

JANUSZ DATTA, KAROLINA PNIEWSKA

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

## Synteza i właściwości poliuretanów otrzymanych z glikolizatów uzyskiwanych z odpadowej pianki polieterouretanowej

**Streszczenie** — Zbadano przebieg glikolizy glikolem 1,4-butylenowym (BDO) bądź glikolem polioksyetylenowym (PEG 300) odpadowej pianki polieterouretanowej w zależności od stosunku masowego pianka PUR:glikol oraz rodzaju środka glikolizującego. Prepolimer uretanowy otrzymany z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), oligo(adypinianu etylenowo-butylenowego)diolu „Poles 55/20”) i przedłużano następnie za pomocą mieszaniny glikolizatu z BDO lub PEG 300 bądź też samego glikolizatu. Mierzono moduł zachowawczy ( $E'$ ), właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu oraz twardość otrzymanych PUR w zależności od rodzaju użytego czynnika glikolizującego. Stwierdzono, że wykorzystanie glikolizatów w syntezie PUR powoduje zwiększenie ich wytrzymałości termomechanicznej (wyrażonej wartością  $E'$ ) w obszarze temperatury ujemnej, wydłużenia trwałego przy zerwaniu oraz twardości.

**Słowa kluczowe:** poliuretany, odpadowa pianka, glikoliza, synteza, właściwości wytrzymałościowe.

SYNTHESES AND PROPERTIES OF POLYURETHANES GOT FROM GLYCOLYSIS PRODUCTS OBTAINED FROM WASTE POLYURETHANE FOAMS

**Summary** — The course of waste polyurethane foam glycolysis with 1,4-butylene glycol (BDO) or polyoxyethylene glycol (PEG 300), dependently on PUR foam:glycol weight ratio and the kind of glycolysis agent, was investigated (Table 1, Fig. 1 and 2). Urethane prepolymer obtained from 4,4'-methylene-diphenyldiisocyanate (MDI) and oligo(ethylene-butylene adipate) („Poles 55/20”) was then extended either with the mixture of glycolysis product with BDO or PEG 300 or with the glycolysis product itself (Table 2). The following properties of PUR obtained were measured: storage modulus ( $E'$ ), tensile properties and hardness, dependently on the type of glycolysis product used (Fig. 3—6). It was found that use of glycolysis products in PUR syntheses improved their thermo-mechanical strength (expressed with  $E'$  value) at temperature below zero as well as tension set at break and hardness.

**Key words:** polyurethanes, waste foam, glycolysis, synthesis, tensile properties.

Zagospodarowanie odpadów poużytkowych (niezależnie od ich rodzaju) staje się coraz większym problemem współczesności, a ekologia — obok ekonomii — zaczyna decydować o rozwoju uprzemysłowionych społeczeństw. Odzyskiwanie wartości surowcowych bądź energetycznych tkwiących w zużytych wyrobach jest zjawiskiem wymagającym kontynuacji prac dotyczących utylizacji odpadów polimerowych. Wysypiska są pełne tego rodzaju odpadów o dużej odporności chemicznej, która jest ich zaletą podczas eksploatacji lecz staje się wadą po wycofaniu wyrobów z eksploatacji, determinuje bowiem ich długi, niekorzystny czas życia jako odpadów.

Odzysk surowców z polimerowych materiałów odpadowych jest bardzo ważnym elementem każdej gospodarki. Do podstawowych celów zalicza się tu oszczędność zasobów naturalnych, zmniejszenie ilości od-

padów oraz ograniczenie ich negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Odzysk jest więc integralną częścią każdego systemu zagospodarowania odpadów. Aby funkcjonował on prawidłowo, niezbędne jest wytworzenie właściwych mechanizmów rynkowych warunkujących zbyt i zapotrzebowanie na surowce wtórne. Zapewniają je odpowiednie działania legislacyjne nie stwarzające zagrożeń dla zdrowia i życia ludzi a także dla środowiska, polegające na wykorzystaniu odpadów w całości lub po części, jak również zmierzające do wykorzystania ich w odzysku materiałowym bądź energetycznym [1, 2].

### PROBLEM ODPADÓW POLIURETANOWYCH

Jedno z trudniejszych zagadnień w całym systemie zagospodarowania odpadów stanowią odpady two-

rzyw sztucznych. Wynika to z dużej różnorodności stosowanych tworzyw w, praktycznie biorąc, wszystkich sektorach gospodarki (por. np. [3, 4]), przy czym ich zużycie w Polsce ma tendencję wzrastającą. Zatem, wszelkie działania obejmujące jak największy strumień odpadów tworzyw sztucznych są niezwykle istotne dla całej gospodarki odpadami [5].

