

JANUSZ DATTA, SEBASTIAN PASTERNAK

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Polimerów
ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk
e-mail: datta@urethan.chem.pg.gda.pl

Oligouretanole otrzymane w wyniku glikolizy pianki poliuretanowej jako półprodukty do wytwarzania lanych elastomerów uretanowych

OLIGOURETHANE GLYCOLS OBTAINED IN GLYCOLYSIS OF POLYURETHANE FOAM AS SEMI-FINISHED PRODUCTS FOR CAST URETHANE ELASTOMERS PREPARATION

Summary — The course of glycolysis of waste soft polyurethane foam (PUR foam) with ethylene glycol (GE) was investigated. The effects of weight ratio of GE and PUR foam on the yield of the product of glycolysis — mixture of oligourethane glycols (Table 1) and on selected physicochemical properties of the product (Table 2) were determined. The conditions allowing obtaining the product most suitable for further synthesis of cast urethane elastomers (LEU), prepared *via* prepolymer, were selected. Prepolymer has been prepared from MDI and the mixture of glycolysis product with polyether glycol (trade name Rokopol D2002) and then it was propagated using 1,4-butylene glycol containing the catalyst (DABCO). The effect of the composition of glycolysis product + Rokopol D2002 mixture on LEU phase transitions in melting area was characterized using DSC method (Table 4). Thermal stability of LEU prepared from the mixtures mentioned above has been determined by derivatography (Table 5 and Fig. 1). Mechanical properties of LEU: tensile properties (Fig. 2 and 3), hardness (Fig. 4) and elasticity (Fig. 5) were also determined. Two phase transitions are characteristic for LEU investigated. Their thermal stability is similar and only slightly dependent on the composition.

Key words: waste polyurethane foam, glycolysis, oligourethane glycols, cast urethane elastomers, thermal stability, phase transitions, mechanical properties.

Odpady poliuretanowe stanowią ok. 5–6 % całkowitej masy odpadów tworzyw sztucznych, przy czym odpowiada to znacznie większemu udziałowi objętościowemu. Źródłem tych odpadów są z reguły materiały poprodukcyjne oraz zużyte wyroby. Zgodnie z ogólną klasyfikacją, metody ponownego przetworstwa (recyklingu) poliuretanów (PUR) można podzielić na trzy zasadnicze grupy: recykling materiałowy, surowcowy (chemiczny) i energetyczny. Zwiększająca się z roku na rok produkcja polimerów uretanowych wymusza podjęcie badań w kierunku zagospodarowania zarówno odpadów, jak i zużytych wyrobów wykonywanych z tych materiałów polimerowych.

W recyklingu surowcowym PUR zasadniczą rolę odgrywają przede wszystkim procesy hydrolizy, glikolizy oraz fenolizy. Mniejsze znaczenie ma natomiast roztwarzanie w aminach, kaprolaktamie lub amoniaku [1–3].

Proces glikolizy, opracowany m.in. w Polsce w odniesieniu do surowcowego recyklingu poli(tereftalanu etylenowego) [4], przeprowadza się z zastosowaniem małowiskotowych glikoli, niekiedy stosując dodatek aminy lub dietyloaminy [5] bądź w obecności eterów; najczęściej jako glikoli używa się etanodiolu i propanodiolu [6, 7]. Reakcję prowadzi się w temp. 190–230 °C w ciągu 0,5–8 h. Katalizatorami są tu zwykle metanolan sodu, fenolan sodu, fosforan sodu lub octan potasu. W ten sposób otrzymuje się mieszaniny polioli charakteryzujące się liczbą hydroksylową zawartą w przedziale 271–452 mg KOH/g [6] albo 609–947 mg KOH/g [7]. Mieszaniny poreacyjne zawierają oligouretanole, glikole oraz związki aminowe (do kilku procent).

W firmie BASF przeprowadzono reakcje glikolizy szeregu materiałów poliuretanowych (elastomery, pianki) o różnym składzie i różnym zastosowaniu (izola-

cje akustyczne, zderzaki, tablice rozdzielcze, siedzenia samochodowe) [6]. Większość reakcji przeprowadzono przy użyciu glikolu etylenowego w temp. 220 °C w ciągu 3–5 h. Niektóre produkty poddawano reakcjom ze związkami zawierającymi grupy epoksydowe. Z otrzymanych mieszanin zsyntetyzowano sztywne pianki wykorzystując niemal 90 % masowych recyklatu.

