

P O L I M E R Y

Zastosowanie biodegradowalnego polimeru jako alternatywnego surowca do produkcji nowego ekopoliolu^{*}

Joanna Paciorek-Sadowska^{1), **)}, Marcin Borowicz^{1), **)}, Marek Isbrandt¹⁾, Łukasz Grzybowski¹⁾, Bogusław Czupryński¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2020.10.1

Streszczenie: Aktualnym kierunkiem rozwoju w branży poliuretanowej jest zastępowanie polioli petrochemicznych polioli pochodzącymi ze źródeł odnawialnych (biopoliolami) lub z recyklingu chemicznego (ekopoliolami). Na podstawie wyników zrealizowanych badań opracowano metodę syntezy nowego surowca polioliowego na bazie czystego polilaktydu (PLA), pochodzącego ze źródeł roślinnych (m.in. z kukurydzy), oraz glikolu dietylenowego (GDE). Analizowano właściwości otrzymanego produktu korzystne pod względem aplikacji w branży poliuretanowej. Wykonano oznaczenia: liczby hydroksylowej, liczby kwasowej, gęstości, lepkości oraz zawartości wody. W celu potwierdzenia zakładanej struktury chemicznej wytworzonego produktu oraz obecności reaktywnych grup hydroksylowych analizowano widma spektroskopowe: FT-IR, ¹H NMR i ¹³C NMR. W celu oznaczenia średnich wagowo i liczbowo ciężarów cząsteczkowych oraz dyspersyjności otrzymanego ekopoliolu wykonano także analizę metodą chromatografii żelowej (GPC). Badania potwierdziły, że otrzymany produkt polioliowy z powodzeniem może być stosowany w branży poliuretanowej jako alternatywa dla polioli petrochemicznych.

Słowa kluczowe: ekopoliol, polilaktyd, poliuretany, surowce.

The use of biodegradable polymer as an alternative raw material for the production of new ecopolyol

Abstract: The current development trend in the polyurethane industry is the replacement of petrochemical polyols by polyols derived from renewable sources (biopolyols) or from chemical recycling (ecopolyols). A method of synthesis of a new polyol raw material based on pure polylactide (PLA) derived from corn and diethylene glycol (GDE) was developed as a result of the research. A number of tests were carried out to characterize the obtained product in terms of application for the polyurethane industry. The research carried out determinations of the hydroxyl number, acid value, density, viscosity and water content. Spectroscopy analyses in FT-IR, ¹H NMR and ¹³C NMR were model in order to confirm the assumed chemical structure of the obtained product and the presence of reactive hydroxyl groups. GPC (Gel Permeation Chromatography) analysis was also performed to determine the average weight and average number molecular weight, and dispersion of the obtained ecopolyol. Studies have

¹⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, Instytut Inżynierii Materiałowej, Katedra Chemii i Technologii Poliuretanów, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

^{*}) Materiały prezentowane podczas konferencji naukowo-technicznej "Poliuretany 2019", 13–16 października 2019 r., Ustroń.

^{**)} Autorzy do korespondencji: sadowska@ukw.edu.pl, m.borowicz@ukw.edu.pl

confirmed that the obtained polyol raw material can be successfully used in the polyurethane industry and can be a green alternative to petrochemical polyols.

Keywords: ecopolyol, polylactide, polyurethanes, raw materials.

Wymagania dotyczące jakości produktów i ochrony środowiska to cele nadrzędne stawiane obecnie przemysłowi oraz nauce, które powinny być uwzględniane na etapie badań procesów i produkcji. Ważnym aspektem realizacji tych badań jest dbałość o środowisko naturalne w sposób zapewniający zrównoważony rozwój, realizowany w wyniku bardziej efektywnego wykorzystania zasobów oraz stosowania czystych, przyjaznych dla środowiska technologii [1, 2].

Wytwórcy surowców i materiałów poliuretanowych w swoich działaniach starają się zachować korzystną relację między dbałością o środowisko naturalne, zrównoważonym rozwojem gospodarki, a jakością życia [3, 4]. Producenci dostosowują swoją produkcję do możliwości wykorzystania substancji przyjaznych dla środowiska, a także surowców ze źródeł odnawialnych (biopolioli, bionapełniaczy) [5–11] lub pochodzących z recyklingu (ekopolioli, odpadowych napełniaczy) [12–14]. Służy to przede wszystkim ograniczeniu przerobu paliw kopalnych oraz zmniejszeniu degradacji środowiska naturalnego.

