

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO - TECHNOLOGICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE MAKROMOLEKULÁRNÍCH LÁTEK
ODDĚLENÍ SYNTETICKÝCH POLYMERŮ, VLÁKEN A TEXTILNÍ
CHEMIE

RECYKLACE POLYURETHANOVÝCH PĚN

Ing. Rudolf Beran

Dizertační práce

2021

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
MACROMOLECULAR MATERIALS
DEPARTMENT OF SYNTHETIC POLYMERS, FIBERS AND TEXTILE
CHEMISTRY

RECYCLING OF POLYURETHANE FOAMS

Rudolf Beran, MSc.

Thesis

2021

2

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

Autor: Ing. Rudolf Beran

Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.

Školitel specialista: Ing. Miroslav Večeřa, CSc.

SOUHRN

Disertační práce je věnována recyklaci polyuretanových pěn, které se řadí k obtížně recyklovatelným polymerům.

Teoretická část zpracovává problematiku polyuretanové chemie, výrobu a vlastnosti různých druhů polyuretanových pěn. Jsou uvedeny dosavadní metody recyklace těchto polymerů a posouzeny limity jejich použití.

Experimentální část práce je rozdělena do dvou podkapitol: první se věnuje fyzikální (mechanické) recyklaci tvrdých pěn, druhá část naopak chemické recyklaci měkkých pěn. Cílem experimentů je získat prakticky použitelný recyklát pro využití v oboru polyuretanové chemie, tj. pěn, lepidel či pojiv. Připravené recykláty jsou charakterizovány analytickými metodami a praktickými testy použitelnosti. Recykláty jsou použity při formulaci polyurethanových lepidel a jsou vyhodnoceny vlastnosti takto modifikovaných lepidel.

Klíčová slova:

polyuretanová pěna

polyol

diisokyanát

chemolýza

katalyzátor

mikromletí

depolymerace

SUMMARY

Dissertation/Thesis is dedicated to the recycling of polyurethane foams which belong to difficult to recycle polymers.

Theoretical section deals with the issue of polyurethane chemistry, production and properties of various types of polyurethane foams. Current methods of recycling are presented and the limits of their usability are considered.

Experimental section consist of two subchapters: while the first is focused on physical (mechanical) recycling of rigid foams, the second subchapter solves the chemical recycling of flexible foams. The goal of experiments is to get practically usable recycled products for polyurethane chemistry, i.e. foams, adhesives or binders. Recycled products are characterised by analytical methods and by practical usability testing as well. Recycled products are also used in formulation of polyurethane adhesives and the adhesive properties of modified adhesives are evaluated.

KEY WORDS:

polyurethane foam
polyol
diisocyanate
chemolysis
catalyst
micro-milling
depolymerization

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

CYHon	cyklohexanon
DMAc	N,N-dimethylacetamid
fPUF	měkká (flexibilní) PUR pěna
rPUF	tvrdá (rigidní) PUR pěna
FTIR	infračervená spektroskopie (Fourierova transformace)
GC-MS	plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
GPC	gelová permeační chromatografie
KAc	octan draselný
MEKO	methylethylketonoxim
NaMet	methoxid sodný
NH číslo	aminové číslo
OH číslo	hydroxylové číslo
PC	propylenkarbonát
PUR	polyurethan
RI	diferenciální refrakční detektor
SEM	Scanning Electron Microscope – skenovací elektronový mikroskop
Tg	teplota skelného přechodu (Glass Transition Temperature)

Poděkování

Tuto práci jsem vypracoval samostatně, ovšem neobešel jsem se bez pomoci dalších přátel a odborníků. Chtěl bych proto poděkovat za podporu zejména mému školiteli prof. Petru Kalendovi a školiteli-specialistovi Ing. Miroslavu Večeřovi z Univerzity Pardubice, spoluautorkám mých odborných článků, Dr. Lucii Zárybnické a Dr. Ditě Machové z ITAM Telč, dále Ing. Štěpánovi Hýskovi a Ing. Přemyslovi Šedivkovi z ČZÚ Praha, odborníkům oddělení analytické chemie Synpo a.s., tedy prof. Štěpánovi Podzimkovi, Ing. Zdeňkovi Duškovi, Ing. Romanu Bielikovi, Ing. Jakubovi Horákovi a paní Ivetě Rjapošové, spolupracovníkům Univerzity Pardubice, zejména doc. Aleši Imramovskému, doc. Anně Krejčové, prof. Andrée Kalendové, Dr. Miroslavovi Kohlovi, paní Dagmar Pitthardové a mnoha dalším, samozřejmě také spolupracovníkům ze společnosti Ana-Aqualine s.r.o., zejména pak Ing. Františku Dědičovi, Ing. Meenakshi Jha a Ing. Sudhiru Kumarovi. Určitě také děkuji doc. Ivo Kuřítkovi z UTB Zlín za pomoc s mletím vzorků, Ing. Martinovi Kaštánkovi ze společnosti Kingspan a.s., Dr. Juraji Ježkovi a paní Eleně Vitáčkové ze společnosti Stachema CZ s.r.o. a rovněž panu Petrovi Heráleckému z Perry Machine Czech s.r.o.. Nerad bych opomněl další přátele a specialisty, kteří mi s prací přímo či nepřímo pomohli. Je zřejmé, že se na této disertační práci každý z nich svým způsobem podílel a bez jejich pomoci by práce nemohla být sepsána.

Obsah

1	ÚVOD	10
2	CÍLE PRÁCE	11
3	TEORETICKÁ ČÁST	12
3.1	POLYURETHANY	12
3.1.1	Historie polyurethanů	12
3.1.2	Chemie polyurethanových pěn	13
3.1.3	Chemie polyurethanových lepidel	17
3.1.4	Možnosti recyklace PUR pěn	20
3.1.5	Složení komerčních PUR pěn	23
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1	SEZNAM POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ	26
4.2	POUŽITÉ METODY	27
4.2.1	Titrační metody	27
4.2.2	Instrumentální analytické metody	28
4.2.3	Metody přípravy vzorků mleté tvrdé pěny rPUF	30
4.2.4	Metoda přípravy modelové měkké pěny fmPUF	33
4.2.5	Metoda ztekucení měkké pěny fPUF – proces částečné depolymerace	34
4.2.6	Metoda přípravy polyurethanových lepidel	35
4.2.7	Metoda lepení	37
4.2.8	Měření pevnosti lepeného spoje	38
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	38
5.1	FYZIKÁLNÍ RECYKLACE TVRDÉ PĚNY rPUF – METODY MLETÍ	38
5.2	STUDIUM REAKTIVITY MIKROMLETÉ PĚNY rPUF	44
5.3	VYUŽITÍ MIKROMLETÉHO RECYLÁTU PŘI FORMULACI PUR LEPIDLA	45
5.4	CHEMICKÁ RECYKLACE fPUF	48
5.5	DEPOLYMERACE fmPUF V PROSTŘEDÍ PC KATALYZOVANÁ OCTANEM DRASELNÝM	53
5.5.1	Charakterizace produktu částečné depolymerace fmPUF v PC/KAc	55
5.5.2	Charakterizace recyklovaného polyolu	55
5.5.3	Charakterizace pryskyřičné fáze depolymerace fmPUF	59
5.6	VYUŽITÍ CHEMICKY RECYKLOVANÉHO POLYOLU V PUR LEPIDLECH	63

5.7	VLASTNOSTI A VYUŽITÍ PRYSKYŘIČNÉ FÁZE	67
6	ZÁVĚR	68
7	PUBLIKAČNÍ ČINNOST	72
8	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	73
9	SEZNAM OBRÁZKŮ	77
10	SEZNAM TABULEK	79
11	PŘÍLOHY	80

1 ÚVOD

Polyurethanové (PUR) pěny patří dnes k běžným a velmi rozšířeným polymerům. Mezi jejich přednosti patří poměrně jednoduchá výroba, možnost přípravy široké škály produktů s požadovanými vlastnostmi, dobrá chemická odolnost a stálost. Posledně zmíněná přednost se mění v nevýhodu, pokud je zapotřebí likvidovat odpady PUR pěn. PUR pěny řadíme k tzv. nerecyklovatelným polymerům díky jejich termosetickému charakteru. Jakákoliv PUR pěna je z určité míry zesíťovaným polymerem, což znemožňuje snadnou recyklaci roztavením a vstřikováním, zvlákňováním nebo jinými běžnými plastikářskými metodami. Vzhledem k velkým produkovaným objemům PUR pěn je otázka recyklace velmi aktuální a věnuje se jí velké množství odborných pracovišť.

Vedle PUR pěn se polyurethany osvědčují také jako elastomery, filmotvorné látky, pojiva a lepidla. Této skutečnosti je využito v této práci, protože recyklát může být použit nejen pro opětovnou přípravu PUR pěny, ale může být smysluplně použit i v jiných oblastech PUR chemie. Konkrétně se práce zabývá využitím recyklátů v oboru lepení a pojení.

Polyurethany jsou polyadiční polymery, vytvořené ze dvou základních stavebních kamenů: polyolu a polyisokyanátu. Recyklaci je možné vést fyzikálně, tj. mechanickou cestou mletí k různým formám více či méně jemně mletých plniv či granulátů, nebo chemickým rozkladem na výchozí monomerní složky. Obě metody mají své opodstatnění a také omezení. Studium obou metod se zabývá tato práce.

2 CÍLE PRÁCE

- Vytvořit a ověřit inovativní metodu recyklace PUR pěn, které jsou považovány za nerecyklovatelný materiál ve smyslu přímého opakovaného použití.
- Ověřit mechanickou recyklaci polyurethanových pěn metodou mikromletí, přičemž důraz je kladen na zpracování tvrdé pěny (rPUF).
- Charakterizovat produkty mikromletí a ověřit jejich použitelnost jako plniv pro PUR chemii, vč. ověření případné chemické reaktivity.
- Nalézt metodu chemického rozkladu PUR pěn s cílem opětovného získání jak polyolu, tak diisokyanátu a současně s cílem minimalizace spotřeby dalších reagentů a tento proces preferovat pro měkké pěny (fPUF).
- Charakterizovat produkty chemického rozkladu měkké pěny fPUF s využitím analytických metod FT-IR, GC-MS a GPC a volumetrických titračních metod, jako je stanovení hydroxylového čísla a aminového čísla.
- Využít připravené recykláty pro modifikaci jednosložkových a dvousložkových PUR pojiv (lepidel) a vyhodnotit jejich vliv na uživatelské vlastnosti lepidel.
- Nastínit další možné směry výzkumu v oblasti recyklace PUR pěn.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 POLYURETHANY

Polyurethan je polymer vznikající katalyzovanou polyadiční reakcí polyolu a polyisokyanátu za vzniku typické urethanové (karbamátové) vazby -NH-CO-O- . V praxi je možné se setkat s polyoly s funkčností 2-3 pro měkké (flexibilní) pěny (fPUF), anebo s polyoly o funkčnosti 3, 5 či 7 pro tvrdé (rigidní) pěny (rPUF). Polyisokyanáty se volí především difunkční nebo trifunkční. Vzhledem k velmi široké škále možných výchozích látek a také k vysoké reaktivitě isokyanátů s látkami obsahujícím tzv. aktivní vodík a z toho vyplývající škále vedlejších reakcí, lze vyrobit velké množství polymerů s individualizovanými vlastnostmi. Ve většině případů jsou polyurethany zesíťované, tj. termosetické, ale s využitím alifatických diisokyanátů je možné vyrobit i termoplastické polyurethany.

Jednu z nejvýznamnějších skupin polyurethanů tvoří polyurethanové pěny. Z hlediska použití se rozdělují na měkké (flexibilní) pěny, vhodné zejména pro výrobu čalounických výrobků a akustických izolací, a na tvrdé (rigidní) pěny, využívané především pro tepelné izolace.

3.1.1 Historie polyurethanů

Profesor Dr. Otto Bayer uvedl polyurethany do života v roce 1937 v rámci společnosti I. G. Farben objevem základních chemických mechanismů syntézy. První polyurethany našly uplatnění již za 2. světové války jako náhrady obtížně dostupné pryže [1]. V roce 1940 byla tvrdá polyuretanová pěna použita v letectví, později byly polyurethany použity jako lepidla. Většího rozšíření se polyurethany dočkaly až po spuštění komerční výroby diisokyanátů (konkrétně toluendiisokyanátu) v roce 1952 ve společnosti Bayer Leverkusen. To umožnilo masovou produkci polyurethanů při výrobě litých podrážek obuvi a pro výrobu měkkých čalounických pěn.

Současný objem produkce polyurethanů je značný. Jen v EU je zaměstnáno 800 000 zaměstnanců v PUR průmyslu. V roce 2020 představoval světový objem výroby PUR pěn hodnotu 37,8 mld USD s potenciálem dalšího růstu na 54,3 mld USD v roce 2025 [2].

Soudobé polyurethany zahrnují pět aplikačních skupin: měkké PUR pěny pro výrobu čalounických materiálů a izolačních hmot, tvrdé PUR/PIR pěny pro tepelné izolace, PUR elastomery pro výrobu pryže, termoplastické (lineální) PUR pro výrobu licích hmot a PUR

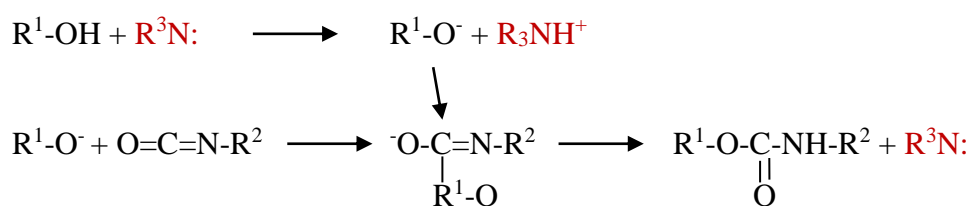
nátěrové hmoty či lepidla. S ohledem na zdravotní a ekologická rizika spojená s výrobou a zpracováním isokyanátů se objevují trendy pro výrobu bez-isokyanátových PUR polymerů (zkr. NIPU – non-isocyanate polyurethane) [3].

Tato disertační práce je zaměřena na konvenční tvrdé a měkké PUR pěny a na nové možnosti jejich recyklace.

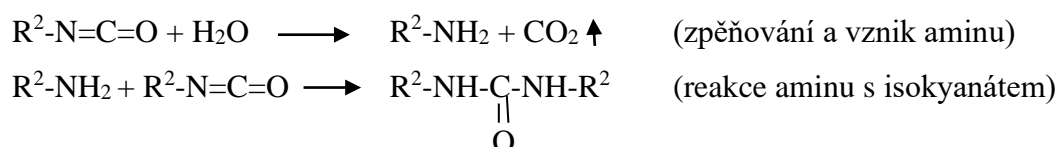
3.1.2 Chemie polyurethanových pěn

Jak bylo zmíněno, polyurethany jsou připravovány adiční reakcí polyolu a polyisokyanátu za vzniku urethanové (karbamátové) vazby. Vedle této základní, tzv. gelující reakce, probíhají také další procesy, protože isokyanáty jsou velmi reaktivní s molekulami obsahujícími aktivní vodík (aminy, voda, kyseliny, vodík v karbamátové vazbě a další). Reakce s vodou za vzniku plynného oxidu uhličitého je využita při zpěňování polymeru, voda zde působí v roli chemického nadouvadla. Reakce isokyanátu s vodíkem v substituované močovíně, vedoucí ke vzniku N-substituovaného biuretu, stejně tak reakce s vodíkem urethanové skupiny vedoucí k tvorbě N-substituovaného allofanátu patří mezi větvící nebo zesítující reakce. K zesítování polymeru přispívá samozřejmě také fakt, že se využívají vícefunkční polyoly (funkčnost 3 a více). Obvyklé reakce při výrobě PUR pěn jsou znázorněny na obrázku č. 1.

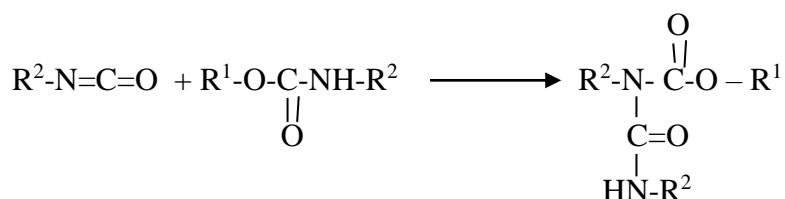
a) *Katalyzovaná polyadice (gelující reakce):*



b) *Reakce isokyanátu s vodou (zpěňující reakce) a vznik polymočoviny:*

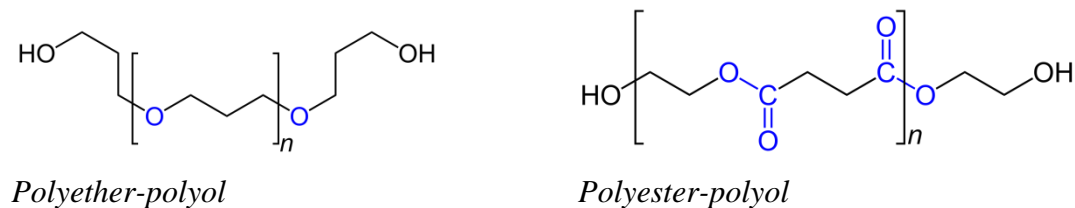


c) *Příklad síťující reakce: isokyanát reaguje s urethanem za vzniku allofanátu:*



Obr. 1: Základní reakce při syntéze PUR pěn

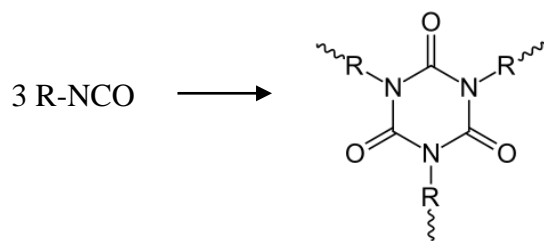
Pro výrobu měkkých pěn (čalounění, mycí houby, izolační hmoty) se obvykle používá 2,4- a 2,6-toluendiisokyanát v kombinaci s triolem s molekulovou hmotností nad 3000 g.mol⁻¹ a OH číslem okolo 40-50 mg KOH.g⁻¹ [4]. V případě použití diolů vznikají víceméně lineární, termoplastické polymery, i když i zde je díky vedlejším reakcím (isokyanát reagující s NH- skupinami v urethanu) dosaženo určité míry zesítnění. Polyol pro měkké PUR pěny může být volen dvojího typu: buď polyether-polyol, nebo polyester-polyol. Struktura polyolů je zřejmá z obr. č. 2.



Obr. 2: Hlavní skupiny polyolů pro výrobu PUR pěn (*zdroj:*

<https://en.wikipedia.org/wiki/Polyol>)

Pro výrobu tvrdých pěn (tepelné izolace) se používá obvykle 4,4-difenylnmethandiisokyanát v kombinaci s polyoly na bázi polyesterů, případně polyetherů se třemi až sedmi funkčními OH skupinami, molekulovou hmotností 500 – 1500 g.mol⁻¹ a OH číslem okolo 100 – 350 mg KOH.g⁻¹ [5]. Tato kombinace zajišťuje vysokou míru zesítnění a zvýšenou tvrdost polymeru. Tvrdost polymeru zvyšují i polyisokyanurátové oblasti polymeru, vznikající cyklizační trimerizací polyisokyanátu. Vedle zvýšení tvrdosti zvyšují i tepelnou odolnost pěny. Polyisokyanurát (PIR) je znázorněn na obr. č. 3.

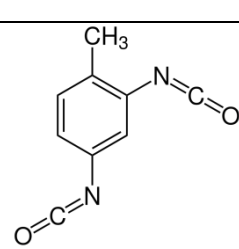
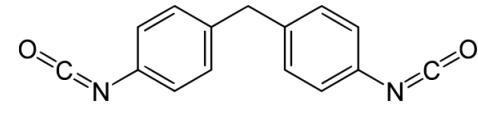
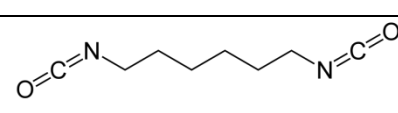
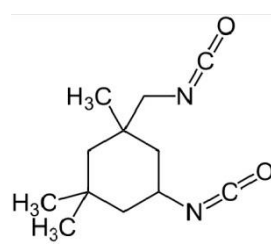


Obr. 3: Polyisokyanurát

Vedle aromatických diisokyanátů – již zmíněných TDI a MDI, se v PU chemii využívají také alifatické nebo cykloalifatické diisokyanáty. Nikoliv však pro výrobu pěn, ale v oblasti výroby pojiv pro nátěrové hmoty a lepidla a pro výrobu termoplastických polymerů.

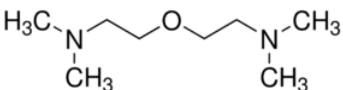
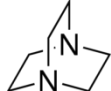
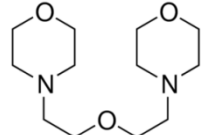
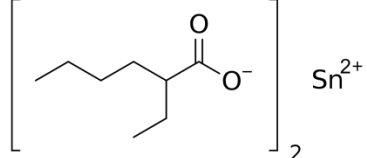
Přehled obvyklých isokyanátů je uveden v tabulce č. 1.

Tab. 1: Obvyklé diisokyanáty

Diisokyanát	Struktura	Určení
2,4-toluendiisokyanát (resp. 2,6- isomer) „TDI“		Výroba měkkých PUR pěn
4,4-diisokyanátodifenylmethan (methylendifenyl-diisokyanát) „MDI“		Výroba polotvrdých a tvrdých pěn, výroba lepidel
2,6-hexamethylendiisokyanát „HDI“		Výroba tužidel (nátěrové hmoty, lepidla)
Isophorondiisokyanát „IPDI“		Výroba světlostálých nátěrových hmot

Rychlost jednotlivých reakcí prezentovaných v obr. 1 se liší a za účelem cílené podpory konkrétních reakcí se využívá katalýzy. Gelující reakce bývá obvykle katalyzována terciárními aminy, nebo organickými sloučeninami cínu, anebo kombinací obou typů. Napěňující (blowing) reakce je katalyzována specifickými amin-etherovými katalyzátory. Příklady katalyzátorů jsou uvedeny v tabulce č. 2.

