

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**

**Irena VITKAUSKIENĖ**

**POLIETILENTEREFTALATO GAMYBINIŲ ATLIEKŲ CHEMINIS  
PERDIRBIMAS: AROMATINIŲ POLIESTERPOLIOLIŲ SINTEZĖ,  
SAVYBĖS IR PANAUDOJIMAS**

**Daktaro disertacija**

**Fiziniai mokslai, chemija (03P)**

**Vilnius, 2011**

Disertacija rengta 2005-2011 metais Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Polimerų chemijos katedroje.

Darbo vadovas:

Prof. dr. Ričardas Makuška (Vilniaus Universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

## TURINYS

SANTRUMPOS.....	5
ĮVADAS .....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	10
1.1. Polietilentereftalato gavimas, savybės ir panaudojimas .....	10
1.2. PET atliekos ir jų perdirbimo būdai.....	16
1.3. Aromatinių poliesterpoliolių sintezė ir savybės .....	26
1.4. PU-PIR putplasčių sintezė, savybės ir panaudojimas.....	39
1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas .....	44
2. DARBO METODIKOS.....	46
2.1. Naudotos medžiagos ir reagentai.....	46
2.2. Sintezių metodikos.....	51
2.2.1. PET glikolizė iki monomerinių struktūrų .....	51
2.2.2. PET atliekų peresterinimas iki aromatinių poliesterpoliolių.....	51
2.2.3. PU-PIR putplasčių sintezė.....	53
2.3. Aktyvaus eksperimento planinės matricos sudarymas .....	54
2.4. Analizių metodikos .....	57
2.4.1. Medžiagų tyrimas diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu .....	57
2.4.2. Lakių medžiagų kiekio nustatymas dujinės chromatografijos metodu .....	57
2.4.3. Spektroskopiniai tyrimai .....	57
2.4.4. Drėgmės nustatymas .....	58
2.4.5. Karboksigrupių kiekio ir rūgščių skaičiaus nustatymas.....	58
2.5. PET glikolizės produktų tyrimas .....	59
2.5.1. BHET atskyrimas ir išeigos apskaičiavimas .....	59
2.5.2. Glikolizės produktų identifikavimas plonasluoksnės chromatografijos metodu.....	59
2.5.3. Ciklinių oligomerų atskyrimas ekstrakcijos būdu.....	60
2.6. APP savybių tyrimas.....	60
2.6.1. APP dinaminės klampos nustatymas .....	60
2.6.2. APP stabilumo (drumstumo) ir spalvos įvertinimas .....	60
2.6.3. APP hidroksilų skaičiaus nustatymas.....	60
2.6.4. APP rūgščių skaičiaus nustatymas .....	61
2.6.5. APP sudėties ekvivalento apskaičiavimas .....	62
2.6.6. APP molekulinės masės nustatymas .....	62
2.7. PU-PIR putplasčių savybių tyrimas.....	62
2.7.1. PU-PIR putplasčių formavimo rodiklių matavimas .....	62
2.7.2. PU-PIR putplasčių fizikinių-mechaninių savybių tyrimas....	63
2.7.3. PU-PIR putplasčių tankio nustatymas.....	63

2.7.4. PU-PIR putplasčių uždarų porų kiekio nustatymas .....	63
2.7.5. PU-PIR putplasčių degumo įvertinimas .....	64
2.7.6. PU-PIR putplasčių tyrimas, naudojant kūginį kalorimetrą ...	64
2.7.7. Izocianatinio indekso apskaičiavimas .....	64
2.7.8. Izocianurato išėigos PU-PIR putplasčiuose nustatymas .....	65
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	67
3.1. Gamybinių PET atliekų susidarymas, sudėtis ir savybės .....	67
3.2. Gamybinių PET atliekų glikolizė iki monomerinių struktūrų .....	72
3.3. APP sintezė peresterinant gamybinės PET atliekas .....	78
3.3.1. Adipo rūgšties ir glicerolio įtaka APP savybėms.....	81
3.3.2. APP sintezės aprašymas pagal pilno trifaktoriaus	
eksperimento duomenis .....	84
3.3.3. APP savybių priklausomybė nuo reakcijos mišinio	
ekvivalento .....	88
3.3.4. Peresterinimo katalizatoriaus cheminės sudėties ir	
koncentracijos įtaka APP savybėms.....	89
3.3.5. Kitų funkcinių priedų įtaka APP savybėms .....	91
3.3.6. APP molekulinė masė .....	93
3.3.7. Šalutiniai peresterinimo produktai .....	97
3.3.8. APP sintezė iš tereftalio rūgšties .....	100
3.3.9. Buitinių PET atliekų panaudojimas APP sintezei .....	101
3.4. APP panaudojimas kietų PU-PIR putplasčių sintezei .....	102
3.4.1. PU-PIR putplasčių susidarymo kinetika .....	103
3.4.2. PU-PIR putplasčių fizikinės-mechaninės savybės .....	111
3.4.3. PU-PIR putplasčių terminės savybės ir degumas.....	113
IŠVADOS .....	120
LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	123
PUBLIKUOTŲ DARBŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS .....	136

## SANTRUMPOS

### Medžiagų santrumpos

<b>AA</b>	– acetaldehidas
<b>ADR</b>	– adipo rūgštis
<b>APP</b>	– aromatinis poliesterpoliolis
<b>BHET</b>	– bis(2-hidroksietilen)tereftalatas
<b>CHDM</b>	– cikloheksandimetanolis
<b>DBTL</b>	– dibutilalavodilauratas
<b>DEG</b>	– dietilenglikolis
<b>DMT</b>	– dimetiltereftalatas
<b>DPG</b>	– dipropilenglikolis
<b>EG</b>	– etilenglikolis
<b>EST</b>	– esterinimo produktas – PET tarpinis produktas
<b>FRA</b>	– ftalio rūgšties anhidridas
<b>GL</b>	– glicerolis
<b>GP</b>	– glikolizės produktas
<b>GR</b>	– gintaro rūgštis
<b>HD</b>	– 1,6-heksandiolis
<b>IFR</b>	– izoftalio rūgštis
<b>Lup</b>	– komercinis aromatinis poliesterpoliolis <i>Lupraphen</i>
<b>MDI</b>	– 4,4-metilendifenildiizocianatas
<b>NPG</b>	– neopentilglikolis
<b>PET</b>	– polietilentereftalatas
<b>PIR</b>	– poliizocianuratas
<b>PP</b>	– priešpolimeras (prepolimeras) - PET tarpinis produktas
<b>PPG</b>	– polipropilenglikolis
<b>PU</b>	– poliuretanai
<b>PU-PIR</b>	– poliuretano-poliizocianurato putplastis
<b>Sn(Okt)<sub>2</sub></b>	– alavo (II) oktoatas
<b>TCPP</b>	– trichlorpropilfosfatas

<b>TFR</b>	– tereftalio rūgštis
<b>Ti(OBu)<sub>4</sub></b>	– titano (IV) butoksidas
<b>TMP</b>	– trimetilolpropanas
<b>VR</b>	– vyno rūgštis

### **Sąvokų ir metodų santrumpos**

<b>BMR</b>	– branduolio magnetinis rezonansas
<b>DC</b>	– dujų chromatografija
<b>DSK</b>	– diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
<b>f</b>	– funkcionalumas
<b>IR</b>	– infraraudonųjų spindulių spektroskopija
<b>IV</b>	– ribinis klampos skaičius (angl. <i>intrinsic viscosity</i> )
<b>KFP</b>	– kietos fazės polikondensacija
<b>MMP</b>	– molekulių masių pasiskirstymas
<b>MSC</b>	– molekulių sietų chromatografija
<b>M<sub>w</sub></b>	– vidutinė masinė molekulinė masė
<b>N<sub>OH</sub></b>	– hidroksilų skaičius
<b>N<sub>R</sub></b>	– rūgščių skaičius
<b>PSC</b>	– plonasluoksnė skysčių chromatografija
<b>SFP</b>	– skystos fazės polikondensacija
<b>T<sub>lyd</sub></b>	– lydymosi temperatūra
<b>T<sub>d</sub></b>	– destrukcijos temperatūra
<b>VNF</b>	– vandenyje netirpi frakcija
<b>VTF</b>	– vandenyje tirpi frakcija
<b>M<sub>n</sub></b>	– vidutinė skaitinė molekulinė masė

## ĮVADAS

Visame pasaulyje, taip pat ir Lietuvoje, sparčiai auga polietilentereftalato (PET) poreikis. PET tara užima vis didesnę maisto, gėrimų, farmacijos, kosmetikos ir buitinės chemijos pakuočių rinkos dalį, be to, PET žaliava plačiai naudojama tekstilės, popieriaus pramonėje ir net padangų gamyboje. Didėjant PET gamybai ir jo vartojimui, atsiranda šio polimero atliekų perdirbimo problema, todėl PET atliekų perdirbimo technologijos susilaukia didelio mokslininkų ir aplinkosaugininkų dėmesio. Be buitinių PET atliekų, kurios sėkmingai perdirbamos fizikiniu-mechaniniu būdu, nemažai šio polimero atliekų susidaro PET granulių ir pakuotės gamybos įmonėse. Gamybinės PET atliekos skiriasi ne tik fizikiniais rodikliais, bet ir chemine sudėtimi, gali turėti įvairių priemaišų, todėl jos ne visada yra tinkamos pakuočių gamybai. PET gamintojai ir perdirbėjai priversti tokias atliekas utilizuoti per cheminių atliekų tvarkymo įmones ir kasmet dėl to patiria daug nuostolių.

Pastaruoju metu labai daug dėmesio skiriama cheminiam PET perdirbimui. Taikant cheminį PET atliekų perdirbimą, galima sumažinti nuolat besikaupiančių ir kitais būdais sunkiai perdirbamų PET atliekų kiekį, kartu tausojant gamtinius išteklius (naftos) ir sukuriant aukštos pridėtinės vertės produktus. Svarbiausias cheminio PET perdirbimo produktas – aromatiniai poliesterpolioliai (APP). Tai vienas pagrindinių komponentų gaminant kietus, uždarų porų poliuretano (PU) ar poliizocianurato (PIR) termoizoliacinius putplasčius, kurių panaudojimas pastatų, talpų ir kitų konstrukcijų apšiltinimui sparčiai auga. Pramonėje APP dažniausiai gaunami iš pirminių žaliavų (tereftalio rūgšties, ftalio rūgšties anhidrido, dimetiltereftalato) arba peresterinant buitines PET atliekas. APP savybes galima keisti, keičiant peresterinimo mišinių sudėtį ar sintezės sąlygas.

## **Darbo aktualumas**

PET atliekos yra dviejų rūšių – buitinės ir gamybinės. Didžiausią buitinių atliekų dalį sudaro PET buteliai, kurie mechaniškai perdirbami (smulkinami, plaunami, atskiriant pašalines medžiagas) ir vėl panaudojami PET tarai gaminti. Kitą PET atliekų dalį sudarančios gamybinės atliekos (oligomerai, prepolimerai, polimerų luitai, dulkės ir pan.) pasižymi skirtingomis fizikinėmis savybėmis ir sudėtimi, todėl jų perdirbimas bei utilizavimas yra komplikuoatas ir praktiškai sunkiai įgyvendinamas.

Cheminiame PET perdirbime ypatingą vietą užima PET peresterinimas glikoliais iki aromatinių poliesterpoliolių (APP). Atsižvelgiant į naudojamų atliekų rūšį, jų savybes ir sudėtį, šiuos procesus tenka nuolat tobulinti. PET peresterinimo metu gauti APP dažnai būna labai klampūs, linkę kristalintis, sunkiai susimaišo su porodaros medžiagomis, o tai riboja jų tolimesnį panaudojimą poliuretano (PU) putplasčių gamyboje. Siekiant pagerinti minėtas APP savybes, į sintezės receptūras įtraukiami įvairūs priedai: dioliai, trioliai, dikarboksirūgštys ir jų oligoesteriai. Deja, šie priedai ne visada suteikia reikalingas savybes galutiniam produktui – PU putplasčiams bei jų dangoms. Poliolių savybės ir cheminė struktūra turi didelę įtaką fizikinėms-mechaninėms ir terminėms PU putplasčių savybėms. Nuo poliolių cheminės sudėties priklauso, ar putplasčiai bus standūs, ar lankstūs, trapūs ar ne, atsparūs ugniai ar ne. Stengiamasi susintetinti tokius APP, kad iš jų gauti PU turėtų geras fizikines ir mechanines savybes, būtų termiškai stabilūs ir atsparūs ugniai.

## **Darbo tikslas**

Gamybinės PET atliekas peresterinant dietilenglikoliu, esant glicerolio, adipo rūgšties ar kitų funkcinių priedų, susintetinti aromatinius poliesterpoliolius, tinkamus poliuretano-poliizocianuratinių putplasčių gavimui.

Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti tokie ***uždaviniai:***

1. Ištirti gamybinių PET atliekų, susidarančių įvairiose PET gamybos stadijose, sudėtį ir savybes.



2. Vykdamt gamybinių PET atliekų glikolizę, PET suskaidyti iki monomerinių struktūrų, surasti optimalias bis(2-hidroksietilen)tereftalato gavimo sąlygas.
3. Peresterinant gamybinės PET atliekas dietilenglikoliu, esant glicerolio, adipo rūgšties ar kitų funkcinių priedų, susintetinti aromatinis poliesterpoliolius (APP), ištirti gautųjų APP savybes ir jų priklausomybę nuo peresterinimo mišinio sudėties bei katalizatorių.
4. Iš gamybinių PET atliekų gautus APP panaudoti poliuretano-poliizocianuratinų putplasčių (PU-PIR) sintezei, ištiriant APP sudėties (struktūros) įtaką PU-PIR putplasčių fizikinėms-mechaninėms, terminėms bei degumo savybėms.

### **Mokslinis naujumas ir praktinė svarba**

Pasiūlyti skirtingi cheminio perdirbimo būdai ir sąlygos kiekvienai gamybinių PET atliekų rūšiai. Pirmą kartą nuodugniai ištirta ir matematiškai aprašyta peresterinimo reakcijos mišinyje esančių funkcinių priedų įtaka aromatinų poliesterpoliolių savybėms. Ištirta APP, kuriuose yra glicerolio, adipo rūgšties ir kitų priedų fragmentų, cheminės sudėties ir struktūros įtaka sintetinamų poliuretano-poliizocianuratinų putplasčių fizikinėms-mechaninėms, terminėms ir degumo savybėms. Iš gamybinių PET atliekų sintetinami PU-PIR putplasčiai gali būti puiki žaliava termoizoliacinių statybinių plokščių gamybai.

### **Ginamieji teiginiai:**

1. Aromatiniai poliesterpolioliai, susintetinti peresterinant gamybinės PET atliekas dietilenglikoliu ir turintys adipo rūgšties ir/arba glicerolio fragmentų, mažai linkę kristalintis ir yra stabilūs saugant juos kambario temperatūroje.
2. Poliuretano-poliizocianuratiniai putplasčiai, gauti naudojant APP, kuriuose yra glicerolio ir/arba adipo rūgšties fragmentų, pasižymi geromis fizikinėmis-mechaninėmis savybėmis ir dideliu terminiu stabilumu, joms degant išsiskiria mažesnis šilumos ir dūmų kiekis.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. Polietilentereftalato gavimas, savybės ir panaudojimas

Polietilentereftalatas (PET) yra poliesteris, pasižymintis puikiomis mechaninėmis ir barjerinėmis (užtvartinėmis) savybėmis, cheminiu atsparumu mineraliniams aliejams, rūgštims ir tirpikliams, todėl plačiai naudojamas ne tik maisto produktų, kosmetikos, vaistų, bet ir buitinės chemijos pakuotės (butelių, konteinerių) bei poliesterinio pluošto gamyboje.

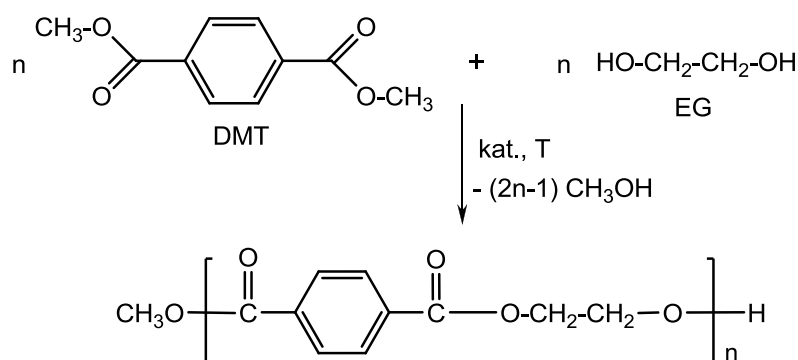
Dvidešimtojo amžiaus 5-ajame dešimtmetyje PET sintezės iš etilenglikolio (EG) ir tereftalio rūgšties (TFR) srityje intensyviai dirbo Didžiosios Britanijos chemikai J.R. Whinfield ir J.T. Dickson, kurie šį polimerą patentavo [1, 2]. 1952-iais metais viena iš žinomiausių chemijos pramonės kompanijų Du Pont PET gamybą komercializavo, tačiau pakuotės pramonėje jis buvo pradėtas naudoti tik septintojo dešimtmečio viduryje. Iki tol jis buvo naudojamas tekstilėje, fotografijos juostelių, vaizdo kasečių, fotoplokštelių rentgeno nuotraukoms gamyboje. Pastaraisiais metais PET tapo ypač populiarus maisto pakuotės srityje. Tai lėmė labai vertingos PET pakuotės savybės: skaidrumas, lengvumas, stiprumas, atsparumas dužimui, estetiškumas, galimybė gauti įvairių formų ir spalvų gaminius. Dar svarbiau tai, kad PET lengva perdirbti beveik visais polimerinėms medžiagoms taikomais perdirbimo būdais.

Šiuo metu visame pasaulyje pagaminama daugiau kaip 40 milijonų tonų PET per metus, ir kiekvienais metais jo kiekiai padidėja 4–8 %. Apie 63 % viso pagaminto poliesterio naudojama tekstilėje, 37 % (15,2 milijonų tonų PET) – pakuotės gamyboje. Apskaičiuota, kad vidutiniškai vienam Europos Sąjungos gyventojui per metus atitenka apie 5 kg PET [3].

PET yra linijinis termoplastikas, atsparus trinčiams, elastingas, gerai išlaikantis formą ir išsaugantis pagrindines eksploatacines savybes nuo  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  iki  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . PET lydą greitai atšaldant iki kambario temperatūros, susidaro amorfinis skaidrus polimeras, kuris virš  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristalinasi. PET gaminiai visada turi ir amorfinių, ir kristalinių sričių. Neorientuoto PET kristališkumo laipsnis

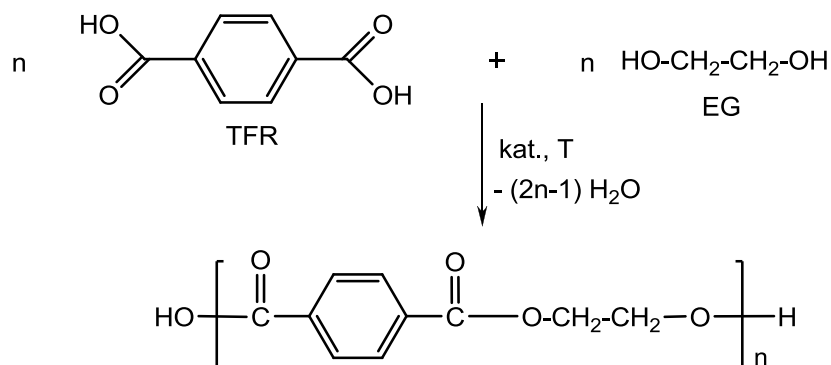
40–45 %, orientuoto – 60–65 %. PET veikiant medžiagomis, skatinančiomis esterinio ryšio hidrolizę – vandeniu, šarmais, rūgštimis, aminais, gali prasidėti jo destrukcija [4, 5].

Ilgą laiką PET buvo gaunamas dimetiltereftalata (DMT) peresterinant EG; šio proceso metu išsiskiria šalutinis produktas metanolis (1.1 schema).



1.1 schema. PET gavimas iš DMT ir EG

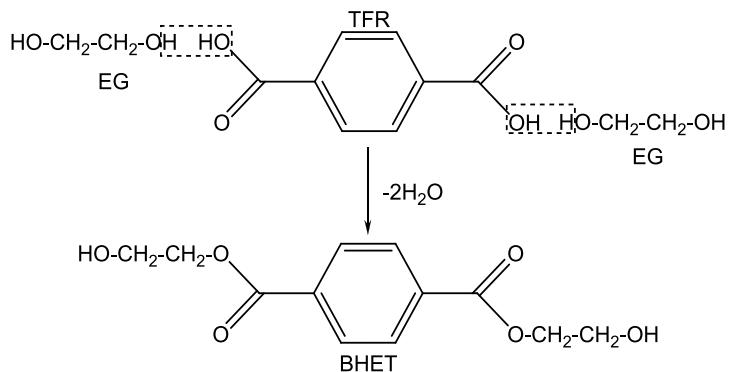
Apie 1960 metus, išmokus gauti gryną tereftalio rūgštį dideliais kiekiais, buvo pereita prie tiesioginio TFR ir EG esterinimo (1.2 schema). Tiesioginis TFR ir EG esterinimas gerokai pranašesnė už DMT peresterinimą, kadangi sunaudojama beveik 14 % mažiau medžiagų (0,87 kg TFR/kg PET, kai tuo tarpu DMT reikia 1,01 kg/kg PET), reakcijos metu neišsiskiria metanolis, mažesnės energetinės ir investicinės sąnaudos [5-7].



1.2 schema. PET gavimas iš TFR ir EG

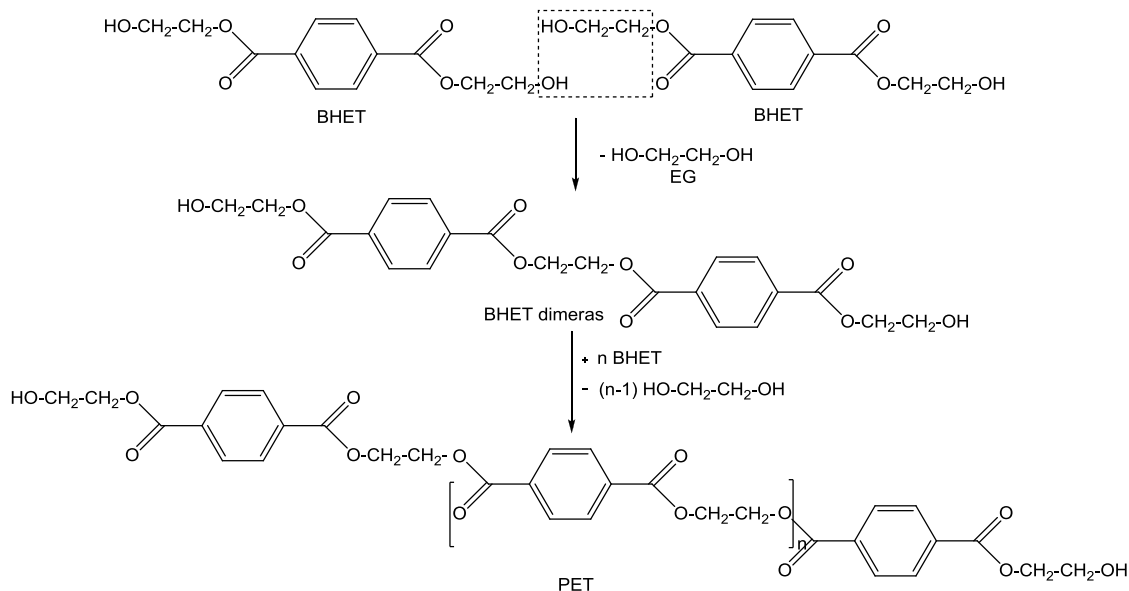
Cheminiu požiūriu PET gamybos procesą galima suskaidyti į dvi pagrindines stadijas [5, 8]:

1) PET struktūrinio monomero paruošimas – TFR ir EG galinių karboksi- ir hidroksigrupių esterinimas. Susidaro – bis(2-hidroksietilen)tereftalatas (BHET), PET gamyboje dažnai vadinamas tiesiog diglikoltereftalatu (DGT):



1.3 schema. BHET susidarymas

2) BHET polikondensacija – peresterinimas. Susidarę oligomerai (dimerai, trimerai, tetramerai ir t.t.) tolimesnės polikondensacijos metu virsta į ilgagrاندį polimerą polietilentereftalatą, išsiskiriant šalutiniam produktui etilenglikoliui.



1.4 schema. BHET polikondensacija

Susintetinto PET vidutinė skaitinė molekulinė masė  $M_n$  gali būti nuo 20 000 iki 60 000 g/mol. Molekulinės masės intervalas parenkamas atsižvelgiant į būsimą produkciją. Pluoštams naudojamas < 20 000 g/mol molekulinės masės polimeras, buteliams nuo 25 000–35 000 g/mol [5, 7, 9]. Viena svarbiausių PET charakteristikų yra jo ribinis klamos skaičius –  $[\eta]$  (dimensija dl/g), gamyboje dažniausiai trumpinamas kaip IV (*angl. intrinsic viscosity*), kuris tiesiogiai koreliuoja su PET molekuline mase. Jei PET IV = 0,60 dl/g, tai jo  $M_n$  bus apie 20 000 g/mol.

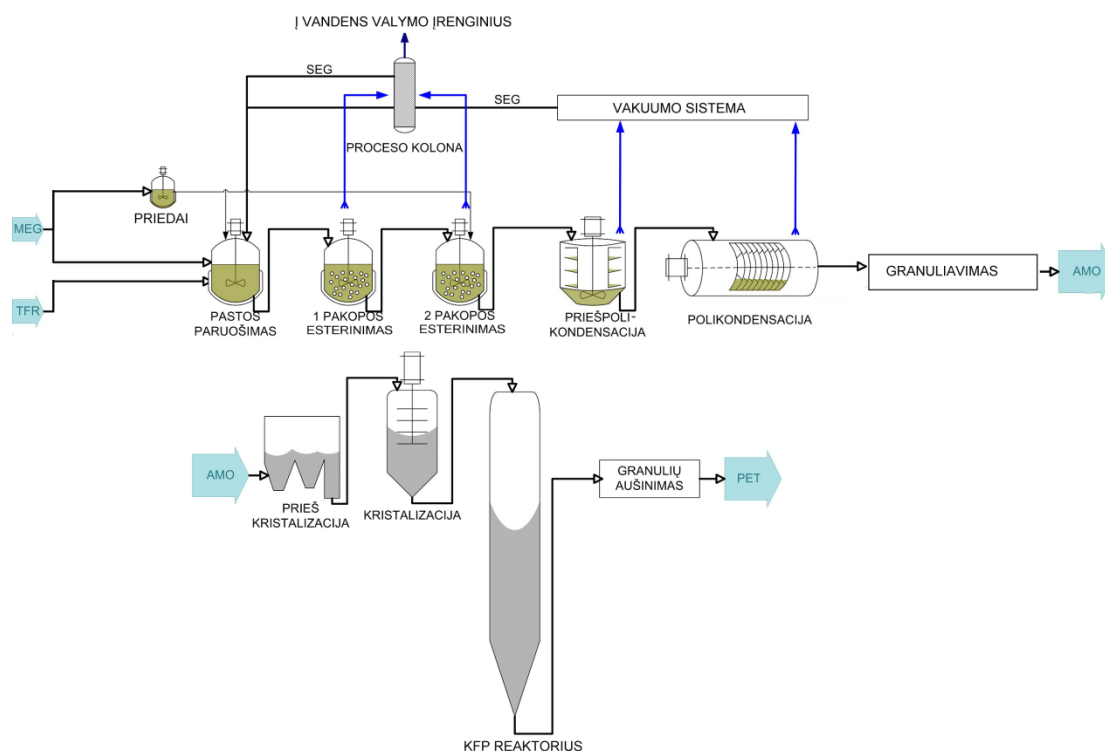
Pramonėje PET gali būti gaminamas nepertraukiamu (*angl. continuous*) ir pertraukiamu/periodiniu (*angl. discontinuous*) būdu. Pertraukiama/periodinė gamyba yra mažo našumo – 20–60 t/parą, vienos partijos metu gali būti pagaminta nuo 1,5 iki 9 t PET, vyksta dviejuose reaktoriuose – esterinimo arba peresterinimo ir polikondensacijos. Šis būdas buvo plačiai naudojamas iki 1963 m. Šiuo metu jis taikomas specializuotų produktų gamybai, kurių realizavimo kiekiai nėra dideli. Atsiradus integruotai nepertraukiamai Zimmer technologijai, PET tapo populiariausiu ir daugiausiai gaminamu poliesteriu. Nepertraukiamas gamybos būdas leido padidinti našumą nuo 60 iki 400 t polimero per parą [5, 9]. Šiandien jau yra technologijos užtikrinančios iki 600–660 t per parą našumą.

Nepertraukiamos polikondensacijos gamybinė linija gana sudėtinga, ją sudarančių reaktorių skaičius priklauso nuo linijos našumo ir naudojamos technologijos. Žinomi keli PET gamybos technologijų kūrėjai: Du Pont, Udhe-Inventa-Fischer, Lurgy Zimmer ir kt. Jų technologijos viena nuo kitos skiriasi reaktorių skaičiumi, jų konstrukcija, proceso parametrais ir našumu [10, 11].

Vykstant reakcijai skystoje fazėje (lydale), gilėjant konversijai, labai padidėja polimero klampa, todėl sulėtėja polikondensacijos eiga, tampa vis sunkiau šalinti šalutinius produktus – vandenį, etilenglikolį, acetaldehidą. PET gamybos procesas dažnai skaidomas į dvi dalis – skystos fazės polikondensaciją (SFP), vykstančią lydale, ir kietos fazės polikondensaciją (KFP), vykstančią granulėse [12, 13]. Šiuo metu atsirado ir kitų gamybos technologijų, kai polikondensacija vykdoma tik skystoje fazėje eliminuojat

kietos fazės polikondensacijos etapą (pvz., angl. *MTR – melt to resin*, *HVSR – high viscosity self cleaning reactor*, *atmospheric pressure – all melt process*, *IntegRex* ir kt.).

Šiame skyriuje smulkiau aprašyta Lurgi Zimmer (buvusi Zimmer AG) nepertraukiamos gamybos technologija naudojama UAB „Neo Group“ gamykloje (1.5 schema).



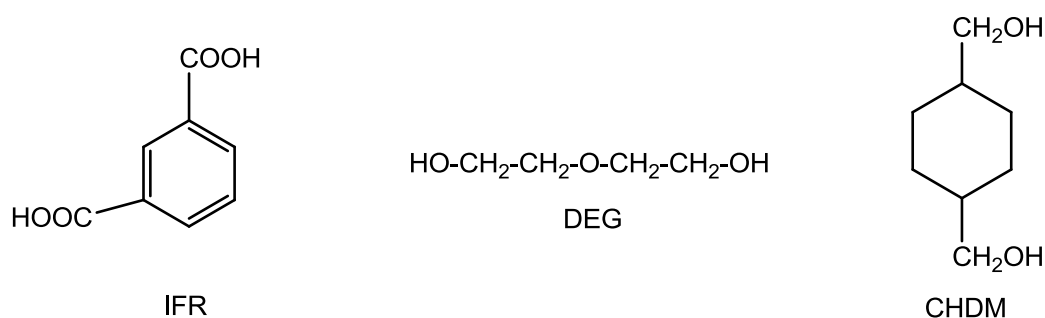
1.5 schema. Lurgi Zimmer nepertraukiamos PET gamybos technologijos principinė schema

SFP – skystos fazės polikondensacijos dalį sudaro pastos paruošimo talpa ir keturi vienas su kitu nuosekliai sujungti reaktoriai – pirmos pakopos esterinimo, antros pakopos esterinimo, priešpolikondensacijos ir diskinis žiedinis polikondensacijos reaktoriai. Pastos paruošimo talpoje sumaišomos (homogenizuojamos) pagrindinės žaliavos – EG, TFR, katalizatorius (dažniausiai stibio ar titano junginiai) ir kiti priedai. Paruošta pasta siurbliais tiekama į pirmos pakopos esterinimo reaktorių. Esterinimas vykdomas 240–260 °C temperatūroje pastoviai šalinant (nustatiliuojant) vandenį [6, 14].

Pirmos pakopos esterinimas vykdomas mažesniame nei 50 kPa slėgyje, o antros pakopos esterinimas – esant atmosferos slėgiui. Pirmos pakopos esterinimo reaktoriuje pasiekama 90–92 % funkcinių grupių (COOH) konversija, lydalo klampa  $IV = 0,093$  dl/g. Antros pakopos esterinimo reaktoriuje pasiekama 95–97 % konversija, lydalo klampa  $IV = 0,097$  dl/g. Reakcijos metu išsiskiriantis vanduo ir etilenglikolio garai nukreipiami į rektifikavimo koloną, kur atskiriamas etilenglikolis ir vanduo. Atskirtas EG vėl gražinamas į gamybą. Priešpolikondensacijos reaktoriuje temperatūra pakeliama iki 260–270 °C ir, siekiant palengvinti EG ir vandens garų pašalinimą, sumažinamas slėgis (iki 1 kPa). Konversija šiame reaktoriuje siekia 99,5–99,7 %, polimero klampa – 0,17–0,26 dl/g. Iš čia klampus lydalas tiekiamas į diskini žiedinį polikondensacijos reaktorių, kur 270–290 °C temperatūroje, esant mažam slėgiui (apie 0,1 kPa) esterinimas vyksta beveik iki galo, polimero IV pasiekia 0,58–0,64 dl/g. Lydalas granuliuojamas. Gautos skaidrios, amorfinės sferinės formos PET granulės gali būti naudojamos tekstilėje ir plėvelių gamybai. Gaminant PET, skirtą butelių gamybai, polimero IV būtina padidinti iki 0,76–0,86 dl/g, todėl granulės toliau tiekiamos į kietos fazės polikondensacijos įrenginį.

KFP – kietos fazės polikondensacijos reaktoriuje vyksta tolimesnė polikondensacija, šiuo atveju – kietame būvyje (granulėse) [15, 16]. Kadangi amorfinės PET granulės virš 80 °C temperatūros minkštėja ir yra grėsmė, kad jos sulips, prieš kietafazę polikondensaciją sudaroma galimybė PET dalinai kristalintis, PET granules pašildžius iki 130–180 °C. Temperatūra KFP reaktoriuje yra 180–235 °C. Reakcija vyksta tik amorfinėse PET dalyse, todėl didėjant kristališkumo laipsniui, reakcija vyksta lėčiau. Šalutiniai polikondensacijos produktai – EG, AA ir vanduo – iš reakcijos zonos pašalinami azoto dujų srautu. Vykstant reakcijai KFP reaktoriuje, PET molekulinė masė padidėja nuo 20 000 iki 30 000 ar net 60 000 g/mol, acetaldehido kiekis sumažėja nuo 50 iki < 1 ppm, PET morfologija pakinta iš amorfinės į pusiau kristalinę (kristališkumo laipsnis > 45 %) [5-7, 14].

PET savybės – lydymosi temperatūra, kristališkumo laipsnis, mechaninis tvirtumas, skaidrumas, barjerinės (užtvartinės) savybės [17] – gali būti keičiamos į PET grandinę įvedant komonomerų: izoftalio rūgšties (IFR) [18], 1,4-cikloheksandimetanolio (CHDM) [19], dietilenglikolio (DEG) ir kt. (1.6 schema).



1.6 schema. Komonomerai, naudojami PET gamyboje

Į PET gali būti dedami įvairūs priedai: UV šviesos stabilizatoriai, dažai, pigmentai, ekstruzijos ir grandinę prailginantys priedai, katalizatoriai ir kt. [20]. Rinkoje esantys PET produktai yra įvairios sudėties ir pasižymi skirtingomis savybėmis; tai priklauso nuo PET gamybai naudojamos receptūros bei pritaikymo sričių [21].

## 1.2. PET atliekos ir jų perdirbimo būdai

Sparčiai didėjant PET panaudojimo galimybėms, auga ir jo poreikis, plečiasi polietilentereftalato gamybos pramonė. Vien Lietuvoje šiuo metu pagaminama apie 500 000 tonų PET granulių, skirtų maisto pakuotei. Be PET granulių gamintojų, Lietuvoje yra nemažai PET pakuotės, ruošinių, plėvelės, pakavimo juostos gamyklų – Retal Europe, Putokšnis, Plastiksė, Retal Baltic, Terekas, Polivektris ir kt. Natūralu, kad PET atliekų, kurių kiekiai smarkiai didėja, perdirbimas kelia susirūpinimą visuomenei. Pastaraisiais metais PET perdirbimo technologijos susilaukia didelio mokslininkų, aplinkosaugininkų, PET gamintojų asociacijų ir Europos Komisijos dėmesio. PET perdirbimą skatina ne tik siekis mažinti nuolat didėjančius atliekų kiekius, kurie teršia aplinką, bet ir sukurti aukštos pridėtinės vertės produktus, kuriuos vėliau būtų



galima sėkmingai panaudoti chemijos pramonėje, taip pakeičiant dalį pirminės žaliavos, gaunamos iš naftos produktų [22].

Yra dvi pagrindinės PET atliekų rūšys – gamybinės ir buitinės. Aplinkos apsaugos agentūros duomenimis, 2009 m. į Lietuvos rinką buvo išleista 13 723 t PET pakuočių. Buitinių PET atliekų perdirbimu Lietuvoje užsiima tik kelios įmonės: UAB „Polivektris“, UAB „Plastiksė“, V. Puidoko IĮ, UAB „Veeko“, UAB „Vienituras“, UAB „Nagisa“, UAB „PET Group“. Neseniai savo veiklą pradėjo dirbtinio pluošto gamykla UAB „Dature“, kurioje iš antrinės PET žaliavos gaminamas sintetinis pluoštas, skirtas neaustų medžiagų gamybai, kuris naudojamas kaip užpildas namų tekstilės gaminiuose, stogų dangoms, verpalams, siūlams.

Dažniausiai buitinės PET atliekos yra smulkinamos, plaunamos ir perdirbamos į granules ar kitus gaminius – pakavimo juostas, plėvelę ir pan. Jei buitinių atliekų surinkimas daugelyje Europos Sąjungos valstybių organizuojamas per taros surinkimo ir užstato sistemas, tai gamybinių atliekų, susidarančių įvairiose PET gamybos stadijose ir pasižyminčių skirtingomis fizikinėmis charakteristikomis bei sudėtimi, perdirbimas nėra apibrėžtas [23]. Labiausiai pažengusios PET surinkimo ir perdirbimo srityje yra Vokietija, Prancūzija, Italija. Jos perdirba apie 53,5 % viso surenkamo PET plastiko Europoje (1 258 000 tonų per metus) [24].

PET pakuotės ir kitų PET gaminių gamyklose susidaro nemaža dalis gamybinių atliekų, kuri dėl patekusių priemaišų negali būti pakartotinai gražinta į gamybą. Gamyklose atliekos susidaro įvairiose proceso stadijose: polikondensacijos, ekstruzijos, granuliavimo, dulkių atskyrimo, ruošinių liejimo, butelių pūtimo, plėvelės formavimo metu ir pan.

Vien tik pirminio PET granulių gamyboje susidaro apie 0,3 % PET atliekų (nuo pagaminto produkto kiekio). Galima išskirti kelias pagrindines gamybinių atliekų susidarymo priežastis pirminio PET gamyklose:

- 1) *Irenginių techninė priežiūra*; siekiant užtikrinti efektyvų ir ilgalaikį įrangos darbą, periodiškai atliekami techniniai patikrinimai ir aptarnavimas, keičiamos susidėvėjusios dalys, atliekami valymo darbai. Atliekos susidaro,

stabdant granulatorius, keičiant filjeres, peilius ir filtrus, valant reaktorius ir vamzdynus. Kas penkis metus atliekamas kapitalinis visos gamybinės įrangos remontas.

2) *Neišvengiama proceso dalis*; pagrindinio proceso metu susidaro šalutiniai reakcijos produktai, kuriuos būtina atskirti, norint gauti geros kokybės galutinį produktą. Iš SFP vakuuminės sistemos ir filtrų reikia atskirti oligomerus, iš povandeninio granuliavimo įrenginio – šlapias amorfinio polimero dulkes, iš KFP sistemos – kristalinio polimero dulkes; be to, atliekos susidaro įrangos paleidimo/stabdymo metu.

3) *Nukrypimai nuo technologinio režimo*; vykdant gamybą, kartais gaunami produktai, kurių bent vienas iš kokybės rodiklių nukrypsta nuo standartinių produktų specifikacijos. Pvz., netinka spalva, klampa, lydymosi temperatūra, komonomerų kiekis, acetaldehido kiekis, dulkių kiekis ir pan. Esant net nedideliems nukrypimams, produktas negali būti panaudotas maisto pakuotės gamybai ir tampa gamybine atlieka.

4) *Nenumatyti remonto darbai*; tai avarijų ar gedimų likvidavimo darbai, kurių numatyti iš anksto neįmanoma. Tokiems darbams priskiriami: siurblių, maišyklių, vamzdynų įtrūkimų, slėgio daviklių gedimų šalinimo darbai, filtrų valymas (kamščių šalinimas) ir pan.

5) *Atliekos mėginių paėmimo vietose*; siekiant užtikrinti nuolatinę gaminamo produkto kokybę, tikrinami visų tarpinių produktų kokybės rodikliai. Mėginiai periodiškai imami iš pastos paruošimo talpos, pirmos ir antros pakopos esterinimo įrenginių, priešpolikondensacijos reaktorių, tiriamos amorfinės granulės, gautos SFP, ir kristalinės granulės, gautos KFP metu.

### ***1.2.1. Necheminiai PET perdirbimo būdai***

#### *Mechaninis perdirbimas*

Mechaninio perdirbimo metu PET atliekos rūšiuojamos, susmulkinamos, plaunamos, atskiriant pašalines medžiagas – popierių, metalą ir kitos rūšies

plastiką, kaip polivinilchloridą (PVC), polietileną (PE), polipropileną (PP) ir kt. Gautos susmulkintos atliekos, dar vadinamos „PET dribsniais“ (*angl. PET flake*), gali būti naudojamos naujam produktui gauti, tačiau tokiu būdu gauti plastikai neatitinka kokybės reikalavimų, taikomų maisto pakuotės gaminiams. Mechaninio perdirbimo metu, naudojant intensyvų karštą plovimą ir specialias chemines medžiagas (pvz., NaOH), galima gauti „PET dribsnius“, tinkamus maisto pakuotei [[25-29](#)].

Neseniai Kauno technologijos universiteto Aprangos ir polimerinių gaminių technologijos katedroje [[30](#)] buvo atlikti tyrimai, siekiant panaudoti disperguotas PET atliekas (susmulkintus ir pasendintus butelius) polichloropreninėms adhezinėms kompozicijoms užpildyti. Tyrimai parodė, kad klijų užpildymas disperguotu antriniu PET yra tikslingas tiek ekonominiu, tiek ekologiniu požiūriu – atsiranda galimybė panaudoti polimerines atliekas kaip žaliavą, gerinančią adhezinių kompozicijų ir klijų sukibimo savybes bei mažinančią lakių organinių tirpiklių sąnaudas, o kartu ir aplinkos taršą. PET ir PET atliekų mišinys gali būti naudojamas polimerinių betoninių dangų ir kompozitų gamybai [[31](#), [32](#)].