Priorytetowe znaczenie ma wprowadzenie przez naukowców zasad zielonej chemii do przemysłu. W związku z tym powstaje wiele innowacyjnych rozwiązań dotyczących polimerów biodegradowalnych, rozkładających się w środowisku naturalnym do prostych związków chemicznych (np. wody, ditlenku węgla, itd.), niepowodujących jego zanieczyszczenia [1]. Na świecie produkuje się kilka rodzajów polimerów biodegradowalnych, jednak najbardziej zaawansowane prace badawcze dotyczą polilaktydu (PLA). Ze względu na cechy zbliżone do właściwości tradycyjnych polimerów syntetycz-

nych stanowi on alternatywę dla polimerów wytwarzanych z paliw kopalnych, takich jak np. polipropylen. Dodatkową zaletą PLA jest fakt, że jest otrzymywany z odnawialnych surowców pochodzenia roślinnego, m.in. z kukurydzy i ryżu [14].

Światowa produkcja tworzyw polimerowych, wynosząca w 2018 roku 359 mln ton, wykazuje tendencję wzrostową [15]. Ze statystyk wynika, że polimery odgrywają w światowej produkcji bardzo istotną rolę, co wskazuje na konieczność stopniowego wprowadzania biopolimerów do przemysłu tworzyw polimerowych.

Polilaktyd zalicza się do tzw. „polimerów podwójnie zielonych” (tzn. jest pochodzenia roślinnego oraz ulega biodegradacji) i wzbudza obecnie największe zainteresowanie wśród producentów tworzyw. W 2018 roku produkcja PLA na świecie wyniosła 0,23 mln ton i w bardzo szybkim tempie rośnie [16, 17].

Celem przedstawionych badań było otrzymanie nowego ekopolioliu na bazie „zielonego” polimeru pochodzenia roślinnego, którym jest polilaktyd, oraz glikolu dietylenowego. Zbadano podstawowe właściwości fizykochemiczne otrzymanego produktu z uwzględnieniem jego aplikacji w przemyśle poliuretanowym.

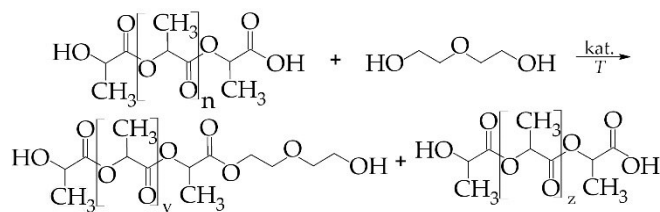
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do otrzymania nowego ekopolioliu metodą jednoetapowej syntezy wykorzystano czysty, niemodyfikowany polilaktyd (INGEO®, NatureWorks, Minnetonka, USA) w postaci granulatu (rys. 1), 99% glikol dietylenowy (GDE, Chempur, Piekary Śląskie, Polska) i stearynian cynku (SC, Chempur, Piekary Śląskie, Polska) jako katalizator reakcji.

Synteza ekopolioliu

Do reaktora o objętości 2000 cm³, wyposażonego w mieszadło mechaniczne, płaszcz grzejno-chłodzący, termometr oraz chłodnicę zwrotną, wprowadzono 1000,00 g



Rys. 1. Czysty niemodyfikowany PLA

Fig. 1. Pure unmodified PLA

Schemat A. Reakcja glikolizy PLA [n = y + z]

Scheme A. Glycolysis reaction of PLA [n = y + z]

czystego niemodyfikowanego PLA, 500,00 g GDE i 2,00 g SC. Całość ogrzewano do temperatury $200 \pm 5^\circ\text{C}$, mieszając z szybkością 700 obr./min. W wyniku ogrzewania nastąpiło uplastycznienie granulatu PLA. Reakcję transestryfikacji grup estrowych polilaktydu glikolem dietylenowym prowadzono w tych warunkach przez ok. 3 h, do chwili ustalenia się liczby hydroksylowej na stałym poziomie. Następnie układ ochłodzono i przefiltrowano w celu usunięcia katalizatora reakcji. Syntezę ekopoliolu na bazie PLA i GDE prowadzono zgodnie z polskim zgłoszeniem patentowym P.424629 [18]. W wyniku transestryfikacji otrzymano ciekły oligomeryczny alkohol wielowodorotlenowy. Przebieg reakcji opisano równaniem przedstawionym na Schemacie A.