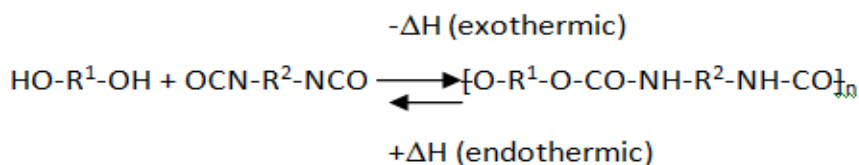
Tab. 2: Katalyzátory pro výrobu PUR pěn

Obchodní název katalyzátoru	Struktura	Použití
Dabco BL-11		Aminový „blowing“ katalyzátor pro vypěňování měkkých pěn, katalýza reakce RNCO s vodou
Dabco 33 LV		Aminový „gelling“ katalyzátor pro urethanovou reakci polyolu s isokyanátem
Dabco DMDEE		Aminový „blowing“ katalyzátor pro jednosložkové PUR prepolymery – regulace rychlosti vytvrzování pojiva
Dabco T-9		Organocínatý „gelling“ katalyzátor pro uretanovou reakci polyolu s isokyanátem

Otázka katalýzy je důležitá s ohledem na experimentální řešení tématu této práce.

Gelující reakce diisokyanátu s polyolem je exotermická. Teplo uvolněné při polymeraci pěn může být limitující pro výrobu pěnových bloků o malé hustotě, protože hrozí nedostatečný odvod reakčního tepla z nitra bloku. Proto se při výrobě lehkých pěn používá jako pomocné nadouvadlo oxid uhličitý nebo dříve též dichlormethan [6]; obě tyto látky skupenskou přeměnou na plyn odebírají část reakčního tepla.

Je známým faktem, že průběh urethanové reakce je vratný. Podle typu polyurethanu dochází při určitých teplotách k depolymeraci na výchozí složky [7]. Schematicky je vratnost procesu znázorněna na obr. 4.



Obr. 4: Vratnost gelující reakce

Mohlo by se jevit jako výhodné tímto jednoduchým způsobem recyklovat suroviny pro výrobu PUR pěn, není to ale bohužel realizovatelné díky značné reaktivitě vznikajícího diisokyanátu. Tématem chemické recyklace se zabývají další kapitoly.

3.1.3 Chemie polyurethanových lepidel

Polyurethanová lepidla se stávají stále populárnější pro své široké spektrum použitelnosti a vynikající kvalitu lepených spojů. Vynikají rovněž díky tomu, že použitý polyisokyanát, obsažený v lepicí směsi, vykazuje reaktivitu s mnoha lepenými povrchy a tím se zvyšuje podíl chemické vazby v systému *adherend 1 – lepidlo – adherend 2*. Pouze fyzikální adheze často nestačí při lepení hladkých povrchů a v tomto případě polyurethany nabízejí účinné řešení.

Přehled kategorií PUR lepidel uvádí tabulka č. 3

Tab. 3: Kategorie polyuretanových lepidel

Kategorie	Formulace	Použití
1K PUR tekutá lepidla	PUR prepolymery s koncovými NCO skupinami	Vodovzdorné lepení dřeva, lepení pěnových materiálů, vodovzdorné překližky. Vytvrzení reakcí s vlhkostí.
2K PUR tekutá lepidla	Kombinace polyol (+ aditiva) + polyisokyanát	Izolační sendviče, lepení plastů, kovů, dřeva. Vytvrzení reakcí složek.
1K nebo 2K PUR elastické tmely	PUR prepolymery s nadbytkem NCO, plniva, změkčovadla	Pružné tmelení kovů a plastů, vlepvání autoskel do karoserií. Vytvrzení reakcí s vlhkostí.
Tavná PUR reaktivní lepidla	PUR prepolymery na bázi polyester-polyolu s nadbytkem NCO	Odolné lepení textilních a pěnových materiálů (automobilní průmysl), lepení plastů, izolační sendviče. Vytvrzení chlazením taveniny + reakcí s vlhkostí
Nereaktivní PUR tavná lepidla	Termoplastický PUR polymer na bázi polyester-polyolu	Laminování plastových folií, lepení plastů. Vytvrzení vychlazením taveniny.
Rozpouštědlová reaktivní PUR lepidla	Roztok PUR prepolymery (s koncovými NCO skupinami) v acetonu, esterech, nebo dichlometanu	Odolné laminace textilních materiálů (automobilní průmysl, výroba oděvů). Vytvrzení odpařením rozpouštědla + reakcí s vlhkostí
Rozpouštědlová nereaktivní PUR lepidla	Roztok termoplastického PUR polymeru na bázi polyester-polyolu v org. rozpouštědlech	Výroba obuvi, hobby lepidla, lepení PVC folií. Vytvrzení odpařením rozpouštědla.

Tato práce se věnuje tekutým 1K a 2K PUR lepidlům. Při jejich formulaci jsou využity rovněž produkty recyklace.

V případě tvorby **dvousložkového** lepidla je jednou ze složek čistý polyisokyanát (obvykle MDI) a ve druhé složce jsou obsaženy všechny další komponenty, tj. polyol, katalyzátor a případná aditiva. Stechiometrický poměr polyolu a polyisokyanátu lze stanovit z následujících vztahů [8] (1):

Ekvivalentní hmotnost pro NCO (polyisokyanát):

$$m(\text{NCO}) = \frac{42 \times 100}{\% \text{NCO}}, \text{ kde } 42 \text{ je molární hmotnost NCO skupiny}$$

Ekvivalentní hmotnost pro OH (polyol):

$$m(\text{OH}) = \frac{17 \times 100}{\% \text{OH}}, \text{ kde } 17 \text{ molární hmotnost OH skupiny}$$

Převod OH čísla polyolu na obsah OH skupin v polyolu v %:

$$\% \text{OH} = \frac{17}{560} \times \text{OH number}$$

Stechiometrický ekvivalent pro dávku polyisokyanátu na 100 g daného polyolu je určen vztahem:

$$\text{Gramy (NCO)} = \frac{2.47 \times \% \text{OH}}{\% \text{NCO}} \text{ (g)} \quad (1)$$

Vypočítané množství polyisokyanátu je ale v reálném případě nedostatečné, protože ten reaguje nejen s koncovými OH skupinami polyolu, ale rovněž se vznikajícími karbamátovými centry za vzniku allofanátu a dalších trojrozměrných struktur. Tyto vedlejší reakce je vhodné potlačit odpovídající katalýzou ve prospěch reakce NCO s OH skupinami. Výhodou dvousložkových lepidel je určitá flexibilita v jejich formulaci, protože i při nedostatku polyisokyanátu dojde k dostatečnému zesíťování systému, a tedy k vytvrzení lepidla, byť bude výsledný polymer elastičtější. Naopak mírný přebytek polyisokyanátu zvyšuje tvrdost polymeru a zlepšuje také jeho chemickou adhezi na substráty.

Při formulaci **jednosložkových** lepidel se postupuje obdobně, pouze nadbytek polyisokyanátu je při reakci složek výraznější. Směs polyolu, katalyzátoru a polyisokyanátu je ponechána reagovat za vzniku viskózní tekutiny. V ideálním případě jsou všechny konce polymerních řetězců terminovány skupinou NCO. Při použití diolu a diisokyanátu tedy hledáme dvojnásobek stechiometrického množství polyisokyanátu v rámci dané reakce. I zde ale platí, že vedlejší reakce spotřebu polyisokyanátu citelně zvyšují. Větší přebytek polyisokyanátu vede ke vzniku prepolymeru o nižší viskozitě (kratší polymerní řetězce), vyšší tvrdost filmu a větší tendenci k napěňování při vytvrzování. Vytvrzování 1K lepidla probíhá za účasti vody (vzdušná vlhkost, vlhkost adherendů), která reaguje s NCO skupinou za vzniku CO₂ a aminoskupiny, přičemž ta dále reaguje s další NCO skupinou za vzniku substituované močoviny. Jedná se tedy o stejný mechanismus reakcí, jaký byl popsán v případě výroby PUR pěn (Obr. 1). Vytvrzování 1K lepidla se neděje gelující urethanovou

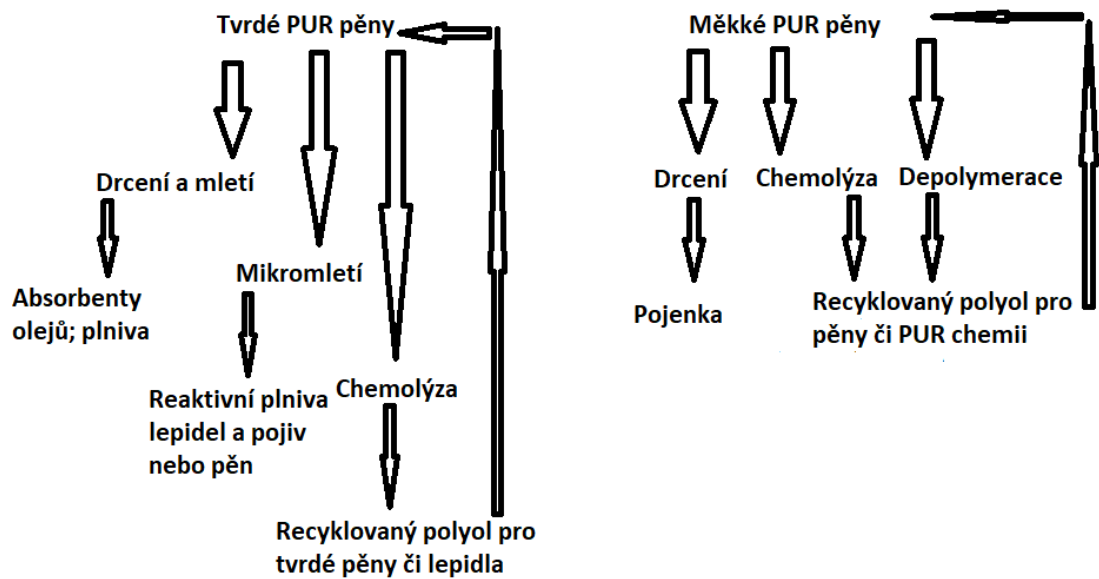
reakcí, ale naopak „blowing“ reakcí NCO skupin s vodou za vzniku substituované polymočoviny. Pro regulaci rychlosti vytvrzování se proto nepoužívají gelující katalyzátory, ale naopak blowing katalyzátory (Tab. 2). Podle zkušeností autora lze připravit 1K PUR lepidlo s otevřenou dobou od 30 sekund až do řádu jednotek hodin. Kyseliny (organické i anorganické) vytvrzení lepidla inhibují. Otevřená doba je čas, který je k dispozici od nanesení lepidla na adherend (substrát) do okamžiku, kdy je ještě možné slepení s druhým adherendem, tj. kdy ještě nedošlo k povrchovému vytvrzení filmu lepidla. Při překročení otevřené doby lepidla tedy již není slepení adherendů možné.

Z výše uvedeného mj. vyplývá, že 1K PUR lepidla vyžadují pro plnění své funkce přítomnost vody a také vyžadují takové uspořádání lepeného souboru, ze kterého bude moci unikát vznikající plynný CO₂. Proto se tato lepidla používají především pro spojování porézních materiálů, jako je dřevo, dřevovláknité materiály, nebo různé pěnové hmoty [9].

3.1.4 Možnosti recyklace PUR pěn

Jak bylo uvedeno v úvodu, PUR pěny jsou považovány za nerecyklovatelné polymery nebo obtížně recyklovatelné polymery díky jejich termosetickému charakteru. Tématu recyklace PUR pěn se věnuje velké množství autorů. Přehledně shrnuje toto téma například Behrendt et al.[10].

Obecně lze polyurethanové pěny vracet zpět do výrobního procesu po fyzikálním zpracování formou drcení nebo mletí, anebo po chemickém zpracování formou chemolýzy a využití recyklátu v PUR chemii.



Obr. 5: Cesty recyklace PUR pěn

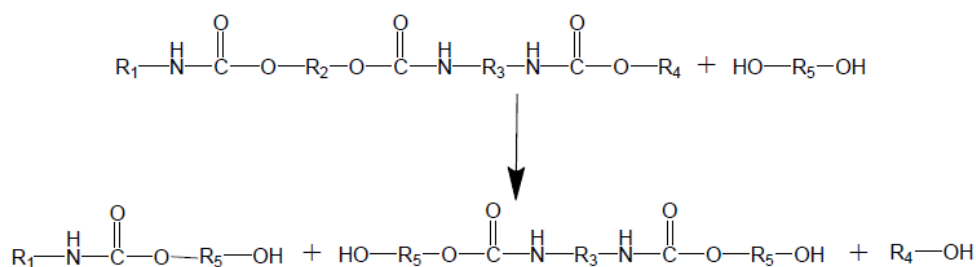
Fyzikální recyklace spočívá v rozmělnění pěny na menší částice, které jsou následně smíchány s pojivem za vzniku specifické pěny (tzv. pojenky), anebo jsou v podobě jemného prachu použity jako plnivo při výrobě PUR pěn nebo PUR pojiv. Klíčovou roli zde hraje křehkost struktury pěny, závisející na T_g polymeru. Zatímco měkké pěny mají teplotu skelného přechodu T_g okolo -50°C [11], je tato hodnota pro tvrdé pěny posunuta k hodnotě okolo $+100^\circ\text{C}$ [12, 13]. PUR polymer s hodnotou T_g pod 0°C vykazuje vysoký podíl elasticity při deformaci, jeho mletí je obtížné a pro dosažení velikosti částic pod 1 mm je nutné použít kryogenní mletí. Z tohoto důvodu se měkké pěny pouze drtí na nožových drtičích s využitím střížných sil do podoby vloček o velikosti v řádu jednotek milimetrů, typicky okolo 1 cm. Do této drti je přimícháváno jednosložkové nebo dvousložkové PUR pojivo (nástríkem do míchající se vsádky), poté je směs stlačena do formy a ponechána reagovat. Po vytvrzení pojiva je blok z formy vyjmut a zpracováván jako běžná PUR pěna. Pojené pěny nacházejí uplatnění při výrobě matrací (tuhá pěna) a jako stavební tepelné izolace. Vyrábějí se v rozsahu hustot od 60 do $300\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [14]. Pro takové zpracování je ovšem potřeba pěny třídít a nesmějí být kontaminované. Mletí měkkých pěn do podoby prachu, který by byl aplikovatelný jako plnivo do pěn či pojiv se v praxi nepoužívá z důvodu energetické náročnosti takového mletí. V rámci této práce bylo učiněno několik jednoduchých experimentů na toto téma.

Tvrde PUR pěny je možné působením tlakových sil drtit až do formy prachu o velikosti částic pod $100\ \mu\text{m}$ [15]. Takto připravený recyklát bývá občas využíván jako příměs

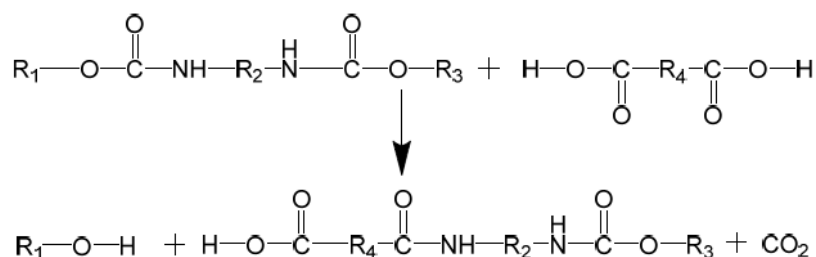
do PUR pojiv při výrobě sendvičových materiálů. Je nutné počítat se zvýšením viskozity pojiva [16].

Vedle toho může být prach z tvrdých PUR pěn použit jako plovoucí sorbent ropných látek na vodních plochách. Autor této práce se spolupracovníky studoval použití mikromletého prachu z rPUF jako aktivního plniva v PUR pojivech, kde byla zjištěna nezanedbatelná reaktivita částic rPUF se střední velikostí pod 100 μm s diisokyanátem v systému, takže tento recyklát byl využit jako dílčí náhrada polyolu [17]. Při mechanické destrukci pěny dochází k porušení vazeb pravděpodobně v oblasti NH-CO a dochází ke zvýšení aminové reaktivity, zatímco OH reaktivita se nemění.

Chemická recyklace PUR pěn cílí na získání výchozích monomerních látek. Jedná se o rozsáhle studované téma. Dosavadní metody vedou k zisku recyklovaného polyolu. Druhý monomer – diisokyanát – zatím nebyl úspěšně izolován, namísto toho byly získány příslušné diaminy, eventuálně odpadní produkty na bázi substituované polymočoviny. Přestože je zisk recyklovaného polyolu žádoucí, dražší složka polymeru, tedy diisokyanát, zatím recyklován není, a to z již zmíněného důvodu jeho vysoké reaktivity se všemi ostatními složkami systému. V tomto směru je stále prostor pro výzkum, ať již na bázi specifického uspořádání recyklačního zařízení (vakuová destilace diisokyanátu), nebo formou vázání diisokyanátu vznikajícího in-situ pomocí specifických blokačních činidel, s následným termickým rozkladem tohoto komplexu. Je potřeba říci, že limitujícím faktorem každé recyklace je energetická náročnost procesu, proto je v současnosti chemická recyklace okrajovým procesem, vyhrazeným pouze pro velkoobjemové produkce fPUF s možností opětovného zpracování odpadu přímo v místě jeho vzniku. Průmyslového využití se dočkala glykolýza a acidolýza PUR pěn [18]. Hydrolýza přehřátou parou byla v minulosti využívána pro recyklaci polyolu a diaminu [19] ve společnosti General Motors. Schématické znázornění glykolýzy a acidolýzy je uvedeno na obr. č. 6



Glykolýza



Acidolýza

Obr. 6: Schéma glykolýzy a acidolýzy PUR pěn (zdroj: [18])

Je nutné zmínit, že v poslední době se komerčně rozjíždějí chemické recyklace plastů založené na totální depolymeraci směsi jakýchkoliv odpadních plastů za vysokých teplot se získáním kapalných uhlovodíků [20]. To je velmi elegantní řešení. Není ovšem účinné na polymery, které obsahují i jiné prvky, než jen C, H a O. Jakmile je v polymeru obsažen například dusík, nebo chlor, v reakční směsi zůstávají i mnohdy toxické kontaminanty. Nespecifická depolymerace tedy není univerzálním řešením a právě například pro polyurethany je důležité hledat jinou cestu.

Tato práce se věnuje specifické formě depolymerace fPUF, která si klade za cíl omezení vzniku vedlejších (nevyužitelných) produktů a eliminaci spotřeby reakčního media.

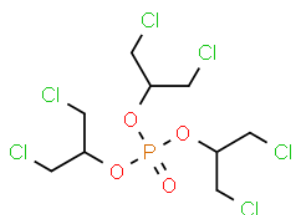
3.1.5 Složení komerčních PUR pěn

Protože cílem práce je recyklace polymeru, je nutné vědět, co vlastně recyklujeme. Průmyslově vyráběné PUR pěny nesestávají pouze z polymeru, ale zahrnují také řadu aditiv. V případě fPUF je typické složení násady při výrobě pěny následující:

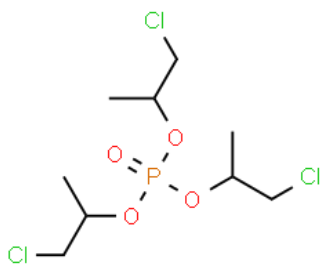
Tab. 4: Typické složení měkké PUR pěny [21]

Složka	Množství (pph vzhledem k polyolu)	Poznámka
Polyol	100	Obvykle triol na polyetherové nebo polyesterové bázi, OH číslo 40-50 mg KOH.g ⁻¹ , M _w okolo 3000 g.mol ⁻¹
Anorganická plniva	0-150	Obvykle CaCO ₃ do 10% v produktu
Voda	1,5-7,5	Chemické nadouvadlo
Povrchově aktivní látky na bázi silanolů	0,5-2,5	Stabilizace struktury pěny
Aminové katalyzátory	0,1-1,0	
Organocínaté katalyzátory	0,0 – 0,5	
Chain-extenders	0,0-10,0	Nízkomolekulární dioly nebo diaminy či diaminalkoholy
Síťovadla	0,0-5,0	Nízkomolekulární trioly
Aditiva	Různé	Zhášedla (0-16 pph), pigmenty (0,1-0,5 pph)
Pomocná nadouvadla	0-35	Např. CO ₂ , dichlometan
Isokyanát	25-85	Obvykle 2,4(2,6)-toluendiisokyanát okolo 30 pph

Jako zhášedla se v případě fPUF uplatňují například tris(1,3-dichloro-2-propyl)fosfát:



nebo tris(2-chloroisopropyl) fosfát:



Tvrde pěny **rPUF** s deklarovanou hustotou 36 g.dm^{-3} mají následující typické složení při formulaci [22] :

Tab. 5: Typická formulace tvrdých PU pěn

Složka	Množství (pph vzhledem k polyolu)	Poznámka
Polyesterový polyol	90	OH číslo 360 mg KOH/g
Polyetherový polyol	10	OH číslo 260 mg KOH/g
Aminový blowing katalyzátor	0,15	Katalyzuje nadouvací reakci MDI s vodou
Aminový gelující katalyzátor	2,7	
Povrchově aktivní látky na bázi silanolů	2,5	Stabilizace struktury pěny
Voda	2,4	Chemické nadouvadlo
Cyklopentan	9	Fyzikální nadouvadlo
Polymerní MDI	165	Tekutý oligomerní 4,4-difenylmethandiisokyanát

Z uvedených informací je patrné, že PUR pěny jsou systémy s celou řadou přidaných látek, které mohou negativně ovlivňovat hodnocení recyklátu během analytických prací. Z toho důvodu byla při experimentech s chemickým rozkladem použita uměle připravená měkká pěna bez přidaných pigmentů či zhasedel. Podrobněji je tento krok popsán v experimentální části.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 SEZNAM POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ

- 1-methylimidazol
- Acetanhydrid
- Aceton
- Cyklohexanon
- Dabco 33 LV (Evonik, gelující katalyzátor na bázi terc. aminu)
- Dabco BL-11 (Evonik, blowing katalyzátor na bázi terc. aminu)
- Dabco DC 5906 (Evonik, povrchově aktivní l. na bázi silanolů)
- Dabco DMDEE (Evonik, 2,2'-dimorpholinildiethylether, katalyzátor)
- Dabco T900 (Evonik, gelující katalyzátor na bázi oktoátu cínatém)
- Ethanol 96%
- Glycerol
- Hydranal Composite 5
- Hydranal Methanol Rapid
- Kyselina chloristá 68%
- Ledová kyselina octová
- Lupranat M20S (BASF, polymerní MDI, funkcionalita 2,7, NCO = 31,5%)
- Lupranat MI (BASF, monomerní 2,4'- a 4,4'- MDI, funkcionalita 2, NCO = 33,5%)
- Lupranat T80 (BASF, TDI, 80% 2,4-, 20% 2,6- isomer)
- Lupranol 1000/2 (BASF, diol, $M_w = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$, OH číslo = 55 mg KOH.g⁻¹)
- Lupranol 1005/1 (BASF, diol, $M_w = 4000 \text{ g.mol}^{-1}$, OH číslo = 28 mg KOH.g⁻¹)
- Lupranol 2072 (BASF, triol, $M_w = 3500 \text{ g.mol}^{-1}$, OH číslo = 48 mg KOH.g⁻¹)
- N,N-dimethylacetamid
- N,N-dimethylformamid
- Octan draselný
- Propylenkarbonát
- Tetrahydrofuran

4.2 POUŽITÉ METODY

4.2.1 Titrační metody

AMINOVÉ ČÍSLO

Aminové číslo vyjadřuje ekvivalentní množství aminových skupin v 1 g vzorku, vyjádřené v jednotce mg KOH. g⁻¹. Jedná se o významný ukazatel aminové reaktivity, ať už v chemii epoxidových tvrdidel, tak (v tomto případě) v polyurethanové chemii.

