



RĪGAS TEHNISKĀ
UNIVERSITĀTE

Aiga Ivdre

INOVATĪVU POLIOLU SISTĒMU IZSTRĀDNE NO RECIKLĒTA POLIETILĒNTEREFTALĀTA UN ATJAUNOJAMO IZEJVIELU RESURSIEM CIETĀ POLIURETĀNA PUTUPLASTA IEGŪŠANAI

Promocijas darba kopsavilkums



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Polimēru materiālu institūts

Aiga Ivdre

Doktora studiju programmas “Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

INOVATĪVU POLIOLU SISTĒMU IZSTRĀDNE NO RECIKLĒTA POLIETILĒNTEREFTALĀTA UN ATJAUNOJAMO IZEJVIELU RESURSIEM CIETĀ POLIURETĀNA PUTUPLASTA IEGŪŠANAI

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:

profesors *Dr. sc. ing.*
REMO MERIJS-MERI,

vadošais pētnieks *Dr. sc. ing.*
UĢIS CĀBULIS

RTU Izdevniecība

Rīga 2020

Ivdre, A. Inovatīvu poliolu sistēmu izstrādne no reciklēta polietilēntereftalāta un atjaunojamo izejvielu resursiem cietā poliuretāna putuplasta iegūšanai. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2020. 40 lpp.

Iespiests saskaņā ar Ķīmijas zinātņu nozares promocijas padomes "RTU P-01" 2020. gada 17. septembra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/8.

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta Polimēru laboratorijā un Rīgas Tehniskās universitātes Polimēru materiālu institūtā.



Materiālzinātnes un
lietišķās ķīmijas fakultāte



Šis darbs ir izstrādāts ar Eiropas Reģionālās attīstības fonda atbalstu projektā Nr. 2014/0043/2DP/2.1.1.1.0/14/APIA/VIAA/063 "Inovatīvu poliolu un poliolu sistēmu izstrādne no reciklēta polietilēntereftalāta (PET) pārslām un atjaunojamo izejvielu resursiem".



EIROPAS SAVIENĪBA

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

<https://doi.org/10.7250/9789934225239>

ISBN 978-9934-22-522-2 (print)

ISBN 978-9934-22-523-9 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2020. gada 3. decembrī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. sc. ing.* Jurijs Ozoliņš,
Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Profesors *Dr. sc. ing.* *Hynek Benes*,
Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Čehija

Docents *Dr. chem.* Ingars Reinholds,
Latvijas Universitāte, Latvija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Aiga Ivdre (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs sagatavots kā tematiski vienota zinātnisko publikāciju kopa. Tajā iekļautas sešas publikācijas angļu valodā. Promocijas darba kopējais apjoms ir 74 lpp. Kopsavilkumā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 19 attēli, sešas tabulas, kopā 40 lpp. Kopsavilkumā izmantoti 72 literatūras avoti.

SATURS

APZĪMĒJUMI UN SIMBOLI	5
IEVADS	6
Tēmas aktualitāte.....	6
Darba mērķi un uzdevumi	7
Darba zinātniskā nozīme un novitāte	7
Darba praktiskā nozīme.....	8
Galvenās izvirzītās tēzes aizstāvēšanai	8
Darba struktūra un apjoms	8
Darba aprobācija un publikācijas	9
1. LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS	10
2. METODIKA.....	12
2.1. Eksperimentu plāns.....	12
2.2. Polioliu sintēze un raksturošana.....	13
2.3. PU putuplastu receptūras, iegūšana un raksturošana	15
3. REZULTĀTU KOPSAVILKUMS	17
3.1. Polioli.....	17
3.1.1. Polioliu struktūra	17
3.1.2. Polioliu piemērotība cieto PU putuplastu iegūšanā	20
3.1.3. Ilgtspējīgo izejvielu daudzums	22
3.2. Cietie PU putuplasti	23
3.2.1. Cietie PU putuplasti no polioliem ar dažādām PET/DEG attiecībām	24
3.2.2. Cietie PU putuplasti no polioliem ar dažādām RO/PET un TO/PET attiecībām	25
3.2.3. Cietie PU putuplasti ar dažādiem izocianāta indeksiem.....	26
3.2.4. Cietie PU putuplasti no polioliem ar funkcionālajām piedevām	30
3.2.5. Perspektīvākie cietie PU putuplasti	33
SECINĀJUMI.....	34
LITERATŪRAS SARAKSTS	36
PATEICĪBAS.....	40

APZĪMĒJUMI UN SIMBOLI

ADA – adipīnskābe
DEG – dietilēnglikols
DMA – dinamiski mehāniskā analīze
 E – elastības modulis
EG – etilēnglikols
GL – glicerīns
GL/ADA – aromātiskie poliestera polioli no PET ar glicerīnu un adipīnskābi kā funkcionālajām piedevām
GL/ADA-RO – aromātiskie poliestera polioli no PET un rapšu eļļas ar glicerīnu un adipīnskābi kā funkcionālajām piedevām
 I – izocianāta indekss
indekss x – perpendikulāri putošanās virzienam
indekss z – paralēli putošanās virzienam
KAc – kālija acetāts
 λ – siltumvadītspējas koeficients
LUPR – putuplastu sērija no *Lupranol 3300* bāzes poliola
 μ – viskozitāte
NEO – putuplastu sērija no *Neopolyol 380* bāzes poliola
 OH_{sk} – hidroksilskaitlis
PET – polietilēntereftalāts
PMDI – polimerizēts difenilmetāna diizocianāts
PIR – polizocianurāts
PU – poliuretāns
 $R.M.$ – relatīvais gaisa mitrums
RO/PET – rapšu eļļas / polietilēntereftalāta
RO/TEA – rapšu eļļas / trietanolamīna
 σ – spiedes stiprība
 $\tan\delta$ – slāpēšanas koeficients
TEA – trietanolamīns
 T_g – stiklošanās temperatūra
TO/PET – taleļļas/polietilēntereftalāta

IEVADS

Tēmas aktualitāte

Pieaugot sabiedrības atbildībai pret vidi, arvien lielāks likumdošanas un direktīvu uzsvars tiek likts uz ilgtspējīgu resursu (gan atjaunojamo, gan otrreiz pārstrādāto – reciklēto) kā vērtīgu izejvielu izmantošanu dažādu materiālu iegūšanai. Tas attiecas arī uz poliuretānu (PU) putuplastiem, ko pārsvarā iegūst no naftas produktu izejvielām.

Cietais PU putuplasts tiek plaši lietots kā viens no efektīvākajiem siltumizolācijas un kriogēnās izolācijas materiāliem, kas samazina energoresursu patēriņu dažādās nozarēs. PU izmantošana siltumizolācijā aizvien pieaug, un tā ražošanā tiek meklēti lētāki un labāki risinājumi. Pamatizejvielas PU iegūšanā ir poliols un izocianāts. Reciklētu materiālu un atjaunojamo izejvielu izmantošanai poliolu ražošanā ir vairākas priekšrocības: ražošana ir videi draudzīgāka, iespējams uzlabot galaprodukta īpašības. Promocijas darbā par šādām izejvielām poliolu sintēzei izvēlētas rapšu eļļa un taleļļa kā atjaunojamie resursi un polietilēntereftalāta (PET) pārslas no PET pudelēm kā otrreiz pārstrādātais materiāls.

Mūsdienās augu eļļas jau tiek izmantotas poliolu ražošanā. Pārsvarā tiek lietota sojas pupu eļļa. Sojas pupas nav Eiropas valstīm un klimata joslai raksturīga kultūra, taču rapšu eļļa būtu konkurētspējīga poliolu izejviela. Tā ir viena no populārākajām augu eļļām, ko iegūst gan no Latvijā, gan citur Eiropā audzētā rapša. Savukārt taleļļa ir viens no komerciāli svarīgākajiem celulozes un papīra ražošanas blakusproduktiem.

PET ir viens no daudzpusīgākajiem polimēriem, kas galvenokārt tiek izmantots tekstilšķiedru un dažādu dzērienu pudeļu ražošanai. Visā pasaulē bažas rada izlietoto PET pudeļu pārstrāde, jo, lai gan PET pudeles nerada tiešu risku videi, tās apkārtējā vidē nesadalās un līdz ar to veido ievērojamu tilpuma daļu no cieto atkritumu plūsmas. Šobrīd pasaulē un arī Latvijā turpina strauji attīstīties izlietoto PET pudeļu otrreizējā pārstrāde, kur PET tiek atdalīts no atkritumu plūsmas un veikta tā mehāniskā reciklēšana jeb pārstrāde, iegūstot PET granulas un dažādas kvalitātes PET pārslas. PET ķīmiskajā pārstrādē var iegūt aromātiskos poliestera poliolus, kas piemēroti PU ražošanā.

Tirgū pieejamajiem polioliem, kas iegūti, pārstrādājot tikai industriālos PET atkritumus, ir vairāki ļoti būtiski trūkumi: augsta viskozitāte, nesavietojamība ar fizikālajiem uzputošanās reaģentiem, kristalizēšanās, uzglabājot istabas temperatūrā. Augsta viskozitāte un kristalizēšanās apgrūtina PU putuplastu iegūšanu industriālajās smidzināšanas un lejamajās iekārtās – nepieciešama poliola priekšsildīšana un lielākas sūkņu jaudas. Nesavietojamība ar fizikālajiem uzputošanās reaģentiem un kristalizēšanās istabas temperatūrā neļauj ilgstoši uzglabāt poliolu sistēmas stabilā veidā – sistēmu atslāņošanās un neviendabīgums negatīvi ietekmē no tām iegūto PU putuplastu īpašības. Savukārt lielākā daļa no tirgū pieejamajiem polioliem no augu eļļām savā ķīmiskajā struktūrā nesatur aromātisko grupu, līdz ar to no tiem iegūto PU putuplastu termiskās un mehāniskās īpašības ir vājākas nekā putuplastiem no polioliem ar aromātisko struktūru. Poliolus ar labākām īpašībām būtu iespējams iegūt, ja to sintēzē izmantotu gan PET, gan augu eļļu.

Darba mērķi un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir izstrādāt inovatīvus, cietā PU putuplastu iegūšanai piemērotus polioliņus no otrreiz pārstrādāta PET pārslām un atjaunojamo izejvielu resursiem (rapšu eļļas un taleļļas) un novērtēt polioliņi ietekmi uz cieto PU putuplastu kā siltumizolācijas materiāla svarīgākajām īpašībām.

Atbilstoši darba mērķim izvirzīti šādi uzdevumi:

- 1) izstrādāt polioliņi sintēzes metodoloģiju no taleļļas un PET (TO/PET), kā arī no rapšu eļļas un PET (RO/PET) ar un bez funkcionālajām piedevām;
- 2) raksturot iegūtos polioliņi, pārbaudīt to saderību ar fizikālajiem uzpatošanās reaģentiem un noteikt to stabilitāti ilglaicīgā uzglabāšanā;
- 3) no sintezētajiem polioliņiem izstrādāt polioliņi sistēmas (receptūras) un iegūt cietos PU putuplastus ar izocianāta indeksu 130 ($II = 130$);
- 4) no RO/PET polioliņiem iegūt PU putuplastus ar dažādiem izocianāta indeksiem;
- 5) raksturot un izvērtēt rapšu eļļas, taleļļas, PET, funkcionālo piedevu daudzumu un izocianāta indeksa ietekmi uz cieto PU putuplastu īpašībām;
- 6) iegūtos PU putuplastus no sintezētajiem polioliņiem salīdzināt ar PU putuplastiem, kas iegūti no rapšu eļļas, taleļļas un komerciāli pieejamiem polioliņiem (references polioliņiem).

Darba zinātniskā nozīme un novitāte

Pētījumu rezultātā izstrādāta TO/PET polioliņi un RO/PET polioliņi sintēze ar un bez funkcionālajām piedevām – šķērssaistīšanās reaģentu glicerīnu (GL) un ķēdes pagarinātāju adipīnskābi (ADA). Noteikti optimālākie sintēzes apstākļi un izejvielu attiecības. Iegūti inovatīvi polioliņi, kas veido stabilu homogēnu sistēmu ar fizikālajiem uzpatošanās reaģentiem un citām polioliņi sistēmas sastāvdaļām.

Izpētīts, kā rapšu un taleļļas, PET, funkcionālo piedevu un izocianāta daudzums ietekmē cieto PU putuplastu spiedes stiprību, elastības moduli, ūdens absorbciju, slēgto poru saturu, siltumvadītspēju u. c. PU kā siltumizolācijas materiāla raksturīgākās īpašības. Noteikti piemērotākie polioliņi un ieteicamie izocianāta indeksi cieto PU putuplastu iegūšanai, salīdzinot ar cietajiem PU putuplastiem no references polioliņiem. Izstrādāto cieto PU putuplastu īpašības atbilst siltumizolācijas materiāla lietojumam.

Darba praktiskā nozīme

Izstrādātas sintēzes metodes inovatīvu poliolu iegūšanai no PET un rapšu eļļas, kā arī no PET un taleļļas. Iegūtie zemas viskozitātes polioli ir saderīgi ar fizikālajiem uzputošanās reaģentiem un nekristalizējas istabas temperatūrā. Līdz ar to iespējams veidot poliolu sistēmas, kas ir stabilas ilgtermiņa uzglabāšanā.

Pierādīta poliolu piemērotība cieto PU putuplastu iegūšanā. Iegūto galamateriālu īpašības ir piemērotas, lai tos izmantotu kā siltumizolācijas materiālus. Tie ir novērtēti kā konkurētspējīgi ar komerciāli pieejamajiem cietajiem PU putuplastiem.

Galvenās izvirzītās tēzes aizstāvēšanai

1. No rapšu eļļas un PET, kā arī no taleļļas un PET, iespējams sintezēt zemas viskozitātes poliolus, kas, ilgstoši uzglabājot, ir noturīgi pret kristalizēšanos, kā arī ir savietojami ar uzputošanās reaģentiem.
2. RO/PET un TO/PET polioli ir piemēroti cieto PU putuplastu iegūšanā.
3. Poliolu sintēzē izmantojot GL un ADA kā funkcionālās piedevas, iespējams variēt un uzlabot no tiem iegūto cieto PU putuplastu īpašības.
4. RO/PET un TO/PET poliolu aromātiskā struktūra ļauj iegūt cietos PU putuplastus ar uzlabotām termiskām un mehāniskām īpašībām, salīdzinot ar PU putuplastiem, kas iegūti no rapšu eļļas un taleļļas polioliem bez aromātiskās struktūras.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs sagatavots kā tematiski vienota zinātnisko publikāciju kopa par inovatīvu poliolu sintēzi no reciklēta PET un atjaunojamām izejvielām un to izmantošanu cietā PU putuplasta iegūšanai. Tika iegūti un raksturoti trīs veidu polioli un no tiem iegūtie PU putuplasti:

- 1) no rapšu eļļas un PET bez funkcionālajām piedevām variējot:
 - a) PET un dietilēnglikola (DEG) attiecību (1. publikācija);
 - b) RO/PET attiecību (2. publikācija);
 - c) izocianāta indeksu (3. publikācija);
- 2) no taleļļas un PET (4. publikācija);
- 3) no rapšu eļļas un PET ar funkcionālajām piedevām – GL un ADA (5. un 6. publikācija).

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba zinātniskie sasniegumi un galvenie rezultāti atspoguļoti sešās pilna teksta zinātniskajās publikācijās, kā arī par tiem ziņots četrās starptautiskās zinātniskās konferencēs.

Zinātniskās publikācijas

1. **A. Paberza**, A. Fridrihsone-Girone, A. Abolins, U. Cabulis. Polyols from recycled poly(ethylene terephthalate) flakes and rapeseed oil for polyurethane foams. *Polimery*, **2015**, 60 (9), 572–578.
2. **A. Ivdre**, A. Fridrihsone-Girone, A. Abolins, U. Cabulis. Effect of Different Concentration of Rapeseed Oil and Recycled Poly (Ethylene Terephthalate) in Polyols for Rigid Polyurethane Foams. *Journal of Cellular Plastics*, **2018**, 54 (2), 161–177.
3. **A. Ivdre**, A. Abolins, I. Sevastyanova, M. Kirpluks, R. Merijs-Meri, U. Cabulis. Polyurethane/Polyisocyanurate Foams with Various Isocyanate Indices Based on Polyols from Rapeseed Oil and Waste PET. *Polymers: Cellular Polymeric Materials*, **2020**, 12, 738.
4. **A. Ivdre**, G. D. Soto, U. Cabulis. Polyols Based on Poly(ethylene terephthalate) and Tall Oil: Synthesis and Perspective in Production of Rigid Polyurethane Foams. *Journal of Renewable Materials*, **2016**, 4, 285–293.
5. G. Gaidukova, **A. Ivdre**, A. Fridrihsone, A. Verovkins, U. Cabulis, S. Gaidukovs. Polyurethane rigid foams obtained from polyols containing bio-based and recycled components and functional additives. *Industrial Crops and Products*, **2017**, 133–143.
6. S. Gaidukovs, G. Gaidukova, **A. Ivdre**, U. Cabulis. Viscoelastic and thermal properties of polyurethane foams obtained from renewable and recyclable components. *Journal of Renewable Materials*, **2018**, 6 (7), 755–763.

Darba rezultātu prezentācijas starptautiskās zinātniskās konferencēs

1. **A. Ivdre**, G. D. Soto, U. Cabulis. Polyols Based on Tall Oil and Rapeseed Oil in Combination with PET for Production of Rigid Polyurethane Foams. *BiPoCo 2016*, Szeged, Hungary, 28 August–1 September 2016.
2. A. Abolins, **A. Paberza**, A. Fridrihsone-Girone, U. Cabulis. Recycled PET flakes and rapeseed oil as feedstock for rigid polyurethane foams. *Baltic Polymer Symposium 2015*, Latvia, Sigulda, 16–18 September 2016.
3. **A. Paberza**, A. Fridrihsone-Girone, A. Abolins, U. Cabulis. Rigid polyurethane foams as thermal insulation material based on recycled PET and rapeseed oil. *6th Workshop Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry*, Portugal, Bragança, 15–17 July, 2015.
4. U. Cabulis, M. Kirpluks, **A. Paberza**, A. Fridrihsone-Girone, I. Vitkauskiene. Balance between renewable and recyclable feedstock for rigid polyurethane foams. *6th Workshop Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry*, Portugal, Bragança, 15–17 July 2015.

1. LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS

Augu eļļas ir perspektīvas izejvielas biomateriālu sintēzei to plašās pieejamības, zemo izmaksu un to struktūrā esošo dažādo, potenciāli reaģētspējīgo grupu dēļ [1], [2]. Polioli no tādām augu eļļām kā sojas pupu [3], [4], rīcineļļas [5], [6], palmu eļļas [7], [8], saulespuķu [9], [10] un rapšu eļļas [11], [12] ir sintezēti un tiek pētīti kā alternatīva naftas pārstrādes produktu polioliem PU ražošanā. Rapsis ir īpaši nozīmīgs eļļas augs mērenajā klimata reģionā. Tā ražošanā ir vērojama pieaugoša tendence gan Eiropā, gan visā pasaulē [13], [14].

