

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи  
УДК.547.8.678.645.

Бойматов Олимжон Шерматович

СИНТЕЗ ГИРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ (ПЭТФ) ОТХОДОВ И РАЗРАБОТКА  
ЖПСУ С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

На соискание академической степени магистра специальности  
5А522425 - «Химическая технология высокомолекулярных соединений»

## Диссертация

Научный руководитель,  
д.х.н., проф.

Алимухамедов.М

Работа рассмотрена и представлена к  
защите на заседании кафедры  
ТВМСИ Протокол №\_\_  
«\_\_\_\_\_»2012г.

Зав.каф. к.т.н. доц.

Адилов Р.И.

Начальник отдела магистратуры

Мухаммедов Қ.

ТАШКЕНТ – 2012

## О Г Л А В Л Е Н И Е

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	
1.1 Современное состояние утилизации вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ).....	5
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
2.1. Исходное сырье.....	23
2.2. Методика синтеза .....	25
2.3 Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей.....	26
2.4 Получение ППУ.....	30
2.5.Физико-механические испытания разработанных ППУ.....	33
<b>ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.</b>	
3.1. Изучение условий алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата.....	46
3.2. Получение ППУ на основе продуктов алкоголиза ВПЭТФ.....	51
<b>ВЫВОДЫ</b> .....	59
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	60
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	66
<b>ПРЕЗЕНТАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	73

## ВВЕДЕНИЕ

Решение и воплощение в жизнь задач поставленных перед Олий мажлисом республики Узбекистан президентом Каримовым И.А. является первостепенной и наиважнейшей областью применения научных разработок в промышленность. Поиск возможностей получения материалов аналогичным импортируемым, на основе местного сырья является наиболее целесообразным. Создание новых высоко реакционноспособных полимеров и полимерных продуктов в области химии, наряду с производством требует интенсивных поисков по созданию научных основ для получения полимеров обладающих комплексом ценных и прогнозируемых свойств.

В соответствии с принятой Программой первоочередных мер по расширению объемов производства и освоению выпуска новых видов конкурентоспособной продукции предусматривается в 2012-2016 годах реализация более 270 инвестиционных проектов расчетной стоимостью 6,2 миллиарда долларов, а также отраслевых программ модернизации, технического и технологического перевооружения производства.

В истекшем году большое внимание уделялось проведению активной инвестиционной политики, направленной на ускорение модернизации, технического и технологического перевооружения действующих и создание новых, современных, высокотехнологичных производств.[1].

**Актуальность темы.** ППУ находят широкое применение в строительстве, ремонте промышленных холодильников, производстве бытовых холодильников. Такое широкое использование жестких ППУ объясняется их положительными свойствами, а именно изоляционными (звуко, шумо), и теплофизическими характеристиками. Необходимо отметить, что ППУ с положительными свойствами имеет ряд недостатков, таких как горючесть, хрупкость.

Следует отметить, что на сегодняшний день в РУз отсутствует производство исходного сырья как для получения полуфабрикатов так и для поли- и пенополиуретанов, что вынуждает закупать их за валюту из ближнего и дальнего зарубежья. Однако нынешний уровень поставки исходного сырья для уретановых материалов не удовлетворяет даже 1/3 потребности в них.

Поэтому получение новых полиэфиров из местных сырья и изучение технологических параметров производства ЖППУ на их основе имеет большое значение.

**Научная новизна работы.** Заключается в синтезе олигоэфирполиолов на основе вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТФ) и разработка на их основе ЖППУ.

**Цель работы.** Синтез новых гидроксилсодержащих олигомеров на основе вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТФ) с диэтиленгликолем (ДЭГ), глицерином и пентаэритритом.

Получение ЖППУ на основе синтезированных полиэфирполиолов изучением технологических параметров, рецептуры и физико-механических свойств, разработанных пенопластов.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Исследование процесса алкоголиз ВПЭТФ с диэтиленгликолем (ДЭГ), глицерином и пентаэритритом.
2. Изучение физико-химических свойств, синтезированных олигомеров.
3. Изучение технологических параметров и разработка ЖППУ.

**Публикации.** По теме диссертации опубликована одна научная статья.

**Структура и объем диссертации;** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, выводов и списка цитируемой литературы, приложения и составляет 66 страниц машинописного текста, включая 6 рисунка, 5 таблицы, список использованной литературы содержит 60 наименований.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Современное состояние утилизации вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

На сегодняшний день стоимость затрат по переработке отходов остается достаточно высокой. Чтобы собрать и переработать 1 т. пластмассовых отходов, требуется затратить около 3.200 немецких марок (или 2.048 долларов США за 1 тонну) [2].

Утилизация отходов полимерного производства проводится следующими способами:

- 1) сжигание;
- 2) использование в качестве вторичного полимерного сырья.

Очень распространенным способом использования отходов упаковки (полимерной и комбинированной) является сжигание. Теплотворная способность 2 т. отходов упаковки эквивалентна теплотворной способности 1 т. нефти.

Однако, с экологической точки зрения этот способ неприемлем. Успешнее всего в мире перерабатывают отходы ПЭТФ, главным образом, бутылки из-под шипучих напитков, соков, масла и других. Многие бутылки имеют многослойную структуру с высокой адгезией между слоями и высокими барьерными свойствами (для  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). Это не позволяет разделять слоевую пленку по типам пластиков. Такие отходы используют только индивидуально для определенных назначений - изготовления досок, плит, мебели или как добавку в асфальт [3].

Выделено два основных направления переработки отходов ПЭТФ:

- деполимеризация до мономеров или олигомеров;
- механическая переработка в новые изделия.

По первому направлению, наиболее распространенный, экономичный, непрерывный и безопасный для окружающей среды способ переработки отходов ПЭТФ - деполимеризация отходов ПЭТФ нейтральным гидролизом до терефталевой кислоты и этиленгликоля, снова идущих на синтез ПЭТФ. Также распространенный способ переработки ПЭТФ-отходов - получение сравнительно недорогой ненасыщенной полиэфирной смолы. Для этого отходы ПЭТФ, с содержанием влаги 0.1 - 10 %, подвергаются гликолизу и поликонденсации с добавлением  $\alpha$ - ,  $\beta$  - ненасыщенных многоосновных кислот или их ангидридов с целью получения ненасыщенной полиэфирной смолы. По второму направлению, отходы ПЭТФ часто используют в качестве добавок для улучшения тех или иных механических или электромеханических свойств другого полимера [4].

#### Направления использования вторичного полиэтилентерефталата



Около трети вторичного ПЭТФ используется для изготовления волокна для ковров, синтетических нитей, одежды и геотекстиля. Остальные направления применения вторичного ПЭТФ включают производство листа и пленки, бандажной ленты и процесс "бутылка в бутылку"

Декоративные изделия можно отливать из смеси 40% измельченных отходов ПЭТФ и 60% измельченных отходов ПЭНД после сушки и смешения. Волокна из вторичного ПЭТФ находят самое различное применение. Геотекстильное полотно возможно станет изготавливаться полностью из вторичного ПЭТФ при условии обеспечения стабильного качества и гарантированных объемов поставок. Другие применения волокна включают изготовление автомобильных частей (ковры, обивка), а также ковровые покрытия для жилых и офисных помещений. Приблизительно 70 % всего вторичного европейского ПЭТФ используются для производства волокон полиэстера.

Регенерированные ПЭТФ находят применение в производстве разнообразных изделий. Основными сферами потребления получаемой из них продукции являются:

- производство упаковки (коробки, мешки, пленки, барабаны для кабеля и проводов);

- строительство (перегородки, крыши, навесы, сваи, опоры, ограды, трубы, мусорные мешки);

- изготовление предметов домашнего обихода;

- оборудование площадок и парков (скамейки, столы, стенды, мусорные ведра и баки, ящики для овощей, розетки, каркасы светильников, ручки (дверные, для ножей, чемоданов и т.п.);

- сельское хозяйство (пленки для оранжерей и теплиц, ирригационные трубы);

- очень распространенным является изготовление полимерного бетона на основе вторичного ПЭТФ [5].

Волокна из вторичного ПЭТФ находят самое различное применение. Геотекстильное полотно возможно станет изготавливаться полностью из вторичного ПЭТФ при условии обеспечения стабильного качества и гарантированных объемов поставок. Другие применения волокна включают изготовление автомобильных частей (ковры, обивка), а также ковровые

покрытия для жилых и офисных помещений. Приблизительно 70 % всего вторичного европейского ПЭТФ используются для производства волокон полиэстера. Волокна большого диаметра используются как утеплитель спортивной одежды, спальня мешков и как наполнитель для мягких игрушек. [6].

Вторичный ПЭТФ также используется для изготовления волокон меньшего диаметра. Из них получают искусственную шерсть, используемую для трикотажных рубашек, свитеров и шарфов. Такие ткани могут содержать до 100 % вторичного материала (теплый свитер из искусственной шерсти использует 25 переработанных ПЭТФ бутылок!) [7].

Лист и лента - "классические" продукты из вторичного полиэтилентерефталата. Лист производится для изготовления пластмассовых коробок (для фруктов и яиц). Контейнеры для яиц и другие пластмассовые коробки (типа коробок для ягод) занимают приблизительно 9 % общего объема использования вторичного ПЭТФ. Другие области применения вторичного ПЭТФ включают упаковку для туалетных принадлежностей и товаров народного потребления. Считается, что это "закрывает петлю рециркуляции", поскольку позволяет упаковке быть переработанной в новую упаковку. Все переработанные упаковки остаются доступными для вторичной переработки. [8]

Волокнистый материал, полученный из вторичного полиэтилентерефталата можно использовать в качестве сорбента на очистных сооружениях, в качестве утеплителя или наполнителя. Изучено влияния технология условий переработке ( кратность экструзии , условия мойки и сушки , температуры расплава и оформляющих элементов оснастки) на изменения структуры и свойств пищевого ПЭТФ и материалов на его отходов[9].

Характеризуя техническую политику фирмы , необходимо отметить, что победно шествие ПЭТФ- бутылок было таким успешным еще и потому, что

были вовремя разработаны соответствующие методы рецайклинга. Впервые годы пустые использованные бутылки применялись для изготовления гранулята и волокон. Так как количество ПЭТФ – бутылок продолжало стремительно возрастать, возник вопрос о высококачественной вторичной переработке для применения вторичного материала в пищевой промышленности. С тех пор, как FDA (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION) допустила использование разработанного фирмой EREMA метода “Вакурема” и полученного с его помощью продукта в пищевой промышленности (ноябрь 2000г), использование этой технике рецайклинга расширилось [10].

Продукты алкоголиза ВПЭТФ находят широкие применения в различных отраслях промышленности : в строительстве, при производстве композиционных материалов, пленкообразующих веществ, обуви, ненасыщенных полиэфиров и эпоксидных олигомеров. Используют различных многоатомные спирты, в частности этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин. В результате алкоголиза образуются гидроксилсодержащие полиэфирполиолы, которые могут применяется для получения полиуретанов, волокнообразующих полимеров, алкидных олигомеров, ненасыщенных полиэфиров. Химическая рециркуляция - другой распространенный метод для переработки отходов потребления. Однако, затраты на оборудование слишком высоки, это требует для обеспечения рентабельности большие товарообороты. Химические способы переработки пластиковых отходов в основном направлены на использование ПЭТФ отходов потребления, потерявших первичные свойства и которые сложно переработать материальными способами [11].

Направление охватывает наиболее распространенный, экономичный, непрерывный и безопасный для окружающей среды способ переработки отходов ПЭТФ - деполимеризации отходов ПЭТФ нейтральным гидролизом до терефталевой кислоты и этиленгликоля, снова идущих на синтез ПЭТФ.

Также распространен способ переработки отходов ПЭТФ - получение сравнительно недорогой ненасыщенной полиэфирной смолы. Для этого отходы ПЭТФ, подвергаются гликолизу и поликонденсации с добавлением ненасыщенных многоосновных кислот или их ангидридов с целью получения ненасыщенной полиэфирной смолы [12].

Кроме воды и MeOH для деполимеризации цепей ПЭТФ могут применяться гликоли. Реакция обычно проводится при атмосферном давлении, при температуре 210-220°C и с добавлением трансэтерификационных катализаторов для уменьшения продолжительности реакции. Продукты, которые можно получить в результате гликолитических процессов, зависят как от типа используемого гликоля, так и от соотношения ПЭТФ/гликоль [13]. Если ЭГ используется в большом избытке, то можно получить бис-оксиэтилтерефталат (БОЭТ) с высоким выходом (> 90%) и с высокой степенью чистоты

Для снижения времени реакции нужен катализатор [14-15]; среди различных опробованных катализаторов наиболее эффективным оказался ацетат цинка.

Чистый БОЭТ можно добавлять в реактор на втором этапе полимеризации для получения нового ПЭТФ, либо его можно использовать в различных химических процессах, например, для приготовления твердого полиуретанового полимера.

При снижении молярного отношения ЭГ/ПЭТФ получается смесь олигомеров (их средняя молекулярная масса выше при более низком отношении). После фильтрации для отделения твердых примесей эту горячую смесь олигомеров можно использовать для получения восстановленных полиэфиров прямой полимеризацией в реакторе второго этапа полимеризации ПЭТФ, сочетая олигомерную смесь с потоком продуктов из реактора первого этапа. Благодаря исключению шагов по разделению и очистке конечный продукт становится более привлекательным

с экономической точки зрения, но ПЭТФ, полученный таким способом, нельзя применять в контакте с пищевыми продуктами, поскольку в этом процессе не удаляются примеси, растворенные в утильном полимере (поэтому эта технология предпочтительна для переработки ПЭТФ с низкой степенью загрязнения). Если продукты деструктивной трансэтерификации ПЭТФ получают с высоким выходом, то их можно использовать без дальнейшей очистки. Часто цена этих материалов оказывается относительно низкой, если сравнивать с эквивалентными материалами, полученными классическим синтезом. Технологии этого типа являются безотходными или же отходы минимальны, и они менее сложны, чем традиционные технологии.