Princip stanovení spočívá v rozpuštění vzorku v ledové kyselině octové a následné titraci kyselinou chloristou v ledové kyselině octové na indikátor krystalovou violet, s přechodem do modrozeleného zabarvení (nebo potenciometricky). Postup je specifikován v normě ČSN EN ISO 9702 [23]. Aminové číslo je spočítáno ze vztahu (2):

$$A\check{C} = \frac{(a-b) \times 5,61}{E} \quad (\text{mg KOH.g}^{-1}), \quad (2)$$

kde a znamená spotřebu kyseliny chloristé (ml) ($c = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$), b je spotřeba (ml) kyseliny chloristé ($c = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$) ve slepém pokusu a E je hmotnost vzorku (g)

HYDROXYLOVÉ ČÍSLO

Hydroxylové číslo (OH číslo) vyjadřuje OH reaktivitu. Představuje hmotnost KOH v miligramech, potřebnou pro neutralizaci kyseliny octové při acetylaci jednoho gramu vzorku s obsahem volných OH skupin. Postup stanovení potenciometrickou titrací je uveden v normě ASTM D 4274-16 [24]. OH číslo je spočítáno ze vztahu (3):

$$OH \text{ číslo} = (A - B) \times 0,5 \times f \times \frac{56,11}{w} \quad (\text{mg KOH.g}^{-1}) \quad (3)$$

kde A znamená spotřebu roztoku KOH na slepý vzorek (ml), B značí spotřebu roztoku KOH při titraci vzorku (ml), f je faktor roztoku KOH a w je hmotnost vzorku (g).

V praxi postupuje tak, že se roztokem KOH titruje kyselina octová, uvolněná z přebytku acetanhydridu po acetylaci vzorku, katalyzované 1-methylimidazolem v prostředí N,N-dimethylformamidu. V tomto případě byl použit automatický titrátor T50 se skleněnou elektrodou DG 113 SC (Mettler Toledo, Czech Republic).

4.2.2 Instrumentální analytické metody

ELEMENTÁRNÍ ANALÝZA

Elementární analýza slouží pro stanovení hmotnostního procentuálního obsahu prvků C, H, N, O ve zkoumaném vzorku, přičemž obsah kyslíku je dopočítán na celkových 100%.

Elementární analýza byla provedena na přístroji FLASH 2000 Organic Elemental Analyzer (ThermoFisher Scientific), pracujícím na principu spalování vzorku a fotometrické analýze vznikajících plynných zplodin.

FT-IR SPEKTROSKOPIE

Infračervená spektroskopie je vhodnou metodou pro identifikaci charakteristických funkčních skupin a rovněž i pro identifikaci konkrétní sloučeniny v oblasti spektra zvané „otisk prstu“. Měření byla prováděna na přístroji Nicolet 380 (Thermo Scientific, USA), verze firmwaru 2.12 s užitím softwaru Omnic 9.9.509. Spektrometr pracuje s HeNe zdrojem infračerveného záření, ZnSe krystalem a DTGS KBr detektorem s ATR adaptérem. Vzorky byly vkládány přímo na ATR adaptér a každé spektrum bylo změřeno 32 krát a výsledek byl zprůměrován.

PLYNOVÁ CHROMATOGRRAFIE GC-MS

Plynová chromatografie slouží k separaci molekul a ve spojení s hmotnostním detektorem rovněž k jejich identifikaci. Protože je zapotřebí substanci odpařit, je tato metoda vhodná pro termostabilní látky a limitem pro použití této metody je molekulová hmotnost v řádu jednotek stovek $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, protože pouze takto nízkomolekulární látky mají bod varu v použitelném rozsahu. V rámci této práce se však s takto těkavými sloučeninami příliš nesetkáme, proto byla tato metoda použita pouze nepřímo pro analýzu plynných vedlejších produktů depolymerace PUR pěny, jak bude osvětleno dále.

Byl použit set GC series 6890N a MS detektor series 5975B firmy Agilent Technologies USA. Přístroj pracuje s křemennou kapilární kolonou délky 30 m a o vnitřním průměru 0,25 mm, přičemž vnitřní povrch kolony je modifikován nepolárním povlakem na bázi modifikovaného polysiloxanu (značen HP-5MS). Nosný plyn je helium a teplota na vstříku je nastavena na 250°C. Hmotnostní detektor (MSD) pracuje na principu EI (ionizace

dopadem elektronů). Změřená data jsou srovnávána s daty v NIST knihovně, jenž je součástí softwaru přístroje.

GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRAFIE GPC

Gelová permeační chromatografie, nebo také SEC (Size Exclusion Chromatography) je separační a analytickou technikou vhodnou pro látky s molární hmotností mezi řádově 10^2 až 10^6 g.mol⁻¹, což je optimální pro analýzu oligomerů a polymerů [25]. Metoda pracuje na principu separace molekul, proudících v mobilní fázi a brzděných průchodem kolonou, opatřenou povlakem stacionární fáze, přičemž v tomto případě nedochází k chemické či elektromagnetické interakci molekul a stacionární fáze. K separaci dochází čistě mechanickou cestou, na základě sterického záchytu molekul, vyznačujících se jistým tzv. gyačným poloměrem a rozvětveností či linearitou. Separované molekuly jsou detekovány připojeným detektorem různého typu. V případě této práce byl použit detektor typu RI (měření difference indexu lomu). Velikost molekul lze v této sestavě zjistit nepřímo, a sice za pomoci kalibrace polymerem o známé hodnotě molární hmotnosti. Protože se však nejedná o identickou látku, jako zkoumaný materiál, je nutné akceptovat zjištěnou hodnotu M_w jako orientační, nikoliv absolutní. Pro přímé určení M_w polymerů se v GPC používá například detekce metodou MALS (Multi Angle Light Scattering) využívající principu interference odraženého světla z různých částí zkoumané molekuly.

Použité zařízení společnosti Synpo, a.s. využívá modul kapalinového chromatografu liquid Waters Alliance e2695 Separations Module (Waters, USA), RI detektor 2410 a dvě kolony PLgel Mixed-C 300×7.5 mm (Agilent, USA). Mobilní fázi představuje tetrahydrofuran (THF) o průtoku 1 ml.min⁻¹. Vzorby byly naředěny pomocí THF na koncentraci 3 g.l⁻¹, filtrovány na 0.45 μm filtrech a vstříkovány do kolony v objemu 100 μl. Kolony byly kalibrovány polystyrenovým standardem (Agilent narrow polystyrene standards).

ELEMENTÁRNÍ ANALÝZA

Prvková analýza byla použita jak na výchozí fPUF, tak pro jeden z produktů chemické recyklace s cílem zjistit, zda se v něm soustředí dusík, pocházející z urethanových a močovinových vazeb. Byl použit přístroj Flash 2000 Organic Elementar Analyzer (Thermo Scientific, USA), s jehož pomocí byly stanoveny prvky C, H, N a dopočtem do 100% byl určen kyslík.

MIKROSKOPIE

Pro studium mikromletých částic byl použit jak optický, tak elektronový mikroskop.

Elektronový mikroskop HR-SEM (high-resolution scanning electron microscope) Quanta 450 FEG (FEI) pracuje s detektorem sekundárních elektronů. Pozorování probíhala s urychlujícím napětím mezi 5 a 20 kV. Vzorky byly umístěny na uhlíkové pásce a pozlaceny vrstvou 7 nm.

Optický mikroskop Arsenal LPT 3403 T vybavený CCD kamerou CMOS 650 a kalibrovaným mikrometrickým měřítkem byl použit se spodním osvětlením a zvětšením od 100x až 500x. Díky menší hloubce ostrosti není reálné zcela zaostřit 3D objekty, jako jsou například mleté částice. V tomto ohledu poskytuje SEM výrazně lepší výsledky.

MĚŘENÍ VIZKOZITY

Zdánlivá viskozita lepidel byla měřena na rotačním viskozimetru Brookfield DVE s vřetenem č. 6 při různých otáčkách, podle potřeby daného měření. Jednotkou měření je mPas. Vzorky byly kondicionovány na +22°C.

STANOVENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC

Mleté vzorky pěn byly podrobeny analýze distribuce velikosti částic na zařízení Laser granulometer CILAS LD 1090 s měřicím rozsahem 0.04-500 μm . Data měření byla zpracována programem Evaluating software Size Expert. Přístroj pracuje se vzorky v tekutém mediu. Zařízení pracuje na principu laserové difrakce, u níž je úhel laserového paprsku v nepřímé úměře k velikosti rozptylujících částic. Výstupem softwaru je granulometrická křivka distribuce velikosti částic.

4.2.3 Metody přípravy vzorků mleté tvrdé pěny rPUF

Proces mletí pěnových polymerních materiálů bývá založen na střižných silách (nožové mlýny), nebo tlakových silách (válcové mlýny) a na jejich kombinaci. Méně efektivní je potom využití rázů (kolíkové mlýny, kulové mlýny, proudové mlýny), protože značná míra elasticity polymeru s T_g pod 0°C brání mechanické destrukci polymerních

řetězců, jak bylo uvedeno v kapitole 3.1.4. Každé mletí je v podstatě depolymerace v makroměřítku s tím, že polymerní materiál je narušován pravděpodobně ve svém nejslabším místě.

Pro výběr metody mletí je nutné vzít v úvahu tyto parametry:

- Mechanismus mletí (stříh, tlak, ráz...)
- Teplota procesu mletí (pokojová, kryogenní mletí)

V rámci studia bylo zkráceně ověřeno mletí měkké pěny fPUF v ultracentrifugačním mlýnku za kryogenních podmínek, dále mletí stejné fPUF pěny na dvouválcovém mlýnu za pokojové teploty. Protože ale recyklace fPUF mechanickým způsobem není hlavním tématem práce, bylo mletí preferováno pro tvrdé pěny rPUF s vysokou teplotou T_g , u nichž je předpoklad vyšší efektivity procesu. Zde byl využit dvouválcový mlýn a nožový mlýn. Metody mletí byly doplněny o dispergační mletí tvrdé pěny rPUF přímo v prostředí polyolu a o kryogenní mletí v ultracentrifugačním mlýnku chlazeném tekutým dusíkem.

Použitý dvouválcový mlýn Buzuluk typ 14201 (ČSSR, 1985) má válce o průměru 200 mm a délky 400 mm a nastavenou šterbinu na 0,15 mm. Otáčky jednoho z válců byly seřizeny na 20 min^{-1} , druhý z válců měl o 10% vyšší obvodovou rychlost pro dosažení vyšších střížných sil. Mletý materiál procházel 20x mlecím cyklem. Mletí je pomalé a úprava 500 g materiálu vyžaduje přibližně 1 hodinu času, přičemž mletí malých množství pěny je na tomto velkém zařízení obtížně proveditelné.

Jako nožový mlýn byl použit laboratorní přístroj Mavet SM-LAB, (Mavet CZ s.r.o., ČR). Kousky rPUF o rozměru přibližně 10 x 2 x 2 cm byly vkládány do dávkovací komory a tlačeny do mlecího prostoru o průměru 150 mm. Otáčky mletí byly nastaveny na 900 min^{-1} . Mletý materiál propadává přes výstupní sítko s oky 0,5 mm. Proces mletí je rychlý, 50 gramů práškového materiálu je k dispozici po 5ti minutách po jednom průchodu mlecím zařízením.

Pro kryogenní mletí byl použit ultracentrifugační mlýn Retsch ZM 200 se sítem 80 μm , které dává dle údajů výrobce distribuci mletého materiálu s mediánem 40 μm . Chlazení probíhalo za pomoci tekutého dusíku. Toto mletí zajistila Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

Dispergační mletí v prostředí polyolu, který má být následně využit pro přípravu PUR lepidla, bylo uskutečněno na zařízení IKA S50N – G45G. Během dispergace je suspenze drti rPUF a polyolu nasávána do hlavy dispergátoru, v němž probíhá proces mletí pevných částic střížným efektem mezi mřížkou statoru a nožovým rotorem, jedná se tedy o variaci nožového mlýnku, pracujícího v kapalném médiu. Fotografie mlecích zařízení jsou na obr. 7a – 7d.



a)



b)



c)



d)

Obr. 7: Mlecí zařízení: a) Nožový mlýn Mavet SM-Lab a síto 0,5 mm; b) dvouválcový mlýn Buzuluk 14201; c) ultracentrifugační mlýn Retsch ZM200 pro kryogenní mletí; d) Dispergační nástroj IKA S50N-G45G pro mletí rPUF v prostředí polyolu. *Zdroj: firemní prospekt IKA®-Werke GmbH & Co. KG, SRN*

4.2.4 Metoda přípravy modelové měkké pěny fmPUF

Protože komerční fPUF obsahují různá aditiva a není známo jejich konkrétní složení, byla v rámci této práce připravena vlastní měkká pěna fmPUF s vlastnostmi obvyklými pro čalounické měkké pěny s hustotou mezi 20 a 30 kg.m⁻³ [26].

Premix:

Lupranol 2072	60,80%	polyol (triol)
Voda	2,76%	nadouvadlo
Dabco T900	0,14%	gelující Sn-katalyzátor
Dabco 33 LV	0,05%	gelující aminový katalyzátor
Dabco BL11	0,14%	zpečňující katalyzátor
Dabco DC5906	2,95%	stabilizátor pěny (tenzid)

Isokyanát:

Lupranat T80	33,16%	TDI, 80% 2,6-isomeru
CELKEM	100%	

V nádobě byl nejprve připraven polyolový premix. Poté byl do něj rychle přidán isokyanát a směs byla po dobu 10 s intenzivně promíchávána disolventem. Exothermní reakce nastala prakticky okamžitě, současně dochází k polymeraci (gelující reakce polyolu s isokyanátem) a napěňující reakci isokyanátu s vodou. Pěna byla ponechána dozrát do dalšího dne.

Byla změřena hustota pěny o hodnotě $30 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Ze vzorku fmPUF byla vyříznuta krychle o rozměru $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}$ a byla zjištěna její hmotnost. Z podílu hmotnosti k objemu byla vypočítána hustota.

4.2.5 Metoda ztekucení měkké pěny fPUF – proces částečné depolymerace

Aparatura pro chemolýzu, resp. depolymeraci sestává ze sulfonační baňky o objemu 1500 ml, opatřené vstupem inertního plynu (dusíku), teploměrem do 200°C , nízko-otáčkovým kotvovým míchadlem, plnicím hrdlem a zpětným chladičem. Baňka je uložena alternativně buď v topném hnízdě, nebo na olejové lázni (což zaručuje kontrolovaný postup ohřevu). Teplota olejové lázně je rovněž kontrolována teploměrem. Sestava je zobrazena na obr. 8.

Stejnou aparaturu lze použít i pro obvyklou glykolýzu, pouze je zapotřebí použít teploměr s teplotním rozsahem do 300°C.



Obr. 8: Aparatura pro depolymeraci PUR pěn (míchaná olejová lázeň, vstup míchadla, inertního plynu, teploměru, zpětného chladiče a doplňování surovin)

4.2.6 Metoda přípravy polyurethanových lepidel

Dvousložková lepidla se připravují tak, že isokyanátová složka (B) je tvořena pouze neupraveným isokyanátem, zatímco polyolová složka (A) obsahuje všechna další aditiva. V případě jednosložkových lepidel, vytvrzovaných působením vzdušné vlhkosti, je připravován prepolymer s nadbytkem isokyanátových skupin, přesněji řečeno s terminálními NCO skupinami. Tyto jsou schopny po reakci s vodou a přeměně isokyanátové skupiny na aminoskupiny zajistit síťující reakce s dalšími volnými isokyanátovými skupinami. Molekulová hmotnost prepolymeru během reakce s vodou roste, zvyšuje se i míra větvení a síťování a dochází k přeměně kapaliny na pevnou látku. Teorie polyuretanových lepidel je přiblížena v kapitole 3.1.3.

Pro účely této práce byly zvoleny následující receptury:

DVOUSLOŽKOVÉ PUR LEPIDLO [26]

Varianta I.

Složka A

Produkt chemické recyklace bez separace media	97,6%
Kyselina maleinová	2,4%
CELKEM	100% (sl. A)

Složka B

Lupranat MI	100%
-------------	------

Mísicí poměr A:B = 2:3

Kyselina maleinová je zde použita jako inhibitor polymerace, protože recyklát obsahuje dusíkaté sloučeniny s katalytickým efektem, jak bude diskutováno dále v experimentální části, kap. 5.

Lupranat MI je monomerní 2,4-difenylmethandiisokyanát.

Varianta II.

Složka A

Separovaný recyklovaný polyol z chemické recyklace	50%
Lupranol 1005/1	50%
CELKEM	100% (sl. A)

Složka B

Lupranat MI	100%
-------------	------

Mísicí poměr A:B = 2:3

Lupranol 1005/1 je čistý polyol (diol), jehož účelem je naředění recyklovaného polyolu a snížení autokatalytického efektu dusíkatých kontaminantů.

JEDNOSLOŽKOVÉ LEPIDLO pro modifikaci fyzikálním recyklátem [17]

Premix:

Lupranol 1000/2	62,9%
Dabco DMDEE	0,2%

Isokyanát:

Lupranat MI	36,9%
CELKEM	100%

Premix je rychle nalit do isokyanátu a za intenzivního míchání disperverem je připravena emulze, která během 12 hodin reaguje za rostoucí viskozity za vzniku prepolymeru.

JEDNOSLOŽKOVÉ LEPIDLO pro využití chemicky recyklovaného polyolu [26]

Premix:

Chemicky recyklovaný polyol	44%
Dabco DMDEE	0,5%

Isokyanát:

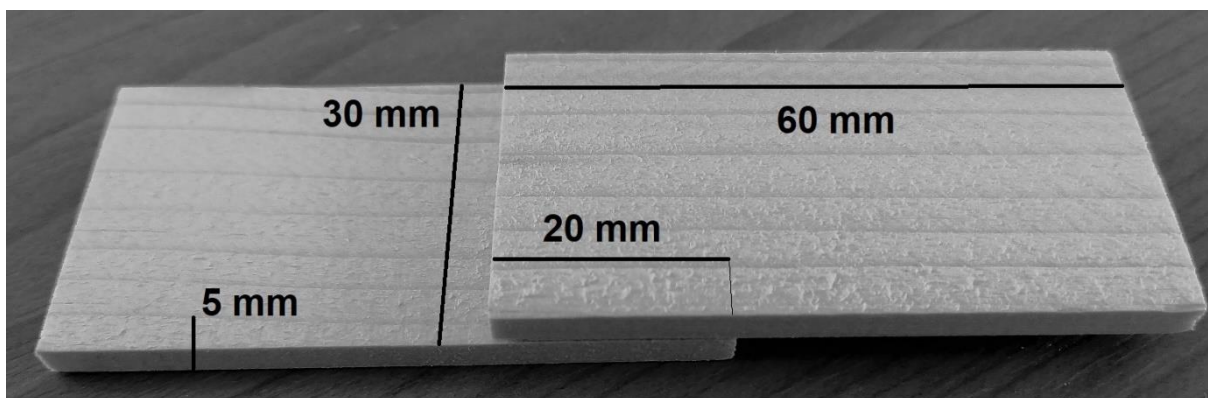
Lupranat M20S	55,5%
CELKEM	100%

Lupranat M20S je oligomerní 2,4,-difenylnmethandiisokyanát.

Použití jednotlivých formulací lepidel je upřesněno v kapitole 5. *Výsledky a diskuse*.

4.2.7 Metoda lepení

Pro lepení dřeva a testování pevnosti spoje byla použita metoda dle normy ČSN EN 302-1 [27]. Ve všech případech bylo aplikováno lepidlo v množství 0,2 g na lepenou plochu 2x3 cm, tj. 333 g.m⁻². Testovací tělíška byla zhotovena ze smrkového dřeva tl. 5 mm a po spojení ploch byl aplikován tlak 0,4 bar po dobu 24 hodin. Uspořádání lepeného spoje je patrné z obr. 9.



Obr. 9: Sestava lepeného spoje pro testování pevnosti lepeného spoje v tahu za smyku (ČSN EN 302-1)

4.2.8 Měření pevnosti lepeného spoje

Pro měření pevnosti v tahu za smyku bylo použito zařízení TIRAtest 2850 (TIRA GmbH, Germany) s tenzometrem o kapacitě 50 kN. Měření bylo pro každý vzorek provedeno dvakrát. Měření pevnosti probíhalo při rychlosti posuvu čelistí $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Ze změřené maximální síly a známé plochy spoje (600 mm^2) byla vypočítána smyková pevnost jako podíl síly a plochy, a to v jednotkách MPa.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 FYZIKÁLNÍ RECYKLACE TVRDÉ PĚNY rPUF – METODY MLETÍ

Tvrdá tepelně-izolační pěna, dodaná společností Kingspan a.s. Hradec Králové, byla podrobena třem procesům mletí, a sice:

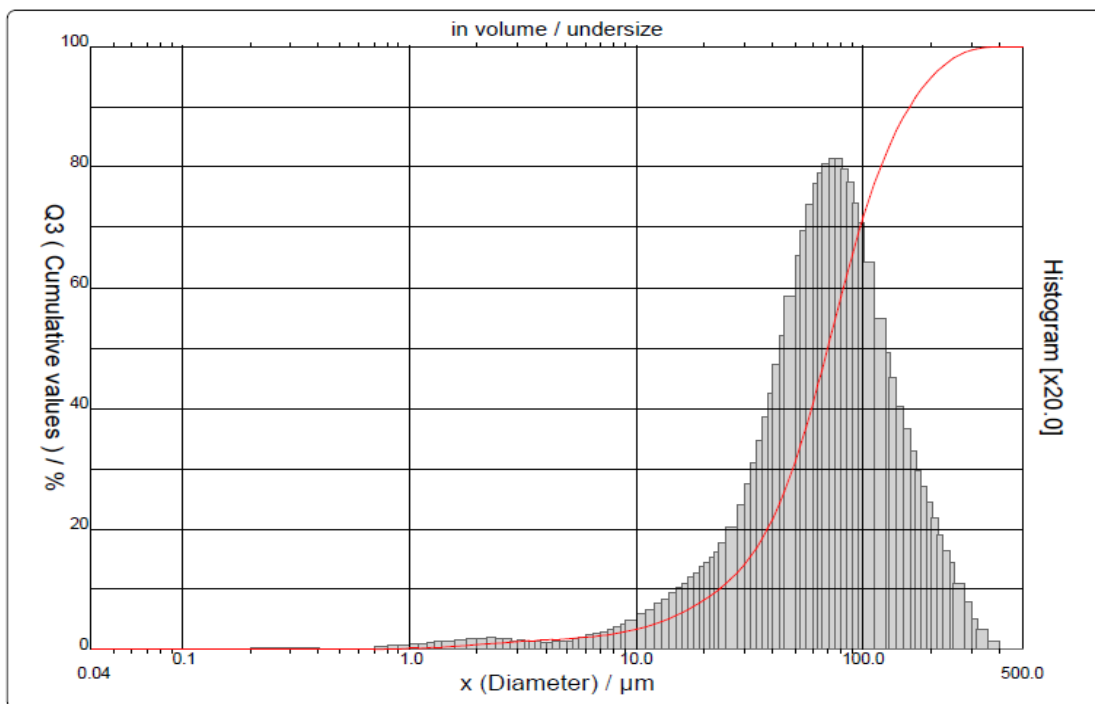
- a) Kryogennímu mletí na ultracentrifugačním mlýnku Retsch ZM 200 v prostředí tekutého dusíku (teplota varu $-195,8^\circ\text{C}$)
- b) Mletí na dvouválcovém mlýnu Buzuluk za normálních podmínek.
- c) Mletí na nožovém mlýnku Mavet SM-LAB za normálních podmínek.
- d) Jako doplňkový postup bylo ověřeno mletí přímo v prostředí polyolu dispergačním zařízením IKA T50 Digital s nástrojem S50N-G45G s vyloučením adsorpce vzdušné vlhkosti na mleté částice.

