

بررسی اثر کاتالیزوری هیبرید Mo/MgO بر روی بازیافت فوم نرم پلی یورتان

میرمحمدعلوی نیکجه*، هماضرغامی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۹/۰۶ تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۲/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۴/۱۴

چکیده

در سالهای اخیر افزایش رو به رشد آگاهی عمومی از موضوعات زیست محیطی این حقیقت را آشکار کرده است که منابع طبیعی در جهان رو به کاهش بوده و ظرفیت محدودی برای اداره کردن حجم ضایعاتی که فعالیت‌های بشر تولید کرده است، وجود دارد. موضوع بازیافت مواد پلیمری به خصوص فوم پلی یورتان به سبب استفاده وسیع در اغلب زمینه‌ها و به موازات آن تولید حجم انبوهی از ضایعات بسیار مورد توجه می‌باشد.

از میان انواع روش‌های بازیافت ضایعات پلی یورتانی، فرآیند گلیکولیز که از روش‌های بازیافت شیمیایی به حساب می‌آید، به سبب سهولت اجراء و نیز تبدیل ضایعات به مواد اولیه، به ویژه پلی‌آل، اصلی‌ترین مسیر بازیافت فوم‌های پلی یورتان به شمار می‌آید. این فرآیند نسبتاً آسان انجام می‌شود و به میزان وسیعی برای بازیافت فوم‌های پلی یورتان سخت و نرم به کار می‌رود. انجام این فرآیند باعث ایجاد دو فاز می‌شود که فاز بالا شامل پلی‌آل نرم و فاز پایین شامل ترکیبات هیدروکسیلی و آمینی آروماتیک و عامل گلیکولیزکننده اضافی می‌باشد.

مشاهدات نشان دادند که با افزایش مقدار کاتالیزور سرعت انحلال فوم بیشتر شده و شکست اتصالات یورتان در زمان کوتاه‌تری انجام شد. در این مطالعه از درصد‌های وزنی مختلف کاتالیست Mo/MgO به منظور بازیافت فوم نرم پلی یورتان استفاده شد. بعد از انحلال کامل ذرات فوم، ساختار شیمیایی پلی‌آل بازیابی شده توسط روش‌های اسپکتروسکوپی و تجزیه‌ای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. کلیه نتایج مؤید بازیابی کامل پلی‌آل از ضایعات فوم‌های پلی یورتان بوده و افزایش درصد وزنی کاتالیست باعث افزایش درصد فاز بالا و کاهش درصد ترکیبات آروماتیکی می‌شود.

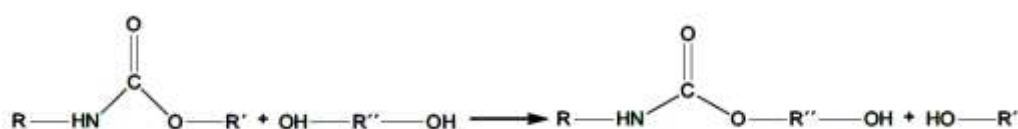
کلمات کلیدی: بازیافت شیمیایی، فوم نرم پلی یورتان، گلیکولیز، بررسی اثر کاتالیزور، کاتالیست Mo/MgO.

۱- مقدمه

پلی یورتان و مشتقات آن پلیمرهایی پر کاربرد در صنایع مختلف بوده و به شکل‌های گوناگون از جمله فوم‌های نرم و سخت، الاستومر، رزین، رنگ، چسب، پوشش و غیره در سراسر دنیا مورد استفاده فراوان قرار می‌گیرند [۱]. تا سال ۲۰۰۴ اغلب مواد ضایعاتی و قطعات عایق حرارتی پلی یورتان از طریق دفن کردن در زمین منهدم می‌شدند. روش تدفین از یک سو باعث حذف مواد با ارزش پلیمری شده و از سوی دیگر منجر به آلودگی زیست محیطی می‌گردد [۲] همه این عوامل باعث شدند تا محققان کوشش‌های خود را برای پیدا کردن راه حلی جهت بازیافت مواد پلی یورتان، معطوف سازند. امروزه ثابت شده است که «پلی یورتان‌ها قابل بازیافت بوده» و مواد بازیابی شده می‌توانند در فرمولاسیون پلی یورتان‌های جدید یا سایر ترکیبات پلیمری مورد استفاده قرار گیرند [۳]. هدف از بازیافت شیمیایی، بازیابی مواد اولیه به کار رفته در ساختار پلی یورتان نظیر پلی‌آل می‌باشد.

فرآیندهای کاربردی برای بازیافت شیمیایی پلی یورتان ها عبارتند از: هیدرولیز، آمینولیز، گلیکولیز، الکلوز و روش های ترکیبی نظیر هیدروگلیکولیز [۴].

روش گلیکولیز به دلیل تبدیل ضایعات به مواد اولیه و قابلیت استفاده مجدد مواد بازیافتی در فرآیند ساخت فوم جدید، از گذشته، اصلی ترین و مؤثرترین مسیر بازیافت شیمیایی برای فوم پلی یورتان در مقیاس صنعتی بوده است [۵]. شیمی واکنش گلیکولیز اساساً بر پایه بر هم کنش های ترموشیمیایی بین پلی یورتان و ترکیبات محتوی گروه های هیدروکسیل می باشد. شکل ۱ فرآیند گلیکولیز فوم نرم پلی یورتان را نشان می دهد که در نتیجه ی آن پلی آل اولیه، یورتان های با وزن مولکولی پایین و ترکیبات با گروه های انتهایی OH- تولید می شوند [۶].



