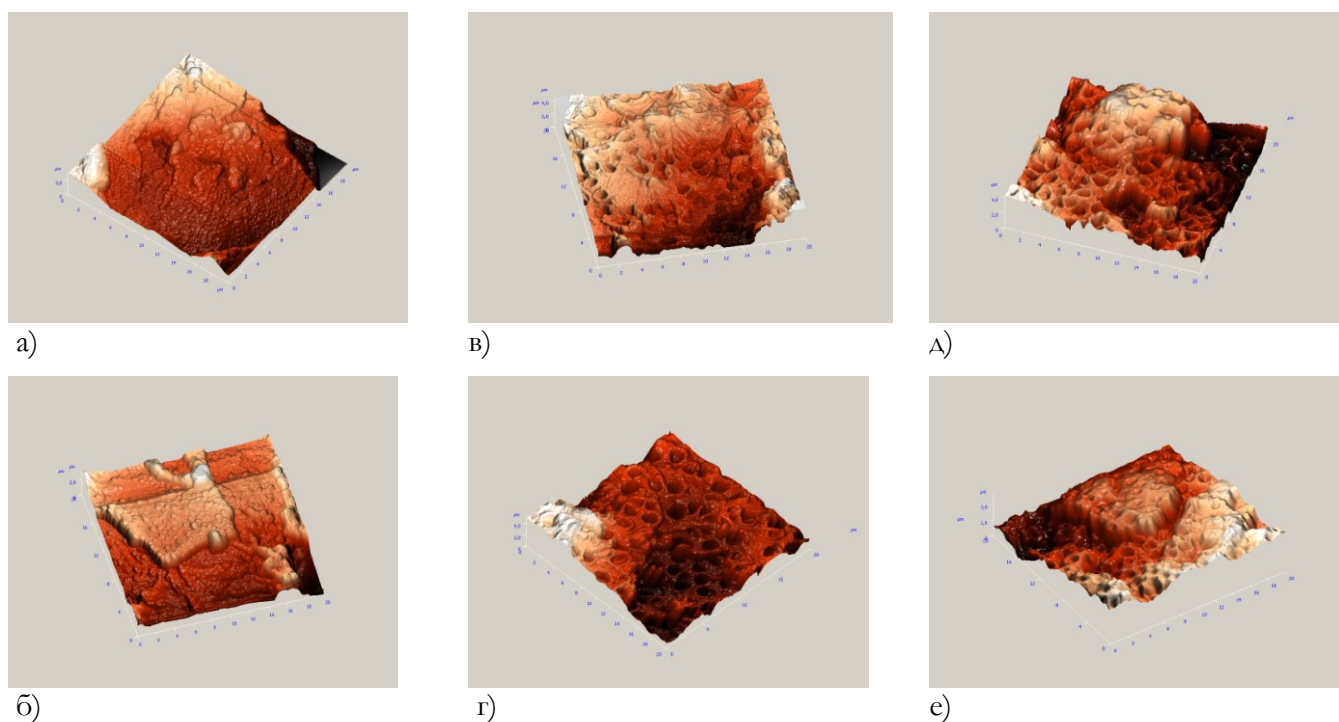
Фигура 69: Сравняване модула на еластичност на полиуретаните, получени от полиол-масло смеси на база ДМТ с различни видове и количества природни масла

Обобщение: При всички изследвани параметри на серията проби изготвени от полиол на база ДМТ и ЕХД неговите полиол-масло смеси с различни растителни масла и р-MDI, добавките на 5 и 10 тегл.-% повлияват благоприятно характеристиките на полиуретаните. При 40 тегл.-% се проявяват различия в някои от случаите и се наблюдават отклонения от стойностите, което е показателно за превес на маслата в пробите. Въпреки това в почти всички насоки може да се приеме, че добавките на растителни масла дори до 40 тегл.-% не влошават, а в много от случаите дори подобряват свойствата на полиуретаните. Различията на състава на растителните масла се отразява при изследваните параметри на пробите. При рапичното масло превеса на олеинова киселина (60 %) в сравнение със соевото (30 %) и хидрирано кокосовото (10 %) се проявява като положително и пробите показват по-добри параметри, по-добра съвместимост със синтезираните полиестер поликоли и от там се постигат по-добри термични, физико-механични и електрични показатели на полиуретаните. Серията с хидрирано кокосово масло е със значително влошени параметри и последователността им е нарушена, което се обяснява с коренно различната структура на маслото, а именно превеса на наситени мастни киселини и различното количество на двойни връзки, което отчетливо се проявява като по-лош избор на растително масло за поставената цел.

