

ПІНОПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ РЕЦИКЛАТІВ ВІДХОДІВ ПЕТФ

Досліджено особливості використання продуктів гліцеролізу відходів ПЕТФ (рециклатів) при виготовленні пінополіуретанових композицій, як ароматичного поліолу (АРП). Досліджено вплив допоміжних речовин на процес утворення пінополіуретану з рециклатів відходів ПЕТФ. Виявлено вплив технологічних факторів на ефективність процесу. Проведено симплекс-планування та знайдено оптимальне співвідношення між компонентами поліуретанової системи.

Ключові слова: гліцероліз, рециклат, олігоестер, поліол, напівпродукт, пінополіуретан

O.V. STUDENETS, V.P. NEZDOROVIN

Khmelnytskyi National University, Khmelnytskyi, Ukraine

FOAMED POLYURETHANE ON BASIS OF RECYCLATE WASTE OF PETF

Abstract – The aim of the research is to study the possibility of using products of glycerolysis of polyethyleneterephthalate waste (recyclats) in the manufacture of polyurethane compositions as aromatic polyol (AP).

The peculiarities of using of products of glycerolysis of polyethyleneterephthalate waste (recyclats) in the manufacture of polyurethane foam compositions as aromatic polyol (AP) have been studied. The effect of excipients on the formation of polyurethane foam from recyclats of polyethyleneterephthalate waste has been analyzed. The influence of technological factors on the efficiency of the process has been determined. A simplex planning has been conducted and the optimal ratio between the components of polyurethane systems has been found.

The conducted research confirms the possibility to use aromatic polyols as an oligoester component for polyurethane foam products. This makes it possible to solve the problem of raw materials supply of the synthesis of polyurethane foams in Ukraine as well as the problem of eco-balance of the environment.

Keywords: glycerolys, recyclat, oligoester, polyol, intermediate, polyurethane

Вступ

Характерною особливістю структурного складу побутових відходів, які постійно накопичуються у навколишньому середовищі, є зростаюча частка відходів пакувальних матеріалів, особливо полімерних, виготовлених з поліетилентерефталату (ПЕТФ) [1]. Значну частину відходів з поліетилентерефталату складають товари та вироби термін використання яких закінчився: упаковка, емності для рідин, композиційні матеріали тощо [2]. При цьому гостро постає питання ефективної утилізації полімерних відходів, зокрема відходів ПЕТФ.

За умов недостатнього забезпечення промисловості сировинними матеріалами можливим варіантом рішення проблеми може стати використання вторинної сировини, а саме, полімервмісних промислових та побутових відходів. Світовий досвід, щодо рециклінгу полімерних відходів, зокрема пляшок із ПЕТФ, свідчить, що основні способи переробки відходів ПЕТФ класифікують на групи: матеріальний рециклінг – повторне використання ПЕТФ, як вторинної сировини; енергетичний рециклінг – з метою відновлення енергії; сировинний рециклінг – руйнування відходів ПЕТФ до вихідних матеріалів; хімічний рециклінг (гідроліз, ацидоліз, алкохоліз, аміноліз) – дія на полімерні відходи хімічними агентами з метою отримання напівпродуктів, які далі використовують в якості вторинної сировини [3].

Для України найбільш доцільним слід вважати хімічний рециклінг, особливо процеси деструкції відходів ПЕТФ під дією багатоатомних спиртів [4,5,6]. Обробка відходів ПЕТФ гліцерином (гліцероліз) дозволяє отримати напівпродукти (олігоестери) для різноманітних напрямків подальшого використання: клеїв розплавів, ненасичених та насичених поліестерних смол, алкідних фарб, шліхтуючих, просочуючих матеріалів, неіоногенних ПАР тощо.

Перспективним слід відзначити напрям подальшого використання рециклатів, як поліольної складової у синтезі поліуретанів (ПУ). В роботі досліджували особливості використання продуктів гліцеролізу відходів ПЕТФ (рециклатів), як ароматичного поліолу (АРП), при виготовленні пінополіуретанових композицій.

Експериментальна частина

Властивості отриманих рециклатів досліджували за динамічною в'язкістю (Brookfield) ГОСТ 25271-93, визначенням кислотного числа ГОСТ 25210-82, гідроксильного числа ГОСТ 25261-82. Для ППУ досліджували водопоглинання, гнучкість, лінійну усадку, межу міцності при розтягуванні по ГОСТ 17177-94, умовну густину ГОСТ 409-77 тощо.

