

Переработка отходов полиуретанов методом термокаталитического гликолиза

Морозов Ю.Л. (ООО «НИИЭМИ»), Альтер Ю.М. (ГУП «НИИР»)

Цель работы

- Разработка химического способа переработки отходов микроячеистого полиуретана (МПУ), обеспечивающего возможность возврата переработанных в жидкий реакционноспособный компонент отходов в основное производство
- Определение возможности использования метода применительно к пенополиуретанам (ППУ) и монолитным ПУ

Предмет работы

МПУ на основе: 4,4' МДИ, сложных полиэфиров Пб, ПбБА, 1,4 бутандиола (1,4БД), воды, эмульгаторов, катализаторов (октоат олова, триэтилендиамин-дабко), получаемые методом реакционного формования

Свойства: Плотность 500-700 кг/м³, в основном закрытые поры, высокие физико-механические свойства

Применение: Маслобензостойкие, износостойкие, облегченные изделия (обувь, амортизаторы, уплотнения и т.д.)

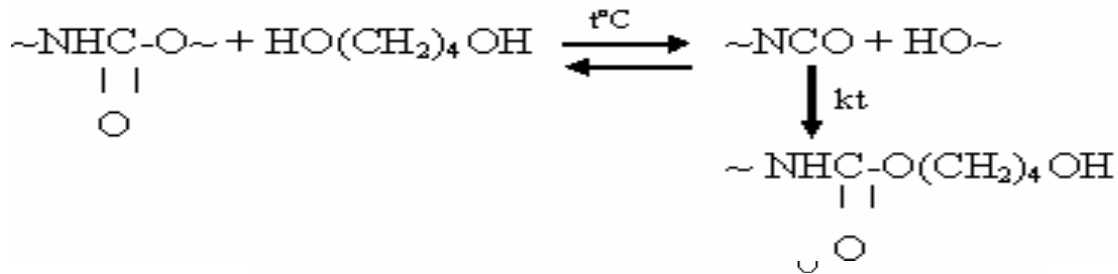
Структура полимер-основы: (сегментированные) ПУ, близкие по структуре к уретановым ТЭП. Многоблочные

Предварительные условия переработки отходов

1. Необходимо использовать соединения, применяемые при синтезе МПУ (4,4' МДИ, ПБА, 1,4БД, вода, kt, эмульгатор)
2. Способ переработки должен быть простым и воспроизводимым
3. Отходы после переработки должны быть жидкими, их введение в основную композицию должно не изменять технологию (вязкость, соотношение компонентов), не ухудшать свойства МПУ

Химические основы способа

1. В качестве деструктирующего агента удачно выбрали 1,4 БД и дабко, а сам процесс назвали термокаталитическим гликолизом (ТКГ)
2. Наиболее вероятна следующая реакция:



3. Возможны, но менее вероятны подобные же реакции со сложноэфирной и мочевиной группами
Главная особенность этих реакций $[\text{OH}] = \text{const}$
4. Количество 1,4 БД, необходимое для реализации ТКГ, обеспечивающее содержание ОН-групп в продукте термокаталитического гликолиза (ПТГ) равным таковому в гидроксилсодержащем компоненте стандартного МПУ (6,4%) определяем по формуле:

$$6.4 = \left[\frac{X \cdot 34}{90} \right] / (100 + X) \cdot 100,$$
 где X — необходимое количество 1,4 БД,
 $X = 20,4$ гр на 100 гр МПУ

Как проводили термокаталитический гидролиз

Реактор с обратным холодильником, мешалкой и обогревом.

Загружаем измельченные отходы МПУ, расчетное количество 1,4 БД и 0,2-0,5% дабко.

Продуваем реактор азотом, включаем обогрев и через некоторое время мешалку.

Условия гликолиза: время 3 - 4 часа, температура 180-200°C.