3.3. Структурен модел при полиуретаните с различно съдържание на масло според атомна-силова микроскопия

За изследване на топографската структура и морфология на полиуретаните на база полиол-масло смеси, бяха подбрани примерни ПУ проби от серията полиол и полиол-масло смеси на база ТФК и рапично масло с р-MDI, описани в раздел 3.1 на дисертацията.

При полиуретана изготвен с полиол без добавки на масло и този с 5 тегл.-% рапично масло в полиола AFM образът е сходен (фиг.70), полиуретановите структури са очертани като сферични форми от преплетени молекули. Пробите от полиол-масло смеси с повече от 10 тегл.-% показват коренно различни топографски изглед, а именно забелязват се отчетливо оформени вдлъбнатини със сферична форма, които нарастват като количество и площ с повишаването на рапично масло в системите.



Фигура 70 : AFM снимки на серията полиуретани от полиол OST 2.6 на база ТФК и полиол-масло смеси с рапично масло а) без рапично масло; б) с 5 тегл.-%; в) с 10 тегл.-%; г) 20 тегл.-%; д) с 30 тегл.-%; е) с 40 тегл.-% рапично масло в полиола (20x20 μm , height 3d)

Полиуретанови молекули при пробите с повече от 10 тегл.-% масло са заобиколени с повече или по-малко количество от молекулите на рапичното масло, които са силно неполярни в сравнение с полиуретана, те вероятно са свързани със слаби връзки помежду си и именно там се получава разчупването на пробите при криогенното счупване. По този начин се получават показаните

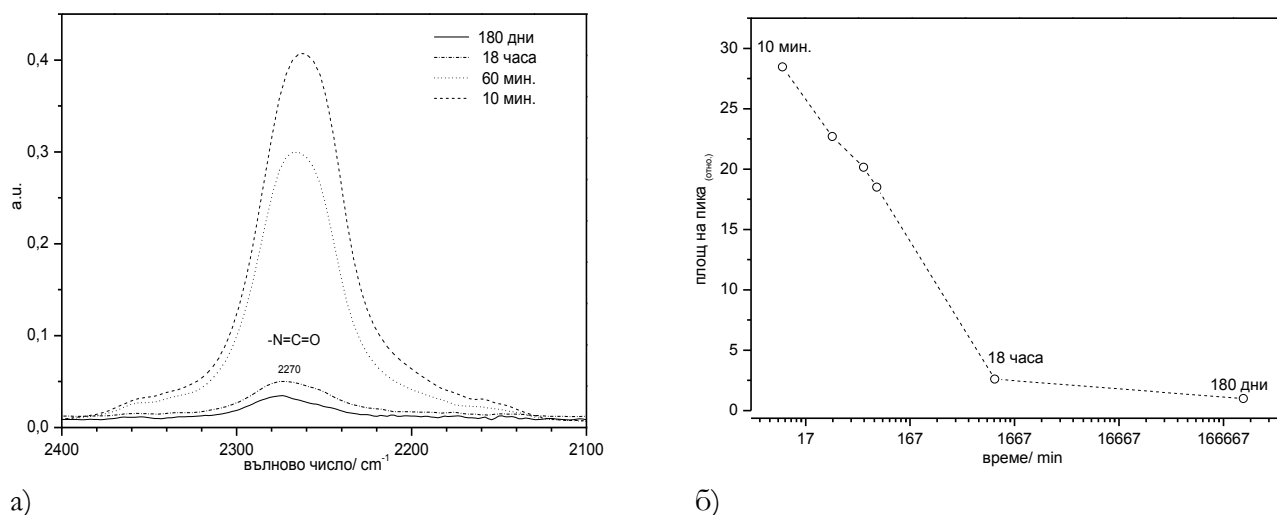
топографски структури на пробите с вдлъбнатини от естествено вграденото рапично масло в свободното пространство на полиуретановите структури. Обяснение може да се търси в подобната хидрофобност на синтезираните полиоли и растителните масла, поради което се размесват добре до съотношение 50:50, за разлика от вече споменатите стандартни ароматни полиестер полиоли, които са силно хидрофилни и позволяват размесване с растителни масла до съотношение 95:5.

