

## **Noi metode de producere a spumelor poliuretanică flexibile, cu impact pozitiv asupra mediului – Rezumatul tezei**

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnică Timișoara

în domeniul de doctorat Inginerie Chimică

**autor ing. Antonie-Gabriel KISS**

conducător științific Prof.univ.dr.ing. Francisc Péter

luna februarie, anul 2022

Reacția de poliadiție dintre un izocianat și un diol, urmată de invenția spumei poliuretanică (PU), a fost descoperită la începutul anilor 1940 de Otto Bayer și echipa sa, reprezentând un progres major în dezvoltarea polimerilor industriali. De atunci, producția de spume PU flexibile a crescut exponențial, ajungând la o mare varietate de aplicații. Principalul motiv a acestei dezvoltări uimitoare a fost dorința de a crește continuu confortul și a îmbunătăți modul de viață al populației din întreaga lume. În consecință, au fost concepute, dezvoltate și implementate mai multe metode de producere a spumelor PU [1,2]. Aplicații finale precum saltelele, mobila tapițată, industria automotive sunt beneficiarii acestui material polimeric cu caracteristici excepționale.

Piața globală a spumelor poliuretanică este în continuă creștere cu o rată anuală de 7,5% între 2020 și 2025 [3], făcându-l al șaselea cel mai utilizat polimer din lume [5]. Piața globală a spumelor PU este de așteptat să crească la 74,24 miliarde USD până în 2021 [6]. În Europa, producția de spumă PU a atins în 2018 un record de peste 1,2 milioane de tone [3], în timp ce cererea globală de produse din poliuretani era de așteptat să crească la 22 de milioane de tone în 2020 [4].

Principalele motive pentru această dezvoltare spectaculoasă sunt aplicațiile finale, cum ar fi tapițeriile și mobila, electronicele, autovehiculele și construcțiile [3]. Spumele PU au propriile lor caracteristici speciale, cum ar fi confortul, izolația, rezistența sau greutatea redusă, care au fost principalii factori motrici pentru creșterea pieței lor. În special, spuma PU flexibilă de tip bloc acoperă aproximativ o treime din cererea globală totală. Polieter-polioli, care sunt produse petrochimice, reprezintă una dintre principalele materii prime pentru spuma flexibilă PU, ceea ce înseamnă că expansiunea continuă a pieței spumei PU duce la o creștere liniară a consumului de resurse fosile. Prin urmare, în conformitate cu efortul global de reducere a extracției de resurse fosile, există o nevoie puternică de a găsi soluții alternative care să poată susține previziunile viitoare ale creșterii industriei PU.

Având în vedere cantitatea uriașă de spumă poliuretanică flexibilă disponibilă pentru recuperare, această teză are ca obiectiv depolimerizarea deșeurilor de spumă industrială și încercarea de a le reincorpora în spume poliuretanică flexibile prin noi metode inovative, care vor avea un impact pozitiv și asupra mediului

**Teza este structurată în 4 capitole:**

**Primul capitol** prezintă o trecere în revistă a literaturii disponibile, subliniind motivația pentru alegerea acestei teme, precum și aspectele fundamentale privind necesitatea abordării și dezvoltării acestor studii.

Acest capitol prezintă, de asemenea, stadiul actual al cercetărilor în domeniul obținerii

spumelor poliuretanic flexibile la nivel industrial, inclusiv procesul de producție și materiile prime. De asemenea, sunt prezentate utilizările spumelor poliuretanic și sursele de generare a deșeurilor de spumă. În plus, în acest capitol a fost evidențiată și recuperarea deșeurilor de spumă poliuretanică flexibilă, prin metoda acidolizei și glicolizei.

**Capitolul 2** prezintă contribuțiile originale ale tezei de doctorat.

### **Glicoliza deșeurilor de spumă poliuretanică esterică și reutilizarea în formulări industriale**

Reciclarea deșeurilor generate din producerea spumei poliuretanic a fost investigată prin metoda glicolizei. S-a studiat glicoliza poliuretanilor în laborator, prin trei metode specifice: glicoliza la presiune atmosferică, glicoliza în autoclavă și în cuptorul cu microunde. Metodele sunt similare din punct de vedere al procesului, dar s-au obținut diferențe de calitate a produsului finit. Materiile prime, glicolii, împreună cu deșeurile de spumă poliuretanică mărunțite, sunt menținute la temperaturi ridicate pentru o perioadă definită de timp, în prezența unui catalizator (dietanolamină, DEOA).

#### **Evaluarea comparativă a metodelor de glicoliză**

În ceea ce privește agentul de glicoliză, motivul alegerii dietilenglicolului (DEG) a fost compatibilitatea bună cu deșeurile de spumă, crescând șansele de a obține randamente ridicate de produs recuperat. Punctul de fierbere al DEG este de 245°C, permițând efectuarea glicolizei la temperatură ridicată fără pierderi de materie primă. Puritya DEG este de asemenea importantă pentru a evita eventualele reacții secundare [7].

Tabelul 1 prezintă rezultatele obținute prin cele trei procedee de glicoliză. Toate cele trei metode au permis descompunerea deșeurilor de spumă PU, rezultând un lichid maroniu omogen cu caracteristici tipice, care putea fi reciclat. EXP. 1G, EXP. 2G și EXP. 3G au fost efectuate folosind aceeași formulare de pornire, cu 25% (greutate) deșeuri de PU și 75% DEG. Toate metodele au condus la material reciclat stabil. S-a observat că adăugarea secvențială a deșeurilor de spumă poliuretanică (în procedeul la presiune atmosferică EXP. 1G) a încetinit întregul proces, ducând la un timp de glicoliză lung. Experimentul de glicoliză la microunde (EXP. 3G) a fost un proces mult mai rapid care a condus la polioli reciclat cu caracteristici similare, dar este o procedură mai complexă și cu consum mare de energie.

**Tabelul 1.** Formularea și rezultatele comparative ale tipurilor de glicoliză

<b>Metoda Glicoliză</b>	<b>Atmosferic</b>	<b>Autoclava</b>	<b>Microunde</b>
Experiment	EXP. 1G	EXP. 2G	EXP. 3G
Deșeu spumă PU (%)	25.0	25.0	25.0
DEG (%)	75.0	75.0	75.0
DEOA (%)	0.5	0.5	0.5
Temperatura (°C)	180-190	180.0	190.0
Timp (min)	120.0	120.0	10.0
Apă (%)	0.202	0.372	0.457
Vâscozitate (cSt)	179.0	172.0	167.0
Indice de hidroxil (mg KOH/g)	823.0	869.0	784.0
Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	1.12	1.14	1.17

## Producția de spume poliuretanic flexibile pe bază de poliester-poliol folosind produs glicolizat pentru înlocuirea parțială a poliolului brut

Produsele glicolizate au fost folosite ca materie primă pentru producerea spumei poliuretanic flexibile atât pe bază de poliester, cât și pe bază de polieter. În toate experimentele, poliolul virgin a fost înlocuit în proporție de 1% cu produse de glicoliză, iar impactul acestui produs reciclat asupra proprietăților fizice ale spumei poliuretanic a fost studiat detaliat, rezultatele fiind prezentate în Tabelul 2.