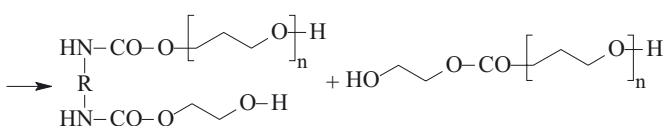
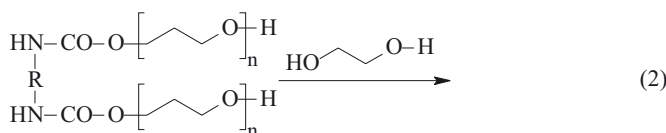
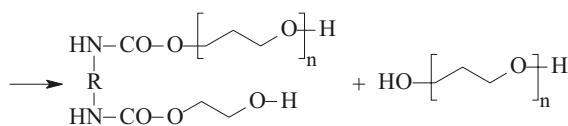
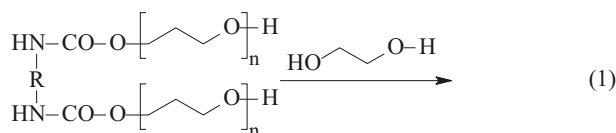
Poliuretany (PUR) zalicza się do tworzyw o stosunkowo wysokiej cenie, dlatego podstawowym zadaniem jest zmniejszenie udziału odpadów podczas produkcji i przetwórstwa PUR a także efektywny recykling odpadów i poużytkowych tworzyw tego rodzaju.

Pianki PUR znalazły zastosowanie w wielu wyrobach codziennego użytku. Stanowią one główny składnik mebli tapicerowanych, elementów izolacyjnych stosowanych w budownictwie i ciepłownictwie, w urządzeniach chłodniczych oraz są powszechnie wykorzystywane jako opakowania wyrobów podatnych na uszkodzenia. Szacuje się, że w kraju powstaje rocznie ok. 20 tys. ton odpadów poliuretanowej pianki miękkiej i niemal 10 tys. ton odpadów pianki sztywnej. Część tych odpadów kieruje się na składowiska lub, co gorsza, wyrzuca na dzikie wysypiska. Składowanie odpadów pianek PUR jest szczególnie kłopotliwe, ponieważ — ze względu na małą gęstość — zajmują one dużą powierzchnię a ponadto trudno ulegają biodegradacji, czas ich składowania na wysypiskach jest więc bardzo długi.

W krajach, w których realizuje się politykę maksymalnego zagospodarowania odpadów, przetwarzanie odpadów pianek PUR na wyroby użyteczne jest już powszechnie stosowane. Mogą one stanowić surowiec do produkcji nowych wyrobów lub być częściowym zamiennikiem surowca oryginalnego [6—8]. Najprostszym sposobem ponownego wykorzystania pianek poliuretanowych o różnym stopniu elastyczności jest ich rozdrobnienie i zastosowanie jako wypełnienia (recykling materiałowy) opakowań wyrobów wrażliwych na wstrząsy, materacy, zabawek itp.

W recyklingu surowcowym PUR stosuje się reakcje chemiczne, pod wpływem których następuje rozerwanie wiązań uretanowych i mocznikowych oraz sieciujących ugrupowań biuretowych. Rozerwanie wiązań uretanowych następuje w wyniku ogrzewania z wodą (hydroлиза), alkoholami bądź glikolami (odpowiednio alkoholi-za lub glikoliza), kwasami organicznymi (acydoliza) i aminami (aminoliza).

Glikoliza (szczegółowo opisana przez nas niedawno w publikacjach o charakterze referatowym [9, 10]) przebiega w podobny sposób jak hydroliza, z tą różnicą, że jej produkty są stabilne i nie zawierają CO<sub>2</sub>, a sam proces realizuje się pod ciśnieniem atmosferycznym. Prowadzi się go stosując zwykle glikole dialkilenowe, często z dodatkiem dimetyloaminy, w temp. 190—210 °C. Po ochłodzeniu, mieszaninę traktuje się tlenkiem propylenu i odsącza części nierozpuszczalne, otrzymując w ten sposób gotową do użycia mieszaninę polioli oraz małowczątkowych uretanów.



Głównym produktem glikolizy polieterouretanów jest mieszanina oligouretanoeteroli o budowie zbliżonej do budowy półproduktów wcześniej użytych w syntezie. Glikoliza poliesterouretanów powoduje powstanie mieszaniny produktów małowczątkowych. Są to przede wszystkim estry glikoli np. z kwasem adypinowym a także glikol stosowany w procesie.

