

Chemical recycling of polyurethanes for modular construction

Recykling chemiczny poliuretanów dla budownictwa modułowego



DOI: 10.15199/62.2025.1.2

Polyurethane foam waste was recycled by catalytic glycolysis with propylene glycol, di(ethylene glycol) and poly(ethylene glycols) for 4 h, at temp. 200°C, under pressure up to 5 bar, in presence of (DBA or sodium methoxide) 1.5% by mass. The glycolyzates were successfully used as raw materials for prodn. of polyurethane foams (addn. up to 30%).

Przedstawiono wyniki badań doświadczalnych procesu chemicznego recyklingu tworzyw poliuretanowych do ponownego spieniania materiałów izolacyjnych, opracowane w ramach projektu EVOTHERM. Wyzwanie podjęte przez Łukasiewicz – ICSO dotyczyło opracowania metody recyklingu chemicznego zużytych pianek poliuretanowych z wytworzeniem ciekłego produktu, który może być ponownie wykorzystany do otrzymania sztywnych pianek typu poliizocyanurowych (PIR), przeznaczonych do zastosowania w budownictwie modułowym. Proces glikolizy prowadzono wobec glikolu propylenowego, glikolu dietylenowego oraz poliglikoli o masie cząsteczkowej 200 i 600 Da. Wyniki badań wykazały, że dodatek 30% produktu glikolizy nie wpływa negatywnie na proces wzrostu i jakość pianek poliuretanowych (PUR).

Słowa kluczowe: chemiczny recykling, poliuretany, glikoliza

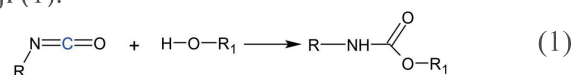
Keywords: chemical recycling, polyurethanes, glycolysis

Poliuretany (PUR) odgrywają kluczową rolę w sektorze budownictwa, zwłaszcza w formie pianek termoizolacyjnych, które charakteryzują się doskonałymi właściwościami termicznymi. Wzrastające zapotrzebowanie na tego typu materiały oraz rosnące wymagania dotyczące efektywności energetycznej budynków wywierają presję na opracowanie bardziej zrównoważonych rozwiązań. Tradycyjne poliuretany produkowane są z surowców petrochemicznych, a proces ich wytwarzania i utylizacji wiąże się z istotnym obciążeniem środowiskowym.

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie metodami recyklingu chemicznego poliuretanów, które pozwalają na odzyskanie surowców do ponownego wykorzystania. Projekt EVOTHERM odpowiada na te wyzwania, oferu-

jąc trzy główne rozwiązania problemu środowiskowego: syntezę biopolioli z odnawialnych źródeł, depolimeryzację odpadów PUR oraz opracowanie nowoczesnych bezhalogenowych uniepalniaczy.

Z chemicznego punktu widzenia uretany powstają w wyniku reakcji pomiędzy izocyanianem i alkoholem wg reakcji (1):



Poliuretany powstają w wyniku poliaddycji pomiędzy polialkoholami i diizocyanianami wg reakcji (2):



Mgr inż. Jan WÓJCİK (ORCID: 0000-0003-2484-6783) w roku 2006 ukończył studia magisterskie na Politechnice Wrocławskiej. Od 2012 r. pełni funkcję Lidera Grupy Badawczej Procesy Ciśnieniowe w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – procesy wodorowe, synteza paliw odnawialnych oraz chemiczny recykling tworzyw sztucznych.



Mgr inż. Przemysław BOBERSKI (ORCID: 0000-0002-5765-5871) w roku 2017 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Pracuje jako specjalista w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – materiały i substancje specjalnego przeznaczenia.

*** Adres do korespondencji:**

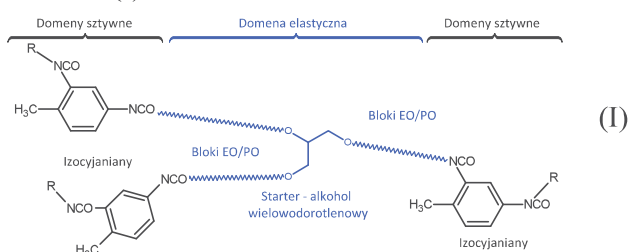
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", ul. Energetyków 9,47-225 Kędzierzyn-Koźle, tel.: +48 664-718-934, e-mail: jan.wojcik@icso.lukasiewicz.gov.pl

Pierwsze uretany zostały zsyntetyzowane w 1849 r. przez francuskiego chemika Charlesa-Adolphe'a Wurtza, który uzyskał je w wyniku reakcji izocyjanianów z alkoholami. Rozwój poliuretanów jako materiału przemysłowego nastąpił jednak dopiero w latach 30. XX w. dzięki pracom Otto Bayera, który opracował nowoczesną metodę syntezy tych polimerów¹⁾. Produkcja pianki poliuretanowej na skalę przemysłową w Europie Zachodniej i Stanach Zjednoczonych rozpoczęła się w połowie lat 50. XX w. i od tego czasu stale rośnie.

Warto również wspomnieć, że przemysłowe zastosowanie znalazły również produkty reakcji izocyjanianów z aminami, które charakteryzują się dużo wyższą reaktywnością i pozwalają na uzyskanie produktów o specyficznych właściwościach. Otrzymywane są one w reakcji (3):



Struktura tworzyw poliuretanowych przedstawiona jest na schemacie (I):



Długość elastycznych łańcuchów PO/EO (tlenek propylenu/tlenek etylenu) oraz stopień rozgałęzienia wynikający z funkcji „startowego” polialkoholu są odpowiedzialne za właściwości fizyczno-chemiczne pianek. Miękkie pianki elastyczne zawierają domeny elastyczne o masie cząsteczkowej ok. 1000 Da, a funkcyjność polialkoholi waha się w granicach 2,3–4,5 (przeciętna liczba grup hydroksylowych w cząsteczce polialkoholu). Pianki sztywne charakteryzują się krótkimi domenami miękkimi o masie cząsteczkowej 100–300 Da i funkcyjności powyżej 3. Wysoka funkcyjność polioli jest odpowiedzialna za tworzenie trwałej i sztywnej struktury przestrzennej, która jest wymagana dla uzyskania twardości i wytrzymałości mechanicznej.

Poliuretany można podzielić na 3 główne kategorie (rys. 1)²⁾: (i) pianki elastyczne, które są stosowane w przemyśle meblarskim i motoryzacyjnym (zużycie ok. 11,5 mln t/r), (ii) pianki sztywne, wykorzystywane w izolacji budowlanej oraz w przemyśle chłodniczym (zużycie 7,5–8 mln t/r), oraz (iii) sektor CASE, do którego należą powłoki, kleje, uszczelnia-

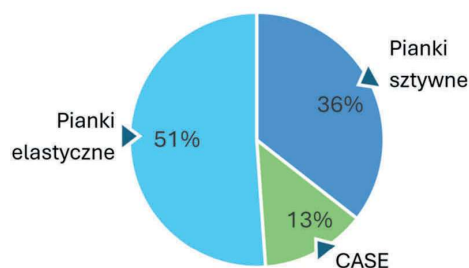


Fig. 1. Share of the polyurethane market²⁾

Rys. 1. Podział rynku poliuretanów²⁾

cze i elastomery do zastosowań w budownictwie, przemyśle motoryzacyjnym i elektronicznym (zużycie ok. 3 mln t/r).

