



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00848

(22) Data de depozit: 03/12/2019

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2021 BOPI nr. 6/2021

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• DULDNER MONICA-MIRELA,  
CALEA MOȘILOR NR.262, BL.8, SC.B,  
ET.7, AP.53, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• COMAN ALINA-ELENA, SAT HOMORICIU,  
NR.118A, COMUNA IZVOARELE, PH, RO;  
• ZAHARIA ANAMARIA,  
BD. ALEXANDRU OBREGIA NR.20 BIS,  
BL.20 BIS, SC.A, ET.3, AP.14, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• IORDACHE TANȚA VERONA,  
ALEEA DOLINA, NR.6, BL.70, SC.1, ET.1,  
AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• SÂRBU ANDREI, STR.VALEA OLTULUI  
NR. 16, BL.A28, SC.C, ET.2, AP.37,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• ROTARIU TRAIAN,  
STR.INV.SARBU CONSTANTIN, NR.4A,  
SAT DUDU, COMUNA CHIAJNA, IF, RO;  
• DARLOMAN FLORIN-MARIAN,  
STR.PRIDVORULUI, NR.15, BL.12, SC.3,  
ET.4, AP.51, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• HUBCĂ GHEORGHE, BD.IULIU MANIU,  
NR.51, BL.222B, SC.B, ET.6, AP.69,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• DAMIAN CELINA MARIA,  
ALEEA POARTA ALBĂ, NR.2-4, BL.109A,  
SC.2, ET.4, AP.72, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIȚII POLIESTER-POLIOLICE PENTRU  
POLIURETANI ELASTOMERI, METODĂ DE OBȚINERE  
A ACESTORA ȘI MATERIALE COMPOZITE  
PENTRU COMBUSTIBILI SOLIZI DE RACHETE SUB FORMA  
CĂRORA POT FI UTILIZATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compoziții poliester-poliolice utilizate pentru realizarea lianților poliuretaniici din combustibili solizi de rachete. Procedeu, conform invenției, constă în etapele succesive de:

(1) solvoliza deșeurilor de PET în polietilen-glicol 600, di-trimetilolpropan și 2-etilhexanol în rapoarte molare de 60...70/0...14/25...40, în prezență de catalizator de trans(esterificare), în procent molar de 0,5...6% față de PET, sub agitare, la temperatura de 185°C, timp de 3...5 h,

(2) esterificarea produșilor de reacție cu acid adipic sau acid sebacic, în raport molar de 0,75...1/1 față de PET, în prezență de catalizatori aleși dintre octanoat stanos tetraizopropoxid de titan, clorură de zinc și butil metil imidazoniu, la temperatura de 200...205°C, timp de 5...6 h, cu formarea *in situ* a unor plastifianți poliesterici oligomeri reactivi, rezultând compoziții poliester-poliolice cu proprietăți fizico-chimice adecvate pentru obținerea materialelor compozite din combustibili de rachete.

Revendicări: 5

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2019 00848</u>
Data depozit <u>03-12-2019</u>

**COMPOZITII POLIESTER-POLIOLICE PENTRU POLIURETANI ELASTOMERI,  
PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA SI MATERIALE COMPOZITE PENTRU  
COMBUSTIBILI SOLIZI DE RACHETE SUB FORMA CARORA POT FI UTILIZATE**

Inventia se refera la o compozitie poliester-poliolice proiectate astfel incat sa prezinte proprietati adecvate pentru utilizarea in componenta poliolica in formularile pentru poliuretani elastomeri, la un procedeu de obtinere a respectivelor compozitii poliester-poliolice prin reciclarea chimica a deseurilor de PET, care sa asigure formarea, in situ, a unor plastifianti poliesterici oligomeri reactivi, cu tendinta redusa de migrare si la materiale compozite pentru combustibili de rachete care contin o compozitie poliester-poliolice, conform inventiei. Compozitiile poliester-poliolice sunt destinate inlocuirii parțiale sau totale a polioliilor necesari obtinerii poliuretanilor elastomeri folositi ca lianti in compozitele pentru combustibili solizi de rachete, in scopul reducerii costurilor.

Pentru motoarele de racheta se utilizeaza, in general, combustibili solizi heterogeni (propergoli). Acestia sunt materiale compozite constituite din trei componente de bază: (i) un polimer organic care poate avea atat rol de liant cat si rol de carburant; (ii). un oxidant solid care este sursa de oxigen si (iii). un aditiv metalic combustibil, care este sursa primara de energie termica. In plus fata de aceste trei ingrediente principale de baza, in formularile pentru combustibilii solizi se incorporeaza si alte componente, cum ar fi plastifianti, modificatori ai vitezei de ardere, agenti de cuplare si stabilizatori sau antioxidanti [Becksteada MW, Puduppakkama K, Thakreb P, Yangb V, *Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients*, Energy and Combustion Science, 2007, 33:497–551].