شکل ۱- فرآیند گلیکولیز فوم نرم پلی یورتان

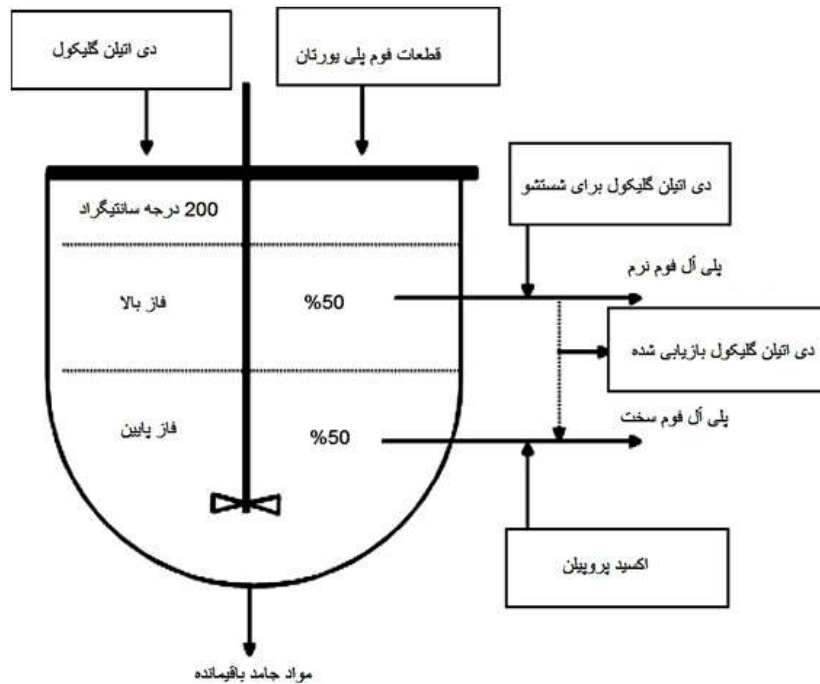
Figure 1- Glycolysis process of flexible polyurethane foam

شیمی واکنش گلیکولیز به سبب حضور گروه های شیمیایی مختلف در زنجیر پلیمر که در واکنش های انتقال استر شرکت می کنند و نیز انجام واکنش های نوع دوم حتی به میزان کم در دمای واکنش، پیچیده می باشد. از جمله مشکلات این واکنش انجام واکنش های ناخواسته است و مطالعات نشان می دهد که تمام این واکنش های ناخواسته می توانند توسط کاتالیزورها کنترل شوند [۷]. مطابق نتایج به دست آمده از مطالعات اخیر در زمینه ی واکنش های گلیکولیز پلی یورتان، مواد قلیائی کاتالیزورهای موثری برای این گونه از واکنش ها می باشند. دی اتانول آمین (DEA) به عنوان واکنشگر کمکی به همراه دی اتیلن گلیکول (DEG) سرعت واکنش های مورد نظر را افزایش داده و باعث تولید محصولاتی می شوند که دارای مقادیری از آمین می باشند. این آمین های آروماتیک که محصولات جانبی در فرآیند گلیکولیز هستند، سمی بوده و باید به کمترین مقدار کاهش داده شوند [۸].

امروزه ثابت شده است که استفاده از استات پتاسیم به عنوان کاتالیزور در واکنش های گلیکولیز فوم های پلی یورتان، مقدار آمین را افزایش می دهد [۹]. از سوی دیگر حضور آب در محیط واکنش به همراه کاتالیزورهای بازی می تواند از طریق واکنش هیدرولیز منجر به تشکیل آمین شود [۱۰]. در نتیجه کاتالیزورها جهت افزایش سرعت واکنش، امکان انجام واکنش در دمای پایین، کاهش دما و زمان پخت و هم چنین آزاد سازی ایزوسیانات های بلاک شده مورد استفاده قرار می گیرند [۱۱].

همچنین بررسی ها نشان داد که بعد از انجام واکنش گلیکول کافت، مخلوط حاصل به دو فاز نسبتاً مساوی شکافته می شود، فاز بالا حاوی پلی آل نرم و فاز پائین شامل ترکیبات هیدروکسیلی و آمینی و عامل گلیکولیز کننده اضافی می باشد [۱۲]. پلی آل نرم

به دست آمده از فاز بالا می تواند در فرمولاسیون فوم های پلی یورتان جدید از جمله ساخت صندلی های ماشین در صنایع خودروسازی مورد استفاده قرار گیرد [۱۳]. شکل ۲ فرایند جدایش - فاز گلیکولیز فوم های پلی یورتان را نشان می دهند که طی آن به دو فاز شامل پلی آل نرم و سخت تبدیل می شوند [۱۴].



شکل ۲- طراحی از گلیکولیز جدایش - فاز گلیکولیز فوم های پلی یورتان به دو فاز شامل پلی آل نرم و سخت

Figure 2- Design of glycolysis separation - phase of polyurethane foam it consists of two phases including a soft and hard polyol

در سال ۲۰۰۶، رودریگوز و همکارانش، تأثیر گلیکول های مختلف (DPG, MPG DEG, MEG) و DEA را به عنوان کاتالیزور روی سرعت واکنش، کیفیت پلی آل بازیابی شده بررسی کردند. واکنش در دمای ۱۸۹ درجه سانتیگراد و با نسبت ۱ به ۱/۵ از فوم به گلیکول انجام گرفت. آنها اثبات کردند که DEG مناسب ترین گلیکول برای به دست آوردن یک پلی آل با خلوص بالا می باشد [۱۵]. آن ها در بررسی بعدی خود، تأثیر کاتالیزورهای مختلف مانند تیتانیوم n-بوتوکسید، پتاسیم و کلسیم اکتوات را روی فرآیند گلیکولیز و در حضور DEG به عنوان حلال بررسی کردند. در حضور کاتالیزورهای مورد استفاده خصوصاً پتاسیم اکتوات پائین ترین مقدار آمین نوع اول به دست آمد. ضمناً قیمت نسبتاً پائین این کاتالیزورها در مقایسه با کاتالیزورهای قدیمی می تواند باعث توسعه آن ها به عنوان کاتالیزورهای مناسب برای فرآیند گلیکولیز شود [۱۶].

با توجه به اینکه تاکنون گزارشی مبنی بر انجام واکنش گلیکولیز با مقادیر کم حلال و نسبت ۱ به ۲ حلال به فوم نشده است، در این مطالعه تلاش شده تا با استفاده از نسبت ۱ به ۲ حلال به فوم نرم پلی یورتان علاوه بر کاهش مقدار حلال که موجب کاهش آلاینده های محیط زیست می شود، تولید محصول نیز افزایش یابد. علاوه بر این استفاده از کاتالیست Mo/MgO موجب

افزایش بازده واکنش، افزایش درصد پلی‌آل و کاهش درصد محصول آروماتیک شده است. با افزایش مقدار کاتالیزور سرعت انحلال فوم بیشتر شده و شکست اتصالات یورتان در زمان کوتاه‌تری انجام شد و افزایش درصد وزنی کاتالیست باعث افزایش درصد فاز بالا و کاهش درصد ترکیبات آروماتیکی می‌شود. با توجه به افزایش درصد فاز بالا و پلی‌آل نرم بدست آمده در طی این مطالعه، پلی‌آل نرم بیشتری بدست آمده که می‌تواند برای فرمولاسیون فوم‌های پلی‌یورتان جدید مورد استفاده قرار گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