Powłoki (*coatings*) są stosowane głównie do ochrony przed korozją, promieniowaniem UV oraz zużyciem mechanicznym w przemyśle motoryzacyjnym, budowlanym, lotniczym i morskim. Uszczelnienia (*sealants*) z tworzyw PUR są wykorzystywane w przemyśle samochodowym i budownictwie, zapewniając ochronę przed wodą i innymi czynnikami zewnętrznymi. Kleje poliuretanowe (*adhesives*) charakteryzują się wysoką wytrzymałością wiązania i elastycznością, co czyni je idealnymi do łączenia różnych materiałów, takich jak metal, drewno i tworzywa sztuczne, zarówno w produkcji przemysłowej, jak i w budownictwie. Z kolei elastomery (*elastomers*) PUR charakteryzują się wysoką odpornością na ścieranie, elastycznością i trwałością, wymaganymi w takich branżach, jak motoryzacja i produkcja sprzętu AGD.

Pianki poliuretanowe ze względu na swoje właściwości są powszechnie stosowane w praktycznie wszystkich gałęziach przemysłu. Elastyczne pianki poliuretanowe są wykorzystywane głównie w przemyśle meblarskim, motoryzacyjnym i tekstylnym, dzięki przyjemnej fakturze, otwartym komórkom zapewniającym wysoki komfort oraz możliwości regulowania twardości i zdolności do odkształcania się i wracania do pierwotnego kształtu.

Sztywne pianki poliuretanowe znajdują zastosowanie przede wszystkim jako materiały izolacyjne w budownictwie oraz w urządzeniach chłodniczych dzięki swoim doskonałym właściwościom termoizolacyjnym oraz wysokiej wytrzymałości strukturalnej.

Produkcja pianek poliuretanowych (zarówno elastycznych, jak i sztywnych) jest operacją wrażliwą chemicznie. Fakt, że reakcje tworzenia wiązań poliuretanowych przebiegają w trakcie spieniania, powoduje, że wszystkie zmienne muszą być kontrolowane z najwyższą precyzją. Składniki

Mgr Paweł DZUMEK w roku 2006 ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Jest zatrudniony na stanowisku specjalisty w Sieci Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia". Specjalność – chemiczny recykling tworzyw sztucznych i chemia środowiska.

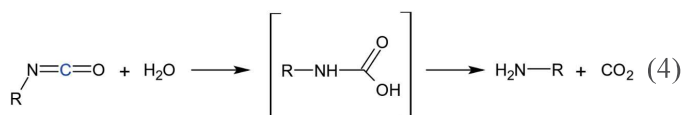


Mgr Rafał GAIDA (ORCID: 0000-0001-8810-9833) w roku 2015 ukończył studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Opolskiego na kierunku chemia nowoczesnych materiałów polimerowych. Do 2023 r. pracował w Laboratorium Badawczo-Rozwojowym firmy Chespa, gdzie specjalizował się w opracowywaniu tuszy inkjet oraz zaawansowanych powłok. Obecnie pełni funkcję starszego specjalisty w Sieci Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia". Specjalność – pianki poliuretanowe oraz powłoki z poliuretanów nieizocyjanianowych.

formulacji, które mają szczególne znaczenie (oprócz izocyjanianów i związków polihydroksylowych) to surfaktant silikonowy (odpowiedzialny za rozmiar i strukturę komórek, a w trakcie wzrostu pianki jest odpowiedzialny za utrzymanie struktury piany, nie dopuszczając do ulotnienia się czynnika spieniającego), katalizatory (np. związki organocynowe) oraz środek spieniający.

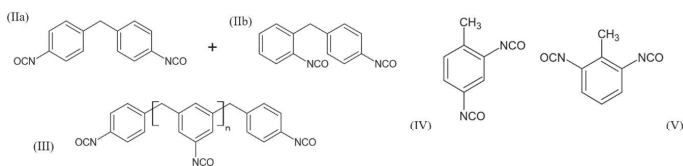
Do produkcji pianek poliuretanowych (PU) stosuje się różne czynniki spieniające, które pomagają tworzyć komórkową strukturę materiału. Czynniki te mogą być fizyczne (gazowe) lub chemiczne (powstające w wyniku reakcji chemicznych). Powszechnie stosowanym czynnikiem spieniającym jest woda, natomiast czynnikiem fizycznym pentany, heksany lub hydrofluorowęglowodory (HFCs), hydrofluoroolefiny (HFOs). W przeszłości szeroko stosowane były chlorofluorowęglowodory (CFCs) i hydrochlorofluorowęglowodory (HCFCs), jednak zostały wycofane z użycia ze względu na ich negatywny wpływ na warstwę ozonową.

Reakcja izocyjanianów z wodą prowadzi do powstawania gazowego ditlenku węgla oraz grupy mocznikowej, zgodnie z reakcją (4):

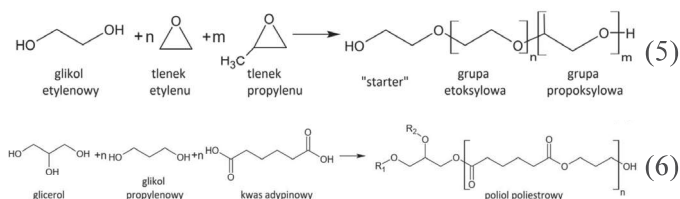


Powszechnie stosuje się dwa rodzaje diizocyjanianów: diizocyjanian difenylometylenu (MDI) lub diizocyjanian toluenodiyłu (TDI), który przez szkodliwość dla zdrowia jest sukcesywnie wycofywany z produkcji.

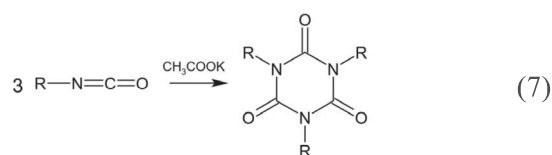
Handlowy MDI najczęściej występuje w postaci poliuretanowej pMDI, stanowiącej mieszaninę zawierającą 2–6 merów w cząsteczce. Handlowy pMDI sprzedawany jest w postaci o różnym stopniu polimeryzacji o identycznej zawartości grup –NCO, a głównym parametrem użytkowym świadczącym o długości łańcucha jest lepkość produktu. Struktura molekularna monomerycznego oraz polimerycznego MDI przedstawiona jest wzorami (IIa), (IIb) i (III), a diizocyjanian tolueno-2,4-diyłu przedstawiony jest wzorem (IV) i diizocyjanian tolueno-2,6-diyłu wzorem (V).