Reakcję glikolizy PUR można prowadzić w warunkach różnych stosunków masowych glikol: PUR w przedziale od 3:1 do 1:3 [8, 9]. Otrzymane glikolizaty charakteryzuje się zwykle na podstawie wyników oznaczania liczby hydroksylowej, liczby kwasowej, zawartości wilgoci, zawartości amin oraz lepkości.

Po reakcji na ogół oddestylowuje się nieprzereagowany glikol, a uzyskaną mieszaninę poddaje się działaniu tlenu propylenu. Produkty takie są najbardziej przydatne do syntezy pianek sztywnych. Stosuje się również poliiole bez oksypropylenowania. Mieszaniny polioli można też użyć do produkcji elastomerów metodą RIM.

Glikolizę pianki PUR za pomocą glikolu etylenowego wobec octanu potasu jako katalizatora szczegółowo opisano też w [9]. Stosowano przy tym temp. 220–226 °C, różne stosunki molowe glikol: PUR, różną zawartość katalizatora (0,5–5 %) i rozmaity czas reakcji (0,5–6 h).

Zbadano degradację chemiczną sztywnych pianek PUR pod wpływem glikolu etylenowego albo propylenowego wobec wodorotlenku potasu, octanu potasu lub dietyloaminy jako katalizatorów [9, 10]. Najlepsze wyniki uzyskano stosując glikol propylenowy i octan potasu. Otrzymane poliiole charakteryzowały się liczbą hydroksylową w zakresie 513–812 mg KOH/g i zachowywały się w procesie spieniania identycznie jak poliiole standardowe. Pianki syntetyzowano w mieszaninie ze standardowym oligoeterolem w stosunku masowym 1:1.

Badania glikolizy odpadów PUR z przemysłu samochodowego prowadzono również w skali instalacji pilotowej o wydajności 90 kg polioliu/h, otrzymując zadowalające wyniki (liczba hydroksylowa 380 mg KOH/g, zawartość amin aromatycznych 0,5 %) [11]. W innej instalacji pilotowej z otrzymanej mieszaniny polioli oddestylowywano glikol, a recyklat poddawano reakcji z tlenkiem propylenu w celu wyeliminowania wolnych amin oraz przedłużenia łańcucha polioliowego [12]. Pozostawienie w produktach glikolizy amin aromatycznych jest niepożądane m.in. dlatego, że wolna amina w składniku polioliowym utrudnia reakcję z diizocyjanianami podczas powtórnego wykorzystania glikolizatu do wytwarzania PUR.

Celem naszej pracy było otrzymanie oligouretanoli w procesie glikolizy odpadowej pianki polieterouretanowej oraz wykorzystanie glikolizatów bądź mieszanin glikolizatu z handlowym polieterolem do wytwarzania lanych elastomerów uretanowych (LEU) metodą prepolimerową. Scharakteryzowano też wybrane właściwości produktów glikolizy oraz uzyskiwanych elastomerów.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Glikol etylenowy (GE) (producent: POCh, Gliwice).

— Odpadowa, miękka materacowa pianka polieterouretanowa.

— Polioksypropylenodiol o nazwie handlowej „Rokopol D2002”, średni ciężar cząsteczkowy 2000 g/mol, liczba hydroksylowa 58 mg KOH/g (producent: Zakłady Rokita SA, Brzeg Dolny).

— 4,4'-Diizocyjanianodifenylometan (MDI) (producent: Borsdochem, Węgry). Przed użyciem rozdrobniony MDI umieszczano na 24 h w cieplarni o temp. ok. 50 °C, po czym stopiony diizocyjanian dwukrotnie filtrowano. Stosowany do syntezy diizocyjanian miał postać klarownej cieczy.

— 1,4-Butanodiol (BD) (producent: BASF, Niemcy). Glikol ten przed użyciem odwadniano pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. ok. 90 °C w ciągu 4 h.

— Diazabiscyklooktan (DABCO) (producent: Hondry-Hüls, Niemcy).

— Kwas ortofosforowy (producent: Przedsiębiorstwo Chemiczne „Odczynniki” Sp. z o.o., Gliwice).