Celem pracy stanowiącej przedmiot niniejszego artykułu było otrzymanie glikolizatów w reakcji odpadowej pianki polieterouretanowej z glikolem 1,4-butylenowym (1,4-butanodiol — BDO) lub polioksyetylenodiolem (PEG 300) oraz wykorzystanie glikolizatów albo ich mieszanin ze świeżym BDO do syntezy PUR. Scharakteryzowano także wybrane właściwości glikolizatów a także otrzymanych polimerów uretanowych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— Odpadowa, miękka pianka polieterouretanowa o gęstości 25 kg/m<sup>3</sup>.

— Glikol 1,4-butylenowy (BDO) (producent: BASF, Niemcy).

— Glikol polioksyetylenowy (PEG 300) (producent: Aldrich-Chemie).

— 4,4'-Diizocyjanian difenylometanu (MDI) (producent: Borsdochem, Węgry). Przed użyciem MDI umieszczano na 24 h w cieplarni o temp. ok. 50 °C po czym stopiony diizocyjanian dwukrotnie filtrowano; tak przygotowany stosowany do syntezy diizocyjanian miał postać klarownej cieczy.

— Oligodiol (oligoadypinian etylenowo-butylenowy) o nazwie handlowej „Poles 55/20” (producent: Zakłady Chemiczne „Zachem” SA).

— Katalizator glikolizy — octan potasu (producent: POCh Gliwice).



Przed użyciem „Poles”, PEG i BDO poddano odgazowaniu i suszeniu w ciągu 2 h w temp. 80 °C.

### Glikoliza odpadowego polieterouretanu

Odpadową piankę polieterouretanową poddawano glikolizie przy użyciu BDO lub PEG 300. Proces prowadzono w szklanej kolbie pojemności 500 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz lejek służący do dozowania rozdrobnionej pianki PUR. W serii doświadczeń stosowano różne stosunki masowe odpadowego PUR:BDO bądź PUR:PEG w przedziale od 1:2 do 10:1. Ilość dodawanego katalizatora — CH<sub>3</sub>COOK — wynosiła 0,5 % mas. w stosunku do ilości wyjściowej odpadowej pianki PUR. Do kolby wprowadzano związek glikolizujący wraz z katalizatorem, ogrzewano do temp. ok. 220 °C i w tej temperaturze dokonywano załadunku pianki. Rozdrobnioną piankę dozowano w stałych porcjach po 20 % mas. całkowitej ilości pianki poddawanej danej reakcji glikolizy [11, 12].

**T a b e l a 1.** Wyjściowe składniki mieszanin reakcyjnych oraz warunki glikolizy odpadowej pianki PUR

**T a b l e 1.** Initial compositions of reaction mixtures and conditions of glycolysis of waste PUR foam

| Symbol glikolizatu | Stosunek masowy PUR:glikol | Związek glikolizujący | Czas glikolizy (z załadunkiem), min | Temp. °C |
|--------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------|
| GL1                | 1:2                        | BDO                   | 100                                 | 210—220  |
| GL2                | 1:1                        |                       | 120                                 |          |
| GL3                | 2:1                        |                       | 150                                 |          |
| GL4                | 5:1                        |                       | 170                                 |          |
| GL5                | 8:1                        |                       | 180                                 | 220—230  |
| GL6                | 10:1                       |                       | 200                                 |          |
| GL7                | 1:2                        |                       | 100                                 |          |
| GL8                | 1:1                        |                       | 160                                 | 210—220  |
| GL9                | 2:1                        |                       | 150                                 |          |
| GL10               | 1:2                        | PEG 300               | 120                                 |          |
| GL11               | 2:1                        |                       | 160                                 |          |
| GL12               | 5:1                        | BDO                   | 180                                 |          |
| GL13               | 10:1                       |                       | 220                                 |          |

Glikolizę pianki PUR (wraz z jej załadunkiem) prowadzono w ciągu 1,5—3 h pod ciśnieniem atmosferycznym; czas ten przedłużał się więc wraz ze zwiększaniem ilości dodawanej odpadowej pianki (czasem załadunku), zatem ze wzrostem stosunku PUR:glikol. Po przereagowaniu ostatniej porcji pianki, proces glikolizy prowadzono jeszcze przez ok. 10 min, a następnie zakańczano, stopniowo obniżając temperaturę aż do pokojowej. Niektóre reakcje powtarzono (glikolizaty o symbolach GL1 i GL7 oraz GL3 i GL9 w tabeli 1) w tych samych warunkach w celu zweryfikowania wyników procesu.

