

Joanna PACIOREK-SADOWSKA

e-mail: sadowska@ukw.edu.pl

Instytut Techniki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz

Recykling chemiczny sztywnych pianek PUR-PIR z antypirenem boroazotowym

Wstęp

Tworzywa poliuretanowe są stosunkowo drogie w porównaniu do innych tworzyw, dlatego zachodzi ciągła konieczność poszukiwania nowych, tańszych i dostępnych surowców do ich produkcji [1]. Składowanie odpadów poliuretanów przy zmniejszającej się liczbie składników i rosnących kosztach ich utrzymania nie może być praktykowane w przyszłości. Z tego względu zagospodarowanie i powtórne przetworzenie odpadów poliuretanów staje się koniecznością. Spośród wielu praktykowanych metod recyklingu surowcowego tworzyw PUR, proces glikolizy należy do najbardziej popularnych [2, 3]. Przyczyną wyboru takiego rozwiązania przez przetwórców są względy ekonomiczne, prostota procesu oraz możliwość wykorzystania produktu glikolizy jako składnika polioliowego modyfikującego właściwości produktu końcowego. Biorąc pod uwagę powyższe względy, w przedstawionych badaniach opracowano metodę recyklingu surowcowego odpadów poprodukcyjnych sztywnych pianek PUR-PIR z nowym poliolem boroazotowym, wyprodukowanym w *Katedrze Chemii i Technologii Poliuretanów, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy* [4].

Część doświadczalna. Glikoliza sztywnej pianki PUR-PIR

Glikolizie poddano odpady pianki zawierającej 0,5 R nowego polioliu. Odpady zmielono w rozdrabniaczu tarczowym UKW-RU/A-170 (*Instytut Techniki, UKW Bydgoszcz*) o średnicy tarczy rozdrabniającej 170 mm, a następnie w młynku kulowym *Janetky'ego* do mielenia sztywnych pianek PUR. W trakcie wcześniej przeprowadzonych prób stwierdzono, że glikoliza pianki PUR-PIR, prowadzona bez dodatku katalizatora przebiega w znacznie dłuższym czasie i z utworzeniem dużej ilości osadu, co jest wynikiem niepełnej glikolizy. Jako katalizator procesu glikolizy zastosowano stearynian cynku. Alkoholizę sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych przeprowadzono w szklanej kolbie trój szyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło aby zapobiec spiekaniu pianki. Prowadzono glikolizę układu, w którym zastosowano dwukrotny wagowo nadmiar odpadu sztywnej pianki w stosunku do środka glikolizującego. Do kolby wiano mieszaninę składającą się z glikolu dietylenowego – (40 g), etanoloaminy – (20 g), stearynianu cynku (1,5 g) i ogrzano ją w łaźni elektrycznej do temperatury wrzenia (210°C). Następnie załadowano w porcjach po 3 g – 120 g uprzednio zmielonych pianek. Dozowanie pianek przeprowadzono z taką szybkością, aby możliwe było mieszanie zawartości reaktora. Czas dozowania wynosił 60 minut. Po wprowadzeniu pianki mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 180°C w czasie od 30 minut. Po przereagowaniu ostatniej porcji pianki, zakończono proces glikolizy, obniżając stopniowo temperaturę, aż do temperatury pokojowej. Ciekły produkt przelewano do szklanego naczynia i pozostawiano na okres 48 godzin w celu ewentualnego rozdzielenia faz.

Po każdym załadowaniu 30 g pianki, pobierano z reaktora próbkę glikolizatu i badano właściwości mieszaniny, kontrolując w ten sposób zachodzącą reakcję glikolizy.

Właściwości glikolizatu

Po doświadczalnym doborze parametrów procesu glikolizy, przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych produktu. Wyznaczenie takich parametrów jak liczba hydroksylowa, kwasowa, lepkość, gęstość, pozwoliło na porównanie właściwości glikolizatu z właściwo-

ściami polioli handlowych. W tab. 1 zestawiono właściwości fizykochemiczne otrzymanego produktu glikolizy

Tab. 1. Właściwości otrzymanego glikolizatu

Nazwa polioliu	Właściwości							
	pH	Lepkość (20 °C) mPa.s	Gęstość (20°C) kg/m ³	Stężenie azotu %wag.	Stężenie boru %wag.	Liczba hydroksylowa mgKOH/g	Liczba kwasowa mgKOH/g	Zawartość wody %wag.
Glikolizat pianki PW	6,1	17040	1529	12	1,8	450,9	7,1	0,4

Podstawowym parametrem polioliu, istotnym w czasie obliczania receptury kompozycji poliuretanowej, jest jego liczba hydroksylowa. Dlatego przeprowadzono jej oznaczenie dla produktu glikolizy. Liczba hydroksylowa wynosi 450,9 mgKOH/g, a liczba kwasowa 7,1 mg KOH/g. Podczas prowadzonych badań, dokładnie określono ilość wody w glikolizatach. Ilość wody w otrzymanym glikolizacie nie przekracza 1%, wynosi 0,4%. Z reguły zawartość wody poniżej 1% nie wpływa znacząco na przebieg procesu spieniania i nie trzeba uwzględniać jej w recepturze. W celu potwierdzenia obecności charakterystycznych ugrupowań dla otrzymanych związków, przeprowadzono analizę widma glikolizatu metodą spektroskopii w podczerwieni.