Glikoliza

Odpadową piankę polieterouretanową poddawano glikolizie przy użyciu GE. Proces prowadzono w szklanej kolbie pojemności 500 cm³ zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz lejek zasypowy służący do dozowania rozdrobnionej pianki PUR (średnica ziaren 3–6 mm). W serii doświadczeń stosowano różne stosunki masowe GE: PUR, mianowicie 2:1, 1:2, 1:5, 1:8, 1:10 oraz 1:20. Reakcję katalizowano octanem potasu w ilości 0,5 % mas. w stosunku do pianki PUR. Do kolby wprowadzano GE z katalizatorem, ogrzewano do temp. 195 °C i w tej temperaturze dokonywano załadunku pianki a następnie temperaturę obniżano o 5 deg i glikolizę prowadzono w ciągu 2 h pod ciśnieniem atmosferycznym. Po zakończeniu reakcji nieprzereagowanego glikolu nie oddestylowywano, a zawartość kolby pozostawiano na okres 24 h w celu schłodzenia i rozwarstwienia mieszaniny porealizyjnej.

Synteza prepolimeru izocyjanianowego z wykorzystaniem glikolizatu

Prepolimery syntetyzowano w płaskodennym reaktorze szklanym z pokrywą i uszczelnieniem, pojemności 1 dm³, wyposażonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz króciec do podłączenia pompy próżniowej. W pierwszej kolejności do reaktora wprowadzano mieszaninę otrzymanego glikolizatu z handlowym polieterolem „Rokopol D2002” i układ taki poddawano odwadnianiu oraz odgazowaniu w warunkach zmniejszonego

ciśnienia, w temp. 80 °C przez 3 h. Następnie zawartość reaktora schładzano do temp. 55–60 °C i intensywnie mieszając, dodawano taką ilość MDI aby uzyskać stosunek molowy grup [NCO]:[OH] = 4:1. Reakcję z diizocyanianem prowadzono w temp. 75–85 °C w ciągu 1 h. Stężenie wolnych grup izocyanianowych w prepolimerze po syntezie wynosiło ok. 8 %.

Synteza LEU

Elastomer poliuretanowy syntetyzowano korzystając z technologii własnych. Prepolimer izocyanianowy poddawano w temp. 70 °C reakcji z 1,4-butanodiolem zawierającym różne ilości katalizatora (DABCO). Stosunek molowy grup [NCO]:[OH] w każdej syntezie był tu stały i wynosił 1,05.

Po wprowadzeniu do reaktora zawierającego prepolimer odpowiedniej ilości BD jako przedłużacza łańcuchów układ reakcyjny mieszano za pomocą homogenizatora. Uzyskiwano jednorodną masę, którą wylewano na podgrzany do temp. 60 °C bęben wirówki, obracający się z szybkością ok. 3000 obr./min. Żelowanie polimeru prowadzono w temp. 60–70 °C w ciągu 1 h. Uformowane kształtki LEU w postaci wstęp o wymiarach ok. 800 × 150 × 2 mm wygrzewano w temp. 105–110 °C, zmieniając czas wygrzewania (do 24 h).

Pomiary

Glikolizaty

Lepkość mierzono za pomocą wiskozymetru Brookfielda, Model DV-II+, SP31. Oznaczenia przeprowadzano w temp. 50 °C, stosując szybkość obrotów trzpienia 60 obr./min.

Liczbę hydroksylową oznaczano metodą ftalilowania wg normy PN-93/89052.03.

Gęstość mierzono przy użyciu piknometru, który cechowano na wodę w temp. 22 °C.

Prepolimery izocyanianowe

W celu określenia zawartości wolnych grup NCO, próbkę prepolimeru (ok. 1 g) umieszczano w kolbie (250 cm³), dodawano 7 cm³ roztworu dibutyloaminy (DBA) w chlorobenzenu i energicznie mieszano do całkowitego rozpuszczenia. Następnie dodawano 50 cm³ acetonu i po wymieszaniu odmiareczkowano nadmiar DBA 0,1 N roztworem kwasu solnego wobec błękitu bromofenolowego. W taki sam sposób postępowano ze „ślepa próbą” niezawierającą prepolimeru.

Procentową zawartość grup izocyanianowych w prepolimerze obliczano według wzoru:

$$\%NCO = 42 \cdot \frac{V_1 - V_2}{1000 \cdot m} \quad (1)$$

gdzie: V_1 — objętość kwasu zużytego na zmiareczkowanie „ślepej próby”, V_2 — objętość kwasu zużytego na zmiareczkowanie próbki, m — masa próbki prepolimeru.