Cílem mletí je získat částice o střední velikosti pod 100 μm , u nichž se předpokládá dokonalejší zapracování do polyuretanových pojiv. Rovněž je vyslovena hypotéza, že by takto jemné částice mohly vykazovat jistou povrchovou chemickou reaktivitu v polyurethanovém systému.

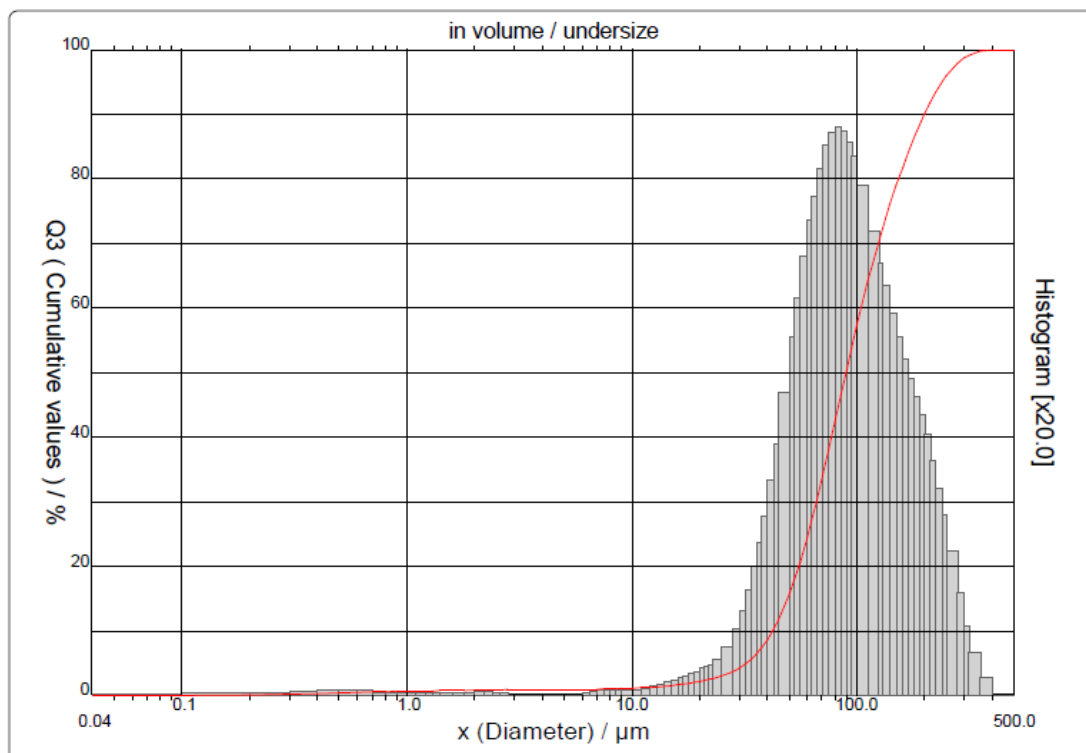
Nevýhodou všech jmenovaných procesů a) – c) je fakt, že mletí probíhá na vzduchu (resp. v prostředí dusíku), takže není možné zabránit adsorpci vody na povrchu částic po vyjmutí produktu z mlecího zařízení. Tento nedostatek má odstranit metoda d), při níž je pěna mleta přímo v prostředí polyolu a bez přístupu vzduchu. Limitem metody d) se ovšem ukázal špatný odvod tepla vznikajícího při dispergaci; již po několika minutách mletí a dispergace dosahuje teplota vzorku 100°C. Je pravděpodobné, že viskozita použitého polyolu (a s tím související tření v míchaném vzorku) je příliš vysoká pro zamýšlené použití.

Stejně tak kryogenní mletí nevykazuje reálně využitelné parametry. Výsledkem mletí je sice prach s velikostí částic pod 100 mikrometrů (hodnoceno pomocí optického mikroskopu), ale metoda je časově náročná a nákladná. Zároveň i zde hraje roli kondenzace vodní páry na povrchu mletých částic po vyjmutí z mlecího zařízení.

Pro mletí rPUF metodou dvouválcového mlýnu a metodou nožového mlýnu byla provedena analýza velikosti částic metodou rozptylu laserového paprsku na zařízení Laser granulometer CILAS LD 1090. Výsledky jsou patrné na obr. 10.



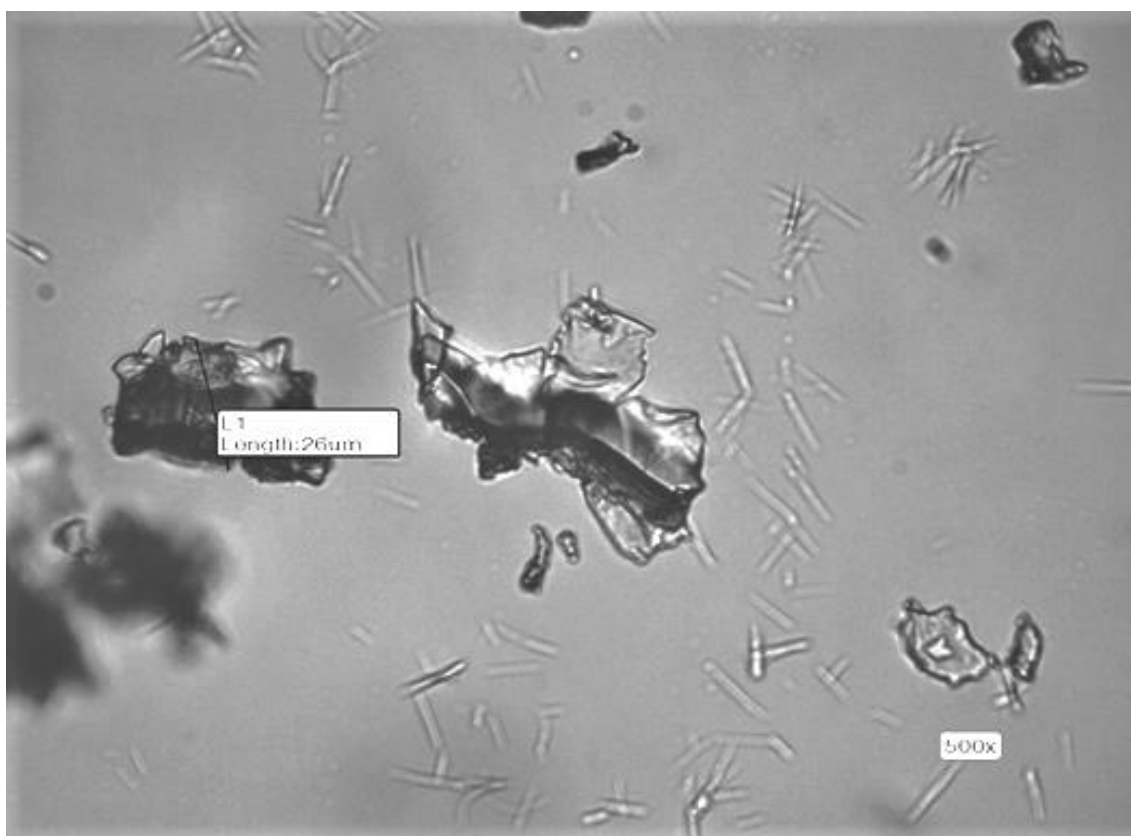
a) Dvouválcový mlýn; průměr částic při 10%: 23 μm , při 50%: 70 μm , při 90%: 160 μm



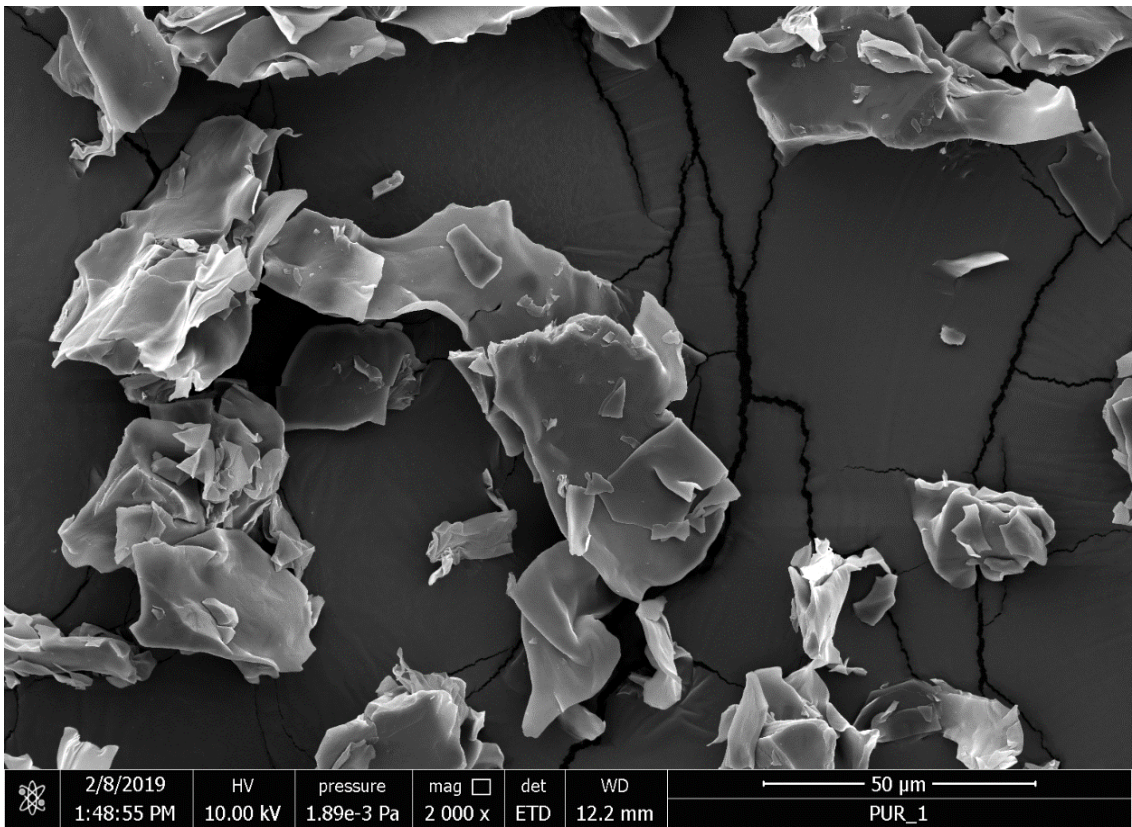
b) Nožový mlýn; průměr částic při 10%: 42 μm , při 50%: 89 μm , při 90%: 199 μm .

Obr. 10: Granulometrie mletých částic: a) mletí ve dvouválcovém mlýnu; b) mletí v nožovém mlýnu.

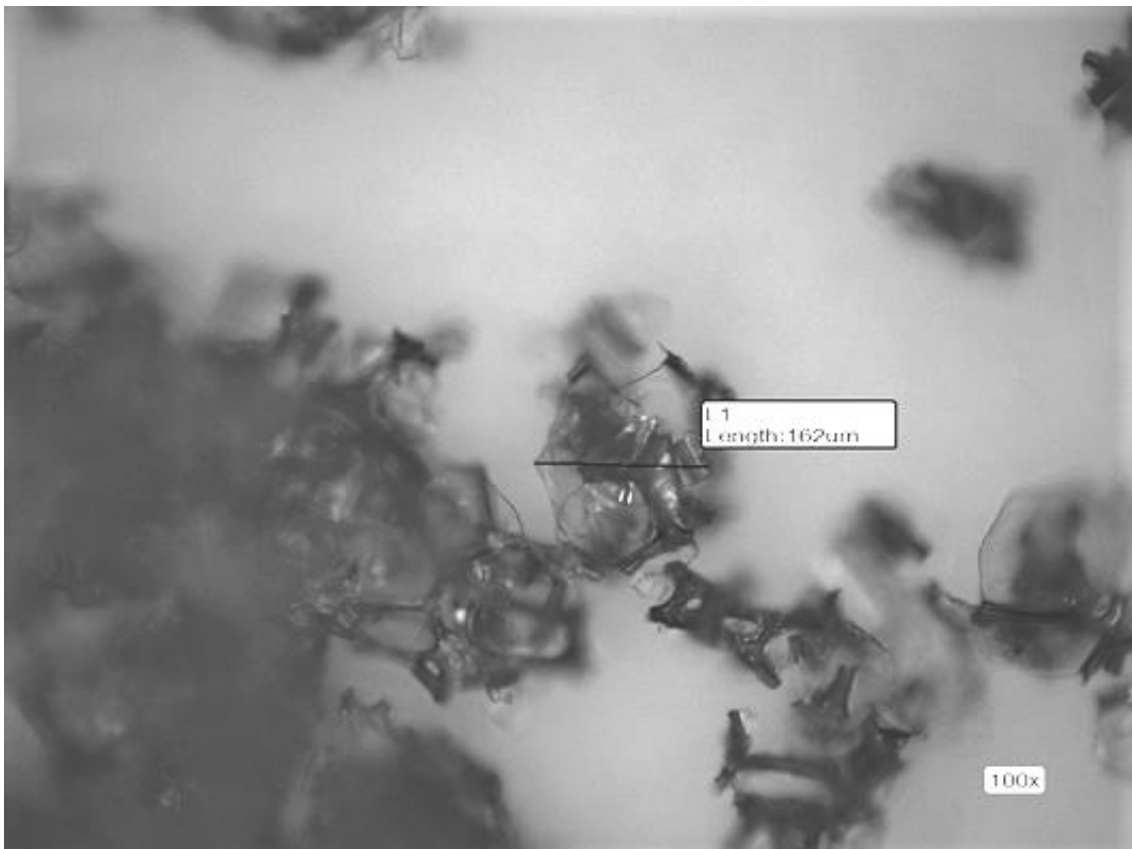
Z hlediska zpracovatelnosti mikromleté pěny je důležitá také morfologie částic. Zatímco prach z válcového mlýnu vykazuje lístečkový tvar (vliv tlaku), částice z nožového mletí mají komplikovaný větvený tvar, což se negativně projevuje vysokou viskozitou směsi tohoto prachu a polyolu. Tento fakt je diskutován v následujícím textu a v obr. 12. Vzorek z kryogenního mletí se podobá vzorku z nožového mlýnu, tlaková deformace částic není zjevná. Fotografie ze SEM mikroskopu a optického mikroskopu mletých vzorků jsou na obr. 11.



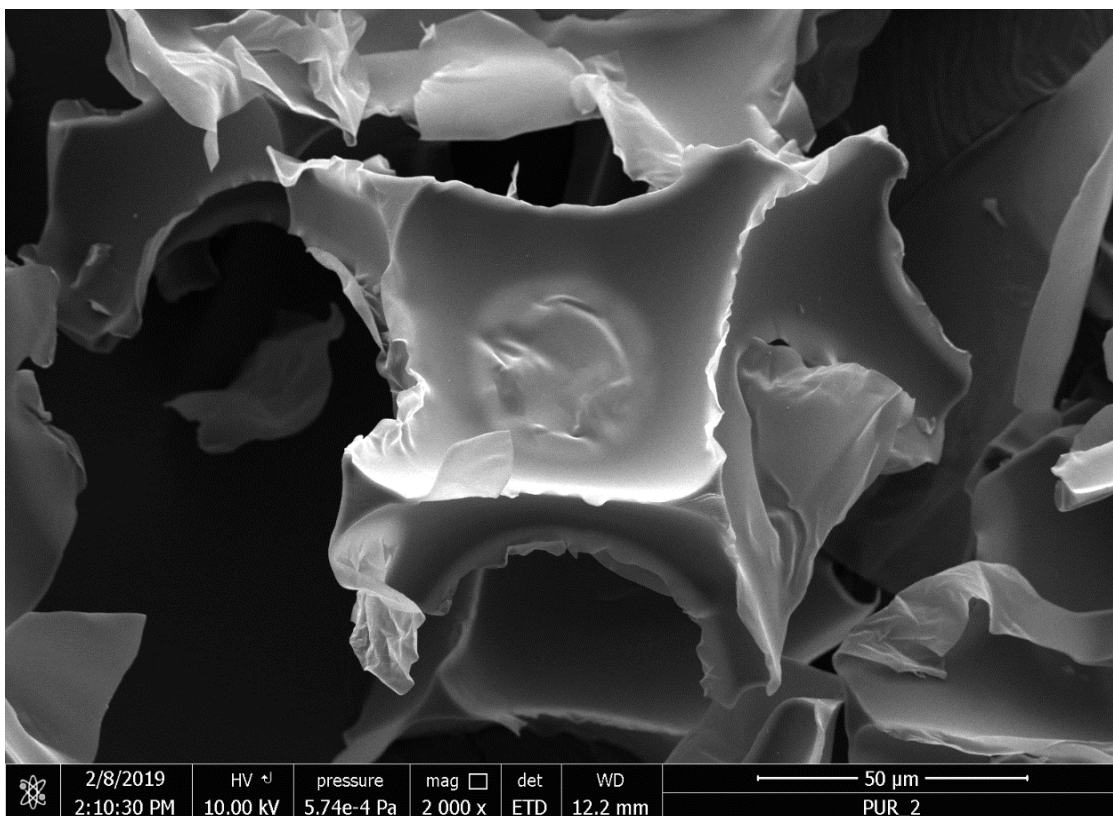
a) rPUF - dvouválcový mlýn, zvětšení 500x



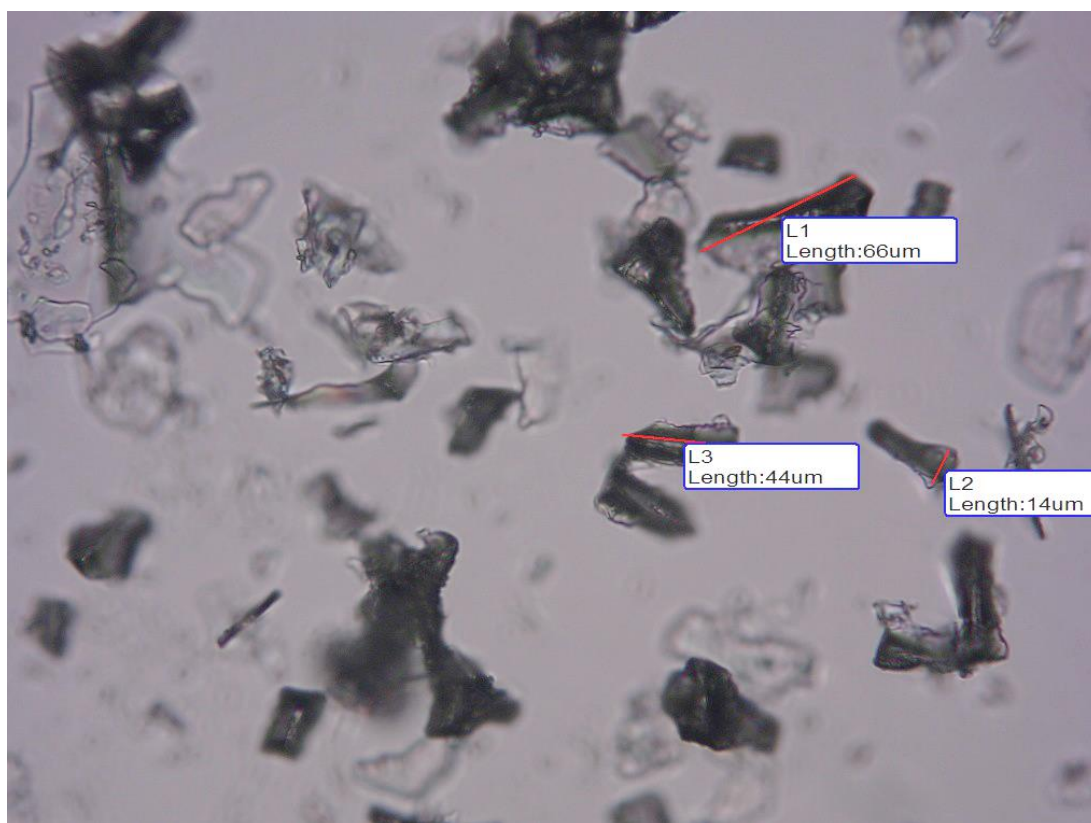
b) rPUF: dvouálcový mlýn, zvětšení 2000x (SEM)



c) rPUF - nožový mlýn, zvětšení 100x



d) rPUF: nožový mlýn, zvětšení 2000x (SEM)



e) rPUF: kryogenní mletí, zvětšení 250x (optický mikroskop)

Obr. 11: Porovnání morfologie mikromleté rPUF pěny různými metodami mletí: a) optický mikroskop 500x: prach z válcového mlýnu; b) SEM 2000x: prach z válcového mlýnu; c) optický mikroskop 100x: prach z nožového mlýnu; d) SEM 2000x: prach z nožového mlýnu; e) optický mikroskop 250x: prach z kryogenního mletí na ultracentrifugačním mlýnu

5.2 STUDIUM REAKTIVITY MIKROMLETÉ PĚNY rPUF

Rozemletím tvrdé pěny se zvětší povrch polymeru a k destrukci polymerních řetězců dojde v nejslabším místě za vzniku povrchově aktivních terminálních chemických skupin. Je zde proto předpoklad, že proces mletí má vliv na chemickou reaktivitu recyklátu. Tento předpoklad byl ověřován metodou měření hydroxylového a aminového čísla (OH číslo, NH číslo) směsi polyolu s přidavkem mikromleté pěny. Výsledky měření jsou v tabulce č. 5

Tab. 6: Vliv aditivace polyolu mikromletým prachem rPUF na OH a NH reaktivitu

Vzorek	OH číslo (mg KOH/g)	NH číslo (mg KOH/g)	Celková reaktivita OH+NH (mg KOH/g)
Čistý polyol (Lupranol 1000/2)	57,4	0,0	57,4
Čistý polyol + 10% mikromletého rPUF	53,3	4,6	57,9

Experiment ukazuje, že přidavek mleté pěny do polyolu snižuje jeho OH reaktivitu, což můžeme chápat jako jisté naředění hydroxylových skupin vzhledem k hmotnosti vzorku. Zároveň se s přidavkem mleté pěny objevuje aminová reaktivita. Ta zřejmě souvisí s destrukcí polymeru v oblasti NH-CO vazeb a vznikem volných aminových skupin na povrchu prachu. Je zajímavé, že reaktivita aminových skupin přibližně kompenzuje pokles hydroxylové reaktivity. Přesto je očekáváno, že v polyuretanových reakcích se směs polyolu a mikromleté rPUF nebudou chovat stejně jako čistý polyol, protože aminy mají katalytický účinek.