Процесс реализован в лабораторных (реактор 1 - 2 л) и производственных условиях (реактор 200 л)

Кинетика гликолиза

За процессом термокаталитического гидролиза следили по содержанию гидроксильных групп и вязкости (рис.1, кривая 1)

Показано (рис.1, кривая 2), что содержание гидроксильных групп в ПТГ, как и ожидалось, постоянно и равно заданному

Скорость гликолиза увеличивается при повышении температуры (рис.2,в), содержания 1,4 БД (рис.2,а) и содержания катализатора (рис.2,б)

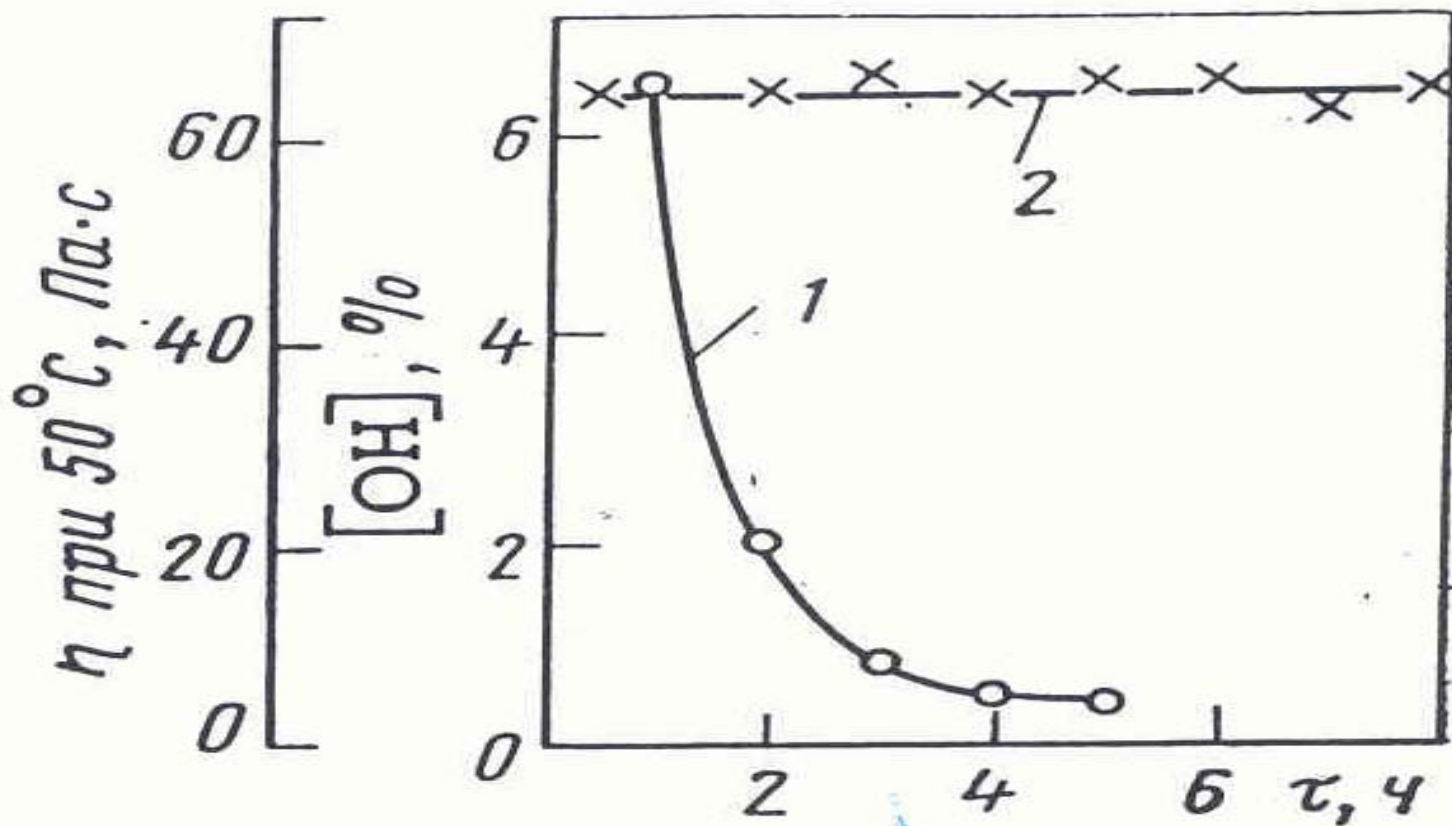


Рис. 1

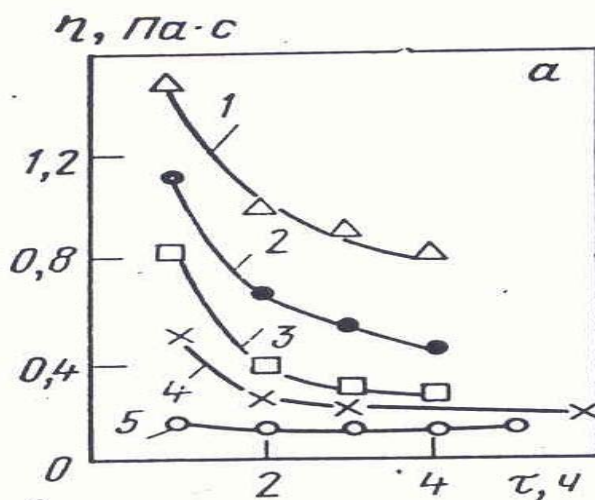


Рис 2а

МПУ/1,4БД:

1. 1:0,4
2. 1:0,6
3. 1:0,8
4. 1:1,0
5. 1:2,0

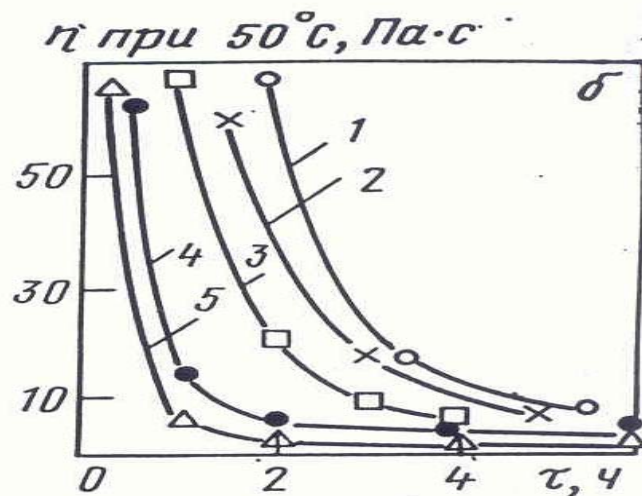


Рис 2б

Сдавка:

1. 0,1 %
2. 0,2 %
3. 0,4 %
4. 0,8 %
5. 2,0 %

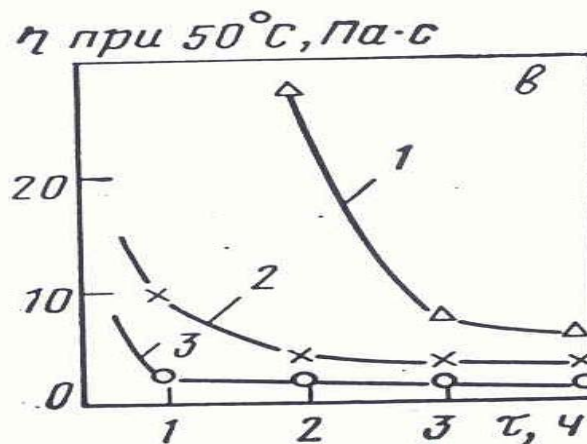


Рис 2, в

1. 180°
2. 190°
3. 200°

Что получили

ПТГ – уретансодержащий сложный полиэфир с концевыми гидроксильными группами, не кристаллизуется, имеет вязкость 1800-2000 мПа*с при 50°С

Таблица 1. Влияние ПТГ на физико-механические характеристики МПУ

Показатель	Содержание ПТГ, % (масс.)		
	0	6	10
Условная прочность при растяжении, МПа	7,2	7,8	8,0
Относительное удлинение, %	560	540	550
Твердость по ТМ-2, усл.ед	52	56	54
Кажущаяся плотность, кг/м ³	650	650	650
Разрастание прокола при N=15000 циклов, мм	10	2,5	4
Излом, тыс. циклов	20	26	24

Как видно из таблицы 1, свойства МПУ при введении ПТГ улучшаются. Что понятно, учитывая его структуру.

Процесс был внедрен на ряде предприятий, производящих обувь с подошвой из МПУ и сами подошвы как из отечественных, так и из импортных компонентов. Для этого авторами была разработана и передана заинтересованным организациям вся необходимая технологическая документация, что способствовало успешному внедрению.

Детали термokatалитического гидролиза МПУ изложены в ряде публикаций и авторских свидетельств [2-5].