Синтез рециклатів (АРП) здійснювали за [6]. Час синтезу впливає на в'язкість і властивості ароматичних поліолів (табл. 1).

Основні показники олігоестерів *

Час синтезу, хв	В'язкість за Brookfield при 130°C і 100 об/хв, мПа·с	Кислотне число, мг КОН/1 г	Гідроксильне число, мг NaOH/1 г	Естерне число, мг КОН/1 г
5	60	3,64	495,18	269,26
10	63,7	3,03	394,57	285,92
15	86	2,42	251,52	302,83
25	101,2	2,15	214,79	327,5

* Співвідношення ПЕТФ:Гліцерин = 50:50, T = 230°C, каталізатор – Zn(CH₃COO)₂.

На рисунку 1 зображена залежність кількості естерних та гідроксильних чисел від часу синтезу.

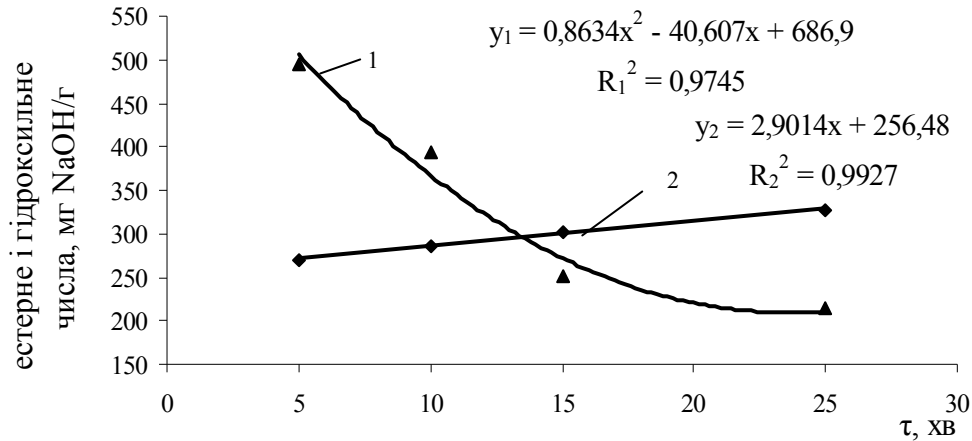


Рис. 1. Залежність кількості естерних і гідроксильних чисел від часу синтезу поліолів:
1 – гідроксильні числа; 2 – естерні числа

Результати досліджень свідчать, що загальна кількість гідроксильних груп зменшується, а естерних груп – збільшується з часом синтезу.

Враховуючи поставлене в роботі завдання з можливості використання синтезованих поліолів (рециклатів), як складової пінополіуретанів (ППУ), досліджено їх гігроскопічні властивості.

На рисунку 2 показано кількість поглинутої вологи, синтезованим олігоестером, в часі за 65 та 100% вологості середовища.