### *Fizikinis perdirbimas*

Pirmiausia atliekamas mechaninis PET perdirbimas – žaliava smulkinama ir plaunama, atskiriamos mechaninės priemaišos. Tokiu būdu gautas polimeras išlydomas ekstruderyje, lydalas filtruojamas ir susmulkinamas į vienodo dydžio granules. Tai patikimesnis, bet brangesnis perdirbimo būdas. Fizikinio perdirbimo trūkumas tas, kad jo metu polimeras praranda buvusias savybes, sumažėja jo klampa, o taip pat ir vidutinė molekulinė masė. Polimero destrukciją ekstruzijos metu skatina likusios plovimo metu naudotos medžiagos – vanduo, šarmai, rūgštys ir kt. Paprastai po ekstruzijos pakinta produkto spalva (atsiranda gelsvas atspalvis), padidėja galinių karboksi- ir hidroksigrupių kiekis. Norint išsaugoti polimero savybes, antrinė polimerinė žaliava intensyviai džiovinama, lakūs organiniai junginiai ir drėgmė šalinami naudojant vakuumą, atliekos sumaišomos su pirmine PET žaliava arba

naudojami grandinę prailginantys priedai [22, 26, 27, 33]. Antrinio PET klampa gali būti padidinama ir kietos fazės polikondensacijos įrenginyje, tačiau šis būdas yra labai brangus ir neekonomiškas.

### *Energiją atkuriantis perdirbimas*

Tai elektros ar šiluminės energijos gavimas iš polimerinių atliekų, jas naudojant kaip kurą. Patalpų šildymas deginant komunalines atliekas yra plačiai paplitęs Šveicarijoje (sudeginama apie 80 % visų komunalinių atliekų), Japonijoje (70 %), Danijoje (65 %), Švedijoje ir Vokietijoje (50 %) [26]. Vieno litro skysto kuro šiluminė vertė yra 44 MJ, o vieno kilogramo polietileno ar polistireno šiluminė vertė – 46 MJ, PET ir PVC – 22 MJ [28]. Palyginimui, sudeginus vieną kilogramą medžio anglies briketų, išsiskiria 20 MJ energijos. Apskaičiuota, kad deginant vieną toną polimerinių atliekų galima sutaupyti apie 250 litrų mazuto. Deginimas – efektyvus būdas užterštų organinių atliekų kiekiui mažinti, jeigu tos atliekos negali būti kitaip perdirbtos ir todėl išmetamos į sąvartynus. Didžiausias šio perdirbimo būdo trūkumas yra teršalų pasklidimas ore per dujinę emisiją ar pelenus. Didžiąją degimo procesų dujinės emisijos dalį sudaro anglies dioksidas, azotas ir vanduo, tačiau išmetamosiose dujose gali būti ir anglies monoksido, sieros oksidų, azoto oksidų, vandenilio chlorido bei maži dioksinų ir furanų kiekiai [34].

### *Biologinis perdirbimas*

Biologiniu perdirbimu laikomas toks procesas, kurio metu dėl gyvų organizmų poveikio polimeruose vyksta grandinės skilimo procesai (oksidacija, hidrolizė ar kiti). Mikroorganizmai išskiria fermentą, kuris sorbuojasi prie polimero paviršiaus ir jį nuosekliai „karpo“ į trumpesnius fragmentus. Po to bakterijos absorbuoja polimero molekulių fragmentus ir fermentų pagalba suskaido iki CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> ir kitų metabolitų. Poliesterių biologinio skaidymo greitis labai priklauso nuo polimerinės grandinės lankstumo. Daugelis aromatinių poliesterių, tarp jų PET, yra gana atsparūs biologiniam skaidymui. Bakterijos nesugeba skaidyti kristalinių polimero

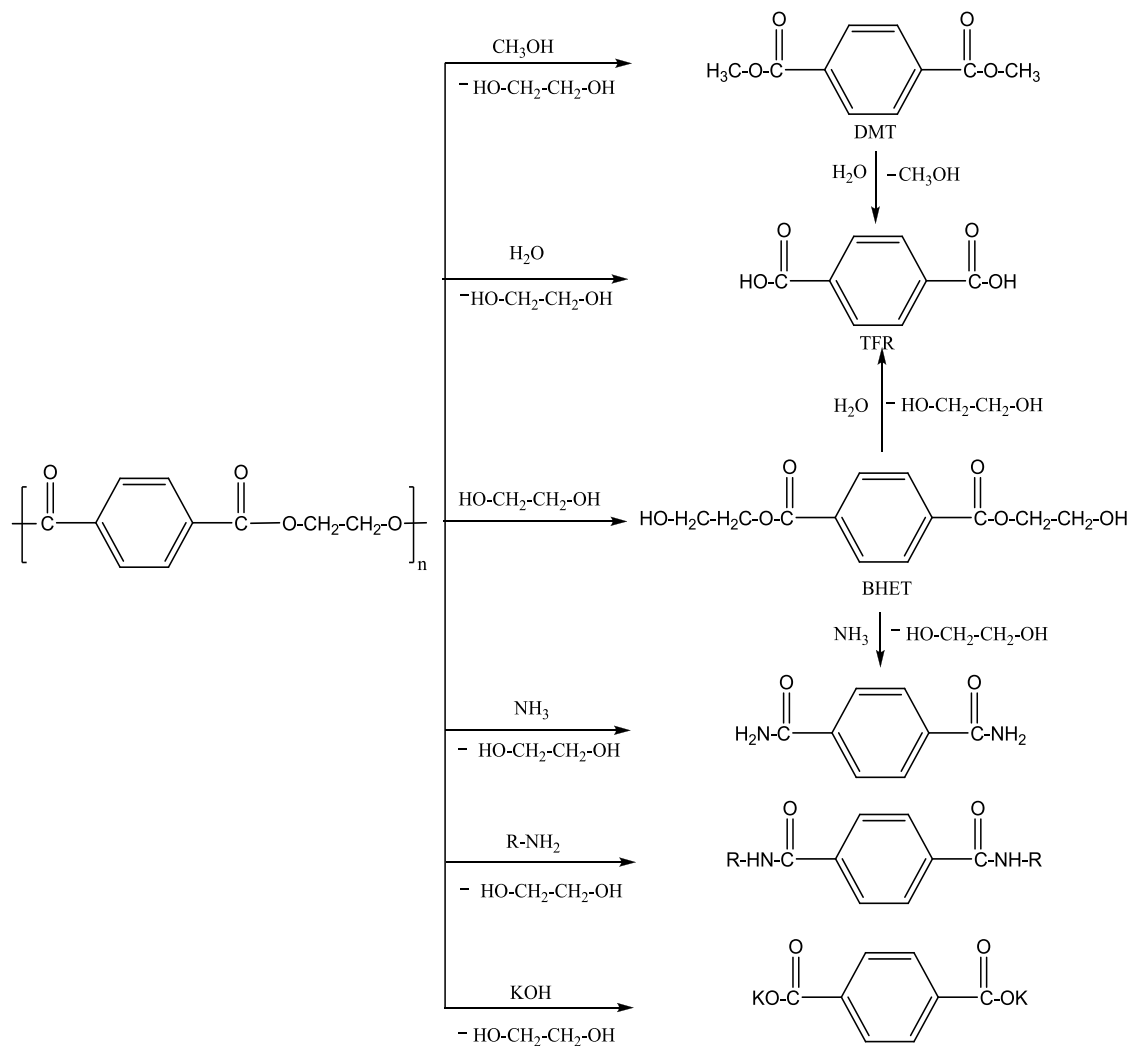
struktūrų. Literatūroje užsimenama [26, 35], kad naudojant specialius priedus, galima gaminti tokius PET pluoštus ir pakuotę, kuriuos skaidytų mikroorganizmai ir jų išskiriami fermentai lipazės. Tada PET natūraliai suirtų iki CO<sub>2</sub> ir vandens per 5–10 metų. Tačiau tokie priedai nesulaukė populiarumo ne tik dėl aukštos kainos, bet ir dėl problemų, susijusių su antriniu PET perdirbimu. Masinis tokių priedų naudojimas pakuotės gamyboje gali suardyti dabar egzistuojančią PET surinkimo ir perdirbimo sistemą, kadangi nėra būdų, kaip bioskalų poliesteri atskirti nuo neskalaus.

### **1.2.2. Cheminiai PET perdirbimo būdai**

Cheminis PET perdirbimas – tai poliesterio depolimerizacija gaunant tereftalio rūgštį (TFR), bis(2-hidroksietilen)tereftalatą (BHET) ar kitus mažamolekulius junginius, kurie gali būti naudojami naujiems polimerams gaminti. Atsižvelgiant į perdirbimo metodiką ir naudojamus reagentus, galima išskirti keletą pagrindinių cheminio perdirbimo būdų: alkoholizę, hidrolizę, glikolizę, aminolizę, amonolizę, šarminę hidrolizę (1.7 schema) [4, 22, 23, 26, 36-38].

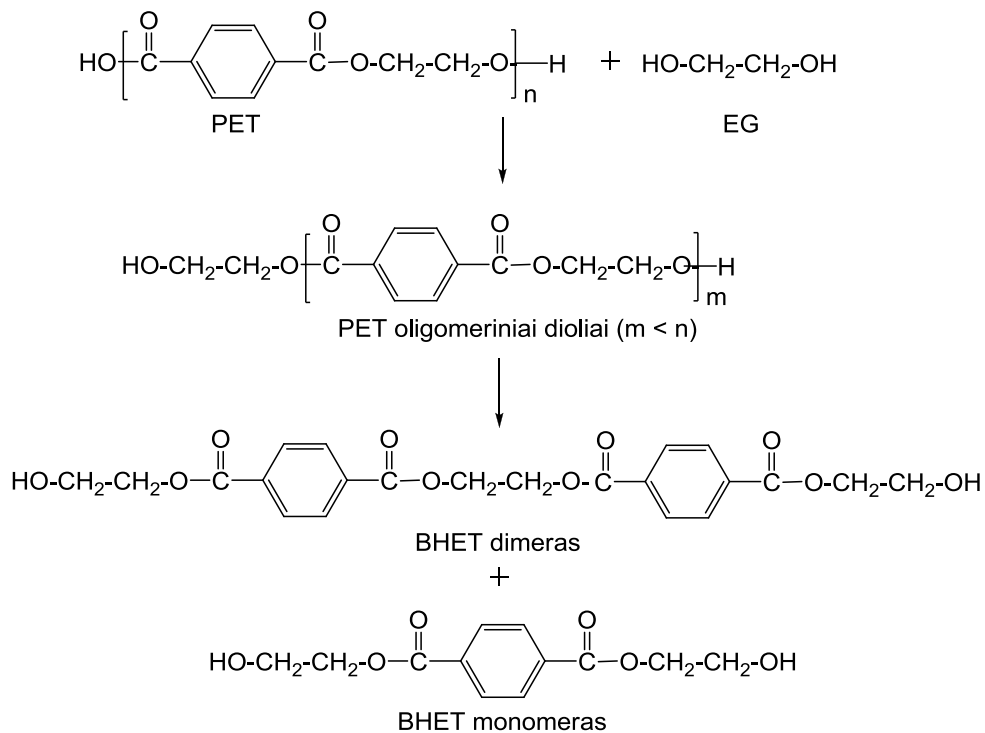
Glikolizė yra vienas iš patraukliausių ir dažniausiai naudojamų cheminio perdirbimo būdų. Jos metu PET makromolekules skaldo glikolio (dažniausiai EG) perteklius, susidarant oligoesterdioliams, BHET monomerui ir dimerui (1.8 schema) [39, 40].

Depolimerizacijos metu nutraukiamas PET esterinis (–COO–) ryšys ir įvedamas glikolio fragmentas, turintis galines hidroksigrupes (–OH). Šiai reakcijai pagreitinti naudojami peresterinimo katalizatoriai; dažniausiai metalų (Zn, Mn, Co, Pb, Sb) acetatai, rečiau – neorganinės druskos, tokios kaip titano (IV) fosfatas ar titano (IV) chlorido ir trietilfosfato PO(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mišinys. 1.9 schemoje parodytas galimas PET glikolizės reakcijos mechanizmas, katalizatoriumi naudojant metalo acetatą [26, 40-42].

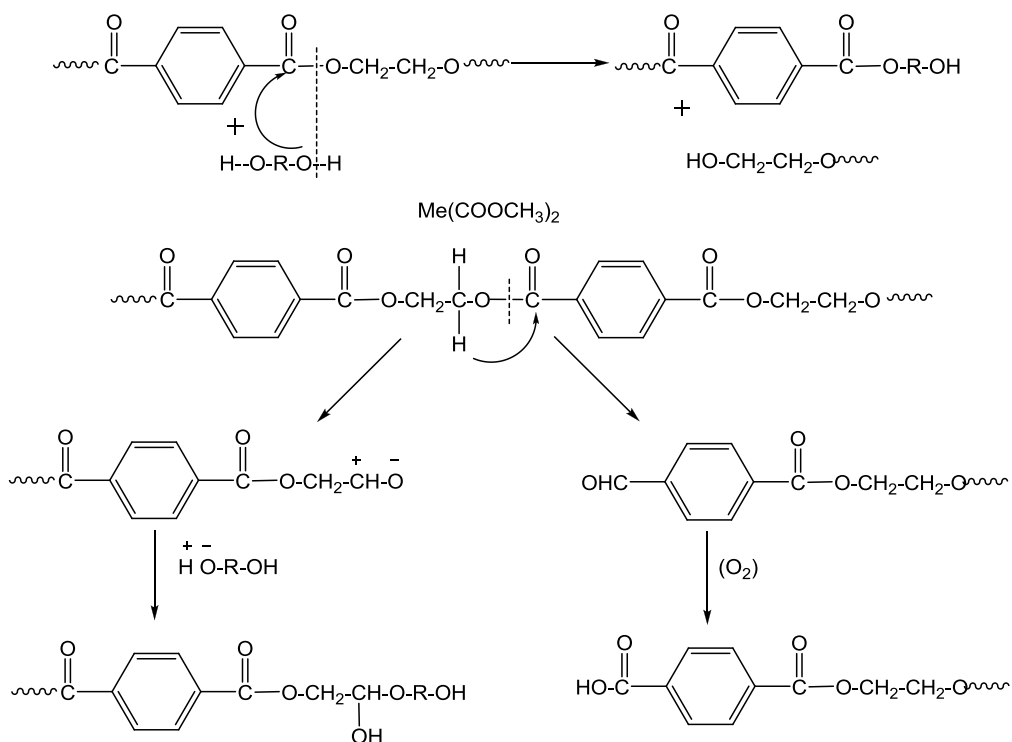


1.7 schema. PET cheminio perdirbimo būdai

Poliesterio glikolizė labai priklauso nuo reakcijos sąlygų: katalizatoriaus, temperatūros, glikolizės trukmės, naudojamų glikolių ir jų koncentracijų [26, 39, 41, 43]. PET skilimo reakcija gali būti ženkliai pagreitinta, dalį EG pakeičiant eteriniais tirpikliais: dioksanu, tetrahidrofuranu, dimetoksietanu [42].



1.8 schema. PET glikolizė EG iki oligoesterdiolių, BHET dimerų ir monomerų



1.9 schema. PET glikolizės mechanizmas; R – glikolis (EG, DEG ir kt.), Me – metalas

C.H. Chen ir kt. labai nuodugniai ištyrė PET glikolizės reakcijas, įvertino reakcijos sąlygų įtaką PET skilimui [44-47]. Jie nustatė, kad didžiausią įtaką esterinių ryšių konversijai turi katalizatoriaus koncentracija, po to seka glikolizės temperatūra ir glikolizės trukmė. Nustatytos palankiausios glikolizės reakcijos sąlygos, leidžiančios pasiekti 100 % konversijos laipsnį: reakcijos temperatūra 190 °C, trukmė 1,5 val., katalizatoriaus ( $Mn(COOCH_3)_2$ ) koncentracija 0,025 mol 100 kg PET [44-47]. Buvo pastebėta, kad nuo glikolio kiekio priklauso gaunamų produktų savybės, būtent, funkcionalumas ir molekulinė masė [26]. Vykdamt dalinę PET glikolizę 220 °C temperatūroje ir 0,15–0,5 MPa slėgyje bei EG:PET moliniam santykiui esant 2,5:1, per 2 val. pasiekama 50 % BHET išėiga [48].

A.S. Goje ir S. Mishra tyrė PET dribsnių glikolizės EG reakcijos kinetiką ir nustatė, kaip ji priklauso nuo slėgio, temperatūros, dalelių dydžio, reakcijos trukmės ir katalizatoriaus cheminės sudėties bei kiekio [49].

PET glikolizės reakcijos greitis priklauso ir nuo naudojamų PET atliekų molekulinės masės, kristališkumo laipsnio ir dalelių dydžio. Kuo smulkesnė frakcija, mažesnė molekulinė masė ir mažesnis kristališkumo laipsnis, tuo greičiau vyksta depolimerizacija. Kiekvieną kartą naudojant vis kitokias PET atliekų rūšis, reikia iš naujo parinkti optimalias reakcijos sąlygas: temperatūrą, trukmę bei naudojamo glikolio kiekį. Glikolizei naudojant buitines PET atliekas, gaunami mažamolekuliai produktai, be to, gautus oligomerus sunku išgryninti, t. y., pašalinti pigmentus, dažus ir pakuotės gamyboje naudojamus priedus [4, 28].

BHET išgryninamas glikolizės reakcijos mišinį virinant vandenyje (100 °C) ir atskiriant neištirpusias oligomerų nuosėdas. Atvėsinus filtratą, BHET iškrenta baltų adatėlės formos kristalų pavidalu [41-43]. BHET gali būti atpažistamas matuojant hidroksigrupių kiekį (BHET monomeras – 441,5 mg KOH/g; BHET dimeras – 251,3 mg KOH/g, neišgrynintas glikolizės produktas – 366 mg KOH/g), lydymosi temperatūrą (BHET – 107–110 °C, oligomerų ir BHET dimerų mišinio – 170–175 °C) arba užrašant  $^1H$  BMR ir FT-IR spektrus [39, 40, 43, 50]. Tokiu būdu gautas ir išgrynintas BHET gali būti vėl



panaudotas PET gamyboje. Dėl sudėtingos ir brangios gryninimo technologijos šis būdas mažai taikomas pramoniniu mastu.

Glikolizės būdu gauti monomerai ir kiti mažamolekuliai junginiai, jų net negryninus, naudojami nesočių poliesterių sintezei. PET glikolizės produktui reaguojant su maleino rūgšties anhidridu, propilenglikoliu, tetraetilenglikoliu, alifatinėmis dikarboksirūgštimis, *p*-hidroksibenzenkarboksirūgštimi, tirpinant juos styrene arba trietilenglikolmetakrilate, gaunami nesotūs poliesteriai, kuriems būdingos geros terminės bei mechaninės savybės, ir jie gali būti naudojami polimerinių skiedinių ir betono gamyboje [40, 50-57].

BHET ir jo oligomerų mišinys taip pat gali būti naudojamas stiklo pluoštu sutvirtintų plastikų gamyboje. Tam PET glikolizės produktas 80 °C temperatūroje ištirpinamas nesočiame poliesteryje, pridedama toluendiizocianato, ir šiuo mišiniu impregnuojamas sutvirtinantis stiklo pluoštas. Tokiu būdu suformuota kompozicinė laminato plokštė džiovinama 100 °C temperatūroje [52]. Toluendiizocianatas reaguoja su PET glikolizės produkto hidroksigrupėmis ir veikia kaip tinklinimo agentas. Šie polines grupės turintys mišinio komponentai padidina bendrą nesočių poliesterių mišinio poliškumą (nesotūs poliesteriai dažniausiai tirpinami nepoliniuose organiniuose tirpikliuose, pvz., styrene), todėl pagerėja komponentų suderinamumas, stiklo pluošto drėkinimas/impregnavimas, adhezinės ir mechaninės kompozitų savybės.

Literatūroje yra aprašytas ir PET glikolizės produktų panaudojimas bioskalaus etilentereftalato ir pieno (2-hidroksipropano) rūgšties kopoliesterio sintezei. Iki tol sintezei naudotas DMT buvo pakeistas PET glikolizės produktu. Nustatyta, kad tokiu būdu gautiems etilentereftalato – pieno rūgšties kopoliesteriams būdingas geras hidrolizinis skalumas ir terminis stabilumas, jie buvo lengvai perdirbami ekstruzijos bei liejimo slegiant metodais [48].

Nesotūs poliesterdioliai, gauti PET glikolizės produktą polikondensuojant su maleino rūgšties anhidridu, pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis ir naudojami alkidinių dervų, skirtų emaliniams dažams, gamybai, pakeičiant tradicinius glikolius [38, 53, 54].

Pastebėta, kad nesočiųjų poliesterių savybės priklauso tik nuo naudojamų glikolių, bet nepriklauso nuo PET atliekų cheminės sudėties ir savybių, todėl papildomas PET butelių ir kitų atliekų rūšiavimas nėra labai svarbus [4, 22, 26, 42].

### 1.3. Aromatinių poliesterpoliolių sintezė ir savybės

Aromatiniai poliesterpolioliai (APP) yra klampios, vaškingos ar aliejingos medžiagos, dažniausiai gaunamos ftalio rūgšties anhidridą (FRA), dimetiltereftalatą (DMT), tereftalio rūgštį (TFR) ar izoftalio rūgštį (IFR) veikiant dioliais (DEG, EG ir pan.), arba poliesterius (pvz., PET atliekas) peresterinant aukštesnės eilės glikoliais. Iki 1980 metų šių poliolių panaudojimas kietų PU putplasčių gamybai buvo labai ribotas, kadangi dėl atsparumo hidrolizei pranašesni ir plačiau naudojami buvo polieterpolioliai [58].

Pirmasis APP buvo mažos molekulinės masės poliolis, susintetintas iš ftalio rūgšties anhidrido (FRA), adipo rūgšties (ADR) ir glikolių mišinio [58, 60]. Tyrimais nustatyta, kad ftalio rūgšties fragmentai poliesterpoliolio grandinėse pagerina gaunamų PU putplasčių mechanines ir termines savybes [59]. Dabar APP plačiai naudojami kietiems ugniai atspariems poliuretaniniams (PU) ir poliizocianuratinams (PIR) putplasčiams, kietoms dangoms ir adhezyvams gauti. Šiuo metu APP sudaro beveik 55 % kietų poliuretano putplasčių gamybai naudojamų poliolių [61]. Tai lemia ne tik puikios gaunamų putplasčių savybės, bet ir mažesnė negu polieterpoliolių kaina.

Gaminant poliesterpoliolius, pirmiausiai dioliai ar trioliai pašildomi iki 60–90 °C temperatūros, po to pridodama dikarboksirūgšties arba rūgšties anhidrido, temperatūra pakeliama iki 200 °C ir pradedamas šalinti reakcijos metu išsiskiriantis vanduo. Reakcijai paspartinti gali būti naudojamas katalizatorius (pvz., *p*-toluensulfonrūgštis, tetrabutiltitanatas, cinko ar mangano acetatas, alavo, stibio, švino ar kitų metalų junginiai). Dalis perteklinio diolio gali būti prarasta, šalinant reakcijos šalutinį produktą ir vykstant šalutinėms

eterių ir aldehidų susidarymo reakcijoms. Prarandamas diolio kiekis priklauso nuo proceso sąlygų ir diolio cheminės sudėties. Vandens pašalinimui naudojami azoto ir anglies dioksido srautai arba vakuumas. Vanduo šalinamas tol, kol pasiekama 99,9 % karboksigrupių konversija ir gauto poliolio rūgščių skaičius tampa  $< 2$  mg KOH/g [58, 62].

Svarbiausios poliolių savybės, juos naudojant PU pramonėje, yra molekulinė masė, funkcionalumas, dinaminė klampa, hidroksigrupių skaičius, rūgščių skaičius, aromatiškumas ir šakotumas. Polioliai, skirti kietų PU putplasčių gamybai, turi daugiau hidroksigrupių ir pasižymi didesne klampa negu polioliai, naudojami elastinių putplasčių gamybai. Dažniausiai kietiems PU putplasčiams gauti naudojami mažos molekulinės masės lengvai šakoti polioliai, kurių hidroksigrupių skaičius svyruoja nuo 200 iki 600 mg KOH/g, o dinaminė klampa nuo 2 iki 50 Pa·s. Poliolio fizikinės savybės ir cheminė struktūra lemia putplasčių elastingumą, kietumą, trapumą, pralaidumą dujoms ir drėgmei, atsparumą ugniai [58, 63].

Komercinių poliesterpoliolių maksimalus rūgščių skaičius yra 2 mg KOH/g. Dėl nesureagavusių galinių karboksigrupių poliesterpoliolio rūgštingumas kartais gali būti ir didesnis. Tai labai svarbus rodiklis, kadangi iš poliesterpoliolių, kurių rūgščių skaičius labai mažas (0,1 mg KOH/g), gaunami hidrolizei atsparūs PU. Sintezę vykdant pramoniniu mastu, gauti mažesni negu 0,1 mg KOH/g rūgščių skaičių labai sunku, labai pailgėja reakcijos trukmė. Poliesterinimo reakcijai spartinti naudojant katalizatorių (pvz., alavo junginius), po 11 val. rūgščių skaičius yra apie 0,4 mg KOH/g, o vykdant nekatalizinę reakciją, po 25 val. rūgščių skaičius siekia 0,9–1 mg KOH/g. Taigi, gerai parinkus katalizatorių ir esant tinkamai reakcijos trukmei, galima gauti mažą (apie 0,5 mg KOH/g) rūgščių skaičių.

Daugelis katalizatorių, naudojamų poliesterinimo reakcijoje, gali hidrolizuotis ir taip prarasti katalizinį aktyvumą, todėl dažnai pirmojoje poliesterinimo reakcijos stadijoje, kurios šalutinis produktas – vanduo, reakcija vykdoma be katalizatoriaus. Šioje stadijoje katalizatoriaus vaidmenį atlieka karboksigrupės. Nudistiliavus vandenį (po 3–6 valandų), į reakcijos mišinį

pridedama katalizatoriaus. Taip jis apsaugomas nuo hidrolizės ir lieka aktyvus poliesterinimo pabaigoje, kai karboksigrupių koncentracija labai maža; tai labai svarbu, norint gauti mažą rūgščių skaičių [58]. Katalizatorių naudojimas gali turėti ir neigiamų pasekmių, kadangi jų negalima pilnai pašalinti, ir jie gali turėti nepageidaujamą įtaką poliolių reakcijai su izocianatais. Net nedideli neorganinių medžiagų kiekiai gali sulėtinti ar nutraukti PU susidarymo reakcijas. Reakcijos spartinimui naudojama *p*-toluensulfonrūgštis, kuri lieka poliesterpoliolyje ir gali katalizuoti tolimesnę poliolių reakciją su izocianatais.

Dar viena svarbi poliesterpoliolių savybė yra jų funkcionalumas – hidroksigrupių kiekis vienoje molekulėje. Eksperimentiniu būdu nustatyti poliolių funkcionalumą yra gana sudėtinga. Vienas iš klasikinių funkcionalumo nustatymo metodų yra pagrįstas poliolio ir diizocianato konversijos gelio taške nustatymu, apskaičiuojant poliolio funkcionalumą pagal *Flory* lygtį (lygtis 1.1).

$$f = \frac{2}{p} \quad (1.1)$$

čia:  $f$  – poliolio vidutinis funkcionalumas;  
 $p$  – konversija gelio taške;

Tiksliu funkcionalumą galima apskaičiuoti žinant poliolio molekulinę masę  $M_n$  ir hidroksigrupių skaičių  $N_{OH}$  (lygtis 1.2):

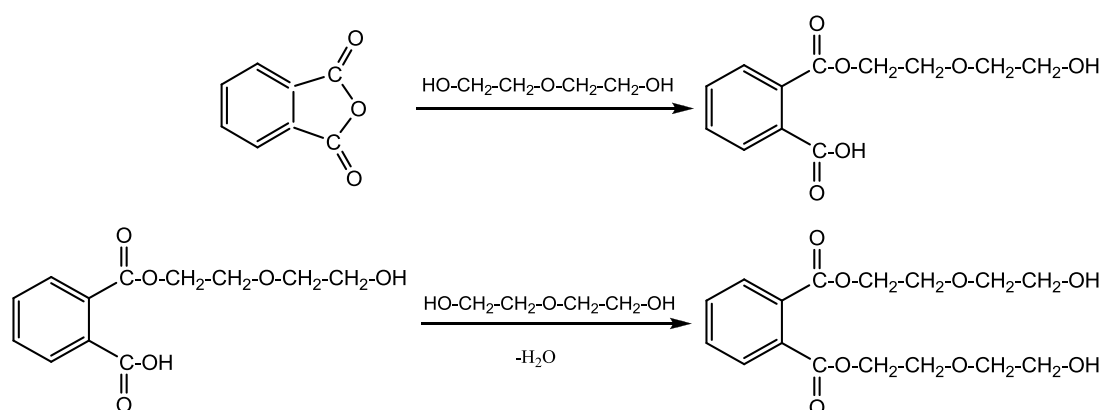
$$f = \frac{M_n \cdot N_{OH}}{56109} \quad (1.2)$$

Praktikoje šis metodas yra sunkiai pritaikomas, kadangi dažniausiai poliolis yra kelių skirtingo funkcionalumo ir molekulinės masės oligoesterių mišinys. Šiuo atveju skaičiuojamas vidutinis poliolių funkcionalumas.

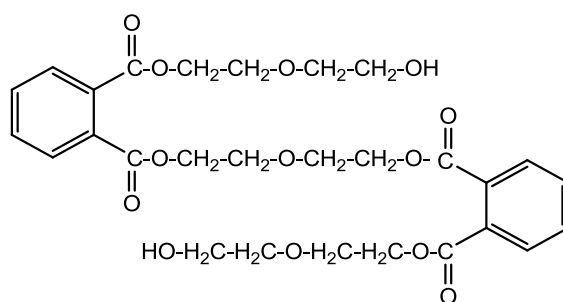
Poliesterpoliolių funkcionalumo padidinimui dažniausiai naudojami trioliai: glicerolis, trimetilolpropanas, pentaeritritolis ir kt. [58-61].

### APP sintezė iš ftalio rūgšties anhidrido

FRA plačiai paplitusi medžiaga, gaminama dideliais kiekiais ir naudojama ne tik APP, bet ir nesočiųjų poliesterių bei plastifikatorių gamyboje. Pradinėje reakcijos stadijoje susidaro ftalio rūgšties anhidrido monoesteris. Vėliau, kondensacijos reakcijoje dalyvaujant likusiai ftalio rūgšties karboksigrūpei, susidaro diesteris (1.10 schema). Vėlesnėje polikondensacijos stadijoje susidaro oligomerai (1.11 schema).



1.10 schema. APP sintezė iš FRA ir DEG. I stadija – monoesterio susidarymas, II stadija – diesterio susidarymas



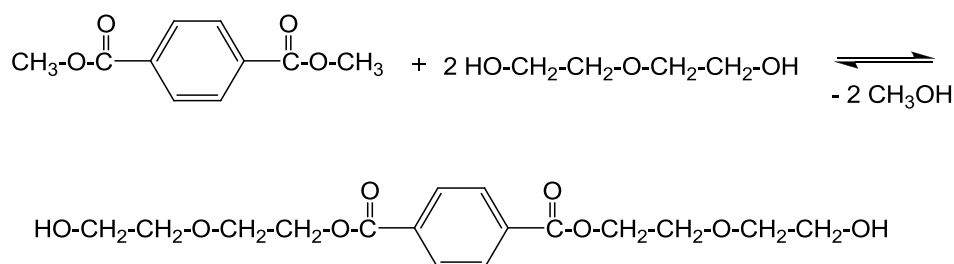
1.11 schema. FRA ir DEG polikondensacijos metu susidarančio oligomero fragmentas

APP, gaunami ftalio rūgšties anhidrido ir DEG polikondensacijos metu (polidietilenizoftalato glikoliai), yra bespalviai skysčiai, pasižymintys maža vidutine molekuline mase (178–234 g/mol); jų hidroksigrupių skaičius būna 230–330 mg KOH/g, dinaminė klampa 25 °C temperatūroje tarp 2 ir 4,5 Pa·s.

Tokie polioliai naudojami kietiems PU ir PIR putplasčiams gauti. Didesnės molekulinės masės APP (288 g/mol) yra klampesni (apie 25 Pa·s) ir turi mažesnę hidroksigrupių skaičių (195 mg KOH/g), todėl daugiausiai naudojami dangoms, adhezyvams, sandarikliams ir elastomerams gauti, o taip pat kaip priedas minkštiems putplasčiams. Polineopentilizoftalato glikoliai, kurių vidutinė molekulinė masė 510 g/mol ir hidroksigrupių skaičius 110 mg KOH/g, naudojami hidrolizei atspariems adhezyvams, dangoms ir elastomerams gauti [58, 61].

#### *APP sintezė iš dimetiltereftalato*

Aromatiniai poliesterpolioliai gali būti gaunami peresterinimo reakcijos metu, reaguojant DMT su DEG arba dipropilenglikoliu 180–230 °C temperatūroje, išsiskiriant metanolui [61].



1.12 schema. APP sintezė iš DMT ir DEG

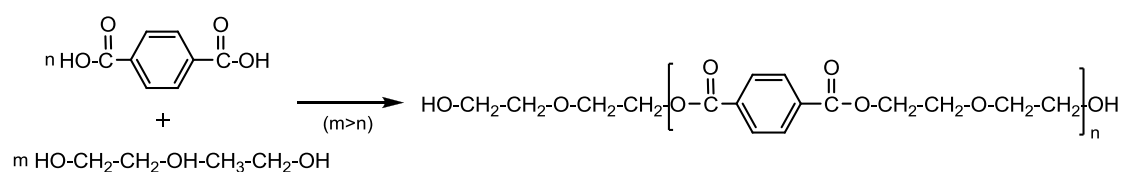
Iš DMT gaunamų poliolių funkcionalumas yra 2,2–2,3 OH grupių/mol, hidroksigrupių skaičius 295–335 mg KOH/g, dinaminė klampa 8–22 Pa·s. Tokie polioliai naudojami kietiems putplasčiams ir liejimo sistemoms gaminti.

C.D. Diakoumakos darbuose [64] nuodugniai aprašytas APP gavimas peresterinant dimetilizoftalatą (DMI) 1,6-heksandioliu, 2-metil-1,3-propandioliu, neopentilglikoliu, 1,10-dekandioliu. Ištirta DMI ir glikolių molinio santykio, katalizatoriaus cheminės sudėties ir kiekio, reakcijos temperatūros ir trukmės įtaka poliesterpoliolių savybėms (kristališkumui, molekulinei masei, klampai, hidroksigrupių kiekiui).

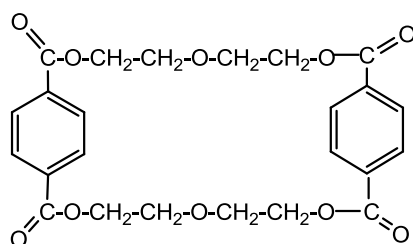
APP gavimas iš DMT ir DMI nėra labai paplitęs, kadangi peresterinimo metu išsiskiria metanolis, kuris yra nuodingas.

### APP sintezė iš tereftalio rūgšties

Aromatiniai poliesterpolioliai didesnėje kaip 220 °C temperatūroje gali būti gaunami iš tereftalio rūgšties ir dietilenglikolio. Procesas apima esterinimo reakciją išsiskiriant vandeniui, esterinių ryšių hidrolizę ir peresterinimo reakciją. Jų metu susidaro įvairių molekulinę masių oligomerų mišinys (1.13 schema).



1.13 schema. Poliesterpoliolio, gauto iš TFR ir DEG, fragmentas



1.14 schema. Cikliniai oligomerai, susidarantys TFR ir DEG reakcijos metu

Tokiame poliesterpoliolyje gali būti tam tikra dalis ciklinių junginių (1.14 schema). Cikliniai junginiai labai apsunkina tolimesnį APP panaudojimą, nes neturi funkcinų hidroksigrupių.

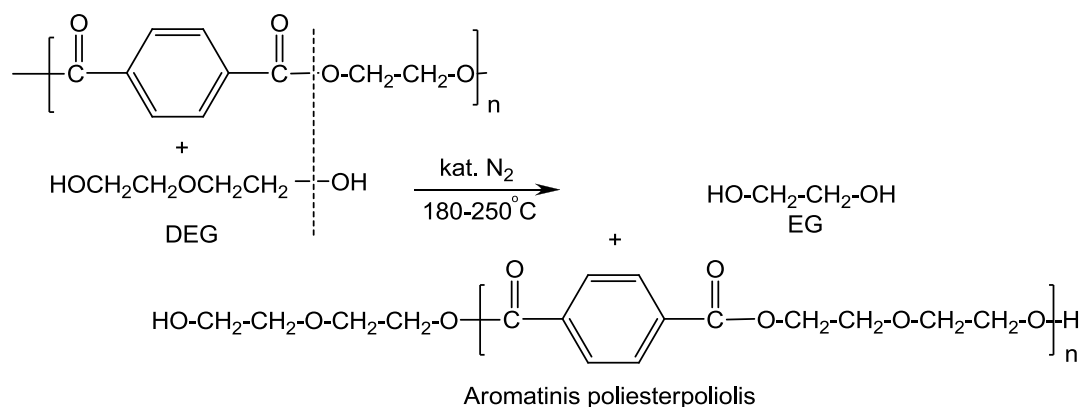
Poliuretano putplasčių gamybos technologinis procesas reikalauja, kad polioliai kambario temperatūroje būtų skysti ir turėtų didelį hidroksigrupių kiekį. TFR-DEG atveju tai pasiekama tik esant DEG pertekliui (komponentų molinis santykis 1:2). TFR-DEG poliolių molekulinė masė maža, hidroksigrupių skaičius siekia 197–270 mg KOH/g, polimerizacijos laipsnis – iki trijų pasikartojančių grandžių. Tokių oligomerų savybės ir net poliolio sudėtis beveik netirta. Nėra žinoma, kiek ir kokios struktūros cikliniai esteriai susidaro polikondensacijos metu [65].

### APP sintezė iš polietilentereftalato

PET atliekos – puiki žaliava geros kokybės ir žemos kainos APP gauti. Peresterinant PET atliekas glikoliais ir jų mišiniais, galima gauti skystus, vidutinės ir mažos klampos bei mažo funkcionalumo (2 hidroksigrupės vienoje molekulėje) poliesterpoliolius.

Anksčiau APP buvo gaminami dviem stadijomis: pradžioje buvo vykdoma PET atliekų glikolizė, po to glikolizės produktas būdavo esterinamas dikarboksirūgštimis arba vykdoma reakcija su alkenų oksidais [61]. Dabar APP sintezės procesas yra paprastesnis ir dažniausiai vykdomas per vieną stadiją. PET atliekos dedamos į pašildytą glikolį arba jų mišinį su dikarboksirūgštimis ir vykdoma reakcija, šalinant reakcijos metu susidarantį etilenglikolį.

DEG, lyginant su kitais glikoliais, yra nebrangus, todėl jis vienas dažniausiai naudojamų glikolių PET peresterinimui (1.15 schema).



1.15 schema. Poliesterpoliolio gavimas peresterinant PET atliekas dietilenglikoliu

Reakcija tarp PET ir DEG vyksta esant 200–230 °C temperatūrai, katalizatoriais naudojant švino, mangano, alavo, titano ar cinko junginius. PET suskystinimo trukmė 6–14 valandų. Peresterinimas gali vykti ir be katalizatoriaus; tada jo vaidmenį atlieka PET sudėtyje jau esantis katalizatorius (dažniausiai stibio ar titano junginiai), bet tokios reakcijos trukmė yra ilgesnė. Peresterinimo produktas yra daug sudėtingesnis, negu pavaizduota 1.15 schemeje. Dažniausiai tai yra įvairios molekulinės masės oligomerų ir



laisvo dietilenglikolio mišinys, kur taip pat yra etilenglikolio bei dietilenglikolio tereftalatų [58].

Poliesterpolioliai, gauti peresterinant PET dietilenglikoliu, turi ir trūkumų: skystas reakcijos produktas kambario temperatūroje linkęs kristalintis, o tai apsunkina tolimesnį jo panaudojimą.

Daug darbų yra skirta PET peresterinimui naudojant EG [26, 28, 66]. Deja, susidarę poliesterpolioliai kambario temperatūroje yra kieti, jų rodikliai sunkiai atsikartoja, peresterinimo produktas nesuderinamas su porodariais (pentanu ar hidrofluorokarbonatu) [58, 67].

Siekiant sumažinti poliolio kristališkumą, glikolizei buvo naudojami kiti dioliai (propilenglikolis (PG), dipropilenglikolis(DPG), polietilenglikolis (PEG), 1,4-butandiolis (BD), neopentilglikolis (NPG) ir kt.), diolių mišiniai, alifatinės dikarboksirūgštys (adipo (ADR), glutaro, glutaro ir gintaro rūgščių dimetilesterių mišinys, iš anksto paruošti diolių ir dikarboksirūgščių oligoesteriai arba augaliniai aliejai (ricinos, sojų ir kt.) [58, 66, 68-70].

Į poliolius įvedant dikarboksirūgščių fragmentus, reakcijos eiga tampa sudėtingesnė. Pirmiausiai vykdoma PET glikolizė, naudojant glikolio ar jų mišinio (EG, DEG, DPG) perteklių, kurios metu PET suskaldomas iki monomerinių struktūrų. Po to pridėjama dikarboksirūgščių ar jų mišinio (pvz., adipo ir ftalio) ir vykdomas esterinimas šalinant susidarantį vandenį. Reakcijos vykdomos azoto atmosferoje 170–230 °C temperatūroje, katalizatoriumi naudojant titano (IV) butoksidą ar kitokius organinius metalų junginius. Tokio glikolizės/peresterinimo proceso rezultatas yra įvairių diolių mišinys, kuriame yra reakcijoje dalyvavusių glikolių ir dikarboksirūgščių fragmentų. Gauti polioliai skiriasi pagal savo sudėtį bei polimerizacijos laipsnį, jie kambario temperatūroje išlieka skysti ilgesnį laiką [58].

Naudojant DEG ir/arba PG, DPG arba PG ir EG mišinius, gaunami mažos molekulinės masės, mažos klampos bei funkcionalumo aromatiniai poliesterpolioliai. PET atliekas peresterinant DEG, DPG ir EG mišiniais bei vykdant polikondensaciją su ADR ar FRA, buvo susintetinta daugiau kaip 100 poliesterpoliolių [67]. Statistinės analizės metodu buvo nustatyta koreliacija

tarp poliesterpoliolių sudėties ir jų klampos, hidroksigrupių skaičiaus, stabilumo laikant (iki kristalizacijos pradžios) ir suderinamumo su porodariu – 1,1-dichlor-1-fluoretanu (HCFC 141b). Matematiškai aprašyta peresterinimo mišinio sudėties įtaka poliolių savybėms. Nustatyta atvirkščiai proporcinga priklausomybė tarp hidroksigrupių skaičiaus ir poliolių klampos, ir tiesioginė priklausomybė tarp klampos ir molekulinės masės.

Į peresterinimo mišinį dedant funkcinį priedą (diolių, triolių ir dikarboksirūgščių), galima gauti įvairių struktūrų poliesterpoliolius. Naudojant nedidelius kiekius triolių, pvz., glicerolio (GL), gaunami atšakas turintis poliesterpolioliai, kurių funkcionalumas 2,0–2,3 hidroksigrupių molekulei, hidroksigrupių skaičius 260–380 mg KOH/g [71]. Tokie poliesterpolioliai kaip plastifikatoriai bei alkidinių dervų komponentai plačiai naudojami PU-PIR putplasčių ar nesočiųjų poliesterių gamybai [26, 58, 72, 73].

