



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН
УНИВЕРСИТЕТ
СОФИЯ**

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
Катедра “Текстил и кожи”

инж. Валентин Георгиев Стойчев

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация

**Аминолиза на полиуретани и получаване на нови суровини
и системи на тяхна основа**

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

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

Научно жури:

1. проф. д.т.н. Николай Дишовски – рецензент, председател
2. проф. д.х.н. Кольо Троев – рецензент
3. доц. д-р Розета Евтимова
4. доц. д-р Иво Грабчев
5. Prof. Dr. rer. nat. Michael Herzog

София – 2011г.

Дисертационният труд е написан на 203 страници и съдържа 36 фигури и 38 таблици. Цитирани са 168 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Текстил и кожи”, състояло се на 03.10.2011 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 19.12.2011 от 14:00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

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

Използвани съкращения

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

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

ВЪВЕДЕНИЕ И ЦЕЛ

Широкият спектър на приложения и все по-големият интерес към полиуретаните води до развиване на една силна индустрия по целия свят, като през 2007г. се достига годишно производство в световен мащаб на повече от 12 мил. тона, и с прогнозирано потребление от 16-18 милиона тона през 2012г.

Днес полиуретаните заемат шеста позиция, с около 7% от пазара на полимерни материали, като те са един от най-разпространените продукти, използвани в бита и индустрията.

Най-голям дял от промишлени отпадъци се пада на меките пени, те заемат до 42 % от общото производство на полиуретани в световен мащаб. От тях само в границите на производствения процес се получава брак или отпадък от порядъка на 15-20 %, под формата на изрезки, отпресовки и кожи (най-външния слой от блокова мека пяна). В световен мащаб това се равнява на приблизително 0,8 милиона тона отпадък само от мека полиуретанова пяна. При една значително ниска плътност на материала от 30–80 g/dm³ се получава отпадък с огромен обем, което допълнително усложнява складирането му. Състоянието на отпадъците получени при производството на полутвърди и интегрални пени изглежда почти по същия начин, но в по малък мащаб. Те заемат общо около 20% от световното производство с отпадък до 15%.

Отпадъците от полиуретани не се разграждат в почвата и в атмосферни условия, поради което предопределят един сериозен екологичен проблем. Необходимо е да се търсят начини за тяхното най-рационално оползотворяване (рециклиране). Може да се каже, че полимерите могат да бъдат добра основна суровина за синтез на нови изходни суровини и материали.

На химично рециклиране подлежат почти всички видове полиуретани. Едно от изискванията към отпадъците е те да бъдат класифицирани по видове и очистени от странични или пречещи компоненти. Поради тези причини най-рентабилно се оказва отпадъците от производството на полиуретани да бъдат рециклирани посредством химически методи.

Основната цел на рециклирането чрез химични методи е да се добиват материали, които могат да се използват самостоятелно или комбинирано като изходни продукти при производството на нови полиуретани.

Разработени са различни методи и технологии за химично рециклиране, всеки със своите предимства и недостатъци. Към най-често използваните методи се причисляват:

хидролиза, гликолиза, ацидолиза и комбинирана гликолиза-аминолиза. Един универсален метод, който да отговаря на всички поставени изисквания все още не е открит. За метода аминолиза, като самостоятелен метод за рециклиране, има оскъдни данни.

Цел на настоящата дисертационна работа е детайлно изследване и разработване на метода аминолиза за рециклиране на различни видове полиуретанови (ПУ) отпадъци, включително и ПУ отпадъци от обувната промишленост. Получените продукти от рециклирането след охарактеризиране и модификация да бъдат използвани като изходни компоненти за получаване на нови полиуретани с различно предназначение.

В този смисъл с оглед на поставената цел, изследването се разделя на няколко основни етапа:

- 1) Цялостно изследване на възможността за прилагане на химичния метод аминолиза за рециклиране на ПУ-отпадъци
- 2) Анализ и модификация на аминолизните продукти
- 3) Технологично внедряване на процеса аминолиза
- 4) Получаване на нови изходни суровини и системи на база аминолизни продукти, намиращи различно приложение за получаване на нови ПУ и поликарбамидни материали

Експерименталната работа е свързана с решаването на следните задачи:

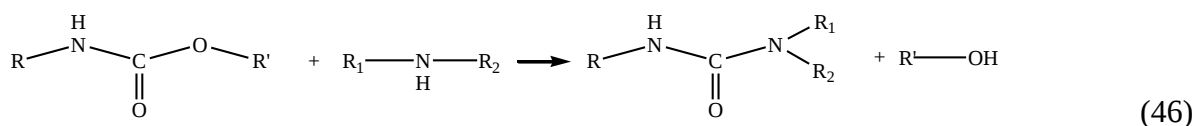
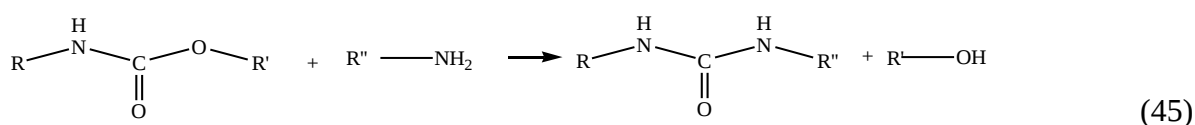
- Фундаментално изследване на процеса аминолиза на полиуретани;
- Проследяване влиянието на различни алифатни моно, олиго - и полиамини;
- Установяване на оптимални реакционни условия и изследване влиянието на различни концентрации на реакционните компоненти върху процеса аминолиза;
- Изследване влиянието на водата, като добавка в реакционната система;
- Изследване на процеса аминолиза върху различни видове полиуретанови меки пени и интегрални полиуретанови еластомери;
- Охарактеризиране (анализ) на реакционните продукти;
- Модифициране на получените рециклат продукти;
- Разработване и въвеждане на технологична конструкция за процеса аминолиза в полупроизводствен мащаб;
- Изготвяне на нови качествени полиуретанови и поликарбамидни материали с различно предназначение, на база аминолизни рециклат продукти.

II. Експериментални резултати и тълкуване

1. Аминолиза – предварително лабораторно проучване и основни изследвания. Установяване на критерии за оценка на процеса

Процесът на разпадане на полиуретани чрез аминоклизи реакции до момента не е прилаган с цел проучване възможностите за получаване на нови реакционни компоненти, намиращи приложение за изготвяне на нови ПУ и поликарбамидни материали. В литературата липсват данни за условията и степента на протичане на реакцията, както и за охарактеризирането на получените аминоклизи продукти.

Основните реакции на аминоклиза са:



В резултат от протеклата реакция се разграничават два продукта, които поради различията в молекулярната им структура се разделят на две фази:

- полиолна фаза, която съдържа всички хидроксилни компоненти вложени в рецептурата за изготвяне на полиуретана и по-голямата част от добавките използвани в рецептурата като катализатори, стабилизатори, добавки понижавачи горимостта и др.
- олиго- и/или поликарбамид с голямо съдържание на аминоклизи групи получени в резултат на разкъсване на веригите на ПУ, както и остатъчни амини от солволизния аминоклизи реагент;

Двете компоненти получени вследствие на разкъсване веригите на полиуретана не са разтворими до голяма степен една в друга, поради различията в разтворимостта и структурите на образувалите се олигокарбамиди и полиоли. Това е голямо предимство за този метод. С използване на подходящ аминоклизи реагент и подходящи условия на реакцията е възможно да се постигне пълното разделяне на двата реакционни продукта. Именно този хетерогенен краен продукт отличава съществено този вариант на разкъсване на полиуретановата верига от до сега използваните методи и налага разработването на ново технологично провеждане на процеса.

1.1. Предварителни изследвания

За провеждане на предварителните лабораторни изследвания е избрано да се работи със студено формувана мека пяна, в случая от автомобилни седалки (производствен отпадък). Като втори реагент при аминолизата в предварителните опити е използван дипропилен триамин (ДПТА).

Установено е, че в температурния диапазон между 150 и 170°C се намира оптималното съотношение между температура, скорост и степен на разтваряне на полиуретана. След добавяне на цялото количество ПУ-пяна температурата се повишава до 180°C за 30 мин. Този етап от опитната постановка се отбелязва като реакционно време при зададената реакционна температура. Може да се отбележи, че дори при много малки количества от използвания ДПТА (12 тегл.%) реакцията протича напълно и сравнително бързо. С повишаване на количеството ПУ-пяна се наблюдава и съществен спад в стойностите на ХЧ и АЧ на полиолната фаза (горна фаза). Промени настъпват и в долната фаза. При опитите с по-високо процентно съдържание на амин, карбамидният продукт (долна фаза) остава течен след охлаждане до стайна температура, а с намаляване на аминния реагент в рецептурата се повишава вискозитета на продукта от високо вискозен до твърд, вероятно поради образуване на по-дълги вериги аминсубституиран олиго- и/или полиамин (АОК).

Въз основа на направените предварителни изследвания, включващи и опити с различни аминни реагенти, при различни реакционни условия се потвърди теоретичното предположение за начина, посоката и степента на протичане на аминолизата на ПУ. Установено е положителното влияние на водата върху аминолизната реакция. Въведена е примерна технологична методика за провеждане на процеса в лабораторен мащаб и са охарактеризирани крайните реакционни продукти. Получените резултати от проведените опити са предпоставка за провеждане на по-нататъшни задълбочени изследвания на деполимеризацията на ПУ с аминни реагенти.

1.2. Установяване на критерии за оценка на оптимално протичане на реакцията и извеждане на параметрите за оценка на продуктите

Изводите, които могат да се направят от предварителните изследвания водят до формирането на няколко критерия, с чиято помощ се оценява дали реакцията протича в приемливи граници и установяване на най-важните параметри, влияещи върху реакцията.

Таблица 4: Допустими стойности на критериите за оценка на протичане на реакцията

Критерии	Стойности
Температура на разтваряне [°C]	140 - 170
Реакционна температура [°C]	170 - 200
Реакционно време [мин.]	30 ±10
Фазово разделяне л/с/д*	д

* - л - лошо разделяне (една фаза или нехомогенен продукт); с – средно (след 24 часа, или неясна фазова граница, или нехомогенни продукти); д – добро (фазово разделяне, ясна фазова граница до 30 мин.)

С оглед постигане целите на настоящата работа, реакционните продукти от аминолизата трябва да отговарят на определени изисквания.

Таблица 5: Допустими стойности на параметрите за оценка на крайните продукти

Характеристики	Полиолна фаза	Карбамидна фаза
Хидроксилно число, [mg KOH/g]	65 - 120	-
Аминно число, [mg KOH/g]	25 - 70	180 - 350
Вискозитет, [mPa*s] 25°C	1000 - 3500	1500 - 25000
Вискозитет, [mPa*s] 65°C	-	1000 - 2000
Време за реагиране с p-МДИ [s]	>10	5 - 8

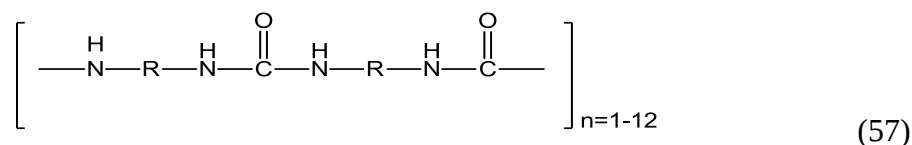
Освен посочените характеристики на крайните продукти се явяват още няколко основни изисквания, като хомогенност, бистрота и добро фазово разделяне, което е критерий и за степента на протичане на аминолизна реакция в желаната посока. Допустимите стойности на параметрите за оценка на крайните продукти и критериите за оценка на протичане на процеса аминолиза са съобразени с резултатите от проведените предварителни изследвания, и с химико-технологичните изисквания към изходните суровини, намиращи приложение в изготвянето на системи за производство на ПУ и поликарбамидни материали.

2. Детайлно изследване на процеса аминолиза при различни видове полиуретани, установяване на най-подходящи условия за правилно протичане на процеса

2.1. Студено формувана мека пяна (HR-пяна)

При опитите проведени в този етап се използва HR-пяна (производствен отпадък – автомобилни седалки). Точната рецептура за производството на HR-пяната е запазена в тайна от страна на производителя. Разпределението на образувалите се

поликарбамидни структурни звена в HR-пяната, повтарящи се в структурата съгласно „Staudinger” са от 1 до 12 единици.