Lane elastomery uretanowe

Do analizy termicznej zsyntetyzowanych PUR posłużył różnicowy kalorymetr skaningowy DSC-7 (Perkin Elmer). Badania prowadzono w atmosferze azotu, ogrzewając próbki z szybkością 10 deg/min w przedziale temperatury 25–250 °C.

Stabilność termiczną LEU mierzono metodą derywograficzną przy użyciu aparatu „Pyris 1 TG” (Perkin Elmer). Pomiary wykonywano w atmosferze powietrza (szybkość ogrzewania 10 deg/min) w przedziale temperatury 50–600 °C.

Statyczne właściwości wytrzymałościowe LEU w próbach rozciągania mierzono w maszynie wytrzymałościowej FPZ 100/1; prędkość przesuwu uchwytu wynosiła 250 mm/min ±10. Pomiary prowadzono w atmosferze powietrza w temp. ok. 23 °C wg normy PN-ISO 37:1998.

Twardość i elastyczność przy odbiciu (wg Schoba) otrzymanych elastomerów określano na podstawie norm PN-80/C-04238 oraz PN-C-04255:1997.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Opracowanie warunków glikolizy

Reakcje glikolizy prowadzono w ogólnych warunkach opisanych w części doświadczalnej. Oprócz zmiany stosunków masowych GE:PUR procesy różniły się przede wszystkim różnym czasem dozowania odpadowej pianki elastycznej do kolby reakcyjnej. Niewielka gęstość tej pianki powodowała, że czas załadunku stosunkowo dużej objętości pianki w poszczególnych reakcjach glikolizy znacznie się różnił i w zależności od wzajemnego stosunku substratów wynosił od 60 minut do nawet 180 minut (GE:PUR = 1:20). Również średnia ilość pianki dozowanej w jednostce czasu była różna w poszczególnych reakcjach. W przypadku stosunku GE:PUR = 2:1 średnia szybkość dozowania była stała i wynosiła 6,7 g/5 minut. Problem zaistniał w szarżach, w których stosunek zmienił się znacznie na korzyść pianki, kiedy to ilość używanego w reakcji glikolu okazała się zbyt mała, aby móc przereagować z pianką. Dlatego w odniesieniu do każdego z procesów należało znaleźć optymalną prędkość dozowania, która we wszystkich przypadkach była mała w początkowej fazie załadunku. Wraz ze zwiększającą się ilością powstającego glikolizatu można było zwiększać prędkość dozowania pianki.

Jak już podaliśmy w części doświadczalnej, po przeprowadzeniu glikolizy zawartość kolby pozostawiano na 24 h do rozwarstwienia. W warunkach względnie niewielkich ilości pianki (GE:PUR = 1:2 lub 2:1) powstawały trzy warstwy: glikolizat, nieprzereagowany glikol i stała pozostałość. W pozostałych przypadkach po reakcji otrzymywaliśmy tylko dwie warstwy: glikolizat oraz stałą pozostałość. Warstwy te były brunatne o różnych odcieniach. Tabela 1 przedstawia stosunek masowy gli-

kolizat:stała pozostałość w zależności od wyjściowego stosunku GE:PUR.

T a b e l a 1. Wpływ wyjściowego stosunku masowego GE:PUR na stosunek masowy utworzonych warstw produktów reakcji
T a b l e 1. Effect of initial GE:PUR ratio on weight ratio of reaction products' layers obtained

Wyjściowy stosunek masowy GE:PUR	Stosunek masowy glikolizat:stała pozostałość
2:1	28:4 ^{*)}
1:2	52:11 ^{**)}
1:5	79:21
1:8	81:19
1:10	89:11
1:20	64:36

^{*)} Plus 68 cz. mas. glikolu.

^{**)} Plus 37 cz. mas. glikolu.

Najlepszą wydajność procesu osiągnęliśmy więc w odniesieniu do stosunku GE:PUR = 1:10. Natomiast jeżeli jako kryterium przyjąć najmniejszą ilość powstającej masy stałej, to najlepszy stosunek początkowy GE:PUR wynosi 2:1. Jednak wtedy przed dalszym użyciem należy oddzielić nieprzereagowany glikol od glikolizatu na drodze destylacji, natomiast w przypadku pozostałych układów, w których zastosowaliśmy duże nadmiary pianki względem glikolu, otrzymane glikolizaty można próbować wykorzystać do otrzymywania poliuretanów już bezpośrednio po syntezie, bez oddestylowania GE.

