

ODPADNA PLASTIKA KOT VIR SUROVIN

kemija

raziskovalna naloga

Avtor: Ažbe Plavčak, 9. c

Mentorica: Andreja Kolman

Somentorica: dr. Maja Grdadolnik

Ljubljana, 2024

Osnovna šola Prule



ZAHVALA

Rad bi se zahvalil vsem, ki so mi omogočili izvedbo raziskovalnega projekta in mi pri njej pomagali. Najprej bi se rad zahvalil svoji učiteljici kemije, ge. Andreji Kolman, da me je spodbudila k raziskovalni nalogi. Iskreno se zahvaljujem tudi vsem zaposlenim na Kemijskem inštitutu (KI), ki so mi omogočili, da sem v varnem okolju opravil eksperimentalni del naloge. Da sem lahko raziskoval v enem izmed najboljših raziskovalnih laboratorijev, gre moja zahvala več osebam na KI. Najprej bi se rad zahvalil ge. Nataši Jager Radin, da je mojo prošnjo za raziskovalno nalogo posredovala vodji Odseka za polimerno kemijo in tehnologijo (D7), dr. Emi Žagar. Iskreno se zahvaljujem tudi dr. Emi Žagar, ki mi je s tem, da mi je omogočila delo na Odseku D7, izpolnila veliko željo po spoznavanju dela v kemijskem laboratoriju ravno tega oddelka. Zahvaljujem se ji tudi zato, da mi je pomagala oblikovati temo raziskovalne naloge. Še posebej iz srca pa se zahvaljujem moji delovni mentorici na KI, dr. Maji Grdadolnik, saj sem pod njenim vodstvom izvedel celotno eksperimentalno-raziskovalno delo v laboratoriju. Res sem bil deležen odličnega mentorstva in boljšega si niti ne bi mogel predstavljati. Zame je bilo opravljanje raziskovalnega dela na KI čudovita in nepozabna izkušnja, zato bi se rad vsem, ki ste si vzeli čas in mi omogočili, da sem lahko opravil raziskovalno delo, še enkrat iz srca zahvalil. Iskrena hvala!

Zahvala gre tudi moji razredničarki in učiteljici slovenščine, ge. Andreji Popović, za pregled in lektoriranje naloge.

Velika zahvala pa gre tudi moji družini, še posebej moji mami, ki mi je zelo pomagala pri izdelavi te naloge in ki mi je vedno stala ob strani ter mi nudila pomoč, koristne nasvete in spodbudo. Bila je vedno tam, kadar sem jo potreboval.

Vsem iskrena hvala!

KAZALO

KAZALO SLIK.....	3
KAZALO TABEL	3
POVZETEK	4
SEZNAM OKRAJŠAV IN SIMBOLOV	5
1 UVOD	6
1.1 NAMEN IN PREDMET RAZISKOVALNE NALOGE	7
1.2 HIPOTEZE.....	7
1.3 METODE DELA	8
2 TEORETIČNI DEL	8
2.1 POLIURETANI	8
2.2 POLIURETANSKE PENE	8
2.2.1 <i>Sinteza PU pen</i>	9
2.2.2 <i>Priprava in zgradba PU pene</i>	10
2.3 ODPADNI POLIURETANI.....	11
2.4 METODE KEMIJSKE RAZGRADNJE/RECIKLAŽE PU PENE.....	12
2.4.1 <i>Hidroliza</i>	12
2.4.2 <i>Aminoliza</i>	13
2.4.3 <i>Glikoliza</i>	13
3 EKSPERIMENTALNI DEL	14
3.1 MATERIALI	14
3.2 METODE.....	14
3.2.1 <i>Mletje PU pene</i>	14
3.2.2 <i>Priprava reakcijske zmesi</i>	15
3.2.3 <i>Prepihovanje reakcijske zmesi</i>	16
3.2.4 <i>Predsegrevanje reakcijske zmesi</i>	17
3.2.5 <i>Glavna reakcija – razgradnja PU pene</i>	17
3.2.6 <i>Čiščenje poliola</i>	17
3.2.7 <i>Sinteza PU pen</i>	19
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	21
4.1 GLIKOLIZA PROŽNIH PU PEN V ODSOTNOSTI IN PRISOTNOSTI KATALIZATORJA	21
4.2 PRIMERJAVA ČIŠČENEGA IN NEČIŠČENEGA RECIKLIRANEGA POLIOLA.....	23
4.3 SINTEZA PU PENE.....	24
5 ZAKLJUČEK	26
6 VIRI IN UPORABLJENA LITERATURA	28

KAZALO SLIK

Slika 1: Prožna PU pena	9
Slika 2: (a) Prožna pena pod mikroskopom (b) Trda pena pod mikroskopom	9
Slika 3: Poenostavljen prikaz poliola (levo) in PU pene (desno).....	10
Slika 4: Shematski prikaz poliuretanske pene.....	11
Slika 5: Odpadna PU pena.....	12
Slika 6: Glicerol ($C_3H_8O_3$)	13
Slika 7: Molekula PU pene tipa F4811	14
Slika 8: (a) Glicerol (b) Kositrov(II) 2-etilheksanoat	14
Slika 9: (a) Millmix 30 (b) Uprašena PU pena F481.....	15
Slika 10: (a) Tehnica (b) Reakcijska zmes	16
Slika 11: (a), (b): Prepihovanje reakcijske zmesi z dušikom (N_2)	16
Slika 12: Mikrovalovni reaktor	17
Slika 13: (a) Nečiščen polioli (b) Topilo etilacetat ($EtOAc$)	18
Slika 14: (a) Prvo spiranje poliola s HCl (b) Polioli po čiščenju	19
Slika 15: Rotacijski evaporator.....	19
Slika 16: Polioli, iz katerih smo delali pene.....	20
Slika 17: NMR spektri polioli	22
Slika 18: NMR spektri polioli	23
Slika 19: Sintetizirane PU pene (a) ogled s strani (b) pogled od zgoraj	24
Slika 20: (a) Toluen diamin (TDA) (b) Glicerol.....	25

KAZALO TABEL

Tabela 1: Uporabljene vrste in količine reagentov za sintezo PU pene.	20
--	----

POVZETEK

Plastika je dandanes eden najpomembnejših materialov, ki se uporablja povsod po svetu. Poznamo različne vrste plastike, med katerimi so pomembna skupina tudi poliuretani (PU). PU so polimeri, ki vsebujejo uretanske vezi in nastanejo v reakciji med di- ali poli-izocianatom in di- ali poliolom. Kemijske vezi omogočajo ustvarjanje PU materialov z zelo različnimi lastnostmi, od trdih in krhkih do mehkih in elastičnih. Med PU uvrščamo različne materiale, od prožnih in trdih PU pen do trpežnih elastomerov. Zaradi velike uporabe PU pen v različnih proizvodnih panogah se večja tudi količina odpadne plastike, kar predstavlja velik okoljski problem. Zaradi voluminoznosti PU pen in nezmožnosti toplotnega preoblikovanja se ti odpadki vedno bolj kopičijo na odlagališčih. Kemijska razgradnja PU pen je ena izmed uspešnejših tehnik razgradnje in recikliranja PU pen.

V okviru raziskovalne naloge smo s kemijsko razgradnjo z metodo glikolize razgradili odpadne prožne PU pene z namenom pridobiti poliol, kakovostno reciklirano surovino za ponovno sintezo novih prožnih PU pen. Namesto konvencionalnega segrevanja smo uporabili segrevanje z mikrovalovi. Vse analize smo opravili s ^1H NMR spektroskopijo. Ugotovili smo, da je razgradnja prožnih PU pen z glicerolom (glikoliza) učinkovitejša, če zmesi dodamo 1 ut. % katalizatorja SnOct . Recikliran poliol smo uporabili za sintezo novih prožnih PU pen. PU pena, sintetizirana iz čistega recikliranega poliola, je bila primerljiva PU peni iz originalnega poliola, medtem ko sinteza PU pene z nečistim poliolom zaradi reakcije s stranskimi produkti ni bila uspešna.

Ugotovili smo, da so odpadne PU pene lahko vir surovin za izdelavo novih, kar je pomemben doprinos k razvoju novih tehnologij za recikliranje odpadne plastike in posledično prispevek k zmanjševanju negativnih vplivov na okolje ter krepitvi trajnostne prakse upravljanja s plastičnimi odpadki.