در این پژوهش از دی‌اتیلن‌گلیکول (DEG) و دی‌اتانول‌آمین (DEA) که از شرکت Merk آلمان خریداری شده، فوم نرم پلی‌یورتان تهیه شده به روش پخت سرد، کاتالیست سنتزی Mo/MgO (سنتز شده توسط گروه فیزیک دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) [۱۷]) استفاده شد. همچنین پلی‌آل (Polymok HR-335) و ایزوسیانات (HA-64) خریداری شده از شرکت مواد مهندسی مکرر که مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی پلی‌آل و ایزوسیانات

Table 1-Physical and Chemical Properties of Polyol and Isocyanate

| ایزوسیانات | پلی‌آل | نام ماده |
|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| ماده رقیق قهوه ای رنگ | ماده غلیظ شیری رنگ | مشخصات ظاهری |
| ۱۸۰-۲۷۰ m.pa.s | ۲۰۰-۱۸۰۰ m.pa.s | ویسکوزیته در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد |
| ۱/۲۳ gr. cm ⁻³ | ۱/۰۵ gr. cm ⁻³ | وزن مخصوص در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد |
| ۴ ماه پس از تولید | ۳ ماه پس از تولید | تاریخ مصرف |

از روش‌های اسپکتروسکوپی FT-IR، ¹HNMR و ¹³CNMR برای تعیین مشخصات محصولات بازیابی شده و مقایسه آن‌ها با ماده خالص و ویرجین استفاده شد. طیف‌های FT-IR با استفاده از یک اسپکتروفتومتر شرکت مدل Tensor 27 سازنده BRUKER آلمان از طریق قرار دادن مقدار کمی از ماده مورد نظر روی قرص‌های KBr گرفته شدند. طیف‌های ¹HNMR و ¹³CNMR با استفاده از دستگاه ۳۰۰ Mhz avance سازنده BRUKER آلمان توسط حلال CDCl₃ تهیه شدند.

۲-۲- روش‌های آزمایشگاهی

۲-۲-۱- گلیکولیز فوم نرم پلی‌یورتان

واکنش‌ها در یک بالون ته‌گرد سه‌دهانه و به منظور جلوگیری از تبخیر حلال در حین واکنش، در شرایط رفلکس انجام شدند. برای این منظور یک مبرد به بالون متصل گردید و مجموعه بالون و مبرد روی یک هیتر مجهز به همزن مغناطیسی قرار گرفتند. از دهانه دوم بالون برای قراردادن دماسنج به منظور اندازه‌گیری و کنترل دما و از دهانه سوم برای وارد کردن فوم‌های قطعه‌قطعه شده به مخلوط واکنش استفاده گردید [۱۸]. به منظور دستیابی به نسبت بهینه میزان دی‌اتانول‌آمین و دی‌اتیلن‌گلیکول،

مخلوط های دو تایی از دی اتانول آمین و دی اتیلن گلیکول با نسبت ۵٪ دی اتانول آمین و ۹۵٪ دی اتیلن گلیکول تهیه شد، ابتدا مخلوط حلال ها با نسبت های مشخص شده، گرم شد تا یک مخلوط یکنواخت حاصل شود و حلال به دمای واکنش برسد. سپس فوم های پلی یورتان که قبلاً در اندازه های دلخواه (حدود ۵ - ۱۰ میلی متر) قطعه قطعه شده بودند، به تدریج به مخلوط واکنش در دمای ثابت ۱۸۰ درجه سانتیگراد اضافه شدند. زمان انحلال فوم ها توسط یک کرنومتر و از لحظه وارد کردن اولین قطعه فوم ها تا انحلال کامل آن ها به طور دقیق اندازه گیری گردید، تا بتوان کارایی کاتالیزور مورد مطالعه (Mo/Mg) بررسی کرد. نسبت حلال به فوم، یک به دو اندازه گیری شد. به منظور تخریب کامل اتصالات پلی یورتان، بعد از انحلال کامل آخرین قطعه فوم ها واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد ادامه پیدا کرد. پس از کامل شدن واکنش و خنک شدن محصول و رسیدن محصول به دمای اتاق مایعی نسبتاً ویسکوز و دو فازی که فاز بالا به رنگ قهوه ای روشن و فاز پایین به رنگ قهوه ای تیره بود، حاصل شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر غلظت کاتالیزگر Mo/MgO در بازیافت فوم نرم پلی یورتان

به منظور افزایش درصد فاز بالا (پلی آل) و کاهش درصد محصولات آروماتیک در بازیافت ضایعات فوم های نرم پلی یورتان، با استفاده از مخلوط دو تایی دی اتانول آمین و دی اتیلن گلیکول درصدهای مختلف کاتالیست Mo/MgO مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۲ نتایج اولیه مشاهده شده از واکنش بازیافت فوم نرم پلی یورتان با نسبت های مختلف کاتالیست Mo/MgO را نشان می دهد.

جدول ۲- بررسی درصدهای مختلف کاتالیزگر Mo/MgO در بازیافت فوم نرم پلی یورتان

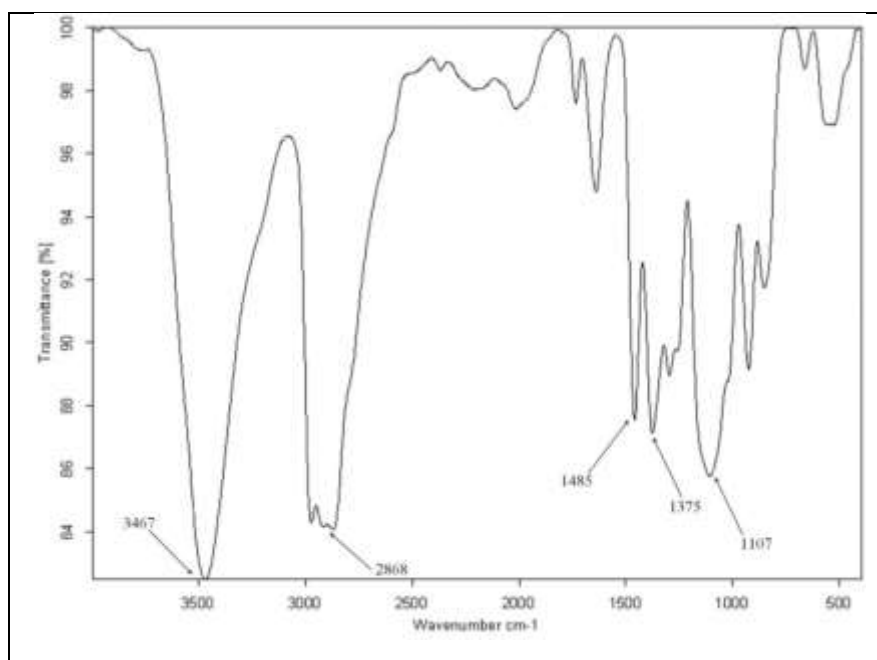
Table 2- Analysis of various percentages of Mo / MgO catalyst in the recycling of flexible polyurethane foam