**Tabelul 2.** *Proprietățile spumei PU obținute folosind formula de poliester-poliol în care s-a înlocuit 1 pbw (parte greutate) poliol virgin (Desmophen 2200B) cu poliol reciclat*

<b>Poluoli utilizați în formulare</b>	<b>Referința</b>	<b>EXP.1G</b>	<b>EXP. 2G</b>	<b>EXP.3G</b>
<i>Desmophen 2200B (polioli virgin) (%)</i>	<i>100.0</i>	<i>99.0</i>	<i>99.0</i>	<i>99.0</i>
<i>Poliol reciclat (%)</i>	<i>0.0</i>	<i>1.0</i>	<i>1.0</i>	<i>1.0</i>
<b>Priiprietăți fizico-mecanice</b>				
Timp de creștere (s)	119.0	117.0	118.0	117.0
Relaxare (%)	1.20	2.10	2.00	1.50
Densitate (kg/m <sup>3</sup> )	25.10	24.46	24.48	24.25
Duritate CFD-40% (kPa)	4.80	4.42	4.46	4.24
Compresie 22h 75% 70°C (%)	8.00	9.85	9.70	10.05
Fluxul de aer (l/min)	33.0	21.0	25.0	25.0
Rezistența la tracțiune (kPa)	107.0	144.0	124.0	132.0
Structura celulară (fină 1.... grosieră 8)	5.0	4.0	4.0	4.0

Duritatea spumei de referință a fost de 4,8 kPa, reprezentând o valoare tipică pentru o astfel de spumă. Adăugarea de polioli reciclat a dus la o spumă mai moale (cu duritate mai mică), utilizând toate cele trei produse din experimentele de glicoliză. Pierderea durității spumei este legată de o structură celulară mai fină, mai ales când sunt utilizați polioli reciclați. O structură celulară mai fină este preferată în aplicațiile textile.

Conform rezultatelor din Tabelul 2, fluxul de aer din spumă, indică valori ușor mai scăzute în cazul poliolilor reciclați, comparativ cu referința. În ceea ce privește rezistența la tracțiune, toate spumele fabricate cu polioli reciclat au prezentat o îmbunătățire a acestei proprietăți.

Evaluarea structurii celulare este o clasificare subiectivă a dimensiunii și uniformității celulelor de spumă. Numerele mai mici indică dimensiuni mai fine și mai mici ale celulelor, în timp ce numerele mai mari indică dimensiuni mai grosiere și neregulate ale celulelor. Adăugarea de polioli reciclat a îmbunătățit structura celulei spre un nivel mai fin. O dimensiune mai mică a celulei este preferată în spume textile și în cazul spumelor care se prelucrează prin laminare cu flacăra [8].

## Producerea de spume poliuretanic flexibile pe bază de polieter-poliol folosind produs glicolizat pentru înlocuirea parțială a poliolului virgin

Poliolul reciclat a fost utilizat în aplicații de spumă PU pe bază de polieter-polioli ca înlocuitor parțial al poliolului virgin. Datele din Tabelul 3 arată că adăugarea de polioli reciclat nu pare să aibă o influență reală asupra compresiei, dar duce la scăderea fluxului de aer al spumei. În acest caz, diferența valorică a fluxului de aer a fost mai mare decât în cazul spumelor de tip poliester-polioli cu polioli reciclat. La fel ca în cazul spumelor esterice, adăugarea de polioli reciclat a îmbunătățit rezistența la tracțiune. Spre deosebire de spumele esterice, unde adăugarea

de polioli reciclat a avut drept consecință o structură celulară mai fină, în cazul spumelor eterice adăugarea oricăruia dintre poliolii reciclați nu a avut niciun impact asupra structurii celulare.

**Tabelul 3.** Proprietățile spumei PU obținute folosind formula de polieter-poliol în care s-a înlocuit 1 pbw (parte greutate) polioli virgin (Voranol 3322) cu polioli reciclat

Poliuretan tip eter	Referința	EXP. 1G	EXP. 2G	EXP. 3G
Voranol 3322 (polioli virgin) (%)	100.0	99.0	99.0	99.0
Polioli reciclat (%)	0.0	1.0	1.0	1.0
<b>Proprietăți fizico-mecanice</b>				
Timp de creștere (s)	90.00	88.00	87.00	90.00
Relaxare (%)	0.60	0.70	0.80	0.80
Densitate (kg/m <sup>3</sup> )	23.20	22.90	22.80	23.20
Duritate CFD-40% (kPa)	3.34	3.40	3.44	3.38
Compresie 22h 75% 70°C (%)	17.86	14.40	17.70	17.50
Fluxul de aer (l/min)	109.0	76.0	75.0	73.0
Rezistența la tracțiune (kPa)	92.0	99.0	98.0	98.0
Structura celulară (fină 1.... grosieră 8)	2.0	2.0	2.0	2.0

### Evaluarea detaliată a glicolizei deșeurilor de spumă poliuretanică folosind metoda autoclavei

Rezultatele prezentate în secțiunile anterioare au desemnat glicoliza în autoclavă drept cea mai bună dintre cele trei metode studiate. Glicoliza la presiunea atmosferică nu permite creșterea suplimentară a conținutului de deșeurii de spumă, în timp ce glicoliza pe bază de microunde este de așteptat să fie un consumator mare de energie. Prin urmare, metoda autoclavei a fost identificată ca fiind cea mai performantă în ceea ce privește procedura de glicoliză și posibilă îmbunătățire a proprietăților spumei, atât în formulările de spumă poliuretanică pe bază de poliester, cât și în cele pe bază de polieter.

### Influența cantității de deșeurii de spumă poliuretanică

În procedura de glicoliză în autoclavă au fost utilizate diverse rapoarte de deșeurii de spumă PU: DEG, între 1:3 și 1:1. În toate cele trei experimente s-a obținut un produs lichid de glicoliză, cu caracteristicile prezentate în Tabelul 4.