Когда для деполимеризации ПЭТФ из отходов используются иные гликоли, нежели ЭГ, получается смесь олигомерных сополимеров. Усредненный состав олигомеров зависит, конечно, от типов и относительного содержания гликолей, и после реакций трансэтерификации обычно наиболее вероятным будет распределение мономеров [16]. Что касается гликолиза с ЭГ, то средняя молекулярная масса конечных олигомеров зависит от молярного отношения гликоль/ПЭТФ; она выше, когда отношение ниже.

В литературе приводятся примеры его применения для получения ненасыщенных полиэфиров, высокомолекулярных спиртов для ПУ, алкидных полимеров для красок, порошковых красок и т. д. [17].

Подобный подход можно использовать для получения высокомолекулярных спиртов для приготовления ПУ. (США) использует около 12 тыс. т/год ПЭТФ из бутылок или отходов пленки для производства жесткого пенополиуретана с характеристиками, близкими коммерческим пенополиуретанам [18, 19].

Проблема утилизации отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) является актуальной, поскольку он не способен к саморазложению в атмосферных условиях. Существуют два основных направления утилизации

отходов (ПЭТФ) – физическая и химическая переработки [20,21]. Физическая переработка основана на их измельчении и термообработке. При этом вследствие процессов термодеструкции свойства вторичного ПЭТФ существенно снижаются по сравнению со свойствами первичного ПЭТФ. В основе химической переработки отходов ПЭТФ лежат процессы их гидролиза растворами кислот [22], щелочей [23], гликолей [24] и аминов [25]. Полученные продукты (этиленгликоль, терефталевая кислота и их производные) используются при получении поли- и пенополиуретанов (ППУ) и волокнообразующих полимеров. Однако процесс гидролиза ПЭТФ в перечисленных средах осуществляется при значительных энергозатратах [26,27] (температурах более 190<sup>0</sup>С, давлениях свыше 2 МПа, в течение 2-8 ч). В связи с этим нами исследована возможность утилизации отходов ПЭТФ в производстве ППУ путем изготовления их растворов в кислотных средах при более низких температурах.

Использование кислотных растворов ПЭТФ. Отходы ПЭТФ (моль. масса 20000-40000, плотность 1330 кг/м<sup>3</sup>) предварительно растворяли при 80<sup>0</sup>С в 33%-ной трихлоруксусной кислоте (ТХУК) и смеси 33%-ной ТХУК с 66%-ной монохлоруксусной, а также при 90-95<sup>0</sup>С в 67%-ной фосфорной кислоте при перемешивании в течение 2-3 час. В полученных растворах ПЭТФ оставался в полимерной форме, что было подтверждено путем определения его среднечисловой молекулярной массы криоскопическим методом. Нагретые до отмеченных выше температур растворы ПЭТФ в соответствующих кислотах добавляли к компоненту А - полиэфиру Изолану А-345 (моль. масса 340, гидроксильное число 403 мг КОН/г), перемешивали и получали модифицированные варианты компонента А. Затем к ним добавляли компонент Б- полиизоцианат - ПИЦ (масс. доля NCO-групп 30-33%, плотность 1250 кг/м<sup>3</sup>), соотношение компонентов А и Б по массе составляло 1:1. Реакционные смеси интенсивно перемешивали в течение 1 мин. И оставляли в формах для дальнейшего формирования ППУ. Составы смесей ПЭТФ в перечисленных

растворителях – кислотах варьировались в широких пределах. Проведенные исследования показали, что максимальное количество ПЭТФ растворяется при массовом соотношении: в ТХУК 1:2; в смеси ТХУК + МХУК 1:2:1; в  $H_3PO_4$  1:3.

При синтезе ППУ определялись технологические параметры процесса: времена старта ( $t_{cp}$ ), гелеобразования ( $t_{гел}$ ), отлипа ( $t_{отл}$ ), а также усадка по высоте (Н) через сутку после получения ППУ. Для полученных ППУ исследовались физико-механические и теплофизические свойства: плотность, прочность при 10-70% сжатии, коэффициент теплопроводности, водопоглощение через неделю после получения ППУ и горючесть методом огневой трубы (ГОСТ 30244-98).

Использование щелочных растворов ПЭТФ. В начале ПЭТФ растворяли при температуре  $80^{\circ}C$  в 40% растворе NaOH в течение 4 ч. О частичной деструкции ПЭТФ судили по понижении его молекулярной массы криоскопическим методом. Полученный раствор вводился в компонент А до 25% от массы ППУ, соотношение компонентов А и Б по массе составляло 1:1. Как видно, увеличение содержания щелочного раствора ПЭТФ в составе компонента А приводит к резкому возрастанию скорости пенообразования (сокращению времен вспенивания, гелеобразования и отлипа) и плотности ППУ. При этом теплопроводность ППУ практически не зависит от количества введенного ПЭТФ. Прочность при сжатии полученных ППУ зависит как от степени их сжатия так и от количества ПЭТФ [28].

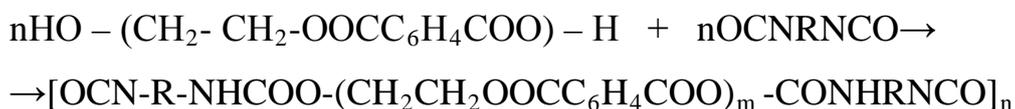
Причем, если для стандартного ППУ прочностью при 10% сжатии увеличивается в 4 раза, то для ППУ, полученных с добавками ПЭТФ этот показатель возрастает в 5-18 раз. Из результатов исследования горючести следует, что потеря массы при горении полученных ППУ находится в пределах 60-80% и мало зависит от количеств добавляемого ПЭТФ. Увеличение содержания щелочного раствора ПЭТФ в компоненте А

повышает температуру стеклования ( $T_{ст}$ ) и теплостойкость по Вика ( $T_{Вика}$ ) полученных ППУ. Влияние же раствора ПЭТФ на температуру текучести ( $T_{тек}$ ) ППУ оказывается более сложным: при малом количестве добавляемого раствора ПЭТФ в щелочи к компоненту А значения  $T_{тек}$  ниже по сравнению с  $T_{тек}$  стандартного ППУ, а при содержании раствора ПЭТФ в щелочи, превышающем 20%, наблюдается возрастание ( $T_{тек}$ ). Очевидно, это связано с высокой теплостойкостью добавляемого ПЭТФ, температура текучести которого находится в пределах 257-260<sup>0</sup>С [29].

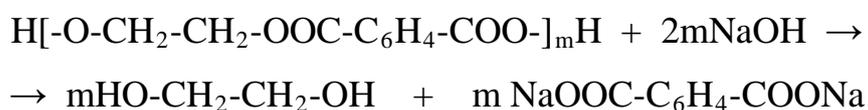
В дальнейшем в компоненте А было увеличено содержание полиэфира П6-БА, а количество щелочного раствора ПЭТФ по отношению к полиэфирной части доведено до 50%. Как видно, при этом наблюдается сокращение времен старта, гелеобразование и отлипа, что указывает на высокую скорость образования ППУ. Полученные ППУ обладают практически нулевой усадкой, что является положительным фактором при изготовлении крупногабаритных изделий из жестких ППУ [30]. Плотность всех полученных ППУ значительно ниже, чем плотность ППУ на основе исследованных ранее двух систем и для некоторых из них в 3 раза меньше чем плотность стандартного ППУ. По теплопроводности ППУ мало отличаются, однако по прочности при всех степенях сжатия полученные ППУ значительно уступают стандартному ППУ. Поэтому они могут быть использованы только в качестве теплоизоляционных материалов, не подвергающихся значительным деформационным нагрузкам. Из полученных результатов также следует, что введение щелочного раствора ПЭТФ в компонент А приводит к повышению огнестойкости ППУ. Повышение содержания щелочного раствора ПЭТФ в компоненте А также влияет на термомеханические свойства ППУ: увеличивает их теплостойкость, температуры стеклования и текучести [31].

Из сопоставления результатов исследований кислотный и щелочный растворов отходов ПЭТФ следует, что добавки щелочного раствора ПЭТФ в компонент А приводят к более резкому уменьшению технологических

параметров: времени старта, гелеобразования и отлипа, снижая при этом величину усадки ППУ. Плотности ППУ, полученных с использованием кислотных растворов ПЭТФ, несколько меньше плотностей ППУ на основе щелочных растворов ПЭТФ. Это связано с различием химизма взаимодействия щелочных и кислотных растворов ПЭТФ с ПИЦ: щелочные растворы ПЭТФ в большей степени катализируют реакции изоцианатов с водой и гидроксилсодержащими компонентами смеси [32]. Поэтому наблюдается уменьшение времени старта, гелеобразования и отлипа в случае щелочного раствором ПЭТФ в кислой среде. Следовательно, при образовании ППУ в щелочной среде протекают, в основном, реакции:



Однако ППУ на основе щелочных растворов ПЭТФ менее прочны, чем ППУ на основе кислых растворов ПЭТФ. Это, очевидно, связано с гидролизом ПЭТФ щелочно:



В результате этой реакции происходит снижение молекулярной массы ПЭТФ, образуется этиленгликоль, который взаимодействует с изоцианатными группами ПИЦ и тем самым уменьшает их количество, идущих на образование основной массы ППУ в реакциях с Изоланом А-345 и ПЭТФ. Последнее приводит к понижению прочностных свойств

ППУ. По водостойкости огнестойкости ППУ, полученные с применением кислотных растворов ПЭТФ, превосходят ППУ, полученные на основе щелочных растворов ПЭТФ, а по теплостойкости уступают.

Проведенные исследования показали, что использование добавок кислотных и щелочных растворов отходов ПЭТФ в компоненте А позволяет регулировать скорость и теплофизические свойства ППУ [33].

Изучения влияние компонентов (пентаэритрит, триметилпропан, смеси низкомолекулярных спиртов на деструкцию отходов ПЭТФ. Установлено, что при основных условия процесса; соотношение ПЭТФ и пентаэритра 1 : 2 - 3, массовая доля ацетата Zn – 0,1% T – 180-190 °C время 6 ч, степень деструкции достигает 90 % и не меняется при увеличении доли ацетата Zn до 0,3 % [34].

Изучено влияния технология условий переработке ( кратность экструзии, условия мойки и сушки, температуры расплава и оформляющих элементов оснастки) на изменения структуры и свойств пищевого ПЭТФ и материалов на его отходов. Показана, что уже после первой стадии экструзионной переработки как первичного ПЭТФ, так и его бытовых отходов (флекс, бутылок для газированных напитков происходит за местное снижения.

Характеристической вязкости и рост показателе текучести расплава а также концентрации концевых карбоксильных групп щелочной мойки. Интенсифицирует данные изменения. При увеличении кратности экструзии наблюдается снижения температуры холодной кристаллизации и повышение температуры) кристаллизации из расплава. При литье в холодную форму (T - 30 °C) наблюдается уменьшение значений динамич. Модуля сдвига в широком интервале температур по сравнению с горячей формой ( T > T<sub>c ПЭТФ</sub> ) при литье в холодную форму температура стеклования уменьшается при увеличении кратности экструзии, а при литье в горячую наоборот повышается, причиной чему является изменение степени кристалличности материала [35].

Проведены комплексные исследования по изучению процесса деструкции отходов в присутствии диэтиленгликоля. Выявлено, что в зависимости от условий проведения алкоголиза можно целенаправленно варьировать свойства конечных гидроксил содержащих олигоэфиров [36].

Ионообменной материал для извлечения катионных загрязнений из воды получен поверх. Гидролизом отходов ПЭТФ в нейтральной, кислой  $\text{HNO}_3$  и щелочной (NaOH) средах. В процессе кислотного гидролиза на Пв частиц ПЭТФ образуется до 0,5 моль./г COOH – групп ионии обладают высокой способностью адсорбировать модельные соединения ( $\text{Cd}^{+2}$ , метиленовый синий) из вод растворов. нейтр. и щелоч. Гидролиз приводит к получению материалов с низким содержанием поверх. COOH – групп, которым не адсорбируют модельные соединения [37].

В последнее время для синтеза ППУ начали применять полиэфиры из окисей алкиленов взамен сложных, что объясняют стойкостью к гидролизу пенопластов на основе простых полиэфиров, их дешевизной и технологичностью вследствие низкой вязкости. Простые полиэфиры получают полимеризацией окисей алкиленов (окиси этилена, пропилена, бутилена и тетрагидрофурана), используя в качестве инициаторов соединения с подвижными атомами водорода, в частности, спиртов. полиоксиэтиленгликоли в производстве ППУ нашли ограниченное применение вследствие их значительной гидрофильности [38]. Применение в качестве гидроксилсодержащих соединений сополимеров окисей этилена и пропилена позволяет варьировать их активность в реакциях с изоцианатами и механические свойства ППУ на их основе за счет изменения соотношения оксиэтиленовых и оксипропиленовых звеньев. Однако, сополимеры окисей этилена и пропилена являются гликолями и для образования жестких ППУ требуется добавление сшивающих агентов [39].

Для увеличения функциональности простых полиэфирполиолов и физико-механических свойств ППУ на их основе в качестве

гидроксилсодержащих соединений используют глицерин, триметилпропан [40]. Причем с целью повышения активности полиэфирполиолов в конце оксиалкилирования окись пропилен заменяют окисью этилена. ППУ с хорошей прочностью при сжатии и формоустойчивостью получают используя смесь оксиалкилированного глицерина и полисахаридов (крахмал, сорбит, ксилит, сахароза) - соединений с 4 и более ОН - группами, обеспечивающим более плотную сшивку, чем оксиалкилированные триолы [41]. С увеличением функциональности полиэфирполиолов еще больше повышается формостабильность и прочность при сжатии ППУ. Однако, увеличение функциональности полиэфирполиолов ухудшает текучесть композиции, гелеобразование наступает при относительно низкой степени превращения реакционных групп, возрастает тепловой эффект реакции, что влечет за собой прогорание сердцевины блока, а иногда деструкцию полимер - основы ППУ [42-43].