Performanta combustibililor solizi este data in principal, de incorporarea unei cantitati ridicate de componentele solide in liantul polimeric. Astfel, proprietatea de integritate mecanica a compozitelor este influentata de natura liantului polimeric utilizat [Cohen NS, Fleming RW, *Role of binders in solid propellant combustion*, Air force propulsion laboratory, 1972, California,

<http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/904486.pdf>]. In studiile de dezvoltare a acestor compozite, s-au utilizat numerosi polimeri ca lianti, cum ar fi: polietilena, poliester, poliizobutilena, policlorura de vinil, poliacrilonitril, polisulfura etc. Utilizarea acestor polimeri ca lianti pentru combustibilii solizi nu este favorizata, intre altele, de proprietatilor mecanice scazute ale compozitelor obtinute [Jain SR, *Solid propellant binders*, Journal of Scientific & Industrial Research, 2002, 61:899-911]. Tendinta actuala in domeniul liantilor pentru aceste compozitele este dezvoltarea de lianti pe baza de poliuretani obtinuti din polibutadiena cu grupari funcționale terminale (HTPB) si de lianti energetici, care au si rol de carburant [Chaturvedi S, Dave PN, *Solid propellants: AP/HTPB composite propellants*, Arabian Journal of Chemistry, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.033>].

Beneficiul binderilor poliuretanici este acela ca polimerul contine cantitati substantiale de oxigen, ceea ce permite reducerea cantitatii de oxidanti in compozitia materialului combustibil, pentru

obținerea unei energii comparabile [Ang HG, Pisharath S, *Polymers as binders and plasticizers – Historical perspective*, Energetic Polymers: Binders and Plasticizers for Enhancing Performance, First Edition, 2012, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim].

Având în vedere faptul că fabricarea lianților pe baza de HTPB presupune costuri ridicate, în literatura de specialitate există numeroase studii cu privire la înlocuirea acestora cu polieteri sau poliesteri, pentru scăderea costului de producție, în special pentru aplicații civile, cum sunt rachetele antigrindină. De exemplu au fost studiați lianți poliesterici obținuți din 1,2 și 1,3 propandiol etilenglicol, dietilenglicol și 1,4 butandiol cu acid succinic. [Nicolis Araujo, Jose Carlos Pinto, Aldelio Bueno Caldeira, Keila dos Santos Cople Lima, Antonio Lima, *Synthesis and Characterization of Binders for Propellants*, Macromolecular Symposia, 2019, DOI 10.1002/masy.201800062].

Plastifianții sunt compuși lichizi cu puncte de fierbere ridicate, de obicei esteri organici, care se adaugă în compozițiile lianților pentru modificarea proprietăților acestora. Aditia de plastifianți îmbunătățește flexibilitatea, care sporește caracteristicile la temperaturi joase ale lianților. Folosirea unui plastifiant ajută la procesare și la incorporarea solidelor în formulări conducând la o performanță ridicată. Plastifianții pot fi reactivi sau nereactivi. Plastifianții nereactivi nu formează legături chimice cu polimerul, având astfel dezavantajul că migrează din sistem în timpul stocării. Plastifianții reactivi reacționează cu polimerii, astfel că nu migrează din sistem [Ang HG, Pisharath S, *Polymers as binders and plasticizers – Historical perspective*, Energetic Polymers: Binders and Plasticizers for Enhancing Performance, First Edition, 2012, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim].

Pe de altă parte Polietilentereftalatul (PET), care este utilizat în cantități enorme, în principal pentru ambalarea băuturilor carbogazoase, cauzând probleme grave de mediu, este un poliester, cu o structură chimică adecvată pentru reciclarea chimică, tehnica de reciclare cea mai concordantă cu principiile dezvoltării durabile. Grupele sale funcționale esterice pot fi scindate de diverși compuși, conducând la formarea de oligomeri cu structură chimică dirijată, utili pentru obținerea altor clase de polimeri. [G. Colomines, J. Robin and G. Tersac, *Polymer*, 2005, 46, 3230-3247; F. Pardal and G. Tersac, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 2567-2578; A. Atta, M. E. Abdel-Raouf, S. M. Elsaheed, A. A. Abdel-Azim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 103, 3175-3182]. Glicoliza și alcooliza sunt unele dintre cele mai atractive procedee de reciclare a PET, constând în degradarea chimică a polimerului cu di(poli)oli sau alcooli monohidroxilici, în prezența catalizatorilor de transesterificare, prin ruperea legăturilor esterice și formarea de oligomeri cu grupări terminale hidroxil sau unități structurale terminale alchil. Glicoliza poate fi urmată de reacții de (trans)esterificare cu acizi dicarboxilici. Aceste reacții permit prepararea oligoester polioliilor precursori pentru poliuretani [M. R. Patel, J. V. Patel, V. K. Sinha, *Polymer Degrad. Stab.*, 2005, 90 (1), 111-115] dar și, în cazul alcoolizei, a unor

plastifianți oligomerici cu tendința redusă de migrare [Kilinç, S.; İyim, T. B, Emik, S.; Özgümüş, S. *Polimer –Plastics Technology and Engineering*. 2005, 44 (8-9)].

