

Synthesis of polyurethane with bio-based monomers and its chemical recycling

Synteza poliuretanu z udziałem biomonomerów i jego recykling chemiczny

DOI: 10.15199/62.2023.12.16

Polyurethane was synthesized using bio-based substances (com. polyol and diisocyanate) and then chem. depolymerized with $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ or ethylene glycol using a molar ratio of polyurethane to the decomposing agent of 2:1, 1:1 and 1:2. The chem. structure of polyurethane and the obtained depolymn. products was verified using FTIR. The amine no., rheological properties and thermal stability (using TGA) of the obtained chem. recycling products were detd.

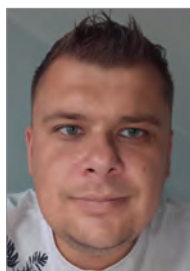
Keywords: chemical recycling, polyurethane, aminolysis, glycolysis, FTIR, thermal stability, rheology, amine value

Przeprowadzono recykling chemiczny (aminoliza i glikoliza) zsyntezowanego wcześniej poliuretanu, otrzymanego z wykorzystaniem surowców pochodzenia naturalnego, oraz zbadano podstawowe właściwości otrzymanych produktów depolimeryzacji chemicznej. Poliuretan otrzymano metodą prepolimerową, wykorzystując surowce pochodzenia naturalnego, czyli polioliol Priplast™ 1838 i diizocyjanian Tolonate™ X FLO 100. Łańcuchy prepolimeru uretanowego zostały przedłużone z wykorzystaniem 1,4-butanodiolu (BDO). Depolimeryzację prowadzono, stosując trietylenotetraminę (TETA) i glikol etylenowy (GE), przy stosunkach masowych poliuretanu do czynnika depolimeryzującego równych 2:1, 1:1 i 1:2. Strukturę chemiczną poliuretanu i otrzymanych produktów depolimeryzacji zweryfikowano z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Dla uzyskanych produktów recyklingu chemicznego oznaczono liczbę aminową oraz określono właściwości reologiczne i stabilność termiczną (z wykorzystaniem analizy termogravimetrycznej).

Słowa kluczowe: recykling chemiczny, biopoliuretan, aminoliza, glikoliza, struktura chemiczna, stabilność termiczna, reologia, liczba aminowa

Obecnie wśród kluczowych obszarów badawczych związanych z materiałami poliuretanowymi znajdują się zagadnienia związane z zastosowaniem do syntezy poliuretanów surowców pochodzenia naturalnego (poliole, diizocyjaniany i małowcząsteczkowe przedłużacze łańcucha) oraz z recyklingiem chemicznym poużytkowanych materiałów poliuretanowych, prowadzącym do powstania surowców (najczęściej oligomerycznych produktów depolimeryzacji chemicznej), które mogą zostać wykorzystane do syntezy zarówno poliuretanów, jak i innych polimerów.

Wśród polioli na bazie surowców pochodzenia naturalnego wykorzystanych do syntezy poliuretanów można wyróżnić takie substancje, jak poli(trimetylenoglikol)¹⁻³, oligo(bursztynian propylenu)diol⁴, hydroksylowa pochodna zdimeryzowanych kwasów tłuszczowych (dimerodiol)⁵, estry na bazie dimerodioli i dimerów kwasów tłuszczowych⁶; natomiast wśród izocyjanianów, diizocyjanian na bazie estru etylowego L-lizyny³, trimer na bazie 1,5-diizocyjanianu pentametyleny, diizocyjanian na bazie 1,6-diizocyjanianu heksametyleny, poli(glikolu etylenowego)



Dr inż. Marcin WŁOCH (ORCID: 0000-0002-6418-0296) w roku 2011 ukończył studia inżynierskie na Wydziale Mechanicznym, a w 2012 r. studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej (kierunek inżynieria materiałowa). W 2017 r. uzyskał stopień doktora w dziedzinie nauk technicznych, w dyscyplinie technologia chemiczna. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Specjalność – chemia i technologia polimerów.



Mgr inż. Barbara WOJCIECHOWSKA w roku 2019 ukończyła studia inżynierskie (kierunek technologia chemiczna), a w 2020 r. studia magisterskie (kierunek inżynieria materiałowa) na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Obecnie pracuje jako specjalista ds. technologii i rozwoju w Grupie Azoty „Fosfory” Sp. z o.o. Specjalność – technologia chemiczna.

*** Adres do korespondencji:**

Katedra Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel.: (58) 347-15-87, e-mail: marcin.wloch@pg.edu.pl

i kwasu palmitynowego^{3, 7}). Niektóre z nich dostępne są już handlowo, np. poli(trimetylenoglikol) o nazwie handlowej Velvetol® (prod. WeylChem International GmbH, Niemcy)⁸ i oligoestrodiole na bazie dimerodiolu i dimerów kwasów tłuszczowych o nazwie handlowej Priplast™ 1838 (prod. Cargill, Stany Zjednoczone)⁹. Wśród izocyjanianów na bazie surowców pochodzenia naturalnego na szczególną uwagę zasługuje diizocyjanian Tolonate™ X FLO 100 (prod. Vencorex, Francja)¹⁰ i poliizocyjaniany Desmodur® H500 oraz Desmodur® CQ N 7300 (prod. Covestro, Niemcy)¹¹.