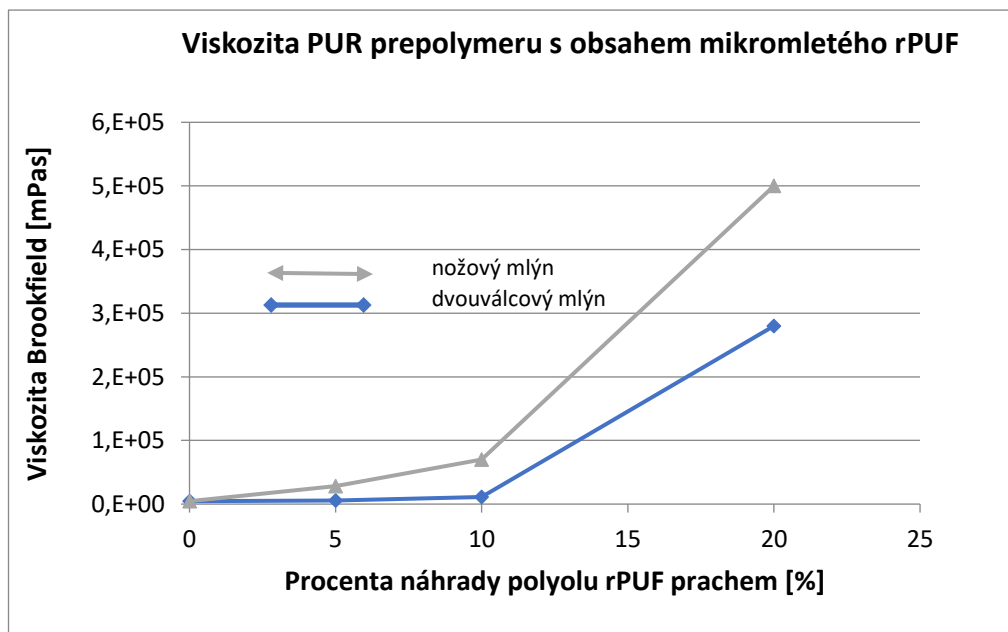
5.3 VYUŽITÍ MIKROMLETÉHO RECYKLÁTU PŘI FORMULACI PUR LEPIDLA

Pokud budeme s mikromletou PUR pěnou pracovat pouze jako s plnivem, přicházíme o benefit zjištěné chemické reaktivity. Každá recyklace by měla být vedena tak aby se recyklát vracel nějakým způsobem zpět do výrobního procesu jako náhrada stávajících surovin. Jinak nemluvíme o recyklaci, ale o zpracování odpadu za vzniku jiného využitelného materiálu. V případě této práce byl prach rPUF využit jako dílčí náhrada polyolu při formulaci jednosložkového PUR lepidla, zamýšleného pro lepení dřeva. K náhradě polyolu lze přistoupit z důvodu změřené aminové reaktivity mikromleté pěny.

Pro měření byla použita receptura uvedená v kapitole 4.2.6.

Část polyolu byla nahrazena mikromletou pěnou rPUF, a to v množstvích 5, 10 a 20% náhrady hmotnosti polyolu prachem. U modifikovaného lepidla byla změřena viskozita, pevnost volného vytvrzeného filmu v tahu, prodloužení volného vytvrzeného filmu při přetržení a pevnost v tahu ve spoji dřevo / dřevo (smrk). Ve všech případech se jednalo o prach rPUF získaný z dvouválcového mlýnu. Pro porovnání byla změřena viskozita modifikovaného lepidla rovněž z prachem rPUF připraveného na nožovém mlýnu.

Výsledky měření vlivu náhrady polyolu mikromletým rPUF na viskozitu lepidla jsou patrné v grafu na obrázku č. 12.

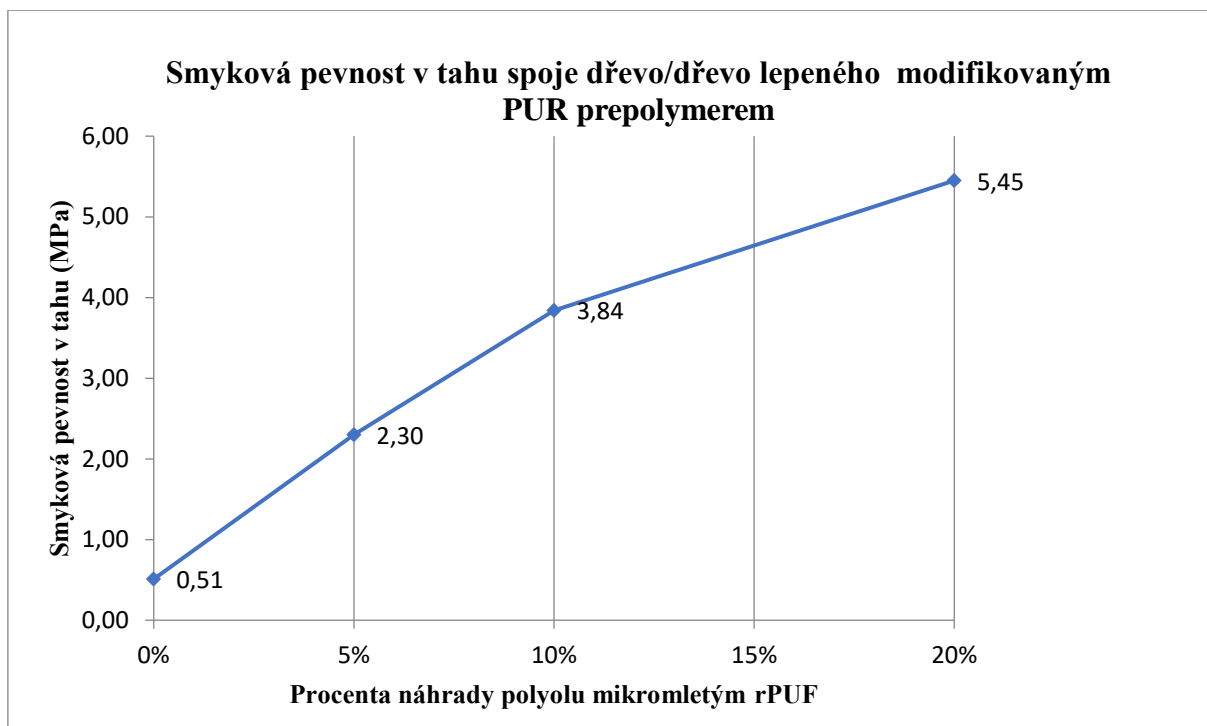


Obr. 12: Viskozita 1K PUR lepidla modifikovaného mikromletou pěnou rPUF; vliv podílu náhrady polyolu recyklátem. Porovnání recyklátu z dvouválcového mlýnu a z nožového mlýnu.

Výsledky měření pevnosti a průtažnosti volného filmu a rovněž pevnosti lepené spoje ve smyku jsou shrnuty v tabulce č. 6. Pevnost lepeného spoje je znázorněna v grafu na obr. č. 13. Ve všech případech se jedná o mikromletou rPUF metodou dvouválcového mlýnu; prach připravený na nožovém mlýnku nebyl pro studium pevnostních charakteristik použit z důvodu nevhodné reologie směsi s lepidlem (vysoká viskozita směsi již při 10%ní substituci polyolu).

Tab. 7: Jednosložkové PUR lepidlo modifikované mikromletým recyklátem rPUF: vliv modifikace lepidla na pevnost v tahu volného filmu, průtažnost volného filmu při přetržení a pevnosti v tahu ve smyku lepeného spoje [17]

Míra substituce polyolu recyklátem	Viskozita	Pevnost volného filmu v tahu	Prodloužení volného filmu při přetržení	Pevnost v tahu lepeného spoje dřevo/dřevo ve smyku	Poznámka
	mPas	kPa	%	MPa	
0%	4600	1056	103,7	0,51	Velmi měkký a flexibilní film
5%	5550	1198	80,8	2,30	
10%	11000	1307	24,5	3,84	
20%	280000	3400	30,0	5,45	95% kohezní poruchy ve dřevě



Obr. 13: Pevnost lepeného spoje v závislosti na míře náhrady polyolu mikromletým recyklátem rPUF (dvouválcový mlýn).

Z výše uvedených výsledků je patrné, že viskozita lepidla s obsahem recyklátu narůstá lineárně až do náhrady polyolu z 10%, přičemž skokový nárůst viskozity je pozorován při náhradě polyolu z 20% recyklátem. Viskozita směsi s náhradou 10% polyolu recyklátem je v hodnotách běžných ve zpracovatelské praxi [28]. Naopak konzistence směsi s 20%ní náhradou polyolu směřuje již mezi tzv. tmelové hmoty a lze ji uvažovat pro aplikace s výplňovým charakterem lepeného či tmeleného spoje [29].

Nárůst viskozity u vzorku 20% vysvětlují jako převažující vliv mikromletého prachu jako fyzikálního plniva a nárůst vlivu mechanického bránění toku pojiva. Nižší koncentrace prachu k tomuto efektu nedostačuje.

Pevnost lepeného spoje v tahu ve smyku rovněž narůstá s rostoucím podílem substituce polyolu mikromletým prachem. V tomto případě není zaznamenán skokový nárůst pevnosti při míře substituce 20%. Nárůst pevnosti spoje lze vysvětlit jako efekt kompozitní výztuže polymerní matrice částicemi o vysoké tuhosti. Pokud bereme v úvahu i chemickou vazbu částic v PUR pojivu díky jejich měřitelné chemické reaktivitě, je tento mechanický efekt podpořen i chemickou vazbou. Je důležité zmínit, že výchozí lepidlo svými parametry nevyhovuje pro lepení dřeva; jako příliš elastické a měkké je vhodné spíše pro lepení měkkých materiálů, jako jsou měkké pěnové hmoty nebo textil. Avšak po modifikaci

recyklátem se pevností charakteristiky změnilы směrem k lepidlu vhodnému pro lepení dřeva. Naměřené hodnoty pevnosti na smrkovém dřevě při substituci 10 a 20% odpovídají v podstatě soudržnosti dřeva, jak dokládá míra kohezní poruchy ve dřevě při tahových zkouškách.

5.4 CHEMICKÁ RECYKLACE fPUF

Zatímco tvrdá pěna rPUF je díky vysoké hodnotě T_g vhodná pro mechanickou recyklaci procesem mletí, měkké pěny fPUF jsou tímto způsobem obtížně recyklovatelné. Jako smysluplnější se jeví jejich chemická recyklace. Důvodem této volby je nejen vysoká elasticita polymeru s nízkým T_g a tudíž obtížná melitelnost, ale také fakt, že měkké pěny obsahují vyšší podíl polyolu, který lze získat, a jsou oproti rPUF méně zesíťované, což vytváří předpoklady pro snadnější depolymeraci.

V rámci této práce byly provedeny stovky experimentů s různými kombinacemi chemolyzních činidel a katalyzátorů. Jak bylo uvedeno v teoretické části, odbornou veřejností obvykle studovaná je metoda glykolýzy jako specifické formy „přeurethanizace“ výchozího polymeru. Kromě glykolýzy byla ověřena také alkoholýza glycerolem. Tyto chemolyzy se společně vyznačují tím, že se chemolyzní činidlo spotřebovává, z polymeru se vytěsňuje polyol a jako sekundární odpad zůstává substituovaná polymočovina v podobě tuhé nerozpustné a termosetické hmoty bez reálného využití [10]. Proto tyto experimenty sloužily pouze pro získání zkušeností s procesem rozkladu PUR pěn. Cílem práce je navržení postupu depolymerace bez spotřebovávání činidla a současně bez vzniku nevyužitelných sekundárních odpadů. Za tím účelem byly provedeny experimenty tzv. částečné depolymerace měkké PUR pěny fmPUF. V rámci experimentů byly vyzkoušeny dva typy katalyzátorů (KAc a NaMet) a několik nereaktivních médií (PC, cyklohexanon, DMSO, DMAc, alifatické uhlovodíky a roztavený ϵ -kaprolaktam). Přehled zásadních experimentů udává tabulka č. 8.

Tab. 8: Přehled hlavních studovaných typů chemolýzy a depolymerace měkké PUR pěny fmPUF

<i>Chemolyzní činidlo</i>	<i>Katalyzátor</i>	<i>Teplota</i>	<i>Délka trvání procesu</i>	<i>Výsledný produkt</i>
propylenglykol	diethanolamin	188°C	1,5 hod	Zakalená oranžová tekutina (směs propylenglykolu a recykl. polyolu, rozptýlené pevné částice polymočoviny), pevná usazenina
propylenglykol	KAc	188°C	1 hod	Zakalená oranžová tekutina (směs propylenglykolu a recykl. polyolu, rozptýlené pevné částice polymočoviny), pevná usazenina
glycerol	diethanolamin	260°C	2 hod	Tmavá tekutina (roztok polyolu v glycerolu), větší množství tvrdých usazenin polymočoviny
glycerol	KAc	165°C	1 hod	Tmavá tekutina s hustým kalem polymočoviny (glycerol ve směsi s recykl. polyolem), tvrdá usazenina polymočoviny
propylenkarbonát (nereaktivní medium)	KAc	130-150°C	30 min	Medově zbarvená tekutina (roztok polyolu a pryskyřičného oligomeru v PC), po vychladnutí polyolová fáze a termoplastická pryskyřice
Propylenkarbonát (nereaktivní medium)	NaMet	130-150°C	30 min	Medově zbarvená tekutina (roztok polyolu a pryskyřičného oligomeru v PC), po vychladnutí polyolová fáze a termoplastická pryskyřice, na dně menší množství kalu.
Cyklohexanon (nereaktivní medium)	KAc	155°C	45 min	Světlá kapalina (roztok polyolu v cyklohexanonu), větší množství kalu (polymočovina)

DMSO (nereaktivní médium)	KAc	130-160°C	3 hod	Tmavý kašovitý produkt (dle FT-IR: PUR)
DMAc (nereaktivní médium)	KAc	160°C	2 hod	Hnědá kaše
Exxsol DSP 145/160 (alifatický benzín b.v. 145- 160°C – nereaktivní médium)	KAc	145°C	1 hod	Nedošlo k žádné depolymeraci
Tavenina ϵ - kaprolaktamu (maskovací médium)	KAc	125°C	15 min	Při > 70°C tmavá tekutina, při nižší teplotě mazlavá tmavá hmota
Tavenina ϵ - kaprolaktamu (maskovací médium)	NaMet	145°C	20 min	Vznik pevného polyamidu
Tavenina ϵ - kaprolaktamu (maskovací médium)	Žádný	160°C	3 hod	Pouze dílčí odbourání do podoby kašovité hmoty

Chemolýzy s glykolem nebo s glycerolem vedou ke vzniku velkého podílu pevného odpadu, který je navíc obtížně separovatelný (oranžový kal v propylenglykolu). Glycerol jako chemolýzní činidlo je levný a může být získáván z obnovitelných zdrojů. Na druhou stranu je recyklace s glycerolem energeticky náročná (teplota, čas) a vede k velkému podílu netavitelných pevných zbytků.

Zajímavé jsou výsledky **depolymerace v nereaktivním médiu**, zejména pak rozklady v propylenkarbonátu a ϵ -kaprolaktamu s katalyzátorem KAc. Reakce probíhají rychle, za nízkých teplot a reakční produkty jsou homogenní. Reakční médium se při depolymeraci nespotřebovává, na rozdíl od glykolů či alkoholů.

Při hledání vysvětlení, proč dochází k depolymeraci fmPUF v některých médiích (PC, cyklohexanon, ϵ -kaprolaktam), zatímco v jiných k rozkladu vůbec nedojde (alifatické uhlovodíky) byla vyslovena hypotéza, že se jedná o vliv polaritý média, vyjádřené veličinou dipólového momentu. Přehled dipólových momentů přináší tabulka č. 9.

Tab. 9: Dipólové momenty nereaktivních médií pro depolymeraci

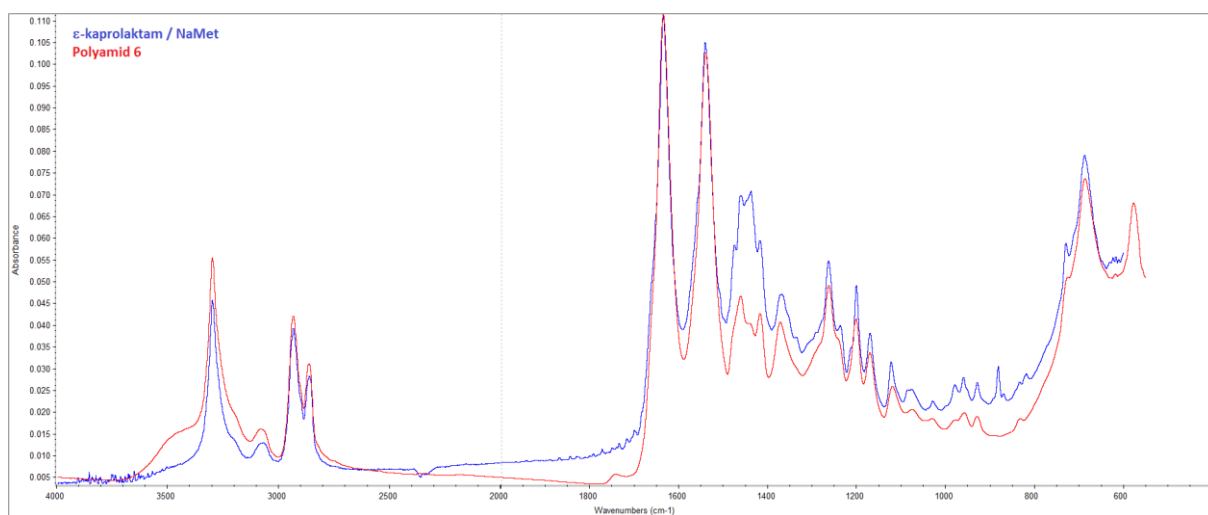
Médium	Dipólový moment (D) [30]
Alifatické uhlovodíky (Exxsol)	0,00
Cyklohexanon	2,90
DMSO	3,96
PC	4,90
ϵ -kaprolaktam	3,88
DMAc	3,72

Propylenkarbonát má nejvyšší dipólový moment z dostupných aprotických polárních rozpouštědel a depolymerace v něm probíhá snadno. Naproti tomu depolymerace ve zcela nepolárním médiu vůbec neprobíhá. Polární prostředí zřejmě usnadňuje přenos protonu během katalyzované nukleofilní reakce [31], jak bylo uvedeno v teoretické části (kap. 3.1.2 a obr. 4). V dalších polárních aprotických prostředích depolymerace probíhá již méně ochotně. Například DMSO je druhé nejpolárnější médium ze studovaných, přesto nebyla depolymerace tak účinná, jako v PC. Z důvodu prevence náhlého tepelného rozkladu DMSO při bodu varu [32] reakce probíhala za sníženého tlaku a za přísné kontroly teploty pod bodem varu, což mohlo snížit efektivitu procesu. Jistou roli v procesu depolymerace totiž zcela jistě hraje i možnost lokálního přehřátí reakční směsi na povrchu baňky, což v případě kontrolovaného ohřevu DMSO na olejové lázni nemohlo nastat.

Experimenty také ukazují, že katalyzátor KAc je účinný; například u alkoholýzy glycerolem bylo možné snížit teplotu až o 100°C a zkrátit čas chemolýzy o 1 hodinu. V případě depolymerací v nereaktivním médiu se jeho význam rovněž potvrdil. Markantní je jeho účinek v roztaveném ϵ -kaprolaktamu. Bez katalyzátoru depolymerace uspokojivě neprobíhala ani po 3 hodinách, zatímco s katalyzátorem došlo k rozkladu za 15 minut, a to při teplotě o 35°C nižší. Jiným typem testovaného katalyzátoru je methoxid sodný (NaMet), který

byl zvolen proto, že se jedná o velmi silnou bázi. Dá se říci, že v systému s PC poskytuje podobný výsledek jako KAc, ovšem s vyšším podílem zákalu v produktu. Naopak tento bazický katalyzátor selhává v tavenině ϵ -kaprolaktamu. Při podmínkách reakce, zejména při teplotách nad 140°C, dochází k otevření heterocyklu ϵ -kaprolaktamu a k následné polymeraci kyseliny aminokapronové za vzniku polyamidu. Vznik polyamidu byl ověřen několika testy:

- Vznikající tuhá látka je nerozpustná ve vodě a v acetonu, postupně se rozpouští v ledové kyselině octové (typické pro polyamidy)
- FT-IR spektrum odpovídá spektru polyamidu, jak je patrné z obr. 14
- Stejný tuhý produkt byl vytvořen, pokud byl v reakční směsi pouze ϵ -kaprolaktam a katalyzátor (bez přítomnosti fmPUF)



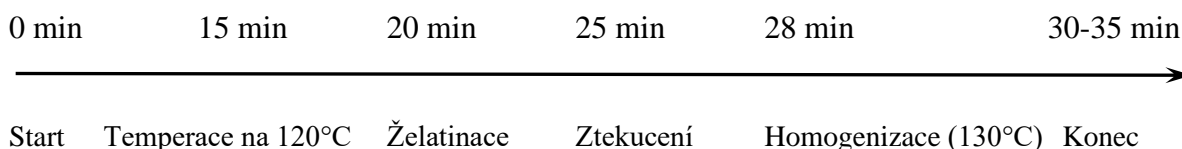
Obr. 14: FT-IR spektrum tuhého produktu polymerační reakce ϵ -kaprolaktamu, katalyzované methoxidem sodným (modře) odpovídá polyamidu (červeně).