Tipiskās metodes poliolu iegūšanai no augu eļļām tiek lietotas arī poliolu sintēzei no rapšu eļļas: epoksidēšana un oksirāna gredzenu atvēršana [11], [15], pāresterificēšana ar trietanolamīnu un transamidēšana ar dietanolamīnu [15], [16]. Tādējādi PU tirgum var tikt piedāvāti rapšu eļļas polioli ar dažādu struktūru un īpašībām. PU putuplasti no rapšu eļļas polioliem, salīdzinot ar PU putuplastiem no naftas ķīmijas polioliem, uzrāda vairākas priekšrocības: zemāku ūdens absorbciju (tauskābju hidrofobitātes dēļ), augstāku termisko stabilitāti un lielāku atjaunojamo izejvielu daudzumu. Savukārt kā trūkumus var minēt zemāku spiedes stiprību un mazāku noturību pret drupšanu [11]. Cieto segmentu iekļaušana PU matricā varētu ļaut izvairīties no šiem trūkumiem un uzlabotu putuplastu mehāniskās īpašības [17]. Šim nolūkam PU receptūrās var veiksmīgi izmantot reciklēta PET poliolus [18], [19].

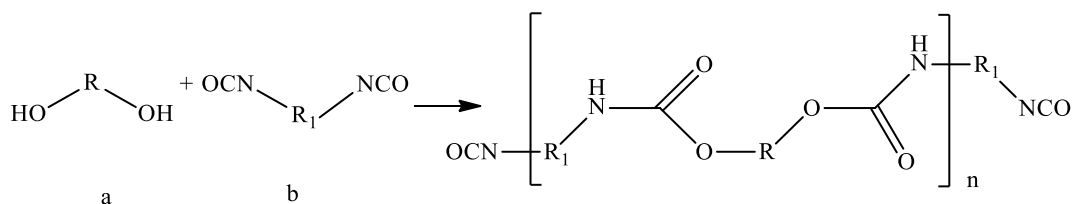
Viens no augu eļļu trūkumiem ir tas, ka vairums no tām ir pirmās paaudzes atjaunojamās izejvielas, respektīvi, tās tiek izmantotas arī pārtikā. Tāpēc poliolu sintēzei no taleļļas, kā otrās paaudzes atjaunojamās izejvielas, ir papildu priekšrocība [20]. Taleļļa ir skujkoku koksnes *Kraft* celulozes iegūšanas procesa blakusprodukts. Atšķirībā no augu eļļām, kas sastāv no triacilglicerīniem, taleļļa satur lielāku daudzumu nepiesātināto brīvo taukskābju (36–48 masas %), galvenokārt oleīnskābes un linolskābes, kā arī sveķskābes (26–42 masas %). Sveķskābes ir organisko skābju maisījums, kas rodas terpēnu oksidēšanās un polimerizācijas reakcijās [21].

Taleļļas poliolus var iegūt, taukskābēs esošajām karboksilgrupām reaģējot ar trietanolamīnu (TEA) vai dietanolamīnu, izmantojot esterifikāciju vai amidizāciju [22]. Patentu literatūrā [23] atrodama arī taleļļas esterifikācija ar aromātiskiem poliestera polioliem. Turklāt tika atklāts, ka šie polioli ir saderīgi ar trihlorfluormetāna uzputošanās reaģentu.

PET kā iepakojuma materiāla lielā popularitāte un tā nespēja bioloģiski noārdīties rada ievērojamu daudzumu atkritumu, tāpēc efektīva PET pārstrāde ir ļoti būtiska [24], [25]. 2017. gadā pārstrādei tika savākti 58,2 masas % (1,9 miljoni tonnu) no vairāk nekā trim miljoniem tonnu PET pudeļu Eiropas tirgū [26]. PET atkritumus var pārstrādāt ar fizikālām vai ķīmiskām metodēm. Viens no PET ķīmiskās pārstrādes produktiem, kas piemērots PU iegūšanai, ir aromātiski poliestera polioli. Ir dažādi PET ķīmiskās pārstrādes veidi aromātisku poliesteru poliolu iegūšanai: hidrolīze, aminolīze, metanolīze un glikolīze [27]. Glikolīze ir populārākā ķīmiskās pārstrādes metode, ko PET pārstrādei lieto arī komerciālā līmenī [28]. Glikolīzē tiek izmantoti dažādi depolimerizācijas reaģenti, piemēram, etilēnglikols (EG) [24], [28], DEG [29], [30], propilēnglikols [32] u. c., lai iegūtu oligomērus vai oligoesterdiolus/poliolus ar gala hidroksilgrupām. Kā minēts iepriekš, aromātiskie poliestera

polioli uzlabo PU putuplastu mehāniskās īpašības un termisko stabilitāti. Tas arī daļēji atrisina PET atkritumu problēmas un samazina PU atkarību no naftas izejvielām. Kā PET polioliu trūkumi minami to augstā viskozitāte, kristalizēšanās un nesaderība ar uzputošanās reaģentiem [33]. Polioliem no augu eļļām šādu trūkumu nav. PET polioliu savietojamību varētu uzlabot, pievienojot ϵ -kaprolaktonu, butāndiolu, poliglikolus, glicerīnu vai adipīnskābes piedevas, kas maina aromātiskā poliestera molekulārās ķēdes sazarojumu un funkcionalitāti [33], [34]. Literatūrā ir ziņots arī par rīcineļļas un palmu eļļas pozitīvo ietekmi uz aromātisko poliestera polioliu struktūru [35], [36]. Tādējādi var uzlabot PU materiālu termiskās un fizikāli mehāniskās īpašības [38]. PET un dabisko eļļu, piemēram, rapšu un taleļļu, kombinācija arī varētu novērst minētos aromātiskā poliestera polioliu trūkumus un uzlabot tā piemērotību cieto PU putuplastu ražošanā.

Cietais PU un poliizocianurāta (PIR) putuplasts ir vieni no energoefektīvākajiem siltumizolācijas materiāliem, ko galvenokārt izmanto būvniecībā, kā arī saldēšanas iekārtās. PU veido eksotermiska reakcija starp alkanoliem ar divām vai vairāk reaģētspējīgām hidroksilgrupām ($-OH$) vienā molekulā (dioliem, trioliem, polioliem) un izocianātiem, kuriem vienā molekulā ir vairāk nekā viena reaģētspējīga izocianāta grupa ($-NCO$) (diizocianāti, poliizocianāti) (1.1. att.).



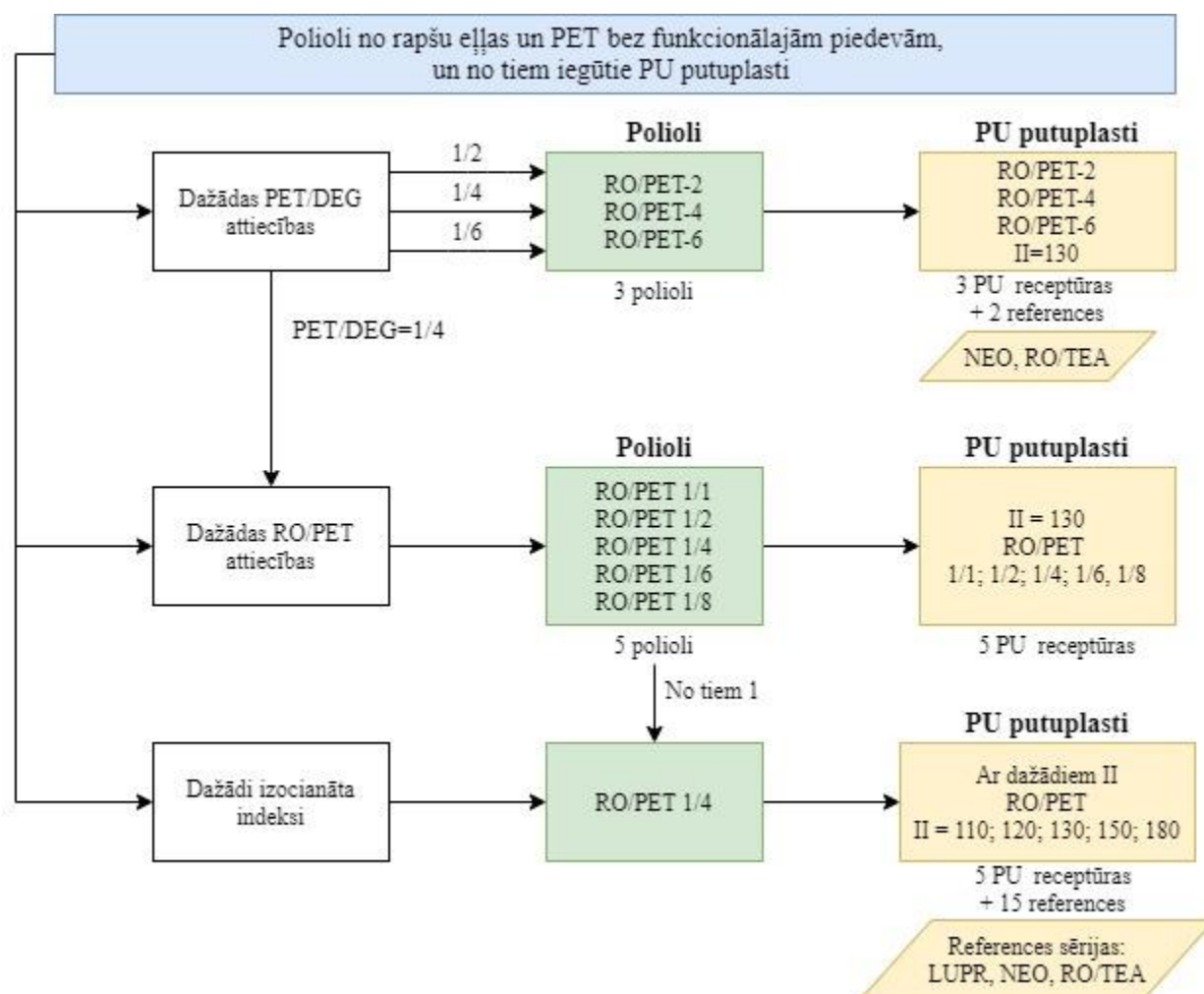
1.1. att. Pamatreakcija uretāna iegūšanai, a – diols, b – diizocianāts [39].

Savukārt blakus reakcijā trimerizējoties izocianātam, veidojas izocianurāts [40]. PU saišu un izocianurāta gredzenu daudzums ir cieši saistīts ar parametru, ko sauc par izocianāta indeksu, kas ir izmantotā izocianāta ekvivalenta daudzuma attiecība pret teorētiski nepieciešamo ekvivalento daudzumu, reizināta ar 100. Teorētiskais izocianāta ekvivalents daudzums ir vienāds ar vienu ekvivalentu izocianātu uz vienu hidroksilgrupu. Izmantojot lielāku izocianāta indeksu, PU putuplastā rodas vairāk izocianurāta gredzenu, kā arī palielinās neatjaunojamo materiālu daudzums galaproduktā. Izocianurāta gredzenu daudzums polimēra matricā ietekmē PU putuplastu īpašības – paaugstina stiklošanās temperatūru (T_g), uzlabo dimensiju stabilitāti, termisko stabilitāti, kā arī siltumizolācijas īpašības [15], [39]. Cietajam PU putuplastam izocianāta indekss parasti ir no 105 līdz 125, cietajam PU–PIR putuplastam – no 180 līdz 350 [42]. Iepriekš literatūrā nav ziņots par izocianāta indeksa ietekmi uz cieto PU un PIR putuplastu, kas iegūti no PET un dabīgo eļļu polioliem, īpašībām.

2. METODIKA

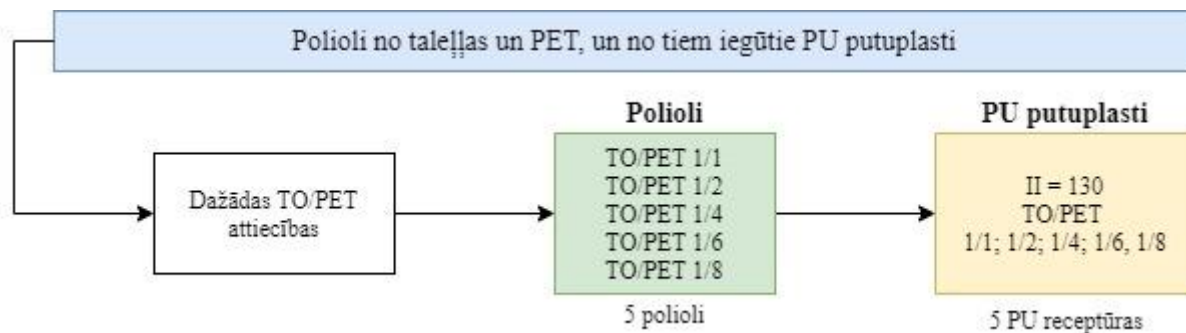
2.1. Eksperimentu plāns

2.1. attēlā redzams eksperimentu plāns RO/PET polioliu sintēzei bez funkcionālajām piedevām, kā arī cieto PU putuplastu iegūšanai no sintezētajiem polioliem. Vispirms tika sintezēti trīs polioli, kur PET depolimerizācijai izmantotas trīs dažādas PET/DEG attiecības. No tiem izvēlēta optimālākā, sintezēti pieci polioli ar dažādām rapšu eļļas un PET attiecībām. No visiem polioliem iegūti PU putuplasti ar izocianāta indeksu $II = 130$. No perspektīvākā RO/PET poliola izveidota PU putuplastu sērija ar dažādiem izocianāta indeksiem ($II = 110-180$). Salīdzināšanai izmantoti references PU putuplasti, kas iegūti no šādiem bāzes polioliem: alifātisks poliētera poliols *Lupranol 3300*, aromātisks poliētera poliols *Neopolyol 380* un rapšu eļļas / TEA (RO/TEA) poliols. References PU putuplastu sērijas tika nosauktas attiecīgi kā LUPR, NEO un RO/TEA sērijas.



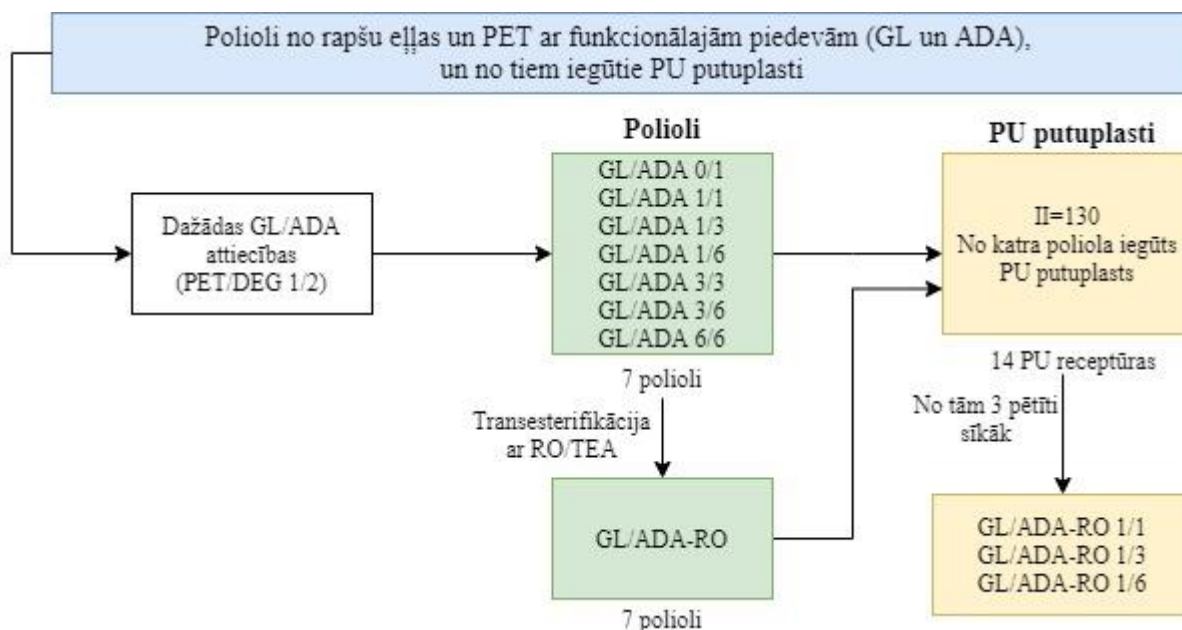
2.1. att. Shematisks eksperimentu plāns RO/PET polioliu sintēzei un PU putuplastu iegūšanai.

No taleļļas un PET tika sintezēti pieci TO/PET polioli un no tiem iegūta PU putuplastu sērija ar $II = 130$ (2.2. att.).



2.2. att. Shematisks eksperimentu plāns TO/PET poliolu sintēzei un PU putuplastu iegūšanai.

2.3. attēlā shematiski parādīts eksperimentu plāns rapšu eļļas un PET poliolu sintēzei ar funkcionālajām piedevām – GL un ADA. Vispirms tika sintezēti septiņi polioli, depolimerizējot PET ar DEG un pievienojot GL un ADA dažādās attiecībās. Iegūtie polioli nosaukti par GL/ADA polioliem. Šie polioli tika transesterificēti ar RO/TEA poliolu un iegūti septiņi jauni polioli – GL/ADA-RO polioli. Tika izstrādātas 14 PU receptūras un iegūti PU putuplasti ar $II = 130$. Trijiem no tiem atsevišķā publikācijā sīkāk tika raksturotas viskoelastiskās un termiskās īpašības [43].



2.3. att. Shematisks eksperimentu plāns GL/ADA un GL/ADA-RO poliolu sintēzei un PU putuplastu iegūšanai.

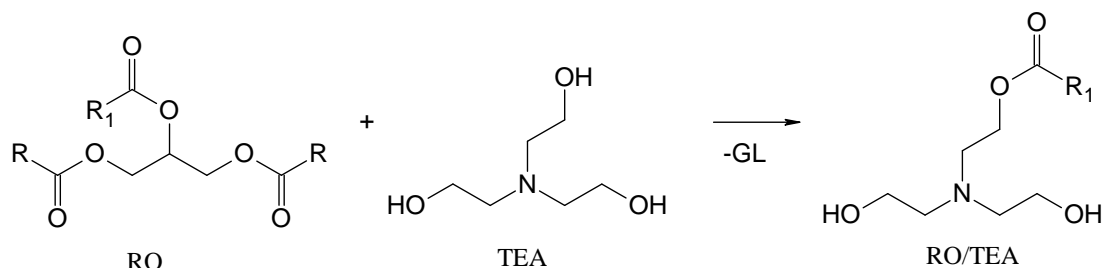
2.2. Poliolu sintēze un raksturošana

Visi polioli tika sintezēti 1 L trīskaklu kolbā, kas aprīkota ar mehānisko maisītāju, termopāri un argona ievades kapilāru.