Powodowany przedłużaniem przede wszystkim czasu załadunku wzrost sumarycznego czasu glikolizy nie powodował wyraźnych zmian ocenianych właściwości produktów reakcji. Zmiany temperatury procesu (210—230 °C) nie stanowiły przyczyny skracania przez nas czasu trwania glikolizy.

Po zakończeniu reakcji, glikolu nie oddestylowano; zawartość kolby pozostawiano na okres 24 h w celu schłodzenia i ewentualnego rozwarstwienia mieszaniny.

W tabeli 1 przedstawiono wyjściowe składniki mieszaniny reakcyjnej oraz warunki prowadzenia omawianej glikolizy odpadowej pianki PUR.

### Synteza prepolimeru izocyjanianowego

Prepolimery syntetyzowano w płaskodennym reaktorze szklanym poj. 1 dm<sup>3</sup>, z pokrywą i uszczelnieniem, wyposażonym w mieszadło mechaniczne, termometr oraz króciec do podłączenia pompy próżniowej. W pierwszej kolejności do reaktora wprowadzono odwodniony oligoestrodioł „Poles 55/20”, który podgrzewano do temp. 60 °C i, intensywnie mieszając, dodawano taką ilość diizocyjanianu (MDI), aby uzyskać założony do dalszego etapu procesu stosunek molowy grup [NCO]:[OH] (por. tabela 2). Reakcję z diizocyjanianem prowadzono w temp. 80 °C w ciągu 1 h. Zawartość grup NCO w prepolimerze po syntezie wynosiło ok. 10 % lub ok. 12 %.

### Synteza poliuretanów z wykorzystaniem glikolizatów

Prepolimer izocyjanianowy poddawano w temp. 70 °C reakcji z przedłużaczem — glikolizatem lub mieszaniną glikolizatu z BDO; stosunek molowy diizocyjanianu do przedłużacza wynosił przy tym 1:1 bądź 1,05:1.

Po wprowadzeniu do naczynia polietylenowego odmierzonej ilości prepolimeru dodawano określoną ilość przedłużacza, a następnie całość mieszano mechanicznie. Otrzymaną w ten sposób masę polimerową wylewano do podgrzanej do temp. 60 °C formy stalowej, w której w ciągu kilkudziesięciu sekund następowało żelowanie polimeru. Uformowane kształtki PUR w postaci płytek o wymiarach ok. 100 × ok. 100 × ok. 3 mm wygrzewano następnie w temp. 80 °C przez 24 h.

### Metody oceny produktów

#### Właściwości fizykochemiczne

— Lepkość mierzono za pomocą wiskozymetru Brookfielda, Model DV-II+, rodzaj trzpienia — SP 31, wg PN-EN ISO 2555:1999. Oznaczenia prowadzono w przyjętej temperaturze, mianowicie 25, 35, 45, 55 lub 65 °C z szybkością obrotów trzpienia wynoszącą 10 obr./min.

— Liczbę hydroksylową oznaczano wg PN-EN ISO 2554.



— Gęstość mierzono wg PN-EN ISO 1675 przy użyciu piknomietru cechowanego na wodę o temp. 23 °C.

#### Oznaczanie zawartości grup NCO w prepolimerze

Próbkę prepolimeru (ok. 1 g) umieszczano w kolbie (250 cm<sup>3</sup>), dodawano 8 cm<sup>3</sup> roztworu dibutyloaminy (DBA) w chlorobenzenu i energicznie mieszano do całkowitego rozpuszczenia. Następnie wprowadzano 30 cm<sup>3</sup> acetonu i po wymieszaniu całości odmiareczkowano nadmiar DBA 0,1 N roztworem kwasu solnego wobec błękitu bromofenolowego. W taki sam sposób postępowano ze „ślepią próbą” niezawierającą prepolimeru. Procentową zawartość grup izocyjanianowych w prepolimerze obliczano według wzoru:

$$\% \text{ NCO} = 42 \cdot \frac{V_1 - V_2}{1000 \cdot m} \cdot M \quad (3)$$

gdzie:  $V_1$  — objętość (cm<sup>3</sup>) kwasu zużytego na odmiareczkowanie „ślepij próby”,  $V_2$  — objętość (cm<sup>3</sup>) kwasu zużytego na odmiareczkowanie próbki oznaczanej,  $m$  — masa (g) oznaczanej próbki,  $M$  — molarność kwasu solnego.