Powszechnie w elastycznych piankach PUR stosuje się polieteropoliiole, zawierające 2–6 grup hydroksylowych pochodzących z poliaddycji tlenku propylenu lub tlenku etylenu do grup hydroksylowych lub aminowych w „starterze” związku. Związkami tymi są najczęściej glikol etylenowy, glicerol, sorbitol lub aminy oraz poliiole poliestrowe, które powstają w wyniku polikondensacji dioli z dikwasami i mogą zawierać mieszane struktury liniowe, rozgałęzione lub aromatyczne, np. politereftalanu etylenu (PET). Daje to olbrzymie możliwości rekombinacji struktury w zależności od zastosowań. Poliiole polieterowe tworzą się w reakcji (5), a poliiole poliestrowe w reakcji (6):



W przypadku pianek PIR część izocyjanianów ulega trymeryzacji (połączenie trzech cząsteczek izocyjanianu), co prowadzi do utworzenia cyklicznych pierścieni izocyjanuranowych. Tworzenie wiązań poliizocyjanuranowych przebiega wg reakcji (7):



Pianki typu PIR mają mniejszą palność i większą stabilność cieplną w porównaniu z konwencjonalnymi piankami PUR. Ta cecha jest dodatkowo wzmacniana poprzez zastosowanie aromatycznego poliestropoliolu w połączeniu z polieteropoliolami. Niektóre formułacje zawierają halogenowe dodatki przeciwogniowe lub reaktywne substancje. Rozwój niskotemperaturowych katalizatorów trymeryzacji zwiększył wydajność trymeryzacji MDI, co pozwoliło na uzyskanie jednolitej pianki o mniejszej palności, większej stabilności cieplnej oraz mniejszej ilości nieprzereagowanego MDI.

Systemy piankowe poliuretanowe to w pełni opracowane ciekłe komponenty reakcyjne, gotowe do użycia na miejscu produkcji pianek. W typowym systemie poliiole są wstępnie mieszane przez dostawców z surfaktantami i katalizatorami. Ponieważ niektóre systemy muszą spełniać kryteria dotyczące rozprzestrzeniania ognia i emisji dymu, dodatki przeciwogniowe są często uwzględniane w składzie



Dr inż. Kamila TORCHAŁA (ORCID: 0000-0002-4791-3371) ukończyła studia magisterskie na Politechnice Wrocławskiej, gdzie w 2014 r. uzyskała stopień doktora, specjalizując się w węglowych materiałach porowatych. Od 2017 r. jest zatrudniona jako starszy specjalista w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia", gdzie pracuje w Grupie Badawczej Procesy Ciśnieniowe. Specjalność – materiały porowate, biodegradowalne polimery, innowacyjne nawozy oraz dodatki do nawozów.



Mgr Beata KOREN-SZWARC (ORCID: 0000-0003-1952-6566) w roku 1998 ukończyła studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Jest głównym specjalistą chemikiem w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia" w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – techniki miareczkowe.

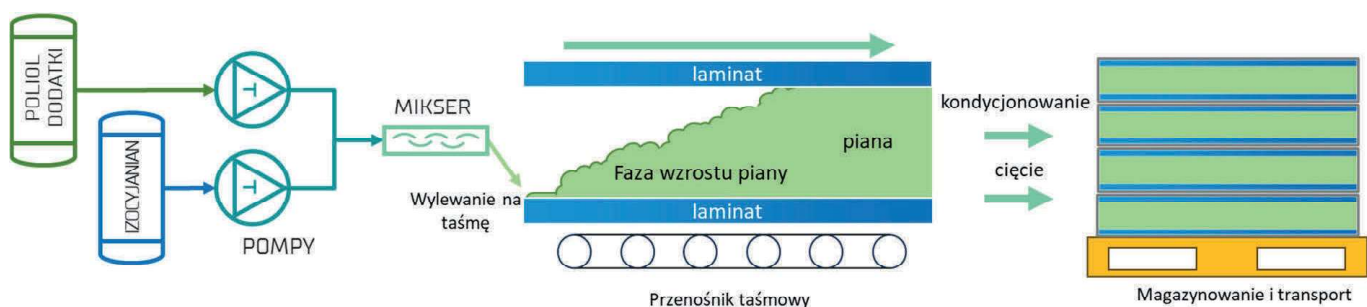


Fig. 2. Production process of “sandwich” laminated insulation panels

Rys. 2. Proces wytwarzania laminowanych płyt izolacyjnych poprzez wylewanie

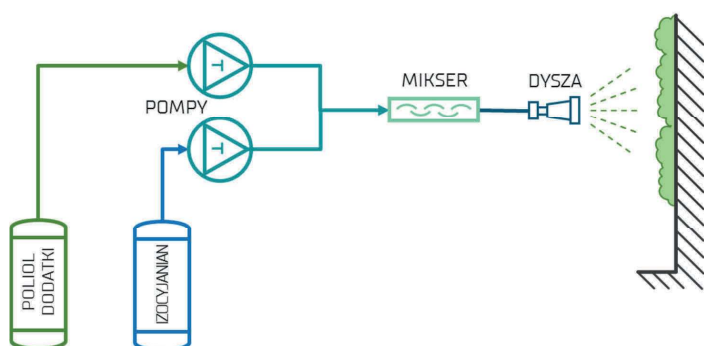


Fig. 3. Application of thermal insulation with sprayed polyurethane foam

Rys. 3. Proces nakładania termoizolacji PUR metodą natryskową

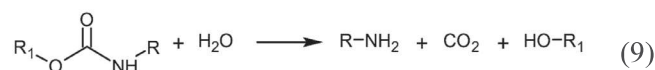
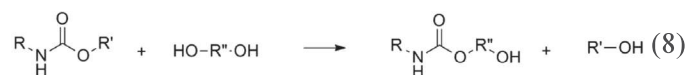
poliolu lub stanowią część pakietu polioliowego. Drugim składnikiem jest zwykle izocyjanian. Aby dostosować lepkość, proporcje składników i/lub reaktywność systemu, niewielka część komponentu polioliowego może być wprowadzona do izocyjanianu, gdzie natychmiast ulegnie reakcji (tak zwany system prepolimerowy). Większość tych systemów jest stosowana do aplikacji sztywnych pianek poprzez spienianie, wylewanie lub natrysk; niewielka część służy do formowania elastycznych pianek. Proces wytwarzania laminowanych płyt izolacyjnych poprzez wylewanie przedstawiono na rys. 2, a proces nakładania termoizolacji PUR metodą natryskową na rys. 3. Zgodnie z raportem³⁾ w 2017 r. na świecie wyprodukowano 13,6 mln t PUR, z czego 4,3 mln t przypada na Europę. Dane PCC⁴⁾ wskazują, że wielkość rynku PUR w Europie w 2022 r. szacowana była na 7,47 mln t. Szybkość wzrostu rynku jest szacowana na 4,4% rocznie. Równocześnie rynek odpadów PUR rośnie w alarmującym tempie. Rocznie w Europie powstaje ok. 1,6 mln t odpadów PUR, z czego większość trafia na składowiska lub jest spalana. Tylko niewielka część poddawana jest recyklingowi mechanicz-

nemu⁵⁾, ograniczonemu przez trudności w przetwarzaniu zanieczyszczonych lub zmieszanych odpadów. W Polsce sytuacja jest podobna. Wzrost zapotrzebowania na sztywne pianki poliuretanowe, szczególnie w budownictwie, powoduje, że problem odpadów staje się coraz poważniejszy.