Metody badań

Otrzymany surowiec polioliowy (CDE500) poddano badaniom analitycznym i spektroskopowym. Określenie właściwości fizykochemicznych nowego surowca miało na celu scharakteryzowanie podstawowych parametrów technologicznych uwzględniających jego aplikacje do otrzymywania materiałów poliuretanowych.

– Liczbę hydroksylową (L_{OH}), która jest miarą zawartości wolnych grup hydroksylowych lub pośrednio związków hydroksylowanych w badanej substancji, oznaczano według normy zakładowej firmy Purinova Sp. z o.o. w Bydgoszczy nr WT/06/07/PURINOVA metodą acylowania bezwodnikiem kwasu octowego w środowisku *N,N'*-dimetyloformamidu. Powstały w wyniku reakcji kwas octowy wraz z nadmiarem bezwodnika octowego po hydrolizie odmiareczkowano mianowanym roztworem wodorotlenku potasu wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika.

– Liczbę kwasową (L_{K}), która jest miarą zawartości wolnych grup karboksylowych, oznaczano według normy PN-ISO 660:2010. Wcześniej przygotowaną próbkę ekopoliolu rozpuszczoną w mieszaninie eter etylowy : etanol (1 : 1) miareczkowano alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu wobec fenoloftaleiny.

– Gęstość oznaczano zgodnie z normą PN-92/C-04504 w temp. 25°C (298 K) przy użyciu piknomietru adiabatywnego.

– Lepkość określano za pomocą cyfrowego reowiskozymetru firmy Fungilab w temp. 20°C (293,15 K) z zastosowaniem znormalizowanego wrzeciona DIN-87 współpracującego z tuleją ULA-DIN-87. Utrzymywanie stałej temperatury pomiaru umożliwiał termostat podłączony do płaszczka wodnego tulei.

– Zawartość wody oznaczano według normy PN-81/C-04959 metodą Carla-Fishera przy użyciu bezpierydynowego odczynnika o nazwie Titraqual.

– Odczyn pH określano z wykorzystaniem mikroprocesorowego laboratoryjnego pH-metru (ORP/ISO/ $^\circ\text{C}$) ze złączem RS 22 C firmy Hanna Instruments.

– Średnio wagowy (M_w) i średnio liczbowy (M_n) ciężar cząsteczkowy oraz dyspersyjność (M_w/M_n) otrzymanego ekopoliolu określano metodą chromatografii żelowej

GPC (Gel Permeation Chromatography) za pomocą chromatografu firmy Knauer.

– Barwę i zapach ekopoliolu oceniano organoleptycznie.

– Funkcyjność, czyli liczbę grup hydroksylowych w jednej cząsteczce polioliu, wyznaczano na podstawie równania wg [1].

– Podatność na biodegradację nowego ekopoliolu oceniano zgodnie z normą ISO 17556: 2019 przy użyciu aparatu OxiTop Control S6 (WTW-Xylem, Rye Brook, NY, USA), wykorzystując respirometryczną metodę pomiaru zapotrzebowania na tlen niezbędny do tlenowej biodegradacji materiału polimerowego w glebie, przedstawionego za pomocą wartości biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT), czyli liczby miligramów wychwyconego tlenu na jednostkę masy badanego materiału poliuretanowego.

– Widma w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) z przystawką ATR rejestrowano przy użyciu spektrofotometru Nicolet iS20 firmy Thermo Scientific w zakresie od 400 do 4000 cm^{-1} .