#### Właściwości mechaniczne PUR

— Do oceny dynamicznych właściwości PUR posłużono się analizatorem termomechanicznym PL Mk III (Polymer Laboratories). Badania prowadzono w atmosferze azotu, ogrzewając próbki z szybkością 4 °C/min od -50 °C do +150 °C; częstotliwość pomiarów 4 Hz, siła 4 ×, dwustronne podparcie próbki.

— Statyczne właściwości wytrzymałościowe poliuretanów w próbach rozciągania zmierzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej FPZ 100/1 z zalecaną prędkością rozciągania 300 mm/min ± 10 mm/min. Pomiar prowadzono w atmosferze powietrza w temp. ok. 23 °C wg PN-ISO 37:1998.

— Twardość PUR określano wg PN-ISO 868, stosując węglębnik wg PN-93/C- 04206.

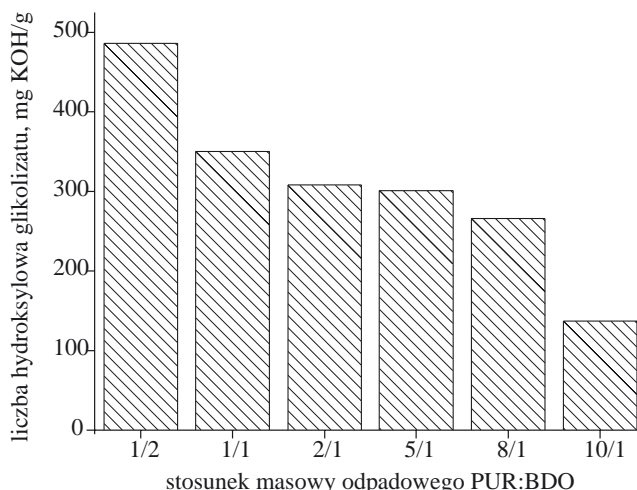
## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Glikolizaty

Rysunek 1 przedstawia wyniki badania wpływu wzajemnego masowego stosunku składników w reakcji poliuretanowego odpadu piankowego z BDO na wartości liczb hydroksylowych powstających glikolizatów. Ze wzrostem udziału odpadowej pianki wartości te malały z 486 mg KOH/g do 135 mg KOH/g.

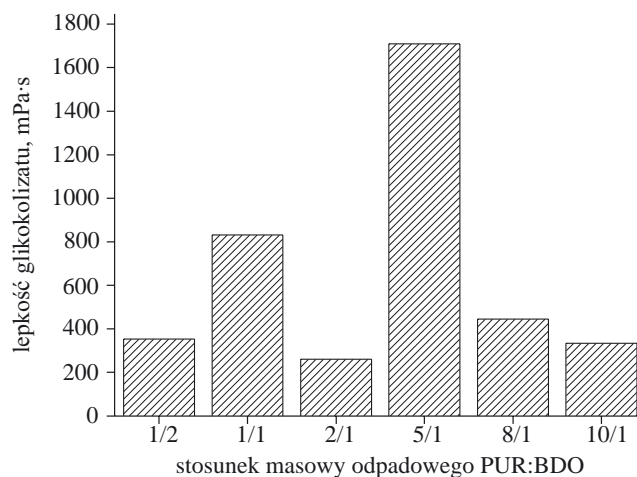
Glikolizaty otrzymane w reakcji pianki z PEG 300 miały mniejsze wartości liczb hydroksylowych — były one zawarte w węższym przedziale — od 167 mg KOH/g do 102 mg KOH/g. Jest to zjawisko korzystne, gdyż świadczy o tym, że uzyskiwane półprodukty miały większe ciężary cząsteczkowe, co umożliwiało ich bezpośrednie wykorzystanie w syntezie prepolimerów uretanowych.

Wzrost udziału odpadu piankowego powodował też, zgodnie z oczekiwaniem, zwiększenie gęstości glikolizatów ze 1,08 g/cm<sup>3</sup> do 1,24 g/cm<sup>3</sup>.



