

ALEKSANDER PROCIAK^{*)}, JAN PIELICHOWSKI

Politechnika Krakowska

Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych

ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

e-mail: aprociak@usk.pk.edu.pl

Możliwości wykorzystania poliuretanowych odpadów piankowych do otrzymywania materiałów termoizolacyjnych^{**)}

POSSIBILITY OF APPLICATION OF POLYURETHANE FOAM WASTES FOR HEAT-INSULATING MATERIALS PREPARATION

Summary — Solid wastes of rigid polyurethane (PUR) foam were liquefied with diethylene glycol in the limited glycolysis process. Glycolysis products obtained were used to substitute (in the amounts up to 50 wt. %) the polyol mixtures in new PUR compositions (Table 1) used for foamed heat-insulating materials preparation. Advantageous effects of addition of 15–30 wt. % of glycolysis products on selected useful properties of the foams obtained, namely compression strength, apparent density, thermal conductivity (Fig. 2 and 3) as well as on water absorption and closed cells' content (Fig. 4) were found. Addition of glycolysis product in the amount exceeding 40 wt. % leads to formation of the foams not useful for practical application.

Key words: rigid polyurethane foam, glycolysis, glycolysis product's use, heat-insulating materials, useful properties.

Różnorodność surowców służących do otrzymywania poliuretanów (PUR) umożliwia uzyskiwanie materiałów o zróżnicowanych właściwościach — od elastycznych do sztywnych, wykorzystywanych w różnych gałęziach gospodarki, np. w przemyśle motoryzacyjnym lub do wyrobów gospodarstwa domowego [1]. Po zakończeniu okresu eksploatacji samochodów, bądź łodzi pozostaje znaczna ilość odpadów w postaci częściowo lub całkowicie usieciowanych PUR, których recykling jest znacznie trudniejszy niż tworzyw termoplastycznych [2, 3]. Jednym z podstawowych problemów komplikujących recykling chemiczny poliuretanów jest fakt, że tworzywa te produkuje się w bardzo różnych postaciach i przy użyciu wielu rozmaitych surowców, co powoduje, że ich odpady często wymagają opracowania wielu odmiennych metod utylizacji.

Poliuretany są stosunkowo drogimi tworzywami i dlatego ich odzysk w postaci surowca, który można ponownie wykorzystać, wciąż wzbudza zainteresowanie. Ponadto istnieją inne czynniki przemawiające za potrzebą zagospodarowania odpadów poliuretanowych

metodą recyklingu chemicznego, choćby takie jak zmniejszenie zużycia wartościowych surowców pierwotnych i możliwość poprawy wybranych właściwości zmodyfikowanych produktów [3–6], nie mówiąc już o ekologicznych aspektach takiego postępowania.

Podstawowe surowce (składniki poliolowe i izocyjanianowe) do otrzymywania PUR mają postać ciekłą. Jedną z najtańszych metod otrzymywania produktów ciekłych z odpadów poliuretanowych jest ich glikoliza. W literaturze procesy glikolizy różnego rodzaju PUR opisywane są już od kilkudziesięciu lat. W tym czasie procesy te były i są nadal modyfikowane w celu rozwiązania różnorodnych problemów, które towarzyszą zwłaszcza przejściu ze skali laboratoryjnej do półtechnicznej [7–13].

Recykling chemiczny odpadów PUR można realizować w różny sposób, np. na drodze wprowadzenia ciekłego recyklatu do systemu pierwotnego, albo w wyniku zastosowania go w recepturze do wytwarzania produktów, którym stawia się zmniejszone wymagania.

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości wykorzystania produktów ograniczonej glikolizy glikolem dietylenowym odpadów poliuretanowych w doborze receptury systemów piankowych, służących do otrzymywania materiałów termoizolacyjnych.

^{*)}Autor do korespondencji.

^{**)} Artykuł obejmuje treść wystąpienia na konferencji „Materiały polimerowe, Pomerania-Plast 2004”, Międzyzdroje, 2–4 czerwca 2004 r.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— „Alfapol TD-34”: oksyalkilenowana *o*-toluilenodiamina o liczbie hydroksylowej 420 mg KOH/g (dostawca AlfaSystems Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym).

— „Alfapol RF-551”: polieterol na podstawie zmodyfikowanego sorbitolu, o liczbie hydroksylowej 436 mg KOH/g (dostawca jw.).