| شماره | درصد کاتالیزگر Mo/MgO | درصد محصول آروماتیک | درصد محصول فاز بالا | درصد محصول فاز پایین | درصد محصول DEG | درصد DEA | درصد فوم نرم پلی یورتان | زمان انحلال (دقیقه) |
|-------|-----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------|----------|-------------------------|---------------------|
| ۱ | ۰ | ۹/۰ | ۵۷ | ۴۳ | ۳۲ | ۲ | ۶۶ | ۱:۲۵ |
| ۲ | ۰/۱ | ۸/۹ | ۶۰ | ۴۰ | ۳۲ | ۲ | ۶۶ | ۱:۲۱ |
| ۳ | ۰/۲۵ | ۸/۶ | ۶۱ | ۳۹ | ۳۲ | ۲ | ۶۶ | ۱:۲۰ |
| ۴ | ۰/۵ | ۸/۴ | ۶۲ | ۳۸ | ۳۲ | ۲ | ۶۶ | ۱:۱۵ |
| ۵ | ۱ | ۷/۰ | ۶۵ | ۳۵ | ۳۲ | ۲ | ۶۶ | ۰۰:۵۰ |
| ۶ | ۲ | ۶/۷ | ۶۶ | ۳۴ | ۳۲ | ۲ | ۶۶ | ۰۰:۳۵ |

مشاهدات اولیه پس از انجام سری کامل واکنش های گلیکول کافت فوم های نرم پلی یورتان توسط مخلوط دو تایی دی اتیلن گلیکول و دی اتانول آمین حاکی از این بود با افزایش درصد کاتالیزگر Mo/MgO سرعت واکنش و درصد محصول فاز بالا افزایش می یابد و درصد آروماتیک و محصول فاز پایین کاهش می یابد.

۲-۳- بررسی نتایج آنالیز تبدیل فوریه زیرقرمز (FT-IR)

به منظور تأیید تخریب کامل اتصالات پلی یورتان و شناسایی پلی آل حاصل به عنوان محصول اصلی واکنش گلیکولیز فوم های نرم پلی یورتان با مخلوط دو تایی دی اتانول آمین و دی اتیلن گلیکول به عنوان عامل گلیکولیز کننده، از آنالیز تبدیل فوریه زیر قرمز استفاده شد. شکل ۳ طیف FT-IR پلی آل خالص و ویرجین استفاده شده در ساخت فوم های نرم پلی یورتان را نشان می دهد.