За изследване на аминолизата на HR-пяна са използвани следните аминни реагенти със съответните рКа стойности за конкретните аминогрупи:

- Ди-п-бутиламин (ДБА)
- Етилендиамин (ЕДА)
- Хексаметилендиамин (ХМДА)
- Диеилентриамин (ДЕТА)
- Дипропилентриамин (ДПТА)
- N²-метил-дипропилентриамин (М-ДПТА)
- Триетилтетраамин (ТЕТА)

В Таблица 7 са представени крайните и най-важни резултати от проведените серии експерименти за различни аминни реагенти, с цел анализ на получената информация да се изберат най-подходящите реагенти, които могат да се използват за по-нататъшни изследвания на процеса. Един от основните критерии, по които в случая се осъществи подбора на аминен реагент е степента на протичане на фазовото разделяне на крайните аминолизни продукти. Въпреки, че стойностите на ХЧ, АЧ и вискозитета в случая на горната, т.е полиолната фаза, са зависими до голяма степен от фазовото разделяне, това са параметри, чийто стойности са основни критерии за оценка и анализ на изследваната реакция на аминолиза на HR-пяна.

Таблица 7: Свойства на полиолния аминолизен продукт от HR-пени

Опит Параметър	VS3	PM556	PM340	PM521	VS101	VS111	PM520	VS90
ХЧ, [mg KOH/g]	99	490	240	122	71	81	115	90
АЧ, [mg KOH/g]	65	414	360	139	65	67	91	72
η, [mPas] 25°C	1670	6800	8000	-	3300	3700	-	3900
Ф-во разделяне	л	л	л	с	д	д	с	д

При експерименти VS101 и VS111, проведени съответно с ДПТА и М-ДПТА, се наблюдава най-добро разделяне на фазите, постигнато в интервал от 30 минути. Фазовата граница е ясно изразена, двата компонента са хомогенни, долната фаза е твърда при стайна температура. Добитите полиолни фази са бистри, хидроксилното и

аминно число, както и измерените вискозитети са с приблизително еднакви стойности, доближаващи се максимално до поставените критерии. Практически е установено, че деполимеризацията на HR-пяна до получаване на два добре разделящи се един от друг продукта, а именно горна полиолна фаза и аминсубституирана олиго- и/или поликарбамидна долна фаза (АОК), протича с аминни реагенти с определена дължина на веригите, концентрация на първични и вторични amino групи и определена основност (pKa) на реактивно-способните amino групи.

Установяване на методика за фазово разделяне:

Проведена е поредица от опити с идентични рецептури и проведени при еднакви условия, чийто краен продукт бе подложен на темпериране в термостат при температури от 120 до 180°C. При постоянно наблюдение и с изменяне на температурата в термостата за всеки експеримент с 10 K се установи, че минималната температура, при която фазовото разделяне протича напълно за време от 10 до 30 минути е 160°C съответно за HR-пени при използване на ДПТА като аминен реагент.

2.1.1. Изследване реакцията на аминолиза на HR-пяна с ДПТА при различни количествени съотношения

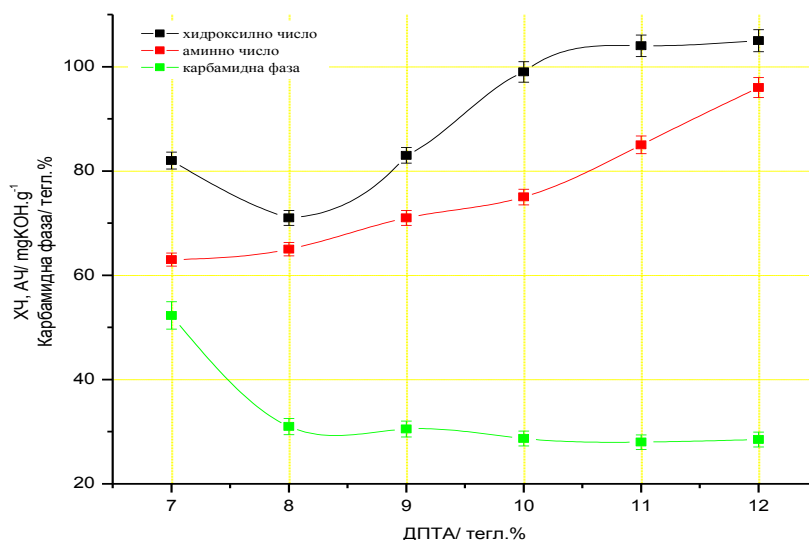
Тази поредица от опити е проведена при условия, при които е установен минимум на протичащите пречеци странични реакции. Цели се възпроизводимост на процеса и се дава възможност за правилна оценка и анализ на протеклата деполимеризация спрямо изследвания изменящ се параметър – количеството ДПТА.

В Таблица 8 са представени експериментите, проведени с различно съдържание на ДПТА и резултатите от анализите на крайните продукти. Опитите от тази поредица експерименти са проведени от 12% в низходящ ред до 7% ДПТА, с цел практическото изследване и установяване на минималното количество амин, с което може да протече реакцията до задоволителна степен.

Прави впечатление, че реакцията протича бързо дори при относително ниски отношения на амина спрямо HR-пяна и сравнително ниска реакционна температура. Образуването на АОА е възможно само при протичащо до голяма степен разкъсване и *превръщане* на полиуретановите вериги, а именно след осъществяване на тази деполимеризация е възможно добро разделяне на полиолната от АОА фаза.

Таблица 8 : Аминолиза на HR-пяна с ДПТА при различни количествени съотношения

Опит Компоненти, параметри	VS 100	VS 101	VS 104	VS 105	VS 106	VS 110
ДПТА, [тегл. %]	7	8	9	10	11	12
HR-пяна, [тегл. %]	91	90	89	88	87	86
Вода, [тегл. %]	2	2	2	2	2	2
Време за добавяне на ПУ	1 h 50 min	1 h 10 min	60 min	37 min	30 min	26 min
Температура на добавяне на ПУ, [°C]	160- 170	160- 170	160-170	160- 170	160- 170	160- 170
Реакционна температура, [°C]	180	180	180	180	180	180
Реакционно време, [min]	30	30	30	30	30	30
Хидроксилно число – полиол, [mg KOH/g]	82	71	83	99	104	105
Аминно число – полиол, [mg KOH/g]	63	65	71	75	85	96
Вискозитет – полиол, [mPa*s] 25°C	Rot. 3720 Osc. 3760 $\Delta\eta$ 40	Rot. 3350 Osc. 3360 $\Delta\eta$ 10	Rot. 3740 Osc. 3740 $\Delta\eta$ 0	Rot. 3800 Osc. 3870 $\Delta\eta$ 70	Rot. 3920 Osc. 4030 $\Delta\eta$ 110	Rot. 4270 Osc. 4285 $\Delta\eta$ 15
Наблюдения	с	д	д	д	д	д
Карбамидна фаза	~ 52,3 %	~ 31 %	~ 30,5 %	~ 28,7%	~28%	~ 28,5%
Полиолна фаза	~ 47,7 %	~ 69 %	~ 69,5 %	~ 71,3%	~ 72%	~ 71,5%



Фигура 6: Зависимост на ХЧ, АЧ и на получената карбамидна фаза от количествата на използвания ДПТА

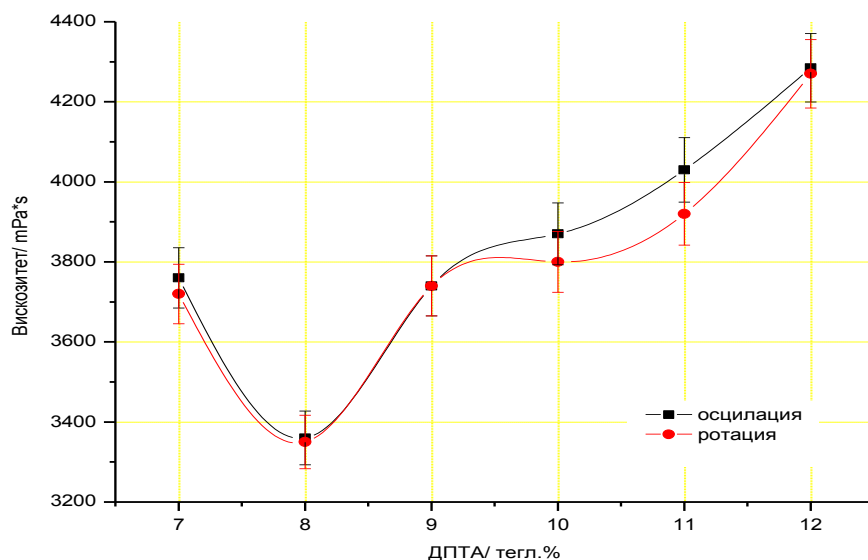
Спадът в стойностите на аминното число (фигура 6), отчетен в посока на намаляване количеството на използвания аминен реагент се обяснява с намаляване на остатъчното количество не реагирал алифатен амин и образуването на максимално количество АОА като долна фаза, което се наблюдава при опит VS101 с 8 тегл.% ДПТА. Резултатите от анализите на крайния продукт, получени от този експеримент показват и достигане на минимум на хидроксилното число.

Може да се направи заключение, че с използване на алифатни амини се постига значително кратко време за разтваряне на полиуретана. Този интервал от време освен технологично значение оказва и голяма роля върху крайния продукт, като при него със започване на процеса на деполимеризация на полиуретановите вериги започва и протичането на пречеци странични реакции.

Полученият спад на вискозитета (фигура 8) се обяснява с разрушаване на образували се структури или междумолекулни взаимодействия в полиола, което води до по-добро приплъзване на частиците на флуида, в нашият случай на олигомерните вериги една спрямо друга. Поради технологични изисквания, които обуславят възможността за по-нататъшна употреба на полиолните продукти е необходимо структурният вискозитет да е сведен до минимум.

С повишаване количеството на използвания ДПТА се наблюдава повишаване на вискозитетите на полиолната фаза, което може да се обясни с повишено съдържание на останалите в разтвор олигокарбамиди или наличие на 4,4'-диаминофенил-метан

(МДА), който поради склонността си към тиксотропия в разтвори, води до повишаване на вискозитета. Поради тази причина вискозитетът на полиолната фаза е първата характеристика, по която може да се съди за наличието на разтворени ароматни амини в полиола.



Фигура 8: Изменение на вискозитета на полиолната фаза в зависимост от използваното количество ДПТА

След цялостния анализ на резултатите от проведената поредица експерименти може да се направи извод, че продуктите получени при VS101 с 8 тегл. % ДПТА, показват най-добри стойности на анализираните параметри.

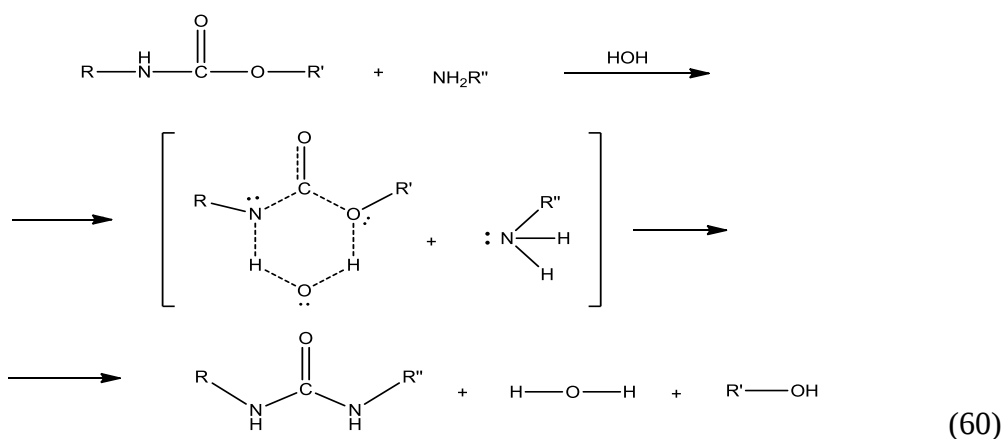
2.1.2. Изследване реакцията на аминолиза на HR-пяна с използване на ДПТА при изменение на количеството на добавената вода

Тази поредица от опити е проведена на основата на експеримент VS101, с цел свеждане до минимум на протичащите пречещи странични реакции, като се набляга единствено на използваното количество вода като фактор за протичането им. Общото количество на добавената към реакционната смес вода се изменя, при запазено съотношение на ДПТА : HR-пяна за всички опити. Реакционната температура за всички експерименти е фиксирана на 180°C.

