

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

e-mail: czupr@ukw.edu.pl

¹Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz²Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie, Samodzielna Pracownia Gorzelnicza, Bydgoszcz

Zagospodarowanie odpadów sztywnych pianek PUR-PIR z dodatkiem części stałych wywaru buraczanego metodą alkoholizy połączonej z aminolizą

Wstęp

Sztywne pianki poliuretanowe są tworzywem poliaddycyjnym charakteryzującym się najmniejszym współczynnikiem przewodzenia ciepła, ze wszystkich materiałów stosowanych do izolacji cieplnej [Uhlig, 1999; Czupryński, 2004].

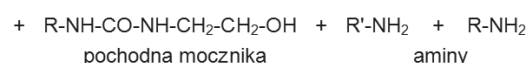
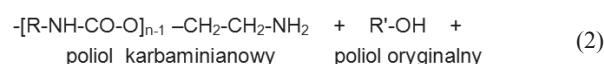
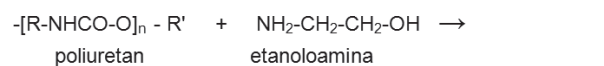
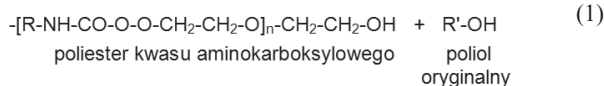
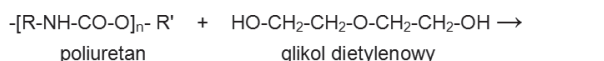
Jej bardzo dobre właściwości izolujące nie są w pełni wykorzystane ze względu na wysoką cenę. Dlatego do izolacji budynków i innych stosuje się najczęściej styropian. Pianka o grubości 5 cm daje taki sam efekt izolujący jak styropian o grubości około 10 cm. Obniżenie ceny pianki jest możliwe z chwilą zastosowania napelniaczy w tym recyklatów, które nie spowodują pogorszenia właściwości użytkowych pianek [Czupryński, 2004; Czupryński i in., 2002; Czupryński i in., 2000]. Z chwilą zmniejszenia kosztów produkcji pianek PUR-PIR, a tym samym ceny, będą one konkurencyjne do innych materiałów stosowanych do izolacji np. styropianu i innych.

Celem przeprowadzonych badań jest:

- glikoliza odpadów pianek otrzymanych z dodatkiem części stałych wywaru buraczanego,
- oznaczenie właściwości otrzymanych recyklatów i ich wykorzystanie do otrzymywania nowych sztywnych pianek PUR-PIR,
- zbadanie wpływu dodatku produktów glikolizy na właściwości fizyko mechaniczne i parametry przetwórcze tych pianek.

Alkoholiza sztywnej pianki PUR-PIR

W wyniku glikolizy pianek połączonej z aminolizą otrzymuje się poliiole: uretanowy, oryginalny i pochodne mocznika (ciekły produkt) [Liszkowska, 2008] zgodnie z reakcjami:



Opis przeprowadzonych badań

Proces alkoholizy

Alkoholizę połączoną z aminolizą odpadu po produkcyjnego pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowej (stosunek równoważnikowy grup NCO:OH = 3:1) z dodatkiem 10% mas. części stałych wywaru buraczanego 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), etanoloaminę (45 g)

oraz katalizator- stearynian cynku (5 g), Odczynniki były produktami firmy POCH Gliwice. Całość ogrzewano na łaźni elektrycznej do temperatury wrzenia mieszaniny i następnie dozowano 180,0 g (porcjami po 15 g) uprzednio rozdrobnionych (młyn laboratoryjny ślimakowatarczowy i kulowy) próbek pianek. Alkoholizę połączoną z aminolizą przeprowadzono w różnych temperaturach (w przedziale 150÷250°C). Czas trwania reakcji wynosił 3,5÷4,0 h. Dla otrzymanych w ten sposób ciekłych produktów rozkładu oznaczono gęstość (PN-92/C-04504), lepkość (PN-86/C-89082.04) oraz liczbę hydroksylową.