Одним из приемлемых путей повышения физико-механических и теплофизических свойств, формостабильности ППУ является использование оксиалкилированных многоатомных спиртов циклического строения. В работе в качестве циклического многоатомного спирта использован левоглюкозан. С целью придания огнестойкости ППУ в качестве гидроксилсодержащих соединений использованы эпихлоргидрин левоглюкозан, эпихлоргидрин + фосфористые и фосфорные кислоты [44], Триметилфенол, бис-фенол А, ангидриды ненасыщенных дикарбоновых кислот [45].

В производстве жестких ППУ в последние годы стали достаточно широко использовать гидроксилсодержащие аминные соединения различной функциональности и молекулярной массы. Эти соединения при вспенивании катализируют реакцию уретанообразования и благодаря наличию гидроксильных групп участвуют в реакции сшивания. В силу этого они не мигрируют из состава ППУ со временем в отличие от обычных аминных

катализаторов, «выпотевание» которых приводит к понижению физико-механических свойств пенопластов. Кроме того, катализаторы подобного типа имеют функциональность выше 3 и играют роль сшивающих агентов, что позволяет регулировать прочностные и теплофизические свойства ППУ варьированием количества последних в рецептурах [46].

Из азотсодержащих простых полиэфирполиолов наиболее широко применяется оксиалкилированный этилендиамин. Совершенство-рецептура марки ППУ-307 на основе оксипропилированного этилендиамина (Лапрамол-294), который сочетает в себе свойства полиэфира, катализатора и эмульгатора [47]. Также показано, что с увеличением концентрации катализатора теплостойкость повышается, но при этом резко уменьшается «живучесть» композиции. Композиция на основе лапрамола-294 отличается более высокой вязкостью (6 Па.с). Разработке композиции, применением в качестве катализатора и сшивающего агента оксипропилированного этилендиамина посвящены работы [48].

Применение низкомолекулярных третичных аминов с гидроксильными группами, например, N,N - диметил (этил) аминоэтанола в смеси с N,N,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-(N<sup>11</sup>) – тетра (пента) оксипропил (ди) - этилен (три) - амина позволяет изготавливать крупногабаритные изделия [49].

В качестве катализатора и сшивающего агента использовали продукты взаимодействия окиси алкиленов с мочевиной, меламинам, полиамином на основе смеси 2,4 - и 2,6 - толуиленаминов и формальдегида [50].

Как было отмечено выше, свойства ППУ в значительной степени зависят от типа, состава, строения применяемых полиэфирполиолов. Наиболее важными параметрами, влияющими на свойства пенопластов являются, средняя эквивалентная масса, функциональность полиэфирполиолов [51].

При увеличении функциональности сложных полиэфирполиолов сокращается время отверждения, увеличиваются прочностные и

теплофизические свойства ППУ на их основе. Например, увеличение содержания гидроксильных групп в полиэфире от 10,8 до 20 - 23 % повышает предел прочности при сжатии, модуль упругости при сжатии, теплостойкость ППУ [52], причем наблюдается линейное возрастание вышеуказанных свойств.

На свойства ППУ оказывает влияние молекулярная масса на узел разветвления, содержание уретановых, мочевиновых и ароматических групп. Изменение содержания вышеуказанных групп, в основном осуществляется за счет варьирования структуры полиэфиров. Увеличение концентрации жестких сегментов (уретановых, мочевиноуретановых групп) способствует усилению межмолекулярного взаимодействия и поэтому повышает твердость полиуретанов, их прочность на разрыв, температуры плавления и стеклования, но уменьшает эластичность и удлинение при разрыве [53]. При одинаковой молекулярной массе на узел разветвления ППУ на основе сложных полиэфиров жестче, чем на основе простых. Такая же зависимость получена при использовании в качестве простых полиэфиров оксипропилированного левоглюкозина. При увеличении молекулярной массы этого полиэфира повышается доля простых полиэфирных связей и алифатических звеньев, вследствие чего жесткость цепи уменьшается, что приводит к снижению предела прочности при сжатии, теплостойкости ППУ. Недостатком этих полиэфиров является большая вязкость. При повышении функциональности, молекулярной массы и вязкости полиэфиров, например, при получении простых полиэфиров взаимодействием окиси пропилена с глицерином, ксилитом, сорбитом, сахарозой возрастает предел прочности при сжатии, модуль упругости при сжатии, изгибе, температура размягчения, а ударная вязкость понижается вследствие увеличения разветвленности полиэфира и жесткости полимер основы ППУ.

Аналогичные результаты получены в работе, где в качестве оксиалкилирующего агента использован эпихлоргидрин, что приводит к

повышению огнестойкости ППУ на их основе по сравнению с ППУ на основе окиси алкиленов и многоатомных спиртов. Однако, из-за высокой вязкости этих полиэфиров, авторы предлагают использовать их смеси с простыми полиэфирами на основе окиси алкиленов, что приводит к значительной потере тепло- и огнестойкости. Функциональность применяемых простых полиэфирполиолов оказывает влияние также и на процесс образования сшитой структуры ППУ. С повышением функциональности гелеобразование наступает при более низкой конверсии реакционных групп, что приводит к ухудшению текучести и формуемости ППУ. Например, конверсия в момент гелеобразования в композиции на основе пентола составляет 25% , а в случае триола - 50 %. Молекулярная масса полиэфира незначительно влияет на степень превращения в точке гелеобразования [54].

Поли- и пенополиуретаны на основе насыщенных алифатических сложных полиэфиров обладают недостаточной гидролитической и теплостойкостью. Введение в макроцепь полиэфирполиолов ненасыщенных связей, которые при определенных условиях обеспечивают дополнительное структурирование , несколько повышает вышеуказанные свойства. Однако, виниловые соединения с эфирными связями плохо совмещаются с изоцианатным компонентом, что понижает прочностные свойства ППУ и ограничивает их широкое применение, а полиэферы ненасыщенных жирных кислот понижает огне- и теплостойкость пенопластов.

Таким образом, проведенный краткий анализ литературных данных показывает, что ППУ относятся к весьма перспективным видам полимерных материалов и их производство с каждым годом растет. Объем ППУ в общем выпуске полиуретанов составляет 90 %. Однако, несмотря на это, потребность различных отраслей народного хозяйства в полиуретанах удовлетворяется не полностью, так как последняя возрастает еще более высокими темпами. Развитие производства полиуретанов до масштабов,

позволяющих полностью удовлетворять потребность народного хозяйства, в основном сдерживается дефицитностью таких видов сырья как окись пропилена, изоцианаты, адипиновая кислота и некоторых других [55], а также их относительной дороговизной.

В работе [56] показана возможность применения кислотных и щелочных растворов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в производстве пенополиуретанов (ППУ). Одним из недостатков этих растворов является высокая коррозионная активность. В связи с этим нами исследовалась возможность получения при умеренных температурах растворов отходов ПЭТФ в аминах и их применение в производстве ППУ. Первоначально были проведены опыты по модификации компонента А отходами ПЭТФ путём их предварительного растворения при температуре 110°C в ряде аминов (финилендиамине, триэтаноламине, диэтаноламине, аминбензолани-лине, орто-ацетиламинофеноле). Установлено, что ПЭТФ полностью растворяется без гидролиза только в триэтаноламине (ТЭА). Поэтому в дальнейшем готовились 10 и 20%-ные растворы ПЭТФ в ТЭА. Затем полученные растворы вводились в компонент А-полиол, который представлял собой полиэфир Изолан А-345 или Полиуры АН-10, А-101 и А-500. Содержание раствора вторичный ПЭТФ + ТЭА в компоненте А изменялось от 0 до 67%.

На сегодняшний день пенополиуретаны (ППУ) используются во всех отраслях промышленности. Возможность изменения термомеханических, физико-химических и других свойств таких полимеров очень высока. Поэтому количество производимых разных продукций из ППУ увеличивается. В Узбекистане получение ППУ и производство на их основе разных продукций с использованием местного сырья является перспективным.

При получении ППУ в основном используются два компонента (А и Б). в составе компонента А содержатся полиолы и другие вещества, которые определяют свойства полиуретанов, а в составе компонента Б содержится полиизоцианаты (ПИЦ) [57]. Полиуретаны получают при ступенчатой

(миграционной) полимеризации ди- или полиизоцианатов с веществами имеющие два или несколько гидроксильных групп. В качестве таких гидроксилсодержащих веществ в основном используются простые и сложные полиэферы [58].

По условию синтезирования ППУ требуемое сырье должно быть в жидком состоянии. Свойство получаемого ППУ зависит от структуры используемого полиола и других показателей [59].

Если применить некоторые отходы вторичных полимеров для синтезирования гидроксилсодержащих олигомеров, используемых, при получении ППУ можно достичь хороших результатов. Особенно при алкоголизе вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в разных условиях можно синтезировать разные олигомеры для получения полиуретанов [60].

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходное сырье

#### Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)



Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) - твёрдое вещество белого цвета без запаха, молекулярная масса 15000-24000 плотность 1,38-1,40 г/см<sup>3</sup> (20 °С),  $t_{\text{пл.}}$  255-265 °С,  $t_{\text{размягч.}}$  245-248 °С. Температура стеклования 70-80 °С.

ПЭТФ растворим в серной кислоте, фенолах, диметилформамиде.

Инертен к действию микроорганизмов.

#### Диэтиленгликоль (ДЭГ) ОН-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-О-СН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>-ОН

По ГОСТ 10136-77, диэтиленгликоль должен соответствовать следующим данным:

Молекулярная масса .....	106,2
Плотность, $\rho_4^{15}$ .....	1,118
Коэффициент преломления $n_D^{25}$ .....	1,4475
Температура плавления, °С.....	-6,5
Температура кипения, °С.....	244,8;133(14мм рт.ст).

#### Глицерин. СН<sub>2</sub>ОН(СНОН)СН<sub>2</sub>ОН

Молекулярный вес .....	92,09
Плотность .....	1,2604
Показатель преломления $n_D$ .....	1.47399
Температура плавления, °С.....	17,9
Температура кипения, °С .....	290 (с разл.);

Прозрачная бесцветная очень вязкая жидкость без запаха со сладким вкусом. Гигроскопичная, смешивается с водой и спиртом, слабо растворяется в эфире, нерастворима в хлороформе и бензоле. Легко растворяет многие органические и неорганические соединения, щелочи, соли.

Таблица.2.1.1

Свойства растворителей и органических соединений использованные в работе.

Наименование	Температура кипения, °С	Плотность Кг/М <sup>3</sup>	Показатель преломления	Степень чистоты
Ацетон	56,2	792	1,3591	Хим.ч
Толуол	110,6	867	1,4969	Хим.ч
Этиловый спирт	78,4	789	1,3614	Хим.ч
Этилацетат	77,15	901	1,3726	Хим.ч
Камфора	178,5	990	-	Хим.ч
Бензол	68,7	660,3	1,3751	Хим.ч
Уксусной Ангидрид	115,3	982	1,5092	Хим.ч
Пиридин	152,0	950	1,4269	Хим.ч

## **2.2. Методики синтеза олигомеров.**

### **Синтез полиола на основе полиэтилентерефталата ПЭТФ и диэтиленгликоль ДЭГ.**

В трех-горлую колбу, снабженную мешалкой и термометром загружали 48 гр(1 моль) вторичного ПЭТФ и 53 гр (2моль, 66,250 гр 2,5моль, 78,5 гр 3моль) диэтиленгликоль ДЭГ и 0,1гр ( 0,1% ) ацетата цинка и смешивали их.. Температуру реакционной смеси при постоянном перемешивании доводили до  $220^{\circ}\text{C} \pm 2$  продолжительность реакции при этой температуре 3-4 часов. Готовый олигомер представляет собой вязкую жидкость слабо коричневого цвета.

### **Синтез полиола на основе полиэтилентерефталата ПЭТФ и глицерина.**

В трех-горлую колбу, снабженную мешалкой и термометром загружали 48 гр (1 моль) вторичного ПЭТФ и 46 гр (2моль, 57,5 гр 2,5моль, 69 гр 3моль) глицерина и 0,1гр ( 0,1% ) ацетат цинк и смешивали их. Температуру реакционной смеси при постоянном перемешивании доводили до  $220^{\circ}\text{C} \pm 2$  продолжительность реакции 3-4 часов.. Готовый олигомер представляет собой вязкую жидкость слабо коричневого цвета.

### **Синтез полиола на основе полиэтилентерефталата ПЭТФ и пентаэритрита.**

В трех-горлую колбу, снабженную мешалкой и термометром загружали 48 гр (1 моль) вторичного ПЭТФ и 68 гр (2моль) пентаэритрит и 0,1гр ( 0,1% ) ацетата цинка и мешивали их. Температуру реакционной смеси при постоянном перемешивании доводили до  $220^{\circ}\text{C} \pm 2$  продолжительность реакции 3-4 часов.

## 2.3 Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей

**Определение концентрации гидроксильных групп** проводили методом ацетилирования. Для ацетилирования применяют смесь уксусного ангидрида и пиридина (1:3).

Реактивы: ацетилирующая смесь 0.5н раствор; КОН, 1% спирт. раствор фенолфталеин.

Приборы: колбы кругло донные емкостью 250мл с пришлифованным холодильниками трубки с хлористым кальцием; пипетка емкостью 10,20 мл; сосуд для водяной бани.

