



MAREK ISBRANDT

**Ekopolirole na bazie odpadowego PLA jako
alternatywne surowce do otrzymywania sztywnych
pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych**

**Eco – polyols based on PLA waste as alternative raw
materials for obtaining rigid polyurethane –
polyisocyanurate foams**

Praca doktorska

wykonana pod kierunkiem

dr hab. inż. Joanny Paciorek - Sadowskiej, prof. uczelni (promotor) oraz
dra inż. Marcina Borowicza (promotor pomocniczy)

Katedra Chemii i Technologii Poliuretanów
Wydział Inżynierii Materiałowej

Bydgoszcz, 2026

*Serdecznie dziękuję Promotorowi mojej rozprawy doktorskiej
Pani dr hab. inż. Joannie Paciorek - Sadowskiej, prof. uczelni
za poświęcony czas, cenne wskazówki, cierpliwość oraz
merytoryczne wsparcie na każdym etapie powstawania tej pracy.*

*Bardzo dziękuję Panu dr. inż. Marcinowi Borowiczowi
za nieocenioną pomocą merytoryczną, gotowość do pomocy zawsze
wtedy, gdy jej potrzebowałem, cenne dyskusje, inspirację,
motywację i wiarę w moje umiejętności.*

*Serdecznie dziękuję również mgr. Pawłowi Sanderowi
za nieustanną obecność, wyrozumiałość, dobre słowo i wsparcie.*

*Pragnę z całego serca podziękować Wszystkim Przyjaciółom, którzy
wspierali mnie na drodze do ukończenia niniejszej pracy doktorskiej.*

*Największe podziękowania kieruję do moich Rodziców i brata.
Dziękuję Wam za to, że zawsze we mnie wierzyliście, za Waszą
bezwarunkową miłość, cierpliwość, troskę i każde słowo otuchy.*

BARDZO DZIĘKUJĘ

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

PLA	polilaktyd, poli(kwas mlekowy)
SPPUR/PIR	sztywne pianki poliuretanowo – poliizocyjanurowe
GOZ	gospodarka o obiegu zamkniętym
PUR	poliuretan/poliuretanowy/poliuretanowe
MDI	4,4' – diizocyjanian difenylometylenu, diizocyjanian difenylometylenu
TDI	2,4 – diizocyjaniano – 1 – metylobenzen, toluilenodiizocyjanian
IPDI	5 – izocyjaniano – 1 – (izocyjanianometylenu) – 1,3,3 – trimetylocykloheksan, diizocyjanian izoforonu
H ₁₂ MDI	4,4' – diizocyjanian dicykloheksylometanu
RIM	reaction injection moulding – reakcyjne formowanie wtryskowe
TPU	thermoplastic polyurethane – poliuretan termoplastyczny
WPU	waterborne polyurethane – wodna dyspersja poliuretanowa
LZO	lotne związki organiczne
NIPU	non – isocyanate polyurethanes – poliuretany otrzymywane metodą bezizocyjanianową
PHB	polihydroksymaślan
PCL	polikaprolakton
PET	politereftalan etylenu
PBS	poli(bursztynian butylenu)
PBAT	poli(adypinian–co–tereftalan butylenu)
PVA	alkohol poliwinylowy
LCA	Life Cycle Assessment – analiza cyklu życia
PDI	diizocyjanian pentametylenu
MDA	4,4'–metylenodianilina (4,4'–diaminodifenylometan)
TDA	toluenodiamina (2,4–diaminotoluen)
MFA	material flow analysis – analiza przepływu materiałów
GDE	glikol dietylenowy bezwodny
GL	gliceryna bezwodna (glicerol)
SC	stearynian cynku bezwodny
PUR/PIR	poliuretanowo – poliizocyjanurowy

PMDI	polimeryczny metylodifenylodiizocyjanian, 4,4'-diizocyjanian difenylometylenu
TCPP	fosforan (V) tris(2-chloro-1-metyloetylu)
DABCO	1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan
^1H NMR	protonowa spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
^{13}C NMR	węglowa spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa
GPC	chromatografia żelowa
THF	tetrahydrofuran
BHT	butylowany hydroksytoluen
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa
CV	coefficient of variation (współczynnik zmienności rozkładu wielkości porów)
CAR	cell aspect ratio, współczynnik anizotropii (współczynnik kształtu komórek)
LK	liczba kwasowa
L_{OH}	liczba hydroksylowa
M_n	liczbowo średnia masa cząsteczkowa
M_w	wagowo średnia masa cząsteczkowa
D	dyspersyjność
λ	współczynnik przewodzenia ciepła
LOI	ograniczony indeks tlenowy
BZT	biochemiczne zapotrzebowanie na tlen
BZT_{28}	maksymalne biochemiczne zapotrzebowanie na tlen zmierzone w ciągu 28 dni badania
TZT	teoretyczne zapotrzebowanie na tlen
D_t	stopień biodegradacji polimeru
d^{20}	gęstość w 20 °C
d^{25}	gęstość w 25 °C
pH^{20}	odczyn pH w 20 °C (ilościowa skala kwasowości i zasadowości)
η^{20}	lepkość dynamiczna w 20 °C
t_w	temperatura wrzenia
T_g	temperatura zeszklenia

f	funkcyjność ekopoliolu
%H ₂ O	procentowa zawartość wody
R	równoważnik chemiczny
R _{NCO} : R _{OH}	stosunek równoważnikowy grup izocyjanianowych do grup hydroksylowych
%NCO	procentowa zawartość grup izocyjanianowych
ΔD_t	różnica podatności na biodegradację
Ref.	pianka/próbka referencyjna
p.p.	punkt procentowy/punkty procentowe

SPIS TREŚCI

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	3
STRESZCZENIE.....	10
ABSTRACT.....	12
WSTĘP	14
I. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	17
1. Historia produkcji materiałów poliuretanowych.....	17
2. Aktualny rozwój produkcji wybranych „zrównoważonych” ekopolioli, biopolioli, polioli z biomasy roślinnej oraz polioli petrochemicznych	23
2.1. Wielkość produkcji ekopolioli pochodzących z recyklingu chemicznego	23
2.1.1. Wolumen produkcji ekopolioli z odpadów PET	24
2.2. Wielkość produkcji biopolioli	25
2.3. Rozwój produkcji polioli pochodzących z biomasy roślinnej	29
2.4. Wielkość produkcji komercyjnych polioli dla przemysłu poliuretanowego.....	31
3. Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ) w przemyśle polimerów	35
3.1. Koncepcja zagospodarowania odpadów w gospodarce o obiegu zamkniętym.....	36
3.2. Projektowanie syntezy polimerów kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym	38
3.3. Recykling mechaniczny w gospodarce cyrkularnej	39
3.4. Recykling chemiczny i depolimeryzacja jako cyrkularność na poziomie molekularnym.....	40
3.5. Grupa estrowa jako budulec polimerów, a gospodarka o obiegu zamkniętym	43
3.6. Polimery biopochodne, biodegradowalne i ich wpływ na gospodarkę o obiegu zamkniętym.....	46
3.7. Ocena cyklu życia jako niezbędny warunek sprawdzenia zgodności polimerów z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym	50
3.8. Przemysł tworzyw sztucznych, a strategia gospodarki o obiegu zamkniętym	51
4. Zasady zrównoważonego rozwoju w przemyśle poliuretanowym – aktualne trendy rozwojowe	53
4.1. Zmniejszenie zależności surowców do syntezy poliuretanów od zasobów kopalnych.....	53
4.2. Zrównoważony rozwój polioli	57
4.3. Projektowanie poliuretanów z myślą o gospodarce o obiegu zamkniętym.....	59
4.4. Optymalizacja produktu o najlepszych parametrach jakościowych	60
4.5. Zmniejszenie zużycia energii i emisji gazów cieplarnianych	61
4.6. Recykling mechaniczny i jego wpływ na zrównoważony rozwój.....	62
4.7. Recykling chemiczny i jego wpływ na zrównoważony rozwój.....	63
4.8. Poliuretany otrzymywane metodą bezizocyjanianową.....	67
4.9. Redukcja zagrożeń chemicznych i zastosowanie zielonej chemii	69
4.10. Trwałość i wydłużenie okresu użytkowania jako zrównoważony rozwój produktów poliuretanowych	71
4.11. Ogólna analiza cyklu życia (LCA)	73

5. Synteza wybranych ekopolioli z polimerów biodegradowalnych	75
5.1. Diol pochodzący z recyklingu chemicznego polihydroksymaślanu	75
5.2. Diol pochodzący z recyklingu chemicznego polikaprolaktonu	76
5.3. Diol pochodzący z recyklingu chemicznego polilaktydu	77
6. Wnioski z części literaturowej	79
 II. CEL I ZAKRES PRACY	82
 III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	84
A. Synteza ekopolioli na bazie polilaktydu	84
7. Surowce do syntezy ekopolioli	84
7.1 PLA - polilaktyd	84
7.2 Glikol dietylenowy bezwodny	84
7.3 Glicerol bezwodny	85
7.4 Stearynian cynku bezwodny	85
8. Metodyka badań właściwości ekopolioli	86
8.1 Oznaczenie liczby kwasowej	86
8.2 Oznaczenie liczby hydroksylowej	86
8.3 Oznaczenie gęstości	88
8.4 Oznaczenie zawartości wody	88
8.5 Oznaczenie pH ekopolioli	88
8.6 Oznaczenie lepkości	88
8.7 Oznaczenie średniej masy cząsteczkowej metodą chromatografii żelowej	88
8.8 Oznaczenie dyspersyjności (polidispersyjności masy molowej)	89
8.9 Oznaczenie funkcyjności ekopolioli	89
8.10 Analiza elementarna	90
8.11 Oznaczenie przemian zachodzących pod wpływem ciepła metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)	90
8.12 Analiza metodą magnetycznego rezonansu jądrowego	90
8.13 Analiza metodą spektroskopii w podczerwieni FTIR	90
9. Metoda syntezy ekopolioli	93
9.1 Zwiększenie skali syntezy ekopolioli	93
9.2 Synteza ekopolioli przy użyciu glikolu dietylenowego	93
9.3 Synteza ekopolioli przy użyciu glicerolu	95
9.4 Wybór ekopolioli o optymalnych właściwościach do dalszych badań	96
10. Omówienie wyników syntezy ekopolioli	97
10.1 Omówienie wyników syntezy ekopolioli na bazie PLA i GDE	97
10.2 Omówienie wyników syntezy ekopolioli na bazie PLA i GL	109

B. Synteza sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie otrzymanych ekopolioli	122
11. Surowce do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych	122
11.1 Purocyn B – surowiec poliizocyjanianowy	122
11.2 Rokopol RF– 551 – polioli petrochemiczny	122
11.3 Tegostab 8460 – środek powierzchniowo czynny	122
11.4 33% r-r DABCO – katalizator tworzenia wiązania uretanowego	123
11.5 33% r-r octanu potasu – katalizator trimeryzacji grup izocyjanianowych	123
11.6 Antiblaze TCPP – środek zmniejszający palność	123
12. Metodyka badań właściwości otrzymanych sztywnych pianek poliuretanowo - poliizocyjanurowych	124
12.1 Sezonowanie sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych	124
12.2 Oznaczenie czasów technologicznych	124
12.3 Oznaczenie gęstości pozornej	124
12.4 Badanie struktury metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM	125
12.5 Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie	127
12.6 Badanie przyspieszonego starzenia	127
12.7 Badanie kruchości	129
12.8 Oznaczenie współczynnika przewodzenia ciepła λ	129
12.9 Oznaczenie chłonności i nasiąkliwości wody	130
12.10 Oznaczenie zawartości komórek zamkniętych	130
12.11 Oznaczenie palności z wykorzystaniem testu spalania Bütlera	131
12.12 Oznaczenie palności z wykorzystaniem ograniczonego indeksu tlenowego (LOI)	131
12.13 Oznaczenie stopnia palności z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego	132
12.14 Oznaczenie podatności na biodegradację sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych	133
12.15 Oznaczenie grup charakterystycznych za pomocą spektroskopii w podczerwieni FTIR	134
13. Synteza sztywnych pianek poliuretanowo - poliizocyjanurowych	135
13.1 Opracowanie formułacji SPPUR/PIR na bazie ekopolioli PLA	135
13.2 Metodyka otrzymywania SPPUR/PIR	136
14. Omówienie wyników syntezy sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych	138
14.1 Przeprowadzenie syntezy SPPUR/PIR	138
14.2 Omówienie wyników właściwości sztywnych pianek poliuretanowo - poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli ODE i OGL	142
14.2.1 Czasy technologiczne SPPUR/PIR	142
14.2.2 Analiza metodą spektroskopii w podczerwieni FTIR	150
14.2.3 Gęstość pozorna	154
14.2.4 Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie	160
14.2.5 Kruchość	166
14.2.6 Przyspieszone starzenie	171
14.2.7 Analiza mikrostruktury	177
14.2.8 Współczynnik przewodzenia ciepła λ	184

14.2.9 Zawartość komórek zamkniętych	187
14.2.10 Nasiąkliwość i chłonność wody	191
14.2.11 Pozostałość po spaleniu (retencja)	197
14.2.12 Indeks tlenowy (LOI)	201
14.2.13 Kalorymetr stożkowy	204
14.2.14 Podatność na biodegradację	213
15. Podsumowanie.....	221
16. Wnioski	225
IV. LITERATURA	229
V. SPIS RYSUNKÓW	244
VI. SPIS TABEL	247
VII. DOROBK NAUKOWY	248

STRESZCZENIE

Przedmiotem rozprawy doktorskiej pt. „Ekopoliole na bazie odpadowego PLA jako alternatywne surowce do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych” było opracowanie sposobu zagospodarowania odpadowego polilaktydu (PLA) pochodzącego z druku 3D poprzez jego recykling chemiczny oraz wykorzystanie otrzymanych ekopolioli do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych (SPPUR/PIR). Praca wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym, ponieważ łączy ograniczenie zużycia surowców petrochemicznych z przedłużeniem cyklu życia odpadowego polimeru biodegradowalnego.

Celem badań było przeprowadzenie recyklingu chemicznego PLA, otrzymanie alkoholi wielowodorotlenowych o właściwościach umożliwiających ich zastosowanie w formułacjach poliuretanowych oraz określenie wpływu rodzaju i udziału ekopoliolu na właściwości otrzymanych pianek. W pracy wykorzystano dwa czynniki transestryfikujące: glikol dietylenowy (GDE) oraz glicerol (GL). Otrzymane serie ekopolioli oznaczono odpowiednio jako ODE i OGL. Zbadano wpływ stosunku PLA do czynnika transestryfikującego na właściwości fizykochemiczne i strukturę otrzymanych produktów.

Ekopoliole poddano kompleksowej charakterystyce obejmującej m.in. oznaczenie liczby hydroksylowej i kwasowej, gęstości, lepkości, zawartości wody, średniej masy cząsteczkowej, dyspersyjności i funkcyjności. Strukturę chemiczną potwierdzono metodami FTIR, ^1H NMR i ^{13}C NMR, natomiast właściwości termiczne określono metodą DSC. Wykazano, że rodzaj i ilość czynnika transestryfikującego istotnie wpływają na budowę i właściwości ekopolioli. Wraz ze zmniejszaniem udziału GDE lub GL wzrastała długość łańcuchów oligomerów, a tym samym masa cząsteczkowa i lepkość. Najwyższe liczby hydroksylowe uzyskano dla ODE 500 (329,49 mg KOH/g) i OGL 500 (543,93 mg KOH/g). Wszystkie analizowane ekopoliole wykazywały wysoką podatność na biodegradację w środowisku glebowym.

W kolejnym etapie opracowano formułacje SPPUR/PIR, w których ekopoliole częściowo zastępowały komercyjny poliol petrochemiczny Rokopol RF – 551. Otrzymane pianki poddano szerokiej ocenie obejmującej czasy technologiczne, gęstość pozorną, strukturę komórkową SEM, wytrzymałość na ściskanie, kruchość, stabilność podczas przyspieszonego starzenia, przewodnictwo cieplne, zawartość komórek zamkniętych, chłonność i nasiąkliwość wody oraz właściwości ogniowe określone testem Bütlera, LOI i z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego. Oceniono również ich podatność na biodegradację.

Wyniki wykazały wyraźny wpływ czynnika transestryfikującego na strukturę i właściwości SPPUR/PIR. Pianki ODE zachowywały wysoki udział komórek zamkniętych (89,56 % – 91,23 %), charakteryzowały się niską gęstością, wysoką wytrzymałością na ściskanie i korzystnymi właściwościami termoizolacyjnymi. Szczególnie korzystne właściwości uzyskano dla ODE 500 przy 0,5 R: gęstość 31,43 kg/m³, wytrzymałość na ściskanie 303,16 kPa, kruchość 0,60 %, około 91 % komórek zamkniętych oraz współczynnik przewodzenia ciepła 0,033 W/(m·K). Pianki OGL wykazywały znacznie silniejsze otwieranie struktury komórkowej przy 0,5 R udział komórek zamkniętych zmniejszał się do około 2,74 % – 6,54 %, co wiązało się ze wzrostem nasiąkliwości i przewodnictwa cieplnego oraz obniżeniem wytrzymałości mechanicznej.

Wprowadzenie ekopolioli w obecności TCPP korzystnie wpływało na zachowanie pianek podczas spalania. Obserwowano zwiększenie pozostałości po spaleniu oraz ograniczenie intensywności rozwoju spalania, potwierdzone wynikami kalymetrii stożkowej. Jednocześnie indeks tlenowy zmieniał się w niewielkim zakresie, pozostając w granicach 24 %obj. O₂. Istotnym rezultatem było również zwiększenie podatności materiałów na biodegradację. Dla pianek ODE stopień biodegradacji D_t wynosił od 47,49 % do 74,25 %, podczas gdy dla pianek OGL wynosił od 10,49 % do 46,21%, wartość dla pianki referencyjnej wynosiła 8,03 %.

Uzyskane wyniki potwierdziły, że recykling chemiczny odpadowego PLA może stanowić skuteczną drogę otrzymywania pełnowartościowych surowców polioliowych do syntezy SPPUR/PIR. Rodzaj czynnika transestryfikującego umożliwia sterowanie strukturą komórkową i profilem właściwości użytkowych pianek. Wyniki wskazują, że nie jest zasadne maksymalne zastępowanie polioliu petrochemicznego, lecz dobór jego udziału do wymaganych właściwości końcowego materiału. Opracowane rozwiązanie pozwala jednocześnie zagospodarować odpadowy PLA, ograniczyć udział surowców petrochemicznych oraz uzyskać materiały o kontrolowanych właściwościach użytkowych, ogniowych i zwiększonej podatności na biodegradację.

ABSTRACT

The doctoral dissertation entitled “Eco-polyols based on PLA waste as alternative raw materials for obtaining rigid polyurethane–polyisocyanurate foams” concerns the development of a method for utilizing waste polylactide (PLA) originating from 3D printing through chemical recycling and the application of the resulting eco-polyols in the synthesis of rigid polyurethane – polyisocyanurate foams (PUR/PIR). The research is consistent with the principles of the circular economy, as it combines the reduction of petrochemical raw material consumption with the extension of the life cycle of waste biodegradable polymer.

The aim of the research was to carry out the chemical recycling of PLA, obtain polyhydroxyl compounds with properties suitable for use in polyurethane formulations, and determine the effect of the type and content of eco-polyol on the properties of the resulting foams. Two transesterification agents were used: diethylene glycol (DEG) and glycerol (GL). The resulting series of eco-polyols were designated ODE and OGL, respectively. The effect of the PLA to transesterification agent ratio on the physicochemical properties and structure of the products was investigated.

The eco-polyols were comprehensively characterized, including determination of hydroxyl and acid values, density, viscosity, water content, average molecular weight, dispersity and functionality. Their chemical structure was confirmed using FTIR, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy, while thermal properties were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The results demonstrated that both the type and amount of transesterification agent significantly affected the structure and properties of the eco-polyols. A decrease in the amount of DEG or GL resulted in longer oligomer chains and, consequently, higher molecular weight and viscosity. The highest hydroxyl values were obtained for ODE 500 (329.49 mg KOH/g) and OGL 500 (543.93 mg KOH/g). All analyzed eco-polyols demonstrated high susceptibility to biodegradation in a soil environment.

In the next stage, PUR/PIR formulations were developed in which the eco-polyols partially replaced the commercial petrochemical polyol Rokopol RF – 551. The resulting foams were subjected to a comprehensive assessment including technological times, apparent density, cellular structure by scanning electron microscopy (SEM), compressive strength, brittleness, dimensional stability during accelerated aging, thermal conductivity, closed-cell content, water absorption and water uptake. Their fire performance was evaluated using the Butler combustion test, limiting oxygen index (LOI) and cone calorimetry. The biodegradation susceptibility of selected foams was also investigated.

The results demonstrated a pronounced effect of the transesterification agent on the structure and properties of the PUR/PIR foams. ODE-based foams maintained a high closed-cell content of 89.56 % – 91.23 %, while exhibiting low density, high compressive strength and favorable thermal insulation properties. Particularly favorable properties were obtained for the ODE 500 formulation at 0.5 R, which exhibited a density of 31.43 kg/m³, compressive strength of 303.16 kPa, brittleness of 0.60 %, approximately 91 % closed cells and a thermal conductivity coefficient of 0.033 W/(m·K). OGL-based foams exhibited considerably stronger cell opening; at 0.5 R, the closed-cell content decreased to approximately 2.74 % – 6.54 %. This was accompanied by increased water absorption and thermal conductivity and a decrease in mechanical strength.

The incorporation of eco-polyols in the presence of TCPF had a favorable effect on the combustion behavior of the foams. An increase in the residue after combustion and a reduction in the intensity of combustion development were observed, as confirmed by cone calorimetry. At the same time, the limiting oxygen index remained relatively stable at approximately 24 vol.% O₂. An important result was also the increased biodegradation susceptibility of the obtained materials. For ODE-based foams, the degree of biodegradation (D_t) ranged from 47.49 % to 74.25 % whereas for OGL-based foams it ranged from 10.49 % to 46.21 % the value obtained for the reference foam was 8.03 %.

The obtained results confirmed that the chemical recycling of waste PLA can constitute an effective route for producing valuable polyol raw materials for the synthesis of PUR/PIR foams. The type of transesterification agent enables the cellular structure and functional properties of the foams to be controlled. The results indicate that maximum replacement of the petrochemical polyol is not necessarily advantageous; rather, its content should be selected according to the required properties of the final material. The developed approach makes it possible to utilize waste PLA, reduce the contribution of petrochemical raw materials and obtain materials with controlled functional and fire properties as well as increased biodegradation susceptibility.

WSTĘP

Coraz lepiej wykształcone społeczeństwo dostrzega zagrażające ludzkości (a zwłaszcza przyszłym pokoleniom) niebezpieczeństwo mające swoje źródło w niepohamowanej eksploatacji zasobów naturalnych oraz produkcji dóbr zaspokajających coraz bardziej wyrafinowane potrzeby obecnej cywilizacji [1]. Ta świadomość skłoniła gremia decyzyjne do podjęcia odpowiednich działań. Już w 1972 roku Klub Rzymski opublikował raport *Limits to Growth*. Przedstawiono w nim teoretyczny model dynamiki rozwoju społeczeństwa, który skupia wokół siebie pięć parametrów: wzrost populacji globu, produkcję żywności, uprzemysłowienie, zanieczyszczenie środowiska i wyczerpywanie się źródeł surowców. W raporcie tym zwrócono uwagę na to, że szybkość wyczerpywania się ziemskich zasobów surowcowych i diametralny wzrost zanieczyszczenia środowiska mogą doprowadzić do niekorzystnych zmian klimatycznych. W konsekwencji dało to podwaliny pod stworzenie doktryny zrównoważonego rozwoju [2]. W tym samym roku na konferencji w Sztokholmie organizowanej przez ONZ ustanowiono program ochrony środowiska naturalnego pod nazwą *United Nations Environment Programme (UNEP)* i jego Radę Zarządzającą (*UNEP GC*). Jej zadaniem jest określanie światowych celów strategicznych dotyczących ochrony środowiska [3].

W 1983 roku komisja *World Commission on Environment and Development* przedstawiła założenia paradygmatu zrównoważonego rozwoju, który określono w stwierdzeniu o konieczności „zaspokajania potrzeb obecnych pokoleń bez naruszenia możliwości przyszłych pokoleń do zaspokojenia swoich potrzeb”. Następnie w 1992 roku zmodyfikowano to stwierdzenie i ukształtowano je w ten sposób, że „ludzkość jest podmiotem zrównoważonego rozwoju, który winien jej zapewnić zdrowe i twórcze życie w harmonii z naturą”. Doktryna zrównoważonego rozwoju zakłada równowagę między trzema głównymi gałęziami: gospodarką, środowiskiem oraz społeczeństwem i nadrzędnie traktuje prowadzenie gospodarki tak, aby nie zagrażała zasobom środowiska naturalnego [1].

Pod koniec XX wieku powyższe podejście można znaleźć w przemyśle poliuretanowym. Mianowicie dużym problemem stało się stosowanie tzw. freonów do produkcji tworzyw spienionych. Związki te w tamtych czasach zaczęły być wycofywane, gdyż silnie wpływały na zubożenie warstwy ozonowej, a ponadto pochodziły z przerobu surowców kopalnych [4].

Aktualnie w branży poliuretanowej naukowcy prowadzą liczne badania nad recyklingiem, zwłaszcza chemicznym odpadów użytkowych i wykorzystaniem naturalnych surowców odnawialnych (olejów roślinnych czy biomasy) jako substytutów

do zastosowania w syntezie materiałów poliuretanowych. Najczęściej wybieraną drogą jest zastępowanie w formulacji poliuretanowej polioli petrochemicznych przez ekopoliole (poliole pochodzące z recyklingu chemicznego) oraz biopoliole pochodzące z przerobu chemicznego surowców roślinnych. Aktualne trendy w branży poliuretanowej determinowane są również przez wycofywanie toksycznych dla środowiska związków, które wynikają z zaostrejających się przepisów prawnych [5].

Aktualnie nie ma jednolitego rozwiązania systemowego, które regulowałoby recykling polimerów biodegradowalnych. Jedyną alternatywą jest kompostowanie, lecz biodegradacja jako proces posiada pozytywne i negatywne aspekty. Mianowicie bardzo dużym plusem jest fakt, że polimery biodegradowalne w warunkach kompostowania rozkładają się całkowicie do wody, dwutlenku węgla lub metanu i biomasy. Natomiast negatywnym oddźwiękiem jest duży koszt składowania i budowy kompostowni tych materiałów, a także nie przynosi to żadnych korzyści ekonomicznych poza czystym sumieniem producenta odpadów. W przyszłości przemysł będzie mierzył się z bardzo dużą ilością odpadów z PLA, których zagospodarowanie w inny sposób niż kompostowanie będzie niosło bardzo duży potencjał materiałowy i ekonomiczny.

Bardzo ważnym aspektem w syntezie materiałów poliuretanowych jest zagospodarowanie odpadów użytkowych z polimerów biodegradowalnych m.in. z polilaktydu (PLA). Prowadzone badania pokazują, że wykorzystanie do syntezy poliuretanów surowca (ekopoliołu z polilaktydu) pochodzącego z recyklingu chemicznego zwiększa podatność na biodegradację tego materiału [6].

Problemami, które muszą zostać wspólnie rozwiązane przez naukę i przemysł są: zagospodarowanie odpadów, wzrastające wymagania dotyczące ochrony środowiska, wyczerpujące się pokłady surowców naturalnych oraz wzrastający popyt na nowe materiały. Nowoczesna gospodarka oraz społeczeństwo oczekują rozwiązań przyjaznych dla środowiska przy jednoczesnym zachowaniu doktryny zrównoważonego rozwoju.

Rozwój gospodarczy związany jest ze zużywaniem surowców kopalnych oraz ochroną środowiska przy niekorzystnym wpływie wielu odpadów na środowisko naturalne. Od wielu lat prowadzone są działania przez naukowców i technologów w przemyśle w kierunku wykorzystania odpadów, nadania im nowej formy oraz ograniczenia ich ilości [7].

Prezentowana praca doktorska łączy wszystkie powyższe aspekty poprzez ograniczenie zużycia polioli petrochemicznych, na rzecz ekopoliole powstałych w wyniku recyklingu chemicznego odpadów z polilaktydu z druku 3D. W ten sposób ogranicza się zaleganie tego tworzywa na wysypiskach, chroniąc środowisko naturalne przed odpadami tworzyw sztucznych. Właściwości uzyskanych ekopoliole z PLA pozwoliły na zastosowanie

ich z powodzeniem jako surowca do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych (SPPUR/PIR), wydłużając w ten sposób „cykl życia” PLA. Idealnie wpisuje się to w doktrynę zrównoważonego rozwoju oraz gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ).

I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Historia produkcji materiałów poliuretanowych

Historia tworzyw poliuretanowych sięga 1849 roku, kiedy Wurtz po raz pierwszy przeprowadził reakcję w wyniku, której uzyskano wiązanie uretanowe. Dokonał tego dzięki wykorzystaniu izocyjanianu potasu i siarczanu dietylowego [8]. Dało to podwaliny do przeprowadzenia reakcji polimeryzacji przez Otto Bayera w 1937 roku. W konsekwencji uzyskano tworzywo poliuretanowe, innowacyjne w tamtych czasach, pod nazwą „Perlon U” uzyskane w reakcji diizocyjanianu heksano-1,6-diolu z butano-1,4-diolem [9,10].

Otto Bayer dzięki swojemu odkryciu rzucił nowe światło na nowy materiał inżynierski. Przeprowadził on bardzo prostą, ale jak ważną z punktu widzenia poliuretanów, reakcję oktano-1,8-diizocyjanianu z 1,4-butanodiolem. Wiedział, że jego odkrycie może być przedmiotem licznych zastosowań produkcyjnych w przyszłości, dlatego prowadził ciągle badania nad jego rozwojem. Podczas II wojny światowej poliuretany w postaci powłok były wykorzystywane przez wojsko niemieckie. Kolejnym ważnym krokiem w rozwoju branży poliuretanowej był patent Williama Hanforda i Donalda Holmesa z firmy E.I. du Pont de Nemours and Company, który dotyczył procesu wytwarzania i przetwarzania lanego poliuretanu. Został on otrzymany w 1942 roku i stanowi fundament przemysłowego wdrożenia rozwiązań związanych z branżą poliuretanową [11].

Działania wojenne zahamowały rozwój komercyjnej sprzedaży wyrobów poliuretanowych. Dopiero w 1947 roku Bayer po pokonaniu licznych trudności technicznych i po upływie prawie 10 lat prac rozwojowych zsyntezował pierwsze sztywne pianki poliuretanowe (PUR). Natomiast w 1952 roku Hochtlen uzyskał po raz pierwszy elastyczną piankę poliuretanową [10,12]. Pierwsze komercyjnie dostępne poliuretany pojawiały się w tym samym roku. Bazowały one na butano-1,4-diolu i diizocyjanianach aromatycznych. Gwałtowny wzrost produkcji tych pianek nastąpił w momencie wprowadzenia na rynek tańszych polioli na bazie glikolu polipropylenowego [11]. W drugiej połowie tego dziesięciolecia poliuretan zaczęto stosować do produkcji elastycznych pianek amortyzujących [13].

W 1956 roku przedsiębiorstwo DuPont wprowadziło na rynek pierwsze polietera, natomiast rok później konkurencyjna firma BASF wdrożyła do sprzedaży ten sam produkt, lecz znacznie tańszy. Takie rozwiązanie przyczyniło się niewątpliwie do rozwoju produkcji poliuretanów formowanych [11].

Dalszym krokiem rozwoju przemysłu poliuretanowego było wprowadzenie w latach 60 XX wieku na rynek MDI (4,4' – diizocyjanianu difenylometylenu), izocyjanianu bardziej reaktywnego niż TDI (2,4 – diizocyjaniano – 1 – metylobenzen), który poszerzył wachlarz zastosowań dla przemysłu pianki sztywnej i elastomerów. W kolejnych latach okazało się, że otrzymywane na bazie izocyjanianów aromatycznych powłoki ulegają żółknięciu i degradacji fotochemicznej. Doprowadziło to do poszukiwania innych rozwiązań, przeciwdziałających temu procesowi. W wyniku tego problemu technologicznego zsyntezowano nowe diizocyjaniany cykloalifatyczne m.in. IPDI (diizocyjanian izoforonu) oraz uwodornionej formy MDI, czyli H₁₂MDI (diizocyjanianu 4,4' – dicykloheksylometanu). Rozwiązania te pchnęły przemysł poliuretanowy ku dalszemu rozwojowi [10].

W 1967 roku naukowcy wprowadzili do przemysłu poliuretanowego sztywne pianki poliuretanowo – poliizocyjanurowe, które charakteryzowały się lepszą stabilnością termiczną, wymiarową oraz odpornością na palność. Dzięki tym właściwościom poszerzył się wachlarz zastosowań tego materiału.

W 1969 roku w Düsseldorfie powstał prototypowy samochód wykonany z tworzyw sztucznych. Składał się on między innymi z poliuretanów różnego rodzaju począwszy od pianki elastycznej, poprzez piankę integralną i kończąc na elastomerze. Poszczególne elementy deski rozdzielczej tego samochodu, głównie panele dekoracyjne zostały wyprodukowane dzięki zastosowaniu nowego w tych czasach procesu RIM (Reaction Injection Moulding), czyli reakcji formowania wtryskowego. W procesie tym reagenty miesza się, a następnie wtryskuje do formy. Technologia ta przyczyniła się do zwiększenia bezpieczeństwa pasażerów, gdyż na przykład wewnętrzna część drzwi wypełniona była pólśztynną pianką [14].

Początki technologii RIM sięgają wczesnych lat 70 XX w. Aktualne technologie RIM związane są z syntezą poliuretanów na bazie komercyjnych systemów izocyjanianowych i poliolowych wraz z wydajnymi układami katalitycznymi oraz środkami pomocniczymi. Technologia ta oparta jest na odpowiednich rozwiązaniach aparaturowych m.in. na wysoko precyzyjnych pompach zębatych dozujących składniki o wysokich lepkościach, co zapewnia dokładność dozowania surowców [10].

Poliuretany w latach 80 XX w. względem globalnej produkcji, jak i zastosowania polimerów zajmowały siódme miejsce [15]. Gwałtowny rozwój produkcji poliuretanów spotkał się z negatywnym wydzwiewkiem ze strony społeczeństwa. Przyczyniła się do tego w głównej mierze katastrofa w Indiach w mieście Bhopal związana z wyciekiem izocyjanianu metylu, który doprowadził do śmierci wielu ludzi oraz skażenia atmosfery. Innymi zarzutami kierowanymi w stronę poliuretanów były stwierdzenia, że elastyczne pianki poliuretanowe stosowane w meblarstwie są palne. W połowie lat 80 ich produkcja stanęła pod znakiem

zapytania w momencie odkrycia dziury w warstwie ozonowej nad Antarktydą i powiązania jej pogłębiania z freonami stosowanymi jako porofory dla tych materiałów. Innym problemem była nierozwiązana kwestia zagospodarowania odpadów poprodukcyjnych i użytkowych. Powyższe zarzuty zmobilizowały producentów do rozwiązania wielu problematycznych kwestii stawianych przez społeczeństwo. Pod koniec lat 80 wprowadzono szereg zmian w technologii poliuretanów mających zniwelować negatywny wydźwięk tego polimeru. Zaczęto stosować wrzące w wyższej temperaturze polimeryczne MDI, zamiast bardziej lotnych TDI. Technolodzy zrezygnowali ze stosowania freonów jako poroforów do materiałów poliuretanowych. Wprowadzono w technologii produkcji poliuretanów ekologiczne środki spieniające, a także związki zmniejszające palność. Odpowiedzią na brak możliwości zagospodarowania odpadów poprodukcyjnych i użytkowych było zastosowanie różnych metod recyklingu (chemicznego, materiałowego, biologicznego czy energetycznego) próbując zagospodarować ponad 80 % odpadów poliuretanowych [16].

W latach 90. XX wieku rozwój poliuretanów coraz bardziej wykraczał poza konwencjonalne pianki, powłoki, kleje i elastomery, w kierunku materiałów o specjalnie zaprojektowanej strukturze molekularnej i właściwościach użytkowych. Podstawową zaletą poliuretanów pozostała jego zdolność do łączenia twardych i miękkich segmentów, co pozwalało badaczom kontrolować elastyczność, twardość, właściwości termiczne, odporność chemiczną i właściwości przetwórcze. Okres ten ustanowił zatem ważne podejście do projektowania materiałów zamiast traktować poliuretan jako pojedynczy materiał, badacze coraz częściej dostosowywali jego morfologię i skład chemiczny do konkretnych zastosowań. Rozwój poliuretanu termoplastycznego (TPU), segmentowanych elastomerów poliuretanowych, specjalistycznych powłok i biomedycznych systemów poliuretanowych przyczynił się do rozszerzenia zastosowania PUR w wymagających zastosowaniach inżynierskich. Późniejsze analizy rozwoju PUR wskazują, że ta wszechstronność strukturalna jest jednym z głównych powodów jego rozwoju w piankach, elastomerach, powłokach, klejach, materiałach biomedycznych [17 – 19].

Jednym z ważnych osiągnięć lat 90. XX wieku i XXI wieku było zastosowanie wodnych dyspersji poliuretanowych (WPU). Konwencjonalne powłoki poliuretanowe na bazie rozpuszczalników organicznych stwarzały obawy dotyczące emisji lotnych związków organicznych (LZO), narażenia pracowników, łatwopalności i wpływu na środowisko. Technologia wodorozcieńczalnych poliuretanów rozwiązała te problemy, dyspergując cząstki poliuretanu w wodzie, zamiast stosować rozpuszczalniki organiczne jako główną fazę ciągłą. W rezultacie naukowcy opracowali coraz bardziej zaawansowane jonowe i niejonowe struktury poliuretanowe, które mogły tworzyć stabilne dyspersje wodne, zachowując jednocześnie

użyteczne właściwości mechaniczne, adhezję, odporność na ścieranie i agresywne związki chemiczne. WPU zyskały następnie na znaczeniu w powłokach, klejach, lakierach samochodowych. Współczesne prace badawcze opisują wodorozcieńczalne poliuretany jako główny kierunek rozwoju technologii poliuretanów o niższej zawartości LZO [20, 21].

Pod koniec lat 90 – tych i na początku XXI wieku kolejnym ważnym kierunkiem badań był rozwój materiałów poliuretanowych z pamięcią kształtu. Struktura materiału poliuretanowego jest odpowiednia do uzyskania właściwości pamięci kształtu, ponieważ twarde segmenty działają jako wzmocnienie matrycy poliuretanowej, podczas gdy elastyczne segmenty zapewniają odwracalną deformację. Naukowcy coraz częściej badali materiały poliuretanowe z pamięcią kształtu do zastosowań w urządzeniach medycznych, tekstyliach i innych zastosowaniach wymagających odwracalnych zmian kształtu. Stanowiło to istotną zmianę koncepcyjną: poliuretan nie był już rozwijany wyłącznie jako pasywny materiał konstrukcyjny lub ochronny, ale również jako materiał zdolny do reagowania na bodźce zewnętrzne, takie jak temperatura. Późniejsze badania rozszerzyły tę koncepcję na systemy poliuretanowe, które były zdolne do przewodzenia prądu, poprzez zastosowanie napełniaczy przewodzących prąd (nanorurki węglowe, grafit, grafen, proszki metali takich jak srebro, miedź, złoto) [22, 23].

W latach 2000 – 2010 przemysł poliuretanowy zaczął priorytetowo traktować pojęcie zrównoważonego rozwoju. Naukowcy w tych czasach ukierunkowali swoje badania na zmniejszenie negatywnego wpływu surowców do syntezy poliuretanów na środowisko naturalne. Skupiono uwagę na możliwości zastąpienia polioli petrochemicznych polioliami ze źródeł odnawialnych, otrzymywanymi m.in. z olejów roślinnych i innych źródeł biomasy. Oleje sojowy, rycynowy, palmowy, rzepakowy i inne oleje roślinne naukowcy modyfikowali chemicznie poprzez procesy takie jak między innymi epoksydacja czy transestryfikacja, w celu uzyskania biopolioli o odpowiednich właściwościach do syntezy materiałów poliuretanowych. Produkowanie biopolioli z olejów roślinnych umożliwiło zmniejszenie zależności od surowców kopalnych. Badania nad biopoliolami polegały na modyfikacji chemicznej, która była konieczna, aby wprowadzić do cząsteczki estrów wyższych kwasów tłuszczowych grupy hydroksylowe. Opierały się one również na kontroli struktury molekularnej (segmenty sztywne i elastyczne) w celu zapewnienia oczekiwanych właściwości użytkowych syntezowanych materiałów poliuretanowych. Naukowcy uzyskiwali nowe produkty na bazie biopolioli o podobnych właściwościach użytkowych jak ich referencje [24 – 26].

Na przełomie pierwszej dekady XXI wieku badania nad materiałami poliuretanowymi na bazie biopolioli rozszerzyły się z syntezy laboratoryjnej na zastosowania przemysłowe w powłokach, elastomerach i sztywnych oraz elastycznych piankach poliuretanowych.

Biopoliiole na bazie olejów roślinnych stały się szczególnie atrakcyjne, ponieważ ich długie łańcuchy kwasów tłuszczowych można było funkcjonalizować poprzez wprowadzenie grup hydroksylowych, tworząc usieciowane poliuretany o elastyczności, hydrofobowości i trwałości przemysłowo użytkowej. Naukowcy połączyli również odnawialne surowce i ekologiczne porofory z formułacjami o wysokiej zawartości napełniaczy lub sieciowaniem z wykorzystaniem UV. W rezultacie zrównoważony rozwój w przemyśle poliuretanów zaczął obejmować nie tylko surowce na bazie źródeł odnawialnych, ale także proces produkcyjny, emisję, zapotrzebowanie na energię w procesie syntezy eko- i biopolioli, a także materiałów poliuretanowych oraz zagospodarowanie produktów po zakończeniu ich cyklu życia [15, 27].

Rok 2010 przyniósł kolejny ważny postęp technologiczny poprzez zastosowanie poliuretanu termoplastycznego w produkcji addytywnej. Połączenie elastyczności, odporności na ścieranie i wytrzymałości mechanicznej TPU sprawiło, że stał się on atrakcyjny dla zastosowań w druku 3D [28].

Wraz z rozwojem nanotechnologii w latach 2010 – 2020, rozwój poliuretanów coraz bardziej zmierzał w kierunku materiałów wielofunkcyjnych, a nie zoptymalizowanych pod kątem tylko jednej właściwości. Zastosowanie napełniaczy przewodzących prąd, takich jak nanorurki węglowe, grafen, cząstki metaliczne i inne nanomateriały, umożliwiło produkcję kompozytów poliuretanowych o wysokiej przewodności elektrycznej, ekranowaniu elektromagnetycznym i ulepszonych właściwościach mechanicznych. Materiały te stały się istotne dla elektroniki, czujników i robotyki oraz innych rozwijających się technologii. Na przykład badania wykazały, że w druku 3D czujników dotykowych opartych na TPU można połączyć elastyczność poliuretanu z komponentami reagującymi na prąd elektryczny, aby tworzyć funkcjonalne urządzenia zamiast konwencjonalnych, pasywnych komponentów polimerowych [29].

Na początku lat dwudziestych XXI wieku zakres badań nad zrównoważonym rozwojem materiałów poliuretanowych rozszerzył się z surowców odnawialnych stosowanych do ich syntezy na cały cykl życia tego materiału. Zmiana ta była istotna, ponieważ konwencjonalnych termoutwardzalnych pianek poliuretanowych i elastomerów nie można przetworzyć, tak jak tworzyw termoplastycznych. Dlatego naukowcy badali glikolizę, hydrolizę, aminolizę, acydolizę, pirolizę i metody termochemiczne w celu uzyskiwania repolioli, które mogą być wykorzystane do syntezy produktów z odpadów poliuretanowych. Recykling i odzysk stały się głównymi priorytetami badawczymi, ponieważ usieciowane struktury, a co za tym idzie trwałość chemiczna sprawiają, że materiały poliuretanowe są użyteczne podczas eksploatacji, ale komplikuje się ich przetwarzanie po zakończeniu cyklu życia [30, 31].

Szczególnie istotnym kierunkiem zrównoważonego rozwoju w latach dwudziestych XXI wieku był rozwój poliuretanów otrzymywanych metodą bezizocyjanianową (NIPU). Konwencjonalna synteza poliuretanów zazwyczaj obejmuje reakcję polioli z di- lub poliizocyjanianami, a obawy dotyczące toksyczności izocyjanianów skłoniły naukowców do poszukiwania alternatywnych metod syntezy. NIPU powszechnie wykorzystują cykliczne węglany i aminy do tworzenia wiązań uretanowych bez użycia konwencjonalnych izocyjanianów. Badania coraz częściej łączą chemię NIPU z zasobami odnawialnymi, zwłaszcza olejami roślinnymi. Zatem rozwój NIPU oznacza odejście od prostego zastępowania składników ropopochodnych w kierunku ponownego rozważenia podstawowych reakcji chemicznych stosowanych w produkcji materiałów poliuretanowych [32].

W latach 2025 – 2026 rozwój materiałów poliuretanowych w coraz większym stopniu koncentruje się na zrównoważonym rozwoju, gospodarce o obiegu zamkniętym, wielofunkcyjności i zmniejszonym wpływie na środowisko. Obecne badania łączą kilka podejść: zastosowanie polioli z recyklingu chemicznego (ekopoliiole) oraz ze źródeł odnawialnych (biopoliiole), bezizocyjanianowe metody syntezy, materiały poliuretanowe nadające się do recyklingu lub ponownego przetwarzania, poliuretan witrimery (nowoczesny polimer łączący wytrzymałość tworzyw termoutwardzalnych ze zdolnością tworzyw termoplastycznych do ponownego recyklingu), zdolność do recyklingu chemicznego materiałów, które zakończyły już swój cykl życia, podatność na biodegradację oraz uzyskiwanie produktów funkcjonalnych o wydłużonej żywotności. Przedstawione trendy badawcze wskazują główne kierunki zrównoważonego rozwoju poliuretanów [33, 34].

2. Aktualny rozwój produkcji wybranych „zrównoważonych” ekopolioli, biopolioli, polioli z biomasy roślinnej oraz polioli petrochemicznych

2.1. Wielkość produkcji ekopolioli pochodzących z recyklingu chemicznego

Na wstępie należy podkreślić bardzo istotny aspekt, mianowicie, że jedynym przedstawicielem ekopolioli produkowanym w skali przemysłowej jest polioli pochodzący z recyklingu chemicznego politereftalanu etylenu (PET). Tworzywo to jest szeroko stosowanym w przemyśle poliestrem, który można poddać reakcji transestryfikacji. Jest on jedynym przedstawicielem ekopolioli, dla którego można przedstawić, wielotysięczną roczną produkcję przemysłową z instalacji komercyjnych. W przypadku pozostałych ekopolioli, czyli polioli z recyklingu chemicznego polilaktydu (PLA), polihydroksymaślanu (PHB) i polikaprolaktonu (PCL) literatura naukowa wskazuje na coraz bardziej zaawansowane metody recyklingu chemicznego tych związków, lecz przemysł nie jest jeszcze „ekonomicznie gotowy” na syntezę tych ekopolioli, a ich światowe wolumeny produkcji komercyjnej są znikome [35].

Sektor ekopolioli konkuruje z ogromnym przemysłem konwencjonalnych polioli petrochemicznych. Pierwszą dekadę XXI wieku należy postrzegać przede wszystkim jako okres rozwoju chemicznego i walidacji procesu technologii przetwarzania PET na polioli. Sama glikoliza PET była już wówczas dobrze ugruntowaną metodą transestryfikacji. W latach 2010 – 2015 ekopolioli poliestrowe pochodzące z PET przeszły z chemii laboratoryjnej do komercyjnych zastosowań w polioliach specjalistycznych. Szczególnie ważnym przykładem jest technologia TEROL firmy Huntsman, oparta na transestryfikacji/glikolizie niskiej jakości odpadów PET, a następnie zastosowaniu powstałych aromatycznych polioli poliestrowych w formulacji poliuretanowej. Do 2014 roku firma Huntsman poinformowała, że rocznie przetwarzała około miliarda butelek PET o pojemności 500 ml na polioli TEROL [36], a w 2014 roku zainstalowała dodatkowy reaktor do produkcji polioli specjalistycznych w swoim zakładzie w Houston, co dało łączny wolumen około 22,7 tys. ton ekopolioli TEROL w tym jednym roku. Jest to istotne, ponieważ dowodzi, że polioli pochodzące z recyklingu chemicznego PET przekroczyły granicę od syntezy laboratoryjnej do ciągłej produkcji przemysłowej już w 2014 roku [37].

Druga ważna ścieżka przemysłowa wyłoniła się dzięki technologii recyklingu firmy Resinate Materials Group, która wykorzystuje recyklingowy PET i pokrewne strumienie poliestrowe do produkcji wielofunkcyjnych polioli poliestrowych [38]. Przegląd naukowy dotyczący chemicznego recyklingu PET z 2022 roku ujawnia istnienie instalacji pilotażowej i zakładu produkcyjnego (firma Resinate Materials Group) o wydajności około 4,5 tys. ton

rocznie dla ekopoliolu pochodzącego z recyklingu chemicznego PET. Proces obejmuje glikolizę recyklingowego PET, a następnie reakcję z hydrofobowymi składnikami, takimi jak dimery kwasów tłuszczowych [39].

Lata 2015 – 2019 w firmie Huntsman w Houston to okres przejścia od produkcji na skalę specjalistyczną do powtarzalnej sprzedaży komercyjnej. Z raportu tej firmy wynika, że od 2015 do 2019 roku firma przetworzyła równowartość 5 miliardów butelek PET o pojemności 500 ml do wyprodukowania około 131,5 tys. ton polioli poliestrowych TEROL (rys. 1). Uśredniając w raportowanym okresie, odpowiada to około 26,3 tys. ton produkcji polioli TEROL rocznie [40].



Rys. 1. Moc produkcyjna firmy Huntsman w latach 2015 – 2019 (opracowanie własne na podstawie literatury [37, 40])

Kluczowy moment w zakresie wydajności nastąpił w 2020 roku, kiedy firma Huntsman uruchomiła na Tajwanie [41] zakład produkcji poliestrów i polioli TEROL o wydajności 22 tys. ton rocznie [42]. Zakład wykorzystuje jako surowiec PET poddany recyklingowi chemicznemu i został zaprojektowany specjalnie z myślą o produkcji komercyjnej. Firma Huntsman poinformowała następnie o globalnym recyklingu odpowiadającym około 1,44 miliarda butelek PET o pojemności 500 ml rocznie, co dowodzi, że produkcja polioli z PET nie jest już jedynie technologią demonstracyjną, ale geograficznie rozproszonym procesem komercyjnym [43].

2.1.1. Wolumen produkcji ekopolioli z odpadów PET

Na podstawie publicznie udokumentowanych danych, minimalna identyfikowalna zdolność produkcyjna ekopolioli pochodzących z recyklingu chemicznego z PET wynosi już dziesiątki tysięcy ton rocznie. Resinate ma zdolność produkcyjną około 4,50 tys. ton rocznie [39], tajwański zakład Huntsman – 22 tys. ton rocznie [42], a fabryka Huntsman w Houston przetwarza około miliarda butelek PET rocznie na około 26,30 tys. ton rocznie polioli TEROL [40]. Firma Kimpur w mieście Düzce (Turcja) ogłosiła w lipcu 2025 roku uruchomienie linii produkcyjnej polioli poliestrowych na bazie PET o mocy 5 tys. ton rocznie [44]. Same te udokumentowane dane wskazują na około 57,80 tys. ton rocznie zidentyfikowanych zdolności produkcyjnych ekopolioli na bazie odpadów PET. Jest to założenie minimalne,

ponieważ nie uwzględnia ono licznych mniejszych producentów, których zdolności produkcyjne nie są ujawniane publicznie.

Warto porównać udokumentowaną zdolność produkcyjną ekopoliole na bazie odpadów PET wynoszącą około 57,80 tys. ton rocznie z całkowitą globalną produkcją poliole poliuretanowych wynoszącą około 8,94 miliona ton w 2025 roku (z czego 6,08 miliona ton przypada na poliole polieterowe [45, 46] i 2,86 miliona ton przypada na poliole poliestrowe [46]). Na tej podstawie, ekopoliole PET stanowią obecnie około 0,65 % globalnego rynku poliole poliuretanowych, przy czym dane te opierają się na udokumentowanych zdolnościach produkcyjnych, a nie na rzeczywistej produkcji. Jeśli uwzględnimy nieudokumentowaną produkcję w Chinach i innych regionach, rzeczywisty odsetek może być wyższy. Jednak dostępne dane nie potwierdzają tezy, że ekopoliole pochodzące z recyklingu chemicznego PET, PLA, PHB i PCL stanowią obecnie 0,65 % globalnej produkcji poliole. Ich znaczenie przemysłowe jest zatem obecnie większe jako strategicznego segmentu poliole specjalistycznych niż jako masowej alternatywy dla poliole ropopochodnych.

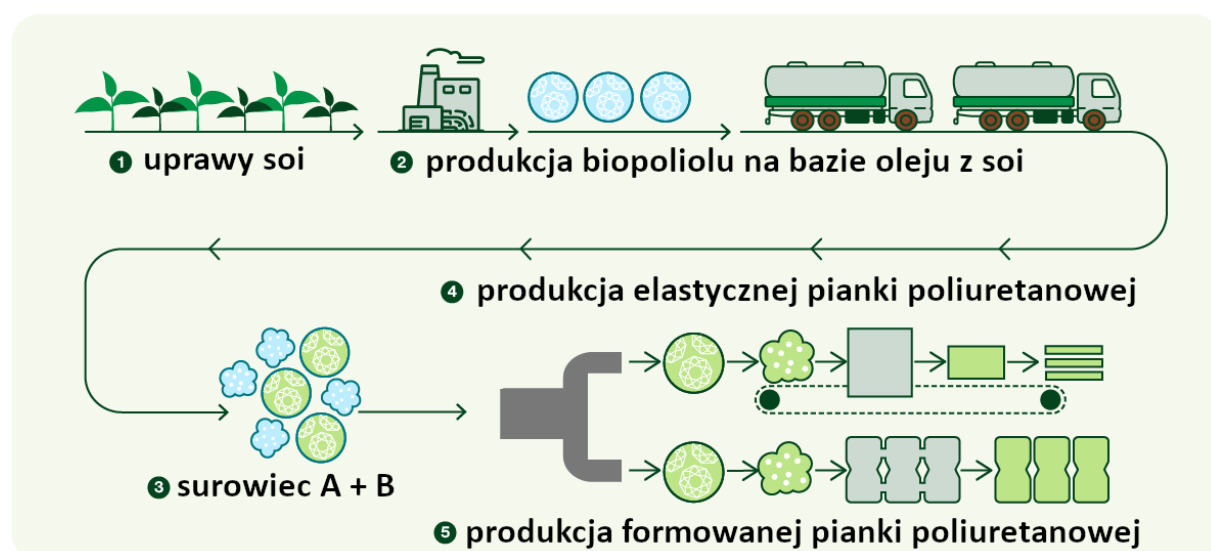
2.2. Wielkość produkcji biopoliole

Na początku XXI wieku poliole z olejów roślinnych były przede wszystkim rozwijającą się technologią oleochemiczną, a nie znaczącym globalnym surowcem do produkcji poliuretanów. Dostrzeżono jej ogromne zalety mianowicie oleje roślinne były odnawialnymi surowcami zawierającymi trójglicerydy, których łańcuchy nienasyconych kwasów tłuszczowych można było chemicznie funkcjonalizować w celu wytworzenia związków zawierających grupy hydroksylowe. Ocena rynku przeprowadzona przez United Soybean Board w 2000 roku wskazała pianki poliuretanowe i spoiwa poliuretanowe jako ważne potencjalne zastosowania dla biopoliole pochodzących z olejów naturalnych takich jak olej sojowy, palmowy i rycynowy. Zatem okres 2000 – 2005 należy postrzegać jako fazę rozwoju technologii syntezy biopoliole i ich pierwszej komercjalizacji [47].

W połowie dekady nastąpiło zdecydowane przejście od syntezy w skali laboratoryjnej do pierwszego komercyjnego biopoliole w tym przypadku zsyntezowanego z oleju sojowego. Nazwa handlowa tego biopoliole to SoyOyl®. Produkowany był przez Urethane Soy Systems, i stosowany w sztywnych i elastycznych piankach poliuretanowych, w tym w komponentach samochodowych i podkładach dywanowych [48]. Ocena technologiczna Departamentu Energii Stanów Zjednoczonych NREL (National Renewable Energy Laboratory) opublikowana w 2004 roku udokumentowała zastosowanie SoyOyl® w produktach motoryzacyjnych i przemysłowych, wykazując, że biopoliole pochodzące z olejów roślinnych przekroczyły

już granicę chemii laboratoryjnej i znalazły zastosowanie w komercyjnych formułacjach poliuretanowych [49].

Szczególnie ważnym kamieniem milowym była komercjalizacja biopolioli na bazie soi BiOH[®] przez firmę Cargill w 2005 roku. W tym roku utworzono dedykowaną infrastrukturę produkcyjną. Współczesne raporty przemysłowe opisywały jego zakład w Chicago z 2008 roku jako zakład „o skali światowej”, podczas gdy produkcja na rynek Ameryki Łacińskiej odbywała się już w Brazylii. Znaczenie tego rozwoju nie polegało jedynie na produkcji kolejnego związku chemicznego pochodzenia biologicznego: poliole z olejów roślinnych stały się składnikiem typu drop-in lub częściowego substytutu w istniejących łańcuchach dostaw elastycznej i formowanej pianki poliuretanowej (rys. 2), w szczególności w sektorze mebli i siedzeń samochodowych [50].



Rys. 2. Ogólny schemat produkcji elastycznej i formowanej pianki PUR na bazie biopolioli z soi (opracowanie własne na podstawie literatury [50])

Najwcześniejszy, w miarę użyteczny obraz ilościowy pochodzi z danych o zdolnościach produkcyjnych przemysłu zebranych w roku 2009. Natomiast już w roku 2002 Firma Urethane Soy Systems zgłosiła około 27 tys. ton mocy produkcyjnych SoyOyl[®] na rok [51]. Późniejsze zestawienie danych (2009 rok) głównych producentów biopolioli wykazało około 10 tys. ton wolumenu przerobowego firmy Cargill dla biopoliolu BiOH[®] z oleju sojowego, 23 – 34 tys. ton mocy produkcyjnych firmy Urethane Soy Systems dla biopoliolu SoyOyl[®] również z oleju sojowego, około 8 tys. ton wolumenu produkcyjnego firmy Mitsui Chemicals w zakresie poliole z oleju rycynowego i około 1 tys. ton mocy przerobowych firmy IFS Chemicals jako przemysłowego producenta poliole z oleju rzepakowego. Zsumowanie powyższych danych produkcyjnych daje wynik około 42 – 53 tys. ton produkowanych biopolioli w 2009 roku [52].

W 2016 roku nastąpił znaczny wzrost produkcji biopolioli z oleju rycynowego ponieważ w Indiach firma Mitsui Chemicals założyła Vithal Castor Polyols. Zakład rozpoczął działalność komercyjną w styczniu, osiągając roczną zdolność produkcyjną na poziomie 8 tys. ton biopolioli z oleju rycynowego. Olej rycynowy jest szczególnie atrakcyjny, ponieważ zawarte w nim grupy hydroksylowe pochodzące z kwasu rycynolowego zmniejszają wymagany stopień funkcjonalizacji w porównaniu z olejem sojowym, rzepakowym i słonecznikowym. Zakład stanowił zatem istotny technologiczny krok w rozwoju przemysłowych biopolioli z oleju roślinnego, szczególnie w zastosowaniach w branży motoryzacyjnej i izolacyjnej w Azji [53].

W 2018 r. opublikowano wartość globalnego rynku produkcji biopolioli i oszacowano go na około 1,104 mln ton przy zgłoszonej wartości rynkowej wynoszącej około 3,077 mld USD (rys. 3). Wartość ta została podana w artykule przeglądowym dotyczącym poliuretanów produkowanych z olejów roślinnych, w którym szacunki dotyczące wolumenu produkcji biopolioli przypisano firmie MarketsandMarkets. Niemniej jednak, dane te wskazują, że rynek biopolioli wzrósł z 42 – 53 tys. ton produkowanych biopolioli w 2009 roku do ponad 1,104 mln ton w 2018 r. [54].



Rys. 3. Wielkość globalnego rynku produkcji biopolioli w 2018 roku (opracowanie własne na podstawie literatury [52, 54])

Wielkość produkcji biopoliole w 2024 r., wyniosła około 1,290 mln ton. Wzrost o 16,8 % na przełomie 6 lat napędzany był rosnącymi wymaganiami na temat ochrony środowiska oraz ukierunkowaniem na odnawialne źródła surowców do produkcji poliuretanów. Biopoliole szeroko stosowano do syntezy elastycznych i sztywnych pianek poliuretanowych w sektorach budowlanym, motoryzacyjnym, meblarskim i opakowaniowym. Ameryka Północna była liderem pod względem zużycia biopoliole z wynikiem 0,485 mln ton, następnie Europa z 0,418 mln ton i Azja z 0,312 mln ton. Głównymi surowcami do syntezy biopoliole były olej sojowy, olej rycynowy i olej palmowy. Producenci łączyli biopoliole z systemami piankowymi, aby zmniejszyć zależność od surowców ropopochodnych i zminimalizować emisję lotnych związków organicznych. Zapotrzebowanie na wysokowydajne, biodegradowalne biopoliole doprowadziło do wzmożonej aktywności badawczo – rozwojowej wśród producentów, czego dowodem było ponad 480 zgłoszeń patentowych w 2024 roku [55].

Aktualnie poliole produkowane na bazie olejów roślinnych stanowią ugruntowaną technologię przemysłową, a produkty komercyjne oparte są głównie na olejach sojowym [48, 50], rycynowym [53] i rzepakowym [56]. Obecne portfolio BiOH[®] firmy Cargill wciąż koncentruje się na biopoliole pochodzących z oleju sojowego do produkcji pianek poliuretanowych [50], podczas gdy obecne portfolio SOVERMOL[®] firmy BASF obejmuje znacznie szerszą gamę biopoliole pochodzących z olejów naturalnych (głównie oleju rycynowego i rzepakowego) do produkcji powłok poliuretanowych i zastosowań specjalistycznych [56]. Biopoliole stają się coraz bardziej znane w przemyśle, a chemia olejów roślinnych jest już zintegrowana z głównymi łańcuchami dostaw biopoliole jako surowców do syntezy materiałów poliuretanowych, a nie ograniczona do produktów demonstracyjnych.

Podsumowując na początku XXI wieku globalna produkcja biopoliole z olejów roślinnych znajdowała się wciąż na wczesnym etapie rozwoju komercyjnego. W 2002 r. firma Urethane Soy Systems dysponowała około 27 tys. ton rocznie mocy produkcyjnych biopoliole z oleju sojowego [51]. W 2009 r. doszło do około 100 % wzrostu produkcji biopoliole na świecie, a potwierdzone moce produkcyjne kilku firm (Cargill, Urethane Soy Systems, Mitsui Chemicals i IFS Chemicals) wynosiły około 42 – 53 tys. ton rocznie [52]. Dane z 2018 r. przedstawiają, że globalny rynek biopoliole osiągnął wartość na poziomie około 1,104 mln ton [54] i stanowi to diametralny wzrost o ponad 2000 % w porównaniu z rokiem 2009. Aktualne dane z 2024 roku o produkcji światowej biopoliole na poziomie około 1,290 mln ton [55] świadczą o wyhamowującym wzroście komercyjnej sprzedaży biopoliole sięgającej już tylko 16,8 %.

2.3. Rozwój produkcji polioli pochodzących z biomasy roślinnej

Rozwój polioli z biomasy roślinnej nastąpił na początku XXI wieku, głównie w odpowiedzi na potrzebę zmniejszenia zależności przemysłu poliuretanowego od surowców kopalnych. Otrzymywano je z biomasy lignocelulozowej i jej składników, w szczególności ligniny, celulozy, hemicelulozy, skrobi i cukrów. W latach 2000 – 2026 badania nad tymi poliolami przeszły od etapu przygotowania i charakteryzacji w skali laboratoryjnej w kierunku intensyfikacji procesów, skalowania i walidacji przemysłowej. Niemniej jednak, literatura naukowa wskazuje, że to przejście pozostaje znacznie mniej zaawansowane niż obserwowane w przypadku biopolioli pochodzących z olejów roślinnych [57].

Wśród zasobów biomasy roślinnej lignina cieszy się szczególnie dużym zainteresowaniem jako prekursor polioli do syntezy materiałów poliuretanowych. Lignina to aromatyczny biopolimer zawierający grupy hydroksylowe, wytwarzany głównie jako produkt uboczny przemysłu celulozowo – papierniczego. Jej struktura chemiczna zapewnia obecność fenolowych i alifatycznych grup hydroksylowych, które mogą uczestniczyć w tworzeniu materiałów poliuretanowych bezpośrednio lub po chemicznej funkcjonalizacji. Główne metody badane w celu przekształcania ligniny w poliole obejmują upłynnianie, oksyalkilację, fenolację i depolimeryzację. Procesy te mają na celu zwiększenie dostępności i reaktywności grup hydroksylowych oraz przekształcenie stałej ligniny w produkty ciekłe, kompatybilne z konwencjonalnymi formułacjami poliuretanowymi [58].

W drugiej połowie lat 20. XXI wieku synteza polioli na bazie biomasy roślinnej (ligniny) została pomyślnie przeniesiona z reaktorów laboratoryjnych o pojemności 15 ml do reaktorów o pojemności 5 l, a partie produkcyjne wytworzyły około 1 – 1,5 kg polioliu na bazie ligniny w 2025 roku. Stanowi to znaczący krok technologiczny w kierunku zwiększenia skali do przemysłowej [59].

Poliole pochodzące z biomasy roślinnej badano również z surowców celulozowych, skrobiowych i cukrowych. Celuloza i skrobia zawierają liczne grupy hydroksylowe i dlatego mogą być chemicznie modyfikowane lub upłynniane w celu uzyskania produktów typu polioliowego [60]. Jednak literatura naukowa opisuje głównie formułacje laboratoryjne i eksperymentalne, a nie globalne wielkości produkcji komercyjnej. Na przykład, najnowsze badania nad poliolami na bazie celulozy wykazały ich przydatność w elastycznych piankach poliuretanowych [61].

Jednym z niewielu publicznie udokumentowanych przykładów istotnych dla przejścia od biomasy roślinnej do komercyjnej produkcji polioli jest łódzka firma PolyLabs, która opracowała biopoliole z wykorzystaniem produktów ubocznych przemysłu leśnego. Firma PolyLabs obecnie określa te surowce jako poliole przeznaczone do zastosowań w produkcji

sztynnych pianek poliuretanowych do izolacji termicznej oraz elastycznych pianek poliuretanowych [62].

Kolejną istotną kategorią komercyjną są poliole polieterowe na bazie cukru (sacharozy). PCC Rokita SA publicznie poinformowała o budowie zakładu produkcyjnego poliole polieterowych, głównie poliole cukrowych na bazie sacharozy i sorbitolu, o zdolności produkcyjnej 10 tys. ton rocznie. Stanowi to udokumentowany dowód istnienia przemysłowej instalacji produkcyjnej dedykowanej poliolom cukrowym [63]. PCC Rokita SA posiada w swoim portfolio 13 poliole polieterowych na bazie cukrów i są one przeznaczone głównie do syntezy sztywnej pianki poliuretanowej [64].

W latach 2010 – 2020 wzrosła intensywność badań i zainteresowanie przemysłu, szczególnie w odniesieniu do ligniny i innych zasobów lignocelulozowych. W ramach projektów demonstracyjnych rozpoczęto badania nad przekształcaniem ligniny w ciekłe poliole i ich wykorzystaniem w formulacjach poliuretanowych. Na przykład, europejski projekt BIOCORE zademonstrował metody oparte na ligninie i poinformował o produkcji 25-kilogramowej partii żywicy poliuretanowej na bazie systemu zawierającego ligninę, z późniejszymi planami produkcji na większą skalę. Stanowi to udokumentowaną walidację procesu [65].

Poliole pochodzące z ligniny charakteryzują się jednak badaniami i działaniami pilotażowymi, a nie udokumentowaną produkcją komercyjną na dużą skalę. W przeglądzie naukowym z 2022 roku jednoznacznie stwierdzono, że poliole na bazie ligniny nie były wówczas produkowane przemysłowo. Ta obserwacja jest istotna przy ocenie globalnej wielkości produkcji poliole pochodzących z biomasy roślinnej: dostępności dużych ilości ligniny jako surowca pochodzącego z biomasy nie należy interpretować jako równoważnej z produkcją poliole pochodzących z ligniny. Ponad 90 % ligniny jest nadal wykorzystywana do odzyskiwania energii lub do zastosowań innych niż produkcja poliole przeznaczonych do syntezy materiałów poliuretanowych. W związku z tym globalna roczna ilość ligniny dostępnej jako surowiec nie może być w uzasadniony sposób ujmowana jako globalna wielkość produkcji poliole poliuretanowych na bazie ligniny [58].

Podsumowując globalna wielkość produkcji nie jest raportowana w literaturze naukowej i przemysłowej w wystarczająco szczegółowej i weryfikowalnej formie. Poliole pochodzące z biomasy roślinnej stanowią nowy i rozwijający się technologicznie segment sektora surowców poliuretanowych, a ich komercjalizacja jest nadal znacznie mniej rozwinięta niż w przypadku biopoliole pochodzących z olejów roślinnych [58].

2.4. Wielkość produkcji komercyjnych polioli dla przemysłu poliuretanowego

Przemysłowy rozwój materiałów poliuretanowych, a zarazem polioli do ich produkcji rozpoczął się w Europie pod koniec lat 30. XX wieku, po fundamentalnych pracach Otto Bayera [9]. Pierwsze materiały poliuretanowe uzyskano w 1937 roku, a pierwsze komercyjne zastosowania poliuretanu wprowadzono w 1942 roku [11]. W latach 40 – tych XX wieku otrzymywanie polioli poliestrowych stanowiło główną technologię polioli dostępną dla rozwijającego się przemysłu poliuretanowego. Następnie firma I.G. Farben wprowadziła poliole poliestrowe na rynek w ramach rodziny produktów Desmophen®. Zatem okres ten stanowi początek komercyjnej chemii poliuretanów opartej głównie na poliolach poliestrowych, a nie na technologii polioli polieterowych, która później stała się dominująca pod względem wolumenu produkcji [66].

Przejsięcie z systemów poliuretanowych na bazie poliestrów na systemy polieterowe było jednym ze znaczących osiągnięć technologicznych w przemyśle poliuretanowym. Elastyczne pianki poliuretanowe były początkowo produkowane głównie z polioli poliestrowych, ale materiały te wykazywały niewystarczającą stabilność hydrolityczną w niektórych warunkach eksploatacyjnych. Wprowadzenie polioli polieterowych na bazie tlenków alkilenowych, zwłaszcza tlenku propylenu i tlenku etylenu, znacznie poprawiło trwałość i właściwości przetwórcze elastycznych pianek poliuretanowych. Komercyjna technologia otrzymywania polioli polieterowych została wprowadzona w połowie lat 50. XX wieku, a wśród firm zaangażowanych we wczesny rozwój i komercjalizację tych polioli znalazły się Union Carbide, BASF Wyandotte i Dow [67].

Wprowadzenie polioli polieterowych na rynek było ściśle związane z rozwojem technologii jednoetapowego spieniania poliuretanów. Około 1957 – 1958 roku połączenie polioli polieterowych, katalizatorów cynoorganicznych i aminowych oraz surfaktantów silikonowych umożliwiło ekonomicznie atrakcyjną produkcję elastycznych pianek poliuretanowych. Przewaga technologiczna polioli polieterowych, a w szczególności ich odporność na hydrolizę w porównaniu z wieloma systemami na bazie poliestrów, zaowocowała ich szybką ekspansją w przemyśle meblarskim, materacowym i motoryzacyjnym. W rezultacie poliole polieterowe stały się dominującą klasą polioli poliuretanowych, podczas gdy poliole poliestrowe zachowały ważne, specjalistyczne zastosowania [67].

Skala przemysłowa sektora polioli znacznie wzrosła w latach 60. i 70. XX wieku, wraz z wejściem pianek poliuretanowych i elastomerów do zastosowań na rynku masowym. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych w 1973 roku wykazała, że do produkcji pianki poliuretanowej w Stanach Zjednoczonych zużyto około 526 tys. ton polioli polieterowych i polioli poliestrowych. Wykazała ona również, że pięciu głównych producentów (BASF

Wyandotte, Dow Chemical, Jefferson Chemical, Olin i Union Carbide) odpowiadało za ponad 80 % amerykańskiej produkcji polioli polieterowych w tamtym czasie [68].

W latach 80. i 90. XX wieku poliole polieterowe stały się dominujące pod względem wolumenu produkcji komercyjnych polioli poliuretanowych. Z kolei poliole poliestrowe pełniły ważną funkcję w produkcji elastomerów, powłok, klejów i sztywnych pianek poliuretanowych. Rozróżnienie technologiczne między tymi dwiema klasami stawało się coraz bardziej wyraźne: poliole polieterowe kojarzono głównie z piankami elastycznymi i półelastycznymi, natomiast poliole poliestrowe były szczególnie atrakcyjne tam, gdzie wymagana była wyższa wytrzymałość mechaniczna, odporność chemiczna lub odporność termiczna [24].

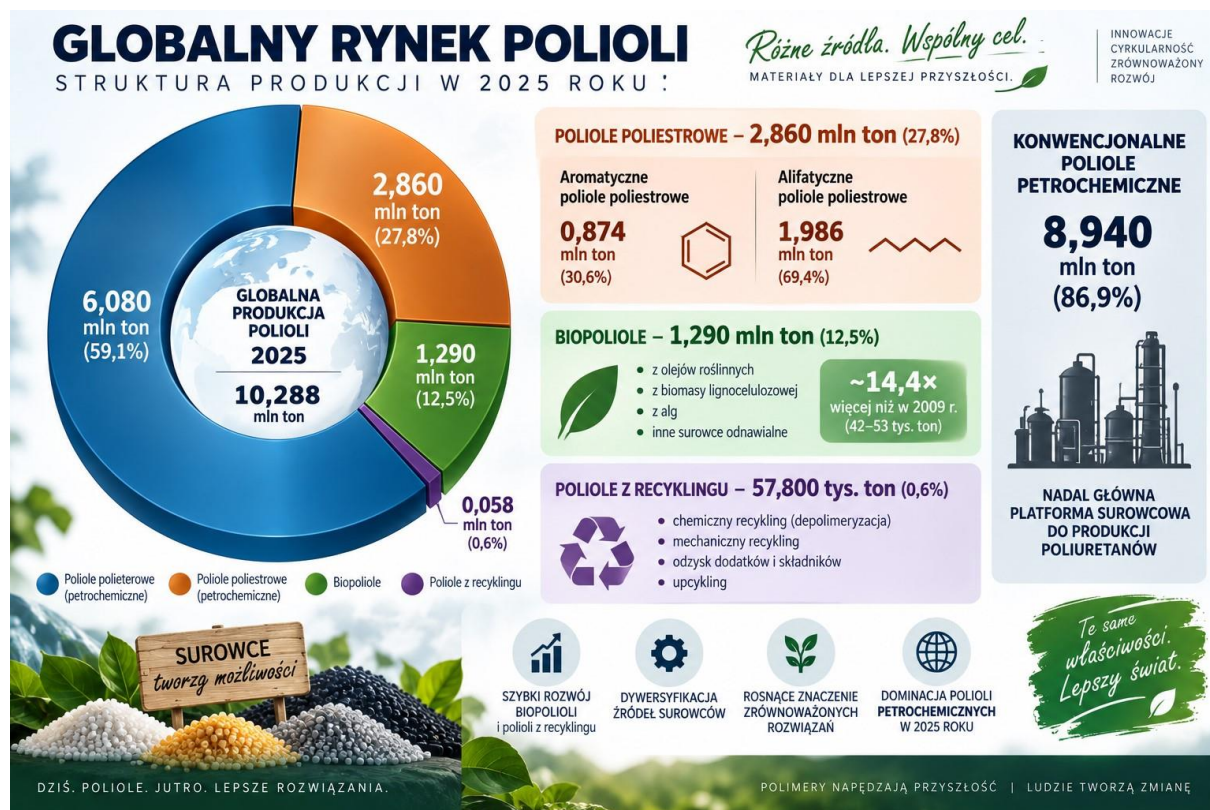
Na początku XXI wieku komercyjne poliole petrochemiczne stały się globalnym surowcem o dużej skali produkcji. W 2000 r. światowa produkcja polioli wynosiła 4,53 mln ton (3,45 mln ton polioli polieterowych i 1,08 mln ton polioli poliestrowych). Dwa lata później wolumen produkcji wynosił 5,16 mln ton polioli (3,92 mln ton polioli polieterowych i 1,24 mln ton polioli poliestrowych). Podczas gdy w 2004 r. odnotowano dalszy wzrost produkcji polioli do wartości 5,80 mln ton (4,32 mln ton polioli polieterowych i 1,48 mln ton polioli poliestrowych) [15].

W 2014 roku globalna produkcja surowców polioliowych nadal wzrastała w porównaniu do początku XXI wieku i wynosiła już 9,108 mln ton (7,147 mln ton polioli polieterowych i 1,961 mln ton polioli poliestrowych). W połowie pierwszej dekady XXI wieku wolumen produkcji wynosił 9,479 mln ton (7,439 mln ton polioli polieterowych i 2,040 mln ton polioli poliestrowych). Natomiast w 2016 r. wzrósł o około 5 % do wartości 9,952 mln ton (7,800 mln ton polioli polieterowych i 2,152 mln ton polioli poliestrowych) w porównaniu z rokiem 2015 [69].

Powyższe dane przedstawiają ogromny ponad 219 % wzrost sektora komercyjnych polioli petrochemicznych jaki nastąpił w latach 2000 – 2016. Globalna wielkość produkcji polioli polieterowych i polioli poliestrowych wzrosła z 4,530 mln ton w 2000 r. [15] do 9,952 mln ton w 2016 r. [69]. Świadczy to o średniorocznym wzroście globalnej produkcji polioli komercyjnych na poziomie około 339 tys. ton.

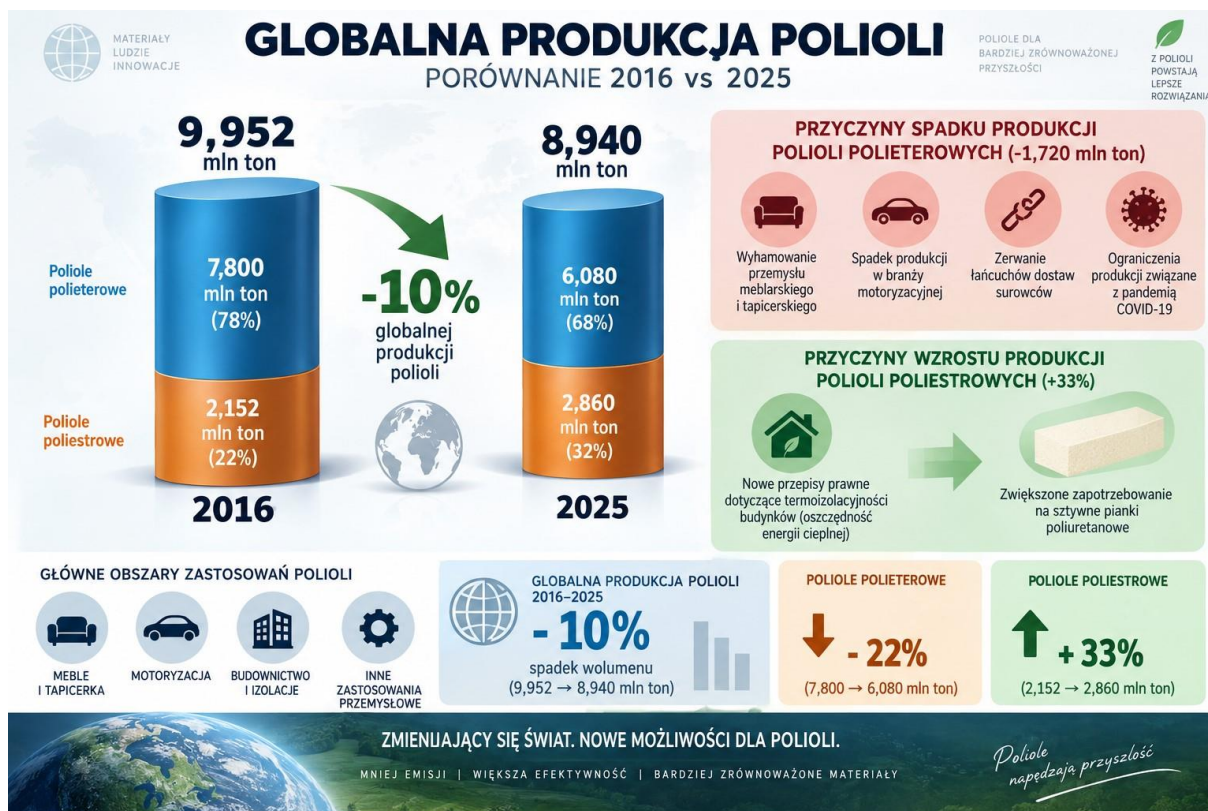
Współczesna struktura rynku potwierdza utrzymującą się dominację konwencjonalnych polioli petrochemicznych. W 2025 roku same poliole polieterowe stanowiły około 6,080 miliona ton globalnej produkcji polioli przeznaczonych do syntezy poliuretanów. Poliole poliestrowe łącznie stanowiły nieco poniżej jednej trzeciej globalnej produkcji polioli co dawało wolumen 2,860 miliona ton, a produkcja samych aromatycznych polioli poliestrowych wyniosła około 874 tys. ton, a alifatycznych polioli poliestrowych

1,986 miliona ton [46]. Dane przedstawiają, że pomimo szybkiego rozwoju biopolioli (około 1,290 mln ton) [55] i polioli z recyklingu (57,800 tys. ton) [39, 40, 42, 44], konwencjonalne poliole petrochemiczne (około 8,940 miliona ton) [46] nadal stanowią główną platformę surowcową do produkcji poliuretanów w 2025 roku (rys. 4).



