

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

JANUSZ DATTA^{*)}, MICHAŁ ROHN

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

Glikoliza odpadów poliuretanowych

Cz. II. OCZYSZCZANIE ORAZ WYKORZYSTANIE GLIKOLIZATÓW^{**)}

Streszczenie — Na podstawie literatury przedstawiono sposoby oczyszczania produktów glikolizy odpadów poliuretanowych w celu ich ponownego wykorzystania w syntezie poliuretanów (PUR). Metody te obejmują ekstrakcję, destylację oraz usuwanie grup aminowych (szkodliwych w dalszym procesie otrzymywania PUR) za pomocą np. tlenków alkilenowych, eterów glicydylowych lub cyklicznych węglanów. Opisano metody badań glikolizatów i produktów dekompozycji odpadów PUR pozwalające na ustalenie optymalnych warunków prowadzenia glikolizy. Omówiono także możliwości ponownego wykorzystania oczyszczonych glikolizatów w syntezie pianek, elastomerów i klejów PUR oraz biodegradowalnych kompozytów poliuretanowych.

Słowa kluczowe: odpady poliuretanowe, glikoliza, oczyszczanie produktów, dezaminacja, ponowne wykorzystanie.

GLYCOLYSIS OF POLYURETHANE WASTES. PART II. PURIFICATION AND USE OF GLYCOLYSIS PRODUCTS

Summary — On the basis of literature review the methods of purification of the products of polyurethane (PUR) waste glycolysis, with the aim to reuse them in PUR syntheses, were presented. These methods are: extraction, distillation, and removing of amine groups, detrimental in the further process of PUR preparation, by use of *e.g.* alkylene oxides, glycidol ethers or cyclic carbonates. Methods of testing of glycolysis products and the products of PUR waste decomposition allowing finding the optimal glycolysis conditions were described. Possibilities of reuse of purified glycolysis products in the syntheses of PUR foams, elastomers and adhesives as well as biodegradable PUR composites were discussed.

Key words: polyurethane waste, glycolysis, purification of products, deamination, reuse.

OCZYSZCZANIE PRODUKTU GLIKOLIZY

Produkt reakcji glikolizy odpadów poliuretanowych może być homogeniczną mieszaniną związków lub też samorzutnie ulegać rozdziałowi na odrębne fazy. W tym

ostatnim przypadku niehomogeniczne glikolizaty zwykle tworzą dwie odrębne fazy ciekłe — górna faza

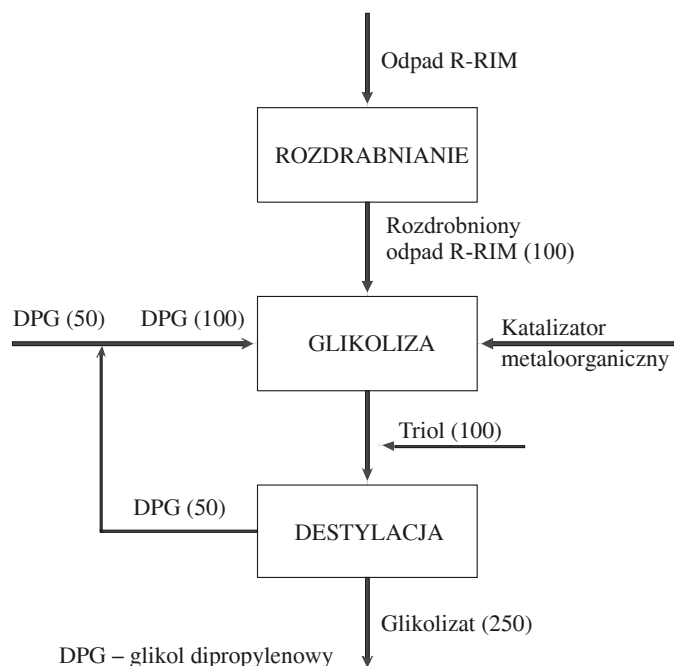
^{*)} e-mail: datta@urethan.chem.pg.gda.pl

^{**)} Cz. I — por. *Polimery* 2007, 52, nr 7—8.

składa się głównie z polioliu o składzie zbliżonym do wyjściowego (tj. do polioliu użytego do syntezy PUR), dolna zaś — z aromatycznych karbaminianów, moczników, nieprzereagowanego glikolu oraz amin. Niekiedy powstaje także trzecia faza — stała — składająca się z oligomerów zawierających wiązania mocznikowe i uretanowe [1].

Zarówno w przypadku glikolizatów jednorodnych, jak i niejednorodnych zazwyczaj przeprowadza się konieczne operacje ich rozdzielania i uszlachetniania, w wyniku których otrzymuje się pełnowartościowe półprodukty przydatne do syntez nowych poliuretanów (PUR). Operacje takie polegają na oddestylowaniu jednego ze składników mieszaniny i oczyszczeniu go na drodze ekstrakcji lub po prostu na umieszczeniu poszczególnych faz glikolizatu w osobnych pojemnikach. Istotny wpływ na jakość oraz użyteczność glikolizatu a także na sam przebieg glikolizy wywiera usuwanie pierwszorzędowych amin powstających podczas procesu.

