

Joanna LISZKOWSKA<sup>a)</sup>, Bogusław CZUPRYŃSKI<sup>a)</sup>, Joanna PACIOREK-SADOWSKA<sup>a)</sup>  
Marcin BOROWICZ<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>Instytut Techniki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, ul. Chodkiewicza 30, 85-630 Bydgoszcz  
e-mail: lizsk@ukw.edu.pl

## Recykling chemiczny sztywnych pianek PUR-PIR otrzymanych na bazie wybranych związków hydroksy-alkilowych

**Streszczenie:** *Recyklingowi chemicznemu poddano pianki PUR-PIR otrzymane na bazie hydroksyalkilowych pochodnych kwasu 2-hydroksy-1,2,3-propantrikarboksylowego z glikolami. Pianki roztworzano w glikolach z udziałem wybranych katalizatorów (Tab. 1). Zbadano podstawowe parametry użytkowe otrzymanych produktów (glikolizatów G)-Tab.2. Produkty G zastosowano do syntezy nowych pianek. Badania wykazały, że glikolizaty wpływają w nieznacznym stopniu na wydłużenie parametrów przetwórczych pianek. Otrzymane tworzywa piankowe są stabilne wymiarowo i objętościowo. Dodatek do przedmieszki polioliowej związków G wpłynął na zwiększenie gęstości pianek w porównaniu z gęstością pianki wzorcowej W (37,5 kg/m<sup>3</sup>) maksymalnie do 76,0 kg/m<sup>3</sup> (pianka 0,3 R związku G3). Kruchość pianek zmniejszała się wraz ze zwiększającą się zawartością związku G od 41,1 % (pianka W) do ok.30% dla pianek z glikolizatami. Przy zawartości do 0,3R związku G pianki wykazywały większą wytrzymałość na ściskanie niż pianka W.*

**Słowa kluczowe:** *poliole, pianka poliuretanowa, recykling chemiczny*

### CHEMICAL RECYCLING OF RIGID PUR-PIR FOAMS OBTAINED FROM SELECTED HYDROXYALKYL COMPOUNDS

**Abstract:** *PUR-PIR foams derived from hydroxyalkyl derivatives of 2-hydroxy-1,2,3-propanthricarboxylic acid with glycols were subjected to chemical recycling. Foams were digested in glycols with selected catalysts (Table 1). The basic parameters of the obtained products (glycolysates G) - were investigated (Tab. 2). G products were used for the synthesis of new foams. Studies have shown that glycolysates slightly affect the elongation of processing parameters of foams. The obtained foam materials are dimensionally stable and volumetrically. The addition to the polyol masterbatch of the compounds G increased the foam density compared to the standard foam density W (37.5 kg / m<sup>3</sup>) to a maximum of 76.0 kg / m<sup>3</sup> (0.3 g compound G3 foam). Foam brittleness decreased as G content increased from 41.1% (W) to about 30% for glycolate foams. With a content of up to 0.3R compound G foam exhibited higher compressive strength than foam W.*

**Keywords:** *polyols, polyurethane foam, chemical recycling*

## 1. WPROWADZENIE

Poliuretan jest z powodzeniem poddawany recyklingowi z różnych produktów konsumpcyjnych, takich jak: urządzenia, samochody, pościel, poduszki dywanowe, meble tapicerowane[1]. Jest znanych wiele metod zagospodarowania odpadów z poliuretanów, np. procesy chemiczne (hydroliza, glikoliza, alkoholiza, aminoliza), procesy termochemiczne (piroliza, gazyfikacja, uwodornienie) oraz metody związane z odzyskiem energii[2].

Jednak za nim zostaną one poddane recyklingowi, wymagają odpowiedniego zmielenia. Najbardziej powszechną jest metoda roztwarzania w glikolach w temperaturze około 200°C zwana glikolizą wykorzystywana szczególnie w przypadku pianek (sztywnych i elastycznych)[3-5]. Okazuje się, że tworzywa z dodatkiem produktów odpadowych charakteryzują się nie pogorszonymi właściwościami wytrzymałościowymi i dobrą stabilnością wymiarową. Czasem współczynnik przewodzenia ciepła ulega zwiększeniu.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. SUROWCE

Do otrzymywania pianek P0-P15 stosowano surowce zestawione w Tab. 1.