Podsumowując badania właściwości produktu glikolizy sztywnej pianki PUR-PIR można stwierdzić, że otrzymano glikolizat o charakterystyce umożliwiającej jego wykorzystanie w syntezie sztywnych pianek.

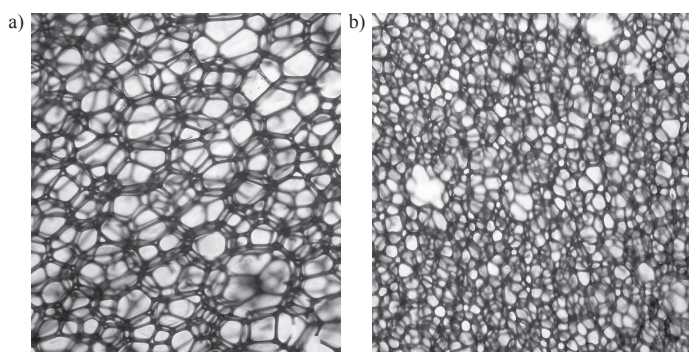
Otrzymywanie sztywnych pianek PUR-PIR w oparciu o produkt glikolizy

Receptury do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIR opracowano według wytycznych zawartych w pracy [5]. Pianką wzorcową (odniesienia) była pianka zawierająca 0,5R polioliu przemysłowego – *Rokopolu RF-55* oraz 0,5R boranu tri[N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznika]. W nowych piankach zwiększano zawartość produktu recyklingu od 0,1R do 0,4R, zmniejszając ilość polioliu przemysłowego i boranowego. Pianki spieniano poroforem HFC-365/227. Receptury otrzymanych pianek podano w tab. 2.

Tab. 2. Receptury sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych z glikolizatem

	Jednostka	PW	PE1	PE2	PE3	PE4
Rokopol RF-55 + Boran tri[N,N'-di(metylenooksy-3-hydroksypropylo)mocznika]	R	1	0,9	0,8	0,7	0,6
	g	59,49	53,54	47,59	41,64	35,69
Glikolizat pianki PW5	R	0	0,1	0,2	0,3	0,4
	g	0	6,22	12,44	18,66	24,88
Silikon L6900	g	–	4,6	4,6	4,6	4,6
DABCO	g	–	2,8	2,8	2,8	2,8
Katalizator 12	g	–	6,5	6,5	6,5	6,5
AntiblazeTMCP	g	–	46,1	46,1	46,1	46,1
HFC-365/227	g	–	30,97	30,97	30,97	30,97
Ongromat 30-20	R	–	3,7	3,7	3,7	3,7
	g	–	250,1	250,1	250,1	250,1

Sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe otrzymano według przytoczonych receptur. W związku z bardzo dużą lepkością otrzymanego glikolizatu, w trakcie produkcji pianek z jego udziałem, mieszano go ze stosowaną mieszaniną polioli. Miało to na celu lepszą homogenizację surowca polioliowego i jego łatwiejsze przetwarzanie. Początkowo otrzymano piankę standardową (wzorcową) – PW. Podczas otrzymywania kolejnych pianek, jako polioli wykorzystano produkt reakcji glikolizy. Gazem spieniającym w przypadku pianek zawierających produkty glikolizy jak i pianki wzorcowej jest HFC-365/227. Z punktu widzenia stosowania pianek jako materiałów termoizolacyjnych ten porofor pozwala otrzymać tworzywo piankowe o niskim współczynniku przewodnictwa cieplnego. Duże znaczenie dla właściwości termoizolacyjnych SPPUR ma jego struktura komórkowa. Zmniejszenie rozmiaru komórek powoduje zmniejszenie transportu ciepła przez piankę. Porównanie struktury komórkowej pianki wzorcowej i modyfikowanych produktami glikolizy przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Struktura komórkowa sztywnych pianek PUR-PIR: wzorcowej: a) PW i modyfikowanych produktem glikolizy: b) PE4

Zdjęcia struktur komórkowych sztywnych pianek PUR-PIR wykazują korzystne zmiany w rozmiarach komórek, będące efektem dodania glikolizatu. Zastosowanie produktów glikolizy SPPUR w produkcji nowych pianek przyczyniło się do znacznego zmniejszenia porów. W przypadku pianki wzorcowej PW, obserwuje się ekspansję komórek w kierunku wzrostu pianki. Krótsze czasy przetwórcze i mniejsza lepkość przedmieszki pianki PW przyczyniły się do szybkiego wzrostu komórek, ich pęknięcia i łączenia się. Modyfikacja układu piankowego produktem glikolizy z pianki sztywnej umożliwiło korzystne zmniejszenie rozmiarów porów. Zaobserwowano także, że ścianki modyfikowanych pianek są grubsze, a komórki nieco zdeformowane po zastosowaniu największej ilości glikolizatu. Przyczyną deformacji komórek pianek zawierających 0,4 R produktu glikolizy jest bardzo duża lepkość początkowa przedmieszki oraz długie czasy przetwórcze. W tab. 3 zaprezentowano wyniki badań nad wpływem glikolizatów na właściwości izolacyjne i mechaniczne sztywnych pianek PUR-PIR.