RO/PET polioli tika iegūti nepārtrauktā divpakāpju sintēzē.

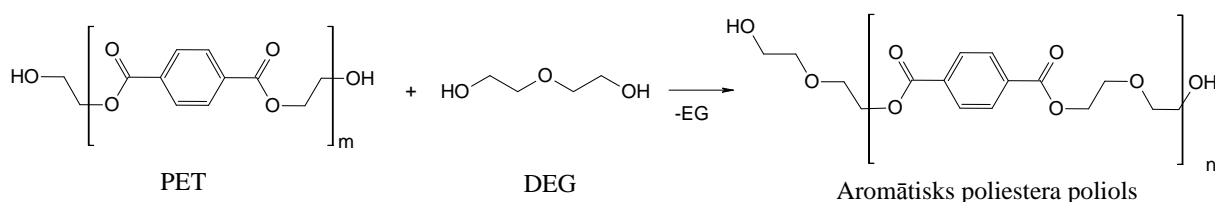
1. Pirmajā solī tika veikta rapšu eļļas transesterifikācija ar TEA $170\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā vienu stundu katalizatora cinka acetāta klātbūtnē. Molārā RO/TEA

attiecība bija 1 : 2,9, cinka acetāts tika pievienots 0,15 % no izejvielu (RO un TEA) masas. Idealizēta reakcijas shēma redzama 2.4. attēlā.



2.4. att. Rapšu eļļas transesterifikācija ar TEA.

- Otrajā solī temperatūra tika paaugstināta līdz 230 °C, reakcijas maisījumam pievienoja PET, DEG un papildus vēl cinka acetātu (0,5 % no PET masas). 220–230 °C augsta temperatūra tika uzturēta četras stundas. Idealizēta reakcijas shēma PET šķelšanai redzama 2.5. attēlā. Vienlaikus norit aromātiskā poliestera transesterifikācija ar RO/TEA poliolu.

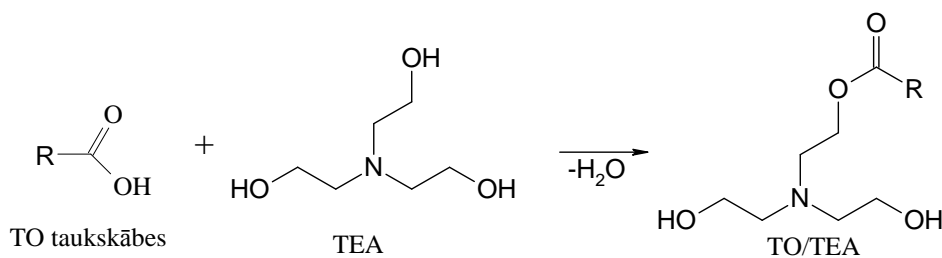


2.5. att. PET glikolīze ar DEG.

Lai iegūtu GL/ADA-RO poliolus, bija nepieciešamas trīs secīgas sintēzes.

- Pirmajā sintēzē tika iegūti aromātiskie poliestera polioli PET glikolīzē ar DEG cinka acetāta klātbūtnē. Vispirms DEG tika uzsildīts līdz 190 °C, tad tika pievienots cinka acetāts un GL. Pēc 20–30 min tika pievienota ADA. PET tika pievienots vēl pēc 20–30 min. Reakcijas temperatūra tika kāpināta līdz 240–250 °C. Kad viss PET bija izšķīdis, sintēzi turpināja vēl 1 h. Kopumā maisījums tiek sildīts 3 h 240–250 °C temperatūrā.
 - Otrajā sintēzē atsevišķi veic RO/TEA poliola sintēzi, kā aprakstīts iepriekš.
 - Trešajā sintēzē tika veikta RO/TEA poliola transesterifikācija ar iegūtajiem GL/ADA polioliem 180 °C temperatūrā vienu stundu, poliolu masas attiecība 1 : 1.
- TO/PET polioli tika sintezēti līdzīgi kā RO/PET polioli, bet divās secīgās sintēzēs.
- Vispirms tika veikta taleļļas transesterifikācija ar TEA (TO/TEA = 1/1,33 M) (2.6. att.). Taleļļa tika uzsildīta līdz 175 °C ± 5 °C temperatūrai argona atmosfērā, tad tika pievienots līdz 70 °C uzsildīts TEA. Esterifikāciju veica 4–5 h 175 °C ± 5 °C temperatūrā, līdz skābes skaitlis bija mazāks par 5 (mg KOH)/g. Pēc tam tika veikta vakuumdestilācija 0,267 bar spiedienā.
 - TO/PET poliolam 210 °C temperatūrā tika pievienots cinka acetāts un līdz 70 °C uzsildīts DEG. PET pārslas tika pievienotas divās porcijās ar 30 min intervālu. Kad

PET pārslas bija izšķīdušas, temperatūru paaugstināja līdz 235 °C un sintēzi turpināja 4 h. Pēc tam reakcijas maisījumam ļāva atdzist istabas temperatūrā.



2.6. att. Taleļļas taukskābju esterifikācija ar TEA.

Sintezētie polioli tika raksturoti ar metodēm, kas apkopotas 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Metodes poliolu raksturošanai

Parametrs	Apraksts/standarts
Hidroksilskaitlis (OH_{sk})	Acetilēšanas metode, DIN 53240
Skābes skaitlis	DIN 53402
Ūdens daudzums (w_{H_2O})	Karla Fišera metode, DIN 54777
Viskozitāte	Haake Viscotester 6L/R 20 °C
Ķīmiskā struktūra	FTIR-ATR; Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometrs, 4000 cm^{-1} līdz 650 cm^{-1} , izšķirtspēja 4 cm^{-1}
Saderība ar uzputošanās reaģentiem	10 g poliola pievieno 20 % <i>Solkane 365/227</i> vai pentānu, centrifugē 15 min ar 55 apgr./min. Pēc tam vizuāli novēro, vai norit atslāņošanās
Stabilitāte uzglabāšanas laikā	Vizuāla novērošana istabas temperatūrā trīs mēnešus

2.3. PU putuplastu receptūras, iegūšana un raksturošana

Poliolu komponentu receptūrās (2.2. tab.) tika iekļauts sintezētais bāzes poliols, vairākfunkcionāls poliols kā šķērssaistīšanās reaģents – *Lupranol 3422*, antipirēns *Levagard PP* (trihlorpropilfosfāts), katalizatori *PC CAT NP-10* un kālija acetāts (KAc) DEG šķīdumā, uzputošanās reaģents *Solkane 365/227* un ūdens. Visām sērijām receptūras ir līdzīgas, lai varētu savstarpēji salīdzināt iegūto PU putuplastu īpašības. Uzputošanās reaģentu daudzums tika pielāgots, lai iegūto PU putuplastu šķietamais blīvums būtu ~40–45 kg/m^3 . Šāds blīvums tika izvēlēts, jo ir optimāls PU siltumizolācijas materiāliem.

PU putuplasti tika iegūti poliola komponentes reakcijā ar polimerizētu difenilmetāna diizocianātu (PMDI), 5–10 s samaisot tās ar mehānisko maisītāju (apgriezienu skaits 2000 apgriezienu minūtē). Pēc komponentu samaisīšanas iegūto maisījumu izlej veidnē (0,5 L tilpuma glāzītēs vai 30 cm × 30 cm × 15 cm kastītē) un ļauj brīvi uzputoties. Uzputošanas augstums kastītē nepārsniedza 8 cm. Pēc 24 h izgriež paraugus attiecīgajā izmērā tālākām pārbaudēm.

2.2. tabula

PU putuplastu poliolu komponentu receptūras

Izejvielas	Daudzums, masas daļas				
	PET/DEG <i>II</i> = 130	RO/PET <i>II</i> = 130	RO/PET <i>II</i> = 110–180; References	GL/ADA un GL/ADA-RO <i>II</i> = 130	TO/PET <i>II</i> = 130
Bāzes poliols	70	75	75	70	75
<i>Lupranol 3422</i>	30	25	25	30	25
<i>Levagard PP</i>	16	16	20	16	20
<i>NIAX Silicone L6915</i>	1,5	1,5	2,0	1,5	2
30 % KAc šķīdums DEG	0	0	1,0–1,5 ¹	0	1,2
<i>PC CAT NP-10</i>	1,6	1,6	1,6–4,0 ²	1,6	1,2
Ūdens	2,2	2,2	2,2	2,2	0
<i>Solkane 365/227</i>	16	16	16	16	25

¹ tikai *II* = 150 un *II* = 180 receptūrām;

² 4,0 masas daļas tika pievienotas LUPR sērijai, lai uzlabotu reaģētspēju.

Nepieciešamo PMDI daudzumu aprēķina pēc 3.1. formulas:

$$m_{\text{PMDI}} = \frac{II}{w_{\text{NCO}}} \left(\sum \frac{OH_{\text{skn}} m_n}{1336} + 4,67 m_{\text{H}_2\text{O}} \right), \quad (3.1.)$$

kur *II* – izocianāta indekss; m_{PMDI} – PMDI masa, g; w_{NCO} – NCO grupu saturs PMDI, % ($w_{\text{NCO}} = 31,5\%$); OH_{skn} – poliola *n* hidroksilskaitlis, (mg KOH)/g; $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – ūdens masa, g.

PU putuplastu raksturošanai izmantotās metodes apkopotas 2.3. tabulā.

2.3. tabula

Metodes PU putuplastu raksturošanai

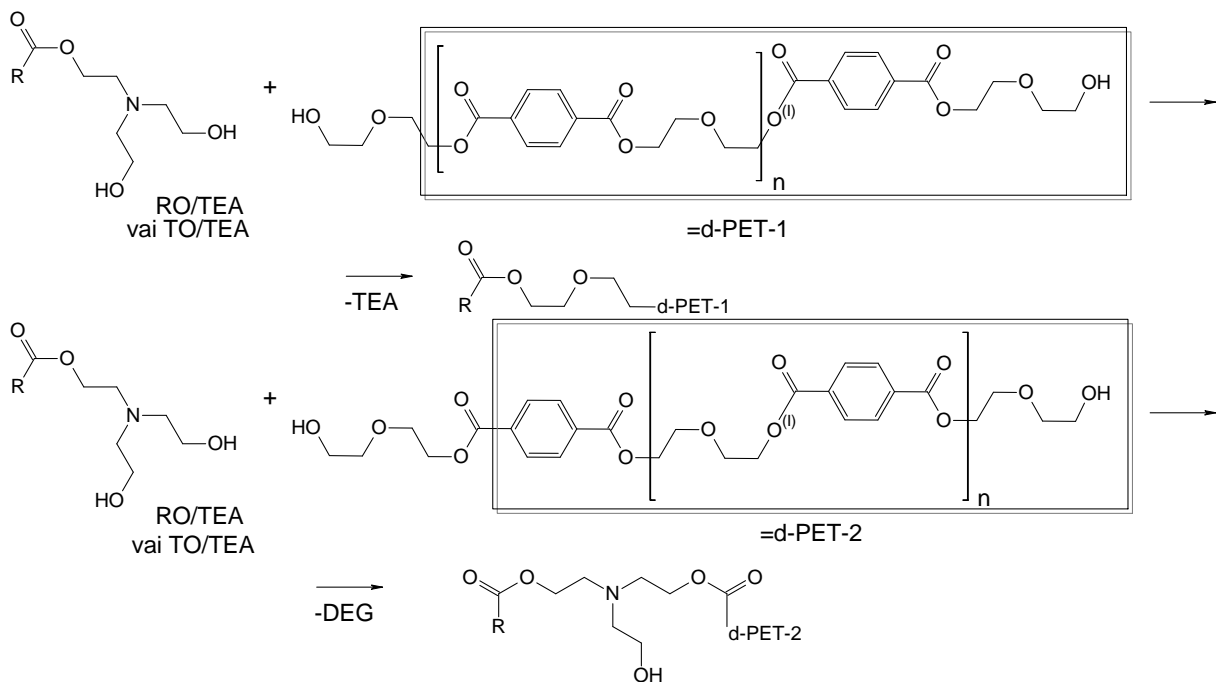
Parametrs	Apraksts/standarts
Uzputošanās parametri	Starta, gela un lipīguma laiks vizuāli novērojot
Tilpummasa	<i>ISO 845</i>
Slēgto poru saturs	<i>ISO 4590</i>
Siltumvadītspēja	<i>ISO 8301</i>
Spiedes stiprība un elastības modulis	<i>ISO 844</i> – spiedes stiprība un elastības modulis tika normalizēti uz tilpummasu 45 kg/m ³ , izmantojot <i>Hawkins et al.</i> vienādojumus [44]: $E_{\text{norm}} = E_{\text{eksp}} \left(\frac{45}{\rho} \right)^{1,7} \text{ un } \sigma_{\text{norm}} = \sigma_{\text{eksp}} \left(\frac{45}{\rho} \right)^{2,1}, \text{ kur}$ E_{norm} – normalizētais elastības modulis, E_{eksp} – eksperimentāli iegūtais elastības modulis, ρ – putuplasta tilpummasa, σ_{norm} – normalizētā spiedes stiprība, σ_{eksp} – eksperimentālā spiedes stiprība
Anizotropija	Aprēķina spiedes stiprību paralēli putošanās virzienam, dalot ar spiedes stiprību perpendikulāri putošanās virzienam
Ūdens uzsūcāmība	<i>ISO 2896</i> ar mērcēšanas ilgumu – septiņas dienas
Dimensiju stabilitāte	<i>ISO 2796</i> , 2 režīmos: 1) 28 dienas 70 °C temperatūrā, sausos apstākļos; 2) 28 dienas 70 °C temperatūrā, relatīvais gaisa mitrums <i>R.M.</i> = 97 %.
Ķīmiskā struktūra	FTIR-ATR; <i>Perkin-Elmer Spectrum One FTIR</i> spektrometrs, 4000 cm ⁻¹ līdz 650 cm ⁻¹ , izšķirtspēja 4 cm ⁻¹
Morfoloģija	Optiskā mikroskopija, skenējošā elektronmikroskopija
Termiskās īpašības	Termogravimetrija, termomehāniskā analīze, diferenciāli skenējošā kalorimetrija
Viskoelastiskās īpašības	Dinamiski mehāniskā analīze (DMA) spiedes režīmā

3. REZULTĀTU KOPSAVILKUMS

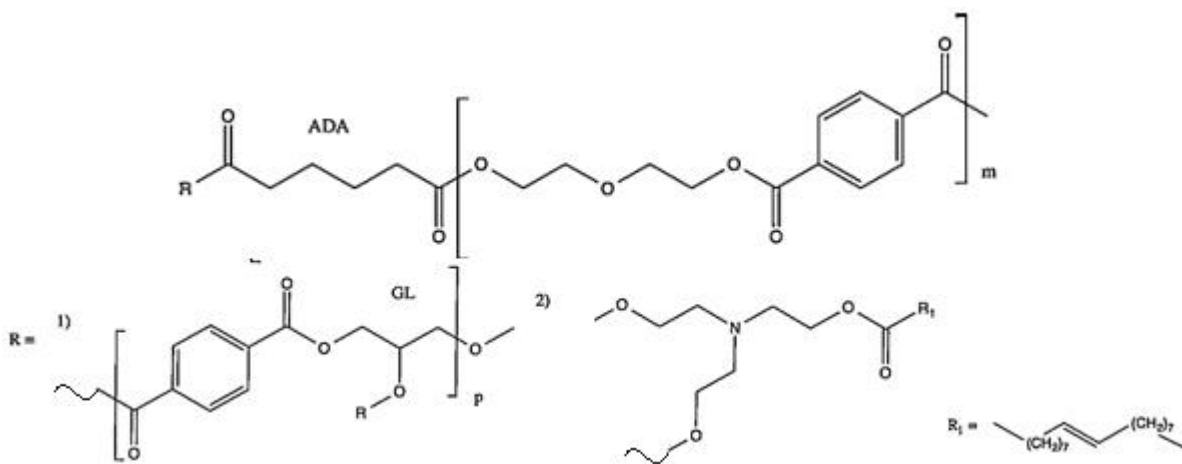
3.1. Polioli

3.1.1. Poliolu struktūra

RO/PET poliolu sintēzē tiek veikta rapšu eļļas esterifikācija ar TEA (iegūstot RO/TEA poliolu), PET glikolīze, kā arī noritēja iegūtā aromātiskā poliestera poliola transesterifikācija ar RO/TEA poliolu. Līdzīgi TO/PET poliolu sintēzē noritēja aromātiskā poliestera transesterifikācija ar TO/TEA poliolu. Dažas no iespējamām reakcijām redzamas 3.1. attēlā.



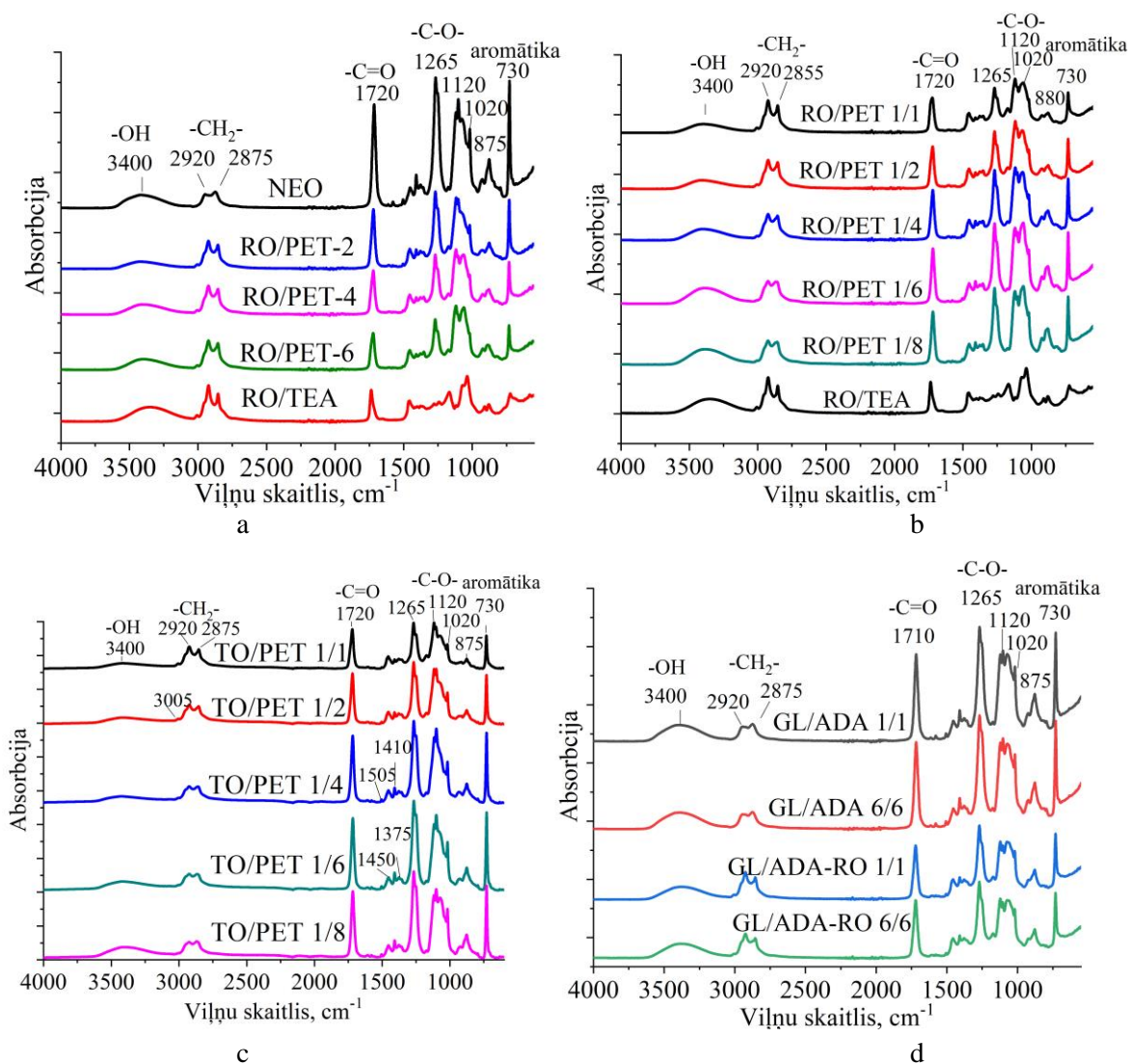
3.1. att. Iespējamās reakcijas aromātiskā poliestera poliola transesterifikācijai ar RO/TEA vai TO/TEA poliolu.