**Brevetul american US 6,066,214/ 2000** descrie o compoziție pentru combustibili solizi de rachete incluzând un oxidant, un carburant, un liant și un plastifiant energetic. Inventia vizează în special propegoli compoziți care conțin combustibilul metallic și cantități relative mari de perclorat de amoniu și nitrat de amoniu oxidanți și constă în înlocuirea unei cantități semnificative din compusul de amoniu cu trioxid de bismut, ceea ce permite creșterea masei de umplutură solidă fără a modifica fracția de volum a liantului. Un liant preferat este specificat și anume un polieter-poliol derivat din tetrahidrofuran și polietilenglicol cu masă moleculară 1000-9000, produs comercial, în combinație cu un izocianat alifatic sau amestecuri de mai mulți izocianati, și un plastifiant energetic care poate fi trietilenglicol dinitrat.

Dezavantajul față de prezenta invenție constă în faptul că polioliul specificat este obținut din materii prime virgine, derivate din petrol, iar compoziția necesită adăugarea de plastifianți, pentru compensarea acestui dezavantaj, fiind propusă utilizarea de plastifianți energetici.

**Brevetul american US 10,155,837 B2/2018**, prezintă o compoziție poliesterică obținută din deseuri de PET, un glycol, care poate fi dietilenglicol, ulei de ricin acid ricinoleic sau amestecuri ale acestora și un acid dicarboxilic alifatic sau aromatic, care are un indice de hidroxil între 20-150 mg KOH/g și o funcționalitate între 2,5-3,5. și este obținut prin glicoliza PET în prezenta diolilor, (trans)esterificarea produsilor de reacție cu ulei de ricin și/ sau acizi grași și acizi dicarboxilici alifatici sau aromatici, la temperaturi de până la 220 °C și în prezenta de catalizatori tradiționali de esterificare/transesterificare. Poliester-poliolii sunt adecvați pentru obținerea de material poliuretanic, inclusiv spume flexibile și elastomeri.

Dezavantajul față de prezenta invenție este acela că respectiva compoziție nu conține în mod implicit și un plastifiant, în formularile pentru obținerea de materiale poliuretanic fiind specificată adăugarea de plastifianți.

**Brevetul american US Pat 5,068,395/1991** se referă la un procedeu de preparare a unor plastifianți poliesterici prin destructura chimică a deeurilor de PET în prezenta unor esteri ai anhidridei trimelitice cu un polioli cu masă moleculară 60- 650 și un alcool linear cu 8-10 atomi de carbon. Copolimerul rezultat, cu conținut de grupări hidroxilice terminale, este apoi reacționat cu un acid gras cu 12-18 atomi de carbon.

Procedeu descris este destul de complicat (implică utilizarea unui număr mare de materii prime și etape de sinteză) și costisitor iar produsul rezultat poate fi utilizat numai ca plastifiant și ca polioli reactiv în formarea de materiale poliuretanic

**Brevetul românesc RO 128212 B1**, prezintă plastifianți oligoesterici pentru PVC și un procedeu flexibil de obținere a acestora din deseuri de PET. Plastifianții sunt produși de alcooliza a PET cu alcooli alifatici liniari sau ramificați cu 8-10 atomi de carbon, esterificați cu acizi di(poli)carboxilici alifatici sau aromatici. Datorită masei moleculare mari, plastifianții prezintă tendința redusă de migrare. Produsii prezentați de respectivul brevet nu pot fi utilizați drept componenta poliolică în formulări pentru materiale poliuretane.

Un obiectiv al invenției este obținerea unor compoziții poliester-poliolice care să prezinte caracteristici fizico-chimice adecvate utilizării în formulările pentru obținerea de poliuretani elastomeri, respectiv în formulările de obținere a materialelor compozite pentru combustibili de rachete și să conțină, în mod implicit, plastifianți oligomerici, cu tendința redusă de migrare. Un alt obiectiv al invenției este stabilirea unui procedeu de obținere a compozițiilor poliester-poliolice care să utilizeze ca materii prime deseuri de PET și să conducă la obținerea in situ, pe lângă specii cu grupări terminale hidroxil, capabile să reacționeze cu izocianatii la formarea poliuretanilor elastomeri, a unor plastifianți oligomerici reactivi, care să fie cel puțin parțial legați chimic de produsii prezenti în masa de reacție, astfel încât să prezinte tendința redusă de migrare, rezultând astfel produși care pot funcționa atât ca polioli cât și ca plastifianți în formulările pentru obținerea poliuretanilor elastomeri, respectiv în formulările de obținere a materialelor compozite pentru combustibili de rachete. Un al treilea obiectiv al invenției este obținerea unor propergoli compoziți care să conțină în formulare respectivele compozite poliester-poliolice.