Rosnąca świadomość ekologiczna i presja regulacyjna, szczególnie w Europie, zmuszają producentów do poszukiwania alternatywnych źródeł surowców oraz technologii, które zmniejszą wpływ produkcji na środowisko.

Na ogół recykling tworzyw PUR przebiega głównie poprzez mechaniczne rozdrobnienie i ponowne dodawanie zmielonego PUR do mieszaniny spieniającej⁵⁾. Proces GrindFlex firmy Hennecke⁶⁾ wykorzystuje drobno zmielony proszek pianki (o wielkości cząstek ok. 0,2 mm) jako wypełniacz w nowych produktach poliuretanowych w ilości do 30% mas. Proces ten został opracowany we współpracy z zakładem produkcji elastycznej pianki poliuretanowej Metzeler Schaum w Memmingham w Niemczech.

Ostatnio zyskuje na znaczeniu chemiczny recykling tworzyw PUR⁶⁻⁹⁾, pozwalający na uzyskanie płynnego produktu, który może być ponownie użyty w procesie spieniania metodą ciągłą. W pracy omówiono 2 metody chemicznego recyklingu, glikolizę w obecności alkoholi wielowodorotlenowych (8) oraz hydrolizę w obecności wody (9).



Proces glikolizy pianek poliuretanowych, który ma na celu odzyskiwanie polioli z odpadów, od dawna jest przedmiotem licznych badań i patentów. W 1999 r. firma Flexible Products Co. opatentowała proces, w którym glikol dietylenowy (DEG) pełnił funkcję głównego środka glikolizującego, wspieranego przez octan etyloacetylowy jako katalizator. Innowacją było ponowne wykorzystanie odzyskanych polioli do produkcji nowych formowanych wyrobów poliuretanowych, co umożliwiło efektywny recykling odpadów PUR¹⁰⁾. Firma BASF w 2016 r. udoskonaliła ten proces, stosując różne glikole, takie jak glikol dipropylenowy, DEG i glikol etylenowy, a jako katalizatory wykorzystano wodorotlenki sodu i potasu. Korzyścią tego rozwiązania było zwiększenie



Dr Natalia STANEK-WANDZEL (ORCID: 0000-0003-1310-1292) w roku 2015 ukończyła studia na kierunku chemia w Uniwersytecie Opolskim, gdzie następnie rozpoczęła studia doktoranckie, uzyskując w 2020 r. stopień doktora nauk chemicznych. Obecnie pracuje jako starszy specjalista w Grupie Badawczej Analityka (od 2019 r.) w Sieci Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej “Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu, gdzie zajmuje się rozwojem metod analitycznych z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Specjalność – izolacja, identyfikacja oraz badania aktywności antyoksydacyjnej związków pochodzenia naturalnego w różnych matrycach roślinnych.

efektywności odzysku polioli z odpadów PUR¹¹). Z kolei Mobius Technologies w 1997 r. opracowała metodę jednoczesnego recyklingu mieszanin poliuretanów z innymi tworzywami sztucznymi, co pozwoliło na zwiększenie efektywności całego procesu, za pomocą takich glikoli jak 1,4-butanodiol oraz katalizatorów tytanowych i cynowych¹²).

Inny interesujący patent firmy Recticel z 1998 r. dotyczył wytwarzania pianek poliizocyjanurowych o lepszych właściwościach termoizolacyjnych, co miało duże znaczenie dla przemysłu budowlanego. Proces prowadzony metodą glikolizy opierał się na zastosowaniu DEG oraz glikolu polietylenowego¹³). W 2007 r. firma DOW Chemical opracowała metodę recyklingu sztywnych odpadów PUR z wykorzystaniem kwasów organicznych, które wspierały depolimeryzację. Zastosowano glikole, takie jak glikol etylenowy i neopentylowy, oraz katalizatory oparte na wodorotlenkach sodu i potasu¹⁴).

W latach 2010–2011 firma Covestro zastrzegła innowacyjne procesy recyklingu odpadów poliuretanowych z wykorzystaniem mieszanki glikoli oraz szerokiej gamy katalizatorów, takich jak etanoloaminy i związki tytanu, co pozwoliło na elastyczny i efektywny odzysk surowców z różnorodnych odpadów poliuretanowych^{15, 16}). Podobnie Troy Polymers w 2009 r. opatentowała metodę optymalizującą odzysk wysokiej jakości polioli za pomocą glikoli, takich jak butanodiol i trietylenoglikol, oraz związków tytanu¹⁷).

Firma Sika w 1998 r. opatentowała metodę wykorzystującą glikole, takie jak glikol etylenowy i glikol propylenowy, wspierane przez kwasy Lewisa i octany jako katalizatory, co znacząco poprawiło efektywność odzysku surowców¹⁸). Z kolei Bayer w 1999 r. opracowała proces recyklingu za pomocą glikolu neopentylowego i DEG, stosując katalizatory w postaci chlorków cynku, glinu i rtęci, co poprawiło właściwości izolacyjne pianek poliuretanowych¹⁹). W najnowszym patencie z 2024 r. firma Saint-Gobain opracowała proces chemolizy pianek poliizocyjanurowych z wykorzystaniem nowoczesnych katalizatorów, takich jak octan potasu i butanian tytanu, co umożliwiło recykling pianek o wysokiej odporności termicznej²⁰).

Air Products and Chemicals zastrzegła w jednym ze swoich patentów przetwarzanie ścinek pianek PUR na polirole, które mogą być ponownie wykorzystane do produkcji nowych wyrobów, przy czym katalizatorami w procesie były aminy czwartorzędowe i węglan cyny²¹). Podobnie firma Bayer wraz z BMW zaproponowała metodę wykorzystania polioli z glikolizy do produkcji kompozytów wzmacnianych włóknami naturalnymi²²). Magna Seating opracowała technologię, w której odzyskane polirole stanowią do 50% składników nowych pianek²³). Repsol Quimica z kolei zastosowała innowacyjne katalizatory, takie jak sole kwasów naftenowych, które umożliwiły odzysk wysokiej jakości polioli z elastycznych pianek PUR²⁴). Politechnika Gdańska opatentowała proces glikolizy odpadów PUR za pomocą odpadowego glicerolu z produkcji biodiesla, z octanem potasu jako katalizatorem, co pozwoliło na wyeli-

minowanie konieczności destylacji nieprzereagowanych glikoli²⁵).

Analiza danych literaturowych wskazuje, że na przestrzeni ostatnich lat następował systematyczny rozwój technologii recyklingu poliuretanów. Recykling mechaniczny, będący pierwszym etapem procesu, polega na rozdrabnianiu odpadu poliuretanowego, który musi być wolny od zanieczyszczeń, takich jak nieorganiczne wypełniacze. Jak opisała Politechnika Gdańska w swoim patencie dotyczącym glicerolizy poliuretanów, proces ten umożliwia recykling odpadów, ale jakość materiału jest zazwyczaj niska²⁶).