Recykling chemiczny materiałów poliuretanowych może zostać przeprowadzony poprzez ich glikolizę¹², glicerolizę¹³ i aminolizę¹⁴. Stosunek masowy poliuretanu do czynnika depolimeryzującego, rodzaj i budowa czynnika depolimeryzującego to jedne z kluczowych czynników wpływających na właściwości i późniejsze przeznaczenie uzyskanego produktu recyklingu chemicznego. Poza wymienionymi czynnikami istotne znaczenie mają również stopień rozdrobnienia roztwarzanego materiału, temperatura procesu i obecność katalizatora. Najlepiej opisana w literaturze jest glikoliza materiałów poliuretanowych prowadzona z użyciem małowcząsteczkowych dioli w obecności katalizatora. Metoda ta pozwala na odzysk polioliu wykorzystanego do syntezy poliuretanu (pod warunkiem zastosowania nadmiaru masowego diolu), jak i otrzymanie substytutu polioliu możliwego do wykorzystania podczas syntezy poliuretanów (w przypadku zastosowania nadmiaru masowego depolimeryzowanego materiału)¹⁵. Glikoliza materiałów poliuretanowych znalazła również zastosowanie przemysłowe¹⁶.

Głównym celem pracy było przeprowadzenie recyklingu chemicznego (aminolizy i glikolizy) zsyntezowanego wcześniej poliuretanu (otrzymanego z wykorzystaniem surowców pochodzenia naturalnego) oraz zbadanie podstawowych właściwości otrzymanych produktów depolimeryzacji chemicznej.

Część doświadczalna

Surowce

Do syntezy poliuretanu wykorzystano polioli Priplast™ 1838 (Croda, Holandia) charakteryzujący się liczbą hydroksylową równą 58 mg KOH/g i liczbą kwasową 0,6 mg KOH/g, diizocyjanian Tolonate™ X FLO 100 (Vencorex, Francja) charakteryzujący się zawartością

grup izocyjanianowych równą 12,4% oraz 1,4-butanodiol (Brenntag, Polska). Zastosowany polioli i diizocyjanian były związkami otrzymanymi poprzez chemiczną modyfikację surowców pochodzenia naturalnego, a ich wzory chemiczne przedstawiono na rys. odpowiednio 1 i 2. Katalizatorem reakcji przedłużania łańcuchów prepolimeru był dilaurynian dibutylocyny (Sigma Aldrich). Depolimeryzację chemiczną poliuretanu przeprowadzono z wykorzystaniem glikolu etylenowego GE (POCh Avantor, Polska) oraz trietylenotetraaminy TETA (Ciech Sarzyna, Polska). Katalizatorem reakcji glikolizy biopoliuretanu był chlorek cynku (POCh Avantor, Polska).

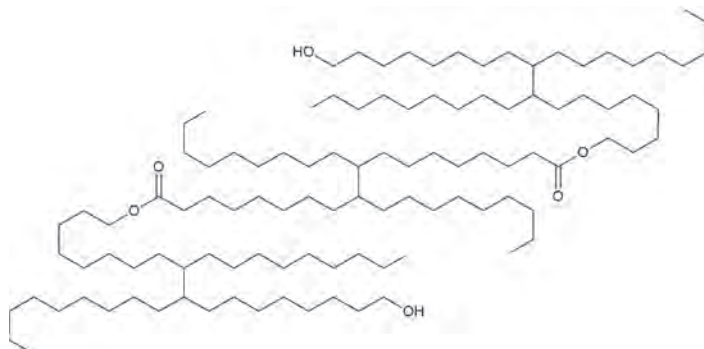


Fig. 1. Exemplary chemical structure of Priplast™ 1838 diol (only selected fatty acid dimer isomers were presented)

Rys. 1. Przykładowy wzór strukturalny diolu Priplast™ 1838 (uwzględniono tylko wybrane wzory izomerów dimerów kwasów tłuszczowych)

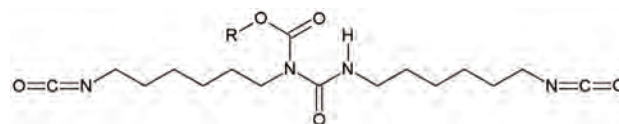


Fig. 2. Chemical structure of Tolonate™ X FLO 100

Rys. 2. Wzór strukturalny diizocyjanianu Tolonate™ X FLO 100

Metodyka badań

Synteza biopoliuretanu

Proces syntezy poliuretanu przeprowadzono metodą dwuetapową, tzw. prepolimerową. W pierwszym etapie, wykorzystując polioli Priplast™ 1838 i nadmiar molowy izocyjanianu Tolonate™ X FLO, otrzymano prepolimer składający się z cząsteczek zawierających na końcach łańcucha wolne grupy izocyjanianowe oraz nieprzereagowany diizocyjanian. Proces syntezy prepolimeru prowadzono w temp. 80°C przez 1,5 h. W drugim etapie łańcuchy prepolimeru zostały przedłużone za pomocą małowcząsteczkowego diolu, czyli 1,4-butanodiolu z dodatkiem katalizatora, dilaurynianu dibutylocyny. Mieszanina reakcyjna została umieszczona w metalowych formach i sezonowana przez 48 h w 100°C, celem uzyskania pełnego przereagowania surowców.

Aminoliza biopoliuretanu z wykorzystaniem trietylenotetraaminy

Przeprowadzono 3 procesy aminolizy z wykorzystaniem TETA w stosunkach masowych poliuretanu do czynnika



Prof. dr hab. inż. Janusz DATTA (ORCID: 0000-0002-4509-2696) w roku 1988 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. W 2018 r. uzyskał tytuł profesora nauk technicznych. Obecnie jest kierownikiem Katedry Technologii Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Specjalność – chemia i technologia polimerów.