KLJUČNE BESEDE

poliuretanska pena, kemijska razgradnja, glikoliza, reciklaža, poliol

SEZNAM OKRAJŠAV IN SIMBOLOV

EtOAc	etilacetat
PC	polikarbonat
MDI	metilen difenil diizocianat
PE	polietilen
PET	polietilen tereftalat
PP	polipropilen
PS	polistiren
PU	poliuretan
PU pena	poliuretanske pena
PVC	polivinilklorid
PU pene	poliuretanske pene
SnOct	kositrov(II) 2-etilheksanoat
TDA	toluen diamin
TDI	toluen diizocianat
ut. %	utežni odstotek

1 UVOD

Plastika je izjemno raznolik material, ki ga sestavljajo dolge verižne molekule, imenovane polimeri. Uporablja se v številnih industrijskih panogah širom sveta, predvsem zaradi trpežnosti, prilagodljivosti, nizke teže in relativno nizkih stroškov proizvodnje v primerjavi z drugimi materiali (Pilapitiya in Ratnayake, 2024; Vanbergen in sod. 2020).

Za začetek industrijskega razvoja plastike štejemo leto 1907, ko je kemik Leo Hendrik Baekeland razvil bakelit, prvi sintetični polimerni material, ki je bil trden, toplotno odporen, električno izolativen in se ga je dalo masovno proizvajati. Pravi razvoj industrije plastike pa se je zgodil v prvi polovici 20. stoletja, ko so bile razvite nove vrste plastike z izjemno širokim spektrom uporabe. Svetovna proizvodnja plastike je v zadnjih desetletjih močno narasla. Leta 1950 je bila proizvodnja plastike okoli 2 milijona ton, leta 2019 se je povečala že na 368 milijonov ton. Pričakujejo, da bo proizvodnja plastike v prihodnjih letih še eksponentno naraščala. Največji proizvajalec plastike na svetu je Kitajska, sledijo ji Severna Amerika, Evropa in druge azijske države (Indija, Japonska, Rusija) (Pilapitiya in Ratnayake, 2024; Rafey in Siddiqui, 2021; Zeenat in sod., 2021).

V današnjem času poznamo veliko vrst plastike oz. polimerov, ki jih kategoriziramo v različne skupine (npr. PE, PP, PET, PVC, PU). Ena izmed najpomembnejših skupini polimerov so poliuretani (PU). Njihova letna izdelava presega 25 milijonov ton. V skupino PU uvrščamo različne materiale: prožne PU pene (36 %), trde pene (32 %) ter premaze, lepila, tesnila in elastomere (32 %) (Gama in sod., 2018; Kemona in Piotrowska, 2020; Simón in sod., 2018). PU pene uvrščamo med pomembnejše polimerne pene; predstavljajo vsestranski material, ki se uporablja v različnih industrijskih panogah po vsem svetu. PU pene se uporabljajo kot izolacijski materiali v gradbeništvu, za izdelavo vzmetnic in ležišč v pohištveni industriji, za embaliranje, v avtomobilski industriji ipd. (Gama in sod., 2018; Vanbergen in sod., 2020). Zaradi svoje nizke gostote in toplotne prevodnosti v kombinaciji z zanimivimi mehanskimi lastnostmi je PU pena odličen toplotni in zvočni izolator, pa tudi odlični strukturni material, ki zagotavlja udobje (Gama in sod., 2018).

Čedalje večja proizvodnja in uporaba polimernih materialov, vključno s PU penami, je privedla do zelo pereče problematike onesnaževanja okolja s plastičnimi odpadki. Posledično so se v zadnjih letih kot odziv na čedalje večjo težavo onesnaževanja okolja s plastičnimi odpadki pojavile pobude in strategije za recikliranje plastike, za razvoj bioplastike in za zmanjšanje uporabe plastike (Pilapitiya in Ratnayake, 2024; Rafey in Siddiqui, 2021; Simón in sod., 2018; Vanbergen in sod., 2020). Odpadne PU pene predstavljajo še večji problem, saj zavzamejo veliko prostora; zaradi njihove voluminoznosti in nezmožnosti toplotnega preoblikovanja pa se ti odpadki vedno bolj kopičijo na odlagališčih, kar predstavlja dolgotrajne okoljske obremenitve. Kljub široki paleti uporabe je proizvodnja PU pene še vedno močno odvisna od nafte, zato se mora prilagajati vse strožjim okoljskim zakonodajnim predpisom. Iz vseh naštetih razlogov je pomembno razmišljati o trajnostnih alternativah in metodah recikliranja ali ponovne uporabe PU pene z namenom zmanjšati njeno okoljsko obremenitev.

Raziskovalci so v zadnjih letih razvili različne tehnike razgradnje in recikliranja PU pen. Razvoj novih tehnologij za recikliranje odpadne PU pene in nadaljnje izboljšanje proizvodnih procesov sta namreč ključna koraka pri zmanjševanju negativnih vplivov na okolje (Kemoni in Piotrowska, 2020).

1.1 Namen in predmet raziskovalne naloge

Namen raziskovalne naloge je bil raziskati možnosti ponovne uporabe odpadne prožne PU pene z metodo kemijske razgradnje, in sicer z uporabo glikolize. Želeli smo ugotoviti, ali lahko odpadne prožne PU pene učinkovito razgradimo oziroma recikliramo. PU peno smo razgradili z glicerolom, z namenom pridobivanja kakovostne reciklirane surovine, poliola, ki smo ga nato uporabili pri sintezi novih prožnih PU pen. Ugotavljali smo tudi, ali lahko na učinkovitost razgradnje vplivamo z dodatkom katalizatorja, in ali lahko za sintezo prožnih PU pen uporabimo nečiščen (surov) reciklirani polioli ali pa ga moramo pred nadaljnjo uporabo očistiti. Da smo dosegli hitrejšo in energetsko učinkovitejšo razgradnjo v primerjavi s konvencionalnim segrevanjem, smo uporabili segrevanje z mikrovalovi, tako da smo razgradnjo izvedli v mikrovalovnem reaktorju. Učinkovitost razgradnje smo določili s protonsko jedrsko magnetno resonanco (^1H NMR spektroskopijo), s katero smo določili učinkovitost razgradnje uretanskih vezi (intenziteta signala metinske skupine poliola ob uretanski vezi). Identificirali smo tudi stranske produkte in njihov učinek na sintezo novih PU pen. Le-te smo sintetizirali iz originalnega (komercialnega), nečiščenega (surovega) recikliranega ter čiščenega recikliranega poliola.

Predmet preučevanja te raziskovalne naloge je kemijska reciklaža poliuretanskih (PU) pen. V okviru te raziskovalne naloge smo razgrajevali le prožne PU pene, ne pa tudi trdih PU pen.

1.2 Hipoteze

Po določitvi predmeta proučevanja in raziskovanja smo postavili naslednje hipoteze:

1. Plastični materiali lahko služijo kot vir surovin in nadomestijo surovine, pridobljene iz nafte.
2. Kemijsko labilne vezi v plastičnih materialih lahko razgradimo s kemijskimi metodami.
3. Kemijsko razgradnjo prožnih PU pen lahko izvedemo tudi brez katalizatorja.
4. Poliuretanske pene iz istega nečiščenega (surovega) in čiščenega recikliranega poliola se bodo razlikovale.
5. Stranski produkti v nečiščenem (surovem) poliolu vplivajo na sintezo poliuretanskih pen (višina pene, izgled pene).

1.3 Metode dela

Pri raziskovalnem delu in preverjanju zgoraj postavljenih hipotez smo uporabili naslednje metode dela:

- zbiranje raziskav in znanstvenih člankov,
- pregled in obdelava literature ter spletnih virov,
- risanje kemijskih struktur v programu ChemDraw,
- eksperimentalno-raziskovalno delo v laboratoriju Odseka za polimerno kemijo in tehnologijo (D7) na Kemijskem Inštitutu v Ljubljani (KI).

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Poliuretani

Poliuretani (PU) so vrsta sintetičnih polimerov s svetovno proizvodnjo okoli 25 milijonov ton v letu 2022. PU predstavljajo skoraj 8 % celotne proizvodnje plastike in se uvrščajo na šesto mesto med najbolj uporabljene polimere na svetu. Največja proizvodnja poliuretanov je bila zabeležena v zahodni Evropi, vendar je najhitrejša rast proizvodnje PU v vzhodni Evropi, še posebej na Poljskem in v Turčiji (Kemoni in Piotrowska, 2020). PU materiale delimo v dve veliki skupini: na PU pene in na druge PU izdelke, kot so elastomeri, premazi, tesnila. Največji delež zamreženih (termoset) PU materialov predstavljajo prožne PU pene (53 %), ki se uporabljajo za izdelavo ležišč, oblazinjenih sedežev in pohištva. Sledijo jim trde PU pene (42 %), ki se uporabljajo predvsem v gradbeništvu za izolacijske in tesnilne materiale. Manjši delež pa predstavljajo trpežni elastomeri (5 %), ki se uporabljajo v različnih industrijskih panogah (Vanbergen in sod. 2020).