Rys. 4. Wielkość globalnej produkcji polioli w 2025 roku (opracowanie własne na podstawie literatury [39, 40, 42, 44, 46, 55])

Porównując aktualne dane globalnej produkcji polioli z 2016 rokiem (rys. 5) doszło do obniżenia wolumenu z 9,952 mln ton (7,800 mln ton polioli polieterowych i 2,152 mln ton polioli poliestrowych) [69] do 8,940 miliona ton (6,080 miliona ton przypada na poliole polieterowe [45, 46] i 2,860 miliona ton przypada na poliole poliestrowe [46]). Globalna produkcja polioli przeznaczonych do syntezy materiałów poliuretanowych obniżyła się o około 10 % w ciągu ostatnich 9 lat i główną przyczyną był spadek produkcji polioli poliestrowych o 1,720 miliona ton, co związane było z wyhamowaniem przemysłu meblarskiego, tapicerskiego i motoryzacyjnego, a także zerwaniem łańcuchów dostaw surowców i ograniczeniem produkcji finalnych produktów poliuretanowych związanych z pandemią COVID – 19. W tym samym czasie światowa produkcja polioli poliestrowych wzrosła o około 33 %, gdyż weszły w życie nowe wymagania techniczne związane z termoizolacją budynków (oszczędnością energii cieplnej) i w związku z tym zwiększonym zapotrzebowaniem na sztywne pianki poliuretanowe [46].



Rys. 5. Globalna produkcja polioli w 2016 i 2025 roku (opracowanie własne na podstawie literatury [45, 46, 69])

3. Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ) w przemyśle polimerów

Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ) zyskała na znaczeniu w ostatnich latach jako alternatywa dla tradycyjnego liniowego modelu ekonomicznego (rys. 6), który podąża za schematem „weź – wyprodukuj – wyrzuć”. W przeciwieństwie do tego GOZ ma na celu minimalizację odpadów i maksymalizację ponownego wykorzystania materiałów, co ostatecznie prowadzi do bardziej zrównoważonego systemu.



Rys. 6. Porównanie liniowego modelu ekonomicznego z gospodarką o obiegu zamkniętym (opracowanie własne na podstawie literatury [70])

Koncepcję GOZ stosuje się w różnych branżach, a jednym z sektorów, w których jej wpływ jest najbardziej znaczący, jest przemysł polimerów. Polimery, które są materiałami syntetycznymi wykonanymi z monomerów, są integralną częścią wielu produktów używanych w życiu codziennym, od opakowań po części samochodowe, elektronikę i urządzenia medyczne. Jednak w ostatnich czasach przemysł polimerów był ostro krytykowany za zanieczyszczanie środowiska, głównie ze względu na niebiodegradowalną naturę wielu polimerów syntetycznych i rosnącą ilość odpadów z tworzyw sztucznych. Przejście na gospodarkę o obiegu zamkniętym w przemyśle polimerów jest postrzegane jako kluczowy krok w rozwiązaniu tych wyzwań [70].

3.1. Koncepcja zagospodarowania odpadów w gospodarce o obiegu zamkniętym

Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ) w przemyśle polimerów oznacza systemowe przejście od liniowego przepływu materiałów, czyli wydobywanie surowców, syntezę polimerów, wytwarzanie produktów, użytkowanie, utylizację do systemu, w którym materiały polimerowe, składniki molekularne (cząsteczki, mery, grupy funkcyjne) i wartość materiałów w nich zawartych są zachowywane w cyklach produkcyjnych tak długo, jak jest to technicznie, ekonomicznie i ekologicznie wykonalne. Nauki o polimerach i gospodarki o obiegu zamkniętym nie można zatem sprowadzić wyłącznie do recyklingu. Obejmuje ona efektywność materiałową, zapobieganie zbędnemu zużyciu polimerów, ponowne użycie i wydłużenie okresu eksploatacji, projektowanie z myślą o recyklingu, kontrolowany recykling mechaniczny, recykling chemiczny, depolimeryzację, upcykling polimerów, odzysk dodatków i innych składników oraz rozwój polimerów, których struktury chemiczne są celowo kompatybilne z procesami recyklingu w obiegu zamkniętym. Podstawowym wyzwaniem naukowym jest to, że wydajność polimerów uzyskana podczas recyklingu chemicznego jest związana budową cząsteczkową odporną na degradację podczas użytkowania. Wpływa na to wysoka masa cząsteczkowa, krystaliczność, stabilność chemiczna, usieciowanie, kopolimeryzacja i wprowadzanie dodatków związanych z przetwórstwem tworzyw sztucznych. Podczas gdy gospodarka o obiegu zamkniętym wymaga uzyskiwania projektowanych monomerów w wyniku recyklingu chemicznego po zakończeniu eksploatacji danego tworzywa. W konsekwencji gospodarka o obiegu zamkniętym polimerów to zasadniczo problem pogodzenia stabilności w fazie użytkowania z kontrolowaną transformacją po zakończeniu cyklu życia [71]. Europejska Agencja Środowiska opisuje tę transformację jako ruch w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym i zrównoważonego systemu tworzyw sztucznych, ponieważ synteza polimerów generuje presję na środowisko poprzez zużycie zasobów, emisje zanieczyszczeń i wytwarzanie odpadów. Współczesne badania nad polimerami traktują zatem cyrkularność jako problem projektowania materiałów i inżynierii procesowej, rozciągający się na cały cykl życia tworzywa sztucznego, a nie jako odizolowaną operację przetwarzania odpadów [72].

Koncepcja gospodarki o obiegu zamkniętym w przemyśle polimerów koncentruje się na wydłużeniu cyklu życia produktów polimerowych, zmniejszeniu ilości odpadów i optymalizacji wykorzystania zasobów. Ta transformacja wymaga znaczących zmian w produkcji, konsumpcji i praktykach gospodarowania odpadami. Główne zasady gospodarki o obiegu zamkniętym (rys. 7) obejmują projektowanie z myślą o przedłużonym okresie użytkowania, redukcję wydobywania zasobów naturalnych, utrzymanie użyteczności produktu i zapewnienie, że materiały są odzyskiwane po ich okresie użytkowania. W kontekście

przemysłu polimerów oznacza to ponowne przemyslenie procesów produkcyjnych, projektowania produktów, technologii recyklingu i zarządzania końcem cyklu życia produktów z tworzyw sztucznych [71].



Rys. 7. Główne zasady gospodarki o obiegu zamkniętym (opracowanie własne na podstawie literatury [71])

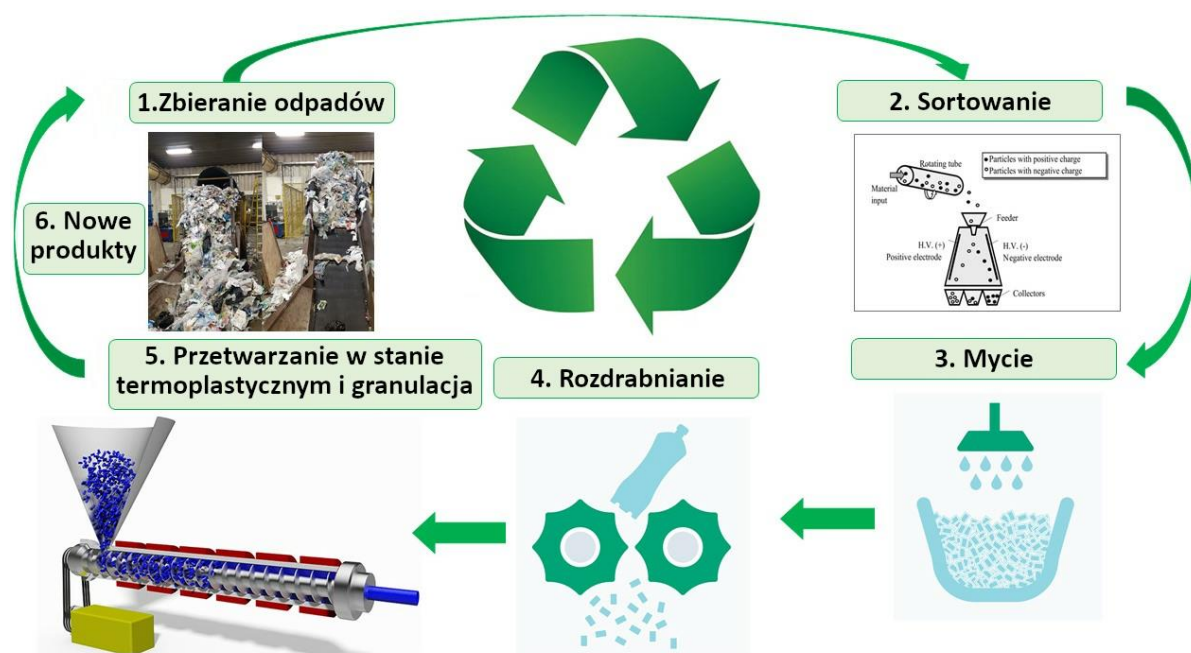
Polimery są w większości pozyskiwane z surowców petrochemicznych, które należą do zasobów nieodnawialnych. Wzbudziło to obawy dotyczące produkcji polimerów i wpływu odpadów z tworzyw sztucznych na środowisko. W rezultacie przemysł polimerów jest pod coraz większą presją przyjęcia praktyk gospodarki o obiegu zamkniętym w celu złagodzenia tych problemów, zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska i przyczynienia się do bardziej zrównoważonej przyszłości [73].

3.2. Projektowanie syntezy polimerów kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym

Projektowanie syntezy polimerów zaczyna się przed polimeryzacją, ponieważ budowa chemiczna i formułacja polimeru determinują jego późniejsze przetwarzanie, separowanie, możliwość recyklingu i potencjalną ścieżkę odzysku. Konwencjonalne projektowanie polimerów często priorytetowo traktuje wytrzymałość mechaniczną, stabilność termiczną, odporność chemiczną, właściwości użytkowe i trwałość w warunkach użytkowania. Projektowanie obiegu zamkniętego polimerów nakłada dodatkowe ograniczenia: polimer powinien być identyfikowalny, możliwy do oddzielenia od innych materiałów, kompatybilny z ustalonymi procesami recyklingu chemicznego oraz zdolny do zachowania użytecznych właściwości po jego zakończeniu lub selektywnego recyklingu chemicznego na określone półprodukty chemiczne. Projektowanie pod kątem powtórnego przerobu odpadów użytkowych jest szczególnie ważne, ponieważ struktury wielowarstwowe, niekompatybilne mieszanki polimerów, kombinacje polimer – metal o dużej adhezji oraz formułacje zawierające liczne dodatki, które mogą utrudniać techniczne oddzielanie i odzysk monomerów. Uzupełniającym kierunkiem badań jest rozwój polimerów o charakterze wewnętrznego obiegu zamkniętego, w tym polimerów zawierających wiązania chemicznie odwracalne lub selektywnie rozszczepialne (np. PLA, PET, PCL, PBS, PBAT zawierający estrowe grupy funkcyjne w łańcuchu głównym). Polimery ulegające depolimeryzacji są projektowane tak, aby w odpowiednich warunkach reakcja polimeryzacji mogła zostać odwrócona w celu uzyskania monomerów. Takie podejście ma na celu stworzenie obiegu zamkniętego na poziomie molekularnym, w której polimer może zapewnić wymagane właściwości użytkowe, a jednocześnie jego struktura chemiczna zachowuje ścieżkę kontrolowanej depolimeryzacji [74]. Polimery ulegające depolimeryzacji muszą jednocześnie uwzględniać stabilność podczas użytkowania, odwracalną chemię polimeryzacji oraz wymagania energetyczne i ekonomiczne związane z odzyskiem. Zatem projektowanie polimerów zorientowane na gospodarkę o obiegu zamkniętym oznacza odejście od projektowania pod kątem wydajności syntezy polimeru tylko w pierwszym cyklu życia produktu na rzecz projektowania pod kątem wydajności w kolejnych cyklach materiałowych [75].

3.3. Recykling mechaniczny w gospodarce cyrkularnej

Recykling mechaniczny opiera się na fizycznym przetworzeniu odpadów polimerowych, a nie na celowym chemicznym rozszczepianiu szkieletu polimeru w grupie funkcyjnej np. estrowej. Typowe działania obejmują zbieranie, sortowanie, identyfikację rodzaju polimeru, mycie lub inne oczyszczanie, redukcję wielkości (rozdrobienie), przetwarzanie w stanie termoplastycznym i granulację, a następnie włączenie odzyskanego polimeru do nowych produktów (rys. 8).



Rys. 8. Schemat przykładowej linii do recyklingu mechanicznego [76]

Głównym celem jest zachowanie odpowiedniej masy cząsteczkowej, rozkładu masy cząsteczkowej, morfologii, stabilności termicznej i właściwości mechanicznych podczas wielokrotnego przetwarzania. Jest to technologicznym utrudnieniem, ponieważ przetwarzanie polimerów w recyklingu mechanicznym wiąże się z podwyższoną temperaturą, ścinaniem, ekspozycją na tlen i czasem przebywania, które mogą sprzyjać rozrywaniu łańcuchów, utlenianiu, rozgałęzianiu, sieciowaniu lub innym przemianom chemicznym, w zależności od składu chemicznego polimeru. Ponadto materiały użytkowe często zawierają różne inne polimery, pigmenty, wypełniacze, plastyfikatory, stabilizatory, środki zmniejszające palność, resztki żywności lub inne zanieczyszczenia oraz produkty degradacji. Brak mieszalności chemicznie różnych rodzajów polimerów może prowadzić do wielofazowych morfologii o słabej adhezji międzyfazowej, a w konsekwencji do pogorszenia właściwości mechanicznych [76]. Kompatybilność polimerów, reaktywne wytłaczanie, stabilizacja, kontrolowane mieszanie i oczyszczanie są zatem ważnymi strategiami technicznymi umożliwiającymi

utrzymanie lub przywrócenie właściwości materiału. Wyzwanie to jest szczególnie istotne w przypadku mieszanych tworzyw sztucznych pochodzących z recyklingu, ponieważ chemicznie heterogeniczne surowce mogą charakteryzować się zmiennym składem i właściwościami. Zastosowanie kompatybilizatorów poprawia interakcje międzyfazowe i właściwości mechaniczne, ale ich wprowadzenie zmienia również skład chemiczny i profil cyklu życia materiału pochodzącego z recyklingu. Ponadto dodatki wymagają szczególnej uwagi, ponieważ recykling mechaniczny zazwyczaj nie usuwa ich selektywnie z matrycy polimerowej. Dodatki są w niewielkim stopniu brane pod uwagę w wielu ocenach cyklu życia tworzyw sztucznych poddanych recyklingowi mechanicznemu, co ilustruje, że ocena cyrkularności musi uwzględniać nie tylko szkielet polimeru, ale także całą formułację materiału polimerowego [77].

3.4. Recykling chemiczny i depolimeryzacja jako cyrkularność na poziomie molekularnym

Recykling chemiczny zasadniczo różni się od konwencjonalnego recyklingu mechanicznego, ponieważ uwzględnia cyrkularność na poziomie molekularnym, a nie tylko materiałowym. W recyklingu mechanicznym użytkowe materiały polimerowe są zbierane, sortowane, myte i ponownie przetwarzane, a łańcuchy polimerowe w dużej mierze zachowują swoją pierwotną strukturę chemiczną. W konsekwencji, powtarzające się procesy termiczne i mechaniczne mogą stopniowo zmieniać masę cząsteczkową, rozkład masy cząsteczkowej, krystaliczność i właściwości reologiczne. Recykling chemiczny natomiast przekształca łańcuchy makrocząsteczkowe w monomery, oligomery, związki pośrednie lub inne charakteryzujące się reaktywną grupą funkcyjną, które mogą następnie służyć jako surowce do syntezy nowych polimerów. Prawdziwie zamknięta pętla molekularna powstaje, gdy polimer jest ponownie przekształcany w cząsteczki równoważne jego pierwotnym monomerom, a następnie są one ponownie poddane polimeryzacji w celu uzyskania materiału o właściwościach porównywalnych z pierwotnym polimerem [78]. To odróżnia recykling chemiczny w obiegu zamkniętym od upcyklingu chemicznego, w którym polimer jest przekształcany w produkt o wyższej wartości funkcjonalnej lub ekonomicznej, ale niekoniecznie w pierwotny monomer [79].

Na poziomie molekularnym depolimeryzacja jest zależna od struktury chemicznej monomerów w łańcuchu polimerowym. Polimery addycyjne, takie jak polietylen, polipropylen i polistyren, posiadają silne wiązania węgiel-węgiel, co sprawia, że selektywne rozszczepienie do pierwotnych monomerów jest trudne termodynamicznie i kinetycznie w ekonomicznie opłacalnych warunkach. Natomiast polimery zawierające chemicznie nietrwałe wiązania

w grupach funkcyjnych, w szczególności wiązania estrowe, węglanowe, amidowe, uretanowe, acetalowe lub bezwodnikowe, mogą potencjalnie ulegać selektywnemu rozerwaniu wiązania. W przypadku poliestru podstawową reakcją jest rozerwanie wiązania estrowego, które może nastąpić poprzez hydrolizę, alkoholizę, glikolizę, metanolizę, aminolizę lub katalizę enzymatyczną. Podczas hydrolizy woda działa jako nukleofil, a wiązanie estrowe jest przekształcane w kwas karboksylowy i alkohol. W alkoholizie alkohol przeprowadza substytucję nukleofilową i generuje produkty zawierające estry o zmienionej strukturze molekularnej. Zaletą recyklingu chemicznego poziomie molekularnym jest to, że można selektywnie działać na rozerwanie wiązań w grupach funkcyjnych odpowiednimi substratami i uzyskać nowe zaprojektowane związki chemiczne, a następnie zawrócić je do syntezy polimerów [80].

Dobór katalizatorów jest kluczowy dla recyklingu chemicznego na poziomie molekularnym, ponieważ depolimeryzacja musi pokonać znaczne bariery kinetyczne, zachowując jednocześnie selektywność w kierunku pożądaných produktów. Katalizatory kwasowe i zasadowe przyspieszają hydrolizę i alkoholizę. Na przykład w recyklingu PET, glikoliza katalityczna przekształca PET o dużej masie cząsteczkowej w oligomery o małej masie cząsteczkowej lub produkty pośrednie bis-hydroksyetylotereftalany, podczas gdy metanoliza generuje tereftalan dimetylu i glikol etylenowy, a hydroliza kwas tereftalowy i glikol etylenowy. Wybór odpowiedniego procesu depolimeryzacji wpływa na otrzymanie produktu przeznaczonego do oczyszczania lub nie, zużycie energii, odzysk rozpuszczalników, separację katalizatorów i ostateczną jakość odzyskanych produktów. Depolimeryzacja enzymatyczna wprowadza kolejny wymiar selektywności molekularnej, ponieważ enzymy mogą rozpoznawać substraty zawierające estry i katalizować rozszczepienie hydrolityczne w stosunkowo łagodnych warunkach. Jednak na aktywność enzymów silnie wpływa krystaliczność polimeru, powierzchnia właściwa, temperatura, pH i dostępność wiązań estrowych. W związku z tym, wewnętrzna reaktywność chemiczna grupy funkcyjnej nie może być utożsamiana z praktyczną możliwością recyklingu polimeru. Polimer może zawierać wiązania w grupie funkcyjnej podatne na hydrolizę, ale nadal być trudny do depolimeryzacji, ponieważ wiązania te są niedostępne w domenach krystalicznych lub dodatki, barwniki, struktury wielowarstwowe i zanieczyszczenia hamują aktywność katalityczną [81].

W przypadku PET odzysk kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego jest szczególnie ważny, ponieważ oba związki można zawrócić ponownie do polimeryzacji. Natomiast depolimeryzacja PET w nieodpowiednich warunkach prowadzi do powstania mieszaniny związków aromatycznych lub krótkołańcuchowych tlenków i dzięki temu nie będzie mogła być wykorzystana w ponownej polimeryzacji. Te dwie drogi prowadzą do określenia hierarchii

obiegu zamkniętego PET [82]. Recykling mechaniczny zachowuje polimer, ale może stopniowo obniżać jakość materiału. Z kolei recykling chemiczny pozwala na odzysk molekularnych bloków budulcowych przeznaczonych do syntezy nowych polimerów. Recykling monomerów w obiegu zamkniętym przywraca pierwotną strukturę polimeru. Upcykling zajmuje inną pozycję, ponieważ celowo zmienia budowę molekularną strumienia odpadów w celu wytworzenia produktów o zwiększonej funkcjonalności lub wartości ekonomicznej. Z punktu widzenia nauki o polimerach, najwyższy stopień cyrkularności molekularnej wiąże się z selektywną depolimeryzacją, wysoką wydajnością monomeru, wysoką czystością produktu i wydajną ponowną polimeryzacją. Parametry te należy oceniać jednocześnie, ponieważ proces depolimeryzacji generujący 95% wydajności chemicznej może nadal nie osiągnąć obiegu zamkniętego, jeśli produkt wymaga energochłonnego oczyszczania lub nie może być efektywnie wykorzystany do ponownej polimeryzacji [83].

Należy dokonać dalszego rozróżnienia między recyklingiem chemicznym, a upcyklingiem chemicznym. Recykling chemiczny ma na celu odtworzenie molekularnych bloków budulcowych niezbędnych do odtworzenia pierwotnego materiału, podczas gdy upcykling celowo przekierowuje węgiel do innych produktów. Upcykling może być korzystny, gdy pierwotne monomery mają ograniczoną wartość ekonomiczną lub gdy całkowita depolimeryzacja jest technicznie trudna [79].

Praktyczna realizacja koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym w przetwórstwie polimerów jest jednak ograniczona przez zanieczyszczenie produktów użytkowych. Odpady polimerowe pochodzące od konsumentów rzadko składają się z chemicznie czystego polimeru. Mogą zawierać pigmenty, plastyfikatory, stabilizatory, wypełniacze, elementy opakowań wielowarstwowych, metale, resztki żywności, wykończenia tekstyliów lub inne polimery. Takie składniki mogą zmieniać kinetykę reakcji, zatrzymywać katalizatory, generować produkty wtórne lub komplikować dalszą separację. Recykling chemiczny może jednak zapewnić przewagę nad recyklingiem mechanicznym w przypadku niektórych strumieni heterogenicznych, ponieważ łańcuchy polimerów można chemicznie przekształcić w mniejsze cząsteczki, co potencjalnie umożliwia oddzielenie zanieczyszczeń podczas oczyszczania. Jest to szczególnie istotne w przypadku materiałów, w których recykling mechaniczny powoduje znaczne pogorszenie jakości. Jednakże przetwarzanie chemiczne nie eliminuje potrzeby sortowania i wstępnej obróbki. Proces wymagający intensywnego mycia, suszenia, redukcji wielkości odpadu, obróbki rozpuszczalnikami i oczyszczania może mieć zasadniczo inny profil środowiskowy niż proces wykorzystujący czystszy surowiec. W związku z tym cyrkularność na poziomie molekularnym powinna być oceniana w całym systemie, w tym w procesach gromadzenia, wstępnego przetwarzania, separacji, odzysku katalizatorów, recyklingu

rozpuszczalników i powtórnej polimeryzacji. Koncepcja cyrkularności musi zatem rozciągać się od reakcji molekularnej do łańcucha procesów, który umożliwia odzyskanie cząsteczki ponowne wprowadzenie do gospodarki polimerowej [78].

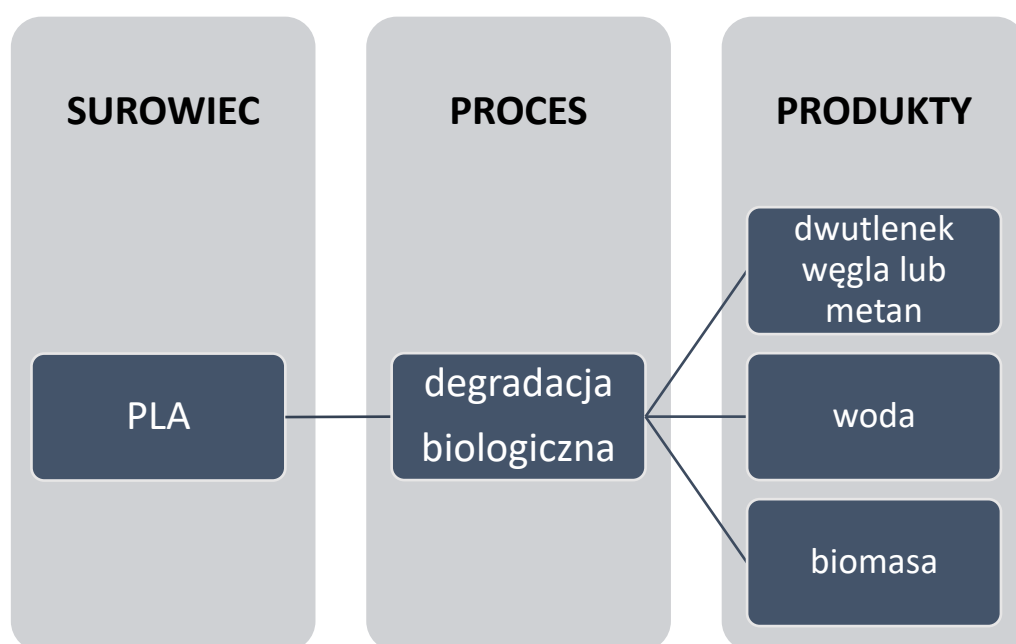
W konsekwencji rozwijający się paradygmat projektowania odchodzi od recyklingu istniejących polimerów w kierunku projektowania polimerów z myślą o gospodarce o obiegu zamkniętym na poziomie molekularnym. Polimer cyrkularny powinien idealnie łączyć wystarczającą stabilność molekularną podczas przetwarzania i stosowania z określoną ścieżką chemiczną depolimeryzacji po zakończeniu cyklu życia. Wymaga to zrównoważenia termodynamiki polimeryzacji, właściwości mechanicznych, temperatury zeszklenia, temperatury topnienia, stabilności hydrolitycznej, krystaliczności, kompatybilności katalizatorów i kinetyki depolimeryzacji. Jeśli polimer jest niestabilny, może dojść do przedwczesnej degradacji podczas przetwarzania lub użytkowania. Jeśli jest zbyt stabilny, depolimeryzacja po zakończeniu cyklu życia może wymagać nadmiernego nakładu energii lub agresywnych odczynników. Wyzwaniem naukowym jest stabilny kinetycznie przez cały okres użytkowania, ale łatwo ulega transformacji w specjalnie dobranych warunkach recyklingu. Koncepcja ta ustanawia strukturę chemiczną jako czynnik determinujący gospodarkę o obiegu zamkniętym [74].

3.5. Grupa estrowa jako budulec polimerów, a gospodarka o obiegu zamkniętym

Poliestry stanowią jeden z przemysłowych dowodów na to, że struktura molekularna polimeru bezpośrednio determinuje potencjał gospodarki o obiegu zamkniętym. Najważniejszą cechą tych polimerów jest obecność grup estrowych $-C(=O)-O-$ w szkielecie polimeru. Wiązanie estrowe jest wystarczająco stabilne, aby zapewnić trwałość polimeru w różnych warunkach użytkowania. Jest ono podatne na hydrolizę w odpowiednio dobranych warunkach chemicznych lub enzymatycznych. Ta dwoistość jest fundamentalna dla obiegu zamkniętego poliestru. Polimer musi być odporny na hydrolizę, utlenianie i degradację termiczną podczas produkcji i użytkowania, a jego wiązania estrowe są niezbędne dla procesu recyklingu, aby umożliwić depolimeryzację po okresie użytkowania. Najnowsze prace naukowe wskazują na PET, PLA, PCL, PBS, PBAT i P3HB jako ważne przykłady, w których poliestry stanowią podstawę recyklingu chemicznego i depolimeryzacji [75].

PLA stanowi bardzo ważny przykład poliestru wykorzystywanego komercyjnie w przemyśle, ponieważ powstaje z surowców odnawialnych, ulega biodegradacji i ze względu na poliestrowe grupy funkcyjne nadaje się idealnie do recyklingu chemicznego. Poli(kwas mlekowy) zawiera wiązania estrowe, które ulegają hydrolitycznemu lub katalitycznemu rozszczepieniu, a jego składowe elementy budulcowe pochodzące z kwasu mlekowego można

odzyskać w odpowiednich warunkach. PLA można zatem traktować jako poliestr nadający się do recyklingu chemicznego, a nie jako materiał, który powinien być poddawany biodegradacji. To rozróżnienie jest istotne, ponieważ degradacja i cyrkularność reprezentują zasadniczo różne rezultaty na poziomie molekularnym. Hydroliza przekształca PLA w kwas mlekowy. Stanowi to odzysk molekularny, jeśli odzyskany związek można oczyścić i ponownie przekształcić w polimer. Natomiast degradacja biologiczna (rys. 9) przekształca PLA w dwutlenek węgla, wodę i biomasę, reprezentuje mineralizację, a nie recyrkulację materiału. Zatem biodegradowalność nie jest synonimem cyrkularności. W przypadku poliestru takiego jak PLA, recykling chemiczny może teoretycznie zatrzymać molekularne elementy budulcowe w technosferze, podczas, gdy biodegradacja przenosi je do biosfery [80].



Rys. 9. Schemat przebiegu degradacji biologicznej PLA

Tworzywo PET jest również interesującym przykładem (na większą skalę stosowanym w przemyśle niż PLA) ponieważ jego struktura molekularna (poliester) zapewnia przeprowadzenie recyklingu chemicznego. PET można poddać hydrolizie w celu odzyskania kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego, glikolizie w celu wytworzenia produktów pośrednich takich jak bis-hydroksyetylotereftalany lub oligomerów o małej masie cząsteczkowej, metanolizie w celu uzyskania tereftalanu dimetylu i glikolu etylenowego lub hydrolizie enzymatycznej w celu wytworzenia produktów o niższej masie cząsteczkowej [80].

Przykład PET pokazuje również znaczenie morfologii polimeru w określaniu dostępności do rozerwania łańcucha polimerowego w grupie funkcyjnej estrowej. Łańcuchy polimerowe tworzą obszary amorficzne i krystaliczne, a ruchliwość segmentów łańcucha, objętość swobodna i dyfuzja małych cząsteczek do matrycy polimerowej wpływają na szybkość

reakcji depolimeryzacji. Wiązania estrowe zlokalizowane w domenach amorficznych mogą być bardziej podatne na atak hydrolityczny lub enzymatyczny niż wiązania zlokalizowane w ciasno upakowanych obszarach krystalicznych. Zwiększenie krystaliczności poprawia stabilność wymiarową i termiczną, jednocześnie zmniejszając tempo depolimeryzacji. Podobne efekty występują w recyklingu enzymatycznym, gdzie wydajność katalityczna zależy nie tylko od chemii wiązania estrowego, ale również od fizycznej dostępności (chropowatości, porowatości) powierzchni polimeru. W związku z tym projektowanie poliestrów w obiegu zamkniętym wiąże się z problemem optymalizacji w wielu aspektach m.in.: zwiększenie stabilności molekularnej może wydłużyć żywotność produktu, ale może zmniejszyć reaktywność po zakończeniu cyklu życia, zwiększenie krystaliczności może poprawić właściwości mechaniczne, ale obniżyć kinetykę depolimeryzacji, wprowadzenie grup hydrofobowych może poprawić właściwości barierowe, ale zahamować interakcję w procesie hydrolizy prowadzącej do depolimeryzacji poliestru [84].

Różnorodność chemii poliestrów dowodzi, że cyrkularność można projektować molekularnie poprzez dobór monomerów i architekturę polimeru. Poliestry alifatyczne, takie jak PCL i PBS, zawierają wiązania estrowe o odmiennym otoczeniu sterycznym, elastyczności łańcucha i krystaliczności w porównaniu z aromatycznym PET. Różnice te wpływają na hydrolizę, degradację enzymatyczną, stabilność termiczną i depolimeryzację. Wprowadzenie grup aromatycznych zwiększa sztywność i odporność termiczną, ale zmniejsza biodegradację. Z kolei elastyczne struktury alifatyczne wykazują większą podatność na hydrolizę, ale charakteryzują się niższą odpornością termiczną lub obniżonymi właściwościami mechanicznymi. Kopolimeryzacja zapewnia dodatkowy sposób kontrolowania właściwości depolimeryzacji tworzywa, ponieważ umożliwia projektowanie kolejności depolimeryzacji wiązań jednostek funkcyjnych między monomerami. Otrzymane tworzywo można zaprojektować tak, aby niezależnie manipulować tempem depolimeryzacji, czasem życia i reakcją na recykling. Na jego wartość można wpływać poprzez masę cząsteczkową, budowę łańcucha, dobór komonomerów, krystaliczność, stereochemię, gęstość wiązań i grupy funkcyjne reagujące na katalizator [81].

Cyrkularność poliestru ujawnia również znaczenie zachowania grup funkcyjnych. Polimer można uznać za wysoce cyrkularny, gdy grupy funkcyjne obecne w pierwotnym polimerze są zachowane w procesie recyklingu i mogą zostać ponownie włączone do nowego polimeru. W przypadku PET zachowanie grupy funkcyjnej tereftalanu etylenu jest szczególnie istotne, ponieważ aromatyczny kwas dikarboksylowy może bezpośrednio uczestniczyć w późniejszej syntezie poliestru. Jeśli proces depolimeryzacji utlenia lub fragmentuje strukturę aromatyczną, konieczne stają się dodatkowe przemiany chemiczne przed wtórną

polimeryzacją. Każda dodatkowa przemiana wiąże się ze zużyciem odczynników i zapotrzebowaniem na energię. Dlatego ideałem molekularnym nie jest maksymalna konwersja, ale maksymalny selektywny odzysk grupy funkcyjnej zdolnej do dalszej polimeryzacji [82].

Przykład związków poliestrowych pokazuje, że gospodarki o obiegu zamkniętym nie można oddzielić od syntezy polimerów. Jeśli polimer jest syntezowany z monomerów trudnych do depolimeryzacji i odzyskania, zawiera chemicznie nieodwracalne wiązania, tworzy silnie usieciowane struktury lub wymaga dodatków hamujących recykling, jego cyrkularność wówczas mocno ograniczona. Z drugiej strony, polimer zaprojektowany z monomerów, które można odzyskać w wyniku depolimeryzacji i zawierający rozszczepialne wiązania może stanowić ulepszoną molekularną podstawę dla cyrkularności. Przyszły przemysł polimerów o obiegu zamkniętym będzie wymagał przejścia od oceny recyklingu wyłącznie na etapie gospodarowania odpadami do integracji projektowania z myślą o recyklingu, projektowania z myślą o depolimeryzacji i projektowania z myślą o wtórnej polimeryzacji w procesie rozwoju polimerów. Poliestry są szczególnie ważne, ponieważ stanowią dużą platformę eksperymentalną i przemysłową, wykazując, że chemia estrów jednocześnie łączy wysoką wydajność syntezy polimeru i odzysk molekularny w wyniku depolimeryzacji [83].

3.6. Polimery biopochodne, biodegradowalne i ich wpływ na gospodarkę o obiegu zamkniętym

Polimery biopochodne i biodegradowalne wymagają odrębnej oceny obiegu zamkniętego, ponieważ terminy „biopochodny”, „biodegradowalny”, „kompostowalny”, „odnawialny” i „obieg zamknięty” opisują różne właściwości naukowe i nie mogą być traktowane zamiennie jako wskaźniki efektywności środowiskowej. Polimer biopochodny jest definiowany głównie przez pochodzenie węgla jako budulca polimeru, podczas gdy biodegradowalność opisuje zdolność materiału do ulegania przemianom chemicznym zachodzącym drogą biologiczną w określonych warunkach środowiskowych. Polimer może zatem być biopochodny, ale niebiodegradowalny, biodegradowalny, ale oparty na surowcach kopalnych, zarówno biopochodny, jak i biodegradowalny, lub żaden z nich. Na przykład polietylen biopochodny może być wytwarzany z etanolu pochodzącego z odnawialnej biomasy i chemicznie przetwarzany w polietylen, który jest zasadniczo identyczny z polietylenem pochodzącym z surowców kopalnych. Jego pochodzenie węgla jako budulca polimeru jest inne, ale jego szkielet polimerowy pozostaje odporny na degradację biologiczną. Z drugiej strony, niektóre polimery biodegradowalne (np. PCL, PBS, PVA) mogą być wytwarzane z monomerów pochodzących z surowców kopalnych. W związku z tym zastąpienie węgla

kopalnego węglem biogenicznym nie oznacza automatycznie obiegu zamkniętego materiałów, podobnie jak biodegradacja nie oznacza automatycznie obiegu zamkniętego węgla. Rygorystyczna ocena naukowa musi uwzględniać obieg zamknięty surowców, obieg zamknięty materiałów oraz los środowiska. To rozróżnienie jest kluczowe, ponieważ obieg zamknięty dotyczy retencji zasobów w ramach cykli produkcyjnych, podczas gdy biodegradacja może celowo usuwać materiał polimerowy z technosfery i przenosić zawarty w nim węgiel do rezerw biologicznych lub atmosferycznych [85].

Pierwszym aspektem wymagającym odrębnej oceny jest pochodzenie i zrównoważony charakter surowca węglowego. Polimery biopochodne mogą być produkowane z roślin skrobiowych, cukrów, olejów roślinnych, biomasy lignocelulozowej, pozostałości rolniczych, pozostałości leśnych lub przemysłowych strumieni odpadów biogenicznych. Wpływ tych surowców na środowisko jest bardzo zróżnicowany. Biomasa może bezpośrednio lub pośrednio konkurować z produkcją żywności i może wymagać gruntów rolnych, nawadniania, nawozów i pestycydów. Surowce lignocelulozowe mogą zmniejszyć bezpośrednią konkurencję z produkcją żywności, ale mogą wymagać bardziej złożonego procesu wstępnej obróbki i frakcjonowania. Surowce pochodzące z odpadów mogą potencjalnie poprawić gospodarkę o obiegu zamkniętym, ponieważ przekształcają istniejący strumień węgla reszkowego w materiał polimerowy bez konieczności wykorzystywania takiej samej ilości dedykowanej biomasy pierwotnej. W związku z tym, surowce „biopochodne” nie powinny być interpretowane jako pojedyncza kategoria środowiskowa. Źródło węgla należy scharakteryzować na podstawie zapotrzebowania na ziemię, zużycia wody, zapotrzebowania na nawozy, wpływu na bioróżnorodność, pośredniej zmiany użytkowania gruntów, zużycia energii, sekwestracji dwutlenku węgla (wychwytywanie dwutlenku węgla w przyrodzie) oraz alternatywnych zastosowań biomasy. Masowe zastępowanie konwencjonalnych tworzyw sztucznych alternatywnymi materiałami pochodzenia biologicznego może mieć istotne konsekwencje dla użytkowania gruntów, jeśli zapotrzebowanie na biomasę wzrośnie bez jednoczesnego spadku całkowitego zapotrzebowania na materiały [86, 87].

Koncepcja węgla biogenicznego wprowadza dodatkową złożoność metodologiczną. Podczas wzrostu biomasy atmosferyczny dwutlenek węgla jest asymilowany poprzez fotosyntezę i włączany do biomasy (sekwestracja). Po przekształceniu węgla z biomasy w polimer, jest on tymczasowo magazynowany w materiale. Jeśli polimer zostanie poddany recyklingowi mechanicznemu lub chemicznemu, węgiel może pozostać w technosferze przez dłuższy czas i potencjalnie zostać włączony do kolejnych produktów. Jeśli polimer zostanie spalony lub całkowicie ulegnie depolimeryzacji, węgiel biogeniczny jest zwracany głównie do atmosfery w postaci dwutlenku węgla. W związku z tym korzyści klimatyczne płynące

z biopolimeru zależą nie tylko od tego, czy jego węgiel jest pochodzenia biogenicznego, ale także od czasu jego retencji w materiale, produkcji surowca, emisji z przetwarzania i losu po zakończeniu cyklu życia. Węgiel, który jest włączany do biopolimeru, ale szybko utleniany po zakończeniu cyklu życia, nie generuje takiej samej formy długoterminowej retencji węgla w technosferze, jak węgiel pozostający w kolejnych cyklach materiałowych [88].

Drugim aspektem jest biodegradowalność, która jest uwarunkowana. Biodegradacja jest właściwością materiału, która zależna jest od wielu czynników m.in. od temperatury, wilgotności, dostępności tlenu, zbiorowisk mikrobiologicznych, aktywności enzymatycznej, pH, powierzchni właściwej, krystaliczności, masy cząsteczkowej i struktury chemicznej polimeru. Materiał biodegradowalny w kontrolowanych warunkach kompostowania przemysłowego może pozostać trwały w środowisku glebowym. Dlatego deklaracje dotyczące biodegradowalności muszą określać warunki środowiskowe do przeprowadzenia tego procesu. Z perspektywy gospodarki o obiegu zamkniętym jest to kluczowe. Umieszczenie kompostowalnego polimeru w konwencjonalnym strumieniu recyklingu tworzyw sztucznych może zanieczyścić tworzywa niebiodegradowalne. Umieszczenie go na składowisku odpadów o ograniczonym dostępie tlenu i wilgoci może spowodować znacznie wolniejszy niż oczekiwano proces depolimeryzacji. Z drugiej strony, jeżeli polimery biodegradowalne zostaną przesłane do odpowiedniego zakładu kompostowania przemysłowego, konwersja biologiczna może stanowić technicznie właściwą metodę zakończenia cyklu życia produktu [85, 89].

Rozróżnienie między depolimeryzacją biologiczną, a recyklingiem jest szczególnie istotne w przypadku PLA i innych biodegradowalnych poliestrów. W recyklingu chemicznym celem jest zachowanie węgla (łańcuchów polimerowych o mniejszej masie cząsteczkowej) i cząsteczek z grupami funkcyjnymi w przemysłowym cyklu materiałowym. W biodegradacji celem jest zazwyczaj biologiczna konwersja polimeru na łańcuchy polimerowe o mniejszej masie cząsteczkowej, a ostatecznie na dwutlenek węgla, wodę i biomasę. Te dwie ścieżki mają zatem zasadniczo różne granice procesowe. Depolimeryzacja chemiczna (recycling chemiczny) teoretycznie generuje monomery, które są oczyszczane i ponownie polimeryzowane, zachowując w ten sposób wartość cząsteczkową. Depolimeryzacja biologiczna nie zachowuje struktury molekularnej bazowych monomerów ani zdolności polimeryzacyjnej do oryginalnego materiału. W związku z tym depolimeryzację biologiczną należy traktować jako biologiczny kierunek końca cyklu życia danego polimeru, a nie jako ścieżkę materiału o obiegu zamkniętym. Właściwy wybór zależy od zastosowania. W przypadku produktów, które nadają się do wielokrotnego użytku lub technicznie nadają się do recyklingu, zachowanie węgla i funkcjonalności molekularnej poprzez ponowne wykorzystanie lub recykling jest zasadniczo bardziej zgodne z zasadą obiegu zamkniętego materiałów. W przypadku zanieczyszczonych

artykułów spożywczych, zastosowań rolniczych lub zastosowań, w których zbiórka jest technicznie niepraktyczna, kontrolowana biodegradacja lub kompostowanie mogą zapewnić inną funkcję środowiskową. Ocena naukowa musi zatem porównywać alternatywne ścieżki postępowania z odpadami, a nie zakładać z góry, że biodegradacja jest lepszym rozwiązaniem [90].

Trzecim istotnym aspektem jest to, że stosowanie biopolimerów nie oznacza korzyści dla środowiska. Produkcja biomasy wymaga systemów rolniczych lub leśnych, a konsekwencje dla środowiska zależą od plonów, zagospodarowania gruntów, stosowania nawozów, nawadniania, energii potrzebnej do przetwórstwa i warunków regionalnych. Na dużą skalę popyt na biotworzywa może wpływać na użytkowanie gruntów rolnych i pośrednio wpływać na produkcję żywności. Najnowsze trendy w branży polimerów pokazują, że zastępowanie konwencjonalnych tworzyw sztucznych materiałami biopochodnymi powoduje znaczny wzrost ekspansji i intensyfikacji eksploatacji gruntów ornych. Biomasa reszkowa, odpady rolnicze, pozostałości leśne potencjalnie zapewniają więcej surowców o obiegu zamkniętym niż dedykowane uprawy np. produkcja olejów roślinnych typowo pod produkcję biopolioli dla przemysłu poliuretanowego i jeszcze należy wziąć pod uwagę konkurencyjne zastosowania (dla przemysłu spożywczego). Dlatego też solidna naukowo ocena gospodarki o obiegu zamkniętym powinna uwzględniać dostępność surowców, konkurencję o zasoby i wyraźnie określone przestrzennie skutki użytkowania gruntów, a nie traktować biomasy jako nieograniczonego, odnawialnego zasobu węgla [91].

Polimery biopochodne i biodegradowalne mogą w różny sposób oddziaływać na technologię recyklingu. Polimery biopochodne typu drop-in (takie jak na przykład polietylen pochodzenia biologicznego), są chemicznie równoważne swoim odpowiednikom pochodzącym z paliw kopalnych i mogą być wykorzystywane w tych samych procesach przetwarzania i recyklingu polimerów. Natomiast chemicznie odrębne polimery biodegradowalne, takie jak na przykład PLA mogą wymagać oddzielnych systemów zbiórki i sortowania, ponieważ ich właściwości takie jak temperatura mięknienia, skład chemiczny i charakterystyka przetwarzania różnią się od PET, polietylenu lub polipropylenu. W przypadku zmieszania materiałów o różnych właściwościach chemicznych, powstały materiał z recyklingu może wykazywać zmienioną masę cząsteczkową, separację faz lub obniżone właściwości mechaniczne. Zatem wprowadzanie nowych polimerów biodegradowalnych do istniejących systemów recyklingu może stwarzać zarówno możliwości, jak i ryzyko zanieczyszczenia. Projektowanie gospodarki o obiegu zamkniętym powinno zatem uwzględniać nie tylko to, czy polimer technicznie nadaje się do recyklingu, ale także to, czy jest kompatybilny z przepływami materiałów i technologiami sortowania istniejącymi na skalę przemysłową. Polimer

o doskonałej podatności na recykling, ale bez realnej ścieżki zbiórki lub oczyszczania, nie może być uważany za system o obiegu zamkniętym w praktycznym sensie [92].

Produkcję polimerów biopochodnych i biodegradowalnych należy rozumieć jako odrębne strategie molekularne i środowiskowe, a nie automatyczne rozwiązania dla gospodarki o obiegu zamkniętym polimerów. Polimery biopochodne przede wszystkim determinują pochodzenie węgla, podczas gdy recykling chemiczny modyfikuje los węgla w systemie przemysłowym, a biodegradowalność modyfikuje ścieżkę, którą węgiel polimeryczny powraca do rezerw środowiskowych. Największy potencjał gospodarki o obiegu zamkniętym uzyskuje się, gdy cechy te są celowo łączone z odpowiednią budową polimerów, wydajnym recyklingiem, kontrolowaną depolimeryzacją biologiczną, a tam gdzie to właściwe, odnawialnymi surowcami o niskim obciążeniu ekologicznym oraz infrastrukturą zdolną do utrzymania przepływów materiałów. Dlatego też jest mało prawdopodobne, aby najbardziej obiecujące materiały przyszłości zostały wybrane tylko i wyłącznie ze względu na ich pochodzenie biologiczne lub biodegradowalność. Zamiast tego będą one projektowane zgodnie ze specyfikacją materiałową na poziomie systemowym, w której jednocześnie optymalizuje się odnawialne surowce, trwałość, recykling molekularny, los biologiczny, przetwarzalność i wpływ na środowisko. Ta perspektywa jest zgodna ze współczesnymi badaniami nad gospodarką o obiegu zamkniętym węgla. Traktują one recykling mechaniczny, chemiczny i biologiczny, wykorzystanie biomasy i inne ścieżki zagospodarowania węgla jako uzupełniające się elementy zintegrowanej gospodarki o obiegu zamkniętym tworzywami sztucznymi [93].

3.7. Ocena cyklu życia jako niezbędny warunek sprawdzenia zgodności polimerów z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym

Efektywności środowiskowej technologii polimerów zgodnych z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym nie można określić tylko i wyłącznie na podstawie wydajności recyklingu chemicznego lub odzysku materiałów (recycling materiałowy). Wymaga ona weryfikacji dodatkowego aspektu, mianowicie oceny cyklu życia (LCA – Life Cycle Assessment) uwzględniającej: pozyskanie surowców, produkcję, transport surowców i gotowych towarów, użytkowanie, przedłużenie cyklu życia lub koniec życia tworzywa polimerowego. Jest to szczególnie ważne, ponieważ procesy gospodarki o obiegu zamkniętym mogą redystrybuować obciążenia środowiskowe między przygotowaniem surowca, transportem, sortowaniem, myciem, rozdrabnianiem, oczyszczaniem, procesem produkcji granulatu, recyklingiem chemicznym i późniejszą produkcją polimerów. Nordahl i Scown podkreślają, że analiza cyklu życia tworzyw sztucznych nadających się do recyklingu wymaga starannego

zdefiniowania jednostki funkcjonalnej, granic systemu, założeń dotyczących surowca, rodzaju recyklingu (chemiczny lub materiałowy), substytucji produktu (zastąpienie jednego towaru innym, który zaspokaja tę samą potrzebę) i scenariusza kontrfaktycznego (czyli opisu alternatywnej wersji wydarzeń, oparty na założeniu, że coś w przeszłości stało się inaczej niż w rzeczywistości i odpowiada na pytanie „co by było, gdyby...?”). Służy do analizy skutków decyzji, badań historycznych oraz planowania strategicznego). Na przykład, ocena procesu w przeliczeniu na tonę przetworzonych odpadów może prowadzić do zasadniczo odmiennych wniosków niż ocena procesu w przeliczeniu na tonę wyprodukowanego użytecznego polimeru pochodzącego z recyklingu, ponieważ różne technologie mogą charakteryzować się bardzo różną wydajnością konwersji i wydajnością produktu. Podobnie, proces obiegu zamkniętego, w którym polimer z recyklingu bezpośrednio zastępuje polimer pierwotny, różni się koncepcyjnie od procesu obiegu otwartego, w którym odzyskany materiał trafia do innego zastosowania, charakteryzującego się odmienną wydajnością funkcjonalną. Dodatki również wymagają szczegółowego traktowania, ponieważ ich produkcja, trwałość, transformacja i los mogą wpływać na ogólny profil środowiskowy. Niedawne przeglądy europejskich analiz cyklu życia tworzyw sztucznych dodatkowo dowodzą, że strategie gospodarki o obiegu zamkniętym mogą wiązać się z kompromisami środowiskowymi, co oznacza, że redukcja jednej kategorii wpływu niekoniecznie oznacza redukcję wszystkich pozostałych. W związku z tym, naukowo rygorystyczna ocena polimerów gospodarki obiegu zamkniętego powinna integrować analizę cyklu życia z charakterystyką polimerów, inżynierią procesową, analizą techniczno-ekonomiczną, analizą przepływu materiałów i realistyczną charakterystyką surowców. Gospodarka o obiegu zamkniętym powinna zatem być wykazywana poprzez transparentną analizę systemową, a nie wnioskowana z terminologii takiej jak „recykling”, „biopochodne”, „recykling chemiczny” czy „upcykling” [94, 95].

3.8. Przemysł tworzyw sztucznych, a strategia gospodarki o obiegu zamkniętym

Dowody z najnowszych badań nad polimerami i środowiskiem przemawiają za zintegrowaną hierarchią gospodarki o obiegu zamkniętym, a nie za pojedynczą technologią recyklingu. Na najwyższym poziomie należy unikać zbędnego zużycia materiałów i przedwczesnej utylizacji poprzez efektywne wykorzystanie materiałów, trwałość produktów, możliwość naprawy i ponowne wykorzystanie. Tam, gdzie produkty polimerowe są niezbędne, projektowanie powinno ułatwiać identyfikację, a technologia separację, sortowanie i recykling. Wysokiej jakości jednorodne tworzywa termoplastyczne można kierować do recyklingu mechanicznego, gdy ich właściwości molekularne i fizyczne są zachowane na akceptowalnym poziomie. Strumienie bardziej złożone chemicznie lub zdegradowane można potencjalnie

poddać recyklingowi chemicznemu, depolimeryzacji lub upcyklingowi, pod warunkiem, że cały proces wykaże odpowiedni odzysk materiałów i przyjazność dla środowiska. Decydujące znaczenie ma skład chemiczny danego polimeru. Poliester zawierający rozszczepialne wiązania estrowe oferuje inne możliwości gospodarki o obiegu zamkniętym niż chemicznie obojętne poliolefiny, usieciowany materiał (termoutwardzalny i chemoutwardzalny) lub wysoce heterogeniczny materiał wielowarstwowy. W związku z tym przyszły przemysł polimerów prawdopodobnie będzie opierał się na koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym, w której wiele metod odzysku jest dopasowanych do składu chemicznego polimerów, formulacji produktu, poziomu zanieczyszczeń, morfologii i oczekiwanej wydajności. Najnowsze prace naukowe wyraźnie podkreślają komplementarność recyklingu mechanicznego, chemicznego, depolimeryzacji, zaawansowanego recyklingu, ekoprojektowania i alternatywnej architektury polimerów. Celem nie jest jedynie maksymalizacja ilości odpadów poddawanych recyklingowi, ale zachowanie najwyższego możliwego poziomu funkcjonalności materiałowej i molekularnej przy jednoczesnej minimalizacji zużycia zasobów i obciążenia środowiska [96].

Cyrkularność w przemyśle polimerów jest wielkoskalowym problemem inżynierii materiałowej. W skali molekularnej budowa polimerów decyduje o tym, czy łańcuchy można selektywnie rozszczepiać, depolimeryzować, modyfikować chemicznie lub biologicznie transformować. W skali materiałowej masa cząsteczkowa, morfologia, krystaliczność, dodatki, wypełniacze, pigmenty, zanieczyszczenia i kompatybilność polimerów decydują o tym, czy materiał z recyklingu zachowa właściwości funkcjonalne. W skali procesowej sortowanie, separacja, przetwarzanie mechaniczne, konwersja katalityczna, oczyszczanie i wtórna polimeryzacja determinują odzysk materiałów i cząsteczek. W skali systemowej analiza cyklu życia, analiza przepływu materiałów, ocena techniczno – ekonomiczna i realistyczne scenariusze kontrfaktyczne decydują o tym, czy proponowana ścieżka rzeczywiście zapewnia korzyści środowiskowe i zasobowe. Najważniejszym kierunkiem naukowym nie jest zastępowanie jednej technologii recyklingu inną, ale współprojektowanie polimerów, produktów, technologii przetwarzania, systemów zbiórki i ścieżek wycofania z eksploatacji. Najnowsze dane szczególnie potwierdzają zasadność łączenia recyklingu mechanicznego odpowiednich strumieni materiałów z chemiczną depolimeryzacją lub innymi zaawansowanymi technologiami recyklingu w przypadku odpowiednio wyselekcjonowanych strumieni, przy jednoczesnym opracowywaniu polimerów i produktów, których skład chemiczny i struktura będą z natury kompatybilne z przyszłym przetwarzaniem w obiegu zamkniętym [95].

4. Zasady zrównoważonego rozwoju w przemyśle poliuretanowym – aktualne trendy rozwojowe

4.1. Zmniejszenie zależności surowców do syntezy poliuretanów od zasobów kopalnych

Zmniejszenie zależności od zasobów kopalnych stanowi jeden z fundamentalnych celów zrównoważonego rozwoju w technologii materiałów poliuretanowych, ponieważ ich produkcja pozostaje silnie zintegrowana z łańcuchami surowcowymi przemysłu petrochemicznego. Głównymi składnikami systemów poliuretanowych są poliole i poliizocyjaniany, które wytwarza się głównie z surowców pochodzenia kopalnego. Konwencjonalne poliole polieterowe są wytwarzane poprzez reakcję poliaddycji (polimeryzacji) inicjatorów petrochemicznych (związków z aktywnym wodorem np. glikole lub alkohole wielowodorotlenowe) z tlenkiem propylenu lub tlenkiem etylenu, podczas gdy poliole poliestrowe są syntetyzowane w procesie polikondensacji (estryfikacji) dikwasów karboksylowych z alkoholami wielofunkcyjnymi lub ich bezwodnikami, czyli surowcami pochodzącymi z paliw kopalnych. Dominujące w przemyśle diizocyjaniany aromatyczne, zwłaszcza 4,4'-diizocyjanian difenylometylenu (MDI), 2,4-diizocyjaniano-1-metylobenzen (2,4 – TDI) i 2,6-diizocyjaniano-1-metylobenzen (2,6 – TDI), są również powiązane z surowcami związków aromatycznych pochodzenia kopalnego. Z perspektywy zrównoważonego rozwoju, fundamentalnym celem jest zatem stopniowe oddzielenie produkcji poliuretanów od surowców pochodzenia kopalnego, przy jednoczesnym zachowaniu funkcjonalności molekularnej niezbędnej do wytwarzania wysokowydajnych sieci polimerowych. Oddzielenie to może nastąpić poprzez kilka strategii: zastępowanie polioli pochodzących z paliw kopalnych poliolami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych (biopoliolę, z biomasy i olejów roślinnych), wykorzystanie pozostałości rolniczych, leśnych i przemysłowych, produkcję odnawialnych izocyjanianów, odzysk polioli z odpadów poliuretanowych (np. w wyniku glikolizy), wykorzystanie dwutlenku węgla jako surowca chemicznego (produkcja oligowęglanodiolu) oraz rozwój bezizocyjanianowych metod wytwarzania poliuretanów. Przejście to nie jest zatem równoznaczne z prostym zastąpieniem ropy naftowej surowcami łatwoodnawialnymi zawierającymi węgiel biogeniczny, lecz stanowi ono zmianę wprowadzania węgla do przemysłu poliuretanowego w ten sposób, że węgiel kopalny jest stopniowo uzupełniany lub zastępowany węglem biogenicznym i węglem wtórnym odzyskiwanym ze strumieni odpadów. Najnowsze badania zorientowane na cykl życia podkreślają, że korzyści środowiskowe wynikające z takiej substytucji należy oceniać w odniesieniu do całego systemu produkcyjnego, ponieważ uprawa roślin do produkcji

surowców łątownodnawialnych, konwersja biomasy, transport, oczyszczanie i funkcjonalizacja chemiczna same w sobie mogą stanowić znaczne obciążenie dla środowiska. Zatem istotnym celem naukowym nie jest maksymalna zawartość węgla odnawialnego w formulacji poliuretanowej, ale minimalny wpływ na środowisko w całym cyklu życia [97, 98].

Badania oceny cyklu życia pianek poliuretanowych pokazują, że zastąpienie polioli pochodzących z paliw kopalnych może zmniejszyć wpływ na środowisko, ale skala korzyści zależy w dużym stopniu od pochodzenia surowców, technologii przetwarzania oraz pozostałych składników pochodzących z paliw kopalnych. Silva wskazała izocyjaniany jako istotny czynnik wpływający na zmiany klimatu w systemach pianek poliuretanowych, wykazując, że samo zastąpienie składnika polioliowego nie musi oznaczać dekarbonizacji całej formulacji poliuretanu. Ta obserwacja ustanawia ważną zasadę, mianowicie redukcję zasobów kopalnych należy oceniać na poziomie całego systemu materiałowego, a nie poprzez pomiar udziału odnawialnych zasobów pojedynczego surowca [98].

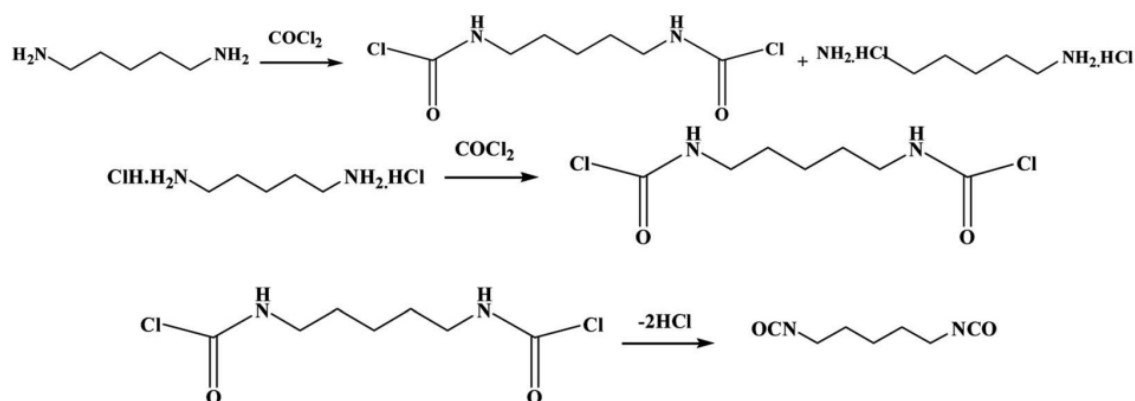
Jednym z najdokładniej zbadanych podejść do redukcji zależności od zasobów kopalnych w zrównoważonym rozwoju poliuretanów jest wytwarzanie polioli z olejów roślinnych. Oleje roślinne zawierają trójglicerydy składające się głównie z łańcuchów kwasów tłuszczowych zawierających grupy estrowe oraz w zależności od rodzaju oleju roślinnego, różne stężenia nienasyconych wiązań węgiel-węgiel. Te nienasycone miejsca mogą być chemicznie przekształcane w hydroksylowe grupy funkcyjne niezbędne do syntezy poliuretanów. W związku z tym badano olej sojowy, olej rycynowy, olej rzepakowy, olej słonecznikowy, olej palmowy, olej lniany, oleje niszowe takie jak olej z gorczycy białej, czarnuszki, wiesiołka dwuletniego i różne oleje odpadowe jako odnawialne prekursory poliuretanów. Zaletą zrównoważonego rozwoju tych materiałów wiąże się z zastąpieniem węgla geologicznego (z surowców kopalnych) niedawno utrwalonym węglem biogenicznym (z roślinnych surowców łątownodnawialnych), a w niektórych przypadkach z wykorzystaniem olejów odpadowych. Jednakże charakterystyka molekularna polioli pochodzących z olejów roślinnych różni się znacząco od charakterystyki polioli petrochemicznych. Skład kwasów tłuszczowych determinuje liczbę i rozkład grup funkcyjnych, podczas gdy stopień funkcyjności determinuje liczbę hydroksylową, funkcyjność, lepkość, rozkład masy cząsteczkowej. Zmienne te wpływają na gęstość usieciowania, rozdział faz, morfologię komórkową, wytrzymałość mechaniczną, elastyczność, stabilność termiczną, absorpcję wody i termoizolacyjność powstałego materiału poliuretanowego. W związku z tym, zrównoważony rozwój surowców do syntezy poliuretanów jest zasadniczo problemem optymalizacji struktury i właściwości. Jeśli polirole z surowców odnawialnych powodują niższą trwałość materiałów poliuretanowych, a w konsekwencji krótszy okres użytkowania to korzyści dla środowiska mogą

być zmniejszone. Z drugiej strony, wysoko funkcyjne poliole pochodzące z łatwo odnawialnych surowców zwiększają gęstość usieciowania i poprawiają właściwości termiczne lub mechaniczne. Najnowsze analizy podkreślają, że najbardziej obiecujące zasoby odnawialne obejmują oleje roślinne, ligninę, polisacharydy, pozostałości roślinne i biomasę [99].

Szczególnie ważną strategią w zrównoważonym rozwoju poliuretanów jest wykorzystanie biomasy niespożywczej, pozostałości przemysłowych i węgla pochodzącego z odpadów, ponieważ te surowce mogą zmniejszyć konkurencję między produkcją polimerów, a produkcją żywności, jednocześnie przekształcając niskowartościowe pozostałości w funkcjonalne półprodukty. Lignina jest tego doskonałym przykładem. Jest ona wytwarzana w dużych ilościach przez przemysł celulozowo – papierniczy oraz rozwijające się biorafinerie i posiada aromatyczną strukturę, bogatą w tlen, zawierającą fenolowe i alifatyczne grupy hydroksylowe. Jej włączenie do materiału poliuretanowego (jako napełniacza fizycznego) może zatem jednocześnie zastąpić część frakcji polioli pochodzącej z paliw kopalnych. Jednak ligniny techniczne różnią się znacznie w zależności od źródła pochodzenia i procesu produkcji masy celulozowej, co skutkuje zróżnicowaniem masy cząsteczkowej, funkcyjności, zawartości siarki, popiołu, stężenia fenolowych i alifatycznych grup hydroksylowych. Zmienne te mogą powodować znaczne różnice w reaktywności i właściwościach poliuretanu. Zrównoważone wykorzystanie zasobów odnawialnych w dużym stopniu zależy od tego, czy pochodzą one z odpadów, czy z upraw specjalistycznych. Wymagają one intensywnego oczyszczania, funkcjonalizacji chemicznej i przetwarzania z użyciem rozpuszczalników i te cechy niekoniecznie przewyższają komercyjny surowiec petrochemiczny we wszystkich kategoriach środowiskowych. Właściwym kryterium oceny zrównoważonego rozwoju jest migracja surowców odnawialnych ze środowiska, którą określa ocena cyklu życia. Wymaga to uwzględnienia obciążeń rolniczych lub przemysłowych, transportu, wstępnego przetwarzania, funkcjonalizacji, alokacji produktów ubocznych, zużycia energii oraz ilości faktycznie wykorzystanych surowców odnawialnych. Najnowsze prace naukowe jednoznacznie podkreślają, że nie należy zakładać, że biopochodne systemy poliuretanowe są bardziej ekologiczne bez analizy porównawczej cyklu życia, oceny techniczno – ekonomicznej i oceny ich pełnego cyklu życia. Przykładowo w zastosowaniach budowlanych trwałość izolacji ze sztywnej pianki poliuretanowej na bazie surowców odnawialnych, zależy nie tylko od pochodzenia polioli, ale także od metod ekstrakcji i oczyszczania, składu formulacji, wydajności cieplnej, okresu eksploatacji i obróbki po zakończeniu okresu użytkowania [100, 101].

Wykorzystanie polioli z surowców odnawialnych jest obecnie bardziej zaawansowane niż wykorzystanie odnawialnych izocyjanianów, a ostatnie prace badawcze w przemyśle

i nauce w związku z tym coraz bardziej koncentrują się również na odnawialnych aromatycznych i alifatycznych prekursorach izocyjanianów. Produkcja przemysłowa biodiizocyjanianu pentametylenowego (PDI) (rys. 10) pokazuje, że zastąpienie węgla kopalnego może teoretycznie obejmować dwa główne związki w syntezie poliuretanu (izocyjanian i polioli) [102].



Rys. 10. Reakcja syntezy PDI z wykorzystaniem pentanodiaminy pochodzenia biologicznego [102]

Niemniej jednak zrównoważony rozwój i korzyści środowiskowe wynikające z odnawialnych izocyjanianów należy ocenić krytycznie, ponieważ metody syntezy mogą wykorzystywać niebezpieczne odczynniki (fosgen) lub energochłonne procesy technologiczne. Atom węgla z surowców odnawialnych nie oznacza automatycznie mniejszego wpływu na środowisko, jeśli jego włączenie wymaga procesu wysokoenergetycznego lub niebezpiecznego chemicznie.

Aktualnie w przemyśle poliuretanowym dąży się do zastępowania surowców kopalnych ich łatwoodnawialnymi odpowiednikami pochodzenia naturalnego. Tendencja ta ma istotne znaczenie naukowe, ponieważ całkowite zastąpienie zasobów kopalnych nie jest ani technicznie, ani ekonomicznie realne w krótkim okresie. Bardziej realistyczna transformacja polega na stopniowym zwiększaniu udziału węgla odnawialnego i wtórnego, przy zachowaniu kompatybilności z ugruntowanymi procesami przemysłowymi. Odnawialne półprodukty typu „drop-in” są szczególnie korzystne, ponieważ można je włączyć do istniejącej infrastruktury bez konieczności całkowitego przeprojektowywania technologii syntezy poliuretanów. Obecne badania analizują zatem oba podejścia: bezpośrednie zastępowanie petrochemicznych polioli i izocyjanianów chemicznie równoważnymi odnawialnymi odpowiednikami oraz rozwój różnych formułacji poliuretanowych opartych na odnawialnych strukturach molekularnych. To rozróżnienie jest niezbędne dla zrównoważonego rozwoju i skalowania przemysłowego, ponieważ korzyści środowiskowe nowego materiału poliuretanowego mają znaczenie tylko wtedy, gdy proces produkcyjny może być realizowany na wystarczającą skalę, przy stałej jakości surowca i ekonomicznie akceptowalnych kosztach [103].

4.2. Zrównoważony rozwój polioli

Zrównoważony rozwój polioli jest jednym z najważniejszych aspektów w technologii poliuretanów, ponieważ poliole determinują znaczną część budowy molekularnej polimeru, a tym samym kontrolują wiele jego właściwości makroskopowych. Ich funkcyjność, zawartość grup hydroksylowych, masa cząsteczkowa, rozkład masy cząsteczkowej, rozgałęzienia, skład chemiczny i struktura grup końcowych determinują stechiometrię i kinetykę reakcji tworzenia materiałów poliuretanowych. Zrównoważone projektowanie polioli musi zatem zachować kontrolę nad tymi fundamentalnymi parametrami, jednocześnie zastępując węgiel pochodzący z paliw kopalnych surowcami polioliowymi odnawialnymi (biopoliole) lub wtórnymi (ekopoliole). Biopoliol lub ekopoliol o słabej powtarzalności produkcyjnej, zbyt dużej lepkości, niskiej funkcyjności lub niewystarczającej reaktywności może wymagać dodatkowej modyfikacji chemicznej lub przetwarzania, co potencjalnie zwiększa jego ogólne obciążenie dla środowiska. Celem zrównoważonego rozwoju jest zatem opracowanie biopoliole z surowców odnawialnych lub pochodzących z recyklingu chemicznego ekopoliole o kontrolowanych i powtarzalnych właściwościach molekularnych, które mogłyby zastąpić pierwotne poliole petrochemiczne bez pogorszenia ich właściwości jakościowych [97, 99].

Biopoliole pochodzące z olejów roślinnych są najbardziej zrównoważonymi surowcami przeznaczonymi do syntezy materiałów poliuretanowych. Struktura chemiczna trójglicerydów stanowi korzystny punkt wyjścia, ponieważ estrowe grupy funkcyjne i łańcuchy nienasyconych kwasów tłuszczowych można przekształcić w grupy hydroksylowe przeprowadzając różne procesy takie jak: epoksydacja, hydroformylowanie, ozonoliza, czy transestryfikacja [104].

Olej rycynowy wyróżnia się pod względem chemicznym, ponieważ kwas rycynolowy naturalnie zawiera grupy hydroksylowe, co zmniejsza stopień chemicznej funkcjonalizacji wymaganej do uzyskania reaktywnej grupy hydroksylowej. Jednak oleje naturalne różnią się w zależności od pochodzenia botanicznego, warunków uprawy i składu kwasów tłuszczowych, a powstałe z nich biopoliole mogą wykazywać zmienną liczbę hydroksylową i rzędowość grup hydroksylowych [105].

Zrównoważony rozwój przemysłu poliuretanowego wymaga zatem znormalizowanej charakterystyki surowców. Kolejnym ważnym zagadnieniem jest rozróżnienie między olejami jadalnymi, niejadalnymi i olejami odpadowymi. Z perspektywy zrównoważonego rozwoju, odpadowe oleje spożywcze i inne pozostałości lipidowe są szczególnie ważne, ponieważ ich wykorzystanie nie wymaga dodatkowej produkcji rolnej, a jednocześnie zapewnia recykling odpadów. Jednak oleje odpadowe mogą zawierać wodę, wolne kwasy tłuszczowe, produkty utleniania, resztki żywności i zanieczyszczenia, które zakłócają syntezę polioli, a w konsekwencji materiałów poliuretanowych. W związku z tym konieczne jest wstępne

przetwarzanie i oczyszczanie, a te dodatkowe operacje muszą zostać uwzględnione w ocenie oddziaływania na środowisko. Zrównoważony rozwój polioli na bazie olejów roślinnych jest problemem multidyscyplinarnym, obejmującym chemię organiczną, projektowanie reakcji, logistykę surowców, fizykę polimerów i ocenę cyklu życia [101].

Poliole pochodzące z ligniny reprezentują inne podejście naukowe, ponieważ lignina jest z natury aromatycznym, trójwymiarowym biopolimerem, a nie stosunkowo jednorodnym surowcem o niskiej masie cząsteczkowej. Jej aromatyczna struktura zapewnia sztywność i stabilność termiczną, podczas gdy fenolowe i alifatyczne grupy hydroksylowe stanowią reaktywne miejsca modyfikacji chemicznej. Lignina charakteryzuje się zazwyczaj ograniczoną rozpuszczalnością, znaczną heterogenicznością strukturalną i zmienną masą cząsteczkową. W związku z tym opracowano kilka strategii funkcjonalizacji ligniny i chemicznego przekształcenia w polioli, takie jak: oksypropylenację, estryfikację i eteryfikację mające na celu zwiększenie dostępności grup hydroksylowych. Oksypropylenacja jest szczególnie interesująca, ponieważ tlenek propylenu może reagować z grupami hydroksylowymi ligniny, tworząc alifatyczne struktury zakończone grupami hydroksylowymi o zwiększonej reaktywności. Otrzymane poliole pochodzące z ligniny mogą być stosowane w sztywnych lub elastycznych piankach poliuretanowych. Korzyści dla zrównoważonego rozwoju wiążą się z wprowadzaniem strumienia biomasy przemysłowej przy jednoczesnym implikowaniu aromatycznego węgla odnawialnego do polimeru [106].

Szczególnie ważnym procesem w przemyśle poliuretanowym dążącym do zasad zrównoważonego rozwoju jest to, że odpady poliuretanowe poużytkowe mogą być poddawane glikolizie, acydolizie, hydrolizie, aminolizie lub innym reakcjom solwolitycznym w celu wytworzenia oligomerów z grupami hydroksylowymi. Poliole pochodzące z takiego recyklingu można następnie scharakteryzować pod kątem jakościowym (analitycznym, fizykochemicznym i budowy chemicznej) i włączyć do nowych formułacji poliuretanowych. Skład chemiczny uzyskanego w wyniku recyklingu chemicznego polioliu zależy od pierwotnej budowy materiału poliuretanowego, odczynnika depolimeryzującego, katalizatora, temperatury i czasu reakcji. W związku z tym poliole pochodzące z recyklingu nie są chemicznie identyczne z pierwotnymi poliolami komercyjnymi. Resztki glikolu, aminy, katalizatory, pigmenty, środki zmniejszające palność, przedłużacze łańcucha i produkty depolimeryzacji o niskiej masie cząsteczkowej mogą pozostać w uzyskanej frakcji i wpływać na późniejszą polimeryzację. Z tego powodu zrównoważony rozwój polioli pochodzących z recyklingu odpadów poliuretanowych wymaga analizy analitycznej z wykorzystaniem oznaczania liczby hydroksylowej, pomiaru liczby kwasowej, chromatografii żelowej, spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera, spektroskopii magnetycznego

rezonansu jądrowego, analizy termicznej i pomiarów reologicznych, aby mogły być one z powrotem zawrócone do produkcji nowych materiałów poliuretanowych na ich bazie. Najnowsze prace naukowe podkreślają, że zrównoważony rozwój polioli pochodzących z recyklingu chemicznego odpadów poliuretanowych w dużym stopniu zależy od ich wydajności odzysku, czystości, zapotrzebowania na energię podczas ich recyklingu i zdolności do zastąpienia polioli komercyjnego poliolem z recyklingu [107].

4.3. Projektowanie poliuretanów z myślą o gospodarce o obiegu zamkniętym

Projektowanie z myślą o gospodarce o obiegu zamkniętym jest aktualnie podstawą zrównoważonego rozwoju w branży poliuretanowej. Stanowi ono przejście od konwencjonalnego rozwoju poliuretanów (który priorytetowo traktował wydajność podczas produkcji i użytkowania) do zintegrowanej filozofii projektowania, w której odzysk materiałów, recykling chemiczny, ponowne wykorzystanie i kolejne cykle produkcyjne są od samego początku uwzględniane w procesie projektowania molekularnego i makroskopowego. Poliuretan stanowi poważne wyzwanie dla gospodarki o obiegu zamkniętym, ponieważ obejmuje zarówno materiały termoplastyczne, jak i termoutwardzalne o bardzo zmiennej strukturze sieciowej. Poliuretan termoplastyczny w odpowiednich warunkach topi się i jest ponownie przetwarzany, chociaż wielokrotna obróbka termiczna może prowadzić do degradacji struktury polimeru. Natomiast usieciowany poliuretan termoutwardzalny nie może być poddawany konwencjonalnej obróbce w stanie uzyskania temperatury mięknienia, ponieważ jego sieć kowalencyjna zapobiega płynięciu lepkiemu. Recykling mechaniczny takich materiałów zazwyczaj prowadzi do rozdrobnienia lub sproszkowania materiału, a nie do uzyskania pierwotnego polimeru. Recykling chemiczny oferuje rozwiązanie tego ograniczenia poprzez rozszczepienie wybranych wiązań (głównie estrowych) i odzysk użytecznych frakcji chemicznych. Projektowanie molekularne z myślą o gospodarce o obiegu zamkniętym ma na celu usprawnienie tego procesu poprzez włączenie wiązań chemicznych, które są wystarczająco stabilne podczas użytkowania, ale podatne na selektywne rozszczepienie podczas recyklingu (tak jak wiązania estrowe). Ważnym przykładem projektowania uwzględniającego zasady gospodarki cyrkularnej jest włączenie rozszczepialnych, wcześniej wspomnianych, wiązań estrowych do struktur poliuretanowych. Konwencjonalne sieci poliuretanowe mogą być odporne na degradację chemiczną, ponieważ struktury uretanowe i mocznikowe są stabilne w wielu warunkach środowiskowych. Struktury zawierające estry włączone do łańcucha poliuretanu tworzą dodatkowe wiązania, które ulegają hydrolizie lub solwolizie i mogą być selektywnie atakowane przez glikole, kwasy i wodę w kontrolowanych warunkach. Uzyskuje się w ten sposób pełnowartościowe produkty

poliolowe, które są zawracane do syntezy nowych materiałów poliuretanowych. Podsumowując tworzywo poliuretanowe jest celowo projektowane tak, aby jego architektura molekularna ułatwiała jego konwersję na wtórne surowce chemiczne po zakończeniu cyklu życia. Wyzwaniem dla zrównoważonego rozwoju w branży poliuretanowej jest zwiększenie liczby cykli użytkowania tworzywa możliwą do uzyskania z tej samej sieci polimerowej [33, 108].

4.4. Optymalizacja produktu o najlepszych parametrach jakościowych

Efektywność materiałowa w technologii poliuretanów odnosi się do maksymalizacji właściwości użytkowych uzyskanych z produktu, przy jednoczesnej minimalizacji strat, wytwarzania odpadów i zbędnego zużycia materiałów w całym cyklu życia. Zasada ta jest ważna, ponieważ struktura poliuretanu może zapewnić bardzo wysoką jakość użytkową przy stosunkowo niskiej gęstości. Najbardziej można to odnieść do pianki elastycznej i sztywnej. W piance PUR polimer stanowi stały szkielet otaczający wypełnione poroforem komórki, a właściwości makroskopowe zależą w dużym stopniu od gęstości, rozmiaru komórek, grubości ścianki komórki, anizotropii, frakcji komórek otwartych lub zamkniętych. Optymalne parametry jakościowe pozwalają zapewnić materiałowi amortyzację, tłumienie drgań, pochłanianie dźwięku, izolację termiczną i pochłanianie energii przy stosunkowo niewielkiej gęstości polimeru. Zrównoważony rozwój powinien polegać na maksymalizacji właściwości użytkowych w przeliczeniu na jednostkę masy, a nie jedynie do minimalizacji masy polimeru. Na przykład w izolacji termicznej sztywnej pianki PUR, istotną miarą nie jest sama liczba kilogramów polimeru na metr sześcienny (gęstość), ale opór cieplny (grubość warstwy materiału podzieloną przez współczynnik przewodzenia ciepła) dostarczany na jednostkę gęstości materiału. Zmniejszenie gęstości powoduje wzrost zużycia surowców na metr sześcienny i wzrost przewodności cieplnej i zupełnie inne właściwości mechaniczne. Dlatego w zrównoważonym rozwoju poliuretanów dąży się do wypośrodkowania między zużyciem surowca, a uzyskaniem jak najlepszych właściwości użytkowych materiału. Podobnie dzieje się w przypadku pianki elastycznej, gdzie zmniejszenie gęstości zmniejsza zapotrzebowanie na surowce, ale zmniejsza również właściwości użytkowe w tym odporność na zmęczenie, wytrzymałość na ściskanie, odbojność, a w konsekwencji ich czas użytkowania. Optymalizacja technologiczna wymaga uwzględnienia gęstości, morfologii, właściwości mechanicznych, przewodności cieplnej i trwałości. Najnowsze badania nad biopiankami poliuretanowymi o niskiej gęstości pokazują, że wydajność materiałowa może być połączona z odnawialnymi surowcami i zwiększoną możliwością recyklingu, co ilustruje potencjał osiągnięcia wielu celów w zakresie zrównoważonego rozwoju w ramach jednej formulacji [109].