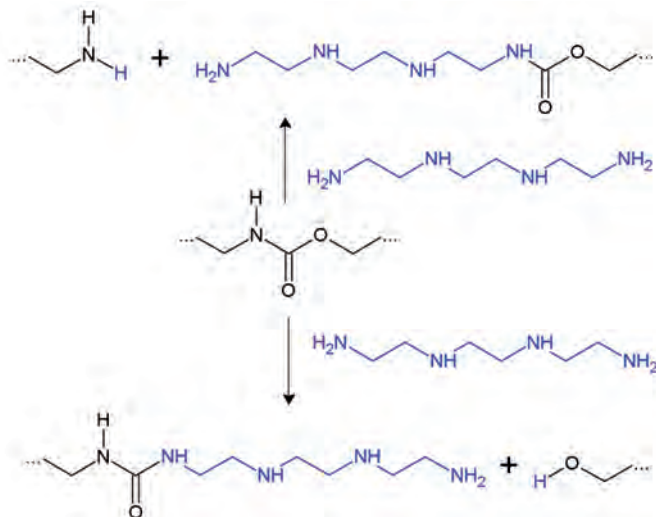


Fig. 3. Aminolysis of polyurethane using triethyltetramine

Rys. 3. Aminoliza poliuretanu z wykorzystaniem trietylenotetraaminy

depolimeryzującego 2:1, 1:1 i 1:2. W pierwszym etapie do szklanego reaktora zaopatrzonego w płaszcz grzejny, mieszadło, termometr i chłodnicę wprowadzono czynnik depolimeryzujący i ogrzewano. Po osiągnięciu temp. 180°C dodawano niewielkimi porcjami poliuretan. Po całkowitym rozpuszczeniu danej masy polimeru proces prowadzono przez 1,5 h w temp. 180°C. Reakcja aminolizy poliuretanu została schematycznie przedstawiona na rys. 3.

Glikoliza biopoliuretanu z wykorzystaniem glikolu etylenowego

Proces glikolizy przeprowadzono z wykorzystaniem glikolu etylenowego, w reakcji katalizowanej chlorkiem cynku. Proces prowadzono przy trzech stosunkach masowych poliuretanu do glikolu etylenowego 2:1, 1:1 i 1:2, katalizator stanowił 1% masy poliuretanu użytego do depolimeryzacji chemicznej. W szklanym reaktorze zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne i chłodnicę zwrotną umieszczono odpowiednią ilość glikolu etylenowego i katalizatora, następnie po osiągnięciu przez mieszanie temp. 160°C zaczęto dodawać małymi porcjami poliuretan; po dodaniu ostatniej porcji reakcja była prowadzona przez 1,5 h w temp. 190°C. Reakcję glikolizy poliuretanu schematycznie przedstawiono na rys. 4.

W tabeli 1 przedstawiono stosowany środek depolimeryzujący, stosunek masowy poliuretanu do środka depolimer

Table 1. Sample designation and depolymerising agent used

Tabela 1. Oznaczenie próbek i stosowany środek depolimeryzujący

| Oznaczenie próbki | Zastosowany czynnik depolimeryzujący (CD) | Stosunek masowy PU:CD |
|-------------------|---|-----------------------|
| TETA 1:2 | TETA | 1:2 |
| TETA 1:1 | TETA | 1:1 |
| TETA 2:1 | TETA | 2:1 |
| GE 1:2 | GE | 1:2 |
| GE 1:1 | GE | 1:1 |
| GE 2:1 | GE | 2:1 |

limeryzującego oraz oznaczenia wykorzystane w dalszej części pracy.

Oznaczenia analityczne

W celu obliczenia liczby aminowej produktów uzyskanych podczas recyklingu chemicznego do kolby o pojemności 250 cm³ naważono ok. 0,2 g aminolizatu lub glikolizatu, a następnie dodano 20 cm³ izopropanolu i 20 cm³ acetonu. Po całkowitym rozpuszczeniu próbki do roztworu dodano pięć kropli alkoholowego roztworu zieleni bromokrezolowej i miareczkowano 0,2 M roztworem kwasu solnego, aż zabarwienie zmieniło się z koloru niebieskiego na żółty. Dla każdej z próbek wykonano po 3 próby. Liczbę aminową obliczono za pomocą wzoru:

$$LA = \frac{0,2 \cdot \Delta V \cdot 56,1}{m_{\text{próbki}}}$$

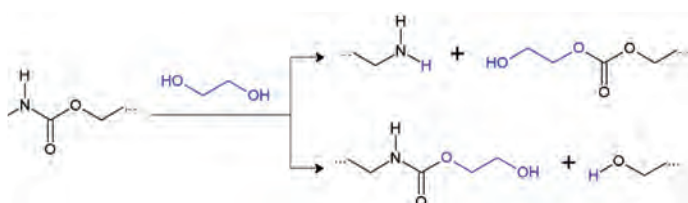
w którym *LA* oznacza liczbę aminową, mg KOH/g próbki, 0,2 stężenie molowe kwasu solnego, mol/dm³, ΔV objętość roztworu kwasu solnego wykorzystanego do miareczkowania, cm³, 56,1 masę molową KOH, mol/dm³, a $m_{\text{próbki}}$ masę analizowanej próbki, g.

Pomiary spektroskopowe w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) przeprowadzono za pomocą spektrofotometru Nicolet 8700, w temperaturze pokojowej, w zakresie liczb falowych 500–4500 cm⁻¹ i rozdzielczości 4 cm⁻¹. Uzyskane widma stanowiły średnią z 64 skanów.

