

Bogusław CZUPRYŃSKI¹, Joanna LISZKOWSKA¹, Joanna PACIOREK-SADOWSKA¹,
Katarzyna KOTARSKA², Rafał LEWANDOWSKI³

e-mail: czupr@ukw.edu.pl

¹Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz

²Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie, Samodzielna Pracownia Gorzelnicza, Bydgoszcz

³Purinova Sp. z o.o., Bydgoszcz

Recykling surowcowy sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych

Wstęp

Sztywne pianki poliuretanowe są tworzywem poliaddycyjnym charakteryzującym się najmniejszym współczynnikiem przewodzenia ciepła, ze wszystkich materiałów stosowanych do izolacji cieplnej [1, 2]. Jej bardzo dobre właściwości izolujące nie są w pełni wykorzystane ze względu na wysoką cenę. Dlatego do izolacji m.in. budynków stosuje się najczęściej styropian. Pianka o grubości 5 cm daje taki sam efekt izolujący jak styropian o grubości około 10 cm. Obniżenie ceny pianki jest możliwe z chwilą zastosowania napelnaczy, w tym recyklatów, które nie spowodują pogorszenia właściwości użytkowych pianek [2, 3].

Napelniacze stosowane do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych powinny spełniać szereg wymagań. Powinny łatwo dyspergować w przedmieszkach polioliowych i nie pogarszać warunków przetwórstwa. Dobry napelniacz powinien wykazać się jak najmniejszą sedymentacją w zawieszynie, a ewentualny tworzący się osad powinien być łatwy do wymieszania. Napelniacze nie powinny absorbować składników kompozycji, szczególnie katalizatorów, gdyż zmniejszenie ich stężenia przyczynić się może do zakłócenia procesu poliaddycji [2].

Badania nad otrzymywaniem poliuretanów w oparciu o nowe surowce i technologie w ukierunkowaniu na pianki poliuretanowe o doskonałych właściwościach należą obecnie do intensywnie rozwijanej tematyki badawczej [3]. Nowe rozwiązania zapewniające uzyskanie tworzywa o optymalnych parametrach, połączone z wykorzystaniem odpadów i napelnaczy obniżających koszty produkcji są cenne, oczekiwane i bardzo ważne.

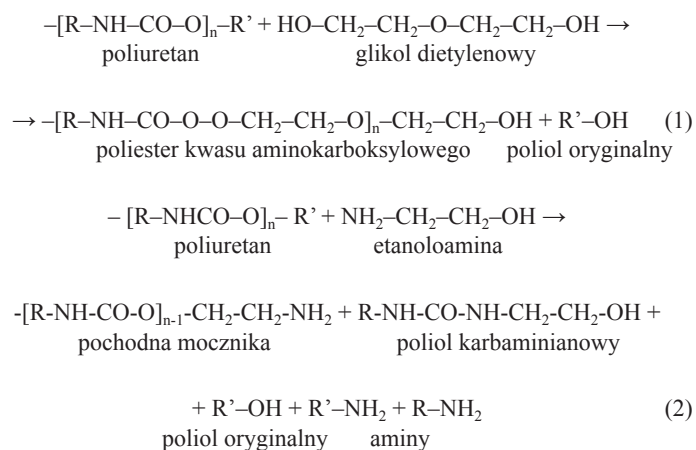
Z chwilą zmniejszenia kosztów produkcji pianek PUR-PIR, a tym samym ceny, pianki będą konkurencyjne dla innych materiałów stosowanych do izolacji np. styropianu.

Celem badań jest glikoliza odpadów pianek otrzymanych z dodatkiem *Epidianu 5*, oznaczenie właściwości otrzymanych recyklatów i ich wykorzystanie do otrzymywania nowych sztywnych pianek PUR-PIR, zbadanie wpływu dodatku produktów glikolizy na właściwości fizykomechaniczne i parametry przetwórcze tych pianek.

Glikoliza odpadu sztywnej pianki PUR-PIR

Glikolizę odpadu poprodukcyjnego pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowej z dodatkiem 10% mas. żywicy epoksydowej *Epidian 5* (Zakłady Chemiczne *Organika-Sarzyna* w Nowej Sarzynie) wykonano w szklanej kolbie trój szyjnej (0,5 dm³) zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr. W kolbie umieszczono glikol etylenowy (180 g) i dietylenowy (25 g, produkty firmy POCH, Gliwice), etanoloaminę (45 g, produkt firmy POCh, Gliwice) oraz katalizator – bezwodny SnCl₂ (5 g, produkt firmy POCH Gliwice). Całość ogrzewano na łaźni elektrycznej do temperatury wrzenia mieszaniny i następnie dozowano 180,0 g (porcjami po 15 g) uprzednio rozdrobnionych próbek pianek (młyn laboratoryjny ślimakowo-tarczowy i kulowy). Alkoholizę przeprowadzono w różnych temperaturach (w przedziale od 150 do 250°C). Czas trwania reakcji wynosił od 3,5 do 4,0 h. W otrzymanych w ten sposób ciekłych produktach rozkładu oznaczono gęstość (PN-92/C-04504), lepkość (PN-86/C-89082.04).