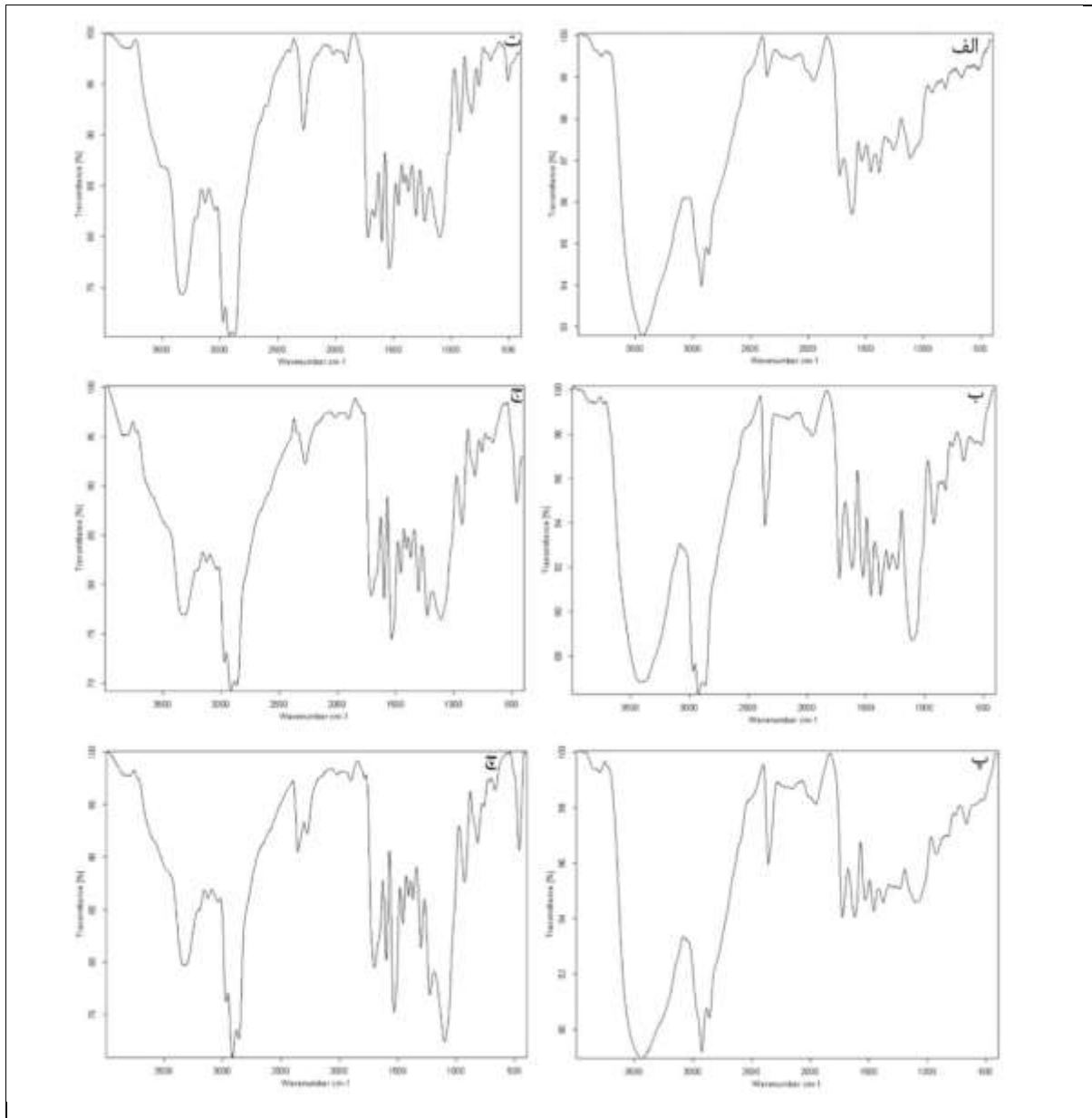


شکل ۳- طیف FT-IR پلی آل خالص

Figure 3- FT-IR spectrum of pure polyol

نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه طیف 1107 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه های اترآلیفاتیک و هم چنین پیوندهای CO متصل به گروه های هیدروکسیل انتهایی است که با یکدیگر همپوشانی کرده اند. نوارهای جذبی ظاهر شده در ناحیه طیفی cm^{-1} $2868-3000$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای CH کربن های آلیفاتیک موجود در زنجیر پلی آل است و نوارهای جذبی نواحی 1485 cm^{-1} و 1375 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی همین پیوندهاست. نوار جذبی مربوط به گروه های هیدروکسیل انتهایی در ناحیه 3467 cm^{-1} ظاهر شده است [۱۹].

شکل ۴ مربوط به طیف های FT-IR پلی آل های بازیابی شده (محصول فازبالا) توسط واکنش گلیکولیز فوم های نرم پلی یورتان با مخلوط دو تایی دی اتانول آمین و دی اتیلن گلیکول با درصدهای مختلف کاتالیزگر Mo/MgO است.



شکل ۴- مربوط به طیف های FT-IR پلی آل های بازیابی شده (فازبالا) توسط DEA و DEG

Figure 4- refers to FT-IR spectra of recovered polyols (high phase) by DEA and DEG

شکل ۴- الف مربوط به پلی آل بازیابی شده بدون حضور کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۴- ب مربوط به پلی آل بازیابی شده در حضور ۰/۱٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۴- پ مربوط به پلی آل بازیابی شده در حضور ۰/۲۵٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۴- ت مربوط به پلی آل بازیابی شده در حضور ۰/۵٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۴- ج مربوط به پلی آل بازیابی شده در حضور ۱٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۴- چ مربوط به پلی آل بازیابی شده در حضور ۰/۲٪ کاتالیزگر Mo/MgO می باشد.

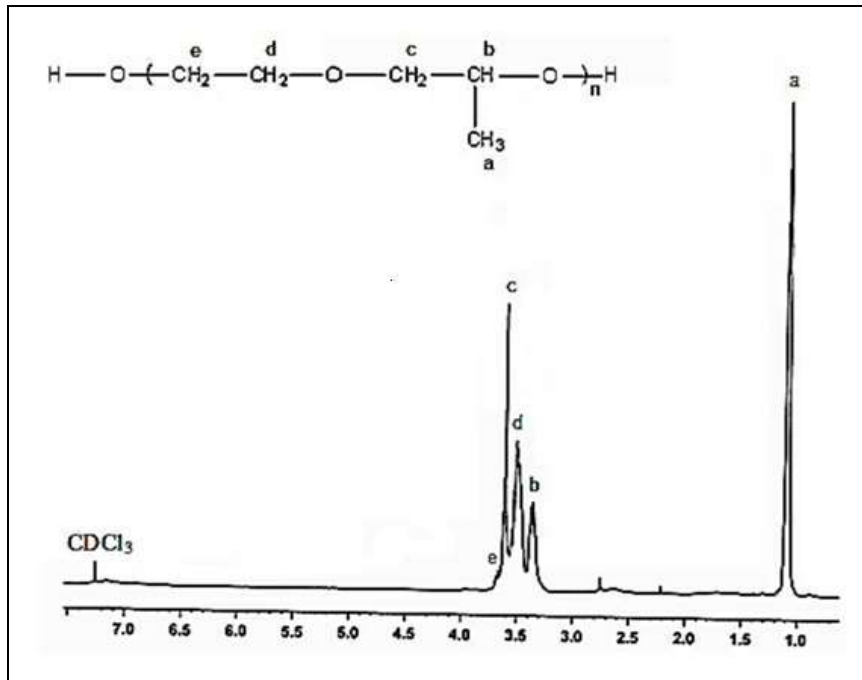
مقایسه طیف های IR پلی آل های بازیابی شده با پلی آل خالص و ویرجین شباهت ساختاری آن ها را نشان می دهد. نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه ی طیفی 1108cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه های اتر آلیفاتیک پلی آل بازیابی شده و همچنین

همپوشانی گروه‌های CO متصل به گروه‌های هیدروکسیل انتهایی است. باند جذبی در نواحی طیفی 1378cm^{-1} و 1457cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های متیلن و متیل موجود در ساختار پلی‌ال بازیابی شده است. ناحیه‌ی جذبی 3000cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های متیل و متیلن است. باند جذبی در ناحیه‌ی 3438cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار پلی‌ال می‌باشد. تفاوت‌هایی نیز در طیف‌های FT-IR پلی‌ال‌های بازیابی شده با پلی‌ال خالص مشاهده می‌شود. در نواحی طیفی 1620cm^{-1} و 1531cm^{-1} باندهای جذبی جدیدی ظاهر شده است که مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های آمین می‌باشد که به وجود محصولات جانبی انتقال استر و آمین‌های آروماتیک مشتق شده از ایزوسیانات‌های به کار رفته در فوم مربوط است، وجود این گروه‌های آمین منجر به پهن‌تر شدن باند جذبی 3438cm^{-1} در مقایسه با همین نوار جذبی در پلی‌ال خالص شده است. تفاوت دیگر وجود باند جذبی جدید در ناحیه 1725cm^{-1} است، که مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل پلی‌ال‌های کاربامات است.

از مقایسه طیف مربوط FT-IR پلی‌ال خالص با طیف‌های FT-IR پلی‌ال‌های بازیابی شده (فازبالا) توسط DEA و DEG درمی‌یابیم تخریب کامل اتصالات پلی‌یورتان انجام شده و پلی‌ال حاصل به عنوان محصول اصلی واکنش گلیکولیز فوم‌های نرم پلی‌یورتان با مخلوط دو تایی دی‌اتانول آمین و دی‌اتیلن گلیکول به عنوان عامل گلیکولیز کننده، بدست آمده است.

