

морозостойкость покрытий. В состав сополимера входит поверхностно-активное вещество, что улучшает физико-механические свойства покрытий. В состав фасадной краски входит 45-50 % пигментов (охра, сурик) и наполнителей (мел, доломит). Новая технология позволяет заменить все пигменты и наполнители неорганическими отходами водонасосных станций, в результате себестоимость фасадной краски уменьшается на 35-40 %. Если использовать непрокаленный высушенный шлам, с содержанием влаги не более 3 %, цвет фасадной краски будет аналогичен цвету краски на основе пигмента "охра". Укрывистость непрокаленных отходов составляет 80-85 г/м². При прокаливании шлама получается высококачественный пигмент, аналогичный железному сурику, с укрывистостью 20-22 г/м².

В НПО "Пигмент" (г. Санкт-Петербург) проведены испытания фасадной краски на атмосферостойкость. Испытания проводились в климатической камере по следующим циклам.

1. Гидростат при 40 ± 2 °C и относительной влажности 98 ± 2 % в течение 6 часов.
2. Камера холода при минус 45 ± 2 °C в течение 6 часов.
3. Аппарат искусственной погоды (ультрафиолетовое облучение, орошение водой) в течение 7 часов.
4. Выдержка на воздухе в течение 6 часов.

Образцы краски наносили на керамические пластинки в два слоя. Межслойная сушка 1 час. Параллельно испытывали покрытие фасадной краской ХВ-161, срок службы которого составляет 5 лет. В результате испытаний установлено, что покрытия фасадной краской "Факрил" могут эксплуатироваться в атмосферных условиях умеренного климата до 8-10 лет. При подборе соответствующей грунтовки такие покрытия могут служить для длительной противокоррозионной защиты металла. Большой срок службы фасадной краски объясняется использованием неорганических, природных, атмосферостойких отходов водонасосных станций вместо обычных строительных пигментов.

Разработанная технология позволяет утилизировать неорганические отходы водонасосных станций, что приведет к улучшению экологической ситуации в крупных городах, и дает возможность получать высококачественную фасадную краску, что важно в плане импортозамещения и ресурсосбережения.

Литература

1. Чарынов А.К. Математическая обработка результатов химического анализа -Л.: Химия, 1984.
2. Платонов А.П., Ефременков М.Ф., Губанова Н.Е. Композиция для покрытия. Патент № 1543, Белгоспатент, 1996.

УДК 678.664

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕСТРУКТИРУЮЩИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

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

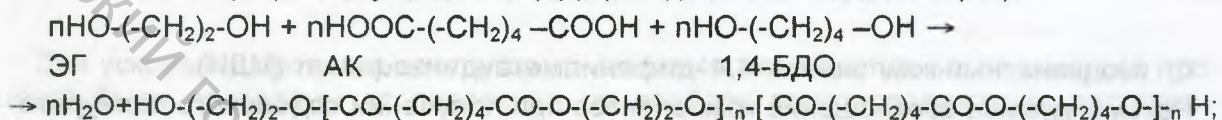
Полиуретаны представляют собой класс материалов, имеющих специфические свойства и в связи с этим ряд особенностей при переработке и эксплуатации. Широкое применение полиуретаны нашли в обувной и кожгалантерейной промышленности, где для формования изделий применяются преимущественно пеноматериалы интегральной структуры. Отличительными особенностями этих материалов является их высокая стойкость к действию различных неблагоприятных факторов, прояв-

ляемых при эксплуатации изделий. Соответственно подобной стойкостью обладают и отходы производства пенополиуретанов, что значительно затрудняет их утилизацию и рециклинг.

Ранее нами были выполнены исследования по переработке отходов микропористых обувных полиуретанов (ОПУ) и предложены к внедрению несколько направлений их утилизации [1-4]. Эти исследования позволяют не только более полно использовать дорогостоящее сырье для производства обуви, но и решить экологическую проблему захоронения неиспользованных отходов, которых ежегодно только на обувных предприятиях Республики Беларусь накапливается сотни тонн.