— „Alfapol G-1000”: małowczątkowy polioksyalkilenotriol na podstawie gliceryny, o liczbie hydroksylowej 160 mg KOH/g (dostawca jw.).

— Glikol dietylenowy czysty, POCh Gliwice.

— „Suprasec DNR”: polimeryczny diizocyjanian difenylometanu (PMDI) zawierający 31,5 % mas. grup izocyjanianowych (producent Huntsman).

— Cyklopentan techniczny (porofofor): mieszanina węglowodorów nasyconych zawierająca co najmniej 95 % mas. cyklopentanu, (dostawca AlfaSystems Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym).

— „Alfapur Sil SR321”: olej silikonowy (dostawca jw.).

— „Texacat DMCHA”: *N,N*-dimetylocykloheksyloamina, katalizator (producent Texaco Chemical Deutschland GmbH, Niemcy).

Glikoliza

Glikolizie glikolem dietylenowym poddawano odpadową sztywną piankę PUR przeznaczoną dla chłodnictwa. Reakcję tą prowadzono w ciągu 2 h w temperaturze wrzenia glikolu, stosując dwukrotny nadmiar masowy odpadu w stosunku do glikolu. Zastosowanie takiego nadmiaru odpadowej pianki umożliwiło otrzymanie glikolizatu w postaci ciekłej, o liczbie hydroksylowej (L_{OH}) ok. 430 mg KOH/g. Bliższe dane dotyczące sposobu prowadzenia glikolizy zawiera publikacja [5].

Przedmieszki polioliowe

Bezpośrednio po procesie glikolizy jej produkty schładzano do temp. 120 °C i mieszano ze świeżymi polioli. Takie działanie miało na celu łatwiejszą homogenizację glikolizatów z handlowymi składnikami polioliowymi („Alfapolami”) przeznaczonymi do pianek sztywnych.

Spienianie

Sztywne pianki PUR otrzymywano zgodnie z recepturami przedstawionymi w tabeli 1. Zmiany w recepturach były związane z zastąpieniem części polioli przez odpowiednią ilość glikolizatu (do ok. 50 %) oraz zmniejszaniem udziału katalizatora wraz ze wzrostem udziału glikolizatu. Proces spieniania realizowano w formie o przekroju 200×200 mm. Składnik A, który

zawierał mieszaninę „Alfapoli”, wodę, środek powierzchniowo czynny, katalizator, porofofor i glikolizat mieszano w ciągu 10s ze składnikiem B (polimerycznym diizocyjanianem „Suprasec DNR”) i całość wlewano do formy, w której następował swobodny wzrost i sieciowanie pianki. Pianki sezonowano w ciągu 24 h, po czym oceniano charakterystyczne dla tych materiałów właściwości.

Tabela 1. Skład surowcowy kompozycji piankowych
Table 1. Formulations of foams compositions

Składnik, g	Rodzaj systemu piankowego				
	1	2	3	4	5
Poliol 1 — „Alfapol RF-551”	60	51	42	36	30
Poliol 2 — „Alfapol TD-34”	20	17	14	12	10
Poliol 3 — „Alfapol G1000”	20	17	14	12	10
Glikolizat	—	15	30	40	50
Woda	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Olej silikonowy SR-321	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Katalizator — DMCHA	1,9	1,5	1,1	0,7	0,5
Porofofor — cyklopentan	12	12	12	12	12
Izocyjanian — „Suprasec DNR”	125	125	125	125	125

Metody badań

Przedmiotem oceny były następujące właściwości:

— gęstość pozorna (kg/m^3) wg PN-80/C-89035 (ISO 845),

— wytrzymałość przy 10-proc. ściskaniu (kPa) wg PN-93/C-89071 (ISO 844),

— zawartość komórek zamkniętych (%) wg PN-ISO 4590,

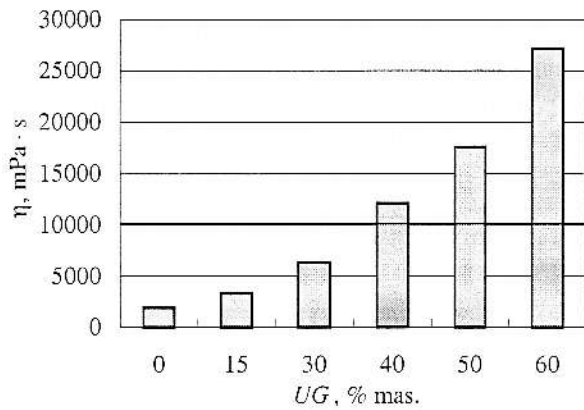
— chłonność wody (%) wg PN-69/C-89084 (ISO 2896).