Recykling chemiczny, obejmujący chemolizę, pozwala na rozkład poliuretanów do pierwotnych surowców, które mogą być ponownie wykorzystane w przemyśle. International Automotive Components Group North America, Inc. w swoim patencie²⁷) skupiła się na zamkniętym obiegu recyklingu, co pozwala na bardziej efektywne wykorzystanie odpadów poliuretanowych, minimalizując przy tym zanieczyszczenia powstające w trakcie reakcji ubocznych. W literaturze naukowej poświęconej tym zagadnieniom Padhan⁷) opisuje, jak wprowadzenie chemolizy kombinowanej, takiej jak glikolizo-aminoliza, zmniejsza zużycie rozpuszczalników i energii, a także poprawia czystość uzyskanych produktów. Padhan podkreśla, że takie technologie pozwalają na uzyskanie wyższej jakości materiałów, które mogą być ponownie wykorzystane w syntezie poliuretanów.

Glikoliza, jak opisali Elidrissi i współpr.⁸), jest jednym z najważniejszych procesów chemicznego recyklingu poliuretanów. Polega na depolimeryzacji odpadów PUR za pomocą glikoli, takich jak DEG lub etylenoglikol (MEG), które są zarówno rozpuszczalnikami, jak i substratami reakcji. Proces ten przeprowadzany w wysokich temperaturach pozwala na odzyskanie polioli, które mogą być wykorzystane do ponownej syntezy poliuretanów⁸). Datta i współpr.²⁸) również podkreślali, że glikoliza jest szeroko stosowana w przemyśle ze względu na jej względnie łagodne warunki w porównaniu z innymi metodami recyklingu. Gama i współpr. opisali z kolei szczegółowo zalety glikolizy i jej potencjalne zastosowania w kontekście elastycznych i sztywnych pianek poliuretanowych⁹).

Zahedifar i współpr.²⁹) przeprowadzili badania nad dwuetapowym recyklingiem chemicznym modelowych poliuretanów, obejmującym procesy glikolizy i hydrolizy, w celu odzyskania polioli oraz aromatycznych diamidów. W pracy wykazano, że możliwe jest odzyskanie polioli, ale również izocyjanianów w postaci amin z wydajnością ok. 30%, co sugeruje duży potencjał dalszej optymalizacji procesu. Z kolei Nikje i współpr.³⁰) badali proces hydrolizy i glikolizy pod wpływem pola mikrofalowego. Badania wspomagane technikami FTIR, HNMR i CNMR potwierdziły skrócenie czasu reakcji w porównaniu z klasycznymi metodami ogrzewania wsadu.

Aminoliza jest alternatywną metodą, w której poliuretany rozkładane są za pomocą amin, takich jak etanolamina, diaminy i poliaminy, co opisali Elidrissi i współpr.⁸). Aminoliza

nie wymaga katalizatorów, ale problemem są reakcje uboczne i trudności związane z oddzieleniem produktów od mieszanin reakcyjnych. Z kolei fosforoliza, jako specyficzna forma acydolizy, jest opisana przez Gama i współpr.⁹⁾ jako reakcja kwasu fosforowego z grupami uretanowymi, co prowadzi do degradacji odpadów PUR i uzyskania materiałów stosowanych w produkcji twardych pianek poliuretanowych o właściwościach niepalnych. Fosforoliza ma znaczący potencjał, szczególnie w kontekście zastosowań w budownictwie i motoryzacji, gdzie wymagana jest wysoka odporność termiczna⁸⁾.

Analiza literatury oraz wyniki badań doświadczalnych pozwoliły na otrzymanie finansowania projektu EVOTHERM, którego celem jest opracowanie technologii chemicznego recyklingu odpadów poliuretanowych do w pełni wartościowych materiałów izolacyjnych, dążąc do minimalizacji ilości odpadów i zamknięcia obiegu surowcowego. Przedmiotem pracy jest przedstawienie wyników opracowanej metody recyklingu chemicznego zużytych pianek poliuretanowych, prowadzącej do uzyskania ciekłego produktu, który może zostać ponownie wykorzystany do produkcji sztywnych pianek poliizocyanurowych (PIR), przeznaczonych do zastosowania w budownictwie modułowym.

Część doświadczalna

Materiały

Glikolizat ICSO-RePolyol otrzymywano z odpadowej pianki PUR komercyjnego pochodzenia. Glikol propylenowy, DEG (Warchem), Polikol 200 i Polikol 600 (PCC Exol SA) stosowano bez oczyszczania. Stosowano katalizatory, metanolan sodu i dibutyloamina (Sigma-Aldrich).

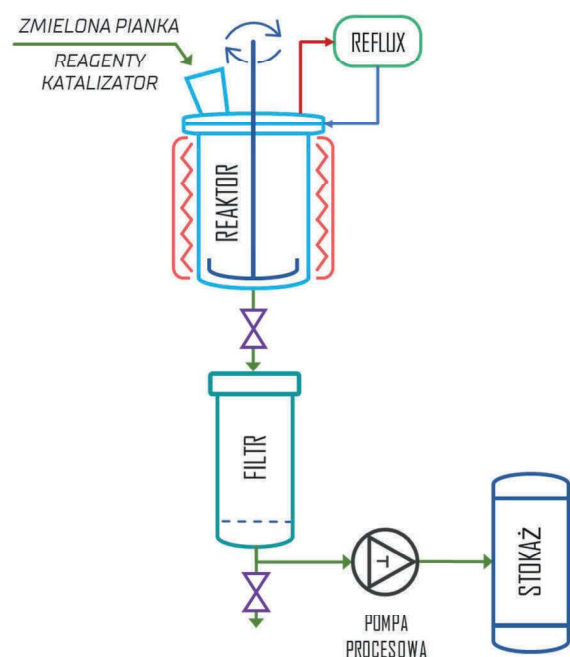


Fig. 4. Simplified diagram of the plastic depolymerization process
Rys. 4. Uproszczony schemat procesu depolimeryzacji tworzyw sztucznych

Metodyka badań

Badania nad depolimeryzacją PUR prowadzono z wykorzystaniem autoklawu ciśnieniowego 4575B (Parr Instrument Company), zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 4. Autoklaw wyposażony był w manometr, czujnik temperatury oraz mieszadło ze sprzęgłem magnetycznym. Pomiar i regulacja temperatury oraz szybkość mieszania odbywały się za pomocą układu 4848 Reactor Controller (Parr Instrument Company).

Do reaktora Parr dodawano odpowiednie ilości PUR, reagenta (diole lub woda) i katalizatora. Reaktor szczelnie zamykano i przedmuchiwano azotem w celu usunięcia powietrza z układu reakcyjnego. Reakcję glikolizy/hydrolyzy prowadzono w temp. 200°C, pod normalnym lub podwyższonym ciśnieniem. Po upływie określonego czasu reaktor schładzano do temperatury otoczenia i pobierano próbkę uzyskanego produktu do analiz.

Dla uzyskanych próbek depolimeryzacji wykonano oznaczenie liczby hydroksylowej³¹⁾ i pomiar lepkości dynamicznej³²⁾ poprzez pomiar momentu siły oporu ruchu obrotowego wywołanego lepkością cieczy.