3.2. att. Iespējamā GL/ADA-RO poliolu struktūra ar GL un ADA struktūras fragmentiem.

GL/ADA-RO poliolu sintēzē poliolu struktūrā tika iekļauti GL un ADA struktūras fragmenti (3.2. att.). GL kalpo kā šķērssaistīšanās reaģents, ADA – kā ķēdes pagarinātājs.

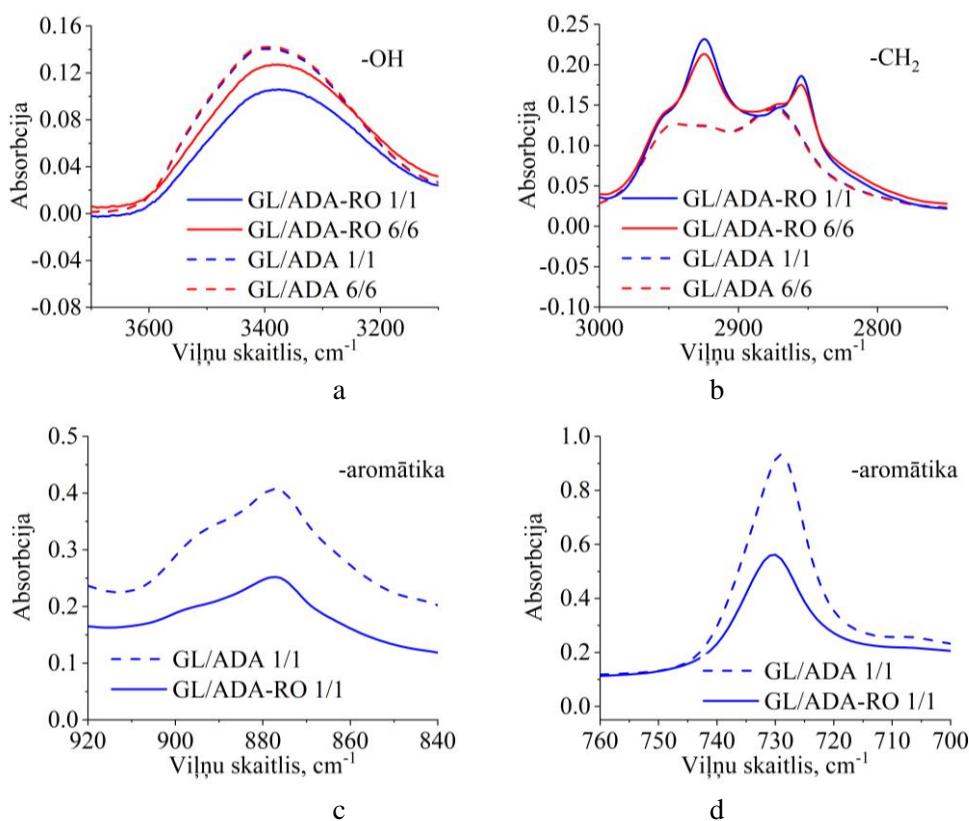
Poliolu ķīmiskās struktūras raksturošanai veikta FTIR-ATR analīze. Rezultāti redzami 3.3. attēlā. Salīdzināšanai pievienoti arī RO/TEA un *Neopolyol 380 (NEO)* poliolu spektri. Pievienotais GL un ADA daudzums GL/ADA un GL/ADA-RO poliolos būtiskas izmaiņas FTIR-ATR spektros neuzrādīja. FTIR-ATR rezultātu prezentēšanai (3.3. att. d) kā šīs sērijas pārstāvji iekļauti polioli ar GL/ADA 1/1 un 6/6.



3.3. att. Sintezēto poliolu FTIR-ATR spektri: a) RO/PET polioli ar dažādām PET/DEG attiecībām; b) polioli ar dažādām RO/PET attiecībām; c) TO/PET polioli; d) GL/ADA un GL/ADA-RO polioli.

Sintezētajiem polioliem FTIR-ATR spektros (3.4. att.) novērojamas līdzīgas sakarības:

- 1) 3400 cm^{-1} pīķis (hidroksilgrupu valentās svārstības) pieaug, palielinoties PET daudzumam poliolu sastāvā un korelē ar OH_{sk} vērtībām (3.1. tab.);
- 2) TO/PET polioliem neliels pīķis pie 3005 cm^{-1} atbilst $=C-H$ stiepšanās svārstībām pie divkārtējās saites no taleļļas oleīnskābes un linolskābes, tāpēc pīķis ir lielāks polioliem ar lielāku taleļļas daudzumu poliolu sastāvā;
- 3) asimetriskās un simetriskās $-CH_2-$ saites valentās svārstības (divi pīķi pie 2920 cm^{-1} un 2855 cm^{-1}) ir intensīvākas polioliem ar lielāku rapšu eļļas daudzumu sastāvā; absorbcija šajā reģionā rodas no rapšu eļļas garajām sānu ķēdēm;
- 4) ass pīķis pie 1720 cm^{-1} attiecas uz karbonilgrupas valentajām svārstībām; ar depolimerizētu PET poliolu struktūrā tiek ievadītas vairāk estera saites; GL/ADA-RO poliolos šis pīķis ir mazāks nekā GL/ADA poliolos transesterifikācijas dēļ;
- 5) depolimerizētā PET aromātisko struktūru klātbūtni apstiprina divi nelieli pīķi $-C=C$ stiepšanās svārstības pie 1505 cm^{-1} un 1410 cm^{-1} , kā arī liekšanās un valentās svārstības aromātiskajai $C-H$ saitei 875 cm^{-1} un 730 cm^{-1} apgabalā; tāpat arī aromātisko karbonilgrupas $C=O$ stiepšanās svārstības 875 cm^{-1} un 730 cm^{-1} , un alkil aril ēteru saites simestriskā stiepšanās pie 1265 cm^{-1} un 1120 cm^{-1} ;
- 6) pīķis pie 1450 cm^{-1} liecina par metilēngrupu klātbūtni, pie 1375 cm^{-1} – par metilgrupu;
- 7) 875 cm^{-1} pīķis pārklājas ar 892 cm^{-1} pīķi; tie norāda uz $-OC_2H_4$ un $C-O$ svārstībām DEG struktūrā; šie divi pīķi ir DEG noteikšanas pamatā [45].



3.4. att. FTIR spektri GL/ADA un GL/ADA-RO polioliem: a) $-OH$; b) $-CH_2-$; c) aromātisko grupu absorbcija pie 875 cm^{-1} ; d) aromātisko grupu absorbcija pie 730 cm^{-1} .

GL/ADA un GL/ADA-RO polioliem (3.4. att.) detalizētāk parādīti hidroksilgrupu, alifātisko un aromātisko grupu svārstību apgabali, kas ir būtiski informācijai par saitēm poliolos. Absolūtā absorbcijas intensitāte pie 3400 cm^{-1} ir lielāka GL/ADA polioliem, kas saistīta ar lielākām OH_{sk} vērtībām, salīdzinot ar GL/ADA-RO poliolu sēriju. GL/ADA poliolu OH grupas tiek patērētas transesterifikācijai ar RO/TEA poliolu. $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ apgabalā novērojami divi intensīvi pīķi pie 2920 cm^{-1} un 2875 cm^{-1} , kas, kā iepriekš minēts, atbilst CH_2 grupām polimēru pamatķēdē. Tie ir izteiktāki GL/ADA-RO polioliem nekā GL/ADA polioliem. Vēl viena būtiska atšķirība ir absorbcijas joslas parādīšanās pie 875 cm^{-1} un 730 cm^{-1} , kas atbilst aromātiskajām grupām no reciklētā PET oligomēriem. Šie pīķi ir intensīvāki GL/ADA-RO polioliem, kas atbilst reciklēto izejvielu (aromātisko komponentu) daudzuma samazinājumam GL/ADA-RO poliolos.

3.1.2. Poliolu piemērotība cieto PU putuplastu iegūšanā

Sintezēto un references poliolu īpašības ir apkopotas 3.1. tabulā. Tika novērtēta poliolu piemērotība cieto PU putuplastu iegūšanā. Mitruma saturs visos poliolos ir šim lietojumam pieņemams, taču tas jāņem vērā PU receptūrās, jo ūdens kalpo kā uzputošanās reaģents. Skābes skaitlim ieteicams būt mazākam par 5 (mg KOH)/g. Pretējā gadījumā poliolu sistēmas ar amīna tipa katalizatoriem ir nestabilākas, jo skābes grupas var reaģēt ar amīna grupām, padarot tos neefektīvus. Šim kritērijam atbilst pārsvarā visi polioli, izņemot TO/PET 1/1 un TO/PET 1/2. TO/PET polioliem skābes skaitlis ir augstāks nekā pārējiem polioliem, jo tālējā satur 20 % svešķābju.

Iegūto poliolu OH_{sk} variē plašā amplitūdā – no 193 (mg KOH)/g (TO/PET 1/1 poliolum) līdz 520 (mg KOH)/g (RO/PET 1/8 poliolum). OH_{sk} ir lielāks polioliem, kas vairāk satur reciklēto PET. Tas saistīts gan ar aromātiskā poliesteru lielāku OH_{sk} nekā RO/TEA un TO/TEA polioliem, gan ar poliolu sintēzē izmantoto DEG pārākumu. Polioli ar šādām OH_{sk} vērtībām var tikt lietoti dažāda blīvuma cieto PU putuplastu izstrādē.

GL/ADA poliolos pieaugot funkcionālo piedevu GL un ADA koncentrācijai no 0/1 līdz 6/6, OH_{sk} pieaug par 20 % (no 472 (mg KOH)/g līdz 515 (mg KOH)/g). Pēc transesterifikācijas reakcijas GL/ADA-RO poliolu OH_{sk} vērtības samazinās par ~20 %.

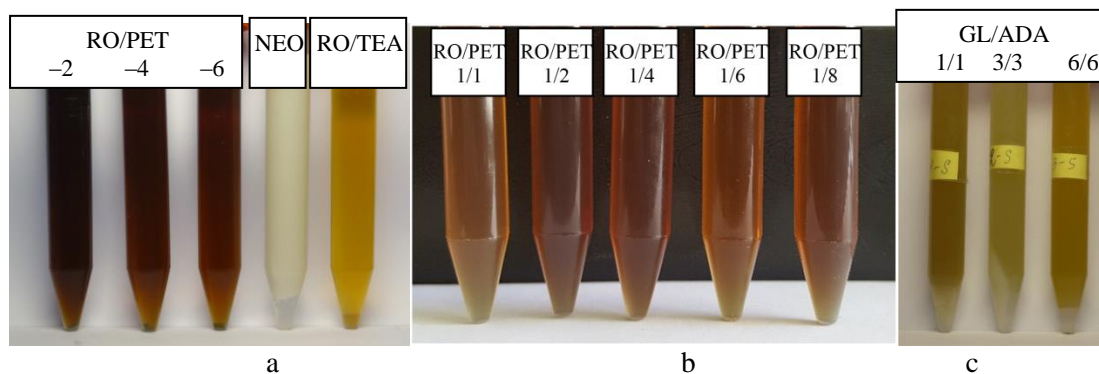
PET glikolīzē iegūst oligomēriskus poliolus ar augstu viskozitāti (GL/ADA 0/1 poliolum $\mu = 3130\text{ mPa}\cdot\text{s}$). Neliela daudzuma (1–6 %) GL un/vai ADA pievienošana samazina šo poliolu viskozitāti apmēram trīs reizes (GL/ADA 6/6 poliolum $\mu = 1165\text{ mPa}\cdot\text{s}$). Zemas viskozitātes polioliem ir vairākas priekšrocības – iespējama efektīvāka poliolu sistēmu samaisīšana (kas ietekmē putuplasta viendabīgumu un kvalitāti), to izmantošana cieto PU putuplasta iegūšanas procesā ir vieglāka [46]. RO/PET poliolu viskozitāte ir ~20 reizes zemāka nekā komerciāli pieejamajam aromātiskajam poliesteru poliolum NEO, bet tikai trīs reizes lielāka nekā RO/TEA poliolum.

Poliolu īpašības

Poliolu sērija	Paraugs	OH_{sk} , (mg KOH)/g	Skābes skaitlis, (mg KOH)/g	w_{H_2O} , %	Viskozitāte $\pm 30, 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{mPa}\cdot\text{s}$
RO/PET	RO/PET-2	233	3,2	0,23	1250
	RO/PET-4	340	2,8	0,19	540
	RO/PET-6	368	2,3	0,27	250
	RO/PET 1/1	312	3,0	0,38	380
	RO/PET 1/2	322	3,5	0,26	410
	RO/PET 1/4	388	2,6	0,20	400
	RO/PET 1/6	514	1,8	0,18	280
	RO/PET 1/8	520	1,5	0,17	260
GL/ADA	GL/ADA 0/1	472	3,0	0,17	3130
	GL/ADA 1/1	466	2,9	0,18	2490
	GL/ADA 1/3	466	2,6	0,22	2060
	GL/ADA 1/6	492	2,7	0,18	1650
	GL/ADA 3/3	531	1,8	0,11	1260
	GL/ADA 3/6	503	3,2	0,11	1170
	GL/ADA 6/6	515	1,3	0,09	1170
GL/ADA-RO	GL/ADA-RO 0/1	405	4,0	0,11	700
	GL/ADA-RO 1/1	408	4,2	0,14	730
	GL/ADA-RO 1/3	417	2,9	0,09	820
	GL/ADA-RO 1/6	399	2,8	0,13	730
	GL/ADA-RO 3/3	449	2,5	0,10	710
	GL/ADA-RO 3/6	440	2,7	0,16	730
	GL/ADA-RO 6/6	400	3,2	0,11	850
TO/PET	TO/PET 1/1	193	6,2	0,23	1170
	TO/PET 1/2	246	5,5	0,11	1500
	TO/PET 1/4	306	3,6	0,08	1850
	TO/PET 1/6	292	3,4	0,07	2300
	TO/PET 1/8	384	3,7	0,22	2750
Reference	RO/TEA	363	2,5	0,12	160
	NEO	366	2,9	0,12	9640
	Lupranol 3300	400	–	0,09	370

Iegūtiem polioliem tika pārbaudīta savietojamība ar fizikālo uzputošanās reaģentu *Solkane 365/227* (3.5. att.). Poliola savietojamība ar uzputošanās reaģentu nosaka poliolu sistēmas stabilitāti, kā arī ietekmē tādas cieta PU putuplastu īpašības kā sarukumus un dimensiju stabilitāti. Tika pārbaudīts, ka visi RO/PET un TO/PET polioli ir savietojami ar fizikālajiem uzputošanās reaģentiem – *Solkane 365/227* un pentānu. Labā savietojamība ir skaidrojama ar to, ka poliola sastāvā ir gari, nepolāri, hidrofobi ķēdes posmi, kas tiek ievadīti ar rapšu vai taleļļu. Aromātiskā estera poliols NEO ar uzputošanās reaģentu savietojas slikti – tika novērota uzputošanās reaģenta noslāņošanās (3.5. att. a). Arī GL/ADA polioli nav savietojami ar *Solkane 365/227*, taču, palielinot poliola GL un ADA koncentrāciju, uzputošanās reaģents atslāņojas mazākā daudzumā (3.5. att. b), jo poliola palielinās alifātisko fragmentu daudzums. Savukārt visi GL/ADA-RO polioli ir pilnībā savietojami ar

Solkane 365/227, jo polioliu sastāvā ir garas, nepolāras alifātiskas ķēdes, kas tiek ievadītas ar RO/TEA poliolā esošiem taukskābju atlikumiem.

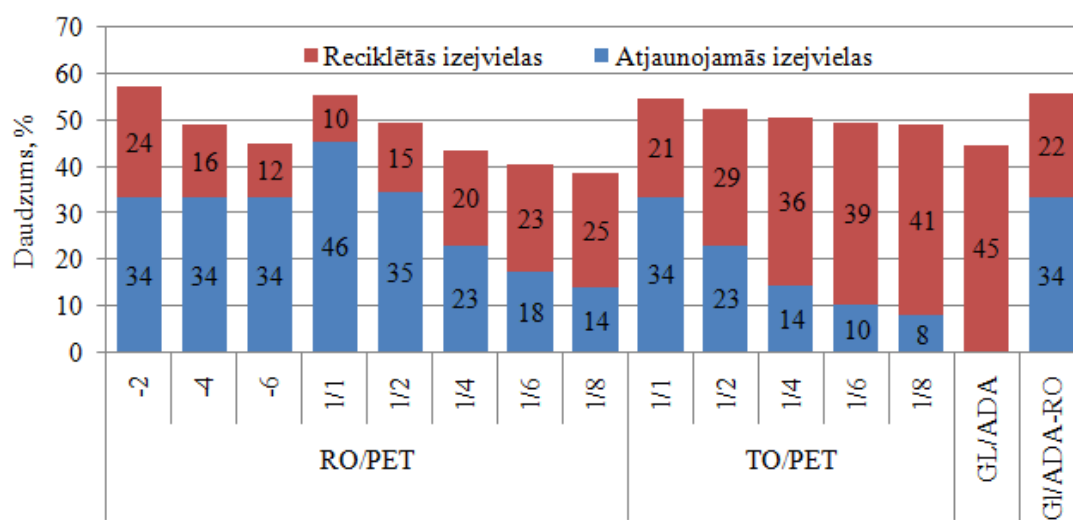


3.5. att. Polioliu savietojamība ar *Solkane 365/227*: a) RO/PET ar dažādām PET/DEG attiecībām un references; b) RO/PET polioli 1/1–1/8; c) GL/ADA polioli.