Интегрираните растителни масла се проявяват като пластификатори в полиуретаните и подобряват свойствата на еластичност за сметка на якостта им на опън. Това е и още едно обяснение, защо якостта на опън на пробите с високо съдържание на растителни масла се повлияват съвсем слабо, а също така по-високи стойности на диелектрична якост.

3.4. Структура, характеристика и поведение на „замразяването“ на полимерната матрица

Въз основа на проведените изследвания се установи, че полиуретаните от всички описани до тук серии на база полиоли от ТФК или ДМТ с ЕХД и техни полиол-масло смеси с p-MDI, оставени да реагират при стайна температура не се втвърдяват до край, т. е. материалът е твърд, крехък, не лепне, лесно се подлага на смилане и стриване. От направените анализи на DSC е установено, че степента на превръщане е по-малка от 60 % за проби реагирали при стайна температура и около 90 % за проби реагирали 3 часа при 120°C. Това е основната причина да се направят изследвания в тази насока. При сравнение на примерни DSC криви на полиуретан втвърден при различни температури има значителни различия в T_g от 60 K и наличие на екзотермичен пик за образуване на уретан при пробата, реагирала при стайна температура. Това е доказателство за до пълното протичане на реакцията за образуване на уретан след нагряването ѝ при температура над T_g на материала и е един вид „замразяване“ на материала. Направени са и FTIR спектри на двете проби, втвърдени при различни температурни режими. Пробата втвърдена при 25°C се откроява със сигнал при 2270 cm^{-1} характеристичният пик за остатъчните свободни NCO групи в „замразената“ матрица. Така нареченото „замразяване“ на уретановата реакция е нова, нехарактерна за подобни полиуретанови материали за лесне, отсъстват каквито и да е литературни източници в тази насока. За да се докаже оригиналността на синтезираните полиуретани в рамките на дисертацията в тази насока на замразяване, материалите са изследвани за продължителен период от време. А именно пробите са приготвени по вече описаната процедура със съответната полиолна компонента и p-MDI, но са оставени да реагират при нормални лабораторни условия. Първите проби се анализират в рамките на гелообразуването на 5, 30 и 60 мин., след което се правят анализите от няколко часа, дни и месеци, за да се проследи

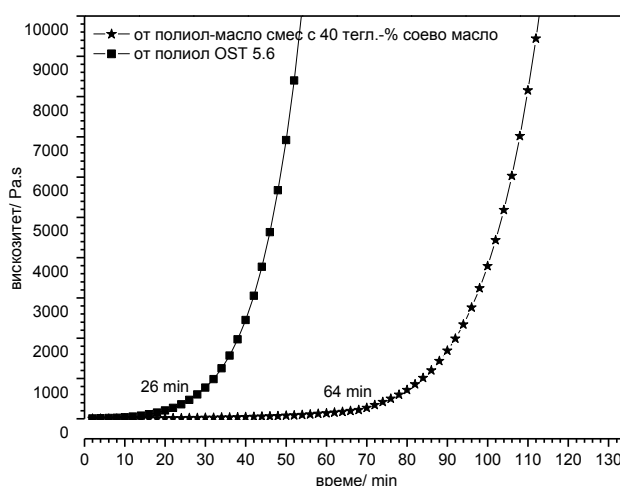
промяната на замразения полиуретан с времето. От направените FTIR анализи е установено, че значителни промени в пробите настъпват до 60 мин., т.е. до протичане на реакцията за образуване на полиуретан до определен етап, след което от 18 часа до 180 дни промените в материала са почти незначителни.