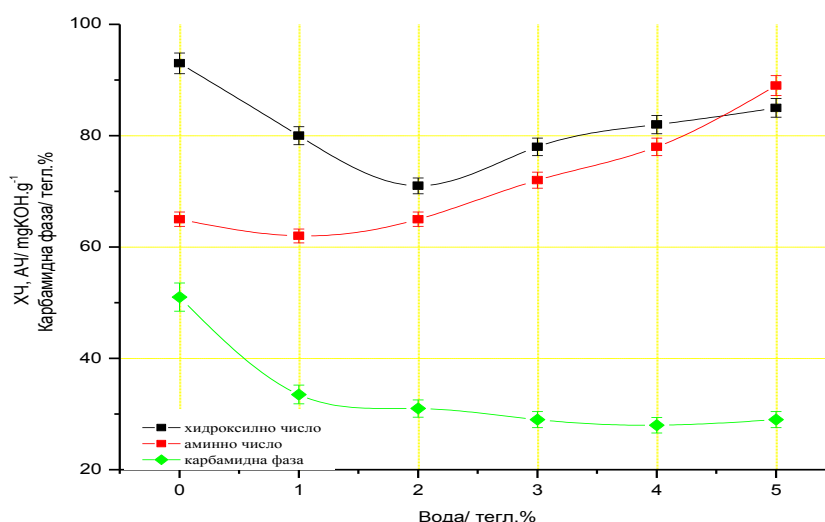
От направените експерименти и изложените резултати става ясно, че водата играе голяма роля в механизма на протичане на деполимеризацията на полиуретановите

вериги. В същото време водата е участник в протичането на ред странични пречещи реакции, които е възможно да съпровождат аминолизата на полиуретаните.

Въпреки, че водата присъства като реагент при деполимеризацията на полиуретани чрез аминолитна реакция, не може да се направи извод, че протича комбинирана аминолитно-хидролизна реакция. За протичане на хидролитната реакция на полиуретани са необходими специфични условия (над 300°C и над 15 atm). Тези условия не отговарят на създадените при аминолитната реакция, от където може да се съди, че водата играе предимно роля на катализатор в реакцията.



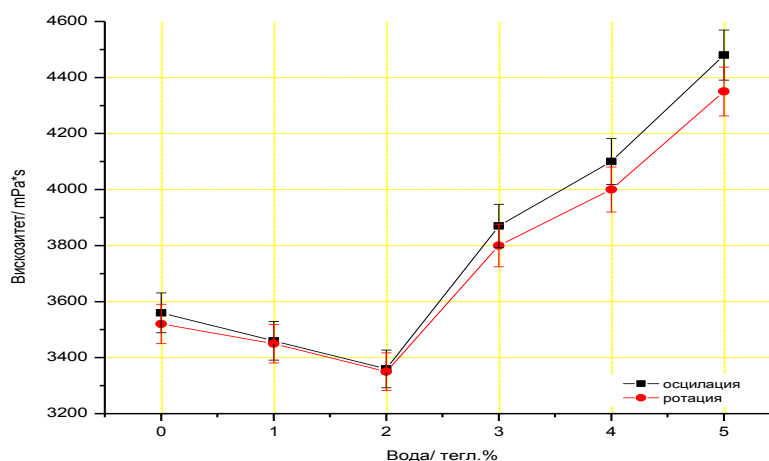
Образуваият се шестатомен пръстен от уретановата група и водата е нестабилен и под влияние на третичния амин се разкъсва до образуването на карбамид и алкохол с отделяне на молекула вода.



Фигура 9: Зависимост на ХЧ, АЧ и получената карбамидна фаза от количествата на използваната вода в рецептурата за аминолитна реакция

На Фигура 9 е представена зависимостта между резултатите от анализите на хидроксилно и аминно число, и процентното количество на добавената вода. Забелязва се, че с повишаване на съдържащата се вода в реакционната смес се повишава хидроксилното число в опити VS137, VS140 и VS142 (3, 4 и 5 тегл.% вода), което се дължи на по-нататъшно разкъсване на полиуретановите вериги вследствие от прекомерната катализа на водата или протичане на странични реакции с участието на вода до първични ароматни амини. При експерименти VS135 и VS136 (0 и 1 тегл.% вода) не се наблюдава добро фазово разделяне, продуктите не са хомогенни, липсва ясна фазова граница.

Установено е, че с повишаване количеството на добавената вода, скоростта на разтваряне на полиуретана в ДПТА се увеличава значително до достигане на константна стойност при 3 тегл.% вода.



Фигура 11: Изменение на вискозитета на полиолната фаза в зависимост от използваното количество вода

Минимум на измерените вискозитети (фигура 11) се наблюдава при полиолния продукт, получен вследствие на експеримент VS101, проведен с 2% вода. Следователно тук се наблюдава и минимум на протеклите странични реакции, водещи до получаване на първичен ароматен амин, а от там и до повишаване на вискозитета вследствие склонността към тиксотропия на МДА.

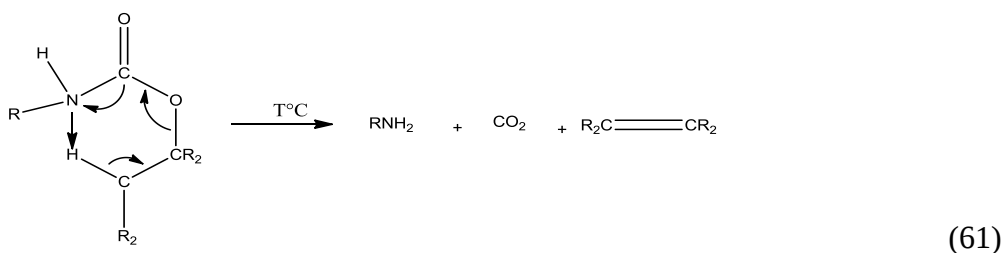
В заключение може да се обобщи, че съществува оптимална концентрация на вода в реакционната смес, която може да се постигне чрез допълнително добавяне на вода към реакционните компоненти, в случая към полиуретановата пена. Оптималното общо количество вода, което представлява сума от поетата влага от полиуретановата пена,

водното съдържание на използвания алифатен амин и добавеното количество вода е $\sim 3,5$ тегл. %.

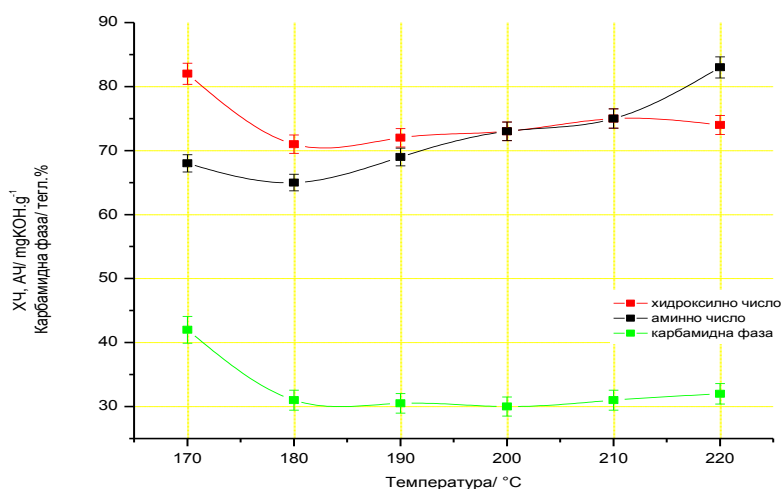
2.1.3. Изследване реакцията на аминолиза на HR-пяна при различни реакционни температури с константни реагенти, концентрации и еднаква методика на изпълнение

Тази поредица от опити е проведена на основата на експеримент VS101. Цели се свеждане до минимум на протичащите пречещи странични реакции. Набляга се на реакционната температура като фактор, влияещ върху степента и начина на протичането им. Всеки от експериментите е проведен при различна реакционна температура (от 170°C до 220°C), при запазване на константни съотношения на реакционните компоненти и време на реакцията

При значително покачване на температурата е възможно да протекат нежелани странични реакции, водещи до образуване на първични ароматни амини (ПАА) и олефини.

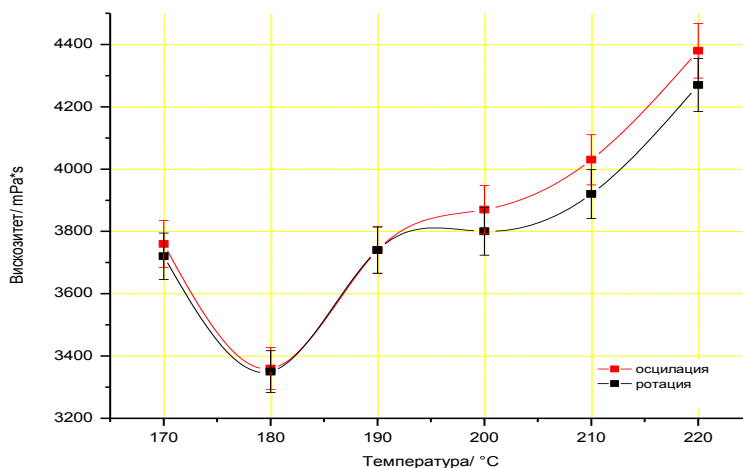


От друга страна при прекалено ниска реакционна температура е възможно не пълно потичане на реакцията на аминолиза на уретановите групи.



Фигура 12: Зависимост на ХЧ, АЧ и получената карбамидна фаза от реакционната температура

Забелязва се, че с покачването на реакционната температура (фигура 12) се повишава и аминното число на полиолната фаза, което е признак за протичане на нежелани странични реакции, като в случая от най-голямо значение са реакциите на термична деструкция.



Фигура 13: Влияние на реакционната температура върху вискозитета на полиолната фаза

От направените експерименти и изложените резултати става ясно, че реакционната температура играе голяма роля в механизма и степента на разграждане на полиуретаните. Тя е и един от основните параметри влияещи върху степента на протичане на нежелани странични реакции и образуване на ПАА. Съобразно стойностите на вискозитетите (фигура 13) за опитите проведени при температури над 190°C се предполага, че над тази температура странични реакции добиват правомощие. Установи се, че оптималната температура, при която се осъществява контролирана деполимеризация чрез аминолиза на HR-пяна с ДПТА е 180°C. При прилагане на по-ниска реакционна температура, реакцията не протича до желаната степен, а нейното повишаване значително над 190°C води до протичане на нежелани странични реакции.

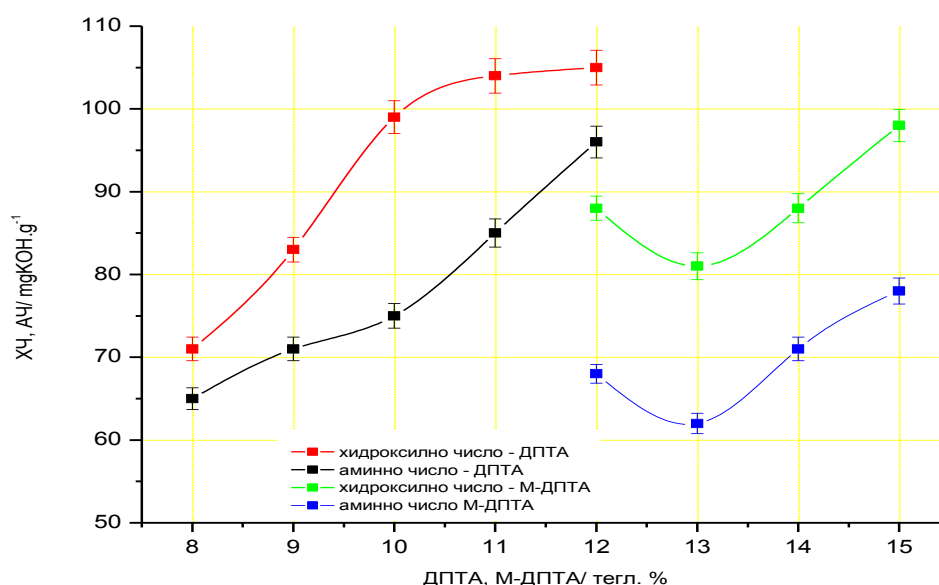
Обобщение

Факторите влияещи върху посоката и степента на протичане на аминолизата представляват сложен модел, включващ множество параметри, които са изследвани комплексно, при което за всеки променящ се параметър са проведени серии от експерименти с цел установяване на оптимална стойност.

В резултат на направените експерименти са установени количеството ДПТА (8тегл. %), количеството на обща за реакцията вода (~3,5тегл.%), реакционни условия и реакционни температури (>160°C и <190°C), при което деполимеризацията на ПУ се осъществява до постигане на такива характеристики на крайните продукти, които отговарят в максимална степен на заложените критерии.