Pusgada laikā kristalizēšanos polioliem ar sastāvā esošu rapšu vai taleļļu nenovēro, izņemot RO/PET 1/8, TO/PET 1/6 un TO/PET 1/8 polioli, kas istabas temperatūrā kristalizējās divus mēnešus pēc sintēzes.

3.1.3. Ilgtspējīgo izejvielu daudzums

Atjaunojamo un reciklēto izejvielu daudzums redzams 3.6. attēlā. RO/PET polioliem palielinot RO/PET molāro attiecību no 1/1 līdz 1/8, ilgtspējīgo izejvielu daudzums poliolos ievērojami samazinās – no 56 % līdz 39 %. Tātad, lai sasniegtu lielāku ilgtspējīgo izejvielu daudzumu, jāizvēlas mazāka RO/PET attiecība. TO/PET polioliem ir līdzīga sakarība, taču atšķirība starp polioliem ir mazāka – ilgtspējīgo izejvielu koncentrācija atkarībā no TO/PET attiecības mainās no 49 % līdz 55 %. GL/ADA un GL/ADA-RO sērijas polioliem grafikā dotas sērijas vidējās vērtības, jo atšķirība starp atjaunojamo un reciklēto izejvielu koncentrāciju starp vienas sērijas polioliem bija ļoti minimāla (5 % robežās). GL/ADA poliolos vidēji ir 45 % ilgtspējīgo izejvielu (ko veido tikai reciklētās izejvielas), savukārt GL/ADA-RO poliolus ilgtspējīgo izejvielu daudzums sasniedz pat 56 %.



3.6. att. Reciklēto un atjaunojamo izejvielu daudzums sintezētajos poliolos.

3.2. Cietie PU putuplasti

No visiem sintezētajiem polioliem tika iegūti cietie PU putuplasti ar $II = 130$, kā arī no RO/PET 1/4 poliola un references polioliem – sērijas ar $II = 110; 120; 130; 150$ un 180 . Iegūto PU putuplastu šķietamie blīvumi doti 3.2. tabulā, kurā redzami arī slēgto poru un ūdens uzsūcamības rezultāti. Mērķis bija iegūt putuplastu ar tilpummasu $40\text{--}45 \text{ kg/m}^3$, pēc iespējas lielāku slēgto poru daudzumu un mazāku ūdens uzsūcamību. Iegūto PU putuplastu tilpummasa, slēgto poru daudzums >90 tilp. % un ūdens uzsūcamība (augstākais $2\text{--}5$ tilp. %) atbilst praksē lietotiem siltumizolācijas materiāliem [44], [45].

3.2. tabula

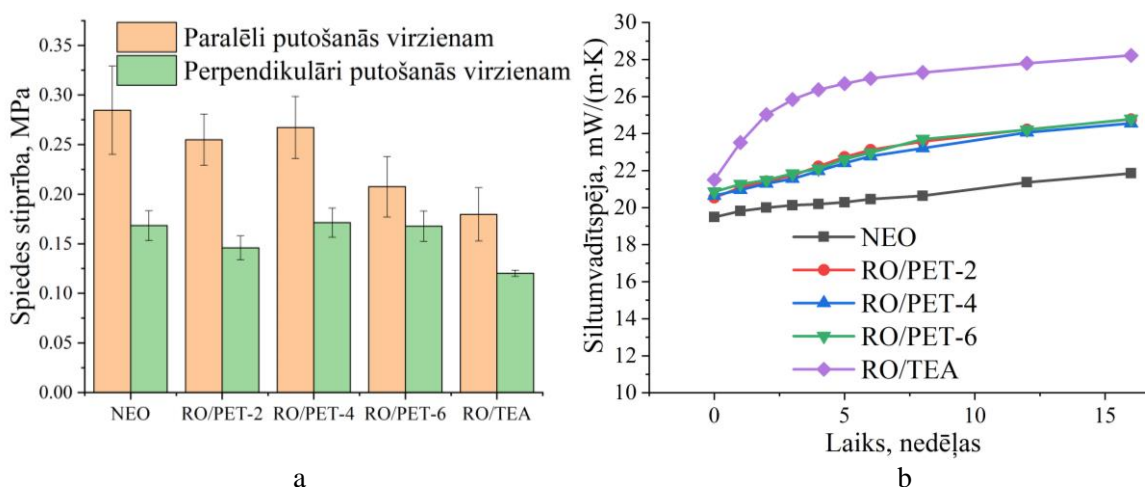
PU putuplastu tilpummasa, slēgto poru daudzums un ūdens uzsūcamība

Sērija	Paraugs	Tilpummasa, kg/m^3	Slēgto poru daudzums ± 1 , tilp. %	Ūdens uzsūcamība pēc 7 dienām $\pm 0,1$, tilp. %
RO/PET (ar dažādām PET/DEG attiecībām)	PUR NEO	$42,0 \pm 0,4$	96	2,1
	PUR RO/PET-2	$42,0 \pm 0,7$	95	2,3
	PUR RO/PET-4	$45,3 \pm 0,1$	95	2,6
	PUR RO/PET-6	$42,0 \pm 0,3$	96	2,7
	PUR RO/TEA	$45,2 \pm 0,4$	95	3,4
RO/PET (ar dažādām RO/PET attiecībām) $II = 130$	PUR RO/PET 1/1	$44,6 \pm 1,5$	97	2,1
	PUR RO/PET 1/2	$41,3 \pm 2,0$	97	2,0
	PUR-RO/PET 1/4	$44,8 \pm 1,5$	96	2,0
	PUR RO/PET 1/6	$45,8 \pm 1,2$	95	2,1
	PUR RO/PET 1/8	$48,0 \pm 0,5$	92	2,1
RO/PET ar dažādiem izocianāta indeksiem (no RO/PET 1/4 poliola)	RO/PET $II = 110$	$39,1 \pm 0,4$	95	2,9
	RO/PET $II = 120$	$38,5 \pm 0,1$	98	3,1
	RO/PET $II = 130$	$44,3 \pm 1,3$	98	2,9
	RO/PET $II = 150$	$39,1 \pm 0,4$	99	2,6
	RO/PET $II = 180$	$41,7 \pm 0,1$	97	3,1
TO/PET	TO/PET 1/1	$47,5 \pm 0,5$	¹	¹
	TO/PET 1/2	$43,2 \pm 0,6$	¹	¹
	TO/PET 1/4	$43,5 \pm 1,2$	92	2,4
	TO/PET 1/6	$42,0 \pm 1,2$	96	2,3
	TO/PET 1/8	$41,4 \pm 0,2$	97	2,4
GL/ADA	GL/ADA 0/1	$42,6 \pm 1,3$	95	2,2
	GL/ADA 1/1	$42,5 \pm 0,7$	96	2,2
	GL/ADA 1/3	$42,8 \pm 0,6$	93	2,5
	GL/ADA 1/6	$43,1 \pm 0,6$	97	2,8
	GL/ADA 3/3	$45,9 \pm 0,8$	90	1,9
	GL/ADA 3/6	$45,1 \pm 0,7$	91	2,2
	GL/ADA 6/6	$45,9 \pm 0,9$	98	2,3
GL/ADA-RO	GL/ADA-RO 0/1	$38,3 \pm 1,3$	96	3,3
	GL/ADA-RO 1/1	$37,7 \pm 1,5$	95	3,2
	GL/ADA-RO 1/3	$38,8 \pm 1,1$	94	3,2
	GL/ADA-RO 1/6	$47,2 \pm 0,9$	94	3,1
	GL/ADA-RO 3/3	$44,7 \pm 0,5$	93	1,9
	GL/ADA-RO 3/6	$46,4 \pm 0,3$	97	3,3
	GL/ADA-RO 6/6	$52,5 \pm 0,4$	93	2,3

¹ nav datu, jo netika mērīts materiāla sarukuma dēļ.

3.2.1. Cietie PU putuplasti no polioliem ar dažādām PET/DEG attiecībām

No RO/PET polioliem ar dažādām PET/DEG attiecībām (1/2 M, 1/4 M, 1/6 M) tika iegūti PU putuplasti ar $H = 130$ (attiecīgi nosaukti par RO/PET-2, RO/PET-4, RO/PET-6), lai izvēlētos optimālākās PET/DEG attiecības nākamajām sintēzēm. Iegūto cieto PU putuplastu spiedes izturība un siltumvadītspēja tika salīdzināta ar references putuplastiem NEO (iegūtu no NEO bāzes poliola) un RO/TEA (iegūtu no RO/TEA bāzes poliola). Spiedes izturības rezultāti paralēli un perpendikulāri uzpuošanās virzienam redzami 3.7. attēlā. Aprēķinātā anizotropija ir robežās no 1,2 līdz 1,7, kas ir raksturīgi putuplastiem brīvajā uzpuošanā. RO/PET-2 un RO/PET-4 kļūdas robežās uzrādīja tādu pašu spiedes stiprību kā NEO ($0,28 \text{ MPa} \pm 0,04 \text{ MPa}$).



3.7. att. Cieto PU putuplastu īpašības: a) spiedes stiprība; b) siltumvadītspēja¹.

PU putuplastu siltumvadītspēja ir viena no svarīgākajām īpašībām, lai novērtētu putuplastu piemērotību lietojumam siltumizolācijā. Kopumā cieto PU putuplastu siltumvadītspēja ir atkarīga no putuplastu blīvuma, poru izmēra un slēgto poru daudzuma, kā arī no porās esošo gāzu siltumvadītspējas [49]. Uzpuošanās reaģents ar zemu siltumvadītspēju laika gaitā sajaucas ar gaisu, kas difundē putuplastā, tāpēc ar laiku putuplasta siltumizolējošās īpašības pasliktinās (siltumvadītspēja pieaug) [50]. *Solkane 365/227*, CO_2 un gaisa siltumvadītspēja attiecīgi ir $10,9 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [51], $15,3 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ un $24,9 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [52]. Cietais PU putuplasts kā siltumizolācijas materiāls ir paredzēts ilgstošai lietošanai, tāpēc svarīga ir arī siltumvadītspējas vērtības saglabāšana laika gaitā.

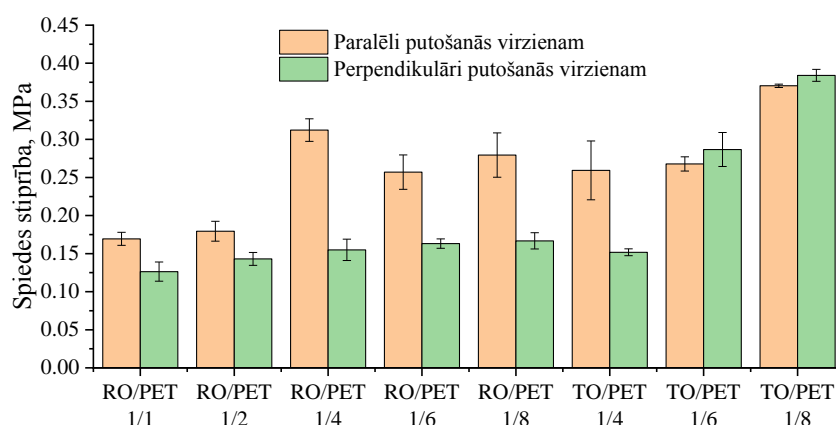
Ne sākotnējā, ne ilgtermiņa siltumvadītspējā atšķirība savstarpēji starp PU putuplastiem no šajā sērijā sintezētajiem polioliem netika konstatēta. Salīdzinot ar references putuplastiem – RO/PET putuplastu siltumvadītspēja par $\sim 1,1 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ bija zemāka nekā RO/TEA putuplastam, taču par $\sim 0,6 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ augstāka nekā NEO putuplastam. 16 nedēļu laikā abas starpības pieauga vairāk nekā divkārt, sasniedzot būtisku atšķirību $\sim 10\%$.

Tālākām poliolu sintēzēm tika nolemts izmantot PET/DEG 1/2 un 1/4 molārās attiecības.

¹ Siltumvadītspējas grafikos papildus pievienoti npublicēti dati, lai novērtētu λ izmaiņu ilgākā laika posmā.

3.2.2. Cietie PU putuplasti no polioliem ar dažādām RO/PET un TO/PET attiecībām

No rapšu eļļas un PET tika sintezēti pieci polioli ar PET/DEG attiecību 1/4 M un RO/PET izejvielu attiecībām no 1/1 M līdz 1/8 M. No taleļļas un PET tika sintezēti pieci TO/PET polioli ar PET/DEG attiecību 1/2 M un dažādām TO/PET izejvielu attiecībām no 1/1 M līdz 1/8 M. No šiem polioliem tika iegūta PU putuplastu sērija ar $H = 130$. Cietajiem PU putuplastiem no TO/PET 1/1 un TO/PET 1/2 polioliem bija novērojams būtisks sarukums, kas neļāva tos izmantot tālākiem testiem. Sarukumu varēja izraisīt poliolu zemā OH_{sk} vērtība, kā arī paaugstinātie skābes skaitļa rādītāji. Lai iegūtu stabilāku PU putuplastu no šiem polioliem, ir jāpielāgo receptūra – jāpievieno poliols ar lielāku OH_{sk} un augstāku funkcionalitāti un/vai jāpalielina izocianāta indekss. Pārējiem TO/PET putuplastiem un RO/PET putuplastiem tika novērtēta TO/PET vai RO/PET attiecības ietekme uz spiedes stiprību (3.8. att.) un siltumvadītspēju (24 nedēļu garumā, 3.9. att.).



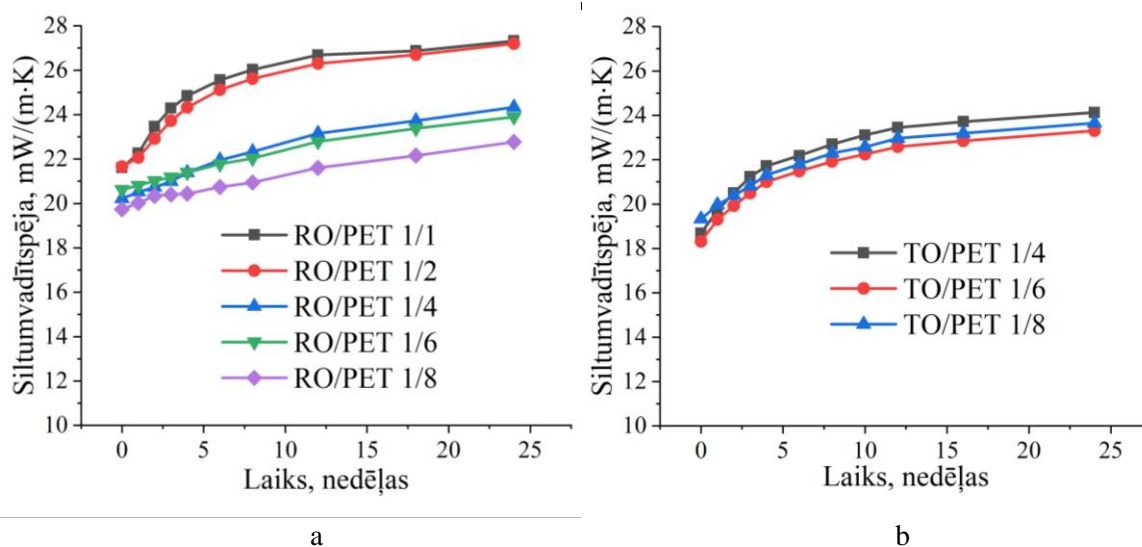
3.8. att. Spiedes stiprība RO/PET un TO/PET cietajiem PU putuplastiem.

Iegūtie cietie PU putuplasti uzrādīja brīvajā uzputošanā iegūtam putuplastam raksturīgu anizotropiju (1,3 līdz 2,0). ~2 reizes lielāka spiedes stiprība ir RO/PET 1/4–1/8 putuplastiem nekā RO/PET 1/1–1/2. Augstāko spiedes stiprību (0,31 MPa ± 0,01 MPa) uzrādīja RO/PET 1/4, secinot par optimālāko aromātisko grupu un taukskābju sānu ķēžu attiecību (3.8. att.). Cieto PU putuplastu spiedes stiprība pieaug, izmantojot poliolus ar lielāku TO/PET attiecību. Tas saskan ar *Cabulis et al.* un *Van Haveren et al.* pētījumiem, ka aromātisko struktūru ievadīšana uzlabo PU polimēra matricas mehāniskās īpašības [48], [49]. Spiedes stiprība atbilst būvniecības nozares prasībām siltumizolācijas materiāliem [55].

RO/PET putuplastu sākotnējā siltumvadītspēja ir robežās no 19,7 mW/(m·K) (RO/PET 1/8 paraugam) līdz 21,6 mW/(m·K) (RO/PET 1/1 paraugam). 24 nedēļu laikā RO/PET visu paraugu siltumvadītspēja pieaug, bet joprojām ir saskaņā ar PU siltumizolācijas materiālu tipisko siltumvadītspēju, kas ir aptuveni no 18,0 mW/(m·K) līdz 28,0 mW/(m·K); tas ir, divas reizes zemāka nekā polistirolam, kas ir alternatīvs siltumizolācijas materiāls [1], [5]. Cietais PU putuplasts no RO/PET 1/8 poliola, kurā ir visvairāk PET, uzrādīja vismazāko siltumvadītspējas pieaugumu. 24 nedēļu laikā RO/PET 1/8 paraugam siltumvadītspējas koeficients pieauga tikai par 15 %, savukārt RO/PET 1/1 paraugam – par 26 %. Ilgtermiņā siltumvadītspēja lēnāk pieaug putuplastiem ar lielāku PET daudzumu sastāvā.

TO/PET cieto PU putuplastu sākotnējā siltumvadītspēja ir līdzīga (18,3–19,3 mW/(m·K)) un 10 nedēļu laikā tā pieaug līdz 22,2–23,1 mW/(m·K) (3.9. att.). Zemākā siltumvadītspēja ir TO/PET 1/6 paraugam, bet, kopumā visu šo putuplastu siltumvadītspēja ir līdzvērtīga un atbilstoša siltumizolācijas materiāla lietojumam [1], [5]. Lai gan TO/PET putuplastu sākotnējā siltumvadītspēja ir zemāka nekā RO/PET putuplastiem, to siltumvadītspēja laika gaitā pieaug straujāk, un jau trīs nedēļu laikā TO/PET 1/6 sasniedz tādas pašas siltumvadītspējas rādītājus kā RO/PET 1/8. Aromātiskās grupas poliolu struktūrā uzlabo materiāla siltumvadītspējas noturību ilgtermiņā.

Tālākiem pētījumiem par izocianāta indeksa ietekmi uz cietā PU putuplasta īpašībām tika izvēlēts RO/PET 1/4 poliols.



3.9. att. Siltumvadītspēja ilgtermiņā: a) RO/PET putuplasti; b) TO/PET putuplasti.