– Widma magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR i ^{13}C NMR rejestrowano za pomocą spektrometru NMR Ascend III firmy Brücker o częstotliwości 400 MHz w deuterowanym chloroformie.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

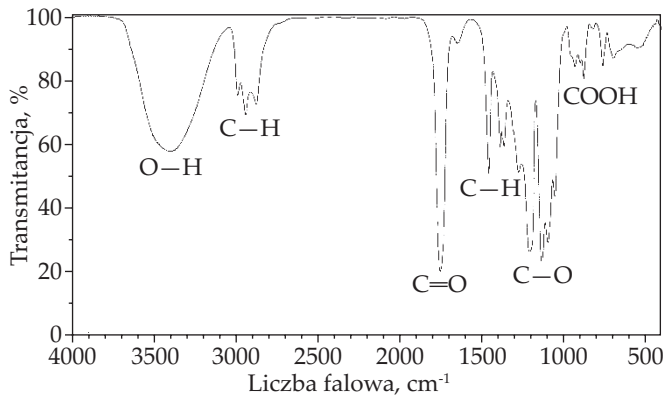
Podstawowe właściwości fizykochemiczne nowego ekopoliolu (CDE500), otrzymanego na bazie niemodyfikowanego PLA i glikolu dietylenowego, oraz polioliu petrochemicznego Rokopol RF-551 przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Podstawowe właściwości fizykochemiczne ekopoliolu CDE500 i Rokopolu RF-551

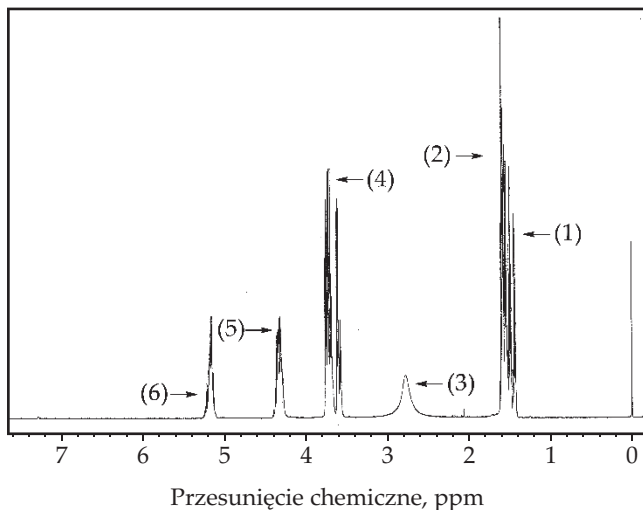
T a b l e 1. Basic physicochemical properties of CDE500 eco-polyol and Rokopol RF-551

Właściwości	Ekopoliol CDE500	Rokopol RF-551
Barwa	Jasnożółta	Jasnożółta
Zapach	Brak	Brak
Gęstość, g/cm^3	1,21	1,09
Lepkość, $\text{mPa} \cdot \text{s}$	820	3000
pH	6,11	7,00
Zawartość wody, % mas.	0,15	0,10

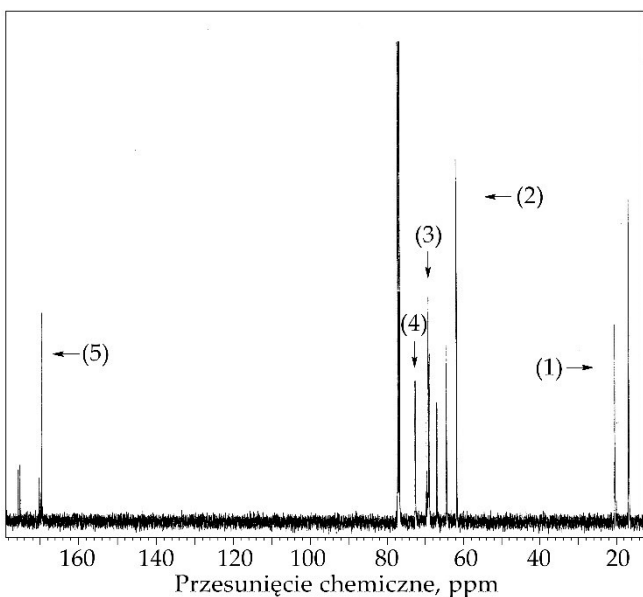
W wyniku syntezy otrzymano nowy produkt polioliowy o liczbie hydroksylowej równej $329\text{ mgKOH}/\text{g}$, świadczącej o możliwości zastosowania tego surowca do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych. Lepkość uzyskanego ekopoliolu wynosiła $820\text{ mPa} \cdot \text{s}$ i była ok. trzy razy mniejsza niż lepkość powszechnie stosowanego