Rys. 1. Wpływ składu mieszaniny PUR:BDO na wartości liczby hydroksylowej glikolizatów

Fig. 1. Effect of PUR:BDO mixture composition on hydroxyl number of glycolysis product



Rys. 2. Wpływ składu mieszaniny PUR:BDO na lepkość Brookfielda glikolizatów w temp. 25 °C

Fig. 2. Effect of PUR:BDO mixture composition on Brookfield viscosity of glycolysis product at temp. 25 °C

Wpływ stosunku PUR:BDO na lepkość dynamiczną glikolizatów przedstawia rys. 2. Stwierdzono, że lepkość dynamiczna glikolizatów w temp. 25 °C wyniosła od ok. 260 mPa · s (GL3 i GL9 — por. tabela 1) do 1710 mPa · s (GL4 i GL12). Brak natomiast jednoznacznej zależności pomiędzy lepkością glikolizatów a składem wyjściowych mieszanin PUR:przedłużacz (BDO lub PEG) w każdej z badanych wartości temperatury z przedziału 25—65 °C. Może to dowodzić, że zastosowany w naszej pracy odpadowy materiał piankowy charakteryzował się znacznym zróżnicowaniem właściwości, niespodziewany jest bowiem wspomniany znaczny wzrost lepkości glikolizatów GL4 i GL12 w porównaniu z lepkością pozostałych produktów glikolizy. Przedłużenie czasu załadunku i glikolizy próbki GL12 o ok. 10 min w stosunku do czasu reakcji, w której otrzymano produkt

GL4 nie wpłynęło na (oczekiwane) zwiększenie lepkości.

Zastosowanie PEG 300 jako środka glikolizującego (próbki 10 i 11, tabela 1) przedłużyło czas załadunku i glikolizy o 10–20 min i doprowadziło do otrzymania glikolizatów o większej lepkości (a więc i ciężarach cząsteczkowych).

Uogólniając, można stwierdzić, że zastosowane przez nas wzajemne stosunki masowe PUR:BDO bądź PUR:PEG pozwoliły na uzyskanie glikolizatów o charakterystyce umożliwiającej ich wykorzystanie w syntezie polimerów uretanowych.

## Poliuretany

W tabeli 2 zamieszczono składy przedłużaczy (BDO:glikolizat bądź sam glikolizat) reagujących z prepolimerami uretanowymi oraz czasy żelowania powstających w reakcji poliuretanów. Żelowanie próbek PUR zachodziło więc bardzo szybko — w ciągu 200–150 s. Uformowane kształtki charakteryzowały się niejednorodną strukturą oraz zwiększoną sztywnością w porównaniu z próbkami kontrolnymi otrzymywanymi bez udziału glikolizatu, co może świadczyć o niestabilności układów na podstawie glikolizatu i znacznej jego reaktywności. Krótkie czasy żelowania uniemożliwiały osiągnięcie właściwych warunków formowania kształtek, co w wielu doświadczeniach prowadziło do powstawania próbek o wspomnianej niejednorodnej strukturze, nawet lekko spienionych.

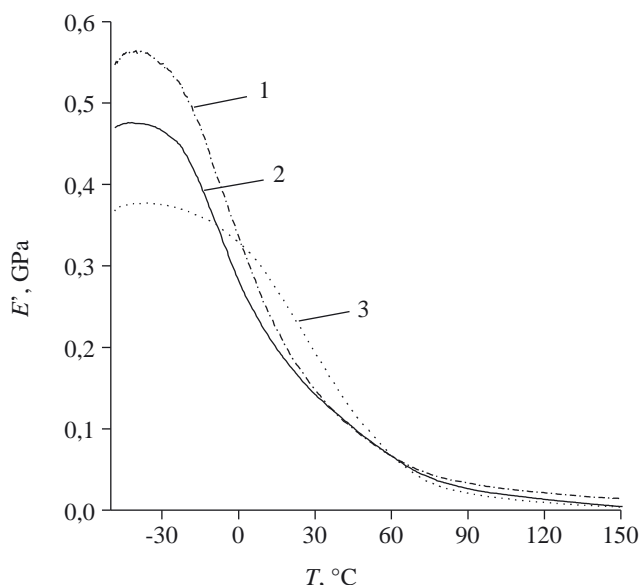
**T a b e l a 2.** Składy mieszanin przedłużaczy zastosowanych w reakcji z prepolimerami izocyjanianowymi i czasy żelowania otrzymanych poliuretanów

**T a b l e 2.** Compositions of extenders' mixtures used in the reactions with isocyanate prepolymers and gelation times of polyurethanes obtained