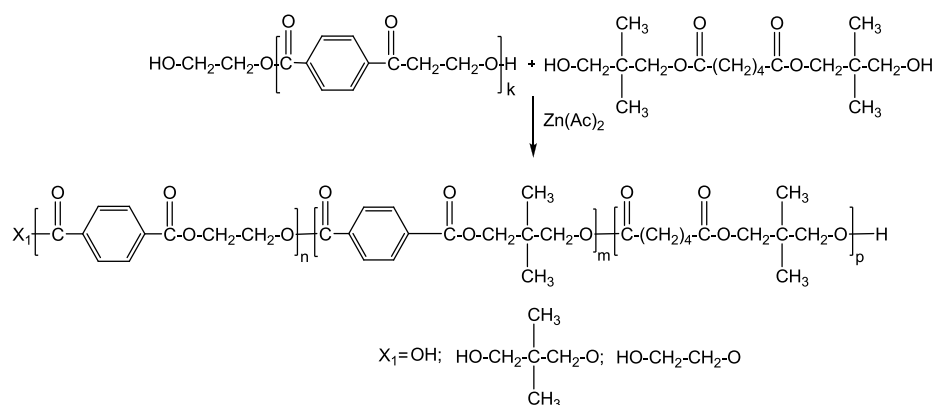
Vykdam PET glikolizę įvairios molekulinės masės polietilenglikoliais (PEG 200, 400, 600) ar polipropilenglikoliu (PPG) ir gautą produktą peresterinant augaliniais aliejais (ricinos, sojų), gauti poliesterpolioliai, kurie kietinami su melamino formaldehidinėmis dervomis sudaro puikias dangas [74]. Tokios dangos/plėvelės pasižymi geromis adhezinėmis savybėmis, yra pakankamai kietos, atsparios hidrolizei bei rūgštims, tačiau yra neatsparios šarmams, be to, blogesnis jų elastingumas bei dėvėjimosi savybės [69].

Buvo įvertintas ir palygintas glikolių aktyvumas peresterinimo reakcijose. PET peresterinimą katalizuojant titano (IV) butoksidu (0,5 % nuo bendro PET kiekio), glikoliai pagal aktyvumą išsidėsto taip: DEG > DPG > EG > GL. Peresterinimą vykdant be katalizatoriaus, DPG mažiau aktyvus negu tetraetilenglikolis (TEG), butandiolis (BD) ar heksandiolis (HD). Šie duomenys nėra vienareikšmiški, kadangi glikolių aktyvumas priklauso ir nuo reakcijos sąlygų [75].

PET atliekų glikolizei buvo naudojamas ir krakmolos [73]. Vykdam susidariusių oligoesterių reakciją su kokosų aliejaus riebiosiomis rūgštimis, gauti polioliai, kurie vėliau buvo panaudoti poliuretano sintezei. Tokie PU naudojami lakų ir dažų pramonėje.

Dar 1988 metais buvo ištirta PET glikolizės produktų polikondensacijos su ADR kinetika ir gauti rezultatai palyginti su BHET bei EG polikondensacijos su ADR kinetika [60]. PET glikolizė buvo vykdoma naudojant skirtingus EG kiekius (37,5 %, 50 % ir 62,5 % nuo bendros masės). Skystas mažos klampos (2,4–24 Pa·s) poliesterpoliolis gautas esant didžiausiam EG pertekliui. Kiti poliesterpolioliai buvo kietos, baltos pastos pavidalo medžiagos. PET glikolizės produktų polikondensacijos su ADR reakcija vyko lėčiau negu naudojant grynus EG ir BHET. Mažesnis polikondensacijos greitis aiškinamas tuo, kad glikolizės produktas yra įvairių molekulių masių oligomerinių diolių mišinys, ir tų diolių reakcingumas yra mažesnis negu grynų monomerų.

G. Colomines darbo grupė atliko eilę eksperimentų, skirtų PET glikolizės produktų kristališkumo tyrimui. Jie bandė nustatyti, kokie dioliai bei dikarboksirūgštys ir koks jų santykis labiausiai mažina poliolių kristališkumą [66, 68]. Siekiant sumažinti poliolio kristališkumą ir klampą, buvo naudojami adipo rūgštis, dimetilizoftalatas ir tetraetilenglikolis, o siekiant sumažinti tik kristališkumą – neopentilglikolis (NPG).



1.16 schema. Poliesterio, gauto vykdant PET glikolizę NPG ir ADR oligoesteriu, struktūros fragmentas

Dikarboksirūgščių ir diolių kondensacija buvo vykdoma esant 1:2,8 moliniam komponentų santykiui, tikintis, kad gautasis diesteris bus sudarytas iš vienos dikarboksirūgšties ir dviejų diolio molekulių, ir mišinyje dar liks

laisvo diolio, kuris vėliau skatins PET depolimerizaciją. 1.16 schemoje pavaizduotas poliesterpoliolio struktūros fragmentas, gautas vykdant PET glikolizę NPG ir ADR oligoesteriu [68].

PET glikolizei buvo naudojamas oligoesterių perteklius – 2 moliai hidroksigrupių turinčių oligoesterių 1 moliai PET. Gauti poliesterpolioliai buvo stabilūs (nesikristalino) ilgiau kaip 6 mėn. Skirtingai nuo etilenglikolio ar dietilenglikolio tereftalatų, kitų esterių fragmentai poliolių kristališkumą mažino nuo 20 iki 0 % [66].

G. Colomines kartu su bendraautorais taip pat atliko PET glikolizę DEG (PET:DEG molinis santykis 1:1,4) ir ADR-DEG, FRA-DEG, ADR-NPG bei ADR-TEG oligoesteriais, vykdydamas nenutrūkstamąją reaktyviąją ekstruziją. Gautieji poliesterpolioliai buvo klampūs arba labai klampūs (PET-DMI-NPG) skaidrūs skysčiai. Ištirta oligoesterių įtaka PU terminėms ir mechaninėms savybėms. Nustatyta, kad susintetinti poliesterpolioliai padidina PU tempiamąjį stiprį bei trūkstamąjį pailgėjimą, tačiau beveik neturi įtakos PU terminėms savybėms [76]. Gautų poliesterpoliolių savybės pateiktos 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Poliesterpoliolių, gautų vykdant PET glikolizę įvairiais oligoesteriais, savybės [68, 76]

Poliesterpoliolis	M <sub>n</sub> , g/mol	N <sub>OH</sub> , mg KOH/g	N <sub>R</sub> , mg KOH/g	Klampa, Pa·s (25°C)	T <sub>g</sub> , °C
PET-ADR-NPG	1057	274	3,0	26	-34
PET-ADR-TEG	1348	204	4,0	1,7	-52
PET-DMI-NPG	1179	199	4,0	-	6
PET-DMI-TEG	1324	143	3,0	27	-28
PET-ADR-DEG*	-	315	1,9	1,1	-62
PET-ADR-NPG*	-	272	1,5	13,6	-43
PET-FRA-DEG*	-	274	1,4	3	-51
PET-ADR-TEG*	-	311	1,5	0,9	-62
PET-ADR-NPG*	-	328	1,7	2,4	-47

N<sub>OH</sub> – hidroksilų skaičius; N<sub>R</sub> – rūgščių skaičius; \* – poliesterpolioliai gauti reaktyviosios ekstruzijos būdu.

Terminės gautų poliesterpoliolių savybės buvo tirtos TGA ir DSK metodais. Geriausiu terminiu stabilumu pasižymėjo poliesterpoliolis, gautas naudojant oligoesterį, susidariusį iš DMI ir NPG. Aromatiniai esteriai pasižymi geresniu terminiu atsparumu nei alifatiniai, be to, NPG esteris yra stabilesnis, kadangi jame negalimas protono pakeitimas prie  $\beta$ -pozicijoje esančio C atomo [68].

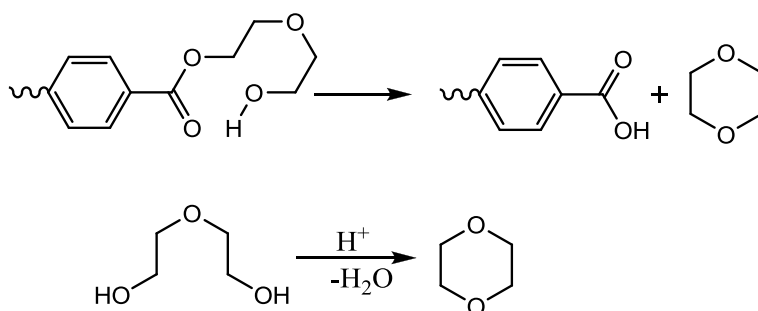
PET glikolizės produktas kartu su politetrametilenoksidu buvo panaudotas termoplastinių elastomerų sintezei [77]. Glikolizei naudojant 1,4-butandiolį, į poliesterpoliolį buvo įvesti butilentereftalato ir etilentereftalato fragmentai, tačiau gautasis poliesterpoliolis buvo likęs kristalintis.

Literatūroje yra tik keli darbai, skirti gamybinių PET atliekų perdirbimui iki aromatinių poliesterpoliolių. Yra aprašytas oligoesterkondensato, susidarancio tekstilinio PET gamybos procese, peresterinimas DEG ir DPG mišiniu, papildomai pridedant spalvotų buitinių PET atliekų (dribsnių). Didžiąją dalį oligoesterkondensato sudaro BHET ir jo dimerai, jame yra 13 % EG ir 0,43 % organinių Ti ir Ge metalų junginių. Gautieji APP pasižymėjo didele klampa (iki 165 Pa·s), buvo nestabilūs, t. y., linkę kristalintis [78, 79]. Į buitinių PET atliekų (~50 %) peresterinimo mišinį dedant mažai oligoesterkondensato (iki 5 %) bei naudojant 15–20 % ADR, gautų APP klampa buvo 135–270 Pa·s [80]. Tokių klampių APP panaudojimas PU gamyboje yra neįmanomas, kadangi jie ribotai maišosi su kitais komponentais.

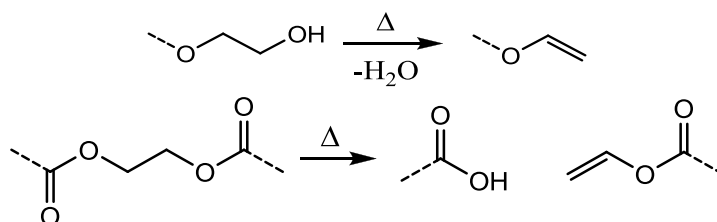
#### *Šalutinės peresterinimo reakcijos*

Polietilentereftalatą peresterinant DEG, reakcija vyksta aukštoje temperatūroje ir gana ilgą laiką, todėl galimos nepageidaujamos šalutinės reakcijos, pvz., atsiranda galimybė vykti glikolių intramolekulinėms reakcijoms, kurių pasekoje susidaro dioksanai (1.17 schema) [79]. Galinių dvigubųjų ryšių susidarymas mažina funkcionalumą ir padidina poliolio rūgštingumą (1.18 schema). Aukštos temperatūros poveikyje gali vykti EG dehidratacija, susidarant acetaldehidui ir vandeniui (1.19 schema).

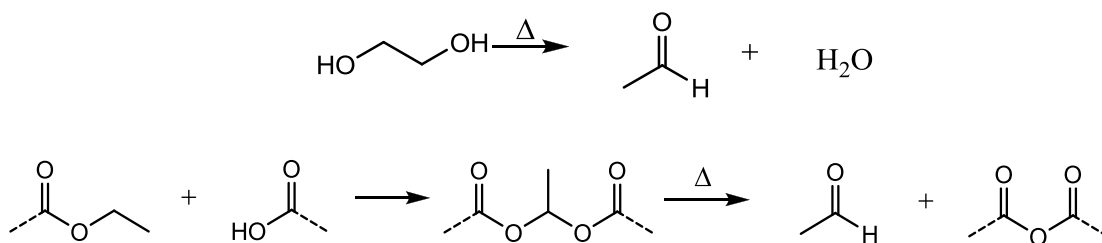
Poliesterpolioliuose visada yra nedidelė dalis mažos molekulinės masės ciklinių junginių (polienų), nuo kurių priklauso poliolių spalva (1.20 schema).



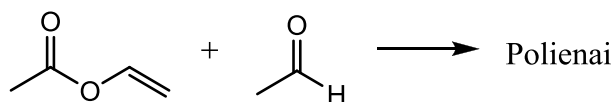
1.17 schema. PET peresterinimo šalutinės reakcijos: dioksanų susidarymas



1.18 schema. PET peresterinimo šalutinės reakcijos: dvigubųjų ryšių susidarymas



1.19 schema. PET peresterinimo šalutinės reakcijos: EG dehidratacija susidarant acetaldehidui ir vandeniui

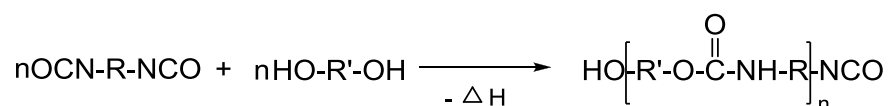


1.20 schema. PET peresterinimo šalutinės reakcijos: polienų susidarymas

Distiliuojant šalutinį reakcijos produktą vakuume, gaunami skaidrūs lengvai gelsvo atspalvio poliesterpolioliai. Distiliuojant pašalinami mažos molekulinės masės cikliniai oligomerai, kurie produktui suteikia nepageidaujamą tamsiai geltoną ar net rudą atspalvį [58].

#### 1.4. PU-PIR putplasčių sintezė, savybės ir panaudojimas

Poliuretanai (PU) yra polimerai, kurio pagrindinėje grandinėje yra pasikartojančių uretano (karbamato) ryšių. Poliuretano polimerai susidaro reaguojant izocianatui, kurio sudėtyje yra ne mažiau kaip dvi izocianato funkcinės grupės, su kitu monomeru – polioliu, turinčiu ne mažiau kaip dvi hidroksigrupes (1.21 schema).



1.21 schema. PU susidarymo reakcija

Sumaišius poliolį su putų stabilizatoriumi, katalizatoriumi, antipirenu, porodariu ir izocianatu, vyksta egzoterminė reakcija (išsiskiria 100,5 kJ/mol), susidaro uretaniniai ryšiai, išsiskiria dujinis CO<sub>2</sub>, reakcijos mišinys pufoja, išsiplečia ir įgyja porėtos struktūros formą [58].

Dažniausiai PU gauti naudojami izocianatai yra 4,4-metilendifenildiizocianatas (MDI), 2,4- ir 2,6-toluendiizocianatas (TDI) ir 1,6-heksametilendiizocianatas (HDI). Kadangi šie izocianatai kenksmingi, vis dažniau naudojamas polimerinis MDI (PMDI) – 4,4-metilendifenildiizocianato ir 2,4-metilendifenildiizocianato mišinys. Kai kurie PMDI komponentai turi tris ir daugiau NCO grupių. Vidutinis PMDI funkcionalumas yra nuo 2,5 iki 3,2. Gamyboje naudojant PMDI, galima išvengti kai kurių techninių problemų, nes sumažėja šilumos kiekis, išsiskiriantis putplasčių formavimo metu, geresnis poliizocianatų suderinamumas su polioliu [58, 81, 82].

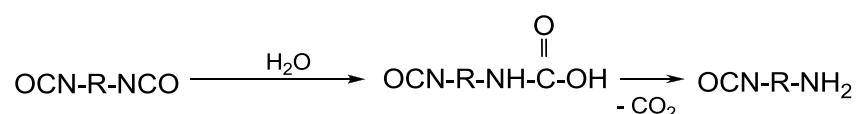
Porų struktūra, stabilumas ir dydis priklauso nuo pasirinkto putų stabilizatoriaus. Dažniausiai tai organiniai silicio junginiai (polietersiloksanai), kurie veikia kaip emulsikliai ir turi paviršinio aktyvumo savybių. Jei reakcija vykdoma be putų stabilizatoriaus, putplasčiai yra nestabilūs ir greitai suyra [61].

Putplasčių terminis laidumas priklauso nuo naudojamų porodarių cheminės sudėties, porėtos putplasčių struktūros, uždarytų porų kiekio (nuo 80 iki 98 %). Porodariai turi gerai maišytis su polioliu ir kitais reakcijos mišinio komponentais, išlikti uždaroje porose, pasižymėti mažu šilumos laidumu, būti netoksiški ir ekologiškai saugūs. Kita vertus, porodariai neturi tirpti polioliuose, nes tai gali sukelti plastifikacijos efektą, dėl ko sumažėja PU atsparumas gniuždymui [67]. Porodariai gali būti organinės ir neorganinės kilmės. Neorganiniai agentai yra natrio hidrokarbonatas, amonio karbonatas ir natrio vandenilio boratas. Jie dujas išskiria lėtai, todėl procesą dažniausiai sudėtinga kontroliuoti. Organiniai agentai dujas sudaro daug greičiau ir, esant tinkamam temperatūros režimui, procesą galima lengvai kontroliuoti. PU gamyboje ilgą laiką buvo naudojamas chlorfluorangliavandenilis CFC 11; jis atitiko daugumą keliamų reikalavimų, bet buvo nesaugus ekologiniu požiūriu. Dėl aplinkosauginių aspektų (globalinio atšilimo ir ozono sluoksnio retėjimo) buvo nuspręsta CFC 11 naudojimą nutraukti. Dabartiniu metu plačiai naudojami kiti porodariai – pentanas, fluorkarbonatas, 1,1,1,3,3-pentafluorbutano ir 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropano mišinys (solkanas), 1,1-dichlor-1-fluoretanas (HCFC-141b), kurie puikiai dera su polioliu ir pagerina jo atsparumą drėgmei. 1,1,1,3,3-pentafluorbutano ir 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropano mišinys nedaro jokio poveikio ozono sluoksniui. Deja, kai kurie iš išvardintų porodarių yra labai degūs (pvz., pentanas), todėl jų panaudojimas statybinėje terminėje izoliacijoje yra ribotas [83-86].

PU formavimui naudojami katalizatoriai gali būti suskirstyti į kelias grupes: 1) gelio reakcijos katalizatoriai – katalizuoja PU susidarymo reakciją; 2) porodaros katalizatoriai – katalizuoja porų susidarymą, t. y., dujų išsiskyrimą; 3) trimerizacijos katalizatoriai – skatina izocianato trimerizacijos



reakciją [87]. Dažniausiai katalizatoriais naudojami tretiniai aminai (trietilaminas, dimetilcikloheksilaminas, pentametildietilentriaminas), organiniai alavo junginiai (pvz., dibutilalavodilauratas), vanduo ar bazinės alifatinių karboksirūgščių druskos [61, 88]. Reakcijos mišinyje esantis vanduo gali reaguoti su izocianatu, susidarant nestabilioms karbamo rūgštims, kurios vėliau skyla į aminus ir anglies dioksidą. Anglies dioksidas, kartu su reakcijos mišinyje esančia porodaros medžiaga, veikia kaip porodaris.



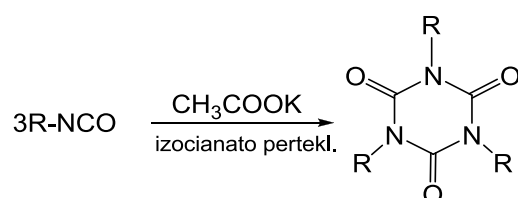
### 1.22 schema. Diizocianato reakcija su vandeniu

Poliuretanai – organiniai junginiai, todėl jie yra degūs. Siekiant sumažinti degumą, naudojami atsparumą ugniai gerinantys priedai – antipirenai. Dažniausiai naudojamas degumą mažinantis priedas yra trichlorpropilfosfatas (TCPP). Tai didelį fosforo ir halogenų kiekį turintis stabilus, mažai klampus skystis, kuris lengvai maišosi su pagrindiniais PU gamybos komponentais [89]. Jei reikalinga halogenų neturinti PU kompozicija, naudojami trietilfosfatai (TEP) ir dietiltilfosfonatai (DEEP). Tokių priedų kiekiai PU putplasčių formavimo mišinyje siekia 3–10 % nuo bendro mišinio kiekio. Putplasčių degumas įvertinamas atliekant degumo bandymus, tiriant jas kūginiu kalorimetru [90]. Esant antipirenų, padidėja degančių putplasčių dūmingumas. Tai sukelia problemų sertifikuojant statybines PU medžiagas pagal tam tikrus standartus, todėl labai svarbu parinkti tinkamą degumą mažinančio priedo kiekį ir izocianatinį indeksą. Kartais atsparumo ugniai pagerinimui naudojami užpildai – nanomolis, titano oksidas ir kt. [61, 84, 85, 91-93].

Izocianato ir diolio santykis išreiškiamas izocianato indeksu (II) (izocianato grupių kiekis procentais, tenkantis poliolio hidroksigrupėms).  $II > 100$  rodo, kad yra NCO grupių perteklius. Kietų PU putplasčių gamybai naudojama kompozicija, kurios II yra nuo 105 iki 125. Esant dideliame izocianato pertekliui, kai II yra nuo 180 iki 350, šalia PU susidarymo reakcijos

vyksta ir izocianatų ciklotrimerizacija, susirado kombinuoti poliuretano-poliizocianurato (PU-PIR) putplasčiai [58, 94, 95]. Esant PIR struktūrų, putplasčiai yra mechaniškai stipresni, atsparesni ugniai ir daugeliui cheminių tirpiklių. Uretanų ir izocianuratų susidarymas gali vykti vienu metu [94, 96]. Izocianuratinė struktūra pasižymi geresniu terminiu stabilumu (iki 350 °C), negu uretaninis ryšys (jis stabilus iki 200 °C). Didėjant izocianurato kiekiui putplasčiuose, bendras putplasčių degumas proporcingai mažėja [97].

PIR putplasčių gamyboje naudojami izocianatų ciklotrimerizacijos reakciją skatinantys katalizatoriai – karboksirūgščių druskos (kalio acetatas, kalio oktoatas) arba tretiniai aminai (pvz., trietilaminas) [61].



1.23 schema. Izocianato trimerizacijos reakcija susidarant izocianuratui

PU-PIR putplasčiai, kuriuose yra nedaug izocianuratinų žiedų, neturi PIR putplasčiams būdingų savybių, o putplasčiai, kuriuose izocianuratinų žiedų labai daug, yra trapūs, todėl būtina mokėti reguliuoti izocianuratinų grupių susidarymą, ruošiant specialias PU-PIR putplasčių gamybos receptūras [87, 98, 99].

Dažnai parduodami jau paruošti poliolių, putų stabilizatorių, katalizatorių, antipirenų, porodarių mišiniai. Visos sudedamosios medžiagos turi gerai maišytis tarpusavyje, o gautų putplasčių savybės (šiluminis laidumas, stabilumas, tempiamasis stipris, atsparumas gniuždymui ir ugniai, tankis, uždarų porų kiekis bei adhezinės savybės) turi būti tinkamos numatytai PU putplasčių panaudojimo sričiai. Labai svarbu, kad tokia sistema neišsisluoksniuotų ir būtų stabili kuo ilgesnį laiką, nesikeistų jos pH, rūgščių skaičius bei PU susidarymą nusakantys parametrai – reakcijos pradžios, gelinimosi ir standėjimo laikai [83, 95, 100].

Pagrindinė ir svarbiausia užduotis ruošiant PU-PIR receptūras – surasti tinkamus sintezei naudojamus komponentus ir jų santykius, nuo kurių priklauso putplasčių formavimo parametrai ir putplasčių savybės. PU, gauti iš aromatinių poliesterpoliolių, pasižymi geresnėmis mechaninėmis bei terminėmis savybėmis, aukštesne destrukcijos temperatūra (352–365 °C), lyginant su alifatiniais poliesterpolioliais [[101-103](#)].

Nuo hidroksigrupių kiekio poliolyje priklauso PU fizikinės savybės, atsparumas gniuždymui, uždarų porų dydis ir kiekis, tankis, putplasčių formavimo parametrai. Kontroliuoti PU susidarymo procesą galima tik tuomet, kai naudojami poliesterpolioliai turi tik hidroksigrupes [[104](#)]. Labai svarbu, kad naudojamų poliesterpoliolių rūgščių skaičius būtų kuo mažesnis, o drėgmės kiekis neviršytų 0,1 %. Paprastai elastomerų gamybai naudojami linijiniai polimerai, kurių molekulinė masė yra apie 2 000 g/mol, elastinių putplasčių ir dangų gamybai – mažai šakoti poliesteriai, kietiems putplasčiams ir chemiškai atsparioms dangoms – stipriai šakoti polimerai [[105](#)].

PIR struktūra ir jų susidarymo kinetika dažniausiai tiriama naudojant FT–IR spektroskopiją. Tiriamoji izocianatinių grupių konversija į izocianuratus gali būti apskaičiuojama ir matematiškai, lyginant teoriškai apskaičiuotos ir reakcijos metu išsiskiriančios šilumos kiekį [[81](#), [82](#), [87](#), [106](#)]. Pastebėta, kad reakcijos mišinyje esant vandens, PIR išeiga labai sumažėja. Tiriant įvairius PIR susidarymą skatinančius katalizatorius nustatyta, kad kalio 2-etilheksanoatas yra efektyvesnis negu kalio acetatas [[99](#)].

Kieti PU putplasčiai, gauti iš poliesterpoliolių, pasižymi puikiomis mechaninėmis savybėmis, mažu šiluminiu laidumu, geromis adhezinėmis savybėmis, mažu tankiu (10–100 kg/m<sup>3</sup>), todėl jie puikiai tinka šilumos izoliacijai, sandarinimo medžiagų, statybinių izoliacinių plokščių, automobilių pakabų įvorių, elektros įtampos jungiklių, aukštos kokybės klijų ir gruntų bei grindinės dangos gamybai, naudojami šaldytuvų, statinių termoizoliacijai. Lyginant su mineraline stiklo vata ar polistireno putplasčiu, PU putplasčiai pasižymi geresnėmis termoizoliacinėmis ir adhezinėmis savybėmis. Pvz., kietų PU putplasčių šiluminis laidumas yra nuo 0,018 iki 0,028 W/mK, mineralinės

stiklo vatos – nuo 0,042 iki 0,052 W/mK, o polistireno putplasčių – nuo 0,031 iki 0,040 W/mK. Tai reiškia, kad PU putplasčio 5 cm storio izoliacijos sluoksnis turi tas pačias termoizoliacines savybes, kaip 10 cm storio polistireno putplasčio sluoksnis [85, 91]. Jis lengvai eksploatuojamas, tvirtas net esant mažam medžiagos tankiui, pasižymi maža drėgmės sugertimi [62]. Putplastį galima gauti tiesioginio liejimo arba purškimo būdu, jis lengvai gaunamas izoliacijos padengimo vietose nepriklausomai nuo dengiamo objekto paviršiaus polinkio kampo ir t. t.

Aglomeruotos/sukepintos su vulkaninio smėlio užpildu (35,4 %,  $\phi < 63 \mu\text{m}$ ) PU putplasčių, gautų APP pagrindu, atliekos naudojamos vandens valymo įrenginiuose. Toks adsorbentas sugeria 12 kartų daugiau chlorfenolio negu įprasti iki šiol naudojami ceolitai [107].

## 1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Siekiant kuo pilniau panaudoti PET atliekas, daug dėmesio skiriama PET cheminiam perdirbimui iki monomerinių struktūrų arba aromatinių poliesterpoliolių. Gana nuodugniai ištirta PET glikolizės reakcija, kurios metu gaunama monomerinė struktūra bis(2-hidroksietilen)tereftalatas. Nemažai darbų skirta ir PET peresterinimui iki APP, o taip pat gaunamų produktų savybių gerinimui, peresterinimui naudojant įvairius glikolius ir dikarboksirūgštis. APP, gaunami tiek PET peresterinimo būdu, tiek iš pirminių žaliavų – ftalio rūšties anhidrido, tereftalio rūgšties ar dimetiltereftalato – dažnai yra linkę kristalintis arba jų klampa pernelyg didelė, o tai riboja jų tolimesnį panaudojimą. Siekiant sumažinti APP klampą ir polinkį kristalintis, peresterinimo metu naudojami įvairūs priedai.

Nors PET peresterinimo reakcijai skirta daug darbų, tačiau apie gamybinių PET atliekų peresterinimą informacijos beveik nėra. Mūsų žiniomis, yra tik kelios publikacijos [78, 79, 80], kuriose aprašytas oligoesterkondensato, susidarancio tekstilinio PET gamybos procese, peresterinimas dietilenglikolio ir dipropilenglikolio mišiniu, papildomai

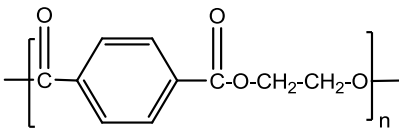
pridedant spalvotų buitinių PET atliekų (dribsnių). Darbų apie APP struktūros įtaką PU putplasčių savybėms taip pat yra nedaug.

Poliuretanai iš aromatinių poliesterpoliolių, gautų peresterinant PET, yra labai perspektyvūs, nes jie pasižymi puikiomis mechaninėmis savybėmis, mažu šiluminiu laidumu, geromis adhezinėmis savybėmis, yra termiškai stabilūs ir atsparūs ugniai, todėl puikiai tinka terminiai izoliacijai, grindinės dangos gamybai ir kitur.

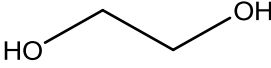
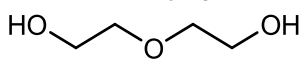
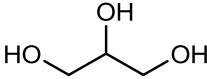
## 2. DARBO METODIKOS

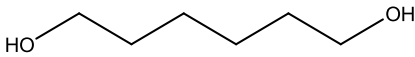
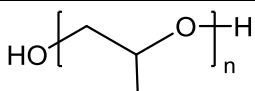
### 2.1. Naudotos medžiagos ir reagentai

#### 2.1.1. Polietilentereftalato atliekos

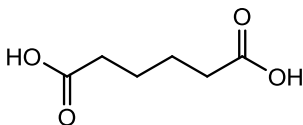
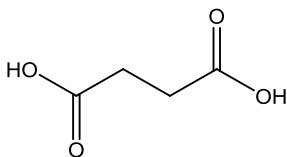
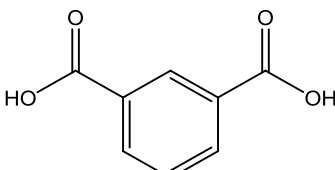
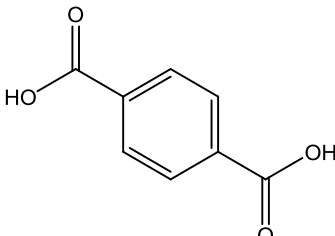
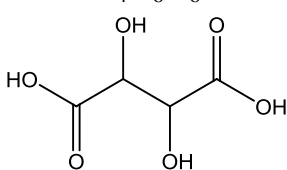
Pavadinimas	Savybės	Formulė
Polietilentereftalato oligomerai <i>Neo Group</i>	$T_{lyd}$ 107–252 °C; IV 0,09–0,24 dl/g	$(C_{10}H_8O_4)_n$ 
Amorfinės polietilentereftalato dulkės <i>Neo Group</i>	$T_{lyd}$ 245–252 °C; IV 0,58–0,62 dl/g	
Polietilentereftalato luitai <i>Neo Group</i>	$T_{lyd}$ 245–252 °C; IV 0,58–0,62 dl/g	
Buitinės polietilentereftalato atliekos <i>PET Group</i>	$T_{lyd}$ 245–252 °C; IV 0,75–0,80 dl/g	
Kristalinės polietilentereftalato dulkės <i>Neo Group</i>	$T_{lyd}$ 245–252 °C; IV 0,78–1,00 dl/g	

#### 2.1.2. Dioliai ir trioliai

Pavadinimas	Savybės	Formulė
Etilenglikolis (EG), 1,2-etandiolis, <i>Fluka</i>	$M_r$ 62,07; $T_{vir}$ 198 °C; $d_4^{25}$ 1,11 g/cm <sup>3</sup>	$C_2H_6O_2$ 
Dietilenglikolis (DEG), 2,2'-oksibisetanolis, <i>Sigma-Aldrich</i>	$M_r$ 106,12; $T_{vir}$ 245 °C; $d_4^{25}$ 1,12 g/cm <sup>3</sup>	$C_4H_{10}O_3$ 
Glicerolis (GL), 1,2,3-propantriolis, <i>Fluka</i>	$M_r$ 92,10; $T_{vir}$ 182 °C $d_4^{25}$ 1,25 g/cm <sup>3</sup>	$C_3H_8O_3$ 

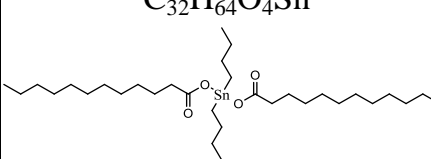
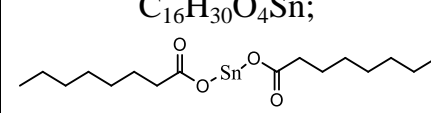
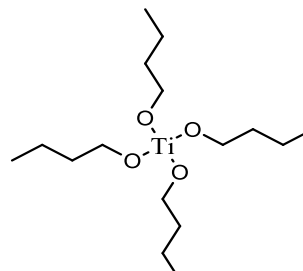
Heksandiolis (HD), 1,6-heksandiolis, <i>Reachim</i>	$M_r$ 118,18; $T_{lyd}$ 42 °C; $T_{vir}$ 250 °C	$C_6H_{18}O_2$ 
Polipropilenglikolis (PPG), <i>Reachim</i>	$M_r$ 425; $T_{vir}$ 112 °C; $d_4^{20}$ 1,01 g/cm <sup>3</sup>	

### 2.1.3. Dikarboksirūgštys

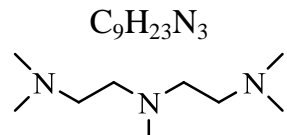
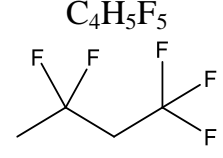
Pavadinimas	Savybės	Formulė
Adipo rūgštis (ADR), heksano rūgštis, <i>Fluka</i>	$M_r$ 146,14; $T_{lyd}$ 153 °C	$C_6H_{10}O_4$ 
Gintaro rūgštis (GR), butano rūgštis, <i>Reachim</i>	$M_r$ 118,09; $T_{lyd}$ 187 °C; $T_{vir}$ 235 °C;	$C_4H_6O_4$ 
Izoftalio rūgštis (IFR), <i>Interquisa</i>	$M_r$ 166,13; $T_{lyd}$ 342 °C;	$C_8H_6O_4$ 
Tereftalio rūgštis (TFR), <i>Hyosung</i>	$M_r$ 166,13; $T_{lyd}$ 300 °C;	$C_8H_6O_4$ 
Vyno rūgštis (VR), 2,3-dihidroksi- butano dirūgštis, <i>Reachim</i>	$M_r$ 150,09; $T_{lyd}$ 171 °C;	$C_4H_6O_6$ 

### 2.1.4. Katalizatoriai

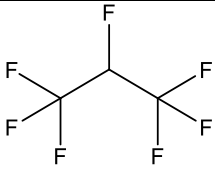
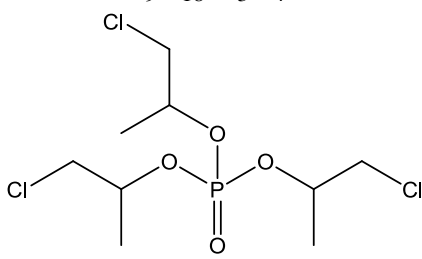
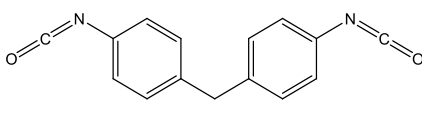
Pavadinimas	Savybės	Formulė
Kobalto(II) acetato tetrahidratas, <i>Fluka</i>	$M_r$ 249,08	$Co(COOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$

Cinko(II) acetato dihidratas, <i>Fluka</i>	$M_r$ 219,50	$Zn(COOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$
Dibutilalavodilauratas (DBTL), <i>Aldrich</i>	$M_r$ 631,56	$C_{32}H_{64}O_4Sn$ 
Alavo (II) dioktoatas ( $Sn(Okt)_2$ ), <i>Aldrich</i>	$M_r$ 405,12	$C_{16}H_{30}O_4Sn$ ; 
Titano (IV) butoksidas ( $Ti(OBu)_4$ ), <i>Aldrich</i>	$M_r$ 344,35	$C_{16}H_{40}O_4Ti$ 

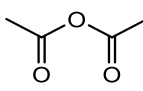
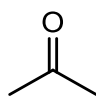
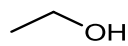
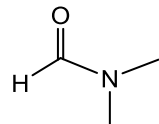
### 2.1.5. Medžiagos, naudotos putplasčių sintezėje

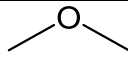
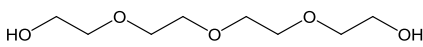
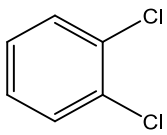
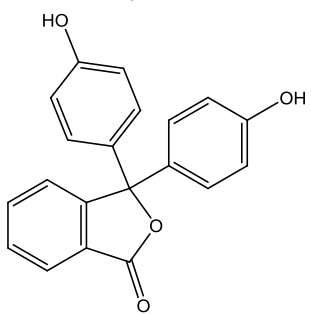
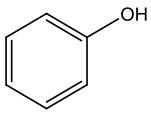
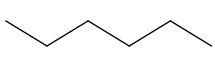
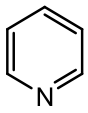

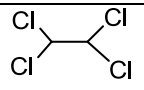
Pavadinimas	Savybės	Formulė
Aromatinis poliesterpoliolis Lupraphen 8007 (Lup), <i>Elastogran</i>	$f$ 2,0; $N_R < 1$ mg KOH/g; $\eta$ 12 Pa·s; $N_{OH}$ 240 mg KOH/g	-
Pentametildietilentriaminas, (PMDTA) ( <i>Polycat 5</i> ), <i>Air Products</i>	$M_r$ 173,30; $T_{vir}$ 198 °C	$C_9H_{23}N_3$ 
Kalio acetatas	$M_r$ 98,15; $T_{vir}$ 292 °C;	$KCOOCH_3$
1,1,1,3,3-pentafluorbutano ir 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropano mišinys ( <i>Solkane 365mfc/277ea</i> ), <i>Solvay Fluor GmbH</i>	$M_r$ 148,07; $M_r$ 151,03 santykis 93:7	$C_4H_5F_5$  $C_3HF_6$



		
Silikonas, ( <i>Niax L-6915</i> ), <i>Momentive performance materials</i>	$T_{\text{vir}} > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ $d_4^{25} 1,06\text{ g/cm}^3$	Silicio organinis kopolimeras
Tri- $\beta$ -chlorpropilfosfatas, Tris (1-chlor-2-propil) fosfatas (TCPP), <i>Albemarle</i>	$M_r 327,6$ ; $T_d 244\text{ }^{\circ}\text{C}$ $d_4^{25} 1,29\text{ g/cm}^3$	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$ 
4,4-metilendifenildiizoci anatas (MDI), ( <i>Lupranat M20R</i> ), <i>BASF</i>	$M_r 250,3$ ; $T_{\text{vir}} 214\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{NCO} = 31,5\%$ , $f = 2,7$ $d_4^{25} 1,23\text{ g/cm}^3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ 

### 2.1.6. Medžiagos, naudotos cheminiams tyrimams

Pavadinimas	Savybės	Formulė
Acto rūgšties anhidridas, <i>Fluka</i>	$M_r 102,09$ ; $T_{\text{vir}} 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $d_4^{20} 1,08\text{ g/cm}^3$ ;	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ 
Acetonas, <i>Penta</i>	$M_r 58,08$ ; $T_{\text{vir}} 57\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $d_4^{20} 0,79\text{ g/cm}^3$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 
Etanolis, <i>Aldrich</i>	$M_r 46,07$ ; $T_{\text{vir}} 78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $d_4^{20} 0,79\text{ g/cm}^3$ ;	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 
Chloroformas, <i>Reachim</i>	$M_r 119,38$ ; $T_{\text{vir}} 62\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $d_4^{20} 1,49\text{ g/cm}^3$	$\text{CHCl}_3$
<i>N, N'</i> -dimetilformamidas (DMF), <i>Reachim</i>	$M_r 73,09$ ; $T_{\text{vir}} 153\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; $d_4^{20} 0,94\text{ g/cm}^3$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 
Dimetileteris, <i>Fluka</i>	$M_r 46,07$ ;	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

	$T_{\text{vir}} -23,6 \text{ }^\circ\text{C};$ $d_4^{20} 1,97 \text{ g/cm}^3$	
Tetraetilenglikolis , <i>Fluka</i>	$M_r 194,23;$ $T_{\text{vir}} 324,0 \text{ }^\circ\text{C}$ $d_4^{20} 1,12 \text{ g/cm}^3$	$C_8H_{18}O_5$ 
1,2- dichlorbenzenas, <i>Sigma Aldrich</i>	$M_r 147,01,$ $T_{\text{vir}} 180,5 \text{ }^\circ\text{C}$ $d_4^{20} 1,30 \text{ g/cm}^3$	$C_6H_4Cl_2$ 
Fenolftaleinas, <i>Aldrich</i>	$M_r 318,32;$	$C_{20}H_{14}O_4$ 
Fenolis, <i>Sigma Aldrich</i>	$M_r 94,1; T_{\text{lyd}} 41 \text{ }^\circ\text{C};$ $T_{\text{vir}} 181,7 \text{ }^\circ\text{C};$	$C_6H_6O$ 
Heksanas, <i>Fluka</i>	$M_r 86,2; T_{\text{vir}} 69 \text{ }^\circ\text{C}$ $d_4^{20} 0,66 \text{ g/cm}^3;$	$C_6H_{14}$ 
Kalio hidroksidas (KOH), <i>Reachim</i>	$M_r 56,11;$ $T_{\text{lyd}} 360 \text{ }^\circ\text{C}$	KOH
Kalio acetatas, <i>Reachim</i>	$M_r 98,15;$ $T_{\text{lyd}} 292 \text{ }^\circ\text{C}$	KCOOCH <sub>3</sub>
Metanolis, <i>Chempur</i>	$M_r 32,04; T_{\text{vir}} 65 \text{ }^\circ\text{C};$ $d_4^{20} 0,79 \text{ g/cm}^3$	CH <sub>3</sub> OH
Piridinas, <i>Aldrich</i>	$M_r 79,10;$ $T_{\text{vir}} 115 \text{ }^\circ\text{C};$ $d_4^{20} 0,98 \text{ g/cm}^3$	$C_5H_4N$ 
Tetrahidrofuranas (THF), <i>Aldich</i>	$M_r 72,11;$ $T_{\text{vir}} 66 \text{ }^\circ\text{C};$ $d_4^{20} 0,89 \text{ g/cm}^3;$	$C_4H_8O$ 
Tetrachloretanas, <i>Fluka</i>	$M_r 167,9; T_{\text{vir}} 147 \text{ }^\circ\text{C};$ $d_4^{20} 1,59 \text{ g/cm}^3$	$C_2H_2Cl_4$ 

## 2.2. Sintezių metodikos

### 2.2.1. PET glikolizė iki monomerinių struktūrų

200,41 g (3,23 mol) EG ir 0,50 g (0,002 mol)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (katalizatoriaus) pašildoma iki 170–190 °C temperatūros. Į reakcijos mišinį supilama 100,02 g (0,55 mol) PET atliekų. Reakcija vykdoma 3–8 val. kolboje su grįžtamuju aušintuvu azoto atmosferoje, reakcijos mišinį pastoviai maišant. Sintezės atliekamos PET atliekų (dulkių ir granulių mišinys Nr. 2; amorfinio polimero luitai; oligomerai) ir EG masių santykiams esant 1:3, 1:2, 1:1 ir 1:0,5. Vietoje katalizatoriaus  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tai pat naudotas  $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , arba glikolizė vykdoma be katalizatoriaus.