Badano też współczynnik przewodzenia ciepła [λ , w $\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$] wyznaczając jego wartości przy użyciu aparatu „Laser Comp Heat Flow Instrument Fox 200”. Pomiary prowadzono w średniej temp. 10 °C (temperatura zimnej płyty 0 °C, temperatura ciepłej płyty 20 °C).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Przedmieszki polioliowe w syntezie pianek poliuretanowych

W wyniku ograniczonej degradacji pianek uzyskiwaliśmy na drodze glikolizy produkty ciekłe, które charakteryzowały się lepkością znacznie większą niż lepkość typowych polioli używanych w układach, z których otrzymuje się pianki poliuretanowe. Obraz mikroskopowy produktów glikolizy ujawnił jego dwufazowość, jednak nie występowało zjawisko rozwarstwiania mieszaniny poreakcyjnej, nawet po kilkutygodniowym okresie przechowywania glikolizatów. Otrzymane przez nas produkty glikolizy sztywnej pianki PUR łatwo ulegały homogenizacji z innymi polioliami używanymi w spienia-



Rys. 1. Wpływ udziału glikolizatu (UG) na lepkość (η) przedmieszki polioliowej

Fig. 1. Effect of glycolysis product fraction (UG) on polyol premix viscosity (η)

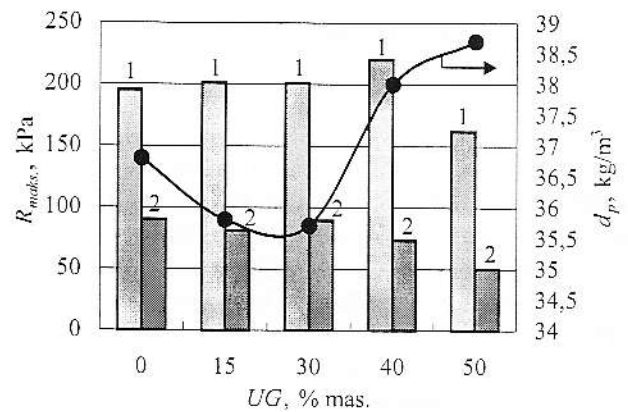
nych układach PUR, tworząc wspomniane już przedmieszki polioliowe.

Lepkość glikolizatów zmierzona w temp. 25 °C mieściła się w przedziale 25 000–35 000 mPa · s. Ilość tych produktów wprowadzanych do polioli powinna być dobrana tak, aby lepkość powstających mieszanin była mniejsza niż 10 000 mPa · s, co umożliwia stosowanie przedmieszki polioliowej do otrzymywania sztywnych pianek PUR. Warunek ten był spełniony wówczas, gdy udział glikolizatów w przedmieszce nie przekraczał 40 % mas. (rys. 1). Niemniej jednak otrzymaliśmy również pianki z przedmieszek polioliowych, w których udział glikolizatów wynosił nawet 60 % mas., jednak ich duża lepkość utrudniała już szybkie i dokładne wymieszanie wszystkich składników przed wlaniem mieszaniny do formy.

Jak już wspomnieliśmy, ze wzrostem udziału glikolizatu zmniejszyliśmy ilość katalizatora, ponieważ w produktach glikolizy oprócz polioli znajdują się również aminy, katalizujące reakcję izocyjanianów z wodą i grupami hydroksylowymi. Obecność amin w glikolizacie powodowała więc zwiększenie jego reaktywności, co pozwalało na odpowiednie zmniejszanie dodatku katalizatora. W układzie odniesienia (bez udziału glikolizatu) zastosowaliśmy 1,9 % mas. katalizatora w stosunku do masy polioli, podczas gdy w przypadku granicznego, możliwego do praktycznego wykorzystania udziału glikolizatu w przedmieszce polioliowej (50 % mas.) wprowadziliśmy zaledwie 0,5 % mas. katalizatora (por. tabela 1).