Modesti i współpr. [2] badali glikolizę poprodukcyjnych odpadów z technologii R-RIM (*Reinforced Reactive Injection Moulding* — reaktywne wtryskiwanie tworzyw wzmocnionych włóknem) wykorzystywanej w przemyśle motoryzacyjnym. Otrzymany przez nich jednorodny glikolizat charakteryzował się dużą wartością liczby hydroksylowej, co pozwalało na wykorzystanie go jedynie do wytwarzania PUR o wysokim stopniu usieciowania, np. sztywnych pianek izolacyjnych.



Schemat A. Etapy procesu glikolizy odpadów R-RIM [2] (w nawiasach podano ilości)

Scheme A. Steps of the process of R-RIM wastes glycolysis (amounts in brackets) [2]

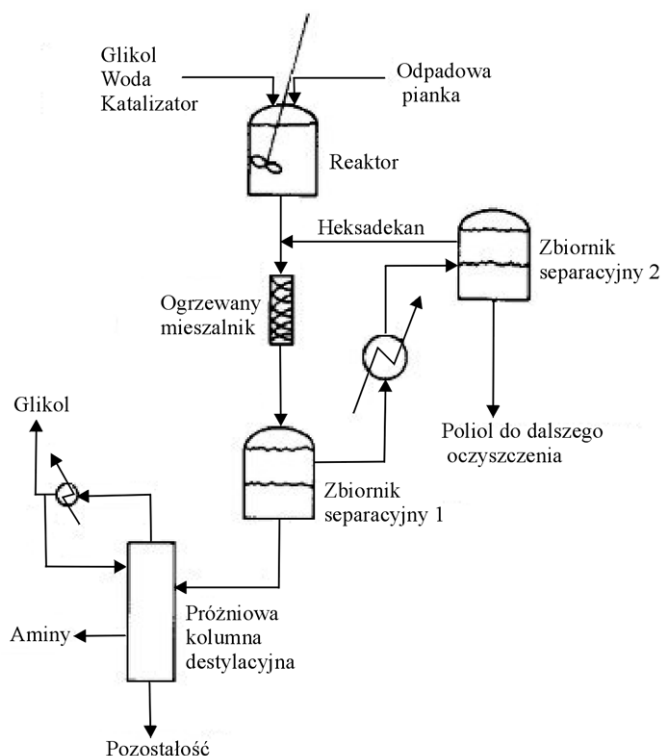
Natomiast ponowne wykorzystanie tego glikolizatu w technice RIM okazało się możliwe dopiero po uprzednim zmniejszeniu liczby hydroksylowej. Zostało to osiągnięte w wyniku częściowej zamiany nieprzereagowanego w procesie glikolizy glikolu na triol o dużym ciężarze cząsteczkowym. W tym celu do glikolizatu dodano triol w ilości równej wyjściowemu odpadowi, a następnie oddestylowano część nieprzereagowanego glikolu pod zmniejszonym ciśnieniem. Triol obecny w mieszaninie przed destylacją przeciwdziałał nadmiernemu zwiększaniu jej lepkości powodowanej ubytkiem glikolu. Opisany proces przedstawia schemat A. Podobny sposób postępowania zastosowany do glikolizy pianek elastycznych opisano w [3].

W niektórych przypadkach [4, 5] glikolizat poddawano destylacji a we frakcjach odbieranych w różnych przedziałach temperatury określano zawartość polioliu.

Do oczyszczania polioliu uzyskanego w wyniku glikolizy można również wykorzystać proces ekstrakcji [6]. Mianowicie, glikolizat otrzymany z elastycznej pianki ulegał separacji na dwie fazy, które zbierano do oddzielnych naczyń. Górną fazę, bogatą w wyjściowy polioliu, oczyszczano na drodze ekstrakcji. Rozpuszczalność w polioliu cieczy zastosowanej do ekstrakcji nie powinna przekraczać 30 % mas. Warunek ten spełniają np. glikole: etylenowy, dietylenowy, trietylenowy lub tetraetylenowy, a także glicerol, butanodiol lub ich mieszanina. Proces ekstrakcji może być prowadzony w sposób ciągły lub okresowy (powtarzany 2—15 razy). Ekstrakcja powoduje zmniejszenie w polioliu zawartości aromatycznych amin, uretanów i moczników, a także obniżenie stopnia nienasycenia.