3.2.3. Cietie PU putuplasti ar dažādiem izocianāta indeksiem

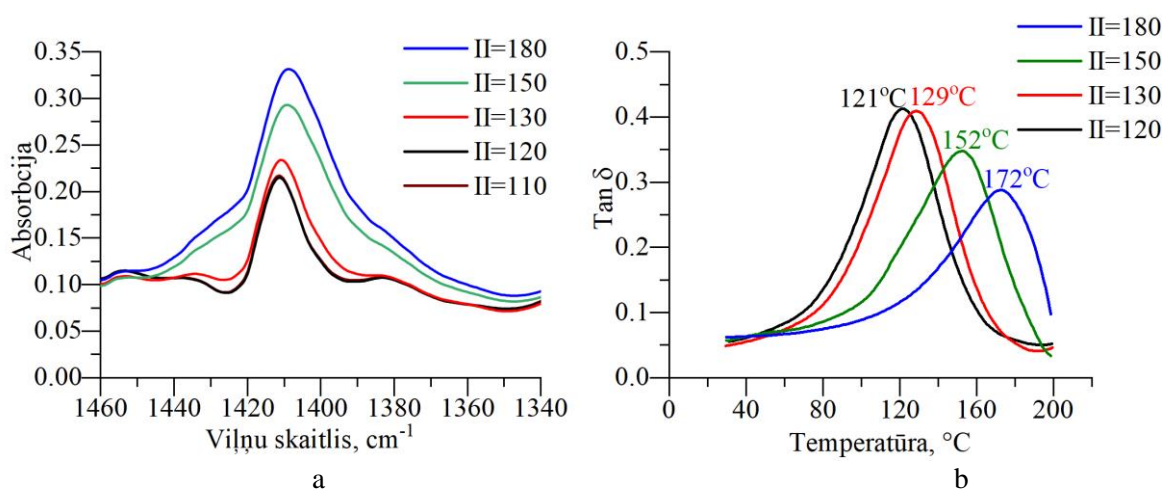
Zināms, ka, izmantojot lielāku izocianāta indeksu, PU putuplastā rodas vairāk izocianurāta gredzenu, kā arī palielinās neatjaunojamo materiālu daudzums galaproduktā. Izocianurāta gredzenu daudzums polimēra matricā ietekmē PU putuplastu īpašības – paaugstina stiklošanās temperatūru (T_g) un uzlabo dimensiju stabilitāti, kā arī siltumizolācijas īpašības [15], [39].

Lai pētītu izocianāta indeksa ietekmi uz cieto PU putuplastu īpašībām un varētu spriest par optimālāko izocianāta indeksu, no RO/PET 1/4 poliola tika iegūta cieto PU putuplastu sērija ar dažādiem izocianāta indeksiem ($II = 110; 120; 130; 150$ un 180), kā arī vairākas referenču putuplastu sērijas – LUPR, NEO un RO/TEA – attiecīgi no *Lupranol 3300*, NEO un RO/TEA bāzes polioliem.

Paredzams, ka pie augstāka izocianāta indeksa palielināsies šķērssaistīšanās blīvums. To veicina divi efekti:

- 1) PMDI funkcionalitāte ir 2,7, un tā molekulmasa ir salīdzinoši maza (381 g/mol), tāpēc PMDI darbosies kā šķērssaistīšanās reaģents;
- 2) pievienojot izocianātu pārākumā, blakus reakcijās var veidoties allofanāti, biureti un izocianurāti; šo blakus reakciju produkti pievieno papildu šķērssaistīšanās punktus PU polimēra matricā.

Lielākam šķērssaistīšanās blīvumam sagaidāms stiklošanās temperatūras T_g pieaugums [46]. Lai novērtētu izocianurātu veidošanās daudzumu atšķirību, tika veikta RO/PET putuplastu sērijas FTIR-ATR analīze. Tā kā izocianurāta grupas pīķis ir pie 1410 cm^{-1} , 3.10. attēlā parādītas FTIR līknes $1460\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$ apgabalā. Pīķu intensitāte putuplastiem ar $II = 110\text{--}130$ ir līdzīga. Šo putuplastu receptūrās netika pievienots KAc, kas darbojas kā trimerizācijas katalizators. Līdz ar to līdzīgas ir gan izocianurāta pīķa intensitātes, gan stiklošanās temperatūras T_g , kas tika noteiktas pēc slāpēšanas koeficienta tanδ līknēm (3.10. att. b.). T_g RO/PET $II = 120$ un $II = 130$ putuplastiem ir līdzīgas: attiecīgi 121 °C un 129 °C . Lielāks T_g pieaugums tika novērots, palielinot izocianāta indeksu līdz 150 un 180, tad T_g sasniedza 172 °C RO/PET $II = 180$ paraugam. FTIR un DMA rezultāti parāda, ka izocianurātu veidošanās palielina šķērssaistīšanās blīvumu.



3.10. att. RO/PET sērijas cieto PU putuplastu FTIR un DMA rezultāti:
a) izocianurāta pīķis 1410 cm^{-1} ; b) tanδ līknes ar noteiktajām T_g .

Spiedes stiprība

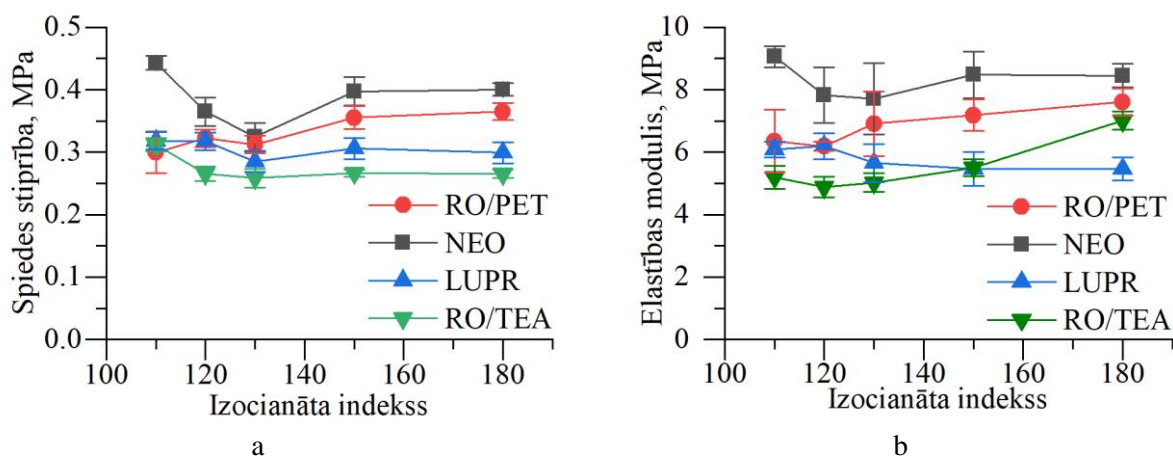
Literatūrā ziņots gan par PU putuplastu spiedes stiprības pieaugumu, gan samazinājumu atkarībā no izocianāta indeksa. Tas saistīts ar polimēra matricas struktūras un PU putuplasta tilpummasas atšķirībām. *Kuranska et al.* pētījumā no rapšu eļļas tika sintezēti divu veidu polioli:

- 1) ar epoksidāciju un oksirāna gredzenu atvēršanu;
- 2) transesterificējot ar TEA vai transamidizējot ar dietanolamīnu.

PU putuplastam no pirmā veida polioliem spiedes stiprība samazinājās, palielinoties izocianāta indeksam, savukārt no otrā veida spiedes stiprība pieaug [57]. *Javni et al.* pētījumā PU putuplasts no sojas eļļas poliola ar mazāko izocianāta indeksu ($II = 110$) uzrādīja lielāko spiedes stiprību lielākas tilpummasas dēļ [58]. Tāpat arī *Kim et al.* pētījumā uzrādīja PU putuplastu spiedes stiprības samazināšanos, palielinot izocianāta indeksu ($II = 90\text{--}130$), taču arī šajā gadījumā lielāka ietekme bijusi PU putuplasta tilpummasai, nevis polimēru matricas struktūrai [41]. Promocijas darbā spiedes stiprības un elastības moduļa rezultāti tika normalizēti uz vienādu tilpummasu – 45 kg/m^3 .

RO/PET PU putuplastiem palielinot izocianāta indeksu, spiedes stiprība pieaug no $0,30\text{ MPa}$ (paraugam RO/PET $II = 110$) līdz $0,37\text{ MPa}$ (paraugam RO/PET $II = 180$).

Palielinot izocianāta indeksu, attiecīgajiem paraugiem pieaug arī elastības modulis: no 6,35 MPa līdz 7,61 MPa (3.11. att.).

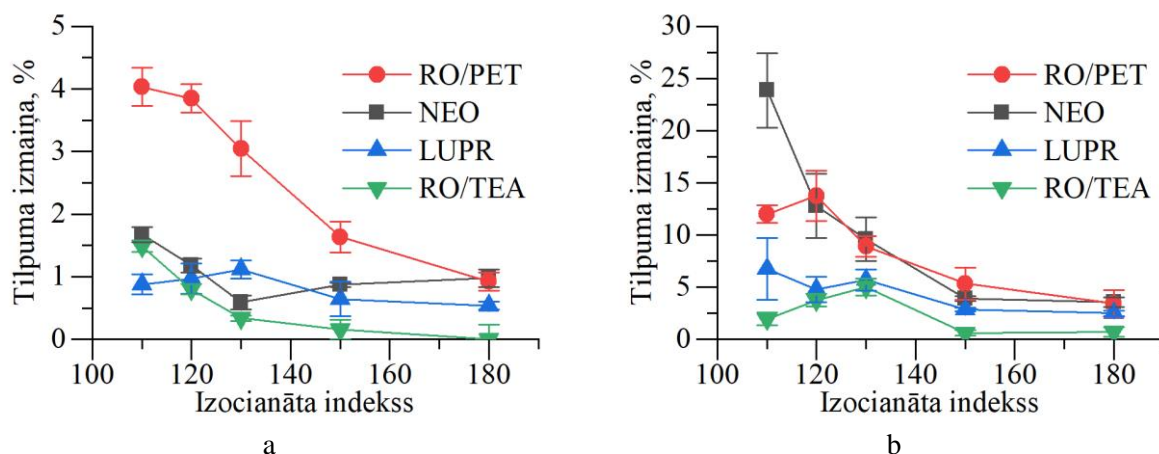


3.11. att. Fizikāli mehāniskās īpašības PU putuplastiem ar dažādiem izocianāta indeksiem: a) spiedes stiprība; b) elastības modulis.

Pateicoties lielākai putuplasta elastībai, anizotropijas koeficients RO/PET $II = 180$ paraugam ir mazāks (anizotropijas koeficients ir 1,79) nekā paraugiem ar zemāku izocianāta indeksu (anizotropijas koeficients ir 1,85–2,16). RO/PET putuplastu sērijai ir lielāka spiedes stiprība nekā LUPR un RO/TEA sērijai, taču nedaudz zemāka nekā NEO sērijai. References putuplastam spiedes stiprība un elastības modulis samazinās paraugiem ar izocianāta indeksu no 110 līdz 130. Tas varētu būt saistīts ar trimerizēšanās katalizatora trūkumu – izocianāts netrimerizējas, neveidojas papildu šķērssaistīšanās punkti un putuplastā paliek neizreaģējis izocianāts. Neskatoties uz to, visu paraugu spiedes stiprība ir atbilstoša tipiskam rūpnieciski iegūtam cietajam PU putuplastam (0,15–0,25 MPa) [58].

Dimensiju stabilitāte

Palielinot izocianāta indeksu, pieaug izocianurāta daudzums PU putuplasta matricā un līdz ar to uzlabojas putuplastu dimensiju stabilitāte [59]. Dimensiju stabilitātes rezultāti RO/PET putuplastu sērijai, kā arī references putuplastu sērijām, redzami 3.12. attēlā.

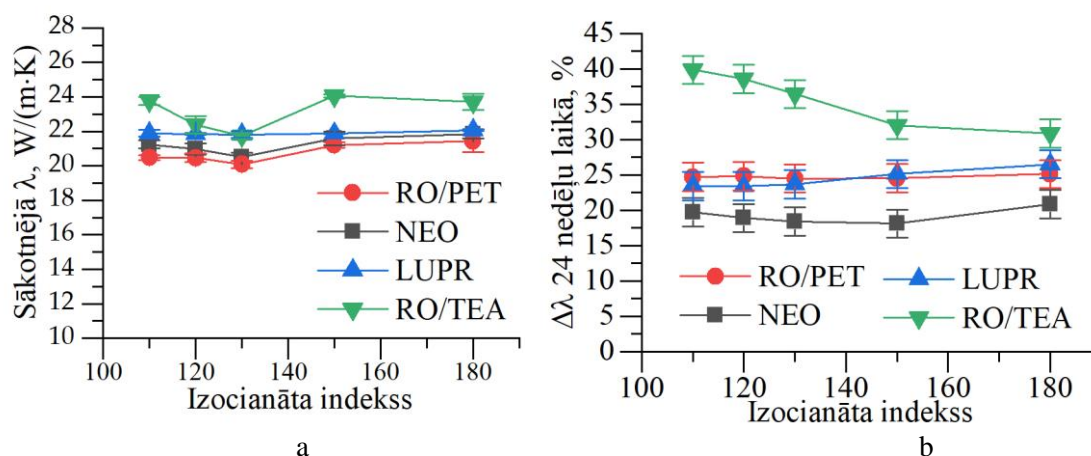


3.12. att. Dimensiju stabilitāte – tilpuma relatīvā izmaiņa divos testēšanas apstākļos: a) 28 dienas 70 °C temperatūrā sausos apstākļos; b) 28 dienas 70 °C temperatūrā, $R.M. = 97\%$.

Palielinoties izocianāta indeksam, putuplastu dimensiju stabilitāte uzlabojas – tilpuma relatīvā izmaiņa pēc 28 dienām 70 °C temperatūrā sausos apstākļos samazinās no 4,0 % līdz 1,0 %. Režīmā, kad $R.M. = 97 \%$, RO/PET putuplastu sērijas tilpuma izmaiņas ir zemākas par 15 % un sasniedz minimumu 3,4 %, ja $II = 180$. Lai arī RO/PET polioliem ir labāka savietojamība ar uzputošanās reaģentiem, kas varētu uzlabot dimensiju stabilitāti, šī pētījuma rezultātos tas netika novērots. RO/PET putuplastu sērijai pieņemama izmēru stabilitāte ir paraugiem ar $II \geq 130$.

Siltumvadītspēja

Tika mērīta cieto PU putuplastu sākotnējā siltumvadītspēja, kā arī novērtēts siltumvadītspējas pieaugums materiāla novecošanās procesā. Sākotnējās λ vērtības dotas 3.13. attēlā, kurā redzams, ka cietajiem PU putuplastiem no RO/PET poliola ir tikpat labas siltumizolācijas īpašības (sērijas vidējā $\lambda_{RO/PET} = (20,7 \pm 0,7) \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$) kā NEO un LUPR putuplastam no komerciāli izmantotiem polioliem (sēriju vidējā $\lambda_{NEO} = (21,2 \pm 0,7) \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ un $\lambda_{LUPR} = (21,9 \pm 0,2) \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$). Cietais PU putuplasts no RO/TEA poliola uzrādīja nedaudz augstāku siltumvadītspēju (sērijas vidējā $\lambda_{RO/TEA} = (22,9 \pm 1,2) \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$). Grafikā redzams arī tas, ka izocianāta indekss neietekmē RO/PET PU putuplastu sākotnējo siltumvadītspēju.



3.13. att. PU putuplastu siltumvadītspēja: a) sākotnējā siltumvadītspēja; b) siltumvadītspējas relatīvā izmaiņa 24 nedēļu laikā.

Lai novērtētu siltumvadītspēju ilgtermiņā, 3.13. attēlā ir dotas siltumvadītspējas relatīvā izmaiņa 24 nedēļu laikā. Mazākā siltumvadītspējas izmaiņa ir NEO sērijas PU putuplastiem no PET bāzes aromātiskā poliestera poliola. Siltumvadītspējas izmaiņas ir atkarīgas no uzputošanās reaģenta difūzijas ātruma caur PU putuplastu. Tas ir saistīts ar PU polimēru matricas šķērssaistīšanās blīvumu, kohēzijas enerģiju un PU polimēru ķēžu makromolekulārajām konformācijas spējām. NEO un RO/PET poliolu struktūrā ir aromātiskās grupas no PET un papildu karboksilgrupas, kas ļauj veidot ūdeņraža saites starp polimēru ķēdēm. Abi šie aspekti veicina stiprāku un blīvāk sakārtotu polimēru matricu, kas samazina oglekļa dioksīda izplūdi un gaisa ieplūdi putuplasta porās, tādējādi siltumvadītspējas koeficients ilgtermiņā mainās mazāk.

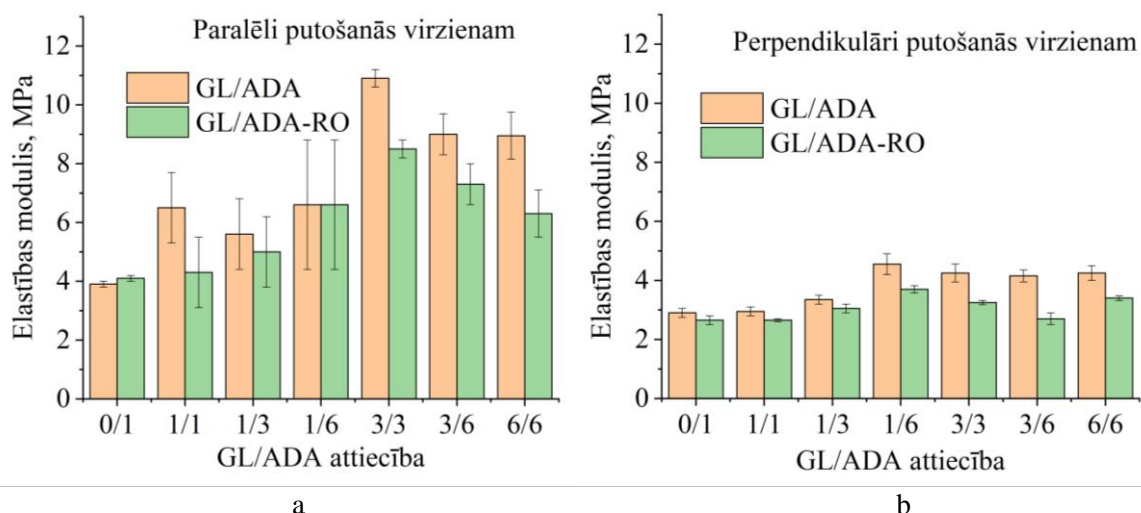
3.2.4. Cietie PU putuplasti no polioliem ar funkcionālajām piedevām

No GL/ADA polioliem un GL/ADA-RO polioliem tika iegūti cietie PU putuplasti ar šķīetamo blīvumu $\sim 43 \text{ kg/m}^3$. Mainot ADA, GL un rapšu eļļas daudzumu, var mainīt poliolu ķēdes struktūru, sazarojumu un funkcionalitāti. Rapšu eļļas alifātisko taukskābju fragmentu iekļaušana poliolu molekulārajā pamatķēdē samazina poliola viskozitāti un palielina kopējo molekulārās ķēdes elastību [60], kā rezultātā no GL/ADA-RO polioliem tika iegūti PU putuplasti ar lielākām un regulārākām porām nekā no GL/ADA polioliem. Vidējais GL/ADA PU putuplastu poru izmērs ir $\sim 330 \mu\text{m}$, savukārt GL/ADA-RO putuplastam – par $\sim 30\%$ lielāks – $420 \mu\text{m}$. GL un ADA attiecības polirolā iegūto PU putuplastu poru izmēru ietekmēja maz.