Stabilność termiczną oznaczano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA), na podstawie pomiarów zmiany masy danej próbki przy stałym wzroście temperatury. Próbki ogrzewane były od temperatury pokojowej do 650°C przy szybkości ogrzewania wynoszącej 20°C/min w atmosferze azotu. Pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem termowagi Pyris 1 TGA (Perkin Elmer). Badaniu poddano produkty depolimeryzacji TETA1:1 i GE 1:1.

Wyniki badań i ich omówienie

Na rys. 5 przedstawiono widma FTIR otrzymanego poliuretanu oraz surowców zastosowanych do syntezy polimeru, izocyjanianu Tolonate™ X FLO i polioliu Priplast™ 1838.



4. Glycolysis of polyurethane using ethylene glycol

4. Glikoliza poliuretanu z wykorzystaniem glikolu etylenowego

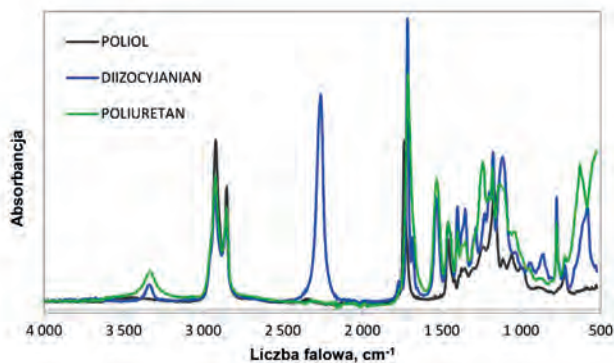


Fig. 5. FTIR spectra of polyurethane, Tolonate™ X FLO diisocyanate and PRIPLAST 1838 polyol

Rys. 5. Widma FTIR poliuretanu, diizocyjaninu Tolonate™ X FLO i polioliu Priplast® 1838

W widmie izocyjanianu Tolonate™ X FLO obserwowano pasmo o liczbie falowej 2254 cm^{-1} , które odpowiadało położeniu pasma drgań rozciągających ugrupowania NCO, natomiast w przypadku poliuretanu nie występowały drgania charakterystyczne dla grupy izocyjanianowej, co oznacza, że podczas reakcji polimeryzacji izocyjanian przereagował całkowicie. Uzyskane widmo FTIR poliuretanu zawierało charakterystyczne pasmo związane z ugrupowaniami uretanowymi, którego maksimum przypadało na liczbę falową 3330 cm^{-1} i odpowiadało drganiom rozciągającym ugrupowań N–H. Sygnał znajdujący się przy liczbie falowej 1710 cm^{-1} pochodził od drgań rozciągających grupy karbonylowej C=O (występującej w ugrupowaniu uretanowym w poliuretanie i w grupie estrowej w polioliu). Pasma znajdujące się w zakresie liczb falowych 1000–1280 cm^{-1} pochodziły od drgań rozciągających C–O–C. Pasma absorbancji przy maksimach o wartości 2923 i 2854 cm^{-1} są charakterystyczne dla drgań rozciągających ugrupowania C–H.

Widma FTIR otrzymanych glikolizatów zostały przedstawione i porównane z widmami PU i GE na rys. 6. Pasma znajdujące się w zakresie liczb falowych 3000–3700 cm^{-1} pochodziło głównie od drgań rozciągających ugrupowania hydroksylowego, w tym przedziale nakładały się również pasma drgań rozciągających grupy –NH (szczególnie widoczne w przypadku widma poliuretanu). Wraz ze zwiększaniem masy glikolu etylenowego względem masy

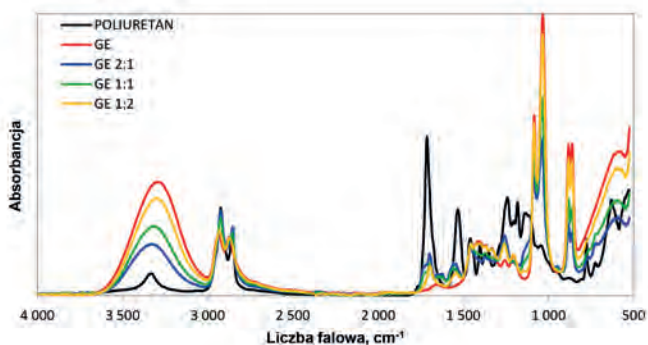


Fig. 6. FTIR spectra of polyurethane, ethylene glycol and glycolysates

rys. 6. Widma FTIR poliuretanu, glikolu etylenowego i glikolizatów

depolimeryzowanego poliuretanu rosła intensywność pasma pochodzącego od drgań rozciągających ugrupowania hydroksylowego. Większa intensywność mogła wynikać m.in. z obecności w glikolizacie nieprzereagowanego glikolu etylenowego. Sygnały pochodzące od drgań rozciągających wiązań C–H znajdowały się w zakresie 2931–2854 cm^{-1} . Istotna zmiana intensywności sygnału przy liczbie falowej 1702–1693 cm^{-1} świadczy o znacznym przebiegu reakcji depolimeryzacji (glikolizy), gdyż odpowiada on drganiom rozciągającym wiązania C=O, wchodzącego w skład grupy uretanowej. Na skutek zachodzącej reakcji glikolizy istnieje możliwość transformacji ugrupowania uretanowego w ugrupowanie estrowe, dlatego też należy spodziewać się sygnałów pochodzących od drgań rozciągających ugrupowania karbonylowego nawet przy całkowitym rozpadzie ugrupowań uretanowych na skutek glikolizy. Pasma absorbancji w zakresie 1603–1540 cm^{-1} odpowiadały drganiom zginającym N–H i drganiom rozciągającym C–N. W przedziale 1088–1034 cm^{-1} występował podwójny sygnał, który pochodził od drgań wiązania C–O, przy czym mógł on pochodzić od drgań rozciągających ugrupowania C–O–C i drgań ugrupowania CH₂–OH.

