

JANUSZ DATTA ^{*)}, MICHAŁ ROHN

Politechnika Gdańska
 Wydział Chemiczny
 Katedra Technologii Polimerów
 ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Glikoliza odpadów poliuretanowych

CZ. I. ŚRODKI GLIKOLIZUJĄCE I KATALIZATORY

Streszczenie — W artykule przeglądowym (25 poz. lit.) omówiono glikolizę, która jest jednym z najważniejszych procesów chemicznych, mogącym znaleźć zastosowanie w recyklingu surowcowym odpadowych poliuretanów. We wstępie przedstawiono reakcje transestryfikacji wiązań uretanowych i mocznikowych. Omówiono ważniejsze reakcje zachodzące podczas złożonego procesu glikolizy, w wyniku których otrzymujemy mieszaninę produktów zawierającą polioli, związki o budowie zbliżonej do tych polioli, ale zawierające wiązania uretanowe, małowcząsteczkowe mono- i dikarbaminiany, aminy oraz małowcząsteczkowe związki mocznikowe i oligomery mocznikowe. Opisano najczęściej stosowane środki glikolizujące, będące alifatycznymi związkami małowcząsteczkowymi lub oligomerami zawierającymi przynajmniej dwie grupy hydroksylowe. Scharakteryzowano trzy podstawowe grupy katalizatorów stosowanych w procesie glikolizy, którymi są: sole i wodorotlenki metali, związki metaloorganiczne oraz aminy. Omówiono wpływ warunków, w jakich prowadzono proces, na skład chemiczny glikolizatu.

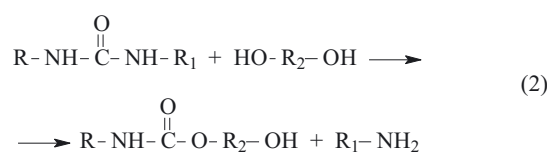
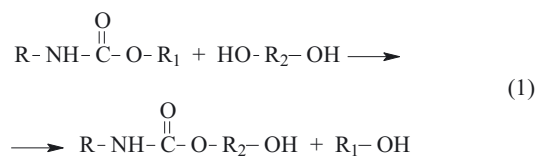
Słowa kluczowe: glikoliza, odpady poliuretanowe, środki glikolizujące, katalizatory.

GLYCOLYSIS OF POLYURETHANE WASTES. PART I. GLYCOLYSIS AGENTS AND CATALYSTS

Summary — The subject of this review (25 references) is glycolysis, being one of the most important chemical processes, which could be applied in feedstock recycling of polyurethane waste. The reactions of transesterification of urethane and urea bonds [equation (1) and (2)] were presented in the introduction. Important reactions running during the complex glycolysis process [equations (3)—(7)], leading to the products' mixture containing polyols or the compounds of similar structure but containing methane bonds, low-molecular weight mono- and dicarbamates, amines and low-molecular weight urea compounds or urea oligomers [formula (1)], were discussed. The most often used glycolysis agents, *i.e.* aliphatic low-molecular compounds or oligomerols containing at least two hydroxyl groups, were described. Three main groups of catalysts used in the glycolysis process, *i.e.* metal salts or hydroxides [formula (II)], organometallic compounds [formula (III)—(VII)] and amines were characterized. The effects of glycolysis conditions on the chemical compositions of glycolysis products were discussed.

Key words: glycolysis, polyurethane waste, glycolysis agents, catalysts.