Intr-un prim aspect, invenția se referă la compoziții poliester-poliolice care prezintă mase moleculare medii cuprinse între 1500-3000 g/mol, funcționalitate cuprinsă între 1,75-2,2, Indici de hidroxil cuprinși între 25-60 mg KOH/g, Indici de aciditate < 1,5 mg KOH/g, viscozități dinamice la 25°C cuprinse între 10000-25000 cP, pot fi utilizate ca atare în proporție de până la 50 % din componenta poliolică în formulările pentru obținerea de poliuretani elastomeri și 12-16 % în compoziția unor propergoli solizi și sunt constituite din: 50-60 % molar, față de total componenta acida, unități structurale de acid tereftalic, 40-60 % molar, din total componenta acida, unități structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturați liniari, 29-36 % molar, față de total componenta poliolică, unități structurale de etilenglicol, 50-70 % molar, față de total componenta poliolică, unități structurale provenind din polioxialchilendioli liniari, 0-12 % față de total componenta alcoolică unități structurale de polioxialchilendioli ramificați și 0-18 % față de total componenta alcoolică unități structurale de alcooli monohidroxilici alifatici cu 8-10 atomi de carbon, liniari sau ramificați; Intr-un aspect preferat unitățile structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici liniari pot fi, de preferință, unități de acid adipic și unități de acid sebacic, în procente molare 75-100 / 0-25, unitățile

structurale provenind din polioxiialchilendioli liniari pot fi, de preferinta, unitati de polietilenglicol 600, unitatile structurale provenind din polioxiialchilenpolioli ramificati pot fi, de preferinta, unitati de di-trimetilolpropan si unitatile structurale provenind din alcooli monohidroxicilici alifatici pot fi, de preferinta, unitati de 2-etilhexanol.

Compozitiile poliester-poliolice rezolva problemele mentionate prin aceea ca prezinta anumite mase moleculare, viscozitati, indici de hidroxil si structuri chimice compusa, in anumite proportii, din segmente cu caracter polar, constand in nuclee aromatice si unitati structurale oxialchilenice, grupari functionale cu caracter polar, constand in grupari functionale esterice si hidroxil si segmente cu caracter nepolar constand in catene ale unitatilor structurale de dioli, catene alchil lungi si acizii carboxilici alifatici. S-a avut in vedere faptul ca prezenta segmentelor cu caracter nepolar imbunatateste flexibilitatea, imbunatatind caracteristicile la temperaturi joase ale poliuretanilor elastomeri, respectiv ale protergolilor, iar ce prezenta segmentelor si gruparilor functionale polare ajuta la procesare si la incorporarea solidelor in formulari, conducand la o performanta ridicata.

Intr-un al doilea aspect inventia se refera la un procedeu de obtinere a compozitiilor poliester-poliolice, care este un procedeu de solvoliza-esterificare-transesterificare in topitura a deseurilor de PET, constand in urmatoarele etape succesive: (1) solvoliza PET cu un polioxiialchilendiol liniar, un polioxiialchilenpoliol ramificat si un alcool monohidroxicilic liniar sau ramificat, in raport molar fata de PET alcool/ di(poli)ol / PET de 0,75-1/ 1,5 -2,3 /1, in prezenta de catalizatori organici sau organometalici in raport molar de 0,5-6 % fata de PET, sub agitare, atmosfera inerta (N<sub>2</sub>) si reflux total, la temperatura maxima 185 °C, timp de de 3,5-5 ore,; (2) esterificarea produsilor de reactie cu acizi dicarboxilici alifatici liniari, in raport molar de 0,75-1/1 fata de PET, in prezenta catalizatorilor organici sau organometalici prezenti in masa de reactie, sub agitare si atmosfera de azot, la temperatura maxima de 200-205 °C, timp de 5-6 ore;

Intr-un aspect preferat polioxiialchilendiolul liniar poate fi, de preferinta, polietilenglicol 600, polialchilenpoliolul ramificat poate fi, de preferinta di-trimetilolpropan si alcoolul monohidroxicilic poate fi, de preferinta, 2-etilhexanol, in procente molare de 60-75 /0-14/ 25-40, acizii dicarboxilici alifatici saturati pot fi, de preferinta, acid adipic si acid sebacic, in procente molare de 75-100/0-25, iar catalizatorii de (trans)esterificare pot fi, de preferinta, octoat stanos tetraisopropoxid de titan, clorura de zinc si butil metil imidazoliu, sau amestecuri ale acestora;

Procedeul de obtinere a compozitiilor poliester-poliolice conform inventiei, rezolva problemele mentionate prin aceea ca permite obtinerea simultana, in situ, din deseuri de PET, a unor poliester polioli adecvati pentru obtinerea de poliuretani elastomeri si a unor plastifiant oligomeri reactivi, cel putin partial legati chimic de produsii prezenti in masa de reactie, ceea ce le confera rezistenta

ridicata la migrare, este un procedeu flexibil si care conduce la reducerea costurilor prin reciclarea chimica a unui deseu polimeric, reducerea consumurilor energetice si obtinerea unui produs care poate inlocui doua componente in formularile pentru propergoli compoziti.