**Ход определения:** В колбу помешают 0.2-0.5 гр гидроксилсодержащего соединения, взвешенного с точностью до 0.0002 гр и добавляют пипеткой 5 мл ацетилирующей смеси (1:3). К колбе присоединяют обратный холодильник, сверху закрытый пробкой с хлоркальциевой трубкой. Колбу нагревают на кипящей водяной бани в течение 1 часа. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 10 мл дистиллированной воды (для гидролиза уксусного ангидрида и соли пиридина) и нагревают на водяной бани 10 минут. После того охлаждают, и через верх холодильника наливаем, 20 мл толуол для отмывки. После этого смесь титруют щелочью в присутствии 3-5 капля фенолфталеина до появления розового окрашивания. Анализируют в тех же условиях контрольный опыт. Содержание гидроксильных групп X,% рассчитывают по формуле:

$$X = (V_1 - V_2) F 0.0085 1000 / g ;$$

где:  $V_1$  объем 0.5н раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

$V_2$  - объем 0.5н раствора КОН, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

F - Поправочный коэффициент 0.5н раствора КОН;

g - Навеска, г;

0,85- количество ОН-групп, соответствующее 1 мл точно 0.5н раствора КОН, г;

**Определение кислотного числа** Кислотное число определяют титрованием растворенной навески исследуемого вещества щелочью;

Реактивы: растворитель - ацетон; КОН или №ОН, 0.1н спирт. или водный раствор; фенолфталеин, 1% спир, раствор.

Приборы: микробюретка емкостью 50 мл; пипетка емкостью 10 мл; колбы конические емкостью 250 мл.

**Ход определения:** Пробу полиэфира взвешивают в конической колбе с погрешностью не более 0.0001 гр. и растворяют в соответствующем объеме ацетона.

Высоковязкие полиэфиры для лучшего растворения подогревают до 50-70 °С и полученный растворенный навеску охлаждается до комнатной температуры (20 °С), затем растворяют в соответствующем объеме ацетона. В раствор добавляют 3-4 капли фенолфталеин и титруют 0.1н раствором гидроксида калия до появления розовой окраски, сохраняющейся в течение 30 секунд одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях.

Массу навески полиэфира на объем ацетона в зависимости от величины ожидаемого кислотного числа выбирают по таб.

Таблица.2.3.1.

Кислотное число мг/КОНг	Масса навески поли-эфира, г	Объем ацетона
до 0.5	св. 7.0 до 10.0	50
св 0.5-1.0	5.0 7.0	50
1.0-2.	2.0 5.0	50
2.0-5.0	1.0 2.0	25
5.0-10.0	0.5 1.0	25

## Обработка результатов

Кислотное число (X) в мг КОН на грамм полиэфира вычисляют по формуле:

$$X = (V_1 - V_2) \cdot c \cdot 56 / m;$$

где:  $V_1$  - объем 0.1н раствора КОН, израсходованного на титрование анализируемого полиэфира, см<sup>3</sup> ;

$V_2$  - объем 0.1н раствора КОН, израсходованного на титрование в контрольном опыте, см<sup>3</sup> ;

c- фактическая молярная концентрация эквивалента;

56- эквивалентная масса КОН, г/моль;

m - масса навески полиэфира, г;

## Определение среднечисловой молекулярной массы

Среднечисловую молекулярную массу определяли криоскопическим методом.

Криоскопический метод основан на определении понижения температуры плавления ( $T_{пл}$ ) или кристаллизации ( $T_{кр}$ ) растворов по сравнению с теми же величинами для чистого растворителя. Важнейшей характеристикой растворителя является его криоскопическая константа K, показывающая понижения  $T_{пл}$  или  $T_{кр}$  чистого растворителя, при растворении исследуемого вещества в 1000 гр растворителя. Высокими значениями K обладают вещества с относительно высокой  $T_{пл}$  такие, как фенол, бензойная кислота и камфора, хорошо растворяющие олигомера.

	$T_{пл} \text{ } ^\circ\text{C}$	K
Фенол	43,0	72,0
Бензойная кислота	122,5	87,88
Камфора	178,4	40,0

Использовали  $T_{пл}$  чистого растворителя. Заполняем 2 капилляр тонко измельченным порошком вещества (диаметр капилляра не должен превышать 2 мм). Порошок уплотняем так, чтобы высота его столбика в капилляре составляла 4-5 мм.

Капилляр прикрепляем к термометру, следя за тем, чтобы столбик порошка находился на уровне ртутного шарика термометра. Термометр с капилляром помещаем в пробирку, которую вставляем в колбу, заполненную глицерином или кремний органической жидкостью ВМ-5. Температуру поднимаем со скоростью  $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Ход определения: В пробирку взвесить 0.1-0.2 гр исследуемого компонента с точностью до 0.0001 гр добавить 2-4 гр растворителя и сплавить смесь в плотно закрытой пробирке на масляной бане при температуре на  $20^{\circ}\text{C}$  выше  $T_{пл}$  растворителя в течении 2-5 минут.

Потом пробирку охладить, сплав извлечь растереть в порошок на ступке, заполнить капилляр и определит  $T_{пл}$  сплава.

Средне числовую молекулярную массу исследуемого компонента рассчитывают по формуле

$$M_{п} = K m_2 1000 / m_1 T$$

где:  $K$  - молекулярная дисперсия растворителя;

$m_1, m_2$  - навеска растворителя и исследуемого вещества соответственно;

$T$  - разность  $T_{пл}$  чистого растворителя и раствора;

## 2.4 Получение ППУ

ППУ получали одностадийным способом. Для этого вначале в полиэтиленовом стаканчике объемом 0.5 л взвешивали компонент А - смесь гидроксилсодержащих составляющих с целевыми добавками по одной из рецептур, перемешивали дисковой мешалкой с числом оборотов 2800-3000 об/мин в течение 10-30 секунд. Затем добавляли заранее взвешенное количество компонента Б- полиизоцианата, перемешивали той же мешалкой в течение 3-5 секунд и наблюдали свободное вспенивание

Для определения физико-механических свойств пенопласта, ППУ получали в металлической форме размером 178x135x69 мм, предварительно подогретой до температуры 40-60°C. Образцы подвергали испытаниям на физико-механические свойства через 24 часа после получения.

Двухкомпонентная полиуретановая система - это совокупность компонентов А и Б, имеющих в своем составе все необходимые для получения пенополиуретанов сырьевые материалы. При этом под компонентом А необходимо понимать смесь полиолов с необходимыми добавками, под компонентом Б - изоцианатную часть системы. В случае многокомпонентной системы приготовление компонентов А и Б производится согласно методике, изложенной в соответствующей нормативно-технической документации.

Технологическая проба определяет поведение при вспенивание и пригодность полиуретановых систем к переработке. При проведении технологической пробы определяются следующие показатели:

- время старта;
- время гелеобразования;
- время подъема;
- кажущаяся плотность и структура полученного образца пенополиуретана.

Метод служит для проведения экспресс испытаний и дает

сравнительную характеристику для отдельных систем.

Применение метода должно предусматриваться в нормативно-технической документации на полиуретановые системы.

### 1.Применяемые приборы и материалы.

Весы лабораторные с переделом взвешивания не менее 0.5 кг и с погрешностью взвешивания не более 0.1 гр. Предпочтительно применение лабораторных квадратных весов типа ВЛКТ - 500.

Секундомер по ГОСТ 5072-79Е, предпочтительно применение 2-х стрелочного секундомера или электротаймера.

Перемешивающее устройство:

- электродвигатель мощностью 0.15- 0.4 кВт с частотой вращения (45-50) с<sup>-1</sup>

(2800-3000 об /мин), установленный на металлической стойке;

- мешалка из нержавеющей стали или алюминиевого сплава, размеры мешалки выбираются в зависимости от диаметра дна стакана для перемешивания.

Стаканы цилиндрической или конической формы бумажные, полистирольные или полиэтиленовые вместимостью 200-600 мл. Вместимость и материал стакана должны быть указаны в нормативно - технической документации на конкретную продукцию.

Палочки стеклянные диаметром около 3 мм. Метиленхлорид по ГОСТ 9968-73.

### 2. Отбор и подготовка проб.

Отбор проб для испытания производят согласно нормативно-технической документации на продукты. Пробы перед испытанием должны быть выдержаны до достижения температуры 20°С.

### 3. Проведение испытания

Испытание должно производиться в вытяжном шкафу. Пробы компонентов должны иметь температуру (20)°С.

Электродвигатель с мешалкой закрепляют на стойке так, чтобы

мешалка располагалась, вертикально и ее нижний край находился в 20-25 см от поверхности стола.

В предварительно взвешенный с погрешностью не более 0.1 гр пустой стакан взвешивают друг за другом компоненты А и Б. Общая масса пробы и соотношение компонентов должны быть указаны в нормативно-технической документации на продукты.

Сразу же после взвешивания компонента Б (в течение не более 5 с) стакан переносят к перемешивающему устройству и помещают в него вращающуюся мешалку так, чтобы она почти вплотную прилегала ко дну. Причем, во время перемешивания стакан нужно поворачивать вручную влево и вправо на угол  $90^\circ$  в течение примерно 5 с частотой  $1 \text{ с}^{-1}$ .

В момент соприкосновения мешалки со смесью включают секундомер (или электротаймер). Этот момент является началом отсчета времени. Длительность перемешивания должна быть указана в нормативно-технической документации на продукты.

По истечении установленного времени мешалка выводится из смеси, причем остатки смеси с вращающейся мешалки должны попасть на стенки стакана (во избежание потерь навески), затем мотор выключается. Стакан устанавливается на столе и наблюдается процесс вспенивания. При этом фиксируются указанные ниже показатели.

**Время старта**- время с начала перемешивания смеси компонентов до начала увеличения объема, определяемого по изменению цвета, образования пузырьков и заметному увеличению объема. В случае использования 2-х стрелочного секундомера или электротаймера в этот момент останавливается первая стрелка секундомера или первый циферблат электротаймера.

**Время гелеобразования** - время от начала перемешивания до момента, когда из поднимающейся реакционной смеси при прикосновении стеклянной палочки можно получить тянущиеся нити. Для определения времени гелеобразования стеклянная палочка погружается во вспенивающуюся массу на глубину 5-10 мм через каждые 2 с В момент образования тянущейся нити

замечается время по секундомеру без его остановки (или останавливается 2-й циферблат электротаймер а).

**Время подъема** - время от начала перемешивания до окончания увеличения объема. В это время останавливается секундомер ( или останавливается 3-й циферблат электротаймера).

По окончании вспенивания примерно через 5-10 мин срезают острым ножом выступающую над краями стакана часть пены, взвешивают стакан с погрешностью не более 0.1 гр и определяют кажущуюся плотность полученного образца пенополиуретана по формуле:

$$\lambda_c = (m_1 - m_2 / V_c) \times 1000$$

где:  $\lambda_c$  - кажущаяся плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$m_2$  - масса пустого стакана, г;

$m_1$  - масса стакана с образцом ППУ, г;

$V_c$  - вместимость стакана, см<sup>3</sup> .

Для оценки структуры пенопласта образец разрезают вдоль вертикальной оси. За результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных определений. Допускаемое расхождения между параллельными определениями должно быть указано в нормативно-технической документации на продукты.

## **2.5. Физико-механические испытания разработанных ППУ.**

Физико-механические испытания образцов ППУ проводились по:

1. Гост 409-77 - Метод определения кажущейся плотности;
2. Гост 23206-78 - Метод испытания на сжатие;
3. Гост 4647- 80 - Метод определения удельной ударной вязкости;
4. Гост 20869-75- Метод определения водопоглощения;
5. Гост 12.1.044-84- Огнестойкость, метод огневой трубу.

## 1. Определение кажущейся плотности

### *А. Определение*

1. Кажущейся плотностью называется масса пеноматериала в килограммах, приходящаяся на 1 м его объема при взвешивании в воздухе.

2. Метод заключается в определении веса и объема образца пенопласта правильной геометрической формы и последующем расчете массы, приходящейся на единицу объема.

### *В. Образцы для испытаний*

3. Способ отбора образца для испытаний определяется в соответствующих технических условиях на материалы.

4. Образцы для испытания должны иметь правильную геометрическую форму, так чтобы можно было легко вычислить их объем.

5. Объем испытываемых образцов должен быть не менее 25 см<sup>3</sup>. Для получения более правильных результатов рекомендуется проводить испытания на образцах максимального объема.

**Примечание** В целях упрощения испытаний допускается использование для определения кажущейся плотности образцов, предназначенных для последующих испытаний: для жестких пенопластов - кубические образцы размерами 30X30X30 см.

Образцы должны иметь ровную поверхность без видимых дефектов структуры и механической обработки (пустоты, раковины, трещины, сколы). Если определение проводится на крупных плитах или блоках, то допускается наличие на их поверхности технологической пленки.

6. Испытание проводится не менее чем на пяти образцах, вырезанных из различных частей блока или на целом блоке правильной геометрической формы.

7. Перед испытанием образцы кондиционируются в течение 24 часов при

температуре 20±2°C. Испытание проводят при той же температуре

**Примечание** Допускается проведение испытаний при температуре 20±1(УС, если оно проводится немедленно после кондиционирования.

#### *Г. Аппаратура*

8. Для измерения веса образцов могут быть использованы любой весы, обеспечивающие точность определения результата не менее 1%.

9. Измерение линейных размеров образца производится любым прибором, обеспечивающим точность отсчета не менее 1% от измеряемой величины. При этом давление, оказываемое на образец в момент измерения не должно превышать 3 г/см<sup>2</sup>.

10. Для измерения небольших образцов (с размерами до 50 мм) рекомендуется использовать индикатор часового типа с круглой опорной площадкой диаметром 35 мм, через которую на испытываемый образец должно передаваться общее усилие (включая силу пружины, вес штока и площадки) не более 25 грамм.

**Примечание.** При измерении размеров образцов жестких пенопластов допускается использование штангенциркуля. Измерение образцов с размерами более 100 мм может быть произведено при помощи линейки с точностью отсчета до 1 мм.

#### *Д. Проведение измерений*

11. Производится определение линейных размеров образцов с точностью до 1 %. За результат определения каждого размера принимается среднее арифметическое трех повторных измерений.