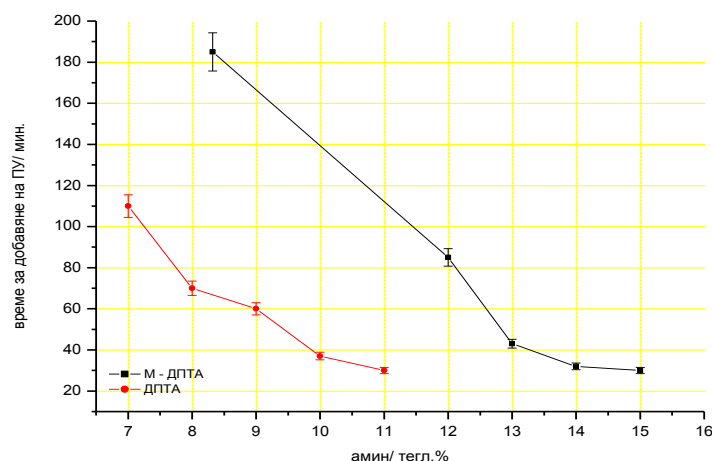
2.1.4. Резултати от изследванията на реакцията на аминолиза, проведена с М-ДПТА

Поради добрите резултати, които показват опитите направени с N²-метил-дипропилентриамин (М-ДПТА) се проведе серия от експерименти с цел получаване на добро фазово разделяне на крайния продукт и ниско аминно число на полиолната фаза, при условия позволяващи да се предотврати образуването на първични ароматни амини.



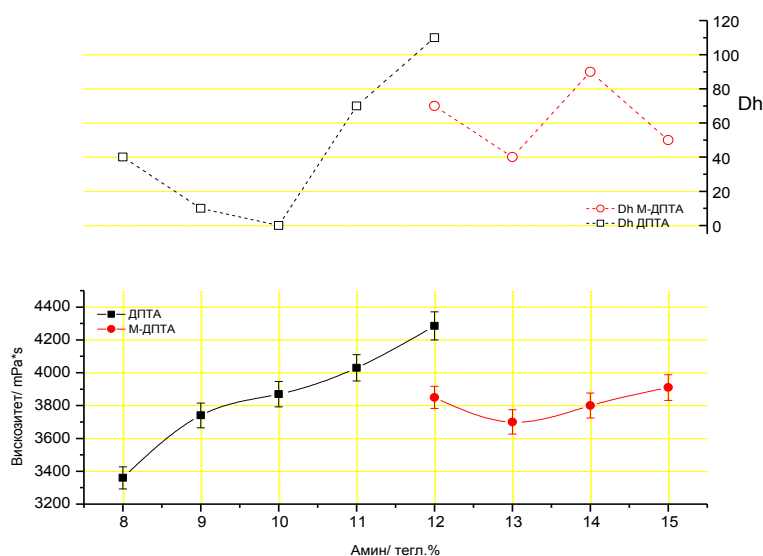
Фигура 14: (Сравнителна) Зависимост на хидроксилното и аминното число на полиолните фази от изменението на използваните количества ДПТА и М-ДПТА.

При съпоставяне на резултатите от направените анализи на хидроксилното и аминното число на полиолните фази, получени след използване на ДПТА и М-ДПТА представени на фигура 14 се наблюдават аналогични стойности. Наблюдава се очаквания изразен минимум на хидроксилното и аминното число при 13 тегл.% от използвания М-ДПТА.



Фигура 15: Време за разтваряне на ПУ пена в зависимост от количествата ДПТА и М-ДПТА амин в реакционната смес

На фиг. 15 се наблюдава значително увеличаване на времето за разтваряне на ПУ-пена при намаляване на количеството М-ДПТА под 13 тегл.%, което се дължи на изчерпване на amino групите, участващи в реакцията. Подобен скок във времето за разтваряне се наблюдава и при ДПТА след използване на количества под 8 тегл.%.



Фигура 16: Зависимост на вискозитетите при ротация на полиолните фази от изменението на използваните количества ДПТА и М-ДПТА и изменение на структурния вискозитет $\Delta\eta$

От сравнението на вискозитетите при ротация представени на фигура 16 се наблюдават по-високи стойности при използване на М-ДПТА за полиолни продукти с приблизително еднакви стойности на ХЧ и АЧ, което най-вероятно се дължи на

малките различия в структурите на образувалите се продукти. Ясно се отличава минимума на вискозитета при 13 тегл.% М-ДПТА, където също така е и минимумът на $\Delta\eta$.

Аминолизата на HR – пяна проведена с М-ДПТА като аминен реагент протича пълно до получаването на две подходящи за по-нататъшна преработка полиолна и АОК фази. Характеристиките на получените продукти са сравними с тези получени при употреба на ДПТА като аминен реагент и отговарят на поставените критерии за оценка на продуктите. М-ДПТА и ДПТА са аминните реагенти, показали най-добри резултати в настоящата работа, при провеждането на аминолиза на полиуретани. Времето за разтваряне на 86 тегл.% ПУ-пяна е сравнително кратко, до 50 мин., като разрушаването на полиуретановите вериги до необходимата степен протича в интервал не по-голям от 30 мин.(реакционно време) при температури от 160 до 180°C.

Изследван е нов метод за рециклиране на HR – пяна с аминни реагенти. Изследвано е влиянието на различни аминни реагенти, при което за пръв път се постига добро разделяне на чисти полиолна и АОА фази, които от своя страна представляват един вид формално разделяне на първоначално използваните за получаването на полиуретани А и В компоненти.

2.2. Изследване реакцията на аминолиза на БМП с различни аминни реагенти

В настоящата работа се изследват БМП, предоставени от пет различни производителя (фиг. 17), при всеки от които се разпознават пени от различни видове и с различни свойства. Точните рецептури, чрез които са изготвени полиуретаните бяха запазени в тайна от страна на производителите. Разполага се с информация само за част от вложените компоненти, без да се знаят точните количествени отношения, което допълнително усложнява изучаването на реакцията на аминолиза.

Разкъсването на примерната полиуретанова верига от БМП с прилагане на алифатни амини води до получаване на верижни сегменти с крайни хидроксилни групи, от които се образува горната (полиолна) фаза, а образувалите се АОА образуват долната твърда фаза. Олигокарбамидите в БМП присъстват в минимални количества (~ 1% от общото количество), което се дължи на напълно различната верижна структура на ПУ изготвени на база ТДИ.

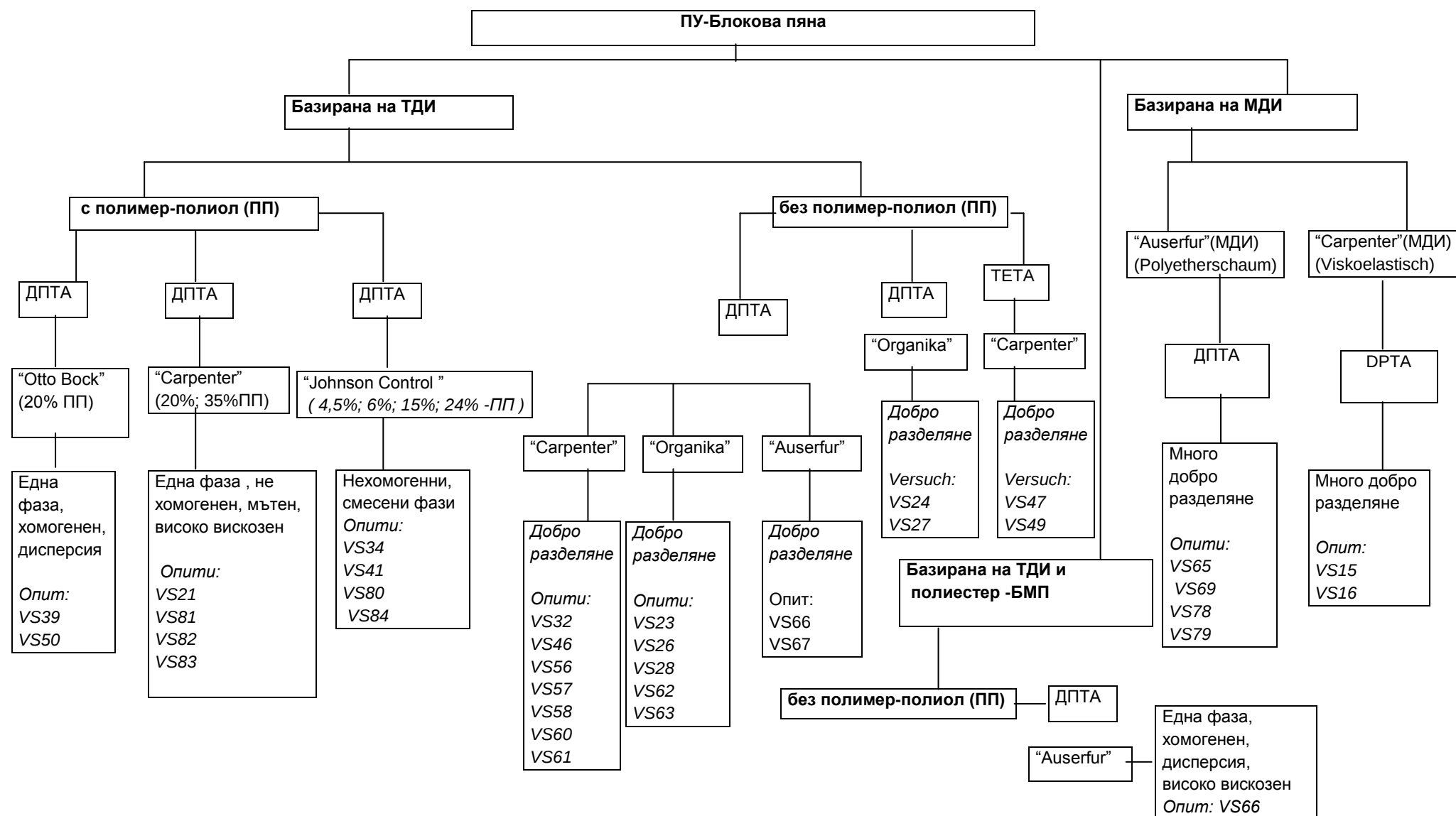
Като основен критерий при избора на амин се наблегна на възможността за протичане на добро или поне задоволително фазово разделяне на крайния продукт. Установените, най-добри аминни реагенти за провеждане на аминолизната деполимеризация на БМП

са ДПТА, ТЕТА и ДЕТА. След провеждането на опити с един и същ аминен реагент, но при аминολиза на различни видове БМП се достига до различен краен резултат и оценката на фазовото разделяне. Поради напълно различната структура на изграждане на поликарбамидните вериги (разпределението на образувалите се поликарбамидни структурни звена, повтарящи се в структурата са от 10 до 35 единици) в БМП на база ТДИ, аминолизната реакция протича по различен начин в сравнение с HR-пяна (на база МДИ). Поликарбамидите в БМП са в преобладаваща концентрация спрямо олигокарбамидите, полимерните им вериги са по-големи и разклонени, и имат склонност към агломерация.

На Фигура 17 са изложени в общ план част от проведените експерименти, подредени по производители, типове БМП, съдържание на полимер-полул (ПП – стирол или акрилнитрил-полистирен кополимер, като дисперсия в полиетералкохол) и използван аминен реагент спрямо достигнатия краен резултат, отнасящ се до разделянето на две фази на крайния продукт. Благодарение на натрупания опит относно механизма и условията, при които е възможно правилно протичане на аминолизата на ПУ, е установена методика, по която бе възможно да се изследва въпросната реакция, приложена върху по-голямо разнообразие от видове БМП.

За всеки вид ПУ пяна се наблюдават различни условия, при които протича реакцията. Общото за всички експерименти, които са изложени като най-добри е, че са проведени с БМП не съдържащи полимер-полиоли. В сравнение с HR-пените, базирани на МДИ, при аминолизата на БМП са установени по-високи температури на разтваряне (160-190°C) и по високи реакционни температури (180-200°C), и средна продължителност на аминолизния процес от 3 часа.

Полиолните аминолизни продукти, в зависимост от използвания аминен реагент и вида БМП, притежават характеристики в тесен диапазон (ХЧ 65-130 mgKOH/g; АЧ 60-85 mgKOH/g и вискозитет при 25°C 2200 – 3600 mPa*s), и отговарят на зададените критерии. За достигане на тези резултати са проведени изследвания, аналогични на тези при HR-пяна.