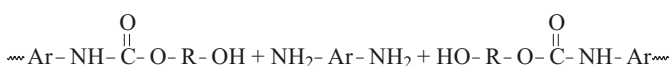
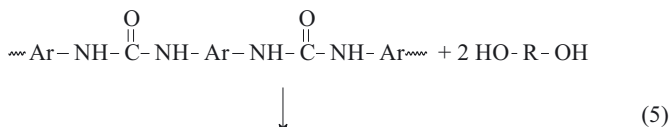
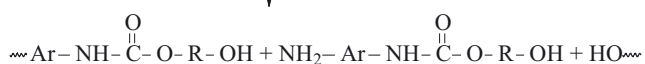
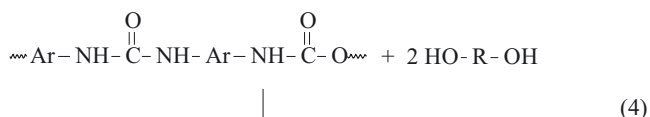
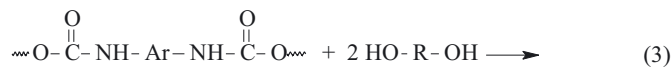
W recyklingu surowcowym (chemicznym) poliuretanów główne znaczenie odgrywają procesy hydrolizy, glikolizy i fenolizy. Drugorzędne znaczenie natomiast ma roztwarzanie w aminach, kaprolaktamie lub amoniaku. Podczas glikolizy zachodzą reakcje transestryfikacji wiązań uretanowych, a także, w przypadku poliuretanomoczników, mocznikowych. Ponadto może występować rozerwanie sieciujących ugrupowań alofanianowych lub biuretowych. Reakcje glikolizy poliuretanów można w uproszczeniu przedstawić za pomocą równań [1, 2, 3]:



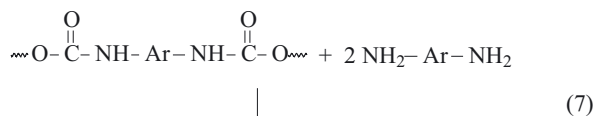
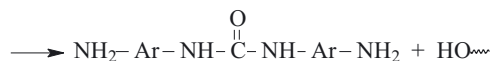
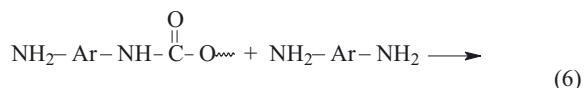
Produktami tych reakcji mogą być zarówno związki zakończone grupami hydroksylowymi jak i aminowymi-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: datta@urethan.chem.pg.gda.pl

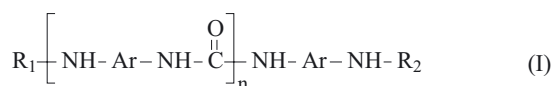
mi. Mieszanina produktów glikolizy jest więc przeważnie dość złożona, a znajdujące się w niej związki chemiczne powstają na drodze różnych reakcji. Jako przykłady można podać reakcje powstawania odpowiednio dikarbaminianów, monokarbaminianów i diamin, których obecność stwierdzono w glikolizatach [2, 4, 5].



Powstające aminy reagują również z grupami uretanowymi i mocznikowymi polimeru tworząc w reakcjach aminolizy moczniki lub dimoczniki.



W wyniku aminolizy mogą powstawać także oligomery mocznikowe o wzorze ogólnym (I).



gdzie: $\text{R}_1 = \text{H}$ lub $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}-\text{OH}$

R — łańcuch alkilowy diolu

$n = 1, 2, 3, \dots$

Można zauważyć, że głównymi produktami glikolizy pianek polieterouretanowych są: wyjściowe poliole,

związki o budowie zbliżonej do wyjściowego polioliu zawierające wiązania uretanowe, małowcząsteczkowe mono- i dikarbaminiany, aminy i małowcząsteczkowe związki mocznikowe i oligomery mocznikowe. Natomiast podczas glikolizy odpadów poliesterouretanowych zachodzi dodatkowo transestryfikacja wiązań estrowych w segmentach giętkich. Oprócz wymienionych wcześniej produktów powstają więc także małowcząsteczkowe estry glikolu użytego do glikolizy i kwasu z jakiego zbudowany był wyjściowy oligoestrol. Glikolizaty takie charakteryzują się zwykle bardzo niską lepkością oraz niewielkim ciężarem cząsteczkowym i z tych powodów są mniej przydatne do bezpośredniego wykorzystania w syntezie poliuretanów [2, 3, 6]. W celu poprawy właściwości przerobowych produkty glikolizy poddaje się polikondensacji z kwasami dikarboksylowymi, a najczęściej z kwasem adypinowym. Powoduje to powiększenie cząsteczek oligomeroli do wielkości typowych w handlowych poliestrach (najkorzystniej 1000—2000), a dodatkowo następuje związanie wolnych amin poprzez wytworzenie wiązań amidowych w reakcji z kwasem.