Фигура 74: Характеристичен пик за NCO-групите на полиуретан от FTIR анализ, втвърден при стайна температура за различен период от време: а) FTIR – спектри; б) площ на характеричния пик

Това свойство се използва при последния етап на работа за получаване на импрегнирани композити (pre-preg). За тази цел е изисква и дълго отворено време (гел точка) при реакцията на двете компоненти (полиол и p-MDI), което в нашият случай за разглежданите полиуретани е изпълнимо. При всички разгледани системи в раздел 3. на дисертацията гел точката е по-дълга от 20 мин., като при използването на полиол-масло смеси като А-компонента, гелообразуването настъпва при повече от 40 мин. Тези свойства на синтезираните полиуретани се осигуряват от специалните полиоли, разработени в дисертацията. От значение е наличието на преобладаващи вторични хидроксилни групи и пространствено пречене от дългите алифатни странични вериги в синтезираните полиоли. Всичко това допринася за дългото реакционно време, което е благоприятно за получаването на импрегнирани композити, а от друга страна техните полиол-масла смеси с ниският си вискозитет са още една предпоставка за това. Чрез разреждането с маслата се повишава времето на гелообразуване и степента на превръщане на материалите, изготвени с полиол-масло смеси като А-компонента. Това е напълно ново свойство за подобни материали, което не е срещано и описано в литературата. Подобен ефект при полиуретанови матрици се постига с допълнителни добавки в А-компонентите, а в описания случай това не се

налага, т. е. гел-точката на описаните системи е достатъчно дълга и позволява импрегниране на текстилни материали без допълнителни добавки. С което се доказва още едно специално свойство на разработените полиуретани на база синтезираните специални полиоли в дисертацията. На фигура 76 са показани примерни криви за промяна на вискозитета в хода на реакцията за образуване на полиуретанова матрица.



Фигура 76: Промяна на вискозитета при реакция за образуване на полиуретан от полиол OST 5.6 и полиол-масло смес OST 5.6S40G с *p*-MDI

4. Влагане на разработените полиуретанови системи в композитни материали

Крайната цел на дисертацията е прилагане на добре изучената полиуретанова матрица от новосинтезираните полиоли и техните полиол-масло смеси с различни растителни масла и *p*-MDI в композитни материали, с високо съдържание на подсилващи материали. Свързването на граничната повърхност между полимерната матрица и подсилващите материали се постига чрез пресоване при нагряване.

4.1. Влакноусилени композити

Разработените полиуретанови системи се влагат като термореактивна полимерна матрица, въпреки омрежената им структура. Като усилващи материали се влагат стъклени и регенерат-целулозни влакна, под формата на филamentна тъкан, която дава непрекъсната двупосочна усиlena архитектура на композитите. Стъкленият текстил е от масово използвани Е-стъклени влакна с повърхностна плътност 300 g/m² и регенерирана целулоза от тип „CORDENKA® 700” на фирма CORDENKA GmbH & Co. KG, Германия с повърхностна плътност 260 g/m². Въз

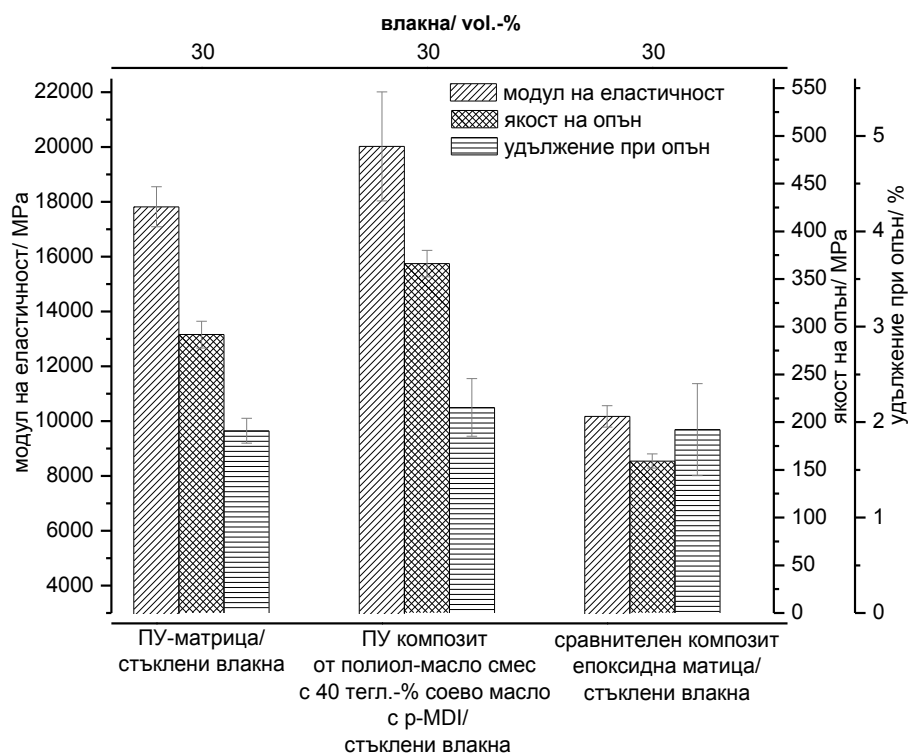
основа на описаните специални свойства на разработените полиуретани са приложени две техники за получаване на влакнесто усилен композити:

Вариант А – армиране на филаменти с ПУ матрица при стайна температура и последващо пресоване при температура 120 °C, налягане 1 МПа за около 10 мин. При този вариант се залага на дългото реакционно време на хидроксилните и изоцианатните компоненти при разработените полиуретани, което позволява армиране на текстила в лабораторни условия. Особено подходящи са системи с добавки на растителни масла, тъй като допълнително улесняват работата с ниския си вискозитет и по-дългото реакционно време.

Вариант Б – комбиниране на смляна „замразена” ПУ матрица с различни усиливащи материали и пресоването им при температури до 120 °C и налягане 1 МПа за около 10 мин. Възможността за изготвяне на полуготова „замразена” матрица от разработените полиуретани в рамките на дисертацията са изключително лесни за обработка – смилане и под формата на прах се пресоват с избраните усиливащи материали.

Сравнени са физико-механичните показатели на полиуретанови композити със стъклени влакна, произведени по двете техники: вариант А и вариант Б. И двете проби са с 28 обем.-% стъклени влакна, въпреки това показват значително големи различия в механичните показатели. Армираният и пресован композит по вариант А, показва значително по-високи стойности при модула на еластичност 18 GPa и якост на опън 292 МПа в сравнение с композита от „замразената” матрица със стъклени влакна от варианта Б – 92 МПа якост на опън и 3 GPa модул на еластичност. Това показва достигане на механичните параметри на импрегнираната проба по вариант А до стойности, характерни за епоксидни композити с подобни стъклени влакна. При удължението на опън при максимално натоварване стойностите и за двете проби са идентични. Причина за по-слабите физико-механични свойства на пробата, приготвена по вариант Б може да се търси в недостатъчното проникване на полуготовата полиуретанова матрица през стъкления текстил, поради висок вискозитет при стапянето или кратко време на пресоване. Армираната проба по вариант А е сравнена с композит, изготвен по същата процедура от полиуретанова матрица, съдържаща 40 тегл.-% соево масло в използвания полиол и композит от епоксидна смола със стъклени влакна (фигура 80). Механичните свойства на композита от полиуретан със соево масло и 30 обем.-% стъклени влакна, показва относително по-добри

стойности от този без масло в използвания полиол. Модулът на еластичност е завишен с 2 GPa, якостта на опън с повече от 70 MPa, а удължението при опън с 0,3 %.