Фигура 17 : Опити, проведени с различни типове блокова мека пяна

Установено е повишеното количество на добитата аминсубституирана поликарбамидна фаза (до 45 тегл.%), което се обяснява със способността на кабамидните частици, получени на база ТДИ да агломерират. Получават се агломерати с големина от 100 μm и в някои случаи до 3 mm. За разлика от поликарбамидните частици на база ТДИ, АОА частиците образувани на база МДИ са с големина от 20 до 2000 nm. След анализ на големината на частиците диспергирани в полोलна фаза получена вследствие аминолиза с ДПТА на HR-пяна е отчетената големина на частиците от порядъка на 90 до 100 nm.

Обобщение

От проведените експерименти с различни типове БМП, може да се обобщи, че е възможна деполимеризацията им чрез аминолиза до получаване на продукт подлежащ на фазово разделяне. Реакцията протича бързо, но все пак е зависима от вида на ПУ пяна, от вида и количествените съотношения на изходните суровини, и от вида на използвания аминен реагент.

По-задълбоченото изследване на аминолизата на БМП е затруднено от изключително голямото разнообразие на изходни компоненти, а от там и видове БМП. Подари това е трудно да се установи универсален аминен реагент и оптимална рецептура за които крайните продукти да отговарят на всички изисквания, съответно при деполимеризиране на различни видове БМП.

Характеристиките на крайните продукти, получени след добро фазово разделяне са задоволителни и дават предпоставка за по-нататъшното им влагане в системи за получаване на нови ПУ или поликарбамидни материали.

Полиолната фаза, с някои изключения има лоша стабилност, която се изразява в промяна на цвета (потъмняване) след престой от над 90 дни. В някои случаи се образува утайка, дължаща се на седиментиране на диспергираните поликарбамидни частици.

2.3. Микро-клетъчни полиуретанови еластомери (МКПЕ)

В конкретния случай са подложени на аминолиза два вида клетъчни еластомери: отпресовки от производството на автомобилни волани, дефектни волани и отпресовки от производството на ходила и дефектни ходила.

Аминолизата на МКПЕ от които са изготвени воланите протича при по-висока температура (до 200°C). Аминните числа за четирите представени експеримента са в границите на допустимото за метода и хидроксилните числа не се различават съществено от общото ХЧ на стандартна рецептура на А компонент за МКПЕ. Въпреки

сравнително ниските вискозитети, измерени за полиолната фаза са отчетени завишени стойности на структурния вискозитет ($\Delta\eta$ до 410), от което може да се съди за степента на протеклите странични реакции и евентуално до завишени концентрации на ПАА.

Въпреки удовлетворителните резултати, получени от анализа на полиолната фаза, по-нататъшното изследване на крайните продукти и влагането им в системи за производство на нови материали се пренебрегва, поради факта, че в изходните ПУ клетъчни еластомери са добавени до над 20 тегл. % пълнители. Оказа се, че в ходилата съдържанието на креда надминава 10 тегл.%, сажди бяха открити и в ПУ материала за волани. Поради тази причина количеството на долната (карбамидна) фаза в повечето случаи надминава 40 тегл.%, има висока температура на топене (над 60°C) и с вискозитет над 60 000 измерен при 75°C. Този продукт не подлежи на по-нататъшна преработка и е не годен за получаване на нови качествени поликарбамидни материали.

3. Анализ и модификация на крайните аминолитни продукти

3.1. Полиоли, получени в резултат на аминолитата

3.1.1. Разработване на метод за анализ на МДА в полиолната фаза

В процеса на аминолит на ПУ на база ароматни диизоцианати, протичат странични реакции, напр. образуване на ароматни диамини. Ако ПУ е получен на база 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ), се получава 4,4'- диамино дифенилметан (МДА).

Аналитичните методи за определяне на МДА са разработени за различни цели. Липсват данни за разработен метод или стандарт с висока чувствителност и точност за определяна на МДА в полиолни проби. Това наложи в настоящата дисертационна работа да бъде разработен конкретен метод за анализ на МДА и неговите изомери, който не е описан в литературата. Той включва последователно прилагане на инструменталните методи – гел-проникваща хроматография (GPC) и газхроматография - масспектрометрия (GC/MS). Тези методи, в съответна последователност, са приложени за изолиране на МДА фракция и за анализ на 4,4'-МДА и 2,4'- и 2,2'- МДА изомери.

Гел проникваща хроматография (GPC)

В метода, разработен в настоящата работа, се използва GPC за изолиране на МДА съдържащата фракция с малък размер на молекулите от високо молекулната полиолна фракция.

Разтвор на чист 4,4'- МДА е инжектиран в GPC колоната с цел да се определи диапазона на потока на отмиващия агент. Обхватът на фракционирането е разширен с

0,2 ml и в двете посоки с цел подsigуряване откриването на цялото количество МДА, съдържащо се в пробата. За калибриране на уреда са изготвени различни серии референтни проби, чрез смесване на полиоли с различни количества 4,4'- МДА, в диапазона от 0,05% до 10% и последващо разтваряне на сместа в ТХФ (за всяка проба 50mg/ml). Използваният полиол е Lupranol 2095 предоставен от Elastogran GmbH.

Полиолните проби, получени при аминолиза на ПУ се обработват по същия метод- разтварят се в ТХФ (50mg/ml), инжектират се двукратно и в следствие се смесват с отмиващия агент.

Газхроматограф / масспектрометър (GC/MS)

На основа на съдържанието на МДА в оригиналната референтна проба преди GPC и средната стойност от GC пика се изчислява калибрационната крива. Получената от GPC елуентна фракция от полиолните проби се обработва по същия начин, както референтната проба: разтворител изпарен при 60°C, остатъкът е разтворен в 200 µl ТХФ и 10 µl от всяка проба е инжектирана няколко пъти. Както бе споменато по-горе образуването по време на аминолизата МДА обикновено представлява смес от 4,4'- МДА като основен продукт и малки количества 2,4'- и 2,2'- МДА изомери.

За определяне границите на откриването на МДА, което при GC/MS е приблизително концентрацията на веществото, където отговора на сигнала е три пъти страничния шум, се прилага няколкократно инжектиране с по- ниски концентрации на МДА. Поради тази причина границите на засичането са приблизително 2 mg 4,4'- МДА за µl ТХФ.

Точността на метода се ограничава главно от грешката, причинена от флукуациите на точността на инструмента, докато чувствителността на метода зависи главно от количеството на анализирания МДА след GPC фракционирането. Неточностите, свързани с обработката на пробата от апарата и инструменталния сигнал, водят до по- високи коефициенти на вариация (c_v), когато веществото пораждащо сигнала е в малки количества.

Методът за определяне на 4,4'-МДА в полиоли, получени при аминолиза на ПУ, който е разработен в настоящата докторска работа е приложим за определяне на концентрации не по-ниски от 0,05% и не по-високи от 10% МДА в полиолните проби. Методът изключва възможността за термична деструкция на олигомерни остатъци до 4,4'-МДА в GC-колоната поради факта, че в GC/MS е инжектирана само нискомолекулната фракция от полиолната проба.

3.1.2. Прилагане на разработения метод за анализ на полиолни проби след аминоклиза

Таблица 18: *Разпределение на МДА изомерите в полиолните проби*

Разпределение на МДА изомери в полиолни проби				
проба	МДА [%]			
	4,4'-МДА	МДА изомер А	МДА изомер В	общо съдържание МДА
VS14	7,0	0,4	4,1	11,5 ± 0,3
VS127	6,0	0,3	3,7	10,0 ± 0,4
VSA	4,5	0,3	3,0	7,8 ± 0,4
VS113-3	5,9	0,4	3,8	10,1 ± 0,4

Поради неточностите при идентифициране на изомерите, концентрациите на изомерите, различни от 4,4'-МДА са представени като А и В. Изчислено е и общото количество МДА.

Пета проба (VS169) е анализирана за наличието на първични ароматни амини в независима сертифицирана лаборатория „Bureau Veritas Consumer Products Services Germany GmbH“. Анализът е извършен на газ-хроматограф с мас детектор (GC/MS) по вътрешен за фирмата метод. Установено е общото количество на 4,4'-МДА и негови изомери :

Проба - VS169 40000 мг/кг или 4% МДА

За производство HR-пени се използва п-МДИ със следното полимерно, мономерно и изомерно разпределение: 33-49% 4,4'-МДИ, < 70% полимерен МДИ (диизоцианат с три или повече ароматни ядра), < 10% обща изомерна МДИ смес и < 8% 2,4'- МДИ. В зависимост от количеството и изомерно-полимерното разпределение на използвания п-МДИ като В-компонент при производството на HR-пени е възможно да се получи количество от ~8,8 до ~21,5 тегл.% МДА, вследствие деполимеризирането на полиуретановите вериги, при теоретично изчислено 100% разпадане на полимерните вериги до мономерни звена. От направените анализи може да се стигне до извод, че съдържанието на МДА в аминоклизните полиолни продукти е в границите на възможните теоретично изчислени стойности.

Предвид високата концентрация на МДА в получените полиоли чрез аминоклиза на ПУ мека пяна до 7% за 4,4'- МДА и до 11,5% сумарна концентрация на МДА изомерите, се налага дезаминиране на пробите.

3.1.3. Модификация на полиолния аминоклизен продукт с цел дезаминиране

Проведени са поредици от експерименти, целящи свързване на първичния ароматен амин до съединения с по-слаба токсичност. В настоящата работа са представени опитите, при които са доказани добри резултати.

Анализирани са три полиолни проби, получени при аминоклиза на ПУ мека пана и модифицирани със съответния дезаминиращ реагент, при което са получени следните концентрации на 4,4'-МДА.

Таблица 20: Разпределение на МДА-изомерите в полиолни проби

Разпределение на МДА изомери в полиолни проби				
проба	МДА [%]			
	4,4'-МДА	МДА изомер А	МДА изомер В	общо съдържание МДА
VS14AcAc	1,7	0,3	1,6	3,6 ± 0,3
VSA-1	3,1	0,2	2,1	5,4 ± 0,3
VS113-1	0,7	0,2	1,0	1,9 ± 0,2

Проба VS113-1 и проба VS169+3 са подложени на модификация с 2-етилхексил-глицидилетер (EHGE). Полиолна проба VS14AcAc е подложена на модификация с ацетилацетон. При проби VS14AcAc и VS113-1, дезаминирани със съответните реагенти, се наблюдава значително понижаване на концентрацията на МДА. Количеството МДА в полиолните продукти все още е извън границите, заложи от Европейските норми, но може допълнително да бъде понижено чрез добавяне на допълнителни количества дезаминиращ реагент.

Пробите от Таблица 21 са анализирани за наличието на първични ароматни амини от независима сертифицирана лаборатория „Bureau Veritas Consumer Products Services Germany GmbH“. Проба VS169+1 и проба VS169+2 са подложени на модифициране съответно с 5,5 тегл.% фталов анхидрид и 7,5 тегл.% хексахидрофталов анхидрид.

Таблица 21: МДА концентрация в полиолни проби

проба	Общо количество МДА	
	МДА мг/кг	МДА %
VS169+1 (5,5% PSA*)	9900	0,99
VS169+2 (7,5% ННРА**)	1800	0,18
VS169+3 (7,5% EHGE)	2850	0,285

* - фталов анхидрид; ** - хексахидрофталов анхидрид

Обобщение

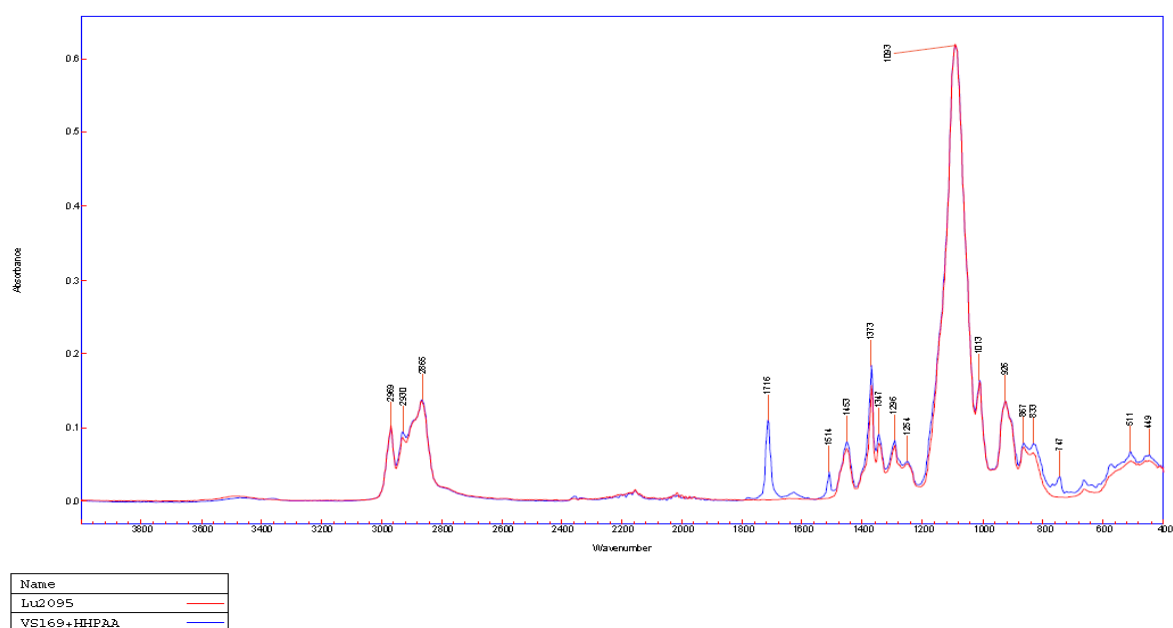
Разработен е нов метод за анализ на първични ароматни амини, в частност 4,4'-диаминофенил-метан и негови изомери.