4.5. Zmniejszenie zużycia energii i emisji gazów cieplarnianych

Zmniejszenie zużycia energii i emisji gazów cieplarnianych jest głównym celem zrównoważonego rozwoju poliuretanów, ponieważ energia jest potrzebna na każdym etapie produkcji poliuretanu, w tym podczas ekstrakcji i przetwarzania surowców, syntezy monomerów, wytwarzania polioli, izocyjanianów i dodatków, chemicznej funkcjonalizacji zasobów odnawialnych, polimeryzacji, spieniania, kondycjonowania (suszenia), transportu i utylizacji po zakończeniu cyklu życia. Intensywność emisji dwutlenku węgla związana z tymi procesami w dużym stopniu zależy od źródła energii i wydajności przemian chemicznych. W związku z tym, zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych w produkcji poliuretanów na środowisko wymaga jednoczesnej optymalizacji warunków reakcji, wymiany ciepła, wydajności katalizatora, konwersji surowców, wydajności procesu i źródeł energii elektrycznej. Zapotrzebowanie na energię związane z tymi przemianami musi zostać uwzględnione w ocenie oddziaływania na środowisko. Surowiec odnawialny nie może być uznany za korzystny dla środowiska wyłącznie ze względu na biogeniczny charakter węgla. Zamiast tego, właściwą oceną jest skumulowany wskaźnik obciążenia środowiska niezbędny do przekształcenia odnawialnego zasobu w funkcjonalnie równoważny surowiec do syntezy materiału poliuretanowego. Ocena cyklu życia zapewnia zatem niezbędne ramy do określenia, czy proponowana technologia rzeczywiście redukuje emisję gazów cieplarnianych, czy jedynie przenosi ją z jednego etapu do drugiego.

Redukcja zużycia energii i emisji gazów cieplarnianych musi być zintegrowana ze strategiami gospodarki o obiegu zamkniętym i odnawialnego wykorzystania węgla, ponieważ gospodarowanie odpadami po zakończeniu cyklu życia może znacząco wpłynąć na zwiększenie wartości tego bilansu. Recykling mechaniczny zazwyczaj wymaga mniejszej transformacji chemicznej niż depolimeryzacja (recycling chemiczny), a zatem może charakteryzować się niższym zapotrzebowaniem na energię procesową, ale może prowadzić do wytwarzania materiałów wtórnych o niższej wartości. Z kolei recykling chemiczny pozwala na odzysk frakcji bogatych w poliole, które mają większy potencjał zastąpienia pierwotnych surowców pochodzenia kopalnego, ale zazwyczaj wymaga dodatkowej energii reakcji, odczynników, katalizatorów i oczyszczania. Optimum środowiskowe zależy zatem od relacji między wydajnością recyklingu, jakością odzyskanego surowca, energią procesową, zużyciem odczynników, transportem i wypieraniem surowców kopalnych. Rygorystyczna ocena emisji gazów cieplarnianych musi zatem uwzględniać biogeniczne pobieranie węgla, unikanie węgla kopalnego, wykorzystanie węgla pochodzącego z recyklingu, emisje procesowe oraz emisje związane z końcem cyklu życia produktu [110].

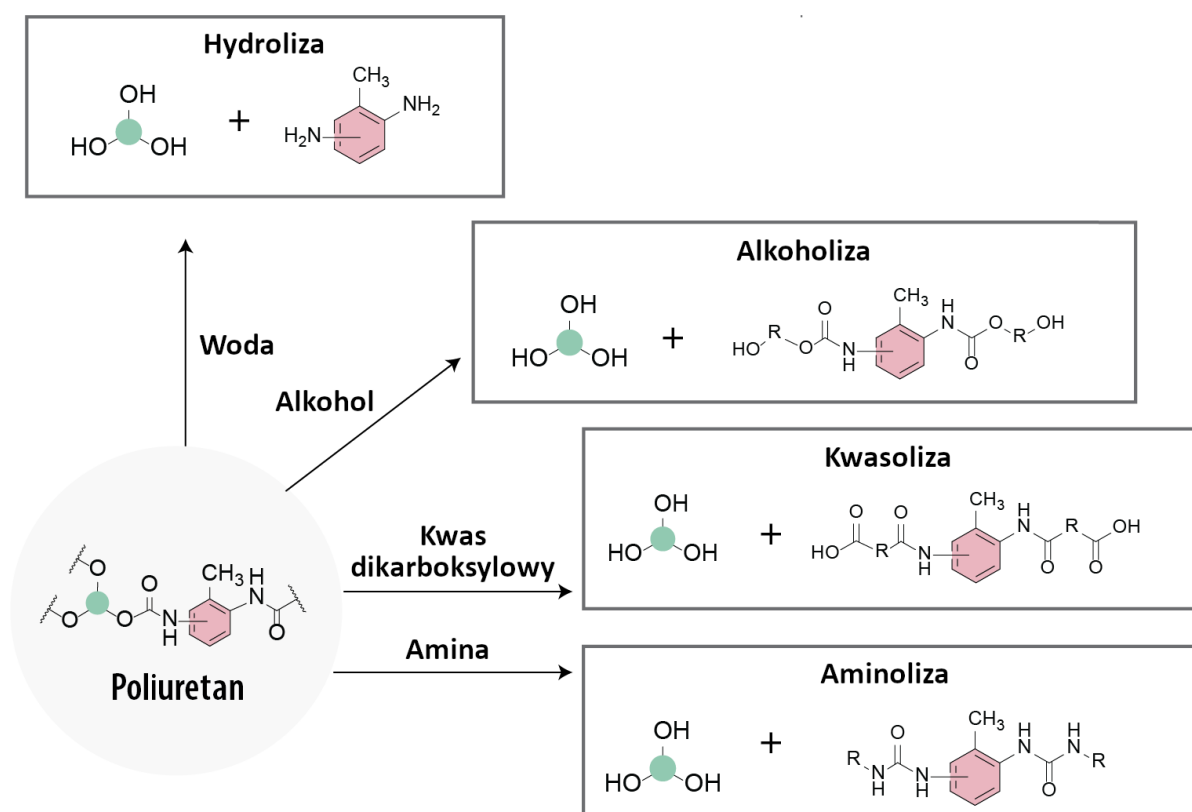
4.6. Recykling mechaniczny i jego wpływ na zrównoważony rozwój

Recykling mechaniczny stanowi jedną z najszybciej wdrażanych strategii poprawy cyrkularności poliuretanów, szczególnie gdy celem jest zachowanie materiału polimerowego w formie umożliwiającej jego ponowne wykorzystanie bez przeprowadzenia procesu depolimeryzacji. To podejście jest szczególnie istotne w przypadku poliuretanów termoplastycznych (TPU), które posiadają fizycznie powiązane segmenty twarde i miękkie. W odpowiednich warunkach termicznych ulegają stopieniu, a następnie przekształceniu w pełnowartościowy surowiec. Recykling mechaniczny termoplastycznego poliuretanu obejmuje zbieranie i sortowanie, usuwanie ciał obcych, redukcję rozmiaru, suszenie, obróbkę cieplną oraz ekstruzję lub formowanie tłoczne. Głównym ograniczeniem naukowym jest to, że polimer jest narażony na naprężenia termiczne, mechaniczne, hydrolityczne i oksydacyjne podczas pierwszego cyklu produkcyjnego i kolejnych cykli ponownego przetwarzania. Procesy te mogą zmieniać masę cząsteczkową, rozkład masy cząsteczkowej, organizację segmentów twardych, oddziaływania wiązań wodorowych, separację faz i właściwości reologiczne. Recykling mechaniczny stanowi zatem strategię zachowania materiału, a nie jedynie strategię przetwarzania odpadów. Głównym celem zrównoważonego rozwoju jest zachowanie jak największej pierwotnej wartości molekularnej i funkcjonalnej przy jednoczesnej minimalizacji dodatkowego przetwarzania. Recykling mechaniczny jest jedną z najbardziej dojrzałych i dostępnych metod recyklingu poliuretanów [108].

W przypadku pianek poliuretanowych recykling mechaniczny charakteryzuje się innym mechanizmem fizycznym, ponieważ materiałem wyjściowym jest wysoce porowata, często usieciowana matryca poliuretanowa o strukturze komórkowej, a nie tworzywo termoplastyczne przetwarzalne w stanie stopionym. Elastyczna pianka poliuretanowa może być rozdrabniana mechanicznie i przekształcana w mniejsze cząstki lub płatki, które następnie można łączyć pod ciśnieniem lub wtórnie spienić wykorzystując je jako napełniacz fizyczny, aby uzyskać piankę rebond. Tak uzyskany materiał poliuretanowy zachowuje użyteczne właściwości pochłaniania energii, właściwości akustyczne, tłumienia drgań i amortyzacji, a zatem stanowi przykład funkcjonalnego zachowania nawet wtedy, gdy nie można zachować pierwotnej morfologii komórkowej. Wartość środowiskowa tej ścieżki wzrasta, gdy odpady poprodukcyjne są bezpośrednio włączane do produktów o podobnych wymaganiach funkcjonalnych, ponieważ takie przetwarzanie zapobiega ich utylizacji [111].

4.7. Recykling chemiczny i jego wpływ na zrównoważony rozwój

Recykling chemiczny jest szczególnie ważny w przypadku poliuretanów, ponieważ znaczną część komercyjnych produktów PUR nie można przetopić, ani przekształcić w konwencjonalny sposób przetwarzania tworzyw termoplastycznych. Podstawowym celem recyklingu chemicznego jest selektywne rozszczepianie wiązań chemicznych w strukturze poliuretanu i przekształcanie sieci makrocząsteczkowej w związki o niższej masie cząsteczkowej, które można ponownie wykorzystać jako surowce. Główne drogi obejmują alkoholizę (glikolizę), hydrolizę, kwasolizę, aminolizę (rys. 11) i inne katalityczne procesy solwolityczne. Aktualne badania naukowe wskazują glikolizę jako najbardziej dojrzałą technologicznie drogę recyklingu chemicznego, podczas gdy pozostałe procesy pozostają ważnymi, uzupełniającymi się ścieżkami, których wykonalność w dużym stopniu zależy od składu poliuretanu, selektywności reakcji, zapotrzebowania na energię i trudności w rozdzielaniu powstałych produktów.



Rys. 11. Schematyczny przegląd różnych metod recyklingu chemicznego poliuretanów [112]

Glikoliza (rys. 11) jest obecnie najdokładniej zbadaną ścieżką chemicznego recyklingu pianek elastycznych i sztywnych. W tym procesie odpady poliuretanowe są reagują z diolem o niskiej masie cząsteczkowej, takim jak glikol etylenowy, glikol dietylenowy, glikol propylenowy lub w niektórych układach glicerol. Glikol działa jako odczynnik rozszczepiający (nukleofil) i uczestniczy w reakcjach transkarbamylicacji (odwracalnej reakcji chemicznej,

w której wiązanie uretanowe wymienia grupę alkoksylową lub aminową z inną cząsteczką zawierającą wolne grupy hydroksylowe lub aminowe) z udziałem struktur uretanowych, mocznikowych, allofaniańskich i biuretowych. Konceptyjnie, pierwotny segment polioliowy poliuretanu jest zastępowany przez dostarczany z zewnątrz glikol, generując oligomery zakończone grupami hydroksylowymi lub zregenerowany polioliol wraz z substancjami o niskiej masie cząsteczkowej zawierającymi karbaminiany. W przemyśle stosowane są dwie główne konfiguracje procesu: glikoliza jednofazowa, w której uzyskany surowiec jest stosunkowo jednorodny oraz glikoliza z rozdzieloną fazą, w której górna faza bogata w poliole jest oddzielana od dolnej fazy zawierającej nadmiar glikolu, karbaminianów, amin i innych produktów reakcji. Odzyskany polioliol może następnie zastąpić frakcję pierwotnego polioliu w nowych formułacjach poliuretanów. Głównym wyzwaniem naukowym jest zatem selektywność: rozszczepienie musi być wystarczająco rozległe, aby zmniejszyć masę cząsteczkową i lepkość, jednocześnie unikając nadmiernego rozkładu szkieletu polioliu lub wytwarzania niepożądanych amin aromatycznych. Wielkość cząstek, stosunek glikolu do poliuretanu, temperatura, czas reakcji i stężenie katalizatora wpływają na liczbę hydroksylową, rozkład masy cząsteczkowej, lepkość i przydatność zregenerowanego polioliu do późniejszej polimeryzacji. [113].

W kwasolizie (rys. 11) stosuje się kwasy organiczne, zwłaszcza mono- lub dikarboksylowe, jako chemiczne czynniki rozszczepiające sieć uretanową. Kwasy dikarboksylowe, takie jak bursztynowy, adypinowy, ftalowy, szczawiowy, malonowy i sebacynowy, były szeroko badane, ponieważ ich dwie grupy karboksylowe mogą oddziaływać ze strukturami uretanowymi i mocznikowymi, jednocześnie wprowadzając chemicznie użyteczne grupy karboksylowe (lub później estrowe) do odzyskanego materiału. Mechanizm jest bardziej złożony niż prosta hydroliza wiązania pojedynczego, ponieważ kwasoliza łączy rozszczepienie chemiczne z termicznie indukowaną dysocjacją struktur uretanowych i mocznikowych. W warunkach przemysłowych odpady poliuretanowe reagują z kwasem mono- lub dikarboksylowym w temperaturze około 180 – 220 °C, chociaż dokładna temperatura, stosunek poliuretanu do kwasu karboksylowego i czas reakcji zależą w dużym stopniu od budowy polimeru i zastosowanego kwasu. Podczas całego procesu może powstawać woda i dwutlenek węgla. Istotną zaletą w porównaniu z systemami recyklingu opartymi na hydrolizie i glikolizie jest to, że odpowiednio zaprojektowane procesy z udziałem kwasów dikarboksylowych pozwalają na uzyskanie poliolioli o znacznie obniżonych stężeniach wolnych diamin aromatycznych, takich jak 4,4'-metylenodianilina (MDA) i toluenodiamina (TDA). Ta cecha jest szczególnie istotna, ponieważ aminy aromatyczne mogą szybko reagować z izocyjanianami podczas wtórnej polimeryzacji. W związku z tym kwasoliza przyciąga

znaczną uwagę przemysłu, a ostatnie prace badawcze wskazują ją jako jedną z niewielu metod recyklingu chemicznego poliuretanów, która wyszła poza laboratoryjne badania [114].

Hydroliza (rys. 11) to bezpośrednia reakcja poliuretanu z wodą w postaci ciekłej, pary wodnej lub w warunkach podkrytycznych/nadkrytycznych. Woda działa jak nukleofil, który atakuje karbonylową grupę funkcyjną uretanu i pokrewnych struktur karbaminianowych, ostatecznie rozrywając wiązanie uretanowe —NH—CO—O— . W zależności od architektury chemicznej poliuretanu, rozszczepienie hydrolityczne może generować poliole, produkty zawierające aminy oraz dwutlenek węgla. Segmenty poliuretanu zawierające estry mogą dodatkowo ulegać hydrolizie estrów, wytwarzając alkohole i grupy funkcyjne kwasów karboksylowych. Hydroliza jest przemysłowo atrakcyjna ponieważ woda jest tania, powszechnie dostępna i nietoksyczna jako odczynnik reakcji, a teoretyczny zestaw produktów zawiera surowce istotne dla ponownej syntezy poliuretanu. Konwencjonalna hydroliza poliuretanów wymaga podwyższonych temperatur i ciśnień, przy czym warunki reakcji sięgają około $300 - 400^{\circ}\text{C}$ i $15 - 50$ atm, szczególnie gdy wymagana jest szybka i rozległa depolimeryzacja. Należy pamiętać również, że poliestrowe poliuretany zawierają wiązania estrowe, które również uczestniczą w hydrolizie lub transestryfikacji. Podsumowując hydroliza wykazuje chemiczną odwracalność syntezy poliuretanów, ale pozostaje mniej atrakcyjna w przemyśle niż glikoliza ze względu na zapotrzebowanie na energię, ciśnienie i trudną separację produktu [115].

Aminoliza (rys. 11) polega na nukleofilowym rozszczepieniu wiązań uretanowych przez związki zawierające pierwszorzędowe lub drugorzędowe grupy aminowe. Do powszechnie stosowanych odczynników należą etanoloamina i dietanoloamina. Wysoka nukleofilowość azotu aminowego umożliwia transkarbamylację wiązania uretanowego w znacznie niższych temperaturach niż te zazwyczaj wymagane w konwencjonalnej glikolizie. Zakresy temperatur wynoszą około $80 - 190^{\circ}\text{C}$. Podczas aminolizy sieć poliuretanowa przekształca się we frakcję bogatą w poliole. Odzyskany polioliol ma stosunkowo wysoką liczbę hydroksylową i dlatego nadaje się do włączenia do nowych formułacji poliuretanowych. Aminoliza jest atrakcyjna z naukowego punktu widzenia, ponieważ zapewnia szybką depolimeryzację i może być modyfikowana poprzez dobór odczynnika aminowego. Jednak ta sama reaktywność, która sprawia, że aminy są skutecznymi środkami depolimeryzującymi, komplikuje proces wtórnego zawrócenia uzyskanych polioli. Pozostałe w polioliolu z recyklingu chemicznego aminy są wysoce reaktywne w stosunku do izocyjanianów i mogą zmieniać kinetykę reakcji syntezy materiału poliuretanowego, gęstość usieciowania i ostateczną morfologię produktu [116].

Alkoholiza (rys. 11) to szersza kategoria solwolitycznej depolimeryzacji poliuretanów, w której nukleofil alkoholowy atakuje wiązanie uretanowe, a rozkład produktu jest determinowany przez funkcyjność alkoholu i warunki reakcji. Gdy alkohol jest monohydroksylowy – na przykład metanol lub inny alkohol o niskiej masie cząsteczkowej – proces ten można opisać jako metanolizę lub jako ogólnie alkoholizę i prowadzi on do powstania polioliu wraz z karbaminianami o niskiej masie cząsteczkowej pochodzącymi z pierwotnego składnika izocyjanianowego. Gdy alkohol zawiera dwie lub więcej grup hydroksylowych, proces ten staje się glikolizą lub glicerolizą. Alkoholiza umożliwia selektywne rozszczepienie struktur uretanowych z zachowaniem części pierwotnego szkieletu polioliowego, ale separacja produktów jest kluczowa, ponieważ mieszanina reakcyjna może zawierać zregenerowany polioli, karbaminiany, nieprzereagowany alkohol i związki o niskiej masie cząsteczkowej [117]. Najnowsze prace podkreślają, że sama frakcja karbaminianowa niekoniecznie powinna być traktowana jako odpad: może potencjalnie zostać poddana wtórnej termolizie lub etapowi konwersji chemicznej w celu wytworzenia produktów bogatych w izocyjaniany, podczas gdy jednocześnie odzyskany polioli może zostać ponownie wykorzystany do syntezy poliuretanów. Ta dwuetapowa strategia jest istotna z perspektywy gospodarki o obiegu zamkniętym, ponieważ konwencjonalna alkoholiza często koncentruje się głównie na odzyskiwaniu frakcji polioliowej i pozostawia znaczną część pierwotnego węgla pochodzącego z izocyjanianów w produktach o niższej masie cząsteczkowej [112].

Z perspektywy zrównoważonego rozwoju, recykling chemiczny poliuretanów jest oceniany się w oparciu o ramy systemowe obejmujące: zużycie zasobów, zapotrzebowanie na energię, emisję gazów cieplarnianych, toksyczność odczynników, odzysk rozpuszczalników i katalizatorów, oczyszczanie produktu powstałego w wyniku recyklingu chemicznego, unikanie powstawania odpadów oraz zastępowanie surowców petrochemicznych. Główną korzyścią dla środowiska jest odzysk węgla zawartego w polimerze (zwłaszcza w uzyskanych polioliach, co zmniejsza zapotrzebowanie na ich produkcję) i ogranicza składowanie poliuretanów poużytkowych na wysypiskach lub ich spalanie. Ocena cyklu życia dostarcza dowodów na to, że włączenie polioli z recyklingu może poprawić efektywność środowiskową nowych produktów poliuretanowych. Skala korzyści zależy w dużym stopniu od zawartości polioli pochodzących z recyklingu, źródeł energii elektrycznej i ciepła, wymagań jakościowych dotyczących oczyszczania oraz obciążenia środowiska związanego z uniknięciem pierwotnej produkcji. Badanie cyklu życia (LCA) pianek poliuretanowych wytwarzanych z polioli pochodzących z glikolizy z 2021 roku wykazało, że formułacje zawierające 50 – 75% polioli pochodzącego z recyklingu wykazywały lepsze wyniki środowiskowe w większości ocenianych kategorii oddziaływania niż formułacje niezawierające polioli pochodzącego

z recyklingu. Mimo wszystko produkcja polioliu i izocyjanianu petrochemicznego pozostała głównym czynnikiem wpływającym na całkowity wpływ na środowisko. Najbardziej zrównoważone systemy przemysłowe łączą wysoką selektywność chemiczną z niskim zapotrzebowaniem energetycznym, minimalną ilością odczynników pomocniczych, efektywną separacją produktów, odnawialną lub niskoemisyjną energią procesową, wysokim udziałem surowców pochodzących z recyklingu oraz odzyskiem frakcji polioliowych i izocyjanianowych [118, 119].

Recykling chemiczny poliuretanów powinien wykraczać poza odzysk jedynie frakcji polioliowej, zmierzając w kierunku zamkniętego obiegu recyklingu molekularnego, w którym frakcje polioliowe i pochodzące od izocyjanianów są oddzielnie odzyskiwane, oczyszczane i zwracane do syntezy poliuretanów. Takie podejście pozwoliłoby zachować znacznie większą wartość materiałową i mogłoby zmniejszyć zależność od pierwotnych surowców kopalnych, a jednocześnie zmniejszyć objętość poliuretanów wymagających utylizacji. Zrównoważony rozwój poliuretanów w kontekście długoterminowym będzie zależał nie tylko od ich podatności na recykling chemiczny, ale także od tego, czy uzyskane składniki będzie można odzyskać z wystarczającą selektywnością, efektywnością energetyczną, bezpieczeństwem i wartością ekonomiczną, aby stworzyć trwały system materiałowy o obiegu zamkniętym [120].

4.8. Poliuretany otrzymywane metodą bezizocyjanianową

Chemia poliuretanów otrzymywanych metodą bezizocyjanianową (NIPU) stanowi jedną z najważniejszych alternatyw na poziomie molekularnym dla konwencjonalnej syntezy poliuretanów, ponieważ tworzy wiązanie uretanowe wykorzystując reakcję cyklicznych węglanów z aminami, jednocześnie eliminując stosowanie polioli i diizocyjanianów jako niezbędnych surowców. Konwencjonalna synteza poliuretanów opiera się na wysokiej reaktywności nukleofilowo – elektrofilowej grupy izocyjanianowej w stosunku do alkoholi wielowodorotlenowych i amin. Reakcja jest wysoce wydajna, ale izocyjaniany stwarzają poważne problemy zawodowe i środowiskowe ze względu na swoją reaktywność i potencjał uczulający. W związku z tym chemia NIPU poszukuje alternatywnych reakcji bez wykorzystania surowców izocyjanianowych. Najszerzej zbadana droga obejmuje reakcję cyklicznych węglanów z aminami pierwszorzędowymi, w wyniku której powstają polihydroksyuretany poprzez aminolizę z otwarciem pierścienia. W tym procesie cykliczny węglan reaguje z aminą, tworząc wiązanie uretanowe i boczną grupę hydroksylową. Cykliczne węglany syntezuje się z epoksydów poprzez karbonatyzację dwutlenkiem węgla, co stwarza dodatkową możliwość włączenia dwutlenku węgla do łańcucha surowcowego. Odnawialne epoksydy pochodzące z olejów roślinnych, ligniny i innych źródeł biomasy mogą

w konsekwencji służyć jako prekursory biopochodnych NIPU. Jednak eliminacja izocyjanianów nie gwarantuje automatycznie spełnienia warunków zrównoważonego rozwoju, gdyż wpływ na środowisko zależy od pochodzenia cyklicznego węglanu, aminy, katalizatora, rozpuszczalnika, zapotrzebowania na energię [121].

Głównym ograniczeniem naukowym konwencjonalnej chemii cyklicznych węglanów/amin NIPU jest niska szybkość reakcji w porównaniu z konwencjonalną chemią izocyjanianów. Reakcje izocyjanianów z grupami hydroksylowymi przebiegają szybko w temperaturze pokojowej, podczas gdy aminoliza cyklicznych węglanów często wymaga podwyższonej temperatury, katalizatorów lub w warunkach normalnych wydłużonego czasu reakcji. Różnica ta ma bezpośredni wpływ na zastosowanie w przemyśle, ponieważ wyższa temperatura i dłuższy czas przebywania zwiększają zapotrzebowanie na energię i ograniczają kompatybilność z istniejącą infrastrukturą produkcyjną poliuretanów. W związku z tym ostatnie badania NIPU koncentrują się głównie na katalizie, projektowaniu monomerów, zwiększonej reaktywności węglanów, wielofunkcyjnych prekursorach i polimeryzacji w temperaturze pokojowej. Opracowanie katalizatorów przyspieszających otwarcie pierścienia cyklicznych węglanów jest szczególnie istotne. Synteza w temperaturze pokojowej znacznie zmniejszyłaby zużycie energii w procesie produkcji NIPU i ułatwiła adaptację istniejącej aparatury. Zatem zrównoważony rozwój NIPU zależy nie tylko od wyeliminowania niebezpiecznych izocyjanianów, ale także od zapewnienia, że ich reakcja syntezy zachodzi z wysoką wydajnością, niskim zapotrzebowaniem na energię, wysoką konwersją i minimalną ilością substancji pomocniczych [122].

Dodatkową zaletą chemii NIPU jest jej kompatybilność z biologicznymi źródłami węgla. Cykliczne węglany można wytwarzać z epoksydowanych olejów roślinnych, natomiast wielofunkcyjne cykliczne węglany można uzyskać z ligniny i innych cząsteczek pochodzących z biomasy. NIPU na bazie olejów roślinnych są szczególnie atrakcyjne, ponieważ nienasycone wiązania w łańcuchach kwasów tłuszczowych są poddawane epoksydacji, a następnie poddane karbonatyzacji, tworząc wielofunkcyjne prekursory cyklicznych węglanów. Struktury te mogą reagować z diaminami lub poliaminami, tworząc usieciowane sieci hydroksyuretanowe. Elastyczna struktura alifatyczna prekursorów pochodzących z olejów roślinnych charakteryzuje się innymi właściwościami mechanicznymi niż konwencjonalne aromatyczne poliuretany, podczas gdy funkcyjność i stopień epoksydacji determinują gęstość usieciowania. W związku z tym, rozwój NIPU wymaga molekularnej kontroli nad zależnościami między strukturą odnawialnego surowca, a budową sieci polimerowej. Najnowsze prace badawcze systematycznie dokumentują syntezę NIPU na bazie olejów roślinnych i podkreślają ich potencjał w zastosowaniach takich jak powłoki, kleje czy elastomery [32].

4.9. Redukcja zagrożeń chemicznych i zastosowanie zielonej chemii

Redukcja zagrożeń chemicznych jest istotnym elementem zrównoważonego rozwoju w przemyśle poliuretanowym, ponieważ zrównoważonego rozwoju nie można definiować wyłącznie w kategoriach emisji dwutlenku węgla lub zużycia zasobów. Proces chemicznie zrównoważony powinien minimalizować zagrożenia dla pracowników, konsumentów, ekosystemów i dalszych etapów gospodarowania odpadami. Głównym problemem w konwencjonalnej produkcji poliuretanów jest stosowanie diizocyjanianów i poliizocyjanianów. Związki te charakteryzują się wysoką reaktywnością chemiczną i są silnymi czynnikami uczulającymi drogi oddechowe i skórę. Narażenie zawodowe może wystąpić podczas obróbki surowców, mieszania, natryskiwania, spieniania, powlekania, nakładania klejów i innych operacji produkcyjnych. Aerozole i opary izocyjanianów przyczyniają się do uczulenia dróg oddechowych i astmy zawodowej, a kontakt ze skórą również przyczynia się do powstawania uczulenia. Obecne wymagania dotyczące stanowisk pracy nie polegają tylko i wyłącznie na kontrolowaniu narażenia, ale tam gdzie jest to technicznie możliwe, na eliminowaniu lub ograniczaniu zagrożenia u źródła. Zastąpienie konwencjonalnych izocyjanianów mniej niebezpiecznymi układami reaktywnymi, w tym chemią NIPU, jest zatem potencjalnie bardziej zrównoważone niż poleganie wyłącznie na wentylacji, środkach ochrony indywidualnej lub innych środkach kontroli narażenia [123].

Kataliza stanowi kolejną fundamentalną zasadę zielonej chemii w syntezie i recyklingu poliuretanów. Katalizator zwiększa szybkość reakcji, obniża energię aktywacji, poprawia selektywność i potencjalnie umożliwia przetwarzanie w niższych temperaturach. W chemii poliuretanów katalizatory wpływają na szybkość tworzenia wiązania uretanowego, reakcji izocyjanian – woda i trimeryzacji. W produkcji pianek poliuretanowych równowaga między reakcjami żelowania i wzrostu jest szczególnie ważna, ponieważ kontroluje morfologię komórkową i stabilność wymiarową. Z perspektywy zrównoważonego rozwoju, idealny katalizator powinien wykazywać wysoką aktywność i selektywność przy niskim stężeniu, a jednocześnie charakteryzować się niską toksycznością. Zrównoważona kataliza cechuje się optymalizacją wydajności reakcji i cyklu życia katalizatora na poziomie systemowym, a nie wyłącznie optymalizacji aktywności katalitycznej [97].

Ocena zagrożenia chemicznego powinna również obejmować dodatki takie jak: środki zmniejszające palność, plastyfikatory, surfaktanty, katalizatory, pigmenty, stabilizatory, środki spieniające i monomery resztkowe, które mogą przyczyniać się do wpływu na środowisko i zdrowie. Niektóre dodatki mogą migrować podczas użytkowania, podczas gdy inne mogą być uwalniane podczas obróbki cieplnej lub utylizacji po zakończeniu cyklu życia. W budownictwie i zastosowaniach wewnętrznych emisje lotnych związków organicznych

są szczególnie istotne, ponieważ długotrwałe narażenie ludzi może wystąpić poprzez powietrze wewnętrzne. Najnowsze badania podkreślają, że narażenie na lotne związki organiczne w środowiskach wewnętrznych pozostaje istotnym problemem zdrowia publicznego. Dlatego materiały poliuretanowe powinny być projektowane z wykorzystaniem formułacji niskoemisyjnych, szczególnie gdy są przeznaczone do zastosowań w pomieszczeniach zamkniętych. Systemy wodorozcieńczalne, formułacje o niskiej zawartości monomerów, dodatki reaktywne oraz staranny dobór stabilizatorów i środków zmniejszających palność mogą zmniejszyć emisję lotnych związków organicznych. Pod koniec cyklu życia produktu obróbka termiczna musi być również starannie kontrolowana, ponieważ rozkład materiałów poliuretanowych może generować złożone produkty gazowe, w tym związki zawierające azot i związki aromatyczne, w zależności od składu. Dlatego zielona chemia w zakresie materiałów poliuretanowych musi obejmować cały proces, od wyboru surowców, poprzez syntezę, użytkowanie, recykling, aż po ostateczną utylizację [124].

Nowoczesna koncepcja bezpiecznego i zrównoważonego projektowania zapewnia odpowiednie ramy do integracji wymagań bezpieczeństwa chemicznego ze zrównoważonym rozwojem środowiska. Zamiast najpierw opracowywać formułację poliuretanów, a następnie oceniać jej zagrożenia, koncepcja bezpiecznego i zrównoważonego projektowania wymaga, aby kryteria bezpieczeństwa i zrównoważonego rozwoju wpływały na projekt molekularny, dobór surowców, syntezę, formułację produktu, użytkowanie i zarządzanie końcem cyklu życia od samego początku. To podejście jest szczególnie ważne, ponieważ cele środowiskowe i cele bezpieczeństwa mogą być sprzeczne. Monomer pochodzenia biologicznego może zmniejszyć zapotrzebowanie na węgiel kopalny, ale charakteryzować się znaczną toksycznością. Polimer nadający się do recyklingu może zawierać wiązania chemicznie podatne na rozerwanie, które zmniejszają trwałość. Formułacja o niskiej zawartości LZO może wymagać energochłonnego suszenia. Z kolei a wysoce trwały polimer może być trudny do recyklingu chemicznego. Najnowsza systematyczna ocena bezpiecznych i zrównoważonych związków chemicznych podkreśla, że te aspekty należy oceniać łącznie. W przypadku poliuretanów oznacza to, że należy ocenić toksyczność dla ludzi, ekotoksyczność, narażenie zawodowe, udział węgla odnawialnego, zużycie zasobów kopalnych, zapotrzebowanie na energię, emisję gazów cieplarnianych, możliwość recyklingu, produkty degradacji, trwałość i opłacalność ekonomiczną. Taka zintegrowana ocena jest niezbędna, aby uniknąć przenoszenia obciążeń dla środowiska, w którym poprawa jednego wskaźnika zrównoważonego rozwoju powoduje pogorszenie innego [125].

4.10. Trwałość i wydłużenie okresu użytkowania jako zrównoważony rozwój produktów poliuretanowych

Trwałość stanowi fundamentalny parametr zrównoważonego rozwoju, ponieważ wpływ na środowisko związany z produkcją produktów poliuretanowych występuje na początku jego cyklu życia, podczas gdy korzyści użytkowe mogą utrzymywać się przez lata, a nawet dekady. Wydłużenie okresu użytkowania ma zatem potencjał zmniejszenia obciążenia środowiska związanego z wymianą produktową, pod warunkiem, że dodatkowy okres użytkowania zostanie osiągnięty bez nieproporcjonalnego wzrostu wpływu na proces produkcji. Zasada ta jest szczególnie ważna w przypadku materiałów poliuretanowych, ponieważ jego architekturę molekularną można celowo kontrolować, aby uzyskać bardzo zróżnicowane kombinacje elastyczności, wytrzymałości, udarności, odporności na ścieranie, stabilności hydrolitycznej, odporności termicznej i odporności chemicznej. Materiały poliuretanowe składają się z segmentów miękkich i twardych, a mikrorozdzielenie faz między tymi domenami przekłada się na właściwości mechaniczne. Modyfikacja masy cząsteczkowej polioliu, funkcyjności, zawartości twardych segmentów, struktury przedłużacza łańcucha, wiązań wodorowych, gęstości usieciowania i morfologii powierzchni międzyfazowych może zatem wpływać na odporność na zmęczenie i stabilność środowiskową. Celem zrównoważonego projektowania jest określenie jakości materiałowej wymaganej do osiągnięcia przedłużonego czasu eksploatacji, a nie tylko maksymalizacja początkowej wytrzymałości mechanicznej. Produkt o wyjątkowo wysokiej początkowej wytrzymałości mechanicznej, ale słabej odporności na hydrolizę, promieniowanie UV, utlenianie, zmęczenie lub ścieranie, może mieć krótszy czas eksploatacji niż materiał o umiarkowanie wysokiej wytrzymałości mechanicznej i zoptymalizowanej odporności na degradację. Trwałość takich materiałów należy zatem oceniać w realistycznych warunkach, takich jak temperatura, wilgotność, naprężenia mechaniczne, promieniowanie UV, tlen, ozon, substancje chemiczne i obciążenia cykliczne [19, 89].

Trwałość jest szczególnie istotna w zastosowaniach izolacji termicznej, gdzie sztywna pianka poliuretanowa zapewnia długoterminową redukcję zużycia energii. Posiada ona strukturę komórkową, która ogranicza przenikanie i przewodzenie ciepła, a skuteczność tych parametrów zależy od gęstości, rozmiaru komórek, ilości komórek zamkniętych, składu gazu zamkniętego w komórkach (dwutlenku węgla i poroforów), przewodności cieplnej polimeru i stabilności wymiarowej. W długim okresie użytkowania dyfuzja gazów, wnikanie wilgoci, degradacja ścianek komórkowych i zmiany wymiarów liniowych mogą wpływać na izolacyjność termiczną. Dlatego trwałość izolacji poliuretanowej nie powinna być oceniana wyłącznie na podstawie jej początkowej przewodności cieplnej. Długotrwała odporność

termiczna i stabilność wymiarowa są równie ważne, ponieważ degradacja izolacji zwiększa zapotrzebowanie budynku na energię. Materiał o nieco wyższej początkowej zawartości węgla petrochemicznego, ale znacznie trwalszej izolacyjności termicznej, może zapewniać niższe emisje w całym cyklu życia niż materiał o niższej początkowej zawartości węgla petrochemicznego, ale szybkim pogorszeniu właściwości. Oprócz właściwości mechanicznych, termicznych, akustycznych i ogniowych należy brać pod uwagę także wpływ na środowisko. Sama obecność komponentów biopochodnych nie sprawia, że system izolacyjny jest automatycznie zrównoważony pod względem środowiskowym [100].

Związek między trwałością, a zrównoważonym rozwojem należy również rozpatrywać z perspektywy oceny cyklu życia i częstotliwości wymiany na nowe produkty. Jeśli produkt poliuretanowy o przewidzianym dziesięcioletnim okresie użytkowania zostanie zastąpiony równoważnym produktem o przewidzianym dwudziestoletnim okresie użytkowania, drugi produkt może wymagać znacznie mniejszych skumulowanych nakładów produkcyjnych w zdefiniowanym dwudziestoletnim okresie odniesienia. Wniosek ten zależy jednak od tego, czy materiał o dłuższej żywotności wymaga większej ilości surowców, energii, bardziej niebezpiecznych dodatków lub trudniejszej obróbki po zakończeniu eksploatacji. W związku z tym wydłużenie okresu użytkowania powinno być modelowane jawnie, a nie zakładane jako korzystne dla środowiska. Najnowsze badania metodologiczne dotyczące analizy cyklu życia (LCA) w gospodarce o obiegu zamkniętym pokazują, że okres użytkowania produktu ma kluczowe znaczenie dla oceny strategii jego wydłużania. Korzyści dla środowiska wynikające z wydłużenia okresu użytkowania w dużym stopniu zależą od zakładanych wartości użytkowania i częstotliwości wymiany. Eksperymenty przyspieszonego starzenia można wykorzystać do oszacowania kinetyki degradacji, ale współczynniki przyspieszonego starzenia muszą zostać naukowo zweryfikowane, ponieważ temperatura, wilgotność, natężenie promieniowania UV, stężenie tlenu i naprężenia mechaniczne mogą oddziaływać nieliniowo. Uzyskane modele żywotności produktów powinny następnie zostać uwzględnione w obliczeniach LCA. Ustanawia to ważną zasadę metodologiczną: czas życia produktu powinien być uwzględniany w ocenie oddziaływania na środowisko, a nie traktowany jedynie jako jakościową właściwość materiału [126].

4.11. Ogólna analiza cyklu życia (LCA)

Analiza cyklu życia stanowi podstawową ilościową metodologię określania, czy proponowana technologia dotycząca wprowadzanego na rynek materiału poliuretanowego rzeczywiście przyczynia się do poprawy oddziaływania na środowisko w porównaniu z konwencjonalnym systemem odniesienia. W branży poliuretanowej analiza cyklu życia jest szczególnie ważna, ponieważ poszczególne wskaźniki zrównoważonego rozwoju mogą prowadzić do sprzecznych wniosków. Zastąpienie polioli pochodzących z paliw kopalnych poliolami pochodzenia biogenicznego może zmniejszyć zużycie zasobów kopalnych, ale może w konsekwencji zwiększyć użytkowanie gruntów rolnych, zużycie wody, eutrofizację lub zapotrzebowanie na energię. Recykling chemiczny może zmniejszyć zapotrzebowanie na poliole pierwotne, jednocześnie zwiększając zużycie energii elektrycznej, ciepła, rozpuszczalników i katalizatorów. Recykling mechaniczny może wymagać stosunkowo niewielkiego nakładu dodatkowych surowców, ale może prowadzić do powstania materiału wtórnego o niższych parametrach jakościowych. Z kolei wydłużenie okresu eksploatacji produktu może zmniejszyć częstotliwość wymiany, ale może wymagać dodatkowych stabilizatorów lub sieciowania, które komplikują recykling. W związku z tym zrównoważonego rozwoju nie można ustalić na podstawie pojedynczego parametru, takiego jak zawartość materiałów pochodzących z recyklingu, zawartość węgla pochodzenia biogenicznego lub śladu węglowego. Granica systemu powinna być również wyraźnie określona, od wydobycia surowców, poprzez syntezę monomerów, polimeryzację, wytwarzanie produktu, transport, użytkowanie, recykling po ostateczną utylizację systemów poliuretanowych opartych na paliwach kopalnych, biopochodnych i pochodzących z recyklingu [98].

Wskaźniki surowcowe są szczególnie ważne w przypadku wprowadzania do obiegu surowców odnawialnych, ponieważ odnawialne źródło węgla z definicji nie jest neutralne dla środowiska. Na przykład produkcja rolna może wymagać nawozów, pestycydów, nawadniania, transportu i gruntów, podczas gdy konwersja biomasy może wymagać energochłonnego wstępnego przetwarzania i chemicznej funkcjonalizacji. Podobnie, surowce pochodzące z recyklingu mogą stanowić obciążenie dla środowiska ze względu na zbórkę, sortowanie, mycie, suszenie, mielenie i oczyszczanie chemiczne. Analiza cyklu życia staje się coraz ważniejszym narzędziem oceny zrównoważonych technologii poliuretanowych i powinna być zintegrowana z rozwojem odnawialnych surowców, biodegradacji i recyklingiem [33]. Na przykład, badanie cyklu życia glikolizy odpadów poliuretanowych z produkcji lodówek z 2026 roku przedstawiło eksperymentalnie uzyskane dane dotyczące polioli i pianki pochodzącej z recyklingu i wykazało niższy wpływ recyklingu chemicznego niż składowania tych odpadów. Dowodzi to znaczenia łączenia danych eksperymentalnych

z analizą cyklu życia zamiast wyciągania wniosków dotyczących zrównoważonego rozwoju wyłącznie na podstawie wydajności teoretycznej [127].

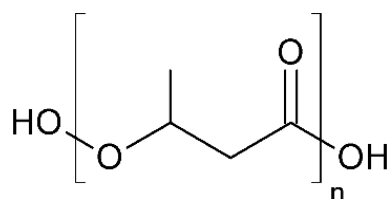
Analizę cyklu życia należy uzupełniać analizą przepływu materiałów (MFA – material flow analysis), ponieważ wpływ na środowisko nie można oddzielić od ilości i jakości poliuretanów wchodzących i wychodzących z systemu przemysłowego. Analiza MFA pozwala na ilościowe określenie przepływów polioli, izocyjanianów, dodatków, gotowych poliuretanów, odpadów poprodukcyjnych, odpadów konsumenckich, półproduktów poddanych recyklingowi, odzyskanych surowców w wyniku recyklingu. Połączenie analizy MFA i LCA umożliwia obliczenie parametrów takich jak wskaźnik recyklingu, obiegowość materiałów, wymiana surowca pierwotnego na wtórny lub surowiec pochodzenia biogenicznego, wydajność odzysku i skumulowane straty materiałowe. W przypadku poliuretanów jest to szczególnie ważne, ponieważ wskaźnik recyklingu może maskować znaczne straty. Proces recyklingu chemicznego może osiągnąć wysoki stopień konwersji polimerów, ale odzyskać jedynie ułamek pierwotnego materiału w postaci polioli o wysokiej czystości. Pozostała część może stać się oligomerami o niskiej wartości, związkami lotnymi, pozostałościami wodnymi lub frakcjami zanieczyszczonymi. Z kolei recykling mechaniczny może zachować wysoki ułamek masowy, ale obniżyć jakość odzyskanego surowca. Ilościowa ocena zrównoważonego rozwoju powinna zatem rozróżniać odzysk masy, odzysk chemiczny, odzysk jakościowy i odzysk środowiskowy. Wysoki wskaźnik odzysku masy nie zawsze jest równoznaczny z wysoką cyrkularnością, jeśli odzyskany materiał ma niską jakość. Zasadę tę potwierdza recykling materiałów poliuretanowych, który wykazał, że recykling chemiczny pozwala na odzysk polioli nadających się do nowych systemów poliuretanowych, podczas gdy recykling mechaniczny pozostaje wykonalny, ale może obniżyć niektóre właściwości jakościowe (mechaniczne i izolacyjne) [128].

Podsumowując, zasady zrównoważonego rozwoju w przemyśle poliuretanowym opisane w jedenastu powyższych punktach przedstawiają, że przyszłość zrównoważonej technologii poliuretanów nie leży w zastępowaniu jednego materiału lub surowca innym, ale w molekularnym, technologicznym i systemowym przeprojektowaniu całego cyklu życia materiałów poliuretanowych. Oznacza to przejście od konwencjonalnej, wysokowydajnej inżynierii polimerów do zorientowanej na cykl życia, cyrkularnej technologii poliuretanów, w której zrównoważony rozwój środowiska staje się podstawowym kryterium projektowania, obok wydajności mechanicznej, termicznej, chemicznej i ekonomicznej.

5. Synteza wybranych ekopolioli z polimerów biodegradowalnych

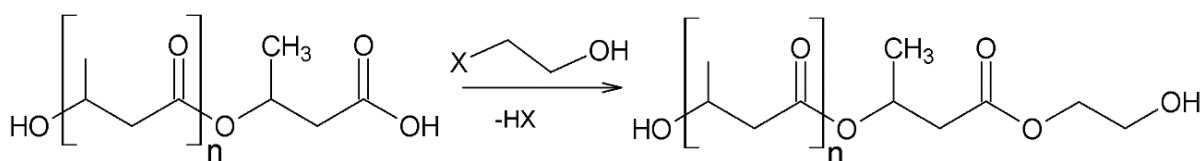
5.1. Diol pochodzący z recyklingu chemicznego polihydroksymaślanu

Polihydroksymaślan (polimer kwasu (R,S)–3–hydroksymaślowego) PHB zaliczany jest do polimerów biodegradowalnych pochodzenia naturalnego i należy do grupy alifatycznych poliestrów. PHB należy do pierwszego biopolimeru o właściwościach termoplastycznych, który pochodzi z biosyntezy i został skutecznie wprowadzony na rynek tworzyw sztucznych. Ogólny wzór strukturalny polihydroksymaślanu przedstawiono na rysunku 12.



Rys. 12. Ogólny wzór strukturalny polihydroksymaślanu

Makrocząsteczka polihydroksymaślanu zawiera w swojej budowie po przeciwległych stronach monomeru grupy funkcyjne mianowicie hydroksylową i karboksylową. W celu uzyskania polioliu przeznaczonego do syntezy poliuretanów należy zwiększyć jego funkcyjność. Artykuł naukowy Arslan mówi o przyłączeniu do grupy karboksylowej polihydroksymaślanu małowcząsteczkowego związku z pierwszorzędową grupą hydroksylową i syntezie dzięki temu poli(hydroksymaślano)diolu. Taka reakcja była możliwa dzięki interakcji pomiędzy PHA, a 2–bromoetanolem w środowisku tetrahydrofuranu, co zostało przedstawione na rysunku 13.

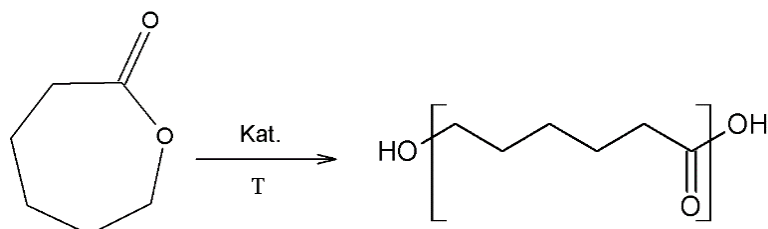


Rys. 13. Schemat reakcji otrzymywania poli(hydroksymaślano)diolu wg Arslan [129]

W wyniku reakcji zsyntezowano diol posiadający po obu stronach makrocząsteczki grupy hydroksylowe, który może służyć jako przedłużacz łańcucha w produkcji poliuretanów [129, 130].

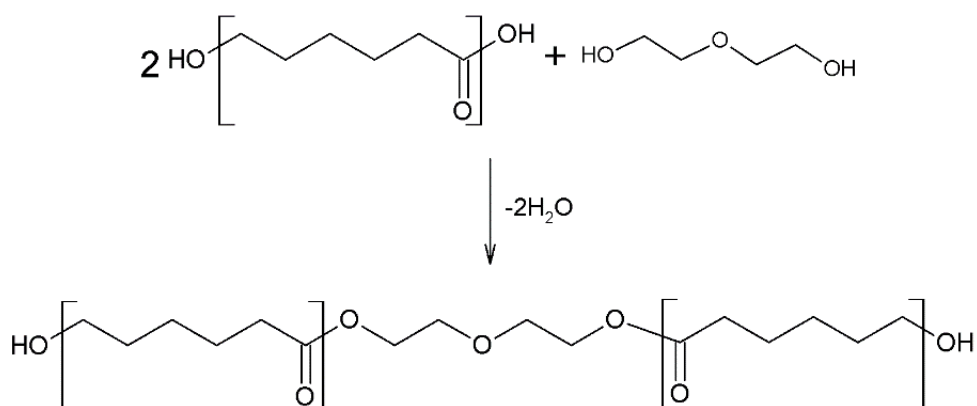
5.2. Diol pochodzący z recyklingu chemicznego polikaprolaktonu

Drugim z polimerów biodegradowalnych, który został wykorzystany do produkcji dioli jest polikaprolakton (PCL). Należy on do grupy polimerów syntetycznych i bardzo często znajduje zastosowanie w celach biomedycznych [130]. Polikaprolakton syntezowany jest poprzez polimeryzację ϵ – kaprolaktonu w podwyższonej temperaturze z udziałem katalizatora metaloorganicznego (rys. 14).



Rys. 14. Reakcja polimeryzacji polikaprolaktonu z ϵ – kaprolaktonu

Polikaprolakton podobnie jak PHB zawiera dwie grupy funkcyjne: hydroksylową i karboksylową na przeciwnych krańcach monomeru. Panwiriyarat wraz z zespołem w wyniku reakcji estryfikacji pomiędzy glikolem dietylenowym, a grupami karboksylowymi dwóch monomerów polikaprolaktonu uzyskał PCL–diol (rys. 15) [131, 132].

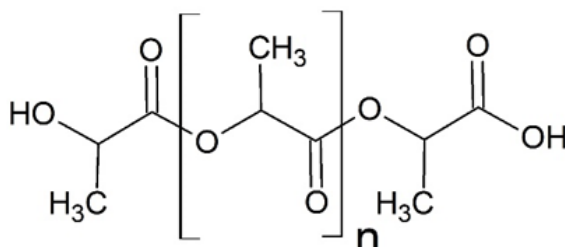


Rys. 15. Reakcja otrzymywania PCL–diolu [131]

W wyniku syntezy (rys. 15) uzyskano polikaprolaktonodiol o masie cząsteczkowej 500 – 2000 g/mol, który zastosowano jako przedłużacz łańcucha do otrzymywania elastomerów poliuretanowych. Materiały te zyskały dzięki temu zdolność do biodegradacji oraz charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi [131].

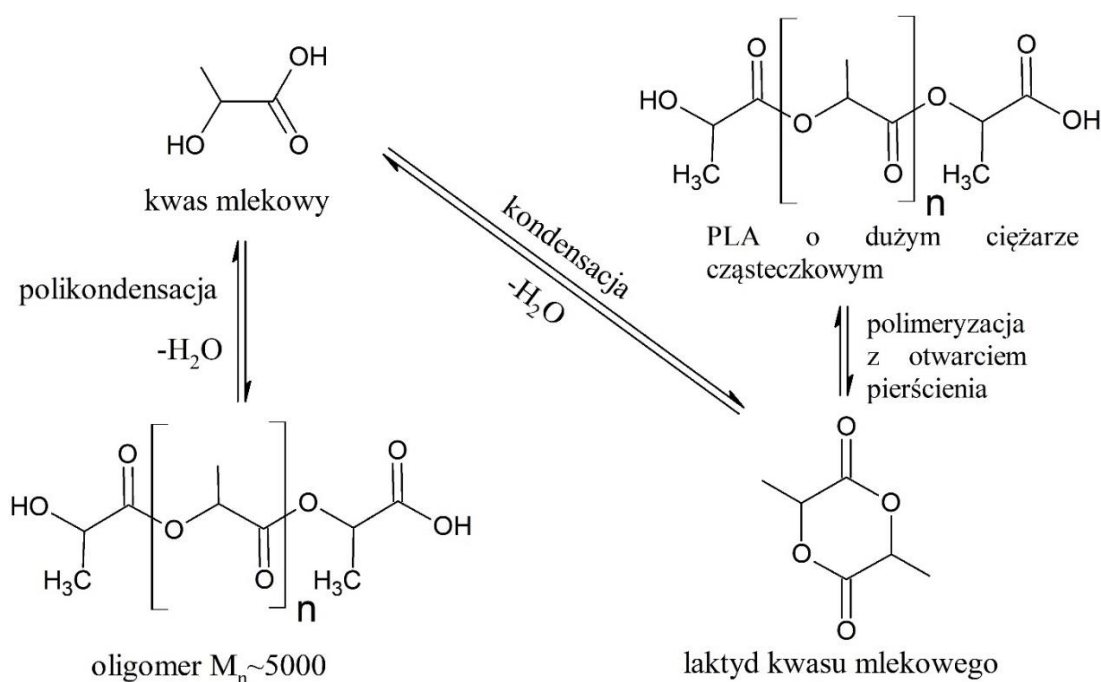
5.3. Diol pochodzący z recyklingu chemicznego polilaktydu

Polilaktyd zaliczany jest do najbardziej znanych polimerów biodegradowalnych razem z PCL i PHB. Jego udział w całkowitej produkcji polimerów biodegradowalnych w 2023 r. na świecie wynosił około 31% [133]. Ze względu na swoją budowę chemiczną polilaktyd (rys. 16) należy do alifatycznych biopoliestrów, które są produktami autoestryfikacji β -hydroksykwasów.



Rys. 16. Wzór strukturalny poli(kwasu mlekowego)

Polilaktyd stanowi ciekawą alternatywę dla polimerów syntetycznych powstałych z przerobu paliw kopalnych ponieważ charakteryzuje się bardzo podobnymi właściwościami użytkowymi oraz posiada zdolność do całkowitej biodegradacji. W przemyśle polilaktyd syntezuje się dwiema metodami (rys. 17) [134].



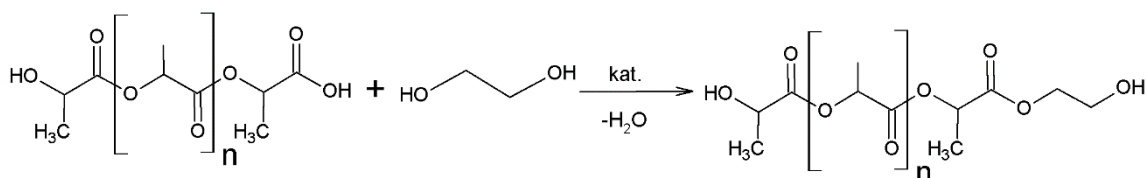
Rys. 17. Metody otrzymywania poli(kwasu mlekowego) [134]

Pierwsza z nich charakteryzuje się przeprowadzeniem jednoetapowego procesu polikondensacji kwasu mlekowego z jednoczesnym usuwaniem produktu małowcząsteczkowego w postaci wody. Uzyskany w ten sposób polilaktyd charakteryzuje się niską masą cząsteczkową wynoszącą około 5000 g/mol. Druga metoda przebiega w dwóch etapach. Pierwszy etap

to kondensacja kwasu mlekowego do laktydu, który przebiega również z usuwaniem produktu małowcząsteczkowego wody. Następnie w drugim etapie laktyd kwasu mlekowego poddawany jest reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia i wówczas otrzymuje się polilaktyd o wysokiej masie cząsteczkowej wynoszącej około 40000 g/mol [134, 135].

W przypadku syntezy polioli do których wykorzystuje się polilaktyd najbardziej istotne jest zastosowanie polimeru o jak najmniejszej masie cząsteczkowej, co będzie sprzyjało reakcji transestryfikacji. Podobnie jak w przypadku PHB i PCL polilaktyd charakteryzuje się w budowie makrocząsteczki dwiema grupami funkcyjnymi hydroksylową i karboksylową leżącymi po obu stronach monomeru. W związku z tym nie można bezpośrednio zastosować go jako surowca do syntezy materiałów poliuretanowych, gdyż należy sfunkcjonalizować grupę karboksylową, aby uzyskać diol lub polioli.

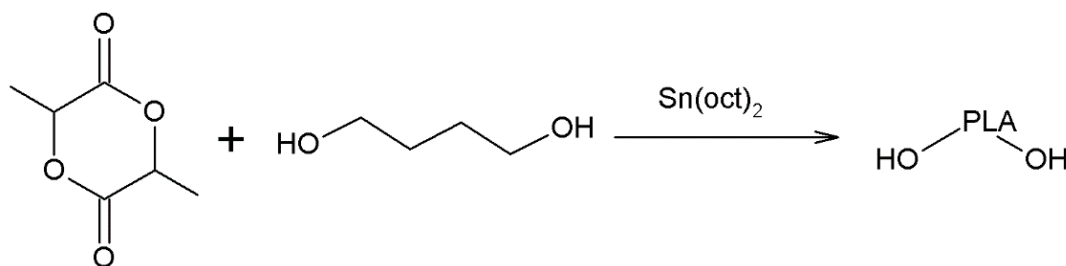
Seppala w swoich badaniach zaproponował równomolową syntezę PLA–diolu w wyniku reakcji glikolu etylenowego z grupą karboksylową polilaktydu (rys. 18).



Rys. 18. Reakcji otrzymywania PLA–diolu wg Seppali [136]

W wyniku reakcji uzyskano ciekły PLA–diol, który nadaje się jako przedłużacz łańcucha w syntezie materiałów poliuretanowych charakteryzujący się masą cząsteczkową na poziomie około 1700 g/mol [136].

Wang wraz z zespołem przedstawił w swoich badaniach równomolową reakcję laktydu kwasu mlekowego z 1,4–butanodiolem w wyniku której w obecności katalizatora cynoorganicznego uzyskano PLA–diol (rys. 19).



Rys. 19. Reakcja otrzymywania PLA–diolu wg Wanga [137]

Zsyntezowany surowiec charakteryzował się masą cząsteczkową wynoszącą około 3000 – 10000 g/mol i był ciałem stałym dobrze rozpuszczalnym w gorącym toluenie i 1,4-butanodiolu [137].

6. Wnioski z części literaturowej

Na podstawie analizy literatury sformułowano następujące wnioski:

1. Synteza materiałów poliuretanowych na przestrzeni dekad zmierza w kierunku ograniczenia zużycia surowców petrochemicznych powstałych z przerobu ropy naftowej na rzecz surowców łatwoodnawialnych.
2. Jedynym przedstawicielem ekopolioli produkowanym w skali przemysłowej jest alkohol wielowodorotlenowy pochodzący z recyklingu chemicznego politereftalanu etylenu (PET). Jest on ekopoliolem, dla którego można przedstawić, wielotysięczną roczną produkcję przemysłową z instalacji komercyjnych.
3. Ekopoliole pochodzące z recyklingu chemicznego PET stanowią obecnie 0,65 % globalnej produkcji polioli. Ich znaczenie przemysłowe jest zatem większe jako strategicznego segmentu polioli specjalistycznych niż jako masowej alternatywy dla polioli ropopochodnych.
4. W 2025 roku produkcja biopolioli stanowiła 12,6 % globalnej produkcji polioli.
5. Poliole pochodzące z biomasy roślinnej stanowią stosunkowo nowy i rozwijający się technologicznie segment sektora surowców poliuretanowych, a ich przemysłowy wolumen produkcyjny jest o wiele mniejszy niż w przypadku ekopolioli, których światowa produkcja jest również niska i wynosi 57,80 tys. ton.
6. Dane przedstawiają, że pomimo szybkiego rozwoju biopolioli (około 1,29 mln ton) i polioli z recyklingu (57,80 tys. ton), konwencjonalne poliole petrochemiczne (około 8,94 miliona ton) nadal stanowią główną platformę surowcową do produkcji poliuretanów w 2025 roku.
7. Koncepcja gospodarki o obiegu zamkniętym w przemyśle polimerów koncentruje się na wydłużeniu cyklu życia produktów polimerowych, zmniejszeniu ilości odpadów i optymalizacji wykorzystania zasobów.
8. Projektowanie polimerów zorientowane na gospodarkę o obiegu zamkniętym oznacza odejście od tradycyjnego projektowania pod kątem wydajności syntezy polimeru tylko w pierwszym cyklu życia produktu na rzecz projektowania pod kątem wydajności w kolejnych cyklach materiałowych.
9. Recykling chemiczny umożliwi odzysk molekularnych bloków budulcowych przeznaczonych do syntezy nowych polimerów.
10. Recykling monomerów w obiegu zamkniętym przywraca pierwotną strukturę polimeru.
11. Przyszły przemysł polimerów o obiegu zamkniętym będzie wymagał przejścia od oceny recyklingu wyłącznie na etapie gospodarowania odpadami do integracji projektowania

z myślą o recyklingu, projektowania z myślą o depolimeryzacji i projektowania z myślą o wtórnej polimeryzacji.

12. Depolimeryzacja chemiczna (recycling chemiczny) teoretycznie generuje monomery, które są oczyszczane i ponownie polimeryzowane, zachowując w ten sposób wartość cząsteczkową. Depolimeryzacja biologiczna nie zachowuje „tożsamości” molekularnej z bazowymi monomerami, ani zdolności polimeryzacyjnej do oryginalnego materiału.
13. Efektywności środowiskowej technologii polimerów zgodnych z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym nie można określić tylko i wyłącznie na podstawie wydajności recyklingu chemicznego lub materiałowego. Wymaga ona weryfikacji dodatkowego aspektu, mianowicie oceny cyklu życia (LCA) uwzględniającej: pozyskanie surowców, produkcję, transport surowców i gotowych towarów, użytkowanie, przedłużenie cyklu życia lub koniec życia tworzywa polimerowego.
14. Zrównoważony rozwój polioli na bazie olejów roślinnych jest problemem multidyscyplinarnym, obejmującym chemię organiczną, inżynierię reakcji, logistykę surowców, fizykę polimerów i ocenę cyklu życia.
15. Wyzwaniem dla zrównoważonego rozwoju w branży poliuretanowej jest zwiększenie liczby cykli użytkowania tworzywa możliwą do uzyskania z tej samej sieci polimerowej.
16. Jednym ze sposobów uzyskania ekologicznego materiału poliuretanowego jest zastosowanie bezizocyjanianowych metod otrzymywania tych materiałów (NIPU).
17. Zrównoważony rozwój NIPU zależy nie tylko od wyeliminowania niebezpiecznych izocyjanianów, ale także od tego, że ich reakcja syntezy zachodzi z wysoką wydajnością, niskim zapotrzebowaniem na energię, wysoką konwersją i minimalną ilością substancji pomocniczych.
18. Kataliza stanowi fundamentalną zasadę zielonej chemii w syntezie i recyklingu poliuretanów. Katalizator zwiększa szybkość reakcji, obniża energię aktywacji, poprawia selektywność i umożliwia przetwarzanie w niższych temperaturach.
19. Zasady zrównoważonego rozwoju w przemyśle poliuretanowym opisują, że przyszłość zrównoważonej technologii poliuretanowej nie leży w zastępowaniu jednego materiału lub surowca innym, ale w molekularnym, technologicznym i systemowym przeprojektowaniu całego cyklu życia materiałów poliuretanowych. Oznacza to przejście od konwencjonalnej, wysokowydajnej inżynierii polimerów do zorientowanej na cykl życia, cyrkularnej inżynierii poliuretanowej, w której zrównoważony rozwój środowiska staje się podstawowym kryterium projektowania, obok wydajności mechanicznej, termicznej, chemicznej i ekonomicznej.

20. Przegląd literaturowy na temat recyklingu chemicznego tworzyw biodegradowalnych uwidacznia lukę badawczą dotyczącą zastosowania ekopolioli na bazie PLA i innych polimerów biodegradowalnych do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych.

II. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było przeprowadzenie recyklingu chemicznego odpadowego PLA z druku 3D, uzyskanie surowców w postaci alkoholi wielowodorotlenowych (ekopolioli) i zastosowanie ich do syntezy nowych sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych (SPPUR/PIR). Zbadano również wpływ nowych ekopolioli na właściwości użytkowe, fizykochemiczne, palność i podatność na biodegradację zsyntezowanych nowych SPPUR/PIR.

Do głównych celów badawczych przygotowywanej rozprawy doktorskiej należy:

- sprawdzenie możliwości recyklingu chemicznego biodegradowalnego odpadowego polilaktydu,
- określenie i porównanie właściwości jakościowych ekopolioli uzyskanych na bazie odpadowego PLA,
- zastosowanie zsyntezowanych ekopolioli na bazie PLA do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych,
- określenie właściwości jakościowych SPPUR/PIR na bazie zsyntezowanych ekopolioli i porównanie ich z piankami referencyjnymi,
- sprawdzenie podatności na biodegradację zsyntezowanych ekopolioli na bazie polimeru biodegradowalnego i materiałów poliuretanowych uzyskanych z ich udziałem.

Zakres pracy obejmował dwa główne tematy badawcze:

- A. Syntezę ekopolioli na bazie odpadów poużytkowych PLA z druku 3D.
 - 1. Określenie za pomocą badań analitycznych, fizykochemicznych i spektroskopowych właściwości jakościowych otrzymanych ekopolioli takich jak:
 - gęstość,
 - lepkość,
 - odczyn pH,
 - zawartość wody,
 - liczba hydroksylowa,
 - liczba kwasowa,
 - średnia masa cząsteczkowa,
 - funkcyjność,
 - skład pierwiastkowy,
 - analizy widm spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR),
 - analizy widm wodorowego ^1H NMR i węglowego ^{13}C NMR magnetycznego rezonansu jądrowego,

- przemian zachodzących pod wpływem temperatury metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).
 - 2. Wytypowanie ekopolioli podstawie badań jakościowych do produkcji sztywnej pianki poliuretanowo – poliizocyjanurowej.
- B. Syntezę sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli z odpadów PLA.
1. Opracowanie formulacji sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych.
 2. Syntezę sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych metodą jednoetapową.
 3. Określenie właściwości jakościowych nowych sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych takich jak:
 - gęstość pozorna,
 - struktura komórkowa (metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM),
 - wytrzymałość na ściskanie,
 - przyspieszone starzenie,
 - kruchość,
 - współczynnik przewodzenia ciepła,
 - chłonność i nasiąkliwość wody,
 - zawartość komórek zamkniętych,
 - palność z wykorzystaniem testu pionowego palenia Bütlera,
 - palność z wykorzystaniem metody ograniczonego indeksu tlenowego (LOI),
 - palność i emisja dymu z wykorzystaniem metody kalorymetru stożkowego,
 - podatność na biodegradację.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

A. Synteza ekopolioli na bazie polilaktydu

7. Surowce do syntezy ekopolioli

W poniższych podrozdziałach zamieszczono surowce handlowe przeznaczone do syntezy nowych ekopolioli na bazie PLA.

7.1 PLA - polilaktyd

Do syntezy nowych ekopolioli na bazie PLA wykorzystano mieszaninę odpadów z polilaktydu. Wykorzystane odpady pochodziły od lokalnych przetwórców PLA i drukarni 3D. W stosowanej metodzie syntezy ekopolioli pochodzenie PLA nie ma znaczenia, gdyż pozwala na przetwarzanie polilaktydu pochodzącego z różnych źródeł. Przed syntezą, odpady z PLA zmielono w młynku laboratoryjnym do wielkości ziaren poniżej 5 mm (rys. 20)



Rys. 20. Rozdrobniony PLA o wielkości ziarna poniżej 5 mm

7.2 Glikol dietylenowy bezwodny

Bezwodny glikol dietylenowy o stężeniu 99 % (Chempur, Piekary Śląskie, Polska) wykorzystano do syntezy ekopolioli jako czynnik biorący udział w reakcji transestryfikacji i tworzący wiązania pomiędzy monomerami kwasu mlekowego. Glikol dietylenowy to przezroczysta, bezbarwna, higroskopijna ciecz charakteryzująca się podstawowymi właściwościami takimi jak:

- gęstość $d^{20} = 1,118 \text{ g/cm}^3$,
- lepkość $\eta^{20} = 0,3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,
- temperatura wrzenia $t_w = 245 \text{ }^\circ\text{C}$.

7.3 Glicerol bezwodny

Bezwodny glicerol (produkcja Chempur, Piekary Śląskie, Polska) została wykorzystana jako czynnik transestryfikujący wiązania pomiędzy monomerami kwasu mlekowego. Jest bezbarwną i bezwoną oleistą cieczą o właściwościach higroskopijnych (z wodą miesza się bez ograniczeń). Podstawowe właściwości glicerolu:

- gęstość $d^{20} = 1,261 \text{ g/cm}^3$,
- lepkość $\eta^{20} = 954 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,
- temperatura wrzenia $t_w = 290 \text{ }^\circ\text{C}$.

7.4 Stearynian cynku bezwodny

Bezwodny stearynian cynku (Chempur, Piekary Śląskie, Polska) wykorzystywano jako katalizator reakcji glicerolizy i glikolizy. Substancja jest białym proszkiem o właściwościach hydrofobowych. Charakteryzuje się gęstością na poziomie $1,095 \text{ g/cm}^3$.

8. Metodyka badań właściwości ekopolioli

8.1 Oznaczenie liczby kwasowej

Liczba kwasowa (LK) determinuje zawartość wolnych grup karboksylowych pochodzących od nieprzereagowanego polilaktydu. Badanie wykonano zgodnie z normą zakładową Zakładów Chemicznych Purinova Sp. z o.o. w Bydgoszczy WT/06/07/PURINOVA [138].

W celu oznaczenia liczby kwasowej odważono w kolbie stożkowej o pojemności 250 cm³ około 1,000 g badanego ekopoliolu. Następnie rozpuszczono zawartość kolby w 100 cm³ acetonu i miareczkowano 0,1 M roztworem KOH w etanolu wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika. Punktem końcowym miareczkowania był moment zauważalnej zmiany barwy roztworu miareczkowanego (analitu) po dodaniu jednej kropli titranta utrzymującej się przez co najmniej 15 sekund. Kolejno przeprowadzono miareczkowanie dwóch prób ślepych niezawierających analitu. Liczbę kwasową obliczono na podstawie wzoru [I]:

$$LK = \frac{56,11 \cdot (V - V_0) \cdot C}{m} \quad [I]$$

gdzie:

LK – liczba kwasowa [mg KOH/g],

56,11 – liczba miligramów KOH przypadająca na 1 cm³ roztworu KOH o stężeniu $C_{KOH} = 1 \text{ mol/dm}^3$,

V – objętość roztworu KOH wykorzystana do zmiareczkowania masy naważki [cm³],

V_0 – objętość roztworu KOH wykorzystana do zmiareczkowania próby ślepej [cm³],

C – stężenie roztworu KOH [mol/dm³],

m – masa naważki (ekopoliolu) [g].

8.2 Oznaczenie liczby hydroksylowej

Liczba hydroksylowa (L_{OH}) określa zawartość, jakże ważnych z punktu widzenia poliuretanów, wolnych grup hydroksylowych w badanym ekopoliolu. Parametr ten oznacza ilość miligramów KOH niezbędną do przeprowadzenia reakcji zobojętniania powstającego kwasu octowego w trakcie reakcji zmydlania 1 g acetylowanego ekopoliolu. Oznaczenie przeprowadzono zgodnie z normą zakładową Zakładów Chemicznych Purinova Sp. z o.o. w Bydgoszczy WT/06/07/PURINOVA [138].

W celu oznaczenia liczby hydroksylowej ekopoliolu odważa się około 2,000 g badanej substancji w suchej kolbie stożkowej o objętości 250 cm³. W kolejnym kroku dodaje się katalizator w objętości 25 cm³ roztworu 4-N,N-dimetyloaminopirydyny (4-N,N-DMAP)

w dimetyloformamidzie (DMF) (sporządzonym poprzez rozpuszczenie 12g 4-N,N-DMAP w 1 litrze DMF). Następnie całość mieszano przez 5 minut przy użyciu mieszadła mechanicznego, aż do całkowitego rozpuszczenia próbki. W celu spłukania kropelek analitu ze ścianek kolby stożkowej całość wymieszano ręcznie. W kolejnym etapie dodano 10 cm³ mieszaniny acetylującej (roztworu otrzymanego poprzez wymieszanie 230 cm³ bezwodnika octowego w 770 cm³ dimetyloformamidu). Zawartość kolby stożkowej mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 15 minut i dodano 10 cm³ wody destylowanej i dalej mieszano przez kolejne 5 minut. W celu opłukania ścianek kolby dodano 50 cm³ acetonu. Przed miareczkowaniem dodano 5 kropeł wskaźnika (2% roztwór tymoloftaleiny w DMF) miareczkowano 1 molowym wodnym roztworem wodorotlenku potasu do pierwszej zauważalnej zmiany barwy na niebieską. Równolegle przeprowadzono dwie ślepe próby, które nie zawierały badanej substancji. Liczbę hydroksylową wyznaczono za pomocą wzoru [II]:

$$L_{OH} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 56,11}{m} + LK \quad [II]$$

gdzie:

L_{OH} – liczba hydroksylowa [mg KOH/g],

V_1 – objętość roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu $C_{KOH} = 1 \text{ mol/dm}^3$ zużyta do zmiareczkowania próby ślepej [cm³],

V_2 – objętość roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu $C_{KOH} = 1 \text{ mol/dm}^3$ zużyta do zmiareczkowania próby badanej [cm³],

56,11 – liczba miligramów wodorotlenku potasu odpowiadająca 1 cm³ roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu $C_{KOH} = 1 \text{ mol/dm}^3$,

m – masa analizowanej próbki [g],

LK – liczba kwasowa badanej próby [mg KOH/g].

8.3 Oznaczenie gęstości

Gęstość ekopolioli wyznaczono według normy PN-EN ISO 2811-1:2023-03 [139]. Badanie wykonano w piknometrze adiabatycznym w temperaturze 25 °C. Wyznaczenie gęstości związane było ze stałą objętością piknometrów i obliczono ją na bazie równania [III].

$$d^{25} = \frac{m_2 - m_1}{V_{pikn.}} \quad [III]$$

gdzie:

d^{25} – gęstość ekopoliolu w temperaturze 25 °C [g/cm³];

m_1 – masa pustego piknometrów [g];

m_2 – masa piknometrów z próbą badaną [g];

$V_{pikn.}$ – objętość piknometrów [cm³].

8.4 Oznaczenie zawartości wody

Zawartość wody w ekopoliolach wyznaczono na podstawie normy PN-81C-04959 [140]. Metoda oznaczenia polega na potencjometrycznym miareczkowaniu próbki metodą Karla – Fishera. W tym celu analizowaną próbę rozpuszcza się w bezpirydynowym odczynniku o nazwie handlowej Titraqual (titrant do miareczkowania) i miareczkuje potencjometrycznie do osiągnięcia punktu równoważnikowego.

8.5 Oznaczenie pH ekopolioli

Pomiaru pH ekopolioli dokonano przy użyciu laboratoryjnego pH-metru (ORP/ISO/°C) ze złączem RS 22 C firmy Hanna Instruments.

8.6 Oznaczenie lepkości

Pomiar lepkości ekopolioli przeprowadzono według normy DIN 53019 [141] i zawartej w niej normy DIN-87 [142] w stałej temperaturze 20 °C przy użyciu cyfrowego reowiskozymetru firmy Fungilab. Prędkość obrotowa znormalizowanych wrzecion współpracujących z tuleją ULA-DIN-87 po przeliczeniu pozwalała na wyznaczenie parametru lepkości. Stałą temperaturę pomiaru umożliwiał termostat podłączony z płaszczem wodnym tulei pomiarowej.

8.7 Oznaczenie średniej masy cząsteczkowej metodą chromatografii żelowej

Wyznaczenie średnich mas cząsteczkowych nowych oligomerycznych alkoholi wielowodorotlenowych określono metodą chromatografii żelowej GPC (Gel Permeation Chromatography). Dokonano tego przy użyciu aparatu firmy Knauer. Urządzenie składało

się z kolumny termostатовanej oraz detektora refraktometrycznego pozwalającego na wyznaczenie wagowo (M_w) i liczbowo (M_n) średnich mas cząsteczkowych. Przed wykonaniem oznaczenia przeprowadzono kalibrację przy użyciu standardowych wzorców polistyrenowych w zakresie mas cząsteczkowych od 162 do 25500 g/mol. Jako eluent zastosowano tetrahydrofuran (THF) stabilizowany butylovanym hydroksytoluenem (BHT) z prędkością przepływu wynoszącą 1 ml/min.

8.8 Oznaczenie dyspersyjności (polidispersyjności masy molowej)

Dyspersyjność oznacza statystyczny rozrzut mas cząsteczkowych i długości łańcuchów polimerowych. Stopień dyspersyjności D określa iloraz wagowo średniej do liczbowo średniej masy cząsteczkowej (wzór IV). Wysoka wartość tego parametru ($D > 2$) wyklucza stosowanie surowców ekopoliolowych do produkcji materiałów poliuretanowych. Surowce ekopoliolowe o niskiej dyspersyjności ($D < 2$) charakteryzują się uporządkowaną strukturą i mają korzystne właściwości do syntezy materiałów poliuretanowych, co przekłada się na lepsze właściwości mechaniczne, stabilność termiczną oraz odporność na ścieranie gotowego tworzywa [5].

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{[IV]}$$

D – stopień dyspersyjności [–],

M_w – wagowo średnia masa cząsteczkowa ekopoliolu [g/mol],

M_n – liczbowo średnia masa cząsteczkowa ekopoliolu [g/mol].

8.9 Oznaczenie funkcyjności ekopolioli

Funkcyjność ekopolioli, czyli ilość grup hydroksylowych przypadających na jedną cząsteczkę ekopoliolu wyznacza się matematycznie na podstawie danych na temat liczby hydroksylowej i średniej masy cząsteczkowej ekopoliolu. Parametr ten jest ważny z aplikacyjnego punktu widzenia i obliczono go na podstawie równania [V] [5].

$$f = \frac{L_{OH} \cdot M_n}{56100} \quad \text{[V]}$$

gdzie:

f – funkcyjność badanego ekopoliolu [–];

L_{OH} – liczba hydroksylowa badanego ekopoliolu [mg KOH/g];

M_n – liczbowo średnia masa cząsteczkowa badanego ekopoliolu [g/mol].

8.10 Analiza elementarna

Analiza elementarna została przeprowadzona przy użyciu aparatu Vario EL III CHNSO firmy Elementar. Analizie poddano nowo zsyntezowane oligomeryczne alkohole wielowodorotlenowe pod kątem pierwiastków wchodzących w ich skład.

8.11 Oznaczenie przemian zachodzących pod wpływem ciepła metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)

Analizę (DSC) różnicowej kalorymetrii skaningowej nowych alkoholi wielowodorotlenowych na bazie PLA przeprowadzono przy użyciu aparatu DSC 204 F1 firmy Netzsch Analyzing and Testing w atmosferze azotu jako gazu obojętnego. Zakres temperatury pomiaru wynosił od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ w jednym cyklu pomiarowym. Szybkość nagrzewania wynosiła $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Do testu użyto próbki o masie 10 mg. Próbka nie była suszona przed badaniem.

8.12 Analiza metodą magnetycznego rezonansu jądrowego

Analizę metodą spektroskopii protonowego ^1H NMR i węglowego ^{13}C NMR magnetycznego rezonansu jądrowego przeprowadzono w celu określenia budowy chemicznej ekopolioli. Analizę wykonano przy użyciu spektrometru NMR Ascend III firmy Brücker o częstotliwości 400 MHz. Jako rozpuszczalnik dla nowych alkoholi wielowodorotlenowych na bazie PLA wykorzystano deuterowany chloroform.

8.13 Analiza metodą spektroskopii w podczerwieni FTIR

W celu określenia obecności grup charakterystycznych w nowych alkoholach wielowodorotlenowych na bazie PLA poddano je badaniu metodą spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR) z wykorzystaniem aparatu spektrofotometru Nicolet iS20 firmy Thermo Fisher Scientific. Badanie przeprowadzono w zakresie liczby falowej od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} .

8.14 Badanie podatności na biodegradację ekopolioli

Badanie podatności na biodegradację otrzymanych na bazie PLA ekopolioli przeprowadzono według normy ISO 17556:2019 [143] wykorzystując do tego celu aparat OxiTop® Control S6 firmy WTW–Xylem. Zasada badania polega na wykorzystaniu metody respirometrycznej. Opiera się ona na pomiarze zapotrzebowania tlenu niezbędnego do biodegradacji tlenowej próbki ekopoliolu w glebie. Zużyty podczas pomiaru tlen wyrażono

parametrem BZT (biochemicznego zapotrzebowania na tlen), który określa ilość miligramów wychwyconego tlenu przypadającego na jednostkę masy próbki badanej.

Urządzenie OxiTop® Control S6 wyposażone jest w sześć butelek pomiarowych o objętości 510 cm³ umożliwiających dokonywanie sześciu pomiarów jednocześnie. Każda z butelek wyposażona była w gumowy kołczan (w którym umieszczano stały wodorotlenek sodu) oraz główkę pomiarową typu OxiTop-C. Za ich pomocą dokonywano pomiaru BZT. Mierzyły one ciśnienie wewnątrz butelki w zakresie 500 – 1350 hPa z dokładnością do 1%. Do komunikacji z główkami pomiarowymi w celu pobrania danych pomiarowych wykorzystywano kontroler OC 110. Przy użyciu oprogramowania Achat OC zaciągano wyniki z kontrolera do Excela, dzięki czemu mogły być one wyrażone w postaci wykresu możliwego do interpretacji.