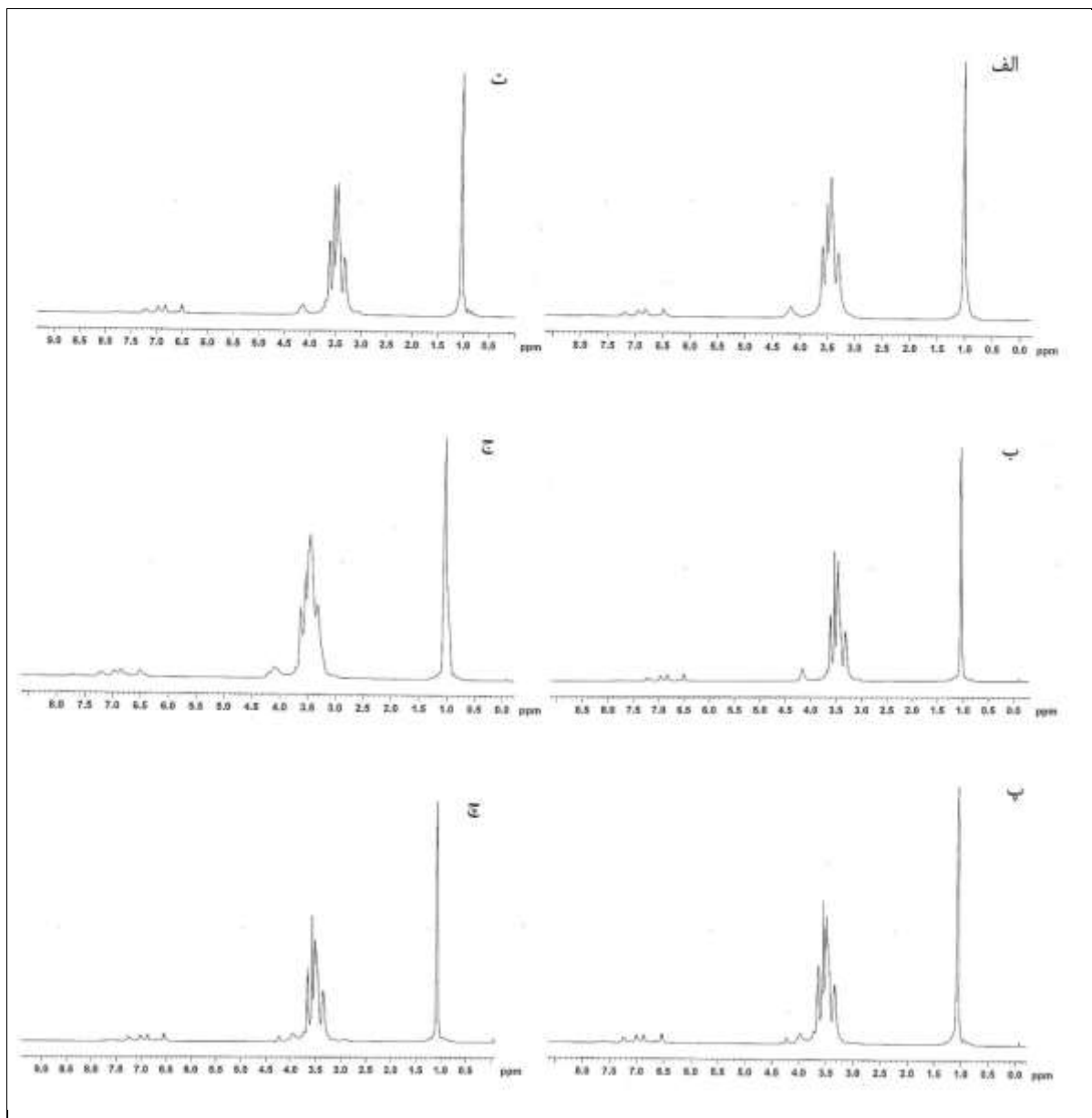
۳-۳- بررسی نتایج آنالیز $^1\text{HNMR}$

به منظور تایید تخریب کامل اتصالات پلی‌یورتان و شناسایی پلی‌ال حاصل به عنوان محصول اصلی واکنش گلیکول کافت فوم‌های نرم پلی‌یورتان با مخلوط دو تایی دی‌اتانول آمین و دی‌اتیلن گلیکول، از آنالیز $^1\text{HNMR}$ استفاده شد. شکل ۵ طیف $^1\text{HNMR}$ پلی‌ال خالص و ویرجین استفاده شده در ساخت فوم‌های نرم پلی‌یورتان را نشان می‌دهد.

شکل ۵- طیف ^1H NMR پلی‌آل خالصFigure 5-Spectrum of ^1H NMR pure polyol

قله موجود در $1/1\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن های متیل است و قله های واقع در $3/4-0/0\text{ ppm}$ مربوط به هیدروژن هایی است که کربن آن ها به طور مستقیم به اکسیژن متصل است [۲۰].

شکل ۶ مربوط به طیف های ^1H NMR پلی‌آل های بازیابی شده توسط واکنش گلیکول کافت فوم های نرم پلی‌یورتان با مخلوط دوتایی دی اتانول آمین و دی اتیلن گلیکول با استفاده از درصد های مختلف کاتالیزگر Mo/MgO است.



شکل ۶- مربوط به طیف های ^1H NMR پلی‌آل های بازیابی شده (فاز بالا) توسط DEA و DEG

Figure 6-refers to the ^1H NMR spectra of recovered polyols (high phase) by DEA and DEG