PU nastanejo s stopenjsko poliadicijo med diizocianatom in di- ali poliolom, kar pomeni, da se v molekuli poliuretanov ne pojavljajo identične enote, kakor pri drugih vrstah plastike (npr. pri PE ali PP), ampak je v molekuli več različnih enot. Večino PU pridobijo z reakcijo diizocianata (R-NCO) s poliolom. Med molekulami v poliuretanih so uretanske (-NHCOO-) vezi, po kateri se imenujejo (Akindoyo in sod., 2016).

PU so lahko zelo raznovrstni. Struktura in lastnosti končnega poliuretanskega izdelka se lahko zelo razlikujejo, kar je odvisno od vrste izocianatov in poliolov ter drugih dodatkov in katalizatorjev, ki jih dodajamo v reakcijsko mešanico (Kemoni in Piotrowska, 2020).

2.2 Poliuretanske pene

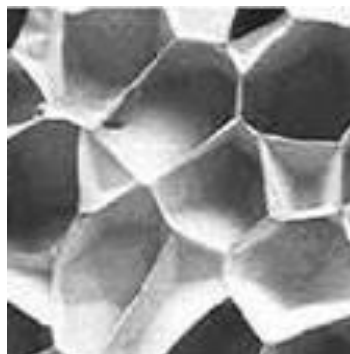
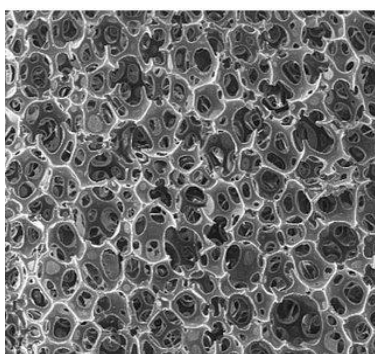
Poliuretanske pene (PU pene) so posebna in najbolj zastopana vrsta termoset PU, ki nastanejo z dodajanjem mehurčkov plina v poliuretansko matrico med polimerizacijsko reakcijo. PU pene imajo različne gostote, trdote in so različno

porozne. Delimo jih na prožne PU pene in na trde PU pene. Prožne PU pene (slika 1) imajo odprto celično strukturo (slika 2 (a)), ki omogoča pretok zraka skozi material, zato je njihov primarni namen zagotavljanje udobja. Večinoma se uporabljajo v avtomobilski industriji, za oblazinjenje pohištva in vzmetnice. Trde PU pene pa imajo zaprto celično strukturo (slika 2 (b)), ki zadržuje pline in zagotavlja visoko izolativnost. Uporabljajo se predvsem kot izolacijski materiali v gradbeništvu ter pri izolaciji hladilnikov in zamrzovalnikov. PU pene so zaradi širokega spektra uporabe in prilagodljivosti nadomestile druge umetne (PVC, guma, PS) in naravne (usnje) materiale (Kemoni in Piotrowska, 2020).



Slika 1: Prožna PU pena

(vir: <https://univdatos.com/polyurethane-foam-market/>)



Slika 2: (a) Prožna pena pod mikroskopom (b) Trda pena pod mikroskopom

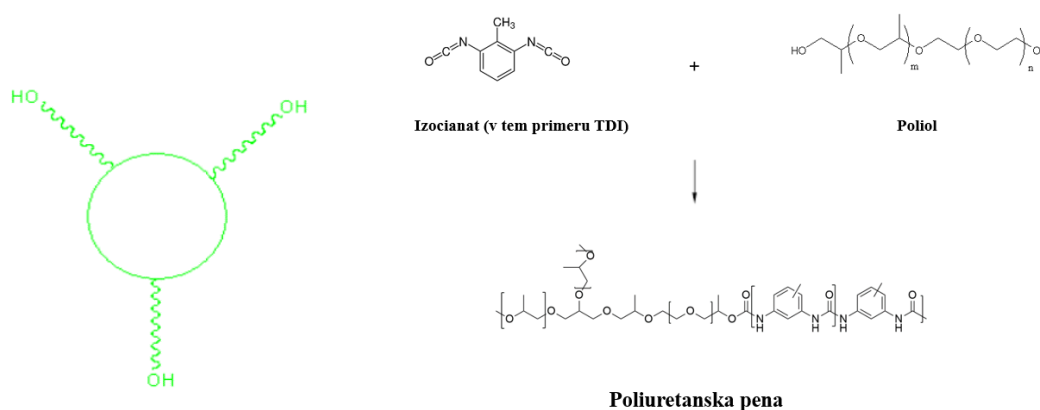
(vir za sliki 2 (a) in 2 (b): <https://www.ipchemie.com/articles/properties-of-pu-foams>)

2.2.1 Sinteza PU pen

Prvo PU peno so sintetizirali pod okriljem dr. Bayer-ja leta 1952, in sicer z reakcijo toluen diizocianata (TDI) in poliester poliola. Zaradi izredno uporabnih lastnosti so jih kasneje začeli proizvajati v velikih količinah (Covestro Communications, 2017).

Sinteza PU pen je kemijski proces, ki vključuje več korakov in komponent. Glavni gradniki PU pen so diizocianati in polioli, katerih reakcija v prisotnosti katalizatorjev

in penilnih agentov (npr. vode ali plinov) tvori PU peno. Pri sintezi PU pen sinhrono potekata dve reakciji. V reakciji diizocianata s poliolom se tvori PU ogrodje, pri čemer nastane zamrežena struktura, saj je uporabljeni poliol tri- ali več funkcionalen. V reakciji diizocianata z vodo (reakcija penjenja) najprej nastane nestabilna karbaminska kislina, ki razpade na primarni amin, pri tem pa se sprosti CO₂, ki ima vlogo penilca in omogoča nastanek porozne strukture. Primarni amin naprej reagira z izocianatno skupino diizocianata v urea vez. Polioli so molekule z več hidroksilnimi funkcionalnimi skupinami (-OH) (slika 3 (levo)), pri čemer se za sintezo PU pen najpogosteje uporablja polietar poliole, v manjši meri pa tudi poliester poliole. V procesu sinteze PU pen je z različnimi dodatki možno spreminjati specifične lastnosti končnega materiala, npr. gostoto, trdnost, elastičnost in toplotno odpornost (Akindoyo in sod., 2016).



Slika 3: Poenostavljen prikaz poliola (levo) in PU pene (desno)

2.2.2 Priprava in zgradba PU pene

Za pripravo reakcijske zmesi za sintezo PU pen potrebujemo sledeče sestavine:

- **Diizocianati:** uporabljajo se različni diizocianati, najpogosteje aromatski toluen diizocianat (TDI) ali metilen difenil diizocianat (MDI), ki določajo trdoto in druge mehanske lastnosti PU pene.
- **Polioli:** so spojine z več hidroksilnimi skupinami, ki reagirajo z diizocianati. Izbor poliolorov vpliva na fleksibilnost in poroznost PU pene.
- **Katalizatorji:** pospešijo reakcijo med diizocianatom in poliolom ali diizocianatom in vodo.
- **Penilna sredstva:** najpogosteje se uporablja voda, ki reagira z izocianatom in tvori ogljikov dioksid. Lahko pa se uporabljajo tudi fizikalna penilna sredstva, (npr. pentan ali CO₂) za tvorjenje plinskih mehurčkov v PU peni.
- **Dodatki:** stabilizatorji pene, barvila, ipd. se uporabljajo za izboljšavo določenih lastnosti PU pene.



Slika 4: Shematski prikaz poliuretanske pene

Na sliki 4 je shematski prikaz sinteze PU pene, in sicer reakcija med aromatskim toluen diizocianatom (TDI) in polieter poliolom. Sinteza PU pen torej poteka z reakcijo diizocianatov s polioli. PU pena je zgrajena iz t.i. »trdih« in »mehkih« segmentov. Mehki segmenti so verige poliolnih molekul, trdi segmenti pa diizocianatni preostanki skupaj z uretanskimi (-NHCOO-) in urea (-NHCONH-) vezmi, ki se lahko med seboj povezujejo preko vodikovih vezi. Mehki segmenti (poliol) se s trdimi segmenti (diizocianatni preostanki) povezujejo preko uretanskih vezi, zato se tem polimerom reče poliuretani.

Uretanske vezi je mogoče tudi kemijsko razgraditi. Pri kemijski razgradnji oziroma reciklaži PU pen želimo selektivno cepiti uretanske vezi, ki povezujejo »mehke« in »trde« segmente, da v idealnem primeru dobimo recikliran poliol in trde segmente. Reciklirani poliol lahko nato lahko uporabimo za sintezo novih PU pen.

2.3 Odpadni poliuretani

Velika prisotnost in uporabnost poliuretanov ima tudi negativne posledice, ki se kažejo predvsem v veliki količini odpadnih materialov, kar predstavlja velik okoljski problem. Odpadne PU pene (slika 5) so večinoma zelo porozni materiali, ki zavzamejo veliko prostora in jih ne moremo enostavno pretopiti v nove izdelke (kot npr. plastenke) (Kemoni in Piotrowska, 2020; Pilapitiya in Ratnayake, 2024).