Intr-un al treilea aspect inventia se refera la materiale compozite pentru combustibili solizi de rachete, compuse din: 20 % gravimetric un liant poliuretanic alcatuit din: 31-40 % gravimetric o compozitie poliester-poliolice conform inventiei, 31-40 % gravimetric un polioliol comercial, derivat din ulei de ricin, cu  $I_{OH}$  aproximativ 180 mg KOH/g, 19-22 % gravimetric sau in raport molar izocianat/hidroxil 1/1-1,1, un poliizocianat aromatic si 0-19 % trietilenglicol dinitrat plastifiant energetic si 80 % gravimetric umplutura, formata din 90 % gravimetric oxidant: azotat de amoniu stabilizat cu azotat de potasiu, perchlorat de amoniu, azotat de guanidină, azotat de potasiu, perchlorat de potasiu sau amestecuri ale acestora si 10 % gravimetric carburant: pulbere de aluminiu sau aliaj de aluminiu – magneziu sub formă de pulbere fină.

Materialele compozite pentru combustibili solizi de rachete conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca incorporeaza un produs care poate inlocui doua componente in formularile pentru propergoli compoziti si permite incorporarea suplimentara a unor plastifianti energetici, daca este necesar.

Prin aplicarea inventiei se obtin urmatoarele avantaje: realizarea unor compozitii poliester-poliolice pentru propergoli compoziti printr-un proces prietenos mediului, datorita utilizarii ca materii prime a unor deseuri polimerice si reducerii, astfel, a consumului de materii prime derivand din prelucrarea petrolului precum si reducerii consumurilor energetice prin obtinerea simultana a doi produse care intra in compozitia formularilor pentru propergoli compoziti; realizarea unor compozitii poliester-poliolice care pot fi utilizate ca atare in proportie de pana la 50 % din componenta poliolice in formularile pentru obtinerea de poliuretani elastomeri, respectiv 12-16 % pentru in formularile obtinerea unor propergoli solizi printr-un procedeu facil, prin turnare si presare umeda, fara a necesita utilizarea solvenților pentru amestecare cu materialele de umplutura;

In continuare sunt prezentate cateva exemple de realizare a inventiei.

Pentru caracterizarea fizico-chimica a probelor de poliester polioli si materiale compozite au fost utilizate urmatoarele metode:

- Indicele de aciditate  $I_A$  s-a determinat conform ASTM-D4662-98;
- Indicele de hidroxil  $I_{OH}$  s-a determinat conform ASTM-D4274-11;
- Viscozitatea dinamica s-a determinat conform ASTM-D4878-03;
- Masa moleculara medie a poliester-eter polioliolilor a fost calculata dupa metoda grupelor terminale;

- Spectroscopie  $^1\text{H}$ -RMN pe un spectrofotometru Varian INOVA 400 MHz, utilizandu-se  $\text{CDCl}_3$  ca solvent, respectiv TMS standard intern;
- Stabilitatea termica a materialelor compozite a fost evaluata utilizand un echipament Q500 TA la o viteza de incalzire de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , de la  $30$  la  $600^\circ\text{C}$  sub atmosfera de azot;
- Analiza mecanica in regim dinamic probelor a fost realizata pe un echipament TRITEC 2000 (Triton Technology Ltd), la frecvența  $1\text{ Hz}$ , utilizand modul de deformare "single cantilever bending" in domeniul de temperatura  $-80$  + $180\text{ }^\circ\text{C}$  la viteza de incalzire  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ;
- Incercarile mecanice au fost realizate cu masina universala de incercari mecanice INSTRON 3382 (compresie - ISO 3386-1).
- Proprietățile explozive s-au determinat prin cronometrarea timpului necesar combustiei unor încărcături de propergol cu diametrul de  $20\text{ mm}$  și lungimea de  $10\text{ mm}$ , în condiții normale de presiune și temperatură.

#### Prepararea compozitiilor poliester-poliolice

Exemplul 1 (cod poliester-poliol RC2). S-au incarcat: 1 mol deseuri de PET, 1,5 moli polietilenglicol 600 ( $\text{PEG}_{600}$ ) si tetraisopropoxid de titan (TIPT) ( $0,5\%$  fata de PET) catalizator. S-a condus glicoliza sub atmosfera de azot, agitare si cu refrigerentul ascendent incalzit, timp de 5 ore la  $190\text{ }^\circ\text{C}$ . In a doua etapa s-au adaugat  $0,75$  moli de 2-etilhexanol (2-EH) si  $0,75$  moli acid adipic (AA) si sub agitare, atmosfera inerta si cu refrigerentul ascendent incalzit la  $105\text{ }^\circ\text{C}$  s-a mentinut masa de reactie timp de  $3,5\text{ h}$  la  $185\text{-}190\text{ }^\circ\text{C}$ . A rezultat un poliester-poliol fluid, omogen, de culoare deschisa, usor opalescent, cu incluziuni mai viscoase, cu un  $I_{\text{OH}}$  proiectat de  $83\text{ mg KOH/g}$ .  $I_{\text{OH}}$  determinat:  $32\text{ mg KOH/g}$ ., Indicele de aciditate,  $I_{\text{A}}=0,86\text{ mg KOH/g}$ .