Oznaczenie średniej masy cząsteczkowej i rozkładu mas cząsteczkowych badanych próbek przeprowadzono metodą chromatografii żelowej (GPC) z wykorzystaniem tetrahydrofuranu jako elentu. Próbkę odważano w ilości ok. 70 mg i rozpuszczano w tetrahydrofuranie do objętości 10 mL. Przygotowane roztwory poddano analizie metodą chromatografii żelowej z detekcją RI z zachowaniem stałych warunków. Obliczenia przeprowadzono za pomocą programu GRAMS-386.

Spienianie prowadzono za pomocą mieszadła szybkoobrotowego firmy Promax z Gliwic (rys. 5), co pozwalało na równomierne wymieszanie składników oraz inicjację procesu formowania struktury komórkowej pianki. Mieszaninę reakcyjną przelewano do pojemnika o wymiarach 30×30×30 cm, gdzie zachodziła faza wzrostu pianki zilustrowana na rys. 6. Proces spieniania przeprowadzono w celu oceny potencjalnego wpływu 30-proc. dodatku depolimeryzatu PUR na przebieg wzrostu pianki oraz wybrane właściwości fizyczne i strukturalne, takie jak gęstość, twardość i stabilność pianek w czasie.

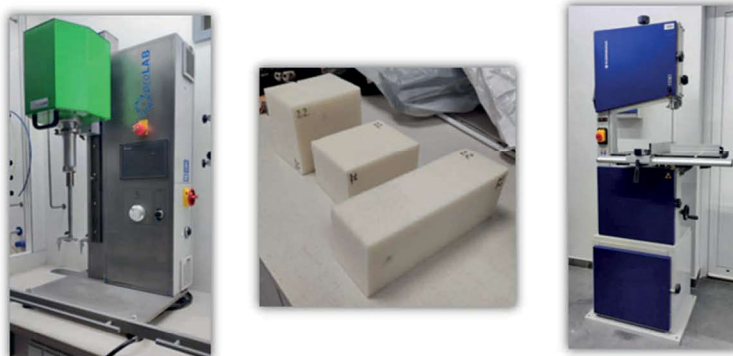


Fig. 5. Equipment used for PUR foam foaming
Rys. 5. Zestaw do spieniania pianek PUR



Fig. 6. Foaming of PUR foams using recycled polyol from PUR depolymerization
Rys. 6. Spienianie pianek PUR z wykorzystaniem depolimeryzatu PUR

Dla wybranych próbek zbadano wytrzymałość mechaniczną na ściskanie wg normy³³⁾, oznaczoną za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 4466 z głowicą 10 kN. Naprężenie ściskające wyznaczono przy 10% zgniotu, ściskając wzdłuż kierunku wzrostu piany. Stosowano bloczki o wymiarach 50×50×50 mm.

Wyniki badań

Proces hydrolizy pianek poliuretanowych prowadzono w obecności różnych katalizatorów (wodorotlenek sodu NaOH, imidazol oraz dibutyloamina DBA) stosowanych w ilości 1,5% mas., w temp. 200°C i przez 4 h. Otrzymano mieszaninę o niekorzystnych parametrach fizyczno-chemicznych. Właściwości fizyczno-chemiczne produktów hydrolizy zostały zestawione w tabeli 1. Wszystkie przeprowadzone próby hydrolizy pianek poliuretanowych prowadziły do uzyskania produktów o wysokiej lepkości, niezależnie od zastosowanego katalizatora. Wysoka lepkość depolimeryzatów może ograniczać ich potencjalne zastosowania, utrudniając dalsze przetwarzanie materiału. Wymaga to zastosowania dodatkowych etapów obróbki, takich jak filtracja lub rozcieńczanie, w celu uzyskania bardziej pożądanymi właściwościami reologicznymi. Dodatkowo w produktach hydrolizy obserwowano obecność znacznych ilości cząstek

stałych, co wskazuje na niepełną rozpuszczalność produktów rozpadu pianki poliuretanowej w wyniku hydrolizy. Wyniki te mogą sugerować potrzebę optymalizacji warunków procesu lub modyfikacji metody hydrolizy, np. poprzez zastosowanie bardziej efektywnych rozpuszczalników lub dodatkowych etapów oczyszczania produktów końcowych.

Analiza wyników wskazuje, że zmiany ciśnienia w procesie hydrolizy pianek poliuretanowych nie miały istotnego wpływu na właściwości fizyczno-chemiczne uzyskanych depolimeryzatów. Sugeruje to ograniczoną rolę ciśnienia w kontrolowaniu parametrów końcowych produktów w warunkach przeprowadzonych prób. W konsekwencji ciśnienie nie jest kluczowym czynnikiem w regulacji jakości depolimeryzatów, co może znacząco uprościć konfigurację procesu oraz przyczynić się do redukcji kosztów operacyjnych.

Pomimo zastosowania różnych katalizatorów, parametry fizyczno-chemiczne produktów były zbliżone, co sugeruje, że katalizatory, takie jak NaOH, imidazol oraz DBA nie są w stanie znacząco poprawić jakości otrzymanego depolimeryzatu w procesie hydrolizy pianek poliuretanowych w obecnych warunkach. Może to stanowić podstawę do poszukiwania bardziej efektywnych katalizatorów lub metod.

Podsumowując, przeprowadzona hydroliza pianek poliuretanowych nie dostarczyła depolimeryzatu o pożądanymi właściwościami, co podkreśla konieczność dalszych prac nad rozwojem technologii recyklingu chemicznego poliuretanów.

Proces depolimeryzacji pianek poliuretanowych (PUR) prowadzony był metodą glikolizy za pomocą alkoholi dihydroksylowych o zróżnicowanych masach cząsteczkowych, w tym glikolu propylenowego (GP), dietylenoglikolu (DEG)

Table 1. Results of the hydrolysis process; catalysts: NaOH (No.: 1, 2, 3), imidazole (No. 4), DBA (No. 5), 1.5% by mass, reaction time 4 h, temp. 200°C

Tabela 1. Wyniki badania procesu hydrolizy; katalizator NaOH (próbka 1, 2, 3), imidazol (próbka 4), DBA (próbka 5), 1,5% mas.; czas reakcji 4 h, temp. 200°C

Próbka	Nazwa próbki	Ciśnienie, bar	L_{OH^*} mg _{KOH} /g	Lepkość 50 rpm, cP	M_n (GPC), g/mol	Funkcyjność
1	BC/23/ET/9	0	170	3597	105	0,3
2	BC/23/ET/10	3	195	b.d.	114	0,4
3	BC/23/ET/12	5	173	6477	110	0,3
4	BC/23/ET/13	5	176	6579	116	0,4
5	BC/23/ET/14	5	174	6413	116	0,4

Table 2. Results of the glycolysis process (catalyst 1.5% by mass, reaction time 4 h, temp. 200°C)

Tabela 2. Wyniki procesu glikolizy (katalizator 1,5% mas., czas reakcji 4 h, temp. 200°C)

Nazwa próbki	Ciśnienie, bar	Reagent	L_{OH^*} mg _{KOH} /g	Lepkość 50 rpm, cP	M_n (GPC), g/mol	Funkcyjność
BC/23/ET/6	0	GP	851	267,5	209	3,2
BC/23/ET/7	3	GP	878	252,8	232	3,6
BC/23/ET/8	5	GP	940	234,2	229	3,8
BC/23/ET/33	3	DEG	702	172,2	145	1,8
BC/23/ET/21	3	PEG200	369	311,7	149	1,0
BC/23/ET/23	3	PEG600	154	550,4	141	0,4

oraz poli(glikolu etylenowego) (PEG) o średnich masach cząsteczkowych 200 i 600 Da. Wyniki analiz fizyczno-chemicznych produktów uzyskanych z wykorzystaniem różnych reagentów zestawiono w tabeli 2. Wybór stosowanego reagenta miał istotny wpływ na liczbę hydroksylową (L_{OH}) produktów reakcji, co było zgodne z mechanizmem reakcji glikolizy (5).