Slika 5: Odpadna PU pena

Posledično se jih vedno več nabira na smetiščih, večino teh odpadkov se bodisi zakoplje ali pa zažge. Nobena od teh metod odstranjevanja PU odpadkov pa ni okoljsko sprejemljiva, saj se pri obeh procesih v okolje sproščajo strupene in škodljive snovi. V zadnjih letih je bolj trajnostna obdelava odpadnih PU pen pridobila zanimanje po celem svetu zaradi pohajanja naftnih zalog in zmanjkovanja prostora za zakopavanje odpadkov (Kemoni in Piotrowska, 2020).

Iz zgoraj opisanih razlogov raziskovalci v zadnjem času iščejo druge/alternativne metode razgradnje PU. Mehanske metode razgradnje niso najbolj primerne za zamreženo polimerno strukturo PU. Kot najbolj obetavna in trajnostna metoda se je izkazala kemijska razgradnja PU. Pri tej vrsti razgradnje se odpadni PU predelajo nazaj v izhodne materiale, s tem pa se iz odpadne plastike pridobi osnovna surovina za izdelavo novih poliuretanov. Teoretično kemijska razgradnja PU pen na osnovi polieter poliolov temelji na cepitvi uretanskih vezi v strukturi PU pene, kar pusti etrske skupine v poliolu nespremenjene (Grdadolnik in sod. 2022).

2.4 Metode kemijske razgradnje/reciklaže PU pene

Najbolj znane kemijske metode razgradnje PU pene so hidroliza (razgradnja z vodo), aminoliza (razgradnja z amini) ter glikoliza (razgradnja z glikoli) (Kemoni in Piotrowska, 2020).

2.4.1 Hidroliza

Razgradnja PU pen s hidrolizo je kemijska reakcija, v kateri z vodo ali vodno paro cepimo kovalentne uretanske in urea vezi v strukturi PU pene do osnovnih gradnikov, to sta poliol in (aromatski) diamin. Pri reakciji izhaja CO₂. Hidroliza navadno poteka pod ostrimi pogoji, npr. pod visokim tlakom (>100 bar) ali pri

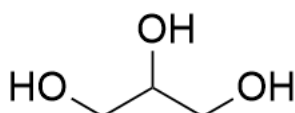
visokih temperaturah ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$), zaradi česar je metoda energetsko potratna (Lucas in sod., 2008).

2.4.2 Aminoliza

Aminoliza je razgradnja PU pen z amini (R-NH_2) ali amonijakom (NH_3). Razgradnjo z amonijakom lahko imenujemo tudi amonoliza. Pri aminolizi se poliol izmenja z aminom, pri čemer nastane urea vez (Kemoni in Piotrowska, 2020).

2.4.3 Glikoliza

Glikoliza je razgradnja PU pen z glikoli (molekule z več hidroksilnimi funkcionalnimi skupinami, $-\text{OH}$). Glikoliza je najobsežnejše raziskana metoda razgradnje, v zadnjem času pa se raziskovalci pogosto osredotočajo na izrabo surovega glicerola kot reagenta, ki je stranski produkt pri pridobivanju biodizla. Glicerol (slika 6) je poceni reagent, nestrupe in naravno prisoten v organizmih (Kemoni in Piotrowska, 2020, Wu in sod., 2003).



Slika 6: *Glicerol* ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)

Kadar je glikol uporabljen v presežku, nastane pri razgradnji apolarna faza, ki vsebuje recikliran poliol in spodnja faza, ki vsebuje glikolizni reagent in aromatske stranske produkte. Glicerol PU peno razgradi na poliol, ki ga lahko izoliramo za sintezo novih PU pen in na trde preostanke, ki so večinoma raztopljeni v glikolni fazi. Slaba stran glikolize je, da je za učinkovito razgradnjo potrebno uporabiti glicerol v presežku ter da so v glicerolu pri razgradnji raztopljeni različni stranski produkti razgradnje, kar oteži ponovno uporabo glicerola, metode čiščenja pa so obsežne in drage. Določen delež stranskih produktov je raztopljen tudi v poliolu, ki ga je prav tako potrebno očistiti za nadaljnjo uporabo v bolj zahtevnih aplikacijah.

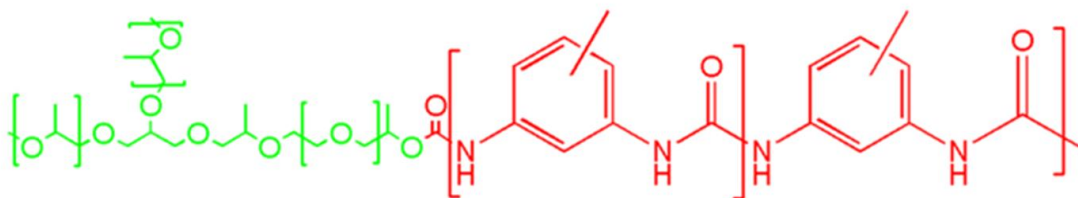
Na uspešnost razgradnje, ki je sicer ravnotežni proces, lahko vplivamo z dodatkom katalizatorja, kar je tudi ena od naših hipotez. V našem primeru smo uporabili katalizator kositrov(II) 2-etilheksanoat (SnOct).

3 EKSPERIMENTALNI DEL

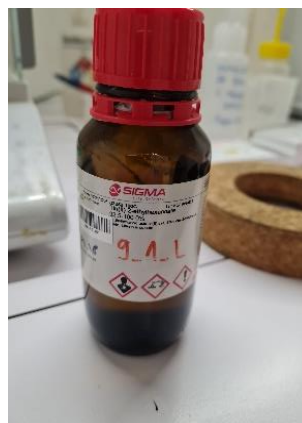
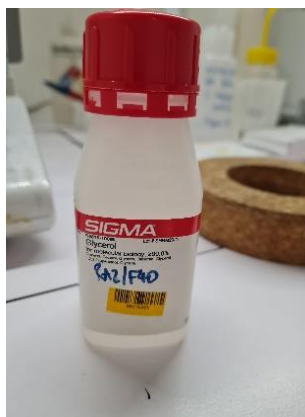
Raziskovalno delo sem opravil v laboratoriju Odseka za polimerno kemijo in tehnologijo (D07) na Kemijskem inštitutu v Ljubljani pod mentorstvom dr. Maje Grdadolnik.

3.1 Materiali

Za razgradnjo PU pene smo potrebovali naslednje materiale: PU peno na osnovi komercialno dostopnega in pogosto uporabljenega kopolimernega polieter poliola F4811 (Repsol, Španija) in izomerne zmesi toluen diizocianata (TDI) (slika 7), glicerol ($C_3H_8O_3$, Sigma Aldrich) (slika 8 (a)), ki je reagent za razgradnjo PU pene ter katalizator, kositrov(II) 2-etilheksanoat (SnOct) (slika 8 (b)).



Slika 7: Molekula PU pene tipa F4811



Slika 8: (a) Glicerol (b) Kositrov(II) 2-etilheksanoat

3.2 Metode

3.2.1 Mletje PU pene

PU peno smo pred uporabo zmleli v fin prah z uporabo kroglječnega razbijalca Millmix 30 (slika 9 (a)). Najprej smo iz velikega kosa pene F4811 odstrigli približno

1,5 g pene, z njo napolnili mletne mlinčke, ki smo jih pol ure hladili v tekočem dušiku pri temperaturi $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po hlajenju smo globoko zamrznjeno peno uprašili v razbijalcu za peno, na 30 tresljajih na sekundo. Peno smo mleti 5 min, dokler pena ni bila popolnoma uprašena (slika 9 (b)).

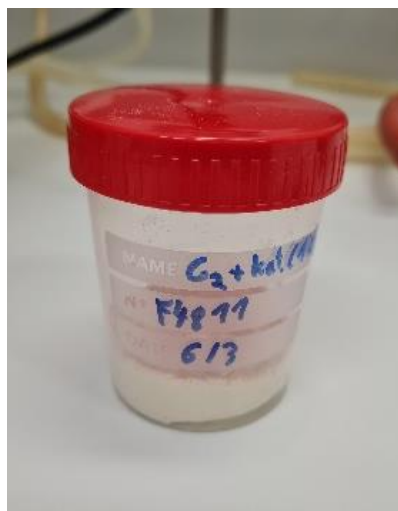


Slika 9: (a) Millmix 30 (b) Uprašena PU pena F481

3.2.2 Priprava reakcijske zmesi

Naslednji korak je bil priprava reakcijske zmesi (slika 10 (b)) za kemijsko razgradnjo PU pene z glikolizo. Za našo reakcijo smo izbrali zmes pene in reagenta (glicerola) v masnem razmerju 6 proti 3 (6/3) ob prisotnosti 1 utežnega odstotka (ut. %) katalizatorja, SnOct; uporabili smo torej 6 g PU pene, 3 g glicerola ter 60 mg katalizatorja SnOct. Najprej smo v urinski lonček natehtali 60 mg SnOct, kateremu smo dodali 3 g glicerola. Zmes smo dobro premešali, nato pa smo v lonček dali še 6 g PU uprašene pene. Zmes smo ponovno dobro premešali, da so se vse sestavine dobro zmešale in da je nastala homogena zmes.