### 2.2.2. PET atliekų peresterinimas iki aromatinių poliesterpoliolių

PET peresterinimas buvo vykdomas 1 l talpos triakslėje kolboje ir bandomosios gamybos 10 l talpos *mini*-reaktoriuje. Pirmiausiai į kolbą su Dino-Starko (Dean-Stark) gaudykle ir grįžtamuju aušintuvu arba *mini*-reaktorių supilamas numatytas kiekis  $\text{DEG}_1$  ( $\text{DEG}_1$  – dalyvauja polikondensacijos reakcijoje su dikarboksirūgštimi), arba heksandiolio (HD), arba polipropilenglikolio (PPG). Paleidžiama inertinių dujų (azoto) srovė ir mišinys maišomas pastoviu greičiu. Reakcijos mišinio temperatūrai pakilus iki 180 °C, įdedamas katalizatorius (DBTL,  $\text{Sn}(\text{Okt})_2$  arba  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ), ir mišinys šioje temperatūroje laikomas apie 30 min. (katalizatoriaus aktyvinimas). Po to pridedama dikarboksirūgštis (ADR, VR, GR arba IFR); jai ištirpus, pridedama (jei reikia) GL. Jei sintezei naudojamas didelis rūgštis kiekis, siekiant išvengti staigaus temperatūros kritimo, rūgštis dedama keliomis porcijomis. Temperatūra pakeliama iki 210 °C. Po 5–10 min, prasidėjus polikondensacijos reakcijai, pradeda išsiskirti šalutinis reakcijos produktas – vanduo. Vandens surenkamas kiekis ( $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ) priklauso nuo pridėtos dikarboksirūgštis kiekio ( $m_{\text{R}}$ ) ir apskaičiuojamas pagal 2.1 formulę:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,247 \cdot m_{\text{R}} \quad (2.1)$$

Pasibaigus polikondensacijos reakcijai, temperatūra pakeliama iki 230 °C ir į reaktorių suberiamas PET. PET beriamas dalimis, taip išvengiant didesnių temperatūros svyravimų ir užtikrinant tolygesnę reakcijos eigą. Ištirpus PET, temperatūra pakeliama iki 250 °C. Tada pridodama antra dietilenglikolio dalis – DEG<sub>2</sub>, kuris dalyvauja PET peresterinimo reakcijoje (galima papildomai pridėti ir katalizatoriaus). Bendras APP sintezei naudotas DEG kiekis žymimas – DEG<sub>b</sub> ir jis lygus DEG<sub>1</sub> ir DEG<sub>2</sub> sumai. Po 40–50 min, palaikant pastovią 250 °C temperatūrą, prasideda peresterinimo reakcija, pradeda išsiskirti šalutinis peresterinimo produktas EG, kurio teorinis kiekis (m<sub>EG</sub>) priklauso nuo reakcijos mišinio sudėties, naudojamų medžiagų hidroksilų skaičiaus bei funkcionalumo ir apskaičiuojamas pagal 2.2 formulę:

$$m_{EG} = \frac{N_{OH_{PET}} \cdot m_{PET} + N_{OH_{DEG}} \cdot m_{DEG} - N_{OH_R} \cdot m_R - N_{OH_{APP}} (m_{PET} + m_{DEG} + 0,753 \cdot m_R)}{N_{OH_{EG}} - N_{OH_{APP}}} \quad (2.2)$$

čia  $m$  – reakcijoje dalyvaujančių medžiagų kiekiai, g;

$N_{OH}$  – reakcijoje dalyvaujančių medžiagų hidroksilų skaičius, mg KOH/g, apskaičiuojamas pagal 2.3 formulę:

$$N_{OH} = \frac{f \cdot 56109}{M} \quad (2.3)$$

čia  $f$  – reakcijoje dalyvaujančių medžiagų funkcionalumas, hidroksilų skaičius molekulėje;

$M$  – reakcijoje dalyvaujančių medžiagų molekulinė masė;

56109 – KOH ekvivalento masė, mg.

2.1 lentelė. Sintzei naudojamų diolių rodikliai

Nr.	Dioliai ir trioliai	$M_r$ , g/mol	$f$	$N_{OH}$ , mg KOH/g
1	GL	92,1	3	1827,3
2	DEG	106,1	2	1057,2
3	EG	62,1	2	1807,6
4	PET	192* ~ 35 000	2	~ 2
5	PPG	425	2	1474,3
6	HD	118,2	2	949,3

## 2.2 lentelė. Sintzei naudojamų dikarboksirūgščių rodikliai

Nr.	Dikarboksi- rūgštys	$M_r$ , g/mol	f	$N_R$ , mg KOH/g
1	ADR	146,1	2	767,8
2	TFR	166,1	2	675,3
3	GR	118,1	2	950,1
4	VR	150,1	4	1495
5	IFR	166,1	2	675,3

\* pasikartojančios grandies molekulinė masė;  $N_{OH}$  – hidroksilų skaičius;  $N_R$  – rūgščių skaičius.

**Sintezės pavyzdys:** DEG:GL:GR:PET = 47,6:1:13:38,4 (%).

Į 1 litro triaklę kolbą supilamas DEG<sub>1</sub> kiekis (71,32 g, 0,67 mol) ir DBTL katalizatorius (0,0023 g). Paleidžiama dujinio azoto srovė ir nuolat maišoma. Maždaug po 1 valandos, kai temperatūra pakyla iki 180–190 °C, supilamas GL (4 g, 0,043 mol). Pakaitinus apie 20 min, kai temperatūra vėl pasiekia 180–190 °C, sudedama GR (52 g, 0,44 mol) ir prijungiamas aušintuvas. Nudistiliavus vandenį (12,84 g), temperatūra pakeliama iki 230–250 °C. Tada nedideliais kiekiais suberiamas PET (153,6 g, 0,8 mol). Po 40 min, kai visiškai ištirpsta PET, supilamas peresterinimui skirtas DEG<sub>2</sub> kiekis (119,08 g, 1,12 mol) ir distiliuojamas EG (38,22 g). Sintezės trukmė 4–8 val.

### 2.2.3. PU-PIR putplasčių sintezė

PU-PIR putplasčių sintzei buvo naudojamas komercinis aromatinis poliesterpoliolis Lupraphen 8007 (Lup) arba aromatiniai poliesterpolioliai (APP), susintetinti laboratorijoje peresterinant PET atliekas dietilenglikoliu (DEG), esant glicerolio (GL) ir/ar adipo rūgšties (ADR), kartais ir kitų funkcinių priedų. Palyginimui, APP buvo gauti ir vykdant tiesioginę TFR polikondensaciją arba peresterinant buitines PET atliekas.

Poliuretano sintezė buvo vykdoma 500 ml talpos plastikinėse stiklinėse. Į stiklinę supilamas poliesterpoliolis, stabilizatorius, kalio acetatas, katalizatoriaus Polycat 5 ir atsparumą ugniai didinantis priedas – TCPP

(antipirenas) bei porodaris. Visi sudėti komponentai gerai sumaišomi – taip gaunamas Komponentas A (poliolio ir priedų mišinys). Po to įpilamas MDI (Komponentas B), kurio kiekis apskaičiuojamas pagal 2.22 formulę, imant, kad izocianatinis indeksas  $II = 250$  ir vėl maišoma. Komponentų sumaišymas vykdomas kambario temperatūroje, naudojant laboratorinę mechaninę maišyklę ir trunka 5 s. Mišinys perpilamas į atvirą indą, kurio matmenys  $200 \times 200 \times 10$  mm ir jam leidžiama sukietėti. Putplasčių sintezei naudoti medžiagų kiekiai pateikti 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. PU-PIR putplasčių sintezei naudojamų medžiagų kiekiai

Medžiagos pavadinimas	Masė, g
<i>Komponentas A</i>	
Poliesterpoliolis	100
Silikonas	2,0
Kalio acetatas (30 % tirpalas DEG)	2,0
Pentametildietilentriaminas (Polycat 5)	0,8
Antipirenas (TCPP)	25,0
Porodaris (Solkane)	25,0
<i>Komponentas B</i>	
MDI kiekis, apskaičiuojamas pagal izocianatinį indeksą (II) – (2.22 formulė)	$II = 250$

### 2.3. Aktyvaus eksperimento planinės matricos sudarymas

Aktyvaus eksperimento esminis bruožas – statistinis eksperimento planavimas. Eksperimento planavimas leidžia vienu metu varijuoti visus kintamuosius, todėl kuriant modelį reikia mažiau bandymų.

Planuojant eksperimentą [108], bandymų sąlygas atitinka tam tikras fiksuotų verčių – lygių skaičius kiekvienam faktoriui (nepriklausomam kintamajam). Aktyvaus eksperimento bandymų skaičių galima apskaičiuoti pasinaudojant formule:

$$N = a^k \quad (2.4)$$

čia  $a$  – faktoriaus lygių skaičius;

$k$  – faktorių skaičius.

Sudarant „aktyviojo“ eksperimento planą, faktorių vertės koduojamos (*normuojamos*) perskaičiuojant šiuos dydžius į bedimenses koordinatas. Faktorių lygiai randami iš technologinių sąlygų, juos pažymint viršutiniu  $z_{i \max}$  ir apatiniu  $z_{i \min}$  lygiais. Skirtumas  $z_{i \max} - z_{i \min}$  vadinamas varijavimo intervalu, o jo pusė – varijavimo žingsniu  $\Delta z_i$ :

$$\Delta z_i = \frac{z_{i \max} - z_{i \min}}{2} \quad (2.5)$$

Pasirenkant faktorių lygių varijavimo intervalą, laikomasi pagrindinio reikalavimo, kad šis intervalas būtų ilgesnis už dvigubą vidutinį kvadratinį faktoriaus nuokrypį.

Be viršutinio ir apatinio lygių, dar yra nulinis lygis  $z_i^0$ , kuris atitinka eksperimento plano centro koordinatas daugiafaktorinėje erdvėje:

$$z_i^0 = \frac{z_{i \max} + z_{i \min}}{2} \quad (2.6)$$

čia  $i = 1, 2, \dots, k$ .

Panaudojus tokius žymėjimus, kintamieji koduojami, nuo natūralių koordinačių  $z_1$  ir  $z_2$  pereinant prie bedimensių  $x_1$  ir  $x_2$ . Koduojama pagal formulę:

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i} \quad (2.7)$$

Kodavimas uždavinį suabstraktina ir palengvina jo sprendimą. Viršutinis lygis bedimensėse koordinatėse tampa „+1“, apatinis – „-1“, o plano centre – „0“. Eksperimento planas dažniausiai pateikiamas planavimo matrica.

Pasinaudojant matrica, bet kuris regresijos lygties koeficientas  $b_j$  apskaičiuojamas pagal formulę:

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} \cdot y_i}{N} \quad (2.8)$$

Pagal formulę apskaičiuvus regresijos lygties koeficientus, užrašoma regresijos lygties išraiška bedimensėse koordinatėse.

Labai svarbus klausimas – sudaryto modelio adekvatumo aprašomam procesui įvertinimas. Sudaryto modelio adekvatumas įvertinamas lyginant eksperimentinių duomenų sklaidą teorinės kreivės atžvilgiu su eksperimento paklaida, nustatyta lygiagrečių bandymų metu. Jeigu ši sklaida yra mažesnė ar tos pačios eilės kaip ir bandymo paklaida, tai tą sklaidą galima paaiškinti atsitiktinėmis paklaidomis, todėl sudarytas modelis adekvatus.

Dispersijos įverčiu imamas empirinių dispersijų aritmetinis vidurkis:

$$S^2 = S_a^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (y_j - \bar{y})^2}{m - 1} \quad (2.9)$$

Šios dispersijos įvertis parodo eksperimentinių taškų sklaidą lygiagrečiuose bandymuose visame nepriklausomų kintamųjų intervale. Jos laisvės laipsnių skaičius  $f = N \cdot (m - 1)$ . Tikrinamas regresijos lygties koeficientų reikšmingumas pagal Stjūdento testą. Apskaičiuojama:

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad (2.10)$$

čia  $b_j$  – j-ojo regresijos lygties koeficiento įvertis;

$S_{b_j}$  –  $b_j$  standartinio nuokrypio įvertis.

Paskui skaičiuojamas liekamosios (adekvatumo) dispersijos įvertis:

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_{\text{eksp}} - \hat{y}_{\text{apksk}})^2}{N - 1} \quad (2.11)$$

čia  $\hat{y}_{\text{apksk}}$  – apskaičiuota pagal modelį vertė;

$y_{\text{eksp}}$  – bandymo metu gauta vertė.

Liekamoji dispersija parodo eksperimentinių rezultatų sklaidą teorinės kreivės atžvilgiu.

Tikrinamas lygties adekvatumas pagal Fišerio testą. Apskaičiuojama:



$$F = \frac{S_0^2}{S^2} \quad (2.12)$$

Jeigu apskaičiuota F vertė mažesnė už krizinę Fišerio skirstinio vertę  $F_{\beta}(f_1, f_2)$ , surastą iš lentelių, tai hipotezė, kad parinktas matematinis modelis yra adekvatus, pasitvirtina.

## **2.4. Analizių metodikos**

### ***2.4.1. Medžiagų tyrimas diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu***

PET atliekų, glikolizės produktų ir poliolių DSK tyrimai atlikti METTLER-TOLEDO 822e terminiu analizatoriumi. Temperatūros kėlimo greitis – 10 °C/min, temperatūros intervalas 30–500 °C, azoto srautas – 120 ml/min, etalonas – tuščias aliuminio tiglis.

### ***2.4.2. Lakių medžiagų kiekio nustatymas dujinės chromatografijos metodu***

DEG, EG, AA, dioksano (DO) ir MDO kiekis šalutiniame peresterinimo reakcijos produkte (distiliate) ir poliesteryje nustatomas dujų chromatografijos metodu. Naudotas dujų chromatografas Agilent Technologies 6890 N su liepsnos jonizaciniu detektoriumi (FID), kapiliarinė kolonėlė – Carbowax (30 m, vidaus diametras 0,53 mm, plėvelės storis 1,2 μm), dujos-nešiklis N<sub>2</sub>, degios dujos H<sub>2</sub>.

Šalutinio produkto sudėties nustatymui buvo naudojamas GC/MS Hewlett Packard chromatografas/spektrometras. GC: HP 5890 series II (nešiklis – helio dujos); MS: HP 5970 series – kvadrupolinis detektorius, temperatūros intervalas 40–210 °C (5 min. izoterma, kaitinimo greitis 8 K/min). Naudota programinė įranga: MS ChemStation + NIST MS Search v.2.0. Analizei imta po 0,8 μl distiliato.

### ***2.4.3. Spektroskopiniai tyrimai***

FT–IR spektrai užrašyti PERKIN ELMER Spectrum One spektrometru sausame ore 20 °C temperatūroje, naudojant KBr tablečių metodą.

<sup>1</sup>H BMR spektrai užrašyti UNITY INOVA VARIAN 300 MHz spektrometru 5 mm BMR ampulėse 29 °C temperatūroje (<sup>1</sup>H BMR). BHET <sup>1</sup>H BMR spektrai užrašyti deuteruotame dimetilsulfoksido (DMSO-d<sub>6</sub>).

#### 2.4.4. Drėgmės nustatymas

Vandens kiekis mėginiuose nustatomas potenciometrinio titravimo būdu, naudojant automatinį METROHM titratorių – 787 KF TITRINO.

#### 2.4.5. Karboksigrupių kiekio ir rūgščių skaičiaus nustatymas

Karboksigrupių kiekis ir rūgščių skaičius poliesteryje nustatomas potenciometrinio titravimo metodu naudojant METROHM TITRINO 719 prietaisą. Mėginys ištirpinamas *p*-krezolyje ir titruojamas 0,05 M KOH etanoliniu tirpalu.

Karboksigrupių kiekis N<sub>COOH</sub> (mmol/kg) ir rūgščių skaičius N<sub>R</sub> (mg KOH/g) apskaičiuojamas pagal 2.13 ir 2.14 formules:

$$N_{\text{COOH}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot 1000}{m} \quad (2.13)$$

$$N_{\text{R}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot 56,109}{m} \quad (2.14)$$

čia V<sub>1</sub> ir V<sub>2</sub> – KOH tirpalo, sunaudoto atitinkamai kontroliniam ir tiriamajam poliesterio mėginiui nutitruoti, tūris, ml;

c – KOH tirpalo koncentracija, mol/l;

56,109 – KOH santykinė molekulinė masė;

m – poliesterio mėginio masė, g.

Rūgščių skaičius perskaičiuojamas į karboksigrupių kiekį pagal formulę:

$$N_{\text{COOH}} = N_{\text{R}} \cdot 17,825 \quad (2.15)$$

## 2.5. PET glikolizės produktų tyrimas

### 2.5.1. BHET atskyrimas ir išeigos apskaičiavimas

BHET išeigos nustatymui atvėsintas glikolizės produktas (GP) užpilamas 200 ml distiliuoto vandens ir virinamas (100 °C) 40 min. Karštas tirpalas filtruojamas. Nuosėdos džiovinamos 60 °C temperatūroje. Filtratas atšaldomas 4 °C temperatūroje (24 val.). Iškritusios adatos pavidalo BHET nuosėdos nufiltruojamos ir išdžiovinamos 60 °C temperatūroje. Išeiga skaičiuojama nuo glikolizės reakcijai naudojamo PET kiekio pagal 2.16 ir 2.17 formulę:

$$Y_{\text{BHET}} = \frac{m_{\text{BHET}}}{m_{\text{GP}} \cdot W_{\text{PET}}} \quad (2.16)$$

čia  $Y_{\text{BHET}}$  – BHET išeiga, %;

$m_{\text{GP}}$  – glikolizės produkto masė, g;

$m_{\text{BHET}}$  – BHET masė, g;

$W_{\text{PET}}$  – PET dalis glikolizės produkte, %, apskaičiuojama pagal 2.17 formulę:

$$W_{\text{PET}} = \frac{m_{\text{PET}}}{m_{\text{PET}} + m_{\text{EG}} + m_{\text{Kat}}} \cdot 100 \% \quad (2.17)$$

Analizuojant oligomerinių atliekų glikolizės produktus, BHET ir oligomerų išeiga skaičiuojama nuo sausos sintezei paimtų oligomerų masės (eliminuojant EG ir drėgmės kiekius).

### 2.5.2. Glikolizės produktų identifikavimas plonasluoksnės chromatografijos metodu

Glikolizės produktų – BHET ir jo dimerų identifikavimas atliekamas naudojant plonasluoksnę chromatografiją. 0,01 g tiriamos medžiagos ištirpinama acetono ir heksano mišinyje, tūrio santykiui esant 4:1. Eliuentas – chloroformo ir dietileterio mišinys tūrio santykiu 9:1 [44, 110].

### **2.5.3. Ciklinių oligomerų atskyrimas ekstrakcijos būdu**

Tiriami mėginiai ištirpinami 100 ml DMF. Cikliniai oligomerai iš šio tirpalo ekstrahuojami 50 ml chloroformo (DMF tūrio santykis su  $\text{CHCl}_3$  2:1). Ekstrakcija vykdoma 96 val. Atskirta fazė sukonzentruojama, ir tirpiklio likučiai išgarinami džiovavimo spintoje. Atskirtos nuosėdos – cikliniai oligomerai [[110-113](#)].

## **2.6. APP savybių tyrimas**

### **2.6.1. APP dinaminės klampos nustatymas**

Poliesterpoliolių, susintetintų *mini*-reaktoriuje klampa buvo matuojama ThermoHaake RheoStress 300 viskozimetru 25 °C temperatūroje. Naudota programine įranga RheoWin, matavimo vienetai – Pa·s.

Kolboje susintetintų poliesterpoliolių klampa buvo matuojama Brookfield'o DV-II viskozimetru 20 °C temperatūroje.

### **2.6.2. APP stabilumo (drumstumo) ir spalvos įvertinimas**

Poliolių stabilumas ir spalva buvo vertinamas vizualiai, laikant juos 25 ml talpos skaidraus stiklo buteliukuose. Kiekvieną dieną buvo stebima, ar mėginys išliko nepakitęs, t. y., ar nesusidrumstė ir nesusidarė smulkūs kristalai. Pastebėjus, kad medžiaga pradeda drumstis (kristalintis), pažymimos susidrumstimo pradžios ir visiško (maksimalaus) susidrumstimo datos. Stabilumas vertinamas paromis.

### **2.6.3. APP hidroksilų skaičiaus nustatymas**

250 ml Erlenmejerio kolbose su šlifu analizinėmis svarstyklėmis pasveriami du APP mėginiai po 0,8 g. Pridedama 10 ml acto rūgšties anhidrido ir piridino mišinio (tūrio santykis 1:3). Mišinys gerai išmaišomas, kol mėginys visiškai ištirps. Kolbos sujungiamos su grįžtamaisiais aušintuvais, kurių antrasis galas užkimštas vamzdeliu, pripildytu kalcio chlorido, ir šildomos

smėlio vonioje 100 °C temperatūroje 1 valandą. Tokiomis pat sąlygomis atliekamas kontrolinis bandymas be mėginio. Po valandos mėginiai ištraukiami ir atvėsinami. Atvėsinus įpilama 2 ml distiliuoto vandens ir vėl kaitinama 10 min. Po to mėginiai išimami, atvėsinami iki kambario temperatūros, oro aušintuvai praplaunami metanoliu. Titruojama 1 M KOH tirpalu metanolyje, naudojant indikatorių fenolftaleiną, kol atsiras rausva spalva. Titruojant kolbutėse esantis skystis energingai plakamas, kad mišinys gerai susimaišytų [114].

Hidroksilų skaičius apskaičiuojamas pagal formulę:

$$N_{OH} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \cdot 56,109}{m} \quad (2.18)$$

čia  $V_1$  ir  $V_2$  – KOH tirpalo, sunaudoto atitinkamai kontroliniam ir tiriamajam poliolio mėginiui titruoti, tūris, ml;

$c$  – KOH tirpalo koncentracija, mol/l;

56,109 – KOH santykinė molekulinė masė;

$m$  – poliolio mėginio masė, g.

Rezultatas apskaičiuojamas ne mažiau kaip iš dviejų lygiagrečių mėginių.

#### **2.6.4. APP rūgščių skaičiaus nustatymas**

250 ml Erlenmejerio kolbose analizinėmis svarstyklėmis pasveriami apie 2 g APP mėginio. Pripilama 15 ml acetono ir maišoma magnetine maišykle kol mėginys ištirps. Paruoštas mėginys titruojamas 0,1 M KOH tirpalu metanolyje, indikatorius 1 % fenolftaleino tirpalas metanolyje [114].

Rūgščių skaičius  $N_R$  (mg KOH/g) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$N_R = \frac{V \cdot c \cdot 56,109}{m} \quad (2.19)$$

čia  $V$  – sunaudoto KOH tirpalo tūris, ml;

$c$  – KOH tirpalo koncentracija, mol/l;

56,109 – KOH santykinė molekulinė masė;

$m$  – poliolio mėginio masė, g.

Rezultatas apskaičiuojamas ne mažiau kaip iš dviejų lygiagrečių mėginių.

### 2.6.5. APP sudėties ekvivalento apskaičiavimas

APP sudėties ekvivalentas – tai PET peresterinimo reakcijoje dalyvaujančių OH grupių molinis santykis su PET, kuris apskaičiuojamas pagal formulę:

$$E_{kv} = \frac{m_{DEG} \cdot f_{DEG} / M_{DEG} + m_{GL} \cdot f_{GL} / M_{GL} - m_{ADR} \cdot f_{ADR} / M_{ADR}}{m_{PET} \cdot f_{PET} / M_{PET}} \quad (2.20)$$

čia  $E_{kv}$  – sudėties ekvivalentas;

$M$  – reakcijoje dalyvaujančių medžiagų molekulinė masė, g/mol;

$m$  – reakcijoje dalyvaujančių medžiagų masė, g;

$f$  – reakcijoje dalyvaujančių medžiagų funkcionalumas, išreiškiamas OH grupių skaičiumi molekulėje.

### 2.6.6. APP molekulinės masės nustatymas

APP molekulinė masė buvo nustatoma, naudojant *Viscotek* firmos molekulinį sietų chromatografijos įrangą: siurblys (GPC Solvent Pump VE 1121); automatinio mėginių paėmimo modulis (GPC Auto Sampler VE 5200); kolonėlė Styragel GMH HR-N; tirpiklis (eliuentas) – tetrahidrofuranas (THF). Eliuento tėkmės greitis – 0,8 ml/min. Matavimai atlikti naudojant lūžio roiklio jutiklį RI Detector VE 3580. Duomenys kaupiami ir apdorojami naudojant Omni Sec 4.2 programinę įrangą. Poliolių analizei tirpalai ruošti imant po 10 mg poliolio/1 ml THF. Molekulinės masės kalibravimui buvo naudoti polistireno standartai. Analizei buvo imama po 100 μl tiriamo tirpalo.

## 2.7. PU-PIR putplasčių savybių tyrimas

### 2.7.1. PU-PIR putplasčių formavimo rodiklių matavimas

PU-PIR putplasčių gavimo metu buvo vertinami keli formavimo rodikliai: reakcijos pradžios laikas  $\tau_0$  – laikas nuo sumaišymo iki „augimo“

pradžios; gelinimosi laikas  $\tau_G$  – laikas nuo sumaišymo iki momento, kai ant įmerkto ir ištraukto stiklinės lazdelės susidaro „siūlai“; standėjimo laikas  $\tau_S$  – laikas nuo sumaišymo iki momento, kada medžiaga tampa pakankamai tvirta ir išlaiko spaudimą pirštu. Šie laikai buvo matuojami chronometru. Temperatūros kitimas putplasčių formavimo metu buvo matuojamas į reakcijos mišinį panardinus termoporą.

### ***2.7.2. PU-PIR putplasčių fizikinių-mechaninių savybių tyrimas***

Mechaniniai bandymai buvo atliekami naudojant Zwick/Roell 500 N mašiną. PU-PIR putplasčių mechaninės savybės nustatomos juos tempiant ir spaudžiant lygiagrečiai ir statmenai putplasčių augimo kryptims. Spaudimui buvo naudojami 20 mm skersmens ir 21 mm aukščio cilindro formos bandiniai. Tempimui naudojami lopetėlės formos bandiniai, kurių ilgis 120 mm, o storis 20 mm. Tempimo (spaudimo) greitis 10 %  $\epsilon$ /min ( $\epsilon$  yra santykinė spaudimo ar tempimo deformacija).

### ***2.7.3. PU-PIR putplasčių tankio nustatymas***

Tiriamųjų putplasčių tankis nustatomas supjausčius juos stačiakampio formos 35×35×100 mm bandiniais. Putplasčių bandinių matmenys matuojami skaitmeniniu stumdomu slankmačiu 0,01 mm tikslumu, jų masė įvertinama 0,0001 g tikslumu. Tankis apskaičiuojamas kaip masės ir tūrio santykis, ir perskaičiuojamas į  $\text{kg/m}^3$ .

### ***2.7.4. PU-PIR putplasčių uždaryų porų kiekio nustatymas***

Uždaryų porų kiekis nustatomas standartiniu metodu (GOST 18615-73). Prietaisą sudaro dvi simetriškos 300  $\text{cm}^3$  tūrio kameros (kontrolinė ir darbinė) tarpusavyje sujungtos dviem lygiagrečiais manometrais. Gyvsidabrio manometras (diametras 5 mm, ilgis 60 cm) naudojamas sistemų tūrio matavimui ir slėgio išlyginimui bandymo metu, kitas manometras, užpildytas dibutifalatu (diametras 3 mm, ilgis 40 cm) naudojamas slėgio pokyčio

stebėjimui skirtingose kamerose. Į darbinę kamerą įdedamas bandinys, kurio matmenys 35×35×100 mm, sistema uždaroma, prieš tai iš jos išleidus orą. Sistemoje išlyginamas slėgis, galutinis rezultatas matuojamas po 30 s. Tariamasis uždarų porų kiekis išreiškiamas procentais, ir apskaičiuojamas pagal formulę [115]:

$$V'_p = \frac{K \cdot (R_1 - R_0)}{V} \cdot 100 \quad (2.21)$$

- čia  $V'_p$  – tariamasis uždarų porų kiekis, %;
- $R_0$  – gyvsidabrio stulpelio lygis be mėginio, mm;
- $R_1$  – gyvsidabrio stulpelio lygis su mėginių, mm;
- $K$  – prietaiso konstanta lygi 0,901 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>;
- $V$  – bandinio tūris, cm<sup>3</sup>.

#### **2.7.5. PU-PIR putplasčių degumo įvertinimas**

Paruoštų putplasčių degumas buvo vertinamas pagal supaprastintą degimo bandymą. 160×60×30 mm bandiniai buvo išpjauti iš putplasčio bloko. Bandinys pakabinamas vertikaliai, degiklis pastatomas 16 mm atstumu nuo jo, ir bandinys deginamas 30 s. Po bandymo išmatuojama pažeista/apdegusi bandinio dalis – aukštis centimetrais.

#### **2.7.6. PU-PIR putplasčių tyrimas, naudojant kūginį kalorimetrą**

Putplasčių užsiliepsnojimo momentas, didžiausias ir suminis šilumos bei išsiskyrusių dūmų kiekis buvo nustatytas naudojant kūginį kalorimetrą – Fire testing technology. Iš putplasčio bloko buvo išpjauti 100×100×35 mm bandiniai. Pasirinktas išspinduliuojamas šilumos srautas – 50 kW/m<sup>2</sup>, matavimai atliekami 600 sekundžių.

#### **2.7.7. Izocianatinio indekso apskaičiavimas**

Visi putplasčiai buvo sintetiniai, esant pastoviam izocianatiniam indeksui  $II = 250$ , kuris apskaičiuojamas pagal 2.22 formulę:



$$\text{II} = \frac{\text{NCO}}{\text{OH}} = \frac{m_{\text{izo}} \cdot M_{\text{OH}} \cdot (\% \text{NCO})}{m_{\text{APP}} \cdot M_{\text{NCO}} \cdot (\% \text{OH})} \times 100 \quad (2.22)$$

čia II – izocianatinis indeksas;

$m_{\text{izo}}$  – izocianato kiekis, g;

$m_{\text{APP}}$  – poliolio kiekis, g;

$M_{\text{OH}}$  – OH molekulinė masė (17);

$M_{\text{NCO}}$  – NCO molekulinė masė (42);

%NCO – NCO grupių izocianate kiekis, %;

%OH – OH grupių kiekis poliolyje, %.

Izocianatinis indeksas parodo molinį izocianato ir hidroksigrupių santykį padaugintą iš 100 ir išreiškiamas procentais (t. y., 1:1 = 100).

### 2.7.8. Izocianurato išėigos PU-PIR putplasčiuose nustatymas

Izocianurato išėiga nustatoma lyginant išmatuotą didžiausią putplasčio temperatūrą sintezės metu ir teorinę didžiausią temperatūrą, apskaičiuotą naudojant 2.23 lygtį [62]. PU-PIR putplasčių temperatūra matuojama įstatant termoporą į indą, į kurį supilami komponentai. Matuoti pradeda komponentus supylus, ir temperatūra stebima kas 5 s iki to momento, kol ji pradeda mažėti.

$$\Delta T = \frac{\frac{m_{\text{izo}}}{\text{II}} \cdot (\% \text{NCO}) \cdot 19,9 + \frac{m_{\text{izo}} \cdot \text{II} - 1}{\text{II}} \cdot (\% \text{NCO}) \cdot 15,9 \cdot P - m_{\text{PM}} \cdot 179,7}{m_{\text{izo}} \cdot 1,88 + m_{\text{APP}} \cdot 2,09 + m_{\text{PM}} \cdot 0,88} \quad (2.23)$$

$$T_{\text{teor}} = T_0 + \Delta T$$

$$Y_{\text{izocianurato}} = \frac{T_{\text{eksp}}}{T_{\text{teor}}} \times 100\%$$

čia  $\Delta T$  – temperatūrų skirtumas;

$T_0$  – kambario temperatūra, °C;

$T_{\text{teor}}$  – teorinė didžiausia putplasčio temperatūra, °C;

$T_{\text{eksp}}$  – eksperimentiškai išmatuota putplasčio temperatūra, °C;

$m_{\text{izo}}$  – izocianato kiekis, kg;

- $m_{APP}$  – poliolio kiekis, kg;
- $m_{PM}$  – porodaros medžiagos kiekis, kg;
- $\Pi$  – izocianato indeksas;
- $\%NCO$  – NCO grupių izocianate kiekis, %;
- $P$  – izocianato grupių izocianurate konversija;
- $Y_{izocianurato}$  – izocianurato išeiga, %.

Literatūros duomenimis [62], esant optimaliam poliolio, izocianato ir trimerizacijos katalizatoriaus santykiui, izocianurato grupių konvercija  $P$  gali siekti net 0,81. Skaičiavimuose dažniausiai naudojama vidutiniška izocianato grupių konversija – 0,75.

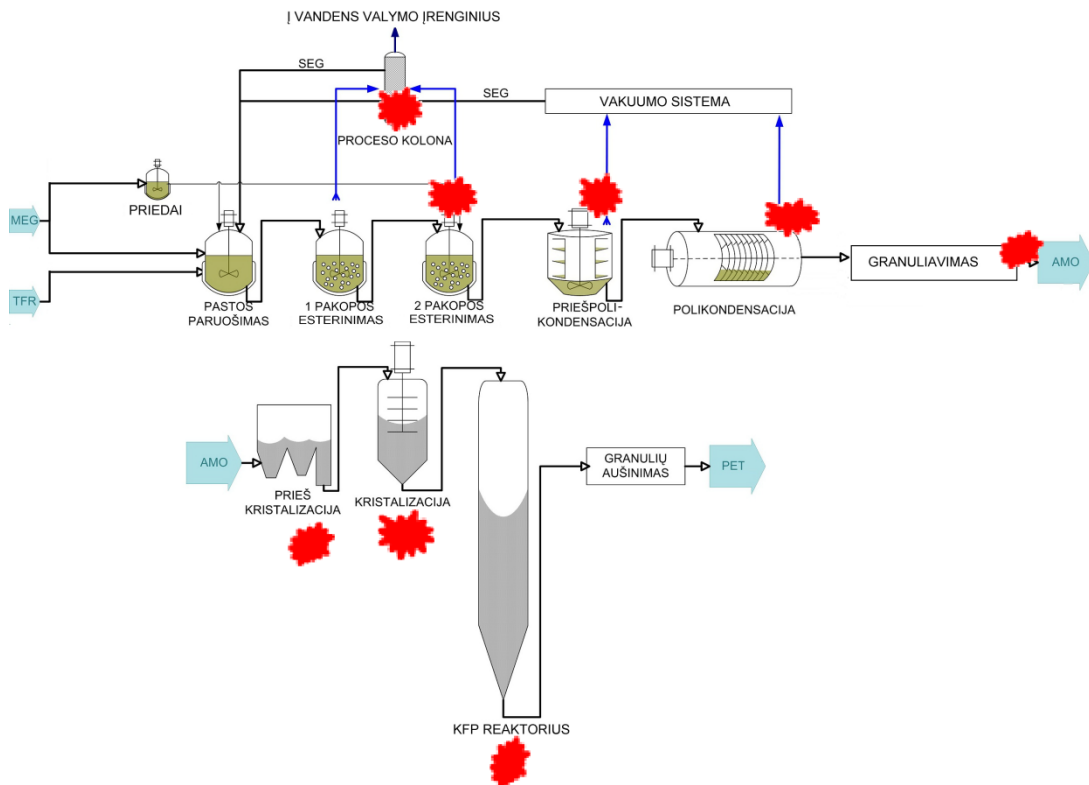
Izocianurato išeigos įvertinimui buvo panaudoti ir FT–IR analizės rezultatai, lyginant izocianuratinų ir aromatinių grupių sugerties juostų  $A_{1412}/A_{1597}$ , o taip pat izocianuratinų ir eterinių grupių sugerties juostų  $A_{1412}/A_{1016}$  intensyvumus.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Gamybinių PET atliekų susidarymas, sudėtis ir savybės

Siekiant gamybines PET atliekas panaudoti tikslingai ir gauti papildomos pridėtinės vertės produktą, reikia žinoti ne tik jų susidarymo sąlygas ir kiekius, bet ir jų cheminę sudėtį bei savybes.

UAB „Neo Group“ butelinio PET gamybos proceso metu kasmet susidaro apie 1 000 t gamybinių atliekų: oligomerų, prepolimerų, šlapių amorfinių PET dulkių, polimerų luitų, kristalinių PET dulkių ir granulių mišinių. Principinėje PET gamybos technologinėje schemoje (3.1 schema) yra pažymėtos gamybinių atliekų susidarymo vietos.



3.1 schema. Gamybinių PET atliekų susidarymo vietos technologiniame procese

Didžiausią dalį – apie 80 % visų gamybinių atliekų – sudaro amorfinio polimero luitai, susidarantys granuliatorių stabdymo metu. Šios atliekos yra vienalytės, tačiau jų panaudojimas tolimesniam perdirbimui yra komplikuo-

– atvėsintas polimeras sustingsta ir sudaro didelių matmenų luitus, todėl perdirbant reikalingas papildomas smulkinimas. Dulkių ir granulių mišiniai, susidarantys kietos fazės polimerizacijos dalyje, granulių aušinimo ir dulkių atskyrimo metu, sudaro apie 9 % viso gamybinių atliekų kiekio. Jie skiriasi ribiniu klamos skaičiumi bei dulkių ir granulių santykiu, kuris priklauso nuo proceso parametrų ir našumo. Šlapios amorfinės dulkės sudaro apie 8 % visų gamybinių PET atliekų, tačiau gryno PET jose yra tik 10 % (likusi dalis – drėgmė). Šių atliekų džiovinimas yra ekonomiškai nenaudingas, reikalauja daug investicijų ir leidžia išgauti tik nedidelį sausų PET dulkių kiekį. Oligomerai ir prepolimerai yra mažamolekuliai etilenglikolio ir tereftalio rūgšties reakcijos produktai – dimerai, trimerai ir t.t., ir sudaro apie 3 %.

3.1 lentelė. PET atliekų rodikliai

Nr.	Atliekų pavadinimas	IV, dl/g ( $\pm 0,02$ )	AA, ppm	H <sub>2</sub> O, %	EG, %	T <sub>lyd</sub> , °C	N <sub>COOH</sub> , mmol/kg	N <sub>R</sub> , mg KOH/g
1.	Oligomerai	0,10	33	0,20	40–60	160–300	150	8,4
2.	Prepolimerai	0,10–0,25	100	0,20	1,63	110	110	6,2
3.	Amorfinio polimero luitai	0,60	< 60	0,20	0,02	250	30–45	1,7–2,5
4.	Šlapios amorfinio PET dulkės	0,60*	< 60	90	0,02*	249	30–45*	1,7–2,5*
5.	Dulkių ir granulių mišinys Nr. 1	0,60	4,0	0,05	0,02	252	39	2,2
6.	Dulkių ir granulių mišinys Nr. 2	0,78	1,0	0,10	0,02	248	32	1,8
7.	Dulkių ir granulių mišinys Nr. 3	1,04	0,5	0,20	0,02	246	25	1,4

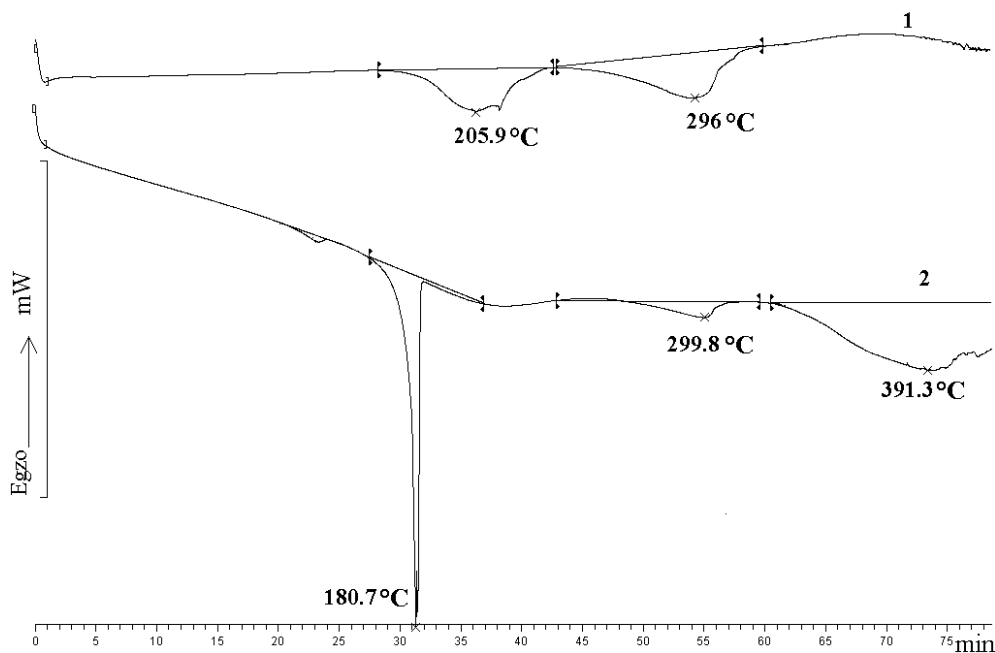
\* – mėginiai buvo tiriami sausi.

Darbo metu buvo atrinkti visų aukščiau paminėtų atliekų mėginiai ir nustatyti pagrindiniai jų rodikliai: ribinis klamos skaičius (IV – *intrinsic*

*viscosity*), lydymosi temperatūra ( $T_{lyd}$ ), drėgmės kiekis, acetaldehido kiekis (AA), laisvo EG kiekis, karboksigrupių kiekis ( $N_{COOH}$ ) ir rūgščių skaičius ( $N_R$ ). PET atliekų rodikliai pateikti 3.1 lentelėje.

Iš pateiktų duomenų matyti, kad PET oligomerų ir prepolimerų sudėčiai būdinga didelė sklaida. Siekiant kuo tiksliau nustatyti šių medžiagų sudėtį, iš jų buvo išskirtos vandenyje tirpi ir netirpi frakcijos (VTF ir VNF).

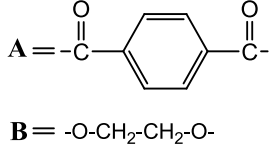
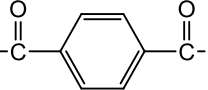
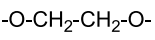
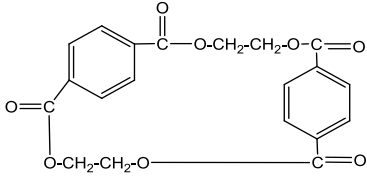
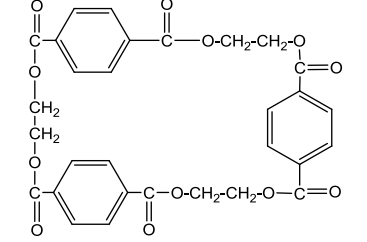
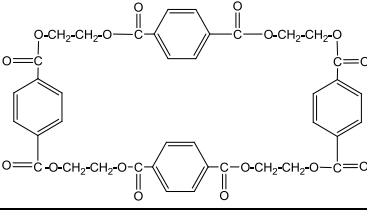
Kadangi oligomerų mišinys yra nevienalytė masė, VNF kiekis lygiagrečiuose mėginiuose svyravo nuo 47 iki 62 %, VTF nuo 0,1 iki 2 %; likusią atliekų dalį sudarė EG ir vanduo. Atlikus atskirtų medžiagų analizę DSK metodu nustatyta, kad VTF ir VNF termogramose BHET lydymosi smailės nėra (turėtų būti ties  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Buvo aptiktos kelios VTF lydymosi smailės ties  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ir  $391\text{ }^{\circ}\text{C}$  ir VNF ties  $206\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $296\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3.1 pav.).