**Tabelul 4.** Influența cantității de deșeurii de spumă poliuretanică asupra caracteristicilor polioliului reciclat, folosind glicoliza în autoclavă

Metoda de glicoliză	Autoclavă	Autoclavă	Autoclavă
Experiment	EXP. 2G	EXP. 4G	EXP. 5G
Deșeu de spumă PU (%)	25.0	33.3	50.0
DEG (%)	75.0	66.7	50.0
DEOA (%)	0.5	0.5	0.5
Temperatură (°C)	180.0	180.0	180.0
Timp de glicoliză (min)	120.0	120.0	120.0
<b>Caracterizarea polioliului reciclat</b>			
Conținut de apă (%)	0.372	0.673	0.774
Vâscozitate (cSt)	172.0	1458.0	2502.0
Indice de hidroxil (mg KOH/g)	869.0	620.0	593.0
Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	1.14	1.15	1.15

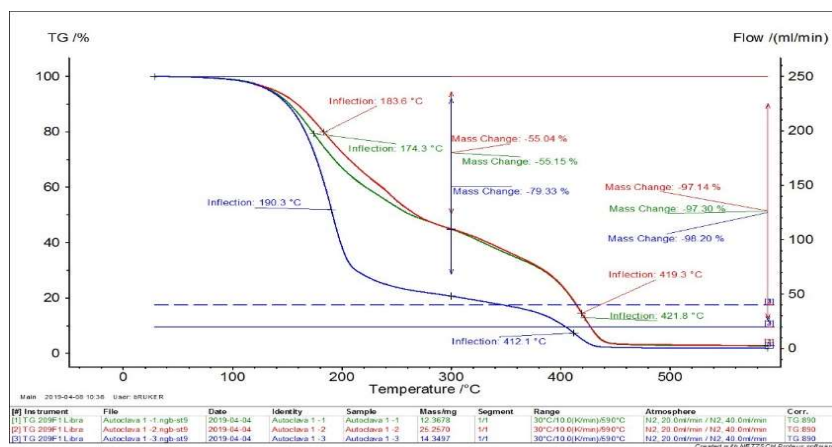
Produsul de glicoliză a fost în toate cazurile de culoare închisă în comparație cu poliolul virgin, așa cum se arată în Figura 1 pentru produsul EXP 5G. După cum era de așteptat, creșterea cantității de material rezidual din spumă poliuretanică a condus la o vâscozitate mai mare. La un raport de 1:3 deșeu spumă PU/ dietilenglicol, vâscozitatea a fost destul de scăzută dar odată cu creșterea conținutului de deșeuri de spumă, creșterea vâscozității a fost semnificativă în timp ce indicele de hidroxil a scăzut, nerespectând neapărat liniaritatea caracteristicilor de vâscozitate. Este important de menționat că o ușoară creștere a conținutului de apă a fost observată odată cu creșterea proporției deșeurilor de spumă în amestecul de glicoliză. Deoarece conținutul de apă face parte din formularea spumei poliuretanică, va fi necesară o recalculare a cantității apei adăugate atunci când se utilizează un astfel de polioli reciclat. Alternativ, ar putea fi aplicată o procedură de uscare înainte de glicoliză, cu un consum suplimentar de energie pentru întreaga procedură.



**Figura 1.** Produsul de glicoliză obținut din deșeuri de spumă PU flexibilă și dietilenglicol la un raport 1:1 (g/g), în autoclavă (imaginea din dreapta), comparativ cu poliolul virgin (imaginea din stânga)

#### **Analiza termogravimetrică a produselor de glicoliză obținute în autoclavă**

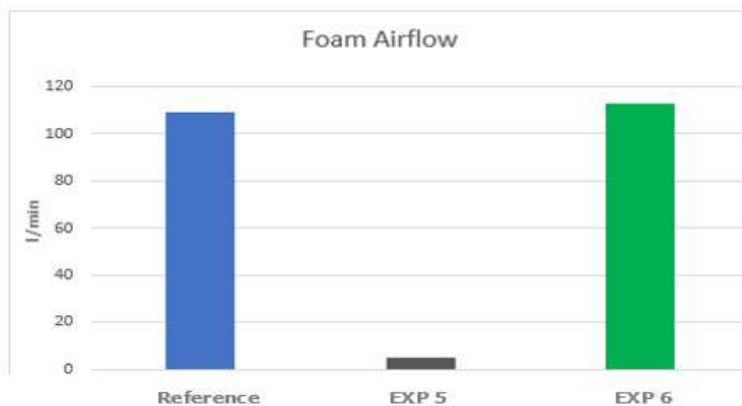
Pentru a studia stabilitatea termică a probelor, a fost efectuată analiza TGA (Figura 2). Pierderea în greutate până la 100°C a fost sub 1% și poate fi asociată cu conținutul de apă. Descompunerea termică a probelor a avut loc în două etape. Prima etapă între 100°C și 240°C poate fi asociată cu pierderea compușilor organici cu molecule mici. EXP. 2G a avut cea mai mare pierdere de masă la 300°C (79,32%), în concordanță cu cel mai mare indice de hidroxil (care denotă molecule mai mici, cu puncte de fierbere mai mici) și cea mai scăzută vâscozitate. Mostrele de la EXP. 4G și EXP. 5G au o pierdere în greutate similară la 300°C și indici de hidroxil și vâscozități comparabile. A doua etapă de descompunere între 350°C și 460°C este asociată cu degradarea produșilor de glicoliză. Reziduul final la 500°C a fost de aproximativ 2%.



**Figura 2.** Curbele TG ai produșilor de glicoliză obținuți prin metoda autoclavei, la diferite raporturi deșeu PU/DEG; 1:3 (EXP 2G, linie albastră); 1:2 (EXP. 4G, linie roșie) și 1:1 (EXP. 5G, linie verde)

### Optimizarea formulării spumei eterice cu polioli reciclat prin selectarea catalizatorului

Figura 3 prezintă fluxul de aer al spumei din trei spume poliuretanică diferite. Spuma de referință a fost realizată cu 100 de părți de polioli virgin. A doua spumă (bara neagră) a folosit 5 părți polioli reciclat obținut în condițiile EXP 5G, înlocuind polioliul virgin. Cea de-a treia spumă (bara verde) a folosit aceeași cantitate de polioli reciclat, dar a fost obținută în condițiile EXP 6G, cu modificarea catalizatorului, folosind catalizator Niax Catalyst A1 ce conține N,N-bis(2-dimetilaminoetil)eter în loc de Niax Catalyst B-18, un amestec de trietilendiamină combinat cu N,N-bis(dimetilaminoetil)eter. Ambii acești catalizatori sunt catalizatori industriali ai companiei Momentive. Un flux de aer optimizat de aproximativ 100 l/min sau puțin mai mare este optim pentru aplicațiile obișnuite. Un debit de aer de 10 l/min sau mai scăzut este optim pentru spumele de tip etanș-garnituri, unde permeabilitatea apei sau a aerului trebuie să fie cât mai scăzută posibil.