W wyniku glikolizy pianek połączonej z aminolizą otrzymuje się polioli: uretanowy, oryginalny i pochodne mocznika [4]:



Materiały stosowane w badaniach

Do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIR stosowano polieter o nazwie handlowej *Rokopol RF-55* (produkt oksypropylenowania sorbitolu o LOH = 495 mgKOH/g) produkcji Zakładów Chemicznych *PCC „Rokita” S.A.* w Brzegu Dolnym oraz *Cosmonate 200 PMDI*, techniczny poliizocyjanian produkcji japońskiej, którego głównym składnikiem jest 4,4'-diizocyjanian difenylometanu. Stosowano *Cosmonate 200 PMDI* o gęstości 1,04 g/cm³ i lepkości 1300 mPas. Zawartość grup –NCO wynosiła 31%. Polieter i poliizocyjanian charakteryzowano wg następujących norm: ASTM D 2849-69 i ASTM D 1638-70.

Katalizatorem otrzymywania pianek był bezwodny octan potasu (POCH Gliwice) stosowany w postaci 33-procentowego roztworu w glikolu dietylenowym (*katalizator 12*) oraz *DABCO* (trietylenodiamina, produkcji firmy *Hüls*, Niemcy) stosowany jako 33-procentowy roztwór w glikolu dipropylenowym. Stabilizatorem struktury pianek był środek powierzchniowo czynny *Silicone L-6900* (firmy *Witco*, Szwecja).

Opis badań doświadczalnych

Pianki otrzymywano w skali laboratoryjnej metodą jednostopniową z układu dwuskładnikowego w stosunku równoważnikowym grup –NCO do –OH równym 3:1. W skład spienianych mieszanin reakcyjnych wchodziły stałe ilości następujących składników: *Rokopol RF 55* – 60 g, *silicone L-6900* – 5,16 g, *DABCO 33LV* – 3,1 g, katalizator 12 – 7,2 g, *Aniitblaze TMCP* – 51,6 g, woda destylowana – 3,78 g (składnik A) i *Cosmonate 200 PMDI* – 284 g (składnik B), (Tab. 1). W recepturze zmienna była zawartość ciekłych produktów alkoholizy. Otrzymano pianki z zawartością 0 % mas. (pianka 0, wzorcowa), 2,5% mas. (pianka 1), 5,0% mas. (pianka 2), 7,5% mas. (pianka 3), 10% mas. (pianka 4), 12,5% mas. (pianka 5) i 15,0% mas. (pianka 6) produktu glikolizy. Procentową zawartość napelnacza w piankach obliczono w stosunku do sumy mas *Cosmonate 200 PMDI* i *Rokopolu RF 55*. Składnik A i B dokładnie wymieszano (1800 obr./min., czas mieszania 10 sekund) w odpowiednim stosunku masowym i wlewano do metalowej formy prostopadłościenną, gdzie ulegały spienieniu w czasie zależnym od składu. Przebieg procesu spieniania mieszaniny reakcyjnej kontrolowa-

Tab. 1. Receptury otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIR z dodatkiem produktów alkoholizy

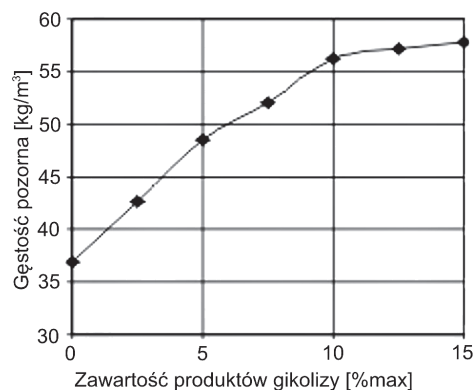
Lp.	Surowce, [g]	Numer pianki							
		0	1	2	3	4	5	6	
1	Rokopol 55	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
2	Silicone L-6900	5,16	5,16	5,16	5,16	5,16	5,16	5,16	5,16
3	DABCO 33LV	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
4	Kat. 12	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
5	Antiblaze TMCP	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6
6	Woda destylowana	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78	3,78
7	Produkt glikolizy	0	8,6	17,2	25,8	34,4	43,0	51,6	
8	Cosmonate 200 PMDI	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0

no mierząc czas startu, wzrostu i żelowania pianki przy pomocy stopera. Wykonano po pięć spienień każdego z układów. Otrzymane pianki po wyjęciu z formy termostatowano w ciągu 4 h w temp. 120°C. Pianki pocięto przy użyciu piły taśmowej na próbki wg obowiązujących norm i określono ich właściwości fizykochemiczne. Oznaczono gęstość pozorną (ISO 845-1988), kruchość (ASTM C-421-61), wytrzymałość na ściskanie (ISO 844:1993), retencję (ASTM D 3014-73), zawartość komórek zamkniętych (PN-ISO 4590:1994) i inne.

