

JANUSZ DATTA, MICHAŁ ROHN

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Polimerów
ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk
e-mail: datta@urethan.chem.pg.gda.pl

Budowa, stabilność termiczna i właściwości mechaniczne poliuretanów na podstawie glikolizatu odpadowej pianki poliuretanowej uzyskanego przy użyciu 1,6-heksanodiolu jako glikolu

Streszczenie — W wyniku glikolizy odpadowej pianki poliuretanowej za pomocą 1,6-heksanodiolu (HDO) otrzymano glikolizat zakończony grupami hydroksylowymi o lepkości umożliwiającej dalszy jego przerób. Poliuretany (PUR) syntetyzowano metodą prepolimerową z diizocyjanianu difenylenometanu (MDI) i glikolizatu, a następnie (bez stosowania katalizatorów) przedłużano łańcuch uzyskanego prepolimeru diizocyjanianowego 1,4-butanodiolem (BDO), glikolem etylenowym (GE) lub HDO. Szczegółowo przeanalizowano widma FT-IR zarówno próbek PUR (rys. 1), jak i gazowych produktów ich rozkładu w temp. do 609 °C. Metodą analizy termogravimetrycznej określono odporność cieplną PUR — w temp. ok. 320 °C ubytek masy wyniósł 5 %. Scharakteryzowano również właściwości mechaniczne przy rozciąganiu oraz ścieralność i gęstość PUR.

Słowa kluczowe: odpadowe pianki, glikolizaty, poliuretany, synteza, właściwości użytkowe.

STRUCTURE, THERMAL STABILITY AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANES BASED ON GLYCOLYSATE FROM POLYURETHANE FOAM WASTE, PREPARED WITH USE OF 1,6-HEXANEDIOL AS A GLYCOL

Summary — The glycolysis of polyurethane foam waste with use of (MDI) and 1,6-hexanediol (HDO) results in glycolysate with hydroxyl end groups and viscosity allowing the further processing. Polyurethanes (PUR) were synthesized by prepolymer method from diphenylmethane diisocyanate and glycolysate and then the chain of obtained diisocyanate prepolymer was extended with 1,4-butanediol (BDO), ethylene glycol (GE) or HDO (Table 1). FTIR spectra of PUR samples (Fig. 1) as well as gaseous products of their decomposition at temp. up to 609 °C (Fig. 3 and 4, Table 2) were analyzed in detail. Thermal stability of PUR has been determined by thermogravimetry (Fig. 2). At temperature about 320 °C weight loss equals 5 %. Tensile properties (Table 3), abrasion and density of PUR were also characterized.

Key words: waste foams, glycolysates, polyurethanes, syntheses, functional properties.

Wraz z rosnącą produkcją i zużyciem tworzyw wielkocząsteczkowych coraz większym problemem są odpady tej grupy materiałów. W obliczu dużego zanieczyszczenia środowiska oraz ograniczonych ilości surowców chemicznych i rosnących ich cen, recykling tych tworzyw nabiera szczególnie dużego znaczenia [1, 2].

Recykling materiałów polimerowych, mimo iż wymaga stosunkowo niewielkich nakładów energetycznych w porównaniu z recyklingiem szkła bądź metali, napotyka jednak na wiele przeszkód o charakterze zarówno technicznym, jak i prawnym; w tym drugim przypadku wynikają one z międzynarodowych ustaleń dotyczących limitów ilościowych odpadów przeznaczonych do utylizacji. Większość odpadów tworzywowych stanowi mieszaninę różnych materiałów, często zanieczyszczonych innymi odpadami, np. komunalnymi [3, 4]. Przerób takich odpadów wymaga odpowiednich

technik sortowania i oczyszczania. Problem ten w mniejszym stopniu dotyczy recyklingu odpadów poprodukcyjnych i poużytkowych o znanym składzie, np. pochodzących z rozbiórki samochodów konkretnej marki [5].