3.1 pav. Oligomerinių PET atliekų DSK termogramos: 1 – VNF, 2– VTF

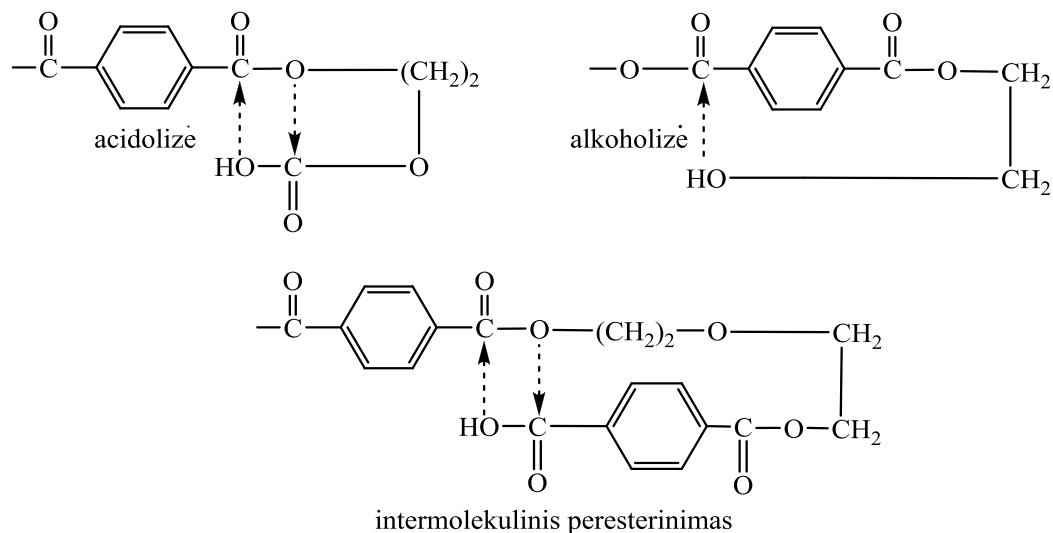
Minėtas VTF smailės galima priskirti:  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  – cikliniams dimerams ir alifatiniams oligomerams ( $\text{HO}[\text{AB}]_1\text{H}$  ar  $\text{HO}[\text{BA}]_2\text{-B-H}$ );  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  – cikliniams trimeriams ir tetramerams;  $391\text{ }^{\circ}\text{C}$  – alifatiniams oligomerams ( $\text{HO-A-}[\text{BA}]_1\text{OH}$ ) (lentelė 3.2).

3.2 lentelė. Tipiniai acikliniai ir cikliniai oligomerai, randami PET [109]

	Struktūra	Molekulinė mase, $M_n$	$T_{lyd}$ , °C
 <p>A = </p> <p>B = </p>	HO[AB] <sub>1</sub> H	210	178
	HO[AB] <sub>2</sub> H	402	200–205
	HO[AB] <sub>3</sub> H	594	219–223
	HO[BA] <sub>1</sub> -B-H (BHET)	270	109–110
	HO[BA] <sub>2</sub> -B-H	462	173–174
	HO[BA] <sub>3</sub> -B-H	654	200–205
	HO[BA] <sub>4</sub> -B-H	846	213–216
	HO[BA] <sub>5</sub> -B-H	1038	218–220
	HO-A-[BA] <sub>1</sub> OH	358	> 360
	HO-A-[BA] <sub>2</sub> OH	550	280–281
	HO-A-[BA] <sub>3</sub> OH	742	268–270
HO-A-[BA] <sub>4</sub> OH	934	252–255	
HO-A-[BA] <sub>5</sub> OH	1126	233–236	
	Cikliniai dimerai	384	175–229
	Cikliniai trimerai	576	317–321
	Cikliniai tetramerai	768	326
-	Cikliniai pentamerai	960	256

Yra žinoma, kad PET gamybos metu, vykstant pusiausvyrinei polikondensacijai, greta linijinių poliesterių gali susidaryti ir cikliniai oligomerai, kurių dalis bendrame produkte maža (1–3 %) [110]. Jie pasižymi dideliu kristališkumu ir sunkiai tirpsta vandenyje net esant 100 °C temperatūrai. Tokių oligomerų susidarymas nėra pilnai ištirtas. Manoma, kad ciklinių oligomerų susidarymas priklauso nuo polimero gamybai naudotų

monomerų koncentracijos, cheminės sudėties bei reakcijos temperatūros. Žinomi trys pagrindiniai minėtų ciklinių junginių susidarymo mechanizmai [113]: acidolizė, alkoholizė ir intermolekulinis peresterinimas (3.2 schema).



3.2 schema. Ciklinių oligomerų susidarymo mechanizmai [113]

Dėl oligomerų nevienalytiškumo ir didelio EG bei drėgmės kiekio buvo nuspręsta ciklinių oligomerų kiekį nustatyti tarpiniuose PET pirmos ir antros pakopos esterinimo produktuose (EST.1 ir EST.2). Minėtus mėginius ekstrahuojant, buvo atskirti cikliniai oligomerai. Cikliniai oligomerai nustatyti, atlikus ekstrakto plonasluoksnę chromatografiją (3.3 lentelė).

3.3 lentelė. Ciklinių oligomerų atskyrimo rezultatai

Mėginys	Cikliniai oligomerai		
	Išieiga, %	$T_{lyd}$ , °C	$R_f$
EST.1	4,8	160,1	0,1; 0,3;
EST.2	6,7	173,5	0,3; 0,4; 0,5; 0,6

Nustatyta, kad tarpiniuose PET gamybos produktuose ciklinių oligomerų kiekis svyruoja nuo 5 iki 7 %. Remiantis literatūroje [110] aprašytais ciklinių oligomerų plonasluoksnės chromatografijos rezultatais, kur cikliniams dimerams  $R_f = 0,77$ ; cikliniams trimerams  $R_f = 0,65$ ; cikliniams tetramerams  $R_f = 0,56$ ; cikliniams pentamerams  $R_f = 0,40$ ; matyti, kad mūsų tiriamą mišinį

sudaro įvairūs cikliniai oligomerai. Matomai, tarp oligomerų yra ir dimerų, kadangi DSK termogramoje buvo užfiksuotos lydymosi kreivių smailės ties 160,1 °C ir 173,5 °C; tokios lydymosi temperatūros būdingos cikliniams dimerams (3.2 lentelė).

Atlikus cheminės sudėties ir savybių tyrimus, galima teigti, kad tinkamiausias atliekos cheminiam perdirbimui iki aromatinių poliesterpoliolių – amorfinio polimero luitai ir dulkių bei granulių mišiniai. Jų rodikliai ( $T_{lyd}$ ,  $N_{COOH}$ , drėgmės ir EG kiekis) yra gana artimi; šiek tiek skiriasi ribinis klampos skaičius (IV) (polimerizacijos laipsnis) ir AA kiekis, tačiau tai neturėtų įtakoti PET peresterinimo reakcijos. Oligomerai ir prepolimerai yra įvairių aciklinių ir ciklinių oligomerų mišinys, kuriame daug etilenglikolio ir vandens, todėl jų panaudojimas peresterinimui būtų gana kompliktuotas, o pati reakcija ir poliolių savybės sunkiai valdomos. Šias atliekas tikslinga panaudoti PET glikolizei iki BHET.

### **3.2. Gamybinių PET atliekų glikolizė iki monomerinių struktūrų**

PET glikolizė etilenglikoliu yra viena pagrindinių cheminio PET perdirbimo reakcijų, kurios metu gaunamas BHET. Išgrynintas BHET vėliau gali būti sėkmingai sugražintas į pirminio PET gamybos procesą. Kadangi didžioji oligomerinių PET atliekų dalis sudaryta iš laisvo EG ir įvairių oligomerų mišinio, savo sudėtyje turinčių pasikartojančius TFR ir EG fragmentus, jų skaidymas iki BHET turėtų vykti labai lengvai netgi naudojant nedidelį EG perteklių. Buitinių PET atliekų (IV = 0,78–0,80 dl/g) glikolizė yra nuodugniai ištirta ir plačiai aprašyta daugelyje literatūros šaltinių. Oligomerinių atliekų (IV = 0,10–0,25 dl/g) glikolizės reakcijos eiga buvo lyginama su amorfinio polimero luitų (IV = 0,60 dl/g) bei dulkių ir granulių mišinio Nr. 2 (IV = 0,78 dl/g) glikolizės reakcijomis.

Dulkių ir granulių mišinio Nr. 2 glikolizė buvo vykdoma 190 °C temperatūroje, PET ir EG masių santykiui esant 1:3. Kaip katalizatorius buvo naudojamas kobalto acetatas ( $Co(Ac)_2$ ) – 0,5 % nuo PET masės. Glikolizė vykdoma 4 val. Iš reakcijos mišinio kas valandą buvo imami mėginiai.



Mėginius plaunant šaltu vandeniu, buvo pašalinti nesureagavusio EG ir katalizatoriaus likučiai; EG kiekis praplovimo vandenyse buvo nustatytas dujinės chromatografijos metodu. Praplautas nuosėdas tirpinant karštame (100 °C) vandenyje, atskirta vandenyje tirpi frakcija (VTF – BHET) ir vandenyje netirpių oligomerų frakcija (VNF). Glikolizės produktų (GP), VNF ir vandenyje tirpaus BHET charakteristikos yra pateiktos 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė. Dulkių ir granulių mišinio glikolizės rezultatai

Mėginys	GP		Oligomerai (VNF)			BHET (VTF)	
	EG, %	T <sub>lyd</sub> , °C	Išėiga, %	T <sub>lyd</sub> , °C	IV, dl/g	Išėiga, %	T <sub>lyd</sub> , °C
GP-1h	56,0	55,1	23,3	167,4; 241,0	0,12	31,4	111,2
GP-2h	54,0	57,3	12,4	170,3	0,06	74,8	111,3
GP-3h	54,5	56,7	12,4	171,4	0,07	82,4	111,7
GP-4h	54,0	58,0	10,8	171,8	0,06	81,1	110,8

Jau po pirmos valandos EG kiekis reakcijos mišinyje sumažėjo nuo 75 iki 56 %, o polimero ribinis klampos skaičius sumažėjo nuo 0,78 iki 0,12 dl/g. Šie rodikliai dar šiek tiek sumažėjo po antros reakcijos valandos ir vėliau išliko pastovūs. Atskirtų vandenyje netirpių oligomerų kiekis po pirmos reakcijos valandos buvo sąlyginai didelis (23,3 %), tačiau po dviejų valandų jis sumažėjo iki 12 % ir daugiau beveik nekito. GP T<sub>lyd</sub> nežymiai padidėjo nuo 55 iki 58 °C. Iš GP tyrimo rezultatų matyti, kad PET atliekų, kurių IV = 0,78 dl/g, glikolizė pilnai įvyksta per tris valandas, pasiekiant 81–82 % BHET išėigą. DSK metodu pavyko gana tiksliai identifikuoti BHET, kuriam būdinga lydymosi temperatūra yra apie 110 °C [39, 43]. Vandenyje tirpioje frakcijoje jokių kitų lydymosi smailių nėra. Vandenyje netirpūs oligomerai turėjo dvi lydymosi smailes – ties 167,4 °C ir 241,0 °C. Antroji smailė (241,0 °C) priskiriama nesuskilusiam PET ir rodo, kad depolimerizacija buvo nepilna. Po dviejų reakcijos valandų antroji VNF smailė išnyko, ir atsirado BHET dimerui būdinga smailė ties 170–174 °C.

Kadangi amorfinio polimero luitų ribinis klampos skaičius yra mažesnis – 0,60 dl/g, be to, labai mažas šio polimero kristališkumo laipsnis, buvo tikėtasi,

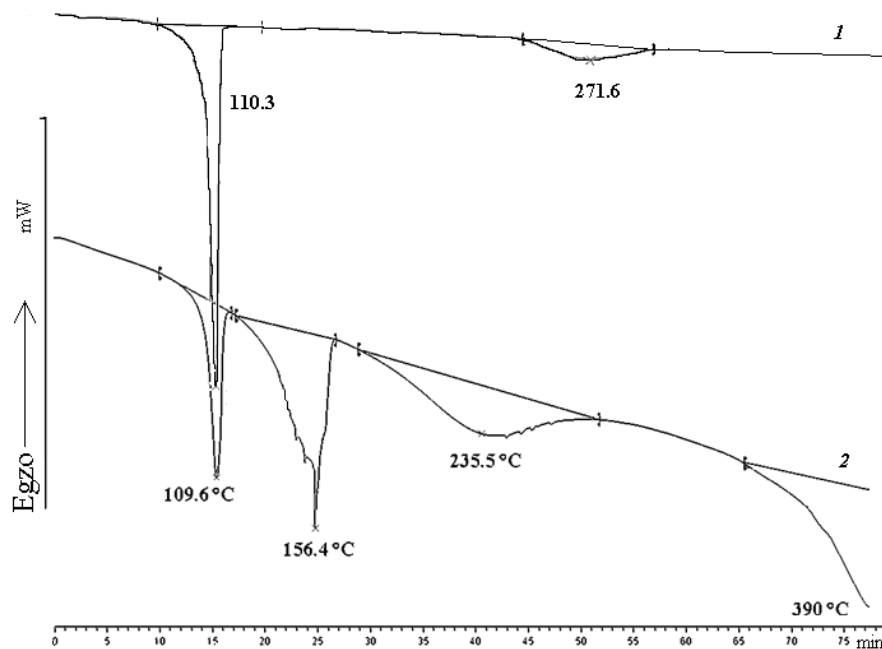
kad glikolizės reakcija turėtų vykti greičiau ir lengviau. Šiuo atveju reakcija buvo vykdoma žemesnėje temperatūroje (170 °C), o PET ir EG masių santykis 1:2. Reakcija buvo vykdoma katalizatoriumi naudojant kobalto acetatą (GP<sub>0,25%</sub>) ir be katalizatoriaus (GP<sub>0%</sub>). Naudojant 0,25 % kobalto acetato, netgi esant žemesnei reakcijos temperatūrai ir mažesniai EG pertekliui, po 3 val. buvo pasiekta > 90 % BHET išeiga. Glikolizė be katalizatoriaus praktiškai nevyksta, BHET išeiga tesiekė 0,5 % (3.5 lentelė).

3.5 lentelė. Amorfinio polimero luitų glikolizės rezultatai

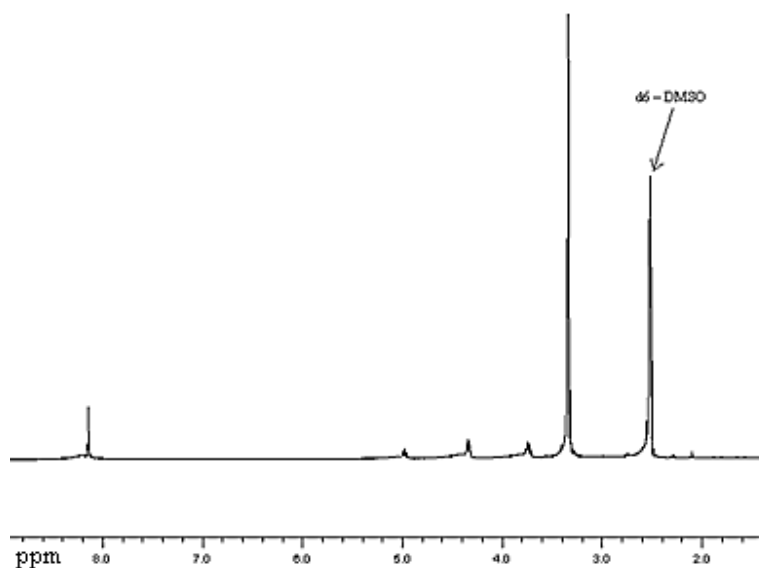
Mėginys	GP		Oligomerai (VNF)		BHET (VTF)	
	EG, %	T <sub>lyd</sub> , °C	Išeiga, %	T <sub>lyd</sub> , °C	Išeiga, %	T <sub>lyd</sub> , °C
GP <sub>0,25%</sub>	51,2	64,9	13,3	109,6; 156,4; 235,5;	91,5	110,3; 271,6
GP <sub>0%</sub>	-	-	20,1	-	0,5	-

Negryninto GP DSK termogramoje aptikta tik viena smailė ties 65 °C; lydymosi temperatūra yra žema dėl didelio (~ 50 %) EG kiekio. VTF termogramoje (3.2 pav., 1) matomos dvi smailės ties 110,3 °C ir 271,6 °C; tai rodo, kad glikolizės metu PET suskilo nepilnai ir reakcijos mišinyje liko dalis aciklinių oligomerų – HO-A-[BA]<sub>3</sub>OH, kurie yra dalinai tirpus vandenyje [39, 43, 116]. VNF oligomerų DSK termogramoje (3.2 pav., 2) matomos kelios lydymosi smailės, priskiriamos skirtingoms medžiagoms: smailė ties 109,6 °C būdinga BHET, smailė ties 156,4 °C gali priklausyti BHET dimerams, o smailės ties 235,5 °C – acikliniams PET oligomerams HO-A-[BA]<sub>5</sub>OH.

Buvo užrašytas VTF <sup>1</sup>H BMR spektras (3.3 pav.). BMR spektre matomi signalai ties 2,5 m.d. – DMSO-d<sub>6</sub>, 3,2–3,8 m.d. (tripletas 4H, etilenglikolio protonas CH<sub>2</sub>-OH), 4,4 m.d. (tripletas, 4H, metileno protonas COO-CH<sub>2</sub>), 4,9 m.d. (tripletas, 2H, CH<sub>2</sub>-OH), 8,2 m.d. (seks tetas 4H, nurodo keturių aromatinių protonų buvimą tereftalio rūgšties fragmente), kurie atitinka BHET cheminę struktūrą [39, 41].



3.2 pav. Amorfinio polimero luitų glikolizės produktų DSK termogramos:  
1 – VTF (BHET) ir 2 – VNF



3.3 pav. Vandenyje tirpios frakcijos (VTF)  $^1\text{H}$  BMR spektras  $\text{DMSO-d}_6$

Glikolizei buvo panaudotos ir PET oligomerinės atliekos. Kadangi šios atliekos savo sudėtyje jau turi 40–60 % EG, PET oligomerinių atliekų ir EG masių santykis buvo sumažintas iki 1:1, 1:0,5 ir 1:0,25. Katalizatoriumi buvo naudojami kobalto ir cinko acetatai. Oligomerų likutis reakcijos mišiniuose ir BHET išėiga nuo sauso oligomero dalies pateikti 3.6 lentelėje.

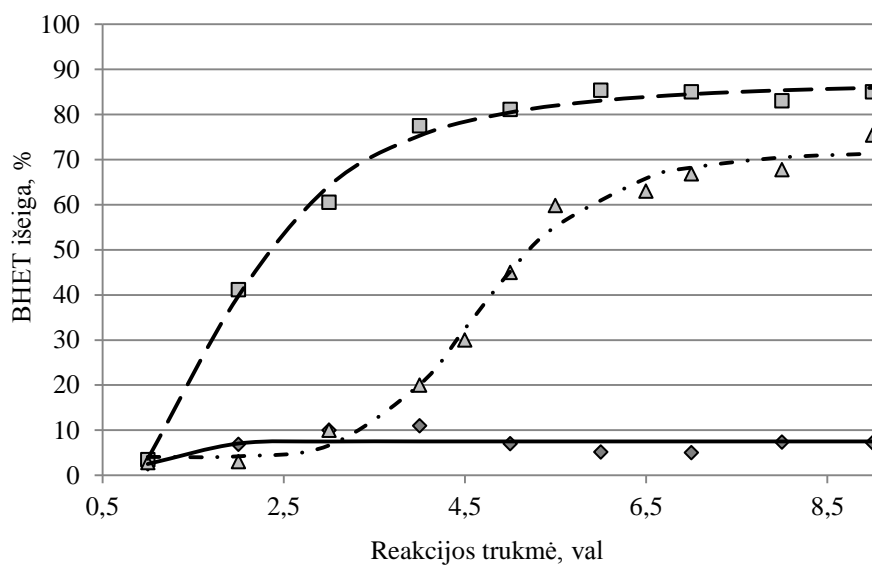
Netgi naudojant katalizatorių, oligomerinių atliekų glikolizė vyksta lėčiau, negu amorfinio polimero luitų, ir pasiekiamos mažesnės BHET išeigos (< 85 %). Lyginant su dulkių ir granulių mišiniu arba amorfinio polimero luitais, oligomerai nėra vienalytė medžiaga; tai įvairių PET ciklinių ir aciklinių oligomerų mišinys, kurie galimai apsunkina glikolizės reakciją.

3.6 lentelė. Oligomerinių PET atliekų glikolizės rezultatai

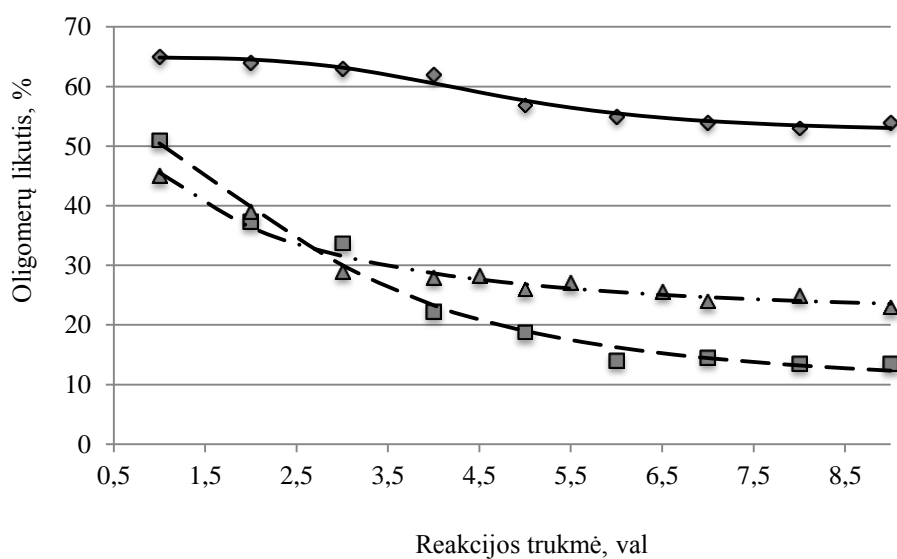
Nr.	PET:EG	Katalizatorius	Oligomerų (VNF) išeiga, %	BHET (VTF) išeiga, %
1	1:1	-	17,2	7,3
2	1:1	0,25%, Co(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x4H <sub>2</sub> O	13,6	85,0
3	1:0,5	0,25%, Co(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x4H <sub>2</sub> O	24,3	75,5
4	1:0,25	0,25%, Co(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x4H <sub>2</sub> O	-	-
5	1:0,5	0,25%, Zn(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> x2H <sub>2</sub> O	> 100	0,04

Oligomerų glikolizės, vykdytos esant įvairiam oligomerų ir EG masių santykiui, rezultatai pateikti 3.4 ir 3.5 pav. Reakciją vykdant PET:EG masių santykiui esant 1:1, maksimali oligomerų glikolizės metu gauta BHET išeiga po 6 val siekė 85 %, o oligomerų likučio kiekis – 13,6 %. Dvigubai sumažinus EG kiekį (PET:EG – 1:0,5) 75,5 % BHET išeiga pasiekta praėjus 9 val., oligomerų likutis siekė 24,3 %. Esant mažiausiam PET:EG masės santykiui 1:0,25, jau po pirmos reakcijos valandos visas EG sureagavo, o po 2,5 val. prasidėjo oligomerų terminė destrukcija. Esant nepakankamam EG pertekliui, glikolizė vyksta lėtai, tam reikia daugiau šiluminės energijos, o tai ekonomiškai nenaudinga ir gali dalinai destruktuoti polimerą.

Oligomerų glikolizės reakcija taip pat buvo vykdoma, vietoje kobalto acetato katalizatoriumi naudojant aktyvesnį glikolizės prasme cinko acetato katalizatorių [41]. PET:EG masių santykiui esant 1:0,5, monomero išeiga po 8 reakcijos valandų buvo tik 0,04 %. Buvo pastebėta, kad esant tokiam mažam PET:EG masių santykiui (1:0,5), cinko acetatas skatina ne oligomerų depolimerizacijos reakciją, bet jų jungimąsi, nes vandenyje netirpių PET oligomerų išeiga (nuo sauso oligomerų kiekio) siekė daugiau nei 100 %.



3.4 pav. BHET išeigos priklausomybė nuo reakcijos trukmės, vykdant PET oligomerų glikolizę etilenglikoliu: (-----) – PET:EG 1:1, Co(Ac)<sub>2</sub>; (- · - · -) – PET:EG 1:0,5, Co(Ac)<sub>2</sub>; (—) – PET:EG 1:1, be katalizatoriaus



3.5 pav. PET oligomerų likučio priklausomybė nuo glikolizės reakcijos trukmės, vykdant PET oligomerų glikolizę etilenglikoliu: (-----) – PET:EG 1:1, Co(Ac)<sub>2</sub>; (- · - · -) – PET:EG 1:0,5, Co(Ac)<sub>2</sub>; (—) – PET:EG 1:1, be katalizatoriaus

Susintetinto BHET atpažinimui ir grynumo įvertinimui buvo užrašytas jo  $^1\text{H}$  BMR spektras ir sulygintas su 3.3 pav. pateiktu VTF spektru. Vykdamas katalizuojamą glikolizės reakciją 8 val., esant PET:EG masių santykiui 1:1, susintetintas gana grynas BHET. Toks pat rezultatas gautas, katalizuojamą glikolizės reakciją vykdamas 10 val. ir esant dvigubai mažesniai EG kiekiui (spektrai analogiški ir nepateikiami). Esant mažesniai EG kiekiui reakcijos mišinyje, oligomerinių atliekų glikolizė vyksta ilgiau, tačiau pasiekiamas tas pats rezultatas, gaunamas grynas BHET.

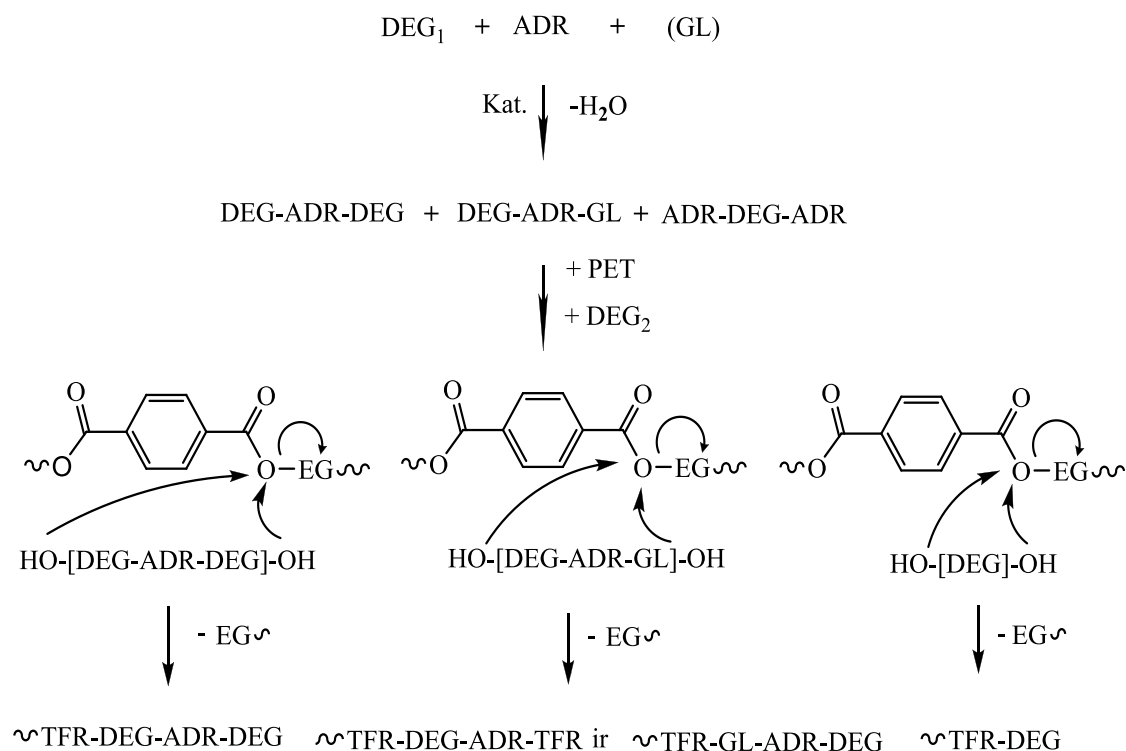
Visiems atskirtiems BHET buvo atlikta plonasluoksnė chromatografija. Plonasluoksnės chromatografijos analizės metu pastebėta, kad VTF, gautos vykdamas katalizuojamą oligomerų glikolizę (PET:EG = 1:0,5), chromatogramoje po pirmos reakcijos valandos buvo matomi du taškai – monohidroksietilentereftalato (MHET) ( $R_f = 0,17$ ) ir BHET ( $R_f = 0,53$ ), o po 4 val. tik vienas taškas – BHET ( $R_f = 0,53$ ). Kaip teigiama G. Guclu darbe [43], abu šie junginiai – BHET ir MHET, yra tirpūs karštame vandenyje ir yra aptinkami PET glikolizės produkto vandenyje tirpioje frakcijoje.

Apibendrinant galima teigti, kad PET dulkių ir granulių mišinio Nr. 2 glikolizę etilenglikoliu geriausiai vykdyti 190 °C temperatūroje, esant PET ir EG masių santykiui 1:3 ir katalizatoriui kobalto acetatui (0,5 % nuo PET masės); čia po 3 val. pasiekiami > 80 % BHET išeiga. Vykdamas amorfinių polimerų luitų glikolizę 170 °C temperatūroje, kai PET:EG masių santykis 1:2 ir to paties katalizatoriaus dvigubai mažiau, po 3 val. pasiekiami net > 90 % BHET išeiga. Optimalios oligomerinių PET atliekų glikolizės sąlygos yra 190 °C temperatūra, 0,25 % katalizatoriaus koncentracija ir lygios PET oligomerų ir etilenglikolio masės (PET:EG – 1:1); šiomis sąlygomis pasiekiami daugiau negu 80 % BHET išeiga.

### **3.3. APP sintezė peresterinant gamybines PET atliekas**

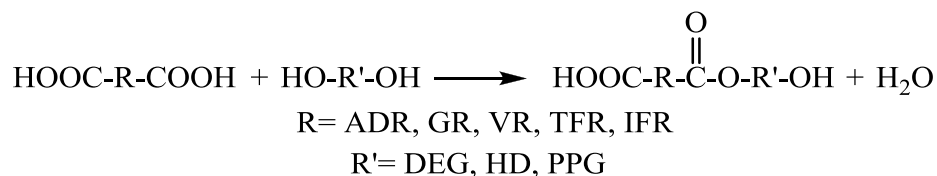
Gamybinių PET atliekų panaudojimas APP sintezei ne tik sumažina poliolio savikainą, bet leidžia tausoti ir gamtinius naftos išteklius, pakeičiant jais dalį pradinių žaliavų – tereftalio rūgšties ar ftalio rūgšties anhidrido. APP

sintezei buvo naudojamos gamybinės PET atliekos pasižyminčios gana didele molekuline mase, mažu drėgmės ir laisvo EG kiekias. PET atliekų (dulkių ir granuliu mišinys Nr. 2), peresterinimas buvo vykdomas dietilenglikolio, adipo rūgšties ir glicerolio mišiniu, esant DEG pertekliui (3.3 schema) arba naudojant kitas dikarboksi rūgštis – tereftalio, gintaro, vyno, izoftalio ir diolius – heksandiolį arba polipropilenglikolį.



3.3 schema. PET peresterinimo schema

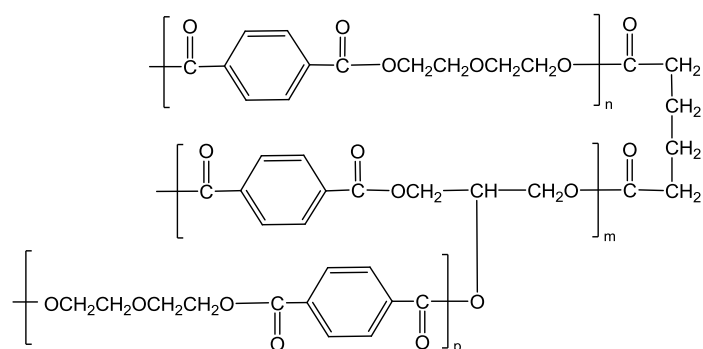
Pirmoje APP sintezės stadijoje vyksta polikondensacija tarp dikarboksirūgšties (adipo (ADR), gintaro (GR), vyno (VR), arba izoftalio (IFR)), diolių (dietilenglikolio (DEG<sub>1</sub>), heksandiolio (HD) arba polipropilenglikolio (PPG)) ir glicerolio (GL) (pastarasis naudojamas ne visais atvejais). Bendra oligoesterių susidarymo reakcijos schema pateikta 3.4 schemeje.



### 3.4 schema. Polikondensacijos reakcija

Polikondensacijos reakcijos metu išsiskiriančio vandens (distiliato) kiekis apskaičiuojamas pagal įdėtos dikarboksirūgšties kiekį (2.1 formulė). Pasiekus reikiamą distiliato kiekį, pridedama PET atliekų.

Antroje sintezės stadijoje vyksta PET peresterinimas oligoesteriu ir DEG pertekliumi (DEG<sub>2</sub>), susidarant APP ir išsiskiriant šalutiniam reakcijos produktui – EG. EG kiekis, kurį reikia surinkti, apskaičiuojamas pagal 2.2 formulę.



### 3.5 schema. APP struktūros fragmentas, savo sudėtyje turintis ADR ir GL

PET peresterinimo produktas yra daug sudėtingesnis nei pavaizduotas 3.5 schemoje; šalia pagrindinio produkto – APP, yra PET oligomerų, laisvo DEG, o taip pat EG ir DEG tereftalatų. Dažniausiai pasitaikantys PET peresterinimo naudojant DEG trūkumai: reakcijos produkto kristališkumas – saugant kambario temperatūroje, jis sukietėja (susidrumsčia), tačiau šiek tiek pašildžius, vėl suskystėja. Tokių APP charakteristikos sunkiai atsikartoja, o pats peresterinimo produktas yra nesuderinamas su kai kuriais porodariais (pentanu ar hidrofluorokarbonatu) ir sunkiai susimaišo su kitais reakcijos komponentais.



### 3.3.1. Adipo rūgštis ir glicerolio įtaka APP savybėms

Norint išsiaiškinti ADR ir GL priedų įtaką poliolio savybėms, buvo atliktos keturios sintezės (pažymėtos LP-1, LP-2, LP-3, LP-4), esant pastoviam  $DEG_b/PET$  moliniam santykiui 1,82. Poliesterpoliolis LP-1 buvo susintetintas nenaudojant jokių priedų, LP-2 – su 1 % ADR, LP-3 – su 1 % GL, LP-4 su 1 % ADR ir 1 % GL. Visų sintezių reakcijos mišinių sudėtys pateiktos 3.7 lentelėje.

3.7 lentelė. Poliolių (LP serija) receptūros

Poliolis	$DEG_b$ , %	GL, %	ADR, %	PET, %
LP-1	50,30	-	-	49,70
LP-2	49,65	-	1,02	49,33
LP-3	49,65	1,02	-	49,33
LP-4	50,15	1,03	1,02	47,80

$DEG_1:DEG_2$  santykis pastovus,  $DEG_b = DEG_1 + DEG_2$

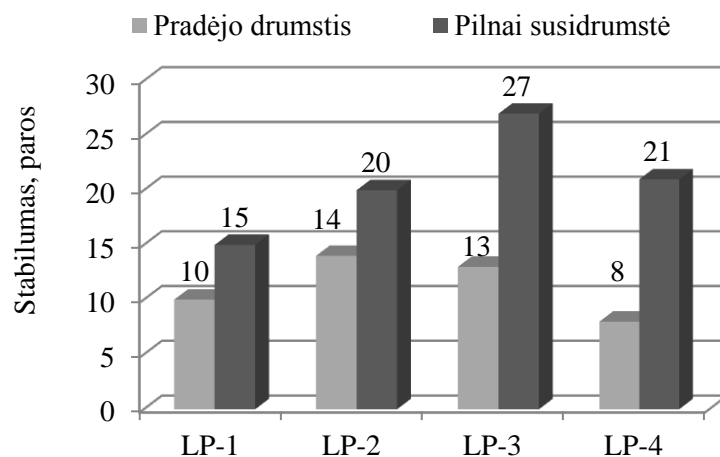
Visi polioliai buvo ištirti: nustatytas hidroksilų skaičius  $N_{OH}$ , rūgščių skaičius  $N_R$ , išmatuota dinaminė klampa, vizualiai stebėtas poliolių stabilumas – nustatyta susidrumstimo/kristalizacijos pradžia, maksimalaus susidrumstimo laikas ir spalva. Poliolių (LP serija) savybės pateiktos 3.8 lentelėje.

3.8 lentelė. Poliolių (LP serija) savybės

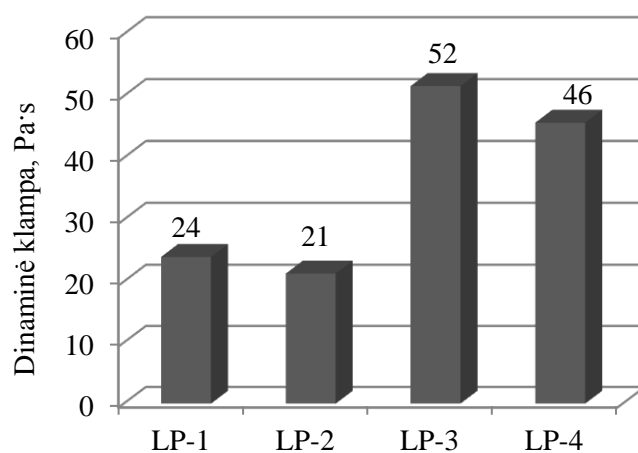
Poliolis	$N_{OH}$ , mg KOH/g	$N_R$ , mg KOH/g	Spalva
LP-1	313	1,27	Tamsiai geltona
LP-2	300	1,30	Šviesiai geltona
LP-3	242	1,50	Tamsiai geltona
LP-4	256	1,95	Šviesiai geltona

Susintetintų poliolių rūgščių skaičius yra nuo 1,27 iki 1,95 mg KOH/g, hidroksilų skaičius nuo 242 iki 313 mg KOH/g, mėginiai išliko skysti ir skaidrūs nuo 8 iki 14 parų. Polioliai, kurių gavimui nebuvo naudojami jokie priedai arba buvo naudojamas tik ADR, pradėjo drumstis praėjus, atitinkamai, po 10 ir 14 parų nuo pagaminimo dienos ir maksimaliai susidrumstė per 5–6

paras (nuo susidrumstimo pradžios), tuo tarpu polioliai, gauti naudojant GL ir ADR arba tik GL, pradėjo drumstis praėjus 8–13 parų nuo pagaminimo dienos ir maksimaliai susidrumstė per 13–14 parų (3.6 pav.).



3.6 pav. LP serijos poliolių stabilumas, juos laikant kambario temperatūroje

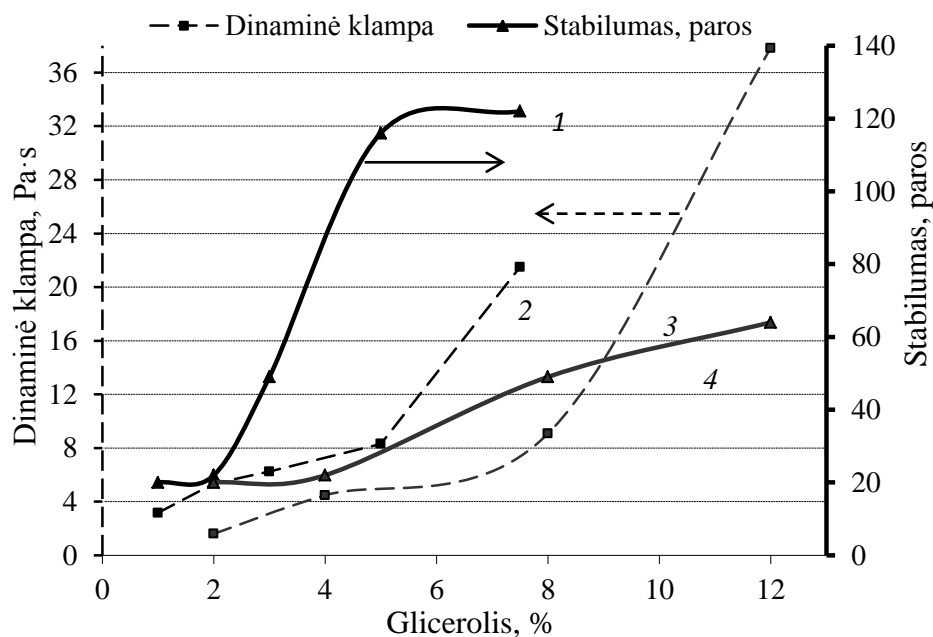


3.7 pav. LP serijos poliolių dinaminė klampa

Iš pateiktų duomenų (3.6 ir 3.7 pav.) aiškiai matyti, kad tiek GL, tiek ADR lemia APP stabilumą ir klampą. GL priedas gana ženkliai padidina poliolio dinaminę klampą, o ADR ją sumažina.

Buvo atliktos dvi sintezių serijos, siekiant išsiaiškinti GL koncentracijos įtaką APP savybėms. Pirmojoje serijoje buvo dedamas tik GL, jo koncentraciją

keičiant nuo 2 iki 12 %, o antrojoje – nuo 1 iki 7,5 %, esant pastoviai 6,5 % ADR koncentracijai (3.8 pav.).



3.8 pav. ADR ir GL koncentracijos reakcijos mišinyje įtaka APP stabilumui (1, 4) ir klampai (2, 3). APP sintezės receptūrose (1, 2) buvo 6,5 % ADR

Gautų mėginių  $N_{OH}$  svyravo nuo 290 iki 430 mg KOH/g,  $N_R < 1$  mg KOH/g. APP, gauti naudojant ADR ir GL, yra žymiai stabilesni ir išliko skaidrūs  $> 100$  parų. APP, gauti nenaudojant ADR, stabilūs buvo trumpiau ( $< 65$  parų). Galima daryti išvadą, kad teigiamą įtaką APP stabilumui daro tiek alifatinės ADR grandinės, tiek trifunkcinio glicerolio fragmentai. APP dinaminė klampa didėja receptūroje didinant GL kiekį; tai gali būti siejama su poliolio molekulinės masės ir  $-OH$  funkcionalumo padidėjimu, o taip pat su atšakas turinčių struktūrų susidarymu. Esant alifatinių ADR fragmentų, padidėja oligoesterių grandinės liaunumas, o tai sumažina galimybę atsirasti kristalizacijos centrams, todėl polioliai yra stabilesni.

### 3.3.2. APP sintezės aprašymas pagal pilno trifaktorinio eksperimento duomenis

Kaip parodyta 3.3.1 skyriuje, APP klampa labai priklauso nuo peresterinimo mišinio sudėties, t. y., nuo naudojamų priedų cheminės sudėties ir kiekio. Norint nustatyti APP savybių (klamos, hidroksigrupių kiekio, rūgštingumo) priklausomybę nuo ADR ir GL koncentracijos reakcijos mišinyje bei DEG<sub>b</sub>/PET molinio santykio, buvo suplanuotas „aktyvus eksperimentas“ – optimalus dviejų lygių planas, kuris leidžia vienu metu varijuoti visus kintamuosius dviejuose lygiuose. Vykdamas „aktyvų eksperimentą“, susintetinta serija poliesterpoliolių (serija LPT). LPT sudėtis ir savybės pateiktos 3.9 ir 3.10 lentelėse. Vidutinei kvadratinei dispersijai apskaičiuoti buvo atliktos keturios lygiagrečios sintezės (LPT-11, 12, 13 ir 14).

3.9 lentelė. Poliolių (LPT serija) receptūros

Poliolis	DEG <sub>b</sub> /PET, mol/mol	DEG <sub>b</sub> , %	GL, %	ADR, %	PET, %
LPT-1	1,70	45,00	1	6	48,00
LPT-2	1,70	40,20	1	16	42,80
LPT-3	1,70	43,60	4	6	46,40
LPT-4	1,70	38,70	4	16	41,30
LPT-5	2,10	49,90	1	6	43,10
LPT-6	2,10	44,60	1	16	38,40
LPT-7	2,10	48,30	4	6	41,70
LPT-8	2,10	42,95	4	16	37,05
LPT-11	1,90	44,30	2,5	11	42,20
LPT-12	1,90	44,30	2,5	11	42,20
LPT-13	1,90	44,30	2,5	11	42,20
LPT-14	1,90	44,30	2,5	11	42,20

Šių sintezių duomenys buvo naudojami APP sintezei aprašyti pagal pilno trifaktorinio eksperimento planą, prognozuojant APP dinaminės klamos, hidroksigrupių skaičiaus, rūgštingumo kitimą priklausomai nuo peresterinimo mišinio sudėties, t. y., faktorių: ADR kiekio, GL kiekio ir DEG<sub>b</sub>/PET molinio santykio.