Модификацията на аминокислотните полиолни продукти с ННРА, PSA и ЕНГЕ протича до задоволителна степен, като е постигнато съответно 80%, 84% и 93% степен на превръщане на МДА до неканцерогенни съединения. В стехиометричните изчисления се изключва вероятното взаимодействие на модифициращите реагенти с първични амини от дълговерижни ароматни съединения.

Установено е дезаминиране до голяма степен на полиолите получени чрез аминокислотизация на ПУ, с цел понижаване количеството на съдържащо се в тях МДА. Допълнително понижаване на концентрацията на ПАА може да се извърши чрез добавяне на допълнителни количества модифициращи реактиви или чрез разреждане на модифицираните полиоли при съставянето на системи (А-компоненти) за производство на различни видове ПУ.

3.1.3. Приложение на метода инфрачервена спектроскопия за охарактеризиране на полиолните продукти

Varian Resolutions Pro



Фигура 25: FT-IR Спектри - съпоставка на полиол VS 169 след модификация с хексахидрофталов анхидрид и стандартен полиол Lupranol 2095 ®

При сравнителен спектър на модифициран и не модифициран полиол (фиг. 25) се наблюдава препокриване на основните характеристични пикове за полиетерполиолите. Почти незабележима е разликата при валентните трептения на амино групата в областта $3500..3300\text{ cm}^{-1}$, което може да се счита за доказателство на успешното дезаминиране на полиолната фаза. В спектъра на модифицираната полиолна фаза се

открояват пикове, отсъстващи в спектъра на стандартния полиол, а именно при 1716, 1514, 745 cm^{-1} от валентните трептения на C=O групата в новообразувания имид, вследствие на протеклата реакция между свободните amino групи в полиола и модифициращия агент хексахидрофталов анхидрид. Наблюдава се и слабо-интензивен пик при 1630 cm^{-1} на C=O групата от карбамидите.

3.1.4 Приложение на метода GPC с цел установяване на средна молекулна маса на полиолния продукт

Полиол VS-A е произведен на база VS101. След разделяне от долната фаза е снета хроматограма на GPC. Установено на молекулно масовото разпределение и средната молекулна маса на полиолната фаза е $M_w \sim 2000$.

Тази молекулна маса е подходяща за влагането на сравнително големи количества от аминолизния рециклат-полиол в системи за А компонент за ПУ системи. Той би осигурил изграждане на полиуретанови вериги с достатъчна дължина при следващото му взаимодействие с изоцианатсъдържащи продукти.

3.2. Олиго-карбамидна фаза (долна фаза)

Образувалите се по време на аминолизната реакция олиго и/или поликарбамиди са от неразтворими до трудно разтворими в алкохолната полиетерна среда, образувана в същото време като аминолезен продукт. Поради различията в разтворимостта и структурите на образувалите се олигокарбамидни и полиолни реакционни компоненти, непосредствено след установеното реакционно време се поставят в условия, осигуряващи пълно разделяне на двете фази една от друга

3.2.1. Основни характеристики на олигокарбамидния аминолизен продукт

Олигокарбамидният реакционен продукт представлява олиго- и/или поликарбамиди с крайни amino групи, възникнали вследствие аминолизното разкъсване на полиуретановата верига. Образованата долна фаза на реакционния продукт, при 25°C е твърдо и крехко вещество със светлокафяв до тъмнокафяв цвят. В зависимост от използвания аминен реагент и вида ПУ-пяна, АОА имат АЧ 290-350mgKOH/g, η -[75°C] 27000 – 31000 mPa*s.

Поради наличието на голямо количество реактивоспособни amino групи и олигокарбамидни вериги този продукт теоретично дава предпоставка да бъде използван за получаването на нови поликарбамидни пени или покрития.

Преди всичко поради високия вискозитет, измерен дори и при 75°C, технически е невъзможно в този вид да бъде използван като изходен компонент за производството на поликарбамидни материали.

3.2.2. Модификация на олигокарбамидна фаза

Въз основа на химико-технологичните изисквания е предприета модификация в две основни направления:

- привеждане в разтвор;
- взаимодействие с мастни киселини или масла.

След проведената модификация чрез разтваряне се наблюдава значително понижение на температурата на топене, при което в някои от случаите (VS169+М-ДПТА и VS111+М-ДПТА) крайният продукт притежава вискозитет, подходящ за по-нататъшно приложение дори и при температури под 25°C.

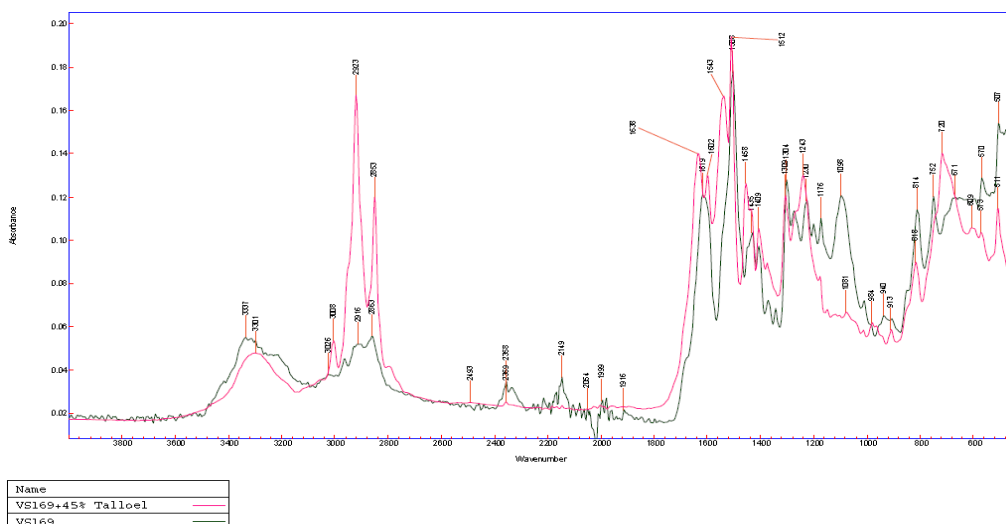
Втората насока, по която се работи с цел модифициране на долната фаза до продукт, подходящ за изготвянето на нови материали, е взаимодействие с мастни киселини или масла.

Таблица 25: Характеристики на АОК фаза след взаимодействие с мастни киселини

Проба	VS169				VS111
Талова мастна к-на, [тегл. %]	50	45	-	-	50
Олеинова к-на, [тегл. %]	-	-	50	-	-
Ленено масло, [тегл. %]	-	-	-	50	-
АЧ [mg KOH/g]	142	159	170	184	146
Хомогенен/бистър при 25°C	да/не	да/да	не/не	не/да	да/не

От направен DSC – анализ се вижда, че DSC кривата на модифицираната долна фаза с талова мастна киселина се променя значително в сравнение с не модифицираната карбамидна фаза. Температурата на втъкляване се понижава значително.

Varian Resolutions Pro



Фигура 30: FT-IR спектри на модифициран и не модифициран олигокарбамиден продукт

В ИЧ спектрите на карбамидната фаза преди и след модификацията с талова мастна киселина (фигура 30) се различават характеристични ивици на трептене при 3329, 3225 cm^{-1} от валентните трептения на свободните amino-групи в не модифицираната карбамидна фаза. Те се различават съществено от пиковите на amino-групата в амида на вече модифицирания продукт при 3301 и 3008 cm^{-1} , което е доказателство за успешно протеклата реакция на дезаминиране. При 2923 и 2853 cm^{-1} са съответно асиметричните и симетрични валентни трептения на метиленовата група в остатъчните вериги на таловото масло. Липсата на пик в интервала 1720...1705 cm^{-1} доказва отсъствието на свободна карбоксилна киселина в модифицирания продукт, което може да се приеме за доказателство за протеклата реакция на amino-групите с мастната киселина до амид. Силно изразените пикове в спектъра на модифицираната карбамидна фаза (в червено) при: 1638, 1602, 1543, 1458, 1409, 1243 и 720 cm^{-1} са доказателство за трептенията на -CO- групата в амида.

Обобщение

Разработена е нова методика за анализиране на ПАА в полиолни проби, отличаваща се с висока чувствителност в границите от 0,01 тегл.% до 10 тегл.% ПАА. След прилагане на инструментални методи за анализ (FT-IR, GPC, DSC, GC-MS и реометър) е установено постигане на успешно модифициране на aminoлизните полиолни и АОА продукти.

Анализираните дезаминирани полиолни продукти имат значително намалено съдържание на ПАА (0,18 тегл.%), в сравнение с немодифицирани aminoлизни

полиоли. Като краен резултат се получават полиолни продукти с подходящи характеристики (пр. VS170 – $M_w \sim 2000$, $\eta_{25^\circ\text{C}} \sim 3300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\text{AC} \sim 37 \text{ mgKOH/g}$ и $\text{XC} \sim 73 \text{ mgKOH/g}$), позволяващи влагането им в рецептури за А-компоненти (системи) за производство на различни видове ПУ.

След модифициране на АОА фазата се получават продукти с характеристики, позволяващи влагането им в системи за изготвяне на твърди поликарбамидни пени.

4. Технологично внедряване на процеса аминολиза

От съществено значение при изследването и разработването на един нов процес е прилагането и изпитването му в производствен мащаб. За целта е разработен план, който в последствие доведе до разработване и изпитване на процеса в пилотна инсталация (реактор с обем 100 литра).

4.1. Разработване и развитие на пилотна технологична конструкция

Инсталацията може да се раздели на три различни модула, свързани помежду си, които се разглеждат формално като няколко отделни процесни етапа: транспорт на изходни суровини и реагенти, реактор, фазово разделяне и модификация на реакционните продукти.

4.1.1. Транспорт на изходни суровини и реагенти

За транспортирането на раздробената полиуретановата суровина от дъното на складовия контейнер до входа на клетъчно - ротационния шлюз се установи, че е най-уместно да се използва шнеков механизъм. Предвижда се и втори вариант за пренос на полиуретановата суровина до дозиращото устройство, което се осъществява чрез тръбно – верижен транспорт.

4.1.2. Реактор

В специално конструиран реактор протича химическият процес на деполимеризация на полиуратан до получаването на крайна двукомпонентна система. Фазовото разделяне се осъществява на място или в други пригодени за целта съоръжения.

За правилното протичане на процеса на деполимеризация на ПУ на корпуса или капака на реактора се предвиждат следните отвори и системни елементи : -- отвор за дозирано подаване на полиуретанова суровина;

- два отвора за дозиране на течни реагенти;
- резервен отвор за подаване на течни реагенти;
- два отвора за подаване на азот (инертен газ) над и в реакционната смес;

- отвор за монтаж на защитен(авариен) клапан за евентуално изпускане на евентуално образувало се налягане;
- отвор за монтиране на обратен хладник, снабден с принудително загряване с цел преобразуването му в прав хладник при необходимост от отвеждане на образувалата се вода в хода на реакцията;
- дигитален температурен елемент (PT100), монтиран на дъното на реактора; - сонда за определяне на фазова граница (пр. лазер, Liquiphant);
- отвор за отвеждане на реакционните продукти, снабден с вентил(без мъртво пространство);
- осветление и наблюдателен отвор.

Предполага се, че при по-нататъшните работи по конструкцията, един или повече от горепредложените елементи би довел технически до оптимално постигане на целта.

4.1.3. Фазово разделяне и модификация на реакционните продукти

Поради сложността на процеса, породена от необходимостта за разделяне и модифициране на фазите, бе необходимо да се разгледат различни технологични варианти.