Для того, чтобы понять принцип предлагаемых технологий рециклинга рассмотрим основную реакцию получения обувных полиуретанов, в которой участвуют:

а) сложные полиэфиры на основе полиэтиленбутиленгликольадипината молекулярной массы 2000-3000, функциональностью ~ 2, полученные сополиконденсацией этиленгликоля (ЭГ), 1,4-бутандиола (БДО) и адипиновой кислоты (АК)



б) в качестве диизоцианатного компонента используют модифицированный 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ) $\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ с функциональностью больше 2;

в) синтез полиэфируретана осуществляют в присутствии катализатора – триэтиллендиамина $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ и эмульгатора (порорегулятора) – диметилполлосилоксана.

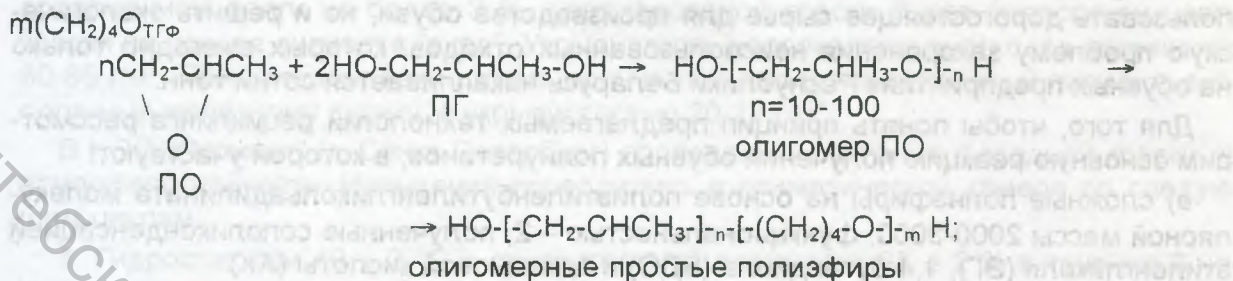
Для переработки отходов обувных полиуретанов использовали два метода: метод химической и термомеханической деструкции. Изучено влияние природы растворителей и температуры на процесс химической деструкции, предложены оптимальные режимы растворения отходов полиуретанов. Растворы ОПУ в диметилформамиде использовали: в качестве комбинированных обувных клеев; для изготовления отделочных покрывных аппретур для обуви; как компонент в составе литьевой композиции при изготовлении обуви, а также в качестве пластифицирующей добавки при получении термопластичного гранулированного материала из отходов ОПУ методом термомеханической деструкции.

Один из методов переработки отходов обувных полиуретанов термомеханическим способом путем деструкции с последующей пластикацией измельченных отходов при температуре 160-180 °С и получением подошвенного материала внедрен на ОАО «Красный Октябрь» (г. Витебск). Благодаря разработанной технологии и изготовленному оборудованию, предприятие полностью закрыло свою потребность в подошвенном материале, используемом для производства домашней обуви. Кроме того, этот материал может быть использован для ремонта обуви и изготовления каблучков и подошв.

Было высказано предположение, что если, благодаря вышеописанным разработкам, удалось решить проблему рециклинга обувных пенополиуретанов, то аналогичная технология может быть применена и для переработки иных видов пенополиуретанов. Для проверки этой теории исследование процессов термомеханической деструкции было продолжено по отношению к отходам полиэфируретанов, образующихся в производстве формованных изделий низкой плотности (высокоинтегральных систем). Только на одном Минском унитарном предприятии «УСВ», выпускающем, кроме обувных подошв, детали для велозавода (велосипедные седла, ручки, переключатели, накладки на педали и др.) ежемесячно образуется до 300-400 кг отходов седельного полиуретана, представляющего собой высокопористую структуру с жесткой износостойкой пленкой. Эти отходы в настоящее время складировались, т.к. вывоз этих отходов на полигоны ТБО для захоронения под землей запрещен.