12. Путем взвешивания определяют массу образца (ш) с точностью до 1 %.

#### *Е. Расчет- результатов*

13. Из результатов определения линейных размеров рассчитывают геометрический объем (V) образцов по известным формулам, в зависимости

от используемой формы образцов.

14. Кажущаяся плотность пенопласта ( $\gamma$ ) определяется по формуле:

$$\gamma = m/V * 10^3 (\text{кг/м}^3),$$

где  $m$  - масса образца в граммах;

$V$  - геометрический объем образца в  $\text{см}^3$

15. За окончательный результат испытания принимается среднее арифметическое всех значений  $\gamma$ , полученных на отдельных образцах.

*Ж. Запись результатов*

16. Протокол испытания должен содержать следующие данные;

а) наименование и марка материала; значения массы и объема отдельных образцов; значение кажущейся плотности (среднее арифметическое и отдельные значения); дата испытаний;

### **Оценка горючести пенопластов**

Метод свободного горения.

*А. Сущность метода*

1. Метод заключается в определении времени горения, потери веса и скорости распространения пламени по поверхности образца при его поджоге и последующем свободном горении.

*Б. Образцы для испытания*

2. Для испытаний используются образцы прямоугольной формы с размерами сторон 150X15X15 мм.

3. Образцы должны иметь ровную поверхность без раковин, трещин, следов механической обработки и других видимых дефектов. С поверхности должна быть удалена пыль, образующаяся при их вырезке.

4. Для испытания берется не менее пяти образцов. Перед испытанием образцы кондиционируют в течение 24 часов при температуре 20±2°C.

*В. Аппаратура*

5. Для проведения испытания пенноматериалов используется прибор. Прибор состоит из металлической рамы, имеющей иглы для удержания испытуемого образца. Одна из сторон рамы подвижна. Рама укрепляется на штативе под углом  $30^{\circ}\text{C}$  к горизонтали на высоте, необходимой для работы.

6. Для взвешивания образцов используются любые весы, с точностью до  $0,01\text{г}$ .

#### *Г. Проведение испытаний*

7. Подготовленные для испытания образцы взвешивают с точностью до  $0,01\text{ г}$  ( $P_0$ ) и замеряют по длине.

8. Образец закрепляют иглами в раме.

9. Под нижний конец образца подводят пламя спиртовки. Высота пламени должна быть не менее  $40\text{ мм}$ .

10. Поджог образца производят в течении  $10\text{ сек}$ , после чего спиртовку удаляют.

11. Сжигание образцов производят в закрытом вытяжном шкафу при выключенной вентиляции.

12. В процессе испытания измеряется:

- а) время распространения пламени по образцу  $t_1$  в сек;
- б) время до полного затухания образца (время горения)  $t_2$  в сек;
- в) длина обгоревшей части образца  $l$  в см.

13. После испытания образец вынимают из рамы и взвешивают с точностью до  $0,01\text{ г}$  ( $P_1$ ).

#### *Д. Расчёт результатов*

14. Потеря в весе рассчитывается по формуле:

$$\delta P = (P_0 - P_1) / P_0 \cdot 100(\%);$$

15. Скорость распространения пламени рассчитывается как:  $V = l/t$  (см/с);

16. За окончательный результат принимают среднее арифметическое из всех измерений, проведенных на отдельных образцах.

### *Е. Запись результатов*

17. В протоколе испытаний указывается:

- а) тип и марка пенопласта, номер партии;
- б) время горения и время распространения пламени;
- в) потеря в весе;
- г) скорость распространения пламени;
- д) дата испытания

## **Определение удельной ударной вязкости**

### *А. Сущность метода*

1. Метод основан на определении количества работы, необходимой для разрушения образца при испытании его на изгиб ударной нагрузкой, отнесенной к площади поперечного сечения.

### *Б. Образцы для испытаний*

2. Для испытаний используются образцы прямоугольной формы с размерами сторон  $15 \pm 0,2 \times 10 \pm 0,2 \times 120 \pm 1$  мм.

3. Образцы вырезаются не ближе 20 мм от края плиты так, чтобы их продольная ось была перпендикулярна направлению вспенивания.

**Примечание.** В случае анизотропных материалов образцы вырезаются в направлениях перпендикулярном и параллельном по отношению к направлению вспенивания.

4. Образцы должны иметь ровную поверхность без раковин, трещин, следов обработки и других видимых дефектов.

5. Для испытания берется не менее пяти образцов.

6. Перед испытанием образцы кондиционируются в течение 24 час При температуре  $20 \pm 2$  °С.

### *В. Аппаратура*

7. Определение удельной ударной вязкости проводится на маятниковом копре.

8. Скорость удара маятника должна быть равна  $3,0$  м/с
9. Расстояние между опорами должно быть равно  $70+0,2$ мм, края опор закруглены радиусом  $3$ мм.
10. Боек маятника должен вписываться в угол  $45^\circ$  и оканчиваться закруглением  $3$ мм.
11. Запас энергии копра выбираются таким, чтобы значение работы, затрачиваемой, на разрушение образца лежало в пределах  $10-90\%$  шкалы прибора.
12. Измерение линейных размеров образца производится любым прибором; обеспечивающим точность измерения до  $0,1$  мм и не вызывающим заметной деформации образца. Для жестких материалов допускается использование штангенциркуля.

#### *Г. Проведение испытаний.*

13. Перед испытанием измеряют ширину и толщину образцов в трех местах: на концах и в середине с точностью до  $0,1$ мм.
14. Проверяют угол взлета маятника без образца. Потеря энергии при свободном вылете маятника не должна превышать  $2\%$  от наибольшего запаса энергии копра.
15. Образец устанавливают на опоры так, чтобы удар пришелся по его широкой стороне. При этом образец должен плотно прилегать к вертикальным стенкам опор.
16. Поднимают маятник в верхнее исходное положение, в котором он удерживается защелкой, и устанавливают стрелку шкалы в начальное положение. Затем освобождают маятник, давая ему свободно падать.
17. После разрушения образца маятник останавливают и по шкале производят отсчет работы, затраченной на разрушение образца, с точностью равной половине цены деления шкалы копра.
18. Удар по образцу производят только один раз. Образец не разрушившийся при испытании должен быть заменен другим.

#### *Д. Расчет результатов*

19. Удельная ударная вязкость определяется по формуле:

$$a=A / S \text{ (кгс.см/см}^2 \text{)},$$

где: а - удельная ударная вязкость;

А - работа, затраченная на излом образца, кгс . см;

S - площадь поперечного сечения, см<sup>2</sup>. Подсчет производится с точностью до 0,1 кгс.см/см<sup>2</sup>.

20. За окончательный результат принимается среднее арифметическое из пяти измерений.

21. Не принимаются а расчет образцы, обнаружившие дефекты в месте излома.

#### *Е. Запись результатов.*

22. В протоколе испытаний указывается:

- а) тип и марка пенопласта, номер партии;
- б) размеры образцов;
- в) тип, запас энергии копра и точность отсчета;
- г) удельная ударная вязкость (отдельные и среднее значения);
- д) дата испытания.

### **Определение водопоглощения при нормальном и повышенном гидростатическом давлении.**

#### *А. Сущность метода*

1. Метод основан на определении количества воды, поглощенной образцом пенопласта после пребывания его в течение 24 часов в дистиллированной воде при нормальном или повышенном гидростатическом давлении. Метод не применим для материалов, заметно набухающих в воде.

#### *Б. Образцы для испытаний*

2. Для испытания используются прямоугольные образцы в виде кубике

с длиной ребра  $30 \pm 0,5$  мм.

3. Образцы должны иметь ровную поверхность без видимых дефектов материала и механической обработки и без поверхностной пленки.

4. Количество образцов для испытаний должно быть не менее трех.

#### *В. Аппаратура*

5. Измерение линейных размеров образцов производится любым измерительным прибором, обеспечивающим точность измерения до 0.1 мм без заметной деформации образца.

6. Для взвешивания образцов используются весы с точностью до 0,01 г, позволяющие проведение гидростатического взвешивания в пределах до 100г.

7. Выдержка образцов в воде и их гидростатическое взвешивание производится в прямоугольных рамках (корзинах) из нержавеющей проволоки. Чтобы исключить всплывание образцов в воде, к рамкам прикрепляют грузы весом около 30 г.

8. Для испытания при повышенном гидростатическом давлении применяют жидкостные автоклавы, рассчитанные на рабочее давление не менее чем до 300 атм. Давление в автоклаве создается с помощью масляного гидравлического насоса через промежуточную емкость, исключающую попадание масла в рабочий автоклав. Для создания давления может быть рекомендован гидравлический насос от ручного пресса школьного типа.

9. Манометр автоклава должен обеспечивать измерение избыточных давлений с точностью до 1%.

#### *Г. Проведение испытаний*

10. Подготовленные для испытания образцы взвешивают в воздухе и измеряют их размеры.

11. Помещают образцы в проволочные рамки и опускают в открытый сосуд с дистиллированной водой так, чтобы они были полностью погружены

в воду и не соприкасались друг с другом и со стенками сосуда.

12. Появляющиеся на поверхности образца воздушные пузырьки снимают с помощью стеклянной палочки.

13. По истечении 5 минут производят первое взвешивание и определяют вес образца вместе с рамкой в воде ( $P_1$ ).

14. Выдерживают образцы в течение 24 часов (если время выдержки не указывается в технических условиях на материал) в воде в открытом сосуде или в автоклаве при гидростатическом давлении и производят повторное взвешивание, определяя новое значение веса образца с рамкой в воде ( $P_2$ ).

**Примечание.** 1) величина испытательного гидростатического давления определяется соответствующими техническими условиями или по согласованию с заказчиком;

2) в автоклаве образцы могут быть помещены без рамок, однако последующее определение  $P_2$  должно производиться с помощью той же самой рамки, что и при определении  $P_1$ ).

#### *Д. Расчет результатов*

15. Количество воды в граммах, поглощенной образцом, определяется как разность результатов, полученных при втором и первом взвешиваниях.

$$\delta P = P_2 - P_1$$

где  $P_2$  - вес образца с рамкой в воде через 24 часа в граммах;

$P_1$  - вес образца с рамкой в воде через 5 минут в граммах.

16. Водопоглощение пенопласта может быть количественно выражено в одной из следующих относительных единиц:

а) в граммах воды, поглощенной через единичную поверхность ( $V_3$ );

б) в объемной доле поглощенной воды по отношению к объему пенопласта ( $V_p$ );

в) в весовой доле, поглощенной воды по отношению к начальному весу образца ( $V_p$ ).

Соответствующие расчеты производятся по формулам:

$$B_s=(P_2-P_1)/S_0 \cdot 10 \text{ (кг/м}^2\text{)};$$

$$B_v=(P_2-P_1)/V_0 \cdot \rho \cdot 100(\%);$$

$$B_p=(P_2-P_1)/S_0 \cdot 100(\%);$$

где:  $S_0$ -полная геометрическая поверхность образца пенопласта в  $\text{см}^2$ ;

$V_0$  - геометрический объем образца в  $\text{см}^3$ ;

$P_0$  - первоначальный вес образца в граммах;  $\rho$  - плотность воды в  $\text{г/см}^3$

**Примечание.** Результаты, полученные на образцах, заметно деформировавшихся по форме при выдержке в воде, могут быть выражены только в весовой доле поглощенной воды ( $B_p$ ).

17. За окончательный результат принимают среднее арифметическое из всех измерений, проведенных на отдельных образцах.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами проведены исследования в направлении создания гидроксилсодержащих олигомеров для ЖППУ. В дальнейшем на основе синтезированных олигомеров разрабатывали ЖППУ. При этом выявлена зависимость кинетических параметров формования и физико – механических свойств пенополиуретанов от условий синтеза.

Целью наших исследований является синтез на основе ВПЭТФ олигомеров и использование их производстве ППУ. Агрегатное состояние необходимого нам олигомера должно быть в жидком состоянии. Алкоголиз вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) проводили со следующими веществами: диэтиленгликоль (ДЭГ), глицерин и пентаэритрит. Число гидроксильных групп у этих веществ соответственно равны 2, 3 и 4. Принимая во внимание эти качества, были выбраны условия алкоголиза и соотношение веществ. У полученных олигомеров проверяли свойства, которые соответствуют для получения ППУ. Молекулярная масса, гидроксильные число и другие свойства нашего олигомера должны соответствовать условию получения ППУ. В связи с этим в процессе алкоголиза у нас возникли некоторые проблемы. Молекулярная масса полиэтилентерефталата (ПЭТФ) 15000-35000, а нам необходим олигомер с молекулярной массой в пределах 600-800. В этом случае условие процесса деструкции требует много времени и высоких температур. Поэтому при использовании катализатора ацетата цинка ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) условие процесса облегчается. Кроме этого, при избытке количества гликолей по отношению полиэтилентерефталата (ПЭТФ) уменьшается молекулярная масса получаемого олигомера, но наряду с этим увеличивается число гидроксильных групп. В связи с этим требуется найти самое оптимальное соотношение исходных продуктов. Нашей целью является синтезировать олигомер соответствующий для получения ППУ и изучить его влияние на свойства ППУ.

### 3.1. Изучение условий алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата.

Олигоэфиры получаем при химической деструкции ВПЭТФ с определенным соотношением компонентов, при различной продолжительности алкоголиза. При этом можно изменять структуру и физико-химические свойства продуктов алкоголиза.

Реакция алкоголиза ВПЭТФ с многоатомными спиртами достаточно глубоко исследованы. В этом случае мы ограничивались исследованием условий образования гидроксилсодержащих олигоэфиров различной молекулярной массы. Реакцию проводили в массе при соотношении ВПЭТФ : ДЭГ = 1:2 (2,5, 3 моль) по общепринятой методике (температура 220 °С).