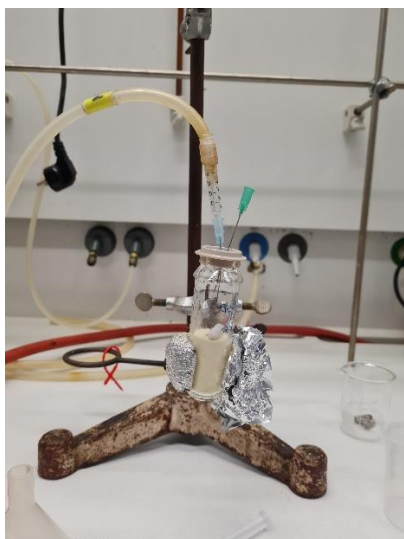
Za primerjavo učinkovitosti razgradnje uretanskih vezi smo pripravili tudi enako zmes brez katalizatorja SnOct, da bi preverili, kakšen je vpliv katalizatorja na razgradnjo PU pene.



Slika 10: (a) Tehnica (b) Reakcijska zmes

3.2.3 Prepihovanje reakcijske zmesi

Nastalo reakcijsko zmes smo prenesli v stekleno reakcijsko vialo, ki smo jo tesno zaprli s septo. Zmes smo nato 15 minut prepihovali z dušikom, da smo odstranili ves zrak v viali in tako preprečili prekomerno oksidacijo pri razgradnji (sliki 11 (a), in 11 (b)).



Slika 11: (a), (b): Prepihovanje reakcijske zmesi z dušikom (N_2)

3.2.4 Predsegrevanje reakcijske zmesi

Z dušikom prepihano vialo smo nato prenesli v laboratorijski mikrovalovni reaktor (slika 12), kjer smo za segrevanje reakcijske zmesi uporabili mikrovalove.



Slika 12: Mikrovalovni reaktor

Zmes smo predsegreli v mikrovalovnem reaktorju v 3 min do 175 °C. Predsegrevanje smo izvedli zato, da smo zmes delno utekočinili in omogočili bolj homogeno mešanje v glavni reakciji razgradnje. Po treh minutah smo vialo odstranili iz mikrovalovke in zmes ročno premešali oz. pretlačili, da je postala homogena. Na tak način smo reakcijsko zmes pripravili za glavno reakcijo.

3.2.5 Glavna reakcija – razgradnja PU pene

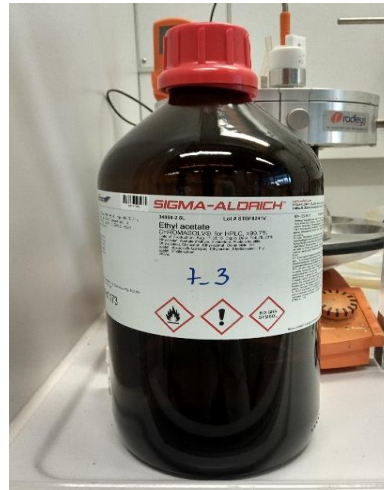
Dobro premešano reakcijsko zmes smo postavili nazaj v mikrovalovko in jo segrevali pri 220 °C za 30 minut.

Da bi ugotovili, kakšna je vloga katalizatorja pri razgradnji PU pene z glikolizo, smo uporabili metodo ^1H NMR spektroskopije. S to metodo smo analizirali stopnjo razgradnje uretanskih skupin v reakciji z uporabo katalizatorja SnOct in v reakciji brez katalizatorja. Nato smo na enak način analizirali še prisotnost stranskih produktov in uspešnost čiščenja poliolo, pridobljenih pri razgradnji z uporabo katalizatorja in brez njega. Pridobljene reciklirane poliole smo primerjali z originalnim komercialnim kopolimernim poliolo Alcupol F4811, ki se sicer pogosto uporablja v sintezi prožnih PU pen.

3.2.6 Čiščenje poliola

Recikliran polioli, ki smo ga pridobili z razgradnjo PU pene, je bil temno rjave barve zaradi nečistoč in oksidacije (slika 13 (a)), zato smo ga morali pred uporabo očistiti. Z namenom, da bi lahko na koncu poskusa primerjali kvaliteto pene iz istega

čiščenega in nečiščenega recikliranega poliola, smo recikliran polioli razdelili na dva dela. Polovico poliola smo očistili, drugo polovico pa ohranili enako in jo poimenovali nečiščen recikliran polioli.

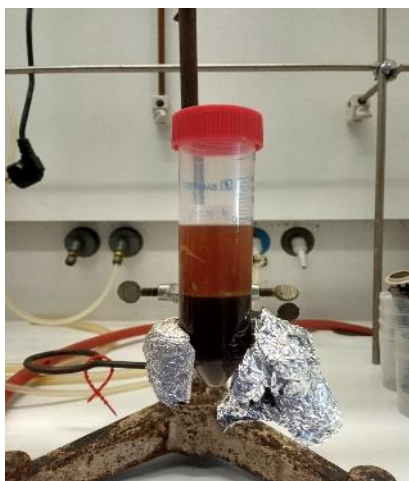


Slika 13: (a) Nečiščen polioli (b) Topilo etilacetat (EtOAc)

Čiščenje smo začeli z raztapljanjem poliola v etilacetatu (EtOAc) (slika 13 (b)). Raztopini smo dodali 0,1 M vodno raztopino HCl, da je protonirala vse proste amine ($R-NH_2$), ki bi lahko bili prisotni v poliolu, in jih pretvorila v njihove oblike klorovodikove soli, ki se lahko raztopijo v vodi, kar bi bilo za proste amine nemogoče. Zmes smo dobro premešali, da je nastala emulzija, ki smo jo nato centrifugirali pri 9000 obratih za 3 min, da smo ločili spodnjo vodno in zgornjo organsko plast.

Po centrifugiranju smo z injekcijsko iglo previdno odvzeli spodnjo vodno plast, ki je vsebovala aminske soli in druge stranske produkte. Že po prvem spiranju je bil polioli vidno čistejši, saj so večino stranskih produktov predstavljali aromatski amini (slika 14 (a)). Postopek spiranja z 0,1 M HCl smo ponovili tolikokrat, da je bila po centrifugiranju spodnja plast HCl brezbarvna.

Po spiranju s HCl smo morali iz poliola odstraniti vse sledi kisline. Polioli smo zato spirali in centrifugirali z vodo, dokler pH vodne plasti ni bil nevtralen. Tako smo očistili polioli in ga v zadnjem koraku nato še prefiltrirali skozi filtrirni papir, s čimer smo odstranili morebitne trdne snovi. Na tak način smo pripravili čiščen polioli (slika 14 (b)), raztopljen v EtOAc, ki smo mu v zadnjem koraku odstranili še topilo.



Slika 14: (a) Prvo spiranje poliola s HCl (b) Poliol po čiščenju

Iz poliola smo morali odstraniti še topilo EtOAc, kar smo naredili z rotacijskim evaporatorjem (slika 15). Prefiltrirano raztopino poliola smo prenesli v evaporator z vodno kopeljo, nastavljeno na 40 °C, nato smo vključili vakuumsko črpalko in pritisk počasi znižali do 240 milibarov (mbar). Ko je večina topila že izhlapela, smo pritisk znižali na 20 mbar in pustili poliol v rotacijskem evaporatorju, dokler ni bil popolnoma posušen.

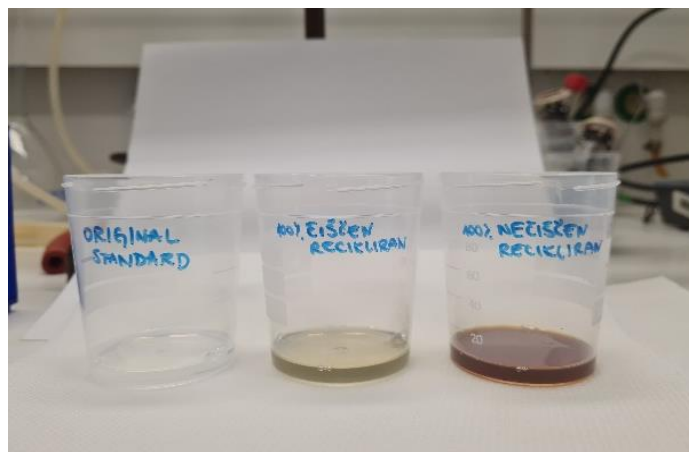


Slika 15: Rotacijski evaporator

Dobljeni čiščeni poliol smo analizirali z ^1H NMR spektroskopijo.