Вариант I :

Предимствата на този вариант са:

- основният реактор бива освободен веднага след завършването на деполимеризация процес и без да се охлажда допълнително е готов за следваща употреба;
- в помощните реактори, предвидени за разделяне на двете фази се извършва модификация и директно изготвяне на системи с участието на аминолизните продукти до А компоненти, годни за директна употреба

Основният недостатък на тази инсталация е високата ѝ цена.

Вариант II :

След завършване на аминолизния процес реакционната смес се temperира при 150°C - 160°C за период от 30-60 мин. в основния реактор. След установяване на ясна фазова граница долната олого-карбамидна фаза се източва през автоматичен триходов вентил, пред който е монтирана инфрачервен оптичен елемент, отчитащ разликата на светлинното поглъщане на преминаващите потоци. Отделената олигокарбамидна-ологоаминна фаза се изпомпва до помощен реактор, където следва модификация.

Останалата в главния реактор полиолна фаза се модифицира-дезаминира при температура 170°C -180°C за 60-120 мин. след което се изпомпва до бункер, където се складира като основна системна суровина за изготвяне на А –компонент.

Като предимство на примерната инсталация може да се отбележи сравнително по-ниската ѝ цена, която се компрометира със забавяне освобождаването на основния реактор за последваща употреба.

Вариант III:

С или без охлаждане се извършва изпомпване на горната фаза до складов бункер и следващо модифициране на долната фаза в същия реактор, след което следва връщане на полиола в реактора с цел модифициране.

4.2. Изграждане на технологична конструкция за пилотна инсталация въз основа на резултатите от химията и технологията на процеса

За конструирането и построяването на пилотната инсталация се използват някои и/или комбинации от горе изброените конструкционни варианти, при което като основа са използвани натрупаните познания и резултати от проведените експерименти в лабораторен мащаб.

Пилотната инсталация за аминолиза на полиуретан е изградена от следните системни елементи и технологични решения:

- 100 литра реактор с топлообменна риза, оборудван с горе описания разбъркващ механизъм, задвижван чрез електромотор и регулируема предавателна кутия;
- Електрически, 35kW маслен нагревателен модул;
- шнеков транспорт за изходна полиуретанова суровина до клетъчно - ротационен шлюз (дозиращо устройство) монтиран на един от отворите на капака на реактора;
- два отвора за добавяне на течни реагенти свързани с дозираци помпи;
- отвор свързан с линия за предоставяне на инертен газ (Азот);
- обратен хладник (колона) – свързана с темпериращ уред;
- затварящ вентил (описан по-горе);
- оптичен сензор (описан по-горе);
- автоматичен триходов вентил;
- два контейнера за складиране на крайните продукти, всеки оборудван с бъркалка и нагревател за поддържане на температура до 100°C.

4.3. Пилотна инсталация – експериментално изпитване на процеса

С цел изпробване възможността от правилно протичане на процеса аминολиза на полиуретанови материали в голям мащаб, както и възпроизводимостта на процеса са проведени две серии от по четири опита. Въз основа на опит VS101 са проведени четири опита, а като основа за проведените опити от втора серия е използвана рецептура VS111. Експериментите са проведени при еднакви технологични условия за двете серии от експерименти.

Успешно е осъществено технологичното внедряване на процеса аминολиза в полупроизводствен мащаб (пилотен мащаб). Благодарение на изследваните и установените реакционни условия е възможно постигането на добро фазово разделяне и съответно чисто разделяне на двата продукта един от друг.

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

Процесът аминολиза е лесно приложим в полупроизводствен мащаб, при което се осъществява бързо и рентабилно рециклиране на ПУ.

5. Изготвяне на нови полиуретанови и поликарбамидни материали с различно предназначение на база на аминολизни продукти

Като изходни суровини са използвани аминολизни продукти получени чрез аминολиза на HR-пени с ДПТА или М-ДПТА и БМП с ДПТА, които имат най-подходящи за целта параметри. Разделените един от друг и модифицирани реакционни продукти са разгледани по отделно, съответно полиолна фаза за полиуретанови материали и олигокарбамидна фаза за поликарбамидни твърди пени.

5.1 Полиолна фаза

С цел изпробване на възможността за получаване на нови полиуретанови материали от полиолната фаза, са съставени съответни рецептури на ПУ системи за изготвяне на ходила за обувки, покрития, HR-пени и БМП.

5.1.1. Изготвяне на ходила (МКПЕ)

За изготвяне на платки микро-клетъчни полиуретанови еластомери са избрани два полиолни продукта, с чието участие да се изготвят подходящи рецептури за получаване на МКПЕ. Полиол VS-E на база опит VS111, модифициран с 2-етилхексил

глицидилетер и полиол VS170 на база опит VS101, модифициран с хексахидрофталов анхидрид.

Проведените опити за изготвяне на МКПЕ за ходила не са изпълнени с оптимални рецептури. Изпробваните рецептури са съставени с цел изследване на възможността за включване на аминоклизираните продукти в системи за изготвяне на А-компоненти за ПУ.

Проведени са изпитвания на изготвените МКПЕ проби, с цел установяване възможността за използването им в обувната промишленост за ходила. Изпитванията са направени в специализирана (сертифицирана) лаборатория „НЕСМАШИНЖЕНЕРИНГ ЕООД“ за анализ на материали и изделия за обувната и кожарска промишленост.

Проба Е1 е получена с участието на 30 тегл.% модифициран аминоклизиран продукт, който в случая замества изцяло влагането на стандартен трифункционален полиетерполиол в рецептурата за А-компонент. Резултатите от качествените изпитвания за тази проба влизат напълно в границите на изискванията на съответния ISO стандарт. Констатирано е, че материал Е1 е подходящ за производството на ходила за ежедневни обувки.

Проби Е7, Е8, S3 и S4 са получени по различни от Е1 рецептури и не могат да бъдат директно сравнени. Тези проби показват добра плътност и твърдост, но не отговарят на съответните ISO стандарти за многократно огъване и съпротивление на огъване, като Е7, S3 и S4 показват завишени стойности, над допустимите за стандарта, съпротивление на изтриване. Тези материали е възможно да намерят приложение в обувната промишленост като пълнеж или междинни ходила. Рецептура Е8 може да бъде използвана за производство на ходила тип „платформа“ или специални модни обувки неизискващи огъване в ходилната част на обувките.

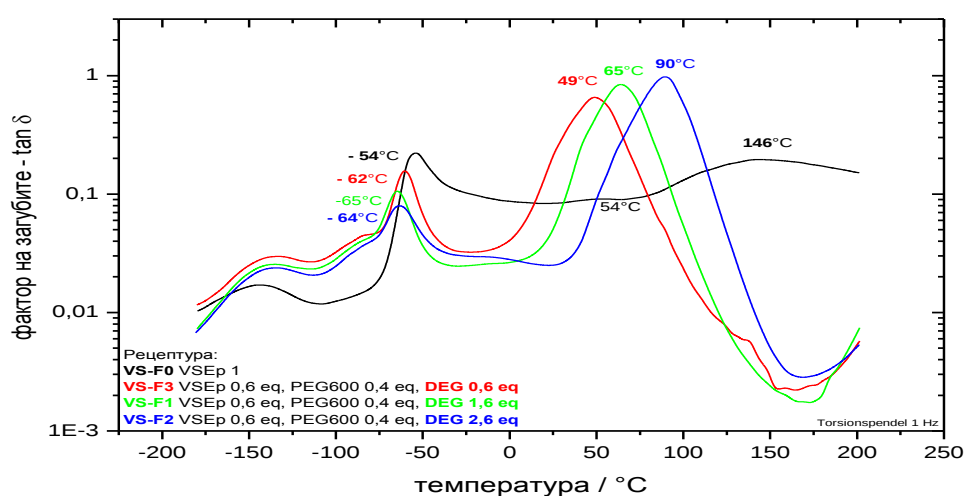
Резултатите от направените изпитвания за проба Е1 доказват възможността за оптимизиране на подходяща система за А компонент, включваща поне 30 тегл.% модифициран рециклат-полиол, който в случая е получен след аминоклиза на HR-пяна. Това представлява много добър практически резултат от изследването на аминоклизата като метод за рециклиране на ПУ.

5.1.2. Изготвяне на фолия

В настоящата дисертационна работа са изготвени и ПУ-фолия, с цел доказване приложението на получените рециклат полиоли в крайни продукти, а именно покрития, покрития на кожи и изкуствени кожи. Фолиата са изготвени от полиол VS-Ep с добавяне на късоверижни компоненти PEG 600 и DEG, като В -компонент се използва

полимерен МДИ. В основната рецептура еквивалентите на аминоклизиращия полиол VS-Ep и PEG 600 остават постоянни като се променят еквивалентите на DEG съответно от 0,6 до 2,6 еквивалента. Количеството на изоцианата се изчислява еквивалентно за дадената рецептура като се взема предвид и аминното число на полиола. Работи се с изоцианатен индекс 100, който остава непроменен за серията фолия. За сравнителна проба е изготвено фолио VS-F0 единствено от аминоклизиращия полиол VS-Ep и p-MDI.

На пробите е направено измерване на прецизен апарат (Torsionspendel ATM3). На фигура 34 са представени кривите на фактора на загубите $\tan \delta$ на серията фолия от рециклиран полиол VS-Ep.



Фигура 34: Фактор на загубите $\tan \delta$ от DMA измервания за ПУ-фолия

Установено е, че в зависимост от концентрацията на вложените в рецептурата компоненти е възможно да се произведат фолия с различни характеристики, които са следствие от образуване на различни по вид структури на веригите, постигане на структурно омрежване в различна степен и е възможно постигане до различна степен фазово разделяне или смесване на структурите (меки и твърди сегменти).

Възможно е изготвянето на покрития с участието на аминоклизиращ полиол продукт, които намират различно приложение и запазват свойствата си в голям температурен интервал.

5.1.3. Меки пени

С цел изпробване възможността за изготвяне на меки полиуретанови пени са проведени експерименти с два различни полиолни продукта - съответно VS-K на база опит VS111

за изготвяне на HR-пени и VS60 на база VS 57 за получаване на БМП. Полиолен продукт от опит VS-K на база VS111 е модифициран с хексахидрофталов анхидрид. В таблица 32 са представени рецептурите за опити К-9 и К-8 и характеристиките на изготвените HR – пени.

Използван е над 70 тегл.% рециклат полиол в системи за А компонент, при което е получена HR-пяна с добри качества. На база проведените стандартни тестове е установено, че материалът от опит К-9, има по-добри характеристики в сравнение с материалът от опит К-8, където е използвано по-малко количество свеж полиол. Резултатите от изпитванията на получените HR-пени са в границите на съответните норми и са определени като задоволителни.

Получените резултати са предпоставка за по-задълбочено изследване влиянието на аминолизните полиоли върху свойствата на ПУ материали, което от своя страна би довело до съставянето на оптимални рецептури за производство на HR-пени на тяхна база.

Таблица 32: Рецептури и характеристики на изготвените HR-пени

Опит	К-9	К-8
Изпитвания		
Съпротивление при 40% деформация, [kPa] (DIN53577)	8	6
Ball Rebound Test, [%] (DIN EN ISO 8307)	13	12
Устойчивост на разкъсване, [N/mm ²] (DIN 53504)	0,5	0,4
Остатъчна деформация при натиск , [75%, 22 h] (DIN 53572 UNI 6352)	7	8

За изготвянето на БМП е използван полиолен продукт от опит VS60 проведен с ДПТА и БМП на база опит VS57. Изследвана е възможността за влагане на аминолизният полиол в различни количествени съотношения към стандартен А-компонент за комерсиално производство на БМП. Изготвена е серия с използването на 10, 20 и 30 тегл.% аминолизен полиол. На база на изготвените системи са произведени БМП, които са подложени на анализ и свойствата им са сравнени с БМП изготвена от чист А компонент.

В таблица 33 са представени характеристиките на изготвените БМП само със стандартния А-компонент и стандартния А-компонент с добавени 30 тегл.% полиолна фаза от опит VS60.

Таблица 33: Характеристики на БМП

БМП Изпитвания	NA 8632	VS-B16
Обемна плътност, [g/dm ³]	30	31
Твърдост при натиск, [10 cm, 50 %]	12	13
Ball Rebound Test, [%], (DIN EN ISO 8307)	11	13
Устойчивост на раздиране, [N/mm ²]	0,3	0,3
Остатъчна деформация при натиск, [75%, 22 h], (DIN 53572 UNI 6352)	14	15

На база получените резултати от анализите на свойствата на продуктите е установено, че е възможно влагане на аминолизен полиол до 30 тегл.% без да настъпва промяна в свойствата в сравнение със стандартна БМП (А-компонент NA 8632).