Použití taveniny ϵ -kaprolaktamu pro depolymeraci PUR pěny je neobvyklý postup. V praxi se traduje, že „podobné se rozpouští v podobném“, což je případ laktamu a urethanu. Důvodem pro použití tohoto média byla úvaha, zda za podmínek depolymerace může dojít k vazbě vznikajícího toluendiisokyanátu in-situ do komplexu laktamem maskovaného isokyanátu. Isokyanáty tvoří sloučeniny s řadou látek (fenoly, oximy, laktamy), přičemž tento proces je reverzibilní za zvýšené teploty, čehož se využívá v chemii jednosložkových PUR nátěrových hmot ve spojitost s latentními tvrdidly [33, 34]. Je možné, že tento fakt usnadňuje depolymeraci fPUF posunem reakční rovnováhy odběrem vznikajícího isokyanátu, ale za podmínek depolymerace není komplex stálý a k efektivnímu zachycení isokyanátu (TDI)

nedochází. Produktem depolymerace je opět polyol a pryskyřičná hmota, rozpuštěná v kaprolaktamu. Recyklovaný polyol se z této směsi jen obtížně separuje.

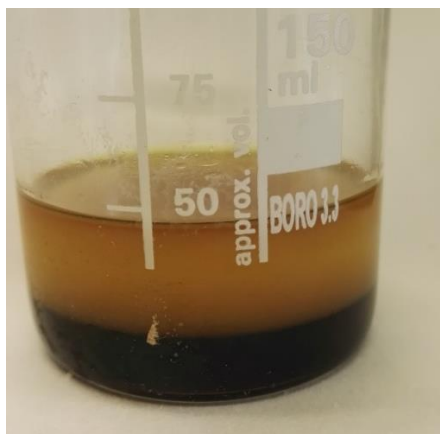
5.5 DEPOLYMERACE *fmPUF* V PROSTŘEDÍ PC KATALYZOVANÁ OCTANEM DRASELNÝM

Tato metoda byla nejvíce studována a využita pro částečnou depolymeraci měkké PUR pěny. Jak bylo uvedeno výše, propylenkarbonát (PC) má vysoký dipólový moment, což přispívá k relativně snadnému průběhu katalyzované depolymerace. Průběh depolymerace je znázorněn na časové ose na obr. 15. Je-li zajištěn dostatečný ohřev a míchání směsi *fmPUF*, katalyzátoru a PC, dochází k depolymeraci v řádu nejvýše desítek minut.



Obr. 15: Časový průběh depolymerace *fmPUF* v systému PC/KAc

Produktem rozkladu pěny je homogenní roztok depolymerizačních produktů v PC. Tento směsný produkt byl podroben vakuové destilaci PC na rotační odparce při sníženém tlaku 13 mbar a teplotě 145°C (olejová lázeň). Bylo zjištěno, že při poklesu obsahu PC ve směsi pod 38% hm., došlo k rozdělení fází, jak je doloženo na fotografii č. 16. Tato hraniční koncentrace byla následně ověřena postupným rozpouštěním separovaných produktů společně v PC v dílčích krocích. Horní tekutá fáze obsahuje směs PC a recyklovaného polyolu a pevná (pryskyřičná) fáze obsahuje polyurethanový oligomer s bodem tání 60-70°C (přesnější je označit tuto teplotu za teplotu ztekucení pryskyřičné hmoty). Jak recyklovaný polyol, tak pryskyřičná fáze byly analyzovány z hlediska potenciální využitelnosti v PUR chemii.



Obr. 16: Rozdělení recyklátu depolymerizované pěny fmPUF na tekutou horní a pryskyřičnou spodní fázi.

Vzhled jednoduché depolymerační aparatury je na obr. 8 (kapitola 4.2.5 Metoda ztekucení PUR pěn). Sestavu lze modifikovat buď ohřevem na olejové lázni, nebo na topném hnízdě. Rozklady na topném hnízdě jsou rychlejší díky lokálnímu přehřátí směsi na vnitřním povrchu baňky. Sulfonační baňka je opatřena vstupem pro kotvové míchadlo, teploměr, přívod inertního plynu (N_2) a doplňovacím otvorem. Je nainstalován také zpětný chladič.

Receptura pro rozklad v PC byla následující:

fmPUF drť	43 g
KAc	1 g
<u>PC</u>	<u>45 g</u>
Celkem	89 g

Množství PC není podstatné, lze použít větší i menší množství, ale poměr přibližně 1:1 s fmPUF je výhodný pro snadnou mísitelnost suspenze. Vzorek fmPUF byl použit v podobě drti o velikosti části okolo 5 mm, pocházející z běžného mixeru.

Po ukončení depolymerace je v reakční baňce homogenní, medově hnědý a více méně transparentní roztok, který je možné podrobit vakuové destilaci média PC, jak bylo uvedeno v předchozí kapitole. Ve výsledku bylo získáno 24 g pryskyřice a 19,5 g recyklovaného polyolu a žádné pevné zbytky. Jednoduchým výpočtem lze dojít k závěru, že výtěžnost polyolu je 70,8%, protože výchozí fmPUF obsahuje 64,1%hm. polyolu. Zbývající polyol zůstává zabudován v pryskyřičné fázi.

Pokud byla receptura upravena následujícím způsobem, výsledný produkt byl po vychladnutí ihned dvoufázový. Spodní tmavou fází (tekutou nad 70°C) tvořil pryskyřičný PUR oligomer a horní světlou fází pak směs polyolu a PC. Tímto postupem je možné snížit nároky na následnou vakuovou destilaci PC ze směsi.

Upravená receptura:

fmPUF drť	38 g
KAc	0,7 g
<u>PC</u>	<u>23 g</u>
Celkem	cca 62 g

5.5.1 Charakterizace produktu částečné depolymerace fmPUF v PC/KAc

Pokud by byla depolymerace kompletní, teoreticky bychom získali polyol a diisokyanát (TDI) s určitou kontaminací pevné substituované polyuretanu, která vznikla při zpěňující reakci TDI s vodou (viz kapitola 4.2.4). TDI je ale velmi reaktivní a v prostředí reakční směsi ihned zpětně reaguje se sloučeninami obsahující aktivní vodík na nejrůznější adukty, jak bylo vysvětleno v teoretické části práce. Vazba polyuretanu je silnější než vazba uretanová, proto ji popsáním způsobem nelze rozštěpit [35]. TDI vázaný do polyuretanu tak nelze získat v původní podobě.

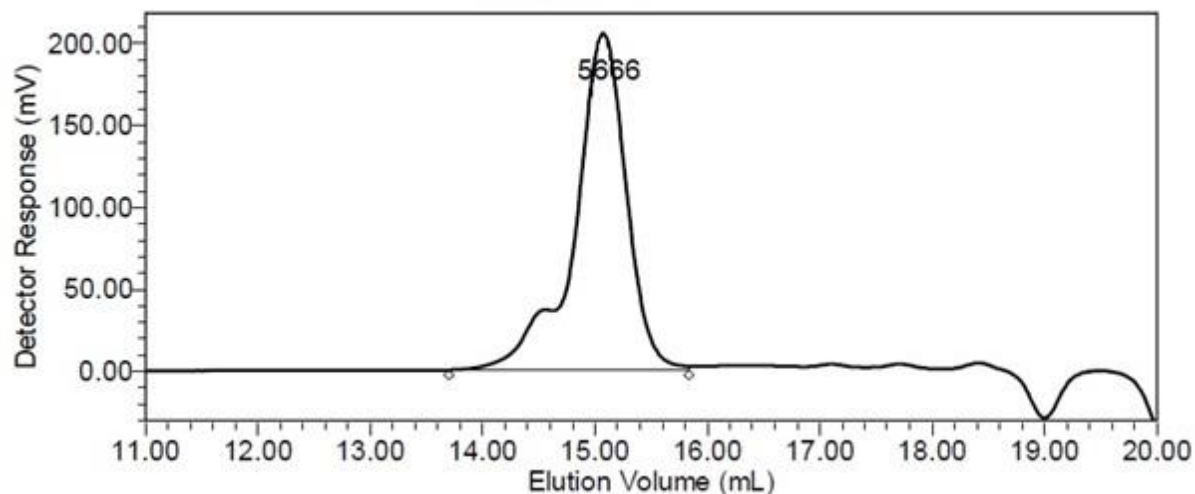
Depolymerace zvolenou metodou ovšem nevede až do stavu, kdy směs obsahuje pevný zbytek v podobě polyuretanu. Rovnováha se ustaví v okamžiku, kdy se vytvoří nízkomolekulární termoplastická pryskyřice s jistým nerecyklovatelným podílem zabudovaného polyolu. Zde poukazuji na fakt, že výchozí fmPUF není termoplast, přestože při zvýšené teplotě měkne. Jedná se, na rozdíl od recyklací připravené pryskyřice, o netavitelný polymer.

Aby bylo možné charakterizovat produkty depolymerace, byla provedena řada analýz jak recyklovaného polyolu, tak pryskyřičné fáze.

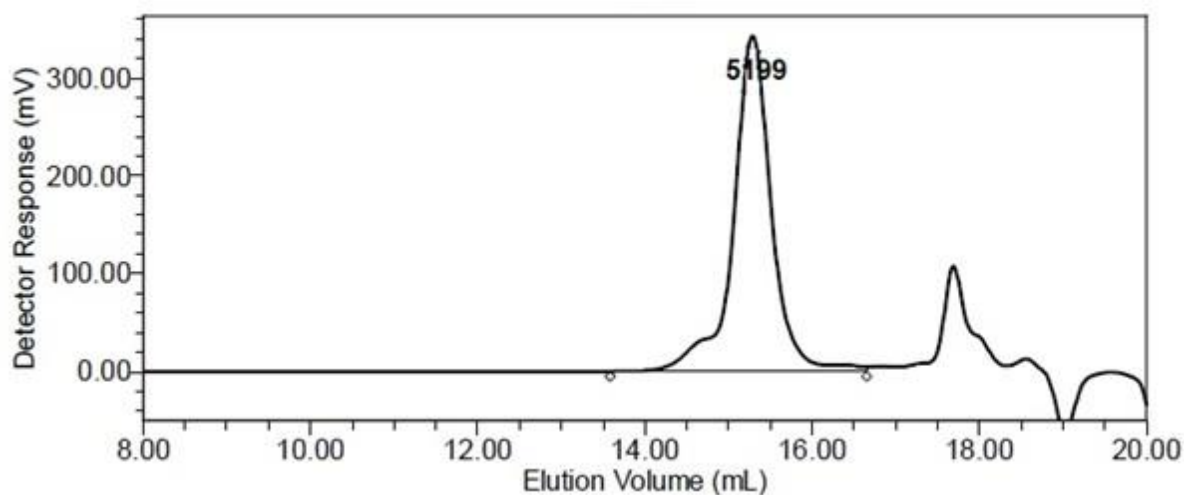
5.5.2 Charakterizace recyklovaného polyolu

Po oddestilování PC z reakční směsi a oddělení tekuté (horní) fáze byla tato separována a testována jako recyklovaný polyol.

Jako základní metoda byla zvolena analýza GPC-RI s kalibrací na polystyren. Chromatogramy recyklovaného a panenského polyolu jsou uvedeny na obr. 17a, 17b a číselně jsou výsledky uvedeny v tabulce č. 10.



Obr. 17a: GPC panenského (výchozího) polyolu s $M_w = 5666 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Obr.17b: GPC recyklovaného polyolu s $M_w = 5199 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; je patrná kontaminace nízkomolekulárním propylenkarbonátem v elučním objemu 17,5 ml

Obr. 17: GPC panenského (výchozího) a recyklovaného polyolu

Tab. 10: GPC analýza původního („panenského“) polyolu a recyklovaného polyolu

GPC vzorek	$M_n / \text{g.mol}^{-1}$	$M_w / \text{g.mol}^{-1}$	Index polydisperzity
Panenský polyol	5175	5666	1.09
Recyklovaný polyol	4587	5199	1.13

GPC ukazuje dobrou shodu recyklovaného a panenského polyolu. Malé snížení molekulové hmotnosti lze očekávat vzhledem k možnému termickému poškození molekuly polyolu. Zjištěné hodnoty M_w se neshodují s deklarovanou molekulovou hmotností od výrobce polyolu (3500 g.mol^{-1}). Tato diskrepance souvisí s metodou stanovení molekulové hmotnosti pomocí kalibrace na polystyren. Absolutní hodnota proto nepřináší relevantní informaci, ale důležité je posouzení relativní změny po recyklaci. Mírně vyšší index polydisperzity ukazuje na mírně zvýšené větvení recyklovaného polyolu.

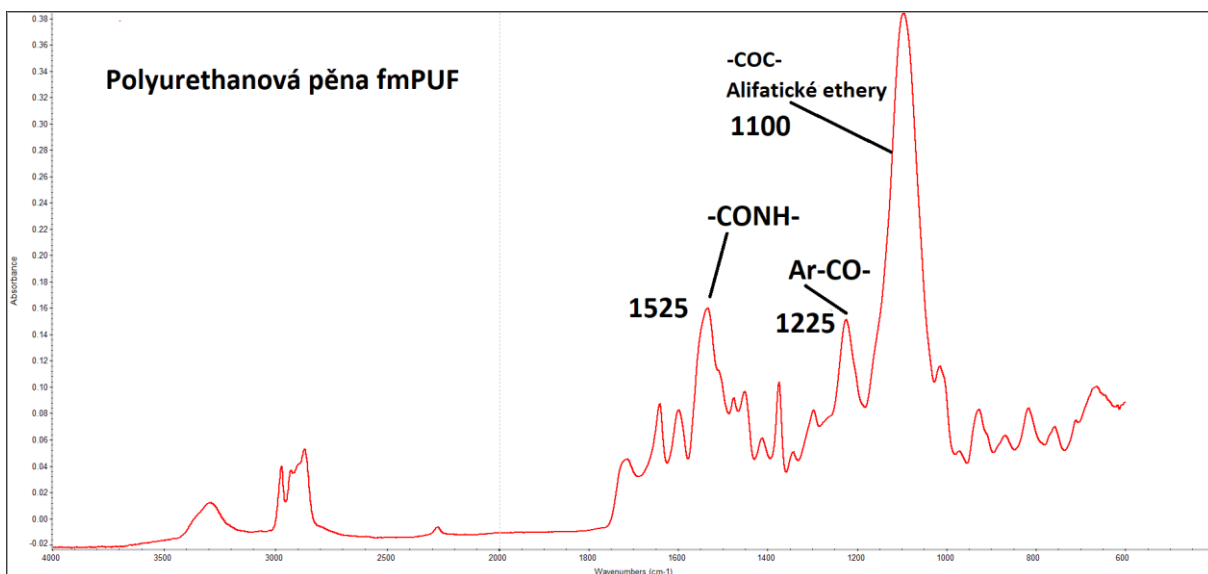
Získaný polyol byl dále charakterizován stanovením hydroxylového a aminového čísla titračními metodami (kap. 4.2.1). Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 11.

Tab. 11: Stanovení hydroxylového a aminového čísla recyklovaného polyolu

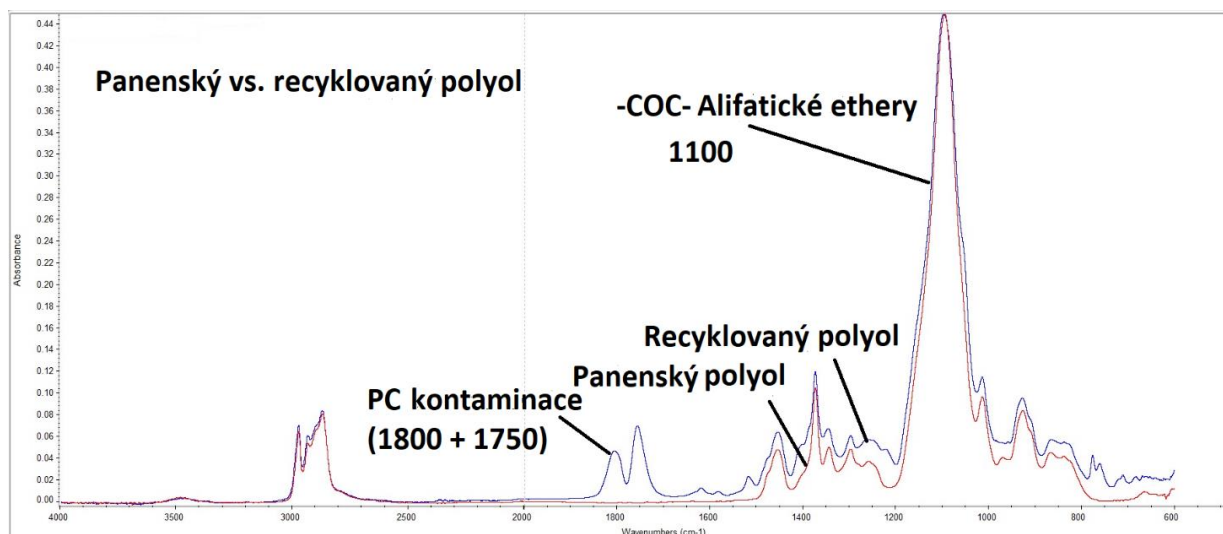
	OH číslo (mg KOH.g^{-1})	NH číslo (mg KOH.g^{-1})
Recyklovaný polyol	$47,0 \pm 0,8$	$13,4 \pm 0,05$
Údaje deklarované výrobcem	48,0	0,0

Stanovené hydroxylové číslo se velmi dobře shoduje s deklarovanou hodnotou [36]. Naproti tomu zjištění měřitelného aminového čísla znamená, že došlo k jisté kontaminaci polyolu dusíkatými sloučeninami s obsahem aminových skupin. Z toho důvodu je nutné počítat s ovlivněním reaktivity takového polyolu v PUR chemii, protože aminy reagují s isokyanáty rychleji než polyoly a vykazují také katalytický účinek (zejména terciární aminy – viz kap. 3.1.2).

Důležitá součást analytiky recyklovaného polyolu spočívá ve změření infračervených spekter výchozího polymeru (fmPUF), výchozího panenského polyolu a recyklovaného polyolu. Spektra jsou na obr. 18a, 18b.



Obr. 18a – IR spektrum výchozího polymeru fmPUF



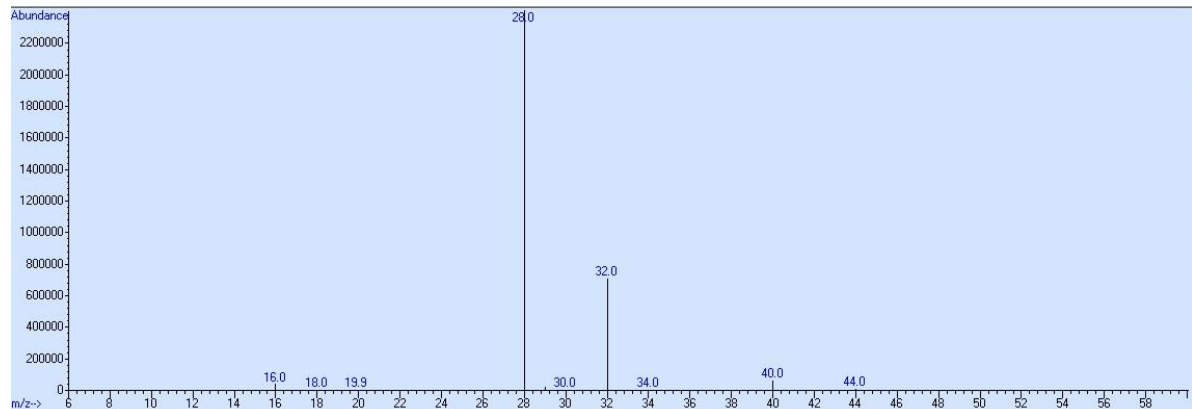
Obr. 18b – IR spektra panenského (červeně) a recyklovaného (modře) polyolu; recyklát je kontaminován propylenkarbonátem

Infračervená analýza potvrzuje shodu struktury recyklovaného polyolu s výchozím (panenským) polyolem. Patrná je ještě kontaminace propylenkarbonátem, vakuová destilace nebyla v tomto případě dokonale ukončena.

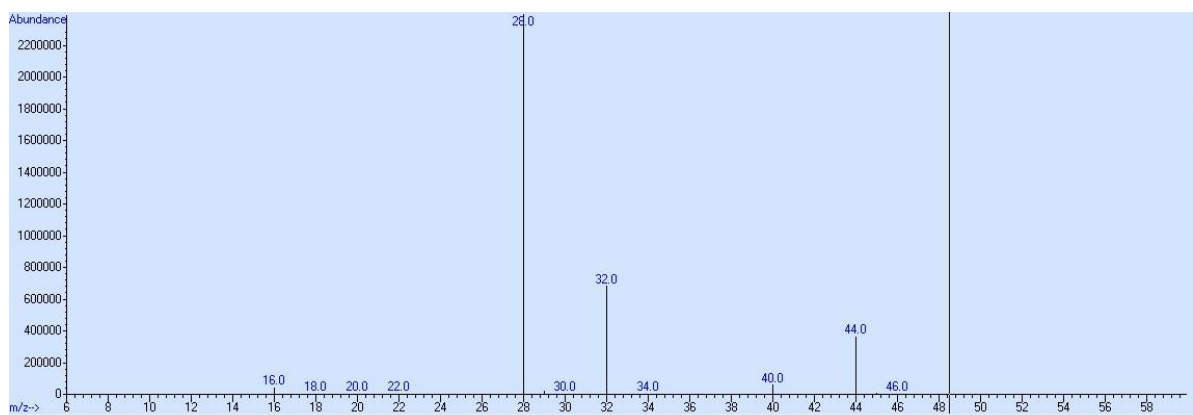
5.5.3 Charakterizace pryskyřičné fáze depolymerace fmPUF

Základní otázkou depolymerace polyurethanů není zjištění, zda byl získán polyol, protože to je očekávatelný produkt. Otázkou je spíše to, co se při depolymeraci děje s dusíkem obsahujícími částmi polymeru. Za tím účelem byla analyzována jak pryskyřičná fáze depolymerace, tak plynné produkty.

