

Povzetek

Poliuretani (PU) so nepogrešljivi materiali našega vsakdana. Več kot polovico PU materialov predstavljajo PU pene, kjer so prožne PU pene sestavni del oblazinjenega pohištva, toge PU pene pa uporabljamo predvsem kot toplotno in zvočno izolacijske materiale. Obsežna proizvodnja in uporaba PU pen vodita do naraščajočih količin odpadkov, s katerimi moramo ravnati v skladu z Evropskimi smernicami. Trajnostni pristop ravnanja z odpadnimi PU penami je kemijska reciklaža, ki omogoča pridobivanje recikliranih surovin, primernih za ponovno uporabo za sintezo PU pen ali drugih polimernih produktov.

Cilj raziskovalnega dela je bil razviti metodo za učinkovito razgradnjo odpadnih, prožnih PU pen, različne kemijske sestave. V ta namen sem raziskala acidolizo in aminolizo kot metodi za razgradnjo karbamatnih vezi v strukturi PU pen. Pri tem sem uporabila različne reagente v različnih količinah in vodila reakcije pri različni temperaturi in času. Raziskala sem vpliv eksperimentalnih pogojev razgradnje PU pen na strukturne lastnosti recikliranih polieter poliolov in na tvorbo stranskih produktov. Konvencionalno segrevanje reakcijskih zmesi sem nadomestila z energijsko učinkovitejšim segrevanjem z mikrovalovi, ki skrajša izvedbo postopkov iz več ur na manj kot eno uro. Acidoliza PU pen z dikarboksilnimi kislinami je za industrijo obetajoča kemijska reciklažna metoda, ker razgradnja PU pen poteka z manjšimi količinami reagenta, kot je to v primeru razgradnje PU pen z obsežno raziskovano glikolizo. Razlog je v tem, da je acidoliza karbamatnih skupin ireverzibilna reakcija, pri kateri se sprosti ogljikov dioksid in nastane termično stabilna amidna vez. V nasprotju z acidolizo je glikoliza, kot najobsežnejše raziskana metoda razgradnje PU pen, reverzibilna reakcija, zaradi česar moramo uporabiti velik presežek glikolnih reagentov, da reakcijo potisnemo v smer nastajanja produktov. Rezultati acidolize prožnih PU pen kažejo, da ne glede na izbrane eksperimentalne pogoje ne moremo pridobiti popolnoma hidroksilno terminiranega recikliranega polieter poliola, ki bi bil popoln ekvivalent originalnemu poliolu, saj pri manjših količinah uporabljene dikisline razgradnja karbamatnih skupin ni popolna, kar vodi do recikliranih poliolor, ki so delno funkcionalizirani z aromatskimi amini. Pri dovolj visoki količini uporabljenega reagenta lahko dosežemo visoko stopnjo razgradnje karbamatnih skupin (> 98 mol%), vendar na račun večje stopnje esterifikacije hidroksilnih skupin poliola z dikislino, kar vodi do delno karboksilno terminiranih recikliranih poliolor. Prednost acidolize pred ostalimi metodami je, da ima dikarboksilna kislina tudi funkcijo lovilca aminov, kar preprečuje nastanek neželenih aromatskih diaminov v procesu razgradnje PU pen. Aminoliza prožnih PU pen pri dovolj veliki količini uporabljenega tris(2-aminoetil)amina ali polietilenimina vodi do visoke stopnje razgradnje karbamatnih skupin (≥ 99 mol%), kar pripisujemo katalitskemu učinku terciarneaminske skupine v strukturi istega reagenta. Iz tega razloga lahko učinkovito aminolizo PU pen s tris(2-aminoetil)aminom ali polietileniminom izvedemo z uporabo majhnih količin reagenta. Popolno razgradnjo karbamatnih skupin sem dosegla z dvostopenjsko aminolizo, kjer sem v prvi stopnji za razgradnjo prožne PU pene uporabila tris(2-aminoetil)amin ali cenejši heksametilendiamin, izolirala delno aromatskoaminski recikliran poliolo, ki sem ga ponovno podvrgla aminolizi s tris(2-aminoetil)aminom.

Reciklirane polirole z različno vrsto in vsebnostjo končnih skupin (aromatskoaminske, karboksilne in hidroksilne končne skupine) in hidroksilno funkcionaliziran recikliran poliolo sem v nadaljevanju uporabila v različnih količinah za sintezo novih prožnih PU pen. Ugotovila sem, da predvsem karboksilne končne skupine in v manjši meri tudi aromatskoaminske končne skupine recikliranih poliolor negativno vplivajo na potek polimerizacije PU pen oziroma na relativno hitrost penjenja in zamreževanja, kar vpliva na celično morfologijo pen. Posledično so mehanske lastnosti prožnih PU pen iz recikliranih poliolor slabše v primerjavi s PU penami, sintetiziranimi iz originalnih poliolor. Dobre mehanske lastnosti prožnih PU pen, ob nespremenjenem katalitskem sistemu, sem dobila le z uporabo čiščenega, hidroksilno funkcionaliziranega recikliranega poliola, ne glede na to, koliko originalnega poliola sem v formulaciji nadomestila z recikliranim, kar pripisujem primerljivim strukturnim lastnostim (molska masa, vrsta končnih skupin) recikliranega in originalnega poliola in odsotnosti nizko-molekularnih stranskih produktov v recikliranem poliolu.

Ključne besede: kemijska reciklaža, prožne PU pene, mikrovalovno segrevanje, acidoliza, aminoliza