С увеличением продолжительности переэтерификации возрастает концентрация гидроксильного числа (Рис.2), уменьшаются кислотное (Рис.3), эфирные числа, молекулярная масса (Рис.1), температура плавления продуктов реакции. С целью более полного изучения процесса деструкции, продукты алкоголиза отмывали для удаления мономерных и относительно низкомолекулярных продуктов возникающих при алкоголизе. У отмываемых продуктов алкоголиза уменьшаются выход нерастворимого остатка, кислотное, гидроксильное, эфирное числа, увеличивается температура плавления и молекулярная масса.

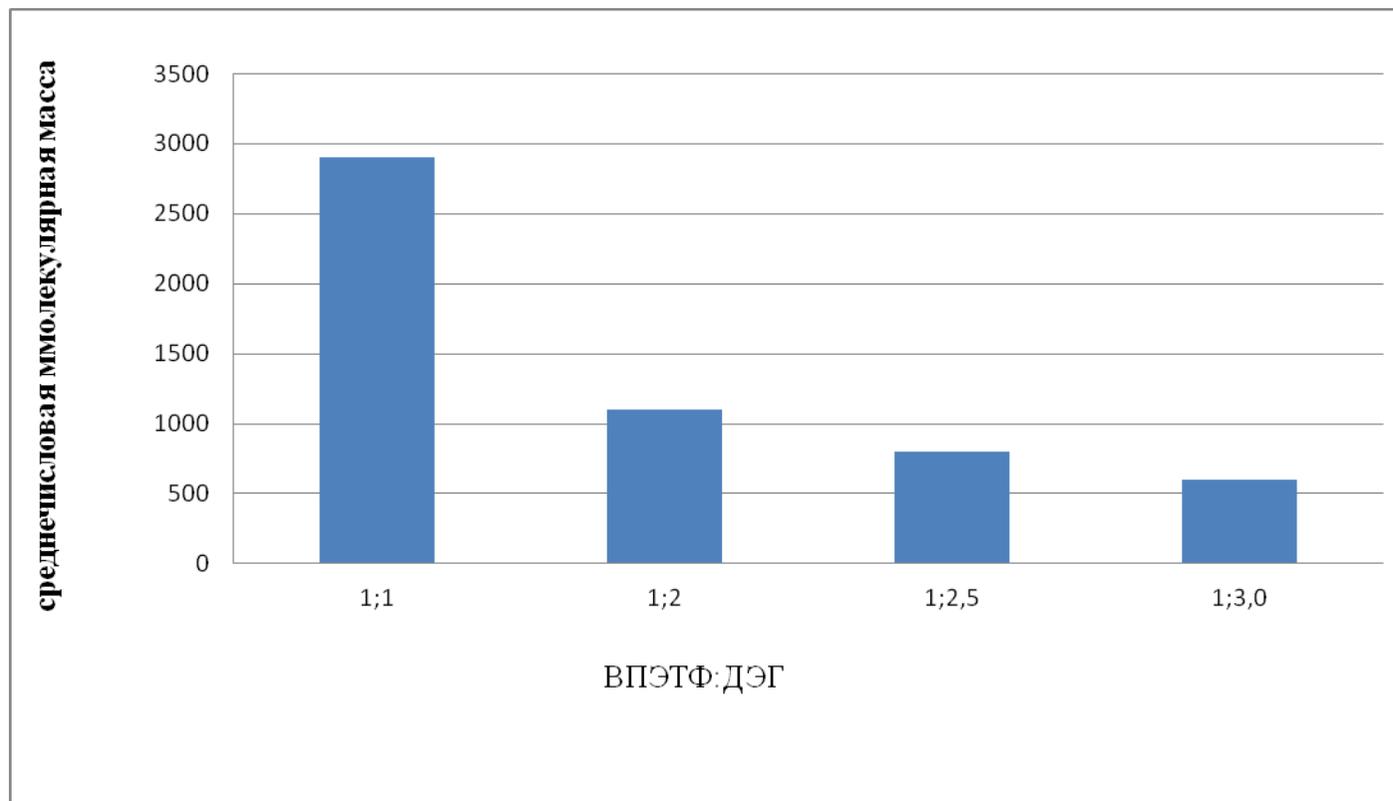


Рис.3.1.1. Зависимость среднечисловой молекулярной массы продуктов алкоголиза ВПЭТФ с диэтиленгликолем от молярного соотношения элементарное звено ВПЭТФ:ДЭГ.(4 ч).

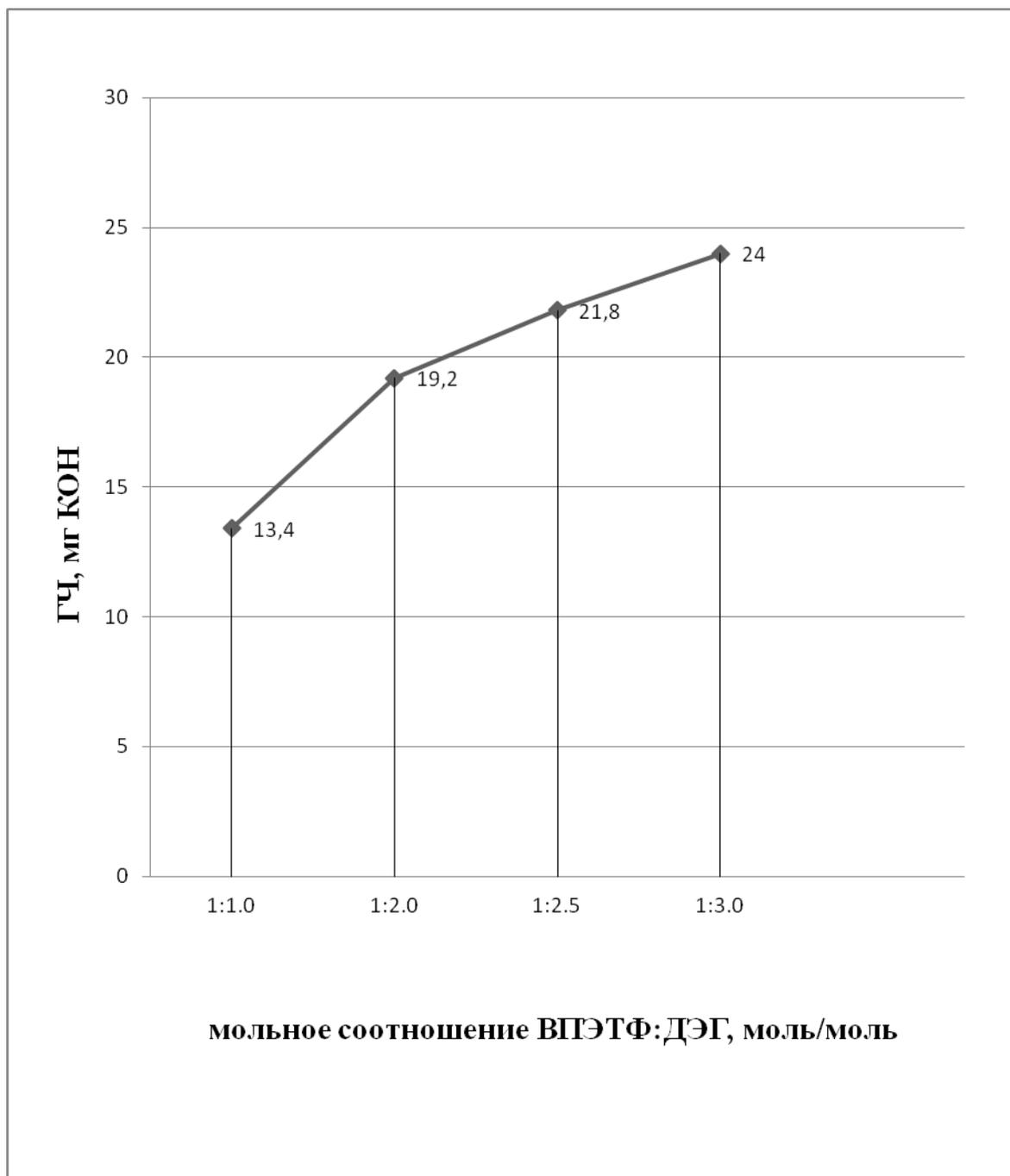


Рис.3.1.2. Зависимость содержания гидроксильных групп продукта алкоголиза от количества диэтиленгликоля, взятого для алкоголиза ВПЭТФ (200-210°С , 4ч, катализатор  $Zn(CH_3COO)_2$  0.1%)

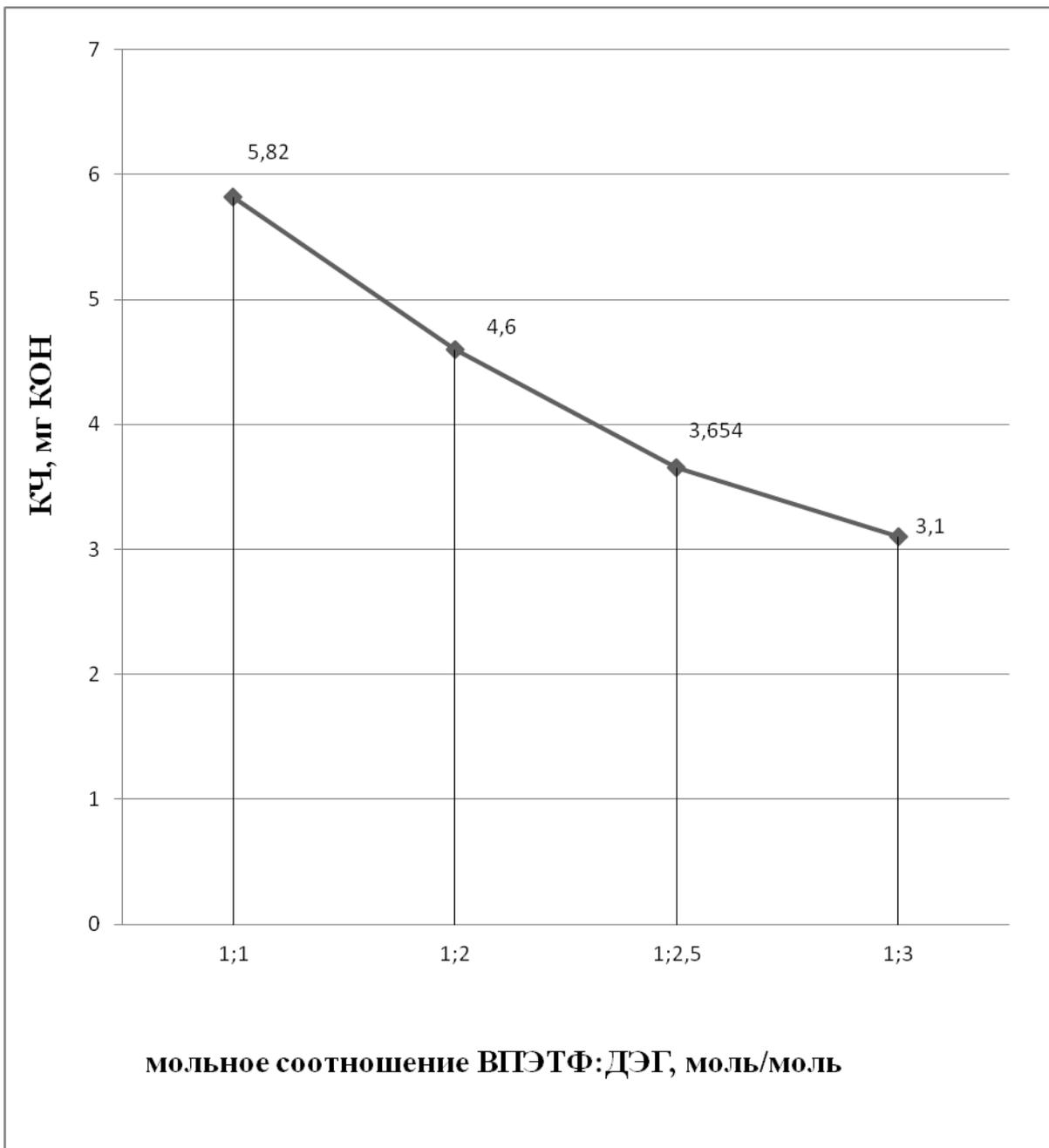


Рис.3.1.3. Зависимость изменения кислотного число продукта алкоголиза от количества диэтиленгликоля, взятого для алкоголиза ВПЭТФ. (200-210°C , 4ч, катализатор  $Zn(CH_3COO)_2$  0.1%)

При этом свойства отмытого продукта сильно отличаются от таковых не отмытого продукта, причем идет процесс алкоголиза тем меньше выход основного продукта.

По данным (рис.1) видно, что после 4 часов алкоголиза происходит плавное изменение крутизны кривых, соответствующих изменению исследованных свойств. Это означает, что происходит незначительное замедление алкоголиза.

В результате проведенного алкоголиза получены продукты алколиза ПЭТФ (ПАПЭТФ) с концевыми гидроксильными группами, имеющие различную молекулярную массу.

Полученные продукты алкоголиза ( не отмытые ) представляют собой вязкую жидкость слабо коричневого цвета.

Отсюда можно сделать вывод, что процесс химической деструкции протекает с образованием низкомолекулярных свободных диолов, которые удаляются при отмывке прордуктов алкоголиза.

### 3.2. Получение ППУ на основе продуктов алкоголиза ВПЭТФ.

При получении ППУ необходимо изучить следующие технологические параметры которые определяют начало пенообразования и формирования структуры ППУ: время старта, время гелеобразования, время подъёма.

Эти параметры являются основными показателями при технологии получения ППУ. Именно эти параметры обеспечивают физико-механические свойства получаемого ППУ. Поэтому перед тем как получить ППУ, необходимо изучить влияние на свойство ППУ изменена этих параметров. Например, при низком недостаточным окажется время для полного перемешивания компонентов. В результате этого при неполном перемешивании А и Б компонентов начнется ранний процесс пенообразования. Это в свою очередь отрицательно влияет на свойства ППУ.