Braslaw i Gerlock [7] użyli do ekstrakcji glikolizatu heksadekanu, wykorzystując temperaturową zależność rozpuszczalności polioliu w heksadekanie. W omawianej pracy dwufazowy glikolizat otrzymano poddając elastyczną odpadową piankę hydroglikolizacji (tj. glikolizacji z udziałem wody) w obecności zasadowego katalizatora a po zakończeniu reakcji do reaktora dodano heksadekan. Następnie usunięto z reaktora fazę heksadekanową, która po ochłodzeniu uległa rozdzieleniu na warstwę polioliową i heksadekan, zawrócony do reaktora. Fazę polioliową zawierającą polioliu, glikol oraz pozostałość heksadekanu dodatkowo oczyszczano w wyparce cienkowarstwowej pod obniżonym ciśnieniem. Dolną fazę glikolizatu zawierającą glikol i aminy rozdzielano w instalacji metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem, a glikol zwracano do procesu. Schemat B przedstawia pilotową instalację Forda do hydroglikolizacji elastycznej pianki, wykorzystującą opisany sposób wyodrębniania i oczyszczania polioliu.

Proces ekstrakcji wykorzystany został do oczyszczania polioliu również w pilotowej instalacji do glikolizacji elastycznej pianki firm ICI Polyurethanes i Du Vergier Ltd. [8]. Glikolizacji poddawano tam rozdrobnioną odpadową piankę elastyczną uzyskując dwufazowy glikolizat. Górną polioliową fazę oczyszczano ekstrahując ją



Schemat B. Pilotowa instalacja Forda do hydroglikolizy [7]
 Scheme B. Ford pilot plant of hydroglycolysis [7]

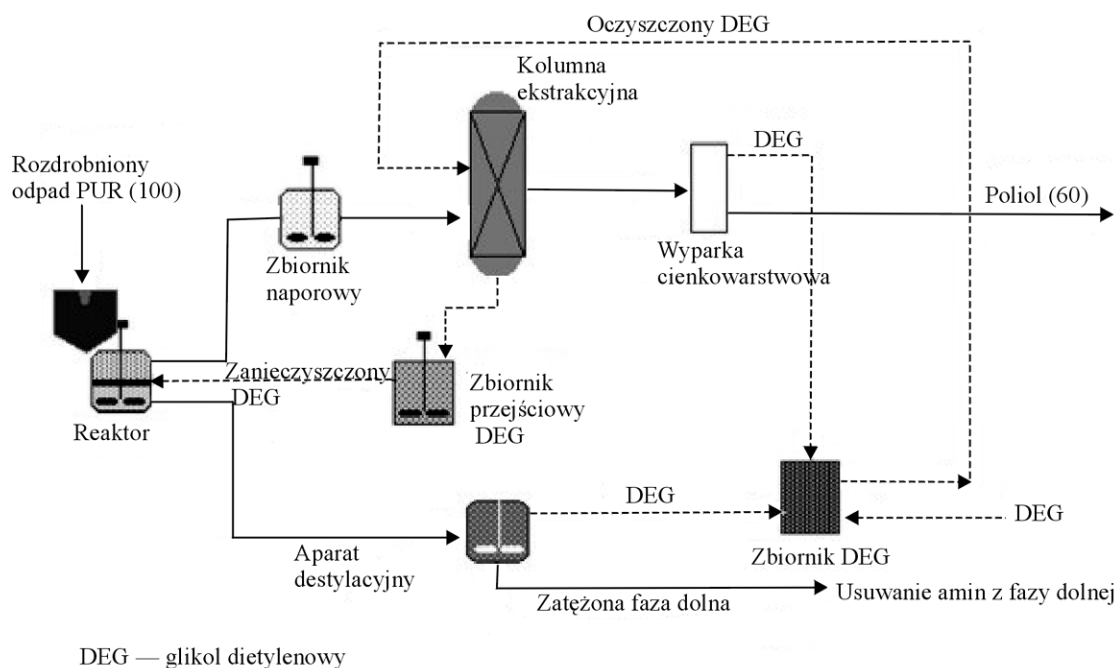
czystym glikolem, a resztki glikolu usuwano w wyparce. Zanieczyszczony po ekstrakcji glikol wykorzystywano jako wsad do reaktora glikolizy, natomiast dolną fazę glikolizatu poddawano destylacji w celu usunięcia nieprzereagowanego glikolu.

Odzyskany polioliol o właściwościach bardzo zbliżonych do właściwości polioliolu wyjściowego z powodzeniem użyto do produkcji elastycznej pianki w przemysłowej linii produkcyjnej. Ponadto, dolną fazę glikolizatu, po usunięciu z niej amin na drodze oksypropylenowania, można wykorzystać do produkcji pianek sztywnych lub półsztywnych (schemat C).

Obecność amin w produktach glikolizy stanowi poważny problem. W mieszaninach niehomogenicznych aminy znajdują się przede wszystkim w dolnej warstwie, jednak pewna ich ilość pozostaje także w górnej fazie polioliolowej, natomiast w glikolizatach homogenicznych aminy występują oczywiście w całej objętości mieszaniny wraz z pozostałymi związkami. Jest to zjawisko niepożądane ze względu zarówno na zagrożenie toksykologiczne, jak i na przebieg procesów przetwórczych.