Obecnie wiele nowych wyrobów projektuje się z uwzględnieniem konieczności ich utylizacji (powtóronego wykorzystania) po zakończeniu użytkowania. Konstrukcje takich wyrobów zapewniają łatwy demontaż, a materiały konstrukcyjne dobiera się tak, aby można je było poddawać recyklingowi [6—8].

Utylizacja poliuretanów (PUR) polega na zagospodarowaniu odpadów zarówno poprodukcyjnych, jak i poużytkowych do innych celów z zastosowaniem jedynie rozdrabniania i, ewentualnie, oczyszczania jako operacji przygotowawczych. Tak przygotowane odpady mogą być stosowane jako wypełnienia opakowań narażonych na wstrząsy, wypełnienia poduszek, materacy itp.

Rozdrobnione pianki sztywne stosuje się też jako adsorbent olejków, paliw i innych cieczy rozlanych w wyniku wypadków losowych [9—11]. Adsorbent takie mogą być wykorzystane luzem jako proszek lub w workach do rozkładania na ziemi. Można używać także sprasowanych płyt, które są trudniej rozwiewane przez wiatr, bądź proszku w rękawach do rozkładania w wodzie. Omawiane adsorbent charakteryzują się większą chłonnością niż piasek i trociny a koszty ich utylizacji są mniejsze niż piasku.

Firma Isola sprzedaje pod nazwą handlową Thermogran zaprawy izolacyjne, poziomujące i wygłuszające, w których jako napełniacz wykorzystano rozdrobnioną piankę poliuretanową. Zaprawy charakteryzują się niewielką masą, dobrą izolacyjną charakterystyką termiczną i akustyczną oraz łatwością przygotowania [12].

Procesy stanowiące recykling surowcowy PUR można podzielić na dwie grupy: dekompozycja prowadząca do powstawania surowca lub surowców bezpośrednio przydatnych do otrzymywania poliuretanów oraz głęboka przeróbka chemiczna, w których wyniku uzyskuje się surowce petrochemiczne. Do pierwszej grupy zalicza się hydrolizę, aminolizę, fenolizę i glikolizę. Produktami hydrolizy i aminolizy mogą być, odpowiednio, poliole użyte do produkcji PUR oraz diaminy będące pochodnymi wykorzystanych diizocyanianów. Proces hydrolizy wymaga wysokich wartości ciśnienia i temperatury [1, 2]. Roztworzenie poliuretanów w fenolach (fenoliza) prowadzi do powstania produktów oligomerycznych, które mogą zostać wykorzystane do otrzymywania modyfikowanych żywic fenolowych o zwiększonej elastyczności. Wszystkie te trzy procesy nie znalazły jednak dotychczas zastosowania na skalę przemysłową ze względów zarówno technologicznych, jak i ekonomicznych. Jedynym wykorzystywanym w przemyśle procesem recyklingu surowcowego jest glikoliza, której szczegółowy opis przedstawiliśmy już uprzednio w postaci przeglądów literatury [13, 14].

Procesy głębokiej przeróbki chemicznej obejmują zgazowanie, pirolizę oraz uwodornienie. Stosuje się je np. do otrzymywania gazu syntezowego, węglowodorów bądź paliw. W procesach tych wykorzystuje się specjalnie posortowane i przygotowane odpady różnych tworzyw polimerowych, w tym także PUR [4].

Celem naszej obecnej pracy, stanowiącej kontynuację badań opisanych w [15], było otrzymanie glikolizatu z odpadowych pianek poliuretanowych z zastosowaniem 1,6-heksanodiolu jako czynnika glikolizującego oraz próba wykorzystania glikolizatu w syntezie poliuretanów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Odpadowa, miękka pianka poliuretanowa o gęstości 25 kg/m³;

- glikol 1,4-butylenowy (BDO, producent BASF, Niemcy);
- glikol etylenowy (GE, producent POCh, Gliwice);
- heksano-1,6-diol (HDO, producent DuPont, USA);
- octan potasu (katalizator glikolizy, producent POCh, Gliwice);
- kwas ortofosforowy cz., 75-proc. (inhibitor, producent POCh, Gliwice);
- 4,4'-diizocyanian difenylometanu (MDI, producent Borsdochem, Węgry) — przed użyciem MDI umieszczano na 24 h w cieplarni o temp. ok. 50 °C, po czym stopiony diizocyanian dwukrotnie filtrowano; tak przygotowany, wykorzystywany w syntezach PUR diizocyanian miał postać klarownej cieczy.