Plynová chromatografie GC-MS je z dříve uvedených důvodů nevhodná pro separace a charakterizace výše-molekulárních látek. Metoda ale byla použita jako doplňkový nástroj pro ověření plynných zplodin depolymerace. Cílem analýzy bylo zjištění, zda plynné zplodiny neobsahují amoniak. Pomocí MS detektoru byla nejprve provedena analýza běžné atmosféry v laboratoři. Následně byl chromatogram opatřen znovu, tentokrát s použitím plynů, odsátých z prostoru reakční baňky v průběhu depolymerace. Ve fázi krátce po ztekucení směsi je patrný mírný vývin plynů (bublínky) – v tomto okamžiku byl odebrán vzorek atmosféry v baňce. Porovnání abundance píků plynů bylo zjištěno, že atmosféra v baňce je obohacena o oxid uhličitý a nikoliv o amoniak. Chromatogramy jsou na obr. 19a a 19b a srovnání výsledků je v následujícím textu.



Obr. 19a – GC-MS chromatogram laboratorního vzduchu



Obr. 19b – GC-MS chromatogram vzduchu z rekční baňky

$m/z = 16$: atom O

$m/z = 28$: molekula N_2

$m/z = 32$: molekula O_2

$m/z = 40$: atom Ar

$m/z = 44$: molekula CO_2

Pro porovnání obou vzorků byl vybrán poměr 40 : 44 (t.j. Ar : CO_2), protože obsah inertního Ar může být považován za konstantní a neovlivněný procesem depolymerace.

Laboratorní vzduch: argon (40) : CO_2 (44) = 10 : 1

Vzduch z baňky: argon (40) : CO_2 (44) = 1 : 5

Změna poměru sledovaných plynů je průkazná; v baňce došlo k navýšení obsahu CO_2 . Tento plyn pravděpodobně pochází z reakce isokyanátu vznikajícího *in-situ* se stopami vody, která je v systému vždy přítomna. Reakce diisokyanátu s vodou je popsána v teoretické části práce, kap. 3.1.2. Tato reakce je jedním z důvodů, proč nelze izolovat diisokyanát získaný depolymerací. Další část CO_2 může pocházet z termického rozkladu polyolu.

Amoniak prokázán nebyl. Jeho hodnota m/z by byla 17, a ta nebyla v chromatogramu detekována.

Fakt, zda je organický dusík vázán (a tím pádem koncentrován) v pryskyřičné fázi, byl ověřován rovněž **elementární analýzou**, provedenou podle popisu metody v kapitole 4.2.2. Zjištěné hodnoty jsou v tabulce č. 12.

Tab. 12 – Elementární analýza výchozí pěny fmPUF a pryskyřičné fáze depolymerace (hmotnostní procenta)

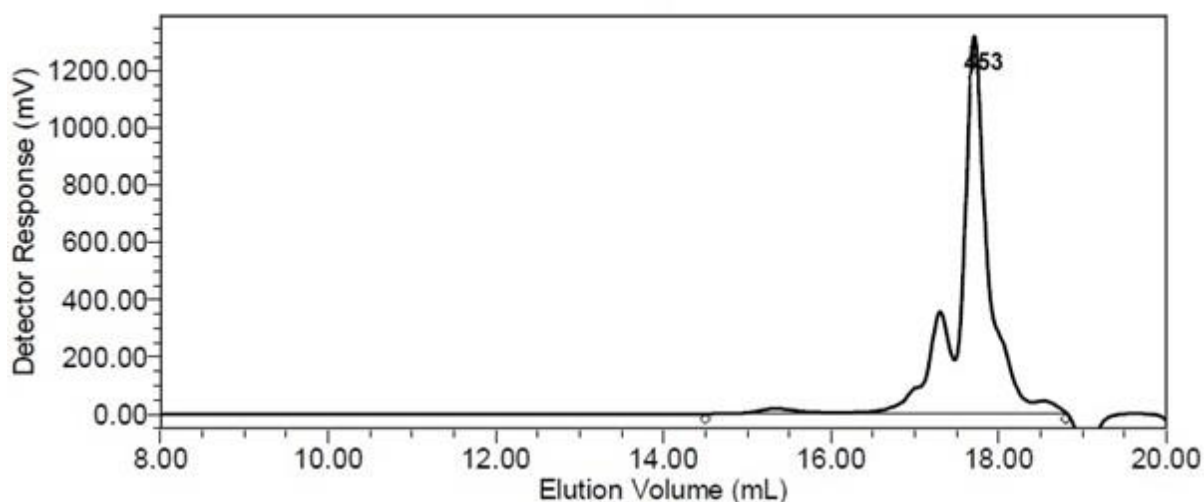
Vzorek	C / %	H / %	N / %	O / %
fmPUF	61.92±0.02	8.73±0.05	5.67±0.11	23.68
Pryskyřice	62.09±0.09	6.99±0.06	8.69±0.06	22.23

Kyslík byl dopočítán do souhrnu 100%. V případě dusíku je v pryskyřičném produktu jeho obsah přibližně o 53% vyšší, než byl jeho podíl ve výchozí PUR pěně. Toto lze vysvětlit tím, že při odštěpování polyolu z polymeru se vázaný dusík postupně koncentruje v pryskyřičném zbytku a pouze malý podíl je transformován v podobě volných aminů (viz zjištění aminového čísla u recyklovaného polyolu).

Další analýza pryskyřičné fáze zahrnuje **posouzení fyzikálních vlastností** a provedení gelové permeační chromatografie GPC.

Jak bylo uvedeno v kapitole 5.5, pryskyřičná fáze nevykazuje vlastnosti typické pro výchozí polyurethanový polymer, nejedná se tedy o nezreagovaný zbytek PUR pěny. Základním rozdílem je termoplasticita, resp. snadná tavitelnost pryskyřice. Ta je za laboratorní teploty pevnou, měkkou, tmavě hnědou hmotou, avšak při teplotách 60-70°C se snadno převádí na tmavě hnědou nízkoviskózní tekutinu (viskozita nebyla exaktně měřena). Tento fakt poukazuje na nezesíťovaný charakter této látky a rovněž předjímá její nízkou molekulovou hmotnost. Naproti tomu výchozí polyurethan není tavitelný, po částečném změknutí dochází k zuhelnatění polymeru, nikoliv k jeho tání.

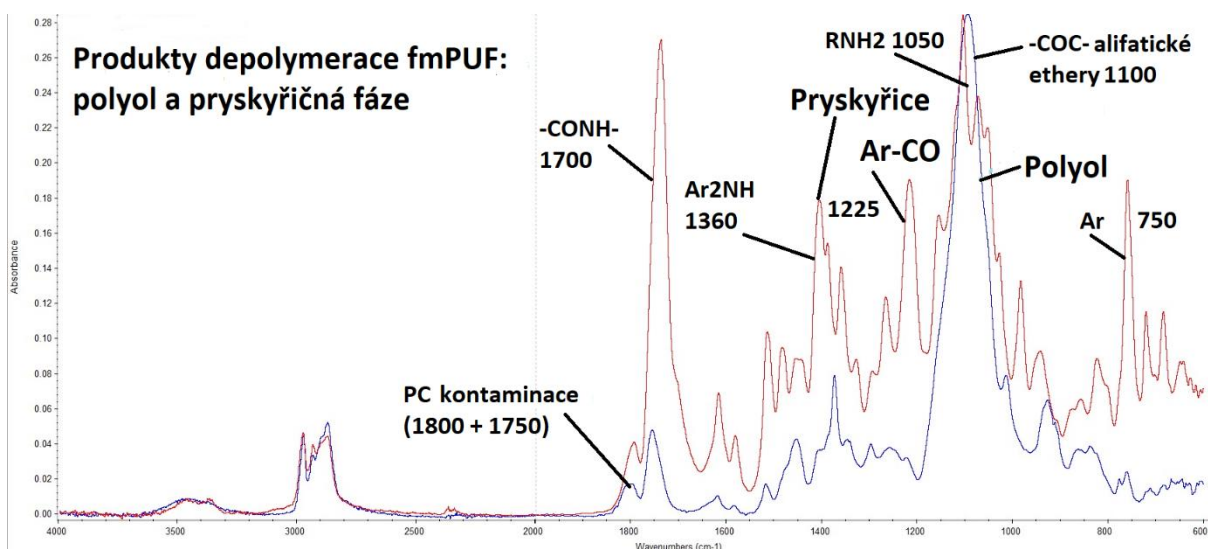
Charakterizace pryskyřice byla doplněna o **změření GPC chromatogramu** se stanovením molekulové hmotnosti M_w pomocí kalibrace na polystyren, tj, stejnou metodou, jakou byl charakterizován recyklovaný polyol. Chromatogram je uveden na obr. č. 19.



Obr. 20: GPC pryskyřičné fáze s $M_w = 453 \text{ g.mol}^{-1}$, vč. kontaminace PC (pík v elučním objemu 17,5 ml).

Naměřené hodnoty byly: $M_n = 321 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 453 \text{ g.mol}^{-1}$, index polydisperzity = 1,41. GPC potvrzuje nízkou molekulovou hmotnost pryskyřičné fáze v řádu stovek g. mol^{-1} .

Charakterizace produktu pomocí měření **FT-IR spektra** ve srovnání se spektrem recyklovaného polyolu je zobrazena na obr. č. 21.



Obr. 21: FTIR spektra obou produktů depolymerace: recyklovaný polyol (modře) ve srovnání s pryskyřičnou fází (červeně).

Infračervené spektrum pryskyřice je srovnatelné spíše se spektrem polyurethanu (obr. 16a) a obsahuje několik píků charakterizujících dusíkaté sloučeniny s aromatickými jádry. Spektrum dokládá, že pryskyřičná fáze má charakter oligomerního polyurethanu. Samozřejmě tato sloučenina musí obsahovat i značný podíl polymočoviny, jelikož již při syntéze pěny byla část polyisokyanátu převedena na substituovanou polymočovinu (reakce s vodou jako chemickým nadouvadlem).

5.6 VYUŽITÍ CHEMICKY RECYKLOVANÉHO POLYOLU V *PUR* LEPIDLECH

V kapitole 5.5.1 bylo dokázáno, že produktem recyklace je polyol, jehož vlastnosti se velmi dobře shodují s parametry výchozího polyolu. Tím byl triol s molekulovou hmotností kolem 3500 g.mol^{-1} (údaj výrobce) a OH číslem 48 mg KOH.g^{-1} . Trioly s takto vysokou molekulovou hmotností zajišťují *PUR* pění dostatečnou flexibilitu a houževnatost, čemuž přispívá i poměrně nízké hydroxylové číslo. Polymer je dostatečně zesíťován, ne však s takovou hustotou sítě, jakou vykazují tvrdé pěny (hydroxylové číslo polyolu nad 250 g.mol^{-1}). Nabízí se využití recyklátu jako suroviny pro opětnou výrobu měkké *PUR* pěny. Toto nebylo testováno, je to však pravděpodobně možné. Protože však recyklovaný polyol obsahoval měřitelné množství aminů, je z hygienického hlediska lepší nepoužívat tento recyklát jako surovinu pro měkké pěny (čalounění), ale je příhodnější jej zabudovat do struktury prepolymeru, využívaného jako lepidlo. Výhodou prepolymeru je použití nadstechiometrického množství polyisokyanátu (viz kap. 3.1.3), což zaručí plné a bezpečné zreagování případných aminů a polyaminů do struktury prepolymeru pryskyřice.

Pro syntézu prepolymeru *PUR* lepidla je nutné zvážit účel jeho použití. Flexibilní lepidla pro lepení měkkých materiálů (např. pěnových hmot) jsou založena především na diolech nebo na triolech s velmi nízkým OH číslem a vysokou molekulovou hmotností v řádu tisíců g.mol^{-1} . S rostoucím OH číslem roste i míra zesíťování a viskozita výsledné pryskyřice. Recyklovaný triol tuto podmínku ideálně nesplňuje. V případě lepidel na rigidní materiály (ideálně na dřevo) může být funkčnost polyolu vyšší a rovněž vyšší viskozita není na závadu. Proto je testované lepidlo navrženo pro lepení dřeva.

V souladu s kapitolou 4.2.6 bylo připraveno jednosložkové lepidlo reakcí separovaného recyklovaného polyolu s polymerním MDI (Lupranat M20S). Jako katalyzátor

řídící rychlost vytvrzování lepidla byl použit Dabco DMDEE. Pro samotnou polymeraci nebyl použit žádný katalyzátor. Vlastnosti lepidla jsou popsány v tabulce č. 13.

Tab. 13: Vlastnosti 1K lepidla na bázi recyklovaného polyolu [26]

Vzhled	Viskozita při 22°C	Otevřená doba lepidla
medově zbarvená viskózní kapalina	15 800 mPas	10 min (22°C)

Tyto fyzikální vlastnosti prepolymery jsou běžné u PUR lepidel pro lepení dřeva [28]. Pomocí tohoto lepidla byla vyrobena testovací tělíska specifikovaná na obr. 9 a byly proměřeny pevnosti lepeného spoje. Výsledky jsou v tabulce č. 14.

Tab. 14: Pevnost lepeného spoje s 1K lepidlem s obsahem recyklovaného polyolu [26]

Číslo testu	Pevnost v tahu ve smyku (N.mm ⁻²)	Podíl kohezní poruchy spoje ve dřevě po trhací zkoušce (% lepené plochy)
1	4.66	10
2	3.78	70
3	3.45	100
4	3.75	60
	Průměr 3.91 ±0,52	-

Při trhacích zkouškách dochází ve značné míře k porušení dřeva. Vlastnosti lepidla vyhovují zamýšlenému použití. [29]

Recyklát v původní podobě představuje roztok polyolu a pryskyřice v PC. Bohužel není možné připravit homogenní směs polyolu a pryskyřice, protože odstraněním PC došlo k rozdělení fází, jak bylo diskutováno v kapitole 5.5. Proto bylo ověřeno použití neupraveného recyklátu (včetně média PC) jako suroviny pro výrobu dvousložkových PUR lepidel. Při návrhu receptury bylo zvažováno, jak dalece ovlivní reaktivitu složek přítomnost oligomerní pryskyřice. Byly proto připraveny dvě receptury; první obsahovala vedle recyklátu a polyolu také inhibitor reakce (kyselinu maleinovou), zatímco druhá receptura byla bez inhibitoru, ale polyolová část byla naředěna čistým polyolem (diolem) v poměru 1:1.

Receptury jsou upřesněny v kapitole 4.2.6. Pokud nebyl použit inhibitor, ani ředění čistým polyolem, byla reakce recyklátu s isokyanátem (Lupranat MI, tj, čistý MDI) enormně rychlá (1 minuta) a exothermní (přes 100°C), což jsou v praxi nepoužitelné parametry [26].

Hodnocení dvousložkových lepidel, u nichž nebyl odstraněn PC z recyklátu a obsahují jak polyol, tak pryskyřičnou fázi, je uvedeno v tabulkách 15 a 16.

Tab. 15: Základní vlastnosti dvousložkových PUR lepidel z neseparovaného recyklátu fmPUF

	2K lepidlo, varianta I	2K lepidlo, varianta II
Použití inhibitoru (kys. maleinová)	Ano	Ne
Použití čistého polyolu (Lupranol 1005/1)	Ne	Ano
Vzhled polyolová složky	Nízkoviskózní medově zbarvená tekutina	Nízkoviskózní medově zbarvená tekutina
Životnost směsi („pot-life“) s Lupranatem MI	30 min	20 min
Mísící poměr polyol : MDI	2:3	2:3

Tab. 16: 2K PUR lepidla: hodnocení pevnosti v tahu ve smyku spoje dřevo/dřevo [26]

Typ lepidla	Pevnost v tahu za smyku (N.mm ⁻²)	Podíl kohezní destrukce dřeva (% lepené plochy)
Varianta I (s inhibitorem kys. maleinovou)	1,39	0
	3,61	0
	1,42	0
	2,08	100 (kohezní porušení dřeva)
	Průměr 2,12 ± 1,04	-
Varianta II (s polyolem Lupranol 1005/1)	4,16	100
	3,76	100
	4,27	100
	4,58	100
	Průměr 4,19 ± 0,4	-

Měření pevnostních parametrů lepených spojů s dvousložkovými lepidly obsahujícími recyklát přineslo několik zajímavých poznatků. Především lepidlo ve variantě I vykazuje příliš rozkolísané hodnoty pevnosti v tahu a jen v jednom případě ze čtyř testů došlo ke kohezní poruše dřeva při trhací zkoušce. Takové lepidlo není vhodné pro praxi. Mnohem lepší výsledky vykazuje lepidlo ve variantě II, v níž tvoří recyklát 50% polyolové složky. Zde jsou výsledky vyrovnané a při trhacích zkouškách došlo vždy k úplné kohezní destrukci dřeva. Navíc je zajímavé, že PC obsažený v lepidle se na vlastnostech lepidla nijak neprojevuje, povrch vytvrzeného lepidla je suchý, tvrdý. Propylenkarbonát, jakožto vysokovroucí rozpouštědlo (b.v. 242°C) zůstává zabudován ve vytvrzené struktuře lepidla. Koneckonců, PC byl použit i společností BASF k ředění alifatického polyisokyanátu (Basonat HW1180 PC), který nachází využití jako tužidlo 2K lepidel [37] a nátěrových hmot a ani zde přítomnost PC nemá negativní vliv na použitelnost. V každém případě lze u lepidla ve variantě II tvrdit, že jeho vlastnosti (otevřená doba, lepidivé vlastnosti) odpovídají parametrům pro běžnou praxi.

Tímto způsobem byl zpracován recyklát bez separace PC a bez izolace polyolu a pryskyřičné fáze. Samozřejmě je možné pro dvousložková lepidla zpracovat také izolovaný recyklovaný polyol. V této práci byl tento postup s využitím separovaného recyklovaného polyolu hodnocen pouze u jednosložkového (prepolymerního) lepidla.

5.7 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ PRYSKYŘIČNÉ FÁZE

Pryskyřičná fáze je za laboratorní teploty pevná látka, která se mění na poměrně nízkoviskózní kapalinu ohřevem na 70°C. Podle analýzy se jedná o oligomerní polyurethan – polymočovinu, takže obsahuje značné množství chemických skupin schopných reakce s isokyanáty. Reaktivita s diisokyanátem byla ověřena jednoduchým experimentem podle následující receptury:

Pryskyřice	20 g	ohřáto na 70°C – tekutý stav
<u>Monomerní MDI (Lupranat MI)</u>	<u>20 g</u>	

Po smíchání složek nastává velmi rychle exothermní reakce, autokatalyzovaná. Současně směs napěňuje. Produktem je béžově zbarvená tvrdá pěna, u níž byla zjištěna hustota 100 g.dm⁻³. Vzhled produktu je patrný z obrázku č. 22.



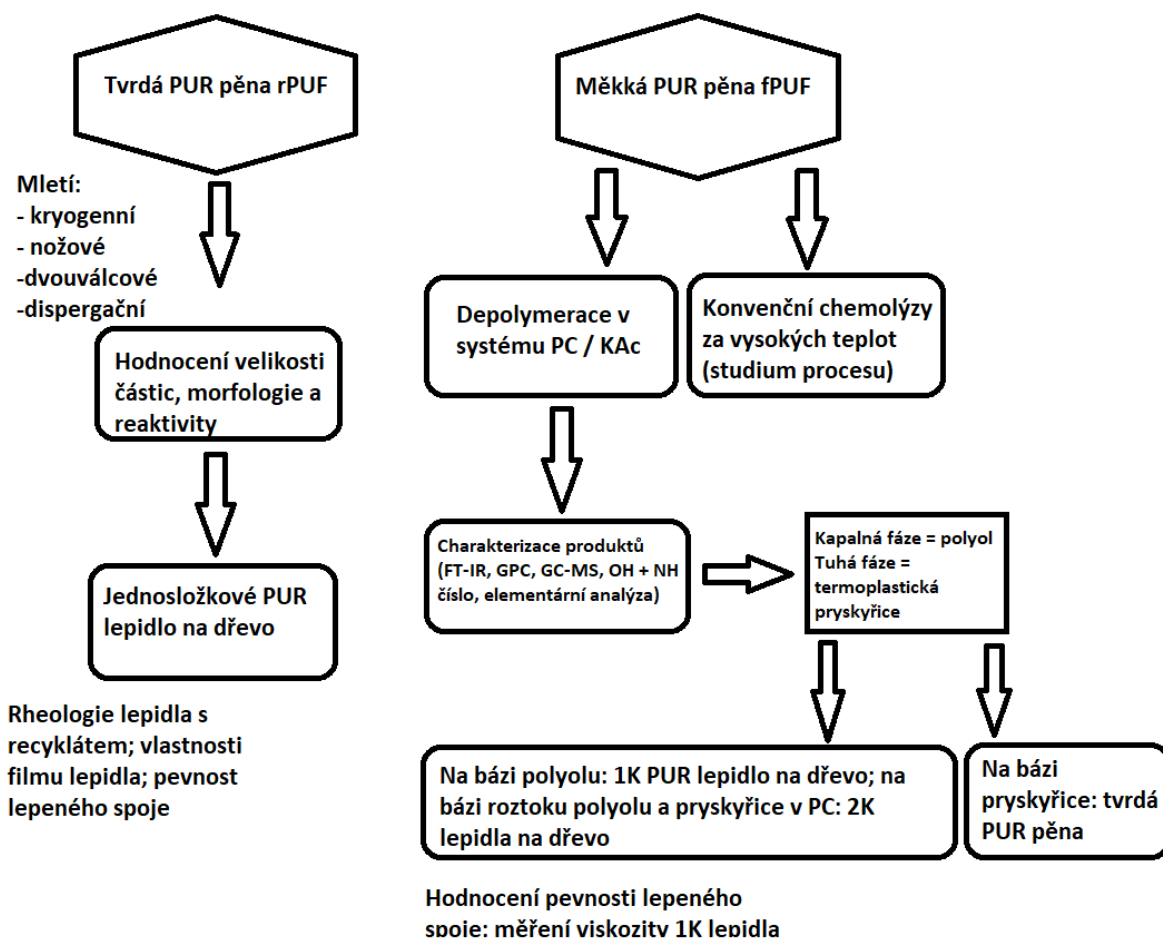
Obr. 22: Tvrdá pěna vytvořená reakcí pryskyřičné fáze s MDI

PUR pěna této hustoty odpovídá tvrdým pěnám užívaným pro tepelně-izolační účely [38]. Reaktivita pryskyřice s diisokyanátem je značná. Nabízí se úvaha využít tuto pryskyřici ve směsi s vhodnými polyesterovými polyoly jako surovinu pro přípravu tavných polyurethanových lepidel. V rámci této práce nebylo toto hodnocení provedeno, ale je jedním z námětů pro další výzkum. Jednosložková tavná PUR lepidla se připravují podobně jako

tekuté prepolymeru, tj, reakcí přebytku isokyanátu (MDI) s polyolem, převážně na polyesterové bázi. Výsledné prepolymeru jsou pak tuhé (voskovité) látky s bodem měknutí okolo 70°C, přičemž běžné aplikační teploty se pohybují od 85 do 140 °C [39]. Výhodou PUR tavných lepidel je jejich chemická reaktivita s adherendy a schopnost dodatečného zesíťování vzdušnou a materiálovou vlhkostí, čímž se stávají během několika hodin až dní po aplikaci termosetickými. PUR tavná lepidla nacházejí široké využití v automobilním a nábytkářském průmyslu při lepení textilních, dřevitých, plastových i kovových dílů, vč. velkoplošného lepení hlukově-izolačních materiálů [40].