Uzyskane widma FTIR dla aminolizatów otrzymanych z wykorzystaniem poliaminy TETA, trietylenotetraaminy i poliuretanu przedstawiono na rys. 7. Charakteryzowały się one zbliżonym przebiegiem i wyka-

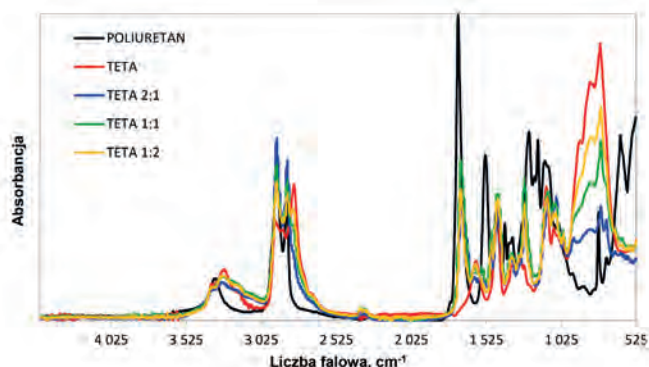


Fig. 7. FTIR spectra of polyurethane, triethylenetetramine and aminolysates

Rys. 7. Widma FTIR poliuretanu, trietylenotetraaminy i aminolizatów

zywały duże podobieństwo do widma poliaminy użytej jako czynnik depolimeryzujący, co może świadczyć m.in. o występowaniu w aminolizatach nieprzereagowanego czynnika depolimeryzującego. Obecność czterech ugrupowań aminowych (dwóch pierwszorzędowych i dwóch drugorzędowych) sprawiała, że nie wszystkie cząsteczki poliaminy były zaangażowane w rozbijanie ugrupowań polarnych. Drgania w obszarze 3100–3400 cm^{-1} pochodziły od nakładających się na siebie pasm drgań rozciągających –NH i drgań rozciągających –OH (powstające podczas aminolizy oligomery mogą być zakończone zarówno ugrupowaniami aminowymi, jak i hydroksylowymi, co pokazano na rys. 3). Występowanie sygnałów w zakresie 2852–2922 cm^{-1}

było związane z drganiami rozciągającymi grup metyle-
nowych i metylowych. Znaczna zmiana intensywności
sygnału pochodzącego od grupy karbonylowej w poli-
uretanie, występującego przy liczbie falowej 1695 cm^{-1} ,
w porównaniu z widmami FTIR aminolizatów, świadczy
o znacznym przebiegu reakcji aminolizy ugrupowania ure-
tanowego, czyli o jego rozpadzie. Pasma znajdujące się
w okolicy 1600 i 1490 cm^{-1} były sygnałami pochodzącymi
od drgań zginających N–H i drgań rozciągających C–N.
Sygnały znajdujące się w okolicy 1450 cm^{-1} pochodziły
od drgań zginających C–H. Drgania rozciągające od ugru-
powania C–O–C opisują pasma znajdujące się przy liczbie
falowej $1059\text{--}1122\text{ cm}^{-1}$.

W przypadku aminolizatów zaobserwowano zwiększenie
liczby aminowej (tabela 2) wraz ze wzrostem masy czyn-
nika depolimeryzującego w stosunku do masy poliuretanu,
co było związane z obecnością w strukturze czynników
depolimeryzujących grup aminowych. TETA charaktery-
zuje się wysoką liczbą aminową (ponad 1000 mg KOH/g),
co wynika z faktu występowania w strukturze trietyleno-
tetraaminy czterech grup aminowych (dwóch pierwszo-
rzędowych i dwóch drugorzędowych), dlatego też wraz
ze wzrostem zawartości stosowanej do depolimeryzacji
poliaminy rosła liczba aminowa aminolizatów. W przypad-
ku recyklingu chemicznego za pomocą GE na wynik nie
wpływały istotnie grupy funkcyjne znajdujące się w struk-
turze czynnika depolimeryzującego, a ewentualne różnice
wynikały ze zwiększającej się masy poliuretanu względem
masy glikolu etylenowego użytego do depolimeryzacji
chemicznej. Wraz ze wzrostem masy glikolu etylenowego
maleła liczba aminowa uzyskanych glikolizatów, co wynika
z faktu, że w strukturze glikolu etylenowego nie występują
ugrupowania aminowe.

Table 2. Amine number of obtained chemical depolymerization products

Tabela 2. Liczba aminowa uzyskanych produktów depolimeryzacji che-
micznej

| Produkt depolimeryzacji | Liczba aminowa, mg KOH/g |
|-------------------------|--------------------------|
| TETA 2:1 | 263 ± 3 |
| TETA 1:1 | 483 ± 5 |
| TETA 1:2 | 710 ± 7 |
| GE 2:1 | $43,2\pm 3,2$ |
| GE 1:1 | $38,7\pm 1,2$ |
| GE 1:2 | $16,3\pm 0,4$ |
| TETA | 1150 ± 16 |