3.2.7 Sinteza PU pen

Iz različnih poliolorov (originalni komercialni poliol, očiščen in nečiščen poliol) smo sintetizirali tri PU pene (slika 16).



Slika 16: Polioli, iz katerih smo delali pene

Prvo peno smo sintetizirali iz originalnega komercialnega poliola Alcupol F4811, ki smo mu dodali stabilizatorje, katalizatorje in vodo. Zmes smo dobro premešali z mehanskim mešalnikom, po 5 min pa smo poliolu med mešanjem dodali še toluen diizocianat (TDI). Zmes smo na hitro premešali, ustavili mešalo in odmaknili lonček ter opazovali dogajanje v lončku. Drugo in tretjo peno smo sintetizirali po enakem postopku kot prvo, le da smo za drugo uporabili čiščen recikliran polioli, za tretjo peno pa nečiščen recikliran polioli iz našega poskusa. Uporabljena razmerja reagentov pri sintezi PU pen iz treh različnih polioli so prikazana v tabeli 1.

Tabela 1: Uporabljene vrste in količine reagentov za sintezo PU pene.

	Pena 1	Pena 2	Pena 3
Komponente in količina	Alcupol F4811; 5,9 g	Čiščen recikliran polioli; 5,9 g	Nečiščen recikliran polioli; 5,9 g
H ₂ O	0,274 ml	0,274 g	0,274 g
Katalizator B11	0,00885 g	0,00885 g	0,00885 g
Katalizator Kosmos 29	0,01062 g	0,01062 g	0,01062 g
Silikonski surfaktant BF2470	0,0708 g	0,0708 g	0,0708 g
TDI	2,61ml	2,61 ml	2,61 ml

4 REZULTATI IN RAZPRAVA

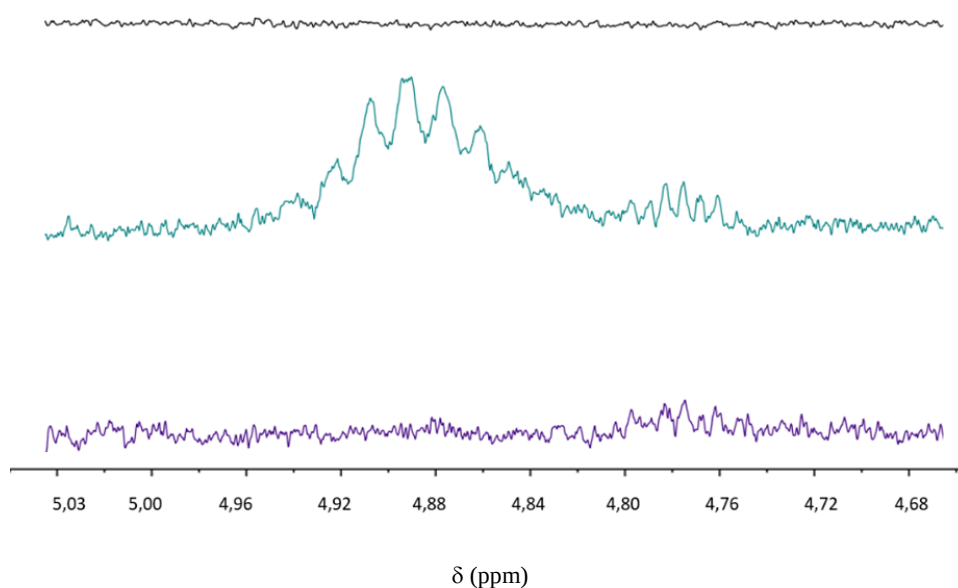
Najpogostejši način predelave PU odpadkov je še vedno odlaganje na smetišča, saj je recikliranje PU materialov težavno. Mehansko recikliranje se je izkazalo za neuporabno, saj so produkti nizke kvalitete. Prav tako je nemogoče preoblikovanje v druge izdelke, zato se na žalost večino odpadnih PU zakoplje ali zažge, kar povzroči, da se v okolje sprostijo veliko škodljivih snovi. V zadnjem času se je kot najbolj obetavna metoda razgradnje PU izkazala kemijska razgradnja PU. Pri tej vrsti razgradnje se odpadni PU predelajo nazaj v štartni material, s tem pa se iz odpadne plastike pridobi osnovna surovina za izdelavo novih poliuretanov (Kemoni in Piotrowska, 2020).

V raziskovalni nalogi smo raziskali možnosti reciklaže odpadne prožne PU pene z metodo kemijske razgradnje. V prvem delu smo z glikolizo razgradili prožno PU peno v odsotnosti in prisotnosti katalizatorja, da smo pridobili reciklirano surovino, polioli. V drugem delu naloge pa smo sintetizirali PU pene iz originalnega (komercialnega) ter recikliranega (nečiščenega in čiščenega) poliola.

4.1 Glikoliza prožnih PU pen v odsotnosti in prisotnosti katalizatorja

Razgradnjo PU pene smo pri enakih pogojih izvedli z 1 ut. % SnOct in brez SnOct, da smo primerjali učinkovitost razgradnje uretanskih vezi v odvisnosti od katalizatorja. Glikoliza je ravnotežna reakcija, zato pri razgradnji uporabimo (molarni) presežek glicerola glede na uretanske skupine. Predvidevamo, da bomo tudi z uporabo katalizatorja potisnili ravnotežje reakcije v smer nastajanja produktov. Rezultati analiz ^1H NMR so prikazani v obliki različno obarvanih krivulj na sliki 17.

^1H NMR spektroskopija je spektroskopska metoda, pri kateri opazujemo jedra protonov, s čimer pridobimo pomembne strukturne informacije. Na kemijski premik vplivajo elektronegativnost elementov ali skupin v bližini opazovanega jedra, hibridizacija ogljikovega atoma in magnetna anizotropija (to opazimo pri spojinah, ki vsebujejo π elektrone). Kemijska premika metinskega protona poliola, ki ima prosto hidroksilno skupino, in poliola, ki je s hidroksilno skupino ob metinskem protonu vezan preko uretanske vezi, se zato razlikujeta. Spremljali smo prisotnost oziroma odsotnost vrha za metinski proton poliola ob uretanski vezi, ki ga najdemo na 4,88 ppm, kadar izmerimo spekter z dodano trifluoroocetno kislino. Turkizna krivulja predstavlja recikliran polieter polioli, pridobljen po glikolizi PU pene brez katalizatorja SnOct, vijolična krivulja pa predstavlja recikliran polieter polioli, pridobljen po glikolizi PU pene z 1 ut. % SnOct. Več kot je še prisotnih (nerazgrajenih) uretanskih vezi v vzorcu, več je v vzorcu metinskih protonov poliola ob uretanski vezi, kar je razvidno iz signala na 4,88 ppm. Če dosežemo popolno stopnjo razgradnje uretanskih vezi, signala na 4,88 ppm ne zaznamo.



Legenda:

barva	vrsta poliola
črna	komercialni polieter polioli F4811
zelena	recikliran polieter polioli, pridobljen po glikolizi PU pene brez katalizatorja
vijolična	recikliran polieter polioli, pridobljen po glikolizi PU pene s katalizatorjem