Środowisko biodegradacji stanowiła wysuszona i przesiana gleba ogrodowa o średnicy ziaren poniżej 2 mm zawierająca dużą ilość próchnicy charakteryzująca się wilgotnością 5 % (oznaczenie na bazie normy ISO 11274:2019 [144]) i pH 6 (oznaczenie według normy ISO 10390:2021 [145]). Następnie do butelki pomiarowej odważono 200 g gleby, 100 cm³ wody destylowanej i 200 mg ekopoliolu. Następnie całość wymieszano. Na szyjkę butelki założono gumowy kołczan z umieszczonymi wewnątrz 2 pastylkami stałego wodorotlenku sodu i przykręcono główkę pomiarową. Czynność tę powtórzono dla pozostałych 5 butelek aparatu OxiTop. Wszystkie butelki pomiarowe zostały umieszczone w cieplarni w celu termostatowania w stałej temperaturze $20 \pm 0,2$ °C na 2 godziny. Po tym czasie z wykorzystaniem kontrolera OC 110 włączono pomiar BZT i pozostawiono butelki pomiarowe w cieplarni na 28 dni w stałej temperaturze $20 \pm 0,2$ °C. Odczytu z główek pomiarowych dokonywano co 2 dni.

Przed przystąpieniem do badań ekopolioli wykonano pomiary w 3 układach. Jeden układ stanowiła próba ślepa, która zawierała mieszaninę gleby i wody bez próbki poddawanej procesowi biodegradacji. Drugi i trzeci układ stanowiły tzw. próbę dodatnią i ujemną. W próbie dodatniej badaniu procesowi biodegradacji podlegała skrobia (polimer naturalny łatwo ulegający temu procesowi). Z kolei w próbie ujemnej badano polietylen jako polimer niebiodegradowalny.

Dla pojedynczej próbki wartość BZT_s obliczono ze wzoru [VI], który uwzględnia BZT_x badanego układu pomniejszonego o BZT_g samej gleby uwzględniając stężenie „c” badanego ekopoliolu w glebie.

$$BZT_s = \frac{BZT_x - BZT_g}{c} \quad [VI]$$

gdzie:

S – ilość dni badania [dni],

BZT_s – biochemiczne zapotrzebowanie na tlen badanego ekopoliolu w ciągu S dni [mg/l],

BZT_x – wynik biochemicznego zapotrzebowania na tlen dla układu x [mg/l],

BZT_g – wyniki biochemicznego zapotrzebowania na tlen dla samej gleby (bez próby) [mg/l],

c – stężenie próbki w analizowanym układzie x [mg/l].

Stopień podatności na biodegradację analizowanego ekopoliolu obliczono na podstawie równania [VII].

$$D_t = \frac{BZT_s}{TZT} \cdot 100\% \quad [VII]$$

gdzie:

D_t – stopień biodegradacji ekopoliolu [%],

BZT_s – biochemiczne zapotrzebowanie na tlen badanego ekopoliolu w ciągu S dni [mg/l],

TZT – teoretyczne zapotrzebowanie na tlen [mg/l].

Na podstawie normy [143] obliczono teoretyczne zapotrzebowanie na tlen (TZT). Założeniem do przeprowadzonych obliczeń było, że w wyniku tlenowego procesu biodegradacji węgiel zawarty w badanej próbce przechodzi w CO_2 , a wodór w H_2O . Dla ekopoliolu na bazie PLA i GDE oraz PLA i GL o znanym wzorze sumarycznym zawierającym pierwiastki C, H, O i znanej liczbowo średniej masy cząsteczkowej M_n , wartość TZT można obliczyć według równania [VIII]:

$$TZT = \frac{16[2c + 0,5h - o]}{M_n} \quad [VIII]$$

gdzie:

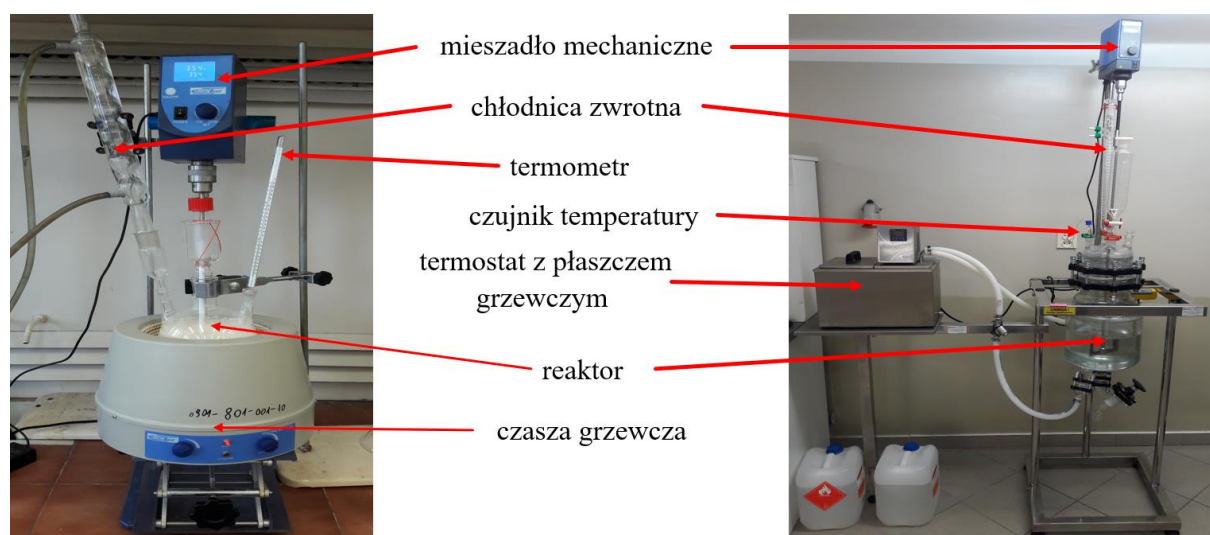
c, h, o – ilość poszczególnych pierwiastków w cząsteczce ekopoliolu poddanego biodegradacji [-];

M_n – liczbowo średnia masa cząsteczkowa ekopoliolu poddanego biodegradacji [g/mol].

9. Metoda syntezy ekopolioli

9.1 Zwiększenie skali syntezy ekopolioli

W początkowej fazie badań przeskalowano wielkość całego procesu technologicznego. Aparatura do tego celu została przedstawiona na rysunku 21. We wstępnej fazie badań reakcję transestryfikacji PLA glikolem dietylenowym, jak i glicerolem przeprowadzono w reaktorze o objętości roboczej 2 dm³ (rys. 21). Uzyskano w ten sposób w zależności od rodzaju projektowanego ekopoliolu (tabela 1 i 2) około od 1050 g do 1500 g oligomerycznego alkoholu wielowodorotlenowego na bazie PLA. Następnie po sprawdzeniu pod kątem jakościowym uzyskanych ekopolioli oraz pod kątem zakładanej budowy chemicznej przystąpiono do zwiększenia skali syntezy. W tym celu wykorzystano reaktor o objętości roboczej 6 dm³ (rys. 21). Z jednej syntezy (tabela 1 i 2) uzyskano około od 3675 g do 5250 g ekopoliolu. Zwiększenie skali syntezy ekopolioli przeprowadzono w celu uzyskania jednej szarży ekopolioli o identycznych właściwościach jakościowych.



Rys. 21. Aparatura wykorzystana do zwiększenia skali syntezy ekopolioli (rysunek po lewej stronie przedstawia aparaturę procesową o objętości roboczej 2 dm³, a po prawej reaktor o objętości roboczej 6 dm³)

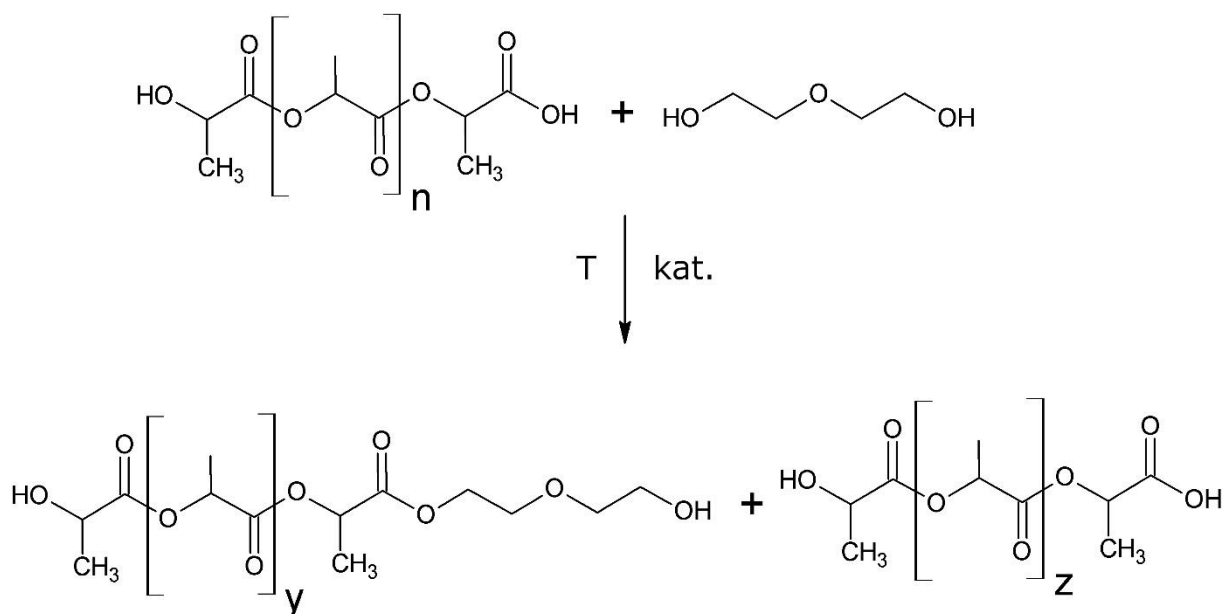
9.2 Synteza ekopolioli przy użyciu glikolu dietylenowego

Do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne, czujnik temperatury i chłodnicę zwrotną wprowadzono bezwodny glikol dietylenowy (GDE) i bezwodny stearynian cynku (SC), jako katalizator. Otrzymaną zawiesinę ogrzano z wykorzystaniem termostatu i płaszcza grzewczego reaktora przy ciągłym mieszaniu (700 obr/min) do 180 °C. Następnie w małych porcjach wprowadzono zmielony w młynie laboratoryjnym odpad PLA o ziarnach poniżej 5 mm. Stosunek masowy odczynników PLA : GDE : SC wraz z oznaczeniami ekopolioli został

zamieszczony w tabeli 1. Po dodaniu wszystkich odpadów PLA do reaktora ogrzano całość do 200 °C. W tej temperaturze prowadzono reakcję transestryfikacji polilaktydu glikolem dietylenowym (rys. 22). Reakcję prowadzono przez około 3 godziny. Za koniec reakcji przyjęto ustalenie się liczby hydroksylowej na stałym poziomie. Po zakończeniu reakcji otrzymane ekopoliole przefiltrowano na gorąco pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia katalizatora oraz wszelkich dodatków stałych znajdujących się w odpadach PLA. Przefiltrowane ekopoliole ochłodzono do temperatury otoczenia. Następnie poddano je badaniom spektroskopowym, w celu potwierdzenia zakładanej budowy chemicznej. W kolejnym kroku przeprowadzono badania analityczne, dzięki którym określono podstawowe parametry niezbędne do zastosowania ekopoliole jako surowców w syntezie sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych.

Tabela 1. Ilość reagentów w procesie glikolizy.

Nazwa ekopoliołu	PLA [g]	GDE [g]	SC [g]
ODE 500	1000	500	2
ODE 400	1000	400	2
ODE 300	1000	300	2
ODE 200	1000	200	2
ODE 100	1000	100	2
ODE 50	1000	50	2



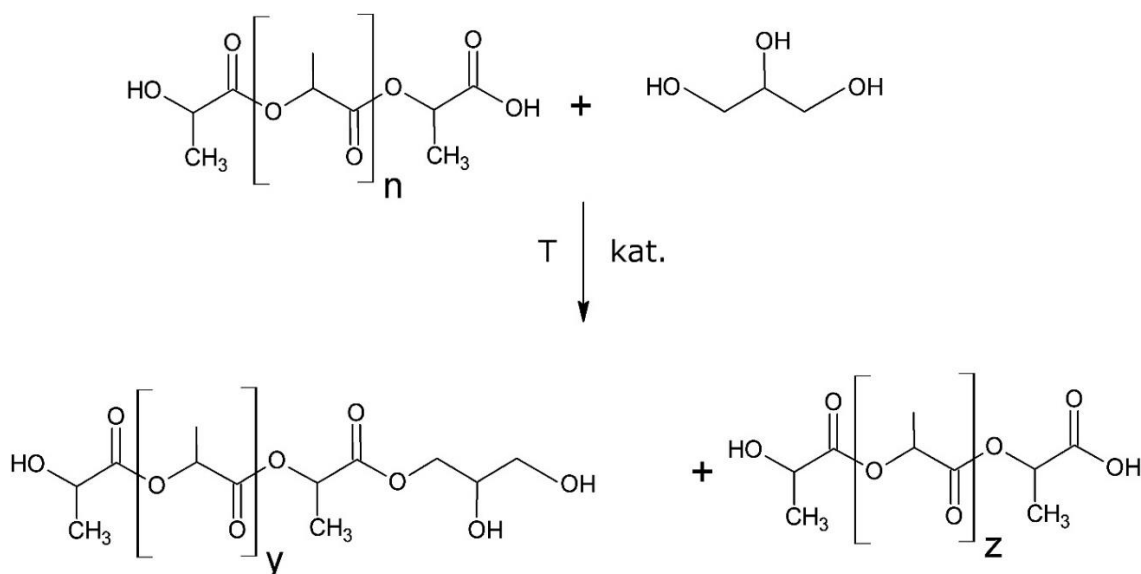
Rys. 22. Reakcja transestryfikacji PLA glikolem dietylenowym ($n = y + z$)

9.3 Synteza ekopolioli przy użyciu glicerolu

Odpady z poli(kwasu mlekowego) przed reakcją rozdrobniono w młynie laboratoryjnym na ziarna o średnicy mniejszej niż 5 mm. Operacja ta była konieczna, aby surowiec polimerowy mógł zostać umieszczony w reaktorze. Zmielone odpady z poli(kwasu mlekowego) poddano reakcji z różnymi ilościami bezwodnego glicerolu (GL) (masy reagentów oraz nazwy ekopolioli przedstawiono w tabeli 2). Zawartość katalizatora reakcji była stała i wynosiła 0,2% wag. surowca polimerowego. Synteza nowych oligomerycznych alkoholi wielowodorotlenowych polegała na umieszczeniu bezwodnego glicerolu i stearynianu cynku w reaktorze wyposażonym w chłodnicę zwrotną, czujnik temperatury i mieszadło mechaniczne. Mieszaninę reakcyjną następnie ogrzano z wykorzystaniem termostatu i płaszcza grzewczego reaktora do 180 °C, ciągle mieszając mieszadłem (700 obr/min). Kolejno wprowadzono odpowiednią ilość odpadu PLA i całość ogrzano do 200 °C. W tej temperaturze poli(kwas mlekowy) upłynniało. Reakcję glicerolizy (rys. 23) prowadzono przez około trzy godziny, aż do momentu ustalenia się liczby hydroksylowej na stałym poziomie, po czym układ ochłodzono. Po ochłodzeniu nowe związki ekopoliolowe przefiltrowano w celu usunięcia katalizatora i stałych dodatków znajdujących się w odpadach PLA, a następnie zbadano pod kątem jakościowym w celu określenia ich przydatności do syntezy materiałów poliuretanowych.

Tabela 2. Ilość reagentów w procesie glicerolizy.

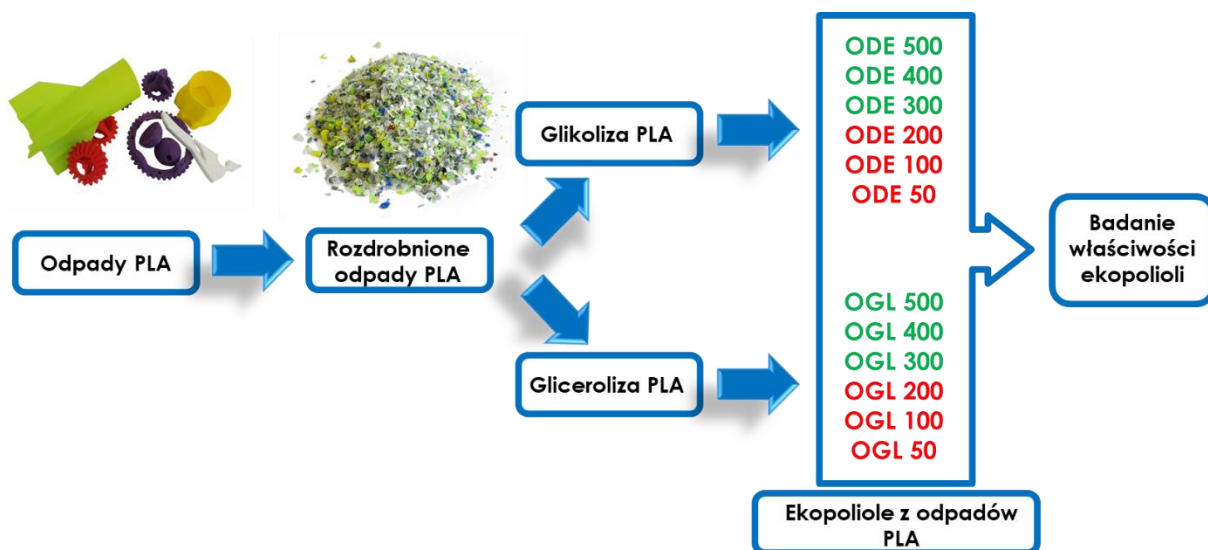
Nazwa ekopoliolu	PLA [g]	GL [g]	SC [g]
OGL 500	1000	500	2
OGL 400	1000	400	2
OGL 300	1000	300	2
OGL 200	1000	200	2
OGL 100	1000	100	2
OGL 50	1000	50	2



Rys. 23. Reakcja transestryfikacji PLA glicerolem ($n = y + z$)

9.4 Wybór ekopolioli o optymalnych właściwościach do dalszych badań

W wyniku zwiększenia skali produkcji ekopolioli na bazie PLA od około 1050 g – 1500 g do około 3675 g – 5250 g na szarżę w zależności od projektowanego ekopoliolu uzyskano surowce o jednakowych właściwościach jakościowych.



Rys. 24. Schemat przeprowadzonych badań dotyczący syntezy ekopolioli z odpadów PLA

W wyniku przeprowadzonych reakcji transestryfikacji odpadów PLA z glikolem dietylenowym i glicerolem uzyskano 12 ekopolioli (rys. 24), z których 6 zaznaczonych na rysunku kolorem zielonym zostało wytypowanych do dalszych badań. Ekopoliole o nazwach ODE 500, ODE 400, ODE 300 (na bazie PLA i glikolu dietylenowego) oraz OGL 500, OGL 400, OGL 300 (na bazie PLA i glicerolu) ze względu na dobre właściwości jakościowe oraz odpowiednią liczbę hydroksylową zostały wytypowane do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych.

10. Omówienie wyników syntezy ekopolioli

Rozdział przedstawia wyniki syntezy ekopolioli na bazie PLA oraz czynnika transestryfikującego w postaci glikolu dietylenowego i glicerolu. Na podstawie badań analitycznych, fizykochemicznych i spektroskopowych omówiono przydatność zsyntezowanych związków do zastosowania ich jako surowców w syntezie sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych.

10.1 Omówienie wyników syntezy ekopolioli na bazie PLA i GDE

W tabeli 3 zamieszczono wyniki badań jakościowych oraz fizykochemicznych zsyntezowanych ekopolioli na bazie PLA oraz glikolu dietylenowego. Na podstawie reakcji transestryfikacji (rys. 22) przedstawionej w rozdziale 9.2 i różnych udziałów masowych poszczególnych reagentów (tabela 1) zsyntezowano 6 ekopolioli (tabela 3). W syntezie ekopolioli w większej skali nie odnotowano żadnych zakłóceń tego procesu. Niewątpliwie jest to bardzo duża zaleta w przypadku zastosowania tej technologii w przemyśle do produkcji ekopolioli pochodzących z recyklingu chemicznego PLA.

Zastosowanie odpadów z PLA w przeprowadzonych badaniach było podyktowane wykorzystaniem budowy chemicznej tego polimeru biodegradowalnego. Poliester, którym jest PLA, umożliwił przeprowadzenie reakcji transestryfikacji, w wyniku której uzyskano związek oligomeryczny spełniający kryterium polioliu, gdyż posiada on co najmniej dwie grupy hydroksylowe. Poza tym ważnym aspektem było zagospodarowanie odpadów z PLA i przedłużenie tzw. „cyklu życia” tego tworzywa, co doskonale wpisuje się w gospodarkę o obiegu zamkniętym (GOZ). PLA to tworzywo biodegradowalne, które depolimeryzuje w warunkach naturalnych, jednak nie uzyskuje się w ten sposób żadnych korzyści ekonomicznych. Zagospodarowując odpad PLA uzyskuje się zupełnie nowy surowiec polioliowy, który może zostać z powodzeniem wykorzystany w formulacji poliuretanowej.

Tabela 3. Wyniki analityczne i fizykochemiczne zsyntezowanych ekopolioli na bazie GDE

Ekopoliol	Barwa	Zapach	LK [mgKOH/g]	L _{OH} [mgKOH/g]	d ²⁵ [g/cm ³]	η ²⁰ [mPa·s]	pH ²⁰ [-]	%H ₂ O [%mas.]	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	D [-]	f [-]
ODE 500	jasno- brązowa	brak	1,95 ± 0,13	329,49 ± 3,17	1,21 ± 0,01	820 ± 26	6,6 ± 0,1	0,15 ± 0,01	351	309	1,14	1,81
ODE 400	czarna	brak	1,93 ± 0,12	261,64 ± 3,25	1,24 ± 0,01	2459 ± 96	6,6 ± 0,1	0,10 ± 0,01	401	341	1,18	1,59
ODE 300	czarna	brak	2,05 ± 0,14	209,87 ± 2,87	1,24 ± 0,02	8681 ± 342	6,6 ± 0,1	0,25 ± 0,01	529	414	1,28	1,55
ODE 200	brązowa	brak	2,06 ± 0,10	151,58 ± 1,97	1,25 ± 0,03	22177 ± 442	6,6 ± 0,1	0,25 ± 0,01	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony
ODE 100	czarna	brak	1,83 ± 0,11	64,78 ± 1,21	cięższe stałe	cięższe stałe	cięższe stałe	0,16 ± 0,01	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony
ODE 50	brązowa	brak	1,74 ± 0,12	43,17 ± 1,02	cięższe stałe	cięższe stałe	cięższe stałe	0,12 ± 0,01	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony

Właściwości ekopolioli na bazie odpadów PLA różniły się w zależności od ilości wykorzystanego do syntezy glikolu dietylenowego. W wyniku przeprowadzonych syntez uzyskano 6 ekopolioli. Po porównaniu liczb hydroksylowych zsyntezowanych związków (tabela 3), które decydują o przeznaczeniu danego surowca do syntezy różnych materiałów poliuretanowych wytypowano, że ekopoliiole o nazwach ODE 500, ODE 400 i ODE 300 zostaną wykorzystane do syntezy sztywnej pianki poliuretanowo – poliizocyjanurowej. Ekopoliiole o oznaczeniach ODE 200, ODE 100 i ODE 50 ze względu na niższą liczbę hydroksylową wynoszącą odpowiednio $151,58 \pm 1,97$ mg KOH/g, $64,78 \pm 1,21$ mg KOH/g i $43,17 \pm 1,02$ mg KOH/g nadają się do zastosowania jako składnik elastycznych pianek poliuretanowych, powłok, elastomerów lub klejów. Stanowi to nowe pole badawcze, tak jak pozostałe ekopoliiole, jednak nie zostały one wykorzystane w prezentowanych badaniach. Z tego względu parametry liczbowo średniej masy cząsteczkowej (M_n), wagowo średniej masy cząsteczkowej (M_w), dyspersyjności (D) oraz funkcyjności (f) nie zostały oznaczone dla tych ekopolioli (tabela 3).

Jedynym parametrem niezależnym od ilości zastosowanego glikolu dietylenowego w reakcji transestryfikacji z PLA była barwa otrzymanych surowców ekopoliolowych. Zależała ona od barwy odpadów z PLA użytych do syntezy. Stosując odpady nie da się jednoznacznie wskazać barwy produktu końcowego po reakcji. Jest ona uzależniona od pigmentów obecnych w tworzywach odpadowych PLA. Podczas syntezy pigmenty ulegają zmieszaniu dając końcową barwę ekopoliolu. W przypadku zsyntezowanych ekopolioli uzyskano barwę jasnobrązową (ekopoliol ODE 500), czarną (ekopoliol ODE 400 i ODE 300).

Zsyntezowane ekopoliiole nie posiadały żadnego zapachu, co sugeruje, że w wyniku reakcji nie powstawały żadne lotne produkty małowcząsteczkowe.

Gęstość ekopolioli była bardzo zbliżona i wahała się w przedziale od $1,21$ g/cm³ dla ekopoliolu ODE 500 do $1,24$ g/cm³ dla ekopoliolu ODE 300. Wartości brzegowe mieszczą się w granicy błędu pomiarowego, co pozwala stwierdzić, że gęstość zsyntezowanych 3 ekopolioli była taka sama. Dla porównania gęstość ekopolioli wynosiła tyle samo, ile gęstość polilaktydu oferowanego komercyjnie np. jako filament do druku 3D, mianowicie $1,24$ g/cm³ [146]. Pomijając błąd pomiarowy obserwuje się tendencję wzrostu gęstości ekopolioli wraz ze zmniejszeniem ilości glikolu dietylenowego, który brał udział w syntezie.

Bardzo dużą różnicę odnotowano przy parametrze lepkości otrzymanych związków. Lepkość pomiędzy poszczególnymi związkami zwiększała się o około 3 razy. Odpowiednio 820 mPa·s (dla ekopoliolu ODE 500), 2459 mPa·s (dla ekopoliolu ODE 400), 8681 mPa·s (dla ekopoliolu ODE 300). Wynikało to z mniejszej ilości czynnika transestryfikującego użytego do reakcji z PLA. Wzrost lepkości pomiędzy poszczególnymi ekopoliolami wynika

przede wszystkim ze zmiany długości łańcuchów transestryfikowanego PLA. Wraz ze wzrostem stosunku masowego GDE do PLA otrzymywano produkty o krótszych łańcuchach. Spadek udziału GDE do PLA odpowiednio 0,5 : 1 (ODE 500), 0,4 : 1 (ODE 400) i 0,3 : 1 (ODE 300) w ekopoliolach skutkowało otrzymywaniem produktów o dłuższych łańcuchach, co bezpośrednio spowodowało około 3 – krotny wzrost lepkości pomiędzy poszczególnymi związkami. Wzrost lepkości surowców w przemyśle jest niepożądany z ekonomicznego punktu widzenia. Wówczas w aparatach dozująco mieszających w celu zachowania odpowiedniej proporcji izocyjanian – polioli należy stosować droższe i energochłonne pompy zębate w celu przezwyciężenia oporów przepływu wynikających z lepkości. Jednakże wytypowane ekopoliole (ODE 500, ODE 400, ODE 300), które mają być wykorzystane do syntezy sztywnej pianki poliuretanowo – poliizocyjanurowej mieszczą się w standardach przemysłowych. Mówią one, że lepkość polioli powinna mieścić się w przedziale 500 – 10000 mPa·s [5, 147, 148].

Odczyn pH dla wszystkich ekopoliole wynosił 6,6. Oznacza to, że otrzymane produkty syntezy mają charakter lekko kwaśny. Taki odczyn surowca ekopoliolowego wynika z obecności niewielkiej ilości grup karboksylowych na końcu łańcuchów, które nie uległy reakcji z GDE (rys. 22).

W celu określenia przydatności otrzymanych ekopoliole do syntezy materiałów poliuretanowych oraz szerszego poznania ich właściwości, przeprowadzono szereg testów analitycznych takich jak oznaczanie liczby hydroksylowej (L_{OH}), liczby kwasowej (LK), zawartości wody ($\%H_2O$), składu pierwiastkowego (udziału procentowego węgla, wodoru i tlenu), wagowo (M_w) i liczbowo (M_n) średniej masy cząsteczkowej, dyspersyjności (D) i funkcyjności (f). Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Jednym z najważniejszych parametrów określających przydatność alkoholi wielowodorotlenowych do syntezy materiałów poliuretanowych jest liczba hydroksylowa (L_{OH}). Parametr ten determinuje bezpośrednio zastosowanie surowca polioliowego do otrzymywania różnego rodzaju materiałów poliuretanowych np. pianki sztywne, pianki elastyczne, powłoki, elastomery czy kleje. Wpływa on również na właściwości otrzymywanego materiału [5, 149]. W przypadku ekopoliole ODE 500, ODE 400 i ODE 300 odnotowano, że wartości liczby hydroksylowej wyniosły odpowiednio 329,49 mg KOH/g, 261,64 mg KOH/g i 209,87 mg KOH/g. Wyższy udział glikolu dietylenowego w stosunku do PLA w trakcie syntezy, spowodował powstanie większej ilości krótszych łańcuchów oligomerów. Przyczyniło się to do uwolnienia większej liczby grup hydroksylowych w trakcie transestryfikacji polilaktydu. Zmiana stosunku reagentów PLA : GDE od 1 : 0,5 do 1 : 0,3,

co 1 : 0,1 spowodowała około 20 % obniżenie wartości tego parametru pomiędzy poszczególnymi ekopoliolami.

Liczba kwasowa (LK) otrzymanych ekopolioli wynosiła około 2 mg KOH/g. Oznacza ona ilość wolnych grup karboksylowych znajdujących się w otrzymanym związku. Obecność wolnych grup -COOH wynika z umieszczenia tej grupy funkcyjnej na końcu łańcucha polimerowego PLA. Reakcja transestryfikacji PLA była ukierunkowana na wymianę grupy -OH z monomeru kwasu mlekowego na grupę -OH pochodzącą od GDE, a nie estryfikację końcowej grupy karboksylowej (rys. 22).

Zawartość wody w otrzymanych ekopoliolach wynosiła 0,15 %_{mas.} (dla ODE 500), 0,10 %_{mas.} (dla ODE 400), 0,25 %_{mas.} (dla ODE 300). Wartości tego parametru są niewielkie. W związku z tym wody nie usuwano z ekopolioli na przykład poprzez destylację próżniową. Drugim argumentem przemawiającym za tym, aby nie usuwać wody z zsyntezowanych związków jest aspekt ekologiczny. Materiały poliuretanowe na bazie ekopolioli spieniano dwutlenkiem węgla otrzymanym in situ w wyniku reakcji wody z nadmiarem grup izocyjanianowych. Zawartość wody w otrzymanych ekopoliolach została uwzględniona w formulacji. W wyniku reakcji PLA z GDE (rys. 22) nie powstały produkty małowczątkowe (takie jak woda). W związku z tym musiała ona zostać wprowadzona do układu wraz z GDE lub też mogła zostać pochłonięta z powietrza w czasie chłodzenia lub w procesie filtracji, gdyż obydwie operacje wykonywano w otwartym szkle laboratoryjnym.

Analiza ekopolioli wykonana z wykorzystaniem chromatografii żelowej GPC potwierdziła, że wraz ze spadkiem udziału GDE w mieszaninie reakcyjnej następował wzrost zarówno liczbowo średniej masy cząsteczkowej (M_n), jak i wagowo średniej masy cząsteczkowej (M_w). Taki trend spowodowany był otrzymywaniem dłuższych łańcuchów cząsteczek transestryfikowanego PLA przy mniejszym udziale GDE. Ważnym parametrem otrzymanych związków ekopoliolowych jest ich dyspersyjność. Wysoka wartość tego parametru może wykluczyć stosowanie tych surowców w produkcji materiałów poliuretanowych. Surowce polioloowe o niskiej dyspersyjności ($D < 2$) charakteryzują się uporządkowaną strukturą i mają korzystne właściwości [150, 151]. Dyspersyjność otrzymanych ekopolioli ODE 500, ODE 400 i ODE 300 wynosiła odpowiednio 1,14; 1,18 i 1,28. Niska dyspersyjność jest bardzo korzystna, ponieważ ekopoliolole mają zostać wykorzystane jako surowce do syntezy materiałów poliuretanowych. Poliole, które posiadają o masę cząsteczkową poniżej 1000 g/mol i wysoką funkcyjność są najczęściej stosowane do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych. Stosowanie takich polioli sprzyja powstawaniu wysoko usieciowanych sztywnych struktur [152]. Funkcyjność otrzymanych ekopolioli wynosiła odpowiednio 1,81 (ODE 500), 1,59 (ODE 400) i 1,55 (ODE 300). Wartości te były

niższe niż założenia wynikające z budowy cząsteczki. Teoretyczna funkcyjność jednej cząsteczki ekopoliolu wynosi 2, ponieważ znajduje się w niej jedna grupa hydroksylowa pochodząca od monomeru kwasu mlekowego i jedna grupa hydroksylowa pochodząca od cząsteczki GDE (rys. 22). Niższa funkcyjność wynika z obecności cząsteczek, w których oprócz grupy hydroksylowej występuje także grupa karboksylowa (grupa końcowa).

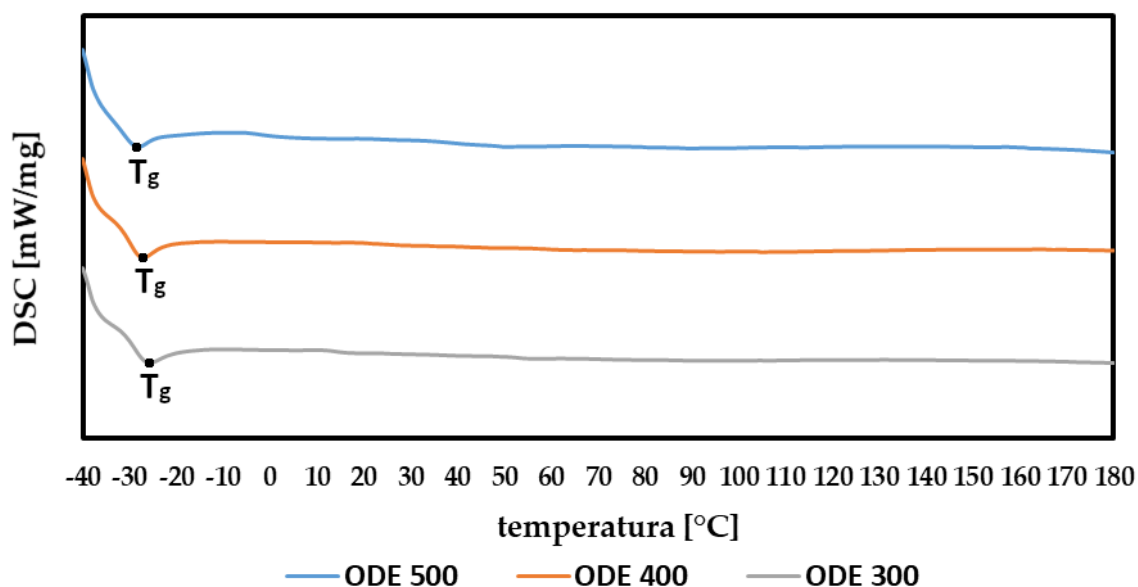
Zsyntezowane ekopolirole poddano analizie składu pierwiastkowego. Badanie udziału poszczególnych pierwiastków w związku jest bardzo ważne, ponieważ pozwala obliczyć teoretyczne zapotrzebowanie na tlen (TZT), które jest niezbędne do obliczenia stopnia podatności na biodegradację danego materiału wg normy ISO 17556:2019 [143].

Wyniki analizy elementarnej otrzymanych ekopolioli na bazie odpadów z PLA przedstawiono w tabeli 4. Na podstawie otrzymanych wyników analizy elementarnej stwierdzono, że zmiana ilości GDE użytego do reakcji nie ma większego wpływu na zamiany udziału węgla, wodoru i tlenu w cząsteczce ekopolioli.

Tabela 4. Wyniki analizy elementarnej ekopolioli na bazie odpadów PLA i GDE

Ekopoliol	Węgiel [%]	Wodór [%]	Tlen [%]
ODE 500	41,51	7,99	50,50
ODE 400	41,47	7,94	50,59
ODE 300	41,15	7,70	51,15

Produkty uzyskane w procesie glikolizy PLA poddano również analizie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Celem tego badania było określenie możliwości wystąpienia zmian endotermicznych lub egzotermicznych w wyniku oddziaływania podwyższonych temperatur. Pomiar ten jest istotny z punktu widzenia zastosowania tych surowców w celu otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych. Brak zmian termicznych oznacza stabilność analizowanych związków w syntezie materiałów poliuretanowych [153]. Termogramy DSC zostały przedstawione na rysunku 25, a temperatury zeszklenia „T_g” uzyskanych w procesie glikolizy PLA związków przedstawiono w tabeli 5.



Rys. 25. Termogramy DSC ekopolioli na bazie PLA i GDE

Tabela 5. Temperatury zeszklenia ekopolioli ODE 500, ODE 400 i ODE 300

Ekopoliol	Temperatura zeszklenia [°C]
ODE 500	- 28,00
ODE 400	- 27,00
ODE 300	- 25,99

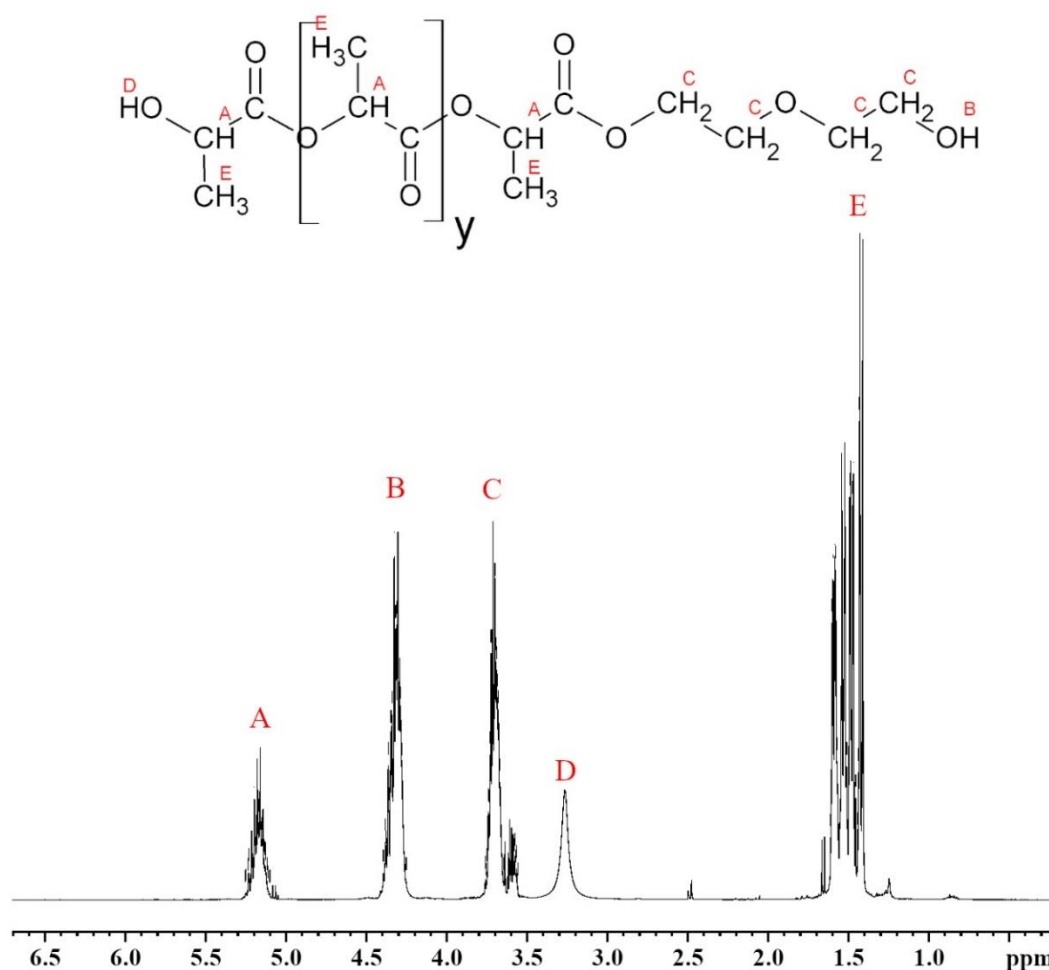
Badanie DSC przeprowadzono w jednym cyklu pomiarowym w zakresie temperatur od – 40 °C do 180 °C. Zakres ten odpowiada rzeczywistym warunkom syntezy pianek poliuretanowych. Badanie DSC jest niezwykle istotne dla przetwórstwa ponieważ ukazuje zachodzące zmiany termiczne w ekopoliolu. Analiza termogramu DSC wykazuje obecność tylko jednego piksu przemiany dla każdej z próbek ekopolioli na bazie PLA i GDE. Pik lokalnego ekstremum odpowiedzialny jest za przejście o charakterze endotermicznym [153]. Temperatury zeszklenia „ T_g ” związane z przejściem ekopolioli ODE 500, ODE 400 i ODE 300 ze stanu szklistego w stan plastyczny lub ciekły zostały przedstawione w tabeli 5. Temperatura, w której następuje przemiana powoduje nagłą zmianę pojemności cieplnej i nagłą zmianę lepkości ekopolioli [154, 155]. W wyniku ogrzewania powyżej temperatury zeszklenia nie zauważono żadnych przemian endotermicznych lub egzotermicznych. Oznacza to stabilność ekopolioli w podwyższonej temperaturze. Odporność termiczna polioli związana jest z ich budową chemiczną i masą cząsteczkową. Obecność grup funkcyjnych lub dodatkowych łańcuchów bocznych w strukturze cząsteczki istotnie wpływa na poszczególne przemiany fazowe oraz na temperatury ich występowania. Wzrost masy cząsteczkowej polioli powoduje wzrost stopnia krystaliczności. W związku z tym ruchliwość

łańcuchów amorficznych jest ograniczona przez sąsiadującą z nią fazą krystaliczną. W konsekwencji temperatura zeszklenia może się obniżyć, a temperatura topnienia może wzrosnąć [156].

Temperatura zeszklenia uzyskanych alkoholi wielowodorotlenowych na bazie PLA i GDE (tabela 5) obniżała się wraz ze wzrostem zawartości GDE w początkowej mieszaninie reakcyjnej. Wartości temperatur zeszklenia ekopolioli ODE 500, ODE 400 i ODE 300 wynosiły odpowiednio – 28,00 °C, – 27,00 °C i – 25,99 °C. Takie zjawisko było spowodowane uzyskaniem coraz to dłuższych i mniej mobilnych względem siebie cząsteczek ekopoliolu wraz z obniżeniem zawartości masowej GDE w mieszaninie reakcyjnej. Zmiana temperatury zeszklenia związana jest również z masą cząsteczkową ekopolioli. Wzrost tego parametru (tabela 3) spowodował podwyższenie wartości temperatury zeszklenia (tabela 5), gdyż dłuższe łańcuchy cząsteczkowe trudniej przemieszczają się względem siebie. Na podstawie analizy termogramu DSC (rys. 25) można stwierdzić, że zsyntezowane ekopolirole ODE 500, ODE 400 i ODE 300 są stabilne w zakresie od temperatury zeszklenia do końca pomiaru tj. do temperatury 180 °C. Jest to bardzo ważne z punktu widzenia syntezy materiałów poliuretanowych ponieważ przy syntezie sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych temperatury sięgają około 150 °C [157].

Przeprowadzając syntezę nowych surowców polioliowych niezbędne jest potwierdzenie zakładanej struktury chemicznej. W tym celu przeprowadzono trzy analizy spektroskopowe: ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz FTIR. Otrzymane widma interpretowano w oparciu o bazę widm spektroskopowych – Spectral Database for Organic Compounds [158] i przedstawiono je na rysunkach 26 – 28.

Widma ^1H NMR ekopolioli na bazie odpadowego PLA (ODE 500, ODE 400 i ODE 300) mają identyczny przebieg. Dlatego przedstawiono przykładowe widmo ^1H NMR (rys. 26). Widma różniły się nieznacznie intensywnością przesunięć chemicznych. Jest to spowodowane występowaniem łańcuchów oligomeru PLA o różnych długościach (dłuższe w ODE 300, krótsze w ODE 500). W ODE 500 pik przesunięcia chemicznego protonu grup –OH pochodzących od GDE jest wyższy niż w ODE 300, ponieważ do jego syntezy została użyta większa ilość GDE.

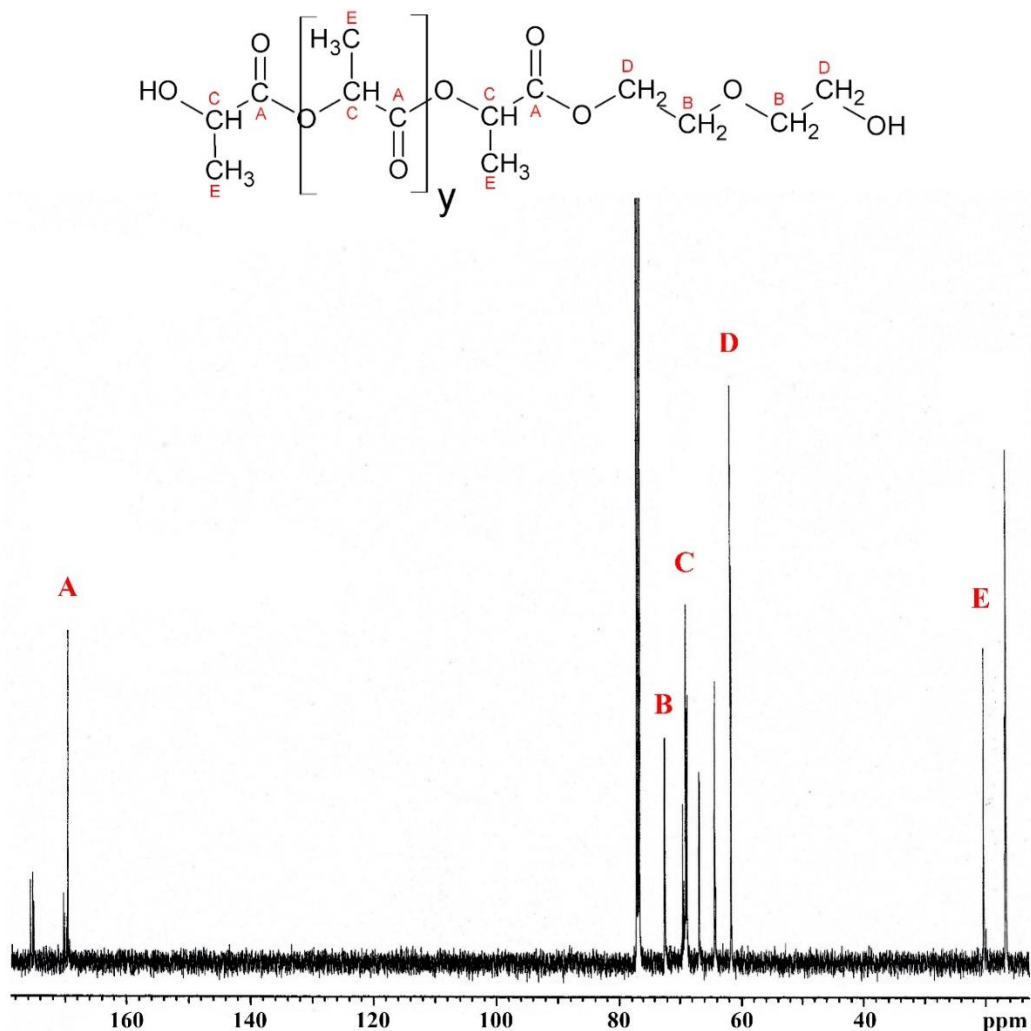


Rys. 26. Przykładowy ^1H NMR ekopoliolefinu na bazie PLA i GDE

Analiza widm ^1H NMR alkoholi wielowodorotlenowych wykazała charakterystyczne przesunięcia chemiczne dla:

- 5,15 – 5,30 ppm – protonów grup α -CH (α – metinowych) do grupy estrowej: (A),
- 4,25 – 4,40 ppm – protonów grup hydroksylowych na końcu łańcuchów GDE: (B),
- 3,60 – 3,80 ppm – protonów grup α -CH₂ (α – metylenowych) do grupy alkoksylowej z GDE: (C),
- 3,25 – 3,40 ppm – protonów grupy hydroksylowej z monomerów kwasu mlekowego: (D),
- 1,40 – 1,60 ppm – protonów grupy -CH₃ (metylowej) z monomerów kwasu mlekowego: (E) [158].

Widma ^{13}C NMR ekopolioli na bazie odpadowego PLA (ODE 500, ODE 400 i ODE 300) miały praktycznie identyczny przebieg. Różniły się tylko intensywnością niektórych pików przesunięć chemicznych np. węgli w α -CH₂- (α -metylenowych). Wynikało to z różnego stosunku GDE do PLA w trakcie syntezy ekopolioli.

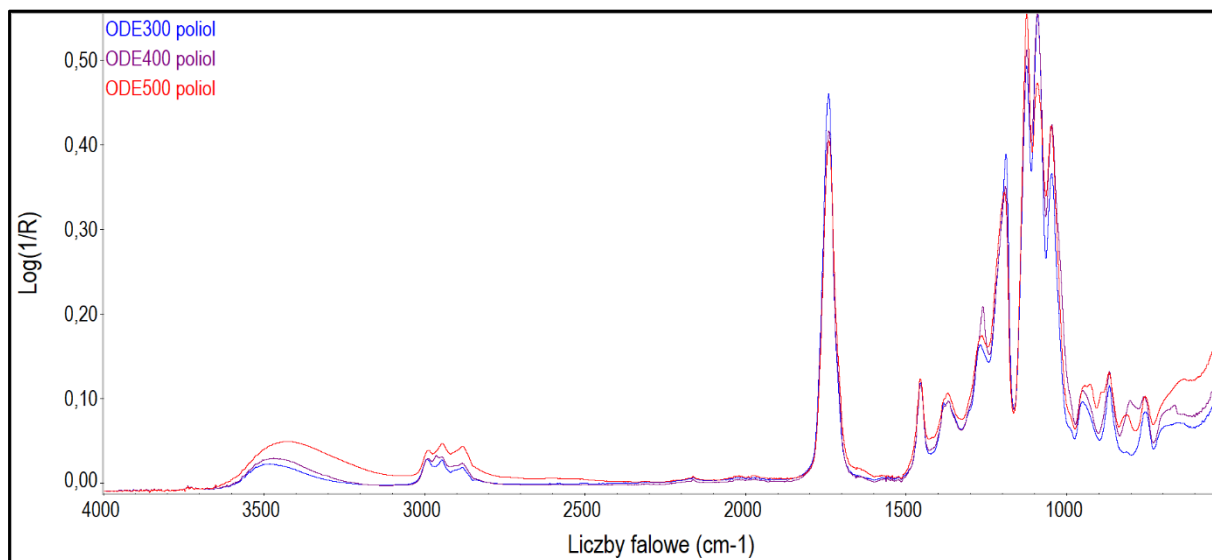


Rys. 27. Przykładowy ^{13}C NMR ekopoliolu na bazie PLA i GDE

Analiza widma ^{13}C NMR wykazała charakterystyczne przesunięcia chemiczne dla:

- 174,56–177,27 ppm – węgli grup karbonylowych $>\text{C}=\text{O}$ w wolnych grupach karboksylowych nieprzereagowanego PLA [$-\text{COOH}$],
- 169,50 ppm – węgli grup karbonylowych $>\text{C}=\text{O}$ w grupach estrowych: (A),
- 75,66–77,44 ppm – węgli z rozpuszczalnika: deuterowanego chloroformu CDCl_3 ,
- 72,50 ppm – węgli grup α -CH₂- (α -metylenowych) od grupy alkoksylowej: (B),
- 68,50 – 69,30 ppm – węgli grup α -CH (α -metinowych) do grupy estrowej: (C),
- 61,50 – 61,70 ppm – węgli grup β -CH₂- (β -metylenowych) od grupy alkoksylowej: (D),
- 16,60 – 20,40 ppm – węgli grup $-\text{CH}_3$ (metylowej): (E) [158].

Badanie spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) miało na celu potwierdzenie obecności charakterystycznych grup funkcyjnych w nowych ekopoliolach. Uzyskane widma FTIR dla ekopoliolu ODE 500, ODE 400 i ODE 300 przedstawiono na rysunku 28.

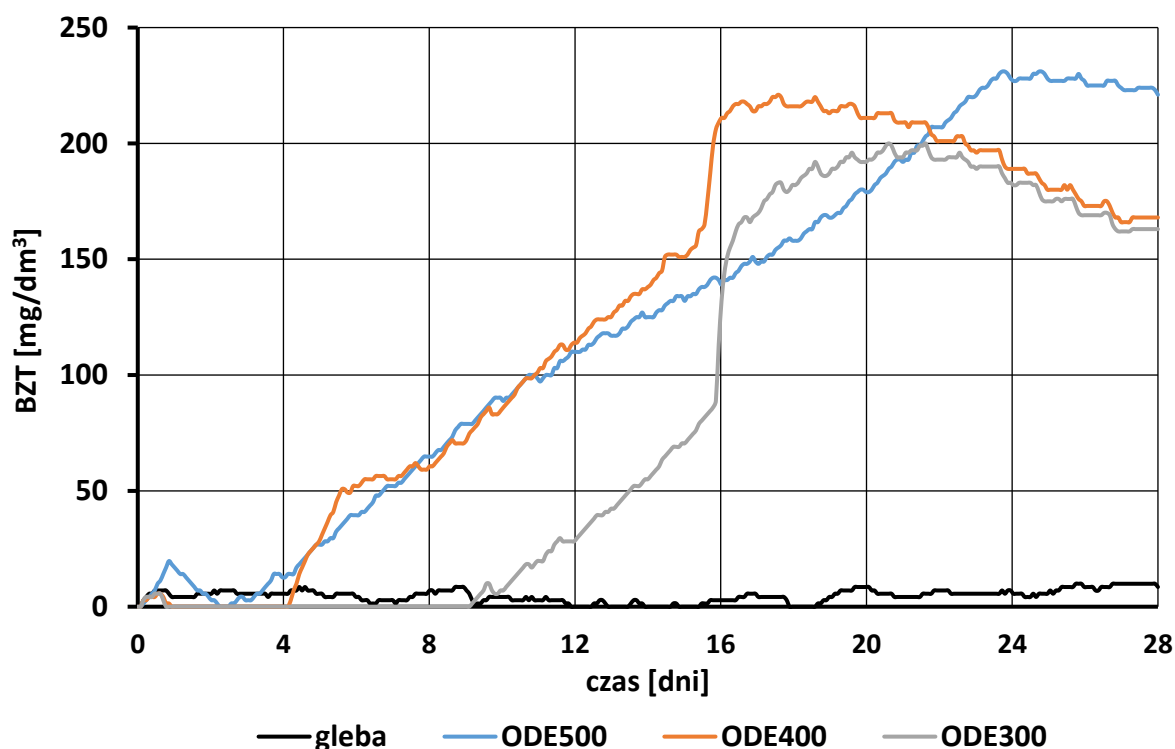


Rys. 28. Widma FTIR ekopolioli ODE 500, ODE 400 i ODE 300

Analiza widm FTIR ekopolioli na bazie PLA wykazała, że występują charakterystyczne wiązania chemiczne struktury estrów kwasu mlekowego. Widma ekopolioli wykazały wysoką intensywność pasm przy 3430 cm^{-1} , co wskazywało na obecność wiązań O–H w grupach hydroksylowych. Pasma przy $2880 - 3000\text{ cm}^{-1}$ (rozciągające) i $1360 - 1460\text{ cm}^{-1}$ (deformacyjne) należały do wiązania C–H grupy $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$ w monomerach kwasu mlekowego i w GDE. Pasma przy 1750 cm^{-1} (rozciągające) należały do wiązania $>\text{C}=\text{O}$ grupy estrowej między monomerami kwasu mlekowego lub kwasem mlekowym i GDE. Pasma przy $1050 - 1270\text{ cm}^{-1}$ (rozciągające) należały do wiązania C–O grupy estrowej. Pasma przy $870 - 930\text{ cm}^{-1}$ należały do wolnej grupy karboksylowej na końcu łańcucha PLA (produktu małocząsteczkowego powstałego w wyniku reakcji transestryfikacji) i przy 725 cm^{-1} obserwuje się drgania wahadłowe grupy $-\text{CH}_2-$ (grupy metylenowej). Wszystkie widma były praktycznie identyczne. Jediną widoczną różnicą była intensywność pasma przy 3400 cm^{-1} należąca do wiązań O–H w grupach hydroksylowych. Dla ekopoliolu ODE 500 była ona wyraźnie intensywniejsza niż dla ekopoliolu ODE 300. Spowodowane to było obecnością większej ilości wolnych grup hydroksylowych, co zostało również potwierdzone badaniami liczby hydroksylowej ekopolioli [159 – 163].

Badania spektroskopowe zarówno NMR, jak i FTIR potwierdziły zakładaną strukturę produktów transestryfikacji PLA z GDE (rys. 22).

W celu sprawdzenia podatności na biodegradację ekopoliole na bazie PLA przeprowadzono test za pomocą aparatu OxiTop Control S6. Ciekłe próbki ekopoliole wprowadzono do układu, w którym znajdował się przygotowany wcześniej roztwór glebowy. Przez 28 dni monitorowano zmiany biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT) dla analizowanych próbek. Przebieg zmian BZT w czasie pomiaru przedstawiono na rysunku 29.



Rys. 29. Wyniki BZT dla ekopoliole podczas 28 dniowego przebywania w glebie.

Po 28 dniach badania podatności na biodegradację ekopoliole odczytano końcowe BZT. Na podstawie wyników analizy elementarnej (tabela 4) obliczono ułamki masowe węgla, wodoru i tlenu. Otrzymane wartości wykorzystano do obliczenia teoretycznego zapotrzebowania na tlen (TZT). Dysponując zmierzonym BZT_{28} i obliczonym TZT wyznaczono stopień biodegradacji (D_t) otrzymanych ekopoliole ODE 500, ODE 400 i ODE 300. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Wyniki podatności na biodegradację zsyntezowanych ekopoliole na bazie PLA

ekopoliole	BZT ₂₈ [mg/l]	TZT [mg/l]	D _t [%]
ODE 500	212,5	30,40	100*
ODE 400	159,5	25,45	100*
ODE 300	154,5	26,41	100*

* wynik wyższy niż 100 % oznacza całkowitą podatność na biodegradację badanej próbki [143]

Zmierzona wartość BZT₂₈ była wyższa niż obliczona wartość TZT dla wszystkich ekopolioli. Oznaczało to, że analizowane związki wpływały na rozwój mikroorganizmów tlenowych zawartych w glebie. Norma podaje, że w przypadku, gdy wartość BZT₂₈ jest wyższa od wartości TZT należy uznać, że badane związki są całkowicie biodegradowalne w środowisku glebowym [143]. Należy jednak pamiętać, że badanie to jest uproszczoną analizą podatności do biodegradacji, ponieważ odnosi się tylko i wyłącznie do parametrów środowiskowych i nie uwzględnia aspektów mikrobiologicznych układu. Przeprowadzone badanie dowodzi, że wszystkie ekopolioli na bazie PLA ulegają podatności na biodegradację w glebie w 100 %. Mimo recyklingu chemicznego PLA zachował swój biodegradowalny charakter. Oznacza to bardzo dużą zaletę dla tych ekopolioli w przemyśle, ponieważ w momencie rozszczelnienia beczek i dostania się tych surowców do środowiska nie spowoduje zanieczyszczenia chemicznego.

10.2 Omówienie wyników syntezy ekopolioli na bazie PLA i GL

W tabeli 7 zamieszczono wyniki badań jakościowych oraz fizykochemicznych zsyntezowanych ekopolioli na bazie PLA oraz glicerolu (GL). Na podstawie reakcji transestryfikacji (rys. 23) przedstawionej w rozdziale 9.3 i różnych udziałów masowych poszczególnych reagentów (tabela 2) zsyntezowano 6 ekopolioli (tabela 7). Przeprowadzając reakcję syntezy ekopolioli w większej skali nie odnotowano żadnych problemów związanych z prowadzeniem tego procesu. Zjawisko to jest bardzo dużą zaletą w przypadku zastosowania tej technologii w przemyśle w skali technicznej do produkcji ekopolioli pochodzących z recyklingu chemicznego PLA.

Tabela 7. Wyniki analityczne i fizykochemiczne zsyntezowanych ekopolioili na bazie GL

Ekopolioil	Barwa	Zapach	LK [mgKOH/g]	L _{OH} [mgKOH/g]	d ²⁵ [g/cm ³]	η ²⁰ [mPa·s]	pH ²⁰ [-]	% _{H2O} [%mas.]	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	D [-]	f [-]
OGL 500	szara	brak	1,97 ± 0,12	543,93 ± 4,21	1,26 ± 0,02	18870 ± 324	6,5 ± 0,1	0,17 ± 0,01	325	289	1,12	2,80
OGL 400	jasnozielona	brak	1,97 ± 0,14	434,36 ± 3,98	1,24 ± 0,01	39900 ± 412	6,5 ± 0,1	0,19 ± 0,01	393	342	1,15	2,65
OGL 300	jasnobrązowa	brak	1,93 ± 0,10	349,36 ± 3,24	1,26 ± 0,01	138090 ± 522	6,6 ± 0,1	0,20 ± 0,01	452	384	1,18	2,39
OGL 200	czarna	brak	1,98 ± 0,11	235,60 ± 2,54	1,25 ± 0,01	822961	6,6 ± 0,1	0,15 ± 0,01	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony
OGL 100	czerwona	brak	1,99 ± 0,11	130,77 ± 1,55	ciężkie stałe	ciężkie stałe	ciężkie stałe	0,18 ± 0,01	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony
OGL 50	czarna	brak	1,95 ± 0,14	87,65 ± 0,24	ciężkie stałe	ciężkie stałe	ciężkie stałe	0,14 ± 0,01	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony	parametr nie został oznaczony

Właściwości zsyntezowanych ekopoliole na bazie odpadów PLA różniły się w zależności od ilości zastosowanego do reakcji transestryfikacji glicerolu. W wyniku przeprowadzonych reakcji uzyskano 6 ekopoliole. Liczba hydroksylowa determinuje przeznaczenie surowców polioliowych do syntezy różnych materiałów poliuretanowych. Na jej podstawie (tabela 7) wytypowano, że ekopoliole OGL 500, OGL 400 i OGL 300 zostaną wykorzystane do syntezy sztywnej pianki poliuretanowo – poliizocyjanurowej. Ekopoliole OGL 200, OGL 100 i OGL 50 stanowią nowe pole badawcze, tak jak pozostałe ekopoliole, jednak ze względu na niższą liczbę hydroksylową wynoszącą odpowiednio $235,60 \pm 2,54$ mg KOH/g, $130,77 \pm 1,55$ mg KOH/g i $87,65 \pm 0,24$ mg KOH/g nie zostały wykorzystane w prezentowanych badaniach. Nadają się one jednak do zastosowania jako składnik elastycznej pianki poliuretanowej, powłok, elastomerów lub klejów. Z tego względu parametry liczbowo średniej masy cząsteczkowej (M_n), wagowo średniej masy cząsteczkowej (M_w), dyspersyjności (D) oraz funkcyjności (f) nie zostały oznaczone dla tych ekopoliole (tabela 7).

Kolor otrzymanych związków na bazie PLA i GL zależny był od barwy zastosowanego odpadu PLA. Odpady PLA były mieszaniną różnych pigmentów, tak więc otrzymane ekopoliole miały różne barwy: OGL 500 szarą, OGL 400 jasnozieloną i OGL 300 jasnobrązową. Kolor produktów polioliowych był wypadkową otrzymaną po zmieszaniu wszystkich pigmentów zawartych w odpadach PLA.

Wszystkie produkty glicerolizy nie posiadały żadnego zapachu. Wynika to z braku obecności jakichkolwiek lotnych związków małowcząsteczkowych, które mogłyby go wywoływać.

Gęstości otrzymanych oligomerycznych alkoholi wielowodorotlenowych były mniej więcej na tym samym poziomie wynoszącym od 1,24 do 1,26 g/cm³. Zsyntezowane ekopoliole na bazie GL miały gęstość zbliżoną lub równą do gęstości PLA oferowanego komercyjnie, mianowicie 1,24 g/cm³.

Zasadnicze różnice zaobserwowano w przypadku lepkości otrzymanych produktów. Parametr ten wzrastał wraz ze spadkiem udziału masowego GL. Przy stosunku masowym reagentów 1 PLA do 0,5 GL lepkość produktu reakcji wynosiła odpowiednio 18870 mPa·s (OGL 500). Zmniejszenie udziału GL w mieszaninie reakcyjnej do 0,3 spowodowało ponad 7 – krotny wzrost lepkości do odpowiednio 138090 mPa·s dla OGL 300. Wzrost tego parametru wynika przede wszystkim ze zmiany długości łańcuchów otrzymywanych ekopoliole w wyniku reakcji transestryfikacji. W przypadku stosunku masowego reagentów 1 : 0,5 otrzymywano produkty o krótkich łańcuchach. Spadek udziału GL skutkował otrzymywaniem produktów o dłuższych łańcuchach, co bezpośrednio spowodowało wzrost lepkości. Tak wysoki wzrost

lepkości jest zjawiskiem niepożądanym z ekonomicznego punktu widzenia. W praktyce przemysłowej surowce o wysokich lepkościach wymagają stosowania specjalistycznych pomp lub wymagają dodatkowego grzania, które pozwala na obniżenie tego parametru do optymalnego przetwarzania [148].

Pomiar odczynu pH wykazał, że wartość tego parametru dla wszystkich związków oscylował w przedziale 6,5 – 6,6. Oznacza to, że otrzymane produkty miały charakter lekko kwaśny. Wynikało to z obecności niewielkiej ilości grup karboksylowych, które nie uległy reakcji z GL (rys. 23).

W celu określenia przydatności otrzymanych ekopoliooli do syntezy materiałów poliuretanowych, a w szczególności SPPUR/PIR oraz szerszego poznania ich właściwości, przeprowadzono szereg testów analitycznych takich jak oznaczanie liczby hydroksylowej (L_{OH}), liczby kwasowej (L_K), zawartości wody ($\%H_2O$), składu pierwiastkowego (udziału procentowego węgla, wodoru i tlenu), wagowo (M_w) i liczbowo (M_n) średniej masy cząsteczkowej, dyspersyjności (D) i funkcyjności (f). Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 7.

Bardzo ważnym parametrem określającym przydatność alkoholi wielowodorotlenowych do syntezy materiałów poliuretanowych jest liczba hydroksylowa (L_{OH}). Określa ona ilość grup hydroksylowych w cząsteczce analizowanego związku. Im wartość tego parametru jest wyższa, tym większa ilość wolnych grup hydroksylowych znajduje się w związku. Wartość liczby hydroksylowej ma ogromne znaczenie w przypadku zastosowania surowców poliolowych do produkcji materiałów poliuretanowych. Wpływa on rodzaj otrzymywanego materiału np. pianka sztywna, elastyczna, elastomer, a także na właściwości otrzymanego materiału np. wytrzymałość mechaniczną [5]. W przypadku produktów glicerolizy odnotowano, że im większy był udział masowy GL w mieszaninie reakcyjnej tym finalny produkt posiadał wyższą liczbę hydroksylową. Produkt otrzymany na bazie stosunku reagentów PLA : GL równym 1 : 0,5 posiada liczbę hydroksylową równą $543,93 \pm 4,21$ mg KOH/g (OGL 500). Natomiast obniżenie udziału masowego GL o 40 % spowodowało również około 40 % spadek tego parametru do odpowiednio $349,36 \pm 3,24$ mg KOH/g dla OGL 300. Wyższy udział GL w stosunku do PLA w trakcie syntezy, spowodował powstanie większej ilości krótszych łańcuchów oligomerów. Przyczyniło się to do uwolnienia większej liczby grup hydroksylowych w trakcie transestryfikacji polilaktydu, gdyż cząsteczka GL przyłączając się PLA uwalniała dwie dodatkowe grupy hydroksylowe na końcu łańcucha polimeru.

Liczba kwasowa wszystkich otrzymanych oligomeroli wynosiła ok. 2 mg KOH/g. Parametr ten oznacza ilość wolnych grup karboksylowych znajdujących się w analizowanym

związku. Obecność wolnych grup -COOH jest w tym przypadku czymś naturalnym, ponieważ każda makrocząsteczka PLA zakończona była tym ugrupowaniem (rys. 23). W przypadku reakcji z GL nie dochodziło do reakcji estryfikacji wolnych grup karboksylowych, ponieważ zastosowany katalizator (stearynian cynku) promował reakcję transestryfikacji.

Zawartość wody wszystkich zsintezowanych alkoholi wielowodorotlenowych mieściła się w przedziale od $0,17 \pm 0,01 \text{ \%}_{\text{mas}}$ (dla OGL 500) do $0,20 \pm 0,01 \text{ \%}_{\text{mas}}$ (dla OGL 300). Jest to niewielka ilość, która nie wymaga usunięcia poprzez zastosowanie dodatkowej operacji jaką jest np. destylacja próżniowa. Z racji stosowania produktów bezwodnych nie została ona wprowadzona do układu w procesie reakcyjnym (rys. 23). Jednakże mogła zostać pochłonięta z powietrza w czasie chłodzenia lub w procesie filtracji, gdyż obydwie operacje wykonywano w otwartym szkle laboratoryjnym. Zawartość wody w otrzymanych ekopoliolach została uwzględniona w formulacji.

Analiza GPC (Gel Permeation Chromatography) badanych próbek wykazała, że wraz ze spadkiem udziału glicerolu w mieszaninie reakcyjnej następował wzrost zarówno liczbowo średniej masy cząsteczkowej (M_n) odpowiednio 289 g/mol (OGL 500), 342 g/mol (OGL 400) i 384 g/mol (OGL 300) jak i wagowo średniej masy cząsteczkowej (M_w) odpowiednio 325 g/mol (OGL 500), 393 g/mol (OGL 400) i 452 g/mol (OGL 300). Taki trend spowodowany był konsekwencją otrzymywania dłuższych łańcuchów oligomeroli przy mniejszym udziale glicerolu.

Ważnym parametrem otrzymanych związków jest ich dyspersyjność. Określa ona stosunek wagowo średniej masy cząsteczkowej do liczbowo średniej masy cząsteczkowej. We wszystkich analizowanych przypadkach dyspersyjność otrzymanych alkoholi wielowodorotlenowych mieściła się w przedziale 1,12 – 1,18. Wartość tego parametru jest bardzo korzystna. Zakłada się, że surowce poliolowe o niskiej dyspersyjności ($D < 2$) charakteryzują się uporządkowaną strukturą i mają korzystne właściwości, więc produkty glicerolizy przeprowadzonych badań mogą służyć jako składnik do produkcji materiałów poliuretanowych [150, 151]. Wysoka dyspersyjność może znacznie zmniejszyć lub wykluczać stosowanie surowców poliolowych w produkcji poliuretanów.

Funkcyjność otrzymanych oligomeroli na bazie odpadowego PLA mieściła się w przedziale 2,80 – 2,39. Wartość tego parametru była przybliżona do założonej funkcyjności dla tego typu związków. Teoretycznie powinna ona wynosić 3 ze względu na obecność jednej wolnej grupy hydroksylowej pochodzącej od ostatniego monomeru kwasu mlekowego i dwóch wolnych grup hydroksylowych pochodzących od cząsteczki glicerolu (rys. 23). Niższa funkcyjność wynika z obecności cząsteczek, w których oprócz grupy hydroksylowej występuje także grupa karboksylowa (grupa końcowa).

Oligomeryczne alkohole wielowodorotlenowe o masie cząsteczkowej poniżej 1000 g/mol i wysokiej funkcyjności są stosowane do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych i powłok, ponieważ sprzyjają powstawaniu wysoko usieciowanych sztywnych struktur [152].

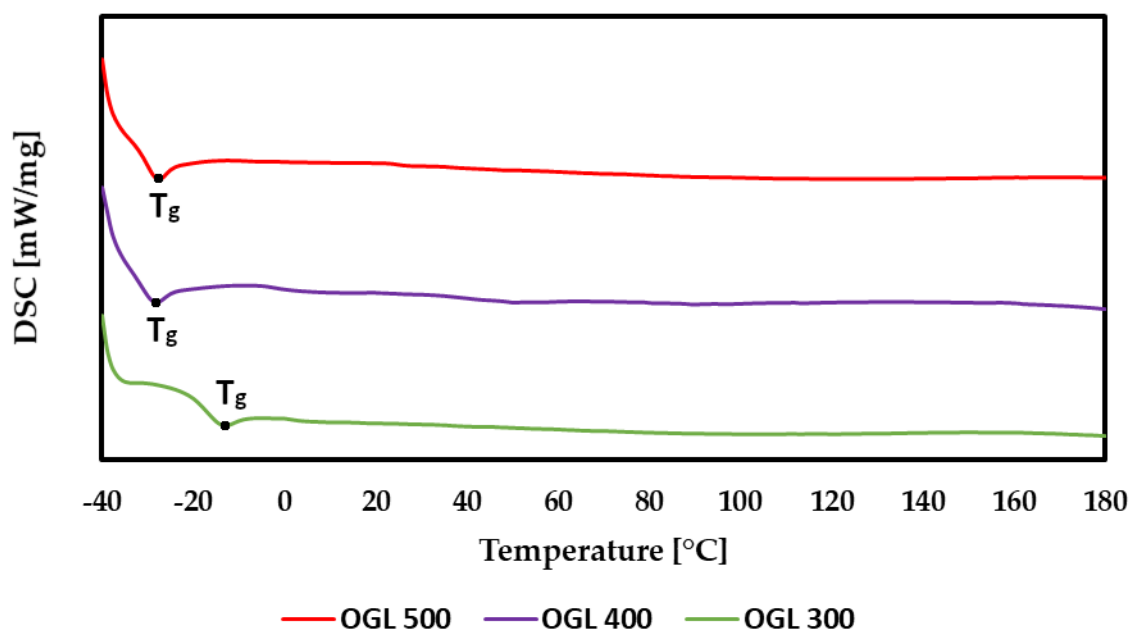
Ekopolioli na bazie PLA i glicerolu zostały poddane analizie składu pierwiastkowego. Na podstawie udziału poszczególnych pierwiastków w związku obliczono teoretyczne zapotrzebowanie na tlen (TZT). Parametr ten pozwala obliczyć stopień podatności na biodegradację danego materiału wg normy ISO 17556:2019 [143].

Wyniki analizy elementarnej zsyntezowanych oligomerycznych alkoholi wielowodorotlenowych na bazie odpadów z PLA i glicerolu zostały przedstawione w tabeli 8. Na podstawie otrzymanych wyników wywnioskowano, że zmiana ilości wykorzystanego do reakcji transestryfikacji GL nie ma istotnego wpływu na zmiany udziału węgla, wodoru i tlenu w cząsteczce ekopolioli.

Tabela 8. Wyniki analizy elementarnej ekopolioli na bazie odpadów PLA i GL

Ekopoliol	Węgiel [%]	Wodór [%]	Tlen [%]
OGL 500	39,59	7,32	53,09
OGL 400	39,71	7,19	53,10
OGL 300	39,98	7,05	52,97

Bardzo ważnym parametrem dotyczącym ekopolioli i zastosowania ich w syntezie sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych jest określenie możliwości wystąpienia przemian fazowych w wyniku wystąpienia zmian endotermicznych lub egzotermicznych w wyniku oddziaływania podwyższonej temperatury. W związku z tym produkty uzyskane w procesie glicerolizy PLA zostały poddane analizie różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Brak jakichkolwiek przemian fazowych związanych z przemianami endotermicznymi lub egzotermicznymi oznacza stabilność zsyntezowanych ekopolioli w procesie tworzenia materiałów poliuretanowych [153]. Termogramy DSC ekopolioli na bazie PLA i GL przedstawiono na rysunku 30, a ich temperatury zeszklenia w tabeli 9.



Rys. 30. Termogramy DSC ekopolioli na bazie PLA i GL

Tabela 9. Temperatury zeszklenia ekopolioli na bazie PLA i GL

Ekopoliol	Temperatura zeszklenia [°C]
OGL 500	- 27,99
OGL 400	- 28,00
OGL 300	- 13,01

W celu sprawdzenia, czy otrzymane ekopoliole na bazie odpadów PLA i GL ulegają przemianom termicznym w zakresie temperatur przetwórstwa przeprowadzono badanie różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC (rys. 30). Pomiar wykonano w jednym cyklu pomiarowym przy wzroście temperatury 10 °C/min. Analiza termogramu DSC ekopolioli OGL 500, OGL 400 i OGL 300 wykazała obecność tylko jednego piksu przemiany o charakterze endotermicznym. Taki przebieg krzywej na termogramie związany jest z temperaturą zeszklenia „T_g” ekopoliolu, czyli temperatury, w której następuje przejście ze stanu szklistego w stan plastyczny lub ciekły. W wyniku tego obserwuje się zmianę pojemności cieplnej układu i zmianę lepkości ekopoliolu [154, 155].

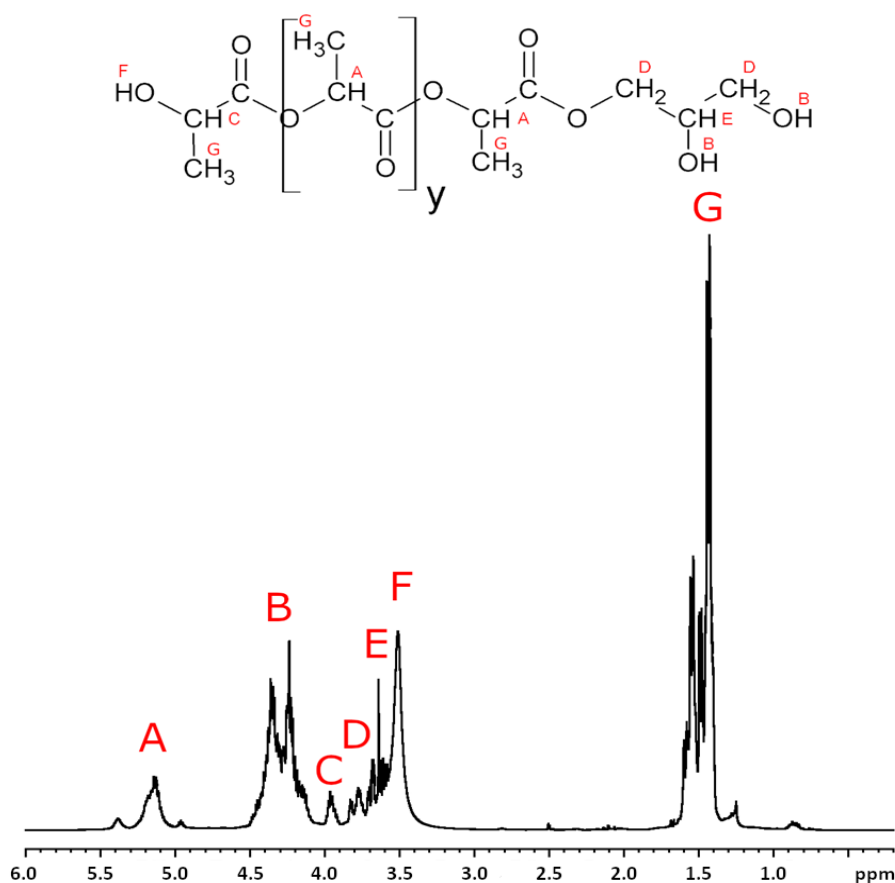
W głównym stopniu właściwości termiczne polioli związane są z masą cząsteczkową i budową chemiczną. Obecność łańcuchów bocznych i grup funkcyjnych również wpływa na temperatury poszczególnych przemian termicznych. Ponadto wzrost masy cząsteczkowej polioli powoduje wzrost stopnia krystaliczności. Konsekwencją wzrostu tego parametru jest ograniczenie ruchliwości łańcuchów amorficznych przez sąsiadującą fazę krystaliczną.

W związku z tym temperatura topnienia może wzrosnąć, a temperatura zeszklenia obniżyć się [156].

W tabeli 9 przedstawiono temperatury zeszklenia ekopolioli OGL 500, OGL 400 i OGL 300. Wartość tego parametru zmieniała się w zależności od zawartości GL w początkowej mieszaninie reakcyjnej. Wartość temperatury dla tej przemiany najniższa była w przypadku ekopolioli OGL 500, OGL 400 i wynosiła odpowiednio $-27,99\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-28,00\text{ }^{\circ}\text{C}$, czyli dla stosunku PLA do GL wynoszącym 1 : 0,5 i 1 : 0,4. Niższa temperatura zeszklenia w porównaniu do OGL 300 wynikała z obecności krótszych i bardziej mobilnych łańcuchów oligomerycznych, które mogły łatwiej przemieszczać się względem siebie. Ponadto zbliżone wartości temperatur zeszklenia dla OGL 500 i OGL 400 wynoszące odpowiednio $-27,99\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-28,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ wynikają ze zbyt dużej szybkości temperatury pomiarowej wynoszącej $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. W przypadku zastosowania niższych wartości przyrostowych temperatury pik od przemiany odpowiadający temperaturze zeszklenia dla ekopoliolu OGL 400 powinien pojawić się przy wyższej temperaturze niż w przypadku ekopoliolu OGL 500, którego $T_g = -27,99\text{ }^{\circ}\text{C}$. Odpowiedzialny za to zjawisko jest parametr masy cząsteczkowej. Wzrost jej wartości (tabela 7) skutkuje wzrostem temperatury zeszklenia (tabela 9) ponieważ dłuższe łańcuchy cząsteczkowe są mniej mobilne i znacznie trudniej przemieszczają się względem siebie. Na podstawie analizy uzyskanego termogramu DSC (rys. 30) można stwierdzić, że powyżej temperatury zeszklenia uzyskane ekopoliole OGL 500, OGL 400 i OGL 300 są stabilne termicznie i nie ulegają żadnym niepożądanym przemianom. Informacja ta jest ważna przy zastosowaniu tych ekopolioli do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych ponieważ temperatury przetwórstwa sięgają $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [157].