Для получения седельного полиуретана (СПУ) линейной структуры используют:

а) полиольный компонент – олигомерные простые полиэфиры молекулярной массы 400-5000 (средняя М.м. 3200), которые синтезируют на основе пропиленоксида (ПО) и тетрагидрофурана (ТГФ) с использованием в качестве инициатора сополимеризации пропиленгликоля (ПГ)



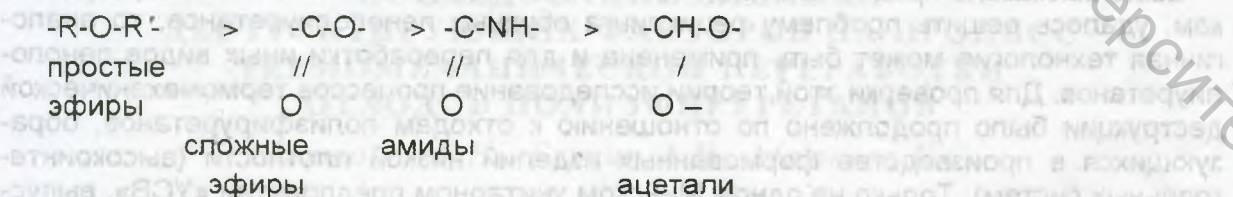
б) изоцианатный компонент – 4,4'-дифенилметандиизоцианат (МДИ).

Рекомендуемое соотношение компонентов при получении седельного полиуретана: диизоцианат NE 122/полиол NR 483 49/100 – 53/100. Образующийся при этом линейный полиэфируретан содержит на концах цепи функциональные гидроксигруппы –ОН.

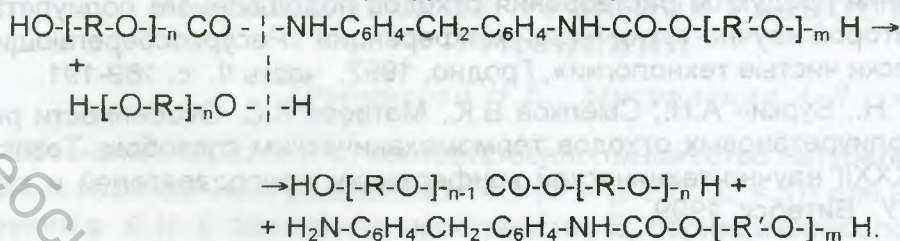
С целью получения термопластичного гранулированного материала и повторного его использования в производстве формованных изделий методами литья предварительно измельченные отходы седельного полиуретана подвергали термомеханической деструкции путем многократной пластификации в шнеко-дисковом экструдере при 175-180 °С. Однако, при этих режимах даже при 3-4-кратной экструзии получаемый материал не обладал достаточной гомогенностью структуры и необходимыми физико-механическими свойствами. В его структуре присутствовали непластифицированные частицы поверхностной жесткой пленки, размерами 0,5-1,0 мм, которые являлись концентраторами напряжений.

А поскольку получаемый термопластичный материал обладает достаточно низкой термостойкостью, например, при температуре 180 °С предел прочности на разрыв уменьшается в два раза в течение 4 мин, то многократное воздействие подобных температур также отрицательно сказывалось на эксплуатационных свойствах изделий.

