

УДК 678.664

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВЫСОКОИНТЕГРАЛЬНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*К.С. Матвеев, Г.Н. Солтовец, А.Н. Буркин*

Из четырех наиболее употребляемых современной промышленностью пластических масс – полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола и полиуретана – последний является наиболее универсальным материалом. Универсальные способности полиуретанов нашли широкое применение в различных областях легкой промышленности и особенно обувной, где их используют в качестве материалов низа обуви, промежуточных деталей и покрытий обувных материалов. Естественно такое широкое применение подобного класса материалов вызывает образование огромного количества отходов как в процессе синтеза и получения материалов, так и в процессе изготовления изделий и их эксплуатации. Если с отходами, образующимися в процессе получения материалов, когда речь идет о больших объемах, проблема как таковая практически решена путем химического рециклинга деструктурированных отходов в процессе синтеза, то с отходами, образующимися на стадии изготовления изделий и их дальнейшего потребления, имеется ряд нерешенных вопросов.

Основные из них заключаются в невозможности использования высокоэффективных процессов химического рециклинга по причине экономической нецелесообразности переработки малых партий отходов [1]. А ранее разработанные технологии переработки полиуретанов не всегда применимы для новых композиций, отличающихся повышенными эксплуатационными свойствами. За рубежом наиболее широкое применение нашли химические методы рециклинга [2], которые позволяют перерабатывать все виды полиуретановых композиций, невзирая на их структуру и компоненты синтеза. К сожалению как ранее в СССР, так и в Республике Беларусь задача подобным образом решалась лишь на уровне экспериментов. Имеются отдельные разработки, которые касаются переработки отходов обувных полиуретановых композиций методом термомеханической деструкции и пластикации с окончательным получением термопластичного материала, пригодного к переработке на стандартном оборудовании [3]. Однако отсутствует какая-либо информация о переработке высокоинтегральных полиуретановых композиций, которые в настоящее время находят все более широкое применение. Подобные композиции представляют собой пенообразный материал низкой плотности, имеющий жесткую пленку (до 2 мм), обладающую повышенными эксплуатационными показателями, которые обеспечиваются введением в состав композиции специальных реактивов и веществ.

Ранее авторами было определено, что, поскольку, процесс имеет автокаталитический характер, т.е. ускоряется по мере прохождения реакции, то введение протонсодержащих деструктурирующих агентов позволяет значительно снизить время, необходимое для протекания реакции. Для этих целей было предложено использовать глицерин, который хорошо совмещается с полиуретаном, безопасен и широко применяется в промышленности [4]. Однако дальнейшее проведение исследований показало следующие недостатки применения данного вида деструктурирующего агента. Во-первых, при всех положительных качествах глицерина, его стоимость, тем не менее, достаточно высока, что снижает эффективность процесса переработки от-

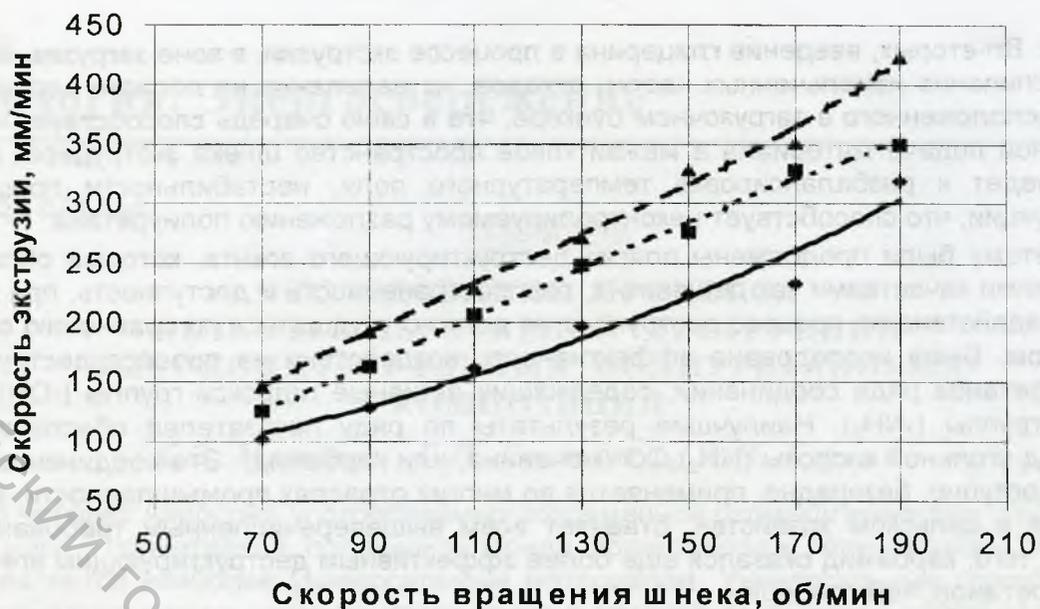
ходов. Во-вторых, введение глицерина в процессе экструзии, в зоне загрузки, вызывает слипание измельченных частиц отходов, их налипание на лопасти ворошителя, расположенного в загрузочном бункере, что в свою очередь способствует нерегулярной подаче материала в межвитковое пространство шнека экструдера, которое ведет к разбалансировке температурного поля, нестабильности процесса деструкции, что способствует неконтролируемому разложению полиуретана.