T a b e l a 2. Wpływ wyjściowego stosunku masowego GE:PUR na gęstość i lepkość otrzymanych glikolizatów
T a b l e 2. Effect of initial GE:PUR ratio on density and viscosity of glycolysis products obtained

Stosunek masowy GE:PUR	Gęstość g/cm ³	Lepkość (mPa · s) w temp. 50 °C 60 obr./min
2:1	1,124	206—215
1:2	1,118	210—222
1:5	1,127	323—338
1:8	1,133	342—345
1:10	1,143	467—471
1:20	1,149	476—479

Tabela 2 przedstawia niektóre fizykochemiczne właściwości glikolizatów powstających w warunkach różnych wyjściowych stosunków reagentów. Największą lepkością charakteryzują się więc glikolizaty otrzymane z układów GE/PUR o największych udziałach odpadowej pianki względem glikolu, mianowicie o stosunku GE:PUR = 1:10 i 1:20.

Do syntez lanych elastomerów uretanowych wytypowaliśmy glikolizat uzyskany w warunkach stosunku masowego GE:PUR = 1:8. Układ ten ma dobre właściwości przerobowe (lepkość w temp. 50 °C ok. 345 mPa · s, liczba hydroksylowa 334 mg KOH/g), a jednocześnie powstaje z dobrą wydajnością (stosunek maso-

wy glikolizat:stała pozostałość = 89:19). Ponadto glikolizat ten w odróżnieniu od układów otrzymywanych z mieszanin o składzie GE:PUR = 1:10 i 1:20 nie zawierał rozproszonych cząstek stałych.

Próby otrzymania elastomerów uretanowych z prepolimerów izocyjanianowych uzyskanych w reakcji MDI z samym glikolizatem były nieudane, gdyż reakcja zachodziła gwałtownie, dając produkty sztywne. Przypuszczamy, że przyczyną takiego zjawiska był katalizator glikolizy (octan potasu), który pozostawał w glikolizacie. Sole potasowe przyspieszają bowiem w sposób istotny reaktywność oligoeteroli. W kolejnych próbach do syntezy prepolimerów izocyjanianowych zastosowaliśmy więc mieszaniny wytypowanego glikolizatu z handlowym polieterem o nazwie „Rokopol D2002”. Zawartość glikolizatu w mieszaninach wynosiła 10, 20, 30 lub 40 % mas. Właściwości otrzymanych mieszanin przedstawiono w tabeli 3. Wraz ze wzrostem zawartości glikolizatu w mieszaninie następuje więc zwiększenie wartości liczby hydroksylowej, podczas gdy gęstość tych układów zmienia się w bardzo wąskim przedziale. Jednocześnie lepkość mieszanin (mierzona w temp. 50 °C, 60 obr./min) wyraźnie wzrasta, co przyczynia się do polepszenia ich właściwości przetwórczych.

T a b e l a 3. Właściwości mieszanin glikolizatu z handlowym polieterem „Rokopol D2002”

T a b l e 3. Properties of the blends of glycolysis product with commercial polyether glycol Rokopol D2002

Zawartość glikolizatu w mieszaninie % mas.	L_{OH} mg KOH/g	Gęstość g/cm ³	Lepkość w temp. 50 °C mPa · s
0	54	1,104	285—292
10	87	1,109	344—349
20	115	1,118	410—414
30	141	1,122	475—479
40	155	1,124	499—512

T a b e l a 4. Wyniki badań LEU metodą DSC^{*)}

T a b l e 4. Results of LEU investigations by DSC

Zawartość glikolizatu w mieszaninie z „Rokopolem D2002”, % mas.	t_{H1} °C	t_{H2} °C	ΔH_1 J/g	ΔH_2 J/g
10	144	185	1,381	2,585
20	151	185	1,714	1,775
30	147	181	0,722	2,867
40	149	185	1,234	2,234

^{*)} Znaczenia symboli — patrz tekst.

W tabeli 4 przedstawiono wyznaczone z termogramów DSC wartości temperatury maksymalnej szybkości topnienia (T_t) oraz entalpie topnienia (ΔH) próbek LEU.