**Figura 3.** Fluxul de aer al spumei poliuretanică pe bază de polieter-polioli de referință (bară albastră); spumei poliuretanică pe bază de polieter obținute cu 5% polioli reciclat din 50% deșeuri PU în EXP 5G (bară neagră); spumei poliuretanică pe bază de polieter obținute cu 5% polioli reciclat din 50% deșeuri PU și formularea optimizată a catalizatorului în EXP 6G (bara verde)

Acest grafic demonstrează că același produs glicolizat, cum ar fi EXP 5G, poate fi

utilizat în spuma poliuretanică în diferite condiții pentru a oferi caracteristici specifice, cum ar fi spuma etanșă sau aplicații de confort, dacă se alege în mod adecvat catalizatorul pentru formularea spumei.

### **Acidoliza la scară de laborator a deșeurilor de spumă poliuretanică tip eter**

Metodele de glicoliză prezentate anterior au permis recuperarea deșeurilor de spumă poliuretanică de tip poliester, în timp ce recuperarea celor bază de polieter, care cuprinde cea mai mare parte a pieței de poliuretan flexibil, nu a avut succes. Prin urmare, a fost investigată la scară de laborator o altă metodă, acidoliza deșeurilor de spumă poliuretanică de tip eter, folosind aceeași autoclavă ca în procesul de glicoliză

### **Acidoliza în autoclavă folosind acizi carboxilici din surse regenerabile**

Procedeul de acidoliză în autoclavă a fost studiat utilizând trei acizi carboxilici proveniți din surse regenerabile, acidul succinic, acidul lactic și acidul citric. Obiectivul principal a fost de a investiga influența naturii acidului în aceleași condiții de reacție și impactul acestuia asupra raportului de descompunere a deșeurilor de spumă poliuretanică, precum și de a caracteriza produsele de acidoliză pe baza unor caracteristici ca vâscozitatea, numărul de hidroxil și conținutul de apă.

Tabelul 5 prezintă rezultatele obținute prin utilizarea acizilor carboxilici regenerabili menționați, succinic, lactic și citric (EXP. A, EXP. B, respectiv EXP. C). Toate cele trei metode au permis descompunerea deșeurilor de spumă PU, rezultând un lichid maroniu omogen cu caracteristici tipice, capabil de a fi reciclat. Studiile au fost realizate folosind aceeași formulare de pornire, cu 40% (greutate) reziduuri de PU și 60% amestec de dietilen glicol/acid/Desmophen 2200B. Toate metodele au condus la un material reciclabil stabil.

În acest set de experimente, EXP. A cu acid succinic a dat cele mai apropiate și mai bune rezultate în ceea ce privește procesul de depolimerizare și uniformitatea amestecului. EXP. B, unde s-a folosit acid lactic, a condus de asemenea la rezultate excelente în ceea ce privește proprietățile și aspectul produsului de acidoliză. Rezultatele experimentului preliminar folosind acid citric, prezentate de asemenea în Tabelul 5, au fost de asemenea promițătoare, totuși s-au observat aglomerări de spumă poliuretanică nereacționată. Prin urmare, investigațiile cu acest acid carboxilic necesită o abordare mai detaliată, pentru optimizarea parametrilor procesului.

**Tabelul 5.** Formularea și rezultatele comparative ale acidolizei la scară de laborator folosind acizi carboxilici din surse regenerabile

<b>Acid carboxilic</b>	<b>Succinic</b>	<b>Lactic</b>	<b>Citric</b>
<b>Experiment</b>	EXP. A	EXP.B	EXP.C
Deșeu de spumă PU (%)	40.0	40.0	40.0
Dietilen glicol (%)	15.0	15.0	15.0
Desmophen 2200B (%)	15.0	15.0	15.0
Acid carboxilic (%)	30	30	30
Temperatură (°C)	180	180.0	180.0
Timp (min)	240.0	240.0	240.0
<b>Caracteristicile produsului</b>			
Conținut de apă (%)	3.241	3.152	3.648
Vâscozitate (cSt)	12700	17000	22000
Indice hidroxil (mg KOH/g)	48.0	46.0	40
Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	1.12	1.14	0.99

### Producerea spumei poliuretanică flexibile pe bază de polieter folosind produsul procesului de acidoliză de laborator

Tabelul 6 prezintă proprietățile spumei obținute folosind formularea spumei de tip eter. În aceste experimente, s-a lucrat direct cu un conținut mai mare de polioli reciclat în formularea poliuretanică, încludând 10% polioli virgini cu produsul de acidoliză.

Spuma de referință a prezentat o valoare a durității de 3,34 kPa, tipică pentru această formulare specifică de poliuretan. Adăugarea de produs de acidoliză (din EXP. A - C) a permis producerea de spume mai dure, fără nicio influență asupra structurii celulei. După cum se arată în Tabelul 6, duritatea spumei a relevat o creștere semnificativă prin adăugarea de polioli reciclat, mai mult de 15% pentru toți acizii carboxilici investigați. Acesta este un efect pozitiv surprinzător asupra proprietății spumei, deoarece creșterea durității poate fi obținută de obicei doar cu polioli speciali cu structură grefată, cum ar fi polioli stiren acrilonitril eter, care prin natura și procesul lor de producție ar aduce costuri suplimentare [9]. Ca urmare a acestei constatări, s-a demonstrat posibilitatea fabricării unei spume mai dure prin utilizarea unui polioli reciclat obținut prin acidoliză.

Densitatea spumei de referință a fost de 23,2 kg/m<sup>3</sup>. Utilizarea polioliului reciclat a scăzut ușor densitatea spumei cu o medie de 0,3 kg/m<sup>3</sup> în cazul acizilor succinic și lactic, iar spuma realizată cu produsul de acidoliză EXP. C (folosind acid citric) a prezentat o valoare mai mare, 23,2 kg/m<sup>3</sup>, la fel ca și în cazul spumei de referință. Deoarece o abatere standard de 0,5 kg/m<sup>3</sup> poate fi considerată acceptabilă în stadiul de laborator, se poate considera că adăugarea a 10 pbw de polioli reciclat nu a influențat semnificativ densitatea spumei.