Поэтому были продолжены поиски деструктирующего агента, который обладал бы такими качествами как дешевизна, распространенность и доступность, при этом его воздействие на процесс деструкции не должно ухудшаться по сравнению с глицерином. Была исследована эффективность воздействия на процесс деструкции полиуретанов ряда соединений, содержащих активные гидроксигруппы (-OH) или аминогруппы (-NH<sub>2</sub>). Наилучшие результаты по ряду показателей обеспечивает диамид угольной кислоты (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO (мочевина, или карбамид). Это соединение широко доступно, безвредно, применяется во многих отраслях промышленности, в медицине и сельском хозяйстве, отвечает всем вышеперечисленным требованиям. Кроме того, карбамид оказался еще более эффективным деструктирующим агентом полиуретанов, чем глицерин.

Были проведены исследования по определению влияния некоторых деструктирующих агентов на технологические параметры процесса экструзии. Эксперименты проводились на шнековом экструдере ЭШ-45Н4 при получении изделия в виде длинномерной полосы с прямоугольным поперечным сечением размером 10 x 50 мм. Экструдруемый композиционный материал включает 60% (по массе) измельченных отходов натуральной кожи и 40% измельченных пенополиуретановых отходов интегральной структуры.

Отходы натуральной кожи в процессе экструзии не претерпевают каких-либо изменений и служат в композиционном материале наполнителем. Отходы же пенополиуретана должны пройти процесс деструкции при котором молекулярная трехмерная структура материала, в результате сокращения числа связей между отдельными молекулами, преобразуется в линейную. В результате этого отходы пенополиуретана приобретают термопластичные свойства, смешиваются в межвитковом пространстве шнека с отходами кожи, плавятся, продавливаются через формообразующую фильеру матрицы и экструдированы в готовое изделие.

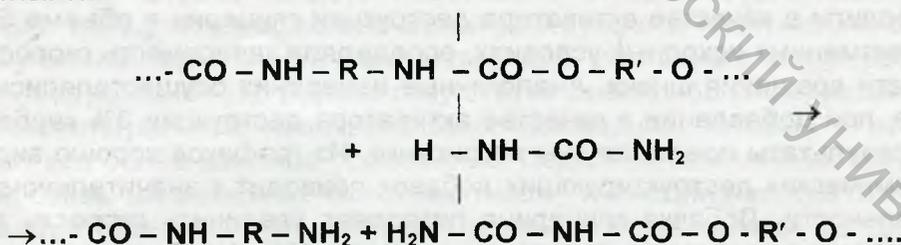
На первом этапе экструзии подвергалась чистая исходная смесь без введения деструктирующих веществ-реагентов. Подобранным путем оптимальную температуру обогрева корпуса экструдера, и не изменяя ее, в зависимости от скорости вращения шнека определялась скорость экструзии. На втором этапе в исходную смесь вводили в качестве активатора деструкции глицерин в объеме 5% по массе. И, при неизменных исходных условиях, определяли зависимость скорости экструзии от скорости вращения шнека. Аналогичные измерения осуществлялись и на третьем этапе, при добавлении в качестве активатора деструкции 3% карбамида. Полученные результаты представлены на рисунке. Из графиков хорошо видно, что введение химических деструктирующих добавок приводит к значительному росту производительности. Добавка глицерина позволяет увеличить скорость экструзии на 25%, а введение карбамида приводит к росту до 40%. Необходимо так же отметить еще одну интересную особенность, которая проявляется на высоких скоростях вращения шнека. А именно сохранение формы экструдата, которая нарушается уже при 130-140 об/мин. Хотя скорость экструзии и фиксировалась, однако качество изделий резко ухудшалось с увеличением скорости вращения шнека. При добавке глицерина подобное явление приобретало ярко выраженный характер начиная от 150-160 об/мин. Добавка же карбамида, на максимально развиваемых приводе экструдера скоростях вращения шнека, нарушения формуемости не выявило.