Гликолиз ППУ

1. Показано, что термокаталитический гидролиз ППУ возможен в условиях, типичных для ТКГ МПУ
2. Введение ПТГ ППУ в гидроксилсодержащий компонент исходной композиции жесткого ППУ не ухудшает свойства материала
3. Основная проблема при ТКГ ППУ – низкая плотность ППУ (большой объем) – малое количество гликоля (малый объем)
4. Возможные пути решения:
 - А)уплотнение отходов ППУ
 - Б)использование высокомолекулярных гликолей (лапуролов)
 - В)проведение процесса в парах этиленгликоля (кипит при 197°С)

Гликолиз монолитных ПУ

1. Показано, что термokatалитический гликолиз монолитных полиэфуретанмочевин и полидиенуретанмочевин возможен в присутствии низкомолекулярных и олигомерных гликолей и катализаторо (дабко, ацетилацетонат железа)
2. Введение ПТГ в исходную композицию не ухудшает свойств полиэфир – и полидиенуретанмочевин (табл. 2 и 3)
3. Основная проблема термokatалитического гликолиза монолитных ПУ – диффузионная.

Показано, что скорость ТКГ монолитных ПУ прямо пропорциональна размерам измельченных отходов. Следовательно измельчение отходов ПУ до размеров 1-2 мм является условием эффективного использования отходов методом ТКГ.

Таблица 2. Физико-механические характеристики монолитных полиуретанов, полученных с использованием ПТГ (I*)

№ образца	Содержание компонентов, моль					Физико-механические свойства		
	I	II	III	IV	I*	Прочность, МПа	M ₁₀₀ , МПа	Относительное удлинение, %
1	1,0	0,5	0,5	-	-	20,8	4,5	1170
2	1,0	0,5	0,3	-	0,2	20,8	4,6	1334
3	1,0	0,5	0,2	-	0,2	20,6	4,0	1524
4	1,0	0,5	0,1	0,1	0,3	20,1	4,2	1210

Таблица 3. Свойства сшитых уретановых эластомеров, содержащих ПТГ([ОН]=2.5%)

Показатель	Содержание ПТГ, %			
	0	15	60	100*
Напряжение при удлинении 300%, МПа	7	7	10	12
Прочность при растяжении, МПа	28	29	23	25
Относительное удлинение, %	630	600	500	500
Остаточная деформация, %	18	20	20	18
Твердость, ед. Шор А	77	77	72	73
Эластичность по отскоку, %	51	50	48	48
Сопротивление раздиру, кН/м	38	37	43	50
Сопротивление многократному изгибу образца с проколом, тыс. циклов	10000	12000	50000	90000

*ПТГ отвержден 2,4-ТДИ

Список литературы

1. Коршак В.В., Виноградова С.В.
Равновесная поликонденсация.- М.: Наука, 1968, 444 с.
2. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б.
Реакционное формование полиуретанов.- М.: Химия, 1990, 288 с.
3. Морозов Ю.Л., Альтер Ю.М., Шарапов Р.И., Ткачук А.П.
Каучук и резина, 1988, № 1, с. 25-26
4. Ульянов В.П., Морозов Ю.Л., Альтер Ю.М. и др.
Кожевенно-обувная промышленность, 1987, № 10, с. 20-22
5. Морозов Ю.Л., Альтер Ю.М., Ткачук А.П., Ульянов В.П. и др.
«Способ переработки отходов производства микроячеистых полиуретановых подошв»
Авторское свидетельство № 1549972, Б.И. 1990, № 10
6. Morozov Yu.L., Khabarova E.V., Alter Yu.M., Tkachuk A.P., *Gozman S.*
Proceeding of the Polyurethanes World Congress 1993, oct. 10-13, 1993, Vancouver, B.C.
Canada, p. 108-112
7. Чернова Т.И., Морозов Ю.Л., Галкина Т.Н.
Производство полимерных, кровельных и теплоизоляционных стройматериалов. Инф.
сб. М.: ВНИИСМ, 1989, вып.6, с. 13-18
8. Галимзянова А.Р., Бакирова И.Н., Зенитова Л.А.
Каучук и резина, 2002, № 2, с.11-13
9. Клячкин Ю.С., Денисюк Е.Я., Шендрик Е.Н., Вальцифер В.А.
Каучук и резина, 1993, № 4, с. 39-42
10. Пастернак В.Ш., Егоров Ю.П., Шарапов Р.И., Альтер Ю.М.
Каучук и резина, 1989, № 5, с.26-27