Produkty glikolizy zawierające aminy mogą być wykorzystywane do produkcji nowych wyrobów jedynie w niewielkim stopniu, reakcja izocyjanianów z aminami przebiega bowiem szybciej niż reakcja z polioliem, a to utrudnia kontrolę procesu oraz prowadzi do powstania polimerów o większym niż zamierzony stopniu usieciowania: w wyniku tej reakcji grupy aminowe tworzą z izocyjanianem wiązania mocznikowe, które następnie łącząc się z izocyjanianami formują wiązania biuretowe prowadzące do powstania rozgałęzień.

Znanych jest kilka metod chemicznego usuwania amin z produktów glikolizy. Glikolizat lub aminolizat zawierające polioliol, uretany, moczniki oraz pierwszo- i drugorzędowe aminy poddawano działaniu tlenków alkilenu (np. tlenku etylenu, propyleny bądź butylenu) [9]. Reakcja przebiegała bez udziału katalizatora lub

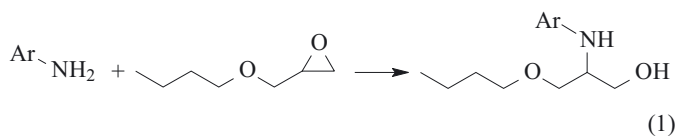


DEG — glikol dietylenowy

Schemat C. Pilotowa instalacja glikolizy firm ICI Polyurethanes i Du Vergier Ltd. [8]
 Scheme C. Pilot plant of glycolysis by ICI Polyurethanes and Du Vergier Ltd. [8]

w obecności wodorotlenku potasu. Zasadniczą niedogodnością tej metody jest konieczność prowadzenia reakcji pod zwiększonym ciśnieniem oraz fakt, iż tlenki alkilenu tworzą z powietrzem mieszaniny wybuchowe.

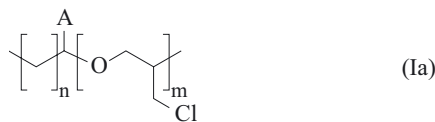
Lee i Kim [10] użyli w charakterze środka dezaminującego eteru butylo-glicydydowego [por. równanie (1)]. Reakcję przeprowadzono w temp. 150 °C pod ciśnieniem atmosferycznym i w obecności katalizatora — dimetylocykloheksyloaminy.



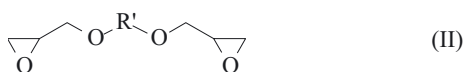
Również autorzy [11] zastosowali jako środki dezaminujące etery glicydydowe zawierające jedną lub dwie grupy epoksydowe w cząsteczce. Eter glicydydowy lub mieszaninę eterów dozowano do reaktora w ilości 5—20 % mas. całości wsadu z jednakową szybkością w ciągu całego czasu trwania glikolizy. W toku badań stwierdzono bowiem, że dodanie całej porcji eteru glicydydowego jednorazowo przed rozpoczęciem glikolizy lub po jej zakończeniu pozwala na usunięcie jedynie ok. 1/3 ilości amin zawartych w glikolizacji. Natomiast w wyniku przeprowadzenia glikolizy z jednoczesną dezaminacją otrzymano całkowicie homogeniczne glikolizaty o średniej lepkości z niewielką zawartością amin. Ogólną budowę wykorzystywanych tu związków dezaminujących przedstawiają wzory (I) i (II).



gdzie: R — podstawnik fenyłowy, cykloheksyłowy, metylocykloheksyłowy, benzyłowy, izopropylowy, izobutyłowy albo rozgałęziony łańcuch węglowodorowy zawierający podstawnik metylowy i/lub etylowy.



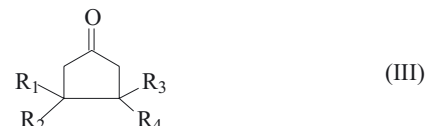
gdzie: A — grupa alkilowa o 1—8 atomach C; n = 3—12, m = 1—6.



gdzie R' — ugrupowanie difenylometylenowe albo 2,2-difenylpropylenowe, nierozgałęziony łańcuch węglowodorowy o 4—10 atomach C lub rozgałęziony łańcuch węglowodorowy o 4—8 atomach C w głównym łańcuchu zawierający podstawnik metylowy i/lub etylowy.

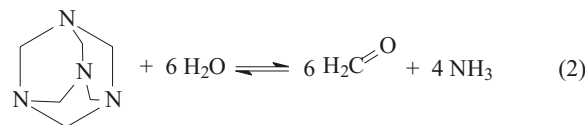
Aminy można usuwać z produktów glikolizy także na drodze reakcji z cyklicznymi węglanami o ogólnej

budowie przedstawionej wzorem (III) [12]. Zwłaszcza korzystne są węglany etylenu i propylenu lub ich mieszanina. W cytowanej metodzie po zakończeniu załadunku odpadowego PUR, do reaktora glikolizy dozowano ze stałą szybkością cykliczny węglan, utrzymując wymaganą temperaturę reakcji glikolizy. W przypadku gdy glikolizat wykazywał tendencję do rozwarstwiania się, do układu dozowano cykliczny węglan, a następnie eter glicydydowy. Istotną zaletą tej metody jest fakt, że cykliczne węglany są związkami tańszymi niż etery glicydydowe.