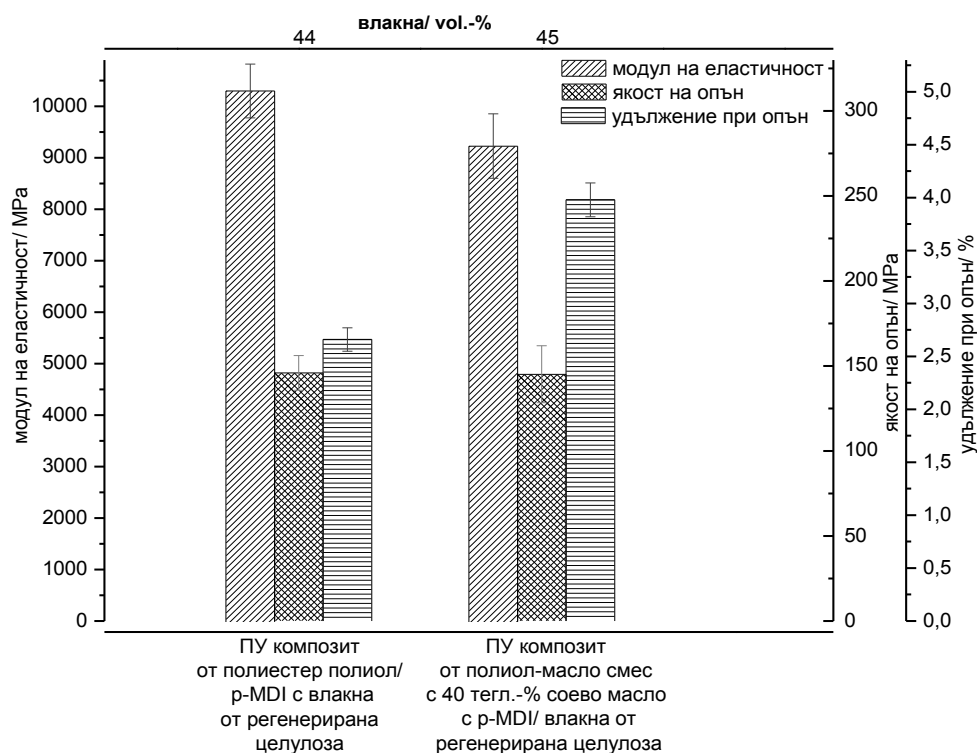


Фигура 80: Физико-механични показатели на композити от полиуретанови матрици без и с 40 тегл.-% соево масло в изходния полиол и стъклени влакна в сравнение с композит от епоксидна смола и стъклени влакна

Повече от показателно е, че с добавките на растителни масла, дори и с дял от 40 тегл.-% в използвания полиол се повлияват положително механичните показатели и на композитите, противно на очакваното влошаване на параметрите им. Обяснение може да се търси и в по-ниския вискозитет на използваната полиол-масло смес с p-MDI при армиране, следователно по-добро проникване в стъклените влакна и съответно по-добра гранична повърхност между матрицата и подсилващите влакна. Това не е единствената причина, тъй като от сравнението с пробата на композит от епоксидна смола със стъклени влакна, приготвен по използваната техника – вариант А се вижда, че полиуретановите композити с или без масло в матрицата показват по-високи стойности за модула на еластичност и якостта при опън. Това е още едно доказателство за специфичните свойства на разработените полиоли, полиол-масло смеси и полиуретани на тяхна основа в рамките на дисертацията.

Изготвени са композитни образци от полиуретанова матрица без и с 40 тегл.-% соево масло по описаната техника (вариант А) с регенерирана целулоза под формата на филаментна тъкан с

повърхностна плътност около 260 g/m^2 . Резултатите от физико-механичните изпитвания, представени на фигура 81, показват минимални различия при пробите с различна полиуретанова матрица, т.е. отново характеристиките на композитите, изготвени с полиуретан на база полиол с 40 тегл.-% соево масло се запазват в същите граници, както при композитите със стъклени влакна. Разлика се наблюдава при обема на вложените влакната в композитите, регенерирана целулоза достига до 45 обем.-% за разлика от стъклените влакна до 30 обем.-%. Това е повече от благоприятно и при образеца от полиуретанова матрица с 40 тегл.-% соево масло в полиола, тъй като се достига до висок дял на природни суровини в крайният композит.



Фигура 81: Физико-механични показатели на композити от полиуретанови матрици без и с 40 тегл.-% соево масло в изходния полиол с влакна от регенерирана целулоза

От една страна соевото масло в използваната матрица, от друга страна регенерираната целулоза като подсилващ материал, водят до краен продукт с повече от 70 тегл.-% възобновяеми суровини, при това с много добри физико-механични показатели. Като се вземат в предвид различната плътност на използваните влакна, то при нормираните стойности на якостта на опън спрямо плътността на вложените влакната се получават много по-високи стойности за якостта на опън при композита с регенерирана целулоза.