Na podstawie uzyskanych danych sporządzono wykresy
przedstawiające zależność naprężeń stycznych od szyb-
kości ścinania (rys. 8 i 9) dla produktów depolimeryzacji
zyskanych za pomocą TETA i GE przy różnych sto-
nkach masowych poliuretanu do czynnika depolime-
ryzującego. Maksymalne wartości naprężeń stycznych

wyniosły 69 i 202 Pa dla odpowiednio TETA 2:1 i GE
2:1. Nachylenie krzywych płynięcia zwiększało się wraz
ze zwiększeniem masy poliuretanu w stosunku do masy
czynnika depolimeryzującego stosowanego w procesie
recyklingu. Uzyskane produkty recyklingu chemiczno-
go były cieczami nienewtonowskimi, co potwierdziło
występowanie pętli histerezy. Otrzymane aminolizaty
i glikolizaty różniły się właściwościami reologicznymi.
W przypadku tych pierwszych obserwowano wzrost lep-
kości wraz ze wzrostem szybkości ścinania, co wskazuje,
że otrzymane produkty aminolizy należą do cieczy rozrzed-
zanych ścinaniem. Analizując przebieg krzywej płynięcia
(rys. 8), uwidacznia się ich antytiksotropowy charakter
(krzywa wznosząca umieszczona jest pod krzywą opadają-
cą). Glikolizaty natomiast wykazują zmniejszenie lepkości
wraz ze wzrostem szybkości ścinania, co pozwala na ich
klasyfikację jako cieczy tiksotropowych (górną krzywą to
krzywa wznosząca) (rys. 9).

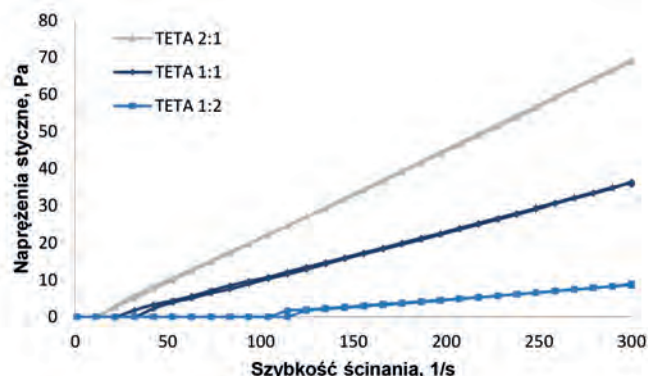


Fig. 8. Melt flow curves of TETA 2:1, TETA 2:2 and TETA 1:2 aminolysates

Rys. 8. Krzywe płynięcia aminolizatów TETA 2:1, TETA 2:2 i TETA 1:2

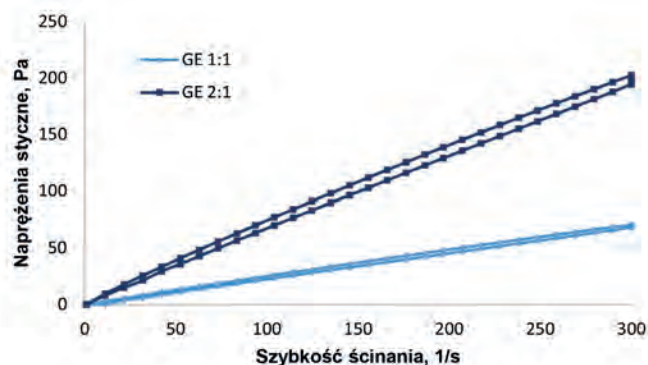


Fig. 9. Melt flow curves of GE 1:1 and GE 2:1 glycolysates

Rys. 9. Krzywe płynięcia glikolizatów GE 1:1 i GE 2:1

Do opisu właściwości reologicznych otrzymanych pró-
bek zastosowano model Herschela i Bulkleya (tabela 3).
Zmiany współczynnika konsystencji świadczą o malejącej
lepkości wraz ze zmniejszaniem masy PU w stosunku do
czynnika depolimeryzującego. Wartość wskaźnika płynięcia
dla GE 1:1 i GE 1:2 była mniejsza od 1, co potwierdza,

Table 3. The rheological model, equations and stability indices for the tested depolymerization products

Tabela 3. Model reologiczny, równania i indeksy stabilności dla badanych produktów depolimeryzacji

| Material | Model | Równanie | Indeks stabilności |
|----------|--|-----------------------------------|--------------------|
| TETA 2:1 | Herschela i Bulkleya | $y = 0 + 0,1473 \cdot x^{1,0780}$ | 0,9998 |
| TETA 1:1 | Herschela i Bulkleya | $y = 0 + 0,0516 \cdot x^{1,1501}$ | 0,9992 |
| TETA 1:2 | Herschela i Bulkleya | $y = 0 + 0,0009 \cdot x^{1,6178}$ | 0,9979 |
| GE 2:1 | Herschela i Bulkleya | $y = 0 + 1,0972 \cdot x^{0,9150}$ | 0,9999 |
| GE 1:1 | Herschela i Bulkleya | $y = 0 + 0,3189 \cdot x^{0,9476}$ | 0,9999 |
| GE 1:2 | material nieprzebadany ze względu na niejednorodność | | |

że były to ciecz rozrzedzane ścinaniem (pseudoplastyczne); w ich przypadku wraz ze zwiększaniem się szybkości płynięcia lepkość malała, co przedstawiono na rys. 10. Rozważając próbki TETA 2:1, 1:1 i 1:2, można zauważyć, że wskaźnik płynięcia dla tych cieczy był większy od 1, ich lepkość pozorna wzrastała wraz ze zwiększaniem się szybkości ścinania, co potwierdza, że należą do płynów zagęszczanych ścinaniem (płynów dylatantnych) (rys. 11).