Projektując nowe związki poliolowe niezbędne jest potwierdzenie zakładanej budowy chemicznej cząsteczki. W związku z tym przeprowadzono trzy testy spektroskopowe: ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz FTIR. W wyniku badań uzyskano widma (rys. 31 – 33), które interpretowano przy pomocy bazy widm spektroskopowych [158].

Widma ^1H NMR ekopolioli OGL 500, OGL 400 i OGL 300 charakteryzują się identycznym przebiegiem. Nieznaczne różnice w widmach dotyczą tylko intensywności przesunięć chemicznych. Spowodowane jest to występowaniem łańcuchów dłuższych w przypadku ekopoliolu OGL 300 i krótszych dla próbki OGL 500. Intensywność pik przesunięcia chemicznego protonu grup $-\text{OH}$ jest większa dla ekopoliolu OGL 500, niż OGL 300, ponieważ do jego syntezy została użyta większa ilość GL. W związku z tym przedstawiono przykładowe widmo ^1H NMR (rys. 31) ekopolioli uzyskanych na bazie odpadów z PLA i GL.



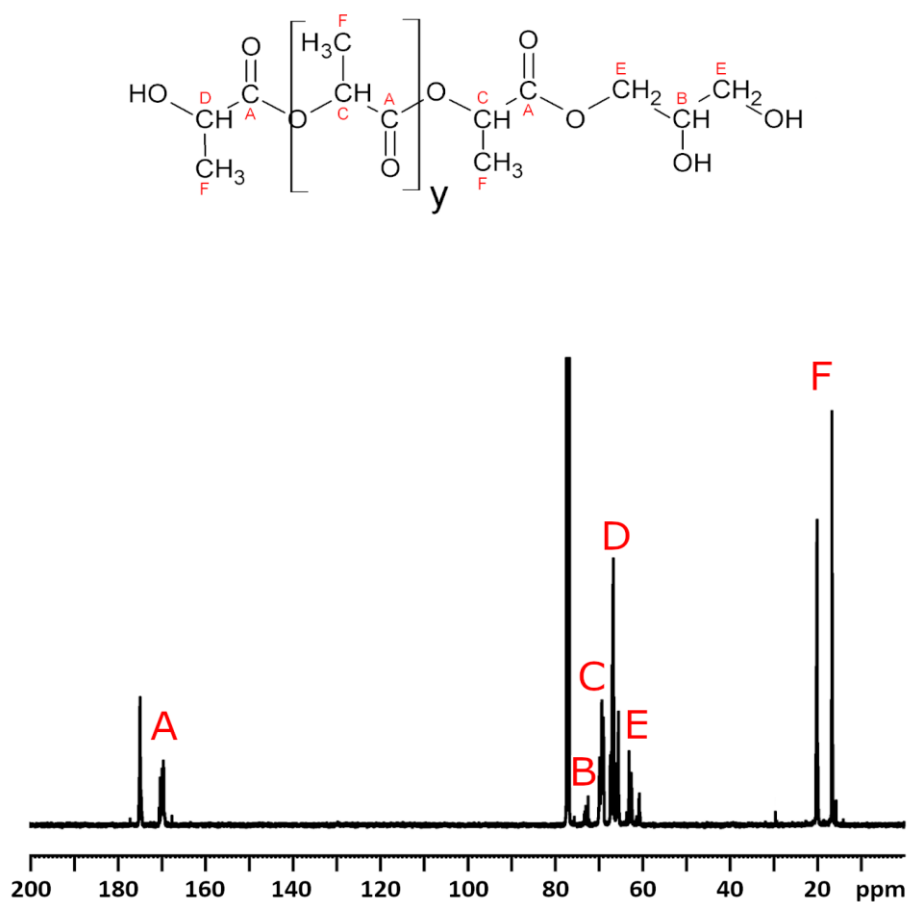
Rys. 31. Przykładowe widmo ^1H NMR ekopoliołu na bazie PLA i GL

Analiza przykładowego widma ^1H NMR przedstawiona na rysunku 31 dotycząca zsyntezowanych alkoholi wielowodorotlenowych na bazie PLA i GL wykazała charakterystyczne przesunięcia chemiczne dla:

- 5,12 – 5,22 ppm – protonów grup $\alpha \equiv \text{CH}$ (α – metinowych) do grupy estrowej: (A),
- 4,32 – 4,42 ppm – protonów grup hydroksylowych z cząsteczki glicerolu: (B),
- 3,90 – 4,00 ppm – protonów grupy $\alpha \equiv \text{CH}$ (α – metinowej) do grupy hydroksylowej w monomerze kwasu mlekowego: (C),
- 3,75 – 3,85 ppm – protonów grup $-\text{CH}_2-$ (metylenowych) pochodzących od glicerolu: (D),
- 3,65 – 3,70 ppm – protonów grupy $\equiv \text{CH}$ (metinowej) pochodzącej od glicerolu: (E),
- 3,48 – 3,61 ppm – protonów grupy hydroksylowej z monomerów kwasu mlekowego: (F),
- 1,40 – 1,60 ppm – protonów grupy $-\text{CH}_3$ (metylowej) z monomerów kwasu mlekowego: (G) [158].

Widma ^{13}C NMR ekopoliołu na bazie odpadowego PLA (OGL 500, OGL 400, OGL 300) miały praktycznie identyczny przebieg (dlatego na rysunku 32 przedstawiono przykładowe widmo ^{13}C NMR). Różniły się tylko intensywnością niektórych pików przesunięć

chemicznych np. węgli $-\text{CH}_2-$ (metylenowych) i $\equiv\text{CH}$ (metinowych). Wynikało to z różnego stosunku GL do PLA w trakcie syntezy ekopolioli.

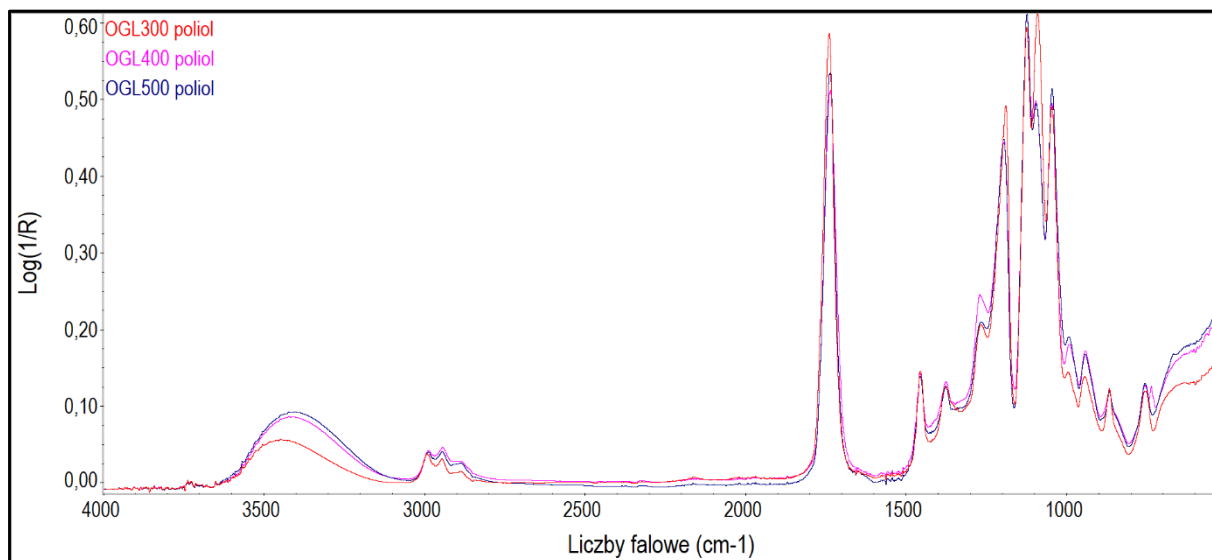


Rys. 32. Przykładowe widmo ^{13}C NMR ekopoliolu na bazie PLA i GL

Analiza widma ^{13}C NMR oligomeroli na bazie odpadowego PLA wykazała charakterystyczne przesunięcia chemiczne dla:

- 174,56–177,27 ppm – węgli grup karbonylowych $>\text{C}=\text{O}$ w wolnych grupach karboksylowych nieprzereagowanego PLA $[-\text{COOH}]$,
- 167,72–170,62 ppm – węgli grup karbonylowych $>\text{C}=\text{O}$ w grupach estrowych $[-\text{C}(\text{O})-\text{O}-]$: (A),
- 77,66–78,44 ppm – węgli z rozpuszczalnika: deuterowanego chloroformu $[\text{CDCl}_3]$,
- 72,23–73,30 ppm – węgli grup $\equiv\text{CH}$ (metinowych) w glicerolu $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-]$: (B),
- 68,98–70,09 ppm – węgli grupy $\equiv\text{CH}$ (metinowej) w grupie estrowej $[-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-]$: (C),
- 65,55–67,45 ppm – węgli grupy $\equiv\text{CH}$ (metinowej) w grupie hydroksylowej na końcu łańcucha oligomeru kwasu mlekowego $[>\text{CH}-\text{OH}]$: (D),
- 60,58–63,40 ppm – węgli grup $-\text{CH}_2-$ (metylenowych) w glicerolu $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-]$: (E),
- 16,61–20,34 ppm – węgli grup $-\text{CH}_3$ (metylowych): (F) [158].

Badanie spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) miało na celu potwierdzenie obecności charakterystycznych grup funkcyjnych w nowych ekopoliolach. Uzyskane widma FTIR dla ekopoliolu OGL 500, OGL 400 i OGL 300 przedstawiono na rysunku 33.

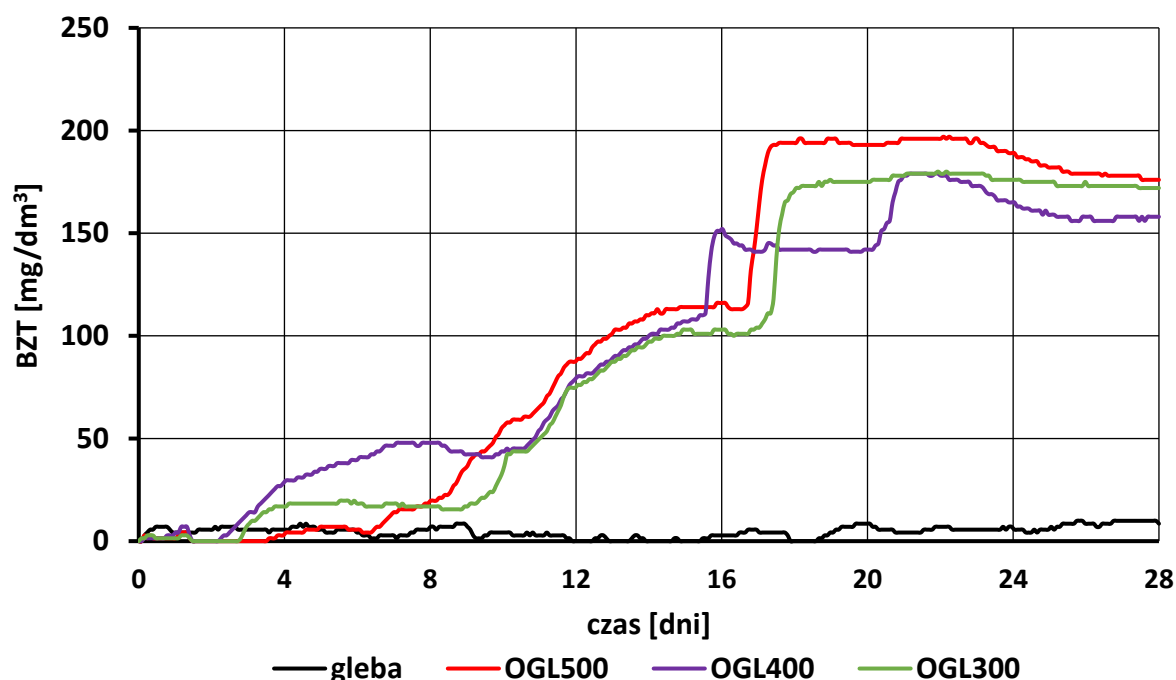


Rys. 33. Widma FTIR ekopolioli OGL 500, OGL 400 i OGL 300

Analiza widm FTIR ekopolioli na bazie PLA wykazała, że występują charakterystyczne wiązania chemiczne struktury estrów kwasu mlekowego. Widma ekopolioli wykazały wysoką intensywność pasm przy 3430 cm^{-1} , co wskazywało na obecność wiązań O–H w grupach hydroksylowych. Pasma przy $2880 - 3000\text{ cm}^{-1}$ (rozciągające) i $1360 - 1460\text{ cm}^{-1}$ (deformacyjne) należały do wiązania C–H grupy $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$ w monomerach kwasu mlekowego i w GL. Pasma przy 1750 cm^{-1} (rozciągające) należały do wiązania $>\text{C}=\text{O}$ grupy estrowej między monomerami kwasu mlekowego lub kwasem mlekowym i GL. Pasma przy $1050 - 1270\text{ cm}^{-1}$ (rozciągające) należały do wiązania C–O grupy estrowej. Pasma przy $870 - 930\text{ cm}^{-1}$ należały do wolnej grupy karboksylowej na końcu łańcucha PLA (produktu małocząsteczkowego powstałego w wyniku reakcji transestryfikacji) i przy 725 cm^{-1} obserwuje się drgania wahadłowe grupy $-\text{CH}_2-$ (grupy metylenowej). Wszystkie widma były praktycznie identyczne. Jediną widoczną różnicą była intensywność pasma przy 3400 cm^{-1} należąca do wiązań O–H w grupach hydroksylowych. Dla ekopoliolu OGL 500 była ona wyraźnie intensywniejsza, niż dla ekopoliolu OGL 300. Spowodowane to było obecnością większej ilości wolnych grup hydroksylowych, co zostało również potwierdzone badaniami liczby hydroksylowej ekopolioli [159 – 161, 164, 165].

Badania spektroskopowe zarówno NMR, jak i FTIR potwierdziły zakładaną strukturę produktów transestryfikacji PLA z GL (rys. 23).

Istotnym problemem współczesnego świata jest coraz szybszy wzrost zużycia materiałów polimerowych, a co za tym idzie również wzrost produkcji odpadów. Poli(kwas mlekowy) należy do grupy biodegradowalnych polimerów głównie pochodzenia naturalnego. Dlatego też zakłada się, że produkty otrzymane na jego bazie będą również podatne na biodegradację w warunkach wymuszonych [166, 167]. Aby potwierdzić to założenie, przeprowadzono badania podatności na biodegradację syntetyzowanych ekopolioili na bazie PLA i GL w środowisku glebowym przy użyciu aparatu OxiTop Control S6. Próbkę ekopolioili wprowadzano do naczynia (butelki aparatu), w którym uprzednio sporządzono roztwór glebowy. Zmiany BZT dla analizowanych próbek monitorowano przez 28 dni. Przebieg zmian BZT podczas pomiaru przedstawiono na rysunku 34.



Rys. 34. Wyniki BZT dla ekopolioili podczas 28 dniowego przebywania w glebie.

Końcowe wartości BZT dla każdej próbki odczytano po 28 dniach. Ułamki masowe węgla, wodoru i tlenu niezbędne do obliczenia podatności na biodegradację obliczono dla każdego polioliu na podstawie wyników analizy elementarnej (tabela 8). Otrzymane wartości wykorzystano do obliczenia teoretycznego zapotrzebowania na tlen (TZT). Stopień biodegradacji (D_t) otrzymanych związków OGL 500, OGL 400, OGL 300 obliczono przy użyciu zmierzonego BZT_{28} i obliczonego TZT. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Wyniki podatności na biodegradację zsyntezowanych ekopolioli na bazie PLA

Ekopoliol	BZT ₂₈ [mg/l]	TZT [mg/l]	D _t [%]
OGL 500	167,5	164,7	100*
OGL 400	149,5	139,8	100*
OGL 300	163,5	124,5	100*

* *wynik wyższy niż 100 % oznacza całkowitą podatność na biodegradację badanej próbki [143]*

Zmierzona wartość BZT_{28} była wyższa niż obliczona wartość TZT dla wszystkich ekopolioli. Oznaczało to, że analizowane związki wpływały na rozwój mikroorganizmów tlenowych zawartych w glebie. Norma podaje, że w przypadku, gdy wartość BZT_{28} jest wyższa od wartości TZT należy uznać, że badane związki są całkowicie biodegradowalne w środowisku glebowym [143]. Należy jednak pamiętać, że badanie to jest uproszczoną analizą podatności do biodegradacji, ponieważ odnosi się tylko i wyłącznie do parametrów środowiskowych i nie uwzględnia aspektów mikrobiologicznych układu. Przeprowadzone badanie dowodzi, że wszystkie ekopolirole na bazie PLA ulegają podatności na biodegradację w glebie w 100 %. Mimo recyklingu chemicznego PLA zachował swój biodegradowalny charakter.

B. Synteza sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie otrzymanych ekopolioli

11. Surowce do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych

11.1 Purocyn B – surowiec poliizocyjanianowy

Purocyn B to nazwa handlowa surowca poliizocyjanianowego wykorzystywanego do syntezy sztywnych pianek PUR/PIR. Chemicznie jest to polimeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometylenu (PMDI), który dostarczony został przez firmę Purinova Sp. z o.o. (Bydgoszcz, Polska). PMDI posiada następujące właściwości [168]:

- %NCO = 31%,
- $d^{20} = 1,24 \text{ g/cm}^3$,
- $\eta^{20} = 296 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,
- brunatna, bezwonna ciecz.

11.2 Rokopol RF– 551 – polioli petrochemiczny

Rokopol RF–551 to polioli polieterowy pochodzenia petrochemicznego, który jest produktem oksyalkilenowania sorbitolu. Surowiec ten charakteryzuje się długim czasem żelowania systemów sztywnej pianki poliuretanowej oraz wysokimi parametrami mechanicznymi i termoizolacyjnymi. Producentem tego surowca jest PCC Rokita SA (Brzeg Dolny, Polska). Charakteryzuje się on następującymi właściwościami [169]:

- bezbarwna, bezwonna ciecz,
- $L_{OH} = 420 \text{ mg KOH/g}$,
- $d^{25} = 1,09 \text{ g/cm}^3$,
- $\eta^{25} = 4000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

11.3 Tegostab 8460 – środek powierzchniowo czynny

Tegostab 8460 (środek powierzchniowo czynny) jest to surowiec, który jest polieterowym kopolimerem polidimetylosiloksanu produkowanym przez firmę Evonik (Essen, Niemcy). Jego zadaniem w systemie poliuretanowym jest obniżenie lepkości przedmieszki poliuretanowej. Cechuje się następującymi właściwościami [170]:

- $d^{25} = 1,05 \text{ g/cm}^3$,
- $\eta^{25} = 80 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,
- bezbarwna, bezwonna ciecz.

11.4 33% r-r DABCO – katalizator tworzenia wiązania uretanowego

Jako katalizator tworzenia wiązania uretanowego w sztywnych piankach poliuretanowo – poliizocyjanurowych zastosowano 33 % roztwór DABCO (1,4–diazabicyklo[2.2.2]oktanu) w glikolu dietylenowym. Producentem tego związku chemicznego jest Alfa Aesar (Haverhill, USA), natomiast glikolu dietylenowego firma Chempur (Piekary Śląskie, Polska). Charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- $d^{20} = 1,21 \text{ g/cm}^3$,
- $\eta^{20} = 38 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,
- jasnożółta ciecz o charakterystycznym aminowym zapachu.

11.5 33% r-r octanu potasu – katalizator trimeryzacji grup izocyjanianowych

Jako katalizator trimeryzacji grup izocyjanianowych w syntezie sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych zastosowano 33 % roztwór bezwodnego octanu potasu w glikolu dietylenowym. Producentem tych związków jest firma Chempur (Piekary Śląskie, Polska). Podstawowe właściwości:

- $d^{20} = 1,19 \text{ g/cm}^3$,
- $\eta^{20} = 42 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,
- bezbarwna, bezwonna ciecz.

11.6 Antiblaze TCPP – środek zmniejszający palność

Jako komercyjny środek zmniejszający palność sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych zastosowano fosforan (V) tris(2–chloro–1–metyloetylu) znany pod handlową nazwą jako Antiblaze TCPP. Producentem tego związku jest firma Albemarle (Charlotte, USA). Charakteryzuje się następującymi właściwościami [171]:

- $d^{25} = 1,28 \text{ g/cm}^3$,
- $\eta^{25} = 78 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,
- lekko żółta ciecz o charakterystycznym zapachu.

12. Metodyka badań właściwości otrzymanych sztywnych pianek poliuretanowo - poliizocyjanurowych

12.1 Sezonowanie sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych

Otrzymane bloki SPPUR/PIR były sezonowane w warunkach pokojowych w celu zajścia wszystkich reakcji do końca. Próbki zostały wycinane na odpowiednie wymiary i kształty nie wcześniej niż po 72 h od chwili zsyntezowania. Przed przystąpieniem do badań próbki klimatyzowano co najmniej 16 h w stanie swobodnym, nieodkształconym w temperaturze 23 ± 2 °C i wilgotności względnej 50 ± 5 % zgodnie z normą PN–EN ISO 291:2010 [172]. Do sezonowania próbek wykorzystano standardową suszarkę komorową firmy CONBEST z wymuszonym obiegiem powietrza.

12.2 Oznaczenie czasów technologicznych

Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych przeprowadzono według normy ASTM D7487 13e¹ [173]. Na jej podstawie określono charakterystyczne czasy technologiczne podczas procesu spieniania przy użyciu elektronicznego stopera. Należał do nich:

- czas startu (kremowania) mierzony od początku zmieszania składników A (przedmieszki polioliowej) i B (izocyjanianu) do pojawienia się drobnych pęcherzyków w mieszaninie,
- czas swobodnego wzrostu mierzony od początku zmieszania składników A (przedmieszki polioliowej) i B (izocyjanianu) do momentu, aż pianka przestanie się rozszerzać objętościowo,
- czas żelowania mierzony od początku zmieszania składników A (przedmieszki polioliowej) i B (izocyjanianu) do momentu, aż długie „nitki” kleistego materiału da się odciągnąć od powierzchni pianki, gdy powierzchnia zostanie dotknięta przez szklaną bagietkę,
- czas suchego lica mierzony od początku zmieszania składników A (przedmieszki polioliowej) i B (izocyjanianu) do momentu, gdy powierzchnia pianki może zostać dotknięta za pomocą bagietki szklanej bez przyklejenia się do niej.

12.3 Oznaczenie gęstości pozornej

Gęstość pozorna zsyntezowanych sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopoliołu z PLA została oznaczona na podstawie normy PN–EN ISO 845:2010 [174]. Badanie polegało na wycięciu próbek w kształcie sześcianu o boku 50 mm (z dokładnością do 0,01 mm), co pozwoliło na wyznaczenie ich objętości i zważeniu próbek na wadze analitycznej (z dokładnością

do 0,001 g). Następnie objętość geometryczną sześcianu wyznaczono matematycznie ze wzoru [IX].

$$V_{geom.} = a \cdot b \cdot c \quad [IX]$$

gdzie:

$V_{geom.}$ – objętość geometryczna próbki [mm^3],

a – długość próbki (długość boku a) [mm],

b – szerokość próbki (długość boku b) [mm],

c – wysokość próbki (długość boku c) [mm].

W celu obliczenia gęstości pozornej pianki, otrzymaną wartość masy zamieniono na kilogramy, a objętość geometryczną na metry sześcienne, a następnie podstawiono do wzoru [X]:

$$d_{poz.} = \frac{m_z}{V_{geom.}} \quad [X]$$

gdzie:

$d_{poz.}$ – gęstość pozorna pianki [kg/m^3],

m_z – masa próbki [kg],

$V_{geom.}$ – objętość geometryczna próbki [m^3].

12.4 Badanie struktury metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM

Strukturę sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopoliolu z PLA analizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Hitachi SU8010 firmy Hitachi High – Technologies. Badania wykonywano w powiększeniu 150 razy, przy odległości roboczej 10 mm i przy napięciu przyspieszającym wynoszącym od 10 do 30 kV. Następnie określono przy użyciu oprogramowania ImageJ i na bazie wykonanych mikrografii analizę statystyczną. Dotyczyła ona określenia średniej wielkości komórek, współczynnika zmienności (CV – rozkładu wielkości porów), ilości komórek na jednostkę powierzchni pianki i współczynnika anizotropii geometrycznej (współczynnika kształtu komórek), gdyż ma to wpływ na szereg właściwości fizykomechanicznych SPPUR/PIR na bazie ekopolioli PLA [5].

Współczynnik zmienności (coefficient of variation – CV) w kontekście rozkładu wielkości porów określa stopień jednorodności (heterogeniczności) struktury badanego materiału. Jest to bezwymiarowy parametr statystyczny, który obliczany jest ze wzoru [XII]:

$$CV = \frac{SD}{APS} \cdot 100\% \quad [XII]$$

gdzie:

CV – coefficient of variation – współczynnik zmienności wielkości porów [%],

SD – standard deviation – odchylenie standardowe wielkości porów [μm],

APS – average pore size – średnia wielkości porów [μm].

Wartość współczynnika zmienności wielkości porów określa jak bardzo rozmiary poszczególnych porów różnią się od wyznaczonej średniej geometrycznej lub arytmetycznej. Niska wartość współczynnika zmienności ($CV < 0\% - 20\%$) oznacza wysoką jednorodność materiału (niski rozkład wielkości porów). Wówczas pory charakteryzują się zbliżonymi średnicami, co jest korzystne dla właściwości pianek poliuretanowych. Wysoka wartość współczynnika zmienności ($CV > 20\% - 50\%$) oznacza dużą heterogeniczność analizowanego materiału (szeroki rozkład wielkości porów). W strukturze piankowej współistnieją wówczas obok siebie zarówno bardzo małe (np. mikropory), jak i bardzo duże pory (makropory).

Współczynnik anizotropii geometrycznej (współczynnik kształtu komórek – cell aspect ratio *CAR*) określa stopień nierównomierności kształtu struktury porowatej w różnych kierunkach. Oblicza się go ze wzoru [XII] jako iloraz wysokości (wymiaru komórki zgodnego z kierunkiem wzrostu pianki) do szerokości komórki (wymiaru komórki prostopadłego do kierunku wzrostu pianki).

$$CAR = \frac{H}{W} \quad [XII]$$

gdzie:

CAR – cell aspect ratio, współczynnik anizotropii (współczynnik kształtu komórek) [–],

H – wymiar komórki zgodny z kierunkiem wzrostu pianki [μm],

W – wymiar komórki prostopadły do kierunku wzrostu pianki [μm].

W przypadku, gdy wartość współczynnika kształtu komórek wynosi 1, to badany materiał posiada strukturę w pełni izotropową (komórki są idealnymi kulami o równych wymiarach we wszystkich kierunkach). Natomiast, gdy współczynnik anizotropii przyjmuje wartość różną od zera to badana pianka charakteryzuje się budową anizotropową, czyli komórkami o kształcie elipsy wydłużonymi zazwyczaj w kierunku wzrostu pianki [5].

12.5 Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie

Oznaczenie wytrzymałości na ściskanie próbek wykonano przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick/Roell Z005, z głowicą pomiarową do 5 kN i kwadratową przystawką do ściskania o boku 12 cm. Badanie wykonano na podstawie normy PN-EN ISO 844:2021-09 [175]. Próbkę do badania ustawiono zgodnie z kierunkiem wzrostu pianki w stosunku do kierunku siły ściskającej. Oznaczenie polegało na określeniu największej siły F_{max} powodującej 10 % odkształcenie próbki w stosunku do wysokości początkowej. Wytrzymałość na ściskanie próbek pianek obliczono na podstawie równania [XIII]:

$$\sigma = \frac{F_{max}}{S} \quad [XIII]$$

gdzie:

σ – wytrzymałość na ściskanie badanej pianki [MPa],

F_{max} – siła wywołująca 10 % odkształcenie próbki, czyli wysokości pianki w stosunku do wysokości początkowej [N],

S – powierzchnia pianki, do której została przyłożona siła ściskająca [mm²].

W celu określenia powierzchni pianki S , do której została przyłożona siła ściskająca wykonano pomiar szerokości „a” i długości „b” próbki, czyli wymiarów prostokątnych do kierunku wzrostu pianki i przyłożonej siły ściskającej. Następnie uzyskane dane podstawiono do wzoru [XIV].

$$S = a \cdot b \quad [XIV]$$

gdzie:

a – długość boku próbki prostopadła do kierunku wzrostu pianki i przyłożonej siły ściskającej [mm],

b – szerokość boku próbki prostopadła do kierunku wzrostu pianki i przyłożonej siły ściskającej [mm].

12.6 Badanie przyspieszonego starzenia

Badanie przyspieszonego starzenia zsyntezowanych sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopoliolu z PLA przeprowadzono po wcześniejszym termostatowaniu próbek w kształcie sześciangu o boku 50 mm przez 48 h w temp. 120 °C (393 K) w suszarce laboratoryjnej z wymuszonym obiegiem powietrza. W celu określenia przyspieszonego starzenia określono według normy PN-EN ISO 1923:1999

[176] zmianę wymiarów liniowych (Δl) i zmianę objętości geometrycznej (ΔV) oraz normy PN-EN ISO 4590:2016-11 [177] ubytek masy (Δm).

Zmianę wymiarów liniowych (Δl) analizowanych pianek przeprowadzono na podstawie pomiaru długości boku mierzonego wzdłuż kierunku wzrostu pianki przed, a także po termostatowaniu. Dokładność pomiaru wynosiła 0,01 mm. Zmianę wymiarów liniowych wyznaczono na podstawie równania [XV]. Parametr ten może przyjmować wartości dodatnie i ujemne.

$$\Delta l = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\% \quad [XV]$$

gdzie:

Δl – zmiana wymiaru liniowego zgodnie z kierunkiem wzrostu badanej pianki [%],

l_0 – długość boku zmierzona zgodnie z kierunkiem wzrostu badanej pianki przed termostatowaniem [mm],

l – długość boku zmierzona zgodnie z kierunkiem wzrostu badanej pianki po termostatowaniu [mm].

Zmianę objętości geometrycznej obliczono na podstawie pomiaru objętości geometrycznej wykonanej przed i po termostatowaniu oraz wyznaczono na podstawie równania [IX]. Natomiast zmianę objętości geometrycznej obliczono z równania [XVI]. Uzyskane wyniki tego parametru mogą przyjmować wartości dodatnie i ujemne. Wynik dodatni świadczy o tym, że pianka zwiększyła swoją objętość, natomiast ujemny określa fakt, że pianka w wyniku badania uległa skurczeniu.

$$\Delta V = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\% \quad [XVI]$$

gdzie:

ΔV – zmiana objętości geometrycznej badanej pianki [%],

V_0 – objętość geometryczna badanej pianki przed termostatowaniem [mm³],

V – objętość geometryczna badanej pianki po termostatowaniu [mm³].

Ubytek masy analizowanych pianek wyznaczono na bazie pomiaru masy próbki przed i po termostatowaniu z dokładnością do 0,001 g. Parametr ten wyznaczono na podstawie równania [XVII].

$$\Delta m = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\% \quad [\text{XVII}]$$

gdzie:

Δm – ubytek masy badanej próbki pianki [%],

m_0 – masa badanej pianki przed termostatowaniem [g],

m – masa badanej pianki po termostatowaniu [g].

12.7 Badanie kruchości

Oznaczenie kruchości pianek przeprowadzono zgodnie z normą ASTM C-421-08 [178]. Przed przystąpieniem do badania wycięto 12 sześciennych kostek pianek o boku 25 mm. Znormalizowane urządzenie do badania kruchości składa się z dębowej skrzyni sześcienniej o wymiarach 190 x 197 x 197 mm obracającej się z prędkością obrotową 60 obrotów na minutę. Wypełnienie skrzyni stanowią 24 kostki dębowe o wymiarach 20 x 20 x 20 mm. Pomiar polega na umieszczeniu wewnątrz skrzyni 12 próbek pianek wraz z 24 kostkami dębowymi i obracaniu skrzyni wokół własnej osi przez 10 minut. Wartość kruchości pianek wyznaczono ze wzoru [XVIII].

$$K = \frac{m_p - m_k}{m_p} \cdot 100\% \quad [\text{XVIII}]$$

gdzie:

K – kruchość pianki [%],

m_p – masa próbki 12 sześciennych kostek pianki przed badaniem [g],

m_k – masa próbki 12 sześciennych kostek pianki po badaniu [g].

12.8 Oznaczenie współczynnika przewodzenia ciepła λ

Współczynnik przewodzenia ciepła λ zsyntezowanych materiałów izolacyjnych w postaci pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopoliołu z PLA określono przy użyciu urządzenia ISOMET 2114. Pomiar polega na umieszczeniu w bloku wysezonowanej pianki o wymiarach 25 x 25 x 30 cm sondy igłowej o długości 15 cm. Zasada pomiaru opiera się na odpowiedzi termicznej na docierający do powierzchni pianki strumień cieplny w funkcji czasu generowany przez elektryczny rezystor (grzejnik) znajdujący się wewnątrz sondy, która pozostaje w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią badanej próbki.

12.9 Oznaczenie chłonności i nasiąkliwości wody

Nasiąkliwość i chłonność sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych określono na podstawie normy ISO 2896:2001 [179]. Zasada pomiaru polegała na zważeniu próbki pianki o wymiarach 150 x 150 x 25 mm przed badaniem i ponownym zważeniu po uprzednim całkowitym zanurzeniu w wodzie destylowanej przez 24 h (w przypadku nasiąkliwości) i po jej powierzchniowym osuszeniu (w przypadku chłonności wody przez próbkę). Nasiąkliwość obliczono ze wzoru [XIX].

$$N = \frac{m_N - m_S}{m_S} \cdot 100\% \quad [\text{XIX}]$$

gdzie:

N – nasiąkliwość pianki po 24 h całkowitego zanurzenia próbki w wodzie destylowanej [%wag.],

m_N – masa próbki po bezpośrednim wyjęciu pianki z zanurzenia w wodzie destylowanej [g],

m_S – masa suchej próbki (przed badaniem) [g].

Parametr chłonności wody przez próbkę pianki została wyznaczona ze wzoru [XX].

$$Ch = \frac{m_{Ch} - m_S}{m_S} \cdot 100\% \quad [\text{XX}]$$

gdzie:

Ch – chłonność wody przez próbkę [%wag.],

m_{Ch} – masa próbki wyjętej po 24 h całkowitego zanurzenia i osuszonej powierzchniowo [g],

m_S – masa suchej próbki (przed badaniem) [g].

12.10 Oznaczenie zawartości komórek zamkniętych

Zawartość zamkniętych komórek wyznaczono wykorzystując do tego celu piknometr helowy AccuPyc 1340 firmy Micromeritics (Norcross – stan Georgia, USA) zgodnie z normą PN-EN ISO 4590:2016-11 [180]. Metoda pomiaru polega na oznaczeniu procentowej objętości otwartych i zamkniętych komórek w materiale piankowym. Pierwszym krokiem w tej metodzie jest wyznaczenie objętości geometrycznej badanej próbki, a następnie objętość tej próbki nieprzenikalną dla helu. Zawartość komórek zamkniętych w badanych piankach wyznaczyło oprogramowanie FoamPyc aparatu, które uwzględniało poprawkę na komórki pozornie otwarte, które powstały podczas przecięcia komórek na powierzchni w trakcie przygotowania próbek.

12.11 Oznaczenie palności z wykorzystaniem testu spalania Bütlera

Oznaczenie palności sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych z wykorzystaniem testu spalania Bütlera zwanego pionowym testem palenia przeprowadzono zgodnie z normą ASTM D3014–04 [181]. Zasada pomiaru polegała na umieszczeniu badanej próbki w kształcie prostopadłościanu o bokach 150 x 19 x 19 mm w znormalizowanym kominie o wymiarach 300 x 57 x 54 mm i następnie przyłożeniu płomienia palnika do dolnej płaszczyzny pianki na 10 s. Następnie próbka paliła się swobodnie (lub gasła), a retencję (pozostałość po spaleniu) obliczono na podstawie równania [XXI].

$$CR = \frac{m_b}{m_a} \cdot 100\% \quad [XXI]$$

gdzie:

CR – combustion residue – retencja (pozostałość po spaleniu) [%_{wag.}],

m_a – masa próbki przed badaniem [g],

m_b – masa próbki po spaleniu [g].

12.12 Oznaczenie palności z wykorzystaniem ograniczonego indeksu tlenowego (LOI)

Oznaczenie palności metodą ograniczonego indeksu tlenowego (LOI – Limiting Oxygen Index) przeprowadzono zgodnie z normą PN–EN ISO 4589–2:2017–06 [182] przy użyciu aparatu Concept Equipment (Poling, Wielka Brytania). Zasada pomiaru polega na określeniu maksymalnego udziału objętościowego tlenu w mieszaninie tlenu i azotu podtrzymującego palenie się pionowo ustawionych prostopadłościennych beleczek pianki o wymiarach 10,5 x 10,5 x 120 mm. Ograniczony indeks tlenowy obliczono na podstawie równania [XXII].

$$LOI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \cdot 100\% \quad [XXII]$$

gdzie:

LOI – Limiting Oxygen Index (ograniczony indeks tlenowy) [% obj.],

$[O_2]$ – przepływ tlenu w mieszaninie z azotem przez próbkę, który podtrzymuje palenie się pianki [m³/h],

$[N_2]$ – przepływ azotu przez próbkę w mieszaninie z tlenem podtrzymującym palenie się pianki [m³/h].

12.13 Oznaczenie stopnia palności z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego

Oznaczenie charakterystycznych parametrów palności sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych zsyntezowanych na bazie ekopoliole z PLA przeprowadzono za pomocą kalorymetru stożkowego firmy Fire Testing Technology (East Grinstead, Wielka Brytania) zgodnie z normami ISO 5660–1:2015, ISO/TS 5660–3:2012, ISO/TS 5660–4:2016, ISO/TS 5660–5:2020 [183 – 186]. Wszystkie próbki o wymiarach 100 x 100 x 50 mm poddano kontrolowanemu strumieniowi ciepła wynoszącemu 50 kW/m². W wyniku jego oddziaływania próbka ulegała rozkładowi termicznemu, a jej opary zapalano przy pomocy wbudowanego w urządzenie iskrownika. Dzięki temu prostopadłościenną piankę poddano swobodnemu paleniu i analizowano wydzielające się dymy oraz zachowanie się próbki wobec ognia. W wyniku tego testu zmierzono następujące parametry:

- TTI (time to ignition) – czas do zapłonu [s],
- TTF (time to flameout) – czas do swobodnego zgaśnięcia próbki [s],
- THR (total heat release) – całkowite wydzielane ciepło z jednostki powierzchni badanego materiału [MJ/m²],
- MLR (mass loss rate) – współczynnik utraty masy próbki/szybkość spalania [g/m² · s],
- Mass lost – utrata masy próbki z jednostki powierzchni badanego materiału [g/m²],
- HRR (heat release rate) – szybkość wydzielania ciepła z próbki podczas spalania [kW/m²],
- HRR_p (peak heat release rate) – maksymalna wartość szybkości wydzielania ciepła (HRR) [kW/m²],
- t_{HRRp} – czas do osiągnięcia maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła (HRR_p) [s],
- CO, CO₂ – emisja odpowiednio CO i CO₂ [kg/kg],
- TSP (total smoke production) – całkowita ilość wydzielonego dymu [m²],
- TSR (total smoke release) – całkowite wydzielanie dymu [m²/m²],
- MARHE (Maximum Average Rate of Heat Emission) – maksymalna średnia szybkość emisji ciepła [kW/m²],
- EHC (effective heat of combustion) – efektywne ciepło spalania [MJ/kg].

12.14 Oznaczenie podatności na biodegradację sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych

Badanie podatności na biodegradację sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych otrzymanych na bazie ekopolioli z PLA przeprowadzono według normy ISO 17556:2019 [143] wykorzystując do tego celu aparat OxiTop® Control S6 firmy WTW–Xylem. Zasada badania polegała na pomiarze zapotrzebowania tlenu niezbędnego do biodegradacji tlenowej próbki pianki (w postaci rozdrobnionej – sproszkowanej) w glebie. Metoda ta została szeroko opisana w punkcie 8.14 dotyczącym badania podatności na biodegradację ekopolioli.

Dla pojedynczej próbki wartość BZT_s obliczono ze wzoru [XXIII], który uwzględnia BZT_x badanego układu pomniejszonego o BZT_g samej gleby uwzględniając stężenie „c” badanej pianki w glebie.

$$BZT_s = \frac{BZT_x - BZT_g}{c} \quad [XXIII]$$

gdzie:

S – ilość dni badania [dni],

BZT_s – biochemiczne zapotrzebowanie na tlen badanej pianki w ciągu S dni [mg/l],

BZT_x – wynik biochemicznego zapotrzebowania na tlen dla układu x [mg/l],

BZT_g – wyniki biochemicznego zapotrzebowania na tlen dla samej gleby (bez próby) [mg/l],

c – stężenie próbki w analizowanym układzie x [mg/l].

Stopień podatności na biodegradację analizowanego materiału piankowego obliczono na podstawie równania [XXIV].

$$D_t = \frac{BZT_s}{T_{ZT}} \cdot 100\% \quad [XXIV]$$

gdzie:

D_t – stopień biodegradacji materiału [%],

BZT_s – biochemiczne zapotrzebowanie na tlen badanej pianki w ciągu S dni [mg/l],

T_{ZT} – teoretyczne zapotrzebowanie na tlen [mg/l].

Na podstawie normy [143] obliczono teoretyczne zapotrzebowanie na tlen (TZT). Założeniem do przeprowadzonych obliczeń było, że w wyniku tlenowego procesu biodegradacji węgiel zawarty w badanej próbce przechodzi w CO₂, wodór w H₂O, chlor w HCl, azot w NH₃, fosfor w P₂O₅, potas w K₂O, krzem w SiO₂. Dla związku o znanej liczbowo średniej masie cząsteczkowej M_n i wzorze sumarycznym zawierającym pierwiastki C, H, Cl, N, P, K, Si, O, wartość TZT można obliczyć według równania [XXV]:

$$TZT = \frac{16[2C + 0,5(H - Cl - 3N) + 2,5P + 0,5K + 2Si - O]}{M_n} \quad [XXV]$$

gdzie:

C, H, Cl, N, P, K, Si, O – ilość poszczególnych pierwiastków w cząsteczce biodegradowanego materiału [-],

M_n – liczbowo średnia masa cząsteczkowa pianki poddanego biodegradacji [g/mol].

12.15 Oznaczenie grup charakterystycznych za pomocą spektroskopii w podczerwieni FTIR

W celu określenia obecności grup charakterystycznych w sztywnych piankach poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli z PLA przeprowadzono badanie metodą spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR) z wykorzystaniem spektrofotometru Nicolet iS20 firmy Thermo Fisher Scientific. Badanie przeprowadzono w zakresie liczby falowej od 400 cm⁻¹ do 4000 cm⁻¹.

13. Synteza sztywnych pianek poliuretanowo - poliizocyjanurowych

13.1 Opracowanie formulacji SPPUR/PIR na bazie ekopolioli PLA

Opracowanie formulacji SPPUR/PIR zawierających ekopoliolowe surowce otrzymane na bazie odpadów z PLA i GDE oraz GL obejmowało wykonanie serii badań eksperymentalnych, których celem było określenie odpowiednich ilości składników pomocniczych, takich jak katalizatory, surfaktant i środek zmniejszający palność. Dobór ilości zastosowanego ekopoliolu i polioliu komercyjnego przeprowadzono na podstawie wartości ich liczby hydroksylowej. Parametr ten wykorzystano do wyznaczenia równoważnikowej ilości grup hydroksylowych zgodnie z równaniem [XXVI] [148]:

$$R_{OH} = \frac{R_{KOH}}{L_{OH}} \quad [XXVI]$$

gdzie:

R_{OH} – równoważnik chemiczny grup hydroksylowych ekopoliolu lub polioliu komercyjnego [g],

R_{KOH} – równoważnik chemiczny grup hydroksylowych w wodorotlenku potasu, charakteryzuje się on stałą wartością wynoszącą 56100 mg/mol,

L_{OH} – liczba hydroksylowa ekopoliolu lub polioliu komercyjnego [mg KOH/g].

Analogicznie określono ilość poliizocyjanianu niezbędną do przeprowadzenia procesu syntezy sztywnych pianek PUR/PIR. W tym celu wykorzystano równoważnik chemiczny grup izocyjanianowych, który obliczono według równania [XXVII] [148]:

$$R_{NCO} = \frac{4200}{\%_{NCO}} \quad [XXVII]$$

gdzie:

R_{NCO} – równoważnik chemiczny grup izocyjanianowych w zastosowanym poliizocyjanianie [g],

$\%_{NCO}$ – zawartość grup izocyjanianowych w poliizocyjanianie wyrażona w procentach [%].

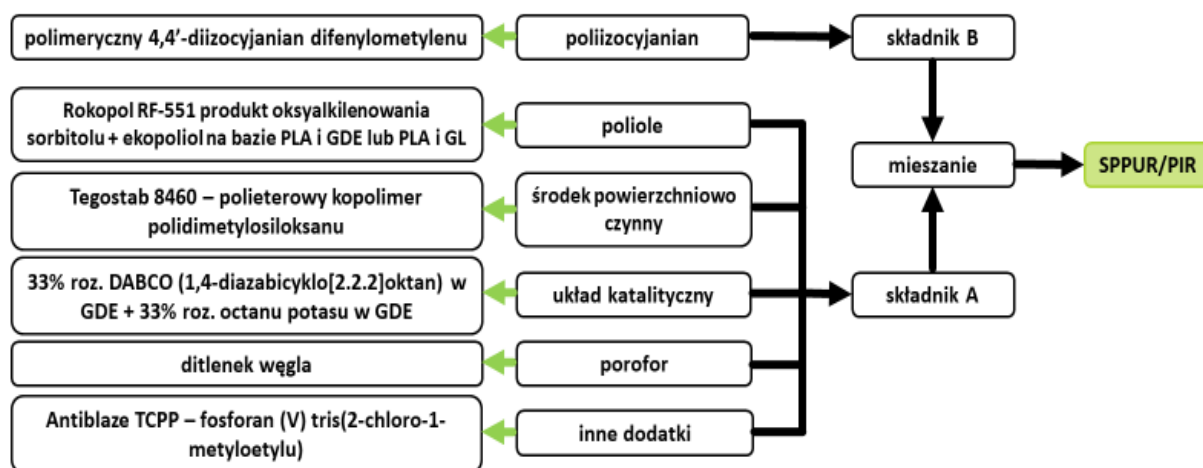
W celu uzyskania odpowiednich właściwości sztywnych pianek PUR/PIR przyjęto stosunek równoważnikowy grup izocyjanianowych do hydroksylowych ($R_{NCO} : R_{OH}$) na poziomie 3,7 : 1. Z czego proporcja $R_{NCO} : R_{OH}$ 3 : 1 umożliwia zarówno reakcję grup –NCO z grupami –OH prowadzącą do powstania wiązań uretanowych, jak również proces trimeryzacji

grup izocyjanianowych i tworzenie pierścienia izocyjanurowego. Z kolei nadmiar równoważnikowy grup izocyjanianowych do hydroksylowych $R_{NCO} : R_{OH}$ wynoszący 0,7 : 1 służy tworzeniu in situ poroforu CO_2 w wyniku reakcji poliizocyjanianu (4,4'-diizocyjanianu difenylometylenu) z wodą. W każdej przygotowanej formulacji suma równoważników grup hydroksylowych pochodzących z polioli petrochemicznego oraz ekopolioli była utrzymywana na stałym poziomie i wynosiła 1.

W ramach przygotowania formulacji ustalono również stałe ilości dodatków stosowanych podczas procesu spieniania. Zawartość katalizatora (33 % roztworu DABCO) odpowiedzialnego za reakcję grup izocyjanianowych z hydroksylowymi wynosiła 1 % masowy w odniesieniu do całkowitej masy ekopolioli na bazie odpadów PLA i GDE lub GL, polioli petrochemicznego (Rokopolu RF – 551) oraz poliizocyjanianu (4,4'-diizocyjanianu difenylometylenu). Katalizator trimeryzacji (33 % roztwór bezwodnego octanu potasu) zastosowano w ilości 2,5 % masowego, natomiast zawartość środka zmniejszającego palność (TCPP) wynosiła 17 % masowych, środek powierzchniowo czynny (Tegostab 8460) wprowadzono w ilości 1,7 % masowego, a wodę w ilości 1 % masowego, przy czym wszystkie wartości odnosiły się do sumarycznej masy składników polioliowych (Rokopolu RF – 551 i ekopolioli na bazie odpadów PLA i GDE lub GL) oraz poliizocyjanianu (PMDI). Na podstawie opracowanych założeń przygotowano po trzy receptury SPPUR/PIR dla dwóch rodzajów ekopolioli otrzymanych na bazie odpadów PLA i GDE oraz PLA i GL.

13.2 Metodyka otrzymywania SPPUR/PIR

Sztywne pianki poliuretanowo – poliizocyjanurowe otrzymywano w warunkach laboratoryjnych metodą jednoetapową, wykorzystując dwuskładnikowy system reakcyjny składający się ze składnika A oraz składnika B (Rys. 35).



Rys. 35. Schemat jednoetapowej metody otrzymywania SPPUR/PIR

Składnik A przygotowywano poprzez dokładne odważenie oraz homogenizację odpowiednich ilości komponentów określonych na podstawie wcześniej opracowanej formuacji. W jego skład wchodziły: polioli petrochemiczny, ekopoliol (ODE lub OGL), katalizatory, środek powierzchniowo czynny, dodatek zmniejszający palność oraz woda. Składnik B stanowił polimeryczny poliizocyjanian.

Po przygotowaniu obu komponentów składnik A i B łączono w odpowiednim stosunku masowym, a następnie poddawano mieszanemu mechanicznemu przez 10 sekund z prędkością obrotową mieszadła wynoszącą 1800 obr/min. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną szybko przelewano do prostopadłościenną formy o wymiarach wewnętrznych $25 \times 25 \times 30$ cm, gdzie zachodził swobodny proces wzrostu pianki.

Po zakończeniu procesu spieniania próbki wyjmowano z formy i poddawano kondycjonowaniu termicznemu przez 4 godziny w temperaturze 120 °C. Każdą opracowaną formuację sztywnej pianki PUR/PIR otrzymywano w trzech niezależnych powtórzeniach.

14. Omówienie wyników syntezy sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych

14.1 Przeprowadzenie syntezy SPPUR/PIR

Zsyntezowane ekopolioli na bazie odpadów z polilaktydu i glikolu dietylenowego oraz polilaktydu i glicerolu wykorzystano jako jeden z głównych surowców polioliowych do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych. Ekopolioli były zastosowane jako częściowy zamiennik polioli petrochemicznego (Rokopolu RF – 551) w formulacji. Odbywało się to stopniowo, co 0,1 masowego równoważnika grup hydroksylowych (równanie XX). Sztywna pianka PUR/PIR niezawierająca ekopolioli w formulacji (0,0 R) stanowiła próbkę odniesienia do pianek modyfikowanych jako referencja (Ref.). Liczby hydroksylowe (tabela 3 i 7) otrzymanych ekopolioli były podstawą do obliczenia zawartości poszczególnych surowców w formulacji. Receptury SPPUR/PIR na bazie ekopolioli PLA i GDE oraz PLA i GL przedstawiono w tabelach 11 – 16. Akceptowalne właściwości jakościowe otrzymanych SPPUR/PIR były głównym warunkiem zastosowania maksymalnej równoważnikowej ilości ekopolioli w formulacji (maksymalna wartość wynosiła 0,5 R dla ekopolioli ODE i 0,5 R dla ekopolioli OGL). Zsyntezowane SPPUR/PIR oznaczono według schematu OXY.Z, gdzie: O – oznacza odpad PLA, X – rodzaj czynnika transestryfikującego odpady PLA, glikol dietylenowy (GDE) w skrócie „DE” lub glicerol w skrócie „GL”, Y – ilość w gramach czynnika transestryfikującego PLA (GDE i GL), czyli 500 g, 400 g, 300 g na 1000 g PLA oraz Z – dziesiąta część masowego równoważnika grup hydroksylowych (odpowiednio 0 dla 0,0 R, 1 dla 0,1 R itd.).

Tabela 11. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu ODE 500

Symbol pianki	Rokopol RF-551 [R] [g]	Ekopoliol ODE 500 [R] [g]	Tegostab 8460 [g]	33 % r-r DABCO [g]	33 % r-r octanu potasu [g]	Antiblaze TCPP [g]	Woda [g]	Purocyn B [R] [g]
Ref.	1,0 66,79	0,0 0,00	5,40	3,17	7,93	53,96	3,17	3,7 250,60
ODE 500.1	0,9 60,11	0,1 8,60	5,43	3,19	7,98	54,28	3,14	3,7 250,60
ODE 500.2	0,8 53,43	0,2 17,21	5,46	3,21	8,03	54,61	3,11	3,7 250,60
ODE 500.3	0,7 46,75	0,3 25,81	5,49	3,23	8,08	54,94	3,08	3,7 250,60
ODE 500.4	0,6 40,07	0,4 34,42	5,53	3,25	8,13	55,27	3,06	3,7 250,60
ODE 500.5	0,5 33,39	0,5 43,02	5,56	3,27	8,18	55,59	3,03	3,7 250,60

Tabela 12. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu ODE 400

Symbol pianki	Rokopol RF-551 [R] [g]	Ekopoliol ODE 400 [R] [g]	Tegostab 8460 [g]	33 % r-r DABCO [g]	33 % r-r octanu potasu [g]	Antiblaze TCPP [g]	Woda [g]	Purocyn B [R] [g]
Ref.	1,0 66,79	0,0 0,00	5,40	3,17	7,93	53,96	3,17	3,7 250,60
ODE 400.1	0,9 60,11	0,1 10,72	5,46	3,21	8,04	54,64	3,16	3,7 250,60
ODE 400.2	0,8 53,43	0,2 21,44	5,53	3,25	8,14	55,33	3,15	3,7 250,60
ODE 400.3	0,7 46,75	0,3 32,16	5,60	3,30	8,24	56,02	3,14	3,7 250,60
ODE 400.4	0,6 40,07	0,4 42,88	5,67	3,34	8,34	56,70	3,13	3,7 250,60
ODE 400.5	0,5 33,39	0,5 53,60	5,74	3,38	8,44	57,39	3,12	3,7 250,60

Tabela 13. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu ODE 300

Symbol pianki	Rokopol RF-551 [R] [g]	Ekopoliol ODE 300 [R] [g]	Tegostab 8460 [g]	33 % r-r DABCO [g]	33 % r-r octanu potasu [g]	Antiblaze TCPP [g]	Woda [g]	Purocyn B [R] [g]
Ref.	1,0 66,79	0,0 0,00	5,40	3,17	7,93	53,96	3,17	3,7 250,60
ODE 300.1	0,9 60,11	0,1 13,37	5,51	3,24	8,10	55,09	3,14	3,7 250,60
ODE 300.2	0,8 53,43	0,2 26,73	5,62	3,31	8,27	56,23	3,10	3,7 250,60
ODE 300.3	0,7 46,75	0,3 40,10	5,74	3,37	8,44	57,37	3,07	3,7 250,60
ODE 300.4	0,6 40,07	0,4 53,46	5,85	3,44	8,60	58,50	3,04	3,7 250,60
ODE 300.5	0,5 33,39	0,5 66,83	5,96	3,51	8,77	59,64	3,00	3,7 250,60

Tabela 14. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu OGL 500

Symbol pianki	Rokopol RF-551 [R] [g]	Ekopoliol OGL 500 [R] [g]	Tegostab 8460 [g]	33 % r-r DABCO [g]	33 % r-r octanu potasu [g]	Antiblaze TCPP [g]	Woda [g]	Purocyn B [R] [g]
Ref.	1,0 66,79	0,0 0,00	5,40	3,17	7,93	53,96	3,17	3,7 250,60
OGL 500.1	0,9 60,11	0,1 5,16	5,37	3,16	7,90	53,70	3,16	3,7 250,60
OGL 500.2	0,8 53,43	0,2 10,31	5,34	3,14	7,86	53,44	3,15	3,7 250,60
OGL 500.3	0,7 46,75	0,3 15,47	5,32	3,13	7,82	53,18	3,14	3,7 250,60
OGL 500.4	0,6 40,07	0,4 20,63	5,29	3,11	7,78	52,92	3,13	3,7 250,60
OGL 500.5	0,5 33,39	0,5 25,78	5,27	3,10	7,74	52,66	3,13	3,7 250,60

Tabela 15. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu OGL 400

Symbol pianki	Rokopol RF-551 [R] [g]	Ekopoliol OGL 400 [R] [g]	Tegostab 8460 [g]	33 % r-r DABCO [g]	33 % r-r octanu potasu [g]	Antiblaże TCPP [g]	Woda [g]	Purocyn B [R] [g]
Ref.	1,0 66,79	0,0 0,00	5,40	3,17	7,93	53,96	3,17	3,7 250,60
OGL 400.1	0,9 60,11	0,1 6,46	5,39	3,17	7,93	53,92	3,16	3,7 250,60
OGL 400.2	0,8 53,43	0,2 12,92	5,39	3,17	7,92	53,88	3,15	3,7 250,60
OGL 400.3	0,7 46,75	0,3 19,37	5,38	3,17	7,92	53,84	3,13	3,7 250,60
OGL 400.4	0,6 40,07	0,4 25,83	5,38	3,17	7,91	53,81	3,12	3,7 250,60
OGL 400.5	0,5 33,39	0,5 32,29	5,38	3,16	7,91	53,77	3,11	3,7 250,60

Tabela 16. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu OGL 300

Symbol pianki	Rokopol RF-551 [R] [g]	Ekopoliol OGL 300 [R] [g]	Tegostab 8460 [g]	33 % r-r DABCO [g]	33 % r-r octanu potasu [g]	Antiblaże TCPP [g]	Woda [g]	Purocyn B [R] [g]
Ref.	1,0 66,79	0,0 0,00	5,40	3,17	7,93	53,96	3,17	3,7 250,60
OGL 300.1	0,9 60,11	0,1 8,03	5,42	3,19	7,97	54,19	3,15	3,7 250,60
OGL 300.2	0,8 53,43	0,2 16,06	5,44	3,20	8,00	54,41	3,14	3,7 250,60
OGL 300.3	0,7 46,75	0,3 24,09	5,46	3,21	8,04	54,64	3,12	3,7 250,60
OGL 300.4	0,6 40,07	0,4 32,12	5,49	3,23	8,07	54,87	3,11	3,7 250,60
OGL 300.5	0,5 33,39	0,5 40,14	5,51	3,24	8,10	55,10	3,09	3,7 250,60

14.2 Omówienie wyników właściwości sztywnych pianek poliuretanowo - poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli ODE i OGL

14.2.1 Czasy technologiczne SPPUR/PIR

Na podstawie przygotowanych formułacji (tabele 11 – 16) sporządzono składnik A (rys. 35), czyli tzw. przedmieszkę polioliową, która składała się z: polioliu petrochemicznego, ekopolioliu na bazie PLA i GDE lub PLA i GL, środka powierzchniowo czynnego, katalizatora tworzenia wiązania uretanowego oraz trimeryzacji grup izocyjanianowych, środka obniżającego palność oraz wody jako czynnika tworzącego in situ porofor CO₂ w wyniku hydrolizy nadmiaru poliizocyjanianu. W momencie dodania składnika B poliizocyjanianu (4,4'-diizocyjanianu difenylometylenu) do przedmieszki polioliowej (składnik A) zaczęto mierzyć czasy technologiczne (czas startu, żelowania, suchego lica, swobodnego wzrostu) za pomocą elektronicznego stopera. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 17 i 18.

Tabela 17. Czasy technologiczne SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE

Symbol pianki	Czas startu [s]	Czas żelowania [s]	Czas suchego lica [s]	Czas swobodnego wzrostu [s]
Ref.	7	15	16	27
ODE 500.1	12	22	25	42
ODE 500.2	12	22	25	42
ODE 500.3	12	22	25	42
ODE 500.4	12	22	25	42
ODE 500.5	12	22	25	42
ODE 400.1	5	17	18	25
ODE 400.2	7	17	18	25
ODE 400.3	7	17	18	25
ODE 400.4	7	17	18	25
ODE 400.5	7	17	18	25
ODE 300.1	8	17	18	27
ODE 300.2	8	17	18	27
ODE 300.3	8	17	18	27
ODE 300.4	8	17	18	27
ODE 300.5	8	17	18	27

W przypadku pianki referencyjnej, zawierającej petrochemiczny Rokopol RF – 551, uzyskano czas startu równy 7 s, czas żelowania 15 s, czas do momentu uzyskania suchego lica 16 s oraz czas swobodnego wzrostu 27 s. Wartości te stanowią punkt odniesienia dla oceny wpływu poszczególnych ekopolioli na proces spieniania SPPUR/PIR. Czasy technologiczne zależą nie tylko reaktywności grup hydroksylowych względem grup izocyjanianowych, ale również od funkcyjności polioliu i ekopolioliu, ich mas molowych, lepkości, dostępności grup hydroksylowych (np. braku zawał sterycznych), układu katalitycznego, rodzaju środka powierzchniowo czynnego oraz szybkości generowania poroforu CO₂. Zastosowanie metody

Cup Test pozwala obserwować te efekty na poziomie makroskopowym poprzez rejestrację kolejnych charakterystycznych etapów wzrostu SPPUR/PIR.

Najbardziej wyraźne zmiany czasów technologicznych w stosunku do pianki referencyjnej zaobserwowano dla serii ODE 500. Niezależnie od udziału ekopoliołu od 0,1 R do 0,5 R (równoważnika chemicznego grup hydroksylowych), uzyskano takie same wartości wszystkich analizowanych czasów technologicznych: 12 s dla czasu startu, 22 s dla żelowania, 25 s dla uzyskania suchego lica oraz 42 s dla swobodnego wzrostu. Oznacza to, że już przy najniższym udziale ekopoliołu ODE 500 wynoszącym 0,1 R obserwowano wyraźną zmianę przebiegu procesu, natomiast dalsze zwiększanie jego udziału do 0,5 R nie powodowało dalszego wydłużania czasów technologicznych.

W porównaniu z pianką referencyjną czas startu zwiększył się z 7 s do 12 s, co odpowiada wzrostowi o około 71 %. Czas żelowania wzrósł z 15 s do 22 s, czyli o około 47 %, natomiast czas uzyskania suchego lica zwiększył się z 16 s do 25 s, a więc o około 56 %. Największą zmianę odnotowano dla czasu swobodnego wzrostu, który wydłużył się z 27 s do 42 s, również o około 56 %.

Wydłużenie wszystkich etapów procesu wskazuje, że ekopolioł ODE 500 w największym stopniu spośród analizowanych ekopoliołów (ODE 400 i ODE 300) modyfikował przebieg spieniania. Szczególnie istotne jest, że efekt pojawił się już przy 0,1 R. Niewielka ilość ekopoliołu ODE 500 powodowała zmianę właściwości całej fazy polioliowej, a dalsze zwiększanie jej udziału nie powodowało proporcjonalnej zmiany szybkości reakcji.

W interpretacji tego wyniku należy uwzględnić strukturę chemiczną ekopoliołu ODE 500. Zastosowanie największej ilości GDE podczas transestryfikacji PLA sprzyja rozszczepianiu łańcuchów polilaktydu i powstawaniu krótszych struktur oligomerycznych. Jednocześnie zwiększa się udział fragmentów pochodzących od GDE oraz końcowych grup hydroksylowych. Nie oznacza to jednak automatycznie zwiększenia reaktywności całego ekopoliołu. W przypadku serii pianek ODE 500 obserwowane wydłużenie czasów technologicznych względem pianki referencyjnej wynika z kombinacji zmian w strukturze oligomerów, funkcyjności oraz przebiegu reakcji z poliizocyjanianem. Reaktywność zależy również od rodzaju grup hydroksylowych (pierwszo-, drugo-, czy trzeciorzędowe), ich dostępności sterycznej, lepkości, funkcyjności oligomerów oraz wzajemnych proporcji poszczególnych struktur [6].

Seria pianek ODE 400 wykazywała odmienne zachowanie. Dla pianki ODE 400.1 czas startu wynosił 5 s, a więc był o 2 s krótszy niż dla pianki referencyjnej. Jednocześnie czas żelowania wynosił 17 s, czas uzyskania suchego lica 18 s, a czas swobodnego wzrostu 25 s. W przypadku pianek ODE 400.2 – ODE 400.5 czas rozpoczęcia spieniania był równy

wartości dla pianki referencyjnej i wynosił 7 s, natomiast pozostałe czasy technologiczne pozostawały niezmiennie i wynosiły odpowiednio 17 s, 18 s oraz 25 s.

W obrębie serii ODE 400 zwiększanie udziału ekopoliolu od 0,1 R do 0,5 R nie powodowało wydłużania czasów technologicznych. Jedyna zauważalna zmiana dotyczyła czasu startu dla ODE 400.1. W przypadku kolejnych formułacji ODE 400.2 – ODE 400.5 wszystkie czasy pozostawały na stałym poziomie.

Takie zachowanie wskazuje na wysoką stabilność procesu w zakresie zastosowanych udziałów równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliolu ODE 400. Z punktu widzenia technologicznego jest to korzystna cecha, ponieważ oznacza możliwość stopniowego zastępowania petrochemicznego Rokopolu RF – 551 bez istotnej zmiany warunków czasowych procesu. Ekopoliol ODE 400 jest zatem najbardziej kompatybilny z zastosowanym układem katalitycznym spośród trzech analizowanych serii [187].

Dla wszystkich pianek ODE 300.1 – ODE 300.5 uzyskano takie same czasy technologiczne: 8 s dla czasu startu, 17 s dla żelowania, 18 s dla uzyskania suchego lica oraz 27 s dla swobodnego wzrostu. W porównaniu z pianką referencyjną oznacza to wydłużenie czasu startu o około 14 %, czasu żelowania o około 13 % oraz czasu uzyskania suchego lica o około 13 %. Jednocześnie czas swobodnego wzrostu pozostał identyczny jak w piance referencyjnej.

Wynik ten jest szczególnie interesujący w kontekście budowy chemicznej ekopoliolu ODE 300. Otrzymywano go przy najmniejszej ilości zastosowanego GDE spośród analizowanych serii, a więc teoretycznie można oczekiwać większego udziału dłuższych fragmentów oligomerów pochodzących z PLA. Zmniejszenie udziału GDE w ekopoliolach prowadziło do wzrostu masy cząsteczkowej i lepkości ekopoliolu ODE 300 oraz zmniejszenia liczby hydroksylowej i funkcyjności. Pomimo większej lepkości ekopoliolu ODE 300 nie obserwowano znaczącego wydłużenia czasu swobodnego wzrostu. Oznacza to, że właściwości reologiczne ekopoliolu nie determinowały samodzielnie przebiegu całego procesu. W przypadku pianek SPPUR/PIR wpływ zwiększonej lepkości i zmienionej funkcyjności ekopoliolu ODE 300 był kompensowany przez reakcję trimerizacji grup izocyjanianowych oraz działanie układu katalitycznego.

Interesujących informacji dostarcza analiza różnic pomiędzy kolejnymi etapami procesu. W przypadku pianki referencyjnej odstęp pomiędzy czasem żelowania, a uzyskaniem suchego lica wynosił tylko 1 s, natomiast pomiędzy uzyskaniem suchego lica, a końcem swobodnego wzrostu 11 s. Dla serii pianek ODE 400 wartości te wynosiły odpowiednio 1 s i 7 s, a dla serii pianek ODE 300 również 1 s i 9 s. Natomiast dla serii ODE 500 różnica

pomiędzy czasem żelowania i uzyskaniem suchego lica zwiększyła się do 3 s, a pomiędzy uzyskaniem suchego lica i zakończeniem swobodnego wzrostu aż do 17 s.

Szczególnie długi ostatni etap w przypadku serii ODE 500 może wskazywać na opóźnioną stabilizację struktury komórkowej. Po uzyskaniu czasu suchego lica wnętrze pianki nadal podlega intensywnemu rozwojowi fazy gazowej, a powstająca matryca musi równocześnie uzyskać wystarczającą sztywność, aby ograniczyć dalsze zmiany struktury komórkowej [187].

W literaturze dotyczącej poliuretanów podkreśla się znaczenie pomiędzy reakcją żelowania (tworzenia wiązania uretanowego, izocyjanurowego, a co za tym idzie matrycy poliuretanowej) i reakcją spieniania (tworzenia poroforu). Odpowiednia równowaga pomiędzy tymi procesami jest niezbędna do uzyskania stabilnej struktury komórkowej. Zbyt szybkie żelowanie może ograniczać rozwój komórek, natomiast zbyt wolne tworzenie matrycy poliuretanowej może prowadzić do nadmiernego wzrostu lub destabilizacji struktury [5].

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że wpływ ilości GDE zastosowanego podczas transestryfikacji PLA na proces spieniania nie ma charakteru liniowego. Seria pianek ODE 500 otrzymana przy największej ilości GDE, charakteryzowała się najdłuższymi czasami technologicznymi. Serie pianek ODE 400 i ODE 300 wykazywały natomiast znacznie bardziej zbliżone wartości czasów przetwórczych.

Należy przy tym podkreślić, że różnice nie zależą od zmiany liczby hydroksylowej zastosowanego ekopoliołu ODE. W badanych formulacjach poziom zastąpienia polioliu petrochemicznego Rokopolu RF – 551 określano bowiem na podstawie równoważników chemicznych grup hydroksylowych. W związku z tym poziom zastąpienia reaktywnych grup hydroksylowych był taki sam, natomiast zmieniał się rodzaj związku chemicznego (środowiska chemicznego), w którym te grupy występowały.

Grupy hydroksylowe obecne w ekopoliołach na bazie PLA i GDE wykazują inną dostępność i reaktywność niż grupy hydroksylowe w petrochemicznym Rokopolu RF – 551 (produkcie oksyalkilenowania sorbitolu). Dodatkowo zmienia się długość łańcuchów, funkcyjność i lepkość ekopoliołu. W efekcie dwa ekopoliole wprowadzone do formulacji o identycznej liczbie równoważników grup hydroksylowych powodują zupełnie różny przebieg procesu, a w związku z tym rozrzut czasów technologicznych.

W tabeli 18 przedstawiono czasy technologiczne SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.

Tabela 18. Czasy technologiczne SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL

Symbol pianki	Czas startu [s]	Czas żelowania [s]	Czas suchego lica [s]	Czas swobodnego wzrostu [s]
Ref.	7	15	16	27
OGL 500.1	8	18	20	30
OGL 500.2	8	18	20	30
OGL 500.3	8	18	20	30
OGL 500.4	8	18	20	30
OGL 500.5	8	18	20	30
OGL 400.1	8	19	20	30
OGL 400.2	8	19	20	30
OGL 400.3	8	19	20	30
OGL 400.4	8	19	20	30
OGL 400.5	8	19	20	30
OGL 300.1	8	18	19	28
OGL 300.2	8	18	19	28
OGL 300.3	8	18	19	28
OGL 300.4	8	18	19	28
OGL 300.5	8	18	19	28

Zastąpienie tej samej części równoważnikowej grup hydroksylowych Rokopolu RF – 551 ekopoliolami OGL otrzymanymi w procesie glicerolizy PLA glicerolem prowadziło do niewielkiego spowolnienia początkowej fazy procesu. Dla wszystkich analizowanych formułacji SPPUR/PIR na bazie OGL czas startu wynosił 8 s, a zatem był o 1 s dłuższy niż dla materiału referencyjnego. Jednocześnie czas żelowania zwiększał się do 18 s dla OGL 500 i OGL 300 oraz do 19 s dla OGL 400, natomiast czas suchego lica wynosił

odpowiednio 20 s dla OGL 500 i OGL 400 oraz 19 s dla OGL 300. Czas swobodnego wzrostu zwiększył się do 30 s dla OGL 500 i OGL 400 oraz do 28 s dla OGL 300.

Najbardziej charakterystyczną cechą otrzymanych wyników jest brak zależności czasów technologicznych od udziału ekopoliolu w zakresie 0,1 – 0,5 równoważnika chemicznego grup hydroksylowych w obrębie poszczególnych serii. W serii OGL 500 wszystkie formułacje, niezależnie od udziału ekopoliolu, charakteryzowały się identycznymi wartościami: czas startu – 8 s, czas żelowania – 18 s, czas suchego lica – 20 s, czas swobodnego wzrostu – 30 s. Analogicznie stabilny przebieg obserwowano dla serii OGL 400, gdzie 8 s wynosił czas startu, 19 s czas żelowania, 20 s czas suchego lica, 30 s czas swobodnego wzrostu. W przypadku serii pianek OGL 300 wartości również były niezmiennie w całym zakresie wzrastającego, co 0,1 równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliolu i 8 s wynosił czas startu, 18 s – czas żelowania, 19 s – czas suchego lica, 28 s – czas swobodnego wzrostu.

Brak zmian czasów w obrębie każdej serii wskazuje, że zwiększanie udziału równoważnikowego ekopoliolu OGL od 0,1 R do 0,5 R nie powodowało zmiany przebiegu procesu spieniania. Ekopoliol na bazie PLA i GL zachowywał wystarczającą kompatybilność i reaktywność z pozostałymi składnikami formułacji. Dzięki temu przy pięciokrotnym zwiększeniu jego równoważnikowego udziału zachował identyczny przebieg czasów technologicznych.

W literaturze przedmiotu zwraca się uwagę na to, że zmiana udziału polioliu, jego liczby hydroksylowej, funkcyjności i masy cząsteczkowej powoduje opóźnienie czasów technologicznych. Wpływ na równowagę pomiędzy reakcją tworzenia wiązania uretanowego, a procesem rozwoju struktury komórkowej mają również funkcyjność i sztywność segmentów polioliowych [188].

Różnice pomiędzy seriami OGL 500, OGL 400 i OGL 300 wynikają z odmiennego stosunku PLA : glicerolu zastosowanego podczas glicerolizy. Zwiększenie ilości glicerolu prowadzi do otrzymywania produktów o większej liczbie hydroksylowej i krótszych łańcuchach oligomerów, natomiast zmniejszenie udziału glicerolu powoduje wzrost długości łańcuchów oraz bardzo wyraźny wzrost lepkości produktów. W analizowanych wynikach najwyższą reaktywność procesu, ocenianą poprzez najkrótszy czas żelowania, wykazywały serie OGL 500 i OGL 300 – 18 s, natomiast seria OGL 400 osiągnęła czas żelowania po 19 s. Różnica jest niewielka, ale systematyczna i powtarzalna dla wszystkich udziałów ekopoliolu.

Czas swobodnego wzrostu dla serii OGL 500 i OGL 400 wynosił 30 s, podczas gdy dla OGL 300 jedynie 28 s. Związane jest to z większą lepkością ekopoliolu otrzymanego przy

mniej ilości glicerolu, która wpływa na szybkość przemieszczania się reagujących składników, wzrost lepkości układu podczas sieciowania oraz stabilizację ścian komórkowych.

Jednocześnie nie należy utożsamiać krótszego czasu swobodnego wzrostu z większą reaktywnością chemiczną. Na czas wzrostu wpływa bowiem sprzężenie reakcji chemicznych i zjawisk fizycznych, obejmujących generowanie poroforu dwutlenku węgla, jego rozpuszczalność i dyfuzję, wzrost lepkości mieszaniny oraz stabilizację ścian komórkowych. Literatura [189] przedstawiająca syntezę pianek otrzymywanych z biopolioli wskazuje, że lepkość polioli jest jednym z istotnych czynników determinujących przebieg procesu spieniania.

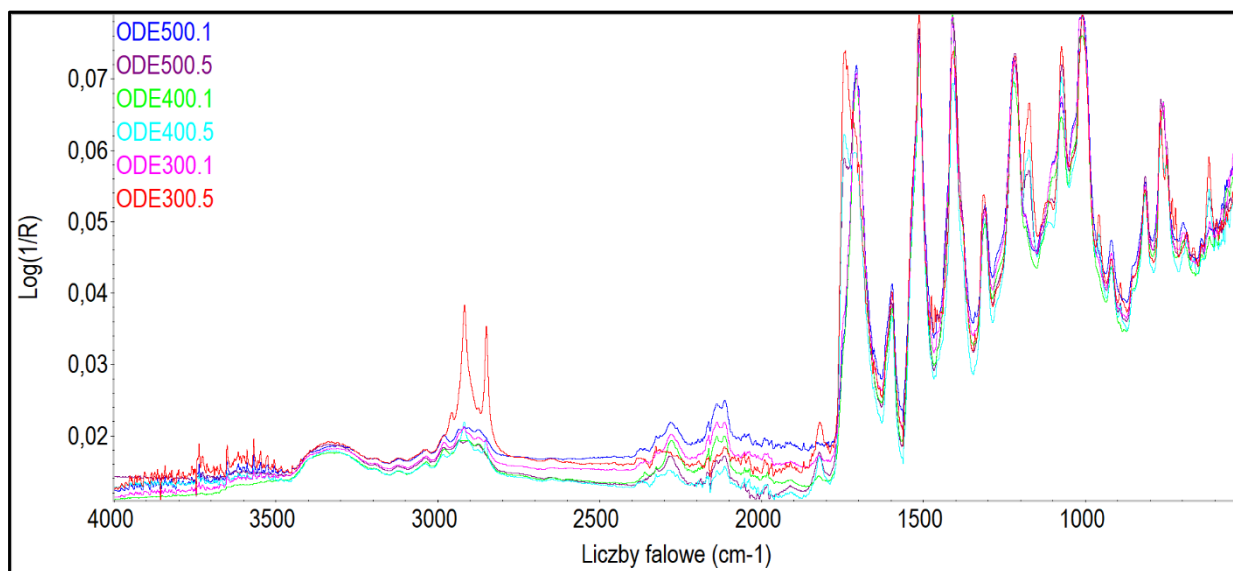
Zmiana czynnika transestryfikującego z GDE na GL wyraźnie zmienia charakterystykę procesu technologicznego, szczególnie dla serii ODE 500 i OGL 500. Największa różnica występuje dla serii pianek ODE 500, która wykazywała czas startu 12 s, żelowania 22 s, suchego lica 25 s i swobodnego wzrostu 42 s, natomiast seria pianek OGL 500 odpowiednio 8 s, 18 s, 20 s i 30 s. Oznacza to skrócenie czasu swobodnego wzrostu o około 29 %, czasu żelowania o około 18 %, a czasu suchego lica o 20 %. Jest to bardzo istotna obserwacja z punktu widzenia technologicznego. Wskazuje ona, że zastąpienie glikolu dietylenowego glicerolem nie jest zmianą neutralną, lecz prowadzi do otrzymania ekopolioli o odmiennej reaktywności względem izocyjanianu.

Jednocześnie dla serii pianek ODE 400 sytuacja jest odwrotna. SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL 400 wykazują dłuższe czasy niż seria pianek ODE 400. Oznacza to, że wpływ glicerolu nie może być opisany wyłącznie prostą zależnością, że glicerol przyspiesza reakcję. Decydujący jest cały rozkład oligomerów powstających podczas glicerolizy, ich funkcyjność, liczba hydroksylowa, masa cząsteczkowa i lepkość ekopolioli.

Z punktu widzenia procesu otrzymywania SPPUR/PIR na bazie ekopolioli uzyskane wyniki należy ocenić bardzo korzystnie. Pomimo zastąpienia części Rokopolu RF – 551 do wartości 0,5 R ekopoliolami z recyklingu PLA, wszystkie formułacje OGL zachowywały bardzo dobrą powtarzalność czasów technologicznych. Brak zmian wartości czasów technologicznych pomiędzy piankami w serii OGL 500.1 i OGL 500.5, OGL 400.1 i OGL 400.5 oraz OGL 300.1 i OGL 300.5 jest szczególnie ważny z punktu widzenia możliwości skalowania produkcji.

14.2.2 Analiza metodą spektroskopii w podczerwieni FTIR

Sztywne pianki poliuretanowo – poliizocyjanurowe na bazie ekopolioli ODE i OGL zostały poddane badaniom spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR). Przeprowadzone badania potwierdziły zajście założonych reakcji tj. tworzenia wiązań uretanowych poprzez reakcję grup izocyjanianowych z hydroksylowymi oraz tworzenie grupy izocyjanurowej poprzez trimeryzację grup izocyjanianowych (rys. 36 i 37).



Rys. 36. Widma FTIR SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE

Widma FTIR pianek serii ODE 500, ODE 400 i ODE 300 wykazują podobny przebieg, niezależnie od wartości równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliolu w formulacji. Na podstawie przedstawionych widm stwierdzono, że wprowadzenie ekopolioli otrzymanych w procesie transestryfikacji PLA glikolem dietylenowym nie prowadziło do powstania nowych, jakościowo odmiennych grup charakterystycznych w stosunku do struktury SPPUR/PIR. Obserwowane pasma odpowiadają drganiom dla wiązań uretanowych, struktur izocyjanurowych, segmentów aromatycznych pochodzących od izocyjanianu oraz ugrupowań estrowych i eterowych związanych z budową ekopoliolu i eterowych z polioliu petrochemicznego. Modyfikacja formulacji pomiędzy seriami pianek ODE nie powodowała jakościowej zmiany widma, lecz wpływała na intensywność pasm poszczególnych struktur.

W zakresie $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ obserwowane jest szerokie pasmo związane przede wszystkim z drganiami rozciągającymi grup N–H wiązań uretanowych. W przypadku SPPUR/PIR szerokie pasmo w okolicy 3300 cm^{-1} jest typowo przypisywane drganiom N–H, natomiast obecność grup hydroksylowych dodatkowo wpływa na jego szerokość i intensywność.