Rys. 2. Widmo FT-IR ekopoliolu CDE500
Fig. 2. FT-IR spectra of CDE500 ecopolyol



Rys. 3. Widmo ¹H NMR ekopoliolu CDE500
Fig. 3. ¹H NMR spectrum of CDE500 ecopolyol



Rys. 4. Widmo ¹³C NMR ekopoliolu CDE500
Fig. 5. ¹³C NMR spectra of CDE500 ecopolyol

polioliu petrochemicznego (Rokopol RF-551). Wartość lepkości jest niezwykle istotna z punktu widzenia aplikacyjnego w aparatach dozująco-mieszających. Mniejsza lepkość urządzenia umożliwia pracę urządzenia przy niższym ciśnieniu roboczym, co pozwala na bardziej precyzyjne dozowanie substratów w celu uzyskania zaplanowanego stosunku polioliu do izocyjanianu. Funkcyjność i ciężar cząsteczkowy nowego ekopolioliu są ok. dwa razy mniejsze niż Rokopolu RF-551. Te cechy polioliu pozwalają na wytworzenie pianek poliuretanowych o mniejszej gęstości usieciowania.

Zasadniczą różnicą między porównywanymi polioliu jest fakt, że polioliu uzyskany z recyklingu chemicznego PLA ulega całkowitej biodegradacji, co jest bardzo ważne z punktu widzenia ochrony środowiska w wypadku niekontrolowanego uwolnienia ekopolioliu do otoczenia. Pozostałe właściwości fizykochemiczne ekopolioliu CDE500 są zbliżone do cech polioliu petrochemicznych stosowanych komercyjnie. Otrzymany na bazie czystego PLA i GDE ekopolioliu może więc być alternatywą dla powszechnie stosowanych w przemyśle polioliu petrochemicznych.

Analiza widma FT-IR otrzymanego ekopolioliu CDE500 (rys. 2) wykazała występowanie wiązań charakterystycznych dla struktury estrów laktydowych. Pasma o dużej intensywności przy 3400 cm⁻¹ świadczy o obecności wiązań O-H w licznych grupach hydroksylowych, co potwierdza oznaczona wartość liczby hydroksylowej ekopolioliu. Obecność tych grup jest bardzo ważna ze względu na możliwość zastosowania tych surowców do otrzymywania materiałów poliuretanowych. Pasma w zakresie: 2890–3010 cm⁻¹ (drżania rozciągające) i 1360–1460 cm⁻¹ (drżania deformacyjne) świadczą o obecności w cząsteczce wiązań C-H w grupie metylenowej (-CH₂-) i metylowej (-CH₃), 1650–1770 cm⁻¹ (drżania rozciągające) pochodzi od wiązania karbonylowego C=O grupy estrowej, 1050–1270 cm⁻¹ (drżania rozciągające) można przypisać obecności wiązania C-O grupy estrowej, a pasmo w zakresie 870–930 cm⁻¹ wolnej grupie karboksylowej (-COOH).

Analiza widma ¹H NMR (rys. 3) ekopolioliu CDE500 potwierdziła zakładaną strukturę chemiczną, wykazała charakterystyczne przesunięcia chemiczne: (1) 1,43–1,44 ppm protonów grupy metylowej (-CH₃) monomerów kwasu mlekowego, (2) 1,5–1,6 ppm protonów grup α-metylenowych grupy karbonylowej (-CH₂-CO-), (3) 2,6–2,9 ppm protonów trójpodstawionego węgla w pozycji α grupy hydroksylowej (kończącej łańcuch polimerowy), (4) 3,7–3,8 ppm protonów grup α-metylenowych grupy eterowej w łańcuchu pochodzącym od glikolu (-CH₂-O-), (5) 4,2–4,3 ppm protonów grup hydroksylowych w makrocząsteczkach (-OH) oraz (6) 5,17 ppm protonów grup α-metylenowych grupy estrowej [-C(O)O-CH₂-].