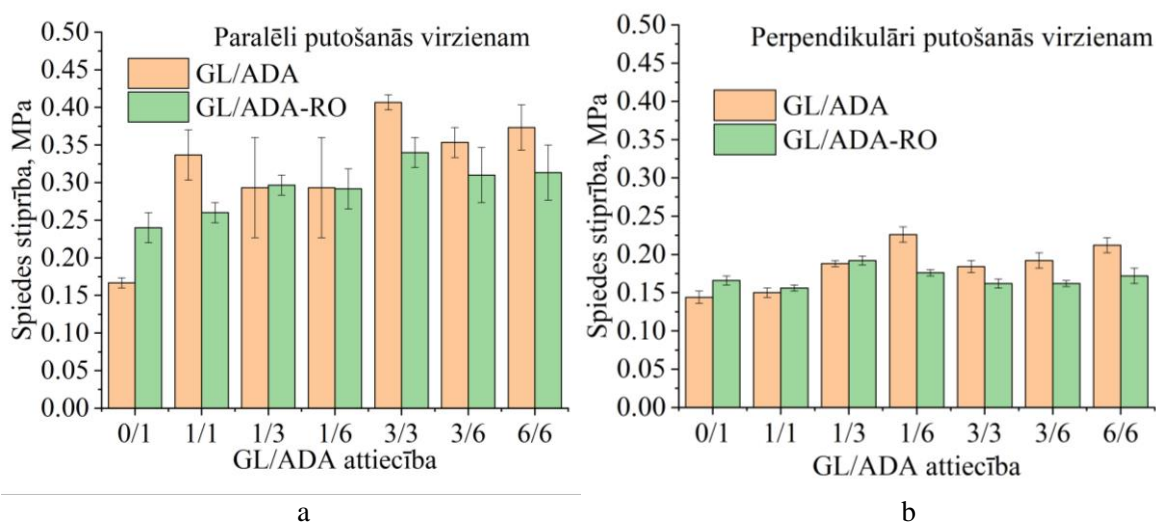
Spiedes stiprība un elastības modulis

Cieto PU putuplastu mehāniskās īpašības ir atkarīgas no poliolu ķīmiskās struktūras [61], blīvuma un poru anizotropijas [62]. Elastības modulis (3.14. att.) un spiedes stiprība (3.15. att.) paralēli putošanas virzienam (indekss z) ir lielāki nekā perpendikulāri putošanas virzienam (indekss x), kas norāda uz poru struktūras anizotropiju. Elastības modulim un spiedes stiprībai vērojama tendence pieaugt, palielinot funkcionālo piedevu daudzumu poliolos. GL daudzuma palielināšana poliolos veido sazarotu ķēdes struktūru ar papildu hidroksilgrupām ķēdes vidū [63]. Līdz ar to reakcijā ar izocianātu veidojas blīva PU polimēru struktūra ar lielāku šķērssaistīšanās blīvumu. Savukārt ADA pievienošana veido papildu alkil segmentus PU polimēru struktūrā [60]. Šādi īsi segmenti PU makromolekulārajā ķēdē ir labvēlīgi konformācijas mobilitātei un piemēroti, lai blīvi veidotos ūdeņražu saites [46]. Ūdeņražu saišu ietekme uz rapšu eļļas bāzētu PU putuplastu mehāniskajām īpašībām ir ziņota iepriekš [60], [61]. Iespējamās ūdeņraža saites PU ir estera–uretāna, uretāna–uretāna un uretāna–amīda. Kā piemērus par mehānisko īpašību uzlabošanu, pievienojot funkcionālās piedevas, var minēt: GL/ADA 3/3 PU parauga E_z ($E_z = 11,5 \text{ MPa}$) ir gandrīz trīs reizes lielāka nekā GL/ADA 0/1 putuplastam ($E_z = 3,5 \text{ MPa}$). GL/ADA 0/1 σ_z ir $0,18 \text{ MPa}$, GL/ADA 6/6 gandrīz divas reizes lielāka – $0,35 \text{ MPa}$.

PU putuplastam no GL/ADA polioliem ir nedaudz augstāka spiedes stiprība un elastības modulis nekā putuplastam no GL/ADA-RO polioliem. Garajām, elastīgajām alifātiskajām ķēdēm (taukskābju ķēdes C_{16} – C_{18}) GL/ADA-RO poliolos ir plastificējošs efekts, kas uzlabo putuplasta viskoelasticitāti [66]. Attālums starp šķērssaistīšanās punktiem PU tīklā GL/ADA-RO putuplastiem bija lielāks nekā GL/ADA putuplastiem. GL/ADA putuplastu lielāka stiprība varētu būt saistīta arī ar lielāku esteru un aromātisko grupu koncentrāciju poliolos un līdz ar to arī – PU matricā [46]. Tāpēc var pieņemt, ka GL/ADA polimērā starp funkcionālajām grupām rodas stiprāks ūdeņražu saišu tīkls nekā GL/ADA-RO polimērā [67].



3.14. att. GL/ADA un GL/ADA-RO PU putuplastu elastības modulis: a) paralēli putošanās virzienam; b) perpendikulāri putošanās virzienam.



3.15. att. GL/ADA un GL/ADA-RO cieto PU putuplastu spiedes stiprība: a) paralēli putošanās virzienam; b) perpendikulāri putošanās virzienam.

Uzkrājošais un zuduma modulis, stiklošanās temperatūra

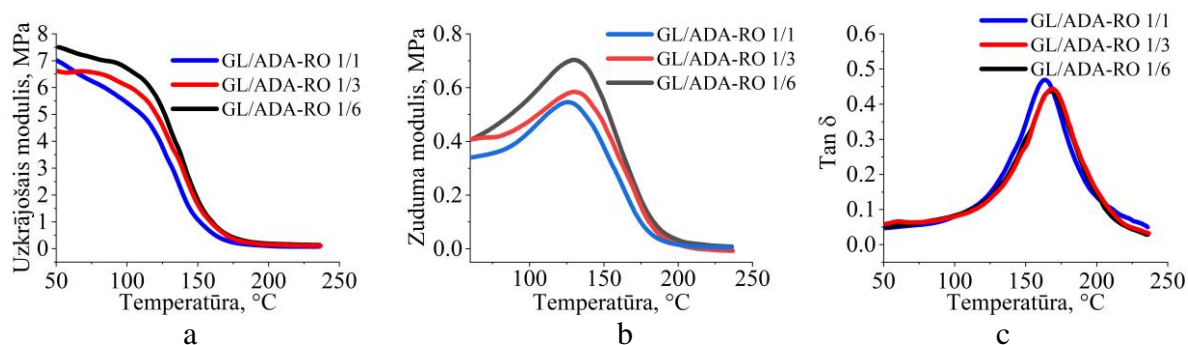
Tika uzņemti DMA spektri sildīšanas darba režīmā (3.16. att.). Pieaugot temperatūrai, polimēra materiāla viskoelastība uzlabojas un stingrība pazeminās, pateicoties makromolekulārās ķēdes viskozās plūsmas dominēšanai.

PU putuplastiem GL/ADA-RO 1/1, GL/ADA-RO 1/3 un GL/ADA-RO 1/6 zudumu moduļa maksimums attiecīgi ir 91 °C, 95 °C un 100 °C temperatūrā. Tas liecina, ka nepieciešama lielāka enerģija, lai tā izkļiedētos makromolekulārajās ķēdēs viskoelastīgās deformācijas gadījumā [68].

Kā nākamā materiāla viskoelastīgā īpašība ir slāpēšanas efektivitāte, ko raksturo slāpēšanas faktora ($\tan\delta$) relatīvais augstums. $\tan\delta$ aprēķina kā E'' attiecību pret E' . $\tan\delta$ pīķa augstums samazinājās no 0,47 (GL/ADA-RO 1/1) līdz 0,43 (GL/ADA-RO 1/6). Tas liecina par to, ka polimēru matrica deformējas ar plašu iekšējo berzi [69].

Šis enerģijas izkliedes efektivitātes kritums pēc mīksto segmentu pievienošanas apstiprina materiāla viskoelastīgo īpašību uzlabošanu, to izraisa:

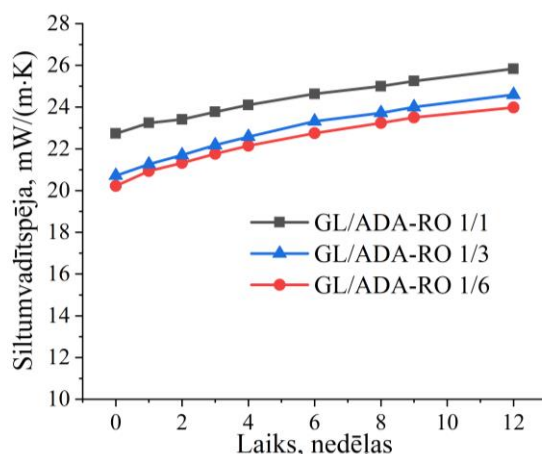
- 1) starp sazarojuma punktiem ķēdes segmentu ierobežota konformācijas mobilitāte [70];
- 2) spēcīga mijiedarbība starp mīkstajiem un cietajiem polimēra matricas segmentiem [71];
- 3) blīva mīksto segmentu sakārtošanās [72].



3.16. att. DMA spektri: a) uzkrājošais modulis E' ; b) zuduma modulis E'' ; c) $\tan \delta$.

Siltumvadītspēja

Iegūto GL/ADA-RO cieto PU putuplastu siltumvadītspēja ilgtermiņā redzama 3.17. attēlā. Palielinot ADA daudzumu, cieto PU putuplastu siltumvadītspēja samazinās par 10 %, kas ir būtisks lielums siltumizolācijas materiāliem. Iegūto PU putuplastu poru struktūra ir regulāra, ar vidējo izmēru $\sim 110 \mu\text{m}$. ADA daudzums neietekmēja poru izmēru un formu. Siltumvadītspējas samazinājums var būt saistīts ar poru sienīņu viskoelastīgo īpašību uzlabojumu, kā arī ar stiklošanās temperatūras pieaugumu (par 8°C). Augstāka T_g liecina par ierobežotu ķēdes segmentu konformācijas mobilitāti starp šķērsaistīšanās punktiem un papildu udeņraža saišu veidošanos, tādējādi būtiski ierobežojot uzpuošanas reaģenta *Solkane 365/227* difūziju no porām. Kopumā GL/ADA-RO cieto PU putuplastu īpašības ir atbilstošas siltumizolācijas materiāla lietojumam.



3.17. att. GL/ADA-RO cieto PU putuplastu siltumvadītspēja.

3.2.5. Perspektīvākie cietie PU putuplasti

No visām cieto PU putuplastu sērijām tika izvēlēti perspektīvākie paraugi (3.3. tab.). Kā kritēriji kalpoja PU putuplastu siltumizolācijas un fizikāli mehāniskās īpašības, kā arī ilgtspējīgo izejvielu (atjaunojamo + reciklēto izejvielu summa) daudzums materiālā.

3.3. tabula

Perspektīvāko cieto PU putuplastu īpašības

Paraugs	Tilpummasa, kg/m ³	Slēgtās poras, tilp. %	λ , mW/(m·K)	$\lambda_{12\text{ned.}}$, mW/(m·K)	σ_z , MPa	Atj. izejv., %	Rec. izejv., %	Kopā atj. + rec. izejv., %
RO/PET-4	45,3 ± 0,1	95	20,7	24,1	0,27	11,3	3,9	15,2
RO/PET 1/4	44,8 ± 1,5	96	20,2	23,2	0,31	8,4	4,9	13,3
TO/PET 1/4	43,5 ± 1,2	92	18,7	23,5	0,26	6,6	10,4	17,1
RO/PET <i>H</i> = 150	39,1 ± 0,4	99	21,2	25,5	0,36	7,5	4,4	12,0
GL/ADA-RO 1/6	47,2 ± 0,9	94	20,7	24,6	0,23	10,8	5,4	16,2
GL/ADA-RO 3/3	44,7 ± 0,5	93	20,2	24,0	0,26	10,5	5,2	15,7

Tabulā redzamo cieto PU putuplastu slēgto poru daudzums, siltumvadītspējas un spiedes izturības rādītāji ir raksturīgi tipiskam PU siltumizolācijas materiālam. Visvairāk ilgtspējīgo izejvielu daudzums (17,1 %) ir TO/PET 1/4 putuplastā, tam ir arī zemākā sākotnējā siltumvadītspēja. No rapšu eļļas iegūtam PU putuplastam maksimālais ilgtspējīgo izejvielu daudzums (16,2 %) ir GL/ADA-RO 1/6 paraugam. Visiem tabulā minētajiem PU putuplastiem ūdens uzsūcamība, dimensiju stabilitāte ir atbilstoša siltumizolācijas materiāla lietojumam. Šo PU putuplastu bāzes polioli ir savietojami ar uzputošanās reaģentu *Solkane 365/227*. Bāzes polioli, ilgstoši uzglabājot, ir stabili – tie nekristalizējas. To viskozitāte ir no 540 mP·s līdz 1850 mP·s (kas ir vairāk nekā piecas reizes zemāka nekā NEO poliolum). Gan izvēlētie polioli, gan to izveidotās poliolu sistēmas ir piemērotas cieto PU putuplastu iegūšanā un siltumizolācijas materiāla lietojumam.

SECINĀJUMI

1. RO/PET un TO/PET poliolu īpašības, to piemērotība cieta PU putuplastu iegūšanā:
 - a) RO/PET un TO/PET poliolu viskozitāte ir vairākas reizes zemāka nekā aromātisko poliesteru poliolu viskozitāte. Zemas viskozitātes polioli ir piemērotāki cieta PU putuplastu iegūšanā (nav nepieciešama sildīšana, kā arī poliolu sistēmu un reakcijas maisījumu ar izocianāta komponenti var efektīvāk samaisīt, līdz ar to iegūstot kvalitatīvāku materiālu);
 - b) visi sintezētie RO/PET un TO/PET polioli ir savietojami ar cieta PU putuplastu ražošanā izmantoto fizikālo uzputošanās reaģentu *Solkane 365/227*;
 - c) polioli ar RO/PET attiecību 1/1 M līdz 1/6 M, kā arī TO/PET attiecību 1/1 M līdz 1/4 M, ilgtermiņa uzglabāšanā ir stabili un kristalizēšanos nenovēro. Poliolu kristalizēšanās ir nevēlama cieta PU putuplastu iegūšanā;
 - d) hidroksilskaitlis variē plašā amplitūdā – no 193 (mg KOH)/g (TO/PET 1/1 poliolum) līdz 520 (mg KOH)/g (RO/PET 1/8 poliolum). OH_{sk} ir lielāks polioliem, kas vairāk satur PET. Tas saistīts gan ar aromātiskā poliesteru lielāku OH_{sk} nekā RO/TEA un TO/TEA polioliem, gan ar poliolu sintēzē izmantoto DEG pārākumu;
 - e) mitruma saturs visos poliolos ir atbilstošs cieta PU putuplastu iegūšanai;
 - f) ilgtspējīgo izveielu saturs poliolos sasniedz ~55 %.

2. Izmantojot poliolu sintēzē funkcionālās piedevas GL un ADA iespējams variēt un uzlabot gan poliolu, gan no tiem iegūto cieta PU putuplastu īpašības:
 - a) PET glikolīzē bez rapšu eļļas iegūst oligomēriskus poliolus ar augstu viskozitāti (GL/ADA 0/1 poliolum $\mu = 3130$ mPa·s). Neliela daudzuma (1–6 masas %) GL un/vai ADA pievienošana samazina šo poliolu viskozitāti apmēram trīs reizes, palielina hidroksilskaitli un uzlabo savietojamību ar uzputošanās reaģentu *Solkane 365/227*;
 - b) GL/ADA poliolus transesterificējot ar rapšu eļļas poliolu, iegūst zemākas viskozitātes poliolus, kas ir savietojami ar uzputošanās reaģentu *Solkane 365/227*, kā arī ir stabili, ilgstoši uzglabājot;
 - c) cieta PU putuplastu fizikāli mehāniskās īpašības uzlabojas, ja bāzes poliolu sintēzē tiek pievienotas funkcionālās piedevas;
 - d) palielinot ADA daudzumu receptūrā, PU siltumvadītspēja samazinās par 10 %.

3. Aromātisko grupu ietekme uz cieta PU putuplastu īpašībām:
 - a) izmantojot poliolu sintēzē reciklētu PET, poliolu struktūrā tiek ievadītas aromātiskās grupas. Tas ļauj iegūt cietos PU putuplastus ar uzlabotām īpašībām, salīdzinot ar PU putuplastiem, kas iegūti no rapšu eļļas un taleļļas polioliem bez PET;
 - b) palielinot PET daudzumu cietajos PU putuplastos, uzlabojas to fizikāli mehāniskās īpašības (spiedes stiprība) un siltumizolējošo īpašību saglabāšana ilgtermiņā.