Otrzymywanie glikolizatu

Prowadzono glikolizę układu, w którym stosunek masowy odpadowa pianka PUR/HDO wynosił 10/1; jako katalizatora używano octanu potasu w ilości 0,5 % mas. w przeliczeniu na ilość pianki. Po wprowadzeniu do reaktora glikolu i katalizatora, mieszaninę ogrzewano do temp. 245 °C i rozpoczynano załadunek pianki; dozowano ją przy tym z taką szybkością, aby możliwe było mieszanie zawartości reaktora. Czas dozowania wynosił 52 min. Po wprowadzeniu pianki mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temp. 230—245 °C w ciągu 18 min, po czym zawartość reaktora schładzano, produkty ciekłe przelewano do naczynia szklanego i pozostawiano na okres 24 h w celu sedymentacji cząstek stałych i ewentualnego rozdzielania się faz. Ostatnią operację stanowiła dekantacja glikolizatu. Uzyskany glikolizat charakteryzował się następującymi właściwościami: liczba hydroksylowa — 168 mg KOH/g, ciężar cząsteczkowy — 660, lepkość w temp. 50 °C — 290 mPa · s.

W trakcie wcześniejszych prób stwierdziliśmy, że glikoliza pianki PUR prowadzona bez dodatku katalizatora przebiega w znacznie dłuższym czasie i z utworzeniem większej ilości osadu, co prawdopodobnie jest wynikiem niepełnej glikolizy. W temp. < 120 °C następuje wówczas jedynie częściowy rozkład PUR — pozostaje bardzo duża ilość nieprzereagowanej pianki.

Synteza poliuretanów

Poliuretany otrzymywano metodą prepolimerową, w niewielkiej skali w pojemniku polipropylenowym. Na pierwszym etapie do odważonej ilości glikolizatu dodawano, intensywnie mieszając, odważoną ilość MDI zachowując przy tym we wszystkich szarżach stały stosunek molowy NCO:OH = 2:1. Reakcję prowadzono w temp. 70—80 °C. Po kilku minutach, kiedy kończył się najbardziej egzotermiczny jej etap, pojemnik z prepolimerem umieszczano w szklanym reaktorze i obniżano ciśnienie w celu odgazowania produktu. Utrzymywano przy tym temperaturę w granicach 70—80 °C, okresowo podwyższając ciśnienie w reaktorze do 600—800 Pa i

jednocześnie intensywnie mieszając jego zawartość. Po ok. 20 min do układu dodawano, także intensywnie mieszając, kwas ortofosforowy (inhibitor chroniący przed utlenianiem) w ilości ok. 0,03 % mas. w przeliczeniu na prepolimer (założony stały stosunek molowy NCO:OH = 1,05:1). Następnie oznaczano zawartość grup NCO w tym produkcie (P_{NCO}) i obliczoną na tej podstawie ilość przedłużacza wprowadzano, intensywnie mieszając, do prepolimeru. Wreszcie, zawartość pojemnika wylewano do formy umieszczonej na płycie grzejnej o temp. 80 °C.

Metodyka badań

Zawartość grup NCO w prepolimerze oznaczano w sposób opisany w [15].

Widma IR PUR z glikolizatów rejestrowano za pomocą spektrometru FT-IR Thermo Electron Corporation Nicolet 8700 wyposażonego w przystawkę Specac Golden Gate i przystawkę ATR jednodobiciową z kryształem diamentowym; rozdzielczość widma wynosiła 4 cm⁻¹ (64 skanowania).