Известно, что полиуретаны по сравнению с другими видами полимерных материалов (полиамидами, ПВХ-материалами, бутилкаучуком) обладают повышенной устойчивостью: к растяжению, многократному изгибу, истиранию, морозостойкостью, термостойкостью к действию влаги и микроорганизмов. Устойчивость полимерных материалов к гидролизу и действию омыляющих агентов (кислотам, щелочам) уменьшается в ряду:



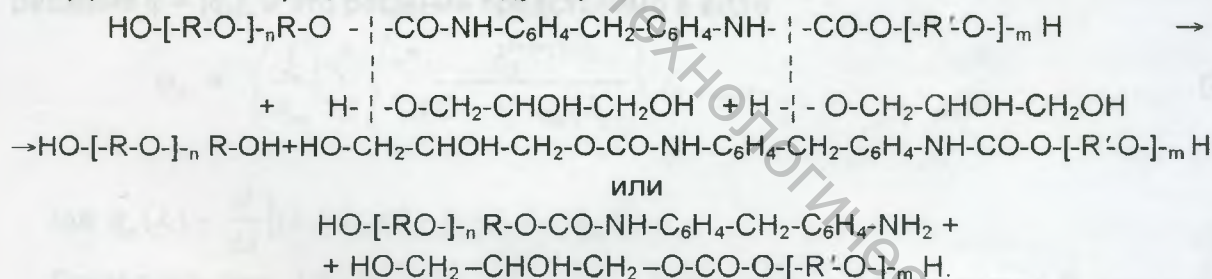
При проведении экспериментов было замечено, что процесс деструкции микропористых полиуретанов имеет автокаталитический характер, т.е. ускоряется по мере прохождения реакции. Этот факт можно объяснить термokatалитическим гликолизом амидной $-\text{CO}-\text{NH}-$ связи в молекулах полиэфируретана, протекающим за счет его концевых функциональных гидроксигрупп, при котором уменьшается М.м. полимера и снижается его температура пластикации:



Для ускорения процесса деструкции и снижения температурных параметров процесса были проведены исследования по подбору протонсодержащих деструктирующих агентов и выбор остановили на глицерине ($T_k = 295^\circ\text{C}$, $d = 1,23 \text{ г/см}^3$), который хорошо совмещается с полиуретаном в широком интервале температур, не испаряется в экструдере при переработке отходов, безопасен, широко применяется в промышленности, экологически безопасен.

Введение 3 м.ч. глицерина на 100 м.ч. отходов полиуретана позволило снизить температуру получения пластика со 180°C до $155-160^\circ\text{C}$ и уже после первого экструдирования получить однородный термопластичный материал – первичный пластикат (ПП). Повторное экструдирование приводит к дальнейшему снижению температуры пластикации до $140-145^\circ\text{C}$, которая далее уже не снижается.

Механизм термokatалитической деструкции полиэфируретанов при действии глицерина можно представить следующей схемой:



При этом одновременно с уменьшением М.м. увеличивается функциональность молекул полиуретана, количество активных концевых групп и ускоряется процесс автокаталитической деструкции.

Кроме того, проверена возможность использования первичного пластика (ПП) в качестве добавки, ускоряющей процесс термомеханической деструкции полиуретанов. При соотношении компонентов: ПП/СПУ – 25/75 при температуре экструзии $155-160^\circ\text{C}$ получается такой же однородный по структуре термопластичный материал как и при использовании глицерина.

Литература

1. Солтовец Г.Н., Платонов А.П., Смелков В.К. Методы утилизации отходов полиуретана. Сборник статей «Совершенствование технологических процессов, оборудования и организации производства в легкой промышленности и машиностроении». – Минск, 1994, с. 186-189

3. Солтовец Г.Н., Смелков В.К., Потапова К.Ф., Цуранова П.В. Переработка и использование отходов обувных полиуретанов. Тезисы докладов XXIX НТК ВГТУ, Витебск, 1996, - с. 170.
4. Солтовец Г.Н., Смелков В.К., Потапова К.Ф. Возможность промышленного использования продуктов растворения отходов подошвенного полиуретана. Труды второй научно-технической конференции «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии», Гродно, 1997, часть II, с. 189-191.
5. Солтовец Г.Н., Буркин А.Н., Смелков В.К., Матвеев К.С. Особенности рециклинга полиуретановых отходов термомеханическим способом. Тезисы докладов XXXII научно-технической конференции преподавателей и студентов ВГТУ, Витебск, 1999.