3.10 lentelė. Poliesterpoliolių (LPT serija) savybės

Poliolis	Dinaminė klampa, Pa·s	N <sub>OH</sub> , mg KOH/g	N <sub>R</sub> , mg KOH/g	Stabilumas, paros	Spalva
LPT-1	26,0	223	0,95	46–51	Šviesiai geltona
LPT-2	24,2	212	0,97	> 90	Geltona
LPT-3	110,0	269	2,53	> 90	Tamsiai geltona
LPT-4	70,8	183	1,69	> 90	Šviesiai ruda
LPT-5	70,8	271	1,08	22–26	Geltona
LPT-6	10,6	237	1,29	> 90	Šviesiai geltona
LPT-7	20,4	243	2,20	27–62	Tamsiai geltona
LPT-8	25,4	210	2,12	> 90	Šviesiai geltona
LPT-11	17,0	321	1,63	60–66	Geltona
LPT-12	16,6	233	0,77	61–68	Geltona
LPT-13	14,0	252	0,75	> 90	Geltona
LPT-14	13,7	254	0,74	42–55	Geltona

Faktoriaus lygių skaičius (maksimalus ir minimalus)  $a = 2$ , o faktorių skaičius  $k = 3$ , viso atliktos  $2^3 = 8$  sintezės, kuriose buvo naudojamas pastovus DEG<sub>2</sub>/DEG<sub>1</sub> molinis santykis – 1,67, palaikant DEG<sub>2</sub> perteklių PET peresterinimui. Atsižvelgiant į tai, kad trijų faktorių vertės buvo keistos dviejuose lygiuose ( $z_{i \max}$  ir  $z_{i \min}$ ), ADR kiekis ( $z_1$ ) receptūrose keistas nuo 6 iki 16 %, GL ( $z_2$ ) – nuo 1 iki 4 %, o DEG<sub>b</sub>/PET ( $z_3$ ) santykis nuo 1,7 iki 2,1, sudaryta planavimo matrica ir faktorių vertės pervestos į bedimensę koordinatinių sistemą, atitinkamai,  $x_1, x_2, x_3$  (3.11 lentelė).

3.11 lentelė. Planavimo matrica

Nr	Faktinės faktorių vertės			Faktorių vertės bedimensėje koordinatinių sistemoje			
	$z_1$	$z_2$	$z_3$	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	6	1	1,7	+1	-1	-1	-1
2	16	1	1,7	+1	+1	-1	-1
3	6	4	1,7	+1	-1	+1	-1
4	16	4	1,7	+1	+1	+1	-1
5	6	1	2,1	+1	-1	-1	+1
6	16	1	2,1	+1	+1	-1	+1
7	6	4	2,1	+1	-1	+1	+1
8	16	4	2,1	+1	+1	+1	+1

Visi bandymai buvo atlikti po vieną kartą. Vidutinei kvadratinei dispersijai  $S^2$  apskaičiuoti (2.9 formulė) buvo atlikti keturi lygiagretūs eksperimentai (LPT-11, 12, 13 ir 14) plano centre ( $z_1 = 11$ ;  $z_2 = 2,5$ ;  $z_3 = 1,9$ ).

Nustačius, kad grubių klaidų nėra, apskaičiuota vidutinė kvadratinė dispersija priskiriama viso „aktyvaus eksperimento“ kvadratinei dispersijai  $S^2$ . Po to apskaičiuoti regresijos lygties koeficientai  $b$  (2.8 formulė) ir patikrintas koeficientų reikšmingumas pagal Stjūdento kriterijų (dažniausiai naudojamas reikšmingumo lygmuo cheminėje inžinerijoje  $\beta = 0,05$ ).

Nustatyta, kad modeliai, aprašantys hidroksigrupių kiekio ir rūgščių skaičiaus priklausomybę nuo peresterinimo mišinio sudėties, nėra adekvatūs. Galima manyti, kad šie rodikliai daugiausiai priklauso nuo peresterinimo reakcijos sąlygų ir baigties laipsnio, bet ne nuo reakcijos mišinio sudėties.

APP klampa stipriai priklauso nuo reakcijos mišinio sudėties. Visi koeficientai išskyrus  $t_{13}$  yra reikšmingi (3.12 lentelė), nes  $t_{ij} > t_{lent.}$  [108].

3.12 lentelė. Regresijos lygties koeficientai

$b_{ij}$		$t_{ij}$		Koeficientų reikšmingumo įvertinimas
$b_0$	44,78	$t_0$	73,83	koeficientas reikšmingas
$b_1$	-12,03	$t_1$	19,83	koeficientas reikšmingas
$b_2$	11,88	$t_2$	19,58	koeficientas reikšmingas
$b_3$	-12,98	$t_3$	21,39	koeficientas reikšmingas
$b_{12}$	3,48	$t_{12}$	5,73	koeficientas reikšmingas
$b_{13}$	-1,78	$t_{13}$	2,93	koeficientas nereikšmingas
$b_{23}$	-20,78	$t_{23}$	34,26	koeficientas reikšmingas
$b_{123}$	12,83	$t_{123}$	21,15	koeficientas reikšmingas

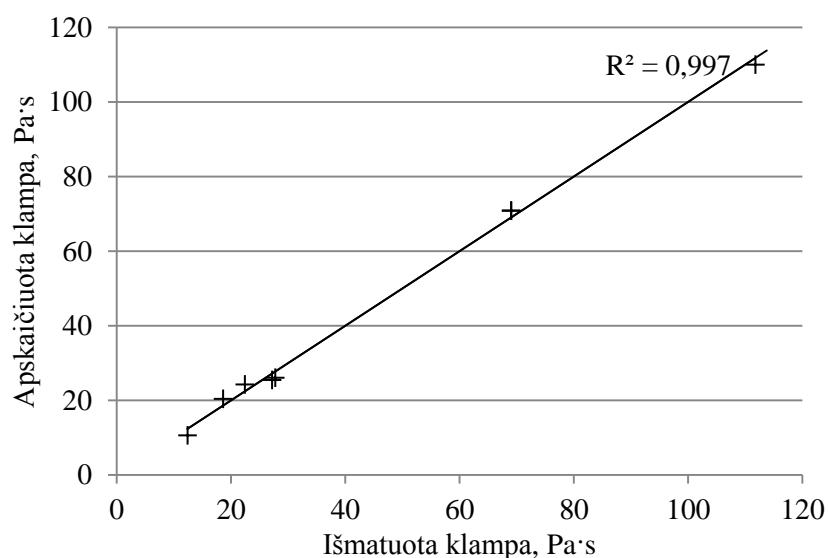
Tiesinė regresijos lygtis, aprašanti APP dinaminės klamos priklausomybę nuo PET peresterinimo receptūros bedimensėse koordinatėse:

$$\hat{y} = 44,78 - 12,03 x_1 + 11,88 x_2 - 12,98 x_3 + 3,48 x_1 x_2 - 20,78 x_2 x_3 + 12,83 x_1 x_2 x_3 \quad (3.1)$$

Regresijos lygties adekvatumas buvo įvertintas pagal Fišerio testą. Ribinė Fišerio skirstinio vertė lygi  $F_{lent} = 10,1$ . Apskaičiuotoji Fišerio skirstinio vertė

lygi  $F_{ap\text{sk}} = 8,56$ . Kadangi  $F_{ap\text{sk}} < F_{lent}$ , regresijos lygtis adekvačiai aprašo eksperimentinius duomenis.

Gauta gera eksperimentinių ir pagal modelį apskaičiuotų dinaminės klamos verčių koreliacija (3.9 pav.). Reikia atkreipti dėmesį, kad regresijos lygtis galioja tik esant tokioms kintamųjų vertėms: ADA 6–16 % (0,16–0,44 mol), GL 1–4 % (0,04–0,14 mol), DEG<sub>b</sub>/PET 1,7–2,1 mol/mol.



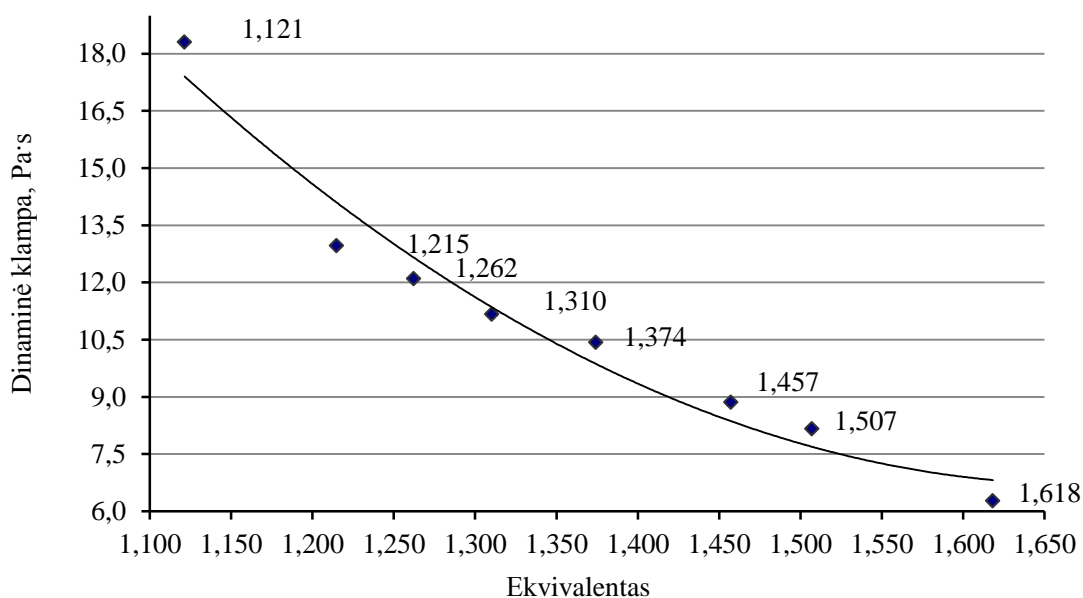
3.9 pav. Išmatuotų ir apskaičiuotų dinaminės klamos verčių koreliacija

Naudojant 3.1 lygtį, galima apskaičiuoti reakcijos mišinio, kurį naudojant galima gauti tam tikros klamos APP, sudėtį. Analizuojant lygtį matyti, kad  $x_1$  (ADR kiekis) poliolio klampą mažina, o  $x_2$  (GL kiekis) – didina. Didinant DEG:PET santykį ( $x_3$ ), poliolio klampa turėtų mažėti. Reikia atkreipti dėmesį, kad didelę įtaką klampai turi faktorių tarpusavio sąveika ( $x_2x_3$  ir  $x_1x_2x_3$ ), todėl kiekvieno faktoriaus įtaka atskirai gali būti ir klaidinanti. Pvz., nustatyta, kad esant minimalioms faktorių  $x_1$  (ADR–6 %) ir  $x_2$  (GL–1 %) reikšmėms, APP klampa didėja, o visais kitais atvejais – mažėja. Tai galima paaiškinti tuo, kad esant mažiems ADR ir GL kiekiams bei DEG pertekliui, yra palankesnės sąlygos atšakas turinčių poliolių susidarymui.

### 3.3.3. APP savybių priklausomybė nuo reakcijos mišinio ekvivalento

PET peresterinimas buvo vykdomas ir *mini*-reaktoriuje. Atlikta serija PET peresterinimo reakcijų, kur reakcijos mišinio ekvivalentas – PET peresterinimo reakcijoje dalyvaujančių OH grupių molinis santykis su PET, buvo keičiamas nuo 1,121 iki 1,618 (ekvivalentas buvo skaičiuojamas pagal 2.20 formulę).

Didinant ekvivalentą, kai reakcijai imamų PET, ADR ir GL kiekiai mažinami, o DEG<sub>b</sub> kiekis didinamas, poliolio klampa tolydžiai mažėja nuo 18,3 Pa·s iki 6,3 Pa·s (3.10 pav.).



3.10 pav. APP dinaminės klamos priklausomybė nuo peresterinamo mišinio ekvivalento

Didelės klamos polioliai (> 11,0 Pa·s), kurių peresterinimo mišinyje buvo 18–19 % adipo rūgšties, 41–42 % PET atliekų ir 3,2–3,9 % glicerolio, buvo gauti greitai (PET peresterinimas DEG ir DEG-ADR-GL oligoesteriais vyko 1–2,5 val.), tačiau kristališkumo prasme buvo labai nestabilūs. Dėl nepakankamo DEG pertekliaus poliolyje galėjo likti daug neperesterintų PET fragmentų (etilenglikoliatų), todėl padidėjo poliolių polinkis kristalintis. Gautų



poliolių  $N_{OH}$  buvo artimas siekiamam 240 mg KOH/g. Stabiliausias iš jų nesusidrumstęs išliko tik 27 paras.

Mažesnės klampos polioliai (< 11,0 Pa·s) kristalizacijos prasme buvo stabilesni. Jie išliko nesusidrumstę ilgiau nei 82 paras. Visų šios serijos poliolių rūgščių skaičius mažesnis už vienetą (3.13 lentelė). Jų peresterinimas truko ilgiau – apie 2,5–4 val. Galima teigti, kad esant dideliame ADR kiekiui (18 %), viena iš priežasčių, lemiančių greitą poliolio susidrumstimą, yra nepakankamas DEG perteklius PET peresterinimo receptūroje.

3.13 lentelė. APP, susintetintų keičiant peresterinimo mišinio ekvivalentą, tyrimo rezultatai

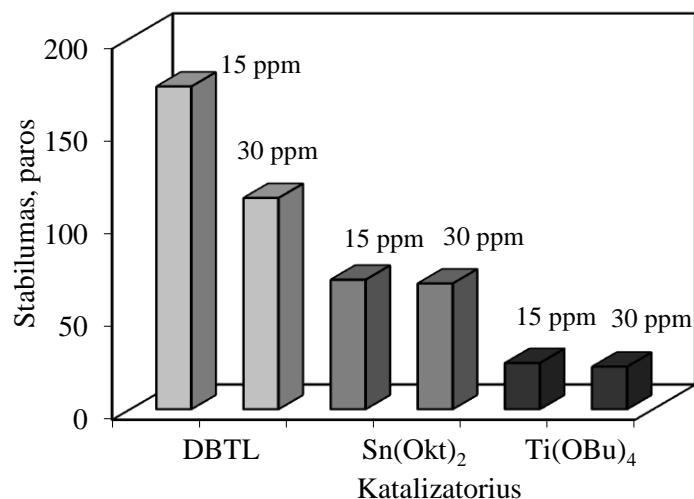
Poliolis	Ekvivalentas	Stabilumas, paras	$N_{OH}$ , mg KOH/g	$N_R$ , mg KOH/g	PET peresterinimo trukmė, min
LB1	1,121	13	229	0,89	60
LB2	1,215	12	248	0,62	110
LB3	1,262	27	240	0,57	150
LB4	1,310	4	249	0,89	145
LB5	1,374	> 89	240	0,8	155
LB6	1,457	> 82	254	0,43	170
LB7	1,507	> 85	248	0,43	190
LB8	1,618	> 83	255	0,45	495

Didžiausiu kristalizaciniu stabilumu pasižymėjo polioliai, kurių peresterinimo mišinio sudėties ekvivalentas buvo didesnis nei 1,310, tačiau peresterinimas truko ilgiau.

#### **3.3.4. Peresterinimo katalizatoriaus cheminės sudėties ir koncentracijos įtaka APP savybėms**

Buvo ištirta katalizatoriaus cheminės sudėties ir jo koncentracijos įtaka poliolio sintezei ir savybėms. *Mini*-reaktoriuje atlikta serija eksperimentų, katalizatoriumi naudojant dibutilalavodilauratą (DBTL), alavo (II) dioktoatą ( $Sn(Okt)_2$ ) bei titano (IV) butoksidadą ( $Ti(OBu)_4$ ). Buvo imami du skirtingi katalizatoriaus kiekiai: 15 ppm ir 30 ppm. 30 ppm katalizatoriaus kiekis buvo

dedamas dviem porcijomis, pirmos stadijos metu kartu su DEG<sub>1</sub> (ADR polikondensacijos reakcijai paspartinti) ir su DEG<sub>2</sub> (peresterinimo reakcijai katalizuoti). Visos sintezės atliktos analogiškėmis sąlygomis, peresterinimo mišinio ekvivalentui esant 1,392 (16 % ADR ir 1 % GL).



3.11 pav. APP stabilumo priklausomybė nuo sintezei naudoto katalizatoriaus ir jo kiekio, kai DEG<sub>b</sub>:PET = 1,83 mol/mol, 16 % ADR ir 1 % GL

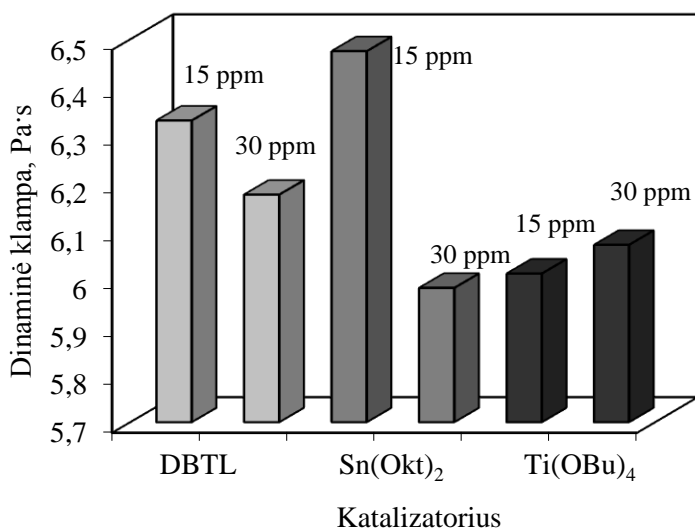
Stabiliausi polioliai gauti, sintezei naudojant DBTL, be to, geresnis rezultatas pasiekiamas naudojant mažesnę šio katalizatoriaus kiekį. Sintezei naudojant 15 ppm DBTL, gautas poliolis nesusidrumstęs išliko ilgiau nei 174 paras.

Vidutiniu stabilumu pasižymėjo polioliai, gauti katalizatoriumi naudojant Sn(Okt)<sub>2</sub>; šiuo atveju poliolio sintezei paimtas katalizatoriaus kiekis jo stabilumui įtakos neturi. Naudojant 15 ppm šio katalizatoriaus, poliolis nesusidrumstęs išliko 70 parų. Mažiausiai stabilūs polioliai buvo gauti, katalizatoriumi naudojant titano (IV) butoksidą. Produktas gautas naudojant 15 ppm Ti(OBu)<sub>4</sub> nesusidrumstęs išliko tik 25 paras (3.11 pav.). Tai galima paaiškinti tuo, kad Ti(OBu)<sub>4</sub> lengviau sudaro kristalizacijos centrus, negu alavo organiniai junginiai.

Susintetintų poliolių N<sub>OH</sub> buvo artimas teoriniam (250–260 mg KOH/g), o rūgščių skaičius mažesnis už vienetą (iki 0,48 mg KOH/g) (3.14 lentelė).

3.14 lentelė. APP, gautų naudojant skirtingus katalizatorius, savybės

Katalizatorius	DBTL		Sn(Okt) <sub>2</sub>		Ti(OBu) <sub>4</sub>	
Katalizatoriaus kiekis, ppm	15	30	15	30	15	30
N <sub>OH</sub> , mg KOH/g	248	268	247	258	253	256
N <sub>R</sub> , mg KOH/g	0,42	0,35	0,42	0,48	0,41	0,46



3.12 pav. APP dinaminės klamos priklausomybė nuo sintezei naudoto katalizatoriaus cheminės sudėties ir jo kiekio, kai DEG<sub>b</sub>:PET = 1,83 mol/mol, 16 % ADR ir 1 % GL

Katalizatorių cheminės sudėties įtaka poliolių dinaminei klampai maža. Visų poliolių dinaminė klampa buvo panaši ir artima 6,0 Pa·s (3.12 pav.). Stabiliausi polioliai buvo gauti, naudojant alavo katalizatorius

### 3.3.5. Kitų funkcinių priedų įtaka APP savybėms

#### 3.3.5.1. Dikarboksirūgščių įtaka APP savybėms

Norint išsiaiškinti įvairių dikarboksirūgščių įtaką poliesterpoliolio savybėms, buvo atliktos penkios sintezės, naudojant adipo, gintaro, vyno, tereftalio ir izoftalio rūgštis (polioliai pažymėti atitinkamai LP-ADR, LP-GR, LP-VR, LP-TFR, LP-IFR). LP-TFR atveju visas PET kiekis receptūroje buvo

pakeistas į TFR. Reakcijų mišinių sudėtys (receptūros) ir susintetintų APP savybės pateiktos 3.15 ir 3.16 lentelėse.

3.15 lentelė. PET peresterinimo mišinių, į kuriuos įeina dikarboksirūgštys, sudėtis

Poliolis	DEG <sub>b</sub> /PET, mol/mol	DEG <sub>b</sub> , %	GL, %	Dirūgštis, %	PET, %
LP-ADR	1,67	45,2	1	16	38,4
LP-GR	1,67	47,6	1	13	38,4
LP-VR	1,67	45,6	-	16	42,0
LP-TFR	2,56*	59,0	-	5**	36,0***
LP-IFR	1,29	44,0	-	18	38,0

\* – DEG/TFR; \*\* – 5% ADR; \*\*\* – TFR

3.16 lentelė. APP, susintetintų iš dikarboksirūgščių turinčių mišinių, savybės

Poliolis	Dinaminė klampa, Pa·s	N <sub>OH</sub> , mg KOH/g	N <sub>R</sub> , mg KOH/g	Stabilumas, paros	Spalva
LP-ADR	10,6	237	1,3	46	Tamsiai geltona
LP-GR	14,8	409	1,0	0	Geltona
LP-VR	71,5	327	2,2	> 14	Tamsiai geltona
LP-TFR	0,8	472	0,6	> 65	Šviesiai geltona
LP-IFR	-	229	3,1	0	Geltona

Susintetintų poliolių rūgščių skaičius yra nuo 0,6 iki 3,1 mg KOH/g, hidroksilų skaičius nuo 229 iki 472 mg KOH/g. Polioliai, kurių gavimui buvo naudojamos VR, TFR ir ADR, pradėjo drumstis daug vėliau, negu naudojant kitas rūgštis, tuo tarpu polioliai, gauti naudojant GR ir IFR, susidrumstė tą pačią sintezės dieną.

Buvo išmatuota susintetintų APP dinaminė klampa. Nustatyta, kad VR gana ženkliai padidina poliolio klampą, kadangi joje esančios keturios funkcinės grupės (dvi –OH ir dvi –COOH) gali reaguoti su reakcijos mišinyje esančiomis medžiagomis ir sudaryti daugiau atšakų turinčią poliolio struktūrą. Mažiausios klamos polioliai gauti naudojant TFR, kadangi tiesioginės polikondensacijos metu susidaro mažesnės molekulinės masės poliolis.

### 3.3.5.2. Diolių įtaka APP savybėms

APP sintezė buvo vykdoma, PET peresterinimo receptūrose naudojant skirtingus diolius – DEG, HD, PPG. Peresterinimo mišinių receptūros pateiktos 3.17 lentelėje. Gauti polioliai buvo ištirti ir nustatytas jų hidroksilų ir rūgščių skaičius, išmatuota dinaminė klampa, nustatyta spalva ir stebėtas poliolių kristalizacinis stabilumas. Poliesterpoliolių savybės pateiktos 3.18 lentelėje.

3.17 lentelė. PET peresterinimo mišinių, į kuriuos įeina skirtingi dioliai, sudėtis

Poliolis	DEG <sub>b</sub> /PET, mol/mol	DEG <sub>b</sub> , %	GL, %	Diolis, %	ADR, %	PET, %
LP-DEG	1,32	45,2	1	-	16	38,4
LP-HD	1,32	27,9	1	18,3 HD	16	38,4
LP-PPG	1,30	25,6	1	33,4 PPG	4	35,6

3.18 lentelė. APP, susintetintų iš skirtingų diolių turinčių mišinių, savybės

Poliolis	Dinaminė klampa, Pa·s	N <sub>OH</sub> , mg KOH/g	N <sub>R</sub> mg KOH/g	Stabilumas, paros	Spalva
LP-DEG	70,6	237	1,3	46	Tamsiai ruda
LP-HD	15,0	233	0,9	1	Šviesiai geltona
LP-PPG	13,8	171	0,6	25	Šviesiai geltona

Pastebėta, kad peresterinimo mišinyje esant PPG, susintetinto APP hidroksilų skaičius mažesnis, nei naudojant kitus diolius; šiek tiek didesnis rūgščių skaičius būdingas polioliui, gautam naudojant DEG. Stabiliausias buvo poliolis, susintetintas naudojant DEG (LP-DEG), o poliolis, susintetintas naudojant HD, susidrumstė jau po vienos paros.

### 3.3.6. APP molekulinė masė

Peresterinimui naudoto PET molekulinė masė  $M_n$  buvo apie 20 000–35 000 g/mol. Norint nustatyti, iki kokio laipsnio įvyko peresterinimas, APP, gauti naudojant tik GL (LP-GL) ir abu funkcinis priedus – ADR ir GL (LP-ADRGL), buvo tiriami molekulinų sietų chromatografijos (MSC) metodu (3.19 lentelė).

3.19 lentelė. *Mini*-reaktoriuje susintetintų APP sudėtis ir savybės

Poliolis	DEG <sub>b</sub> /PET, mol/mol	GL, %	ADR, %	Dinaminė klampa, Pa·s	N <sub>OH</sub> , mg KOH/g	N <sub>R</sub> , mg KOH/g
LP-ADRGL	1,74	2,5	16	7,0	262,8	1,3
LP-GL	1,92	3,0	-	3,2	395,7	0,6

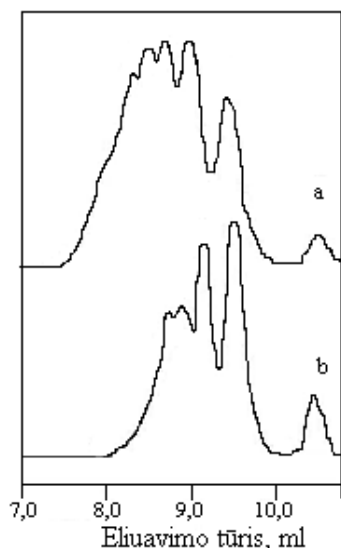
Iš MSC analizės rezultatų matyti (3.13 pav. ir 3.20 lentelė), kad poliolių, gautų PET peresterinimui naudojant glicerolį ir adipo rūgštį, molekulių masių pasiskirstymas (MMP) gana platus, molekulinė masė kinta nuo 107 iki 1505. Poliolių, gautų PET peresterinimui naudojant tik glicerolį, MMP yra šiek tiek siauresnis, makromolekulės trumpesnės. Tai patvirtina ir mažesnė LP-GL dinaminė klampa.

3.20 lentelė. Poliolių LP-ADRGL ir LP-GL sudarančių frakcijų vidutinės molekulinės masės ir santykinis kiekis

Poliolis	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	Sant. kiekis, %
LP-ADRGL	1505	1597	1,061	27,17
	1003	1006	1,003	12,99
	781	787	1,007	18,93
	553	559	1,011	19,93
	337	346	1,024	18,30
	107	108	1,011	2,67
LP-GL	1232	1281	1,040	15,34
	981	831	1,008	17,63
	582	588	1,011	26,02
	354	363	1,024	33,42
	112	113	1,014	7,58

Poliolio LP-ADRGL, gauto PET peresterinimui naudojant ADR ir GL, atskirų frakcijų molekulinės masės yra šiek tiek didesnės nei poliolio LP-GL. Galima manyti, kad LP-ADRGL atveju pirmojoje reakcijos stadijoje (ADR, GL ir DEG polikondensacijos metu) susidaro oligoesteriai, kurie vėliau įsiterpia į PET struktūrą, dalinai išstumdami EG. Poliolio LP-GL sintezės metu oligoesteriai nesudaro (nes nėra dirūgščių), todėl jo frakcijų molekulinės

masės yra mažesnės; PET peresterinimo metu į PET struktūrą įsiterpia tik pavieniai DEG ir GL fragmentai.



3.13 pav. Poliolių LP-ADRGL (a) ir LP-GL (b) MSC kreivės

Visais atvejais polioliuose lieka ir laisvo DEG; tai matyti iš signalo, esančio abiejuose chromatogramose ties 10,40 ml (3.13 pav., a ir b) ir atitinkančio DEG molekulinę masę 107-112 (3.20 lentelė). Poliolyje, kuris gautas veikiant ADR ir GL mišiniu, DEG lieka apie 2,7 % nuo produkto masės, o poliolyje, kuris gautas naudojant tik GL – apie 7,6 %.

MSC rezultatai patvirtina, kad vykdant PET peresterinimą DEG pertekliumi ir oligoesteriais susidaro įvairios molekulinės oligomerų mišinys. Iš anksto numatyti poliolių molekulinės masės ir struktūros beveik neįmanoma, tačiau galima prognozuoti galimas molekulinės struktūras pagal į reakcijos mišinį įeinančius komponentus ir jų kiekį (3.21 lentelė).

Peresterinimo metu visiškai išstumti EG iš PET grandinės neįmanoma, todėl polioliuose visada bus dalis oligoesterių, savo sudėtyje turinčių EG fragmentų. Naudojant nedidelius GL kiekius, tik maža dalis poliolių gali turėti atšakas turinčią struktūrą.

3.21 lentelė. Galimos poliolių LP-ADR-GL ir LP-GL polimerinių grandinių struktūros

$M_n$ , g/mol	Galima polimerinės grandinės struktūra
1468	DEG-TFR-DEG-ADR-GL-TFR-DEG-ADR-DEG   TFR   DEG   TFR   DEG
1272	DEG-TFR-DEG-TFR-GL-TFR-DEG-TFR-DEG   TFR   DEG
1016	DEG-TFR-DEG-ADR-GL-TFR-DEG   TFR   DEG
1010	DEG-ADR-DEG-TFR-DEG-ADR-DEG-TFR-DEG
996	DEG-ADR-DEG-TFR-DEG-ADR-GL-TFR-DEG
780	DEG-TFR-DEG-ADR-GL-TFR-DEG
800	DEG-TFR-GL-TFR-DEG   TFR   DEG
538	DEG-ADR-DEG-ADR-DEG
544	DEG-TFR-DEG-ADR-GL
558	DEG-TFR-DEG-ADR-DEG
564	DEG-TFR-GL-TFR-DEG
322	DEG-TFR-DEG
342	DEG-ADR-DEG
106	DEG

ADR – adipo rūgšties fragmentas, DEG – dietilenglikolio fragmentas, GL – glicerolio fragmentas, TFR – tereftalio rūgšties fragmentas.



### 3.3.7. Šalutiniai peresterinimo produktai

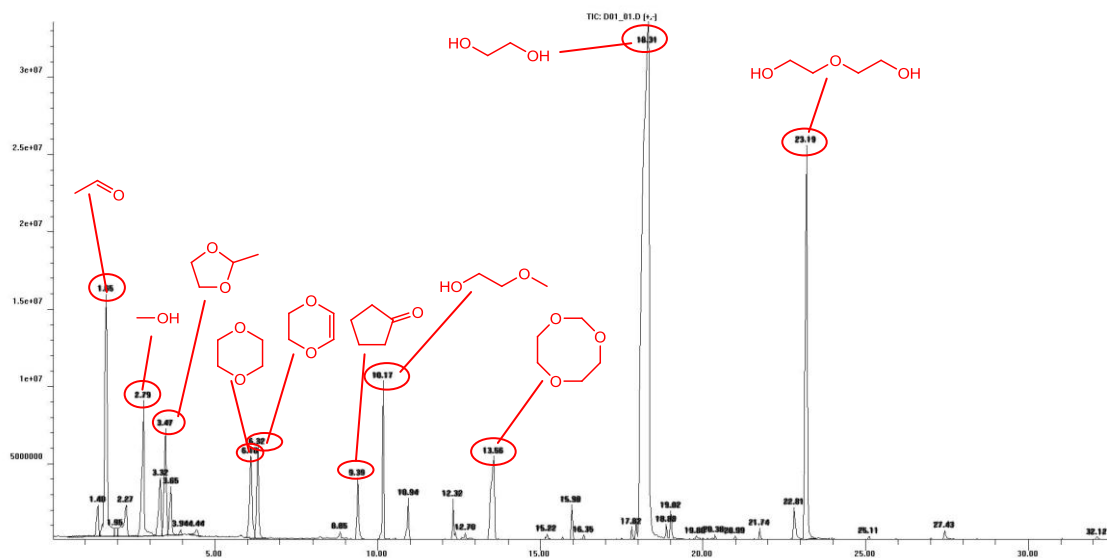
Naudojant dujų chromatografijos ir Karlo Fišerio potenciometrinio titravimo metodą, buvo ištirti šalutiniai peresterinimo reakcijos produktai ir nustatyti DEG, EG, H<sub>2</sub>O, acetaldehidas AA, dioksano (DO) ir metildioksolano (MDO) kiekiai distiliate. LP serijos šalutinių produktų, gautų vykdant PET peresterinimą kolboje, tyrimo rezultatai pateikti 3.22 lentelėje. Poliolis LP-1 buvo susintetintas nenaudojant jokių priedų, LP-2 – su 1 % ADR, LP-3 – su 1 % GL, LP-4 su 1 % ADR ir 1 % GL.

3.22 lentelė. Distiliato, gauto vykdant LP serijos APP sintezę kolboje, sudėtis

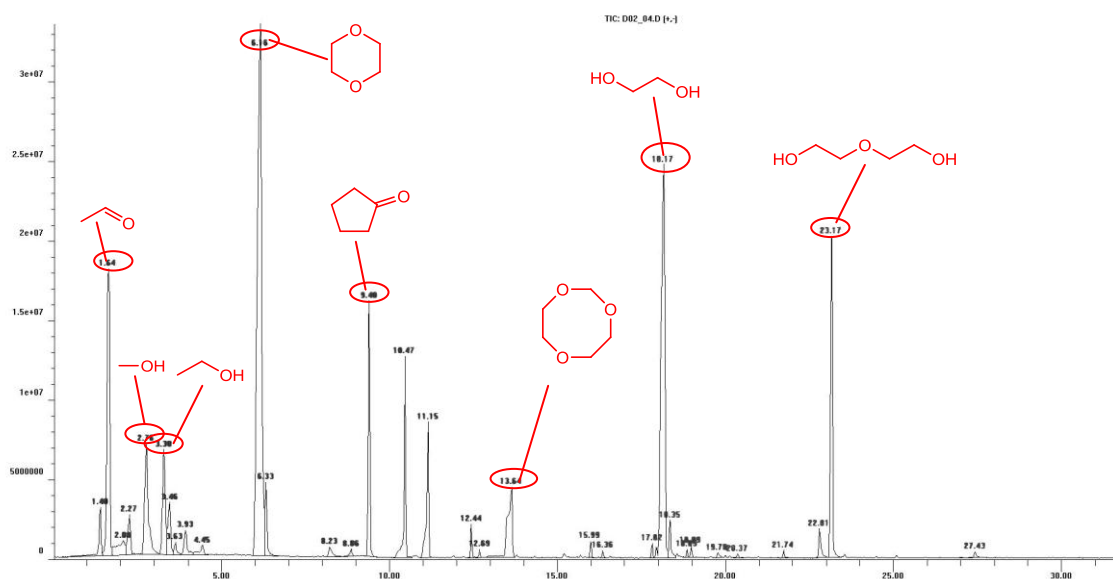
Mėginys	DEG, %	EG, %	Vanduo, %	AA, %	DO, %	MDO, %
LP-1D	29,9	27,7	3,7	0,0068	4,03	0,10
LP-2D	33,2	26,8	5,2	0,0107	5,26	0,09
LP-3D	31,3	20,4	4,8	0,0131	5,43	0,16
LP-4D	34,0	25,3	3,9	0,0129	2,80	0,09

Vanduo ir etilenglikolis išsiskiria dėl sintezės metu vykstančių polikondensacijos ir peresterinimo reakcijų. Nemaža dalis DEG iš reakcijos mišinio išnešama azoto dujų srautu, jo distiliate yra apie 30 %. Bendras DEG nuostolis vykdant peresterinimą kolboje siekia apie 10 %. Kartu vyksta daug šalutinių reakcijų, pvz., PET ir DEG terminė destrukcija, kurios metu susidaro AA, DO, MDO ir kitos neidentifikuotos medžiagos (~30–40 %): metanolis, etanolis, ciklopentanonas, 2-propenalis, 1,3-dioksolanas, 1,3,6-trioksokanas ir kt. Aiškiai matyti, kad šalutinio produkto sudėtis nepriklauso nuo reakcijos mišinio sudėties.

Taip pat ištirta ir šalutinio produkto, gauto vykdant PET peresterinimą DEG *mini*-reaktoriuje, sudėtis. PET peresterinimo DEG, esant GL ir ADR priedams, reakcijos produktai atskiruose sintezės etapuose buvo tirti dujų chromatografijos – masių spektrometrijos metodais (DC/MS) (3.14 ir 3.15 pav.).



3.14 pav. Šalutinio peresterinimo reakcijos produkto DC/MS spektras. Peresterinimas vykdytas *mini*-reaktoriuje, mišinio sudėtis: DEG:PET = 1,8; GL – 1 %; ADR – 16 %. Distiliato mėginys paimtas po 15 min pridėjus ADR



3.15 pav. Šalutinio peresterinimo reakcijos produkto DC/MS spektras. Peresterinimas vykdytas *mini*-reaktoriuje, mišinio sudėtis: DEG:PET = 1,8; GL – 1 %; ADR – 16 %. Distiliato mėginys paimtas po 10 min pridėjus DEG<sub>2</sub>

3.23 lentelė. Šalutinio peresterinimo reakcijos produkto DC/MS rezultatai.

Peresterinimo mišinio sudėtis DEG:PET = 1,8; GL – 1 %; ADR – 16 %.

Mėginio nr.	1	2	3	4	5	6
Paėmimo laikas	15 min po ADR	10 min po DEG <sub>2</sub>	30 min po DEG <sub>2</sub>	60 min po DEG <sub>2</sub>	90 min po DEG <sub>2</sub>	100 min po DEG <sub>2</sub>
Acetaldehidas	8,3	9,3	0,4	0,4	0,2	0,4
2-Propenalis	1,7	1,36	0,26	0,65	0,47	0,25
Metanolis	4,3	4,7	0,2	0,6	0,3	0,4
Etanolis	1,7	3,6	0,3	0,8	0,4	0,5
2-Metil-1,3-dioksolanas	3,0	-	-	-	-	-
1,3-Dioksolanas	2,96	1,68	1,01	1,36	0,66	0,9
1,4-Dioksanas	2,7	26,5	4,1	9,8	6,4	8,0
Ciklopentanonas	1,4	5,3	1,56	5,0	3,7	5,6
1,3,6-trioksokanas (dietilenglikol-formalis)	3,9	3,77	0,13-	0,02	0,03	0,08
Etilenglikolis	47,4	18,71	76,9	61,1	63,3	61,2
Dietilenglikolis	11,3	7,3	9,3	13,7	17,3	16,4

Iš DC/MS duomenų matyti, kad vykstant peresterinimo reakcijai *mini*-reaktoriuje, taip pat gaunama didelė DEG skilimo, vidumolekulinių ir tapmolekulinių (šalutinių) reakcijų produktų įvairovė (3.23 lentelė). Į reakcijos mišinį pridėjus DEG<sub>2</sub> (skirto PET peresterinimui), po 10 min sumažėjo EG kiekis; tai rodo, kad peresterinimo reakcija sulėtėjo. Po 20 min, šalutinių reakcijų intensyvumas mažėja, o peresterinimo reakcijos suintensyvėja; tai rodo dioksano kiekio sumažėjimas ir EG kiekis padidėjimas.

Aiškiai matyti, kad peresterinimą vykdant *mini*-reaktoriuje, DEG nuostoliai yra mažesni (5–7 %) ir jo kiekis distiliate siekia apie 10–20 %. Šalutinio produkto EG išsiskiria gana daug, jo kiekis distiliate siekia net 80 %. Tai beveik tris kartus daugiau negu peresterinimą vykdant kolboje, kur EG kiekis distiliate siekia tik 20–28 %. Galima daryti prielaidą, kad kolboje PET peresterinimas yra sunkiai kontroliuojamas, vyksta ne iki galo, todėl gautuose

APP lieka didelė EG fragmentų dalis. Tai gali būti svarbūs rodikliai, vertinant poliolių, susintetintų kolboje ir *mini*-reaktoriuje, stabilumą ir kitas savybes.

### 3.3.8. APP sintezė iš tereftalio rūgšties

Norint išsiaiškinti poliolių sintezės ir savybių skirtumus, juos gaunant iš pirminių žaliavų – TFR ir DEG tiesioginės polikondensacijos metu, ir iš antrinių žaliavų – peresterinant gamybinės PET atliekas, buvo atlikta serija DEG ir TFR polikondensacijų (serija TFR). Tokiu būdu gautų APP sudėtis ir savybės pateiktos 3.24 lentelėje.

3.24 lentelė. DEG ir TFR polikondensacijos mišinių sudėtis ir savybės

Pololis	DEG <sub>b</sub> /TFR, mol/mol	GL, %	ADR, %	Dinaminė klampa, Pa·s	N <sub>OH</sub> , mg KOH/g	N <sub>R</sub> , mg KOH/g
TFR-1	2,1	1	16	95,6	61	0,97
TFR-2	5,0	-	16	0,4	385	1,05
TFR-3	3,7	-	16	1,1	152	1,40
TFR-4	3,0	-	10	2,2	202	4,87
TFR-5	2,6	-	5	0,8	472	0,98
TFR-6	2,5	0,5	5	5,5	286	9,56

Gautų APP hidroksilų skaičius buvo nuo 61 iki 472 mg KOH/g, rūgščių skaičius nuo 0,97 iki 9,56 mg KOH/g, o dinaminė klampa nuo 0,4 iki 95,6 Pa·s. Pastebėta, kad polikondensacijos reakcija tarp TFR ir DEG yra sunkiai vykdoma. Keičiant reakcijos mišinio sudėtį, savybės keitėsi nenuspėjamai.

Siekiant išsiaiškinti, kuo skiriasi polioliai, gauti tiesioginės TFR polikondensacijos ir gamybinių PET atliekų peresterinimo metu, buvo palyginti polioliai TFR-1 ir LP-DEG. Jų savybės galima lyginti, nes sintezei buvo naudoti vienodi ADR ir GL priedų kiekiai. Abiem atvejais gauti klampūs polioliai: TFR polikondensacijos produkto klampa 95,6 Pa·s, o PET peresterinimo produkto klampa 70,6 Pa·s. Iš labai mažo hidroksilų skaičiaus ir mažo rūgštingumo galima spręsti, kad TFR polikondensacijos laipsnis gilus, susidarė didelės molekulinės masės polioliai, be to, jie galimai turi atšakas,

kadangi receptūroje buvo glicerolio. Dvigubai padidinus DEG kiekį ir nenaudojant GL, gautas labai skystas poliolis – jo dinaminė klampa 0,4 Pa·s (TFR-2).

### 3.3.9. Buitinių PET atliekų panaudojimas APP sintezei

Buvo susintetinta keletas APP (BL serija), peresterinimui naudojant buitines PET atliekas (smulkintus spalvotus butelius, *PET flake*). Buitinių PET atliekų peresterinimas buvo vykdomas analogiškai gamybinių PET atliekų peresterinimui. Reakcijos mišinio sudėties ekvivalentas buvo lygus 1,392. Nustatytas poliolių  $N_{OH}$  buvo mažesnis už teorinį (260 mg KOH/g).