Analizę termogravimetryczną PUR prowadzono w aparacie Netzsch TG 209. Próbkę ogrzewano w atmosferze argonu w temp. od 20 °C do 500 °C z szybkością 10 °C/min. Z termogramów odczytano wartości $T_5\%$ i $T_{10}\%$ (temperatura odpowiadająca, odpowiednio, 5-proc. lub 10-proc. ubytkowi masy), a z krzywej DTG odczytywano wartości temperatury, w której ubytek masy zachodzi z największą szybkością. Produkty gazowe powstające podczas termicznego rozkładu próbek analizowano za pomocą spektrometru FT-IR sprzężonego z termowagą. Na podstawie widm określono główne produkty rozkładu oraz porównano intensywność ich wydzielania w różnej temperaturze.

Wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu wg PN-ISO 37:1998 mierzono stosując uniwersalną maszynę wytrzymałościową Zwick typ Z20. Próbki o wymiarach 80 × 10 × ok. 2 mm wycinano wykrojnikiem; badano po trzy próbki każdego rodzaju poliuretanu.

Ścieralność określano za pomocą aparatu Schoppera—Scholbacha, a stosowane do tego celu próbki w kształcie ściętych stożków (po 3 w odniesieniu do każdego rodzaju PUR) uzyskiwano za pomocą wykrojnika wbudowanego w aparat.

Gęstość PUR oznaczano przy użyciu wagi Westphala—Mohra używając wody destylowanej jako cieczy imersyjnej.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1 zestawiono składniki, z których otrzymano poszczególne poliuretany z glikolizatów. We wszystkich syntezach składnik polioliolowy stanowił glikolizat otrzymany, jak już wspomniano w warunkach stosunku molowego PUR:HDO = 10:1. Dwie próbki

elastomerów (PUR1 i PUR2), odpowiadające różnej zawartości grup NCO w prepolimerze (9,2 % lub 10,7 %) otrzymano z wykorzystaniem glikolizatu GL1.6 o ciężarze cząsteczkowym 670; przedłużaczem łańcucha prepolimeru był tu BDO. Kolejne trzy próbki (PUR3—PUR5) otrzymano z prepolimeru o takiej samej zawartości grup NCO (10,0 %), wykorzystując do syntezy glikolizat GL2.6 o ciężarze cząsteczkowym 600 oraz jako przedłużacze EG, BDO i HDO.

T a b e l a 1. Składniki użyte w syntezie poliuretanów z glikolizatu

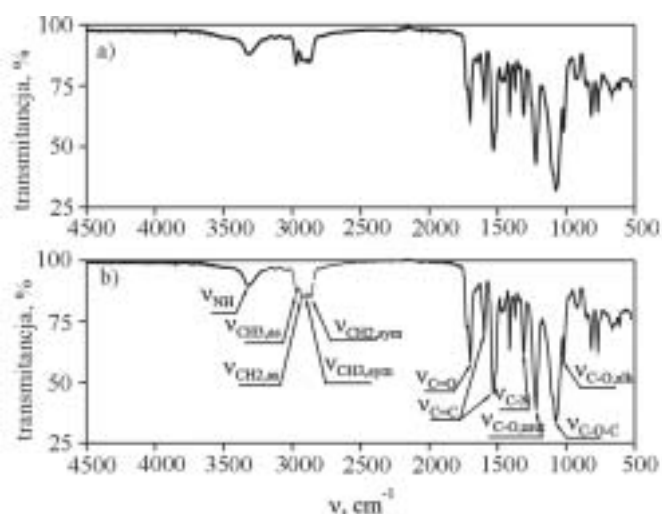
T a b l e 1. Components used in syntheses of polyurethanes obtained from glycolysate

Symbol próbki	Prepolimer			Przedłużanie przedłużacz
	składnik polioliolowy ^{*)}	inhibitor/czas dodania ^{**)}	P_{NCO} , %	
PUR1	GL1.6	H ₃ PO ₄ /13 min	9,2	BDO
PUR2	GL1.6	H ₃ PO ₄ /13 min	10,7	BDO
PUR3	GL2.6	H ₃ PO ₄ /25 min	10,0	EG
PUR4	GL2.6	H ₃ PO ₄ /25 min	10,0	BDO
PUR5	GL2.6	H ₃ PO ₄ /25 min	10,0	HDO

^{*)} Symbole — por. tekst.