**Tab. 1. Surowce**

**Tab. 1. Materials**

lp	Surowiec	Dane
1.	Poliizocyjanian	Polimeryczny PMDI (4,4' – diizocyjanian difenylometanu) o nazwie handlowej Ongromat CR 30-20 produkcji firmy BorsodChem z Węgier, o zawartości chloru hydrolyzującego 0,13 % wag. oraz zawartości wolnych kwasów 0,017 % wag. Jest to lepka ciecz, o barwie jasnożółtej. Zawartość grup izocyjanianowych wynosi 31,0 %. Charakteryzowany według normy ASTM D 1638-70.
2.	Oligomerol	Oligoeterol otrzymany na drodze oksypropylenowania sorbitolu o nazwie handlowej Rokopol RF 551, nazwa chemiczna oksyalkilenowany sorbitol, produkcji Z.Ch. „Rokita” S.A. w Brzegu Dolnym. Jednorodna ciecz, jasnożółta o liczbie hydroksylowej 420-440 mgKOH/g i liczbie kwasowej 0,1 mgKOH/g. Jego lepkość dynamiczna w 25°C wynosi około 900 mPa·s, gęstość w 25°C około 1,09 g/ml, temperatura zapłonu 217 °C, rozpuszczalność w wodzie 4,9g/l, rozpuszcza się w metanolu i etanolu. Charakteryzowany według normy ASTM D 2849-69.
3.	Środek spieniający	Ditlenek węgla wydzielający się in-situ w reakcji izocyjanianu z wodą destylowaną
4.	Środek powierzchniowo-czynny	Kopolimer polisiloksanopolialilenoooksydimetylenowy produkcji firmy Witco Corp. (USA) o nazwie handlowej Silicone Tegostab 8460 o temperaturze wrzenia 150°C w 1013 hPa i temperaturze zapłonu 90°C.
5.	Katalizatory:	a). Katalizator 12 33%-owy roztwór bezwodnego octanu potasu w glikolu dietylenowym o nazwie handlowej Katalizator 12 produkcji POCh Gliwice. Octan potasu suszono w suszarce przez 48 godzin w temp. 120°C. Następnie 33g rozpuszczono w 59,8cm <sup>3</sup> glikolu dietylenowego na gorąco. b). DABCO (diazobicyklooktan) katalizator aminowy będący 33%-owym roztworem trietylenodiaminy (33g) w glikolu dietylenowym (59,9cm <sup>3</sup> ), znany pod nazwą handlową jako DABCO, produkcji Hondrt Hüls – Niemcy.
6.	Antypiren	Fosforan tris(2-chloropropylowy) o nazwie handlowej Roflam P (TCPP), produkcji Albright and Wilson, Wielka Brytania.
8.	Związki G: a). G1 b). G2 c). G3	Glikolizaty - produkty otrzymane w Katedrze Chemii i Technologii Poliuretanów Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy z odpadów pianek PUR-PIR. Glikolizat z pianki otrzymanej z udziałem cytrynianu hydroksyalkilowego CHA1 (kwas cytrynowy+glikol dietylenowy) Glikolizat z pianki otrzymanej z udziałem cytrynianu hydroksyalkilowego CHA2 (kwas cytrynowy+glikol dietylenowy+glikol etylenowy) Glikolizat z pianki otrzymanej z udziałem cytrynianu hydroksyalkilowego CHA3 (kwas cytrynowy+butano-1,3-diol)

### 2.2. GLIKOLIZA SZTYWNYCH PIANEK

Glikolizę sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanianowych przeprowadzono w szklanej kolbie trój szyjnej o pojemności 500 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło, aby zapobiec spiekaniu pianki. Do kolby wiano mieszaninę składającą się z glikolu,

aminu i katalizatora wg przygotowanych receptur (Tab. 2). Zawartość kolby ogrzano w łaźni elektrycznej do temperatury wrzenia. Następnie dozowano zmielone w młynie kulowym pianki. Reakcję alkoholizy prowadzono w temperaturze wrzenia mieszaniny tj. od 180°C do 210°C. Czas trwania reakcji (całkowity rozkład pianki) wahał się w granicach od 3 do 6 godzin.

Tab. 2. Parametry glikolizy

Tab. 2. Glycolysis parameters

Produkt glikolizy	Ilość pianki, g	Katalizator		Glikol		Katalizator		Temp. reakcji, °C	Czas reakcji, h
		Nazwa	Ilość, g	Nazwa	Ilość, g	Nazwa	Ilość, g		
G1	78	Etanoloamina	20	GDE*	120	Stearynian cynku	3	210	6
G2	58	Etanoloamina Trietanolamina	20 20	GDE*	120	Stearynian cynku	3	210	3
G3	77	Etanoloamina Trietanolamina	20 20	1,3-BD**	120	Stearynian cynku	3	180-210	4

\* - GDE- glikol dietylenowy, \*\*-1,3-BD- butano-1,3-diol

### 2.3. METODYKA BADAŃ GLIKOLIZATÓW

Strukturę wybranych otrzymanych związków E oraz G określono dwoma sposobami: przy pomocy mikroskopu optycznego (opis punkt 8.1.2) oraz przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy Hitachi TM 3000 z przyłączeniem EDS. W metodzie tej próbki popytuje się warstwą złota o grubości około 6 nm.