**Tabelul 6.** Proprietățile spumei obținute folosind formularea poliuretanică de tip polieter, înlocuind 10 pbw polioli virgini (Voranol 3322) cu polioli reciclat (produs de acidoliză)

Poliuretan tip polieter-polioli	Referință	EXPA	EXP.B	EXP.C
Polioli virgini (%)	100.0	90.0	90.0	90.0
Polioli reciclat (%)	0.0	10.0	10.0	10.0
<b>Proprietăți fizico-mecanice</b>				
Timp de creștere (s)	90.00	88.00	91.00	100.00
Relaxare (%)	0.60	0.70	0.80	0.80
Densitate (kg/m <sup>3</sup> )	23.20	22.90	22.80	23.20
Duritate CFD-40% (kPa)	3.34	4.00	4.00	4.21
SAG	2.51	2.55	2.53	2.32
Flux de aer (l/min)	119.0	98.0	102.0	100.0
Structura celulară (fină 1.... grosieră 8)	2.0	2.0	2.0	4.0

Un flux de aer 100 l/min cu o abatere standard de 20 l/min este considerat optim pentru spumele flexibile. Spuma de referință a prezentat un flux de aer foarte mare (119 l/min), în timp ce adăugarea a 10 părți de polioli reciclat ca produs de acidoliză cu acid succinic sau lactic (EXP. A / EXP.B) a scăzut valoarea la aproximativ 100 l/min. S-a demonstrat astfel că, în comparație cu glicoliza, metoda de acidoliză a permis utilizarea a de zece ori mai mult polioli reciclat fără a afecta fluxul de aer al spumei, ceea ce este un element esențial pentru a putea recupera o cantitate cât mai mare de spumă deșeu.

Rezultatele prezentate în acest capitol pot fi considerate inovatoare, permițând desfășurarea în viitor a unor investigații suplimentare privind producția și utilizarea polioliilor reciclați pe bază de acizi carboxilici regenerabili și deșeuri de spumă poliuretanică. Deși a fost deja realizată o creștere notabilă în ceea ce privește utilizarea polioliului reciclat, cantitatea încă limitată care poate fi reintrodusă în ciclul de viață al unei spume poliuretanică și implicit într-



un articol finit a impus realizarea în continuare a unor cercetări privind stabilirea unor noi modalități de creștere în continuare a cantității de polioli reciclat, obținut de data aceasta la scară industrială.

### **Încorporarea optimizată a unor cantități mărite de polioli reciclat fabricat industrial printr-un proces de acidoliză**

În acest studiu, un polioli reciclat fabricat industrial (provenit de la o companie de profil din Polonia), obținut prin depolimerizarea deșeurilor de spumă poliuretanică flexibilă folosind un proces de acidoliză, a fost caracterizat prin vâscozitate dinamică, indice de hidroxil, conținut de apă și indice de aciditate. Polioliul reciclat a fost utilizat pentru a produce spume poliuretanică flexibile de joasă densitate la 10 - 30 părți în greutate (Pbw), înlocuind polioliul de referință. S-a studiat influența creșterii cantităților de polioli reciclat asupra proprietăților spumei poliuretanică și au fost efectuate și teste de emisie de spumă pentru a evalua impactul asupra mediului. Folosind 10 Pbw polioli reciclat, nu s-au observat diferențe semnificative în ce privește proprietățile fizice, însă creșterea cantității de polioli reciclat la 30 Pbw a determinat scăderea dramatică a fluxului de aer al spumei și obținerea unei spumei foarte etanșe. Pentru a depăși acest dezavantaj, a fost selectat un catalizator reactiv, amina terțiară N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]uree (Amina 3), care a permis păstrarea proprietăților spumei chiar și la un nivel ridicat de polioli reciclat. Datele privind emisiile de spumă au demonstrat că această formulare optimizată de spumă a condus și la o reducere importantă a compușilor organici volatili. Aceste rezultate au fost raportate într-o publicație științifică [10].

### **Utilizarea optimizată a polioliului reciclat în formulări flexibile de spumă poliuretanică**

Rezultatele anterioare, de asemenea publicate într-o revistă științifică [7], au demonstrat posibilitatea recuperării deșeurilor de spumă de tip poliester prin diverse proceduri de glicoliză și reutilizarea cu succes a acestora fără o etapă de purificare. În ciuda rezultatului important al reutilizării complete a produsului de glicoliză, fără operații de purificare a componentei de polioli, principalul dezavantaj a fost limitarea la maximum 5% polioli reciclat încorporat în spuma poliuretanică flexibilă. Prin urmare, în acest capitol s-a studiat un polioli reciclat obținut la scară industrială prin acidoliză, pentru a evalua influența polioliului reciclat în raport cu nivelul de utilizare a acestuia în formulările de poliuretan de joasă densitate. Mai mult, posibilitățile de a încorpora cantități mai mari de polioli reciclat înapoi în spuma poliuretanică au fost investigate utilizând un catalizator de tip amină terțiară deja aplicat în producția de spumă flexibilă, dar neraportat încă în conexiune cu polioliul reciclat.

### **Influența cantității de polioli reciclat asupra proprietăților spumei poliuretanică**

Proprietățile spumei au fost măsurate după 24 de ore, permițând întărirea completă a spumei poliuretanică. Densitatea medie a spumei de referință a fost de  $22,5 \text{ kg/m}^3$ , iar o abatere standard de  $0,5 \text{ kg/m}^3$  poate fi considerată acceptabilă, așa cum s-a specificat anterior. Adăugarea a 10 sau 20 pbw de polioli reciclat nu a influențat semnificativ densitatea spumei. În condițiile EXP. 3A, la 30 pbw polioli reciclat, s-a obținut o densitate ceva mai mare,  $23,2 \text{ kg/m}^3$  (Tabelul 7), dar încă aproape de abaterea standard acceptată. Duritatea spumei a relevat o creștere semnificativă odată cu adăugarea de polioli reciclat. La 30 pbw de polioli reciclat, duritatea a fost cu 60% mai mare comparativ cu referința. În ce privește fluxul de aer, spuma de referință a prezentat o respirabilitate foarte mare, în timp ce adăugarea a 10 părți de polioli reciclat a scăzut valoarea la 90 L/min. Adăugarea de polioli reciclat la 20 pbw a scăzut și mai mult fluxul de aer, la 20 L/min, în timp ce 30 de părți de polioli reciclat (EXP. 3A) au condus la un nivel foarte ridicat de conținut de celule închise, permițând doar 1 L de aer pe minut să

pătrundă prin pereții celulari. O astfel de permeabilitate scăzută la aer nu poate fi acceptată în practica de producție. Prin urmare, a fost necesară o optimizare suplimentară a procesului pentru a atinge scopul principal al acestei investigații, încorporarea de cantități mai mari de polioli reciclat fără a afecta proprietățile spumei.