Поэтому при получении ППУ с необходимыми физико-механическими свойствами требуется найти самый оптимальный вариант вышеназванных технологических параметров, а также выбрать необходимую рецептуру.

Состав стандартной рецептуры (ППУ-307) состоит из следующих веществ: Лапрамоль – 294, Лапроль – 805, КЭП – 2а, Н<sub>2</sub>О, ПИЦ.

Лапроль – 805 из стандартной рецептуры составляет основу компонента А, который определяет свойства ППУ. Лапроль – 805 является полиолом, то изменение его количества влияет на технологические параметры. Из-за того, что Лапроль – 805 не является местным сырьем замена его на синтезированные полиолы является экономически выгодным.

В связи с этим нами были изучены свойства полученных ППУ в композиции которых Лапроль – 805 частично и полностью были заменены продуктами алкоголиза ВПЭТФ.

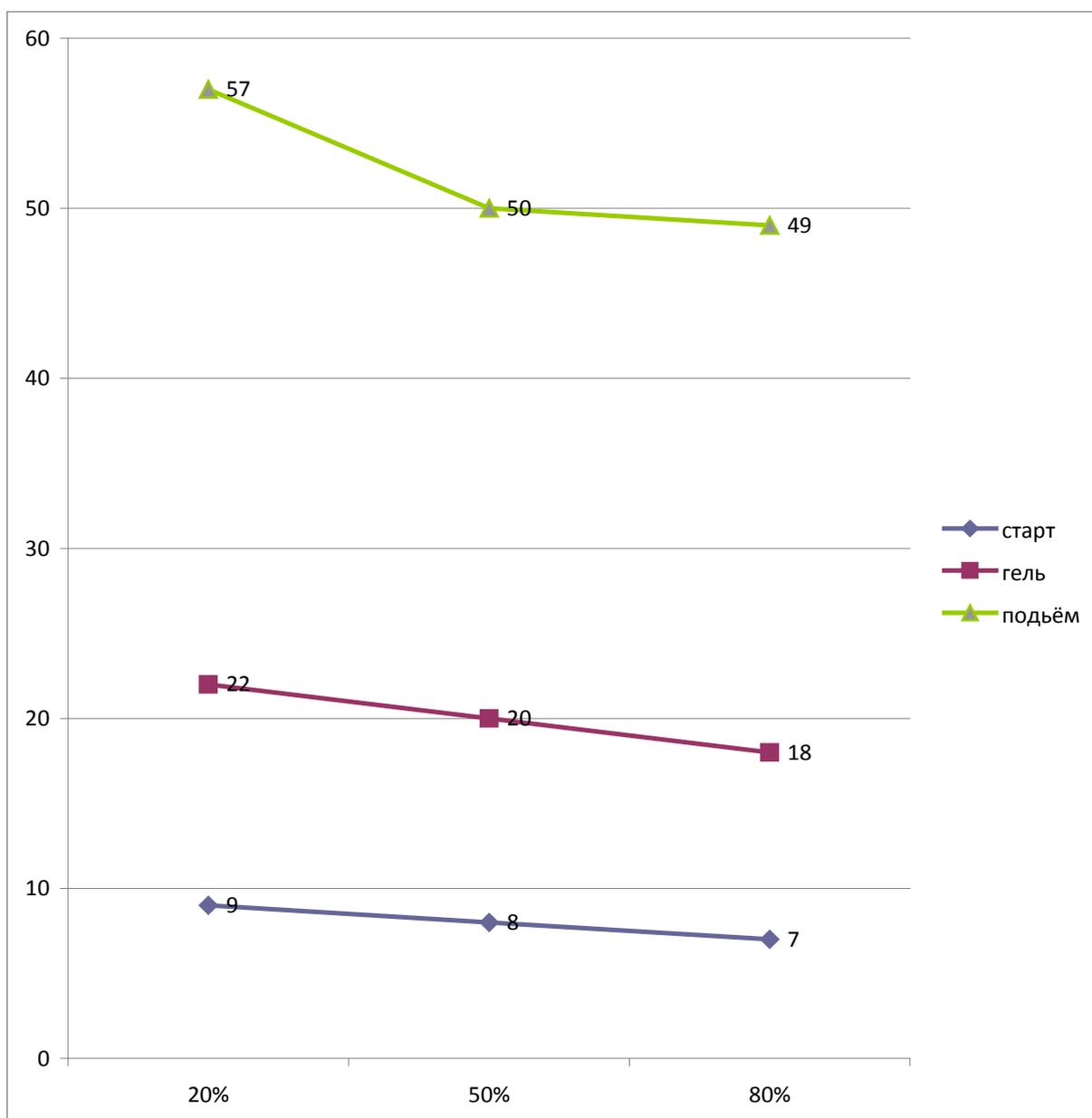


Рис.3.2.1. Зависимость изменения технологических параметров ППУ от содержания в компоненте А олигомера (ВПЭТФ:ДЭГ 1:2).

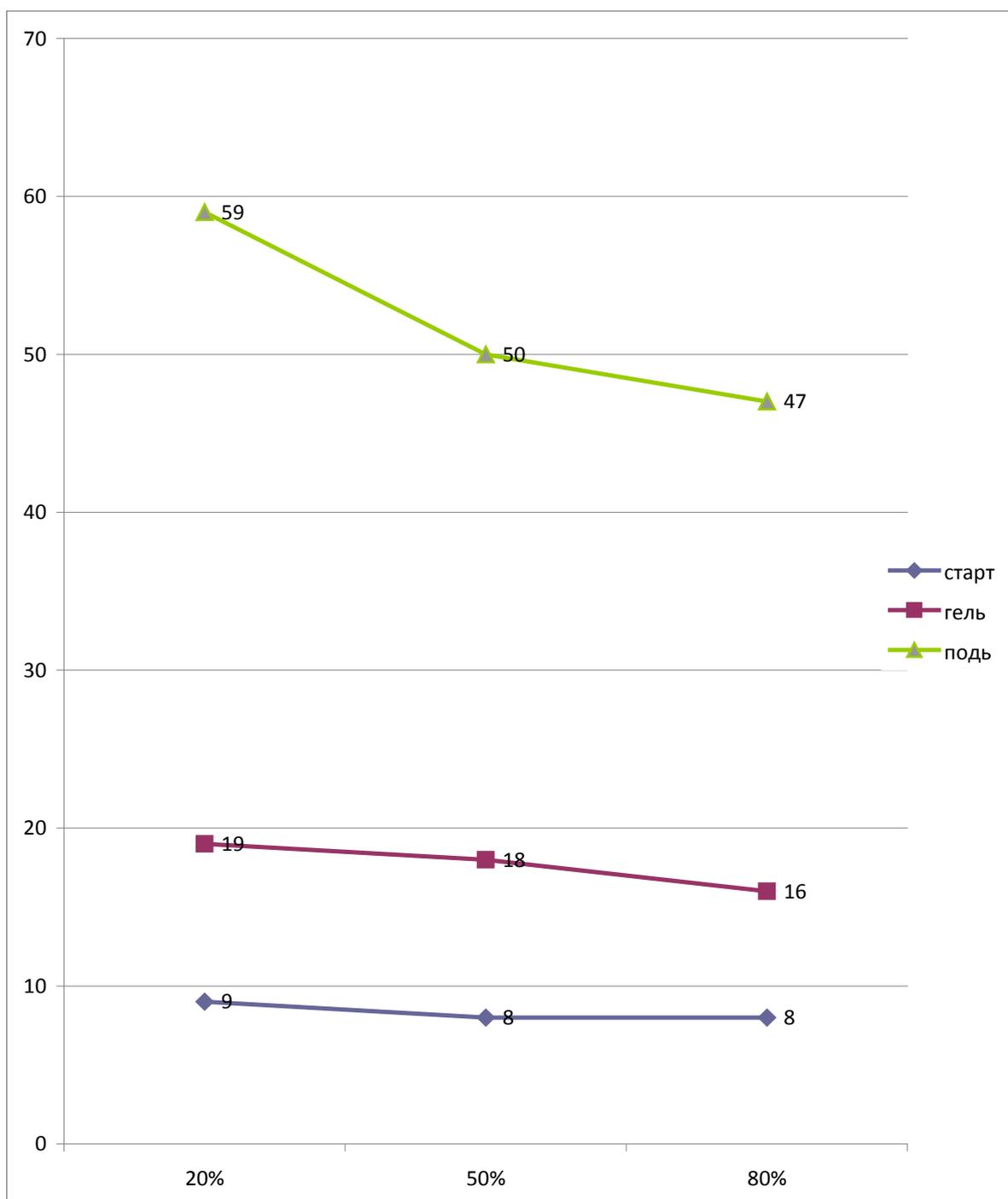


Рис.3.2.2. Зависимость изменения технологических параметров ППУ от содержания в компоненте А олигомера (ВПЭТФ:ДЭГ 1:2,5).

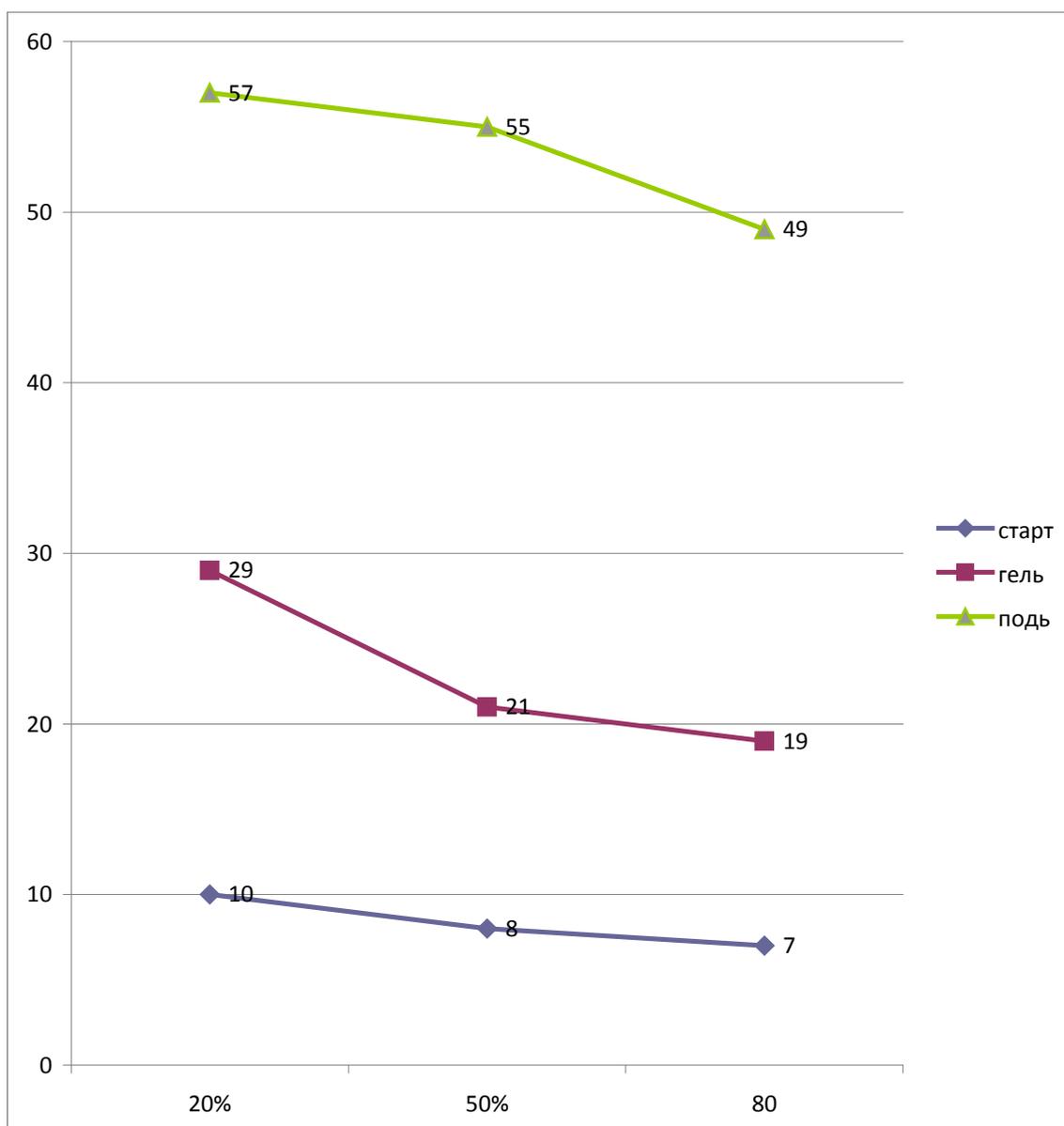


Рис.3.2.3. Зависимость изменения технологических параметров ППУ от содержания в компоненте А олигомера (ВПЭТФ:ДЭГ 1:3).

С целью оптимизации рецептуры ЖППУ изучено влияние условий синтеза, строения, а также концентрации олигомера на параметры формования и физико-механические свойства ЖППУ.

Изменение содержания олигомера в композиции для вспенивания сказывается и на физико-механических свойствах ЖППУ, полученных с их применением. Вместо количества Лапроль – 805 мы заменили продукт алкоголиза ВПЭТФ в количестве 20% , 50% и 100%.

Для получения ЖППУ нами были проверены продукты алкоголиза ВПЭТФ и ДЭГ при соотношениях 1:2, 1:2,5, 1:3.

Таблица.3.2.1. Влияние содержания продукта алкоголиза в составе ППУ-307 на его технологические параметры вспенивания и физико-механические свойства.