W warunkach laboratoryjnych reakcje glikolizy przeprowadza się w szklanych lub metalowych reaktorach zaopatrzonych w mieszadło i chłodnicę zwrotną. Surowiec może być dozowany w sposób ciągły, okresowy lub jednorazowo. Reakcję przeprowadza się najczęściej w temperaturze nieco niższej od temperatury wrzenia glikolu, pod ciśnieniem atmosferycznym, często w atmosferze azotu. Produkt glikolizy, zależnie od budowy chemicznej surowców poddanych glikolizie, użytego glikolu, katalizatora, warunków reakcji i proporcji reagentów, może być homogeniczną mieszaniną lub może ulegać separacji na odrębne fazy [4, 5]. W przypadku glikolizatów niehomogenicznych górną fazę stanowi wyjściowy polioliol i związki o zbliżonej do niego budowie, dolną zaś małowcząsteczkowe karbaminiany, aminy, związki zawierające wiązania mocznikowe i nieprzereagowany glikol. Czasami jako trzecia powstaje faza stała składająca się z oligomerów mocznikowych o ogólnej budowie przedstawionej wzorem (I) [1, 2]. Glikolizaty homogeniczne najłatwiej otrzymuje się z pianek sztywnych, a w przypadku pianek elastycznych glikolizaty najczęściej ulegają rozwarstwieniu. Wynika to z tego, że poliole używane do produkcji pianek elastycznych mają większy ciężar cząsteczkowy niż poliole używane do produkcji pianek sztywnych i przeważnie są niemieszalne z pozostałymi produktami glikolizy oraz nieprzereagowanym glikolem [1, 2, 4, 6—9].

ŚRODKI GLIKOLIZUJĄCE

Jako środki glikolizujące używane są alifatyczne związki małowcząsteczkowe lub oligomerole zawierające przynajmniej dwie grupy hydroksylowe. Mogą one zawierać w swoich łańcuchach atomy tlenu lub azotu. Najczęściej używane są małowcząsteczkowe glikole o liczbie atomów węgla nie większej niż sześć (glikol etylenowy,

propylenowy, butylenowy, dietylenowy, dipropylenowy), ale także glikol polietylenowy lub polipropylenowy. Glikole mogą być stosowane samodzielnie, albo w mieszaninie z aminami lub alkiloaminami o liczbie atomów węgla zwykle nie przekraczającej ośmiu (np. monoetyloamina, dietyloamina, dietylotriamina). Rodzaj związków użytych do glikolizy ma istotny wpływ na czas i temperaturę reakcji, na tendencję mieszaniny reakcyjnej do rozdziału na odrębne fazy oraz na skład tych faz.

Obecność amin lub alkiloamin przyspiesza dekompozycję pianki oraz umożliwia przeprowadzenie reakcji w niższych temperaturach. Kinoshita [3] badał glikolizę elastomerów, pianek sztywnych oraz elastycznych za pomocą glikoli zawierających 2—6 atomów węgla z dodatkiem lub bez dodatku aminy 3-rzędowej. Stwierdzono, że 3-rzędowe aminy wpływają katalitycznie na reakcję i umożliwiają obniżenie temperatury glikolizy. Frulla [10] przeprowadził glikolizę pianek, głównie sztywnych, używając mieszaniny alifatycznego glikolu i jednej z dialkiloamin (C_4 — C_8) w ilości 0—10 % mas. Obecność dialkiloaminy skracała czas reakcji. Kondo [11] zastosował mieszaninę alifatycznego glikolu i wybranej monoalkiloaminy (C_2 — C_8) w ilości 1—20 % mas. i stwierdził, że monoalkiloaminy przyspieszają reakcję bardziej niż di- i trialkiloaminy. Borda i wsp. [12] badali glikolizę elastycznych pianek oraz elastomerów polieterouretanowych używając glikoli alifatycznych, dietyloaminy lub mieszaniny glikolu etylenowego i dietyloaminy o różnym składzie. Zaobserwowali oni, że glikoliza zachodzi najszybciej w dietyloaminie, jednak, ponieważ otrzymany na tej drodze produkt charakteryzował się bardzo dużą lepkością, w kolejnych eksperymentach posłużyli się mieszaninami dietyloaminy i glikolu etylenowego w proporcjach od 1:1 do 1:9. Pozwoliło to stwierdzić, że czas reakcji maleje wraz ze wzrostem ilości użytej dietyloaminy. Aminy i alkiloaminy w mieszaninie z glikolami stosowano także w kilku innych przypadkach [13—15].