Sintetinant BL1, buvo naudojamas spalvoto ir bespalvio PET mišinys. Peresterinimas truko ilgai (3 valandas), o visa sintezė kartu su DEG, GL ir ADR polikondensacija – 8 val. 50 min. Gautas poliolis buvo rusvo atspalvio, pasižymėjo mažu  $N_{OH}$  skaičiumi (3.25 lentelė), jo klampa buvo 7,4 Pa·s. BL2 buvo gautas naudojant tik spalvotas PET atliekas (daugiausiai rudas). Gautas poliolis buvo tamsios spalvos. PET peresterinimo reakcija vyko gerokai greičiau – 2 valandas. Visa APP sintezė taip pat buvo trumpesnė – 7 val. 10 min. BL3 sintezei buvo naudotas tik bespalvis PET. Gautas gelsvo atspalvio poliolis. Peresterinimas vyko greičiausiai, 1 val. 40 min.

3.25 lentelė. BL serijos poliolių, gautų iš buitinių PET atliekų, savybės

Nr.	DEG <sub>b</sub> /PET, mol/mol	GL, %	ADR, %	Dinaminė klampa, Pa·s	$N_{OH}$ , mg KOH/g	$N_R$ , mg KOH/g	PET peresterinimo trukmė, min
BL1	1,63	1,0	16	7,4	216	0,6	180
BL2	1,63	1,0	16	6,7	224	0,4	120
BL3	1,63	1,0	16	6,1	235	0,5	100

Kadangi visos sintezės buvo vykdomos vienodomis sąlygomis, esant tai pačiai peresterinimo mišinio sudėčiai, galima teigti, kad buitinių PET atliekų peresterinimo reakcijos trukmė priklauso nuo PET pakuotės gamybai naudojamos žaliavos, priedų (pvz., dažiklių) ir kitų priemaišų galėjusių likti

buitinėse atliekose po plovimo. Didelę įtaką peresterinimo trukmei taip pat galėjo turėti ir mažas buitinių atliekų kristališkumo laipsnis (gaiviųjų gerimų butelio sienelių kristališkumo laipsnis paprastai yra apie 15–20 %). Be to spalvotų butelių gamyboje yra naudojamą apie 10–20 % antrinės PET žaliavos, kuri pasižymi žemesne klampa (mažesne molekuline mase).

Atlikus APP sintezes, naudojant įvairias PET peresterinimo mišinių kompozicijas, įsitikinome, kad pagrindiniai APP rodikliai – hidroksilų skaičius, klampa ir stabilumas – gali būti kryptingai keičiami, keičiant reakcijos mišinio sudėtį, naudojant įvairius funkcinius priedus. Tinkamai parinkti peresterinimo mišinio sudėtį ir gauti numatytų savybių APP padėjo trifaktorinis eksperimentas ir jo matematinis aprašymas. Sintetinant APP tiesioginės TFR polikondensacijos metodu arba peresterinant spalvotas buitines PET atliekas, reakcija vyksta greičiau, tačiau numatyti APP savybes pagal reakcijos mišinio sudėtį yra žymiai sudėtingiau. PET peresterinimas *mini*-reaktoriuje vyksta geriau, ir tai paaiškina kai kurių APP savybių, ypač stabilumo sandėliuojant, skirtumus. Bandomosios gamybos įranga užtikrina geresnes reakcijos sąlygas ir mažesnius DEG nuostolius.

### **3.4. APP panaudojimas kietų PU-PIR putplasčių sintezei**

Aromatiniai poliesterpolioliai plačiai naudojami PU putplasčių gamyboje, suteikiant jiems ne tik puikias mechanines savybes bet ir atsparumą ugniai. Tačiau dažnai siekiant gauti tinkamas poliolių savybes, jie yra modifikuojami įvedant papildomus priedus, kurie vėliau turi neigiamos įtakos ir iš jų gautų putplasčių savybėms. Norint išsiaiškinti poliolių cheminės sudėties (naudojamų funkcinių priedų – ADR, GL, HD, PPG) įtaką PU-PIR putplasčių savybėms, putplasčiai buvo sintetinami naudojant laboratorijoje susintetintus APP, gautus peresterinant gamybines PET atliekas, ir tiesioginės TFR ir DEG polikondensacijos metu. Gautų putplasčių savybės buvo lyginamos su putplasčio gauto naudojant komercinį APP *Lupraphen* (pažymėtas Lup) savybėmis.

### 3.4.1. PU-PIR putplasčių susidarymo kinetika

PU-PIR putplasčiai buvo sintetinami plastikiniuose indeliuose, reakcijos mišinį maišant laboratorine mechanine maišykle (3.16 pav.). Reakcijos mišinių receptūros pateiktos 2.3 lentelėje. MDI kiekis kiekvienam polioliui buvo apskaičiuojamas pagal 2.22 formulę, išlaikant pastovų izocianatinį indeksą, lygų 250. Pirmiausiai APP buvo sumaišomas su katalizatoriumi, stabilizatoriumi, antipirenu ir porodaros medžiaga. Šis mišinys poliuretano putplasčių gamyboje vadinamas komponentu A; komponentą B sudaro diizocianatas. Komponentus A ir B sumaišius, reakcija prasideda; nuo šio momento matuojami porodaros procesą aprašantys rodikliai.



3.16 pav. PU-PIR putplasčio susidarymas, sumaišius A ir B komponentus

Buvo vertinami keli PU-PIR putplasčių susidarymą nusakantys rodikliai: reakcijos pradžios laikas  $\tau_0$ , gelinimosi laikas  $\tau_G$  ir standėjimo laikas  $\tau_S$ . Putplasčio susidarymo procesas prasideda iškart sumaišius A ir B komponentus ir vyksta išsiskiriant dideliame kiekiui šilumos. Reakcijos mišinio temperatūros pokytis putplasčio susidarymo metu buvo matuojamas naudojant termoporą. Izocianurato išėiga apskaičiuojama, lyginant eksperimentiškai nustatytą didžiausią putplasčio temperatūrą su teoriškai apskaičiuota pagal 2.23 lygtį. PU-PIR putplasčių susidarymo rodikliai pateikti 3.26 lentelėje.

3.26 lentelė. PU-PIR putplasčių susidarymo rodikliai

Bandinys	$\tau_0$ , s	$\tau_G$ , s	$\tau_S$ , s	$T_{\text{eksp}}$ , °C	$T_{\text{teor}}$ , °C	$Y_{\text{izocianurato}}$ , %
Lup	14	38	57	147	159	93
LP-1	12	26	30	127	170	75
LP-2	14	34	44	147	180	82
LP-3	14	27	42	105	159	66
LP-4	15	35	52	145	174	83
LHD	7	30	54	128	157	82
LPPG	13	45	143	112	141	79
LPT-1	11	30	43	117	117	64
LPT-2	12	33	56	130	130	70
LPT-3	15	25	32	108	108	57
LPT-4	12	35	59	119	119	65
LPT-5	14	28	45	136	136	72
LPT-6	9	23	28	95	95	51
LPT-7	14	29	36	129	129	69
LPT-8	10	26	35	131	131	71
LPT12	10	17	25	125	186	67
TFR-2	10	18	24	127	178	71
TFR-3	12	25	35	133	135	99
TFR-4	17	38	45	148	150	99
TFR-5	13	30	30	168	184	91
TFR-6	17	35	50	149	166	90

Vykstant reakcijai, mišinys išsipučia ir sukietėja, susidarant tinklinei makromolekulių struktūrai. Reakcijos pradžios laikas mažai priklauso nuo receptūros sudėties ir svyruoja nuo 7 iki 17 s; daugeliu atvejų jis yra mažesnis negu naudojant Lup. Pastebėta, kad  $\tau_0$  didėja, didėjant APP klampai, t. y., poliolyje esant GL fragmentų. Atšakas turinti poliolių struktūra didina klampą, todėl reakcijos komponentai sunkiai susimaišo ir reakcija vyksta lėčiau. PU-PIR putplasčių, paruoštų iš APP, kuriuose yra ADR fragmentų (LP-2, LP-4, LPT serija) reakcijos pradžios, gelinimosi ir standėjimo laikai yra didesni ir didėja didėjant ADR koncentracijai peresterinimo mišinyje (pvz., LPT-1 (6 % ADR); LPT-2 (16 % ADR)).

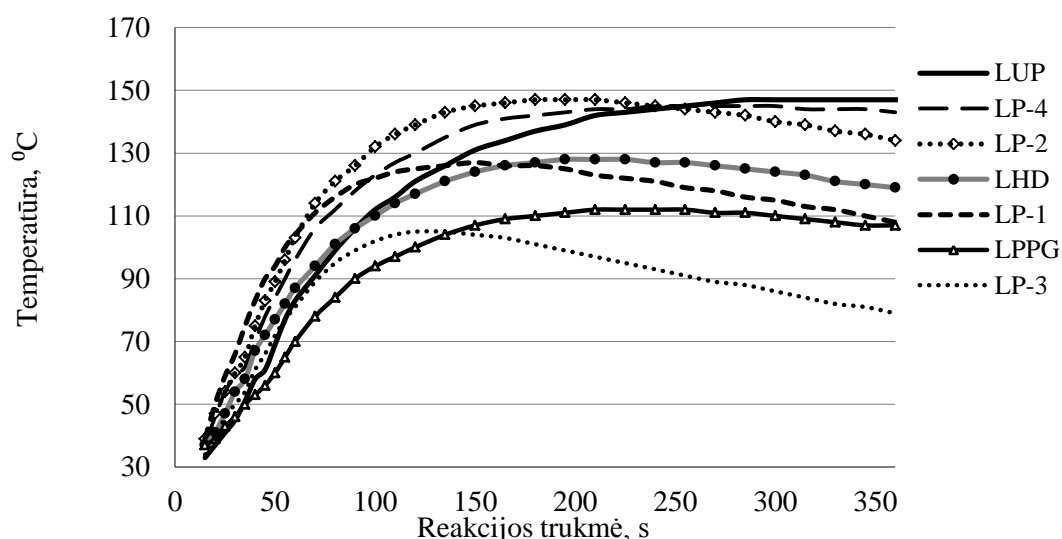
PU-PIR putplasčių susidarymo rodikliai yra labai svarbūs, parenkant tinkamą technologinį režimą pramoninei putplasčių gamybai. Paprastai reakcija prasideda po 10 s sumaišius A ir B komponentus, o putplasčių



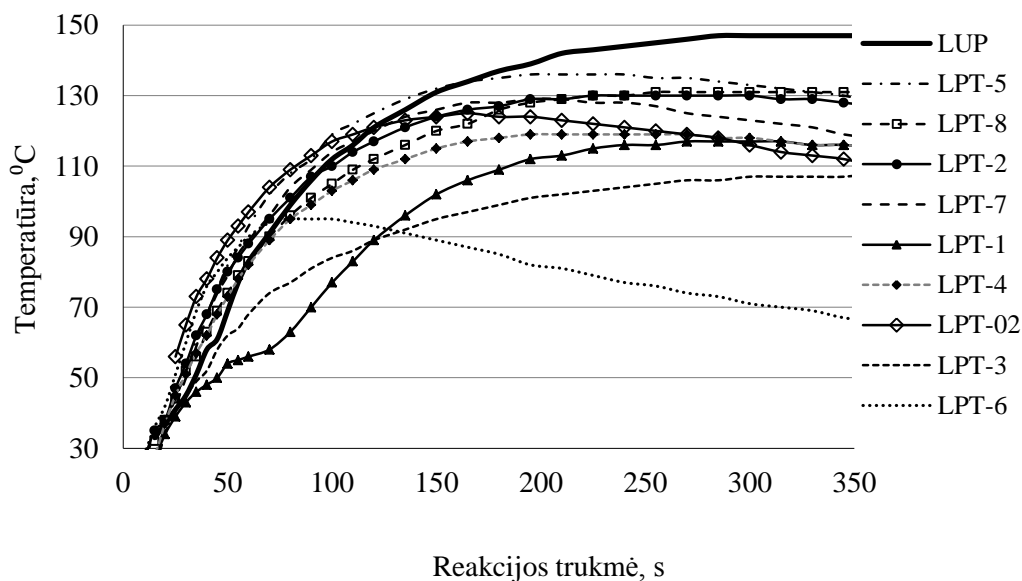
standėjimo laikas siekia 1–2 min. Reakcijos pradžios ir gelinimosi laikai yra kritiniai pramoninių receptūrų rodikliai: reakcijos pradžios laikas turi būti ilgesnis už sumaišyto mišinio išpurškimo laiką; idealiu atveju, išpurškstas mišinys turi išsiplėsti ir užpildyti formą per laiką, lygų gelinimosi laikui. Rekomenduojami reakcijos pradžios ir gelinimosi laikai pramoniniuose įrenginiuose yra atitinkamai 4–8 s ir 30–60 s; šie laikai taip pat priklauso ir nuo mišinio įpurškimo vietos [61, 94, 100, 105].

Reakcija tarp poliolio ir diizocianato yra egzoterminė; reakcijų termogramos, gautos naudojant įvairius poliolius, pateiktos 3.17–3.19 paveiksluose.

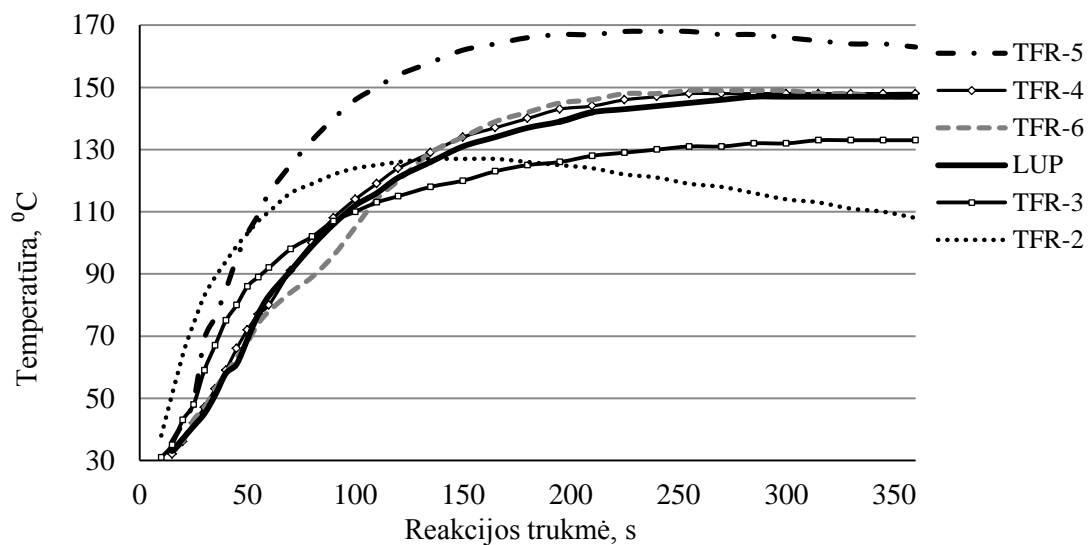
Didžiausias šilumos kiekis išsiskiria, PU-PIR putplasčiams susidarant iš Lup bei iš APP, kurių sudėtyje yra ADR arba ADR ir GL fragmentų (LP-2, LP-4,  $T_{\max}$  apie 150 °C). Putplasčių, gautų iš poliolių, kurių sintezei buvo naudojami funkciniai priedai – HD, PPG arba vien GL, egzoterminis efektas mažesnis ( $T_{\max}$  iki 100 °C). Mažesnis egzoterminis efektas gali būti aiškinamas atšakas turinčių APP struktūra, susidaranti naudojant GL; dėl sterinių trukdžių dalis poliolio hidroksigrupių yra sunkiai prieinamos ir nedalyvauja reakcijoje.



3.17 pav. PU-PIR putplasčių susidarymo, naudojant įvairius poliolius, termogramos



3.18 pav. PU-PIR putplasčių susidarymo, naudojant LPT serijos poliolių, termogramos



3.19 pav. PU-PIR putplasčių susidarymo, naudojant TFR serijos poliolių, termogramos

Formuojant kietus poliuretano putplasčius, maksimali putinimo reakcijos temperatūra didėja, mažėjant poliolių molekuliniai masei. Aukščiausios putinimo temperatūros buvo būdingos mišiniams, į kuriuos įėjo mažai šakoti TFR serijos polioliai. Tiesioginės tereftalio rūgšties polikondensacijos metu

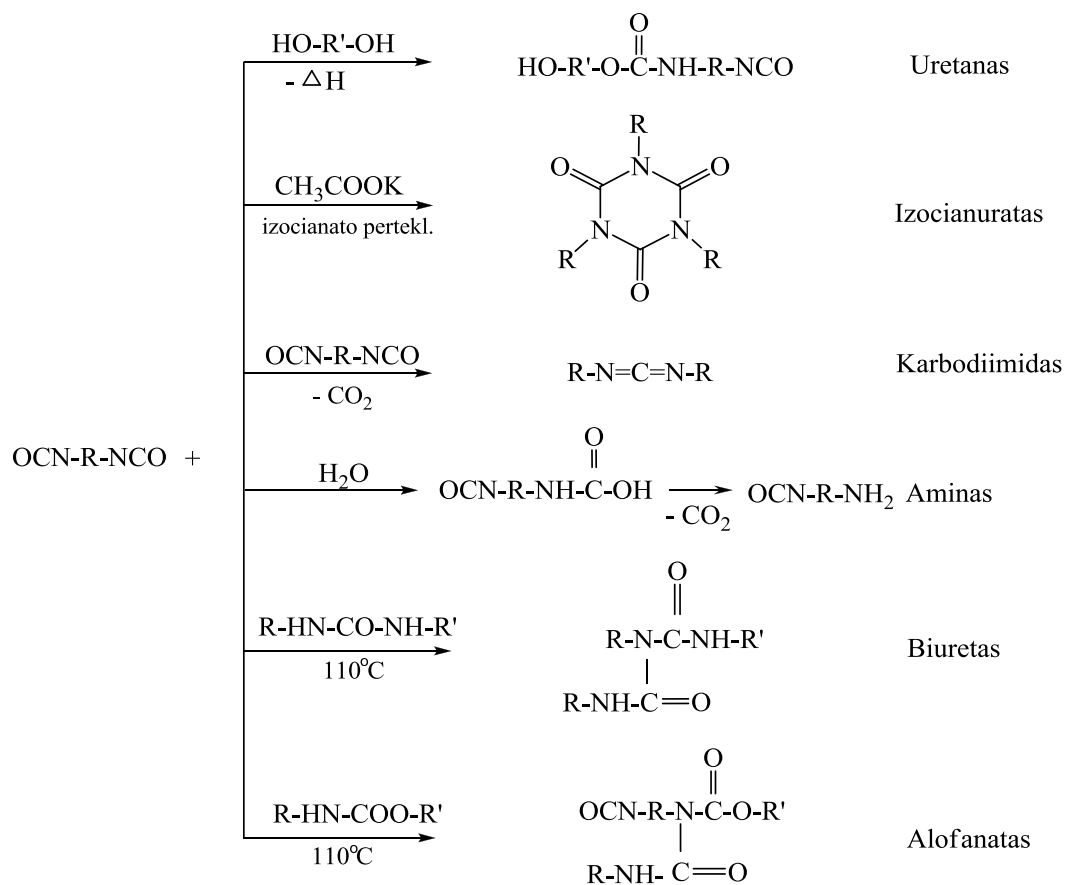
gauti mažamolekuliai polioliai turi daugiau hidroksigrupių ir pasižymi mažesne dinamine klampa, todėl reakcija tarp poliolio ir diizocianato vyksta intensyviau, išsiskiria didesnis šilumos kiekis. Reakcijos temperatūrai įtakos turi ir kartu su polioliu esantys mažamolekuliai funkciniai junginiai bei laisvų diolių likučiai, kurie su izocianatais reaguoja ypač aktyviai.

Izocianurato išeią nustatyta lyginant eksperimentiškai išmatuotas ir teoriškai apskaičiuotas (2.23 formulė) maksimalias putinimo temperatūras ( $T_{\text{eksp}}$  ir  $T_{\text{teor}}$ ). Kuo didesnė temperatūra pasiekama putinimo reakcijos metu, tuo didesnė dalis NCO grupių virsta į izocianuratus. Didžiausios izocianuratų išeią gautos, PU-PIR putplasčių sintezei naudojant komercinį poliolį Lup ir tereftalio rūgšties pagrindu gautus poliolius TFR-3, TFR-4, TFR-5 ir TFR-6. Pastebėta, kad poliolių sudėtyje esant GL fragmentų, izocianuratų išeią mažėja, o esant alifatinių ADR fragmentų – didėja.

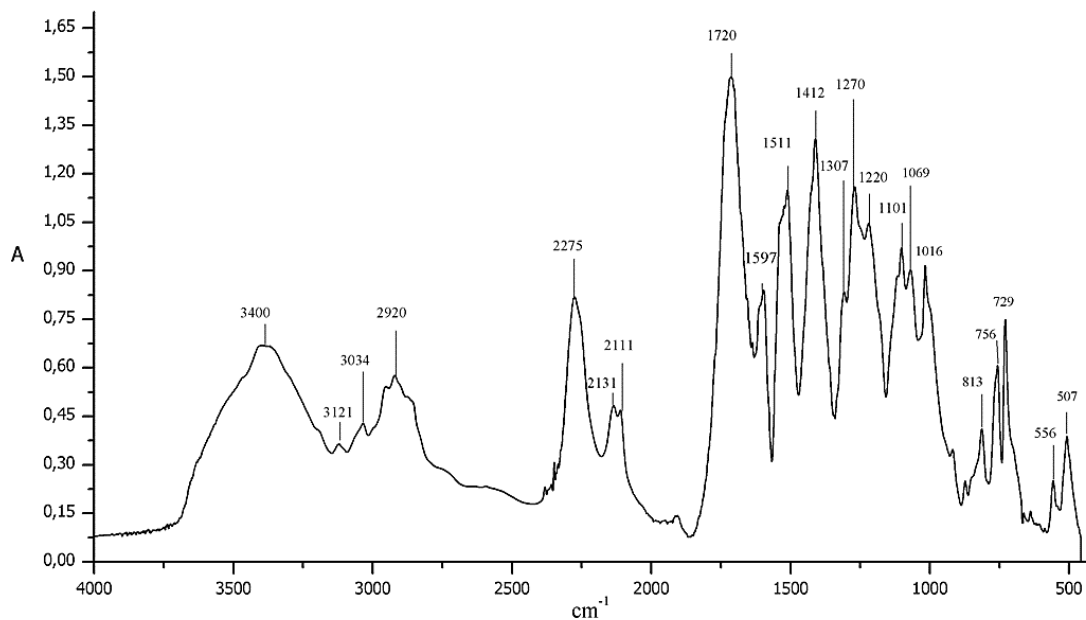
Izocianatai yra chemiškai labai aktyvios medžiagos, kurios dalyvauja daugelyje reakcijų. Susidarant PU-PIR putplasčiams, greta uretaninių gali susidaryti daugybė kitų grupių – izocianuratinės, karbodiimidinės, amino, biureto, alofanatų ir kt. (3.6 schema).

PU-PIR putplasčių cheminės sudėties analizei buvo panaudotas FT–IR spektroskopijos metodas. 3.20 pav. pateiktas PU-PIR putplasčio, gauto naudojant poliolį LP-4, FT–IR spektras. Kitų PU-PIR putplasčių spektrai panašūs.

Be sugerties juostos ties  $1720\text{ cm}^{-1}$ , priskiriamos esterio karbonilgrupėms, spektre matoma sugerties juosta ties  $2275\text{ cm}^{-1}$ , kuri rodo, kad yra nesureagavusių izocianato grupių. Naudojant katalizinę kalio acetato/pentametildietilentriamino sistemą, gali vykti MDI dimerizacija per NCO grupes susidarant karbodiimidų grupėms (sugerties juosta ties  $2135\text{ cm}^{-1}$ ) ir išsiskiriant anglies dioksidui.



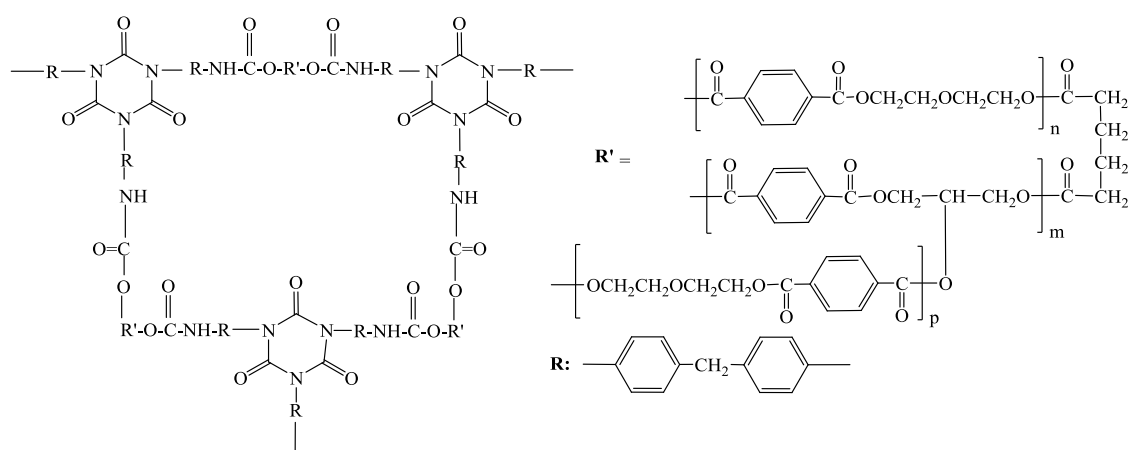
3.6 schema. PU-PIR putplasčių susidarymo metu vykstančios reakcijos



3.20 pav. PU-PIR putplasčio, gauto naudojant polioli LP-4, FT-IR spektras

PU-PIR putplasčių, gautų iš APP, susintetintų naudojant ADR ir GL priedus, fragmentas pateiktas 3.7 schemeje.

Iš APP pagamintiems PU-PIR putplasčiams būdinga tinklinė struktūra, kurioje yra aromatinių ir izocianuracinių žiedų (sugerties juostos FT-IR spektre atitinkamai ties  $1597\text{ cm}^{-1}$  ir  $1412\text{ cm}^{-1}$ ), taip pat ir uretano grupių (sugerties juosta ties  $1220\text{ cm}^{-1}$ ). PU-PIR putplasčiuose yra ir alofanacinių grupių, kurios susidaro reaguojant izocianato ir uretano grupėmis.

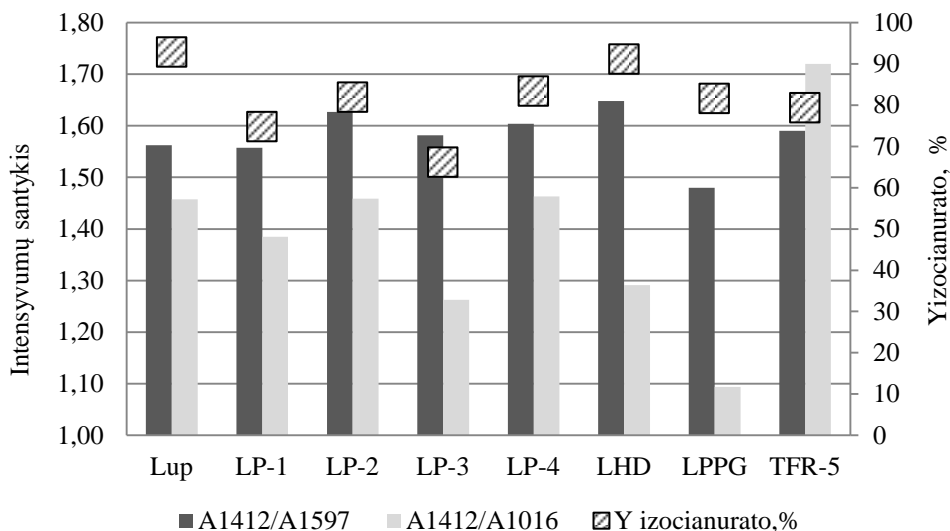


3.7 schema. Struktūrinis PU-PIR putplasčių, gautų iš APP, susintetintų naudojant ADR ir GL priedus, fragmentas

FT-IR analizės rezultatai buvo panaudoti izocianurato išėigos įvertinimui, lyginant izocianuracinių ir aromatinių grupių sugerties juostų intensyvumus ( $A_{1412}/A_{1597}$ ), o taip pat izocianuracinių ir eterinių grupių, esančių poliolyje ar diizocianate, sugerties juostų santykinis intensyvumas ( $A_{1412}/A_{1016}$ ) (3.21 pav.). Literatūroje [119] rasta duomenų, kad naudojant kai kuriuos trimerizacijos katalizatorius, izocianato indeksui esant  $II = 200$ , gautų putplasčių sugerties juostų FT-IR spektre intensyvumų santykis  $A_{1410}/A_{1595}$  siekė 1,91.

Izocianurato išėiga, apskaičiuota pagal temperatūrinį metodą, koreliuoja su duomenimis, gautais iš FT-IR spektrų. PU-PIR putplasčiams, gautiems naudojant poliolius, kuriuose yra ADR ar ADR ir GL fragmentų, būdinga didelė izocianurato išėiga, o sugerties juostų intensyvumų santykis  $A_{1412}/A_{1597}$

siekia 1,65. PU-PIR putplasčio, gauto naudojant poliolių LP-3, izocianurato išeiga mažesnė; tai gali būti paaiškinta atšakas turinčia poliolio struktūra, kuri trukdo trimerizacijos reakcijai.



3.21 pav. PU-PIR putplasčių, gautų naudojant įvairius poliolius, sugerties juostų FT–IR spektre intensyvumų santykiai ( $A_{1412}/A_{1597}$  ir  $A_{1412}/A_{1016}$ ) bei izocianurato išeiga

Iš pateiktų duomenų matyti, kad PU-PIR putplasčiams, gautiems iš LP-serijos poliolių, FT–IR sugerties juostų intensyvumų santykis  $A_{1412}/A_{1016}$  gerai koreliuoja su matematiškai apskaičiuota izocianurato išeiga, o sugerties juostų intensyvumų santykis  $A_{1412}/A_{1597}$  – patenkinamai. Šie skirtumai gali būti paaiškinti skirtingu MDI (sugertis ties  $1597\text{ cm}^{-1}$ ) kiekiu receptūrose; eterinių grupių kiekis vienodas visose receptūrose. Taigi, poliuretano susidarymo rodikliai mažai priklauso nuo APP cheminės sudėties. Pastebėtas nežymus reakcijos pradžios laiko padidėjimas, APP sudėtyje esant GL fragmentų, t. y., esant atšakas turinčiai APP struktūrai, kuri padidina klampą ir tokiu būdu prailgina reakcijos pradžios laiką. Nustatyta, kad PU-PIR putplasčių gelinimosi ir standėjimo laikai mažėja, naudojant mažesnės klampos poliolius, apibūdinamus didesniu hidroksilų skaičiumi. Didesni pokyčiai stebimi matuojant šilumos išsiskyrimą bei skaičiuojant izocianurato išeigą. Didžiausias

šiluminis efektas ir izocianurato išeiga gaunami reaguojant polioliams, kurių sudėtyje yra ADR ir GL fragmentų, o taip pat polioliams, gautiems tiesiogiai iš TFR.

### 3.4.2. PU-PIR putplasčių fizikinės-mechaninės savybės

PU-PIR putplasčių fizikinės-mechaninės savybės pateiktos 3.27 ir 3.28 lentelėse. Iš duomenų matyti, kad putplasčiams, gautiems iš APP, susintetintų peresterinant gamybinės PET atliekas, būdingas didelis uždarų porų kiekis (daugiau kaip 94 %), kuris priklauso nuo susiuvimo laipsnio, putinimui naudojamo poliolio struktūros (struktūroje esančių atšakų) ir molekulinės masės. Dėl didelio uždarų porų kiekio PU-PIR putplasčiai pasižymi maža drėgmės absorbcija ir mažu drėgmės pralaidumu [117, 100].

PU-PIR putplasčių tankis labai priklauso nuo naudojamų komponentų cheminės sudėties, trimerizacijos katalizatoriaus kiekio ir cheminės sudėties [119] bei kitų priedų, kurie naudojami fizikinėms ir mechaninėms savybėms bei atsparumui ugniai pagerinti

3.27 lentelė. PU-PIR putplasčių fizikinės savybės ir atsparumas tempimui (25 °C)

Poliolis	Tankis, kg/m <sup>3</sup>	Uždarų porų kiekis, %	Tempiamasis stipris, MPa	Tampros modulis, MPa	Trūkstamasis pailgėjimas, %
Lup	45	97	0,41	7,6	12,2
LP-1	52	96	0,38	8,3	6,7
LP-2	70	96	0,57	13,5	5,4
LP-3	41	94	0,34	5,7	12,2
LP-4	56	95	0,48	8,8	8,8
LHD	37	95	0,23	2,0	14,4
LPPG	87	81	-	-	-
TFR-5	54	96	0,43	8,4	7,3

Geromis mechaninėmis savybėmis (lyginant tempiamąjį stiprį ir trūkstamąjį pailgėjimą) pasižymėjo PU-PIR putplastis, gautas naudojant APP, turintis abu priedus GL ir ADA (LP-4). APP struktūroje esant ilgam heksandiolio alkilgrandinės fragmentui, pagerėja PU-PIR putplasčių

lankstumas. Putplasčiams, gautiems iš APP, susintetintų peresterinant PET atliekas polipropilenglikoliu, būdingos prastos fizikinės savybės – putplasčiai linkę subliukšti (susitraukti), jų uždarų porų kiekis mažesnis, tankis didesnis.

3.28 lentelė. PU-PIR putplasčių atsparumas gniuždymui (25 °C)

Poliolis	Lygiagrečiai putplasčių augimo kryptčiai			Statmenai putplasčių augimo kryptčiai		
	Gniuždymo stipris, MPa	Gniuždymo modulis, MPa	↑ $\Delta z$ , %	Gniuždymo stipris, MPa	Gniuždymo modulis, MPa	↔ $\Delta x$ , %
<i>Lup</i>	0,33	8,15	6,4	0,18	3,6	7,6
LP-1	0,49	11,0	7,0	0,23	4,2	8,2
LP-2	0,60	13,6	6,7	0,39	7,3	10,9
LP-3	0,36	8,7	6,7	0,19	3,6	7,9
LP-4	0,46	11,2	7,1	0,23	4,1	9,8
LHD	0,24	4,5	7,5	0,07	1,4	7,5
LPPG	0,10	1,3	10,9	0,15	2,2	11,0
TFR-5	0,42	9,3	7,1	0,25	4,2	9,7

Tikėtina, kad prastos šių putplasčių savybes lemia ir labai žema izocianurato išeiga. Kuo daugiau aromatinių žiedų putplasčio struktūroje, tuo geresnių mechaninių savybių galima tikėtis. Standžiausi yra anizotropiniai putplasčiai, jie paprastai yra stipresni putplasčio augimo kryptimi [76, 102, 117]. Gniuždymo stipris statmenai putplasčio augimo kryptčiai yra beveik du kartus mažesnis negu analogiškas rodiklis lygiagrečiai putplasčio augimo kryptčiai.

PU-PIR putplasčių, gautų iš poliolių, turinčių aromatinių fragmentų, tempiamasis stipris ir gniuždymo stipris yra didesni (3.27 ir 3.28 lentelėse); būtent tokie polioliai dažniausiai naudojami kietų PU ar PU-PIR daugiasluoksnių statybinių plokščių (*sandwich panel*) gamybai. Gniuždymo stipris labai priklauso nuo to, ar kinta putplasčių uždarų porų matmenys. Uždarų porų putplasčiams rekomenduojamas [120] minimalus suspaudimo stipris yra 0,1 MPa. Kaip matyti iš pateiktų duomenų, PU-PIR putplasčiai, pagaminti naudojant APP, gautus iš PET atliekų ir turinčius funkcinių priedų



fragmentų, pasižymi labai geromis fizikinėmis-mechaninėmis savybėmis. Atsparumas gniuždymui didėja didėjant izocianurato išėigai.

Nagrinėjant PU-PIR putplasčių fizikines-mechanines savybes pastebėta, kad putplasčių tankis labai priklauso nuo APP cheminės sudėties, tuo tarpu putplasčių fizikinės-mechaninės savybės skiriasi nežymiai. APP esantys glicerolio fragmentai mažina putplasčių tankį ir tempiamąjį stiprį, tačiau didina trūkstamąjį pailgėjimą, o ADR fragmentai veikia priešingai.

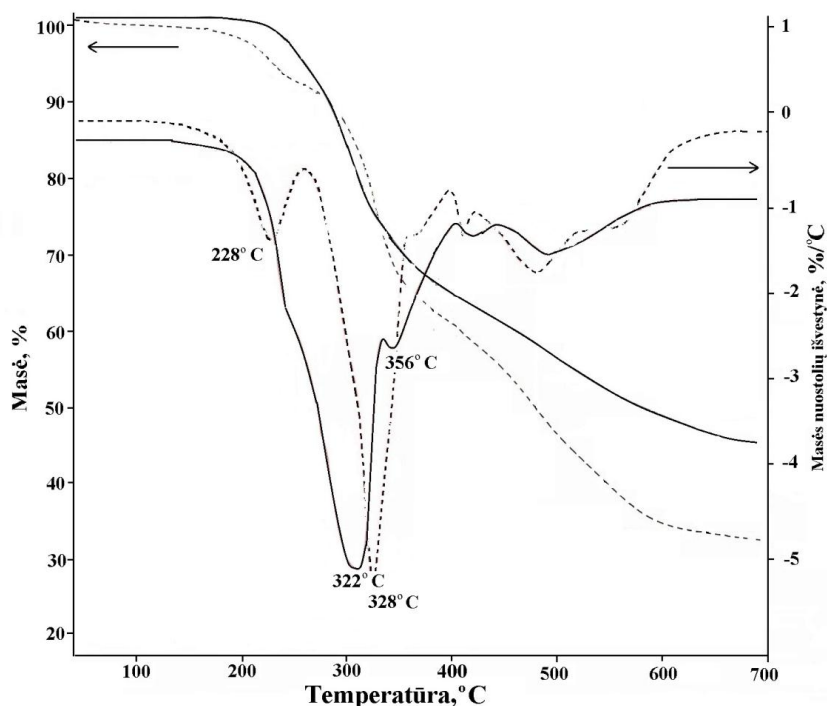
### ***3.4.3. PU-PIR putplasčių terminės savybės ir degumas***

Sparčiai plečiantis poliuretano ir poliizocianurato putplasčių panaudojimui statybos sektoriuje, atsiranda vis didesnis poreikis nustatyti, ar naudojamos medžiagos ir gaminiai yra saugūs ir nekelia pavojaus kilus gaisrui. Dabar galiojantys Europos norminiai dokumentai reikalauja įvertinti statyboje naudojamų produktų degumą – terminį stabilumą, šilumos ir dūmų išsiskyrimą bei tiesioginės liepsnos poveikį. Dauguma poliuretano putplasčių gaminių dėl savo cheminės sudėties ir degumą slopinančių priedų priskiriami sunkiai užsiliepsnojantiems produktams ir atitinka E klasę pagal EN 3501-1 standartą.

#### ***3.4.3.1. PU-PIR putplasčių termogravimetrinė analizė***

Tipinės susintetintų PU-PIR putplasčių TGA ir DTG kreivės pateiktos 3.22 paveiksle. Atlikus TGA ir DTG kreivių analizę, nustatyti keli svarbūs rodikliai: įvertintas PU-PIR putplasčių terminis stabilumas ir masės nuostoliai.

Gaminant PU-PIR putplastį iš poliolio LPT, antipirenas nebuvo naudojamas; putplastį gaminant iš poliolio LP-4, receptūroje buvo 25 g TCPP (3.22 pav.). Putplasčio, gauto iš poliolio LP-4, DTG kreivėje matoma papildoma masės nuostolių smailė ties 190–240 °C; putplasčio, kuris gautas nenaudojant antipireno, DTG kreivėje tokios smailės nėra. Akivaizdu, kad pirmas putplasčių masės nuostolių etapas (apie 8–10 % masės) turėtų būti priskirtas antipirenui TCPP, kurio pliūpsnio temperatūra 218 °C, o terminė destrukcija vyksta prie 244 °C [76, 97, 102].



3.22 pav. PU-PIR putplasčių, gautų iš poliolių LP-4 (- - -) ir LPT (-), TGA/DTG kreivės. LPT putplastis gautas nenaudojant antipireno

Intensyviausiai terminė destrukcija vyksta esant 320–340 °C temperatūrai (DTG smailės minimumas); masės nuostoliai šiame etape siekia nuo 27 iki 46 %. PU-PIR putplasčių, gautų naudojant skirtingus APP, masės likutis prie 610 °C svyruoja nuo 30 iki 51 % (3.29 lentelė). Didžiausią masės likutį turėjo putplastis, gautas iš atšakas turinčio poliolio LPT. Paprastai PU putplasčiai skyla jau 200 °C ir praranda apie 20 % masės [58]. Putplasčiai, kuriuose yra daugiau izocianurato grupių, atsparesni terminėi destrukcijai ir skyla esant 320–340 °C, liekant apie 30-51 % masės. Dominguez-Rosado ir kt. [103] gavo panašius PU putplasčių terminės destrukcijos rezultatus; masės likutis šiuo atveju buvo 44 %.

Junginių terminį stabilumą nusako silpniausių ryšių skilimo esant tam tikrai temperatūrai greitis; skylant ryšiams, polimeras destruktuojama, mažėja jo molekulinė masė. Terminis PU-PIR putplasčių stabilumas priklauso nuo ryšių, esančių putplasčių struktūroje, terminės disociacijos temperatūros. Uretaninių ryšių, susidariusių tarp aromatinių diizocianatų ir poliolių, terminės

disociacijos temperatūra yra 200 °C [91], eterinių ir esterinių ryšių – atitinkamai, 350 °C ir 260 °C. Daugumai poliuretano putplasčių, gautų iš poliesterių, būdingos trys terminės destrukcijos stadijos: pirmoji ties 120–140 °C yra priskiriama drėgmės, porodaros medžiagos ir kitų lakiųjų mažamolekulių medžiagų išgaravimui; antroji ties 270–280 °C – silpniausių ryšių skilimui termolizės proceso metu; trečioji ties 300–350 °C – izocianurato ir difenilmetano struktūrų skilimui [62, 84]. Mūsų tirtų PU-PIR putplasčių TGA kreivėse nėra masės nuostolio esant 270–280 °C temperatūrai, galimai, dėl didelio izocianurato fragmentų kiekio šiose putplasčiuose.