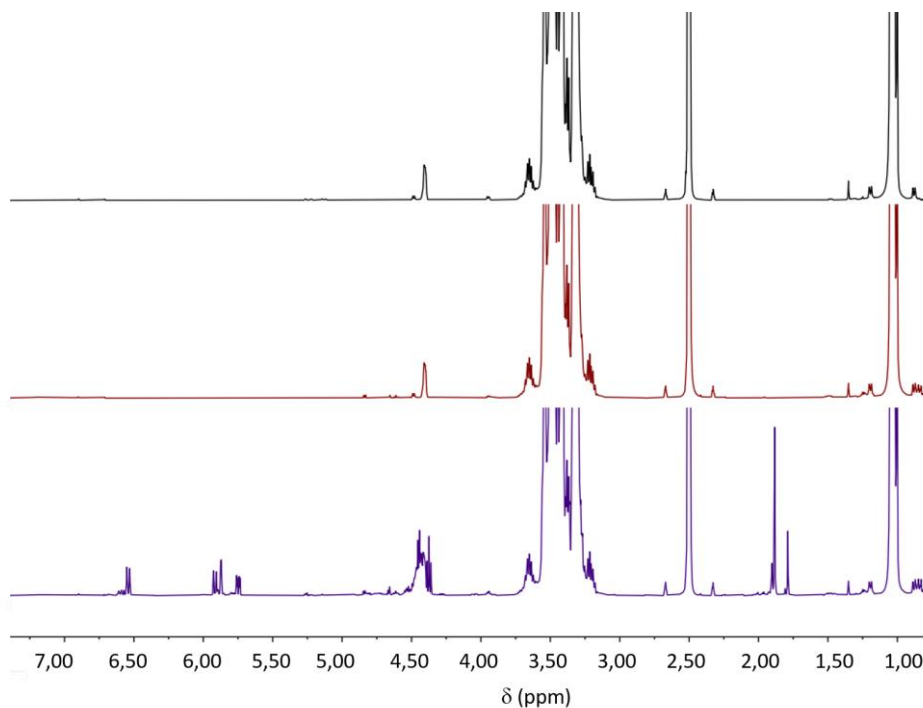
Slika 17: NMR spektri poliolov

Iz prikazanih rezultatov na sliki 17 lahko sklepamo, da samo z glicerolom in brez katalizatorja SnOct ne dosežemo popolne razgradnje uretanskih vezi. Tak recikliran polioli vsebuje še določen delež nerazgrajenih uretanskih vezi, na kar nakazuje prisotnost signala za metinski proton ob uretanski vezi na 4,88 ppm. Nasprotno recikliran polioli, kjer smo uporabili samo 1 ut. % SnOct, kaže skoraj popolno razgradnjo, kar potrjuje odsotnost signala na 4,88 ppm. Razgradnja z glicerolom brez dodanega katalizatorja SnOct do določene mere vseeno poteče, saj poteka glikoliza zaradi molarne presežka glicerola glede na uretanske vezi, vendar je učinkovitost razgradnje uretanskih vezi manjša kot pri reakciji z dodatkom katalizatorja SnOct, ki učinkovito potiska reakcijo v smer nastajanja produktov. Ugotovili smo, da že majhna količina (1 ut. %) katalizatorja tako poveča učinkovitost razgradnje PU pene, da dosežemo skoraj popolno razgradnjo uretanskih skupin (ravna krivulja pri 4,88 ppm na vijoličnem spektru).

Potrdili smo, da glikoliza pri opisanih pogojih poteka tudi brez katalizatorja, ker smo uporabili presežek glicerola, vendar je razgradnja veliko bolj učinkovita, če glikoliza poteka ob prisotnosti katalizatorja SnOct, ki dodatno potisne reakcijo v smer nastajanja produktov.

4.2 Primerjava čistega in nečiščenega recikliranega poliola

Isti recikliran polioli, ki smo ga pridobili po glikolizi, kjer je bilo razmerje PU pene proti glicerolu 6/3 ob dodatku 1 ut. % SnOct, smo v čiščeni in nečiščeni obliki analizirali s ^1H NMR spektroskopijo.



Legenda:

barva	vrsta poliola
črna	komercialni polieter polioli F4811
rdeča	<i>recikliran čist polioli</i>
vijolična	<i>nečiščen recikliran polioli</i>

Slika 18: NMR spektri polioli

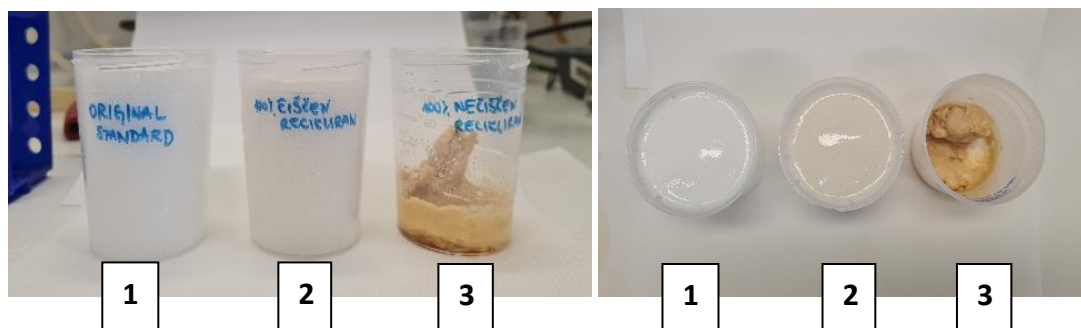
Črna krivulja predstavlja originalni polieter polioli F4811, ki izkazuje samo vrhove, ki jih pripišemo metilnim, metilenskim in metinskim skupinam ter hidroksilnim skupinam poliola. Podobno kaže rjava krivulja, ki predstavlja čist recikliran polioli. Nečiščen recikliran polioli, ki je prikazan z vijolično krivuljo, pa vsebuje tudi stranske produkte; poleg vrhov za polioli izkazuje tudi dodatne vrhove za metilne protone TDA na 1,79 ppm in 1,88 ppm ter pripadajoče aromatske protone TDA, ki so vidni med 5,70 in 6,60 ppm. Na 4,50 ppm je tudi vrh za glicerol v sledovih.

Primerjava spektrov oziroma krivulj kaže, da je čist recikliran polioli strukturno podoben oziroma primerljiv originalnemu polioli enake vrste, medtem ko nečiščen

poliol vsebuje tudi stranske produkte in glicerol v sledovih. Hkrati smo dokazali tudi, da je postopek čiščenja z vodno raztopino HCl uspešen, saj je iz spektra čiščenega recikliranega poliola razvidno, da smo odstranili stranske produkte, kot so aromatski amini in preostanek glicerola.

4.3 Sinteza PU pene

Pri sintezi PU pen nas je zanimalo, če bodo lastnosti PU pene iz čiščenega recikliranega poliola primerljive PU peni iz originalnega poliola, saj sta po ^1H NMR analizi strukturno zelo podobna. Hkrati smo spremljali tudi vpliv stranskih produktov v nečiščenem recikliranem poliolu na sintezo PU pene. Razlika med uporabljenimi polioli je bila opazna že v barvi. Originalni komercialni poliol je bil prozoren in brezbarven, medtem ko je bil čiščen recikliran poliol rumenkaste barve, kar je najverjetneje posledica oksidacije, ki je potekla med razgradnjo. Nečiščen recikliran poliol pa je bil temno rjave barve, kar je posledica stranskih produktov. Pri sintezi PU pen, ki smo jih sintetizirali iz originalnega komercialnega poliola Alcupol F4811 (pena 1), iz čiščenega poliola (pena 2) in iz nečiščenega poliola (pena 3) smo ugotovili razlike med posameznimi PU penami. Ugotovili smo, da so se pene razlikovale po barvi, poleg tega pa smo opazili tudi razlike v hitrosti rasti pene v lončku in končni višini PU pen. Sintetizirane PU pene iz našega poskusa so prikazane na sliki 19.



Slika 19: Sintetizirane PU pene (a) ogled s strani (b) pogled od zgoraj

Pena 1 je po dodatku TDI začela hitro in enakomerno rasti in se je ustavila šele na vrhu lončka. Pena 2, kjer smo uporabili čiščen recikliran poliol iz našega poskusa, je po dodatku TDI, prav tako kot pena 1, začela hitro rasti in tudi višina pene je bila primerljiva. Obe peni 1 in 2 sta bili svetle barve. Pena iz čiščenega recikliranega poliola (pena 2) je bila sicer za malenkost temnejša od pene iz originalnega poliola (pena 1), kar je posledica temnejšega čiščenega recikliranega poliola v primerjavi z originalnim komercialnim poliolum, vendar sta imeli primerljive lastnosti (višina, čas rasti, barva). Pri obeh PU penah je potekla kemijska reakcija, v kateri sta poliol in TDI reagirala, pri čemer so nastale uretanske vezi med molekulami. Zaradi vse večje polimerizacije se je zmes v lončku 1 in 2 začela čedalje bolj zgoščevati. Hkrati s polimerizacijo je potekalo tudi penjenje zaradi reakcije z vodo, pri kateri se sprošča CO_2 , ki začne »napihovati« peno (je penilec pene) in jo tako dvigati.

V lončku št. 3, kjer smo uporabili nečiščen recikliran poliol iz našega poskusa, pa je bila reakcija pri enakem postopku popolnoma drugačna. Takoj, ko smo dodali TDI, je reakcija potekla in že v mešalniku se je pena 3 začela hitro lepiti v grude in se trditi. Vendar pa se je sinteza pene 3 tudi hitro ustavila, poleg tega pa se pena sploh ni začela dvigovati, ampak je le nekoliko nabreknila. Iz tega sklepamo, da je polimerizacija sicer potekla, in to zelo hitro, vendar v odsotnosti penjenja. Pena 3 je bila rjavo obarvana zaradi prisotnosti stranskih produktov, kar je razvidno tudi iz izhodiščne temno rjave barve nečiščenega recikliranega poliola. Hitra polimerizacija v odsotnosti penjenja je najverjetneje posledica prisotnosti aromatskih diaminov, ki hitreje reagirajo z diizocianati kot hidroksilne skupine poliola, poleg tega pa se diizocianat hitreje in v večji meri porabi za polimerizacijo namesto za reakcijo penjenja z vodo.