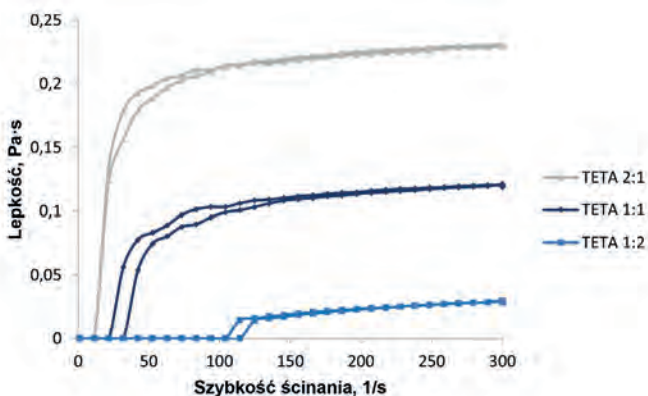


Fig. 10. Viscosity curves of TETA 2:1, TETA 1:1 and TETA 1:2 aminolysates

Rys. 10. Krzywe lepkościowe aminolizatów TETA 2:1, TETA 1:1 i TETA 1:2

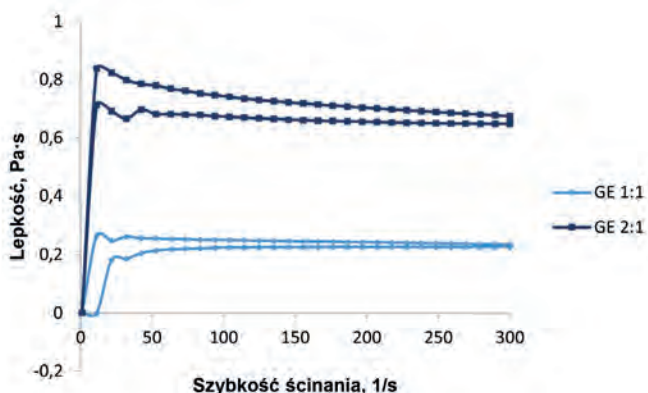


Fig. 11. Viscosity curves of GE 1:1 and GE 2:1 glycolysates

Rys. 11. Krzywe lepkościowe glikolizatów GE 1:1 i GE 2:1

Stosując analizę termogravimetryczną, zbadano stabilność termiczną produktów recyklingu chemicznego TETA 1:1 i GE 1:1. Krzywe ubytku masy w funkcji temperatury (TG) przedstawiono na rys. 12, a w tabeli 4 zebrano charakterystyczne temperatury związane ze stabilnością termiczną badanych produktów recyklingu chemicznego. Przebieg krzywych termogravimetrycznych związany był m.in. z masą molową czynników depolimeryzujących stosowanych do syntezy aminolizatu i glikolizatu. Im większa była masa molowa czynnika depolimeryzującego (M_w GE < M_w TETA), tym większa stabilność termiczna badanych produktów depolimeryzacji termicznej. Krzywe DTG (pochodnej ubytku masy w funkcji

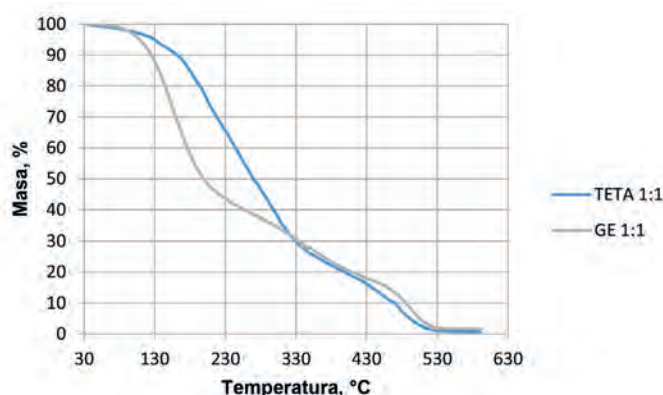


Fig. 12. TG curves for TETA 1:1 and GE 1:1

Rys. 12. Krzywe TG dla TETA 1:1 i GE 1:1

Table 4. Characteristic temperatures related to the thermal stability of polyurethane chemical recycling products, °C

Tabela 4. Charakterystyczne temperatury związane ze stabilnością termiczną badanych produktów recyklingu chemicznego poliuretanu, °C

| Produkt depolimeryzacji | $T_{d5\%}$ | $T_{d10\%}$ | $T_{dmax 1}$ | $T_{dmax 2}$ | $T_{dmax 3}$ |
|-------------------------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| TETA 1:1 | 130 | 162 | 209 | 280 | 480 |
| GE 1:1 | 109 | 125 | 157 | 366 | 491 |

temperatury) dla aminolizatu TETA 1:1 oraz glikolizatu GE 1:1 przedstawiono na rys. 13. Wieloetapowy proces degradacji świadczył o obecności w próbce różnych związków (od małych cząsteczkowych, jak np. nieprzereagowany glikol etylenowy, po związki oligomeryczne, jak np. polioli użyty do syntezy poliuretanu), których degradacja termiczna zachodziła w innych temperaturach. W przypadku aminolizatów TETA 1:1 sygnały przy $T_{dmax 2}$ były powiązane z degradacją termiczną związków zawierających wiązania uretanowe i mocznikowe (związków oligomerycznych). W przypadku badanego glikolizatu pierwszy etap dekompozycji termicznej występował z powodu odparowywania pozostałości nieprzereagowanego glikolu etylenowego