Exemplul 2 (cod poliester-poliol RC4). S-au incarcat: 1 mol deseuri de PET, 1,5 moli  $\text{PEG}_{600}$   $0,5$  moli 2-EH si Octoat stanos (Oct SnII) ( $1\%$  g/PET) catalizator, sub atmosfera de azot, agitare si reflux total s-au mentinut timp de  $3\text{ h}$  la  $185\text{-}190\text{ }^\circ\text{C}$ . In a doua etapa s-a adaugat inca  $0,5$  moli 2-EH si  $1\text{ mol AA}$  si sub agitare, atmosfera inerta si cu refrigerentul ascendent incalzit la  $105\text{ }^\circ\text{C}$  s-a mentinut masa de reactie timp de  $6\text{ h}$  la  $185\text{-}190\text{ }^\circ\text{C}$ . S-a obtinut un produs fluid, comparativ cu RC3 la culoare, mai putin opalescent.  $I_{\text{OH}}$  proiectat =  $63\text{ mg KOH/g}$ .,  $I_{\text{OH}}$  determinat:  $23\text{ mg KOH/g}$ .,  $I_{\text{A}}=0,83\text{ mg KOH/g}$ .

Exemplul 3 (cod poliester-poliol RC9). S-au incarcat: 1 mol deseuri de PET,  $1,8$  moli  $\text{PEG}_{600}$ ,  $0,5$  moli 2-EH si Oct. SnII ( $0,5\%$  g/PET) catalizator. Sub agitare, atmosfera inerta si cu reflux total, s-au mentinut timp de  $4,5$  ore la  $185\text{-}190\text{ }^\circ\text{C}$  In etapa a doua s-au adaugat inca  $0,5$  moli 2-EH,  $1\text{ mol AA}$  si TIPT ( $0,5\%$  g/PET) catalizator si, sub atmosfera de azot, agitare si cu refrigerentul ascendent incalzit la  $105\text{ }^\circ\text{C}$  s-au mentinut timp de  $6\text{ h}$  la  $190\text{ }^\circ\text{C}$ . A rezultat un produs relativ fluid, relativ



deschis la culoare, opalescent.  $I_{OH}$  proiectat: 86 mg KOH/g.  $I_{OH}$  determinat: 22 mg KOH/g.,  $I_A=0,78$  mg KOH/g. Viscositatea dinamica la 25 °C: 13054 cP.

Exemplul 4 (cod poliester-poliol RC10) S-au incarcat: 1 mol deseuri de PET, 1,8 moli PEG<sub>600</sub> si Oct. SnII (0,5 % g/PET). Sub agitare, atmosfera inerta si cu reflux total, s-au mentinut timp de 3 ore la 190 °C. In etapa a doua s-au adaugat inca 0,3 moli PEG<sub>600</sub>, 0,25 moli de acid succinic (AS), 0,75 mol AA si TIPT (0,5 % g/PET) si sub atmosfera de azot, agitare si cu refrigerentul ascendent incalzit la 105 °C s-au mentinut timp de 4 h la 190-200 °C. S-a obtinut un produs viscos, relativ deschis la culoare.  $I_{OH}$  proiectat = 78 mg KOH/g.,  $I_{OH}$  determinat: 41 mg KOH/g.,  $I_A=1,02$  mg KOH/g.

Exemplul 5 (cod poliester-poliol RC11) (etalon) 1 mol deseuri de PET, 1,8 moli PEG<sub>600</sub> si Oct SnII (0,5 % g/PET) au fost incarcate intr-un balon cu patru gatari si, sub atmosfera de azot, agitare si reflux total au fost supuse reactiei de glicoliza. timp de 3 ore la 185-190°C. Amestecul de reactie s-a racit la temperatura sub 100 °C si s-au adaugat 0,75 mol AA si TIPT (0,5 % g/PET). S-a reluat incalzirea cu refrigerentul ascendent incalzit la 105 °C si temperatura maxima de 200 °C., timp de 6 ore. A rezultat un produs relativ viscos, inchis la culoare.  $I_{OH}$  proiectat = 87 mg KOH/g.,  $I_{OH}$  determinat: 34 mg KOH/g.,  $I_A=1,47$  mg KOH/g. Viscositatea dinamica la 25 °C: 12983cP