W LEU, w których segment giętki powstał z różniących się składem mieszanin glikolizatu i „Rokopolu D2002” zaobserwowaliśmy występowanie dwóch przejść fazowych opisanych wartościami temperatury topnienia z przedziałów 144—151 °C i 181—185 °C.

Próbka LEU zsyntetyzowanego jedynie z handlowego polieterolu wykazuje jedno przejście fazowe w temp. 149 °C.

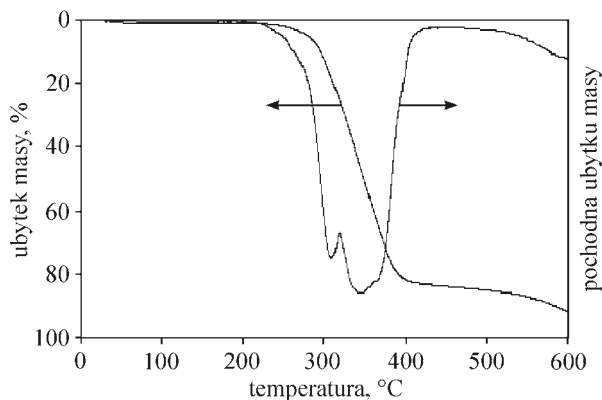
W tabeli 5 zestawiono wyniki analizy termogravimetrycznej próbek elastomerów najdłużej (24 h) wygrzewanych w temp. 105–110 °C. Na podstawie krzywej TG określono wartości temperatury odpowiadające 5-proc. ($T_{5\%}$) i 10-proc. ($T_{10\%}$) ubytkowi masy, natomiast z krzywej DTG odczytywano temperaturę maksymalnej szybkości ubytku masy ($t_{maks.}$).

Tabela 5. Właściwości termiczne LEU⁾
Table 5. LEU thermal properties

Zawartość glikolizatu w mieszaninie z „Rokopolem D2002”, % mas.	$T_{5\%}$ °C	$T_{10\%}$ °C	$T_{maks.1}$ °C	$T_{maks.2}$ °C
0	280	296	335	—
10	278	296	342	—
20	279	295	307	367
30	279	293	305	363
40	279	296	309	348

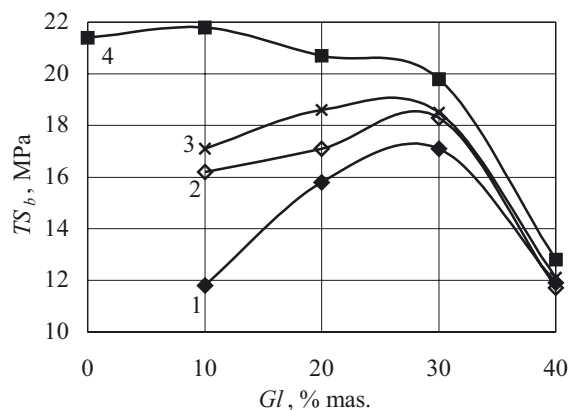
⁾ Znaczenia symboli — patrz tekst.

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy termogram LEU otrzymanego z mieszaniny glikolizat: „Rokopol D2002” = 40:60 (mas./mas.). Wartości $T_{5\%}$ wszystkich próbek, niezależnie od zawartości glikolizatu, wynosiły ok. 279 °C, natomiast wartości $T_{10\%}$ mieściły się w przedziale 293–296 °C. Wartości temperatury największej szybkości rozkładu termicznego LEU uzyskanego bez udziału glikolizatu w mieszaninie oraz z 10-proc. jego zawartością są zbliżone i wynoszą odpowiednio 335 °C i 342 °C. W przypadku próbek z udziałem w mieszaninie 20, 30 i 40 % glikolizatu na krzywej DTG występują dwa ekstrema — $T_{maks.1}$ i $T_{maks.2}$ w przedziałach temperatury, odpowiednio, 305–309 °C oraz 348–367 °C.



Rys. 1. Krzywe TG i DTG elastomeru PUR na podstawie mieszaniny glikolizat: „Rokopol D2002” = 40:60 (mas./mas.)
Fig. 1. TG and DTG curves of PUR elastomer based on the mixture of glycolysis product: Rokopol D2002 = 40:60 (wt./wt.)