Charakterystyka sztywnych pianek PUR otrzymanych z udziałem glikolizatu

Gęstość tworzyw porowatych jest istotnym parametrem, który wpływa zarówno na wytrzymałość mechaniczną, jak i na właściwości termoizolacyjne tego rodzaju materiałów. Gęstość pozorna uzyskanych przez nas pianek mieściła się w przedziale 36–39 kg/m³. Tworzy-

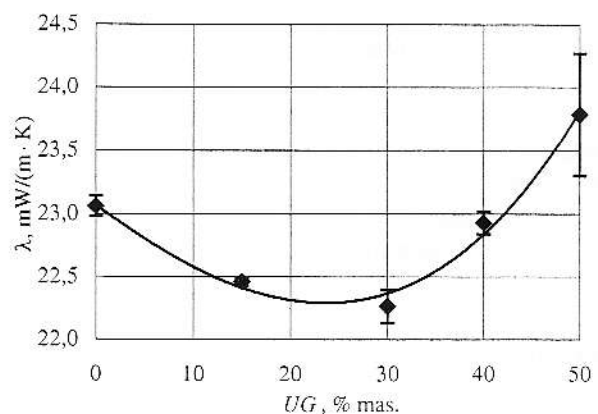


Rys. 2. Wpływ udziału glikolizatu (UG) na wartość maksymalnego naprężenia ($R_{maks.}$) przy ścisnieniu o 10 % oraz na gęstość pozorną (d_p) sztywnych pianek PUR: 1 — ścisnienie w kierunku równoległym do kierunku wzrostu pianki, 2 — ścisnienie w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu pianki, krzywa z punktami — d_p

Fig. 2. Effects of glycolysis product fraction (UG) on the value of maximal stress at 10 % compression ($R_{maks.}$) and on apparent density (d_p) of rigid PUR foams: 1 — compression in the direction parallel to foam growth, 2 — compression in the direction perpendicular to foam growth, curve with dots — d_p

wa o znacznie większym udziale recyklatu miały większą gęstość, co wiązało się z większą lepkością odpowiednich kompozycji wyjściowych. Rysunek 2 przedstawia zależność wartości naprężenia maksymalnego przy ścisnieniu pianek o 10 % w funkcji udziału glikolizatu oraz gęstość pozorną badanych materiałów. Bezpośrednie porównywanie właściwości pianek o różnym udziale glikolizatu (0–50 % mas.) jest zatem uzasadnione, ponieważ różnice w ich gęstości nie przekraczają 5 %.

Zastąpienie do 40 % mas. surowca polioliowego przez glikolizat nie zmienia w istotny sposób wytrzymałości mechanicznej pianki, a nawet powoduje, że stają się one



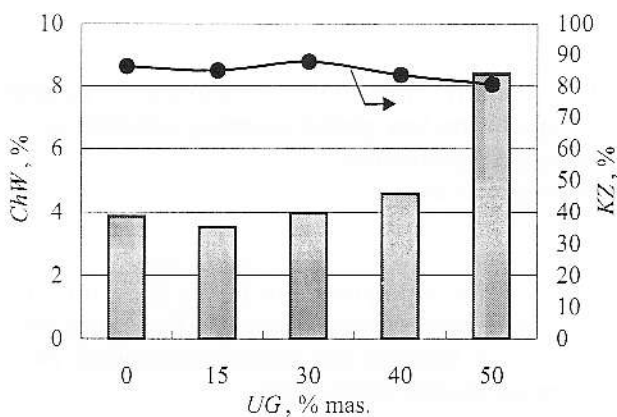
Rys. 3. Wpływ udziału glikolizatu (UG) na właściwości termoizolacyjne (współczynnik przewodzenia ciepła λ) sztywnych pianek PUR

Fig. 3. Effects of glycolysis product fraction (UG) on heat-insulating properties (thermal conductivity λ) of rigid PUR foams

korzystniejsze niż właściwości pianki otrzymywanej bez udziału recyklatu. Dopiero obecność 50 % mas. produktu glikolizy wywołuje wyraźny spadek wytrzymałości (o ok. 15–45 % w zależności od kierunku ściskania).

Zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie jest przyczyną znacznego skurczu. Wyniki badania takich pianek charakteryzowały się rozrzutem; duża wartość odchylenia standardowego świadczy o trudnościach w powtarzalnym otrzymywaniu jednorodnych produktów w przypadku tak dużej zawartości glikolizatu.