Олигомер ПЭТФ:ДЭГ 1:2	Рецептура	Параметры вспенивания t , время			Кажущаяся плотность кг/м <sup>3</sup>	Горючести		Водопогло- щения кг/м <sup>2</sup>
		старт	гель	подъём		%	t <sub>гор.с</sub>	
20%	Олигомер - 15 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 – 55 ПИЦ - 178	9	22	57	38	65	14	0,212
50%	Олигомер - 35 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 – 35 ПИЦ - 183	8	20	50	36,6	64	15	0218
80%	Олигомер - 55 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 –15 ПИЦ – 201	7	18	49	34	63,5	16	0,220
100%	Олигомер - 70 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 – 0 ПИЦ - 205	7	21	53	31	62	18	0,232

Таблица.3.2.2. Влияние содержания продукта алкоголиза в составе ППУ-307 на его технологические параметры вспенивания и физико-механические свойства.

Олигомер ПЭТФ:ДЭГ 1:2.5	Рецептура	Параметры вспенивания t , время			Кажущаяся плотность кг/м <sup>3</sup>	Горючести		Водопогло- щения кг/м <sup>2</sup>
		старт	гель	подъём		%	t <sub>гор.</sub> С	
20%	Олигомер - 15 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 – 55 ПИЦ – 188	9	19	59	37	62	16	0,221
50%	Олигомер - 35 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 – 35 ПИЦ – 197	8	24	50	37	60,8	17	0223
80%	Олигомер - 55 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 – 15 ПИЦ – 206	8	25	47	33	59,7	18	0,230
100%	Олигомер - 70 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 – 0 ПИЦ - 221	7	17	55	33	58,4	19	0,239

Таблица.3.2.3. Влияние содержания продукта алкоголиза в составе ППУ-307 на его технологические параметры вспенивания и физико-механические свойства

Олигомер ПЭТФ:ДЭГ 1:3	Рецептура	Параметры вспенивания t , время			Кажущаяся плотность кг/м <sup>3</sup>	Степень горючести %	Водопогло- щения кг/м <sup>2</sup>
		старт	гель	подъём			
20%	Олигомер - 15 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 – 55 ПИЦ – 192	10	29	57	40	61,2	0,227
50%	Олигомер - 35 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 – 35 ПИЦ – 204	8	21	55	38	58,01	0,231
80%	Олигомер - 55 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 – 15 ПИЦ – 218	7	19	49	35	57	0,239
100%	Олигомер - 70 Лапрамол-294 - 30 КЭП-2а - 1,0 Н <sub>2</sub> О - 1,5 Лапрол-805 – 0 ПИЦ - 235	7	18	42	34	56,1	0,246

## ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования алкоголиза ВПЭТФ диэтиленгликолем. С изменением продолжительности алкоголиза получены продукты алкоголиза с различной длиной цепи и различными физико-химическими свойствами.

2. Показано, что заменой труднодоступных и дефицитных полиэфиров в составе ППУ олигомерами гидроксилсодержащих соединений, позволяет повысить прочностные свойства пенопластов.

3. Установлено, что синтезированные полиэфирполиолы являются хорошим сырьём и на их основе можно получать жесткие пенополиуретаны с рядом технически важных свойств

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном основным итогам 2011 года и приоритетам социально-экономического развития на 2012 год.
2. Боравский Б., Рыбальский Н. Кризисное положение с переработкой отходов упаковки//Тара и упаковка. - 1996. - № 2. - С. 22-24.
3. Терехова А.И., Муравин Я.Г., Козина Л.В. Упаковка и проблемы экологии//Упаковка. — 1997. - № 4. - С. 38-39.
4. Милицкова Е.А., Андреева Т.И., Обзор "Конструкционные материалы на основе ПЭТФ", М., НИИТЭХИМ, 1991.
5. Изучение возможности утилизации ПЭТФ-пленки/О.В.Городничая, А. А. Алексеев, Э.А.Кириченко, Т.И.Рыбкина//Материалы науч.-техн.конф. Новомоск.фил.Рос.хпм.-технол.ун-та,г.Новомосковск,7-9дек.1994г. Новомосковск, 1995. - Ч. 1. - С. 182-183.Деп. в ВИНТИ 05.10.95,№2685. Европейский патент, EP, 0766624A1, 09.04.1997.
6. Переработка вторичного полиэтилентерефталата. Кудян С, Ф., Федеров В.Д.,ПесецкийС. С., Филимонов О. В.,Энерго-и материаловлосберегающие экологически чисты технологии; Тезисы 7 международной научно-технической конференции Гродно , 27-28 сент. 2007 Гродно : ГрГУ. 2007 с 105-106 Рус.; рез. Англ.
7. Der Boom des PET. VDI – Nachr. 2001, 2001, №21с, 19.
8. PET – recycling: een technisch – economisch overzicht / Kunst. en rubber.- 1991. – 44, №7с, 12-17.

9. Method of recycling laminated molding : ПАТ. 1707593 . США. МПК с 08 J 11/16 (2006.01) . Kureha corp. Yamane Kazuyuki, Kato Ryo wakamatsu Akiko N: 04799721 заявл 11.11.2004. опубл.0410.2006 г Анг
- 10.Пилунов Г .А. Переработка отходов полиэтилентерефталата/ Химическая промышленность. -2001. № 6. –с 22-28.
- 11.Современных подходы к рециклингу вторичного полиэтилентерефталата. Овчинникова Г.П., Артеменко С.Е ., Р.А. Абдуллаев., // 2008 Пластическая массы , №1, с 27-29
12. Жураев А.Б , Низамов Т. А, Адиллов Р. И, Алимухаммедов М. Г., Магруппов Ф. А, Хим. –пром-сть, 2007. N:11 ст 25-29, Библ 7. Рус
13. Влияние природы Щелочи и ее содержания в исходной реакционной смеси на макрокинетические характеристики глубокого гидролиза ПЭТФ в водных и спиртовых растворах. А.М. Иванов, А.С. Харичкин/ Пластические массы, 2008. №6, с 9-13.
- 14.Пилунов Г .А. Переработка отходов полиэтилентерефталата/ Химическая промышленность. -2001. № 6. –с 22-28.
15. Е.А. Милицкова, И.И. Потапов. Проблема утилизации отходов полиэтилентерефталата.Москва 2000
16. Материалы сайта [www.poliuretan.ru](http://www.poliuretan.ru)
17. Пат. № 53-15920 (Япония). Жесткий пенополиуретан/ Киёта Тоё Хаару.- опубл. РЖХ 1999, 8Т297П.
18. Заявка № 5253546 (Япония). Пенополиуретан/ Тамура Томфуми, Фудзимато Масонори. - опубл. РЖХ 1998, 18Т374П.
19. Пилунов Г. А, Михитарова З. А, Цейтлин Г. М Химическая промышленность. 2001. № 6. Стр. 22-27

20. Жураев А. Б, Адилов Р. И, Алимухамедов М. Г, Магруппов Ф. А  
Пластические массы. 2005. № 3. Ср. 47-53.
21. Yoshroka Toshiaka, Motoki Tsutomu, Okushaki Akitsuki Ind. and Eng.  
Chem. Res. 2001. V.40. № 1. p 75-79.
22. Oku A, Hu L.C, Yamida E Appl. Polym.Sci. 1997. V.63. № 5. p .595-  
601.
23. Петров А. А, Репина Л.П, Фейленштейн Э.Н. Химическое волокно.  
1984. № 5. Ср 8-10.
24. Морозова Т.Ю, Дворко И. М, Крыжановский В.К. У1 Международ.  
Кофрен. По химии и физико-химии олигомеров. Черноголовка. 1997. Т.2.  
ср. 53.
25. Беданокон А.Ю, Борисов В.А, Микитаев А.К, Керевон Т.О, Давыдов  
Э.М, Микитаев М.А. Пластические массы. 2007. № 4. Ср. 48-52.
26. Порфирьева С.В, Петров В.Г, Кольцов Н.И Пластические массы.  
2008. № 2. Ср. 42-47.
27. Конструкционные материалы на основе Полиэтилентерефталаата. М.  
НИИТЭХИМ. 1991. Ср 48.
28. Справочник по пластическим массам. Под ред. Катаева О.Б, Попов Б.А,  
Сажина М. Химия. 1975. Т.2. ср.568.
29. Порфирьева С.В, Петров В.Г, Кольцов Н.И Пластические массы.  
2008. № 2. Ср. 42-47
30. Любартович С.А, Морозов Ю.Л, Третьяков О.Б. Реакционное  
формование полиуретанов. М. Химия. 1990. Ср.288.
31. Порфирьева С.В, Петров В.Г, Кольцов Н.И Пластические массы.  
2008. № 2. Ср. 42-47. Чувашский государственный университет.

32. Lia Xian- feng, Chen Quan Liang . Juzhi gongye polyester IND. 2006. 19 N: 6 с 20-22 . Кит. Рез.Анг.
33. Кудян С. Ф, Федеров В. Д, Песецкий С. С, Филимонов О. В, Энерго-и материаловлосберегающие экологически чисты технологии; Тезисы 7 международной научно-технической конференции Гродно, 27-28 сент. 2007 Гродно : ГрГУ. 2007 с 105-106 Рус. рез. Англ.
34. Lia Xian- feng, Chen Quan Liang . Juzhi Изучение условий алкоголизма отходов полиэтилентерефталата. IND.2006 . 19 N:6 с 20-22 . Кит. Рез.Анг.
35. Rosmaninho Marcelo , Jardim erike, Yoshida Maria I., AraujoMariah, Lago Rochel M,J Appl .Polym. Sei.2006. 102. N:6 с 5284-5291. Библ. 17 .АНГ.
36. Заявка № 5253546 (Япония). Пенополиуретан/ Тамура Томфуми, Фудзимато Масонори. - опубл. РЖХ 1979, 18Т374П.
37. Пат. № 17592 (Япония). Способ получения полиуретанов, Уно Кадзи, Куманда Кодзи, Нагата Косабуро. - опубл. РЖХ 1969, 21С520П.
38. Пат. № 19918 (Япония). Способ получения жестких полиуретановых пен/ Канэко Сэзудзо, Кёгоку Окудзюро. - опубл. РЖХ 1969, 19С624П.
39. Метлякова И.Р., Шаштаева М.Вю., Гоммен Р.А. Использование талового масла в синтезе жестких пенополиуретанов.-Всб.Вспененные пластические массы, 1976, с 72-76.
40. Юркин Ю.Л. Олигомерные полиацетали тригалоидуксусных альдегидови пенополиуретаны на их основе. - Автореф. дисс... канд. хим. наук. -Минск, 1974.-20с.
41. Мозухина Л.В., Евдокимова В.А., Антипова В.Ф., Апухтина Н.П. Свойства уретановых эластомеров, полученных на основе полиэфираминов. - В.кн.: Уретановые эластомеры, Л., Химия, 1971, с49-53.

42. Метлякова И.Р., Шоштаева М.В. Синтез и свойств олигоэфирадипинатов триэтаноламина. - Пласт.массы, 1977, № 1, с 12-14.
43. Иорданская О.А., Шоштаева М.В. Синтез и свойства жестких пенополиуретанов на основе талового масла и низкомолекулярных триолов. -В. сбю: Химия и технология полиуретанов, М., 1977, с 71-78.
44. А.с. № 472136 (СССР). Способ получения пенополиуретанов, Копшева Л.М., Шамов И.В., Тараканов-Шорих О.Г., Гладковский Г.А.-опубл.1975,БИ №20.
45. Пат. № 1590004 (Франция). Proced pour.de mousses de polyurethane. -РЖХ 1971. 10. С 620. П.
46. Пат. № 53-15920 (Япония). Жесткий пенополиуретан/ Киёта Тоё Хаару.-опубл. РЖХ 1979, 8Т297П.
47. А.с. №433181 (СССР). Способ получения жестких пенополиуретанов/Шоштаева М.В., Турецкий Л.В., Юркин Ю.Л., Кузьмина О.Н. - опубл.БИ 1974. №23.
48. Вахтин В.Г. Оптимизация рецептур жестких пенополиуретанов в направлении снижения температурных режимов отверждения. - Автореф. дисс.канд. техн. наук, Владимир, 1978. - 20 с
49. Всесоюзное научно-техническое совещание "Химия и технология производства, переработки и применения полиуретанов и исходного сырья для них". Тез. Докл. - Владимир, 1976, с 31-32.
50. А.с. № 296608 (СССР). Способ получения пенополиуретанов/ Стирна У.К., Перникас Р.Я., Сурна Я.А., Анситс Б.К., Сергеев В.А., Шоштаева М.В.-опубл.БИ1971,№11.

51. Стирна У.К., Перникас Р.Я., Сурна Я.А. Жесткие пенополиуретаны на основе хлорсодержащих простых полиэфиров левоглюкозана.-Пласт.массы, 1971, № 8, с 17-18.
52. Собинина Е.И.б Кнопленко Г.М.,Кафенгауз Н.М. Синтез фосфолхлорсодержащего олигомера для самозатухающих пенополиуретанов. - В. сб. Химия и технология вспененныхпластмасс, Владимир, 1970, с 130-133.
53. Липатов Ю.С. Пенополиуретаны. - В кн. Энциклопедия полимеров, 1977, т. 2, с 567-570.
54. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1996. 288 с.
55. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1989. 279 с.
- 56.Иорданская О.А, Шоштаева М.В. Синтез и свойства жестких пенополиуретанов на основе талового масла и низкомолекулярных триолов. -В. сбю: Химия и технология полиуретанов, М., 1997, с 71-78.
57. Стирна У.К., Перникас Р.Я., Сурна Я.А., Анситс Б.К., Сергеев В.А., Шоштаева М.В. Способ получения пенополиуретанов /-опубл. БИ 1991. №11.
58. Дж.М. Бюиста. Композиционные материалы на основе полиуретанов: Пер. с англ. / Под ред. М.: Химия, 1992. 240 с.
59. Саундерс Д., Фриш К. Химия полиуретанов: Пер. с англ. М.: Химия, 1988. 470 с
60. Порфирьева С.В, Петров В.Г, Кольцов Н.И. Пластические массы. 2008. № 3. Ср. 49-51. Чувашский государственный университет.