Sposób otrzymywania nowych sztywnych pianek PUR-PIR

Materialy

Do otrzymywania nowych sztywnych pianek PUR-PIR stosowano polieter o nazwie handlowej Rokpol RF-55 (produkt oksypropylenowania sorbitolu o L_{OH} = 495 mgKOH/g) produkcji Zakładów Chemicznych PCC Rokita S.A. w Brzegu Dolnym, produkt glikolizy połączonej z aminolizą o L_{OH} = 1148 mgKOH/g 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 mPa·s. Zawartość grup -NCO wynosiła 31%. Polieter i poliizocyjanian charakteryzowano wg 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 metody otrzymywania pianek

Nowe pianki otrzymano w skali laboratoryjnej metodą jednostopniową z układu dwuskładnikowego (tab. 1) w stosunku równoważnikowym grup -NCO do -OH równym 3:1.

Składnik A otrzymano w wyniku zmieszania odpowiednich ilości wszystkich wymienionych w tab. 1 surowców z wyjątkiem poliizocyjanianu, który stanowił składnik B. Oba składniki mieszano w odpowiednim stosunku masowym (szybkość obrotów mieszadła 1800 obr·min⁻¹) i wlewano do otwartej metalowej formy z ruchomym dnem o wymiarach 25×25×30 mm.

Przebieg procesu spieniania mieszaniny reakcyjnej kontrolowano mierząc czas startu, wzrostu i żelowania pianki za pomocą stopera. Wykonano po pięć spieniń 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 fizyko mechaniczne. Oznaczono m.in.:

- gęstość pozorną wg ISO 845-1988,
- kruchość wg ASTM C-421-61,
- wytrzymałość na ściskanie wg ISO 844:1993,
- retencję wg ASTM D 3014-73,
- zawartość komórek zamkniętych wg PN-ISO 4590:1994.

Tab. 1. Receptury wykorzystane do otrzymywania nowych sztywnych pianek PUR-PIR z dodatkiem glikolizatów

Surowce		Numer pianki						
		0	1	2	3	4	5	6
Rokpol RF-55	[R]	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
	[g]	60,0	48,0	42,0	36,0	30,0	24,0	18,0
Glikoliza	[R]	0,0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
	[g]	0,0	5,2	7,8	10,4	12,9	15,5	18,1
Tegostab 8404	[g]	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
DABCO 33LV	[g]	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Katalizator 12	[g]	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Antiblaze TMCP	[g]	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6
Woda	[g]	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Cosmonate 200PMDI	[g]	265,7	265,7	265,7	265,7	265,7	265,7	265,7

R – udział równoważnikowy

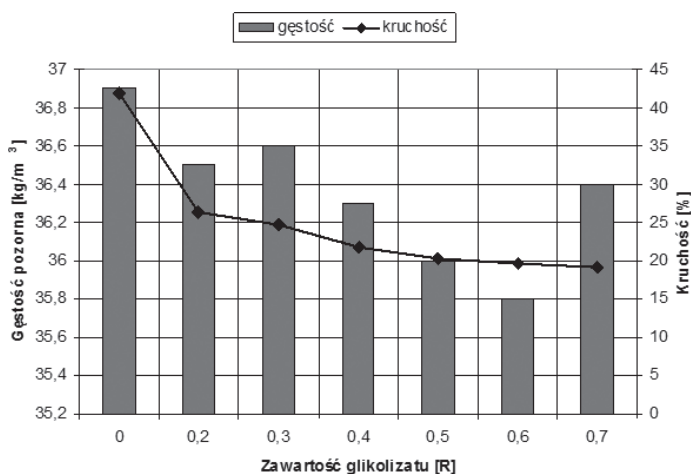
Omówienie wyników badań

W warunkach laboratoryjnych wykonano alkoholizę połączoną z aminolizą odpadowej (odpad po produkcyjny) sztywnej pianki PUR-PIR z dodatkiem 10% mas. części stałych wywaru buraczanego.

W wyniku alkoholizy otrzymano ciemny ciekły produkt o gęstości $1,115 \text{ g/cm}^3$ i lepkości $886,8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (w 25°C). Produkty rozkładu wykorzystano do otrzymywania nowych pianek, zastępując nimi pewną część (0,2–0,7 równoważnika – R) polieterolu (Rokpolu RF-55) stosowanego do syntezy pianek.