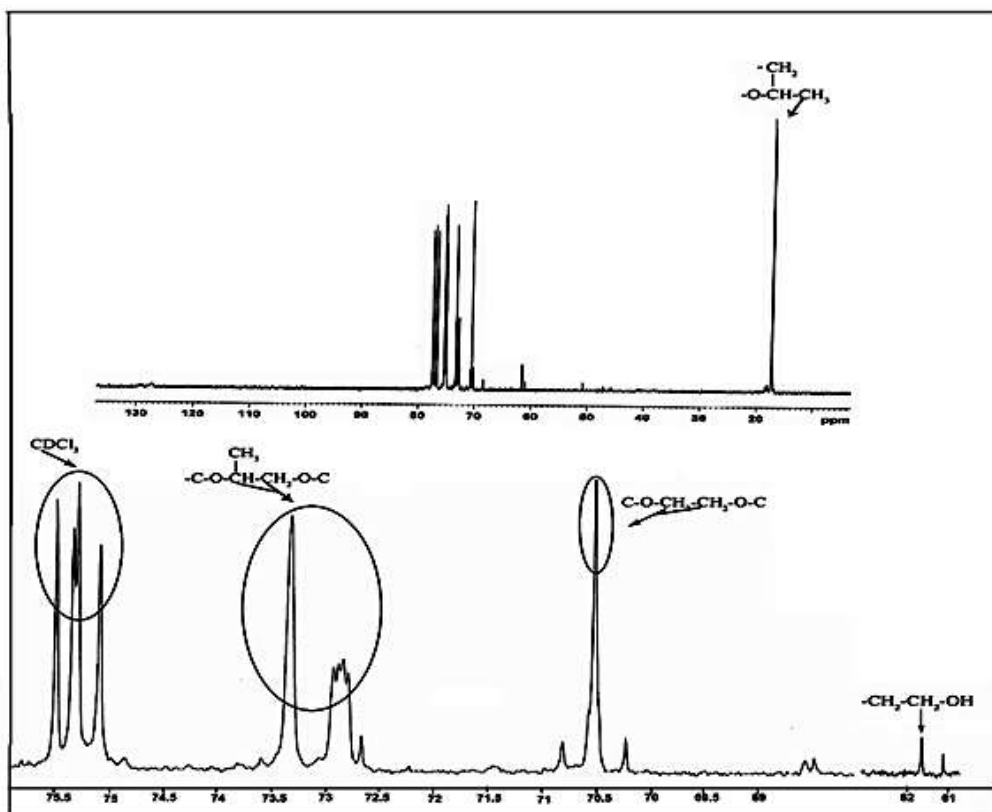
شکل ۶- الف مربوط به پلی‌آل بازیابی شده بدون حضور کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۶- ب مربوط به پلی‌آل بازیابی شده در حضور ۰/۱٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۶- پ مربوط به پلی‌آل بازیابی شده در حضور ۰/۲۵٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۶- ت مربوط به پلی‌آل بازیابی شده در حضور ۰/۵٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۶- ج مربوط به پلی‌آل بازیابی شده در حضور ۱٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۶- د مربوط به پلی‌آل بازیابی شده در حضور ۰/۲٪ کاتالیزگر Mo/MgO می‌باشد.

مقایسه طیف های ^1H NMR پلی‌آل های بازیابی شده با پلی‌آل خالص و دست نخورده شباهت ساختاری آن‌ها را نشان می‌دهد. در طیف های ^1H NMR پلی‌آل های بازیابی شده تمامی پیک های مربوط به پلی‌آل آلیفاتیک کاملاً ظاهر شده و قابل مشاهده است، که بیانگر تشکیل پلی‌آل آلیفاتیک به عنوان محصول اصلی واکنش است. در طیف های ^1H NMR پلی‌آل های بازیافتی،

پیام های ظاهر شده در ناحیه ۶/۷-۵/۲ ppm مربوط به هیدروژن های حلقه آروماتیک ترکیبات آمینی تشکیل شده در حین واکنش گلیکول کافت، هستند و استفاده از کاتالیزگر Mo/MgO منجر به کاهش درصد آروماتیک شده است.

۳-۴- بررسی نتایج آنالیز ^{13}C NMR

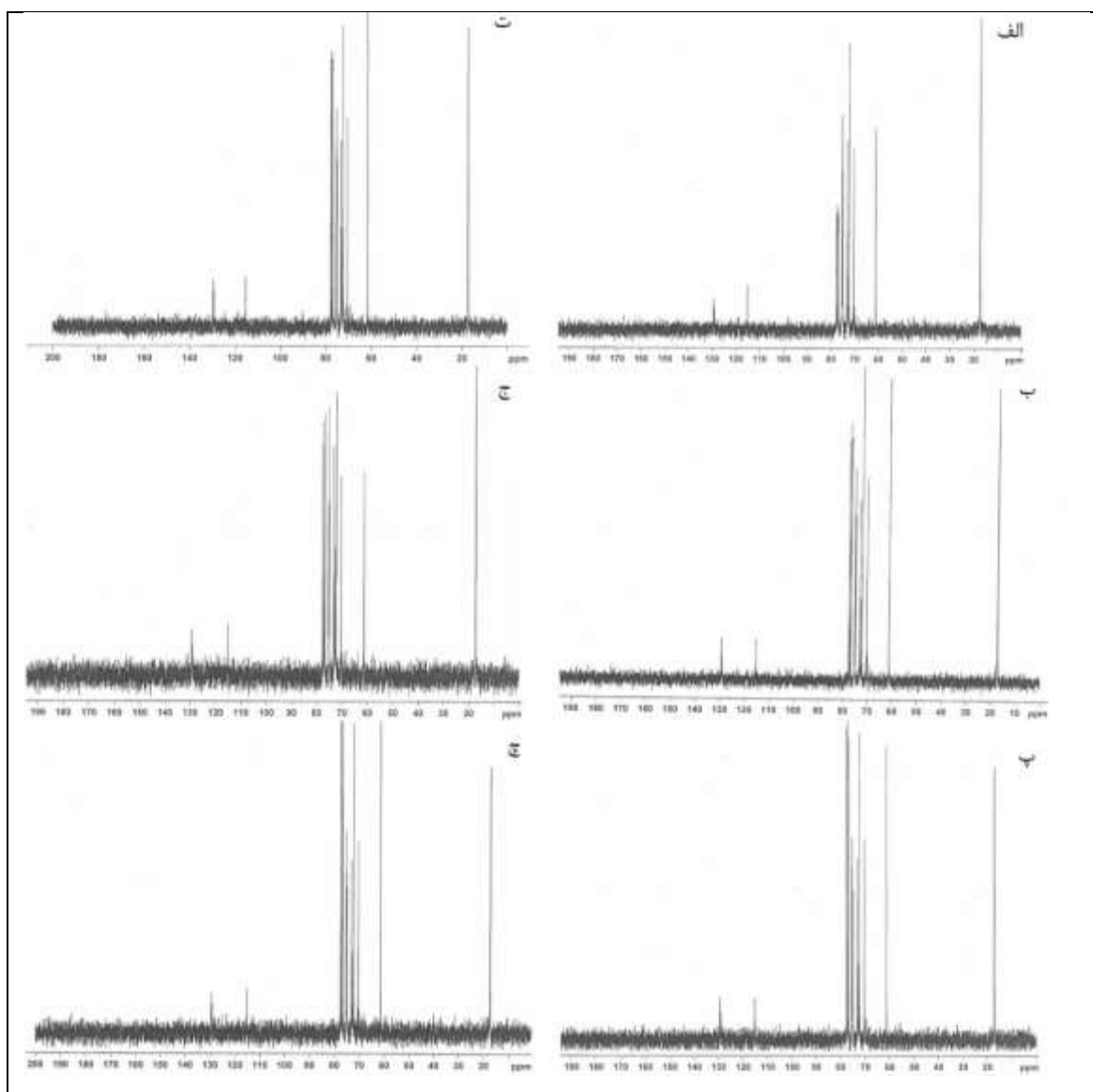
به منظور تایید تشکیل پلی آل بازیابی شده به عنوان محصول اصلی واکنش گلیکول کافت فوم های نرم پلی یورتان از آنالیز ^{13}C NMR استفاده شد. شکل ۷ طیف ^{13}C NMR پلی آل خالص و ویرجین استفاده شده در ساخت فوم های نرم پلی یورتان را نشان می دهد.