Produkty reakcji z glikolem propylenowym oraz DEG charakteryzowały się ciemną barwą, przy czym były jednorodnie i stabilne, w ciągu 60 dni od wytworzenia nie wykazywały tendencji do rozwarstwiania się. Z kolei produkty wytworzone w obecności poli(glikolu etylenowego) o masie cząsteczkowej 200 i 600 Da miały tendencję do powolnego rozwarstwiania, co może być efektem różnic w kompatybilności składników oraz struktury chemicznej poliuretanu w obecności PEG.

W produktach otrzymanych pod zwiększonym ciśnieniem (3 i 5 bar) zaobserwowano jaśniejszą barwę oraz wzrost średniej masy cząsteczkowej (M_n) z 209 g/mol przy ciśnieniu atmosferycznym do 232 g/mol przy ciśnieniu 3 bar oraz 229 g/mol przy 5 bar, co wskazuje na zwiększenie udziału frakcji o większej masie cząsteczkowej. Poprawa jakości wizualnej produktu oraz wzrost masy cząsteczkowej przy zwiększonym ciśnieniu odbywały się kosztem wyższych nakładów inwestycyjnych i komplikacji technologicznych, takich jak trudności w podawaniu poliuretanu do reaktora, co w praktyce przemysłowej czyni to rozwiązanie mniej atrakcyjnym.

Analiza GPC (chromatografia żelowa) wykazała obecność 5–6 głównych pików o różnych masach cząsteczkowych w każdym produkcie, co sugeruje różnorodność frakcji molekularnych. Przykładowe wartości mas cząsteczkowych M_n oraz funkcji hydroksylowych dla próbki BC/22/ET/6 przedstawiono w tabeli 3. Analizy wyników z tabel 2 i 3 potwierdzają, że stosowanie reagentów o różnych masach cząsteczkowych oraz zmiany ciśnienia wpływają na właściwości depolimeryzatów, co pozwala na dostosowanie parametrów procesu do specyficznych wymagań aplikacyjnych uzyskanych produktów.

W tabeli 4 przedstawiono przykładowe formułacje stosowane w badaniach depolimeryzacji pianek PUR przez glikolizę, z uwzględnieniem wpływu ilości pMDI na stabilność struktury pianek. Formułacje bazują na standardowych

Table 3. Example results of molecular weight determination by GPC method

Tabela 3. Przykładowe wyniki oznaczenia masy cząsteczkowej metodą GPC

Próbka BC/22/ET/6							
Nr piku	M_n dla piku	M_n	M_w	M_w/M_n	t_p	M_p	Udział, %
1	10677	209	3199	15,3	20,1	116	8,9
2	9060						12,9
3	695						10,2
4	420						19,6
5	269						20,9
6	112						27,5

Table 4. Effect of pMDI content on foam structure stability

Tabela 4. Wpływ ilości pMDI na stabilność struktury pianek

Składnik formułacji	pphp (124)	pphp (118)	pphp (120)
Poliol 700 MW	70	70	70
Repoliol	30	30	30
Uniepalniacz	15	15	15
Woda	1,0	1,0	1,0
Katalizator trimeryzacji	2,2	2,2	2,2
Katalizator aminowy	0,6	0,6	0,6
Surfaktant	3,6	3,6	3,6
pMDI	220	260	300

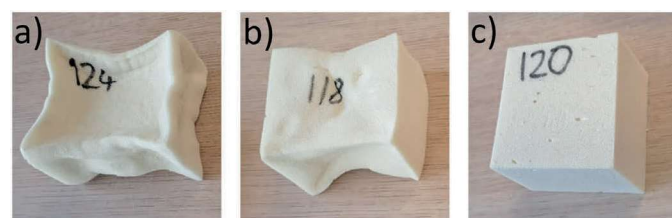


Fig. 7. Effect of pMDI content on foam shrinkage with 30% recycled polyol addition; a) pMDI content 220 pphp, b) pMDI content 260 pphp, c) pMDI content 300 pphp

Rys. 7. Wpływ ilości pMDI na skurcz pianki z dodatkiem 30% repoliolu, a) zawartość pMDI 220 pphp, b) zawartość pMDI 260 pphp, c) zawartość pMDI 300 pphp

Table 5. Compressive strength of foams according to standard³³⁾

Tabela 5. Wytrzymałość mechaniczna pianek wg normy³³⁾

Próbka	Napężenie ściskające, kPa	Obciążenie ściskające, N	Odształcenie pianki, %
Próbka 96 (zielony kolor)	243,2	608	10
Próbka 120 (czerwony kolor)	166,3	415,7	10
Komersyjny PIR (niebieski kolor)	210,5	526,3	10

jednostkach pphp (*parts per hundred parts*), przy czym w każdej próbce zastosowano 30% mas. polioliu z recyklingu chemicznego pianek PUR, co pozwala na ocenę wpływu zawartości MDI na końcowe właściwości pianek. Na rys. 7 przedstawiono zdjęcia pianek poliuretanowych zawierających 30% recyklingowanego polioliu otrzymanych z różnymi ilościami pMDI w formułacji. Zaobserwowano, że zwiększenie ilości pMDI (od 220 do 300 pphp) wpłynęło na strukturę pianek. Wyższa zawartość pMDI pozytywnie wpłynęła na sztywność pianek, nie powodując ich skurczu.

Dla wybranych próbek zbadano wytrzymałość mechaniczną na ściskanie, a wyniki przedstawiono w tabeli 5 i na rys. 8. Dla badanych próbek obserwowano taki sam przebieg krzywej napężenia ściskającego, z fazą elastyczności i początkowego oporu materiału, następnie odcinkiem *plateau*, który wyznacza granicę plastyczności, oraz końcową fazą oporu materiału, w której dochodzi do mechanicznego uszkodzenia komórek pianki. Badania wykazały, że