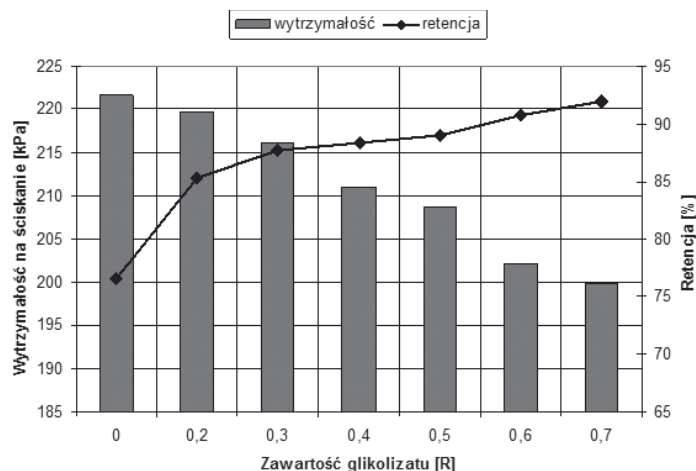
Nie stwierdzono wpływu dodatku produktów rozkładu na czas startu który wynosił 14 s dla 7 otrzymanych pianek (w tym pianki wzorcowej). Natomiast czasy rozrostu i żelowania wydłużyły się odpowiednio z 30,0 s i 28,0 s (pianka 0, wzorcowa) do 49,0 s i 48,0 s (pianka 6).

Stwierdzono wpływ dodatku produktów glikolizy na podstawowe właściwości fizyko mechaniczne pianek. W miarę rozrostu w piankach produktów glikolizy od 0,0 R do 0,7 R gęstość pozorna pianek praktycznie nie zmieniła się (rys. 1) i wynosiła $(36,96) \text{ kg/m}^3$ (pianka 0) do $35,8 \text{ kg/m}^3$ (pianka 6).



Rys. 1. Zależność gęstości pozornej i kruchości od zawartości produktu glikolizy w piankach

Natomiast zmalała kruchość tych pianek od 41,9% (pianka 0) do 19,1% (pianka 6). Zmalała także wytrzymałość na ściskanie (rys. 2) od 221,7 kPa (pianka 0) do 199,9 kPa (pianka 6).



Rys. 2. Zależność wytrzymałości na ściskanie i retencji od zawartości produktów alkoholizy w piankach

Zwiększenie 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 91,1% (pianka 6). Ze zwiększeniem ilości produktów glikolizy w piankach nastąpił wzrost komórek zamkniętych od 92,0% do 95,0%.

Ponadto stwierdzono, że zmiany wymiarów liniowych i objętości oraz ubytek masy pianek po 48 h termostatowaniu w temperaturze 120°C oraz współczynnik przewodzenia ciepła (aparatury FOX 200 firmy Laserom) praktycznie biorąc nie zależą od zawartości produktów alkoholizy w piankach.

Analiza IR sztywnych pianek PUR-PIR przeprowadzona na spektrofotometrze Victor firmy Bruker wykazała obecność pasm charakterystycznych dla wiązania izocyjanurowego ($1710\text{--}1690 \text{ cm}^{-1}$ i 1410 cm^{-1}) oraz uretanowego ($1740\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$).

Podsumowanie i wnioski

Z przytoczonych danych wynika, że sztywne pianki PUR-PIR otrzymane z dodatkiem frakcji stałej wywaru buraczanego można poddać recyklingowi metodą alkoholizy połączonej z aminolizą, uzyskując surowiec nadający się do ponownego wykorzystania na pianki.

Zastąpienie w nowych piankach PUR-PIR części Rokpolu RF-55 odzyskanymi na drodze recyklingu produktami rozkładu pianek wyjściowych powoduje zmniejszenie ich kruchości i palności w stosunku do pianki wzorcowej (bez dodatku recyklatu).

Pianki te mogą być stosowane w przemyśle jako izolacje.

LITERATURA

- Liszkowska J., 2008: *Praca doktorska*, Politechnika Szczecińska
- Czupryński B., 2004: *Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów*, A.B., Bydgoszcz
- Czupryński B., Paciorek-Sadowska J., Liszkowska J., 2002. Zagospodarowanie odpadów sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych w wyniku ich alkoholizy połączonej z aminolizą. *Polimery* 47, 2, 104-109
- Czupryński B., Kłosowski G., Kotarska K., Paciorek-Sadowska J., 2000. Studies on utilization of potato slops in the production of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. *Polimery*, 45, 6, 439-441
- Uhlig K., 1999: *Discovering Polyurethanes*, Carl Hanser Verlag Munich