- ◆ - композиция без добавки вещества реагента
- - композиция с добавлением 5% глицерина
- ▲ - композиция с добавлением 3% карбамида

Подобный результат зависимости роста скорости экструзии и качества формовки однозначно свидетельствует о снижении коэффициента трения как следствия уменьшения вязкости термопластичного полиуретана. Что, в свою очередь, может быть прямым доказательством более раннего начала протекания процесса деструкции относительно температурного распределения по зонам экструдера в проведенном эксперименте. Иными словами, при фиксировании скоростных показателей экструзии возможно снижение температуры протекания процесса деструкции и соответственно всего процесса экструзии.

Таким образом, процесс термомеханической деструкции полиуретанов ускоряется в результате протекающего одновременно с ним процессом химической деструкции, а, именно, - аминолитом под действием карбамида и может быть представлен следующей схемой:



В остальном процесс протекания реакции аналогичен ранее разработанному [4] и имеет все те же преимущества. Кроме того, поскольку карбамид возможно применять в мелкодисперсном порошковом виде, его введение в состав композиции более технологично и устраняет недостатки присущие использованию глицерина. Равномерное распределение порошка в массе отходов, отсутствие расслоения в бункере при перемешивании, соответственно равномерная подача материала в корпус экструдера – все это благоприятно влияет на стабильность процесса деструкции и последующей экструзии. Необходимо отметить и повышение качества получаемых изделий при увеличении скорости экструзии, а значит и рост производительности.

Все вышеописанные результаты позволяют значительно снизить энергозатраты связанные с рециклингом отходов высокоинтегральных полиуретановых композиций. Тем самым возможно расширение подобных производственных процессов, что будет способствовать росту объемов отходов подвергаемых переработке и улучшению экологической обстановки окружающей среды.

#### Литература

1. Композиционные материалы на основе полиуретанов. Пер. с англ./Под ред. Ф.А. Шутова. – М.: Химия, 1982. – 240 с.
2. M. Claus, H. Krell, H-J. Radasch. Aufbereitung von Abfällen aus teilvernetzten Polyurethanintegralschäumen. – «Plaste und Kautschuk», 1980, № 5, s. 276-278.
3. Буркин А.Н., Матвеев К.С., Смелков В.К., Солтовец Г.Н. Обувные материалы из отходов пенополиуретанов. Витебск: УО «ВГТУ»; 2001. – 173 с.
4. Солтовец Г.Н., Буркин А.Н., Матвеев К.С. Исследование влияния деструктурирующих факторов на процесс термомеханической переработки отходов полиэфируретанов: Вестник ВГТУ. – Витебск: УО «ВГТУ», 2001. – 120 с.

#### SUMMARY

Article is denoted problems of raising efficiency of process an thermal decomposition departures of foampolyurethane compositions. In preceding studies was installed fact automatic nature of running a process and offered for the speedup of reactions use destruction agents. Use in this quality  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (carbamide) allows vastly to reduce a temperature an destruction and accelerate a time of running a process. When cancelling sharp growing production and raising a quality of products. Using a carbamide in fresh powder type possible that more technological and promotes a raising effectively process.