W przypadku badanych pianek obecność tego pasma potwierdza powstanie wiązań uretanowych w reakcji grup hydroksylowych ekopoliołu i Rokopolu RF – 551 z grupami izocyjanianowymi. Jednocześnie nie należy interpretować samej szerokości pasma 3300 cm^{-1} jako bezpośredniego dowodu obecności nieprzereagowanych grup —OH , ponieważ w SPPUR/PIR nakładają się na siebie drgania N—H i O—H .

W zakresie $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ widoczne są pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C—H w grupach $\text{—CH}_2\text{—}$ (metylenowych) i —CH_3 (metylowych). Ich obecność jest konsekwencją zarówno struktury poliuretanowej, jak i segmentów pochodzących z PLA oraz glikolu dietylenowego. Charakterystyczne dla PLA pasma w zakresie około $2995 - 2940\text{ cm}^{-1}$ związane są z drganiami C—H grup —CH_3 , natomiast pasma w zakresie około $2920 - 2850\text{ cm}^{-1}$ są typowe dla grup $\text{—CH}_2\text{—}$ występujących w łańcuchach polioliowych.

Szczególnie istotny jest obszar $1800 - 1650\text{ cm}^{-1}$, w którym obserwowane jest silne pasmo karbonylowe >C=O . W przypadku analizowanych pianek pasmo to jest wynikiem nakładania się kilku rodzajów drgań grupy >C=O . Obejmuje ono przede wszystkim grupy karbonylowe wiązań uretanowych, ale również grupy karbonylowe ugrupowań estrowych obecnych w ekopoliołu pochodzącym z PLA oraz grupy karbonylowe związane ze strukturami izocyjanurowymi.

W przypadku ekopoliołu ODE transestryfikacja PLA glikolem dietylenowym nie eliminuje całkowicie ugrupowań estrowych. Produkt zachowuje oligomerowe fragmenty zawierające wiązania estrowe pochodzące z PLA, natomiast wprowadzenie GDE powoduje powstanie końcowych grup hydroksylowych i fragmentów eterowych. Na widmie charakterystyczne jest silne pasmo C=O w zakresie około $1640 - 1760\text{ cm}^{-1}$ oraz pasma C—O w zakresie $1050 - 1270\text{ cm}^{-1}$ pochodzące od grup estrowych zawartych w cząsteczce ekopoliołu ODE.

W okolicy 1595 cm^{-1} widoczne jest pasmo związane ze szkieletem aromatycznym, przede wszystkim pochodzącym od zastosowanego aromatycznego izocyjanianu. Z kolei pasmo około $1510 - 1530\text{ cm}^{-1}$ odpowiada głównie drganiom zginającym N—H w ugrupowaniach uretanowych, z udziałem drgań C—N . Jest ono jednym z charakterystycznych sygnałów potwierdzających obecność wiązań uretanowych.

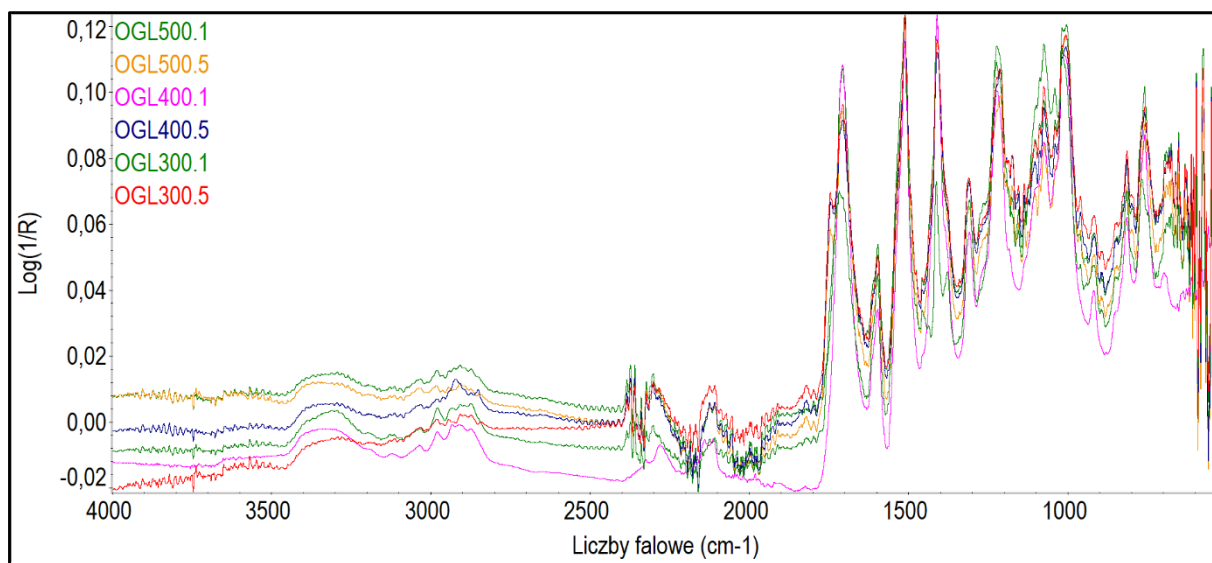
Bardzo istotne z punktu widzenia SPPUR/PIR jest pasmo około $1410 - 1415\text{ cm}^{-1}$, przypisywane drganiom C—N w pierścieniu izocyjanurowym. Jego obecność potwierdza przebieg trimeryzacji grup izocyjanianowych i tym samym powstawanie struktur poliizocyjanurowych. Jest to szczególnie istotne, ponieważ udział struktur izocyjanurowych odpowiada za zwiększenie sztywności sieci oraz przyczynia się do poprawy stabilności termicznej i odporności ogniowej materiału.

W zakresie $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ obserwowany jest złożony układ pasm związanych przede wszystkim z drganiami C–N, C–O i C–O–C. Pasma w okolicy 1220 cm^{-1} jest typowe dla drgań C–N wiązań uretanowych, natomiast pasma w zakresie około $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ związane są z drganiami C–O–C segmentów eterowych. W przypadku ekopoliole ODE szczególnego znaczenia nabierają fragmenty pochodzące od glikolu dietylenowego, który wprowadza do ekopoliole elastyczne ugrupowania eterowe.

Tym samym widma ODE potwierdzają współistnienie trzech zasadniczych typów struktur: sieci uretanowej, struktur izocyjanurowych oraz fragmentów estrowo – eterowych pochodzących z ekopoliole na bazie PLA i GDE.

Brak wyraźnych różnic jakościowych poza intensywnością pasm na widmie FTIR (rys. 36) pomiędzy ODE 500, ODE 400 i ODE 300 wskazuje, że zmniejszanie ilości GDE stosowanego podczas transestryfikacji PLA nie prowadziło do powstania zupełnie nowych grup funkcyjnych. Zmieniało natomiast długość fragmentów oligomerów PLA oraz stosunek grup estrowych do końcowych grup hydroksylowych i fragmentów eterowych.

Na rysunku 37 przedstawiono widma FTIR sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopoliole OGL.



Rys. 37. Widma FTIR sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopoliole OGL

Widma pianek serii OGL 500, OGL 400 i OGL 300 również wykazują charakterystyczny dla SPPUR/PIR zestaw pasm, jednak w porównaniu z serią pianek ODE widoczna jest większa zmienność intensywności pasm w poszczególnych seriach. Należy jednak zaznaczyć, że przedstawione widma mają różne poziomy bazowe, dlatego nie należy bezpośrednio porównywać wysokości poszczególnych pasm pomiędzy wszystkimi krzywymi.

Podobnie jak w serii pianek ODE, szerokie pasmo w zakresie około 3300 cm^{-1} odpowiada głównie drganiom N–H wiązań uretanowych, z udziałem nieprzereagowanych wiązań O–H. W przypadku OGL obecność tego obszaru jest szczególnie interesująca z uwagi na zastosowanie glicerolu jako czynnika transestryfikującego PLA. Glicerol, dzięki trzem grupom hydroksylowym prowadzi do otrzymywania produktów o większej funkcyjności i bardziej rozgałęzionej strukturze niż produkty otrzymywane z zastosowaniem GDE. Nie oznacza to jednak, że w gotowej piance pasmo 3300 cm^{-1} należy przypisać nieprzereagowanym grupom hydroksylowym ekopoliolu. Po reakcji z izocyjanianem większość reaktywnych grup –OH jest zużywana w tworzeniu wiązań uretanowych, a obserwowane pasmo jest przede wszystkim sygnałem struktury poliuretanowej.

W obszarze liczby falowej $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ widoczne są pasma C–H związane z grupami –CH₃ i –CH₂–. Ich obecność wynika zarówno z łańcuchów poliuretanowych, jak i z fragmentów pochodzących z PLA oraz glicerolu. W przypadku PLA charakterystyczne są pasma około $2995 - 2940\text{ cm}^{-1}$ oraz deformacyjne drgania grup –CH₃ w zakresie około $1450 - 1380\text{ cm}^{-1}$.

Podobnie jak w serii pianek ODE, najważniejsze pasmo w obszarze liczby falowej około $1700 - 1750\text{ cm}^{-1}$ odpowiada drganiom $>\text{C}=\text{O}$. W serii pianek OGL jego interpretacja również musi uwzględniać nakładanie się karbonylowych wiązań uretanowych z grupami karbonyłowymi reszt estrowych pochodzących z PLA. Jest to zgodne z literaturą, która wskazuje, że w piankach SPPUR/PIR pasmo $>\text{C}=\text{O}$ pochodzi od grup karbonylowych z wiązań uretanowych, wiązań mocznikowych i estrów obecnych w poliestrowych składnikach formulacji [5].

Pasmo około 1510 cm^{-1} przypisane jest drganiom zginającym N–H w ugrupowaniach uretanowych, natomiast pasmo około 1595 cm^{-1} związane jest ze strukturami aromatycznymi pochodzącymi od zastosowanego izocyjanianu. Podobnie jak w serii pianek ODE pasmo około 1410 cm^{-1} , wskazujące na obecność pierścieni izocyjanurowych.

W zakresie $1250 - 1000\text{ cm}^{-1}$ obserwowane są liczne pasma C–N, C–O i C–O–C. W przypadku OGL ich interpretacja jest szczególnie interesująca, ponieważ glicerol wprowadza do produktu transestryfikacji większą liczbę grup hydroksylowych zdolnych do reakcji, a więc może sprzyjać powstawaniu bardziej rozgałęzionych struktur. W efekcie modyfikacja nie musi prowadzić do pojawienia się nowego pasma, ale może wpływać na wzajemny udział i nakładanie się pasm w obszarze fingerprint, co jest zgodne z obserwowanym zróżnicowaniem widm serii pianek OGL.

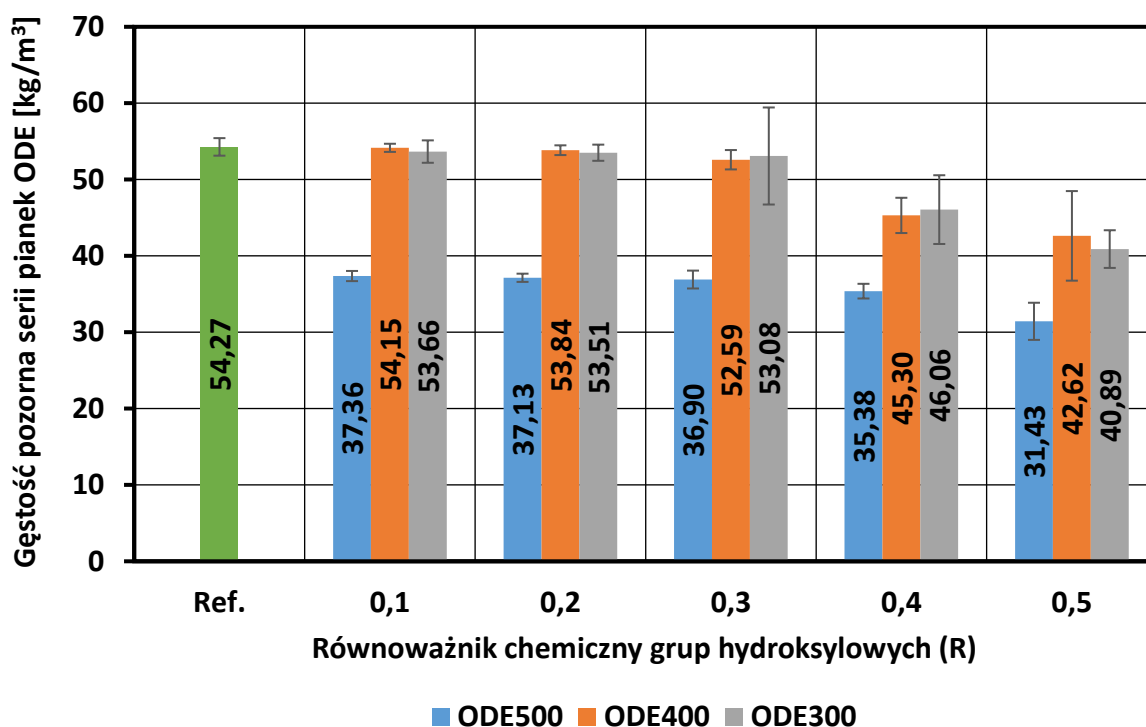
Porównanie obu zestawów widm prowadzi do wniosku: zarówno seria pianek ODE, jak i seria pianek OGL zachowują charakterystyczną strukturę chemiczną sztywnych pianek

PUR/PIR. Różnica pomiędzy seriami wynika przede wszystkim ze struktury fragmentów ekopoliolu, a nie z obecności zupełnie nowych grup funkcyjnych.

W ekopoliolach ODE czynnikiem transestryfikującym był GDE, który jest diolem. Produkt zawierał fragmenty oligomerów PLA zakończone grupami hydroksylowymi oraz fragmenty eterowe pochodzące z GDE. W ekopoliolach OGL zastosowano natomiast glicerol, który posiada trzy grupy –OH. W konsekwencji prowadzi to do większej funkcyjności i rozgałęzienia produktów transestryfikacji. FTIR potwierdza zatem prawidłowość zakładanej struktury chemicznej obu układów ekopoliolowych.

14.2.3 Gęstość pozorna

W wyniku syntezy SPPUR/PIR na bazie ekopolioli PLA i GDE lub GL o różnym stosunku tych czynników otrzymano sześć serii pianek po pięć próbek w każdej z nich charakteryzującymi się wzrastającą ilością równoważnika chemicznego grup hydroksylowych polioliu petrochemicznego do ekopoliolu. Wszystkie pianki charakteryzowały się zróżnicowaną gęstością pozorną, którą przedstawiono na rysunku 38 i 39.



Rys. 38. Gęstość pozorna sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli ODE

Gęstość pozorna sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli ODE i OGL stanowi jeden z podstawowych parametrów determinujących ich właściwości użytkowe, ponieważ odzwierciedla ilość fazy stałej przypadającej na jednostkę objętości materiału, a pośrednio również na sposób rozwoju i stabilizacji struktury komórkowej.

Gęstość pozorna zależy zarówno od udziału ekopoliolu w formulacji, jak i od jego budowy chemicznej wynikającej ze stosunku polilaktydu (PLA) do glikolu dietylenowego (GDE) lub glicerolu (GL) zastosowanego podczas procesu transestryfikacji. Jest to szczególnie istotne, ponieważ zmiana ilości GDE lub GL wpływa na charakter otrzymanych oligomerów, w tym ich masę molową, lepkość, liczbę hydroksylową i funkcyjność, a tym samym na ich zachowanie podczas syntezy pianek poliuretanowych.

Pianka referencyjna, otrzymana z zastosowaniem petrochemicznego polioliu Rokopolu RF – 551, charakteryzowała się gęstością pozorną wynoszącą 54,27 kg/m³. Wprowadzenie ekopolioli na bazie PLA i GDE powodowało odmienne zmiany tego parametru w zależności od rodzaju ekopoliolu. Szczególnie wyraźny efekt obserwowano dla serii pianek ODE 500, natomiast ODE 400 i ODE 300 wykazywały znacznie większą stabilność gęstości pozornej przy małych i średnich udziałach ekopoliolu.

W przypadku pianek ODE 500 już przy 0,1 R nastąpiło bardzo wyraźne zmniejszenie gęstości pozornej, z 54,27 kg/m³ dla układu referencyjnego do 37,36 kg/m³, co odpowiada redukcji o około 31,1 %. Przy zwiększeniu udziału ODE 500 do 0,2 i 0,3 R gęstość pozorna pozostawała praktycznie niezmienniona i wynosiła odpowiednio 37,13 kg/m³ oraz 36,90 kg/m³. Dalsze zwiększenie udziału ekopoliolu prowadziło do ponownego obniżenia gęstości pozornej do 35,38 kg/m³ przy 0,4 R i 31,43 kg/m³ przy 0,5 R. W konsekwencji przy najwyższym poziomie 0,5 R równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliolu ODE 500 gęstość pozorna pianek w serii ODE 500 była o około 42,1 % niższa niż gęstość pozorna pianki referencyjnej.

Charakterystyczne jest zatem, że w przypadku ODE 500 największa zmiana następowała już przy najniższym poziomie zastąpienia. W zakresie 0,1 – 0,3 R gęstość pozorna pozostawała na względnie stałym poziomie, po czym przy 0,4 – 0,5 R obserwowano dalsze jej obniżenie. Takie zachowanie sugeruje, że obecność ODE 500 modyfikowała proces formowania struktury komórkowej już przy niewielkim udziale ekopoliolu, natomiast dalsze zwiększanie jego zawartości wzmacniało ten efekt dopiero po przekroczeniu 0,3 R.

Zależność ta znajduje potwierdzenie w analizowanych wcześniej czasach technologicznych. Wszystkie formulacje ODE 500, niezależnie od udziału ekopoliolu, charakteryzowały się czasem rozpoczęcia spieniania wynoszącym 12 s, czasem żelowania

22 s, czasem uzyskania suchego lica 25 s oraz czasem swobodnego wzrostu 42 s. W porównaniu z układem referencyjnym wartości te były wyraźnie wydłużone, odpowiednio z 7 do 12 s, z 15 do 22 s, z 16 do 25 s oraz z 27 do 42 s. Szczególnie istotne było więc ponad 50 % wydłużenie czasu swobodnego wzrostu.

Wydłużenie czasu swobodnego wzrostu w przypadku ODE 500 może zatem wskazywać na przesunięcie równowagi pomiędzy procesem generowania i ekspansji fazy gazowej, a tworzeniem odpowiednio sztywnej sieci polimerowej. Dłuższy okres wzrostu może umożliwiać dalszą ekspansję komórek przed ich całkowitym ustabilizowaniem, co sprzyja zmniejszeniu ilości fazy stałej przypadającej na jednostkę objętości i w konsekwencji prowadzi do obniżenia gęstości pozornej. Parametr ten jest rezultatem jednoczesnego oddziaływania reakcji żelowania, właściwości reologicznych mieszaniny oraz stopnia usieciowania powstającej matrycy.

Odmienne zachowanie obserwowano w przypadku ODE 400. Przy 0,1 R gęstość pozorna wynosiła 54,15 kg/m³, a więc praktycznie odpowiadała wartości referencyjnej. Przy 0,2 i 0,3 R uzyskano odpowiednio 53,84 kg/m³ i 52,59 kg/m³, co wskazuje na niewielką zmianę struktury materiału w zakresie niskiego i średniego udziału ekopoliołu. Wyraźne obniżenie gęstości pozornej pojawiło się dopiero przy 0,4 R, gdy jej wartość zmniejszyła się do 45,30 kg/m³, a następnie do 42,62 kg/m³ przy 0,5 R. Ostatecznie przy 0,5 R redukcja względem pianki referencyjnej wyniosła około 21,5 %.

Spadek gęstości pozornej ODE 400 przy 0,4 – 0,5 R zachodził przy praktycznie niezmiennych czasach technologicznych. Dla ODE 400.2 – ODE 400.5 czas rozpoczęcia spieniania wynosił 7 s, czas żelowania 17 s, czas suchego lica 18 s, a czas swobodnego wzrostu 25 s. Wskazuje to, że zmniejszenie gęstości pozornej przy większym udziale ODE 400 nie było związane z dalszym wydłużeniem czasu ekspansji.

Podobny mechanizm można wskazać dla ODE 300. Przy 0,1 – 0,3 R gęstość pozorna wynosiła odpowiednio 53,66 kg/m³, 53,51 kg/m³ i 53,08 kg/m³, a więc pozostawała bardzo zbliżona do wartości referencyjnej. Natomiast przy 0,4 R zmniejszyła się do 46,06 kg/m³, a przy 0,5 R do 40,89 kg/m³. Redukcja względem układu referencyjnego wynosiła, więc odpowiednio około 15,1 % i 24,7 %.

W przypadku ODE 300 szczególnie interesujący jest fakt, że wszystkie formułacje wykazywały identyczne czasy technologiczne: 8 s dla rozpoczęcia spieniania, 17 s dla żelowania, 18 s dla suchego lica oraz 27 s dla swobodnego wzrostu. Czas swobodnego wzrostu był zatem identyczny jak dla pianki referencyjnej. Mimo to przy 0,5 R uzyskano gęstość pozorną wynoszącą zaledwie 40,89 kg/m³. Wynik ten wskazuje, że obniżenie gęstości

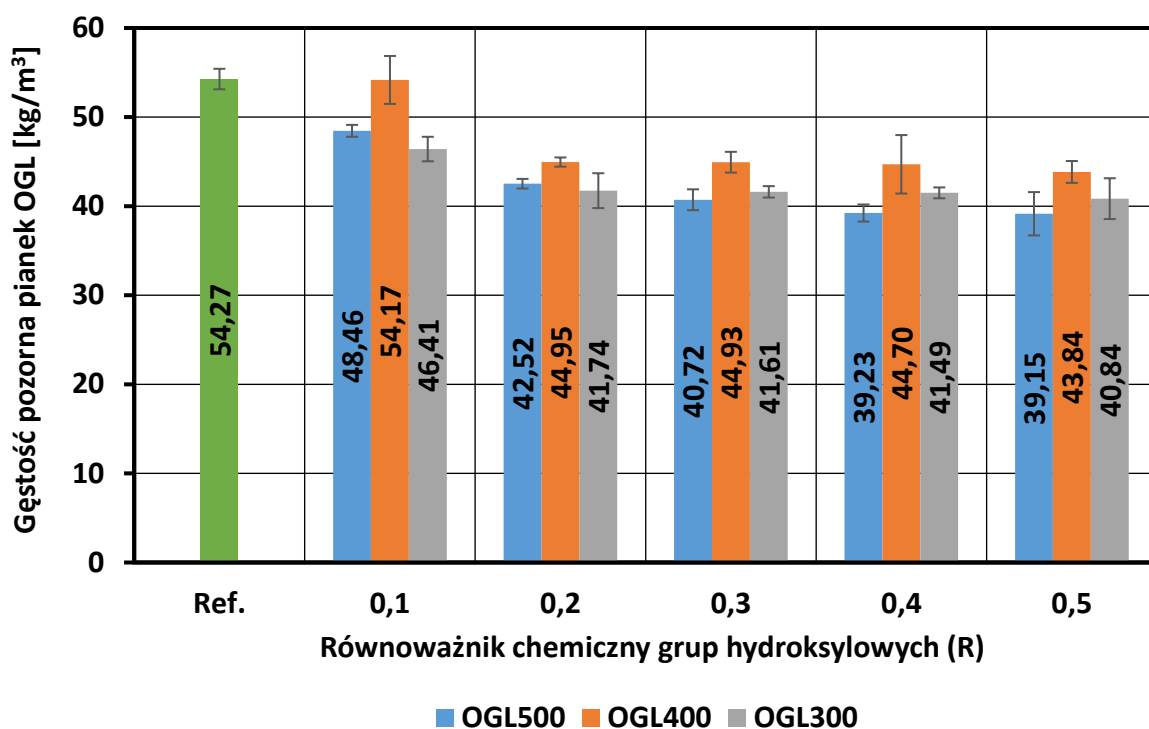
pozornej serii pianek ODE 300 nie wpływa na wydłużenie czasu swobodnego wzrostu, lecz zależy od zmiany właściwości chemicznych ekopoliolu i powstającej sieci SPPUR/PIR.

Porównanie trzech serii wskazuje na wyraźny wpływ warunków otrzymywania ekopoliolu na końcową strukturę pianek. Przy 0,1 R różnice pomiędzy ODE 400 i ODE 300, a materiałem referencyjnym były niewielkie, podczas gdy ODE 500 powodował znaczny spadek gęstości pozornej. Przy 0,5 R wszystkie ekopoliole powodowały już wyraźne obniżenie tego parametru, przy czym uzyskano następującą kolejność: ODE 500 ($31,43 \text{ kg/m}^3$) < ODE 300 ($40,89 \text{ kg/m}^3$) < ODE 400 ($42,62 \text{ kg/m}^3$).

Oznacza to, że ekopoliol ODE 500 wykazywał największy wpływ na zmniejszenie gęstości pozornej serii pianek, natomiast ODE 400 najmniejszy. Nie należy jednak odnosić tego do ilości zastosowanego GDE. Zmniejszenie lub zwiększenie jego udziału podczas transestryfikacji prowadzi bowiem do jednoczesnej zmiany kilku parametrów molekularnych ekopoliolu. Zmniejszenie ilości GDE prowadzi do wzrostu lepkości oraz masy molowej i jednocześnie do zmniejszenia liczby hydroksylowej i funkcyjności ekopoliolu [190].

W przypadku ODE 300 można zatem oczekiwać większego udziału dłuższych segmentów oligomerów PLA oraz mniejszej liczby grup hydroksylowych przypadających na jednostkę masy produktu niż w przypadku ODE 400. Taka struktura ogranicza tworzenie przestrzennie rozbudowanej sieci SPPUR/PIR, szczególnie przy wysokim udziale ekopoliolu. Zwiększenie udziału ODE 300 do 0,4 – 0,5 R prowadzi do obniżenia efektywnego stopnia usieciowania i w konsekwencji do uzyskania materiału o mniejszej gęstości pozornej.

W przypadku ODE 500 mechanizm jest bardziej złożony. Większa ilość GDE stosowana podczas transestryfikacji sprzyja rozszczepieniu łańcuchów PLA i powstawaniu krótszych struktur oligomerów. Jednocześnie zmienia się udział końcowych grup hydroksylowych oraz właściwości reologiczne produktu. Z tego względu sama liczba grup –OH nie jest wystarczająca do przewidzenia zachowania ekopoliolu podczas spieniania. Istotna jest ich dostępność, funkcyjność oraz wzajemna relacja pomiędzy reakcją tworzenia wiązania uretanowego, reakcją trimeryzacji izocyjanianów i generowania in situ fazy gazowej CO₂.



Rys. 39. Gęstość pozorna sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyanurowych na bazie ekopoliole OGL

Gęstość pozorna SPPUR/PIR modyfikowanych ekopoliołami otrzymanymi w procesie glicerolizy PLA wykazywała tendencję malejącą wraz ze wzrostem udziału ekopoliołu w formulacji (wzrostem równoważnika chemicznego tego ekopoliołu). W odniesieniu do pianki referencyjnej o gęstości 54,27 kg/m³ największą redukcję uzyskano dla serii pianek OGL 500, dla której gęstość zmniejszyła się z 48,46 kg/m³ przy 0,1 R do 39,15 kg/m³ przy 0,5 R. Odpowiadało to redukcji o około 28 % względem materiału referencyjnego. W serii pianek OGL 300 gęstość zmniejszyła się z 46,41 kg/m³ do 40,43 kg/m³, natomiast dla pianek OGL 400 z 54,17 kg/m³ do 43,84 kg/m³. Największa zmiana w każdej z serii zachodziła pomiędzy 0,1 R i 0,2 R, podczas gdy dalsze zwiększanie udziału równoważnika chemicznego ekopoliole OGL powodowało stopniowe stabilizowanie gęstości.

Porównanie serii pianek OGL 500, OGL 400 i OGL 300 wskazuje, że o gęstości decydowała struktura chemiczna ekopoliołu niż sam jego udział w formulacji. Przy najwyższym udziale równoważnika chemicznego ekopoliołu gęstości wynosiły odpowiednio 39,15 kg/m³, 43,84 kg/m³ i 40,43 kg/m³ dla OGL 500.5, OGL 400.5 i OGL 300.5. Różnice te wiążą się z odmienną strukturą oligomerów powstających podczas glicerolizy PLA. Glicerol jako związek trójfunkcyjny prowadzi do powstawania produktów o większej funkcyjności i większej liczbie dostępnych grup hydroksylowych, podczas gdy zmniejszenie jego udziału sprzyja powstawaniu oligomerów o większej długości łańcuchów i odmiennej charakterystyce reologicznej. Właściwości te wpływają na równowagę pomiędzy reakcją sieciowania,

wzrostem lepkości mieszaniny i ekspansją fazy gazowej, determinując w konsekwencji strukturę komórkową i gęstość końcowej pianki. Literatura dotycząca bio-polioli otrzymywanych z wykorzystaniem glicerolu potwierdza istotny wpływ ich liczby hydroksylowej, funkcyjności i właściwości reologicznych na właściwości pianek PUR [191].

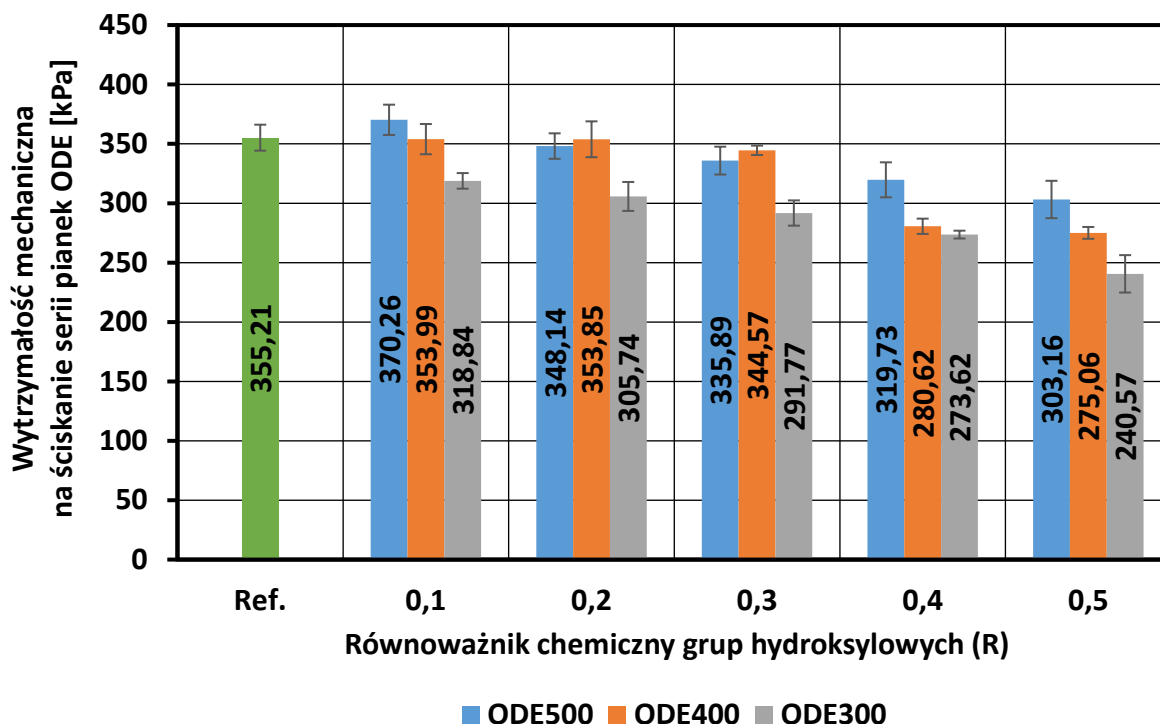
Porównanie obecnych wyników z wcześniejszą serią ekopolioli otrzymanych przy zastosowaniu glikolu dietylenowego wskazuje, że rodzaj czynnika transestryfikującego istotnie determinuje właściwości SPPUR/PIR. Przy 0,5 R gęstość pianki OGL 500 wynosiła $39,15 \text{ kg/m}^3$, podczas gdy dla analogicznego ODE 500 osiągała $31,43 \text{ kg/m}^3$. Dla OGL 400.5 i ODE 400.5 wartości wynosiły odpowiednio $43,84 \text{ kg/m}^3$ i $42,62 \text{ kg/m}^3$, natomiast dla OGL 300.5 i ODE 300.5 $40,84 \text{ kg/m}^3$ i $40,89 \text{ kg/m}^3$. Oznacza to, że zamiana GDE na glicerol była największa dla układu otrzymanego przy stosunku PLA : czynnik transestryfikujący równy 1 : 0,5 i stopniowo zanikał wraz ze zmniejszeniem ilości czynnika transestryfikującego. Wyniki te wskazują, że stosunek PLA : glicerol stanowi istotny parametr projektowania właściwości ekopoliolu, a jego wpływ na gęstość pianki wynika z połączonego oddziaływania funkcyjności, budowy oligomeru i właściwości reologicznych produktu glicerolizy.

Zmniejszenie gęstości pozornej w poszczególnych seriach pianek ODE i OGL związane było m.in. ze zmianą funkcyjności ekopolioli w stosunku do polioliu petrochemicznego i wynikającym z tego ograniczeniem stopnia usieciowania matrycy poliuretanowej [113, 190].

Gęstość pozorna SPPUR/PIR wpływa na inne właściwości fizykomechaniczne, jak również termoizolacyjne, w tym wytrzymałość mechaniczną na ściskanie [192].

14.2.4 Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie

Zależność wytrzymałości mechanicznej na ściskanie sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli ODE i OGL w zależności od równoważnika chemicznego grup hydroksylowych przedstawiono na rysunku 40 i 41.



Rys. 40. Wytrzymałość mechaniczna sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli ODE

Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli ODE i OGL jest parametrem bezpośrednio związanym zarówno z charakterem chemicznym matrycy polimerowej, jak i z morfologią struktury komórkowej oraz gęstością pozorną materiału. W analizowanym układzie petrochemiczny polioli Rokopol RF – 551 był stopniowo zastępowany, co 0,1 równoważnika chemicznego ekopoliolami otrzymanymi w procesie transestryfikacji polilaktydu glikolem dietylenowym lub glicerolem.

Pianka referencyjna charakteryzowała się wytrzymałością mechaniczną na ściskanie równą 355,21 kPa przy gęstości pozornej 54,27 kg/m³. Wprowadzenie ekopolioli prowadziło do zróżnicowanych zmian wytrzymałości mechanicznej, przy czym intensywność zmian zależała wyraźnie od rodzaju ekopoliolu.

Najbardziej interesujący przebieg uzyskano dla serii ODE 500. Przy 0,1 R wytrzymałość na ściskanie wzrosła 370,26 kPa, a więc była o około 4,2 % wyższa niż

w przypadku pianki referencyjnej. Jest to szczególnie istotne, ponieważ jednocześnie gęstość pozorna zmniejszyła się z $54,27 \text{ kg/m}^3$ do $37,36 \text{ kg/m}^3$, czyli o około 31,1 %.

Oznacza to, że wprowadzenie 0,1 R ekopoliolu ODE 500 względem poliolu petrochemicznego spowodowało jednoczesne uzyskanie pianki o niższej gęstości i większej wytrzymałości na ściskanie. Jest to odmienny efekt od prostego założenia, zgodnie z którym obniżenie gęstości powinno zawsze prowadzić do proporcjonalnego zmniejszenia właściwości mechanicznych. Wynik ten wskazuje, że przy niskim udziale 0,1 R ODE 500 istotną rolę odgrywała nie tylko ilość fazy stałej, lecz także jej budowa strukturalna.

Przy dalszym zwiększaniu udziału równoważnika chemicznego ekopoliolu ODE 500 wytrzymałość zmniejszała się systematycznie: do 348,14 kPa przy 0,2 R, 335,89 kPa przy 0,3 R, 319,73 kPa przy 0,4 R oraz 303,16 kPa przy 0,5 R. W stosunku do poziomu 0,1 R oznacza to redukcję o około 18,1 %, natomiast względem pianki referencyjnej wytrzymałość przy 0,5 R była niższa o około 14,7 %.

Charakterystyczne jest zatem występowanie maksimum wytrzymałości przy 0,1 R ekopoliolu ODE 500, po którym dalsze zwiększanie równoważnika chemicznego ekopoliolu prowadzi do stopniowego pogorszenia właściwości mechanicznych. Jednocześnie gęstość uległa zmniejszeniu z $37,36 \text{ kg/m}^3$ przy 0,1 R do $31,43 \text{ kg/m}^3$ przy 0,5 R. Oznacza to, że dalszy wzrost udziału ODE 500 powodował równoczesne zmniejszenie ilości fazy stałej oraz wytrzymałości materiału.

W przypadku SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu ODE 400 przebieg zmian wytrzymałości mechanicznej na ściskanie był bardziej stabilny w zakresie niskich i średnich udziałów równoważnikowych ekopoliolu. Przy 0,1 R uzyskano 353,99 kPa, przy 0,2 R 353,85 kPa, natomiast przy 0,3 R 344,57 kPa. Wartości te pozostawały stosunkowo bliskie wartości referencyjnej 355,21 kPa.

Wyraźne obniżenie wytrzymałości nastąpiło dopiero przy 0,4 R, gdy wartość zmniejszyła się do 280,62 kPa, a następnie do 275,06 kPa przy 0,5 R. W stosunku do pianki referencyjnej odpowiada to redukcji odpowiednio o około 21,0 % i 22,6 %.

Bardzo interesujące jest zestawienie tego trendu z gęstością. Przy 0,1 – 0,3 R gęstość serii pianek ODE 400 wynosiła odpowiednio $54,15 \text{ kg/m}^3$, $53,84 \text{ kg/m}^3$ i $52,59 \text{ kg/m}^3$, a więc pozostawała bardzo zbliżona do wartości referencyjnej. Przy 0,4 i 0,5 R zmniejszyła się natomiast odpowiednio do $45,30 \text{ kg/m}^3$ i $42,62 \text{ kg/m}^3$.

W serii ODE 400 występuje zatem wyraźna współzależność pomiędzy gęstością, a wytrzymałością. Do wartości równoważnika chemicznego 0,3 R oba parametry pozostają względnie stabilne, natomiast przy 0,4 R – 0,5 R następuje ich jednoczesne obniżenie. Czasy technologiczne w tym zakresie praktycznie się nie zmieniały: dla ODE 400.2 – ODE 400.5

wynosiły 7 s, 17 s, 18 s i 25 s. Oznacza to, że pogorszenie właściwości mechanicznych przy wysokim udziale ekopoliolu ODE 400 nie jest konsekwencją wydłużenia czasu swobodnego wzrostu. Wpływa na to stopniowe zmniejszanie funkcyjności fazy polioliowej i w związku z tym stopnia usieciowania matrycy SPPUR/PIR wraz ze wzrostem udziału ekopoliolu.

Systematyczne pogorszenie wytrzymałości mechanicznej na ściskanie wraz ze wzrostem równoważnika chemicznego ekopoliolu obserwowano dla serii SPPUR/PIR pianek ODE 300. Wytrzymałość mechaniczna uległa zmniejszeniu z 318,84 kPa przy 0,1 R do 305,74 kPa, 291,77 kPa, 273,62 kPa i 240,57 kPa odpowiednio przy 0,2 R, 0,3 R, 0,4 R i 0,5 R. W stosunku do pianki referencyjnej oznacza to spadek wytrzymałości już przy 0,1 R o około 10,2 %, a przy 0,5 R aż o 32,3 %.

Jednocześnie gęstość serii pianek ODE 300 pozostawała praktycznie niezmienną w zakresie 0,1 – 0,3 R, wynosząc odpowiednio 53,66 kg/m³, 53,51 kg/m³ i 53,08 kg/m³. Dopiero przy 0,4 R nastąpił wyraźny spadek do 46,06 kg/m³, a przy 0,5 R do 40,89 kg/m³.

Taki przebieg wskazuje, że w serii SPPUR/PIR ODE 300 obniżenie wytrzymałości mechanicznej przy niskich udziałach ekopoliolu nie może być wyjaśniony wyłącznie zmniejszeniem gęstości. Przy 0,1 R gęstość była tylko o około 1,1 % niższa od referencyjnej, podczas gdy wytrzymałość mechaniczna była niższa o około 10,2 %. Przy 0,3 R różnica w gęstości wynosiła około 2,2 %, natomiast wytrzymałość była już niższa o około 17,9 %.

W przypadku serii pianek ODE 300 już niewielki udział ekopoliolu wpływał na strukturę chemiczną matrycy, nawet jeżeli nie powodował jeszcze znaczącej zmiany jej gęstości.

Różnice pomiędzy wytrzymałością mechaniczną wewnątrz serii pianek ODE 500.1 – ODE 500.5; ODE 400.1 – ODE 400.5; ODE 300.1 – ODE 300.5 należy interpretować również w kontekście ilości GDE zastosowanego podczas transestryfikacji PLA. Zmiana tego stosunku wpływa na stopień rozszczepienia łańcuchów PLA, długość powstających oligomerów, zawartość grup końcowych –OH, masę molową, lepkość oraz funkcyjność ekopoliolu.

W badaniach dotyczących ekopolioli PLA na bazie GDE (ODE 500, ODE 400, ODE 300) wykazano, że zmniejszenie ilości GDE prowadziło do wzrostu lepkości i masy molowej oraz zmniejszenia liczby hydroksylowej i funkcyjności. W konsekwencji otrzymywano ekopoliole o większym udziale dłuższych, bardziej liniowych fragmentów pochodzących od PLA.

Taka struktura jest szczególnie istotna dla pianek SPPUR/PIR, ponieważ zmniejszenie funkcyjności polioliu ogranicza możliwość tworzenia przestrzennie rozwiniętej sieci polimerowej. Jednocześnie bardziej liniowe segmenty GDE wbudowane w cząsteczkę PLA

zwiększają elastyczność segmentów matrycy i nadają jej większą podatność na deformację. W efekcie materiał wykazuje mniejszą odporność na obciążenie ściskające.

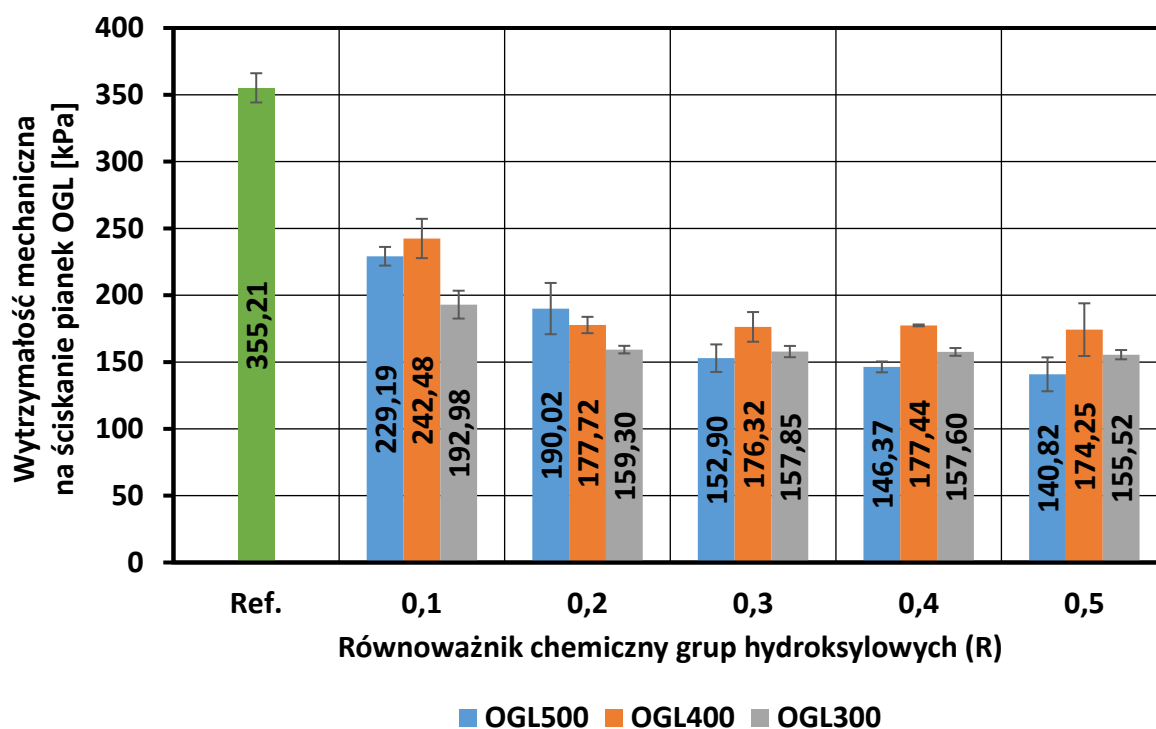
Mechanizm ten bardzo dobrze odpowiada zachowaniu serii pianek ODE 300. Zmniejszenie ilości GDE w ekopoliolu ODE 300 w stosunku do ODE 400 prowadzi do uzyskania ekopoliolu o większym udziale struktur oligomerów PLA. W rezultacie seria pianek ODE 300 powoduje wyraźniejszy spadek wytrzymałości mechanicznej przy kolejnych poziomach zastąpienia równoważnika chemicznego polioliu petrochemicznego Rokopolu RF – 551.

W obrębie poszczególnych serii obserwuje się silną zależność pomiędzy gęstością pozorną i wytrzymałością mechaniczną na ściskanie, jednak nie jest ona uniwersalna dla wszystkich ekopolioli.

W seriach pianek ODE 400 i ODE 300 spadkowi gęstości przy wysokich udziałach ekopoliolu towarzyszy bardzo wyraźne zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej. Jest to klasyczne zachowanie SPPUR/PIR. Zmniejszenie ilości fazy stałej przypadającej na jednostkę objętości (ze względu na zmniejszenie gęstości pozornej) ogranicza zdolność materiału do przenoszenia obciążeń. W przypadku serii pianek ODE 400 spadek gęstości pomiędzy 0,1 R i 0,5 R wyniósł około 21,3 %, a wytrzymałości mechanicznej około 22,1 %. Dla serii pianek ODE 300 analogiczne wartości wynosiły odpowiednio 23,8 % i 24,5 %. Wskazuje to na bardzo zbliżoną skalę zmian obu parametrów.

W przypadku serii pianek ODE 500 zależność jest jednak bardziej złożona. Pomędzy 0,1 R i 0,5 R gęstość zmniejszyła się o około 15,9 %, natomiast wytrzymałość mechaniczna o około 18,1 %. Jednocześnie w stosunku do pianki referencyjnej przy 0,5 R gęstość zmniejszyła się aż o 42,1 %, podczas gdy wytrzymałość mechaniczna tylko o 14,7%. Jest to cecha serii pianek ODE 500, która pozwala uzyskać pianki o znacznie niższej gęstości przy relatywnie niewielkim spadku wytrzymałości mechanicznej [187].

Na rysunku 41 przedstawiono wyniki wytrzymałości mechanicznej na ściskanie sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli OGL.



Rys. 41. Wytrzymałość mechaniczna sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopoliole OGL

Wyniki wytrzymałości na ściskanie SPPUR/PIR modyfikowanych ekopoliołami otrzymanymi w procesie glicerolizy PLA wykazywały zależność od wzrostu równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliołu oraz jego budowy chemicznej. Wartość dla pianki referencyjnej, zawierającej petrochemiczny poliol Rokopol RF – 551, wynosiła 355,21 kPa. Zastąpienie części poliolu petrochemicznego ekopoliołami OGL prowadziło do zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie we wszystkich badanych seriach. W przypadku serii pianek OGL 500 wytrzymałość mechaniczna zmniejszała się z 229,19 kPa przy 0,1 R do 140,82 kPa przy 0,5 R, natomiast dla pianek OGL 400.5 i OGL 300.5 wartości końcowe wynosiły odpowiednio 174,25 kPa i 155,52 kPa. Największa zmiana we wszystkich seriach występowała pomiędzy 0,1 R i 0,2 R, po czym dla pozostałych pianek w serii OGL 400 i OGL 300 obserwowano względną stabilizację wyników wytrzymałości mechanicznej.

Zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie było powiązane ze spadkiem gęstości pozornej, jednak zależność ta nie miała charakteru proporcjonalnego. Szczególnie wyraźnie obserwowano to dla serii pianek OGL 500, gdzie zmniejszenie gęstości względem materiału referencyjnego wynosiło od 10,7 % do 27,9 %, podczas gdy wytrzymałość mechaniczna zmniejszyła się od 35,5 % do 60,4 %. Ponadto w zakresie 0,3 – 0,5 R gęstość pianek OGL 500 praktycznie stabilizowała się na poziomie około 39 kg/m³ – 41 kg/m³, podczas gdy wytrzymałość nadal malała. Wskazuje to, że zmiany właściwości mechanicznych nie były determinowane wyłącznie ilością materiału polimerowego w jednostce objętości, lecz również

budową chemiczną matrycy SPPUR/PIR i morfologią komórkową. Literatura potwierdza, że gęstość jest jednym z najważniejszych czynników determinujących wytrzymałość na ściskanie sztywnych pianek PUR, istotną rolę odgrywają także wielkość i kształt komórek, ich anizotropia, zawartość komórek zamkniętych oraz stopień usieciowania matrycy, które zostaną omówione w dalszej części pracy [193].

Porównanie poszczególnych ekopolioli wskazuje na istotny wpływ stosunku PLA : glicerol zastosowanego podczas otrzymywania ekopoliolu. Przy 0,5 R najwyższą wytrzymałość wykazywała pianka OGL 400 (174,25 kPa), następnie OGL 300 (155,52 kPa) i OGL 500 (140,82 kPa), mimo że pianka OGL 500 charakteryzowała się najniższą gęstością pozorną ($39,15 \text{ kg/m}^3$). Zależność ta wskazuje, że zmiana ilości glicerolu podczas procesu glicerolizy modyfikuje strukturę oligomerolu w sposób wpływający na końcowy stopień usieciowania i zdolność matrycy do przenoszenia obciążeń.

W obrębie poszczególnych serii pianek OGL czasy technologiczne pozostawały praktycznie niezmiennie, podczas gdy wytrzymałość zmieniała się znacząco. Oznacza to, że zmiany właściwości mechanicznych związane są z wpływem ekopolioli na mikrostrukturę materiału, stopień usieciowania oraz sposób przenoszenia obciążenia przez ściany komórkowe.

Porównując wytrzymałość na ściskanie pianek modyfikowanych ekopoliolami OGL otrzymanymi w procesie glicerolizy PLA, z analogicznymi układami ODE, w których czynnikiem glikolizującym był glikol dietylenowy w całym analizowanym zakresie udziału ekopoliolu pianki ODE wykazywały wyższą wytrzymałość na ściskanie niż odpowiadające im pianki OGL. Różnica ta była obserwowana już przy 0,1 R i utrzymywała się aż do 0,5 R. Dla serii pianek OGL 500 wytrzymałość mechaniczna była niższa od odpowiedniej serii pianek ODE 500 o około 38 % przy 0,1 R oraz 53 – 55 % przy 0,2 R – 0,5 R. W przypadku pianek OGL 400 różnice wynosiły odpowiednio około 32 – 50 %, natomiast dla pianek OGL 300 około 35 – 48 %. Zastąpienie GDE glicerolem podczas otrzymywania ekopolioli powodowało wyraźne obniżenie zdolności pianek do przenoszenia obciążenia ściskającego.

Najbardziej interesujący wniosek wynika jednak z jednoczesnego zestawienia wytrzymałości na ściskanie i gęstości pozornej. W przypadku pianek OGL obserwowano systematyczne zmniejszanie gęstości wraz ze wzrostem udziału ekopoliolu, któremu towarzyszył spadek wytrzymałości. Taka zależność jest zgodna z ogólnym zachowaniem sztywnych pianek PUR/PIR, dla których wzrost gęstości zazwyczaj prowadzi do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie.

Jednak bezpośrednie porównanie pianek ODE i OGL pokazuje, że różnica w otrzymanych wartościach wytrzymałości mechanicznej na ściskanie nie może być wyjaśniona wyłącznie różnicą gęstości. Przy 0,5 R pianka ODE 500 charakteryzowała się gęstością zaledwie 31,43 kg/m³, podczas gdy pianka OGL 500.5 miała wyższą gęstość 39,15 kg/m³. Mimo to wytrzymałość mechaniczna pianki ODE 500.5 wynosiła 303,16 kPa, a pianki OGL 500.5 tylko 140,82 kPa.

Oznacza to, że pianka ODE 500.5 miała jednocześnie mniejszą gęstość i ponad dwukrotnie wyższą wytrzymałość na ściskanie niż pianka OGL 500.5. W tym przypadku znaczenie odgrywała nie sama gęstość, lecz chemiczna struktura ekopoliołu oraz wynikająca z niej struktura sieci PUR/PIR i morfologia komórkowa.

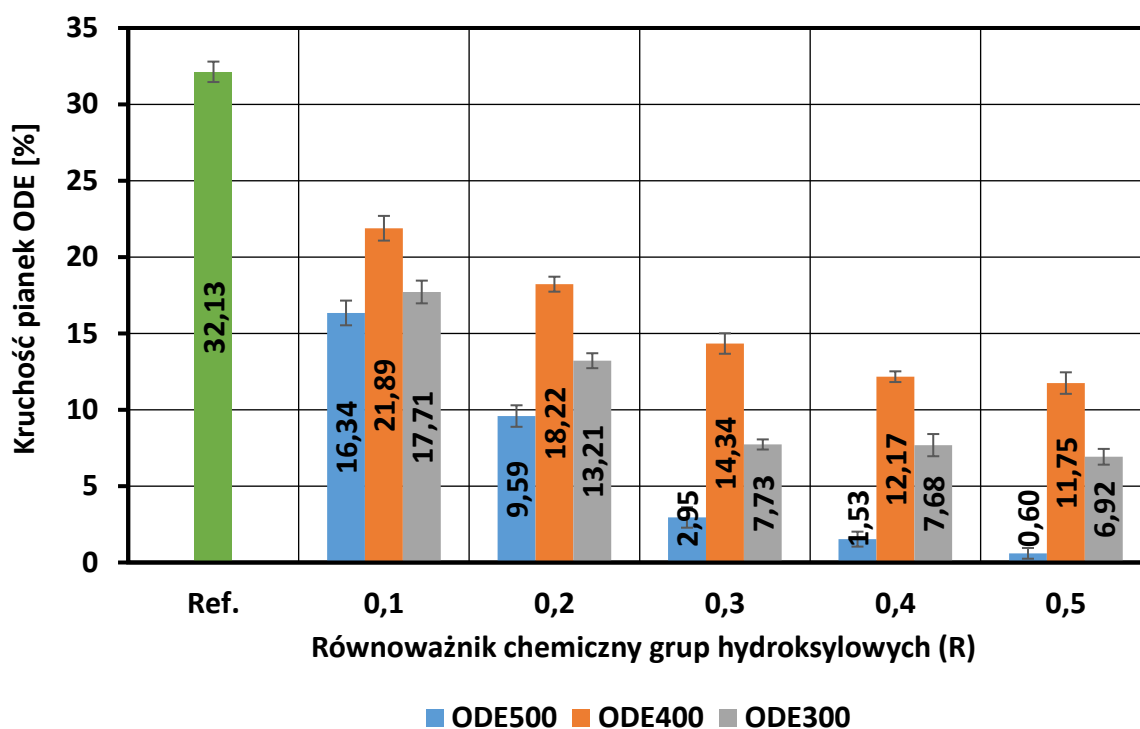
Porównanie pianek modyfikowanych ekopoliołami otrzymanymi w procesie transestryfikacji PLA z wykorzystaniem GDE i GL wykazało jednoznaczny wpływ rodzaju czynnika transestryfikującego na właściwości mechaniczne materiałów. W całym analizowanym zakresie udziału ekopoliołu pianki na bazie ekopoliołu ODE charakteryzowały się wyższą wytrzymałością na ściskanie niż odpowiadające im pianki na bazie ekopoliołu OGL.

W konsekwencji zmianę czynnika transestryfikującego z GDE na GL należy traktować jako narzędzie do projektowania właściwości ekopoliołu. GDE sprzyjał uzyskaniu pianek o wysokiej wytrzymałości przy niskiej gęstości, podczas gdy GL prowadził do uzyskania układów piankowych o krótszych czasach technologicznych i znacznej redukcji gęstości, lecz kosztem wytrzymałości mechanicznej.

14.2.5 Kruchość

Kruchość jest istotnym parametrem charakteryzującym odporność sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na uszkodzenia mechaniczne związane z uderzeniami, ścieraniem i usuwaniem fragmentów struktury komórkowej. W przeciwieństwie do wytrzymałości na ściskanie, która opisuje zdolność materiału do przenoszenia obciążenia, kruchość odnosi się do podatności struktury komórkowej i matrycy polimerowej na degradację mechaniczną. Parametr ten określa się na podstawie procentowego ubytku masy próbek poddanych oddziaływaniu uderzeń mechanicznych [178]. Niższa wartość oznacza korzystniejszą odporność na niszczenie matrycy poliuretanowej.

Wprowadzenie do formulacji wraz z ekopoliołami liniowych segmentów GDE lub GL wbudowanych w cząsteczkę PLA powoduje zwiększenie elastyczności matrycy poliuretanowej. W konsekwencji prowadzi to do obniżenia kruchości wszystkich otrzymanych SPPUR/PIR. Zależność tego parametru od równoważnika chemicznego grup hydroksylowych wprowadzanego do formulacji wraz z ekopoliołami ODE i OGL przedstawiono na rysunku 42 i 43.



Rys. 42. Kruchość sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli ODE

Pianka referencyjna, zawierająca wyłącznie petrochemiczny polioli Rokopol RF – 551, charakteryzowała się kruchością na poziomie 32,13 %. Wprowadzenie ekopolioli otrzymanych w wyniku glikolizy PLA z zastosowaniem GDE prowadziło każdorazowo do zmniejszenia tego parametru we wszystkich analizowanych seriach. Efekt był szczególnie widoczny dla serii pianek ODE 500.

W przypadku serii pianek ODE 500 kruchość zmniejszała się z 16,34 % przy 0,1 R do zaledwie 0,60 % przy 0,5 R. Oznacza to redukcję względem materiału referencyjnego odpowiednio o około 49,1 % i 98,1 %. Już przy 0,2 R kruchość wynosiła 9,59 %, przy 0,3 R 2,95 %, natomiast przy 0,4 R 1,53 %.

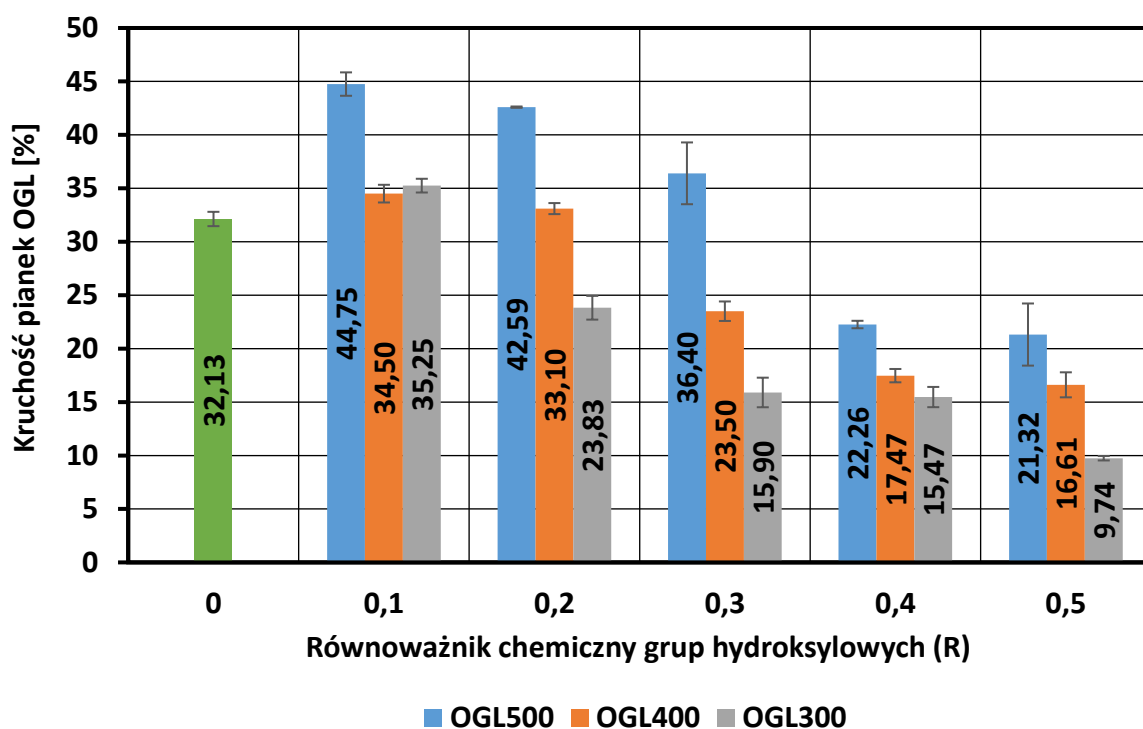
Kruchość malała wraz ze wzrostem równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliolu ODE 500 w formulacji, podczas gdy analizowana wytrzymałość na ściskanie wykazywała dla tej serii maksimum przy 0,1 R, a następnie stopniowo się zmniejszała. Zastosowanie ekopoliolu ODE 500 spowodowało jednocześnie zmniejszenie gęstości, zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie oraz bardzo silne zmniejszenie kruchości. Takie zachowanie wskazuje wzrost elastyczności matrycy poliuretanowej [194]. Wraz ze wzrostem równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliolu struktura stawała się mniej podatna na pęknięcia fragmentów matrycy, mimo że jednocześnie zmniejszyła się jej zdolność do przenoszenia obciążenia ściskającego (spadek wytrzymałości na ściskanie).

Jest to zgodne ze zwiększającym się udziałem segmentów bardziej elastycznych pochodzących z ekopoliołu PLA na bazie GDE. Wprowadzenie struktur oligomerów ekopoliołu do układu opartego na Rokopolu RF – 551 zwiększa udział segmentów o większej elastyczności, ograniczając sztywny charakter usieciowanej matrycy.

W serii pianek ODE 400 również obserwowano zmniejszanie kruchości, jednak efekt był mniejszy niż dla serii pianek ODE 500. Wartość tego parametru zmniejszała się z 21,89 % przy 0,1 R, przez 18,22 %, 14,34 %, 12,17 %, do 11,75 % przy 0,5 R. W stosunku do pianki referencyjnej oznacza to redukcję kruchości o około 31,9 % przy 0,1 R, aż o 63,4 % przy 0,5 R.

Charakterystyczne wyniki kruchości uzyskuje się przy 0,4 – 0,5 R dla pianek ODE 400, gdzie gęstość pozorna zmniejszała się bardzo wyraźnie, odpowiednio do 45,30 kg/m³ i 42,62 kg/m³, podobnie jak wytrzymałość na ściskanie, która obniżała się do 280,62 kPa i 275,06 kPa. Kruchość natomiast nadal malała, choć już znacznie wolniej w serii, bo do 12,17 % i 11,75 %. Obniżenie gęstości i wytrzymałości na ściskanie nie prowadziło do pogorszenia odporności na uderzenia mechaniczne. Struktura stawała się mniej krucha, ponieważ matryca poliuretanowa była coraz bardziej elastyczna w miarę zwiększania równoważnika chemicznego grup hydroksylowych, a co za tym idzie zwiększania zawartości ekopoliołu w formulacji zawierającego segmenty o większej elastyczności pochodzących od GDE.

Seria pianek ODE 300 wykazywała wartości kruchości pośrednie pomiędzy serią ODE 500 i ODE 400. Kruchość wynosiła 17,71 % przy 0,1 R, 13,21 % przy 0,2 R, 7,73 % przy 0,3 R, 7,68 % przy 0,4 R oraz 6,92 % przy 0,5 R. W porównaniu z pianką referencyjną oznacza to redukcję kruchości odpowiednio o około 44,9 %, 58,9 %, 75,9 %, 76,1 % i 78,5 %. Charakterystyczne jest zrównanie wyników pomiędzy 0,3 i 0,4 R. Kruchość praktycznie się nie zmieniała i wynosiła odpowiednio 7,73 % i 7,68 %. Dopiero przy 0,5 R nastąpiło dalsze zmniejszenie tego parametru do 6,92 %.



Rys. 43. Kruchość sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopolioli OGL

Kruchość pianek SPPUR/PIR modyfikowanych ekopoliolami otrzymanymi w procesie glicerolizy PLA wykazywała wyraźną zależność zarówno od udziału ekopoliolu (wzrostu równoważnika chemicznego), jak i od rodzaju zastosowanego ekopoliolu. Pianka referencyjna otrzymana z wykorzystaniem Rokopolu RF – 551 charakteryzowała się kruchością na poziomie 32,13 %. Wprowadzenie ekopoliolu OGL 500 do formulacji początkowo powodowało wzrost tego parametru do 44,75 % przy 0,1 R i 42,59 % przy 0,2 R, natomiast dalsze zwiększanie udziału ekopoliolu prowadziło do wyraźnego zmniejszenia kruchości, osiągającej 21,32 % przy 0,5 R. W przypadku serii pianek OGL 400 obserwowano bardziej regularny spadek kruchości od 34,50 % do 16,61 %, natomiast seria pianek OGL 300 wykazywała najbardziej korzystną zależność od 35,25 % przy 0,1 R do 9,74 % przy 0,5 R. Oznacza to, że najwyższy udział ekopoliolu OGL 300 prowadził do redukcji kruchości o około 70 % względem materiału referencyjnego.

Obniżenie wartości kruchości pianek OGL nie zależy tylko od zmiany gęstości pozornej. Seria pianek OGL 400 dla której w zakresie 0,2 R – 0,5 R gęstość zmieniała się z 44,95 kg/m³ do 43,84 kg/m³, podczas gdy kruchość zmniejszała się z 33,10 % do 16,61 %. Analogicznie dla serii pianek OGL 300 obniżenie gęstości z 41,74 kg/m³ do 40,43 kg/m³ związane było ze spadkiem kruchości z 23,83 % do 9,74 %. Obniżenie kruchości pianek zależy również od budowy chemicznej ekopoliolu, stopnia usieciowania matrycy oraz morfologii komórkowej. Dane literaturowe potwierdzają,

że kruchość sztywnych pianek PUR zależy od kombinacji gęstości, struktury komórkowej i właściwości matrycy poliuretanowej, a nie od pojedynczego parametru [193].

Porównując kruchość z wytrzymałością na ściskanie przy 0,5 R pianka OGL 500 wykazywała wytrzymałość 140,82 kPa i kruchość 21,32 %, pianka OGL 400 odpowiednio 174,25 kPa i 16,61 %, natomiast pianka OGL 300 155,52 kPa i 9,74%. Najkorzystniejszą kombinację właściwości uzyskano zatem dla serii pianek OGL 300, która pomimo niższej wytrzymałości na ściskanie niż pianki OGL 400 wykazały najmniejszą kruchość matrycy poliuretanowej. Wytrzymałość na ściskanie i kruchość opisują odmienne aspekty zachowania struktury komórkowej. Wytrzymałość jest związana przede wszystkim ze zdolnością żeberk i ścian komórkowych do przenoszenia obciążenia, natomiast kruchość odzwierciedla ich podatność na lokalne pękanie i wykruszanie materiału [195].

Porównanie z serią pianek ODE wskazuje dodatkowo na znaczenie rodzaju czynnika transestryfikującego. Przy 0,5 R kruchość pianki ODE 500 wynosiła zaledwie 0,60 %, ODE 400 11,75 %, a ODE 300 6,92 %, podczas gdy dla analogicznych pianek OGL wartości wynosiły odpowiednio 21,32 %, 16,61 % i 9,74 %. Największą różnicę obserwowano dla serii 500,5, dla której zastosowanie GDE zamiast GL prowadziło do ponad 35 – krotnego zmniejszenia kruchości. Efekt ten występował równocześnie z korzystniejszymi właściwościami mechanicznymi. Przy 0,5 R pianka ODE 500 charakteryzowała się gęstością 31,43 kg/m³, wytrzymałością mechaniczną 303,16 kPa i kruchością 0,60 %, podczas gdy pianka OGL 500.5 wykazywała odpowiednio 39,15 kg/m³, 140,82 kPa i 21,32%. Produkt glikolizy PLA otrzymany z wykorzystaniem GDE tworzył układ znacznie bardziej odporny zarówno na obciążenie ściskające, jak i na uderzenia mechaniczne wpływające na kruchość materiału.

Różnice pomiędzy kruchością pianek dla serii OGL i ODE zależą od budowy oligomeroli powstałych podczas procesów transestryfikacji. Glicerol jako związek trójfunkcyjny tworzy bardziej rozgałęzioną strukturę produktów transestryfikacji PLA, podczas gdy dwufunkcyjny GDE sprzyja powstawaniu struktur o różnej długości segmentów PLA i funkcyjności. Różnice te wpływają na reaktywność z izocyjanianem, stopień usieciowania oraz lepkość przedmieszki, a w konsekwencji na morfologię komórkową i grubość ścian komórkowych, co opisano w kolejnych rozdziałach [195].

14.2.6 Przyspieszone starzenie

Proces przyspieszonego starzenia przeprowadza się w celu sprawdzenia jakości materiału poliuretanowego po założonym czasie użytkowania. Odporność na przyspieszone starzenie stanowi istotny parametr oceny materiałów przeznaczonych do zastosowań termoizolacyjnych, w których długotrwała stabilność wymiarowa i zachowanie struktury komórkowej mają bezpośredni wpływ na właściwości użytkowe. Dzięki symulacji starzenia w skróconym czasie (24 do 72 h) określa się zmianę wymiarów liniowych, objętości geometrycznej i masy. W tak krótkim czasie zachodzą największe zmiany wspomnianych parametrów. Parametry te pozwalają rozdzielić trzy potencjalnie różne mechanizmy degradacji: deformację i destabilizację struktury komórkowej, zmiany objętości związane m.in. z migracją poroforu oraz utratę składników lotnych lub produktów degradacji matrycy polimerowej. Porównując uzyskane wyniki po termostatowaniu z wynikami przed badaniem uzyskuje się odpowiednie zmiany starzeniowe. Wyniki przyspieszonego starzenia dla sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych na bazie ekopoliolu ODE i OGL przedstawiono w tabeli 19 i 20.

Tabela 19. Wyniki przyspieszonego starzenia SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE

Symbol pianki	Zmiany wymiarów liniowych [%]	Zmiany objętości geometrycznej [%]	Ubytek masy [%]
Ref.	1,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	4,0 ± 0,2
ODE 500.1	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,2	0,9 ± 0,1
ODE 500.2	1,2 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,7 ± 0,2
ODE 500.3	1,0 ± 0,1	1,7 ± 0,4	2,3 ± 0,4
ODE 500.4	0,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,3 ± 0,3
ODE 500.5	0,4 ± 0,1	1,4 ± 0,3	3,2 ± 0,4
ODE 400.1	1,0 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,7
ODE 400.2	1,1 ± 0,3	1,9 ± 0,3	3,6 ± 1,3
ODE 400.3	1,1 ± 0,2	2,0 ± 0,3	5,0 ± 2,6
ODE 400.4	1,4 ± 0,2	2,2 ± 0,2	6,4 ± 2,8
ODE 400.5	1,5 ± 0,3	2,4 ± 0,2	6,0 ± 2,8
ODE 300.1	0,2 ± 0,1	1,2 ± 0,2	1,6 ± 0,3
ODE 300.2	0,2 ± 0,1	1,5 ± 0,3	2,8 ± 1,5
ODE 300.3	0,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	5,0 ± 0,7
ODE 300.4	0,5 ± 0,2	1,7 ± 0,2	5,9 ± 2,0
ODE 300.5	0,8 ± 0,2	1,9 ± 0,3	6,6 ± 2,0

Pianka referencyjna, zawierająca wyłącznie petrochemiczny polioli Rokopol RF – 551, wykazywała zmianę wymiarów liniowych na poziomie 1,5 % ± 0,1 %, zmianę objętości geometrycznej 3,0 % ± 0,1% oraz ubytek masy 4,0 % ± 0,2%. Wprowadzenie ekopolioli otrzymanych w wyniku transestryfikacji PLA glikolem dietylenowym prowadziło do zróżnicowania odporności starzeniowej w zależności od rodzaju ekopoliolu, jak i jego udziału w formulacji.

Starzenie sztywnych pianek PUR jest zjawiskiem wieloczynnikowym i obejmuje migrację poroforu, zmiany ciśnienia w komórkach, dyfuzję tlenu i wilgoci oraz degradację

termo-oksydacyjną matrycy polimerowej. Badania dotyczące mechanizmu starzenia pianek wskazują, że istotną rolę odgrywa morfologia fazowa twardych segmentów poliuretanu oraz stopień ich separacji, który wpływa na odporność materiału na działanie temperatury i wilgoci [196].

Najbardziej korzystne zachowanie względem pianki referencyjnej wykazywała seria pianek ODE 500, otrzymana przy stosunku PLA : GDE = 1 : 0,5. Już przy 0,1 R zmiana wymiarów liniowych wynosiła jedynie 1,3 %, natomiast zmiana objętości geometrycznej 1,5 %, a ubytek masy 0,9 %. Wraz ze wzrostem udziału ODE 500 obserwowano dalszą poprawę stabilności wymiarowej materiału.

Przy 0,5 R dla pianki ODE 500 zmiana wymiarów liniowych wynosiła zaledwie $0,4 \pm 0,1$ %, zmiana objętości geometrycznej $1,4 \pm 0,3$ %, natomiast ubytek masy $3,2 \pm 0,4$ %. W odniesieniu do pianki referencyjnej odpowiada to zmniejszeniu zmian wymiarów liniowych o około 73 %, zmian objętości geometrycznej o około 53 % oraz ubytku masy o około 20 %.

Poprawa stabilności wymiarowej pianek ODE 500 występowała już przy niewielkim udziale ekopoliolu. W zakresie 0,1 R – 0,5 R zmiana wymiarów liniowych zmniejszała się z 1,3 % do 0,4 %, a zmiana objętości geometrycznej utrzymywała się w zakresie 1,4 % – 1,9 %. Wzrost wartości ubytku masy przy najwyższym poziomie równoważnika chemicznego grup hydroksylowych pozostawał niższy niż dla pianki referencyjnej.

Pianka SPPUR/PIR ODE 500.5 charakteryzowała się największym stopniem stabilności struktury przestrzennej podczas oddziaływania podwyższonej temperatury. Oznacza to, że w przypadku tej pianki uzyskano korzystną kombinację niskiej gęstości wynoszącej $31,43 \text{ kg/m}^3$, wysokiej wytrzymałości mechanicznej 303,16 kPa, bardzo niskiej kruchości 0,6 % oraz wysokiej stabilności wymiarowej podczas starzenia 0,4 %.

Wszystkie pianki ODE 500 charakteryzowały się wydłużonymi czasami technologicznymi: czas startu wynosił 12 s, żelowania 22 s, suchego lica 25 s, a swobodnego wzrostu 42 s. Pomimo wydłużenia czasu wzrostu pianki w porównaniu do pianki referencyjnej nie obserwowano zwiększonej podatności na zmianę wymiarów liniowych podczas przyspieszonego starzenia. Wydłużony czas swobodnego wzrostu pianek ODE 500 umożliwiał stopniowy rozwój i stabilizację struktury komórkowej.

Odmienne przebiegi obserwowano dla serii pianek ODE 400. Przy 0,1 R zmiana wymiarów liniowych wynosiła 1,0 %, a zmiana objętości geometrycznej 1,8 %, czyli wartości niższe niż dla pianki referencyjnej. Ubytek masy wynosił 1,8 %, a więc był również niższy niż w przypadku pianki referencyjnej.

Wraz ze zwiększaniem równoważnika chemicznego grup hydroksylowych pianek ODE 400 sytuacja ulegała jednak zmianie. Przy 0,2 R zmiana wymiarów wynosiła

1,1 %, zmiana objętości 1,9 %, a ubytek masy wzrastał do 3,6 %. Przy 0,3 R ubytek masy osiągnął już 5,0 %, a przy 0,4 R 6,4 %. Najwyższy poziom zastąpienia, 0,5 R, charakteryzował się ubytkiem masy 6,0 %. Jednocześnie zmiany wymiarów liniowych i objętości dla 0,4 R i 0,5 R pozostawały odpowiednio na poziomie 1,4 %, 1,5 % oraz 2,2 %, 2,4 %. Wysoki udział ekopoliolu ODE 400 przy 0,4 R i 0,5 R nie powodował gwałtownego rozpadu struktury pianki, ale prowadził do zwiększonej utraty masy. Było to związane z migracją poroforu niż z degradacją ich struktury.

Dla pianek ODE 300 przy 0,1 R zmiana wymiarów liniowych wynosiła 0,2 %, zmiana objętości 1,2 %, a ubytek masy 1,6 %. Wartości te są korzystniejsze niż dla materiału referencyjnego. Przy 0,2 R uzyskano odpowiednio 0,2 %, 1,5 % oraz 2,8 %. Przy dalszym zwiększaniu równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliolu ODE 300 następował wzrost ubytku masy do 5,0 % przy 0,3 R, 5,9 % przy 0,4 R i aż 6,6 % przy 0,5 R. Zmiany wymiarów liniowych osiągnęły maksymalnie 0,8 %, natomiast zmiana objętości geometrycznej nie przekroczyła 1,9 %. Seria pianek ODE 300 wykazywała bardzo dobrą stabilność wymiarową, ale wyraźnie większym ubytkiem masy przy wysokim udziale ekopoliolu.

Zróznicowanie wyniki przyspieszonego starzenia pianek ODE 500, ODE 400 i ODE 300 związane są z budową chemiczną zastosowanych ekopolioli. Pianki na bazie ekopoliolu ODE 300 zawierają większy udział dłuższych liniowych segmentów poliestrowych pochodzących z PLA, a także niższą koncentrację grup uretanowych (ze względu na niższą funkcjonalność ekopoliolu) niż w przypadku pianek na bazie ekopoliolu ODE 400 i ODE 500. Wprowadzenie takiego ekopoliolu do formulacji prowadzi do zmniejszenia stopnia usieciowania matrycy SPPUR/PIR, a także ograniczenia deformacji związanej z migracją środka porotwórczego.

Wyniki przyspieszonego starzenia dla sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyanurowych na bazie ekopoliolu OGL przedstawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Wyniki przyspieszonego starzenia SPPUR/PIR na bazie ekopoliole OGL

Symbol pianki	Zmiany wymiarów liniowych [%]	Zmiany objętości geometrycznej [%]	Ubytek masy [%]
Ref.	1,5 ± 0,1	3,0 ± 0,1	4,0 ± 0,2
OGL 500.1	0,5 ± 0,3	2,8 ± 0,2	1,2 ± 0,1
OGL 500.2	0,3 ± 0,3	1,7 ± 0,7	1,0 ± 0,2
OGL 500.3	0,4 ± 0,2	0,9 ± 0,2	1,4 ± 0,4
OGL 500.4	0,5 ± 0,2	2,0 ± 0,1	0,7 ± 0,3
OGL 500.5	1,1 ± 0,2	2,7 ± 0,1	1,3 ± 0,4
OGL 400.1	0,8 ± 0,6	2,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1
OGL 400.2	0,6 ± 0,1	1,9 ± 0,4	1,5 ± 0,3
OGL 400.3	1,4 ± 0,1	2,9 ± 0,2	1,9 ± 0,6
OGL 400.4	0,8 ± 0,2	3,0 ± 0,8	2,6 ± 0,8
OGL 400.5	1,1 ± 0,2	2,9 ± 0,8	3,0 ± 0,8
OGL 300.1	0,3 ± 0,1	2,8 ± 0,3	1,1 ± 0,3
OGL 300.2	0,7 ± 0,4	1,3 ± 0,8	1,3 ± 0,5
OGL 300.3	0,9 ± 0,3	2,3 ± 0,3	1,5 ± 0,7
OGL 300.4	0,9 ± 0,4	2,9 ± 0,9	2,5 ± 0,3
OGL 300.5	0,8 ± 0,4	2,9 ± 0,9	1,8 ± 0,3

Badane materiały SPPUR/PIR charakteryzowały się zmianami wymiarów liniowych i objętości geometrycznej niższymi niż wyniki dla próbki referencyjnej, odpowiednio 1,5 % i 3,0 %, co jest korzystne z punktu widzenia użytkowego. Dla serii pianek OGL 500 zmiany liniowe wynosiły 0,3 % – 1,1 %, dla OGL 400 0,6 % – 1,4 %, natomiast dla OGL 300 0,3 % – 0,9 %. Zwiększenie udziału ekopoliole nie pogorszyło stabilności wymiarowej. Podobne wyniki uzyskano dla zmian objętości geometrycznej, która wynosiła odpowiednio dla serii pianek OGL 500, OGL 400 i OGL 300 0,9 % – 2,8 %, 1,9 – 3,0 % i 1,3 – 2,9 %. Uzyskane wartości są porównywalne z danymi literaturowymi dla sztywnych pianek PUR zawierających biopoliole, dla których zmiany liniowe po badaniach starzeniowych nie przekraczały 1 % [193].

Największe różnice pomiędzy poszczególnymi seriami uzyskano w odniesieniu do ubytku masy. Seria pianek OGL 500 charakteryzowała się najniższą utratą masy, mieszczącą się w zakresie 0,7 % – 1,4 %. W serii pianek OGL 300 wartości wynosiły 1,1 % – 2,5 %, natomiast seria pianek OGL 400 wykazywała systematyczny wzrost ubytku masy wraz ze wzrostem równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliołu od 0,6 % przy 0,1 R do 3,0 % przy 0,5 R. Wszystkie formułacje pozostawały poniżej wartości referencyjnej wynoszącej 4,0 %.