| Nr próbki PUR | Składy mieszanin przedłużaczy <sup>*)</sup> | Stosunek molowy NCO/OH | Czas żelowania PUR, s |
|---------------|---|------------------------|-----------------------|
| 3             | BDO:GL1 = 2:1                               | 1,0                    | 150                   |
| 4             | BDO:GL1 = 1:1                               | 1,0                    | 75                    |
| 5             | BDO:GL1 = 1:2                               | 1,0                    | 50                    |
| 6             | BDO:GL1 = 1:2                               | 1,05                   | 145                   |
| 7             | PEG:GL1 = 3:1                               | 1,05                   | 60                    |
| 8             | PEG:GL1 = 1:2                               | 1,0                    | 80                    |
| 9             | BDO:GL9 = 1:4                               | 1,0                    | 130                   |
| 10            | GL13  | 1,05                   | 20                    |
| 11            | GL13  | 1,0                    | 24                    |
| 12            | BDO:GL11 = 1:5                              | 1,0                    | 79                    |
| 13            | BDO:GL13 = 1:5                              | 1,0                    | 75                    |
| 14            | BDO:GL12 = 1:5                              | 1,0                    | 90                    |
| 15            | BDO:GL9 = 1:5                               | 1,0                    | 120                   |

<sup>\*)</sup> Symbole glikolizatów — por. tabela 1.

Na termogramach DMTA zarejestrowano zależność modułu zachowawczego  $E'$  PUR w funkcji temperatury;

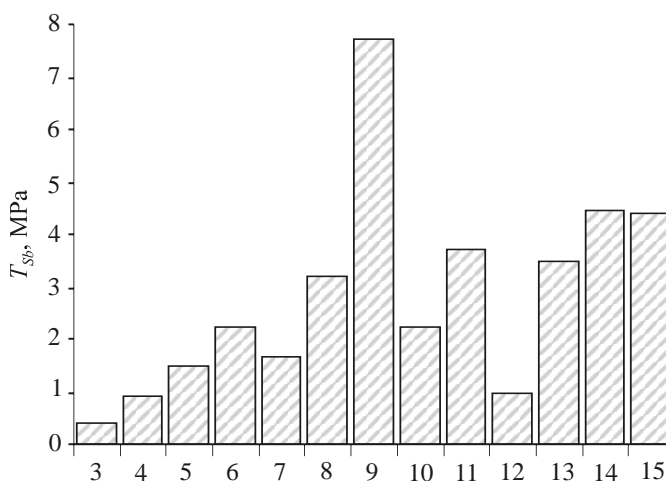


Rys. 3. Wpływ temperatury na moduł zachowawczy ( $E'$ ) PUR; 1 — PUR6, 2 — PUR4, 3 — PUR3 (symbole PUR — por. tabela 2)

Fig. 3. Effect of temperature on storage modulus ( $E'$ ) of PUR; 1 — PUR6, 2 — PUR4, 3 — PUR3 (for PUR symbols see Table 2)

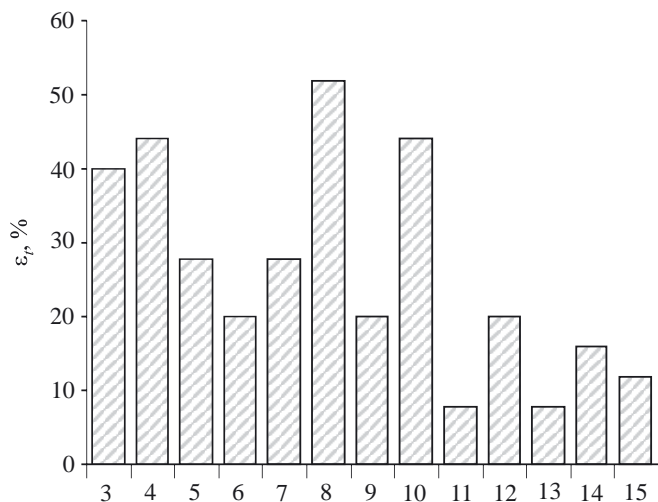
przykłady termogramów ilustruje rys. 3. Badania DMTA pozwoliły też na stwierdzenie, że PUR uzyskane przez nas z mieszanin przedłużających BDO:glikolizat mają zwiększoną wytrzymałość termomechaniczną mieszczącą się w przedziale 0,35–0,45 GPa.

Z badań wytrzymałościowych wykonanych w warunkach statycznych wynika, że PUR z glikolizatów charakteryzują się na ogół niewielką wytrzymałością na rozciąganie — od ok. 0,05 MPa do ok. 8 MPa (rys. 4).