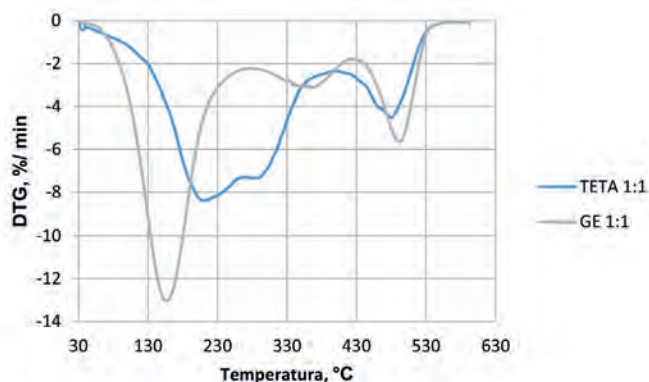


Fig. 13. DTG curves for TETA 1:1 and GE 1:1

Rys. 13. Krzywe DTG dla TETA 1:1 i GE 1:1

(pozostałego w glikolizacji po procesie depolimeryzacji). Degradacja termiczna odtworzonego polioliu dla każdej z próbek następowała w ostatnim etapie procesu ($T_{\text{dmax } 3}$), w temp. 430–530°C.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują jednoznacznie, że na efektywność realizowanych procesów recyklingu chemicznego i właściwości produktów końcowych wpływa rodzaj czynnika depolimeryzującego (m.in. rodzaj i liczba grup funkcyjnych, masa molowa) i stosunek masowy poliuretanu do czynnika depolimeryzującego. Aminoliza jest skuteczną metodą recyklingu chemicznego poliuretanów, ze względu na wysoką aktywność chemiczną pierwszorzędowych ugrupowań aminowych, a właściwości finalnych produktów zależą w znacznej mierze od ilości aminy użytej do depolimeryzacji chemicznej. W przeciwieństwie do aminolizy, glikoliza wymaga stosowania katalizatora, a postać i właściwości finalnych produktów zależą od takich parametrów, jak temperatura i czas reakcji. Glikolizaty mogą być wykorzystane do ponownej syntezy poliuretanów, przy czym najkorzystniejsze będzie stosowanie glikolizatów otrzymanych przy nadmiarze masowym depolimeryzowa-

tego poliuretanu. Aminolizaty mogą stanowić substytut utwardzaczy do żywic epoksydowych. Warty podkreślenia jest fakt, że stosowanie do syntezy poliuretanów komponentów pochodzenia naturalnego (często w postaci izomerów strukturalnych) może pociągać za sobą zróżnicowanie produktów ich recyklingu chemicznego pod względem budowy chemicznej i masy molowej. Zagadnienie to może stanowić interesujący obszar badań, szczególnie, że obecnie powstają biopoliuretany przemysłowe, które za kilka lub kilkanaście lat będą stanowić odpady użytkowe.

Otrzymano: 14-11-2023

LITERATURA

- [1] P. Kasprzyk, E. Głowińska, J. Datta, *Eur. Polym. J.* 2021, **157**, 110673, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110673.
- [2] P. Kasprzyk, E. Głowińska, P. Parcheta-Szwindowska, K. Rohde, J. Datta, *Int. J. Mol. Sci.* 2021, **22**, 7438, DOI: 10.3390/ijms22147438.
- [3] R. Morales-Cerrada, R. Tavernier, S. Caillol, *Polymers* 2021, **13**, 1255, DOI: 10.3390/polym13081255.
- [4] P. Parcheta, E. Głowińska, J. Datta, *Eur. Polym. J.* 2020, **123**, 109422, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109422.
- [5] C. Becquet, M. Ferreira, H. Bricout, B. Quienne, S. Caillol, E. Monflier, S. Tilloy, *Green Chem.* 2022, **24**, 7906, DOI: 10.1039/D2GC02534E.
- [6] M.J. Niedźwiedz, G. Demirci, N. Kantor-Malujdy, P. Sobolewski, M. El Fray, *Eur. Polym. J.* 2022, **170**, 111168, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111168.
- [7] J. Smorawska, M. Włoch, E. Głowińska, *Materials* 2023, **16**, 6246, DOI: 10.3390/ma16186246.
- [8] <https://www.weylchem.com/products/velvetolr>, dostęp 09.11.2023 r.
- [9] <https://www.cargill.com/bioindustrial/priplast-1838>, dostęp 09.11.2023 r.
- [10] <https://www.vencorex.com/product/tolonate-x-flo-100>, dostęp 09.11.2023 r.
- [11] https://solutions.covestro.com/en/products/desmodur/desmodur-cq-n-7300_84603813-19833122?SelectedCountry=AU, dostęp 09.11.2023 r.
- [12] C. Molero, A. de Lucas, J.F. Rodriguez, *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 894, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.023.
- [13] M. Grdadolnik, B. Zdovc, A. Drinčić, O. Can Onder, P. Utroša, S. Garcia Ramos, E. Dominguez Ramos, D. Pahovnik, E. Žagar, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2023, **11**, 10864, DOI: 10.1021/acscuschemeng.3c02311.
- [14] P. Jutrzenka-Trzebiatowska, H. Beneš, J. Datta, *React. Funct. Polym.* 2019, **139**, 25, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.03.012.
- [15] J. Datta, M. Włoch, [w:] *Polyurethane polymers. Composites and nanocomposites*, Elsevier, 2017, 323, DOI: 10.1016/B978-0-12-804039-3.00014-2.
- [16] <https://www.rampf-group.com/en/aktuelles/2023/recycling-rpet-pu-waste-with-chemical-solutions-from-rampf>, dostęp 09.11.2023 r.