Wyniki pomiarów współczynnika przewodzenia ciepła ilustruje rys. 3. Przepływ ciepła podczas pomiarów był tu zgodny z kierunkiem wydłużenia komórek w piankach i dlatego uzyskane wartości współczynnika przewodzenia ciepła są dość znaczne [22,3–23,8 mW/(m · K)]. Na krzywej występuje wyraźne minimum odpowiadające piance, w której glikolizatem zastąpiono 30 % mas. polioli. Oznacza to, że taki dodatek produktu glikolizy do badanej kompozycji wywołuje korzystne zmiany właściwości zarówno mechanicznych, jak i termoizolacyjnych.



Rys. 4. Zależność zawartości komórek zamkniętych (KZ, krzywa) i chłonności wody (ChW, słupki) sztywnych pianek PUR od udziału glikolizatu (UG)

Fig. 4. Dependence of closed cells' content (KZ, curve) and water absorption (ChW, posts) of rigid PUR foams on glycolysis product fraction (UG)

Zdolności termoizolacyjne pianek są także uzależnione od takich ich cech, jak chłonność wody i zawartość komórek zamkniętych, których zależność od udziału glikolizatu ilustruje rys. 4. Zwłaszcza w przypadku materiału otrzymanego z mieszaniny polioliowej zawierającej 50 % mas. glikolizatu widać wyraźny związek dużej, pokazanej na rys. 3, wartości współczynnika przewodzenia ciepła z mniejszą zawartością komórek zamkniętych i bardzo dużą chłonnością wody.

PODSUMOWANIE

Wykorzystanie w syntezie sztywnych pianek poliuretanowych odpadów poużytkowych takich pianek

poddanych uprzednio ograniczonej glikolizie glikolem dietylenowym umożliwia obniżenie kosztów procesu, zwiększenie jego opłacalności i uzyskanie ciekłego produktu zawierającego oligomerole z grupami hydroksylowymi zdolnymi do reakcji ze składnikiem izocyjanianowym. Uwzględnia się przy tym katalityczny wpływ amin obecnych w produkcie glikolizy, co umożliwia zmniejszenie w kompozycji poliuretanowej udziału drogich katalizatorów.

Optymalna ilość produktów glikolizy, którą można zastąpić składniki polioliowe w badanych układach PUR wynosi 15–30 % mas. Kompozycje o takiej zawartości glikolizatu zapewniają uzyskanie pianek o podobnych, a niekiedy nawet korzystniejszych właściwościach mechanicznych (wytrzymałość na ściskanie) i termoizolacyjnych (współczynnik przewodzenia ciepła) w porównaniu z odpowiednimi właściwościami produktów piankowych otrzymanych bez udziału glikolizatu.

Modyfikacja kompozycji poliuretanowych służących do otrzymywania materiałów termoizolacyjnych produktami glikolizy pozwala na regulowanie właściwości gotowego wyrobu z jednoczesnym zagospodarowaniem wartościowych odpadów sztywnej pianki poliuretanowej.

LITERATURA

1. Pielichowski J., Puszyński A.: „Technologia tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 1998.
2. Praca zbiorowa: „The Polyurethanes Book” (red. Randall D, Lee S.), J. Wiley & Sons Ltd 2002.
3. Prociak A., Pielichowski J.: II Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Problemy Recyklingu”, Rogów 2002, materiały, str. 246.
4. Scheirs J.: „Polymer Recycling”, J. Wiley & Sons Ltd 2001.
5. Prociak A., Pielichowski J.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 951.
6. Błędzki A.: „Recykling materiałów polimerowych”, WNT, Warszawa 1997.
7. Pielichowski J., Prociak A.: Konferencja Naukowo-Techniczna „Recykling tworzyw sztucznych”, Ustroń 1999, materiały, str. 43.
8. Pielichowski J., Prociak A.: Konferencja Naukowo-Techniczna „Recykling tworzyw sztucznych”, Ustroń 2001, materiały, str. 63.
9. Praca zbiorowa „Plastics Recycling Products and Processes” (red. Ehring R. J.), Hanser, Monachium 1992.
10. Kozłowski M.: „Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych”, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
11. Penczek P., Ostrysz R.: „Proceedings of Polyurethanes Expo 98”, Dallas, Texas 1998, str. 595.
12. Modesti M.: *Adv. Ureth. Technol.* 1996, **13**, 237.
13. Prociak A., Pielichowski J.: III Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Recykling tworzyw sztucznych”, Jeseník, Czechy, 2002, materiały, str. 207.