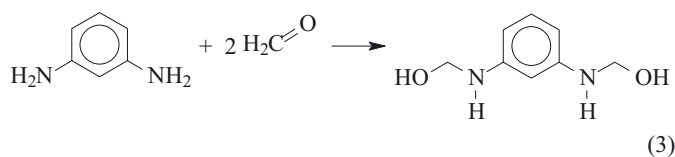


gdzie: R₁, R₂, R₃, R₄ mogą oznaczać niezależne od siebie atom wodoru albo rozgałęziony lub nierozgałęziony podstawnik alkilowy, cykloalkilowy bądź aryłowy o 1—8 atomach węgla.

Autorzy [1] porównali przebieg glikolizy elastycznej pianki w warunkach standardowych z przebiegiem tej reakcji w obecności środka dezaminującego. Jako środek dezaminujący posłużyła heksametylenotetraamina (HMTA), która w temperaturze glikolizy rozkładała się pod wpływem wilgoci z wydzielaniem formaldehydu i amoniaku [równanie (2)]. Formaldehyd reaguje następ-



nie z pierwszorzędowymi aminami aromatycznymi zawartymi w produkcie glikolizy, tworząc związki zakończone grupami metylolowymi [równanie (3)].



Produkt glikolizy przeprowadzonej bez dodatku HMTA składał się z trzech faz: górnej fazy ciekłej zawierającej przede wszystkim wyjściowy polioliol, dolnej fazy ciekłej będącej mieszaniną aromatycznych karbaminianów, moczników i amin oraz fazy stałej składającej się z karbaminianów i oligomerów zawierających wiązania mocznikowe. Ciekłe składniki glikolizatu poddano reakcji z HMTA redukując w ten sposób zawartość aromatycznych amin do ilości niewykrywalnej za pomocą zastosowanych metod analitycznych.

Natomiast w wyniku glikolizy realizowanej w obecności HMTA uzyskano ciekły produkt dwufazowy o bardzo niewielkiej zawartości amin. Fazę górną stanowi tu wyjściowy polioliol, dolną zaś małowczątkowe

karbaminiany i moczniki oraz produkty reakcji amin z formaldehydem. W tym przypadku nie zaobserwowano tworzenia się fazy stałej, albowiem usuwanie amin w trakcie glikolizy znacznie ograniczyło reakcję aminolizy prowadzącą do powstawania głównych składników fazy stałej, tj. oligomerów mocznikowych.

METODY OCENY GLIKOLIZATÓW

Główny kierunek badań produktów glikolizy obejmuje działania zmierzające do oceny przydatności glikolizatów w produkcji poliuretanów [13]. W tym celu dokonuje się identyfikacji składników mieszaniny reakcyjnej i przeprowadza pomiar ich zawartości. Wyznaczenie takich parametrów jak: liczba jodowa, liczba hydroksylowa, liczba kwasowa, ciężar cząsteczkowy oraz lepkość pozwala na porównanie właściwości glikolizatów z właściwościami polioli znajdujących się na rynku handlowym. Badania dotyczą również porównania poliuretanów otrzymanych z oryginalnych polioli z PUR wytwarzanymi z udziałem recyklatu.

Najczęściej do analizy jakościowej glikolizatów lub zmian w składzie mieszanin podczas trwania reakcji wykorzystywana jest chromatografia żelowa (GPC) [1, 2, 10, 14–16]. Lee i Kim [10] posłużyli się metodą GPC do identyfikacji mono- i dikarbaminianów, amin oraz glikoli w glikolizatach otrzymanych w reakcji z różnymi glikolami. Badano także kinetykę glikolizy rejestrując chromatogramy próbek pobieranych w trakcie jej przebiegu i porównując natężenia pasm pochodzących od monokarbaminianów.

Modesti i in. zsyntetyzowali modelowe związki, które mogą powstawać podczas glikolizy pianki, tj. mono- i dikarbaminiany oraz moczniki. Następnie porównali chromatogramy GPC tych modelowych związków z chromatogramami produktów glikolizy. Analiza potwierdziła obecność w górnej fazie glikolizatu przede wszystkim wyjściowego polioliu, w dolnej zaś fazy — głównie związków aromatycznych. Badania spektroskopowe IR fazy stałej otrzymanej podczas glikolizy wykazały istnienie wiązań mocznikowych.