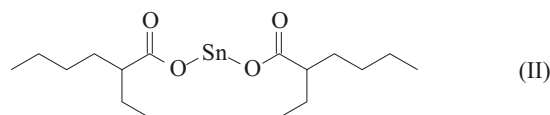
Wielkość cząsteczki glikolu również wpływa na szybkość reakcji glikolizy. Lee i Kim [16] przeprowadzając glikolizę w glikolach etylenowym, propylenowym lub dietylenowym zaobserwowali, że reakcja zachodzi najwolniej w przypadku glikolu dietylenowego, a otrzymany glikolizat charakteryzuje się najwyższą lepkością. Modesti i wsp. [1] doszli do wniosku, iż użycie glikolu małowcząsteczkowego umożliwia prowadzenie glikolizy z dużym nadmiarem pianki. W eksperymentach użyli glikolu etylenowego, a stosunek masowy pianka:glikol wynosił od 1:1 do 4:1.

Jak wcześniej zaznaczono, produkt glikolizy może być jednofazowy lub też może ulegać rozdziałowi na dwie lub trzy fazy. Tendencja mieszaniny do rozdziału na odrębne fazy zależy m.in. od reagentów użytych do dekompozycji pianki oraz od ich budowy. Autorzy prac [17] i [18] otrzymali jednofazowe układy używając do reakcji glikoli zawierających atom tlenu wewnątrz łańcucha węglowego, takich jak glikol dipropylenowy lub di-

etylenowy. Kondo [11] natomiast, uzyskał układy jednofazowe poddając sztywną piankę glikolizie z mieszaniną etyloaminy i jednego z dioli: glikolu dietylenowego, glikolu dipropylenowego, 1,4-butanodiolu lub 1,5-pentanolu. Tucker [19] badał wpływ budowy łańcucha glikolu na homogeniczność glikolizatu. Elastyczna pianka polieterouretanowa, mogąca zawierać dodatek pianki sztywnej lub półsztywnej, poddana została kolejno glikolizie z jednym z alifatycznych dioli o co najmniej jednym podstawniku alkilowym oraz mogących zawierać atom tlenu wewnątrz łańcucha węglowego, takich jak: 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol czy glikol di(1,2-propylenowy). W każdym z tych przypadków otrzymano homogeniczne glikolizaty, podczas gdy glikoliza przeprowadzona w identycznych warunkach lecz z zastosowaniem dioli o łańcuchach bez bocznych podstawników prowadziła do otrzymania produktów niehomogenicznych. Gerlock i wsp. [2] przeprowadzili glikolizę elastycznej pianki w glikolu dietylenowym oraz hydroglikolizę w mieszaninie glikolu dietylenowego oraz wody w obecności wodorotlenku sodu, potasu lub litu jako katalizatora, uzyskując we wszystkich przypadkach produkty dwufazowe. W procesie hydroglikolizy otrzymano toluenodiaminę oraz polioli bardziej zbliżony budową do wyjściowego polioliu użytego do produkcji pianki, niż ten otrzymany w wyniku typowej glikolizy. W procesie glikolizy powstawała natomiast większa ilość aromatycznych karbaminianów i moczników.