### Optimizarea proprietăților spumei poliuretanică prin înlocuirea catalizatorului

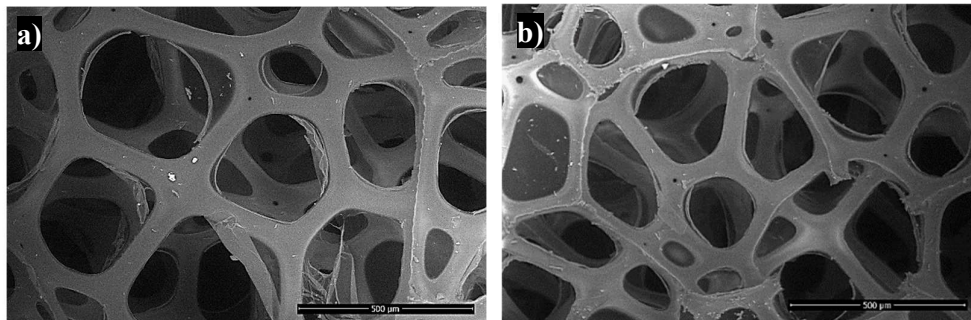
Creșterea cantității de polioli reciclat în formularea de spumă cu densitate scăzută a afectat negativ fluxul de aer. Din acest motiv au fost studiate modalitățile de a menține un nivel ridicat de utilizare a polioliului reciclat fără a afecta negativ fluxul de aer al spumei. Pentru acest studiu s-au studiat trei catalizatori de tip amină și influența lor, păstrând raportul standard polioli: polioli reciclat la 70:30. Tabelul 7 prezintă proprietățile spumei rezultate din această abordare. S-a stabilit anterior că în condițiile EXP. 3A se obține un flux de aer foarte scăzut (1 l/min). Pentru a înțelege mai bine influența catalizatorilor *bis*-[2-(N,N-dimetilamino)etil] eter (Amina 1), respectiv 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan (Amina 2), utilizați în mod curent în aceste formulări (așa cum este cea din EXP 3A) au fost efectuate două experimente în care s-a utilizat doar unul singur dintre acești catalizatori. Rezultatele de la aceste experimente, EXP. 4A și EXP. 5A, au arătat același nivel de utilizare a 0,06 părți catalizator ca fiind optim (testele care au dus la aceste rezultate nu sunt prezentate). Un nivel de utilizare mai mare nu a fost posibil să fie testat în stadiul de laborator în această formulare din cauza reactivității prea mari a acestor catalizatori. Așa cum rezultă din Tabelul 7, proprietățile spumei generate pentru EXP. 4A și EXP. 5A nu au fost satisfăcătoare, în special în cazul fluxului de aer. În contrast, N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]urea (Amina 3), un catalizator de tip amină reactivă care nu a fost utilizat până în prezent pentru asemenea formulări, a fost aplicat la un nivel de utilizare mult mai ridicat în formulare (0,3 părți), fără a afecta reactivitatea întregii formulări de spumă poliuretanică. În mod surprinzător, catalizatorul Amina 3 a permis un flux de aer de spumă foarte mare (87 l/min), aducând această proprietate într-un interval acceptabil. Utilizarea Aminei 3, prin înlocuirea catalizatorilor uzuali Amina 1 și Amina 2 permite în mod evident un nivel de utilizare mai ridicat, de 30 de părți polioli reciclat, așa cum s-a demonstrat în EXP. 6A, în comparație cu setul similar de proprietăți ale spumei obținut în EXP. 2A, unde doar 10 părți de polioli reciclat au fost posibile să fie utilizate cu formula tradițională de catalizator.

**Tabelul 7.** Modificarea proprietăților spumei folosind diferite variante de catalizatori și un raport de 70:30 polioli standard: polioli reciclat

Modificări principale în rețetă EXP	3A	4A	5A	6A
<i>Polioli virgin</i>	70,0	70,0	70,0	70,0
<i>Polioli reciclat</i>	30,0	30,0	30,0	30,0
<i>Amina 1: Amina 2, în raport 1:3</i>	0,06			
<i>Amina 1</i>		0,06		
<i>Amina 2</i>			0,06	
<i>Amina 3</i>				0,30
Results and physical properties				
Timp Creștere (s)	111	111	111	99
Relaxare (%)	-	-	-	-
Densitate (kg/m <sup>3</sup> )	21,57	21,21	21,75	22,70
Duritate CFD-40% (kPa)	5,17	5,57	4,82	4,06
SAG	3,77	4,19	3,36	2,67
Flux de aer (l/min)	1,00	1,00	1,00	87,00
Structura celulară (fină 1.... grosieră 8)	3	3	3	2

### Investigarea structurii celulare a spumelor prin analiza SEM

Figura 4 prezintă imaginile SEM care arată morfologia și structura celulară a spumelor PU flexibile obținute cu polioliul de referință (a) și cu polioliul reciclat 30% (b) folosind Amina 3 ca catalizator.



**Figura 4.** Imagini SEM cu structurile celulare ale spumei PU obținute cu polioli de referință (a) și polioli reciclat 30%, utilizând formularea EXP. 6A (b)

Este evident că dimensiunea structurii celulare este foarte asemănătoare pentru ambele probe de spumă, ceea ce înseamnă că structura morfologică a spumei nu a fost afectată de utilizarea a 30% polioli reciclat. De asemenea, se poate observa că majoritatea celulelor sunt deschise. Fluxul de aer definește câte celule deschise sunt în spuma expandată. Datorită morfologiei celulare similare, valorile debitului de aer pentru spuma obținută cu polioliul de referință și reciclat au fost similare. Dimensiunile celulelor pentru ambele spume obținute cu polioli standard și reciclat au fost între 300 – 400  $\mu\text{m}$ . În plus, grosimea suporturilor celulare este foarte asemănătoare pentru ambele spume. Aceste rezultate confirmă faptul că până la 30% polioli reciclat poate fi utilizat în siguranță în formulări flexibile de spumă PU, în condiții de formulare optimizate.

### Evaluarea testului de emisie pentru spume poliuretanic obținute cu polioli reciclat

Valoarea emisiilor totale pentru spuma de referință (EXP. 1A) a fost de 102 ppm. Compușii organici volatili totali (VOC) generat de pachetul de catalizatori folosit în EXP. 1 (incluzând Amina 1 și Amina 2, în raport 1:3) a fost de 93 ppm. Spuma realizată folosind ca și catalizator Amina 3 și 30 de părți polioli reciclat (EXP. 6A) a avut un VOC total de până la 41 ppm. Diferențele dintre EXP. 1A și EXP. 6A a arătat o reducere de VOC cu aproape 200%, demonstrând că utilizarea Aminei 3 a permis o îmbunătățire semnificativă în ceea ce privește impactul fabricării spumei poliuretanic asupra mediului.