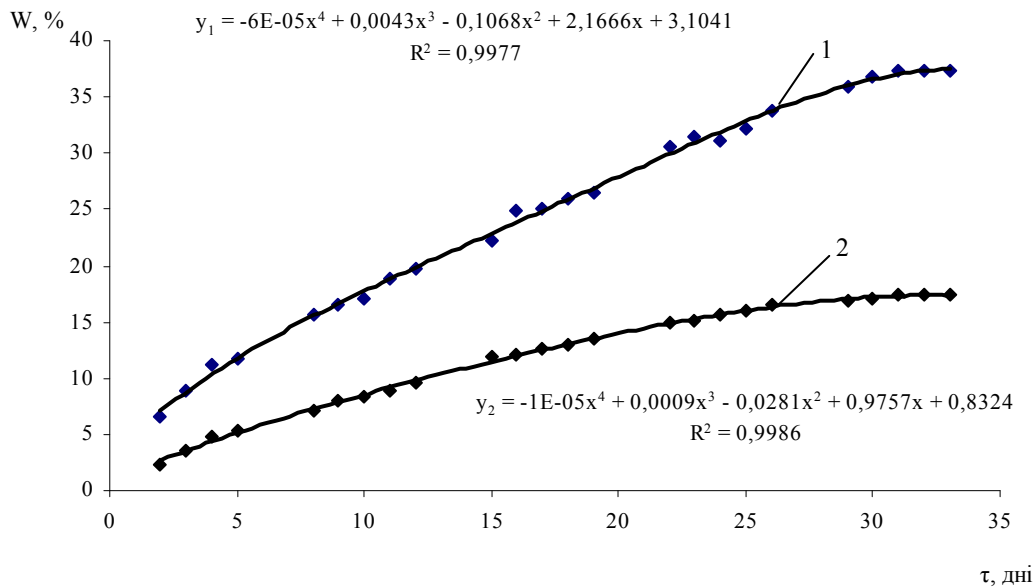


Рис. 2. Залежність кількості поглинутої вологи від часу, поліолом зі співвідношенням ПЕТФ : гліцерин – 50:50, час синтезу 25 хв:
1 – 100% волога, T = 20 °C; 2 – 65% волога, T = 20 °C

З графіку видно, що зразок набирав вологу рівномірно, оскільки він перебував при постійній

вологості. За час дослідження рециклат поглинув 37,31% вологи при 100% вологості та 17,36% вологи при ≈65%. Це потрібно враховувати при зберіганні і використанні для виготовлення ППУ оскільки кількість води впливає на процес вспінання і на властивості продукту.

Досліджували вплив умов синтезу на здатність олігоестерів поглинати вологу. Синтезовані поліолі з різним часом синтезу: 10 хв, 45 хв, 75 хв, 95 хв, 120 хв з каталізатором і без нього з масовим співвідношенням компонентів 60 до 40 (ПЕТФ до гліцерину), при температурі 230°C, каталізатор – $Zn(CH_3COO)_2$. Результати досліджень наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Час синтезу, хв.	100% вологість		65% вологість	
	Кількість вологи, %	Кількість вологи, %	Кількість вологи, %	Кількість вологи, %
	(з Kt)	(без Kt)	(з Kt)	(без Kt)
10	24,74	34,62	2,35	2,6
45	18,2	24,55	1,16	1,26
75	12,7	11,86	0,39	0,31
95	11,75	9,42	0,24	0,22
120	9,04	12,18	0,34	0,35

З таблиці видно, що чим менший час синтезу тим більше вологи поглинає олігоестер і мало впливає наявність каталізатора на здатність поглинання вологи. Ця тенденція засвідчує те, що на початкових стадіях синтезу в реакційній суміші знаходиться велика кількість непрореагованих –ОН та –COOH груп.

В'язкість поліольної системи при виготовленні ППУ регулювали, використовуючи розчинник – циклогексанон.

Вспінання поліуретанових систем здійснювали оксидом вуглецю, що утворюється в результаті реакції між ізоціанатом, водою і карбоксильними групами поліестеру [7].

В якості регуляторів піноутворення і формування структури комірок використовували аніоноактивний ПАР – сандокін та неіоногенний – дерматекс 5А, поліметилгідросилоксан – ПМС-200.

Властивості виготовлених ППУ на основі АРП наведених у таблиці 1 представлених у таблиці 3.

Таблиця 3

Залежність показників пінополіуретанів від часу синтезу АРП

Час синтезу, хв	Умовна щільність, г/см ³	Кратність вспінання, см	Межа міцності при стисканні, МПа	Лінійна температурна усадка, мм	Водопоглинання, %	Сорбційна волога, %
5	0,32	8,5	0,52	0,26	15,71	4,43
10	0,29	10	0,48	0,31	16,06	4,2
15	0,32	7	0,51	0,3	19,91	4,12
25	0,33	9	1,19	0,32	11,43	4,3

Після проведених дослідів і аналізу отриманих результатів найкращий пінополіуретан є той, який отриманий з рециклату з часом синтезу 25 хвилин. Тому що, має найкращу міцність, задовільну умовну щільність, не високу здатність до водопоглинання.

На щільність пінополіуретанів впливає цілий ряд факторів: кількість води, допоміжних добавок, ізоціанату і каталізатора. Для знаходження оптимального співвідношення між компонентами при якому буде утворюватися ППУ з необхідною щільністю використали симплекс – планування.

В таблиці 4 наведені результати випробувань кінцевого симплексу.