Obecność domen sztywnych o różnej budowie w otrzymanych LEU potwierdzają więc dane uzyskane metodami zarówno termogravimetrii, jak i DSC, gdzie obserwujemy dwa ekstrema i dwie temperatury przemian fazowych. Różnorodność budowy segmentów sztywnych i elastycznych może w pewnym stopniu polepszać właściwości mechaniczne badanych elastomerów.



Rys. 2. Wpływ zawartości glikolizatu (GI) w mieszaninie z „Rokopolem D2002” oraz czasu wygrzewania w temp. 105–110 °C na wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) LEU; czas wygrzewania: 1 — 0 h, 2 — 3 h, 3 — 6 h, 4 — 24 h

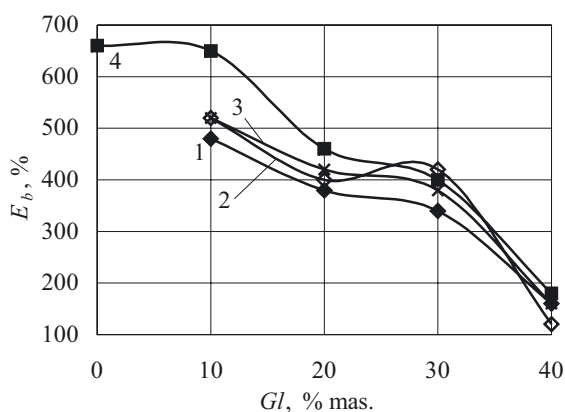
Fig. 2. Effects of glycolysis product (GI) content in the mixture with Rokopol D2002 as well as of annealing time at 105–110 °C on tensile strength (TS_b) of LEU. Annealing time: 1 — 0 h, 2 — 3 h, 3 — 6 h, 4 — 24 h

Badania statycznych właściwości mechanicznych LEU wykazały (rys. 2), że wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) zwiększa się wraz z przedłużaniem czasu wygrzewania próbek w temp. 105–110 °C, osiągając największe wartości w przypadku LEU wygrzewanych w ciągu 24 h. Najlepszą wytrzymałością na rozciąganie (ok. 22 MPa) charakteryzuje się tak wygrzewana próbka otrzymana z zastosowaniem mieszaniny 10 % mas. glikolizatu + 90 % mas. „Rokopolu D2002”. Próbkę wygrzewane przez 3 h lub 6 h wykazują początkowy wzrost wytrzymałości na rozciąganie wraz ze zwiększającą się zawartością glikolizatu, przy czym maksymalne wartości TS_b odpowiadają zawartości wynoszącej 30 % mas.

W odniesieniu do wszystkich próbek, niezależnie od czasu wygrzewania, obserwuje się wyraźne pogorszenie wytrzymałości, gdy zawartość glikolizatu wynosi 40 % mas.

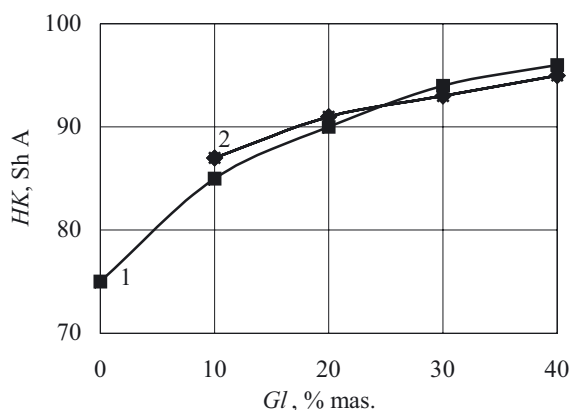
Zwiększenie zawartości glikolizatu w mieszaninie reakcyjnej z „Rokopolem D2002” powoduje znaczne zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu elastomerów (rys. 3), a także wydłużenia trwałego po zerwaniu. I tu przedłużenie czasu wygrzewania wpływa korzystnie na badane właściwości.