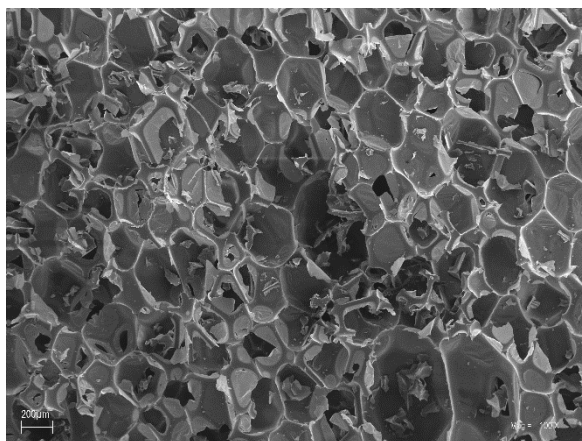
Uzyskane wyniki zależą do budowy chemicznej ekopoliołu otrzymanych przy różnych stosunkach PLA : glicerol. Jest on związkiem trójfunkcyjnym, co wpływa na funkcyjność i strukturę oligomerów powstających podczas transestryfikacji PLA, a tym samym na stopień usieciowania i stabilność termiczną końcowej matrycy SPPUR/PIR. Brak jednoznacznej zależności pomiędzy udziałem ekopoliołu, a zmianami wymiarów liniowych wskazuje, że o stabilności materiału decydowała nie tylko ilość ekopoliołu, lecz również jego budowa molekularna oraz struktura wytworzonej pianki.

Porównując wyniki starzeniowe serii pianek OGL z wcześniej analizowaną serią pianek ODE w przypadku ODE 500 ubytek masy wzrastał od 0,9 % do 3,2 %, podczas gdy dla OGL 500 pozostawał w zakresie 0,7 % – 1,4 %. Jeszcze wyraźniejszą różnicę obserwowano dla serii 400: pianki ODE 400 wykazywały ubytki masy od 1,8 % do 6,4 %, natomiast OGL 400 od 0,6 % do 3,0 %. Analogicznie, dla pianek ODE 300 ubytek masy osiągał 6,6 %, podczas gdy dla pianek OGL 300 maksymalnie 2,5 %. Wyniki te wskazują, że zastosowanie glicerolu zamiast glikolu dietylenowego podczas recyklingu chemicznego PLA prowadziło do wyraźnego zwiększenia odporności pianek na procesy powodujące utratę masy podczas przyspieszonego starzenia. Efekt ten występował mimo wcześniej stwierdzonej niższej wytrzymałości mechanicznej pianek OGL w porównaniu z piankami ODE.

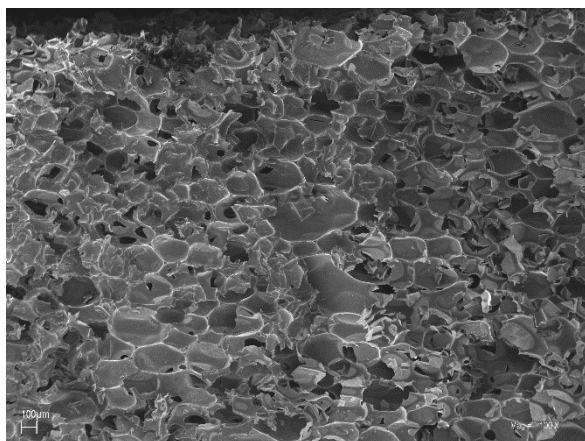
Wyniki wskazują na większą odporność pianek OGL na przyspieszone starzenie w porównaniu z piankami ODE. Wszystkie pianki spełniały kryteria stabilności wymiarowej i ubytku masy w stosunku do pianki referencyjnej, a szczególnie korzystne wyniki uzyskano dla serii pianek OGL 500 pod względem ograniczenia ubytku masy oraz dla serii pianek OGL 300 pod względem stabilności wymiarów liniowych. W porównaniu z serią pianek ODE zastosowanie glicerolu jako czynnika transestryfikującego prowadziło do ograniczenia ubytku masy podczas starzenia. Związane było to z uzyskiwaniem bardziej usieciowanej matrycy poliuretanowej, ze względu na większą funkcyjność ekopoliołu na bazie PLA i GL. Gliceroliza PLA jest sposobem otrzymywania ekopoliołu do pianek SPPUR/PIR o korzystnej odporności na oddziaływanie podwyższonej temperatury [196].

14.2.7 Analiza mikrostruktury

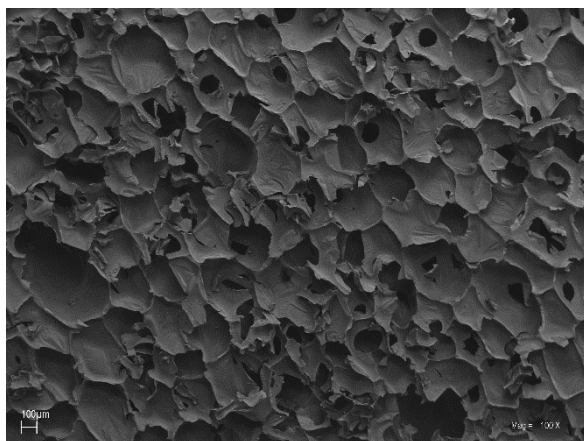
Struktura SPPUR/PIR odpowiada w głównej mierze za właściwości termoizolacyjne i wpływa na wartość współczynnika przewodzenia ciepła λ tych materiałów. Przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) uzyskano mikrografie, które wykorzystano do badania struktury sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych otrzymanych na bazie ekopolioli ODE i OGL. Otrzymane mikrografie przedstawiające strukturę pianki referencyjnej (Ref.) oraz pianek z najmniejszą 0,1 R oraz największą 0,5 R wartością równoważnika chemicznego grup hydroksylowych w poszczególnych seriach SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE i OGL przedstawiono na rysunkach 44 – 56.



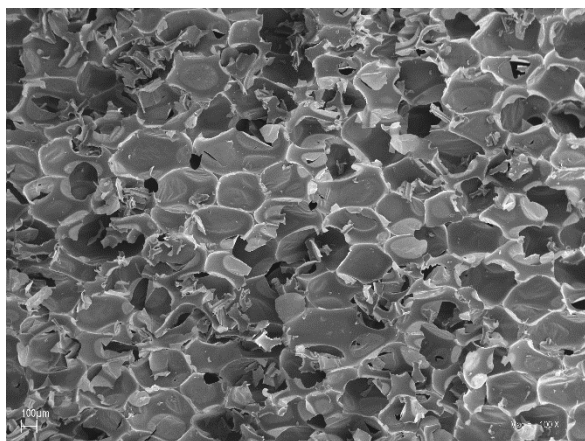
Rys. 44. Mikrografia SEM pianki referencyjnej



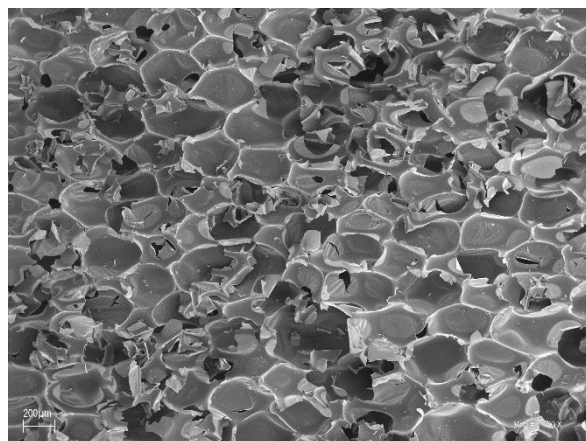
Rys. 45. Mikrografia SEM pianki ODE 500.1



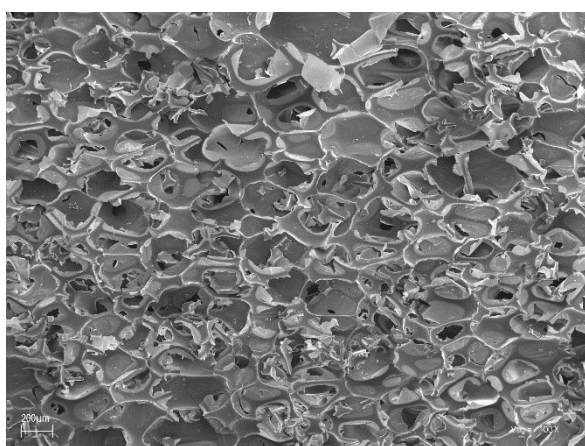
Rys. 46. Mikrografia SEM pianki ODE 500.5



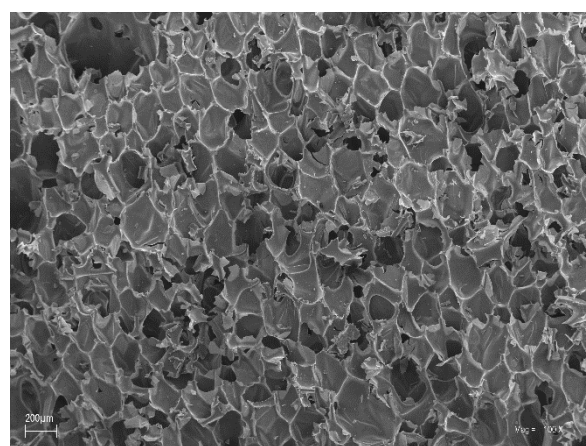
Rys. 47. Mikrografia SEM pianki ODE 400.1



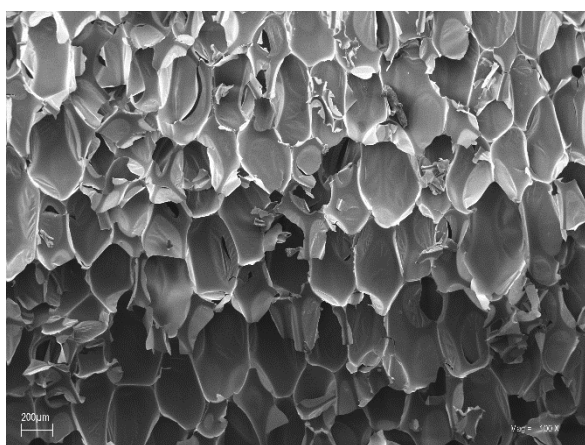
Rys. 48. Mikrografia SEM pianki ODE 400.5



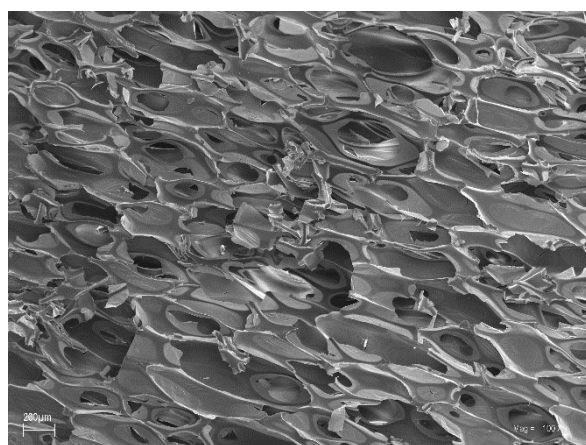
Rys. 49. Mikrografia SEM pianki ODE 300.1



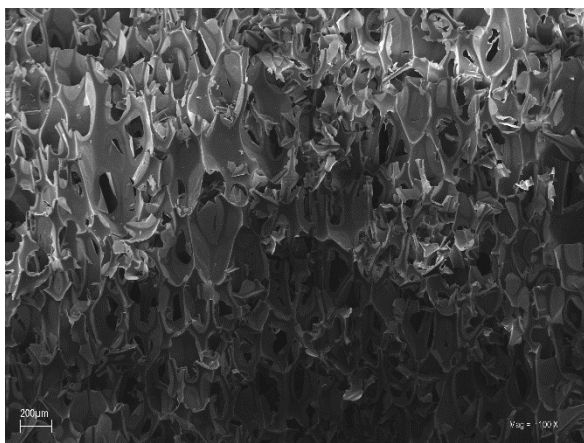
Rys. 50. Mikrografia SEM pianki ODE 300.5



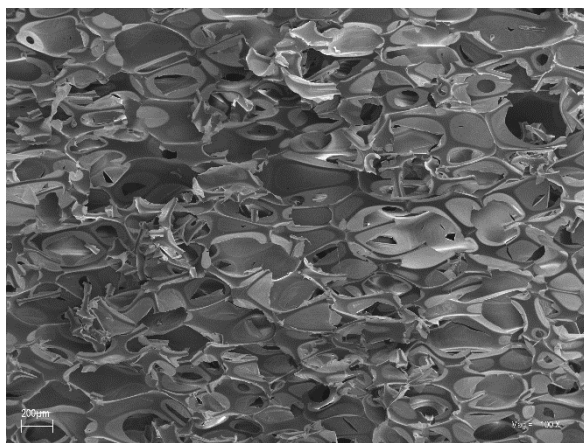
Rys. 51. Mikrografia SEM pianki OGL 500.1



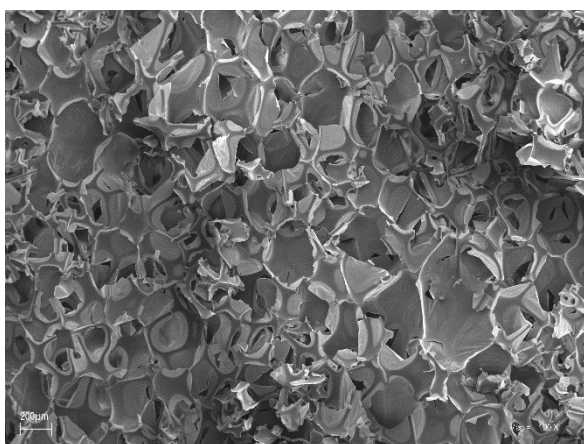
Rys. 52. Mikrografia SEM pianki OGL 500.5



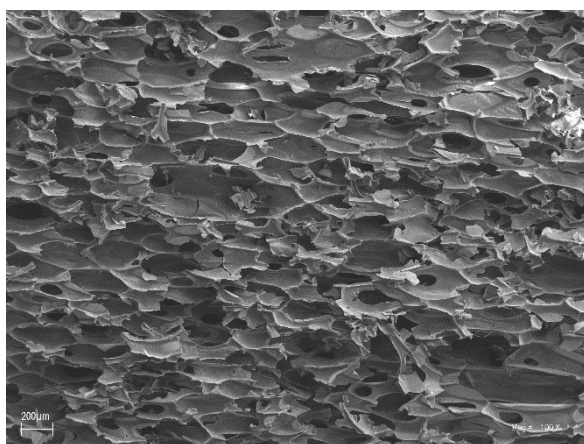
Rys. 53. Mikrografia SEM pianki OGL 400.1



Rys. 54. Mikrografia SEM pianki OGL 400.5



Rys. 55. Mikrografia SEM pianki OGL 300.1



Rys. 56. Mikrografia SEM pianki OGL 300.5

Wyniki analizy statystycznej dotyczącej mikrostruktury otrzymanych SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE i OGL przedstawiono w tabeli 21 i 22. Analiza struktury dotyczyła określenia średniej wielkości komórek, współczynnika zmienności (CV – rozkładu wielkości porów), ilości komórek na jednostkę powierzchni pianki i współczynnika anizotropii geometrycznej (współczynnika kształtu komórek).

Tabela 21. Wyniki analizy statystycznej SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE

Symbol pianki	Średnia wielkość komórek [μm]	Odchylenie standardowe wielkości komórek SD [μm]	Współczynnik zmienności CV [%]	Ilość komórek na jednostkę powierzchni [szt./ mm^2]	Współczynnik anizotropii CAR [-]
Ref.	159,0	76,5	48,1	20,3	1,58
ODE 500.1	118,1	60,5	51,3	27,7	1,61
ODE 500.5	147,1	67,4	45,8	21,3	1,63
ODE 400.1	147,8	67,2	45,5	23,2	1,59
ODE 400.5	133,7	67,6	50,6	23,5	1,64
ODE 300.1	132,0	57,5	43,6	28,2	1,59
ODE 300.5	122,1	51,4	42,1	28,9	1,62

Analiza mikrografii SEM pianki referencyjnej oraz SPPUR/PIR modyfikowanych ekopoliolami ODE 300, ODE 400 i ODE 500 wskazuje, że częściowe zastąpienie polioliu petrochemicznego Rokopolu RF – 551 wpływa na strukturę komórkową, przede wszystkim na ich wielkość, ilość komórek na jednostkę powierzchni oraz współczynnik anizotropii. Pianka referencyjna charakteryzuje się dużymi i niejednorodnymi komórkami o średniej wielkości komórek około 159 μm , przy liczbie około 20,3 komórek $\cdot \text{mm}^{-2}$. Rozkład wielkości porów jest szeroki ($\text{CV} \approx 48\%$), a współczynnik anizotropii na poziomie 1,58 wskazuje na nieregularny i wydłużony kształt komórek.

Wprowadzenie ekopolioli ODE do formulacji SPPUR/PIR prowadzi do „rozdrobnienia” struktury komórkowej, co przejawia się zmniejszeniem średniej wielkości komórek i zwiększeniem ich liczby na jednostkę powierzchni. Najbardziej wyraźny efekt obserwuje się dla serii pianek ODE 300. Przy $R = 0,1$ średnia wielkość komórek wynosi około 132 μm , natomiast przy $R = 0,5$ zmniejsza się do 122 μm , podczas gdy liczba komórek wzrasta odpowiednio z 28,2 szt./ mm^2 do 28,9 szt./ mm^2 . W odniesieniu do pianki referencyjnej oznacza to zmniejszenie średnicy komórek o około 17 % – 23 % oraz zwiększenie ich liczby o około 39 % – 42 %. Korzystna jest jednoczesna redukcja współczynnika zmienności z 43,6 % do 42,1 %, wskazująca na bardziej jednorodną strukturę pianki ODE 300.5.

W serii pianek ODE 400 zmiany są bardziej umiarkowane. Średnia wielkość komórek zmniejsza się z 147,8 μm dla pianki ODE 400.1 do 133,7 μm dla pianki ODE 400.5, natomiast

liczba komórek pozostaje praktycznie stała, na poziomie około 23 – 24 szt./mm². Wskazuje to, że zwiększenie udziału równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliołu ODE 400 wpływa przede wszystkim na ograniczenie wzrostu już powstających komórek, a nie na zwiększenie liczby centrów nukleacji. Struktura ODE 400 pozostaje przy tym zbliżona geometrycznie do referencji, współczynnik anizotropii wynosi około 1,59 – 1,64.

Odminną zależność obserwuje się dla pianek ODE 500. Przy $R = 0,1$ otrzymano najmniejszą średnią wielkość komórek spośród wszystkich analizowanych próbek około 118 μm , przy jednoczesnym zwiększeniu ich liczby do 27,7 szt./mm². Wzrost udziału ekopoliołu ODE 500 do $R = 0,5$ powoduje zwiększenie średniej wielkości komórek do około 147 μm i zmniejszenie liczby komórek do 21,3 szt./mm². Pianki ODE 500 wykazuje zatem nieliniową zależność mikrostruktury od udziału ekopoliołu. Przy wysokim stopniu zastąpienia polioliu petrochemicznego następuje zmiana równowagi pomiędzy szybkością nukleacji, wzrostu komórek i żelowania układu.

Różnice pomiędzy poszczególnymi seriami SPPUR/PIR wskazują, że na mikrostrukturę wpływa nie tylko ilość wprowadzonego ekopoliołu, ale również jego struktura molekularna wynikająca ze stosunku PLA : GDE. Zmiana zawartości GDE wpływa na długość oligomerycznych segmentów PLA, liczbę grup hydroksylowych, masę cząsteczkową, lepkość i reaktywność ekopoliołu. Parametry te determinują szybkość reakcji pomiędzy izocyjanianem, a polioliem oraz izocyjanianem, a wodą i tym samym szybkością nukleacji i wzrostu komórek [190].

Analiza kształtu komórek dowodzi, że zastosowanie ekopoliołu ODE w formulacji SPPUR/PIR nie prowadzi do zmiany anizotropii struktury. Iloraz wysokości (wymiaru komórki zgodnego z kierunkiem wzrostu pianki) do szerokości komórki (wymiaru komórki prostopadłego do kierunku wzrostu pianki) pozostaje w zakresie około 1,59 – 1,64. Oznacza to, że modyfikacja ekopoliołami wpływa przede wszystkim na wielkość komórek i ilość komórek na jednostkę powierzchni, a nie na ich geometrię (współczynnik kształtu komórek).

Najbardziej korzystną pod względem jednorodności i rozkładu wielkości porów w mikrostrukturze wykazuje seria pianek ODE 300, szczególnie pianka ODE 300.5, charakteryzująca się małymi komórkami, ich dużą ilością na jednostkę powierzchni oraz niewielkim zróżnicowaniem anizotropii. Pianka ODE 500.1 również wykazuje bardzo dużą ilość komórek na jednostkę powierzchni, jednak zwiększenie udziału ekopoliołu do $R = 0,5$ prowadzi do częściowego powiększenia komórek. Wyniki wskazują, że optymalizacja struktury komórkowej nie zależy od ilości zastosowanego ekopoliołu, lecz od jego budowy chemicznej i właściwości fizykochemicznych, co stanowi istotny argument

za indywidualnym doбором stosunku PLA : GDE podczas projektowania ekopolioli do pianek SPPUR/PIR.

W tabeli 22 przedstawiono wyniki analizy statystycznej dotyczącej mikrostruktury otrzymanych SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.

Tabela 22. Wyniki analizy statystycznej SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL

Symbol pianki	Średnia wielkość komórek [μm]	Odchylenie standardowe wielkości komórek SD [μm]	Współczynnik zmienności CV [%]	Ilość komórek na jednostkę powierzchni [szt./mm ²]	Współczynnik anizotropii CAR [-]
Ref.	159,0	76,5	48,1	20,3	1,58
OGL 500.1	187,2	91,6	48,9	14,4	1,88
OGL 500.5	152,5	59,8	39,2	23,0	2,35
OGL 400.1	164,0	84,9	51,8	22,8	1,77
OGL 400.5	149,6	60,4	40,4	28,6	2,11
OGL 300.1	151,1	63,1	41,8	24,9	1,86
OGL 300.5	152,7	60,0	39,3	29,9	1,97

Analiza mikrografii SEM pianki referencyjnej oraz SPPUR/PIR modyfikowanych ekopoliolami OGL 300, OGL 400 i OGL 500 wskazuje na znacznie silniejszą modyfikację struktury komórkowej niż obserwowano w przypadku ekopolioli ODE. W szczególności zastosowanie ekopolioli otrzymywanych z wykorzystaniem glicerolu prowadzi do stopniowego rozwoju struktury o charakterze silnie anizotropowym i bardziej zdeformowanym, czego konsekwencją jest wyraźne pogorszenie właściwości mechanicznych przy jednoczesnym zachowaniu korzystnego przewodnictwa cieplnego.

W przypadku pianek OGL 300.1 i OGL 300.5 obserwuje się wzrost ilości komórek na jednostkę powierzchni z 20,3 szt./mm² dla pianki referencyjnej do 24,9 szt./mm² i 29,9 szt./mm². Komórki w tych piankach są nieregularne i wydłużone. Wraz ze zwiększeniem równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliolu w piance OGL 300.5 następuje wyraźne rozciągnięcie komórek. Struktura staje się bardziej warstwowa i anizotropowa, a części ścian ulega rozerwaniu. Jest to zasadnicza różnica w stosunku do serii pianek ODE, w której

przy analogicznym zwiększeniu udziału ekopoliolu zachowany pozostał wysoki udział komórek zamkniętych.

W odniesieniu do pianki referencyjnej seria pianek OGL charakteryzuje się większymi i bardziej wydłużonymi komórkami, co potwierdza zwiększenie współczynnika anizotropii. W odróżnieniu od pianek ODE, gdzie zwiększenie udziału ekopoliolu prowadziło do tworzenia drobniejszej, ale nadal zamkniętej struktury, w serii OGL zasadniczym efektem jest otwieranie i łączenie sąsiadujących komórek.

Zmiana ta znajduje bezpośrednie odzwierciedlenie w geometrii komórek. Wraz ze wzrostem udziału ekopoliolu OGL wewnątrz serii rośnie udział komórek wydłużonych i zdeformowanych (wzrasta współczynnik anizotropii), a granice pomiędzy nimi stają się coraz mniej wyraźne. Szczególnie dobrze widoczne jest to dla pianki OGL 500.5, gdzie komórki przyjmują postać długich, spłaszczonych kanałów. Tego rodzaju struktura świadczy o występowaniu znacznych naprężeń podczas wzrostu piany i niewystarczającej stabilizacji ścian przed zakończeniem procesu ekspansji. Dane literaturowe wskazują, że lepkość, masa cząsteczkowa, funkcyjność i reaktywność polioliu mogą istotnie modyfikować szybkość wzrostu komórek oraz ich anizotropię [195].

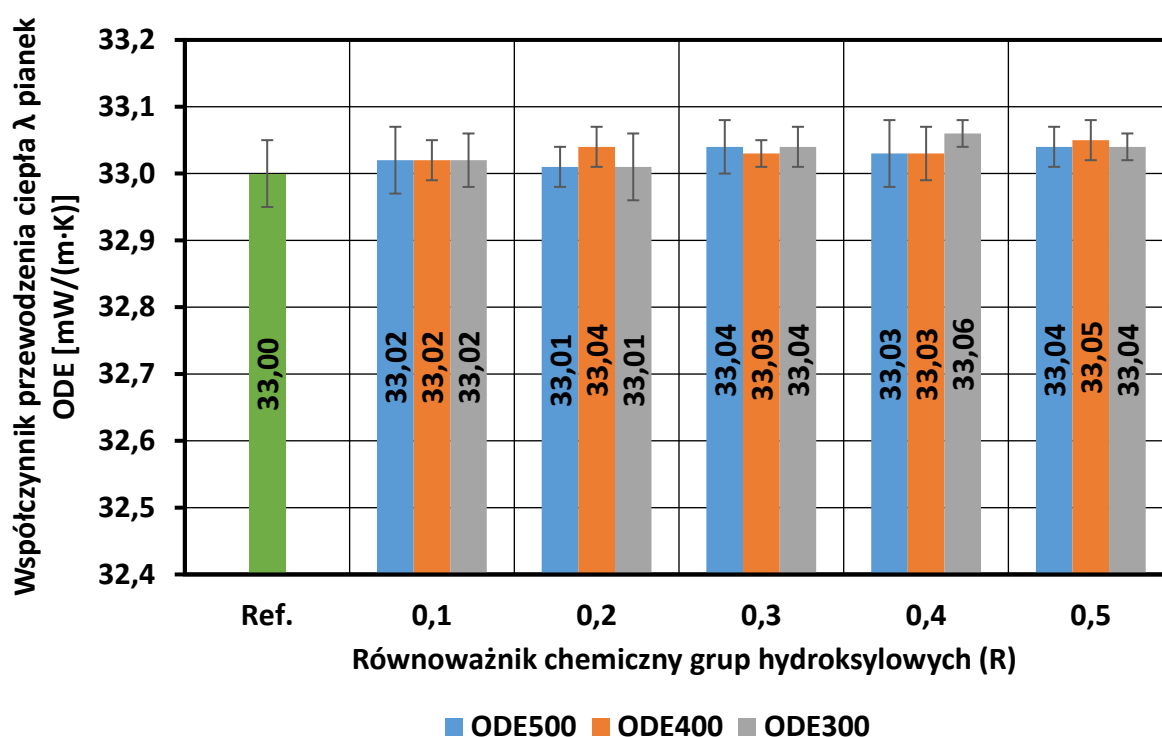
Struktura otrzymanych serii pianek OGL jest zależna od budowy chemicznej zastosowanych ekopolioli. Glicerol w przeciwieństwie do GDE, jest związkem trójfunkcyjnym i prowadzi do powstawania bardziej rozgałęzionych produktów transestryfikacji PLA. Jednocześnie stosunek PLA : glicerol wpływa na długość segmentów oligomerów, liczbę grup hydroksylowych i lepkość ekopoliolu, a tym samym na przebieg reakcji żelowania i swobodnego wzrostu. W konsekwencji dochodzi do szybszego wzrostu komórek niż do ich stabilizacji strukturalnej, co sprzyja ich deformacji i otwieraniu. Mechanizm ten jest szczególnie widoczny w przypadku OGL przy dużych udziałach ekopoliolu.

Mikrostruktura serii pianek OGL bardzo dobrze koreluje z właściwościami wytrzymałości mechanicznej. Przy $R = 0,5$ wytrzymałość na ściskanie wynosi około 141 kPa dla OGL 500, 174 kPa dla OGL 400 i 156 kPa dla OGL 300, podczas gdy dla pianki referencyjnej jest to 355 kPa. Tak znaczne obniżenie wytrzymałości związane jest nie tylko ze zmniejszeniem gęstości, lecz przede wszystkim z gwałtownym zwiększeniem udziału komórek otwartych. W strukturze zamkniętokomórkowej obciążenie jest przenoszone przez ciągłą sieć ścian i przegród, natomiast ich rozerwanie powoduje koncentrację naprężeń i wcześniejsze lokalne zapadanie struktury. Jest to zgodne z danymi literaturowymi wskazującymi, że właściwości mechaniczne sztywnych pianek PUR/PIR są determinowane jednocześnie przez gęstość, rozmiar i kształt komórek, ich anizotropię oraz charakterystykę chemiczną matrycy [190].

Podsumowując, mikrografie badanych pianek wskazują, że ekopoliole OGL wpływają na mikrostrukturę sztywnych pianek PUR/PIR znacznie silniej niż ekopoliole ODE. Najważniejszą zmianą jest stopniowe przechodzenie od zwartej, zamkniętokomórkowej struktury pianki referencyjnej do silnie otwartej i anizotropowej struktury pianek otrzymanych z wykorzystaniem ekopoliole serii OGL. OGL 300 wykazuje największą ilość komórek na jednostkę powierzchni, natomiast OGL 500 – szczególnie przy $R = 0,5$ – największy współczynnik anizotropii i otwarcie struktury. Mikrostruktura stanowi kluczowy czynnik wyjaśniający różnice pomiędzy seriami pianek ODE i OGL, wskazując jednocześnie, że rodzaj środka stosowanego do otrzymywania ekopoliołu (GDE lub GL) wpływa na strukturę komórkową bardziej niż sam stopień zastąpienia polioliu petrochemicznego.

14.2.8 Współczynnik przewodzenia ciepła λ

Współczynnik przewodzenia ciepła λ jest jednym z najważniejszych parametrów determinujących właściwości termoizolacyjne sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych. Wartość tego parametru zależy od współdziałania kilku mechanizmów transportu ciepła, w tym przewodzenia przez fazę stałą i gazową oraz w mniejszym stopniu, promieniowania cieplnego. W przypadku materiałów porowatych szczególne znaczenie ma udział komórek zamkniętych, rodzaj poroforu, wielkość komórek, grubość ścian komórkowych oraz gęstość pozorna materiału. Współczynnik przewodzenia ciepła SPPUR/PIR na bazie ekopoliole ODE i OGL przedstawiono na rysunku 57 i 58.



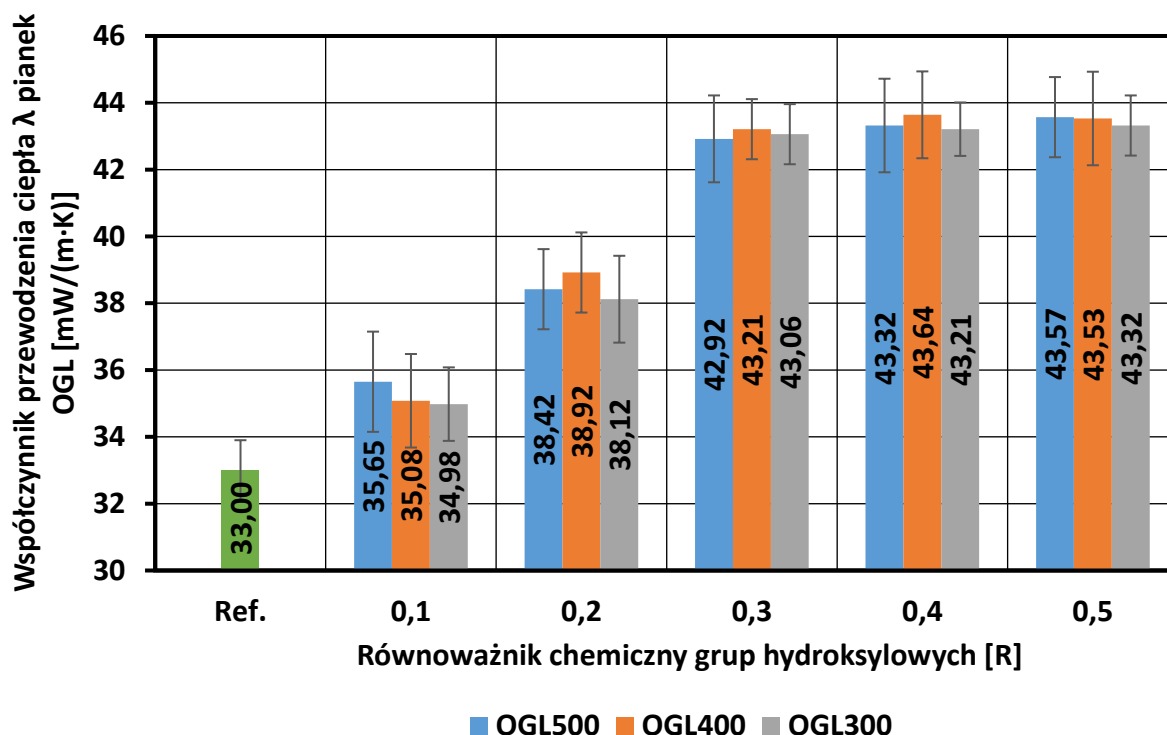
Rys. 57. Współczynnik przewodzenia ciepła SPPUR/PIR na bazie ekopoliole ODE

W analizowanym układzie wszystkie badane SPPUR/PIR, niezależnie od rodzaju zastosowanego ekopoliołu oraz jego udziału w formulacji, charakteryzowały się bardzo zbliżoną wartością współczynnika przewodzenia ciepła, która oscylowała około wartości 33 mW/(m·K). Wartość ta była zbliżona dla wszystkich poziomów zastąpienia od 0,1 R do 0,5 R, zarówno dla serii pianek ODE 500, ODE 400, jak i ODE 300.

Oznacza to, że w zakresie analizowanych zmian składu chemicznego zastąpienie petrochemicznego Rokopolu RF – 551 ekopoliolem pochodzącym z chemicznego recyklingu PLA nie wpływało znacząco na zmiany właściwości termoizolacyjnych SPPUR/PIR.

Wprowadzenie ekopoliołu ODE 500, ODE 400 i ODE 300 do formulacji SPPUR/PIR nie powodowało istotnych zmian współczynnika przewodzenia ciepła, dzięki czemu pomimo zmian gęstości zachowana została zdolność materiału do ograniczania transportu ciepła. Wprowadzanie ekopoliołu na bazie PLA i GDE do układu piankowego powoduje to, że λ jest parametrem „stabilnym” wobec zmian pozostałych właściwości. Ekopoliole ODE wpływają na szybkość reakcji, gęstość, strukturę, wytrzymałość mechaniczną i kruchość, ale nie powodują pogorszenia właściwości termoizolacyjnych.

Na rysunku 58 przedstawiono współczynnik przewodzenia ciepła SPPUR/PIR na bazie ekopoliołu OGL.



Rys. 58. Współczynnik przewodzenia ciepła SPPUR/PIR na bazie ekopoliołu OGL

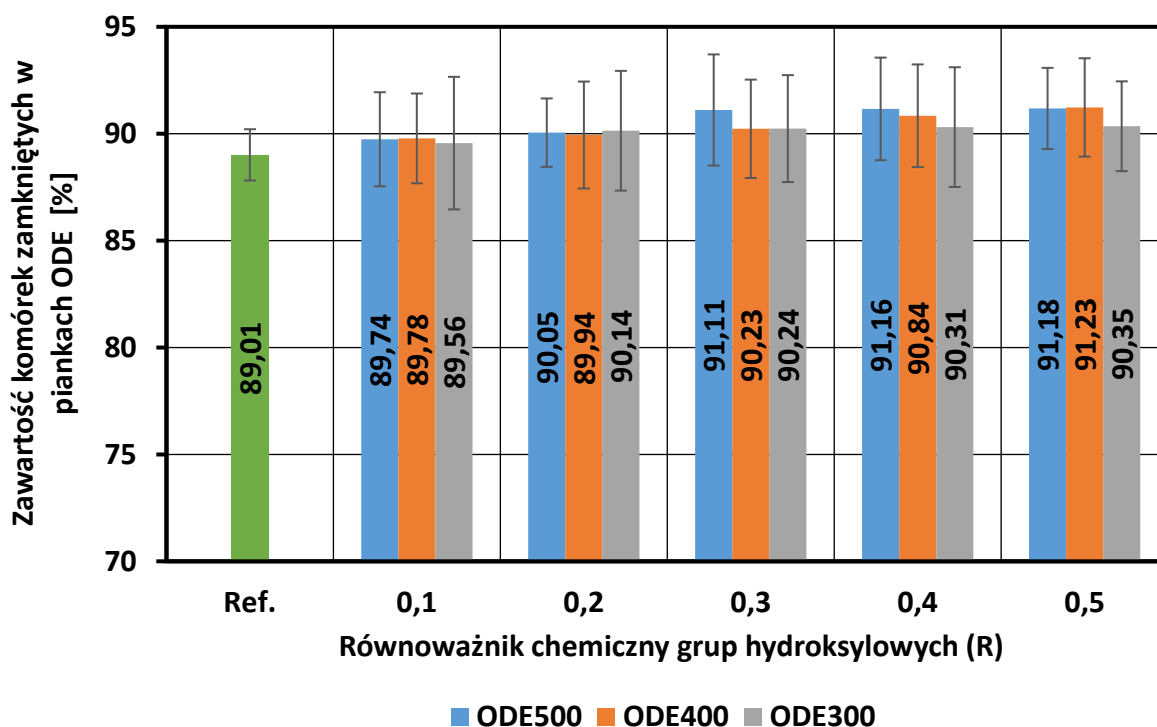
Współczynnik przewodzenia ciepła λ sztywnych pianek PUR/PIR modyfikowanych ekopoliolami otrzymanymi w procesie glicerolizy PLA mieścił się w zakresie 34,98 mW/(m·K) – 43,64 mW/(m·K), podczas gdy dla pianki referencyjnej zawierającej Rokopol RF – 551 wynosił 33,00 mW/(m·K). Wprowadzenie ekopoliole OGL powodowało wzrost przewodnictwa cieplnego wraz ze wzrostem równoważnika chemicznego grup hydroksylowych. W serii pianek OGL 500 wartości λ wynosiły 35,65 – 43,57 mW/(m·K), w serii OGL 400 35,08 – 43,64 mW/(m·K), natomiast w serii OGL 300 34,98 – 43,32 mW/(m·K). Największą różnicę wzrostu współczynnika przewodzenia ciepła wykazywały wszystkie serie, przy wartości równoważnika chemicznego grup hydroksylowych na poziomie 0,3 R.

Uzyskane wartości około 42 – 43 mW/(m·K) przy 0,3 R – 0,5 R we wszystkich seriach potwierdzają spadek właściwości termoizolacyjnych przy większym stopniu zastąpienia polioliu petrochemicznego Rokopolu RF – 551 ekopoliolami pochodzącymi z chemicznego recyklingu PLA.

Porównanie serii SPPUR/PIR na bazie ekopoliole OGL z wcześniejszymi seriami pianek ODE wykazuje, że zastosowanie glikolu dietylenowego jako czynnika transestryfikującego sprzyjało uzyskaniu niższego przewodnictwa cieplnego wynoszącego około 33 mW/(m·K), podczas, gdy dla ekopoliole otrzymanych z wykorzystaniem glicerolu współczynnik przewodzenia ciepła był wyższy i wynosił około 35 – 43 mW/(m·K). Efekt ten jest wiązany z odmienną budową ekopoliole, ich funkcyjnością, lepkością i reaktywnością, które wpływają na przebieg procesu spieniania oraz strukturę komórkową.

14.2.9 Zawartość komórek zamkniętych

Zawartość komórek zamkniętych jest jednym z kluczowych parametrów opisujących strukturę sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych, ponieważ wpływa zarówno na właściwości termoizolacyjne, jak i na wytrzymałość mechaniczną oraz stabilność wymiarową materiału. W przypadku pianek przeznaczonych do zastosowań izolacyjnych wysoki udział zawartości komórek zamkniętych jest szczególnie korzystny, ponieważ ogranicza wymianę gazu pomiędzy wnętrzem komórek, a otoczeniem i pozwala utrzymać w strukturze gaz o niższej przewodności cieplnej (dwutlenek węgla lub porofory) niż powietrze. Transport ciepła w sztywnych piankach poliuretanowych jest determinowany przede wszystkim przez przewodzenie w fazie gazowej, przewodzenie przez fazę stałą oraz promieniowanie ciepłe [5]. Zawartość komórek zamkniętych SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE i OGL przedstawiono na rysunku 59 i 60.



Rys. 59. Zawartość komórek zamkniętych SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE

W piance referencyjnej zawartość komórek zamkniętych wynosiła 89,01 % $\pm$ 1,2%. Zastąpienie polioliu petrochemicznego Rokopolu RF – 551 ekopoliolami otrzymanymi w wyniku chemicznego recyklingu PLA z zastosowaniem glikolu dietylenowego nie powodowało istotnego pogorszenia tego parametru. W zależności od rodzaju ekopolioli i jego udziału zawartość komórek zamkniętych mieściła się w zakresie 89,56 % – 91,23 %. Oznacza to, że wszystkie analizowane formułacje zachowywały charakterystyczną dla sztywnych pianek PUR/PIR zamkniętą strukturę komórkową.

W serii pianek ODE 500 zawartość komórek zamkniętych wzrastała z 89,56 % przy 0,1 R do 90,05 % przy 0,2 R i 91,11 % przy 0,3 R, a następnie pozostawała na poziomie 91,16 % przy 0,4 i 91,18% przy 0,5 R. W stosunku do materiału referencyjnego oznacza to wzrost maksymalnie o około 2 punkty procentowe (p.p.).

W serii pianek ODE 400 obserwowano bardzo podobny trend, chociaż zmiany były nieco mniejsze. Przy 0,1 R i 0,2 R zawartość komórek zamkniętych wynosiła odpowiednio 89,78 % i 89,94 %, przy 0,3 R wzrosła do 90,23 %, a przy 0,4 R i 0,5 R osiągnęła odpowiednio 90,84 % i 91,23 %. Dla serii pianek ODE 300 zawartość komórek zamkniętych wraz ze wzrostem równoważnika chemicznego grup hydroksylowych od 0,1 R do 0,5 R wynosiła odpowiednio 89,56 %, 90,14 %, 90,24 %, 90,31 % i 90,35 %.

Wzrost udziału w formulacjach wszystkich trzech ekopoliole prowadził do zamykania struktury komórkowej, co przyczyniło się do wzrost udziału komórek zamkniętych. Zwiększanie udziału ekopoliole powodowało znaczące zmniejszenie gęstości pozornej. Dla pianek ODE 500 gęstość zmniejszała się z 54,27 kg/m³ dla pianki referencyjnej do zaledwie 31,43 kg/m³ przy 0,5 R, podczas gdy zawartość komórek zamkniętych wzrastała z 89,01 % do 91,18 %. Oznacza to, że redukcja gęstości nie była wynikiem zwiększenia udziału komórek otwartych.

Najbardziej istotna zależność pojawia się po zestawieniu zawartości komórek zamkniętych ze współczynnikiem przewodzenia ciepła λ . Wszystkie analizowane pianki serii ODE charakteryzowały się tym parametrem na poziomie około 33 mW/(m·K) przy zawartości komórek zamkniętych 89,56 % – 91,23 %.

Wzrost zawartości komórek zamkniętych z 89,01 % do 91,23 % nie powodował obniżenia λ . Oznacza to, że ten zakres zawartości komórek zamkniętych był wystarczający do utrzymania bardzo dobrych właściwości termoizolacyjnych, a dalszy wzrost tego parametru nie powodował mierzalnej zmiany współczynnika przewodzenia ciepła.

Dane zawarte w literaturze potwierdzają, że wysoki udział komórek zamkniętych jest charakterystyczny dla sztywnych pianek PUR/PIR i ma zasadnicze znaczenie dla ich właściwości termoizolacyjnych [5].

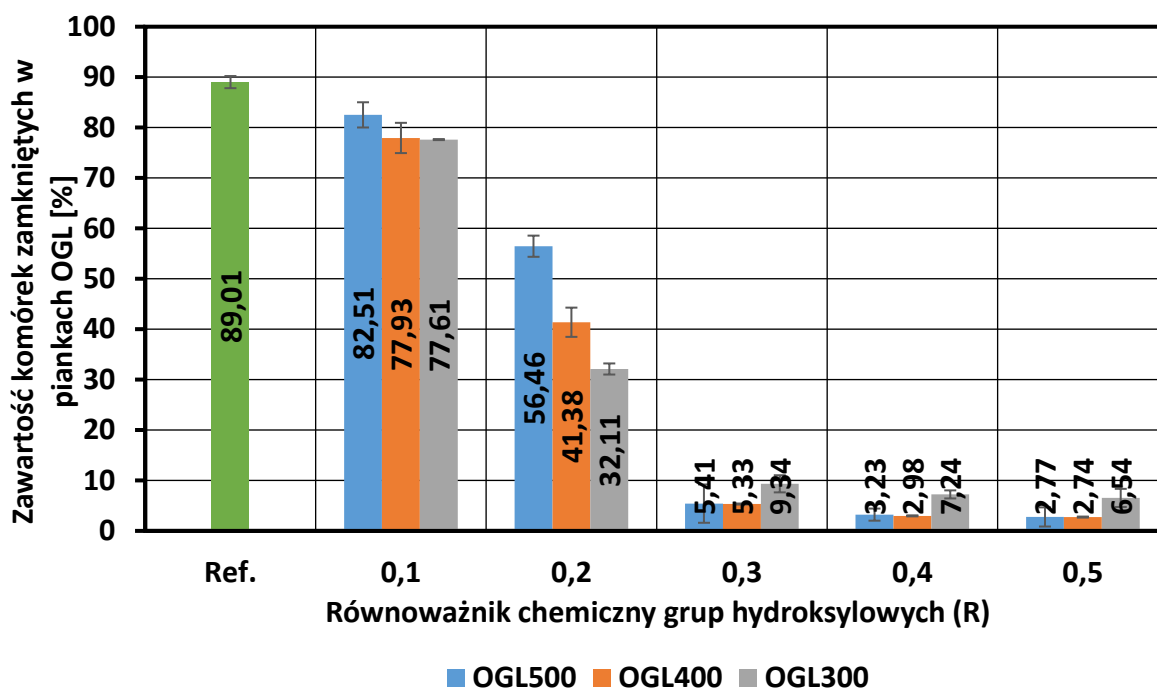
Zawartość komórek zamkniętych wpływa także na odporność pianek na starzenie. Wysoki udział zamkniętych komórek sprzyja zachowaniu poroforu wewnątrz matrycy poliuretanowej, jednak nie eliminuje jego dyfuzji przez ściany komórkowe. Podczas długotrwałego starzenia porofor stopniowo migruje ze struktury komórkowej, a powietrze dyfunduje do wnętrza komórek, co może prowadzić do zwiększenia współczynnika przewodzenia ciepła. W analizowanych materiałach pomimo ubytku masy sięgającej 6,6% dla ODE 300.5 zmiany wymiarów liniowych były niewielkie, a zawartość komórek

zamkniętych utrzymywała się na poziomie 90,35 %. Wynik ten wskazuje, że zwiększony ubytek masy nie był związany z otwieraniem struktury komórkowej, lecz wynikał z migracji składników niskocząsteczkowych z matrycy poliuretanowej.

Szczególnie korzystne właściwości wykazywała seria pianek ODE 500. Przy 0,5 R materiał charakteryzował się gęstością 31,43 kg/m³, wytrzymałością na ściskanie 303,16 kPa, kruchością 0,60 %, zawartością komórek zamkniętych 91,08 % oraz współczynnikiem przewodzenia ciepła około 0,033 W/(m·K). Oznacza to, że zwiększenie udziału ekopoliołu prowadziło do uzyskania materiału o niższej gęstości od pianki referencyjnej, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego udziału komórek zamkniętych i bardzo dobrych właściwości termoizolacyjnych [148].

Uzyskane wyniki wskazują zatem, że zastosowanie ekopoliołu otrzymanych w procesie chemicznego recyklingu PLA za pomocą GDE pozwala na modyfikację gęstości, właściwości mechanicznych i kruchości SPPUR/PIR bez naruszenia ich podstawowej struktury komórkowej. Szczególnie istotne jest zachowanie zawartości komórek zamkniętych na poziomie 89,56 % – 91,23 %, które umożliwiło utrzymanie współczynnika przewodzenia ciepła na poziomie około 0,033 W/(m·K). Wyniki wskazują tym samym, że zmiana budowy chemicznej ekopoliołu wpływa przede wszystkim na szybkość spieniania, gęstość oraz właściwości mechaniczne, podczas gdy właściwości termoizolacyjne pozostają stabilne dzięki zachowaniu wysokiej zawartości komórek zamkniętych.

Zawartość komórek zamkniętych SPPUR/PIR na bazie ekopoliołu OGL przedstawiono na rysunku 60.



Rys. 60. Zawartość komórek zamkniętych SPPUR/PIR na bazie ekopoliołu OGL

Zawartość komórek zamkniętych wykazała zależność od udziału ekopolioli otrzymanych w procesie glicerolizy PLA. Wprowadzenie ekopolioli OGL do formulacji SPPUR/PIR prowadziło do stopniowego, a przy wyższych udziałach bardzo gwałtownego otwierania struktury komórkowej. Dla pianki referencyjnej zawartość komórek zamkniętych wynosiła 89,01 %, podczas gdy przy 0,5 równoważnika chemicznego ekopoliolu osiągała zaledwie około 2,7 % dla OGL 500 i OGL 400 oraz 6,54 % dla OGL 300. Największą podatność na otwieranie struktury wykazywała seria OGL 300, dla której już przy 0,2 R udział komórek zamkniętych zmniejszył się do 32,11 %. Obserwowane zjawisko związane jest ze zmianą reaktywności, lepkości oraz funkcyjności układu poliolowego wynikającą z zastępowania Rokopolu RF – 551 ekopoliolami otrzymanymi z PLA i gliceryny. Zmiana tych parametrów wpływa na równowagę pomiędzy reakcją żelowania i spieniania, co prowadzi do pęknięcia ścian komórkowych i ich koalescencji.

Otwieranie struktury komórkowej powodowało gwałtowne obniżenie właściwości termoizolacyjnych. Współczynnik przewodzenia ciepła badanych pianek OGL uległ gwałtownemu podwyższeniu przy wartości równoważnika chemicznego grup hydroksylowych na poziomie 0,3 R, co było spowodowane gwałtownym spadkiem zawartości komórek zamkniętych. W miarę wzrostu równoważnika chemicznego grup hydroksylowych pochodzących od ekopoliolu od 0,3 R do 0,5 R nie obserwowano znaczącego zwiększenia współczynnika przewodzenia ciepła i mieścił się on w granicach 42,92 mW/(m·K) – 43,64 mW/(m·K). Podobne zachowanie miało miejsce w przypadku zawartości komórek zamkniętych, gdzie ich zawartość spadła do wartości 2,74 % – 9,34 %. Wyniki te potwierdzają, że udział komórek zamkniętych ma istotne znaczenie dla współczynnika przewodzenia ciepła i w badanym układzie jest on czynnikiem wpływającym w głównej mierze na ten parametr. Przyczyną obniżenia zawartości komórek zamkniętych, jest wprowadzanie do formulacji ekopoliolu charakteryzującego się niższą funkcyjnością i masą cząsteczkową niż polioli petrochemiczny, a to w konsekwencji prowadzi do niższego stopnia usieciowania matrycy poliuretanowej, niższej wytrzymałości mechanicznej i podatności na rozrywanie komórek przez ciśnienie tworzącego się in situ poroforu. W związku tym w materiale powstawała struktura otwartokomórkowa.

Porównanie pianek otrzymanych z zastosowaniem ekopolioli OGL i ODE wykazało zasadniczy wpływ rodzaju czynnika transestryfikującego na rozwój struktury komórkowej. W przypadku ekopolioli ODE, otrzymanych w procesie glikolizy PLA z zastosowaniem glikolu dietylenowego, zawartość komórek zamkniętych pozostawała praktycznie niezmienna wraz ze wzrostem udziału ekopoliolu i wynosiła około 89,56 % – 91,23 %. Odmienną tendencję obserwowano dla ekopolioli OGL, otrzymanych z zastosowaniem gliceryny. Wraz ze wzrostem

udziału OGL następowało intensywne otwieranie struktury komórkowej, a przy 0,5 R udział komórek zamkniętych wynosił zaledwie 2,7 % – 6,5 %. Szczególnie silne otwieranie struktury występowało w serii OGL 300, dla której już przy 0,2 R zawartość komórek zamkniętych zmniejszyła się do 32,1%.

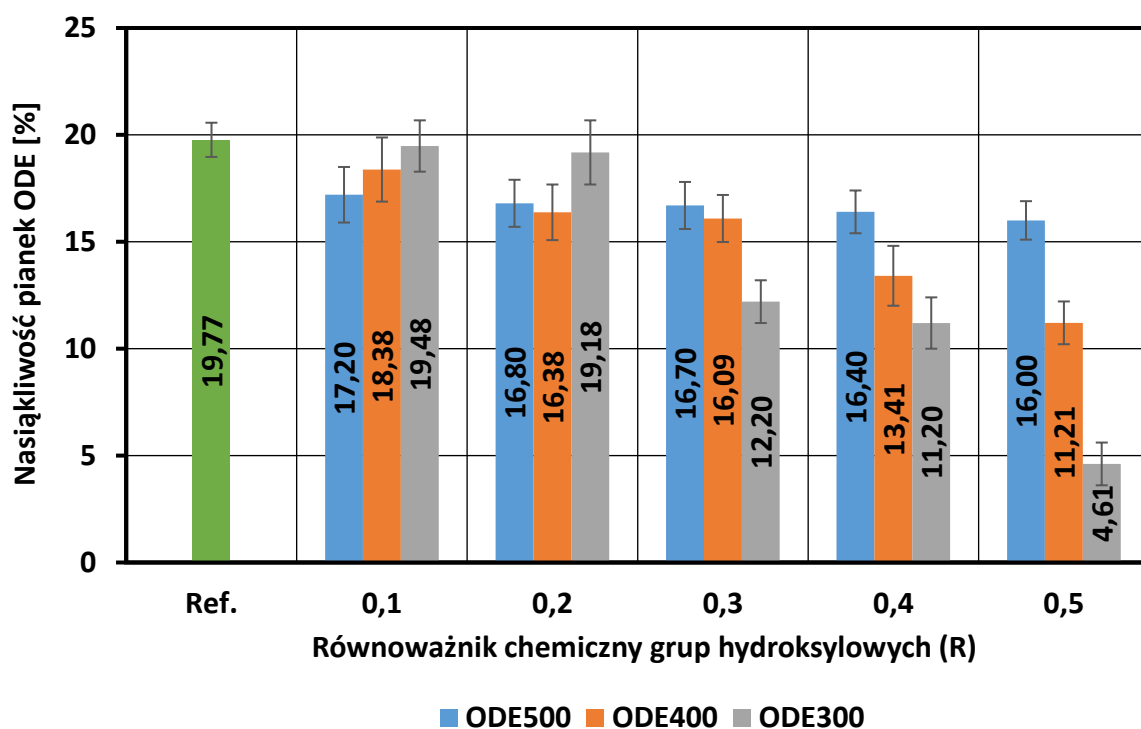
Różnice te wynikają z odmiennej budowy chemicznej ekopolioli powstających w procesie transestryfikacji. Glikol dietylenowy jako alkohol dwufunkcyjny, prowadzi do powstawania oligomeroli o odmiennej strukturze i funkcyjności niż trójfunkcyjny glicerol. Ekopolirole charakteryzowały się niższą funkcyjnością oraz masą cząsteczkową niż polioli petrochemiczny. Obydwa ekopolirole wraz ze wzrostem równoważnika chemicznego powodowały mniejsze usieciowanie matrycy poliuretanowej. Jednak ze względu na bardziej elastyczną budowę chemiczną ekopolioli ODE względem OGL, ekopolirole ODE nie powodowały, że następowało rozrywanie powstających komórek w matrycy przez ciśnienie tworzącego się in situ poroforu, w związku z tym ich zawartość była znacznie wyższa niż w piankach serii OGL

Pod względem właściwości termoizolacyjnych seria ODE charakteryzowała się lepszymi parametrami, ponieważ łączyła niższy współczynnik λ z wysokim udziałem komórek zamkniętych. Seria OGL wykazywała natomiast znacznie większą podatność na tworzenie struktury otwartokomórkowej.

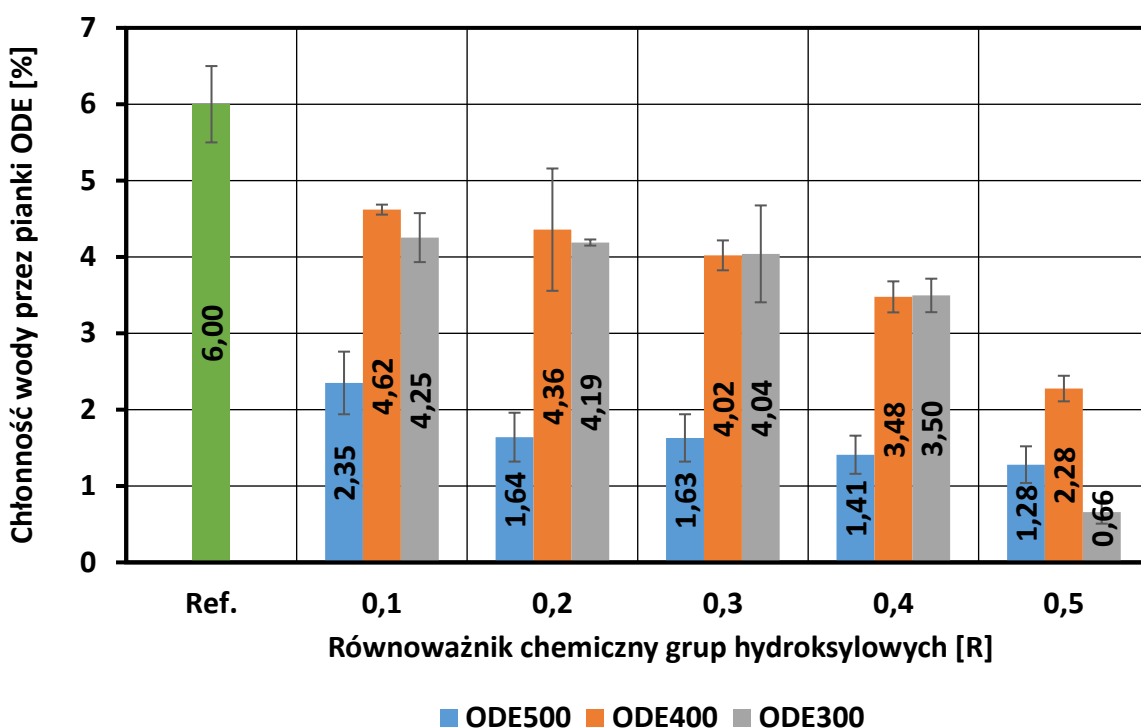
14.2.10 Nasiąkliwość i chłonność wody

Nasiąkliwość i chłonność wody sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych jest istotnym parametrem z aplikacyjnego punktu widzenia tych materiałów. Pierwszy z tych parametrów dotyczy masy wody, która znajduje się w piance bezpośrednio po wyjęciu z wody, w której próbka była zanurzona przez czas 24 h. Drugi parametr dotyczy masowej zawartości wody, która dostała się do wnętrza porów pianki [179].

Nasiąkliwość i chłonność wody przez SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE i OGL została przedstawiona na rysunkach 61 i 63 (pierwszy parametr) oraz 62 i 64 (drugi parametr).



Rys. 61. Nasiąkliwość SPPUR/PIR na bazie ekopoliole ODE



Rys. 62. Chłonność wody przez SPPUR/PIR na bazie ekopoliole ODE

Analiza chłonności wody i nasiąkliwości wykazała, że częściowe zastąpienie petrochemicznego poliolu Rokopolu RF – 551 ekopoliołami otrzymanymi w wyniku transestryfikacji PLA za pomocą glikolu dietylenowego prowadziło do istotnej poprawy właściwości związanych z odpornością SPPUR/PIR na działanie wody. W przypadku

wszystkich analizowanych serii obserwowano systematyczne zmniejszenie chłonności wody wraz ze wzrostem udziału ekopolioli ODE od 0,1 R do 0,5 R. Największą zmianę uzyskano dla serii ODE 300, dla którego chłonność zmniejszyła się z 4,25 % przy 0,1 R do 0,66 % przy 0,5 R, podczas gdy dla serii ODE 500 i ODE 400 wartości końcowe wynosiły odpowiednio 1,28 % i 2,28 %. W odniesieniu do pianki referencyjnej o chłonności 6,00 % odpowiada to redukcji odpowiednio o około 78,7 %, 62 % i 89 %. Podobny trend obserwowano dla nasiąkliwości, przy czym efekt był szczególnie wyraźny dla serii ODE 300. Wartość tego parametru zmniejszyła się z 19,48 % przy 0,1 R do 4,61 % przy 0,5 R, podczas gdy dla serii ODE 400 i ODE 500 wynosiła odpowiednio 11,21 % i 16,0 %.

W analizowanych materiałach zawartość komórek zamkniętych pozostawała jednak w stosunkowo wąskim zakresie 89,56 % – 91,23 %, dlatego parametr ten nie wpływa znacząco na chłonność wody i nasiąkliwość SPPUR/PIR. Brak wpływu tego parametru pokazuje porównanie pianki ODE 500.5 i pinki ODE 300.5, dla których zawartość komórek zamkniętych wynosiła odpowiednio 91,18 % i 90,35 %, podczas gdy nasiąkliwość wynosiła 16,0 % i 4,61 %. Oznacza to, że na transport wody wpływały również czynniki związane z budową chemiczną matrycy, polarnością segmentów oligomerów, stopniem usieciowania oraz strukturą komórkową. Literatura przedstawia, że poza gęstością i udziałem komórek zamkniętych istotne znaczenie mają również wielkość komórek oraz ich wzajemne połączenia [5].

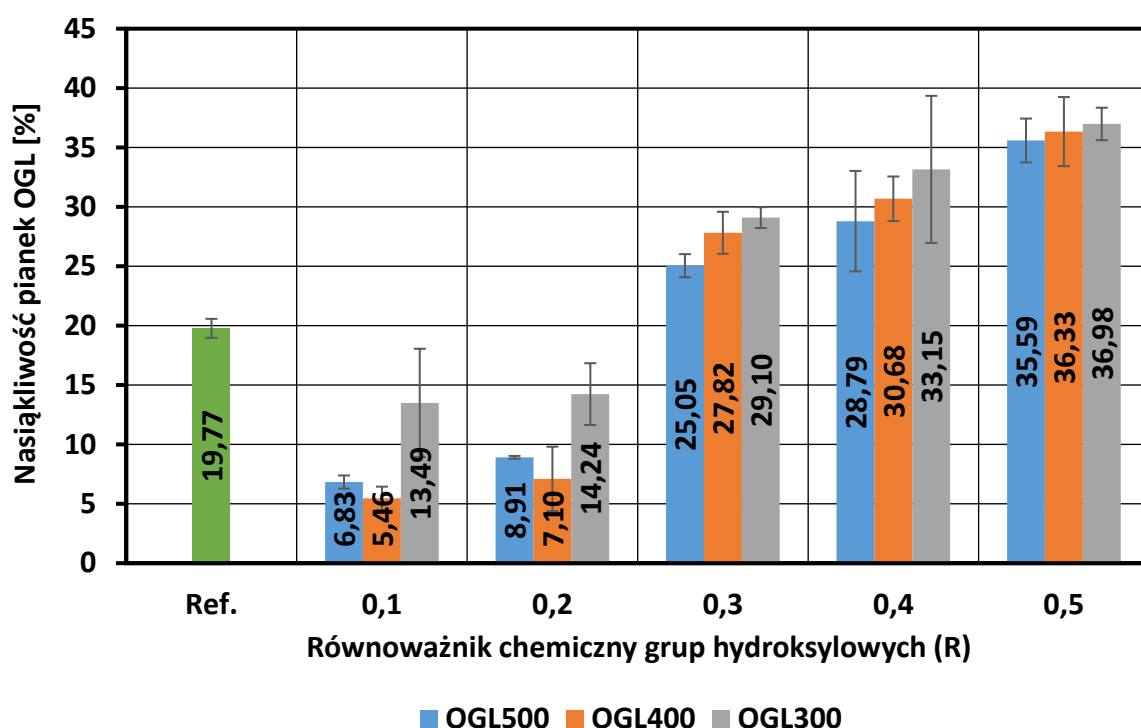
Wraz ze wzrostem udziału ekopoliolu ODE 300 do 0,5 R następowało bardzo wyraźne ograniczenie zarówno chłonności wody, jak i nasiąkliwości. Efekt ten występował pomimo stosunkowo niskiej gęstości pianki i braku istotnego wzrostu zawartości komórek zamkniętych. Wskazuje to na istotną rolę budowy chemicznej ekopoliolu i wynikających z niej zmian w strukturze matrycy SPPUR/PIR. Zmniejszenie ilości GDE podczas glikolizy prowadzi do powstawania dłuższych struktur oligomerów pochodzących z PLA, a jednocześnie zmienia funkcyjność i reaktywność ekopoliolu. W konsekwencji modyfikacji ulega proces żelowania i stabilizacji ścian komórkowych, co ogranicza możliwość penetracji wody.

Zmniejszenie ilości pochłanianej wody jest istotne w kontekście właściwości termoizolacyjnych. Wszystkie analizowane materiały, niezależnie od rodzaju ekopoliolu i jego udziału, charakteryzowały się współczynnikiem przewodzenia ciepła około 0,033 W/(m·K) oraz zawartością komórek zamkniętych wynoszącą 89,56 % – 91,23 %. Oznacza to, że modyfikacja ekopoliolami nie powodowała pogorszenia podstawowych właściwości izolacyjnych, a jednocześnie prowadziła do zmniejszenia podatności materiału na pochłanianie wody. Jest to szczególnie korzystne z aplikacyjnego punktu widzenia, ponieważ woda obecna

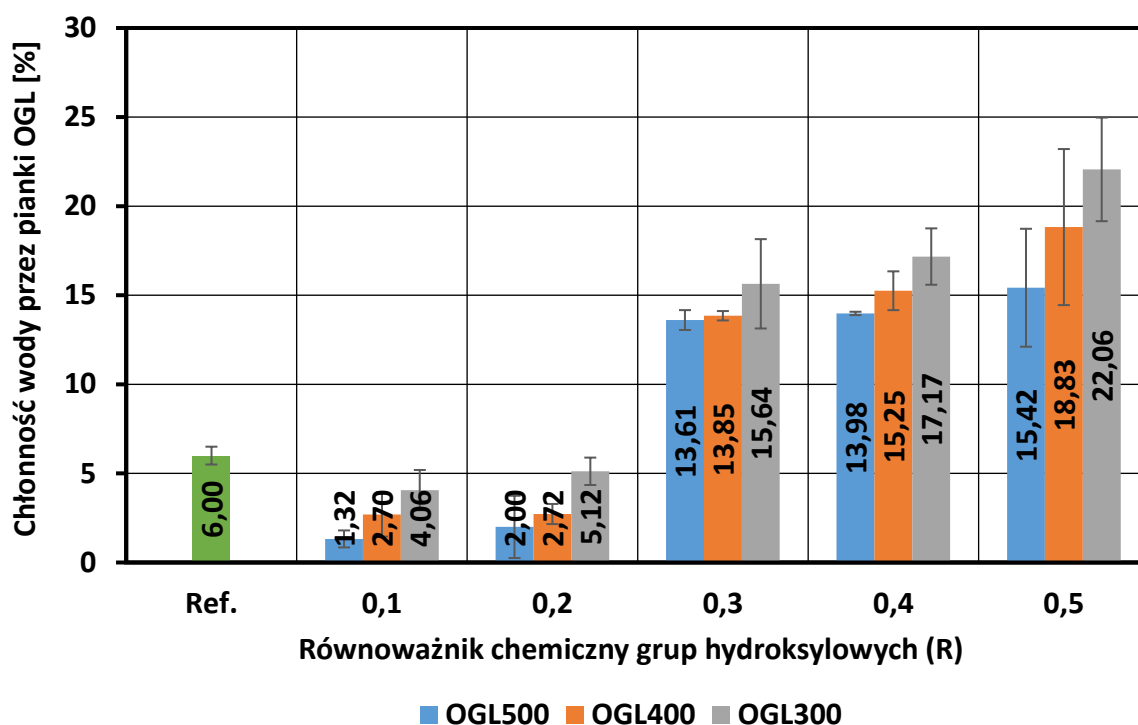
w strukturze komórkowej może zwiększać transport ciepła i w konsekwencji pogarszać właściwości izolacyjne.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zastosowanie ekopolioli na bazie GDE umożliwia jednocześnie ograniczenie chłonności i nasiąkliwości pianek SPPUR/PIR oraz zachowanie wysokiej zawartości komórek zamkniętych i właściwości termoizolacyjnych. Szczególnie korzystny kompromis właściwości uzyskano dla pianki ODE 500, która przy 0,5 R zapewniała bardzo niską gęstość ($31,43 \text{ kg/m}^3$), wysoką wytrzymałość na ściskanie ($303,16 \text{ kPa}$), minimalną kruchość ($0,60 \%$), $91,18 \%$ komórek zamkniętych i $\lambda = 33,04 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$. Z kolei pianka ODE 300 wykazywała najlepszą odporność na penetrację wody przy 0,5 R chłonność $0,66 \%$ i nasiąkliwość $4,61 \%$. Wyniki te wskazują, że dobór stosunku PLA : GDE podczas otrzymywania ekopoliolu stanowi istotne narzędzie kształtowania właściwości użytkowych SPPUR/PIR i pozwala dostosować materiał do wymagań dotyczących zarówno właściwości użytkowych, jak i odporności na działanie wilgoć.

Nasiąkliwość i chłonność wody przez SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL została przedstawiona na rysunkach 63 i 64.



Rys. 63. Nasiąkliwość SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL



Rys. 64. Chłonność wody przez SPPUR/PIR na bazie ekopolioili OGL

Właściwości związane z oddziaływaniem wody na SPPUR/PIR modyfikowane ekopolioilami OGL wykazują ścisłą zależność od udziału ekopolioilu oraz zmian w strukturze komórkowej materiału. Wraz ze wzrostem chemicznego równoważnika grup hydroksylowych obserwuje się systematyczny wzrost zarówno chłonności wody, jak i nasiąkliwości, za który w dużym stopniu odpowiada wzrost udziału komórek otwartych przy 0,3 R. Dla pianek serii OGL 500, OGL 400 i OGL 300 zawartość komórek zamkniętych zmniejsza się odpowiednio z 82,51 %, 77,93 % i 77,61% przy 0,1 R do 2,77 %, 2,74 % i 6,54 % przy 0,5 R.

Zmianom strukturalnym dotyczącym otwierania komórek matrycy poliuretanowej odpowiada wzrost chłonności i nasiąkliwości. Przy 0,1 R chłonność wody wynosi 1,32 %, 2,70 % i 4,06 % dla ekopolioili odpowiednio OGL 500, OGL 400 i OGL 300 natomiast przy 0,5 R osiąga odpowiednio 15,42 %, 18,83 % i 22,06 %. Analogiczny trend obserwuje się dla nasiąkliwości, której wartości zwiększają się z zakresu 5,46 % – 13,49 % do 35,59 % – 36,98 %. Szczególnie intensywny wzrost obu parametrów występuje w zakresie równoważnika chemicznego 0,3 R odpowiadającemu gwałtownemu ograniczeniu udziału komórek zamkniętych. Zależność ta wskazuje na dominującą rolę struktury komórkowej w transporcie i retencji wody w strukturze pianek [190].

Zmniejszenie udziału komórek zamkniętych wpływa również bezpośrednio na właściwości termoizolacyjne. Współczynnik przewodzenia ciepła dla materiału referencyjnego wynosi 33,00 mW/(m·K), podczas gdy dla pianek OGL wzrasta od około

35 mW/(m·K) przy 0,1 R do około 43 mW/(m·K) przy 0,3 R – 0,5 R. Największa zmiana współczynnika λ występuje zatem w zakresie odpowiadającym przejściu od struktury częściowo zamkniętokomórkowej do struktury zdominowanej przez komórki otwarte. W literaturze wskazuje się, że wzrost udziału komórek otwartych powoduje zwiększenie przewodzenia ciepła oraz pogorszenie właściwości izolacyjnych pianek, a jednocześnie ułatwia wnikiwanie wody do ich struktury [6].

W przypadku pianek ODE, niezależnie od wartości równoważnika chemicznego grup hydroksylowych, udział komórek zamkniętych utrzymuje się na poziomie około 89,56 % – 91,23 %, a wartość współczynnika przewodzenia ciepła pozostaje około 33 mW/(m·K). Jednocześnie przy 0,5 R chłonność wody wynosi 0,66 % – 2,28 %, natomiast nasiąkliwość 4,61 % – 16,00 %. Oznacza to zasadniczą różnicę w sposobie kształtowania struktury komórkowej obu typów ekopolioli. W przypadku polioli serii ODE zwiększanie udziału oligomerolu nie prowadzi do istotnej utraty struktury zamkniętokomórkowej, podczas gdy w seriach OGL już przy 0,3 R udział komórek zamkniętych jest niższy niż 10 %. Zależność ta znajduje odzwierciedlenie zarówno w parametrach odporności na wilgotne środowisko (chłonność wody i nasiąkliwość), jak i w właściwościach termoizolacyjnych (współczynnik λ).

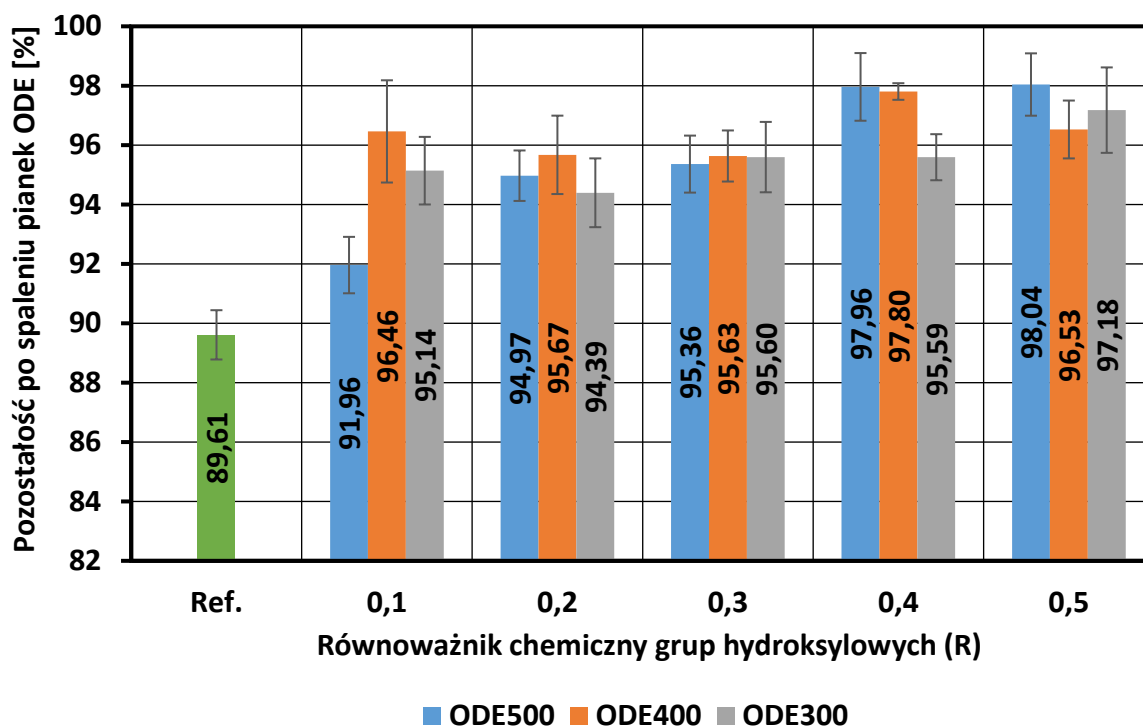
Na poziomie strukturalnym różnice pomiędzy ODE i OGL można wiązać z odmienną budową otrzymanych oligomeroli, wynikającą z zastosowania glikolu dietylenowego i glicerolu jako reagentów w procesie transestryfikacji PLA. Zastosowanie glicerolu prowadzi do otrzymywania oligomeroli o wyższej funkcyjności i bardziej rozgałęzionej strukturze, przy czym wraz ze wzrostem jego udziału zmieniają się masa cząsteczkowa, liczba hydroksylowa oraz lepkość oligomerolu. Parametry te wpływają na reaktywność układu poliuretanowego, proces tworzenia struktury komórkowej oraz stabilizację ścian komórkowych. W konsekwencji różnice w budowie chemicznej ekopolioli przekładają się na odmienne możliwości uzyskania stabilnej struktury zamkniętokomórkowej.

W serii OGL obserwuje się zatem wyraźną korelację pomiędzy trzema grupami parametrów: zmniejszeniem udziału komórek zamkniętych, zwiększeniem chłonności i nasiąkliwości oraz wzrostem współczynnika przewodzenia ciepła. Szczególnie wyraźna zmiana wszystkich tych właściwości występuje przy równoważniku chemicznym grup hydroksylowych 0,3 R. Dla serii ODE zależność ta ma mniejsze znaczenie, co jest konsekwencją zachowania wysokiego udziału komórek zamkniętych. Wyniki wskazują tym samym, że rodzaj zastosowanego ekopoliolu, a w szczególności jego struktura chemiczna i funkcyjność, stanowi istotny czynnik determinujący kształtowanie struktury komórkowej sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych, a poprzez nią nasiąkliwość i chłonność wody oraz właściwości termoizolacyjne otrzymanego materiału [187].

14.2.11 Pozostałość po spaleniu (retencja)

Materiałom termoizolacyjnym wykorzystywanym w budownictwie stawiane są bardzo wysokie wymagania dotyczące redukcji palności. W przypadku materiałów poliuretanowych ze względu na ich porowatą strukturę i łatwopalny charakter matrycy zalicza się je do materiałów podatnych na działanie ognia. Sztywne pianki poliuretanowo – poliizocyjanurowe zawierają w swojej strukturze pierścień izocyjanurowy (o dużej stabilności termicznej), który przyczynia się do obniżenia palności tych materiałów w porównaniu z klasycznymi piankami poliuretanowymi. Dodatkowo zawierają w swojej formulacji środki zmniejszające palność w celu spełnienia rygorystycznych wymagań bezpieczeństwa pożarowego [5].

Pozostałość po spaleniu SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE i OGL przedstawiono na rysunku 65 i 66.



Rys. 65. Pozostałość po spaleniu SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE

Badanie palności metodą pionowego testu Bütlera [181] pozwala na ocenę zachowania materiału podczas bezpośredniego oddziaływania płomienia poprzez określenie udziału masy pozostałej po spaleniu. Parametr ten, określany jako pozostałość po spaleniu (combustion residue, CR), jest obliczany jako stosunek masy próbki po zakończeniu badania do jej masy początkowej. Wartość CR nie jest bezpośrednim odpowiednikiem klasy palności, jest natomiast bardzo użytecznym wskaźnikiem zdolności materiału do ograniczania propagacji procesu

spalania i tworzenia warstwy ochronnej (zwęgliny odcinającej ekspansję płomienia do wnętrza próbki).

W przypadku pianki referencyjnej, otrzymanej z wykorzystaniem petrochemicznego polioliu Rokopolu RF – 551, pozostałość po spaleniu wynosiła 89,61%. Wprowadzenie ekopolioli otrzymanych w procesie chemicznego recyklingu PLA za pomocą glikolu dietylenowego prowadziło do wyraźnego zwiększenia tego parametru we wszystkich badanych seriach. Już przy 0,1 równoważnika chemicznego grup hydroksylowych wartość pozostałości po spaleniu wynosiła 91,96 % dla pianki ODE 500, 96,46 % dla pianki ODE 400 oraz 95,14 % dla pianki ODE 300. Oznacza to, że częściowe zastąpienie Rokopolu RF – 551 ekopoliolami ODE ograniczało ubytek masy podczas spalania.

Wzrost pozostałości po spaleniu obserwowano dla serii pianek ODE 500. Wraz ze zwiększaniem udziału ekopolioliu od 0,1 R do 0,5 R wartość CR wzrastała odpowiednio 91,96 %, 94,97 %, 95,36 %, 97,96 % i 98,04 %. Oznacza to wzrost o ponad 6 punktów procentowych (p.p.) względem poziomu 0,1 R oraz o około 8,4 punktu procentowego w stosunku do pianki referencyjnej. Przy 0,5 R aż 98,04 % masy próbki pozostawało po zakończeniu procesu spalania. Wskazuje to na znaczne ograniczenie procesu spalania w porównaniu z pianką referencyjną.

Dla serii pianek ODE 400 zależność była mniej regularna. Pozostałość po spaleniu wzrastała początkowo do 96,46 % przy 0,1 R, a następnie nieznacznie zmniejszała się do około 95,6 % przy 0,2–0,3 R. Maksymalną wartość 97,80 % uzyskano przy 0,4 R, po czym przy 0,5 R nastąpił niewielki spadek do 96,53 %. Pomimo tych różnic wszystkie pianki ODE 400 wykazywały wyższą pozostałość po spaleniu niż pianka referencyjna, chociaż te zmiany mieszczą się w zakresie błędu pomiarowego.

W piankach ODE 300 również zaobserwowano korzystny efekt zwiększania udziału ekopolioliu. Pozostałość po spaleniu wynosiła odpowiednio 95,14 %, 94,39 %, 95,60 %, 95,59 % i 97,18 % dla 0,1 R – 0,5 R. Największą wartość uzyskano przy 0,5 R. W porównaniu z materiałem referencyjnym oznacza to wzrost CR o około 7,6 punktu procentowego.