Lepkość oznaczono przy pomocy wiskozymetru Hoepplera. Lepkość dynamiczną w obliczono według równania:

$$\eta = t \cdot (p_1 - p_2) \cdot K \cdot F,$$

w którym:  $\eta$  – lepkość dynamiczna [mPa·s],  $t$  – czas opadania kulki od wierzchołka do dołu zaznaczenia obwodu [s],  $p_1$  – gęstość kulki [g/cm<sup>3</sup>],  $p_2$  – gęstość [g/cm<sup>3</sup>],  $K$  – stała kulki [mPa·cm<sup>3</sup>/g],  $F$  – kąt roboczy mnożnika (po przeliczeniu) = 1.

Zawartość wody w produktach określono metodą Karla Fishera przy użyciu bezpirydynowego odczynnika o nazwie handlowej Titraqual według normy PN-81/C-04959.

Gęstość mierzono w temp. 25°C (298K) w piknometrze adiabatycznym współpracującym z komputerem wg PN-92/C-04504.

Scharakteryzowano rozpuszczalność otrzymanych związków w rozpuszczalnikach polarnych oraz w polioliach przemysłowych stosowanych do otrzymywania sztywnych pianek PUR. W tym celu mieszano nowy związek z polioli i z rozpuszczalnikami organicznymi w zakresie stężeń od 10 % do 90 % mas. i poddawano wizualnej ocenie homogeniczności otrzymanej w ten sposób mieszaniny. Sprawdzano także, czy po upływie około 7 dni nie nastąpiło rozwarstwienie mieszaniny. W próbach tych zastosowano następujące rozpuszczalniki: metanol, toluen, octan metylu, heksan, oraz oligomerole: Rokopol RF 551, Rokopol T, Rokopol TG-500.

Liczbę hydroksylową i kwasową oznaczono według normy zakładowej Zakładów Purinova WT/06/07/Purinova, Bydgoszcz. Liczbę hydroksylową ( $L_{OH}$ ) wyrażoną w mg KOH na 1g obliczono według wzoru:

$$L_{OH} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 56,11}{m} + L_k$$

w którym:  $V_1$  - objętość roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu CKOH=1,0 mol/dm<sup>3</sup> zużyta do miareczkowania ślepej próby,  $V_2$  - objętość roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu CKOH=1,0 mol/dm<sup>3</sup> zużyta do miareczkowania badanej próby, 56,11 - liczba miligramów wodorotlenku potasowego odpowiadająca 1cm<sup>3</sup> roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu CKOH=1,0 cm<sup>3</sup>/l,  $m$  - odważka badanego produktu w gramach,  $L_k$  - liczba kwasowa badanej próby.

Liczbę kwasową Lk obliczono według wzoru:

$$Lk = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_m \cdot 56,1}{m}, \text{ mgKOH/g}$$

w którym:  $V_1$  - objętość alkoholowego roztworu KOH użytego do miareczkowania próbki [ $\text{cm}^3$ ],  $V_2$  - objętość alkoholowego roztworu KOH użytego do miareczkowania ślepej próby [ $\text{cm}^3$ ],  $m$  - masa próbki [g],  $C_m$  - stężenie molowe roztworu KOH.

Wartość pH oznaczano przy pomocy pH-metru mikrokomputerowego CP-315 oraz za pomocą papierków wskaźnikowych.

#### 2.4. RECEPTURY SZTYWNYCH PIANEK PUR-PIR

Pianki syntezowano z udziałem produktów glikolizy (glikolizatów G). Związkami G częściowo zastępowano przemysłowy polioli (Rokopol RF 551) w ilości od 0,1 równoważnika (R) do 0,5 R - Tab.3.