5.2. Карбамидна фаза

5.2.1. Твърди поликарбамидни пени

Като основа за съставянето на рецептури за А-компоненти за поликарбамидни твърди пени е използвана долната фаза от опит VS-E на база опит VS111.

За привеждането на долната твърда фаза във вид, годен за техническо приложение (подходящ вискозитет) и с характеристики, отговарящи на изискванията от химична гледна точка за производство на поликарбамидни пени е предприето комбинирано модифициране. Цели се постигане на вискозитет под 8000 mPa*s (25°C) и АЧ 250-350 mgKOH/g. С цел подобряване на еластичността и от там отстраняване на крехкостта на материала е изследвано влиянието на полиетерамин като добавка към рецептурите за А-компонент. След добавяне на 5 тегл.% полиетерамин (JEFFAMINE[®] LMT3001) се наблюдава значително подобрение на пластичността на твърдите поликарбамидни пени, изготвени с А-компоненти. При добавяне на 10 тегл.% от диаминоалкил етера (U4-4 и U8-4) е отчетено пълното елиминиране на крехкост или ронливост на поликарбамидните пени.

Едно от основните предимства на поликарбамидните пени е занижената им горимост. За да бъдат изпитани получените пени са подготвени проби и подложени на тестове за горимост ASTM 1692 и LOI. Стойностите за степента на горимост за съответния тест отговарят на изискванията за горимост клас B2 в DIN 4102. С цел допълнително понижаване горимостта на материала са проведени експерименти, при които към А-компонент U-4.4 са добавени вещества понижаваци горимостта.

Таблица 38: Влагане на забавители на горенето към А-компонент U-4.4

Компонент, хар.	Опит	UP4-1	UP4-2	UP4-3	ULP4-1
А-компонент U-4.4, [тегл.%]		95	90	92,5	95
ТСРР*, [тегл.%]		5	10	7,5	0
Течен полифосфат, [тегл.%]		0	0	0	5
Обемна плътност, [g/dm ³]		51	54	55	52
Димензионна стабилност при 120°C, (изменение на дължината %)		+1,3	+2,1	+2,3	+1,1
Дължина на горене, [mm] - ASTM 1692		18	12	15	11
Граничен кислороден индекс- LOI, [%], ASTM D2863		24,3	25,0	25,1	25,5

Произведените крайни поликарбамидни твърди пени имат равномерна клетъчна структура, добра димензионна стабилност и не са крехки (не се ронят). С това се доказва възможността за влагане до поне 36,4 тегл.% аминолизен продукт (А) в рецептури за А-компоненти със свойства, отговарящи на химико-технологичните изисквания за изготвяне на бързо образуващи се поликарбамидни твърди пени с подходящи характеристики, намиращи приложение като монтажна пяна или изолационна пяна за директно нанасяне върху повърхности. Предполага се, че е възможно и изготвянето на поликарбамидни покрития на база аминолизен аминсубституиран олигокарбамид. Поради технически затруднения това твърдение не е практически изпробвано и доказано.

III. Изводи

Въз основа на изследванията, проведени върху аминолизата на полиуретани и получаване на нови суровини и системи на тяхна основа могат да се направят следните заключения и изводи:

1. Изследван е нов, не описан в литературата метод за деполимеризация на полиуретани чрез алифатни амини до получаване на изходни суровини, намиращи приложение за производство на нови полиуретани и поликарбамидни материали.
2. Установено е, че в резултат от протеклата аминолизна реакция се добиват два продукта, които поради различията в молекулната им структура се разделят на две фази:
 - полиолна фаза, която съдържа всички хидроксилни компоненти вложени в рецептурата за изготвяне на полиуретана и по-голямата част от добавките използвани в рецептурата;
 - олиго- и/или поликарбамид с крайни аминокислотни групи, получени в резултат на разкъсване на веригите на ПУ.
3. Изследвано е влиянието на различни алифатни амини върху степента и начина на протичане на аминолизата на ПУ. Установени са подходящи аминни реагенти (ДПТА и М-ДПТА), с които аминолизната реакция протича в май-голяма степен до желания резултат. Определени са най-подходящите концентрации на реагентите използвани за деполимеризация на HR-пени - 8 тегл.% за ДПТА и 13 тегл.% за М-ДПТА. При тези количества аминолизният продукт се разделя на две чисти фази с характеристики отговарящи в максимална степен на зададените критерии.
4. Изследвано е влиянието на водата върху степента и посоката на протичане на аминолизната реакция и е определено оптималното количество вода (~3,5 тегл.% общо количество вода), необходимо за добиване на два чисти продукта с подходящи за следваща употреба характеристики.
5. Установени са най-подходящи условия за протичане на деполимеризацията на ПУ с ДПТА и М-ДПТА:
 - температура на разтваряне на ПУ 160°C-170°C за HR-пени и ПУ на база МДИ, и 160°C-180°C за БМП на база ТДИ;
 - реакционна температура 180°C за HR-пени и ПУ на база МДИ, и 200°C за БМП на база ТДИ, за време от 30 минути;

- разработена е методика за провеждане на процеса аминολиза на ПУ в лабораторен мащаб.
6. Подробно е изследван процеса аминολиза на HR - пени, различни видове БМП (на база ТДИ и МДИ от различни производители) и МКПЕ. Двата аминολизни продукта след разделяне имат следните характеристики:
- полиоли - ХЧ 65 – 100 mgKOH/g, АЧ 55 – 75 mgKOH/g и η [25°C] 2500 – 4000 mPa*s. Посочените характеристики на полиолите според литературни източници не са постигнати до този момент по нито един от известните методи за рециклиране на ПУ, при влагане в рецептурите на ПУ от 85 до 90 тегл. %;
 - олиго и/или поликарбамиди с АЧ 290 -350 mgKOH/g и η [75°C] 2500 – 4000 mPa*s.
7. Разработен е нов инструментален метод за анализ на ПАА в частност 4,4'-МДА и негови изомери в полиолни проби. Методът изключва възможността за термична деструкция на олигомерни структури до 4,4'-МДА във високотемпературната GC-колона поради факта, че в GC/MS е инжектиран само ниско-молекулната фракция от полиолната проба, изолирана предварително чрез GPC.
8. Изследвана е възможността за модифициране на аминολизните продукти, с цел привеждането им във вид, годен за директно влагане в системи (А-компоненти) за производство на ПУ с различно предназначение:
- Установено е , че е възможно успешно дезаминиране на полиолните продукти чрез катализирана модификация с фталов анхидрид, хексахидрофталов анхидрид и 2-етил-хексил глицидилетер до съдържание 0,18 тегл.% МДА;
 - Установена е възможността за модифициране на АОА продукт чрез привеждане в разтвор с алифатни амини и чрез взаимодействие с талова мастна киселина до продукт, годен за директно влагане в системи за изготвяне на твърди поликарбамидни пени.
9. Разработена е технологична конструкция, отговаряща на химико-технологичните изисквания на новоизследвания процес аминολиза на ПУ. Успешно е осъществено технологичното внедряване на процеса аминολиза в полупроизводствен мащаб (пилотен мащаб). Характеристиките на реакционните продукти от една серия са в границите на допустимите $\pm 10\%$, с което се доказва възпроизводимостта на процеса в пилотен мащаб.

10. Доказано е, че полиолният аминоклизиран продукт може да се използва като изходна суровина за получаването на нови ПУ материали с различно приложение, а именно:

- Клетъчни полиуретанови еластомери – доказана е възможността за внасяне на поне 30 тегл.% модифициран аминоклизиран полиол в системи за производство на нови ПУ ходила за обувки, годни за ежедневна употреба;
- Фолиа - Възможно е изготвянето на покрития с участието на поне 50 тегл.% аминоклизиран полиол продукт, намиращи различно приложение и запазващи свойствата си в голям температурен интервал;
- HR-пени – доказана е възможността за внасяне до 78 тегл.% модифициран аминоклизиран полиол в системи за производство на нови HR-пени, чийто характеристики са оценени като задоволителни;
- БМП - доказана е възможността за добавяне до 30 тегл.% модифициран аминоклизиран полиол към стандартен А-компонент без значителна промяна в свойствата на крайния продукт.

11. Доказано е, че олигокарбамидният аминоклизиран продукт може да се внася като изходна суровина до 40 тегл.% в системи за изготвянето на качествени поликарбамидни пени.

Научно – приложни приноси

1. Изследван е нов, не описан в литературата метод за деполимеризация на полиуретани чрез алифатни амини до получаване на изходни суровини, намиращи приложение за производство на нови полиуретани и поликарбамидни материали.
2. Изследвано е влиянието на водата върху степента и посоката на протичане на аминолизната реакция на ПУ.
3. Разработена е нова методика за инструментален анализ на ПАА в частност 4,4'-МДА и негови изомери в полиолни проби.
4. Разработена е технологична конструкция, отговаряща на химико-технологичните изисквания на новоизследвания процес аминолиза на ПУ. Успешно е осъществено технологичното внедряване на процеса аминолиза в полупроизводствен мащаб (пилотен мащаб). Характеристиките на реакционните продукти от една серия са в границите на допустимите $\pm 10\%$, с което се доказва възпроизводимостта на процеса в пилотен мащаб.
5. Доказано е, че аминолизните продукти могат да се използват като изходни суровини за получаването на нови ПУ и поликарбамидни материали с различно предназначение. С което се постига рециклиране на ПУ по нов неописан в литературата метод.

Списък на публикациите свързани с дисертационния труд

Behrendt, G.; Stoychev, V.; Lehmann, D. (2005): Chemisches Recycling von Polyurethan-Blockweichschaumstoffen, in: Wiss. Beiträge 2005 der Techn. Fachhochschule Wildau, 85-92, ISBN 0949-8214

Eckhart Kornejew, Valentin Stoychev, Determination of carcinogen 4,4'-diamino diphenylmethane (MDA) in polyols derived from flexible polyurethane foam solvolysis by combination of SEC and GC/MS, Wiss. Beiträge 2009/2010 der Techn. Fachhochschule Wildau, 69-73, ISBN 0949-8214

Stoychev Valentin, Herzog Michael, Behrendt Gerhard, Chemical Recycling of Polyurethane Integral Foams and Shoe Soles, Advanced topics in Manufacturing Engineering and Management, University of Czestochowa, Faculty of Management, Poland 2010, 24 – 27, ISBN 978-83-61118-30-5

Stoychev Valentin, Herzog Michael, Behrendt Gerhard, Chemical Recycling of Polyurethane Integral Foams and Shoe Soles, Proceedings of Manufacturing Engineering and Management, Technical University of Košice with a seat in Prešov, Faculty of Manufacturing Technologies, Slovak Republic 2010, 129-132, ISBN 978-80-8073-900-3

Stoychev, V., Evtimova, R., Herzog, M., Recycling von Polyurethanen mittels Aminolise, PU Magazin, Uli/August 2011, 193-196

Stoychev, V., Evtimova, R., Herzog, M., Solvolyse von PUR-Schaumstoffen mittels Aminen, 11. Schwarzheider Kunststoffkolloquium, 21./22. September 2011, poster

DE102006034613A1

Stoychev, Valentin, Dipl.-Ing., 15745 Wildau, DE ; Klockemann, Werner, 21244 Buchholz, DE

Anmeldedatum: 21.07.2006

[DE] Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung von Rohstoffen aus Polyurethanen

[EN] Recycling raw materials from polyurethane wastes, comprises reacting the polyurethane with oligopropyleneamine having primary and secondary amino groups, forming two phases containing polyol, oligo or polyurea and separating the phases

EP000002270083A1

Stoychev, Valentin, Dipl.-Ing., 15745 Wildau, DE ; Naber, Bernhard W., Dipl.-Chem., 01987 Schwarzheide, DE

Anmeldedatum : 10.06.2010

[DE] Verfahren zur Herstellung von Polyolkomponenten aus Polyurethan-Hartschaumstoffabfällen

[EN] Process for the preparation of polyol components from polyurethane rigid foam waste.

P08564DE

Stoychev, Valentin, Dipl.-Ing., 15745 Wildau, DE ; Klockemann, Werner, 21244 Buchholz, DE

AT: 21.01.2011

Einstufiges Verfahren zum Verflüssigen von Polyurethan und zur Herstellung von nanoskaligen Oligoharnstoffamiden enthaltenden Polyolen.