O altă caracteristică importantă care a fost îmbunătățită semnificativ a fost FOG (compuși semivolatili "fogging"). Catalizatorii utilizați pentru EXP. 6A, cu Amina 3 și 30% polioli reciclat au contribuit cu 32 ppm, comparativ cu 93 ppm pentru EXP. 1A. În ceea ce privește valorile totale ale FOG, acestea au fost ridicate și în condițiile EXP. 6A (aproape dublu față de valorile VOC pentru aceeași spumă), deoarece extracția a fost efectuată la o temperatură mai mare pentru analiza FOG (120°C) față de analiza VOC (90°C). Deși diferența dintre contribuția pachetului de catalizatori nu a fost la fel de mare, s-a observat totuși și în acest caz o reducere de 25% la utilizarea Aminei 3.

Rezultatele demonstrează că polioliile reciclate pot fi încorporați cu succes în spume poliuretanic flexibile de joasă densitate prin reglarea cu atenție a formulării și selectarea catalizatorului adecvat de tip amină terțiară [10].

## **Noi metode de producere a deșeurilor de spumă poliuretanică flexibilă cu amprentă redusă de carbon**

Această tehnologie se referă la dezvoltarea inovatoare a unor surfactanți speciali din polieter siliconic, pentru utilizarea lor în spume poliuretanică. Mai exact, au fost obținuți agenți tensioactivi siliconici cu schelete de dimetilsiloxan având atașate grupări funcționale alchil și polieter, care asigură proprietăți îmbunătățite pentru compozițiile spumă poliuretanică flexibile care utilizează polioli de tip polieter carbonat. Agenții activ de suprafață pe bază de silicon de acest tip pot avea grupe funcționale polieterice atât cu masă moleculară mare cât și cu masă moleculară mică, cu precizarea că grupele funcționale din polieter cu masă moleculară mică au un conținut ridicat de oxid de etilenă

Pentru a determina performanța agentului tensioactiv de tip silicon-polieter, s-a realizat o comparație între surfactanți siliconici care conțin o cantitate mai mare de oxid de etilenă și agenții tensioactivi siliconici standard. A fost utilizată o formulare de spumă poliuretanică flexibilă de densitate scăzută. Este important de menționat că a fost selectată cantitatea maximă posibilă de polieter carbonat polioli, pentru a obține cea mai mare sensibilitate a formulării poliuretanică.

Concluzia acestei investigații a fost că spumele poliuretanică care au fost stabilizate prin utilizarea unui surfactant cu un conținut de oxid de etilenă de 100% în substituentul polieter cu greutate moleculară mică sau a unui agent tensioactiv cu un conținut de oxid de etilenă de 75% pe polieterul cu greutate moleculară mică, sunt structurile preferate de surfactanții siliconici polieterici pentru a stabili polioli pe bază de polieter carbonat.

Rezultatele obținute sunt foarte încurajatoare și permit utilizarea polioliilor de tip polieter carbonat ca înlocuitor complet al polioliilor pe bază de petrol. Realizarea acestor agenților tensioactivi speciali din polieter siliconic reprezintă până la ora actuală singura modalitate de a utiliza 100 de părți de polioli pe bază de polieter carbonat într-o formulare de spumă poliuretanică flexibilă. Un surfactant polieter siliconic funcționalizat cu doi polieteri diferiți, în care cel de-al doilea set de grupări funcționale polieter are un conținut de oxid de etilenă de la 70% până la 100% în greutate din conținutul de alchilen-oxid al polieterului, a permis utilizarea 100% polieter carbonat polioli în formularea poliuretanică. Această tehnologie inovativă a fost brevetată recent [11].

**Capitolul 3** oferă o privire de ansamblu asupra materialelor, metodelor de lucru și caracterizare, precum și a echipamentelor utilizate în vederea realizării programului experimental.

**Capitolul 4** prezintă concluziile finale și contribuțiile originale, care pot fi rezumate astfel:

1. Cercetarea a urmărit reciclarea chimică, mai exact glicoliza și acidoliza deșeurilor de spume poliuretanică. La început s-au studiat posibilitățile de scindare a lanțurilor macromoleculare, cu accent pe metoda glicolizei.
2. Optimizarea procedurii de glicoliză a fost realizată prin proiectarea condițiilor de proces care au asigurat eficiența maximă, conducând la cantități corespunzătoare de material glicolizat pentru reutilizare la producerea spumei poliuretanică flexibile.
3. Evaluarea comparativă a procedurilor de glicoliză a indicat că metoda în autoclavă a fost cea mai eficientă, permițând încorporarea avansată a deșeurilor de spumă poliuretanică și oferind un randament mai mare în produs glicolizat. Rezultatele au demonstrat viabilitatea metodei prin recuperarea în întregime a deșeurilor de polieteran, fără a fi necesară o operație de purificare a componentei polioli.