Таблиця 4

Показники випробування зразків кінцевого симплексу-плану

Зразок	Умовна щільність, г/см ³	Межа міцності при стисканні, МПа	Лінійна температурна усадка, мм	Водопоглинання, %	Сорбційна волога, %
1	0,38	0,301	0,4	10,1	4,7
2	0,34	0,14	0,3	11,2	4,4
3	0,29	0,18	0,31	12,1	4,3
4	0,35	0,33	0,42	11	4,2
5	0,34	0,31	0,32	10,3	4,5

Найкращі результати отримані для складу: ізоціанат – 0,93 г, вода – 0,34%, силікон – 0,6г, триетиламін – 1,17%. Цей зразок характеризується найбільшою міцністю, невеликою лінійною температурною усадкою, водопоглинанням і умовною щільністю.

Висновки

Приведені дослідження засвідчують можливість використання ароматичних поліолів в якості олігоестерної складової для пінополіуретанових виробів. Це дає можливість вирішити питання сировинного забезпечення синтезу пінополіуретанів в Україні та екологізації довкілля.

Література

1. Колесник К. І. Отходы бутылок ПЭТФ и что с ними делать? / К. І. Колесник // Упаковка. – 1998. – № 4. – С. 34–35.
2. Балан О. Р. Відходи ПЕТ. Що з ними робити? / О. Р. Балан, Б. Л. Литвин, О. В. Шийчук // Упаковка. – 2000. – № 6. – С. 50–51.
3. Розробка складів поліуретанових захисних покриттів на основі рециклатів ПЕТФ / Студенець О. В., Мандзюк І. А., Мучак О. Г., Параска Г. Б. // Вісник ХНУ. – 2009. – № 4. – С. 199–204.
4. Мандзюк І. А. Дослідження хімічного рециклінгу – гліколізу поліетилентерефталату / І. А. Мандзюк, Т. В. Іванішена // Вісник Технологічного університету Поділля. – 2002. – № 5. – С. 189–191.
5. Мандзюк І. А. Химической рециклинг отходов полиэтиленере-фталата / И. А. Мандзюк, Т. В. Иванышена // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2003. – № 1. – С. 124–127.
6. Мандзюк І. А. Гліцероліз відходів ПЕТФ. Особливості кінетики / І. А. Мандзюк, Т. В. Іванішена // Хімічна промисловість України. – 2006. – № 1. – С. 42–46.
7. Химия и технология пленкообразующих веществ / Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А. – М. : «Химия», 1981. – 448 с.

References

1. Kolesnik K. I. Othody butylok PEtF i chto s nimi delat'? / K. I. Kolesnik // Upakovka. – 1998. – №4. – S.34-35. [in Russian]
2. Balan O. R., Litvin B. L., Shijchuk O. V. Vidhodi PET. Shho z nimi robiti? // Upakovka. – 2000. – №6. – S.50-51. [in Russian]
3. Studenec' O. V., Mandzjuk I. A., Muchak O. G., Paraska G. B. Rozrobka skladiv poliuretanovih zahisnih pokrittiv na osnovi reciklativ PETF // Visnik HNU. – 2009. - №4. – S.199-204. [in Ukrainian]
4. Mandzjuk I. A., Ivanishena T. V. Doslidzhennja himichnogo reciklingu – glikolizu polietilentereftalatu. Visnik Tehnologichnogo universitetu Podillja. – 2002. – №5. – S. 189-191. [in Ukrainian]
5. Mandzjuk I. A., Ivanishena T. V. Himicheskoy recikling othodov polijetilentere-ftalata. Visnik Kiïvs'kogo nacional'nogo universitetu tehnologij ta dizajnu. – 2003. – №1. – S. 124-127. [in Russian]
6. Mandzjuk I. A., Ivanishena T. V. Gliceroliz vidhodiv PETF. Osoblivosti kinetiki. Himichna promislovist' Ukraïni. – 2006. – №1. – S.42-46. [in Ukrainian]
7. Sorokin M. F., Shodje L. G., Kochnova Z. A. Himija i tehnologija plenkoobrazujushhijh veshhestv. M.: «Himija», 1981. – 448 s. [in Russian]

Рецензія/Peer review : 10.5.2013 р.

Надрукована/Printed :18.6.2013 р.

Рецензент: д.т.н., проф., кафедра Хімічної технології,
Хмельницький національний університет, Мандзюк І.А.