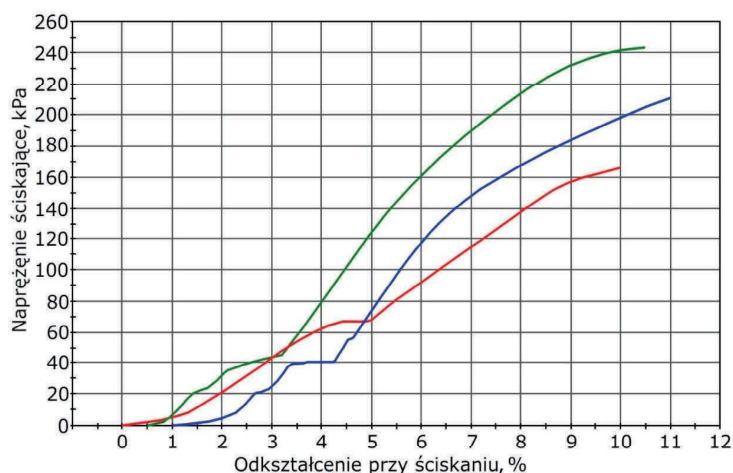


Fig. 8. Compressive strength of the polyurethane foam samples (green – foam without recycled polyol, red – foam containing 30 pphp of recycled polyol, blue – commercially available thermal insulation panel)

Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie próbek pianki poliuretanowej (zielony – pianka bez repoliolu, czerwony – pianka wykonana z udziałem 30 pphp repoliolu, niebieski – komercyjnie dostępny panel termoizolacyjny)

zastosowanie repoliolu w procesie spieniania ma negatywny wpływ na właściwości, takie jak napężenie ściskające przy 10-proc. odkształceniu. Próbkę wykonaną bez udziału repoliolu (zielony kolor) osiągnęła największą wartość napężenia ściskającego (243,2 kPa), przewyższając zarówno piankę z dodatkiem 30 pphp repoliolu (czerwony kolor, 166,3 kPa), jak i komercyjny panel termoizolacyjny PIR (niebieski kolor, 210,5 kPa).

Wyniki wskazują, że produkty depolimeryzacji wprowadzają pewien stopień plastyczności. W przypadku zwiększenia udziału repoliolu w mieszance konieczne może być opracowanie nowych rozwiązań, które zrekompensują tę plastyczność, np. poprzez formułacje pianek o wyższej gęstości pozornej lub wprowadzenie do formułacji cross-linkerów, takich jak poliole o funkcyjności co najmniej 4 lub izocyjanianów o wyższym stopniu polimeryzacji.

Podsumowanie i wnioski

Projekt EVOTHERM skupia się na innowacyjnych metodach chemicznego recyklingu poliuretanów w celu produkcji materiałów termoizolacyjnych dla sektora budownictwa. Przetestowano glikolizę oraz hydrolizę w reakcji depolimeryzacji odpadów PUR. Opracowano również formułację pozwalającą na spienianie izolacyjnych tworzyw PUR/PIR z wykorzystaniem opracowanych depolimeryzatorów. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że dodatek 30% produktów glikolizy do nowo wytwarzanych pianek nie wpływa negatywnie na ich właściwości strukturalne ani termoizolacyjne.

Kolejnym etapem prac badawczych przewidzianych w projekcie EVOTHERM jest produkcja pianek do testów dopuszczeniowych obejmujących m.in. atestowane testy palności oraz oznaczenie współczynnika przewodzenia cie-

pła. Wydajność procesu, zwłaszcza pod kątem recyklingu polioli, jak i potencjał do zamknięcia cyklu materiałowego PUR, są obiecujące.

Badania sfinansowano w ramach Programu Łukasiewicza: Dotacja Celowa Łukasiewicza na realizację projektu badawczego EVOTHERM, nr umowy dotacyjnej 1/Ł-ICSO/CL/2022.

Otrzymano: 11-10-2024

Zrecenzowano: 24-10-2024

Zaakceptowano: 17-12-2024

Opublikowano: 24-01-2025

LITERATURA

- [1] C. Hepburn, *Polyurethane elastomers*, Springer Netherlands, 1991, ISBN 1-85166-589-7.
- [2] U. Löchner, H. Chinn, Y. Yamaguchi, [w:] *Chemical Economics Handbook Research*, Report No. 580.1600 A, IHS Group, Englewood 2012.
- [3] <http://www.mordorintelligence.com/industry-reports/polyurethane-market>, 2024.
- [4] <http://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/polska-wyrozniajacym-sie-rynkiem-w-europie-dla-poliuretanow>, 2019.
- [5] E. Głowińska, M. Włoch, [w:] *Recycling of polyurethane foams* (red. S. Thomas, A. Vasudeo Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, M.G. Thomas), Springer, 2018, doi.org/10.1016/b978-0-323-51133-9.00005-x.
- [6] A. Konarzewski, www.izolacje.com.pl/artykul/sciany-stropy/267425,przeglad-metod-recyklingu-i-utylizacji-odpadowej-pianki-poliuretanowo-poliizocyjanurowej-powstajacej-przy-produkcji-wyrobow-budowlanych, 2022.
- [7] R. Padhan, [w:] *Recycling of polyurethane foams*, (red. S. Thomas, A. Vasudeo Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, M.G. Thomas), Springer, 2018, doi.org/10.1016/B978-0-323-51133-9.00008-5.
- [8] A. Elidrissi, O. Krim, S. Ouslimane, M. Berrabeh, R. Touzani, *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, nr 3, 1623, doi.org/10.1002/app.26194.
- [9] N. Gama, B. Godinho, G. Marques, R. Silva, A. Barros-Timmons, A. Ferreira, *Chem. Eng. J.* 2020, **395**, 125102, doi.org/10.1016/j.cej.2020.125102.
- [10] *Pat. USA 5879608A* (1999).
- [11] *Pat. CA 2922737A1* (2016).
- [12] *Pat. CA 2171075A1* (1997).
- [13] *Pat. CA 2216772A1* (1998).
- [14] *Pat. ES 2277554A1* (2007).
- [15] *Pat. EP 2183311A2* (2010).
- [16] *Pat. EP 2183311B1* (2011).
- [17] *Pat. WO 2009024102A2* (2009).
- [18] *Pat. EP 0835901A2* (1998).
- [19] *Pat. AU 704932B2* (1999).
- [20] *Pat. WO 2024081090A1* (2024).
- [21] *Pat. CA 2110739A1* (1997).
- [22] *Pat. CA 2189319A1* (1997).
- [23] *Pat. CA 3051081A1* (2019).
- [24] *Pat. EP 1693409A1* (2006).
- [25] *Pat. PL 232824B1* (2019).
- [26] *Pat. PL 232824B1* (2019).
- [27] *Pat. US 20130005841A1* (2013).
- [28] J. Datta, E. Głowińska, M. Włoch, [w:] *Recycling of polyurethane foams*, (red. S. Thomas, A. Vasudeo Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, M.G. Thomas), Springer, 2018, doi.org/10.1016/b978-0-323-51133-9.00001-2.
- [29] P. Zahedifar, Ł. Pazdur, C.M.L. Vande Velde, P. Billen, *Sustainability* 2021, **13**, nr 6, 3583, doi.org/10.3390/su13063583.
- [30] M. Alavi Nikje, M. Nikrah, M. Haghshenas, *Polymer Bull.* 2007, **59**, 91, doi: 10.1007/s00289-007-0753-1.
- [31] Procedura Ł-ICSO: BA-AD/SPO-19, Oznaczenie liczby hydroksylowej metodą z bezwodnikiem octowym.
- [32] PN-EN ISO 3219:2000, *Viscosity of liquids by rotational viscometry*.
- [33] EN 826:2013, *Thermal insulating products for building applications. Determination of compression behaviour*.