4. Produsele obținute au fost analizate folosind metode instrumentale și analitice care au permis o caracterizare fizico-chimică adecvată. Au fost studiate descompunerea termică, indicele de hidroxil, aciditatea, conținutul de apă, densitatea și vâscozitatea produselor de glicoliză.
5. Rezultatele experimentale au indicat că o creștere a cantității de deșeuri de poliuretan duce la o creștere a vâscozității produsului, dar această problemă poate fi depășită în practica industrială. Indicele de hidroxil, împreună cu alte caracteristici, a demonstrat că produsul a fost glicolizat și deșeurile de spumă poliuretanică flexibilă au fost transformate într-o materie primă adecvată pentru reintroducerea în spuma poliuretanică.
6. Reîncorporarea produsului de glicoliză în spuma poliuretanică a fost realizată cu succes atât în aplicații pe bază de poliester, cât și pe bază de polieter.
7. S-au observat îmbunătățiri ale proprietăților spumei. Încorporarea materialului glicolizat la un nivel scăzut a dus la o densitate mărită a spumei pentru spumele de poliester și polieter.
8. Efectul asupra durității spumei a fost diferit. În spuma de tip poliester, polioliul reciclat a permis un efect de înmuiere, în timp ce în spuma tip polieter a rezultat o duritate ceva mai mare. Pentru ambele tipuri de spume s-a observat o îmbunătățire a rezistenței la tracțiune.
9. Un nivel crescut de polioli reciclat a afectat negativ compresia spumei. În cazul spumei poliuretanică de tip polieter se poate fabrica o spumă cu permeabilitate la aer mai scăzută folosind o cantitate mai mare de polioli reciclat. Aceste spume pot fi utilizate în aplicații speciale în care se dorește o permeabilitate scăzută la aer.
10. Optimizarea procesului a permis o creștere a cantității de polioli reciclat permițând, în același timp, o permeabilitate de aer mai mare. Alegerea corectă a rețetei de formulare cu ajustări corespunzătoare a permis creșterea cantității de polioli reciclat din compoziția de spumă la 5%. Un avantaj important a fost și eliminarea oricărei etape de separare, permițând reciclarea întregului produs de glicoliză.
11. Dezvoltarea ulterioară bazată pe aceste rezultate poate viza utilizarea unei cantități și mai mari de polioli reciclați obținuți prin glicoliză în formulări poliuretanică cu compoziții specifice, identificând cele mai bune condiții de spumare.
12. S-a constatat că procesul de acidoliză este mai potrivit pentru deșeurile de spumă poliuretanică de tip polieter, iar contribuția originală adusă în cadrul acestei teze se referă la realizarea procesului de acidoliză cu acizi carboxilici reînnoibili în stadiul de laborator, precum și la utilizarea îmbunătățită a unui polioli reciclat fabricat industrial.
13. Experimentele de acidoliză la scară de laborator au permis identificarea acizilor succinic și lactic ca agenți de acidoliză pentru recuperarea deșeurilor de spumă poliuretanică de tip polieter prin procesul în autoclavă.
14. După cunoștințele noastre, un proces de acidoliză pentru recuperarea deșeurilor de spumă poliuretanică flexibilă, realizat în autoclavă fără catalizator și folosind acizi carboxilici din materii prime reînnoibile (în special acid lactic și citric) este raportat pentru prima dată în această teză.
15. Un polioli reciclat (repoliol), produs industrial prin acidoliză, poate fi folosit ca materie primă în formulările de spumă poliuretanică flexibilă de densitate joasă, dar poate fi încorporat doar până la 10 părți în greutate fără modificări ale formulării spumei. O creștere suplimentară a conținutului de repoliol afectează proprietățile fizice ale spumei, în special fluxul de aer.
16. Creșterea cantității de polioli reciclat se poate realiza prin înlocuirea catalizatorilor

- standard (amestec de amine terțiare) utilizați în industria poliuretanilor flexibili de joasă densitate cu un catalizator reactiv, N,N'-bis[3-(dimetilamino)propil]uree. Acest catalizator a permis utilizarea unui nivel de polioli reciclat de trei ori mai mare (30%) în comparație cu catalizatorii standard, fără a afecta proprietățile spumei poliuretaneice, asigurând producerea unei spume PU fără defecte și cu un flux de aer optim.
17. A fost evaluat impactul asupra mediului al utilizării acestui catalizator, demonstrând că N'-bis[3-(dimetilamino)propil]ureea poate genera o reducere a emisiilor globale de compuși organici volatili.
  18. Polioli de tip polieter-carbonat reprezintă un progres important în direcția reducerii amprentei de carbon. Cu toate acestea, este dificil să se utilizeze o astfel de materie primă într-o manieră durabilă în industria poliuretanilor atunci când se utilizează un ca surfactant un copolimer polieter silicon standard.
  19. S-a constatat că pornindu-se de la o structură tipică de copolimer silicon-polieter, creșterea până aproape de 100% a conținutului de oxid de etilenă în lanțul scurt de polieter al copolimerului-silicon polieter face posibilă încorporarea de până la 100% polioli de tip polieter carbonat în formula poliuretanică flexibilă. Acest concept inovator a fost validat în brevetul recent emis atât în Europa, cât și în Statele Unite. După cunoștințele noastre, este prima tehnologie care permite o încorporare atât de mare a acestor tipuri de polioli.

Rezultatele acestei lucrări au demonstrat că polioli reciclați pot fi obținuți cu succes prin diferite variante tehnologice din deșeuri de spumă poliuretanică și pot fi reîncorporați eficient în spume poliuretaneice flexibile. Aceste rezultate reprezintă o contribuție la eforturile globale de a fabrica spume poliuretaneice cu impact cât mai scăzut asupra mediului.

## Bibliografie

1. Akindoyo, J.O.; Beg, M.D.H.; Ghazali, S.; Islam, M.R.; Jeyaratnama, N.; Yuvaraj, A.R., Polyurethane types, synthesis and applications - a review. *RSC Adv.* 2016, 6, 114453-114482.
2. Polyurethane Foam Market by Type (Rigid Foam, Flexible Foam, Spray Foam), End-use Industry (Building & Construction, Bedding & Furniture, Automotive, Electronics, Footwear, Packaging, Others), and Region - Global Forecast to 2025. Available online: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polyurethane-foams-market-1251.html> (accessed on 03 December 2020)
3. Gama, N.V.; Ferreira A.; Barros-Timmons, A. Polyurethane foams: past, present, and future. *Materials* 2018, 11, 1841:1-1841:35.
4. The European flexible PU foam market report for 2018, *PU Magazine International* 2019, 16(4), 206-212. Available online: <https://www.gupta-verlag.com/magazines/pu-magazine-international/04-2019> (accessed on 25 May 2020).
5. Ugarte, L.; Calvo-Correas, T.; Gonzalez-Gurrutxaga, I.; Peña-Rodríguez, C.; Etxeberria, O.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A., Towards circular economy: different strategies for polyurethane waste recycling and the obtaining of new products. *Proceedings* 2018, 2, 1490:1-1490:4.
6. Simón, D.; Borreguero, A.M.; de Lucas, A.; Rodríguez, J.F., Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability. *Waste Manag.* 2018, 76, 147-171.
7. Kiss, G.; Rusu, G.; Peter, F.; Tanase, I.; Bandur, G., Recovery of Flexible Polyurethane Foam Waste for Efficient Reuse in Industrial Formulations. *Polymers* 2020, 12, 1533.
8. Kiss, G.; Heisler, L.; Luo, Y.; Pickrell, G. New additives for polyester and flame

- lamination foam. In *Polyurethanes 2012 Technical Conference Proceedings*, Atlanta, Georgia, USA, 24-26 September 2012, American Chemistry Council, **2012**, pp. 419-432, ISBN 978-1-62748-278-
9. Borda, J.; Pásztor, G.; Zsuga, M. Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *68*, 419-422.
  10. **Kiss, G.**; Rusu, G.; Peter, F.; Hulka, I ; Romecki, D.; Bandur, G., Advances in Low-Density Flexible Polyurethane Foams by Optimized Incorporation of High Amount of Recycled Polyol *Polymers* 2021, *13*(11), 1736;
  11. **Kiss, G.**; Heisler L., Silicone surfactant for use in polyurethane foams prepared with polyether carbonate polyols. **2021**, *European Patent EP 3307801B1*.