شکل ۷- طیف ^{13}C NMR پلی آل خالص

Figure 7- pure polyol ^{13}C NMR spectra

در شکل ۸ طیف ^{13}C NMR پلی آل بازیابی شده توسط واکنش گلیکولیز فوم های نرم پلی یورتان با مخلوط دوتایی دی اتانول آمین دی اتیلن گلیکول با درصدهای مختلف کاتالیزگر Mo/MgO جهت مقایسه آورده شده است.



شکل ۸- طیف ^{13}C NMR پلی‌آل بازیابی شده (فاز بالا) توسط DEA و DEG

Figure 8- Recycled polyol ^{13}C NMR spectrum (high phase) by DEA and DEG

شکل ۸- الف مربوط به پلی‌آل بازیابی شده بدون حضور کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۸- ب مربوط به پلی‌آل بازیابی شده در حضور ۰/۱٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۸- پ مربوط به پلی‌آل بازیابی شده در حضور ۰/۲۵٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۸- ت مربوط به پلی‌آل بازیابی شده در حضور ۰/۵٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۸- ج مربوط به پلی‌آل بازیابی شده در حضور ۱٪ کاتالیزگر Mo/MgO و شکل ۸- د مربوط به پلی‌آل بازیابی شده در حضور ۲٪ کاتالیزگر Mo/MgO می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

هدف این پژوهش بررسی اثر کاتالیست Mo/MgO در بازیافت فوم نرم پلی‌یورتان توسط دی اتانول آمین و دی اتیلن گلیکول بوده است. با توجه به نتایج بدست آمده استفاده از کاتالیزگر Mo/MgO اثرات چشمگیری در مدت زمان واکنش انجام واکنش

و کاهش درصد آروماتیک و افزایش درصد محصول فاز بالا و افزایش پلی‌آل نرم حاصله به عنوان محصول اصلی گلیکولیز دارد. کلیه نتایج حاصل از روش‌های طیف‌سنجی، بازیابی پلی‌آل از ضایعات فوم‌های نرم پلی‌یورتان به روش گلیکولیز توسط دی‌اتانول آمین و دی‌اتیلن گلیکول با استفاده از کاتالیست Mo/MgO را تایید نمودند. علاوه بر این نسبت ۱ به ۲ حلال به فوم نرم پلی‌یورتان به منظور بازیافت این فوم استفاده شد، که کاهش میزان حلال، کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی و کاهش مشکلات جداسازی حلال از محصولات را به دنبال دارد.

۵-مراجع

- [1] M. M. Alavi Nikje, R. ghavidel Kelishemi, R. Akbar, M Vakili, *Journal of Applied chemistry*, **35** (1394) 9, in Persian.
- [2] M. M. Alavi Nikje, *Polymery*, **57** (2012) 11.
- [3] C. Molero, M. J. Ramos, A. de Lucas & J. F. Rodríguez, *Waste Management and the Environment V*, **140** (2010) 69.
- [4] M. M. Alavi Nikje, A. Bagheri Garmarudi, B. Idris Azni, *Designed Monomer and Polymer*, **14** (2011) 395.
- [5] X. Wang, H. Chen, C. Chen, H. Li, *Fiber Polym.*, **12** (2011) 857.
- [6] D. Simón, A. de Lucas, J.F. Rodríguez, A.M. Borreguero, *Applied Polymer Science*, **134** (2017) 45276.
- [7] J. Datta, *J Therm Anal Calurim*, **109** (2012) 517.
- [8] M. M. Alavi Nikje, A. Bagheri Garmarudi, *Iran Polym J.*, **19** (2010) 287.
- [9] C.H. Wu, C.Y. Chang, C.M. Cheng, H.C. Huang, *Polymer Degradation and Stability*, **80** (2003) 103.
- [10] C. Molero, D.L. Antonio, J.F. Rodríguez, *Polymer Degradation and Stability*, **91** (2006) 894.
- [11] D. Simón, A.M. Borreguero, A. de Lucas, J.F. Rodriguez, *Polym Degrad Stabil*, **109** (2014) 115.
- [12] D. Simón, A.M. Borreguero, A. de Lucas, J.F. Rodríguez, *Polymer Degradation and Stability*, **116** (2015) 23.
- [13] N. Kraitape, C. Thongpin, *Energy Procedia*, **89** (2016) 186.
- [14] K.M. Zia, H.N. Bhatti, I.A. Bhatti, *Polymer Degradation and Stability*, **67** (2007) 675.
- [15] C. Molero, A. de Lucas, J.F. Rodríguez, *Polymer Degradation and Stability*, **93** (2008) 353.
- [16] D. Simón, M.T. García, A. de Lucas, A.M. Borreguero, J.F. Rodríguez, *Polymer Degradation and Stability*, **98** (2013) 144.
- [17] S.Z. Mortazavi, A. Reyhani, S. Mirershad, *international journal of hydrogen energy*, **42** (2017) 24885.
- [18] P. Zhu, Z.B. Cao, Y. Chen, X.J. Zhang, G.R. Qian, Y.L. Chu, M. Zhou, *Environmental Technology*, **35** (2014) 2676.

[19] M.M. Nikje, F.H.A. Garmarudi, *Polym-Plast Technol*, **49** (2010) 818.

[20] M. M. Alavi Nikje, M. Tavassoli Khan, *Current Chemistry Letters*, **1** (2012) 175.