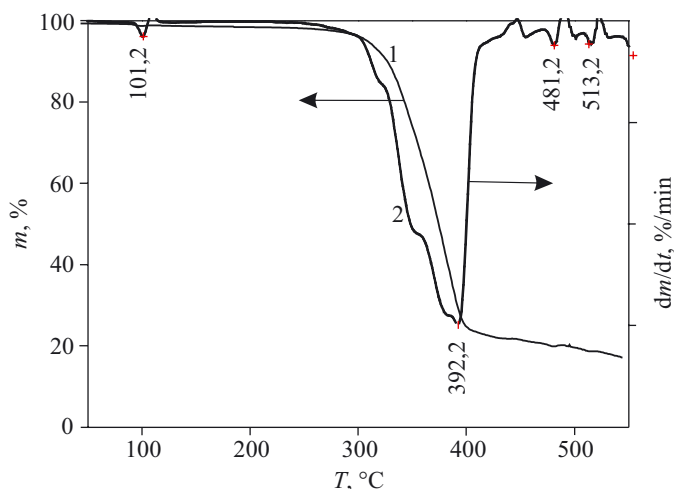
^{**)} Czas dodania inhibitora liczony od chwili zmieszania glikolizatu z MDI.

Na rysunku 1 przedstawiono widma FT-IR poliuretanów PUR1 i PUR5. Na widmach widoczne są pasma pochodzące od wiązań uretanowych: pasmo ν_{NH} przy 3315 cm⁻¹, $\nu_{C=O}$ przy 1650 cm⁻¹ i 1724 cm⁻¹ oraz $\nu_{C-O_{ureth}}$ przy 1218 cm⁻¹. Słabo zauważalne pasmo przy 1650 cm⁻¹ może pochodzić od drgań $\nu_{C=O}$ wiązania mocznikowego. Pasma ν_{NH} występują tu przy niższej częstotliwości niż w przypadku badanych przez nas niezależnie glikolizatów, co jest spowodowane asocjacją grup NH jaka



Rys. 1. Widma FT-IR próbek PUR1 (a) i PUR5 (b) (symbole próbek — por. tabela 1)

Fig. 1. FTIR spectra of PUR1 (a) and PUR5 (b) samples (for symbols see Table 1)



Rys. 2. Krzywe TG (1) i DTG (2) próbki PUR1
Fig. 2. TG (1) and DTG (2) curves of PUR1 sample

następuje podczas tworzenia domen sztywnych PUR. Widoczne jest także intensywne pasmo ν_{C-O-C} przy 1074 cm^{-1} pochodzące od wiązań eterowych segmentów giętkich.

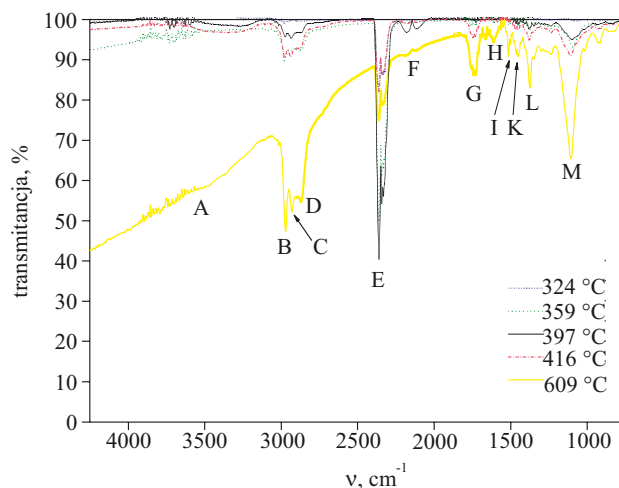
Wyniki analizy TG próbki PUR1 przedstawia rys. 2. Poliuretan wykazuje temperaturę najszybszego ubytku masy $T_{maks.}$ zbliżoną do uprzednio określonej przez nas wartości $T_{maks.2}$ glikolizatów. Ubytek masy w tej temperaturze wynika prawdopodobnie z degradacji łańcuchów tworzących segmenty giętkie.