Ilość izocyjanianu dobierano, biorąc pod uwagę stosunek grup izocyjanianowych do hydroksylowych, który dla sztywnych pianek poliuretanowo - poliizocyjanurowych wynosił 3:1. Obliczoną ilość izocyjanianu powiększono o masę izocyjanianu niezbędną do przeprowadzenia reakcji z wodą, w wyniku której wydziela się gaz spieniający mieszaninę reakcyjną -  $\text{CO}_2$ . Równoważnik (R) grup izocyjanianowych obliczano wg. równania:

$$R = \frac{4200}{\% \text{ NCO}}$$

w którym % NCO oznacza zawartość grup NCO w poliizocyjanianie.

Równoważnik (R) grup hydroksylowych obliczano wg. równania:

$$R = \frac{56100}{L_{\text{OH}}}$$

w którym  $L_{\text{OH}}$  - liczba hydroksylowa.

Ponadto do każdej pianki oprócz surowców z Tab. 2 dodawano: 4,7g środka powierzchniowo-czynnego (Silicon Tegostab 8460), 2,9g katalizatora Dabco, 6,7g katalizatora 12, 47,6g antypirenu (Roflam P), 3,15g wody, 250,7g Ongromatu 30-20 (PMDI, polimeryczny diizocyjanian).

Tab. 3. Receptury pianek PUR-PIR

Tab. 3. Recipe of PUR-PIR foams

Pianka	Rokopol RF551	Glikolizat 1	Glikolizat 2	Glikolizat 3
	R g	R g	R g	R g
P0	66,8	0	0	0
	1	0	0	0
P1	0,9	0,1	-	-
	60,1	4,3	-	-
P2	0,8	0,2	-	-
	53,4	8,6	-	-
P3	0,7	0,3	-	-
	46,8	13,0	-	-
P4	0,6	0,4	-	-
	40,1	17,3	-	-
P5	0,5	0,5	-	-
	33,4	21,6	-	-
P6	0,9	-	0,1	-
	60,1	-	3,4	-
P7	0,8	-	0,2	-
	53,4	-	6,9	-
P8	0,7	-	0,3	-
	46,8	-	10,3	-
P9	0,6	-	0,4	-
	40,1	-	13,7	-
P10	0,5	-	0,5	-
	33,4	-	17,2	-
P11	0,9	-	-	0,1
	60,1	-	-	3,7
P12	0,8	-	-	0,2
	53,4	-	-	7,3
P13	0,7	-	-	0,3
	46,8	-	-	11,0
P14	0,6	-	-	0,4
	40,1	-	-	14,6
P15	0,5	-	-	0,5
	33,4	-	-	18,3

R - równoważnik

### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Otrzymane glikolizaty były cieczami barwy brązowej (Tab. 4) rozpuszczającymi się bez rozwarstwienia w następujących rozpuszczalnikach: metanol, toluen, octan metylu, heksan, Rokopol RF 551, Rokopol T, Rokopol TG-500.

Otrzymano trzy serie pianek. Pierwsza zawierała od 0,1 do 0,5 związku G1 (pianki P1-P5), druga zawierała glikolizat pianki G2 (pianki P6-P10) i trzecia seria z udziałem glikolizatu G3 (pianki P11-P15). Badania wykazały, że zarówno ilość jak i rodzaj glikolizatu w piance wpływają na czas wzrostu i żelowania pianek (Tab. 5) oraz na właściwości nowych pianek otrzymanych z udziałem glikolizatów G1, G2 lub G3 (Tab. 6).

Glikolizat G1 spowodował wzrost wszystkich parametrów przetwórczych serii pianek P1-P5: czasu startu z 10s (P0) do 16 s (P5), wzrostu z 30s (P0) do 47 (P5), żelowania z 27s (P0) do 46s (P5). Produkt glikolizy G2 i G3 nie wpływały na czas startu pianek i wynosiły one 10s dla serii P6-P10 oraz 15s dla serii P11-P15. G3 wpływał nieznacznie na czas wzrostu (z 30s do 34s). G2 i G3 spowodowały nieznaczne wydłużenie czasu żelowania z 22s (P6) do 35s (P15).