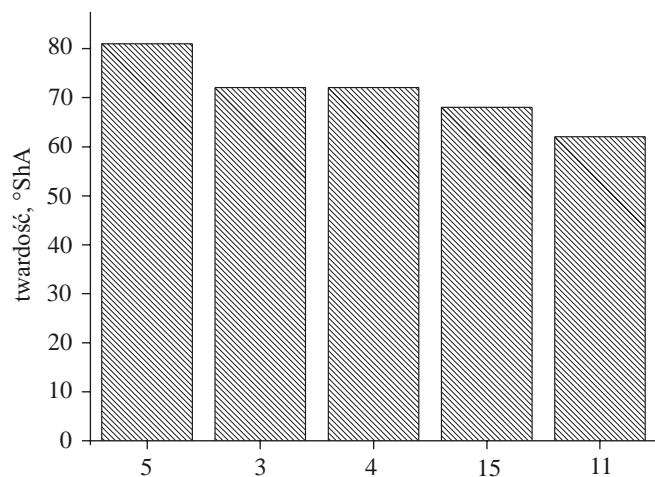
Rys. 4. Wpływ budowy PUR z glikolizatów (numery próbek wg tabeli 2) na wytrzymałość na rozciąganie ( $T_{sb}$ )

Fig. 4. Effect of the structure of PUR made of glycolysis products (numbers of samples as in Table 2) on tensile strength ( $T_{sb}$ )



Rys. 5. Wpływ budowy PUR (numery próbek wg tabeli 2) na wydłużenie trwałe ( $\epsilon_p$ )

Fig. 5. Effect of PUR structure (numbers of samples as in Table 2) on tension set ( $\epsilon_p$ )



Rys. 6. Wpływ budowy PUR (numery próbek wg tabeli 2) na twardość Shore'a

Fig. 6. Effect of PUR structure (numbers of samples as in Table 2) on Shore hardness

Przyczyną tego była prawdopodobnie niejednorodność uzyskanych materiałów, wynikająca z budowy zastosowanych przez nas glikolizatów. Mogły one bowiem pełnić funkcje zarówno przedłużaczy, jak i środków sieciujących prepolimery, o czym mogą świadczyć przedstawione w tabeli 2 krótkie czasy żelowania. Produkty te charakteryzowały się przy tym większym (wynoszącym 8—52 %) wydłużeniem trwałym po zerwaniu niż próbki

PUR uzyskane bez udziału glikolizatów (rys. 5), co zwykle nie stanowi właściwości korzystnej.

Twardość PUR na podstawie glikolizatów mieściła się w przedziale 62—81 °ShA (rys. 6). Była więc ona tylko w niewielkim stopniu różnicowana w zależności od rodzaju wykorzystanego przedłużacza, przy czym największą twardość miała próbka 5 otrzymana z glikolizatu BDO:GL1 = 1:2.

#### PODSUMOWANIE

Opracowano warunki glikolizy odpadowej miękkiej pianki poliuretanowej z zastosowaniem glikolu 1,4-butylenowego bądź glikolu polioksyetylenowego (PEG 300), prowadzącej do utworzenia glikolizatów przydatnych w syntezach poliuretanów. Otrzymane na ich podstawie poliuretany — w porównaniu z próbkami PUR uzyskanymi bez udziału glikolizatów — charakteryzowały się zwiększonymi wartościami następujących właściwości: wytrzymałości termomechanicznej w obszarze temperatury ujemnej (wyrażonej modulem zachowawczym), wydłużeniem trwałym po zerwaniu oraz sztywnością.

#### LITERATURA

1. Błędzki A. K., Pawluczuk K.: *Polimery* 1994, **39**, 345.
2. Prociak A., Pielichowski J.: „Modyfikacja piankowych systemów poliuretanowych produktami glikolizy”, Konferencja naukowa „Recykling tworzyw sztucznych R'02”, 16—20.09.2002 r. Jasenik, Czechy.
3. Kowalska E., Choroś M., Kuczyńska L., Wielgosz Z.: *Polimery* 2006, **51**, 671.
4. Jeziórska R.: *Polimery* 2005, **50**, 468.
5. Borda J., Pasztor G., Zsuga M.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2000, **68**, 419.
6. *Pat. USA* 5 357 006 (1994).
7. Modesti M., Simioni F.: *Polym. Eng. Sci.* 1996, **36**, 17.
8. Prociak A., Pielichowski J.: *Polimery* 2005, **50**, 682.
9. Datta J., Rohn M.: *Polimery* 2007, **52**, 579.
10. Datta J., Rohn M.: *Polimery* 2007, **52**, 627.
11. Datta J., Pasternak S.: „Synteza oraz właściwości oligourethanodioli i uzyskanych z nich poliuretanów”, XVI Konferencja Naukowa „Modyfikacja polimerów”, Polanica Zdrój 23—26 września 2003 r.
12. Datta J., Pasternak S.: *Polimery* 2005, **50**, 682.

Otrzymano 20 III 2006 r.  
Wersja skorygowana 4 XI 2006 r.