3.29 lentelė. Iš APP gautų PU-PIR putplasčių terminis stabilumas

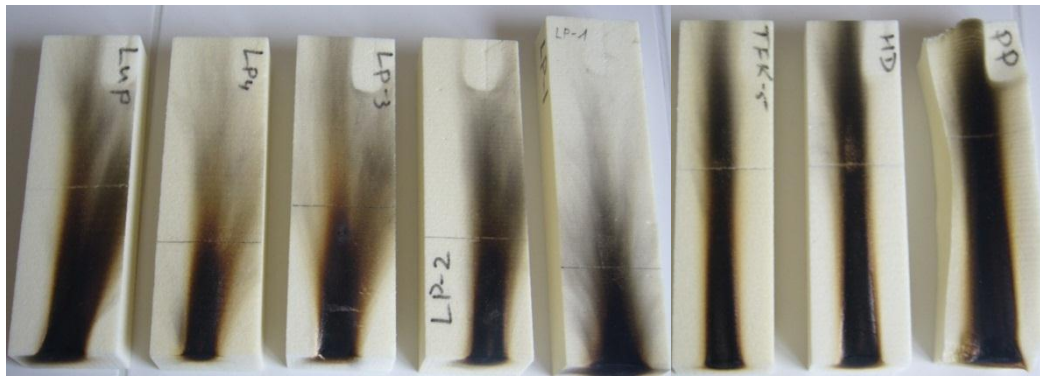
Poliolis	1 stadija		2 stadija		Masės likutis esant 610 °C, %
	T, °C DTG <sub>min</sub> (temp. intervalas)	Δm, %	T, °C DTG <sub>min</sub> (temp. intervalas)	Δm, %	
Lup	193 (110-246)	10	320 (244-420)	46	30
LP-1	219 (140-252)	8	324 (251-412)	32	47
LP-2	236 (192-266)	8	332 (265-382)	28	35
LP-3	201 (106-245)	9	322 (243-431)	34	45
LP-4	228 (159-260)	8	328 (258-362)	27	35
LPT	-	-	322 (208-347); 356	35	51
LHD	195 (142-243)	9	331 (242-446)	37	32
LPPG	195 (121-238)	11	336 (237-418)	44	28
TFR-5	229 (151-261)	8	330 (260-386)	33	47

Be abejonės, terminis stabilumas ir masės nuostolis priklauso ir nuo poliolio cheminės sudėties bei struktūros. PU-PIR putplasčiai, gauti iš APP, kuriuose yra GL ar/ir ADR fragmentų, yra atsparesni terminei destrukcijai ir pasižymi mažesniu masės nuostoliu esant 320–330 °C temperatūrai. Putplasčių, gautų naudojant komercinį poliolių Lup, ir putplasčių, gautų iš APP, kurių sintezei buvo naudojami funkciniai priedai heksandiolis arba polipropilenglikolis, terminis stabilumas mažesnis negu putplasčių, gautų naudojant atšakas turinčių APP (LP-4 ir LPT), kuriuose yra funkcinų priedų GL ir ADR fragmentų.

Iš LP-4 ir kitų atšakas turinčių poliolių gautų putplasčių intensyvios terminės destrukcijos temperatūra pasislinko į aukštesnių temperatūrų pusę (330 °C). Galima teigti, kad atšakas turintis aromatiniai polioliai padidina PU-PIR putplasčių terminį stabilumą.

#### 3.4.3.2. PU-PIR putplasčių degumas

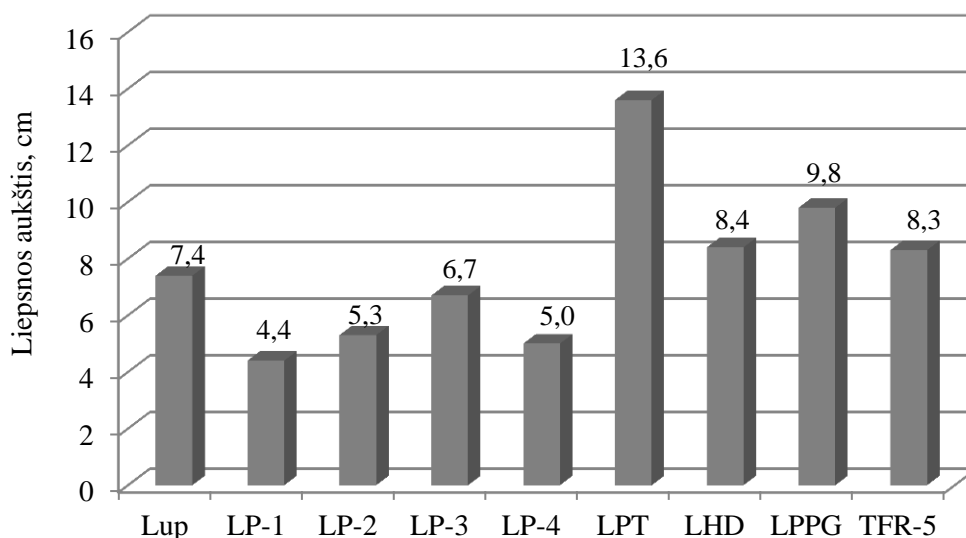
PU-PIR putplasčių reakcija į tiesioginės liepsnos poveikį buvo įvertinta atlikus degumo bandymus. Dėl liepsnos išspinduliuojamos šilumos putplasčiai apsilydė, susitraukė ir apanglėjo, o putplasčių paviršiuje susiformavo anglies (kokso) „žievė“ (3.23 pav.), kuri net 30 s neleido putplasčiams užsidegti.



3.23 pav. PU-PIR putplasčių išvaizda, atlikus degumo bandymus

Kontroliniu bandiniu buvo naudojamas PU-PIR putplastis, gautas iš LPT poliolio nenaudojant antipireninio priedo. Iš tyrimo rezultatų matyti (3.23 ir 3.24 pav.), kad putplasčiai, gauti tiek iš LPT, tiek ir iš susintetintų APP, pasižymi puikiu atsparumu ugniai ir atitinka reikalavimus, taikomus putplasčiams, skirtiems terminiai izoliacijai, t. y., ugnies aukštis neviršija maksimalios leidžiamos ribos – 15 cm (E klasės standartas EN 3501-1). Atsparumas ugniai didėja, didėjant izocianurato grupių kiekiui putplasčiuose. Gana atsparūs ugniai visi putplasčiai, susintetinti iš APP nenaudojant jokių funkcinių priedų (LP-1), naudojant tik ADR (LP-2) arba kartu ADR ir GL (LP-4); šie putplasčiai yra beveik dvigubai mažiau degūs, negu putplastis, susintetintas naudojant komercinį poliolį Lup. PU-PIR putplasčiai, gauti naudojant APP gautą iš tereftalio rūgšties (TFR-5) ir APP, susintetintų

peresterinant PET naudojant funkcinius priedus HD ir PPG, apdegė daugiau, bet neviršijo leistinos 15 cm ribos.



3.24 pav. PU-PIR putplasčių atsparumas ugniai

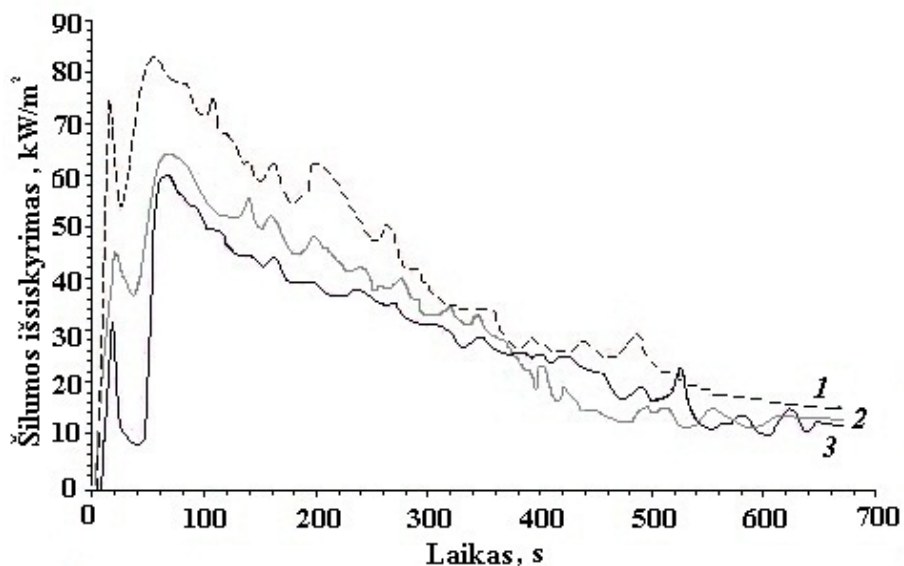
Naudojant kūginį kalorimetrą, buvo nustatytas putplasčių užsiliepsnojimo laikas, suminis šilumos išsiskyrimas, maksimalus šilumos išsiskyrimas ir suminis dūmų išsiskyrimas. Tyrimo rezultatai pateikti 3.30 lentelėje.

3.30 lentelė. PU-PIR putplasčių tyrimo kūginiu kalorimetru rezultatai. Šilumos srautas 50 kW/m<sup>2</sup>

Poliolis	Užsiliepsnojimo laikas, s	Maksimalus šilumos išsiskyrimas, kW/m <sup>2</sup>	Suminis šilumos išsiskyrimas, MJ/m <sup>2</sup>	Suminis dūmų išsiskyrimas, m <sup>2</sup>
Lup	5	83	25	2,1
LP-1	10	64	19	0,5
LP-2	26	74	19	0,8
LP-3	4	63	18	1,0
LP-4	7	60	18	0,9
LHD	5	70	19	0,9
LPPG	5	135	45	6,3
TFR-5	37	62	17	0,9

Akivaizdu, kad trumpas užsiliepsnojimo laikas būdingas putplasčiams, gautiems iš APP, kuriuose yra glicerolio, heksandiolio ir polipropilenglikolio fragmentų. Ilgesnis užsiliepsnojimo laikas yra tiesiogiai susijęs su didesniu putplasčių atsparumu ugniai; gaisro atveju jis yra svarbus, norint užtikrinti savalaikį žmonių evakuavimą iš gaisro zonos [90].

PU-PIR putplasčių skilimas jų degimo metu vyksta dviem stadijomis (3.25 pav.). Pirmoji smailė šilumos išsiskyrimo kreivėje priskiriama putplasčių paviršiaus pirolizei. Antroji smailė atspindi paviršiaus pažeidimą degimo metu, kada susidaro vizualiai pastebimas kokso sluoksnis. Dvistadijinis putplasčio skilimas paaiškinamas tuo, kad putplastis susitraukia, lydosi ir dega, išsiskiriant dideliame šilumos kiekiui [90].



3.25 pav. PU-PIR putplasčių, gautų iš poliolių Lup (1), LP-1 (2) ir LP-4 (3), šilumos išsiskyrimo kreivės

Putplasčių, gautų iš LP serijos poliolių, maksimalus šilumos išsiskyrimas yra apie 60–74 kW/m<sup>2</sup>, tuo tarpu putplasčio, gauto naudojant komercinį poliolį Lup – 83 kW/m<sup>2</sup>. Poliolio struktūroje esantys alifatiniai adipo rūgšties fragmentai padidina maksimalų šilumos išsiskyrimą nuo 64 iki 74 kW/m<sup>2</sup>. APP struktūroje esant abiejų funkcinių priedų (GL ir ADR) fragmentų, šilumos išsiskyrimas pastebimai sumažėja, tačiau padidėja dūmų išsiskyrimas. PU-PIR

putplasčiai, gauti iš susintetintų APP, pasižymi mažesniu šilumos ir dūmų išsiskyrimu (atitinkamai  $19 \text{ MJ/m}^2$  ir  $< 1,0 \text{ m}^2$ ), lyginant su putplasčiu, gautu iš Lupraphen'o (atitinkamai  $25 \text{ MJ/m}^2$  ir  $2,1 \text{ m}^2$ ). Puikus susintetintų PU-PIR putplasčių atsparumas ugniai gali būti paaiškintas dviem faktoriais: dideliu APP aromatiškumu ir dideliu izocianurato grupių kiekiu putplasčiuose.

Taigi susintetinti PU-PIR putplasčiai pasižymi geru terminiu stabilumu. APP struktūroje esant funkcinių priedų GL ir ADR fragmentų, šilumos išsiskyrimas pastebimai sumažėja, tačiau padidėja dūmingumas. Vertinant tiesioginės liepsnos poveikį – putplasčiai atitinka reikalavimus, taikomus E klasės statybinėms konstrukcijoms ir elementams.

## IŠVADOS

1. Nuodugniai ištirtos gamybinių polietilentereftalato (PET) atliekų susidarymo vietos, priežastys bei jų savybės. Gamybinės PET atliekos skiriasi ne tik savo morfologija, bet ir chemine sudėtimi. Vadinamieji oligomerai ir prepolimerai yra įvairių aciklinių ir ciklinių oligomerų mišinys, kuriame daug etilenglikolio ir vandens; šios PET atliekos gali būti panaudotos glikolizei iki monomerinių struktūrų. Tinkamiausios gamybinės PET atliekos cheminiam perdirbimui (peresterinimui) iki aromatinių poliesterpoliolių – amorfinio polimero luitai ir PET dulkių bei granulių mišiniai.
2. Vykdamas gamybinių PET atliekų – oligomerų, amorfinių PET luitų bei dulkių ir granulių mišinio – glikolizę etilenglikoliu, pasiekta didesnė negu 85 % bis(2-hidroksietilen)tereftalato išeiga. Rastos optimalios oligomerinių PET atliekų glikolizės sąlygos: etilenglikolio ir PET atliekų kiekiai lygūs (pagal masę), katalizatorius – kobalto acetatas (0,25 % nuo atliekų masės), temperatūra 190 °C.
3. Vykdamas gamybinių PET atliekų peresterinimą dietilenglikoliu (DEG) ir naudojant funkcinis priedus glicerolį (GL) ir/arba adipo rūgštį (ADR), susintetinta serija aromatinių poliesterpoliolių (APP), besiskiriančių savo klampa ir kitomis savybėmis. Adipo rūgšties fragmentai APP dinaminę klampą mažina, o glicerolio – gana ženkliai didina. Kaip paaiškėjo atlikus trifaktoriinį aktyvųjų eksperimentą, mažesnė poliolio dinaminė klampa gaunama esant didesniai DEG:PET moliniam santykiui. Didelę įtaką klampai turi faktorių – ADR, GL ir DEG:PET tarpusavio sąveika. Nustatyta, kad tiek adipo rūgšties, tiek glicerolio fragmentai sulėtina APP kristalizacijos greitį ir prailgina jų stabilumą saugant kambario temperatūroje.
4. APP klampa mažai priklauso nuo metaloorganinio katalizatoriaus cheminės sudėties ir jo koncentracijos, tačiau polioliai, gauti esant



didesnėms katalizatoriaus koncentracijoms, yra mažiau stabilūs. Stabiliausi polioliai gauti, peresterinimą katalizuojant dibutilalavodilauratu (15 ppm): gautas APP išliko nesusidrumstęs ilgiau kaip 174 paras.

5. Susintetinta ir ištirta serija aromatinių poliesterpoliolių, turinčių įvairių funkcinių priedų – izoftalio, adipo, gintaro arba vyno rūgščių, glicerolio, heksandiolio arba polipropilenglikolio – fragmentų. Didžiausia klampa būdinga polioliui, turinčiam daugiafunkcinės vyno rūgšties fragmentų (71,5 Pa·s). Poliesterpolioliai, kurių gavimui buvo naudojami vyno arba adipo rūgšties priedai, buvo stabilesni negu polioliai, gauti naudojant gintaro arba izoftalio rūgštį. Poliolis, susintetintas naudojant heksandiolį, buvo nestabilus ir susidrumstė jau po vienos paros.
6. Gamybinių PET atliekų peresterinimo reakciją vykdant kolboje, dietilenglikolio nuostoliai siekia iki 10 %; tą patį peresterinimą vykdant *mini*-reaktoriuje, DEG nuostoliai yra mažesni, apie 5–7 %. Peresterinimo metu vyksta nemažai PET ir DEG terminės destrukcijos procesų, kurių metu susidaro acetaldehidas, dioksanas, metildioksolanas ir kitos medžiagos.
7. Naudojant PET peresterinimo metu gautus APP ir diizocianato perteklių, susintetinti poliuretano-poliizocianurato (PU-PIR) putplasčiai. Nustatyta, kad APP esantys ADR fragmentai ilgina PU-PIR putplasčių susidarymo reakcijos pradžios, gelinimosi ir standėjimo laikus. Ilgesni reakcijos pradžios laikai būdingi ir polioliams, kuriuose yra APP klampą didinančių GL fragmentų. Putplasčiams, gautiems iš poliolių, kuriuose yra ADR arba ADR ir GL fragmentų, būdinga didelė izocianurato išėiga.
8. Iš APP gauti PU-PIR putplasčiai pasižymi puikiomis fizikinėmis-mechaninėmis savybėmis. Visiems putplasčiams būdingas didelis uždarų porų kiekis. Adipo rūgšties fragmentai padidina poliolių grandinės liaunumą, todėl padidėja putplasčių tankis ir tempiamasis stipris; glicerolio fragmentai, priešingai, mažina tankį ir putplasčiams suteikia daugiau elastingumo.

9. PU-PIR putplasčiai, gauti iš APP, kuriuose yra GL ar/ir ADR fragmentų, yra atsparesni terminei destrukcijai ir pasižymi mažesniu masės nuostoliu 330 °C temperatūroje. Nustatyta, kad putplasčių atsparumas ugniai didėja, didėjant izocianurato grupių kiekiui. Maksimalus šilumos išsiskyrimas iš putplasčių, susintetintų naudojant APP, neviršija 74 kW/m<sup>2</sup>, o tai pastebimai mažiau, negu naudojant komercinį poliolį. APP esant abiejų funkcinių priedų (GL ir ADR) fragmentų, šilumos išsiskyrimas dar sumažėja, tačiau padidėja dūmų išsiskyrimas. Atliekant degumo bandymus nustatyta, kad PU-PIR putplasčiai atitinka reikalavimus, taikomus E klasės statybinėms konstrukcijoms ir elementams.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Whinfield, J.R., Dickson, J.T. Improvements relating to the manufacture of highly polymeric substances, *British Patent 578079*, 1941.
2. Whinfield, J.R., Dickson, J.T. Polymeric linear terephthalic esters. *United States Patent 2465319*, 1949.
3. Swift, D. PCI PET Packaging. *10<sup>th</sup> CEEPET Conference*, Viena, 2009.
4. Sinha, V., Patel, M.R., Patel, J.V. PET waste management by chemical recycling: a review. *Journal of Polymer and the Environment*, 2008, V. 18 (1), p. 8-25.
5. Schuman, H.D., Thiele, U.K. Polyester producing plants: principles and technology. *Die Bibliothek der Technik 132*, 1996.
6. Otto, B., Bachmann, H., Schafer, R. Smarkiai kondensuoto poliesterio granuliuoto gavimo būdas. *Lietuvos respublikos patentas*, LT5394B, 2007.
7. Toufaily, F.E. Catalytic and mechanistic studies of polyethylene terephthalate synthesis. *Dissertation, Technical University of Berlin*, 2006.
8. Rogers, M.E., Long, T.E. Synthetic methods in step-growth polymers. *John Wiley&Sons*, 2003.
9. Patel, H. The effect of oligomeric terminal group balance on catalyzed polycondensation of poly(ethylene terephthalate). *Dissertation, Technical University Berlin*, 2008.
10. Scheirs, J., Long, T.E. Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters. *John Wiley&Sons*, 2003.
11. Pang, K., Kotek, R., Tonelli, A. Review of conventional and novel polymerization process for polyesters. *Progress in Polymer Science*, 2006, V. 31, p. 1009-1037.
12. Papaspyrides, C.D., Vouyiouka, S.N. Solid state polycondensation. *John Wiley&Sons*, 2009.

13. Maneti, F., Rovaglio, M. Integrated multilevel optimization in large-scale poly(ethylene terephthalate) plants. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2008, V. 47, p. 92-104.
14. Zimmer, A.G. Process for the continuous production of high molecular weight polyethylene terephthalate. *United States Patent* 4064112, 1993.
15. McGehee, J.F., Johnson, J.A., Bertelli, C. Maximizing PET SSP line profitability through world scale process design and operations. *Polyester 2004*, 9th World Congress, Zurich, 2004.
16. Schiavone, R.J. Solid state polymerization (SSP) of low molecular weight poly(ethylene terephthalate) (PET) copolyesters compared to conventional SSP of PET. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, V. 86, p. 230-238.
17. Andrade, G.S., Collard, D.M., Schiraldi, D.A., Hu, Y., Baer, E., Hiltner, A. Oxygen barrier properties of PET copolymers containing bis(2-hydroxyethyl)hydroquinones. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, V. 89, p. 934-942.
18. Finelli, L., Fiorini, M., Siracusa, V., Lotti, N., Munari, A. Synthesis and characterization of poly(ethylene isophthalate-co-ethylene terephthalate) copolyesters. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, V. 92, p. 186-193.
19. Hu, S.W., Myung, H.S., Bae, J.S., Yoo, E.S., Im, S.S. Synthesis and crystallization behaviors of modified PET copolymers. *Fibers and Polymers*, 2000, V. 1 (2), p. 76-82.
20. Yang, J., Xia, Z., Kong, F., Ma, X. The effect of metal catalyst on the discoloration of poly(ethylene terephthalate) in thermo-oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, V. 95, p. 53-58.
21. Brooks, D.W., Giles, G.A. PET Packaging Technology. *Sheffield Academic Press*, 2002.
22. Jankauskaitė, V., Macijauskas, G., Lygaitis, R. Polyethylene terephthalate waste recycling and application possibilities: a review. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 2008, V. 14 (2), p. 119-127.

23. Nadkarni, V. Polyester waste recycling: sources, processing methods and end uses. *International Fiber Journal*, 1999, V. 14 (3), p. 18-24.
24. Noone, A.J., McGeough, H. Post consumer PET recycling in Europe 2009 and prospects to 2014. *PCI PET Packaging, Resin&Recycling Consulting Group Report Ltd*, 2010.
25. Uselytė, R., Silvestravičiūtė, I., Karaliūnaitė I. Atliekų panaudojimo naujiems produktams gaminti ir šių produktų įteisinimo galimybių studija. *UAB „Ekokonsultacijos“ ataskaita, paruošta pagal LR Ūkio ministerijos užsakymą*, 2007.
26. Nikles, D.E., Farahat, M. S. New motivation for the depolymerization products derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste: a review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, V. 209, p. 13-30.
27. Ehrig, R.J.(Editor). *Plastics recycling: Products and Processes*. Hanser publishers, 1992, p. 47-71.
28. Ostrauskaitė, J., Gražulevičius J.V. Polimerinių atliekų grįžtamasis perdirbimas, *Kauno technologijos universitetas*, 2007, p. 92-95; 131-137.
29. Mancini, S.D., Schwartzman, J.A.S., Nogueira, A.R., Kagohara, D.A., Zanin, M. Additional steps in mechanical recycling of PET. *Journal of Cleaner Production*, 2010, V. 18, p. 92-100.
30. Barkauskas, R., Basisaitė-Simonaitienė, A., Simonaitis, T. Polietilentereftalato atliekų utilizavimo galimybės. *Aplinkos tyrimai, inžinierija ir vadyba*, 2002, V. 3 (21), p. 49-54.
31. Viderkers, A., Leitlands, V., Aniskevich, A. Prediction of physical and mechanical properties of polymer concrete with thermoplastic binder. *Baltic Polymer Symposium 2006*. Programme and Proceedings. Birini Castle, Latvia, 2006, p. 59.
32. Merijs-Meri, R., Bitenieks, J., Ivanova, T., Bledzki, A.K., Kalnins, M., Roja, Z. Structure and mechanical properties of the polyethyleneterephthalate/polyolefin rubber compositions. *Baltic Polymer Symposium 2006*. Programme and Proceedings. Birini Castle, Latvia, 2006, p. 49.

33. Awaja, F., Daver, F. Recycled poly(ethylene terephthalate) chain extension by a reactivity extrusion process. *Polymer Engineering and Science*, 2004, V. 44 (8), p. 1579-1587.
34. Rogaume, T., Auzanneau, M., Jabouille, F., Goudeau, J.C., Torero, J.L. The effects of different airflows on the formation of pollutants during waste incineration. *Fuel*, 2002, V. 81, p. 2277-2288.
35. Mueller, R.J. Biological degradation of synthetic polyesters – enzymes as potential catalysts for polyester recycling. *Process Biochemistry*, 2006, V. 41, p. 2124–2128.
36. Paszun, D., Spsychaj, T. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1997, V. 36, p. 1373-1383.
37. Lorenzetti, C., Manaresi, P., Berti, C., Barbiroli, G. Chemical recovery of useful chemicals from polyester (PET) waste for resource conservation: a survey of state of the art. *Journal of Polymers and the Environment*, 2006, V.14 (1), p. 89-101.
38. Karayannidis, G.P., Achilias, D.S., Sideridou, I., Bikiaris, D.N. Chemical recycling of PET by glycolysis. Alkyd resins derived from the glycolised PET. *8<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology*, Lemnos island, Greece, 8-10 September 2003, p. 401-407.
39. Guoxi, X., Maixi, L., Chen, S., Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 2005, V. 87, p. 117-120.
40. Bakar, D.R.A., Ahmad, I., Rambli, A. Chemical recycling of PET waste from soft drink bottles to produce a thermosetting polyester resin. *Malaysian Journal of Chemistry*, 2006, V. 8 (1), 022-026.
41. Ghaemy, M., Mossaddegh, K. Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, V. 90, p. 570-576.

42. Ghaemy, M., Behzadi, F. Unsaturated polyester from glycolized PET recycled post-consumed soft-drink bottles. *Iranian Polymer Journal*, 2002, V. 11 (2), p. 77-83.
43. Guclu, G., Yalcinyuva, T., Ozgumus, S., Orbay, M. Simultaneous glycolysis and hydrolysis of polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry. *Polymer*, 2003, V. 44, p. 7609-7617.
44. Chen, J.W., Chen, L.W. The glycolysis of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, V. 73, p. 35-40.
45. Chen, C.H., Chen, C.Y., Lo, Y.W., Mao, C.F., Liao, W.T. Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. I. Influence of glycolysis conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, V. 80, p. 943-948.
46. Chen, C.H., Chen, C.Y., Lo, Y.W., Mao, C.F., Liao, W.T. Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. II. Factorial experiment design. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, V. 80, p. 956-962.
47. Chen, C.H. Studies of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles. III. Further investigation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, V. 87, p. 2004-2010.
48. Grzebieniak, K., Wesolowski, J. Glycolysis of PET waste and use of glycolysis products in the synthesis of degradable co-polyesters. *Fibre and Textiles in Eastern Europe*, 2004, V. 12 (46), p. 21-24.
49. Goje, A.S., Mishra, S. Chemical kinetics, simulation, and thermodynamics of glycolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste with catalyst optimization for recycling of value added monomeric products. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2003, V. 288, p. 326-336.
50. Lin, C.C., Baliga, S. A study on the polycondensation of bis-hydroxyethyl terephthalate. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, V. 31, p. 2483-2489.

51. Viksne, A., Kalnins, M., Rence, L., Berzina, R. Unsaturated polyester resins based on PET waste products from glycolysis by ethylene, propylene, and diethylene glycols and their mixtures. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 2002, V. 27 (1C), p. 33-42.
52. Radenkov, P., Radenkov, M., Grancharov, G., Troev, K. Direct usage of products of poly(ethylene terephthalate) glycolysis for manufacturing of glass-fiber-reinforced plastics. *European Polymer Journal*, 2003, V. 39, p. 1223-1228.
53. Limpiti, T., Potiyaraj, P. Mechanical property improvement of UPE resin from glycolyzed PET with commercial UPE resin. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 2009, V. 19 (1), p. 45-51.
54. Farahat, M.S., Abdel-Azim, A., Abdel-Raowf, M.E. Modified unsaturated resin synthesized from poly(ethylene terephthalate) waste. 1. Synthesis and curing characteristics. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, V. 283, p. 1-6.
55. Abdel-Azim, A. Unsaturated polyester resin from poly(ethylene terephthalate) waste for polymer concrete. *Polymer Engineering and Science*, 1996, V. 36 (24), p. 2973-2977.
56. Atta, A.M., Able-Raouf, M.E., Elsaed, S.M., Abdel-Azim, A. Mechanical characterization and chemical resistances of cured unsaturated polyester resins modified with vinyl ester resins based on recycled poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, V. 103, p. 3175-3182.
57. Suh, D.J., Park, O.O., Yoon, K.H. The properties of unsaturated polyester based on the glycolyzed poly(ethylene terephthalate) with various glycols compositions. *Polymer*, 2000, V. 21, p. 461-466.
58. Ionescu, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. *Rapra Technology*, 2005.
59. Lin, C.C., Yang, B.Z. Rheological and mechanical properties of polyurethane modified by BHET. *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, V. 25, p. 1875-1882.



60. Vaidya, U.R., Nadkarni, V.M. Polyester polyols for polyurethane from PET waste: Kinetics of polycondensation. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, V. 35, p. 775-785.
61. Randall, D., Lee, S. The Polyurethane Book. *John Willey&Sons. Ltd.* 2002.
62. Stirna, U., Silis, U. Ripor – 6T. Riga, *Zinatne* 1988, p. 120-131 (in Russian).
63. Awasthi, S., Agarwal, D. Influence of cycloaliphatic compounds on the properties of polyurethane coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2007, V. 4 (1), p. 67-73.
64. Diakoumakos, C.D., Jones, F.N. Studies on the synthesis of hydroxyl-terminated isophthlate-based oligoesters via transesterification. *Polymer*, 2001, V. 42, p. 2277-2288.
65. Kadkin, O., Osajda, K., Kaszynski, P., Barber, T.A. Polyester polyols: synthesis and characterization of diethylene glycol terephthalate oligomers. *Journal of Polymer Science*, 2003, V. 41, p. 1114-1123.
66. Colomines, G., Lee, A.V.D., Robin, J-J., Boutevin, B. Study of the crystallinity of polyesters derived from the glycolysis of PET. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, V. 207, p. 1461-1473.
67. Billiau-Loreau, M., Duurand, G., Tersac, G. Structural effects of diacidic and glycolic moieties on physicochemical properties of aromatic polyesterdiols from glycolysis/esterification of poly(ethylene terephthalate) wastes. *Polymer*, 2002, V. 43, p. 21-28.
68. Colomines, G., Robin, J.J, Tersac, G. Study of the glycolysis of PET by oligoesters. *Polymer*, 2005, V. 46, p. 3230-3247.
69. Saravari, O., Vessabutr, B., Pimpan, V. Synthesis of urethane oil from waste poly(ethylene terephthalate) bottles. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, V. 92, p. 3040-3045.
70. Takana, R., Hirose, S., Hatakeyama, H. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol. *Bioresource Technology*, 2008, V. 99, p. 3810-3816.

71. Boyadzhiev, M., Langenstrassen, R., Eftimova, R., Nenkova, S., Behrendt, G. Development of branched aromatic polyester polyols from PET. *Wissenschaftliche Beitrage*, THF Wildau, 2007, p. 11-16.
72. Pardal, F., Tersac, G., Kinetics of poly(ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, V. 91, p. 2840-2847.
73. Patel, M.R., Patel J.V., Sinha, V.K. Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, V. 90, p. 111-115.
74. Patel, M.R., Patel, J.V., Sinha V.K. Glycolyzed PET waste and castor oil-based polyols for two-pack coating systems. *Polymer International*, 2006, V. 55, p. 1315-1322.
75. Pardal, F., Tersac, G. Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, V. 91, p. 2567-2578.
76. Colomines, G., Rivas, F., Lacoste, M.L., Robin, J.J. Study of polyurethane formulation containing diols obtained via glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) by oligoester diols through a reactive extrusion process. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005, V. 290, p. 710-720.
77. Colomines, G., Robin, J.J., Notinger, P., Boutevin, B. Synthesis of thermoplastic elastomers based on PET glycosates: Study of their dielectric properties. *European Polymer Journal*, 2009, V. 45, p. 2413-2427.
78. Evtimova, R., Lozeva, Y., Schmidt, K.H., Wotzka, M., Wagner, P., Behrendt, G. Polyester polyols from waste PET bottles for polyurethane rigid foams. *Wissenschaftliche Beitrage*, TFH Wildau, 2003, p. 19-25.
79. Langenstraßen, R., Fulev, S., Apel, A., Gebert, B., Lehmann, D., Behrendt, G. Entwicklung der Grundlagen für eine Laboanlage zur kontinuierlichen Herstellung von PET-Recyclingpolyolen. *Wissenschaftliche Beiträge*, TFH Wildau, 2004, p. 34-45.

80. Fulev, S., Langenstrassen, R., Behrendt, G. Untersuchungen zur Herstellung von aromatischen Polyesterpolyolen für elastische Polyurethane. *Wissenschaftliche Beiträge*, TFH Wildau, 2005, p. 74-78.
81. Hatchett, D.W., Kodippili, G., Kinyanjui, J.M., Benincasa, F., Sapochak, L. FTIR analysis of the thermally processed PU foam. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, V. 87, p. 555-561.
82. Hatchett, D.W., Kinyanjui, J.M., Sapochak, L. FTIR analysis of chemical gradients in thermally processed molded polyurethane foam. *Journal of Cellular Plastics*, 2007, V. 43, p. 183-196.
83. McAdams, C.A., Farmer, S. Stabilization of rigid systems containing aromatic polyester polyols and water. *Journal of Cellular Plastics*, 2003, V. 39, p. 369-386.
84. Tang, Z., Maroto-Valer, M.M., Andresen, J.M., Miller, J.W., Listenman, M.L., McDaniel, P.L., Morita, D.K., Furlan, W.R. Thermal degradation behavior of rigid polyurethane foams prepared with different fire retardant concentrations and blowing agents. *Polymer*, 2002, V. 43, p. 6471-6479.
85. Zatorski, W., Brzozowski, Z.K., Kolbrecki, A. New developments in chemical modification of fire-safe rigid polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, V. 93, p. 2071-2076.
86. Dournel, P., Zipfer, L. Analysis of the evolution of PIR foams in the context of the phase out of HCFCs. *Journal of Cellular Plastics*, 2003, V. 39, p. 211-227.
87. Romero, R.R., Grigsby, R.A., Rister, E.L., Pratt J.K. A study of the reaction kinetics of polyisocyanurate foam formulations using real-time FTIR. *Journal of Cellular Plastics*, 2005, V. 41, p. 339-359.
88. Luo, S.G., Tan, H.M., Zhang, J.G., Wu, Y.J., Pei, F.K., Meng, X.H. Catalytic mechanisms of triphenyl bismuth, dibutyltin dilaurate, and their combination in polyurethane-forming reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, V. 65 (6), p. 1217-1225.

89. Levchik, S.V., Weil, E.D. A review of recent progress in phosphorous-based flame retardants. *Journal of Fire Science*, 2006, V. 24, p. 345-364.
90. Kotresh, T.M., Indushekar, R., Subbulakshmi, M.S., Vijayalakshmi, A.S., Prasad, A.S.K., Padaki, P.C., Agrawal, A.K. Effect of heat flux on the burning behavior of foam and foam/Nomex III fabric combination in the cone calorimeter. *Journal of Polymer Testing*, 2006, V. 25 (6), p. 744-757.
91. Czuprynski, B., Paciorek-Sadowska, J., Liszkowska, J. Properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams modified with the selected fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, V. 115, p. 2460-2469.
92. Czuprynski, B., Paciorek-Sadowska, J., Liszkowska, J. Modification of the rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, V. 100, p. 2020-2029.
93. Saha, M.C., Kabir, Md.E., Jeelani, S. Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles. *Materials Science and Engineering A*, 2008, V. 479, p. 213-222.
94. Kapps M. Production of rigid polyurethane foam. *Bayer Materials Science*, 2004, V. 10.
95. Stirna, U., Cabulis, U., Beverte, I. Water-blown polyisocyanurate foams from vegetable oil polyols. *Journal of Cellular Plastics*, 2008, V. 44, p. 139-160.
96. Modesti, M., Lorenzetti, A. Improvement on fire behavior of water blown PIR-PUR foams: use of an halogen-free flame retardant. *European Polymer Journal*, 2003, V. 39, p. 263-268.
97. Dick, C., Dominguez-Rosado, E., Eling, B., Liggat, J.J., Lindsay, C.I., Martin, S.C., Mohammed, M.H., Seeley, G., Snape, C.E. The flammability of urethane-modified polyisocyanurates and its relationship to thermal degradation chemistry. *Polymer*, 2001, V. 42, p. 913-923.
98. Modesti, M., Lorenzetti, A. An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-

- polyurethane foams. *European Polymer Journal*, 2001, V. 37, p. 949-950.
99. Lovenich, C.J., Raffel, B. A quantitative investigation of the effect of the recipe on the trimer-yield in polyisocyanurate foams. *Journal of Cellular Plastics*, 2006, V. 42, p. 289- 305.
100. Yakushin, V., Stirna, U., Sevastyanova, I., Deme, L., Zeltins, V. Properties of sprayed polyurethane and polyisocyanurate foams obtained from vegetable oil polyols. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 2008, V. 14 (4), p. 333-336.
101. Lee, S.C., Sze, Y.W., Lin, C.C. Polyurethane synthesized from polyesterpolyols derived from PET waste. II. Thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, V. 52, p. 869-873.
102. Lee, S.C., Sze, Y.W., Lin, C.C. Polyurethane synthesized from polyester polyols derived from PET waste. III. Mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, V. 55, p. 1271-1273.
103. Dominguez-Rosado, E., Liggat, J.J., Snape, C.E., Eling, B., Pichtel, J. Thermal degradation of urethane modified polyisocyanurate foams based on aliphatic and aromatic polyester polyol. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, V. 78, p. 1-5.
104. Lim, H., Kim, S.H., Kim, B.K. Effect of hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, V. 18, p. 1729-1734.
105. Saunders, J.H, Frim, K.K, Chimija poliuretanov. *Izdatelstvo „Chimija“*, 1968 (in Russian).
106. Raffel, B., Loevenich, C.J. High throughput screening of rigid polyisocyanurate foam formulations: Quantitative characterization of isocyanurate yield via the adiabatic method. *Journal of Cellular Plastics*, 2006, V. 42, p. 17-47.
107. Navia, R., Rubilar, O., Diez, M.C., Schmidt, K.H., Behrend, G., Lorber, K.E. Improving the adsorption capacity and solid structure of natural volcanic soil using a foaming-sintering process based on recycled

- polyethylene terephthalate (PET). *Waste Management and Research*, 2007, V. 25, p. 119-129.
108. Makuška, R., Budrienė, S. Cheminės technologijos procesų modeliavimas. *Vilniaus universiteto leidykla*, 2000, p. 37-44.
109. Bishop, C.A, Tullo, G. How items such as dust, oligomers and slip agents can affect the polymer film surface quality and be potential problems in high-tech roll-to-roll vacuum deposition applications. *Society of Vacuum Coaters*, 49<sup>th</sup> Annual Technical Conference Proceedings, 2005; ISSN 0737-5921, p. 1-6.
110. Shukla, R.S., Kulkarni, K.S. Estimation and Characterization of Polyester Oligomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, V. 74, p. 1987-1991.
111. Vermylen, V., Loderfier, P., Devaux, J., Legras, R. MacDonald, W., Rozenberg, R., De Hoffmann, E. Study of the Thermal Evolution of the Cyclic-Oligomer Formation in a Cyclic-Oligomer-Free PET. *Journal of Polymer Science*, 2000, V. 38, p. 416-422.
112. Nasser, A.L.M., Lopes, L.M.X., Eberlin, M.N, Monteiro, M. Identification of oligomers in polyethyleneterephthalate bottles for mineral water and fruit juice: Development and validation of a high-performance liquid chromatographic method for the determination of first series cyclic trimer. *Journal of Chromatography*, 2005, V. 1097, p. 130-137.
113. Cho, J.S., Youk, J.H., Jo, W.H., Ko, S.W., Ha, W.S., Yoo, D.I. Cyclization Routes for Formation of Cyclic Oligomers in Poly(ethylene terephthalate). *Journal of Macromolecular Chemistry Physics*, 2001, V. 202, p. 998-1003.
114. Makuška, R. Polimerų sintezė ir tyrimas, Vilniaus Universitetas, 2006, p. 274-278, 348-350.
115. Plastmasy jaceistyje žoskyje, metod opredeleneja objomnogo soderžanyja zakrytych i atkrytych por, FOCT 18615-73, Maskva, 1973.

116. Lan, C.C., Baliga, S. A Study on the Polycondensation of Bis – Hydroxyethyl Terephthalate. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, V. 31, p. 2483-2489.
117. Szycher, M. Shycher's Handbook of Polyurethanes. *CRC Press LLC*, 1999.
118. Bolko, R, Loevinich, C.J. High throughput screening of rigid polyisocyanurate foam formulations: quantitative characterization of isocyanurate yield via the adiabatic temperature method. *Journal of Cellural Plastics*, 2006, V. 42, p 17-47.
119. Hiroyuki, K., Tokumoto, K., Tamano, Y. (TOSON Corporation). Innovative trimerization catalyst systems for polyisocyanurate. Polyurethanes 2005 Technical Conference, October 17-19, 2005, Texas, USA.
120. Thermal insulation materials made of rigid polyurethane foam (PUR/PIR). Properties – Manufacture. BING. Federation of European Rigid Polyurethane Foam Associations. Report Nr.1 (October 2006).

## PUBLIKUOTŲ DARBŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

### Moksliniai straipsniai žurnaluose, įrašytuose į Mokslinės informacijos instituto (ISI) sąrašą:

1. Vitkauskiene, I., Makuška, R. Glycolysis of industrial poly(ethylene terephthalate) waste directed to bis(hydroxyethylene) terephthalate and aromatic polyesters polyols. *Chemija*, 2008, V. 19 (2), p. 29-34.
2. Vitkauskiene, I., Makuška, R., Stirna, U., Cabulis, U. Synthesis and physical-mechanical properties of polyurethane-polyisocyanurate foams based on PET-waste-derived modified polyols. *Journal of Cellular Plastics*, 2011, V. 47, (accepted), doi: 10.1177/0021955X11409494.
3. Vitkauskiene, I., Makuška, R., Stirna, U., Cabulis, U. Thermal properties of polyurethane-polyisocyanurate foams based on poly(ethylene terephthalate) waste. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 2011, V. 17, (accepted).

### Tarptautinių konferencijų medžiaga:

1. Vitkauskiene, I., Makuška, R., Useful intermediates from industrial PET waste. *Proceedings of Baltic Polymer Symposium 2007*. Druskininkai, Lithuania, 2007, p. 253-257.
2. Vitkauskiene, I., Makuška, R., Behrendt, G. Synthesis of aromatic polyester polyols by transesterification of industrial PET waste. *Programme and Proceedings of Baltic Polymer Symposium 2009*. Ventspils, Latvia, 2009, p. 5.
3. Vitkauskienė, I., Paltarokaitė, L., Makuška, R. Transesterification of PET waste by a mixture of diethylene glycol, adipic acid and glycerol. *Polymer Chemistry and Technology: Proceedings of Scientific Conference on Chemistry and Chemical Technology*. Kaunas, Lithuania, 2009, p. 78-82.



### **Konferencijų tezės:**

1. Vitkauskiene, I., Makuška, R., Useful intermediates from industrial PET waste. *Baltic Polymer Symposium 2007: Programme and book of Abstracts*. Druskininkai, Lithuania, 2007, p. 139.
2. Boyadzhiev, M., Langenstraßen, R., Vitkauskiene, I., Herzog, M., Behrendt, G. Development of a new type of branched polyester polyols based on PET wastes for rigid polyurethanes. *Baltic Polymer Symposium 2007: Programme and Book of Abstracts*. Druskininkai, Lithuania, 2007, p. 104.
3. Vitkauskiene, I., Blaškevičius, E., Makuška, R. Aromatic polyester polyols from industrial PET waste. *Chemija 2007. 8<sup>th</sup> National Lithuanian Chemist Conference. Book of Abstracts*. Vilnius, Lithuania, 2007, p.76.
4. Vitkauskienė, I., Aštrauskaitė, M., Makuška, R. Glycolysis of industrial PET waste towards bis(2-hydroxyethylene terephthalate). *Chemija 2009. 9<sup>th</sup> National Lithuanian Chemist Conference. Book of Abstracts*. Vilnius, Lithuania, 2009, p. 118.
5. Vitkauskienė, I., Makuška, R., Stirna, U., Cabulis, U. Polyisocyanurate foams obtained from aromatic polyester polyols based on PET waste. *Baltic Polymer Symposium 2010: Programme and Book of Abstracts*. Palanga, Lithuania, 2010, p. 102.
6. Vitkauskienė, I., Makuška, R., Stirna, U., Cabulis, U. Polyurethane-polyisocyanurate foams based on PET-waste-derived polyols. *Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry Workshop 2010, 23-24 September, 2010, SYNPO, Pardubice, Czech Republic*.
7. Vitkauskienė, I., Makuška, R., Stirna, U., Cabulis, U. Thermal and physical-mechanical properties of PU-PIR foam based on poly(ethylene terephthalate) waste. *Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry Workshop 2011, 5-6 May, 2011, Latvian state institute of wood chemistry, Riga, Latvia*.