T a b e l a 2. Opis głównych pasm absorpcji^{*)} gazowych produktów rozkładu próbki poliuretanu PUR1 (wg tabeli 1)
T a b l e 2. Description of main absorption bands^{*)} of gaseous products of PUR1 sample decomposition (according to Table 1)

Symbol pasma (rys. 3)	Liczba falowa ν , cm^{-1}	Typ drgania lub związek
A	3590	ν_{OH}
B	2970	$\nu_{CH_3,as}$
C	2923	$\nu_{CH_2,as}$
D	2871	$\nu_{CH_3,sym}$
E	2360	CO_2
F	2183	CO
G	2117	$\nu_{C=O}$
H	1745	$\nu_{C=C}$
I	1612	
K	1513	$\nu_{CH_3,as}$
L	1452	$\nu_{CH_3,sym}$
M	1107	ν_{C-O-C}

^{*)} Por. rys. 3.

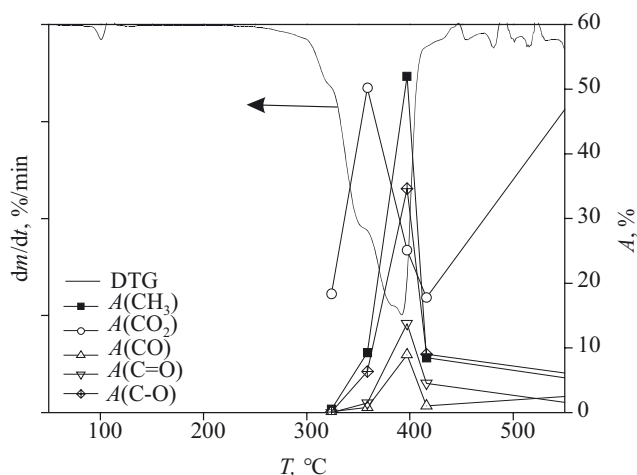
Rysunek 3 ilustruje widmo FT-IR gazowych produktów rozkładu próbki PUR1 prowadzonego w różnej temperaturze, a rys. 4 przedstawia widmo FT-IR tych produktów w układzie współrzędnych temperatura—absorbancja. Widmo z rys. 3 ma strukturę zbliżoną



Rys. 3. Widma FT-IR gazowych produktów rozkładu próbki PUR1 w różnej temperaturze (por. tabela 2)

Fig. 3. FTIR spectra of gaseous products of PUR1 sample decomposition at various temperatures (see Table 2)

do struktury zarejestrowanych przez nas niezależnie widm produktów rozkładu glikolizatów. Opis zaznaczonych tu pasm przedstawia tabela 2. Widoczne są pasma pochodzące od dwutlenku węgla i tlenku węgla. Pasma karbonylowe G w przypadku elastomeru ma jednak kilka wierzchołków przy ok. 1730 , 1745 i 1755 cm^{-1} , co wskazuje na większą złożoność mieszaniny związków rozkładu PUR. Podobnie jak w przypadku glikolizatów, intensywne pasmo M przy 1107 cm^{-1} odpowiadające drganiom ν_{C-O-C} wskazuje na obecność produktów rozkładu giętkich segmentów polieterowych. Pasma przy 1612 cm^{-1} (H) i 1513 cm^{-1} (I) odpowiadają prawdopodobnie drganiom walencyjnym pierścienia aromatycznego $\nu_{C=C}$.



Rys. 4. Zależność intensywności absorpcji (A) głównych pasm widma z rys. 3 od temperatury rozkładu (T); naniesiono tu również krzywą DTG (2) z rys. 2 dotyczącą próbki PUR1
Fig. 4. Dependence of absorbance intensity (A) of main bands of spectrum 2 in Fig. 3 on decomposition temperature (T). DTG curve (2) from Fig. 2, concerning PUR1 sample is also shown here

Rysunek 4 przedstawia zależność absorpcji głównych pasm widma IR z rys. 3 od temperatury rozkładu; dodatkowo obejmuje on krzywą DTG próbki PUR1 z rys. 2. Maksima intensywności absorpcji leżą w obszarze odpowiadającym temperaturze najszybszego ubytku masy T_{maks} .