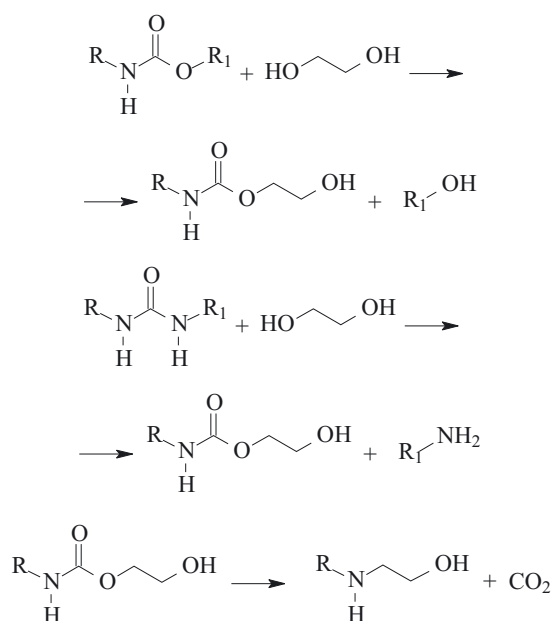
Autorzy [1] przeprowadzili również aminolizę zsyntetyzowanego karbaminianu, w trakcie której analizowali zmiany w składzie mieszaniny reakcyjnej metodami GPC i spektroskopii IR. Chromatogramy uzyskanych produktów ciekłych potwierdziły obecność połączeń mocznikowych, analogicznych do występujących we wspomnianych związkach modelowych. Analiza spektroskopowa całości mieszaniny produktów aminolizy (faza ciepla i pozostałość nierozpuszczalna) wykazała spadek natężenia absorpcji karbonylowego wiązania uretanowego i pojawienie się pasma absorpcji karbonylowego wiązania mocznikowego. Udowodniono zatem, że faza stała powstaje w wyniku reakcji aminolizy, a produktami są moczniki i oligomery mocznikowe słabo rozpuszczalne lub całkowicie nierozpuszczalne w pozostałych produktach. Produkty glikolizy poddawano także

dezaminacji z HMTA; zawartość pierwszorzędowych amin aromatycznych przed i po reakcji badano za pomocą chromatografii gazowej.

Podobną do opisaną w [1] procedurę badawczą, polegającą na wykorzystaniu modelowych związków do identyfikacji produktów dekompozycji pianki, zastosowali wcześniej Gerlock i współpracownicy [16]. Produkty glikolizy i hydroglikolizy identyfikowano metodami GPC i HPLC (wysokociśnieniowa chromatografia cieczowa). Mianowicie, zależności udziału poszczególnych składników w mieszaninie od stosunku masowego pianka/glikol badano za pomocą GPC, natomiast stosując HPLC wyznaczono przebieg zmian ilości toluenodiaminy oraz mono- i dikarbaminianów w funkcji czasu trwania reakcji. Analiza wykazała, że produktami glikolizy są polioli, toluenodiamina oraz karbaminiany i oligomery z wiązaniami mocznikowymi, produkty zaś hydroglikolizy to, praktycznie biorąc, wyłącznie polioli i toluenodiamina. Wyniki przeprowadzonych badań posłużyły autorom [16] także do rozważań nad kinetyką hydroglikolizy katalizowanej zasadami. Zaproponowano model dwóch reakcji równoległych pierwszego rzędu i obliczono odpowiednie stałe szybkości reakcji.

Wang i Chen [17] wykorzystali spektroskopię IR do określenia optymalnych warunków glikolizy odpadowych włókien PUR. Porównywano widma FTIR włókien, polioliu i glikolizatów otrzymanych w różnej temperaturze oraz widma glikolizatów uzyskanych po różnym czasie trwania reakcji.

Na podstawie zmian lepkości glikolizatów badano także kinetykę glikolizy. Stwierdzono, że reakcja ta spełnia równanie kinetyczne drugiego rzędu. Na podstawie



Schemat D. Mechanizm glikolizy wyjaśniający powstawanie CO₂

Scheme D. Glycolysis mechanism explaining CO₂ formation

zależności lepkości glikolizatów od czasu wyznaczono stałe szybkości reakcji w różnej temperaturze oraz energię aktywacji.

Wu i współpr. przeprowadzili badania mające na celu ustalenie optymalnych warunków glikolizy sztywnych oraz elastycznych pianek poliuretanowych [4, 5]. Określono zależności liczby hydroksylowej, ciężaru cząsteczkowego i stopnia konwersji grup uretanowych od czasu glikolizy oraz od stosunku masowego katalizator/pianka. Wągowo średni ciężar cząsteczkowy wyznaczano metodą GPC, stopień zaś konwersji grup uretanowych — na podstawie intensywności pasm absorpcji występujących w widmach FTIR.

Borda i in. [14] posłużyli się chromatografią gazową do analizy produktów lotnych powstających podczas glikolizy pianek i elastomerów PUR. Jako główny gazowy produkt został zidentyfikowany i oznaczony ilościowo dwutlenek węgla. Stwierdzono przy tym bardzo małą zawartość lotnych związków organicznych i nie wykryto obecności związków azotowych. Zaproponowano mechanizm procesu glikolizy uwzględniający powstawanie CO₂ (schemat D).