4.2. Композити с участие на микрокристална целулоза

Разработените полиуретани в рамките на дисертацията като полуготова „замразена” матрица и смляна на прах са вложени в композитни материали с микрокристална целулоза (МСС). Тя представлява частици целулоза с висока степен на кристализация, състоящи се предимно от целулозни агрегати с размери на частиците в границите от 10 до 50 μm . Изготвени са образци с 10, 30, 60, и 80 тегл.-% МСС от общото тегло на композита, за сравнителна проба е пресована чиста полуготова полиуретанова матрица на прах при същите условия. При физико-механичните показатели се наблюдава сравнително пропорционално повишаване на механичните характеристики на пробите с повишаване на количеството на МСС в композитите, като тази тенденция се запазва до 60 тегл.-%.

Обобщение: От представените резултати в раздела може да се твърди че се доказва възможността за влагане на разработените термореактивни полиуретани в композитни материали с различни усилващи агенти и до сравнително висок процент. Получават се продукти с много добри физико-механични показатели и ниска плътност, и при двата варианта на използваните матрици с и без растителни масла в изходният полиолен компонент. При влакноусилените композити с регенерирана целулоза и полиуретанова матрица с 40 тегл.-% соево масло в полиола се достига до 70 тегл.-% ръст на възобновяемите суровини в крайния продукт с якост на опън-272 МПа и модул на еластичност-18 GPa.

VI. Изводи

Въз основа на цялостната работа относно разработване и изследване на полиуретани на база нови ароматни полиестер полиоли с участие на растителни масла подходящи за композитни материали, могат да се направят следните обобщения и изводи:

1. Получени са нови, неизследвани до сега полиестер полиоли на база 2-етилхексан-1,3-диол по два пътя за синтез: чрез директна кондензация на терефталова киселина; или чрез преестерификация на диметилтерефталат.
2. Синтезираните полиоли са хомогенни, бистри и са постигнати желаните показатели за хидроксилно число в областта 250 до 310 mgKOH/g, киселинното число на полиолите от директната кондензация на терефталова киселина са по-високо, за разлика от полиолите получени чрез преестерификация на диметилтерефталат - под 1,2 mgKOH/g. Стойностите на вискозитет са сравнително високи - 10 Pa, което не е изненадващо за полиестер алкохоли с такива хидроксилни числа.
Преестерификация на диметилтерефталат и 2-етилхексан-1,3-диол се откроява с по-кратко реакционно време, а полиолите с по-добри характеристики.
3. Разработените нови полиоли са с преобладаващо съдържание на вторични хидроксилни групи, такива че при взаимодействие с полиизоцианати (p-MDI) се постига желаното забавяне на реакционното време при образуване на ПУ (гелообразуването).
4. За първи път са получени стабилни, бистри и хомогенни полиол-масло смеси от синтезираните хидрофобни полиестер полиоли с участие на рапично, соево или хидрирано кокосово масло в количества до 50 тегл.-%. С това се постига значително понижаване на вискозитета.
5. Разработени са омрежени полиуретани за леене от ново синтезираните полиоли и техните полиол-масло смеси при взаимодействие с p-MDI в еквивалентни съотношения без използване на каквито и да е катализатори и други добавки.
6. Изследвано е влиянието на различните растителни масла и количества, включени в полиолната компонента, върху характеристиките на изготвените ПУ. Доказано е, че различията в състава на използваните растителните масла се отразява върху изследваните параметри на пробите като по-добри резултати се постигат при използване на рапично и соево масло, тъй като съдържанието на олеинова киселина в сравнение с хидрирано кокосовото масло, е по-голямо и оказва положително влияние върху съвместимостта на компонентите, и съответно постигане на по-добри термични и физико-механични показатели на получаваните полиуретани.