Tabela 3. Wytrzymałość na rozciąganie (TS_b) i wydłużenie (E , E_t) próbek PUR1—PUR5

Tabela 3. Tensile strength (TS_b) and elongation (E , E_t) of PUR1—PUR5 samples

Symbol próbki	Przedłużacz	P_{NCO} , %	TS_b , MPa	E , %	E_t , %
PUR1	BDO	9,2	14,9	122,9	16,0
PUR2	BDO	10,7	13,4	59,3	15,7
PUR3	EG	10,0	15,6	61,3	14,9
PUR4	BDO	10,0	14,9	62,2	15,4
PUR5	HDO	10,0	14,8	71,6	17,6

Tabela 4. Ścieralność i gęstość poliuretanów

Tabela 4. Abrasion and density of polyurethanes

Próbka	Ścieralność, cm^3	Gęstość, g/cm^3
PUR1	0,062	1,021
PUR2	0,074	1,033
PUR3	0,068	1,016
PUR4	0,128	1,030
PUR5	0,126	1,053

Wszystkie opisane tu elastomery PUR, niezależnie od budowy chemicznej przedłużacza, charakteryzowały się zbliżoną wytrzymałością na rozciąganie mieszczącą się w przedziale 13,4—15,6 MPa (tabela 3). Można także zaobserwować pewien wzrost wydłużenia trwałego wraz ze wzrostem długości łańcucha przedłużacza (EG < BDO < HDO), natomiast brak odpowiedniej zależności w przypadku wydłużenia względnego przy zerwaniu.

Jak wynika z tabeli 4, wszystkie próbki PUR z glikolizatów mają zbliżoną gęstość (1,016—1,053 g/cm^3), natomiast znacznie różnią się ścieralnością — od 0,062 cm^3 (próbka PUR1) do 0,128 cm^3 (próbka PUR4).

Otrzymane przez nas poliuretany na podstawie glikolizatu, diizocyjanianu difenylenometanu i różnych glikolowych przedłużaczy łańcucha charakteryzowały się umiarkowaną wytrzymałością na rozciąganie a ich wydłużenie trwale wykazywało tendencję wzrostową wraz ze zwiększaniem liczby członów łańcucha przedłużacza glikolowego ($C_6 > C_4 > C_2$). Znaczna jak na elastomery sztywność tych produktów wynika prawdopodobnie z niewielkiego ciężaru cząsteczkowego.

LITERATURA

1. Błędzki A. K.: „Recykling materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 1997.
2. Modesti M., Simioni F., Munari R., Baldoin N.: *React. Funct. Polym.* 1995, **26**, 157.
3. Gerlock J., Braslaw J., Zinbo M.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev.* 1984, **23**, 545.
4. *Pat. USA* 3 738 946 (1973).
5. Borda J., Pasztor G., Zsuga M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **68**, 419.
6. Lee J. Y., Kim D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 2646.
7. Braslaw J., Gerlock J. L.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev.* 1984, **23**, 552.
8. Wu C.-H., Chang C.-Y., Li J.-K.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **75**, 413.
9. Datta J., Rohn M.: *J. Therm. Anal. Cal.* 2007, **88**, nr 2, 437.
10. Wirpsza Z.: „Poliuretany. Chemia technologia zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991.
11. Frisch K. C.: *Polimery* 1998, **10**, 57.
12. Kulesza K., Pielichowski K., German K.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2006, **76**, 243.
13. Datta J., Rohn M.: *Polimery* 2007, **52**, 579.
14. Datta J., Rohn M.: *Polimery* 2007, **52**, 627.
15. Datta J., Pniewska K.: *Polimery* 2008, **53**, 27.

Otrzymano 18 X 2007 r.