WYKORZYSTANIE GLIKOLIZATÓW

Badania możliwości wykorzystania glikolizatów do wytwarzania poliuretanów pozwalają na określenie praktycznego znaczenia procesów glikolizy zastosowanych jako metoda recyklingu surowcowego odpadów PUR. W tym celu, jak już wspomniano, porównuje się użytkowe właściwości wyrobów uzyskanych bądź z polioli oryginalnych, bądź też z udziałem recyklatów a także reaktywność polioli handlowych i recyklatów w procesach otrzymywania poliuretanów.

W [2] otrzymano wyroby R-RIM z udziałem nawet 50-proc. odzyskiwanego polioliu nie obserwując przy tym znacznego pogorszenia ich właściwości mechanicznych. Należy jednak zaznaczyć, że zastosowany polioliu uzyskiwano na drodze oddestylowania z glikolizatu znacznej części nieprzereagowanego glikolu i zastąpienia tej części odpowiednią ilością nieoczyszczonej górnej fazy glikolizatu.

Potwierdzono możliwość wykorzystania glikolizatów otrzymanych z odpadów pianek sztywnych do wytwarzania nowych pianek [10]. Metodą SEM badano strukturę i wymiar komórek oraz określono gęstość i przewodnictwo cieplne pianek otrzymanych z mieszanin o różnym udziale oryginalnego polioliu i glikolizatu. Dodatek glikolizatu w ilości do 30 % nie zmienił w istotny sposób badanych właściwości pianek.

Proces glikolizy zastosowano z powodzeniem także w recyklingu materiałowym pianek integralnych [15]. Górną fazę glikolizatu o składzie zbliżonym do polioliu wyjściowego wykorzystano w ilościach 30—60 % mas. do formowania nowych pianek, które nawet w przypadku dużego udziału glikolizatu charakteryzowały się zadowalającymi właściwościami użytkowymi. Porówna-

no także reaktywność polioliu handlowego z reaktywnością jego mieszanin z recyklatem w procesie spieniania.

Borda i współpr. wykorzystali produkty glikolizy elastomerów PUR (fazę górną glikolizatu oraz mieszaninę faz górnej z dolną) do otrzymywania klejów poliuretanowych [18]. Zbadano wytrzymałość połączeń różnych materiałów wykonanych przy użyciu klejów na podstawie glikolizatu oraz z zastosowaniem handlowych klejów PUR.

Opisano również metodę otrzymywania sztywnych poliuretanowych pianek izolacyjnych o podwyższonej stabilności termicznej z udziałem produktów glikolizy [19]. Pianki takie znajdują zastosowanie np. do izolacji termicznej rurociągów transportujących gorące media, gdzie wymagana jest ciągła, długoterminowa odporność na temperaturę >120 °C. Izolacje takie można uzyskać także z pianek poliizocyjanuranowych, ale ze względu na kruchość ich właściwości użytkowe są niekorzystne.

Wzrost stabilności termicznej można osiągnąć zwiększając w syntezie wskaźnik NCO, co powoduje powstawanie ugrupowań alofanianowych i biuretowych. W tym przypadku następuje jednak zwiększenie kruchości na skutek powstającej równocześnie pewnej ilości ugrupowań izocyjanuranowych. Autorzy [19] otrzymali sztywne pianki izolacyjne o dużej stabilności termicznej i korzystnych właściwościach mechanicznych wykorzystując do tego celu mieszaninę polioliu handlowego i uzyskanego na drodze glikolizy. Korzystna ilość dodawanego glikolizatu mieściła się w przedziale 10—50 % mas. ponieważ mniejszy udział powodował jedynie niewielkie polepszenie długoterminowej stabilności termicznej, większy zaś prowadził do pogorszenia właściwości mechanicznych. Wytworzone pianki charakteryzowały się ponadto strukturą o zamkniętych komórkach i bardzo niewielkim przewodnictwem cieplnym.

Produkty glikolizy użyto do otrzymywania lanych elastomerów uretanowych [20, 21]. W tym celu elastyczną piankę polieterouretanową poddano reakcji z glikolem etylenowym (w różnych proporcjach) wobec octanu potasu jako katalizatora. Wybrany, charakteryzujący się optymalnymi właściwościami glikolizat, został użyty w mieszaninie z handlowym polieterolem do produkcji lanych elastomerów otrzymywanych dwuetapowo. Na pierwszym etapie uzyskiwano prepolimer z MDI (4,4'-diizocyjanianem difenylometanu) oraz z mieszaniny polioliowej złożonej z 0—40 % mas. glikolizatu i handlowego polioliu. Etap drugi polegał na dodaniu przedłużacza łańcuchów — glikolu butylenowego. Metodami termogravimetrii i kalorymetrii różnicowej stwierdzono istnienie w wytworzonych elastomerach domen sztywnych o różnej budowie. Ocena statycznych właściwości mechanicznych wykazała ponadto, że zwiększanie zawartości glikolizatu w mieszaninie polioliowej powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie, zwiększenie twardości, pogorszenie elastyczności, a także zmniejszenie



wydłużenia przy zerwaniu i wydłużenia trwałego po zerwaniu. Udział 40 % mas. glikolizatu w mieszaninie polioliowej powodował już jednak znaczne pogorszenie wytrzymałości elastomerów.