Ko smo v eksperimentalnem delu poskušali sintetizirati PU peno iz nečiščenega poliola, PU pena ni uspela. K temu prispeva to, da ta poliol vsebuje veliko stranskih produktov npr. toluen diamin (TDA) (slika 20 (a)), razne druge aromatske preostanke in preostanek glicerola (slika 20 (b)). Vsi ti so bolj reaktivni s TDI-jem kakor poliol, s katerim bi TDI moral reagirati. Še posebej TDA, ki vsebuje aminske funkcionalne skupine ($-NH_2$), ki reagirajo hitreje kot poliol, ki vsebuje manj reaktivne $-OH$ skupine v primerjavi z aminskimi ter tako tekmuje z reakcijo med TDI in poliolum.



Slika 20: (a) Toluen diamin (TDA) (b) Glicerol

Hitro reakcijo smo med aminskimi in izocianatnimi skupinami smo opazili, ko smo delali pene z nečiščenim poliolum in se je zmes začela strjevati takoj, ko smo dodali TDI. Ne samo to, da bistveno zniža kvaliteto pene, TDA je tudi strupena in rakotvorna spojina, ki vsekakor ne sme biti prisotna v penah.

S tem smo dokazali, da je za uspešno sintezo prožnih PU pen pomembno, da je recikliran poliol očiščen, saj stranski produkti, kot so aromatski diamini in glicerol, močno vplivajo na sintezo in končen izgled PU pene.

To, da pena normalno nastane, lahko dosežemo le z razmeroma čistim poliolum, ki ne vsebuje nobenih drugih funkcionalnih skupin, ki bi lahko reagirale s TDI-jem. V primeru, da so v recikliranem poliolum prisotne tudi druge funkcionalne skupine, bodisi kot stranski produkti bodisi vezane na poliol, moramo formulacijo PU pen ustrezno prilagoditi ali pa pri sintezi originalni poliol nadomestiti z recikliranim samo v manjšem deležu. Dokazali smo, da se nečiščen recikliran poliol, ki se ga

pridobi z glikolizo PU pen, ne more v celoti neposredno uporabiti za izdelavo novih prožnih pen, ker brez čiščenja vsebuje preveč stranskih produktov. To torej potrjuje našo hipotezo št. 5, ki pravi, da nečistoče v poliolu vplivajo na sintezo PU pen.

5 ZAKLJUČEK

Glede na postavljene hipoteze smo z raziskavo prišli do naslednjih zaključkov:

1. Plastični materiali lahko služijo kot vir surovin in nadomestijo surovine, pridobljene iz nafte, saj jih lahko učinkovito recikliramo in iz njih pridobimo kvalitetne surovine za izdelavo novih materialov. S tem lahko potrdimo hipotezo 1.
2. Kemijsko labilne vezi v plastičnih materialih lahko razgradimo s kemijskimi metodami, kot je glikoliza z glicerolom, s čimer lahko potrdimo hipotezo 2.
3. Kemijsko razgradnjo prožnih PU pen lahko izvedemo tudi brez katalizatorja, saj smo uporabili glicerol v molarnem presežku glede na uretanske skupine, vendar je razgradnja v tem primeru manj učinkovita. Katalizator pomaga pri potiskanju sicer ravnovesne reakcije v smer nastajanja produktov. Hipotezo 3 lahko delno potrdimo.
4. Poliuretanske pene iz istega nečiščenega (surovega) in čiščenega recikliranega poliola so se razlikovale v izgledu in samem poteku sinteze. PU pena iz čiščenega recikliranega poliola je zelo podobna peni iz originalnega poliola, medtem ko PU pena iz nečiščenega recikliranega poliola ni uspela, saj je prišlo do prehitrega zamreženja v odsotnosti penjenja, kar pripisujemo stranskim produktom, ki hitro reagirajo z diizocianatom. Le-ta potem ne more reagirati z vodo v reakciji penjenja. Hipotezo 4 lahko potrdimo.
5. Stranski produkti v nečiščenem (surovem) poliolu vplivajo na sintezo poliuretanskih pen (višina pene, izgled pene). Pena, ki je bila narejena iz nečiščenega poliola, je bila neprimerna za nadaljnjo uporabo, saj se ni pravilno spenila in je zaradi aaminskih stranskih produktov in sledov glicerola prehitro polimerizirala. Hipotezo 5 lahko potrdimo. S tem smo dokazali, da je treba iz recikliranega poliola odstraniti aminske stranske produkte in ga očistiti, da je uporaben za sintezo prožnih PU pen ali pa recikliran polioli v formulaciji nadomestiti v manjšem deležu, da končne mehanske lastnosti zadostijo specifikacijam prožnih PU pen.

Odpadne prožne PU pene veliko prispevajo k naraščajočemu problemu odpadne plastike, saj se pogosto uporabljajo v različnih proizvodnih panogah, npr. za embalažo, za oblažjenje pohištva in v avtomobilski industriji. Odpadna plastika, vključno z odpadnimi PU penami, predstavlja hudo obremenitev in onesnaževanje okolja, posledično pa ima negativen vpliv na zdravje ljudi in živali. Kemijska razgradnja PU pen je ena izmed uspešnejših tehnik razgradnje in recikliranja PU pen, saj je energetsko učinkovitejša in bolj trajnostna v primerjavi z drugimi metodami. S kemijsko razgradnjo oziroma reciklažo je mogoče pridobiti surovine iz odpadnih PU

pen, ki jih lahko ponovno uporabimo pri proizvodnji novih materialov, kar zmanjšuje potrebo po novih virih surovin in hkrati zmanjšuje količino odpadkov, kar smo dokazali tudi v naši raziskovalni nalogi.

S pravilno izvedeno kemijsko razgradnjo se lahko zmanjša količina odpadne plastike, ki sicer konča na odlagališčih ali v okolju. Kemijska razgradnja odpadnih PU pen omogoča recikliranje obstoječih materialov, kar pomaga zmanjševati obremenitve okolja in ohranjati dragocene vire za prihodnje generacije ter spodbuja trajnostne pristope k ravnanju z odpadki.

V naši raziskovalni nalogi smo izpostavili možnost uporabe odpadne plastike kot vir surovin za ponovno uporabo po konceptu krožnega gospodarstva. Poleg tega pa smo dokazali tudi, da lahko kemijska razgradnja odpadnih PU pen nudi novo perspektivo glede upravljanja odpadkov in s tem krepi trajnostne prakse.

6 VIRI IN UPORABLJENA LITERATURA

1. Akindoyo JO, Beg MDH, Ghazali S, Islam MR, Jeyaratnam N, Yuvaraj AR. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv* 2016, 6, 114453–82. doi: 10.1039/c6ra14525f
2. Covestro Communications, 2017. 80 years of polyurethane [online], <https://www.covestro.com/press/80-years-of-polyurethane> (2. 2. 2024)
3. Grdadolnik M, Drinčić A, Oreški A, et al. Insight into Chemical Recycling of Flexible Polyurethane Foams by Acidolysis. *ACS Sustainable Chem Eng* 2022; 10, 1323-32. doi: 10.1021/acssuschemeng.1c07911
4. Kemona A, Piotrowska M. Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects. *Polymers* 2020, 12, 1752. doi:10.3390/polym12081752
5. Lucas N, Benaïme C, Belloy C, Queneudec M, Silvestre F., Nava-Saucedo JE. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere* 2008; 73: 429-42. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.064
6. Pilapitiya PGC NT, Ratnayake AS. The world of plastic waste: A review. *Cleaner Materials* 2024; (11) 100220; doi.org/10.1016/j.clema.2024.100220
7. Rafey A, Siddiqui FZ. A review of plastic waste management in India – challenges and opportunities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2021; 103, 3971–87. DOI: 10.1080/03067319.2021.1917560
8. Simón D, Borreguero AM, de Lucas A, Rodríguez JF. Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability. *Waste Manag* 2018; 76, 147–71. doi: 10.1016/j.wasman.2018.03.041
9. Vanbergen T, Verlent I, De Geeter J, Haelterman B, Claes L, De Vos D. Recycling of Flexible Polyurethane Foam by Split-Phase Alcoholysis: Identification of Additives and Alcoholyzing Agents to Reach Higher Efficiencies. *ChemSusChem* 2020; 13, 3835–43. doi: 10.1002/cssc.202000949
10. Wu CH, Chang CY, Cheng CM, Huang HC. Glycolysis of waste flexible polyurethane foam. *Polym Degrad Stabil* 2003; 80: 103-11. doi: 10.1016/S0141-3910(02)00390-7
11. Zeenat, Elahi A, Abbas Bukhari D, Shamim S, Rehman A. Plastic degradation by microbes: A sustainable approach. *Journal of King Saud University - Science* 2021; 33: 101538. doi: 10.1016/j.jksus.2021.101538