7. Доказан е пластифициращия ефект на добавките от растителни масла в полиуретаните, слабо се понижават температурите на встъкляване и същевременно се намалява крехкостта. Наблюдава се промяна във физико-механичните показатели на ПУ при отделните видове и количества масла: якостта на опън достига до 50 МПа; удължението при опън се подобрява и достига до 3%; модулът на еластичност достига до 2 GPa.
8. Въз основа на данните от атомно-силовата микроскопия е установено, че растителните масла се вграждат в свободното пространство на ПУ мрежи. При представените топографски структури се наблюдават вдлъбнатини от естествено вградените масла в ПУ с размер, зависещ от количеството на маслото.
9. Доказана е оригиналността на разработените полиуретанови системи като е установена възможност за „замразяване” при стайна температура на определен етап на реакцията за дълъг период от време - до 180 дни, позволяващо влагането им като полутотова ПУ матрица за изготвяне на влакноусилени и/или частичкови композитни материали.
10. За първи път с участие на разработените ПУ са получени композитни материали с филаменти от регенерирана целулоза и стъклени влакна, и композити с микрокристална целулоза. Свързването на граничната повърхност между полимерната матрица и подсилващите материали се постига чрез пресоване при нагряване като се прилагат две техники: армиране или размесване със „замразен“ ПУ. Композитните образци, получени чрез армиране, притежават много добри физико-механични показатели: якост на опън надвишаваща 100% якостта на сравнимите композити с епоксидни смоли и имат 50% по-малка плътност при използването на регенерирана целулоза.
11. Доказана е възможността за прилагане на полиуретанови матрици на основата на новите синтезирани полиоли и техните полиол-масло смеси с различни растителни масла за включване в композитни материали, с влагане на високо съдържание на усилващи агенти до 45 обем.-% при използването на регенерирана целулоза и до 80 тегл.-% на микрокристална целулоза.
12. При изготвяне на усилен композит с регенерирана целулоза и полиуретанова матрица с 40 тегл.-% соево масло в полиола е постигнат ръст на вложените възобновяеми суровини в крайният продукт до 70%.

ПРИНОСИ

- ✓ За първи път са синтезирани полиестер полиоли на база 2-етилхексан-1,3-диол и терефталова киселина с преобладаващи вторични хидроксилни групи и хидрофобност, което позволява смесването им в широки граници с растителни масла.
- ✓ Разработени са нов тип омержени полиуретани за лесне от новосинтезираните полиоли и техните полиол-масло смеси при взаимодействие с полиизоцианат. Тези полиуретани притежават ценни термични, физико-механични и електрически свойства, неспецифични за тази група полиуретани.
- ✓ Доказана е възможността от „замразяване“ на полиуретановите системи, позволяваща използването им като полуготова матрица за композитни материали. За първи път от разработените полиуретанови системи са получени напълнени и армирани композити с много добри физико-механични свойства.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД**Статии:**

Boyadshiev M., Stoycheva V., Herzog M., Schmidt K.-H., Behrendt G., Hochwertige Polyurethane auf Basis neuer aromatischer Polyesterpolyole aus PET-Produktionsabfällen, FAPU **53**, 35-38, 2009

Stoycheva V., Goering H., Knoll U., Molekulares Design für innovative PU-Systeme, Wissenschaftliche Beiträge TH-Wildau, 2013, предпечат

Доклад:

Stoycheva V., Neue Komposite aus Hartsegment-vernetzten Polyurethanen mit hohem Naturstoffanteil, 3.Wildauer Duomer-Tagung в рамките на „1-ва научна седмица“ в TH-Wildau, 01. 03. 2012

Патенти:

Stoycheva V., Staabs B., Behrendt G., Neue Polyurethanharze und Verfahren zu ihrer Herstellung, DE-Anm. 10 2006 038 259 (08.08.2006), EP 1 887 020 (07.08.2007)

Stoycheva V., Langenstraßen R., Boyadshiev M., Behrendt G., Paulmann U., Neue Polyurethanen-Vergussmassen und Verfahren zu ihrer Herstellung, DE 10 2008 054 940 (18.12.2008/ 02.07.2009)

Stoycheva V., Paulmann U., Behrendt G., Neue Vergussmassen und deren Verwendung zur Herstellung von Elektroisolierstoffen, EP 2 361 940 A1 (19.02.2010/ 31.08.2011)