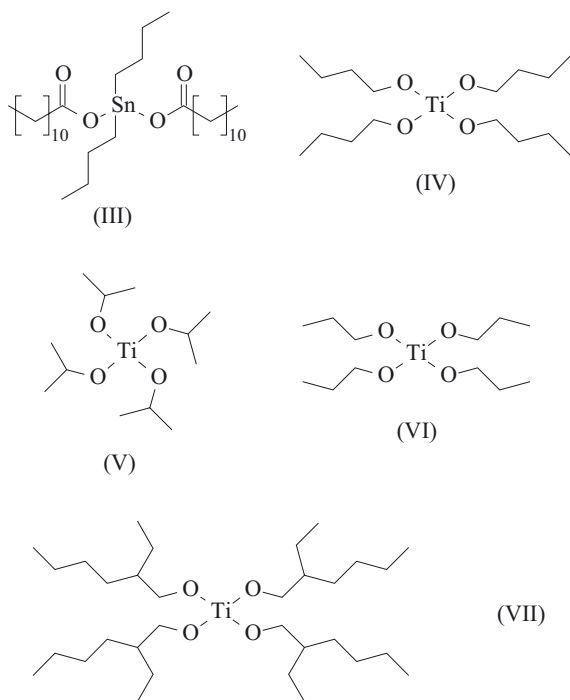
KATALIZATORY GLIKOLIZY

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że glikoliza może być przeprowadzona bez udziału katalizatora, jednak w takim przypadku wymagany jest znacznie dłuższy czas reakcji i/lub wyższa temperatura. Katalizatory używane do glikolizy można generalnie podzielić na trzy grupy: sole i wodorotlenki metali (głównie alkalicznych), związki metaloorganiczne oraz aminy. Do pierwszej grupy zaliczyć można octany i sole niższych kwasów tłuszczowych jak np. octan sodu [16], octan potasu [20—22], stearynian cynku(II), oktanian cyny(II) [wzór (II)] oraz wodorotlenki metali alkalicznych: sodu, potasu, litu [2, 13, 23].



Stwierdzono, że wodorotlenki metali o większej wartościowości — wodorotlenek wapnia(II), baru(II), magnezu(II) czy glinu(III) nie wykazują takiej aktywności katalitycznej jak wymienione wcześniej wodorotlenki metali jednowartościowych [2].

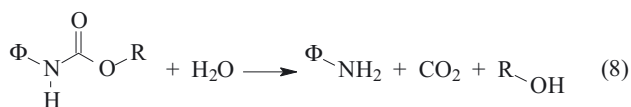
Jako przedstawiciele drugiej grupy katalizatorów, którymi są związki metaloorganiczne [22, 24] wymienić można związki cyny: dilaurynian dibutylocyny(II) [wzór (III)], butylooksytytan(IV) [wzór (IV)], izopropy-



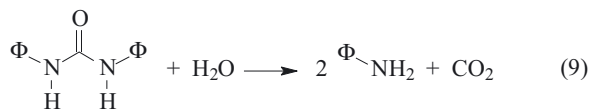
looksytytan(IV) [wzór (V)], n-propylooksytytan(IV) [wzór (VI)] i 2-etyloheksylooksytytan(IV) [wzór (VII)].

Na reakcję glikolizy wpływają także należące do trzeciej grupy katalizatorów aminy trzeciorzędowe takie jak: trietylodiamina, dimetylopiperazyna, dimetyloanilina [3]. Glikoliza przebiega szybciej i w niższej temperaturze, w porównaniu z reakcją bez katalizatora, także wtedy gdy glikol stosowany jest w mieszaninie z mono- lub dialkiloaminą [10—12].

Stwierdzono, iż sole i wodorotlenki metali alkalicznych oraz aminy uprzywilejowują reakcję hydrolizy i dekarboksylacji w przypadku obecności wilgoci w glikolu i materiale poddawanym glikolizie [18]. Reakcje hydrolizy wiązań uretanowych i wiązań mocznikowych



prowadzą do powstania pierwszorzędowych amin



Katalizatory organometaliczne natomiast, uprzywilejowują reakcję glikolizy, dzięki czemu otrzymuje się produkt o mniejszej zawartości amin.