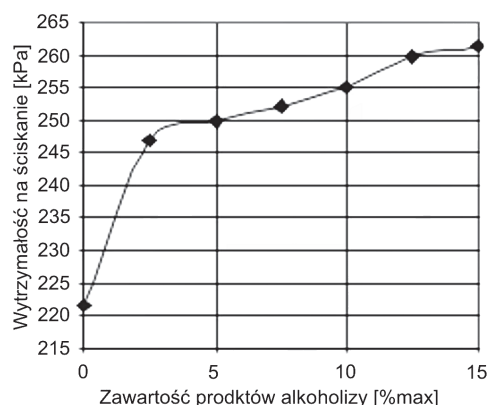
Omówienie wyników

W warunkach laboratoryjnych wykonano alkoholizę odpadowej (odpad po produkcyjny) sztywnej pianki PUR-PIR z dodatkiem 10% mas. *Epidianu 5*. W wyniku alkoholizy otrzymano ciemny ciekły produkt o gęstości 1,084 g/cm³ i lepkości 124,80 mPa·s. Otrzymany produkt wykorzystano do otrzymywania nowych pianek. Czas startu otrzymanych pianek wzrósł z 15 s (pianka wzorcowca) do 20 s (pianka 6). Natomiast czasy wzrostu i żelowania wydłużyły się odpowiednio z 32 i 40 s (pianka 0) do 51 i 77 s (pianka 6).

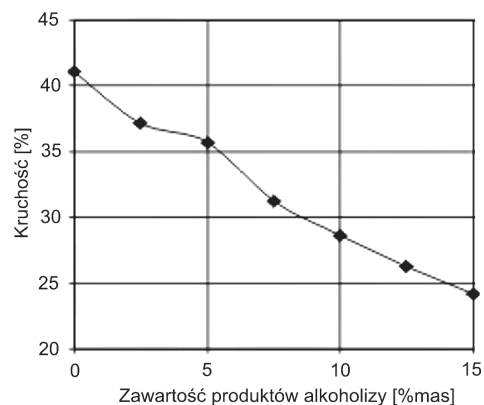
Stwierdzono wpływ dodatku produktów glikolizy na podstawowe właściwości fizykochemiczne pianek. W miarę wzrostu w piankach produktów glikolizy wzrasta gęstość pozorną pianek od 36,9 kg/m³ (pianka 0) do 57,8 kg/m³ (pianka 6, rys. 1). Zwiększenie gęstości pozornej sztywnych pianek PUR-PIR było przyczyną ich zwiększonej wytrzymałości na ściskanie (Rys. 2) i zmniejszonej kruchości (Rys. 3). Dla pianki wzorcowej wytrzymałość na ściskanie wynosi 221,7 kPa. Natomiast w piankach w których stopniowo zwiększano zawartość recyklatu zwiększyła się do 261,3 kPa (pianka 6). Kruchość sztywnych pianek wraz ze wzrostem w piankach produktu alkoholizy malała od 41,1% (pianka 0) do 24,2% (pianka z 15% dodatkiem produktu glikolizy). Wzrost zawartości w piankach produktów alkoholizy powoduje zmniejszenie palności pianek co objawia się zwiększeniem udziału pozostałości po spalaniu (retencja w teście kominowym) z 76,6% (pianka 0) do 93,1% (pianka 6). Ze wzrostem produktów glikolizy w piankach nastąpił wzrost komórek zamkniętych od 92 do 97%. Ponadto stwierdzono, że zmiany wymiarów liniowych i objętości oraz ubytek masy pianek po 48h termostatowaniu w temperaturze 120°C oraz współczynnik przewodzenia ciepła (aparat FOX 200 firmy Laserom) praktycznie biorąc nie zależą od zawartości produktów alkoholizy w piankach. Analiza IR (spektrofotometr *Vector* firmy *Brucker*) sztywnych pianek PUR-PIR wykazała obecność pasm charakterystycznych dla wiązania izocyjanurowego (1710–1690 cm⁻¹ i 1410 cm⁻¹) oraz uretanowego (1740–1700 cm⁻¹).



Rys. 1. Zależność gęstości pozornej pianek od procentowej zawartości produktu glikolizy



Rys. 2. Zależność wytrzymałości na ściskanie od procentowej zawartości produktu alkoholizy w sztywnych piankach PUR-PIR



Rys. 3. Zależność kruchości pianek od procentowej zawartości produktów alkoholizy

Podsumowanie

Wykorzystanie do otrzymywania pianek ciekłych produktów ich glikolizy pozwala na zagospodarowanie odpadów oraz otrzymanie nowych sztywnych pianek PUR-PIR o zwiększonej wytrzymałości na ściskanie, zmniejszonej kruchości w stosunku do pianki wzorcowej (bez dodatku recyklatu). Pianki te mogą być stosowane w przemyśle jako izolacje.

LITERATURA

- [1] K. Uhlig: *Discovering Polyurethanes*. Carl Hanser Verlag Munich, 1999.
- [2] B. Czupryński: *Zagadnienia z chemii i technologii*. A.B., Bydgoszcz 2004.
- [3] A. S. Wood: *Mod. Plast. Int.*, **21**, 440 (1991).
- [4] J. Liszkowska: *Praca doktorska*. Politechnika Szczecińska (obecnie Uniwersytet Zachodniopomorski), Szczecin, 2000.