4. Perspektīvākās cieto PU putuplastu receptūras:
- a) optimālākā TO/PET attiecība polirolā ir 1/4 M. Zemākas TO/PET attiecības polioliem ir paaugstināts skābes skaitlis (>5 (mg KOH)/g), no tiem iegūtajiem cietajiem PU putuplastiem ir nepietiekama dimensiju stabilitāte. Savukārt augstākas TO/PET attiecības polioli uzglabāšanas laikā (divos mēnešos) kristalizējas;
 - b) optimālā RO/PET attiecība ir no 1/4 M līdz 1/6 M. Sērijai ar dažādiem izocianāta indeksiem kā perspektīvākais tika izvēlēts RO/PET 1/4 poliols;
 - c) RO/PET 1/4 poliols satur ~44 % ilgtspējīgo izejmateriālu, TO/PET sērijas perspektīvākais poliols TO/PET 1/4 – 50 % ilgtspējīgo materiālu;
 - d) par ieteicamo izocianāta indeksu cietajam PU putuplastam no RO/PET 1/4 poliola atzīts $II = 150$, kas nodrošina teicamu putuplasta dimensiju stabilitāti. Ilgtspējīgo izejvielu saturs šādam materiālam ir 12 %;
 - e) kā optimālākie GL/ADA-RO polioli izvēlēti GL/ADA-RO 1/6 un 3/3 polioli. No tiem iegūtie cietie PU putuplasti satur ~16 % ilgtspējīgo izejvielu.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Xia, Y.; Larock, R. C. Vegetable Oil-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Green Chem.*, **2010**, *12*, 1893–1909.
2. Mosiewicki, M. A.; Aranguren, M. I. Recent Developments in Plant Oil Based Functional Materials. *Polym. Int.*, **2015**, *65*, 28–38.
3. Mizera, K.; Ryszkowska, J. Polyurethane Elastomers from Polyols Based on Soybean Oil with a Different Molar Ratio. *Polym. Degrad. Stab.*, **2016**, *132*, 21–31.
4. Ji, D.; Fang, Z.; He, W.; Luo, Z.; Jiang, X.; Wang, T.; Guo, K. Polyurethane Rigid Foams Formed from Different Soy-Based Polyols by the Ring Opening of Epoxidised Soybean Oil with Methanol, Phenol, and Cyclohexanol. *Ind. Crops Prod.*, **2015**, *74*, 76–82.
5. Ionescu, M.; Radojčić, D.; Wan, X.; Shrestha, M. L.; Petrović, Z. S.; Upshaw, T. A. Highly Functional Polyols from Castor Oil for Rigid Polyurethanes. *Eur. Polym. J.*, **2016**, *84*, 736–749.
6. Zhang, M.; Pan, H.; Zhang, L.; Hu, L.; Zhou, Y. Study of the Mechanical, Thermal Properties and Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foams Prepared from Modified Castor-Oil-Based Polyols. *Ind. Crops Prod.*, **2014**, *59*, 135–143.
7. Tanaka, R.; Hirose, S.; Hatakeyama, H. Preparation and Characterization of Polyurethane Foams Using a Palm Oil-Based Polyol. *Bioresour. Technol.*, **2008**, *99*, 3810–3816.
8. Ng, W. S.; Lee, C. S.; Chuah, C. H.; Cheng, S.-F. Preparation and Modification of Water-Blown Porous Biodegradable Polyurethane Foams with Palm Oil-Based Polyester Polyol. *Ind. Crops Prod.*, **2017**, *97*, 65–78.
9. Omrani, I.; Farhadian, A.; Babanejad, N.; Shendi, H. K.; Ahmadi, A.; Nabid, M. R. Synthesis of Novel High Primary Hydroxyl Functionality Polyol from Sunflower Oil Using Thiol-Yne Reaction and Their Application in Polyurethane Coating. *Eur. Polym. J.*, **2016**, *82*, 220–231.
10. Das, B.; Konwar, U.; Mandal, M.; Karak, N. Sunflower Oil Based Biodegradable Hyperbranched Polyurethane as a Thin Film Material. *Ind. Crops Prod.*, **2013**, *44*, 396–404.
11. Zieleniewska, M.; Leszczynski, M. K.; Kuranska, M.; Prociak, A.; Szczepkowski, L.; Krzyzowska, M.; Ryszkowska, J. Preparation and Characterisation of Rigid Polyurethane Foams Using a Rapeseed Oil-Based Polyol. *Ind. Crops Prod.*, **2015**, *74*, 887–897.
12. Kurańska, M.; Prociak, A. The Influence of Rapeseed Oil-Based Polyols on the Foaming Process of Rigid Polyurethane Foams. *Ind. Crops Prod.*, **2016**, *89*, 182–187.
13. Zając, T.; Klimek-Kopyra, A.; Oleksy, A.; Lorenc-Kozik, A.; Ratajczak, K. Analysis of Yield and Plant Traits of Oilseed Rape (*Brassica Napus L.*) Cultivated in Temperate Region in Light of the Possibilities of Sowing in Arid Areas. *Acta Agrobot.*, **2016**, *69*, 1–13.
14. Paciorek-Sadowska, J.; Borowicz, M.; Isbrandt, M.; Czupryński, B.; Apiecionek, Ł. The Use of Waste from the Production of Rapeseed Oil for Obtaining of New Polyurethane Composites. *Polymers (Basel)*, **2019**, *11*, 1–21.
15. Kurańska, M.; Prociak, A.; Kirpluks, M.; Cabulis, U. Polyurethane–Polyisocyanurate Foams Modified with Hydroxyl Derivatives of Rapeseed Oil. *Ind. Crops Prod.*, **2015**, *74*, 849–857.
16. Yakushin, V.; Stirna, U.; Bikovens, O.; Misane, M.; Sevastyanova, I.; Vilsone, D. Synthesis and Characterization of Novel Polyurethanes Based on Vegetable Oils Amide and Ester Polyols. *Mater. Sci.*, **2014**, *20*, 277–282.

17. Oprea, S. Effect of Composition and Hard-Segment Content on Thermo-Mechanical Properties of Cross-Linked Polyurethane Copolymers. *High Perform. Polym.*, **2009**, *21*, 353–370.
18. Badri, K. H.; Mohd Dawi, L. I.; Abd Aziz, N. A. Rigid Polyurethane Foam from Glycolysed Polyethylene Terephthalate Dissolved in Palm-Based Polyol. *Sains Malaysiana*, **2013**, *42*, 449–457.
19. Roy, P. K.; Mathur, R.; Kumar, D.; Rajagopal, C. Tertiary Recycling of Poly(Ethylene Terephthalate) Wastes for Production of Polyurethane-Polyisocyanurate Foams. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2013**, *1*, 1062–1069.
20. Sheldon, R. A. Green and Sustainable Manufacture of Chemicals from Biomass: State of the Art. *Green Chem.*, **2014**, *16*, 950–963.
21. Huibers, D. T. A. Tall Oil. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. Kirk-Othmer (Ed.)*, John Wiley Sons, **1995**.
22. Li, Y.; Luo, X.; Hu, S. Polyols and Polyurethanes from Vegetable Oils and Their Derivatives., *in: Bio-based Polyols and Polyurethanes*, Springer, **2015**, 15–43.
23. Trowell, J. M. Polyols from Tall Oil and Aromatic Polyester Polyols. 4758602 A, **1988**.
24. Pingale, N. D.; Shukla, S. R. Microwave Assisted Ecofriendly Recycling of Poly (Ethylene Terephthalate) Bottle Waste. *Eur. Polym. J.*, **2008**, *44*, 4151–4156.
25. de Mello, D.; Pezzin, S. H.; Amico, S. C. The Effect of Post-Consumer PET Particles on the Performance of Flexible Polyurethane Foams. *Polym. Test.*, **2009**, *28*, 702–708.
26. Coker, R. 58.2 % of PET bottles collected according to 2017 Survey. <https://www.eppm.com/materials/pet-bottles-collected-2017-survey/>.
27. Sinha, V.; Patel, M. R.; Patel, J. V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *J. Polym. Environ.*, **2010**, *18*, 8–25.
28. Scheirs, J. Recycling of PET, Polymer Recycling; Science, Technology and Applications; Wiley Ser. Polym. Sci. Wiley Sons Chichester, UK, **1998**, 119–182.
29. Mosadeghzad, Z.; Ahmad, I.; Daik, R.; Ramli, A.; Jalaludin, Z. Preparation and Properties of Acacia Sawdust / UPR Composite Based on Recycled PET. *Malaysian Polym. J.*, **2009**, *4*, 30–41.
30. Pardal, F.; Tersac, G. Comparative Reactivity of Glycols in PET Glycolysis. *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, *91*, 2567–2578.
31. Pardal, F.; Tersac, G. Kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate) Glycolysis by Diethylene Glycol. Part II: Effect of Temperature, Catalyst and Polymer Morphology. *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**, *92*, 611–616.
32. Cata, A.; Bandur, G.; Balcu, I.; Buzatu, D.; Tanasie, C.; Rosu, D. Preliminary Studies about PET Degradation. Rheological Determinations on Glycolysis Products Obtained with Propylene Glycol. *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ.*, **2007**, *52*, 143–146.
33. Vitkauskienė, I.; Makuska, R.; Stirna, U.; Cabulis, U. Synthesis and Physical-Mechanical Properties of Polyurethane- Polyisocyanurate Foams Based on PET-Waste-Derived Modified Polyols. *J. Cell. Plast.*, **2011**, *47*, 467–482.
34. Kathalewar, M.; Dhopatkar, N.; Pacharane, B.; Sabnis, A.; Raut, P.; Bhave, V. Chemical Recycling of PET Using Neopentyl Glycol: Reaction Kinetics and Preparation of Polyurethane Coatings. *Prog. Org. Coatings*, **2013**, *76*, 147–156.
35. Vitkauskienė, I.; Makuška, R.; Stirna, U.; Cabulis, U. Thermal Properties of Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Based on Poly(Ethylene Terephthalate) Waste. *Medziagotyra*, **2011**, *17*, 249–253.
36. Cakić, S. M.; Ristić, I. S.; Cincović, M. M.; Stojiljković, D. T.; János, C. J.; Miroslav, C. J.; Stamenković, J. V. Glycolyzed Poly(Ethylene Terephthalate) Waste and Castor Oil-Based Polyols for Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Hexamethoxymethyl Melamine. *Prog. Org. Coatings*, **2015**, *78*, 357–368.

37. Pillai, P. K. S.; Li, S.; Bouzidi, L.; Narine, S. S. Metathesized Palm Oil Polyol for the Preparation of Improved Bio-Based Rigid and Flexible Polyurethane Foams. *Ind. Crops Prod.*, **2016**, *83*, 568–576.
38. Sonnenschein, M. F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*; John Wiley & Sons: Michigan, USA, **2014**.
39. Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, *34*, 1068–1133.
40. Romero, R. R. A Study of the Reaction Kinetics of Polyisocyanurate Foam Formulations Using Real-Time FTIR. *J. Cell. Plast.*, **2005**, *41*, 339–359.
41. Kim, S. H.; Kim, B. K.; Lim, H. Effect of Isocyanate Index on the Properties of Rigid Polyurethane Foams Blown by HFC 365mfc. *Macromol. Res.*, **2008**, *16*, 467–472.
42. Kapps, M.; Buschkamp, S. The Production of Rigid Polyurethane Foam. *Bayer Mater. Sci.*, **2004**, 1–46.
43. Gaidukovs, S.; Gaidukova, G.; Ivdre, A.; Cabulis, U. Viscoelastic and Thermal Properties of Polyurethane Foams Obtained from Renewable and Recyclable Components. *J. Renew. Mater.*, **2018**, *6*, 755–763.
44. Hawkins, M. C. Cell Morphology and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam. *J. Cell. Plast.*, **2005**, *41*, 267–285.
45. Ahmed, K. M.; McLeod, M. P.; Nézivar, J.; Giuliani, A. W. Fourier Transform Infrared and Near-Infrared Spectroscopic Methods for the Detection of Toxic Diethylene Glycol (DEG) Contaminant in Glycerin Based Cough Syrup. *Spectroscopy*, **2010**, *24*, 601–608.
46. Ionescu, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane.*; Shropshire Smithers Rapra Press: Shawbury, Shrewsbury, **2005**.
47. PU-rigid foam – the slim insulation with fat benefits. <https://www.linzmeier.de/en/advantages-of-pu/pu-rigid-foam>.
48. BASF; Foam, T. insulation with E.H. spray. http://www.polyurethanes.basf.de/pu/solutions/en/function/conversions:/publish/content/group/News_und_Medien/Polyurethan/Elastopor_GB.pdf.
49. Ahern, A.; Verbist, G.; Weaire, D.; Phelan, R.; Fleurent, H. The Conductivity of Foams: A Generalisation of the Electrical to the Thermal Case. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **2005**, *263*, 275–279.
50. Shankland, I. R. Measurement of Gas Diffusion in Closed-Cell Foams. In: *Insulation materials: testing and applications*; McElroy, D. L.; Kimpflen, J. F., Eds.; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, **1990**; p. 759.
51. Solvay. Solkane 365 Foaming Agents. http://www.solvaychemicals.com/Chemicals%20Literature%20Documents/Fluor/solkane_insulation/SOLKANE_365_Foaming_Agents.pdf. http://www.solvaychemicals.com/Chemicals%2520Literature%2520Documents/Fluor/solkane_insulation/SOLKANE_365_Foaming_Agents.pdf.
52. Randall, D.; Lee, S. *The Polyurethanes Book*; John Wiley & Sons Ltd: New York, **2002**.
53. Cabulis, U.; Kirpluks, M.; Stirna, U.; Lopez, M. J.; Del Carmen Vargas-Garcia, M.; Suárez-Estrella, F.; Moreno, J. Rigid Polyurethane Foams Obtained from Tall Oil and Filled with Natural Fibers: Application as a Support for Immobilization of Lignin-Degrading Microorganisms. *J. Cell. Plast.*, **2012**, *48*, 500–515.
54. van Haveren, J.; Scott, E. L.; Sanders, J. Bulk Chemicals from Biomass. *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, **2008**, 41–57.
55. Federation of European Rigid Polyurethane Foam, R. Thermal Insulation Materials Made of Rigid Polyurethane Foam. **2012**, *1*, 1–33.

56. Zatorski, W.; Brzozowski, Z. K.; Kolbrecki, A. New Developments in Chemical Modification of Fire-Safe Rigid Polyurethane Foams. *Polym. Degrad. Stab.*, **2008**, *93*, 2071–2076.
57. Kurańska, M.; Prociak, A.; Kirpluks, M.; Cabulis, U. Polyurethane–Polyisocyanurate Foams Modified with Hydroxyl Derivatives of Rapeseed Oil. *Ind. Crops Prod.*, **2015**, *74*, 849–857.
58. Javni, I.; Zhang, W.; Petrović, Z.S. Soybean-Oil-Based Polyisocyanurate Rigid Foams. *J. Polym. Environ.*, **2004**, *12*, 123–129.
59. Stirna, U.; Cabulis, U.; Beverte, I. Water-Blown Polyisocyanurate Foams From Vegetable Oil Polyols. *J. Cell. Plast.*, **2008**, *44*, 139–160.
60. Xu, W.; Zhou, L.; Sun, W.; Zhang, J.; Tu, W. Effect of Difunctional Acids on the Physicochemical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyester Polyol-Based Polyurethane Coatings. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, *132*, 1–10.
61. Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*; 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL., **2012**.
62. Hamilton, A. R.; Thomsen, O. T.; Madaleno, L. A. O.; Jensen, L. R.; Rauhe, J. C. M.; Pyrz, R. Evaluation of the Anisotropic Mechanical Properties of Reinforced Polyurethane Foams. *Compos. Sci. Technol.*, **2013**, *87*, 210–217.
63. Luo, X.; Li, Y. Synthesis and Characterization of Polyols and Polyurethane Foams from PET Waste and Crude Glycerol. *J. Polym. Environ.*, **2014**, 318–328.
64. Stirna, U.; Beverte, I.; Yakushin, V.; Cabulis, U. Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams at Room and Cryogenic Temperatures. *J. Cell. Plast.*, **2011**, *47*, 337–355.
65. Gaidukov, S.; Cabulis, U.; Gromilova, K.; Tupureina, V.; Grigalovica, A. Preparation and Structural Properties of Free Films from Rapeseed Oil-Based Rigid Polyurethane-Montmorillonite Nanocomposites. *Int. J. Polym. Sci.*, **2013**, 2013.
66. Ashida, K. *Polyurethane and Related Foams*; CRC Press: Boca Raton London New York, **2006**.
67. Li, C.; Luo, X.; Li, T.; Tong, X.; Li, Y. Polyurethane Foams Based on Crude Glycerol-Derived Biopolyols: One-Pot Preparation of Biopolyols with Branched Fatty Acid Ester Chains and Its Effects on Foam Formation and Properties. *Polymer (Guildf.)*, **2014**, *55*, 6529–6538.
68. Li, M.; Bai, C.; Shi, M.; Zhou, H. Using DMA to Study Protection Performance of Polyurethane Foam to Underwater Blast Bubble Impulsion. *Adv. Mater. Res.*, **2013**, *651*, 174–180.
69. Aou, K.; Ge, S.; Mowery, D. M.; Zeigler, R. C.; Gamboa, R. R. Two-Domain Morphology in Viscoelastic Polyurethane Foams. *Polymer (Guildf.)*, **2015**, *56*, 37–45.
70. Andrady, A. L.; Llorente, M. A.; Mark, J. E. Effects of Dangling Chains on Some Dynamic Mechanical Properties of Model Poly(Dimethylsiloxane) Networks. *Polym. Bull.*, **1992**, *28*, 103–108.
71. Yilgör, I.; Yilgör, E.; Wilkes, G. L. Critical Parameters in Designing Segmented Polyurethanes and Their Effect on Morphology and Properties: A Comprehensive Review. *Polymer (Guildf.)*, **2015**, *58*, A1–A36.
72. Mora-Murillo, L. D.; Orozco-Gutierrez, F.; Vega-Baudrit, J.; González-Paz, R. J. Thermal-Mechanical Characterization of Polyurethane Rigid Foams: Effect of Modifying Bio-Polyol Content in Isocyanate Prepolymers. *J. Renew. Mater.*, **2017**, *5*, 220–230.

PATEICĪBAS

Liels paldies maniem lieliskajiem Polimēru laboratorijas kolēģiem:

- Miķelim Kirplukam par atsaucību visos jautājumos un gatavību vienmēr palīdzēt;
- Andai Fridrihsonei par palīdzību eksperimentālo ideju tapšanā, par viņas apņēmību, darba plānošanas un organizēšanas spējām;
- Arnim Āboliņam par “zelta rokām” poliolu sintēzē;
- Edgaram Vanagam un Laimai Vēverei par analītiskās ķīmijas analizēm;
- Irinai Sevastjanovai par rūpīgo darbu putošanā un testēšanā;
- Laimonim Demem par visiem praktiskajiem darbiem paraugu sagatavošanā;
- Laurai Silārei par izciliem SEM rezultātiem un draudzīgu atbalstu;
- Dzintrai Vilsonei par termogravimetrijas rezultātiem;
- Vladimiram Jakušinam par palīdzību putuplastu mehānisko īpašību testēšanā;
- Viesturam Zeltiņam par līdzdalību projekta tēmā.

Paldies Sergejam un Gerdai Gaidukoviem, Andai Fridrihsonei, *Guillermo Danielam Soto*, Anrijam Verovkinam, Miķelim Kirplukam, Irinai Sevastjanovai, Arnim Āboliņam, Uģim Cābulim un Remo Merijam-Meri par kopīgo darbu publikāciju tapšanā!

Pateicība maniem promocijas darba vadītājiem *Dr. sc. ing.* Uģim Cābulim un profesoram *Dr. sc. ing.* Remo Merijam-Meri par darba vadīšanu.

Esmu pateicīga prodekānei studiju un zinātniskajā darbā *Dr. chem.* Ievai Jaunzemei par ierosinājumu veidot promocijas darbu kā publikāciju kopu.

Paldies arī promocijas darba recenzentiem – profesoram *Dr. sc. ing.* Juriņam Ozoliņam, profesoram *Dr. sc. ing.* *Hynek Benes* un docentam *Dr. chem.* Ingaram Reinholdam.

Sirsnīgs paldies ģimenei par visa veida atbalstu, uzmundrinājumu un iedrošinājumu!