Molero i wsp. [25] porównali aktywność i selektywność różnych katalizatorów w reakcjach glikolizy. Dwufazowa glikoliza odpadowej elastycznej pianki poliuretanowej przeprowadzona została w obecności dietyloaminy, butylooksytytanu(IV) lub oktanianu potasu czy wapnia(II) jako katalizatorów. Za pomocą chromatografii cieczowej w odmianie żelowej badano kinetykę roztworzenia oligomerów uretanowych i powstawania po-

liolu w górnej warstwie. Stwierdzono, że wszystkie zastosowane związki działają katalitycznie, znacząco skracając czas reakcji glikolizy i w stosunku do reakcji niekatalizowanej podnoszą wydajność otrzymywania polioliu. Butylooksytytan(IV) charakteryzował się nieco mniejszą aktywnością oraz podobnie jak oktanian wapnia(II) nieco mniejszą wydajnością w stosunku do polioliu w porównaniu z pozostałymi katalizatorami. Aktywność butylooksytytanu mogła być obniżona w wyniku obecności wilgoci, tlenu lub z powodu podwyższonej temperatury. Dietyloamina i oktaniany wykazały lepsze właściwości katalityczne, ponieważ są związkami bardziej stabilnymi i odpornymi na wymienione czynniki. Dobra skuteczność oktanianów wynika także z tego, że ze względu na amfifilową budowę łańcucha charakteryzują się one dobrą rozpuszczalnością w mieszaninie reakcyjnej. Selektywność katalizatorów oceniano na podstawie zawartości amin w górnej fazie glikolizatu. Najbardziej selektywnymi w kierunku glikolizy katalizatorami okazały się oktanian potasu i butylooksytytan, zaś największą ilością amin charakteryzował się glikolizat otrzymany w obecności dietyloaminy.

LITERATURA

1. Modesti M., Simioni F., Munari R., Baldoin N.: *React. Funct. Polym.* 1995, **26**, 157.
2. Gerlock J., Braslaw J., Zinbo M.: *Ind. Eng. Chem. Process Dev.* 1984, **23**, 545.
3. *Pat. USA* 3 632 530 (1972).
4. Błędzki A. K.: „Recykling materiałów polimerowych”, WNT Warszawa 1977.
5. Datta J., Pasternak S.: *Polimery* 2005, **50**, 346.
6. Błędzki A. K., Pawlaczyk K.: *Polimery* 1994, **39**, 345.
7. Frisch K. C.: *Polimery* 1998, **10**, 57.
8. Kacperski M., Spychaj T.: *Polimery* 1999, **44**, 1.
9. Prociak A., Pielichowski J.: *Polimery* 2005, **50**, 682.
10. *Pat. USA* 3 738 946 (1973).
11. *Pat. USA* 4 014 809 (1977).
12. Borda J., Pasztor G., Zsuga M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **68**, 419.
13. Nikje M. M. A., Haghshenas M., Garmarudi A. B.: *Polym. Bull.* 2006, **56**, 257.
14. Borda J., Racz A., Zsuga M.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002, **16**, 1225.
15. *Pat. USA* 4 110 266 (1978).
16. Lee J. Y., Kim D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 2646.
17. *Pat. USA* 4 159 972 (1979).
18. Modesti M., Simioni F.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, **36**, 2173.
19. *Pat. USA* 3 983 087 (1976).
20. Wu C.-H., Chang C.-Y., Li J.-K.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **75**, 413.
21. Wu C.-H., Chang C.-Y., Cheng C.-M., Huang H.-C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **80**, 103.
22. *Pat. USA* 5 691 389 (1997).
23. Braslaw J., Gerlock J. L.: *Ind. Eng. Chem. Process Dev.* 1984, **23**, 552.
24. *Pat. USA* 5 763 692 (1998).
25. Molero C., Lucas A., Rodriguez F.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 894.

Otrzymano 16 VI 2006 r.