6 ZÁVĚR

Tato disertační práce postupovala podle následujícího schématu:



Obr. 23: Schéma postupu disertační práce

Při srovnání výstupů práce se stanovenými cíli autor uvádí, že cíle byly splněny s výjimkou cíle recyklovat rovněž diisokyanátovou složku PUR. Výsledky práce dokazují, že dusík pocházející z použitého diisokyanátu, se koncentruje v pryskyřičném produktu částečně depolymerace a recyklovaný diisokyanát nebylo možné za použití uvedených metod získat.

Pro tvrdou PUR pěnu (rPUF) byly ověřeny metody mletí nožovým a dvouválcovým mlýnem a byly doplněny i o mletí dispergačním zařízením v prostředí polyolu a o kryogenní mletí v tekutém dusíku. Přímé mletí v polyolu by mělo velkou výhodu v eliminaci adsorpce vody na částicích mletých na vzduchu, bohužel se ukázalo, že používaný polyol je pro tento účel příliš viskózní a proces je provázen intenzivním uvolňováním tepla. Mletí nožovým mlýnem je rychlé a vede k malým částicím pod 100 mikrometrů poměrně snadno. Morfologie částic je však nevyhovující pro použití takového prachu jako plniva; polyurethanové pojivo i při malém přídavku prachu znatelně zvyšuje viskozitu a recyklace s malým podílem využití odpadního materiálu nemá praktický význam.

Z uvedených metod se jako schůdné ukazuje mikromletí na dvouválcovém mlýnu, který kombinuje tlakové a střižné síly a výsledný prach je dobře aplikovatelný do PUR lepidel. V tomto případě byla ověřována hypotéza, zda dostatečně jemně mletý prach z tvrdé pěny má i měřitelnou chemickou reaktivitu. Přímé měření hydroxylového a aminového čísla u prachu však není možné, proto byla navržena nepřímá metoda měření těchto hodnot u suspenze prachu v polyolu. Analýza ukázala pokles hydroxylové reaktivity polyolu s dílčí substitucí prachem, přičemž tento pokles byl kompenzován nárůstem aminové reaktivity. Tohoto zjištění bylo využito při přípravě jednosložkového PUR lepidla, u něhož byla část polyolu nahrazena PUR prachem. Takové lepidlo vykazuje dobré uživatelské vlastnosti až do 20%ní míry náhrady polyolu prachem. Proto jemně mletou tvrdou pěnu s částicemi pod 100 mikrometrů můžeme považovat za aktivní plnivo pro polyurethanové pojivové systémy a můžeme jej navrhnout jako specifickou náhradu polyolu.

Měkká PUR pěna (fPUF) se díky nízké hodnotě T_g a vysoké míře elastické deformace obtížně zpracovává metodou mikromletí, proto byly voleny **cesty chemické recyklace**. Bylo provedeno velké množství experimentů chemolýzy s různými chemolýzními činidly. Společným znakem těchto postupů je potřeba ohřevu reakční směsi na vysokou teplotu (zpravidla nad 200°C), dlouhá doba reakce (v řádu hodin), spotřeba chemolýzního činidla a tvorba sekundárního odpadu (zpravidla substituované polymočoviny). Inovativním přístupem je studium procesu depolymerace bez spotřebování chemolýzního činidla. Bylo využito faktu vratnosti katalyzované polymerační reakce a za použití stejného typu

katalyzátoru bylo v aprotickém vysoce polárním prostředí dosaženo depolymerace za podstatně kratší dobu a při nižších teplotách, než které jsou zapotřebí při chemolýzách.

Podrobněji byla studována depolymerace v propylenkarbonátu za katalýzy octanem draselným. Tento proces vedený při 130°C během desítek minut generuje recyklovaný polyol a snadno zkapalnitelnou termoplastickou pryskyřici. Pomocí analytických metod byl charakterizován jak recyklovaný polyol, tak pryskyřice. Získaný polyol vykazuje vlastnosti velmi podobné výchozímu polyolu a byl proto úspěšně zpracován do prepolymerního jednosložkového lepidla pro lepení dřeva.

V případě depolymerace je důležitější **charakterizace pryskyřičné fáze**, protože klíčovou otázkou je, co se děje s dusíkem obsaženým v polymeru. Bylo zjištěno, že není uvolňován v plynné podobě (amoniak), ale zůstává v pryskyřičné fázi v podobě urethan-karbamátového oligomeru s molekulovou hmotností v rádu stovek $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. U tohoto produktu byla ověřena reaktivita s isokyanátem (MDI). Pro lepidla a pojiva aplikovaná za studena není pryskyřice použitelná, reakce je příliš rychlá, ale díky tomu najde využití v chemii tvrdých PUR pěn.

Původní roztok recyklovaného polyolu spolu s pryskyřičnou fází v reakčním mediu (PC) byl rovněž studován při použití jakožto polyolové složky 2K PUR lepidel. Bylo zjištěno, že vlastnosti takového lepidla jsou přijatelné, pokud je polyolová složka kombinována s čistým polyolem za účelem omezení reaktivity a sjednocení hodnot pevnosti lepeného spoje.

Téma recyklace PUR pěn, zejména chemického rozkladu pěn, je velmi široké a nabízí **mnoho dalších idejí k výzkumu**. I v této práci popsané procesy a metody hodnocení lze velmi široce rozvádět a modifikovat. Autor uvádí například:

- Využití oligomerní pryskyřice pro přípravu tavných reaktivních PUR lepidel; ideálně v kombinaci s polyester-polyoly. Studium vlastností takových prepolymerů.
- Výzkum recyklace isokyanátové složky: zde se nabízí vylepšit metodu vázání právě odštěpeného diisokyanátu do komplexu s vhodným činidlem; byl ověřován ϵ -kaprolaktam a MEKO (methylethylketonoxim), bohužel sloučeniny TDI s těmito maskovacími činidly jsou termolabilní právě v oblasti teplot, ve kterých probíhá zároveň i depolymerace PUR pěny. Autor navrhuje studovat například systémy s fenolem. Jako další možnost se jeví optimalizovat uspořádání depolymerační aparatury tak, aby bylo reálné za hlubokého vakua vznikající polyol vhodně odstraňovat destilací bez použití

maskovacího / blokovacího činidla (např. depolymerace v tenkém filmu, ve speciálním extruderu apod.).

- Výzkum metody homogenizace (tj. emulgace či dispergace) obou produktů částečné depolymerace tak, aby došlo ke spojení polyolové a pryskyřičné fáze do jednotného, kapalného produktu, který může být dále zpracován způsobem obvyklým v PUR chemii (pěny, lepidla, pojiva)
- Studium katalýzy depolymerace s cílem nahradit KAc (který podporuje cyklizaci isokyanátu) jiným vhodným katalyzátorem, který lépe umožní získání recyklovaného isokyanátu.
- Výzkum částečné depolymerace rozvinout také pro tvrdé PUR pěny na bázi MDI a níže-molekulárních vícefunkčních polyolů

Tato práce ukazuje, že i tzv. nerecyklovatelný polymer je možné zpětně využít bezodpadovým způsobem a s přiměřeným množstvím vložené energie. Přestože se nejedná o recyklaci v pravém smyslu slova, tj. nejde o identické využití recyklátu shodně s původním materiálem, je opětovné zpracování polymerních odpadů cestou, jak v cirkulární ekonomice využívat již jednou vytvořené neobnovitelné suroviny opakovaně a v podstatě donekonečna. Toto tvrzení považuje autor práce za perspektivu veškeré polymerní chemie.

7 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

Publikace v zahraničních a mezinárodních recenzovaných časopisech (časopisy s IF)

HÝSEK Š, ŠEDIVKA P., BÖHM M., SCHÖNFELDER O, BERAN R.: Influence of Using Recycled Polyurethane Particles as a Filler on Properties of Polyurethane Adhesives for Gluing of Wood, *BioResources*, Feb. 2018 , 13(2):2592-2601

BERAN R., ZÁRYBNICKÁ L., MACHOVÁ D.: Recycling of rigid polyurethane foam: micro-milled powder used as active filler in polyurethane adhesives; *J Appl Polym Sci*. 2020; e49095. <https://doi.org/10.1002/app.49095> (Wiley)

BERAN R., ZÁRYBNICKÁ L., MACHVÁ D., VEČEŘA M., KALENDA P.: Wood adhesives from waste-free recycling depolymerisation of flexible polyurethane foams, *Journal of Cleaner Production*, 2021, 127142, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127142>

Postery na domácích konferencích

BERAN R., Polyurethane binders and adhesives using recycled polyurethane waste, *Sborník X. Konference pigmenty a pojiva*, Seč 6.-7. 11. 2017, str. 135-138, ISBN 978-80-906269-2-8 (Poster)

Přednášky na domácích konferencích

BERAN R., Polyurethane Binders and Adhesives Using Recycled Polyurethane Waste – New Aspects, *KPP Seč*, 5.11.2018, str. 41, ISBN 987-80-906269-3-5 (Přednáška)

8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Download from web: <https://www.polyurethanes.org/en/what-is-it/>
- [2] Polyurethane foam market: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polyurethane-foams-market-1251.html>
- [3] Kathalewar, Mukesh & Joshi, Padmanabh & Sabnis, Anagha & Malshe, Vinod. (2013). Non-isocyanate polyurethanes: From chemistry to applications. RSC Adv.. 3. 4110-4129. 10.1039/C2RA21938G.
- [4] US patent US5332764A: Polyether polyol production of a flexible urethane foam and shaped article therefrom (1994)
- [5] Patent WO2016056553A1: Polyol composition for rigid polyurethane foam and process for producing rigid polyurethane foam (2016)
- [6] <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/13039/attachments/1/translations/en/renditions/native> (dichlormethan: restrikce pro výrobu PU pěn)
- [7] Mleziva, Josef: Výroba polymerů, str. 156, VŠCHT Pardubice 1992, ISBN 80-85113-19-8
- [8] Website of Polyurethane Manufacturers Assotiation (basic PUR calculations): <http://www.pmahome.org/main/resources-and-publications/virtual-technical-library/section-5/>.
- [9] Müller, Ulrich & Veigel, Stefan & Follrich, Jürgen & Gabriel, Joseph & Gindl, Wolfgang. (2009). Performance of One Component Polyurethane in Comparison to Other Wood Adhesives.
- [10] Behrendt, Gerhard, Naber, B.W., (2009). The recycling of polyurethanes (review). J Univ Chem Technol Metallurgy. 44. 3-23.
- [11] Piszczyk Ł, Danowska M, Mietlarek-Kropidłowska A, Szyszká M, Strankowski M. Synthesis and thermal studies of flexible polyurethane nanocomposites foams obtained using nanoclay modified with flame retardant compound. J Therm Anal Calorim. 2014;118:901–9. doi:10.1007/s10973-014-3878-0

- [12] Jung, H.C., Ryu, S.C., Kim, W.N., Lee, Y.-B., Choe, K.H. and Kim, S.-B. (2001), Properties of rigid polyurethane foams blown by HCFC 141B and distilled water. *J. Appl. Polym. Sci.*, 81: 486-493. <https://doi.org/10.1002/app.1461>).
- [13] Jung, H.C., Kang, S.J., Kim, W.N., Lee, Y.-B., Choe, K.H., Hong, S.-H. and Kim, S.-B. (2000), Properties of crosslinked polyurethanes synthesized from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and polyester polyol. *J. Appl. Polym. Sci.*, 78: 624-630. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001017\)78:3<624::AID-APP180>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001017)78:3<624::AID-APP180>3.0.CO;2-O)
- [14] Rebonded Flexible Foams, Isopa 08-97-REC.-0025-FACT SHEET, June. 2001, Belgium
- [15] Hýsek, Štěpán, Šedivka, Přemysl, Böhm, Martin, Schönfelder, Ondřej, and Beran, Rudolf. "Influence of Using Recycled Polyurethane Particles as a Filler on Properties of Polyurethane Adhesives for Gluing of Wood" *BioResources* [Online], Volume 13 Number 2 (16 February 2018), *Bioresources* 13(2):2592-2601 DOI: 10.15376/biores.13.2.2592-2601.
- [16] Mao, A., Shmulsky, R., Li, Q., and Wan, H. (2014). "Recycling polyurethane materials: A comparison of polyol from glycolysis with micronized polyurethane powder in particleboard applications," *BioRes.* 9(3), 4253-4265
- [17] Beran R, Zarybnicka L, Machova D. Recycling of rigid polyurethane foam: Micro-milled powder used as active filler in polyurethane adhesives. *J Appl Polym Sci.* 2020; e49095. <https://doi.org/10.1002/app.49095>.
- [18] Gama NV, Ferreira A, Barros-Timmons A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials* (Basel). 2018 Sep 27;11(10):1841. doi: 10.3390/ma11101841. PMID: 30262722; PMCID: PMC6213201.
- [19] Gregory A. Campbell and William C. Meluch. Polyurethane foam recycling. Superheated steam hydrolysis, *Environmental Science & Technology* 1976 10 (2), 182-185 DOI: 10.1021/es60113a008
- [20] Wołosiewicz-Głąb, Marta & Pięta, Paulina & Sas, Sebastian & Grabowski, Łukasz. (2017). Plastic waste depolymerization as a source of energetic heating oils. *E3S Web of Conferences*. 14. 02044. 10.1051/e3sconf/20171402044.

- [21] Bicerano, Jozef & Daussin, R.D. & Elwell, et al.. (2004). Flexible Polyurethane Foams. 10.1201/9780203506141.ch6.
- [22] Lorusso, Caterina & Vergaro, Viviana & Conciauro, Francesca & Ciccarella, Giuseppe & Congedo, Paolo. (2017). Thermal and mechanical performance of rigid polyurethane foam added with commercial nanoparticles. *Nanomaterials and Nanotechnology*. 7. 184798041668411. 10.1177/1847980416684117.
- [23] ČSN EN ISO 9702 (641322): Plasty - Aminová tvrdidla pro epoxidy - Stanovení obsahu dusíku v primárních, sekundárních a terciárních aminových skupinách
- [24] ASTM D4274 – 16: Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols
- [25] Mohd Noor, M.A., Sendijarevic, V., Hoong, S.S. et al. Molecular Weight Determination of Palm Olein Polyols by Gel Permeation Chromatography Using Polyether Polyols Calibration. *J Am Oil Chem Soc* 93, 721–730 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2812-y>
- [26] Beran, R., Zárbynická, L., Machová, D., Večeřa, M., Kalenda, P.,
Wood adhesives from waste-free recycling depolymerisation of flexible polyurethane foams, *Journal of Cleaner Production*, 2021, 127142, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127142>
- [27] ČSN EN 302-1 (2013): Lepidla pro nosné dřevěné konstrukce - Zkušební metody - Část 1: Stanovení podélné pevnosti ve smyku při tahovém namáhání.
- [28] Download <https://www.jowat.com/en/ / vlastnosti PUR lepidel>
- [29]
<https://www.glueguru.co.nz/site/glueguruunleashed/images/Brands/Loctite/TechnicalFiles/PU RBOND%20HB%20S309%20TDS.pdf> / vlastnosti PUR lepidel
- [30] Dipole moments: <http://stenutz.eu/chem/solv28.php>
- [31] Červinka, O. a kol.: Mechanismy organických reakcí, 2. vyd., SNTL 1981
- [32] Download https://www.czchem.cz/img/cms/bezpecnostni_listy/dms.pdf, kap. 10
- [33] Marianne S. Rolph,^a Anna L. J. Markowska,^b Colin N. Warriner^b and Rachel K. O'Reilly: Blocked isocyanates: from analytical and experimental considerations to non-polyurethane applications, s: *Polym. Chem.*, 2016, 7, 7351

- [34] US Patent: US4212962A (1980): Epsilon Caprolactam Blocked Polyisocyanates
- [35] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2nd Ed., Butterworths, London (1958)
- [36] Download TDS of Lupranol 2072:
<https://chemicals.basf.com/global/en/Monomers/isocyanates-and-polyols/polyols.html>
- [37] Basonat HW 1080PC download: <https://dispersions-resins-products.basf.us/products/basonat-hw-1180pc>
- [38] A. Fangareggi, L. Bertucelli, Thermoset insulation materials in appliances, buildings and other applications, in: *Thermosets*, Elsevier, 2012: pp. 254–288
- [39] Polymer Properties Database (polyurethane hot melt):
<http://polymerdatabase.com/Adhesives/TPU%20Adhesives.html>
- [40] Marulanda Arevalo, Jose & Martínez Casanova, Miguel & Abenojar, Juana & PEREZ, ANTONIO. (2019). Characterization a polyurethane-based reactive hot melt adhesive for applications in materials. *DYNA*. 86. 247-253. 10.15446/dyna.v86n210.78244.

9 SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Základní reakce při syntéze PUR pěn str. 14
- Obr. 2 Hlavní skupiny polyolů pro výrobu PUR pěn str. 14
- Obr. 3 Polyisokyanurát str. 15
- Obr. 4 Vratnost gelující reakce str. 17
- Obr. 5 Cesty recyklace PUR pěn str. 20
- Obr. 6 Schéma glykolýzy a acidolýzy PUR pěn str. 22
- Obr. 7 Mlecí zařízení: a) Nožový mlýn Mavet SM-Lab a síto 0,5 mm; b) dvouválcový mlýn Buzuluk 14201; c) ultracentrifugační mlýn Retsch ZM200 pro kryogenní mletí; d) Dispergační nástroj IKA S50N-G45G pro mletí rPUF v prostředí polyolu. str. 33
- Obr. 8 Aparatura pro depolymeraci PUR pěn (míchaná olejová lázeň, vstup míchadla, inertního plynu, teploměru, zpětného chladiče a doplňování surovin) str. 35
- Obr. 9 Sestava lepeného spoje pro testování pevnosti lepeného spoje v tahu za smyku (ČSN EN 302-1) str. 38
- Obr. 10 Granulometrie mletých částic: a) mletí ve dvouválcovém mlýnu; b) mletí v nožovém mlýnu str. 40
- Obr. 11 Porovnání morfologie mikromleté rPUF pěny různými metodami mletí: a) optický mikroskop 500x: prach z válcového mlýnu; b) SEM 2000x: prach z válcového mlýnu; c) optický mikroskop 100x: prach z nožového mlýnu; d) SEM 2000x: prach z nožového mlýnu; e) optický mikroskop 250x: prach z kryogenního mletí na ultracentrifugačním mlýnku str. 44
- Obr. 12 Viskozita 1K PUR lepidla modifikovaného mikromletou pěnou rPUF; vliv podílu náhrady polyolu recyklátem. Porovnání recyklátu z dvouválcového mlýnu a z nožového mlýnu str. 46
- Obr. 13 Pevnost lepeného spoje v závislosti na míře náhrady polyolu mikromletým recyklátem rPUF (dvouválcový mlýn) str. 47
- Obr. 14 FT-IR spektrum tuhého produktu polymerační reakce ϵ -kaprolaktamu, katalyzované methoxidem sodným (modře) odpovídá polyamidu (červeně) str. 53
- Obr. 15 Časový průběh depolymerace fmPUF v systému PC/KAc str. 54

Obr. 16	Rozdělení recyklátu depolymerizované pěny fmPUF na tekutou horní a pryskyřičnou spodní fázi	str. 54
Obr. 17	GPC panenského (výchozího) a recyklovaného polyolu	str. 57
Obr. 18a	IR spektrum výchozího polymeru fmPUF	str. 58
Obr. 18b	IR spektra panenského (červeně) a recyklovaného (modře) polyolu; recyklát je kontaminován propylenkarbonátem	str. 59
Obr. 19a	GC-MS chromatogram laboratorního vzduchu	str. 59
Obr. 19b	GC-MS chromatogram vzduchu z rekční baňky	str. 60
Obr. 20	GPC pryskyřičné fáze s $M_w = 453 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, vč. kontaminace PC (pík v elučním objemu 17,5 ml)	str. 62
Obr. 21	FTIR spektra obou produktů depolymerace: recyklovaný polyol (modře) ve srovnání s pryskyřičnou fází (červeně)	str. 62
Obr. 22	Tvrdá pěna vytvořená reakcí pryskyřičné fáze s MDI	str. 67
Obr. 23	Schéma postupu disertační práce	str. 68

10 SEZNAM TABULEK

Tab. 1	Obvyklé diisokyanáty	str. 15
Tab. 2	Katalyzátory pro výrobu PUR pěn	str. 16
Tab. 3	Kategorie polyuretanových lepidel	str. 17
Tab. 4	Typické složení měkké PUR pěny	str. 23
Tab. 5	Typická formulace tvrdých PU pěn	str. 24
Tab. 6	Vliv aditivace polyolu mikromletým prachem rPUF na OH a NH reaktivitu	str. 44
Tab. 7	Jednosložkové PUR lepidlo modifikované mikromletým recyklátem rPUF: vliv modifikace lepidla na pevnost v tahu volného filmu, průtažnost volného filmu při přetržení a pevnosti v tahu ve smyku lepeného spoje	str. 46
Tab. 8	Přehled hlavních studovaných typů chemolýzy a depolymerace měkké PUR pěny fmPUF	str. 48
Tab. 9	Dipólové momenty nereaktivních médií pro depolymeraci	str. 51
Tab. 10	GPC analýza původního („panenského“) polyolu a recyklovaného polyolu	str. 57
Tab. 11	Stanovení hydroxylového a aminového čísla recyklovaného polyolu	str. 58
Tab. 12	Elementární analýza výchozí pěny fmPUF a pryskyřičné fáze depolymerace (hmotnostní procenta)	str. 61
Tab. 13	Vlastnosti 1K lepidla na bázi recyklovaného polyolu	str. 64
Tab. 14	Pevnost lepeného spoje s 1K lepidlem s obsahem recyklovaného polyolu	str. 64
Tab. 15	Základní vlastnosti dvousložkových PUR lepidel z neseparovaného recyklátu fmPUF	str. 65
Tab. 16	2K PUR lepidla: hodnocení pevnosti v tahu ve smyku spoje dřevo/dřevo	str. 65

11 PŘÍLOHY

Přílohou disertační práce jsou dvě autorské publikace v samostatné vazbě:

1. Beran R, Zarybnicka L, Machova D.: Recycling of rigid polyurethane foam: Micro-milled powder used as active filler in polyurethane adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020 (Wiley)

2. Beran, R., Zárybnická, L., Machová, D., Večeřa, M., Kalenda, P.: Wood adhesives from waste-free recycling depolymerisation of flexible polyurethane foams, *Journal of Cleaner Production*, 2021 (Elsevier)