Exemplul 6 (cod poliester-poliol RC13). S-au incarcat: 1 mol deseuri de PET, 1,8 moli PEG<sub>600</sub>, 0,31 moli di-TMP si clorura de butil metil imidazoliu [Bmim]ZnCl<sub>3</sub> (3 % g/PET) catalizator. Sub atmosfera de azot, agitare si reflux total amestecul de reactie a fost mentinut timp de 5 ore la 185-190 °C. In etapa a doua s-au adaugat inca 0,2 moli PEG<sub>600</sub>, 1 mol de AA si TIPT (0,5 % g /PET) Reactia a fost mentinuta, sub agitare, atmosfera inerta si cu refrigerentul ascendent incalzit la 105 °C timp de 6 h la 195-200 °C. A rezultat un produs viscos, brun, transparent.  $I_{OH}$  proiectat = 52,55 mg KOH/g.,  $I_{OH}$  determinat: 58 mg KOH/g,  $I_A=1,08$  mg KOH/g, Viscositatea dinamica la 25 °C: 22000 cP

Din spectrele RMN rezulta ca probele contin 2-EH liber: 1-4 % molar, gradul de oligomerizare variaza intre 1,5-2,5, iar raportul intre total glicoli si total acizi este de aproximativ 90 % din cel introdus, cu exceptia probelor RC2 si RC13 unde este de aproximativ 70 % (datorita distilarii unei parti a glicolilor din mediul de reactie, in functie de modul in care au fost conduse reactiile)

Din analizele de stabilitate termica a polioliilor a rezultat ca acestia pierd in greutate in 2 trepte, temperatura la viteza maxima de descompunere fiind de aproximativ 410-419°C

Prepararea materialelor compozite (propergoli) pentru combustibili de rachete

Exemplele 7-12 Materiale utilizate în procesul de realizare a propergolului compozit: Oxidant: Azotat de amoniu stabilizat cu azotat de potasiu (10%) PSAN 10 (Phase stabilised ammonium nitrate) produs comercial: 70 %; Carburant: - Aluminiu Dark: Aluminiu pulbere –solzi stabilizat cu cărbune, Dimenisunea particulelor ≤ 7µm, Purity min 98% -10%; Liant – 20 %, continand: Poliester-poliol

conform inventiei: 50 % din amestecul de polioli; Polioli comercial Sethatane D 1160 usor ramificat pe baza de ulei de castor: 50 % din amestecul de polioli; Plastifiant trietilen glicol dinitrat (TEGDN) - sintetizat in laborator: 30 % din amestecul de polioli; metilen difenil diizocianat (MDI) - in raport molar grupe izocianat/hidroxiol 1:1 sau 1:1,1

Modul de lucru: Se prepara liantul, format din amestecul de polioli, peste care se adauga plastifiantul energetic si, ulterior, izocianatul; in paralel se realizeaza amestecul mecanic de oxidant si combustibil; cele doua componente obtinute se omogenizeaza intr-un vas in vederea obtinerii unei structuri omogene a materialului compozit; dupa omogenizare completa, pentru obtinerea batonului de material compozit, amestecul rezultat este presat intr-o seringa; probele sunt incalzite intr-o etuva la o temperatura de 50°C, timp de 48-72 de ore, in functie de liantul utilizat.

Cele sase variante de propegoli realizate sunt prezentate in Tabelul 1

Caracterizarea materialelor compozite a evidentiat urmatoarele proprietati ale acestora:

- Temperatura de tranzitie sticloasa in jurul valorii de  $-10^{\circ}\text{C}$ ;
- Rezisten $\square$ e la compresiune cuprinse intre 5 și 10 Mpa.
- Viteze de combustie cuprinse între 0,3 și 0,4 mm/s.

**Tabelul nr. 1 Variante de propegoli si compozitia acestora**

Cod compozit/ cod polioli	Compozitie (g)					
	Polioli exp. conform inventiei	Sethatane	TEGDN	MDI	PSAN 10	Al
PC-LR/C2	3,1378	3,1378	-	1,509	28,8	3,2
PC-LR/C4	3,1680	3,1680	-	1,456	28,8	3,2
PC-LR/C10	2,3320	2,3320	-	1,334	21,6	2,4
PC-LR/C11	2,3486	2,3486	1,4092	1,303	21,6	2,4
PCE-LR/C10	2,3813	2,3813	-	1,237	21,6	2,4
RCE-LR/C11	2,3959	2,3959	1,4376	1,208	21,6	2,4

**COMPOZITII POLIESTER-POLIOLICE PENTRU POLIURETANI ELASTOMERI,  
PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA SI MATERIALE COMPOZITE SUB FORMA  
CARORA POT FI UTILIZATE PENTRU COMBUSTIBILI SOLIZI DE RACHETE**