Twardość otrzymywanych przez nas LEU rośnie wraz z udziałem w nich glikolizatu, a wygrzewanie



Rys. 3. Wpływ zawartości glikolizatu (GI) w mieszaninie z „Rokopolem D2002” oraz czasu wygrzewania w temp. 105–110 °C LEU na ich wydłużenie przy zerwaniu; oznaczenia krzywych jak na rys. 2

Fig. 3. Effects of glycolysis product (GI) content in the mixture with Rokopol D2002 as well as of annealing time at 105–110 °C on elongation at break of LEU. Denotations of curves as in Fig. 2



Rys. 4. Wpływ zawartości glikolizatu (GI) w mieszaninie z „Rokopolem D2002” na twardość (HK) LEU wygrzewanych w temp. 105–110 °C w ciągu 3 h (krzywa 1) lub 24 h (krzywa 2)

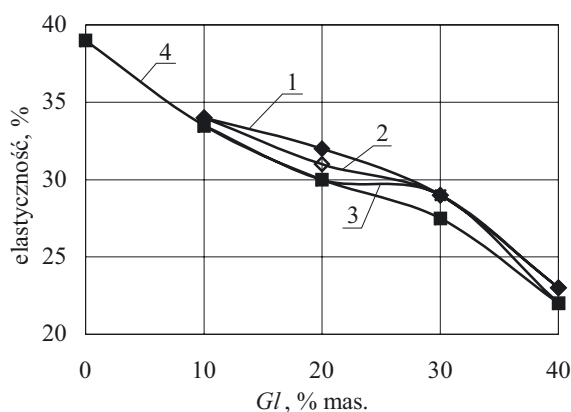
Fig. 4. Effects of glycolysis product (GI) content in the mixture with Rokopol D2002 on hardness (HK) of LEU annealed at temp. 105–110 °C for 3 h (curve 1) or 24 h (curve 2)

elastomeru ma tylko niewielki wpływ na jej zmianę (rys. 4).

Zmiany elastyczności przy odbiciu LEU (rys. 5) wykazują odwrotną zależność niż w przypadku twardości. Mianowicie, ze wzrostem ilości glikolizatu elastyczność maleje niezależnie od czasu wygrzewania próbek, odgrywającego zresztą w tym przypadku niewielką rolę.

PODSUMOWANIE

Opracowano warunki glikolizy odpadowej miękkiej pianki poliuretanowej, w wyniku czego powstają glikolizaty typu oligoureteranoeteroli przydatne w mieszaninach z handlowym polieterolem „Rokopol D2002” do



Rys. 5. Wpływ zawartości glikolizatu (GI) w mieszaninie z „Rokopolem D2002” oraz czasu wygrzewania na elastyczność przy odbiciu LEU; oznaczenia krzywych jak na rys. 2

Fig. 5. Effects of glycolysis product (GI) content in the mixture with Rokopol D2002 as well as of annealing time on impact resilience of LEU. Denotations of curves as in Fig. 2

syntez lanych elastomerów uretanowych. Zsyntetyzowano LEU różniące się zawartością glikolizatów w segmencie giętym; wykazują one zbliżoną stabilność termiczną. W elastomerach tych stwierdzono istnienie dwóch przejść fazowych, co świadczy o separacji fazowej. Zwiększanie zawartości glikolizatu w stosowanej do syntezy LEU mieszaninie glikolizatu + „Rokopol D2002” powoduje wzrost twardości i wytrzymałości na rozciąganie produktów oraz zmniejszenie elastyczności.

LITERATURA

1. Kacperski M., Spychaj T.: *Polimery* 1999, **44**, 1.
2. Błędzki A. K., Pawluczuk K.: *Polimery* 1994, **39**, 345.
3. Frisch K. C.: *Polimery* 1998, **43**, 57.
4. Kijeński J., Polaczek J.: *Polimery* 2004, **49**, 669.
5. Borda J., Pasztor G., Zsuga M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **68**, 419.
6. *Pat. USA* 5 763 692 (1998).
7. Wu C.-H., Chang C.-Y., Li J.-K.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **75**, 413.
8. *Pat. USA* 5 357 006 (1994).
9. Modesti M., Simioni F., Munari R., Badoin N.: *React. Funct. Polym.* 1995, **26**, 157.
10. Modesti M., Simioni F.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, **36**, 2173.
11. *Pat. USA* 3 983 087 (1976).
12. Held B., Hermel S., Hicks D., Hart M.: „Chemical Recycling Pilot Plant for Flexible Polyurethanes”, wyd. Hicks D., 2000.
13. Datta J., Pasternak S.: „Synteza, właściwości oligoureteranodioli i uzyskanych z nich poliuretanów”, XVI Konferencja Naukowa pt.: „Modyfikacje polimerów”, Polanica-Zdrój 2003, 23–26 września 2003 r.

Otrzymano 5 IV 2004 r.
Wersja skorygowana 29 IX 2004 r.