Najmniejszy wpływ na gęstość pianek miał glikolizat G1 gdyż spowodował on jej wzrost jedynie o 10kg/m<sup>3</sup>. Gęstość pianek z G2 i G3 zwiększyła się dwukrotnie w stosunku do gęstości pianki referencyjnej. Dodatek każdej ilości G3 oraz mniejszych ilości G2 (do 0,2R) i G1 (do 0,4R)

Tab. 4. Właściwości produktów glikolizy

Tab. 4. Properties of glycolysis products

Glikolizat	Lepkość w temp. 25°C, mPa·s	Gęstość w temp. 25°C, kg/m <sup>3</sup>	Liczba hydroksylo-wa, mgKOH/g	Stan skupienia	pH	Barwa	Zawartość wody, %
G1	1195,7	1153	650	ciecz	5,5	brązowa	0,8
G2	269,5	1141	817	ciecz	8,0	brązowa	2,4
G3	904,3	1043	768	ciecz	4,0	brązowa	2,4

Tab. 5. Parametry przetwórcze sztywnych pianek PUR-PIR

Tab. 5. Processing parameters of PUR-PIR foams

Pianka	Czas startu, s	Czas wzrostu, s	Czas żelowania, s
P0	10	30	27
P1	12	29	30
P2	14	30	31
P3	15	31	32
P4	15	39	41
P5	16	47	46
P6	10	23	22
P7	10	24	25
P8	10	24	29
P9	10	24	23
P10	10	30	29
P11	15	29	29
P12	15	30	30
P13	15	31	31
P14	15	32	32
P15	15	34	35

Tab. 6. Właściwości sztywnych pianek PUR-PIR

Tab. 6. Properties of PUR-PIR foams

Pianka	Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	Wytrzymałość na ściskanie [kPa]	Temperatura mięknięcia [°C]	Kruchość [%]
P0	37,5	185	230	41,1
P1	37,2	201	237	14,8
P2	39,7	227	230	20,3
P3	41,0	182	239	23,7
P4	42,8	133	238	24,9
P5	47,3	177	217	7,7
P6	78,9	490	230	28,8
P7	68,4	410	225	23,4
P8	72,3	355	206	20,1
P9	71,2	190	173	16,7
P10	-	160	168	12,1
P11	85,4	343	230	29,4
P12	57,9	305	223	25,6
P13	76,0	325	204	25,2
P14	66,4	235	204	26,2
P15	70,6	205	178	30,6

spowodował zwiększenie się około dwukrotne wytrzymałości na ściskanie pianek w stosunku do pianki P0. W pozostałych przypadkach jest ona albo zbliżona do wytrzymałości pianki P0 albo niższa. Najmniejszy wpływ na zmianę temperatury mięknięcia ( $T_m$ ) miał glikolizat G1.  $T_m$  pianek zawierających glikolizaty uległa obniżeniu z 230°C (P0) do 217°C (P5 zawierająca 0,5R G1), do 168°C (P10 zawierająca 0,5R G2) oraz do 178°C (P15 zawierająca 0,5R G3).

#### 4. PODSUMOWANIE

Otrzymano trzy serie pianek z udziałem trzech glikolizatów (G1, G2 i G3), które dodawano do pianek w miejsce przemysłowego Rokokopolu w ilości od 0,1 do 0,5 równoważnika. Glikolizaty otrzymano w wyniku roztwarzania odpadowych sztywnych pianek w glikolach. Badania wykazały, że rodzaj glikolizaty wpływa na proces syntezy pianek powodując wydłużenie czasu żelowania i czasu wzrostu pianek. Otrzymane nowe pianki (P1-P15) z udziałem G1, G2 i G3 posiadały obniżoną kruchość w stosunku do pianki referencyjnej P0. Zmniejszyła się ich temperatura mięknięcia. Wytrzymałość

na ściskanie pianek zawierających niewielkie ilości glikolizatów jest wyższa niż pianki P0 ale przy większym dodatku glikolizatów obniża się.

#### BIBLIOGRAFIA

- Zia K.M., Bhatti H.N., Bhatti I.A.: *Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review*. Reactive & Functional Polymers 2007, vol.67, s. 675–692.
- Pielichowski J., Prociak A., Michałowski S., Bogdał D., *Możliwości wykorzystania odpadów wybranych polimerów w produkcji spienionych tworzyw poliuretanowych*. Polimery 2010, 55, nr 10, s. 757-764.
- Datta J., Pniewska K., *Synteza i właściwości poliuretanów otrzymanych z glikolizatów uzyskiwanych z odpadowej pianki polieterouretanowej*. Polimery 2008, nr 1, s. 27-32.
- Datta J., Rohn M., *Budowa, stabilność termiczna i właściwości mechaniczne poliuretanów na podstawie glikolizatu odpadowej pianki poliuretanowej uzyskanego przy użyciu 1,6-heksanodiolu jako glikolu*. Polimery 2008, nr 11-12, s. 871-875.
- Nikje M.M.A., *Polyurethane foams produced from components received in microwave assisted recycling of PUR waste and starch liquefaction*. Polimery 2012, 57, nr 1, s.11-17.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 29-06-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 26-07-2017