Matko i współpr. [22] podjęli próbę otrzymania pianek PUR i częściowo biodegradowalnych kompozytów poliuretanowych charakteryzujących się zmniejszoną palnością. Podstawowymi składnikami użytymi do wytworzenia tych materiałów były produkty glikolizy elastomerów uretanowych, MDI oraz — w przypadku kompozytów — wióry drzewne. Jako środki ograniczające palność zastosowano tanie, handlowe związki fosforu, takie jak kwas fosforowy i polifosforan amonu. Odpadowy elastomer uretanowy poddano glikolizie w mieszaninie etanoloamina:glikol etylenowy = 3:1. Górną fazę glikolizatu rozcieńczono acetylooctanem *tert*-butylu. Rozpuszczalnik ten zmniejszył lepkość górnej fazy w wyniku zmniejszenia rozerwania części wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami polioli nie zmieniając przy tym ich funkcjonalności ani reaktywności. Fazę dolną glikolizatu dodano do roztworu kwasu fosforowego i mocznika. Porównano ognioodporność pianek otrzymanych tylko z górnej rozcieńczonej fazy bądź z rozcieńczonej roztworem kwasu fosforowego i mocznika z dodatkiem polifosforanu amonu fazy górnej i dolnej a także kompozytu, w którego syntezie wykorzystano obie fazy i wszystkie uniepalniacze. Pianka wytworzona z udziałem obu faz glikolizatu i uniepalniaczy wykazała pewne tylko zmniejszenie palności, natomiast kompozyt odznaczał się znakomitą ognioodpornością i zgodnie z normami, na których opierały się testy został zakwalifikowany jako materiał samogasnący. Należy zaznaczyć, że całkowita zawartość w kompozycie produktów recyklingu (górną i dolną fazą glikolizatu, wióry drzewne) przekraczała 60 %, ponadto jest on częściowo biodegradowalny. Materiał taki, ze względu na swe zalety, mógłby zostać wykorzystany w przemyśle konstrukcyjnym i motoryzacyjnym na np. przegrody, panele lub pokrywy.

LITERATURA

1. Modesti M., Simioni F., Munari R., Baldoin N.: *React. Funct. Polym.* 1995, **26**, 157.
2. Modesti M., Simioni F.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, **36**, 2173.
3. *Pat. USA* 4 159 972 (1979).
4. Wu C.-H., Chang C.-Y., Li J.-K.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **75**, 413.
5. Wu C.-H., Chang C.-Y., Cheng C.-M., Huang H.-C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **80**, 103.
6. *Pat. USA* 5 691 389 (1997).
7. Braslaw J., Gerlock J. L.: *Ind. Eng. Chem. Process Dev.* 1984, **23**, 552.
8. Held S., Hicks D. A., Hart M.: „Design for Recycling — Chemical Recycling Pilot Plant for Flexible Polyurethanes”, ICI Polyurethanes, 1999.
9. *Pat. USA* 4 110 266 (1978).
10. Lee J. Y., Kim D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 2646.
11. *Pat. USA* 5 357 006 (1994).
12. *Pat. USA* 5 763 692 (1998).
13. Prociak A., Pielichowski J.: *Polimery* 2005, **50**, 682.
14. Borda J., Pasztor G., Zsuga M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **68**, 419.
15. Nikje M. M. A., Haghshenas M., Garmarudi A. B.: *Polym. Bull.* 2006, **56**, 257.
16. Gerlock J., Braslaw J., Zinbo M.: *Ind. Eng. Chem. Process Dev.* 1984, **23**, 545.
17. Wang J., Chen D.: *J. Polym. Environ.* 2006 (on-line).
18. Borda J., Racz A., Zsuga M.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 2002, **16**, 1225.
19. *Pat. USA* 6 087 409 (2000).
20. Datta J., Pasternak S.: *Polimery* 2005, **50**, 352.
21. Datta J., Pasternak S.: „Synteza, właściwości oligourethanodioli i uzyskanych z nich poliuretanów”, XVI Konferencja Naukowa „Modyfikacja polimerów”, Polanica Zdrój, 23—26 września 2003 r.
22. Matko S., Anna P., Marosi G., Borda J., Zsuga M.: „Upycling of polyurethane wastes”, Proceeding of the 8th Polymer for Advanced Technologies International Symposium, Budapeszt, Węgry, 13—16 września 2005 r.

Otrzymano 3 VII 2006 r.