Analiza widma ¹³C NMR ekopolioliu CDE500 (rys. 4) potwierdziła obecność charakterystycznych dla struktury tego związku ugrupowań. Wykazano typowe przesunięcia chemiczne: (1) 16,61–20,32 ppm węgla grup metylowych

($-\text{CH}_3$), (2) 61,61–61,71 ppm węgla grup β -metylenowych grupy alkoksylowej ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), (3) 68,57–69,21 ppm węgla grup α -metylenowych ($-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$) grupy estrowej, (4) 72,29 ppm atomów węgla grup α -metylenowych ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) grupy alkoksylowej, (5) 169,59 ppm atomów węgla grup karbonylowych ($-\text{COOH}$).

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymano nowy ekopoliol o właściwościach fizykochemicznych (m in. lepkości i liczbie hydroksylowej) zbliżonych do cech komercyjnie stosowanych polioli petrochemicznych, wykorzystywanych do produkcji materiałów poliuretanowych.

Na podstawie analizy widm spektroskopowych potwierdzono zakładaną budowę chemiczną nowego surowca ekopoliolowego. Wyniki badań fizykochemicznych wskazują, że może on stanowić alternatywę dla polioli petrochemicznych stosowanych do produkcji materiałów poliuretanowych. Przedstawiona technologia wpisuje się w rozwojowy trend przemysłu poliuretanowego, ukierunkowanego się na stosowanie polimerów przyjaznych środowisku naturalnemu.

LITERATURA

- [1] Borowicz M., Paciorek-Sadowska J., Isbrandt M. i in.: *Polymers* **2019**, 11 (12), 1963.
<http://dx.doi.org/10.3390/polym11121963>
- [2] Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J.: „Materiały poliuretanowe”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014.
- [3] Bukowski Z.: „Zrównoważony rozwój w systemie prawa”, Wydawnictwo TNOiK Dom Organizatora, Toruń 2009.
- [4] Mulhaupt R.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, 214, 159.
<http://dx.doi.org/10.1002/macp.201200439>
- [5] Kurańska M., Prociak A.: *Industrial Crops and Products* **2016**, 89, 182.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.016>
- [6] Paciorek-Sadowska J., Borowicz M., Czupryński B. i in.: *Polimery* **2018**, 63, 694.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.10.5>
- [7] Prociak A., Michałowski S.: *Czasopismo Techniczne Mechanika* **2009**, 3, 249.
- [8] Kattiyaboot T., Thongpin C.: *Energy Procedia* **2016**, 89, 177.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2016.05.024>
- [9] Paciorek-Sadowska J., Borowicz M., Czupryński B. i in.: *Polymers* **2018**, 10 (12), 1334.
<http://dx.doi.org/10.3390/polym10121334>
- [10] Paciorek-Sadowska J., Borowicz M., Czupryński B. i in.: *Industrial Crops and Products* **2018**, 126, 208.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.019>
- [11] Septevani A., Evans D.A.C., Chaleat C. i in.: *Industrial Crops and Products* **2015**, 66, 16.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.053>
- [12] Paberza A., Fridrihsone-Girone A., Abolins A. i in.: *Polimery* **2015**, 60, 572.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.572>
- [13] Vaidya U.R., Nadkarni V.M.: *Wiley* **1988**, 35 (3), 775.
<http://dx.doi.org/10.1002/app.1988.070350317>
- [14] Paciorek-Sadowska J., Borowicz M., Isbrandt M.: *Polymers* **2019**, 11 (3), 481.
<http://dx.doi.org/10.3390/polym11030481>
- [15] *Plastics – the Facts 2019. An analysis of European plastics production, demand and waste data.*
https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf (data dostępu 15.12.2019r.).
- [16] *Polylactic Acid Properties, Production, Price, Market and Uses.*
<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polylactic-acid/> (data dostępu 15.12.2019r.).
- [17] Gupta A.P., Kumar V.: *European Polymer Journal* **2007**, 43, 4053.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045>
- [18] *Zgłosz. pat. PL P. 424 629 (2018).*

Otrzymano 26 XI 2019 r.