Tab. 3. Właściwości izolacyjne i mechaniczne sztywnych pianek PUR-PIR

Symbol pianki	Gęstość [kg/m ³]	Zawartość komórek zamkniętych [%]	Współczynnik przewodzenia ciepła [mW/mK]	Chłonność wody [%]	Symbol pianki	Kruchość [%]	Wytrzymałość na ściskanie [kPa]	Zmiana wymiarów liniowych [%]	Ubytek masy [%]	Zmiany objętości [%]
PW	31,0	79,2	25,7	2,07	PW	41,2	232,6	0	0	0
PE1	40,2	90,4	23,9	2,85	PE1	21,0	249,34	-0,33	0	0,15
PE2	42,0	90,8	23,7	2,97	PE2	19,1	257,23	-0,28	0	0,18
PE3	43,9	91,2	23,5	3,06	PE3	17,6	262,84	-0,21	0	0,86
PE4	44,8	91,9	23,4	3,11	PE4	16,5	264,44	-1,80	0	1,89

Zastosowanie glikolizatów pianek o zmniejszonej palności w recepcie, pozwoliło znacznie zwiększyć wytrzymałość na ściskanie i ilość komórek zamkniętych, zmniejszyć kruchość i poprawić właściwości termoizolacyjne nowych pianek. Mimo dużej ilości komórek zamkniętych w piankach zawierających produkty glikolizy, zauważono, że chłonna one wodę w dość dużym procencie, co może być przyczyną pogorszenia właściwości termoizolacyjnych pianek z produktami glikolizy w trakcie użytkowania.

Definiując właściwości palne otrzymanych sztywnych pianek PUR-PIR, przeprowadzono badania metodą kalorymetru stożkowego, które jest wyznacznikiem zjawisk spalania w przemysłowym stosowaniu materiałów. Zestawienie parametrów procesu pirolizy wybranych sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych wyprodukowanych z wykorzystaniem nowych polioli borowych, odzyskanych w postaci glikolizatów, zaprezentowano w tab. 4.

Tab. 4. Wyniki badań ogniowych wybranych sztywnych pianek PUR-PIR, otrzymanych w oparciu o glikolizaty

Symbol pianki	Średni czas do trwałego zapłonu T_{zap} [s]	Całkowite uwolnione ciepło THR [MJ/m ²]	Średnia szybkość utraty masy HLR [gm ² /s]	Maksymalna szybkość wydzielenia ciepła HRR [kW/m ²]	Czas do osiągnięcia HRR maks. [s]	Ilość uwolnionego CO [g/g]	Ilość uwolnionego CO ₂ [g/g]	Indeks tlenowy [%]
PW	1,37	15,61	9,22	297,97	9	1,465	11,0	19,9
PE1	6,42	3,9	6,83	191,78	29	0,857	1,3	21,9
PE4	11,92	3,0	3,99	159,89	39	0,387	0,9	25,8

Pianki PUR-PIR otrzymane z wykorzystaniem produktu glikolizy pianek o zmniejszonej palności, również charakteryzują się mniejszą palnością, co zaobserwowano na podstawie następujących parametrów zanotowanych w trakcie spalania: zmniejszenie całkowitej ilości wydzielonego ciepła, wydłużenie czasu do trwałego zapłonu, mniejsza ilość wydzielanych ditlenku węgla i tlenków węgla, wzrost wskaźnika tlenowego i retencji, niższa maksymalna temperatura spalania osiągnięta w krótszym czasie niż w przypadku pianki wzorcowej.

Podsumowanie

Opracowano skuteczną metodę glikolizy opartą na glikolu dietylenowym, w której stosunek odpadu do glikolu wyniósł 3:1. Odpady sztywnych pianek PUR-PIR przetworzono do postaci ciekłych polioli, które następnie poddano badaniom w kierunku zastosowania ich jako surowca polioliowego w produkcji nowych pianek. Sprawdzone wpływ glikolizatów na właściwości fizyko mechaniczne pianek, przeprowadzając odpowiednie badania. Stwierdzono, że modyfikacja surowca polioliowego produktami glikolizy do 0,4R korzystnie wpływa na charakterystykę tworzywa piankowego, zwiększając jego wytrzymałość na ściskanie i odporność cieplną, a zmniejszając kruchość i palność.

LITERATURA

- [1] J. Paciorek-Sadowska, B. Czupryński, J. Liszkowska: „Studies on utilization of wheat slops for production of rigid polyurethane-polyisocyanurate foam” – przesłane do recenzji w Industrial Crops and Products.
- [2] M. Ionesco: Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Limited, Shawbury 2005.
- [3] G. Woods: The ICI Polyurethanes Book, J. Wiley, Chicester – New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 1987.
- [4] J. Paciorek-Sadowska: Polimery, 55, 5 (2010).
- [5] B. Czupryński: Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz, 2004.