**REVENDICARI**

1. Compozitii poliester-poliolice, caracterizate prin aceea ca prezinta mase moleculare medii cuprinse intre 1500-3000 g/mol, functionalitate cuprinsa intre 1,75-2,2, Indici de hidroxil cuprinsi intre 25-60 mg KOH/g, Indici de aciditate < 1,5 mg KOH/g, viscozitati dinamice la 25°C cuprinse intre 10000-25000 cP, pot fi utilizate ca atare, in proportie de pana la 50 % gravimetric din componenta poliolica, in formularile pentru obtinerea de poliuretani elastomeri si 12-16 % gravimetric in compozitia unor propergoli solizi si sunt constituite din: 50-60 % molar, fata de total componenta acida, unitati structurale de acid tereftalic, 40-60 % molar, din total componenta acida, unitati structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici saturati liniari, 29-36 % molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale de etilenglicol, 50-70 % molar, fata de total componenta poliolica, unitati structurale provenind din polioxialchilendioli liniari, 0-12 % fata de total componenta alcoolica unitati structurale de polioxialchilenpolioli ramificati si 0-18 % fata de total componenta alcoolica unitati structurale de alcooli monohidroxilici alifatici cu 8-10 atomi de carbon, liniari sau ramificati;
2. Compozitii poliester-poliolice conform revendicarii 1, caracterizate prin aceea ca unitatile structurale provenind din acizi dicarboxilici alifatici liniari pot fi, de preferinta, unitati de acid adipic(AA) si unitati de acid sebacic (AS), in procente molare 75-100 / 0-25, unitatile structurale provenind din polioxialchilendioli liniari pot fi, de preferinta, unitati de polietilenglicol 600 (PEG 600), unitatile structurale provenind din polioxialchilenpolioli ramificati pot fi, de preferinta, unitati de di-trimetilolpropan (di-TMP) si unitatile structurale provenind din alcooli monohidroxilici alifatici pot fi, de preferinta, unitati de 2-etilhexanol (2-EH);
3. Un procedeu de obtinere a compozitiilor poliester-poliolice, caracterizat prin aceea ca este un procedeu de solvoliza-esterificare-transesterificare in topitura a deseurilor de PET, constand in: (1) solvoliza PET cu un polioxialchilendiol liniar, un polioxialchilenpoliol ramificat si un alcool monohidroxilic liniar sau ramificat, in raport molar fata de PET alcool/ di(poli)ol / PET de 0,75-1/ 1,5 -2,3 / 1, in prezenta de catalizatori organici sau organometalici in raport molar de 0,5-6 % gravimetric fata de PET, sub agitare, atmosfera inerta (N<sub>2</sub>) si reflux total, la temperatura maxima 185 °C, timp de de 3,5-5 ore,; (2) esterificarea produsilor de reactie cu acizi dicarboxilici alifatici liniari, in raport molar de 0,75-1/1 fata de PET, in prezenta catalizatorilor organici sau organometalici prezenti in masa de reactie, sub agitare si atmosfera de azot, la temperatura maxima de 200-205 °C, timp de 5-6

ore; in unele variante o parte din alcooli sau polioxialchilendioli pot fi adaugati partial in prima etapa si partial in etapa a doua

4. Un procedeu de obtinere a compozitiilor poliester-poliolice conform revendicarii 3, caracterizat prin aceea ca polioxialchilendiolul liniar poate fi, de preferinta, polietilenglicol 600, polialchilenpoliolul ramificat poate fi, de preferinta di-trimetilolpropan si alcoolul monohidroxic poate fi, de preferinta, 2-etilhexanol, in procente molare polietilenglicol 600/ di-trimetilolpropan /2-etilhexanol de 60-75 /0-14/ 25-40, acizii dicarboxilici alifatici saturati pot fi, de preferinta, acid adipic si acid sebacic, in procente molare de 75-100/0-25, iar catalizatorii de (trans)esterificare pot fi, de preferinta, octoat stanos, isopropoxid de titan, clorura de zinc si butil metil imidazoliu, sau amestecuri ale acestora;

5. Materiale compozite pentru combustibili solizi de rachete, caracterizate prin aceea ca sunt compuse din: 20 % gravimetric un liant poliuretanic alcatuit din 31-40 % gravimetric o compozitie poliester-poliolica conform inventiei, 31-40 % gravimetric un poliol comercial, derivat din ulei vegetal, cu  $I_{OH}$  aproximativ 180 mg KOH/g, 19-22 %, sau in raport molar izocianat/hidroxic 1/1-1,1, un poliizocianat aromatic, si 0-19 % trietilenglicol dinitrat plastifiant energetic si 80 % gravimetric umplutura, formata din 90 % gravimetric oxidant: azotat de amoniu stabilizat cu azotat de potasiu, perchlorat de amoniu, azotat de guanidină, azotat de potasiu, perchlorat de potasiu sau amestecuri ale acestora si 10 % gravimetric carburant: pulbere de aluminiu sau aliaj de aluminiu – magneziu sub formă de pulbere fină.