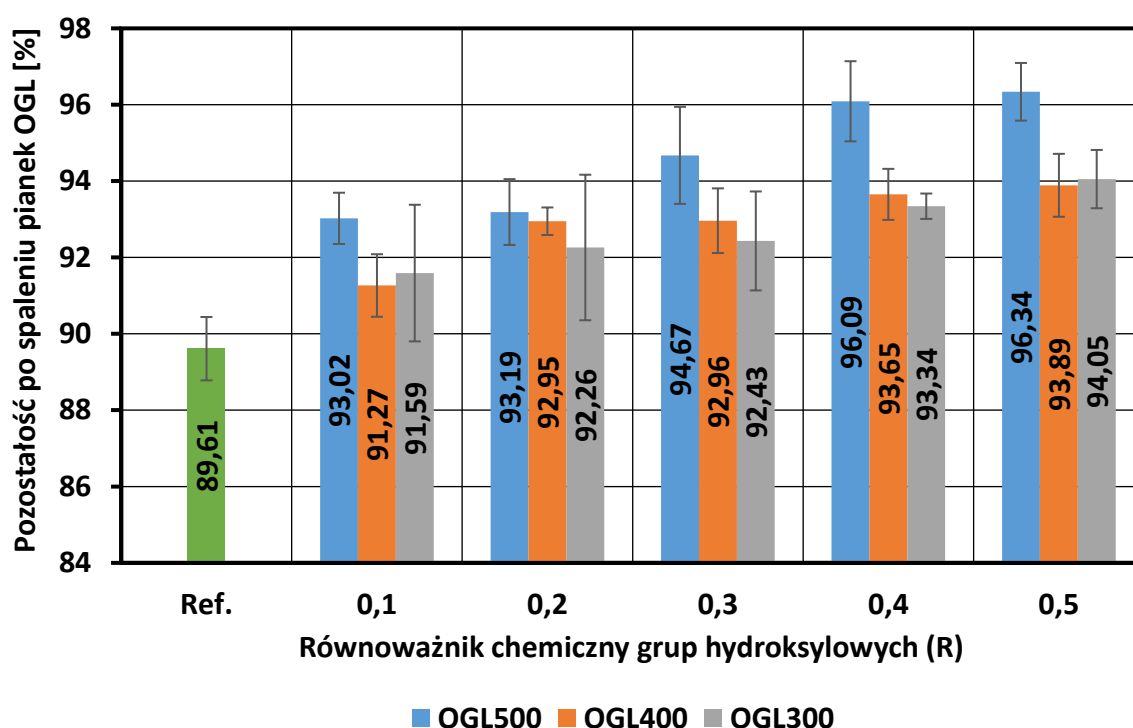
Wprowadzenie ekopolioli ODE do układu poprawiało zachowanie SPPUR/PIR podczas spalania, przy czym najbardziej zauważalny efekt obserwowano dla serii pianek ODE 500.

Interpretując powyższe wyniki, należy uwzględnić obecność TCPP fosforanu (V) tris(2-chloro-1-metyloetylu), który jest powszechnie stosowanym ciekłym środkiem zmniejszającym palność SPPUR/PIR. TCPP łączy obecność fosforu i chloru, dzięki czemu działa zarówno w fazie skondensowanej, jak i gazowej. W przypadku SPPUR/PIR TCPP tworzy na powierzchni zwęglinę odcinającą działanie płomienia do wnętrza próbki przez co ogranicza proces spalania (poprzez ograniczenie dalszego transportu ciepła i produktów

pirolizy), a chlor w fazie gazowej działa jako wygaszacz rodników ograniczając utlenianie lotnych produktów spalania.

Zawartość TCPP w formulacji jest bardzo istotna, ponieważ w badanych formulacjach wraz ze zwiększaniem udziału równoważnika chemicznego ekopoliołu również zwiększała się ilość TCPP, który stanowił 17 % masowych w stosunku do sumy mas ekopoliołu i polioliu petrochemicznego. Dlatego obserwuje się szczególnie w serii ODE 500 systematyczny wzrost pozostałości po spalaniu. TCPP działał podczas spalania w fazie skondensowanej, gdzie sprzyjał powstawaniu warstwy zwęgliny, jak i w fazie gazowej, gdzie produkty zawierające fosfor i chlor działają destabilizująco na rodnikowy mechanizm podtrzymujący spalanie.

Pozostałość po spalaniu SPPUR/PIR na bazie ekopoliołu OGL przedstawiono na rysunku 66.



Rys. 66. Pozostałość po spalaniu SPPUR/PIR na bazie ekopoliołu OGL

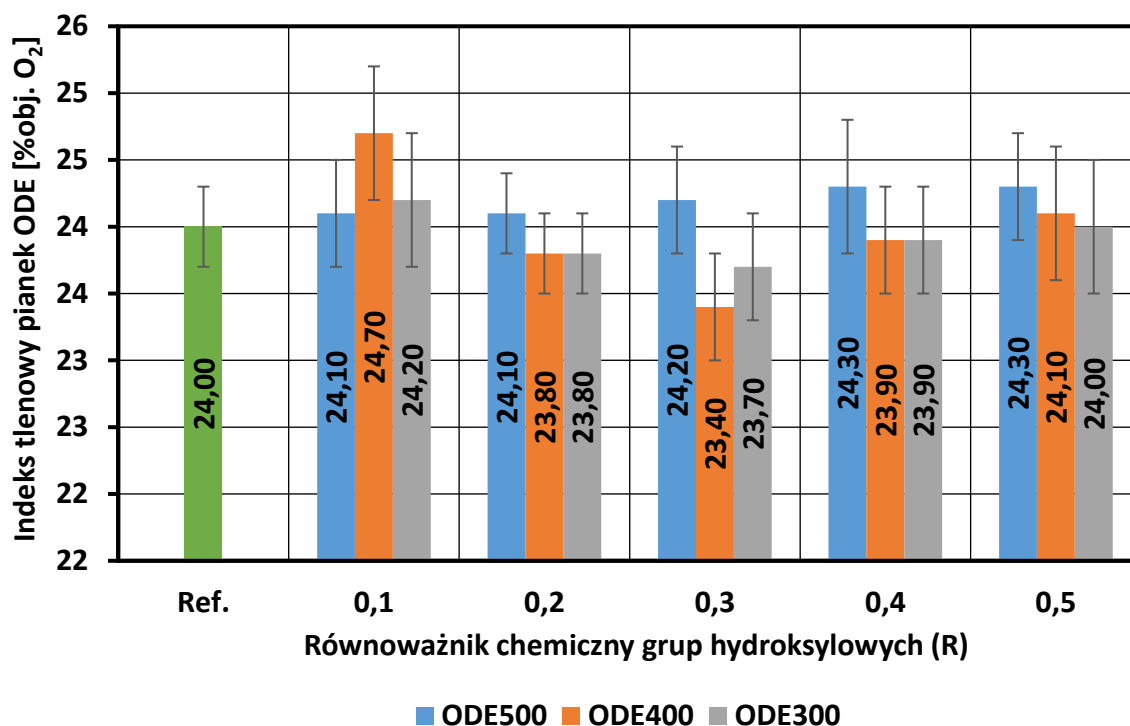
Analiza pozostałości po spalaniu pianek OGL wykazała wyraźny wzrost tego parametru wraz ze zwiększaniem udziału ekopoliołu otrzymanego w procesie glicerolizy PLA. Dla pianki referencyjnej pozostałość po spalaniu wynosiła 89,61%, natomiast dla pianek modyfikowanych ekopoliołami OGL wzrastała wraz z udziałem ekopoliołu, osiągając przy 0,5 R wartości 96,34 % dla OGL 500,5, 93,89 % dla OGL 400,5 oraz 94,05 % dla OGL 300,5. Największy przyrost odnotowano w serii OGL 500, w której zwiększenie udziału ekopoliołu od 0,1 R do 0,5 R powodowało wzrost pozostałości z 93,02 % do 96,34 %. Obserwowane zjawisko należy wiązać zarówno ze zmianą budowy chemicznej matrycy wskutek

zastępowania petrochemicznego Rokopolu RF – 551 ekopoliolem otrzymanym z PLA i glicerolu, jak i udziałem TCPP w formulacji. Fosforowe środki zmniejszające palność, w tym TCPP, działają zarówno w fazie gazowej, jak i skondensowanej, a produkty ich rozkładu sprzyjają procesom dehydratacji i karbonizacji oraz mogą ograniczać powstawanie i spalanie lotnych produktów pirolizy.

W porównaniu z seriami ODE obserwowane zachowanie wskazuje na istotny wpływ rodzaju czynnika transestryfikującego na charakter otrzymanej matrycy, jednak wpływ ten należy rozpatrywać wspólnie z zawartością TCPP. W przypadku serii pianek ODE, otrzymanych przy zastosowaniu glikolu dietylenowego, struktura komórkowa pozostawała w dużym stopniu zamknięta, podczas gdy zastosowanie glicerolu prowadziło do znacznego zwiększenia udziału komórek otwartych. Pomimo tej różnicy obie serie wykazywały zwiększenie pozostałości po spaleniu wraz ze wzrostem udziału równoważnika chemicznego ekopoliołu, co wskazuje, że wpływ na ten parametr miał skład chemiczny układu oraz obecność środka zmniejszającego palność.

14.2.12 Indeks tlenowy (LOI)

Indeks tlenowy (LOI) stanowi istotny parametr oceny podatności materiałów polimerowych na podtrzymywanie procesu spalania. Wyższa wartość LOI oznacza większe wymagania dotyczące stężenia tlenu niezbędnego do utrzymania płomienia, a tym samym mniejszą podatność materiału na podtrzymywanie spalania [182]. Wyniki indeksu tlenowego SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE i OGL przedstawiono na rysunku 67 i 68.



Rys. 67. Indeks tlenowy SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE

W przypadku analizowanych SPPUR/PIR wartość LOI dla materiału referencyjnego wynosiła 24,00 % obj. O₂. Zastosowanie ekopolioli otrzymanych w procesie transestryfikacji PLA za pomocą glikolu dietylenowego prowadziło do rozrzutu wartości tego parametru względem pianki referencyjnej. Najbardziej regularny wzrost obserwowano dla serii ODE 500, dla której LOI zwiększał się z 24,1 % obj. O₂ przy 0,1 R do 24,3 % obj. O₂ przy 0,5 R. W przypadku serii pianek ODE 400 i ODE 300 zależność była niemonotoniczna, a wartości LOI przy 0,5 R wynosiły odpowiednio 24,1 % obj. O₂ i 24,0 % obj. O₂.

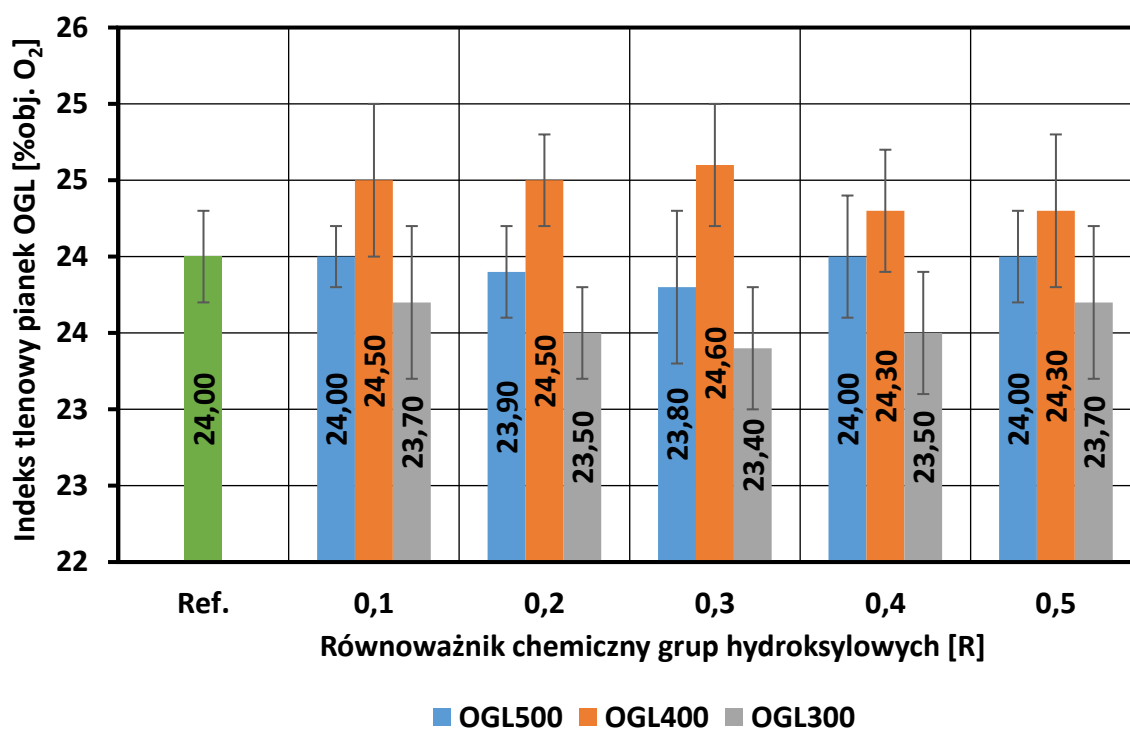
Zestawienie wyników LOI z pozostałością po spaleniu wykazało, że skala obserwowanych zmian była zdecydowanie większa w przypadku CR. Szczególnie wyraźnie efekt ten występował dla serii ODE 500, dla którego zwiększenie udziału ekopoliolu od 0,1 R do 0,5 R powodowało wzrost pozostałości po spaleniu z 91,96 % do 98,04 %, podczas gdy LOI zwiększał się jedynie z 24,1 % obj. O₂ do 24,3 % obj. O₂. Wskazuje to, że LOI i CR odzwierciedlają różne aspekty procesu spalania. Pozostałość po spaleniu jest związana przede

wszystkim ze stabilnością fazy skondensowanej i zdolnością materiału do tworzenia warstwy zwęglonej (barierowej), natomiast LOI opisuje zdolność układu do podtrzymywania spalania w określonym stężeniu tlenu.

Bardzo ważny jest udział TCPP w analizowanych formulacjach. Wpływ środka zmniejszającego palność jest odpowiedzialny za wzrost zarówno CR, jak i pozostawienie LOI na poziomie oscylującym dla wartości pianki referencyjnej. Chloro – fosforowe środki zmniejszające palność działają poprzez promowanie karbonizacji w fazie skondensowanej oraz ograniczenie reakcji rodnikowych w fazie gazowej. W konsekwencji jednocześnie zwiększają ilość pozostałości po spaleniu i ograniczają zdolność materiału do podtrzymywania płomienia.

Na szczególną uwagę zasługuje pianka ODE 500.5, która przy najniższej spośród analizowanych pianek gęstości pozornej ($31,43 \text{ kg/m}^3$) osiągała jednocześnie najwyższą pozostałość po spaleniu (98,04 %) i najwyższy w tej serii indeks tlenowy (24,3 % obj. O_2). Jednocześnie materiał ten charakteryzował się wysoką wytrzymałością na ściskanie (303,16 kPa), bardzo niską kruchością (0,60 %), wysoką zawartością komórek zamkniętych (91,18 %) oraz współczynnikiem przewodzenia ciepła $33,04 \text{ mW/(m}\cdot\text{K)}$. Wyniki te wskazują, że zastosowanie ekopoliołu ODE 500 w piance o zawartości równoważnika chemicznego na poziomie 0,5 R umożliwiło uzyskanie szczególnie korzystnego kompromisu pomiędzy właściwościami mechanicznymi, termoizolacyjnymi i ogniowymi.

Rysunek 68 przedstawia wyniki indeksu tlenowego SPPUR/PIR na bazie ekopoliołu OGL.



Rys. 68. Indeks tlenowy SPPUR/PIR na bazie ekopoliołu OGL

Indeks tlenowy badanych pianek OGL nie wykazywał jednoznacznej zależności od udziału ekopoliolu w formulacji. Dla pianki referencyjnej wartość LOI wynosiła 24,00 % obj. O₂, natomiast dla pianek OGL mieściła się w zakresie 23,4 % obj. O₂ – 24,6 % obj. O₂. W serii OGL 500 obserwowano praktycznie stałą wartość indeksu tlenowego, zmieniającą się w zakresie 23,8 % obj. O₂ – 24,0 % obj. O₂, natomiast seria OGL 400 charakteryzowała się nieznacznym wzrostem LOI przy małych udziałach ekopoliolu, z maksimum 24,6 % obj. O₂ przy 0,3 R. W przypadku serii OGL 300 obserwowano natomiast niewielkie obniżenie wartości LOI do 23,4 % obj. O₂ przy 0,3 R, po czym wartość ponownie wzrastała. Uwzględniając wartości odchyłeń standardowych, zmiany te należy uznać za niewielkie i nie wskazują one na systematyczne zwiększanie odporności na spalanie wraz ze wzrostem udziału ekopolioli OGL.

Interesujące zależności uzyskano po porównaniu indeksu tlenowego z pozostałością po spalaniu. W przeciwieństwie do LOI, pozostałość po spalaniu zwiększała się wyraźnie wraz ze wzrostem udziału ekopoliolu. Dla serii OGL 500 wzrosła z 89,61% dla pianki referencyjnej do 96,34 % przy 0,5 R, natomiast dla serii OGL 400 i OGL 300 osiągnęła odpowiednio 93,89 % i 94,05 %. Oznacza to, że wzrost udziału składnika modyfikującego prowadził do wyraźnego zwiększenia udziału fazy skondensowanej pozostającej po spalaniu, podczas gdy zdolność materiału do podtrzymywania spalania, wyrażona wartością LOI, pozostawała stabilna. Brak zależności pomiędzy tymi parametrami jest uzasadniony różnym charakterem obu metod. LOI określa minimalne stężenie tlenu niezbędne do podtrzymania spalania, natomiast pozostałość po spalaniu odzwierciedla udział materiału, który nie przeszedł do fazy lotnej i pozostał w postaci stałej, w tym zwęglonej.

Wzrost pozostałości po spalaniu związane jest ze zwiększającym się udziałem TCPP w formulacji. Fosforowe środki zmniejszające palność mogą promować procesy dehydratacji, sieciowania i karbonizacji, prowadząc do powstawania stabilniejszej warstwy zwęglonej. Warstwa ta stanowi barierę ograniczającą wymianę ciepła i masy pomiędzy fazą gazową i skondensowaną oraz zmniejsza transport palnych produktów rozkładu do strefy płomienia. Jednocześnie fosforowe i chlorowe produkty rozkładu uczestniczą w inhibicji reakcji rodnikowych w fazie gazowej. Z tego względu zwiększenie pozostałości po spalaniu nie wpływa na proporcjonalny wzrost LOI.

14.2.13 Kalorymetr stożkowy

Kalorymetr stożkowy stanowi jedno z najważniejszych narzędzi instrumentalnych wykorzystywanych do kompleksowej oceny zachowania materiałów polimerowych w warunkach oddziaływania strumienia promieniowania cieplnego. Metoda oparta na zasadzie zużycia tlenu umożliwia ilościową charakterystykę procesu spalania poprzez jednoczesny pomiar szeregu parametrów, w tym szybkości wydzielania ciepła (HRR), maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (pHRR), całkowitego wydzielonego ciepła (THR), szybkości ubytku masy oraz parametrów związanych z emisją produktów spalania. W przypadku pianek poliuretanowych zastosowanie kalorymetru stożkowego ma szczególne znaczenie ze względu na ich rozwiniętą strukturę porowatą, wysoki udział fazy organicznej oraz możliwość intensywnego rozwoju pożaru po zapłonie. Równoczesna analiza ilości i charakterystyki emitowanego dymu, obejmująca m.in. szybkość jego powstawania oraz całkowitą emisję, ma istotne znaczenie z punktu widzenia rzeczywistych zagrożeń pożarowych, ponieważ dym i toksyczne produkty rozkładu termicznego mogą stanowić większe zagrożenie dla bezpieczeństwa ludzi niż samo oddziaływanie płomienia [183 – 186]. Zastosowanie tej metody umożliwia nie tylko porównanie palności poszczególnych formułacji poliuretanowych, lecz również ocenę wpływu modyfikacji chemicznej, zastosowania różnych polioli lub środków zmniejszających palność na przebieg oraz emisję dymów w trakcie procesu spalania.

Wyniki badań palności SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE uzyskane z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Wyniki badań palności SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE

Symbol pianki	TTI (s)	TTF (s)	THR (MJ/m ²)	Mass lost (g/m ²)	TSR (m ² /m ²)	TSP (m ²)	MARHE (kW/m ²)	HRR (kW/m ²)	pHRR (kW/m ²)	EHC (MJ/kg)	MLR (g/m ² ·s)	Amount of released CO (kg/kg)	Amount of released CO ₂ (kg/kg)	CO/CO ₂ (-)
Ref.	2	330	36,4	1870,9	1079,2	10,8	287,4	168,76	336,42	77,41	21,76	0,4900	2,79	0,1756
ODE 500.1	4	880	35,1	2005,6	972,5	8,6	99,9	40,36	113,59	17,50	2,31	0,0759	1,22	0,0622
ODE 500.2	4	845	36,7	2125,0	1142,5	10,5	102,5	45,70	121,3	17,20	2,41	0,0742	1,23	0,0603
ODE 500.3	4	784	39,7	2224,4	1451,5	12,8	115,4	51,35	131,75	17,83	2,88	0,0763	1,26	0,0605
ODE 500.4	3	640	30,9	1843,2	1224,4	10,8	96,1	48,67	110,33	16,79	2,89	0,0715	1,17	0,0611
ODE 500.5	4	684	31,5	1782,4	1354,7	11,7	102,0	54,00	121,50	16,86	2,78	0,0713	1,16	0,0615
ODE 400.1	4	841	37,5	2105,9	1073,9	9,5	95,6	44,93	111,63	17,80	2,52	0,0755	1,25	0,0604
ODE 400.2	4	547	31,8	1924,8	1301,9	11,5	108,3	58,05	122,77	17,08	3,40	0,0704	1,18	0,0597
ODE 400.3	5	1185	40,9	2223,6	1273,0	11,3	101,3	34,94	119,47	18,38	1,90	0,0783	1,26	0,0621
ODE 400.4	4	725	41,3	2346,4	1612,1	14,3	109,3	56,69	123,28	17,58	3,22	0,0729	1,22	0,0598
ODE 400.5	4	414	32,1	2116,4	1864,4	16,5	122,7	76,89	145,14	15,12	5,08	0,0712	1,06	0,0672
ODE 300.1	5	592	34,8	2170,7	1534,9	13,6	114,1	59,55	126,95	16,05	3,71	0,0711	1,13	0,0629
ODE 300.2	4	836	37,0	2027,1	1189,7	10,5	102,9	44,93	120,37	18,25	2,46	0,0670	1,26	0,0532
ODE 300.3	4	603	36,5	2221,9	1555,6	13,8	114,0	62,09	125,36	16,47	3,77	0,0736	1,14	0,0646
ODE 300.4	4	624	36,2	2014,0	1522,3	13,4	108,6	59,26	125,10	16,57	3,65	0,0745	1,16	0,0642
ODE 300.5	4	594	37,1	2145,0	1498,2	13,5	110,3	61,23	123,56	16,89	3,54	0,0798	1,17	0,0682

Badania za pomocą kalorymetru stożkowego wykazały, że częściowe zastąpienie petrochemicznego polioliu Rokopolu RF – 551 ekopoliolami otrzymanymi w procesie chemicznego recyklingu PLA z wykorzystaniem glikolu dietylenowego prowadziło do wyraźnej zmiany charakterystyki procesu spalania SPPUR/PIR. W porównaniu z pianką referencyjną zaobserwowano przede wszystkim znaczne ograniczenie szybkości wydzielania ciepła (HRR), szybkości ubytku masy (MLR) oraz efektywnego ciepła spalania (EHC), podczas gdy wpływ modyfikacji na całkowitą ilość wydzielonego ciepła i emisję dymu był bardziej złożony. Taki charakter zmian wskazuje, że zastosowanie ekopolioli ODE modyfikowało przede wszystkim dynamikę procesu spalania, ograniczając jego intensywność, a niekoniecznie całkowitą ilość ciepła możliwą do uwolnienia podczas spalania tego materiału.

Czas do zapłonu (TTI) pianki referencyjnej wynosił 2 s, podczas gdy dla pianek zawierających ekopoliolę ODE mieścił się w zakresie 3 – 5 s. Wydłużenie TTI o 50 % – 150 % wskazuje na zwiększenie odporności materiałów na inicjację procesu spalania. Wzrost TTI przypisywany jest zwiększeniu ilości energii koniecznej do osiągnięcia temperatury generowania palnych produktów pirolizy, podczas ekspozycji na strumień ciepła (w tym przypadku rozgrzany stożek). Jednocześnie czas do samoczynnego zgaśnięcia (TTF) wzrastał z 330 s dla pianki referencyjnej do 414 s – 1185 s dla pianek modyfikowanych ekopoliolami ODE. Wydłużenie czasu samoczynnego zgaśnięcia wynika z wolniejszego i bardziej długotrwałego spalania materiału. W analizowanych formulacjach taką interpretację potwierdzają jednocześnie znaczne obniżenia parametrów takich jak: szybkość wydzielania ciepła (HRR), maksimum szybkości wydzielania ciepła (pHRR) i szybkość ubytku masy (MLR).

Najbardziej wyraźne zmiany dotyczyły szybkości wydzielania ciepła. pHRR pianki referencyjnej wynosił 336,42 kW/m², podczas gdy dla pianek modyfikowanych różną zawartością ekopolioli ODE 500, ODE 400 i ODE 300 mieścił się odpowiednio w zakresach 110,33 kW/m² – 131,75 kW/m², 111,63 kW/m² – 145,14 kW/m² oraz 120,37 kW/m² – 126,95 kW/m². Oznacza to redukcję maksymalnej szybkości wydzielania ciepła o około 57 % – 67 % w zależności od rodzaju ekopolioli i jego udziału. Szczególnie korzystny wynik uzyskano dla ODE 500.4 dla którego pHRR wynosił zaledwie 110,33 kW/m². Podobną zależność obserwowano dla HRR oraz maksymalnej średniej szybkości wydzielania ciepła (MARHE). Średnia szybkość wydzielania ciepła zmniejszyła się z 168,76 kW/m² dla pianki referencyjnej do 34,94 kW/m² – 76,89 kW/m², natomiast wartość parametru MARHE zmniejszył się z 287,4 kW/m² do przedziału 95,6 kW/m² – 122,7 kW/m². Tak znaczne ograniczenie intensywności spalania wskazuje na powstawanie bariery ograniczającej transport ciepła i produktów pirolizy pomiędzy płomieniem, a nienaruszoną przez płomień częścią

pianki. Podobny mechanizm zachodzi dla SPPUR/PIR zawierających środki zmniejszające palność promujące karbonizację, gdzie stabilna warstwa zwęgliny ogranicza przepływ ciepła i masy oraz prowadzi do obniżenia wartości pHRR i MARHE. Warto również podkreślić, że obecność pierścieni izocyjanurowych w strukturze otrzymanych materiałów również wpływa na powstawanie warstwy zwęgliny powodującej odcięcie materiału od atmosfery utleniającej płomienia.

W przeciwieństwie do parametrów pHRR i MARHE, całkowita ilość wydzielonego ciepła (THR) nie wykazywała jednoznacznego trendu. Dla pianek serii ODE 500 wartości wynosiły $30,9 \text{ MJ/m}^2 - 39,7 \text{ MJ/m}^2$, dla serii ODE 400 $31,8 \text{ MJ/m}^2 - 41,3 \text{ MJ/m}^2$, a dla serii ODE 300 $34,8 \text{ MJ/m}^2 - 37,1 \text{ MJ/m}^2$, podczas gdy parametr THR dla pianki referencyjnej wynosił $36,4 \text{ MJ/m}^2$. Brak systematycznego obniżenia THR przy jednoczesnym silnym ograniczeniu pHRR wskazuje, że ekopoliole ODE nie powodują obniżenia palności pianek modyfikowanych tymi ekopoliolami, lecz przede wszystkim zmieniają szybkość jego uwalniania. Z punktu widzenia rozwoju pożaru jest to efekt korzystny, ponieważ gwałtowny wzrost HRR i wysoka wartość pHRR są związane z szybkim rozwojem zagrożenia cieplnego [5].

Szczególnie istotne zmiany obserwowano w przypadku parametrów MLR i EHC. MLR dla pianek referencyjnych wynosił $21,76 \text{ g/(m}^2\cdot\text{s)}$, natomiast dla pianek modyfikowanych ekopoliolami $1,90 \text{ g/(m}^2\cdot\text{s)} - 5,08 \text{ g/(m}^2\cdot\text{s)}$, co odpowiada obniżeniu wartości tego parametru o około 77 % – 91 %. Równocześnie EHC zmniejszyło się z $77,41 \text{ MJ/kg}$ dla pianki referencyjnej do $15,12 \text{ MJ/kg} - 18,38 \text{ MJ/kg}$ dla pianek modyfikowanych ekopoliolami ODE. Tak silne ograniczenie EHC wskazuje, że lotne produkty powstające podczas degradacji pianek modyfikowanych podczas ekspozycji na działanie strumienia ciepła wynoszącego 50 kW/m^2 , miały znacznie mniejszą efektywną zdolność do uwalniania energii. Zestawienie EHC z MLR i pHRR wskazuje zatem na jednoczesne ograniczenie ilości oraz energetycznego znaczenia produktów lotnych uczestniczących w spalaniu.

Analiza emisji dymu wykazała natomiast bardziej złożone zależności. Wartość parametru całkowitego uwolnionego dymu (TSR) dla serii ODE 500 mieściła się w zakresie $972,5 \text{ m}^2/\text{m}^2 - 1451,5 \text{ m}^2/\text{m}^2$, dla serii ODE 400 w zakresie $1073,9 \text{ m}^2/\text{m}^2 - 1864,4 \text{ m}^2/\text{m}^2$, a dla serii ODE 300 w zakresie $1189,7 \text{ m}^2/\text{m}^2 - 1555,6 \text{ m}^2/\text{m}^2$, przy wartości $1079,2 \text{ m}^2/\text{m}^2$ dla pianki referencyjnej. Największą emisję dymu obserwowano dla pianki ODE 400.5, dla której parametry TSR i TSP wynosiły odpowiednio $1864,4 \text{ m}^2/\text{m}^2$ i $16,5 \text{ m}^2$. Wyniki te wskazują, że ograniczenie wydzielania ciepła nie musi być jednoznaczne z ograniczeniem emisji dymu. Zastosowanie TCPP ogranicza HRR, lecz jednocześnie zwiększa ilość emitowanego podczas

spalania dymu [195]. W przypadku analizowanych formulacji wraz ze wzrostem udziału każdego z ekopolioli ODE ilość stosowanego TCPP wzrastała.

Istotną poprawę zaobserwowano natomiast w odniesieniu do emisji CO. Jego wartość zmniejszyła się z 0,49 kg/kg dla pianki referencyjnej do 0,067 kg/kg – 0,080 kg/kg dla pianek modyfikowanych ekopoliolami serii ODE, co odpowiada redukcji o około 84 % – 86%. Jednocześnie stosunek CO/CO₂ zmniejszył się z 0,176 do 0,053 – 0,068. Wskazuje to na istotną zmianę przebiegu procesu spalania i ograniczenie powstawania CO. Z punktu widzenia bezpieczeństwa pożarowego jest to szczególnie korzystne, ponieważ CO należy do najważniejszych toksycznych produktów spalania materiałów poliuretanowych [195].

Uzyskane wyniki można bezpośrednio powiązać z wcześniej określoną pozostałością po spaleniu metodą Butlera. Wraz ze wzrostem udziału ekopoliolu ODE 500 pozostałość po spaleniu wzrastała z 91,96 % do 98,04%, podczas gdy pHRR utrzymywał się na poziomie około 110 kW/m² – 132 kW/m², a MLR wynosił zaledwie 2,31 g/(m²·s) – 2,89 g/(m²·s). Wskazuje to na istotną rolę stabilnej warstwy zwęgliny powstającej podczas termicznej degradacji pianki. Warstwa ta ogranicza transport ciepła oraz produktów pirolizy i w konsekwencji spowalnia proces spalania.

Zestawienie wyników otrzymanych z badania za pomocą kalorymetru stożkowego z wynikami indeksu tlenowego (LOI) wskazuje, że niewielkie zmiany LOI nie odzwierciedlały w pełni poprawy zachowania podczas kontaktu z płomieniem. Wartość LOI zmieniała się zaledwie w zakresie 24,0 % obj. O₂ – 24,7 % obj. O₂, podczas gdy pHRR zmniejszył się o około 57 % – 67 %, a MARHE o około 57 % – 67%. LOI opisuje przede wszystkim zdolność materiału do podtrzymywania spalania w określonym stężeniu tlenu, natomiast kalorymetr stożkowy dostarcza informacji o rzeczywistej dynamice wydzielania energii, masy i dymu podczas wymuszonego spalania. Z tego względu kalorymetr stożkowy należy uznać za bardziej dokładne narzędzie do oceny różnic pomiędzy analizowanymi formulacjami poliuretanowymi modyfikowanych ekopoliolami.

Obserwowane zmiany należy również rozpatrywać w kontekście zastosowania TCPP. Wraz ze wzrostem udziału ekopoliolu zwiększała się ilość TCPP w formulacji, a jego udział traktuje się jako istotny czynnik współodpowiedzialny za zmniejszenie HRR, pHRR, MARHE i MLR. TCPP oddziałuje zarówno w fazie skondensowanej, sprzyjając tworzeniu warstwy barierowej, jak i w fazie gazowej poprzez modyfikację rodnikowego mechanizmu spalania. Jednocześnie jego obecność sprzyja zwiększeniu emisji dymu, co znajduje odzwierciedlenie w wynikach serii ODE 400 [195].

Podsumowując, wyniki kalorymetrii stożkowej potwierdzają, że częściowe zastąpienie polioliu petrochemicznego Rokopolu RF – 551 ekopoliolami otrzymanymi z chemicznego

recyklingu PLA za pomocą glikolu dietylenowego prowadzi do ograniczenia intensywności spalania SPPUR/PIR. Najważniejszym efektem modyfikacji było zmniejszenie pHRR, MARHE, HRR, MLR, EHC oraz emisji CO, przy jednoczesnym wzroście pozostałości po spalaniu. Wyniki wskazują, że zastosowanie ekopolioli otrzymanych z PLA i GDE sprzyja kształtowaniu bardziej stabilnej fazy skondensowanej podczas spalania, co ogranicza transport ciepła i produktów pirolizy. Uzyskane wyniki, w połączeniu z wysoką zawartością komórek zamkniętych, niskim współczynnikiem przewodzenia ciepła oraz korzystnymi właściwościami mechanicznymi, wskazują na wysoki potencjał ekopolioli serii ODE jako alternatywnych zamienników dla polioli petrochemicznych w produkcji sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych.

Wyniki badań palności SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL uzyskane z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego przedstawiono w tabeli 24.

Tabela 24. Wyniki badań palności SPPUR/PIR na bazie ekopolioili OGL

Symbol pianki	TTI (s)	TTF (s)	THR (MJ/m ²)	Mass lost (g/m ²)	TSR (m ² /m ²)	TSP (m ²)	MARHE (kW/m ²)	HRR (kW/m ²)	pHRR (kW/m ²)	EHC (MJ/kg)	MLR (g/m ² ·s)	Amount of released CO (kg/kg)	Amount of released CO ₂ (kg/kg)	CO/CO ₂ (-)
Ref.	2	330	36,4	1870,9	1079,2	10,8	287,4	168,76	336,42	77,41	21,76	0,49	2,79	0,1756
OGL 500.1	3	582	29,0	1581,6	1423,8	12,6	114,8	97,00	126,25	0,75	131,55	0,0030	0,05	0,0600
OGL 500.2	3	472	30,5	1791,7	1338,9	11,8	112,5	49,37	121,94	23,24	2,12	0,1081	1,61	0,0671
OGL 500.3	2	502	30,6	1464,0	964,3	9,6	123,9	43,85	131,50	1,77	24,66	0,0814	1,23	0,0653
OGL 500.4	3	402	27,5	1653,5	1084,7	9,6	119,4	59,49	134,75	16,46	3,65	0,0783	1,14	0,0687
OGL 500.5	5	751	35,7	2098,2	1103,1	9,8	110,2	46,62	131,07	17,00	2,74	0,0683	1,19	0,0574
OGL 400.1	4	719	41,3	2292,1	1389,7	12,3	105,2	54,25	115,74	18,00	3,02	0,0713	1,21	0,0589
OGL 400.2	3	516	29,4	1778,1	1157,2	10,2	106,6	53,86	119,07	16,44	3,27	0,0668	1,13	0,0591
OGL 400.3	3	395	22,0	1393,1	948,7	8,4	114,9	52,69	126,02	15,66	3,36	0,0743	1,08	0,0688
OGL 400.4	3	494	28,6	1836,6	1224,9	10,8	110,8	53,80	126,70	15,53	3,46	0,0730	1,07	0,0682
OGL 400.5	4	479	29,8	2003,5	1292,2	11,4	110,2	59,69	121,04	14,82	4,03	0,0704	1,03	0,0683
OGL 300.1	3	593	27,0	1766,6	1132,0	10,0	99,0	44,86	111,54	15,24	2,94	0,0728	1,05	0,0693
OGL 300.2	5	556	25,7	1660,7	1143,2	10,1	104,6	47,54	117,55	15,46	3,07	0,0687	1,07	0,0642
OGL 300.3	5	454	30,9	1696,2	1010,3	8,9	121,6	67,24	140,62	18,24	3,69	0,0662	1,27	0,0521
OGL 300.4	4	486	28,0	1575,4	1000,0	8,8	118,6	57,68	134,06	17,64	3,27	0,0692	1,22	0,0567
OGL 300.5	4	399	32,0	2069,9	1728,4	15,3	138,1	79,51	157,79	15,47	5,13	0,0804	1,09	0,0738

Badania z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego potwierdziły korzystny wpływ modyfikacji SPPUR/PIR ekopoliolami serii OGL otrzymanymi w procesie transestryfikacji PLA na przebieg spalania. W stosunku do pianki referencyjnej, dla której HRR i pHRR wynosiły odpowiednio $168,76 \text{ kW/m}^2$ i $336,42 \text{ kW/m}^2$, wszystkie analizowane formułacje OGL charakteryzowały się zdecydowanie niższą intensywnością wydzielania ciepła. W serii OGL 500 HRR zmniejszał się do $43,85 \text{ kW/m}^2$ – $97,00 \text{ kW/m}^2$, natomiast pHRR do $121,94 \text{ kW/m}^2$ – $134,75 \text{ kW/m}^2$. W serii OGL 400 uzyskano odpowiednio $52,69 \text{ kW/m}^2$ – $59,69 \text{ kW/m}^2$ oraz $115,74 \text{ kW/m}^2$ – $126,70 \text{ kW/m}^2$, natomiast w serii OGL 300 odpowiednio $44,86 \text{ kW/m}^2$ – $79,51 \text{ kW/m}^2$ oraz $111,54 \text{ kW/m}^2$ – $157,79 \text{ kW/m}^2$. Największe ograniczenie pHRR uzyskano dla pianki OGL 300.1 gdzie wartość tego parametru była o około 67 % niższa niż dla pianki referencyjnej. Ograniczenie szybkości wydzielania ciepła jest związane z zastosowaniem fosforowego środka zmniejszającego palność, co wpływało na działanie tych związków zarówno w fazie skondensowanej i gazowej.

Zmniejszeniu HRR i pHRR towarzyszyło obniżenie THR. Najniższą wartość $22,0 \text{ MJ/m}^2$, uzyskano dla pianki OGL 400 przy 0,3 równoważnika chemicznego grup hydroksylowych, co odpowiada redukcji o około 40 % w stosunku do pianki referencyjnej. Jednocześnie MARHE zmniejszył się z $287,4 \text{ kW/m}^2$ dla pianki referencyjnej do $99,0 \text{ kW/m}^2$ – $138,1 \text{ kW/m}^2$ dla wszystkich pianek serii OGL. Szczególnie niskie wartości tego parametru uzyskane dla pianki OGL 300.1 oraz serii pianek OGL 400 wskazują na znaczne ograniczenie tendencji materiału do intensywnego rozwoju pożaru. MARHE jest parametrem oceny intensywności rozwoju pożaru, a jego zmniejszenie jest korzystne (przyjmuje się, że im jego wartość jest mniejsza tym materiał jest bardziej odporny na działanie ognia). Parametr ten przedstawia efekt zastosowania środków zmniejszających palność w piankach poliuretanowych.

Uzyskane wyniki pozostają w ścisłej korelacji ze wzrostem pozostałości po spalaniu. Wcześniejsze badania wykazały, że pozostałość po spalaniu (retencja) wzrastała z 89,61 % dla pianki referencyjnej do 96,34 % dla pianki OGL 500.5, 93,89 % dla pianki OGL 400.5 oraz 94,05 % dla pianki OGL 300.5. Jednocześnie obserwowano znaczące ograniczenie HRR, pHRR i MARHE. Taka współzależność sugeruje, że wzrastający udział TCPP, w połączeniu ze zmienioną strukturą chemiczną matrycy wskutek zastosowania ekopoliołu pochodzącego z recyklingu PLA, sprzyjał zwiększeniu udziału procesów zachodzących w fazie skondensowanej, w tym dehydratacji i karbonizacji. Powstająca pozostałość pełniła funkcję bariery ograniczającej transport ciepła i lotnych produktów rozkładu, a tym samym ograniczała szybkość dalszego spalania [5].

Analiza indeksu tlenowego wykazała, że LOI pianek serii OGL pozostawał w stosunkowo wąskim zakresie wartości 23,4 % obj. O₂ – 24,6 % obj. O₂, mimo znacznego ograniczenia parametrów palności zmierzonych za pomocą kalorymetru stożkowego. Brak proporcjonalnego wzrostu LOI należy interpretować w kontekście odmiennego charakteru obu metod. LOI określa zdolność materiału do podtrzymania spalania w określonym środowisku tlenowym, natomiast kalorymetr stożkowy pozwala ocenić dynamiczny przebieg spalania pod wpływem zewnętrznego strumienia emitowanego ciepła. W konsekwencji skuteczne ograniczenie szybkości wydzielania ciepła występuje bez dużej zmiany LOI [195].

Istotnym efektem modyfikacji było również zmniejszenie emisji CO. Dla pianki referencyjnej wartość emisji CO wynosiła 0,49 kg/kg, natomiast w piankach OGL była ograniczona do około 0,066 – 0,108 kg/kg. Jednocześnie zmniejszeniu ulegała emisja CO₂. Wyniki te wskazują, że obecność ekopoliołu OGL i udziału TCPP zmieniała mechanizm degradacji i spalania, ograniczając ilość produktów lotnych przechodzących do fazy gazowej. Należy jednak podkreślić, że zmniejszenie emisji CO nie oznacza automatycznie eliminacji zagrożenia toksycznego, ponieważ bezpieczeństwo pożarowe materiałów poliuretanowych wymaga uwzględnienia całego profilu produktów gazowych. Literatura podkreśla znaczenie jednoczesnej analizy CO, CO₂ i dymu w ocenie rzeczywistego zagrożenia podczas spalania pianek PUR [5].

Porównanie serii pianek OGL z serią pianek ODE wskazuje, że zastosowanie zarówno glikolu dietylenowego, jak i glicerolu jako czynników wykorzystanych do transestryfikacji PLA umożliwiło uzyskanie materiałów o istotnie ograniczonej intensywności spalania. Parametry pHRR i MARHE dla obu grup były znacznie niższe od wartości uzyskanych dla pianki referencyjnej. Różnica pomiędzy serią pianek ODE i OGL była natomiast szczególnie wyraźna w zakresie struktury komórkowej. Pianki ODE zachowywały około 89,56 % – 91,23 % komórek zamkniętych, podczas gdy w OGL przy wysokich udziałach równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliołu udział ten zmniejszał się do około 3 – 7 %. Pomimo tej zasadniczej różnicy strukturalnej odpowiedź materiałów w badaniu kalorymetrycznym była zbliżona, co wskazuje, że w analizowanym zakresie skład chemiczny matrycy oraz obecność TCPP miały większe znaczenie dla intensywności spalania niż sam udział komórek zamkniętych.

Analizując wyniki w ujęciu kompleksowym, można stwierdzić, że zastosowanie ekopoliołu OGL wraz udziałem TCPP prowadziło przede wszystkim do zmiany szybkości procesu spalania. Nie obserwowano istotnego zwiększenia LOI, jednak następowało zwiększenie pozostałości po spaleniu, silne ograniczenie pHRR, HRR i MARHE, zmniejszenie THR oraz ograniczenie emisji CO. Oznacza to, że zasadniczym mechanizmem poprawy

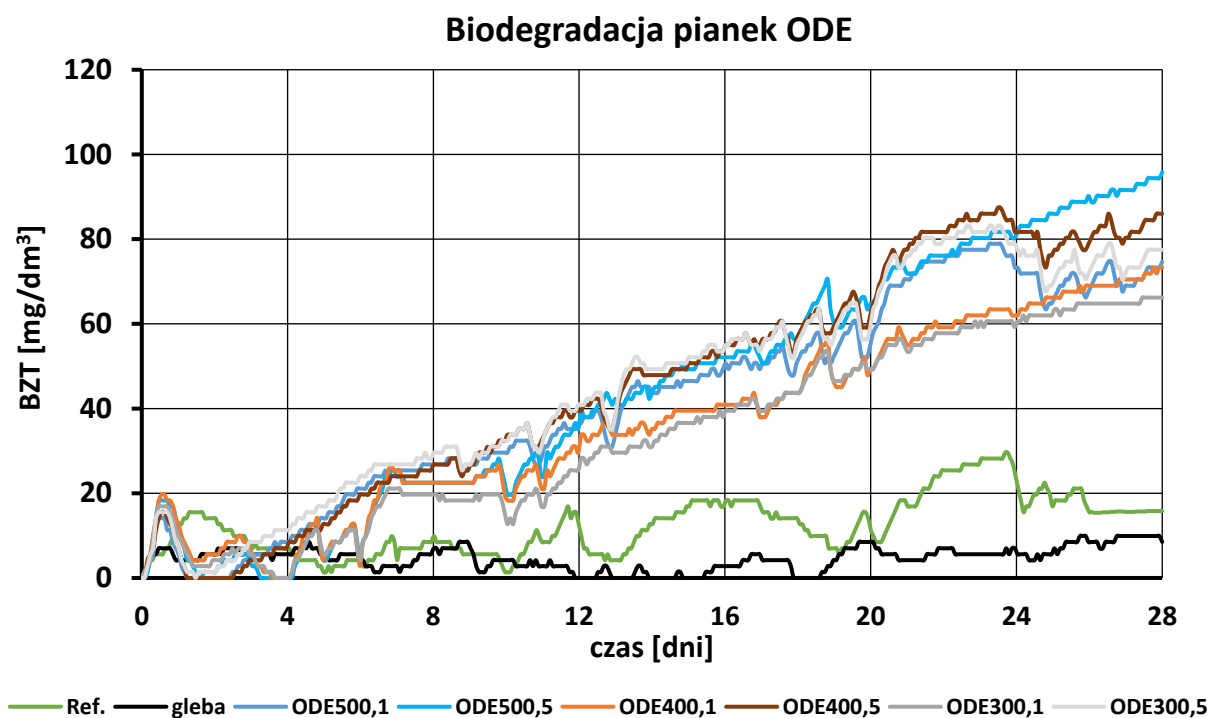
odporności ogniowej badanych pianek było ograniczenie intensywności spalania i rozwój bardziej stabilnej fazy skondensowanej, a nie jedynie zwiększenie odporności materiału na zapłon lub podtrzymanie płomienia. Podobny mechanizm działania fosforowych środków obniżających palność opisano w literaturze dla pianek poliuretanowych, gdzie powstawanie zwartej warstwy zwęgliny ograniczało wymianę ciepła i masy pomiędzy fazą gazową i skondensowaną [5].

14.2.14 Podatność na biodegradację

Ocena podatności materiałów poliuretanowych na biodegradację stanowi istotny element charakterystyki ich oddziaływania na środowisko, szczególnie w przypadku materiałów zawierających surowce pochodzenia biologicznego lub komponenty otrzymywane z materiałów odpadowych ulegających procesowi biodegradacji jak odpadowa biomasa lub polimery biodegradowalne. Do oceny procesu biodegradacji wykorzystano system OxiTop® Control S6, umożliwiający monitorowanie zużycia tlenu przez układ podczas rozkładu badanego materiału. Na podstawie wartości biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT) określa się stopień biodegradacji (D_t), odnosząc ilość zużytego tlenu do teoretycznego zapotrzebowania na tlen (TZT) niezbędnego do całkowitej mineralizacji badanego materiału. Metoda ta pozwala zatem na ilościową ocenę podatności badanych pianek na biodegradację oraz porównanie wpływu ich składu chemicznego i zastosowanych ekopoliooli na przebieg tego procesu [143]. Warto jednak podkreślić, że zastosowana metoda nie odnosi się do składu mikrobiologicznego badanego układu.

Podatność SPPUR/PIR na biodegradację oceniono na podstawie zmian biochemicznego zapotrzebowania na tlen w ciągu 28 dni testu respirometrycznego. W analizowanym układzie BZT_{28} odnosi się do zapotrzebowania na tlen związanego z biodegradacją badanej próbki, natomiast parametr D_t określa procentowy stopień jej biodegradacji po 28 dniach. Zgodnie z przyjętą interpretacją, wzrost wartości D_t oznacza zwiększenie podatności materiału na biodegradację. Metodyka tego typu, oparta jest na pomiarze BZT układu w środowisku wodno – glebowym i wyznaczeniu D_t względem teoretycznego zapotrzebowania na tlen (TZT). Metoda ta była również stosowana z powodzeniem w badaniach SPPUR/PIR modyfikowanych surowcami pochodzenia biologicznego [190].

Zmianę BZT dla SPPUR/PIR na bazie PLA i GDE w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 69, a wyniki podatności na biodegradację zaprezentowano w tabeli 25.



Rys. 69. Zmiana BZT dla SPPUR/PIR na bazie PLA i GDE w funkcji czasu

Tabela 25. Wyniki podatności na biodegradację SPPUR/PIR na bazie PLA i GDE

Parametr	BZT ₂₈ [mg/dm ³]	TZT [mg/dm ³]	D _t [%]
Ref.	7,0	87,21	8,03
ODE 500.1	65,9	122,62	53,74
ODE 500.5	87,3	117,57	74,25
ODE 400.1	64,8	122,10	53,07
ODE 400.5	77,5	115,23	67,26
ODE 300.1	57,7	121,49	47,49
ODE 300.5	69,0	112,68	61,24

W przypadku pianek serii ODE wszystkie analizowane formułacje wykazują zdecydowanie wyższą podatność na biodegradację niż zastosowana pianka referencyjna. Wartości BZT₂₈ wynoszą od 57,7 mg/dm³ do 87,3 mg/dm³, natomiast D_t od 47,49 % do 74,25 %. Przedstawione wartości biochemicznego zapotrzebowania na tlen w czasie 28 dni i stopnia biodegradacji są znacznie wyższe od wartości pianki referencyjnej, które wynoszą odpowiednio 7,0 mg/dm³ i 8,03 %. Zestawienie wartości dla skrajnych udziałów równoważników chemicznych poszczególnych ekopolioli ODE i analizy wyników podatności na biodegradację przedstawiono w tabeli 26.

Tabela 26. Analiza wyników podatności na biodegradację SPPUR/PIR na bazie PLA i GDE

Seria	BZT ₂₈ [mg/dm ³] R=0,1	BZT ₂₈ [mg/dm ³] R=0,5	wzrost BZT ₂₈ [%]	D _t [%] R=0,1	D _t [%] R=0,5	ΔD _t [p.p.]
ODE 500	65,9	87,3	+ 32,5	53,74	74,25	20,51
ODE 400	64,8	77,5	+ 19,6	53,07	67,26	14,19
ODE 300	57,7	69,0	+ 19,6	47,49	61,24	13,75

Największą podatność na biodegradację wykazuje seria pianek ODE 500, zarówno przy najniższym, jak i najwyższym stopniu zastąpienia Rokopolu RF – 551. Przy 0,1 R wartość D_t wynosiła 53,74 %, natomiast przy 0,5 R wzrastała do 74,25 %. Jednocześnie BZT₂₈ zwiększało się z 65,9 mg/dm³ do 87,3 mg/dm³. Oznacza to, że zwiększenie udziału ekopoliołu ODE 500 z 0,1 R do 0,5 R powoduje wzrost stopnia biodegradacji o około 38 % względem wartości początkowej.

Dla serii pianek ODE 400 obserwowany efekt jest słabszy. D_t zwiększa się z 53,07 % do 67,26 %, natomiast BZT₂₈ wzrasta o około 19,6 %. Najniższą podatność na biodegradację w obrębie serii ODE wykazuje ODE 300. D_t wzrastało z 47,49 % do 61,24 %, a BZT₂₈ z 57,7 mg/dm³ do 69,0 mg/dm³. W konsekwencji można ustalić następującą kolejność podatności na biodegradację: ODE 500 > ODE 400 > ODE 300, zarówno przy 0,1 R, jak i 0,5 R.

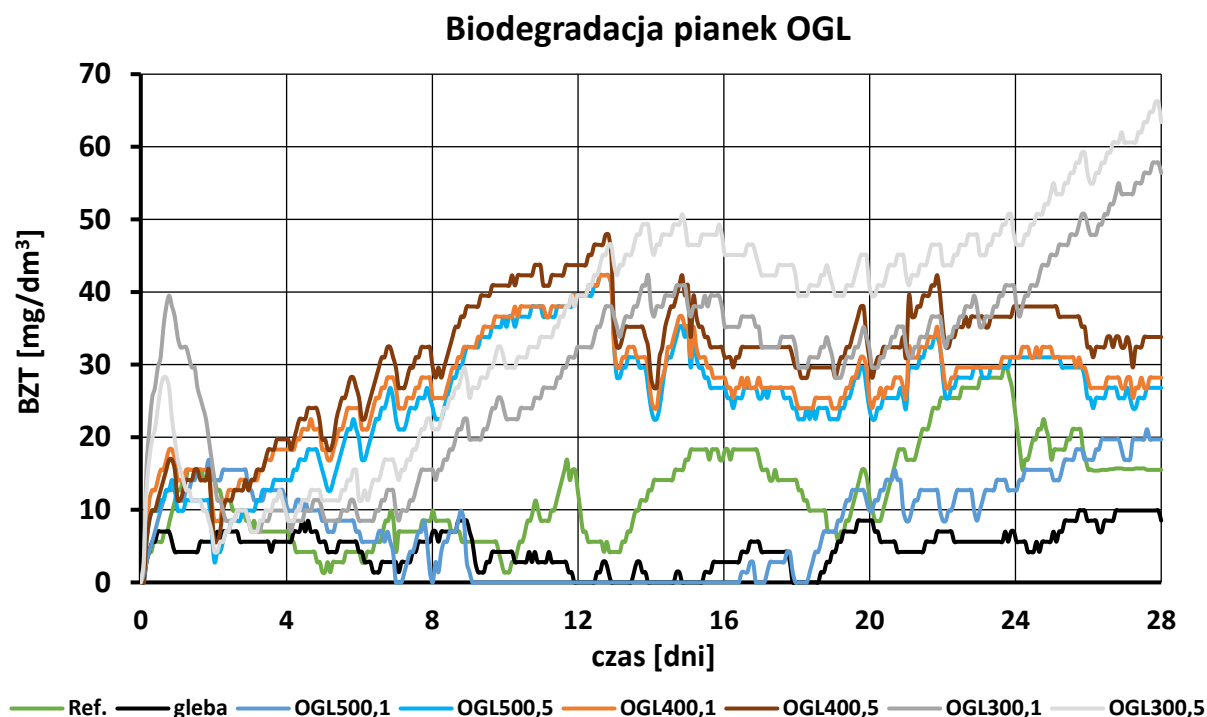
Jest to szczególnie interesujące w świetle właściwości chemicznych ekopoliołu ODE. Z wcześniejszych analiz wynika, że zwiększenie udziału GDE podczas transestryfikacji PLA sprzyjało otrzymywaniu krótszych oligomerów o większej liczbie dostępnych grup hydroksylowych, podczas gdy zmniejszenie ilości GDE prowadziło do wzrostu masy cząsteczkowej i lepkości produktu. Ekopoliole ODE charakteryzowały się tym, że zmniejszenie udziału GDE powodowało wzrost masy cząsteczkowej M_n z 309 g/mol do 414 g/mol, przy jednoczesnym spadku funkcyjności z 1,81 do 1,55 oraz liczby hydroksylowej z 329,49 mg KOH/g do 209,89 mg KOH/g.

Zależność ta jest ściśle związana z obserwowanym szeregiem ODE 500 > ODE 400 > ODE 300. Ekopolioł ODE 500, otrzymywany przy najwyższym udziale GDE w stosunku do PLA wynoszącym 0,5 : 1 zawierał większy udział krótszych struktur oligomerów oraz większą liczbę końcowych grup hydroksylowych. Po wprowadzeniu takiego ekopoliołu do matrycy SPPUR/PIR zwiększał się udział segmentów pochodzących z PLA, które mogą być bardziej dostępne dla procesów hydrolitycznych i mikrobiologicznych. Z kolei dłuższe segmenty charakterystyczne dla ODE 300 mogą ograniczać dostęp mikroorganizmów i wody do wiązań podatnych na degradację (hydrolizę wiązań estrowych zawartych w PLA).

Istotną rolę odgrywa również stopień usieciowania matrycy. Otrzymane pianki są piankami poliuretanowo – poliizocyjanurowymi, a więc oprócz wiązań uretanowych zawierają również stabilne pierścienie izocyjanurowe. Obecność tych struktur zwiększa odporność tych materiałów na biodegradację i jest jedną z przyczyn dużej trwałości SPPUR/PIR w środowisku glebowym. Jednocześnie zwiększenie udziału segmentów pochodzących z PLA wprowadza do matrycy większą liczbę wiązań estrowych, które są znacznie bardziej podatne na hydrolizę i atak enzymatyczny, niż struktury aromatyczne i silnie usieciowane fragmenty matrycy poliuretanowej. Literatura dotycząca biodegradacji poliuretanów wskazuje właśnie obecność grup estrowych jako jeden z najważniejszych czynników zwiększających podatność tych materiałów na degradację biologiczną [190].

W przypadku serii pianek ODE znaczenie miała również mikrostruktura. Wszystkie pianki tej serii zachowały około 89,56 % – 91,23 % komórek zamkniętych, jednak seria na bazie ekopoliolu ODE 500 charakteryzowała się szczególnie niską gęstością pozorną przy wysokich udziałach ekopoliolu wynoszącą 31,43 kg/m³ przy 0,5 R. Oprócz chemicznej podatności segmentów PLA znaczenie ma również większa powierzchnia właściwa materiału i mniejsza ilość zwartej matrycy poliuretanowej przypadająca na jednostkę objętości (gęstość pozorna). Nie można jednak przypisać wzrostu stopnia podatności na biodegradację D_t wyłącznie gęstości pozornej, ponieważ podatność na biodegradację jest wypadkową składu chemicznego, dostępności grup podatnych na degradację biologiczną (grup estrowych podatnych na hydrolizę), stopnia usieciowania oraz struktury pianki.

Zmianę BZT dla SPPUR/PIR na bazie PLA i GL w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 70, a wyniki podatności na biodegradację zaprezentowano w tabeli 27.



Rys. 70. Zmiana BZT dla SPPUR/PIR na bazie PLA i GL w funkcji czasu

Tabela 27. Wyniki podatności na biodegradację otrzymanych SPPUR/PIR na bazie PLA i GL

Parametr	BZT ₂₈ [mg/dm ³]	TZT [mg/dm ³]	D _t [%]
Ref.	7,0	87,21	8,03
OGL 500.1	11,2	106,80	10,49
OGL 500.5	18,3	105,85	17,29
OGL 400.1	19,7	108,05	18,23
OGL 400.5	25,3	104,49	24,21
OGL 300.1	47,9	124,30	38,54
OGL 300.5	54,9	118,81	46,21

W przypadku SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL odnotowano zdecydowanie odmienny stopień biodegradacji materiałów. Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen BZT₂₈ mieściło się w zakresie 11,2 mg/dm³ – 54,9 mg/dm³, natomiast stopień podatności na biodegradację D_t wynosił od 10,49 % do 46,21 %. Wartości te są wyraźnie niższe niż dla pianek z serii na bazie ekopolioli ODE. Zestawienie wartości dla skrajnych udziałów równoważników chemicznych poszczególnych ekopolioli OGL i analizy wyników podatności na biodegradację przedstawiono w tabeli 28.

Tabela 28. Analiza wyników podatności na biodegradację SPPUR/PIR na bazie PLA i GL

Seria	BZT ₂₈ [mg/l] R=0,1	BZT ₂₈ [mg/l] R=0,5	wzrost BZT ₂₈ [%]	D _t [%] R=0,1	D _t [%] R=0,5	ΔD _t [p.p.] R=0,1
OGL 500	11,2	18,3	+ 63,4	10,49	17,29	+ 6,80
OGL 400	19,7	25,3	+ 28,4	18,23	24,21	+ 5,98
OGL 300	47,9	54,9	+ 14,6	38,54	46,21	+ 7,67

W obrębie serii pianek OGL wyraźnie zaznacza się odwrotna kolejność względem pianek ODE: OGL 300 > OGL 400 > OGL 500 zarówno dla 0,1 R, jak i 0,5 R. Najbardziej podatna na biodegradację była seria OGL 300, dla której stopień podatności na biodegradację D_t wzrastał z 38,54 % do 46,21 %. Seria pianek OGL 400 osiągała wartości wynoszące odpowiednio 18,23 % i 24,21 %, natomiast dla serii pianek OGL 500 parametr D_t wynosił jedynie 10,49 % i 17,29 %.

Ta zależność jest bardzo istotna z punktu widzenia struktury chemicznej ekopolioli otrzymywanych z zastosowaniem glicerolu. Glicerol jest związkiem trójfunkcyjnym, a jego udział podczas transestryfikacji PLA wpływa zarówno na liczbę grup hydroksylowych, jak i na długość powstających oligomerów. Analizując właściwości analityczne i fizykochemiczne ekopolioli wykazano, że zmniejszenie stosunku PLA : glicerol z 1 : 0,5 do 1 : 0,3 powodował wzrost masy cząsteczkowej M_n z 289 g/mol do 384 g/mol, natomiast funkcyjność uległa zmniejszeniu z 2,80 do 2,39. Jednocześnie lepkość produktów wzrosła wielokrotnie, co wpływało na powstawanie dłuższych struktur oligomerycznych.

Zależność ta stanowi fundament do interpretacji wyników podatności na biodegradację pianek na bazie ekopolioli OGL. Pianka OGL 500 otrzymana przy największym udziale glicerolu, charakteryzuje się większą funkcyjnością i wyższą liczbą hydroksylową. Wprowadzenie takiego ekopoliolu do formulacji może sprzyjać powstawaniu bardziej rozgałęzionej i silnie usieciowanej matrycy SPPUR/PIR. Większy stopień usieciowania ogranicza ruchliwość segmentów oraz dostęp wody i mikroorganizmów do podatnych na hydrolizę wiązań estrowych. W literaturze wykazano, że zwiększenie gęstości usieciowania może ograniczać dostęp wody do grup estrowych i w konsekwencji zmniejszać szybkość degradacji [187].

Ekopoliol OGL 300 zachowuje natomiast najniższą funkcyjność spośród analizowanych ekopolioli na bazie glicerolu, a jednocześnie zawiera dłuższe segmenty oligomeryczne. W konsekwencji uzyskane sieciowanie jest mniejsze, a segmenty pochodzące od PLA (bardziej podatne na dostęp środowiska) są łatwiej dostępne. Wcześniejsza analiza SEM i badanie zawartości komórek zamkniętych wykazało, że pianki OGL, w przeciwieństwie

do pianek ODE, wykazują dużą podatność na otwieranie struktury komórkowej. Przy 0,5 R udział komórek zamkniętych wynosił jedynie 6,54 % dla pianki serii OGL 300, 2,74 % dla pianki serii OGL 400 oraz 2,77 % dla pianki serii OGL 500. Taka struktura powinna ułatwiać penetrację wilgoci i mikroorganizmów do wnętrza materiału i zwiększać dostępność powierzchni polimeru dla procesów degradacyjnych.

Najbardziej wyraźnym wynikiem przeprowadzonych badań jest różnica pomiędzy obiema seriami ekopolioli. Przy 0,1 równoważnika chemicznego grup hydroksylowych, wartości D_t dla serii ODE 300 i ODE 500 wynosiły 47,49 % – 53,74 %, podczas gdy dla serii OGL 500 i OGL 300 jedynie 10,49 % – 38,54 %. Przy 0,5 równoważnika chemicznego grup hydroksylowych, zakresy tego parametru wynosiły odpowiednio 61,24 % – 74,25 % dla serii ODE 300 i ODE 500 oraz 17,29 % – 46,21 % dla serii OGL 500 i OGL 300. Oznacza to, że przy tym samym poziomie zastąpienia polioliu petrochemicznego pianki ODE wykazywały zdecydowanie wyższą podatność na biodegradację.

Dla ODE najwyższą podatnością na biodegradację charakteryzowała się seria ODE 500, natomiast w przypadku serii OGL pianki OGL 300. Wskazuje to, że nie można wyjaśnić obserwowanych wyników jedynie wzrostem zawartości PLA w formulacji. Decydujące znaczenie ma struktura produktu transestryfikacji oraz sposób, w jaki jego funkcyjność wpływała na budowę matrycy SPPUR/PIR.

Dla pianek ODE większa ilość GDE prowadziła do struktur o niższej masie cząsteczkowej i większej dostępności grup estrowych podatnych na biodegradację, co w analizowanych warunkach sprzyjało biodegradacji. Dla OGL większa ilość glicerolu zwiększała natomiast funkcyjność produktu i prowadziła do otrzymania bardziej rozgałęzionej struktury po reakcji z izocyjanianem. Efekt zwiększonej funkcyjności ograniczał dostępność segmentów PLA dla procesów degradacyjnych.

Bardzo dobrze obrazuje to porównanie skrajnych pianek z każdej badanej serii. Próbka ODE 500.5 osiągała D_t na poziomie 74,25 %, podczas gdy próbka OGL 500.5 jedynie 17,29 %. Różnica wynosi aż 56,96 punktu procentowego. Z kolei dla ekopolioli o najniższym udziale czynnika transestryfikującego różnica jest znacznie mniejsza: próbka ODE 300.5 osiągała wartość D_t na poziomie 61,24 %, a OGL 300.5 46,21 %, czyli 15,03 punktu procentowego mniej. Różnica pomiędzy seriami ODE i OGL jest więc największa dla produktów otrzymywanych przy największej ilości czynnika transestryfikującego.

Na podstawie wyników BZT₂₈ i D_t stwierdzono, że obie grupy ekopolioli zwiększają podatność SPPUR/PIR na biodegradację, jednak skala i mechanizm tego efektu są wyraźnie odmienne. W serii ODE wzrost udziału ekopolioli prowadzi do systematycznego zwiększenia podatności na biodegradację, a kolejność jest następująca: ODE 500 > ODE 400 > ODE 300.

W serii OGL również obserwuje się wzrost D_t wraz z udziałem ekopoliołu, jednak poziom podatności na biodegradację jest znacznie niższy, a kolejność ulega odwróceniu: OGL 300 > OGL 400 > OGL 500.

Wyjaśnieniem takich zależności jest różny wpływ glikolu dietylenowego i glicerolu na masę cząsteczkową, funkcyjność i stopień usieciowania ekopoliołu w matrycy pianek. W ODE większy udział GDE sprzyja powstawaniu struktur bardziej podatnych na biodegradację, natomiast w OGL większy udział trójfunkcyjnego glicerolu może prowadzić do zwiększenia funkcyjności i usieciowania, ograniczając dostępność segmentów PLA podatnych na hydrolizę. Efekt ten jest dodatkowo wzmacniany przez bardzo różną strukturę komórkową obu serii: zachowanie struktury zamkniętokomórkowej w ODE i jej niemal całkowite otwarcie w OGL, co wskazuje, że podatność na biodegradację jest determinowana nie przez jeden parametr, lecz przez synergiczne oddziaływanie struktury chemicznej i fizycznej pianek.

15. Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły możliwość wykorzystania ekopolioli otrzymanych w wyniku chemicznego recyklingu polilaktydu (PLA) do częściowego zastępowania petrochemicznego polioliu Rokopolu RF – 551 w formulacjach sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych. Analizowano dwa rodzaje ekopolioli, otrzymane odpowiednio z zastosowaniem glikolu dietylenowego (serie ODE) oraz gliceryny (serie OGL), przy różnych stosunkach PLA do czynnika transestryfikującego. Udział ekopolioli w formulacji poliuretanowej zwiększano co 0,1 R równoważnika chemicznego grup hydroksylowych. Kompleksowa analiza czasów technologicznych, gęstości pozornej, właściwości mechanicznych, struktury komórkowej, właściwości termoizolacyjnych, chłonności i nasiąkliwości wody, stabilności podczas badania przyspieszonego starzenia oraz właściwości ogniowych wykazała, że rodzaj czynnika transestryfikującego wpływa istotnie na właściwości końcowego materiału.

Zastosowanie ekopolioli ODE i OGL powodowało wydłużenie czasów technologicznych względem pianki referencyjnej, a zmiany czasów w obrębie poszczególnych serii były stosunkowo niewielkie. Wzrost udziału ekopolioli nie prowadził do proporcjonalnego wydłużenia czasów technologicznych. Przebieg procesu spieniania był determinowany przez funkcyjność produktów reakcji transestryfikacji, ich masę molową, liczbę hydroksylową oraz reaktywność poszczególnych składników formulacji. Różnice pomiędzy seriami wskazują, że rodzaj zastosowanego czynnika transestryfikującego wpływał na budowę chemiczną ekopolioli i jego zachowanie podczas syntezy SPPUR/PIR.

Największe różnice pomiędzy seriami pianek ODE i OGL obserwowano w zakresie gęstości i struktury komórkowej. W serii ODE zwiększanie udziału równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopolioli prowadziło do obniżenia gęstości pozornej, szczególnie w przypadku ODE 500, dla którego przy 0,5 R uzyskano około 31,43 kg/m³ wobec 54,27 kg/m³ dla pianki referencyjnej. Jednocześnie udział komórek zamkniętych utrzymywał się na bardzo wysokim poziomie, 89,56 % – 91,23 %. Wpływa to na zachowanie stabilnej struktury zamkniętokomórkowej pomimo znacznego udziału składnika pochodzącego z recyklingu. W przypadku OGL spadek gęstości był mniej wyraźny, natomiast wraz ze wzrostem udziału równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopolioli następowało znaczne otwieranie struktury komórkowej. Przy 0,5 R zawartość komórek zamkniętych zmniejszyła się do około 2,74 % – 6,54 %. Zjawisko związane jest z odmienną budową oligomerów otrzymanych w obecności glicerolu, który jako związek trójfunkcyjny wpływa na strukturę produktu reakcji transestryfikacji PLA i jego reaktywność.

Różnice w strukturze SPPUR/PIR znalazło bezpośrednie odzwierciedlenie we właściwościach mechanicznych. Pianki ODE charakteryzowały się wyższą wytrzymałością na ściskanie, osiągając przy 0,5 R 303,16 kPa dla ODE 500, 275,06 kPa dla ODE 400 i 240,57 kPa dla ODE 300. W analogicznych formulacjach pianek OGL wartości wynosiły odpowiednio 140,82 kPa, 174,25 kPa i 155,52 kPa. Takie różnice wskazują, że w przypadku OGL korzystny wpływ budowy chemicznej ekopoliołu został częściowo zdominowany przez niekorzystną, otwartokomórkową strukturę. Jednocześnie w obu grupach obserwowano znaczące zmniejszenie kruchości wraz ze wzrostem udziału ekopoliołu. Modyfikacja matrycy poprzez wprowadzenie produktów recyklingu PLA o elastycznych łańcuchach wpływa na wzrost wytrzymałości matrycy poliuretanowej na uderzenia mechaniczne (obniżenie parametru kruchości), nawet wtedy, gdy nie prowadzi to do poprawy ich wytrzymałości na ściskanie.

Właściwości termoizolacyjne potwierdziły, że seria ODE charakteryzowała się niższą wartością współczynnika przewodzenia ciepła w porównaniu z serią OGL. Parametr ten pozostawał dla serii ODE na poziomie około 0,033 W/(m·K), natomiast dla serii OGL wzrastał do poziomu około 0,043 W/(m·K). Otwieranie struktury komórkowej dla serii OGL powodowało gwałtowne obniżenie właściwości termoizolacyjnych. Współczynnik przewodzenia ciepła badanych pianek OGL uległ gwałtownemu podwyższeniu przy wartości równoważnika chemicznego grup hydroksylowych na poziomie 0,3 R, co było spowodowane gwałtownym spadkiem zawartości komórek zamkniętych. Przyczyną tego zjawiska było wprowadzanie do formulacji ekopoliołu charakteryzującego się niższą funkcyjnością i masą cząsteczkową niż polioli petrochemiczny, a to w konsekwencji prowadziło to do niższego stopnia usieciowania matrycy poliuretanowej, niższej wytrzymałości mechanicznej i większej podatności na rozrywanie komórek przez ciśnienie tworzącego się *in situ* poroforu. Z punktu widzenia zastosowań użytkowych pianki z serii ODE wykazywały bardziej korzystny bilans właściwości termoizolacyjnych.

Różnice w budowie struktury były szczególnie widoczne w kontakcie z wodą. Wysoki udział komórek zamkniętych w serii ODE sprzyjał ograniczeniu chłonności i nasiąkliwości. Struktura otwartokomórkowa w serii OGL powodowała wzrost podatności na penetrację wody, szczególnie przy wysokich udziałach równoważnika chemicznego ekopoliołu. Jednocześnie oba rodzaje pianek wykazywały dobrą stabilność wymiarową podczas przyspieszonego starzenia. Zmiany wymiarów liniowych i objętości geometrycznej pozostawały na relatywnie niskim poziomie, co wskazuje, że zastosowanie ekopoliołu z recyklingu PLA nie prowadziło do gwałtownej utraty stabilności (deformacji) struktury materiału.

Szczególnie istotne wyniki uzyskano w zakresie odporności ogniowej. W obu seriach wzrost udziału ekopoliołu, przy współudziale TCPP w formulacji, prowadził do zwiększenia

pozostałości po spaleniu. W serii OGL pozostałość wzrastała z 89,61 % dla pianki referencyjnej do 96,34 % dla OGL 500, 93,89 % dla OGL 400 i 94,05 % dla OGL 300 przy 0,5 R. Analogiczny trend obserwowano dla serii ODE. Jednocześnie indeks tlenowy pozostawał względnie stabilny, około 24 % obj. O₂. Brak proporcjonalnego wzrostu LOI przy zwiększającej się pozostałości po spaleniu wskazuje, że oba parametry opisują odmienne aspekty procesu spalania. Wysoka pozostałość po spaleniu jest związana przede wszystkim z przebiegiem degradacji w fazie skondensowanej i tworzeniem stabilniejszej warstwy zwęglonej, natomiast LOI określa zdolność materiału do podtrzymania spalania w określonej atmosferze tlenowej.

Wyniki uzyskane z kalorymetru stożkowego potwierdziły, że zasadniczym efektem zastosowania ekopoliooli w obecności TCPD było ograniczenie intensywności rozwoju spalania. Porównanie serii pianek OGL z serią pianek ODE wskazuje, że parametry pHRR i MARHE dla obu grup były znacznie niższe niż wartości uzyskane dla pianki referencyjnej. Różnica pomiędzy serią pianek ODE i OGL była natomiast szczególnie wyraźna w zakresie struktury komórkowej. Pianki ODE zachowywały około 89,56 % – 91,23 % komórek zamkniętych, podczas gdy w OGL przy wysokich udziałach równoważnika chemicznego grup hydroksylowych ekopoliooli udział ten zmniejszał się do około 3 – 7 %. Pomimo tej zasadniczej różnicy strukturalnej odpowiedź materiałów w badaniu kalorymetrycznym była zbliżona, co wskazuje, że w analizowanym zakresie skład chemiczny matrycy oraz obecność TCPD miały większe znaczenie dla intensywności spalania niż sam udział komórek zamkniętych.

Porównanie SPPUR/PIR ODE i OGL prowadzi do wniosku, że oba rodzaje ekopoliooli umożliwiają uzyskanie pianek o istotnie zmniejszonej intensywności spalania, jednak różnią się profilem właściwości użytkowych. ODE sprzyja zachowaniu zamkniętokomórkowej struktury, niskiej gęstości, wysokiej wytrzymałości na ściskanie, niskiej nasiąkliwości oraz korzystnej przewodności cieplnej. OGL powoduje znacznie silniejszą modyfikację morfologii komórkowej i w konsekwencji pogorszenie części właściwości mechanicznych i higroskopijnych, ale również prowadzi do bardzo korzystnej redukcji intensywności spalania. Ostatecznie wyniki wskazują, że nie jest korzystne maksymalne zastępowanie Rokopolu RF – 551 ekopolioolami, lecz dobór optymalnego zakresu ich udziału w zależności od wymaganych właściwości końcowego materiału. Rodzaj czynnika transestryfikującego jest istotnym czynnikiem dotyczącym projektowania właściwości SPPUR/PIR z udziałem surowców pochodzących z recyklingu chemicznego PLA.

Zastosowanie ekopoliooli na bazie PLA i GDE oraz GL w formulacjach SPPUR/PIR wprowadziło do matrycy poliuretanowej wiązania estrowe pochodzące z PLA ulegające hydrolizie i to przyczyniło się do wzrostu podatności tych materiałów na biodegradację.

W przypadku pianek serii ODE wszystkie analizowane formułacje wykazują zdecydowanie wyższą podatność na biodegradację niż zastosowana pianka referencyjna ($D_t = 8,03 \%$). Wartości stopnia biodegradacji dla skrajnych serii pianek ODE mieścił się od 47,49 % do 74,25 %. W przypadku ekopolioli OGL odnotowano zdecydowanie odmienny stopień biodegradacji materiałów. Stopień podatności na biodegradację D_t dla skrajnych serii pianek OGL wynosił od 10,49 % do 46,21 %.

Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość jednoczesnego zagospodarowania odpadowego polilaktydu, ograniczenia udziału surowców petrochemicznych oraz otrzymywania materiałów o kontrolowanych właściwościach użytkowych i zwiększonej odporności na działanie ognia.

16. Wnioski

Wyniki uzyskane w trakcie syntezy i analizy nowych ekopolioli na bazie odpadów z PLA i GDE oraz GL, a także badania użytkowe (mechaniczne, starzeniowe, termoizolacyjne), palności i biodegradacji nowych SPPUR/PIR otrzymanych z ich udziałem pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Proces transestryfikacji odpadów PLA z druku 3D z wykorzystaniem glikolu dietylenowego (GDE) oraz glicerolu (GL) umożliwił otrzymanie oligomerycznych alkoholi wielowodorotlenowych o zróżnicowanych właściwościach, zależnych od stosunku masowego PLA do czynnika transestryfikującego. Synteza w większej skali przebiegała bez zakłóceń technologicznych, co wskazuje na możliwość wykorzystania opracowanych procesów do otrzymywania surowców ekopoliolowych z recyklingu chemicznego PLA.
2. Rodzaj i ilość czynnika transestryfikującego determinowały masę cząsteczkową, lepkość, liczbę hydroksylową oraz funkcyjność otrzymanych ekopolioli. Wraz ze zmniejszaniem udziału GDE lub GL w mieszaninie reakcyjnej następował wzrost długości łańcuchów oligomerów PLA, a w konsekwencji wzrost lepkości i masy cząsteczkowej. W serii ODE lepkość wzrosła od 820 mPa·s dla ODE 500 do 8681 mPa·s dla ODE 300, natomiast w serii OGL od 18870 mPa·s dla OGL 500 do 138090 mPa·s dla OGL 300. Jednocześnie zwiększenie udziału czynnika transestryfikującego powodowało wzrost liczby hydroksylowej, osiągającej 329,49 mg KOH/g dla ODE 500 oraz 543,93 mg KOH/g dla OGL 500.
3. Otrzymane ekopoliiole charakteryzowały się dyspersyjnością na odpowiednim poziomie umożliwiającym ich wykorzystanie jako składniki formułacji poliuretanowych. Dyspersyjność ekopolioli ODE mieściła się w zakresie 1,14 – 1,28 natomiast dla OGL wynosiła 1,12 – 1,18. W przypadku serii ekopolioli ODE oraz OGL uzyskane wartości liczby hydroksylowej odpowiadały zakresom umożliwiającym zastosowanie tych surowców do otrzymywania SPPUR/PIR.
4. Analiza spektroskopowa potwierdziła zakładaną strukturę chemiczną produktów transestryfikacji PLA. Widma ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz FTIR wykazały obecność charakterystycznych ugrupowań estrowych oraz grup hydroksylowych, a różnice w intensywności sygnałów pomiędzy poszczególnymi ekopoliolami wynikały przede wszystkim ze zmiany długości łańcuchów oligomerów i udziału czynnika transestryfikującego.
5. Analiza DSC wykazała stabilność termiczną ekopolioli w zakresie temperatur istotnych z punktu widzenia ich zastosowania w syntezie materiałów poliuretanowych. Dla serii

ekopolioli ODE wartości temperatury zeszklenia mieściły się w zakresie od $-28,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-25,99\text{ }^{\circ}\text{C}$, natomiast dla serii ekopolioli OGL wynosiły od $-28,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-13,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. Powyżej temperatury zeszklenia nie obserwowano dodatkowych przemian endotermicznych, ani egzotermicznych do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, co potwierdza stabilność badanych surowców w warunkach odpowiadających procesowi otrzymywania SPPUR/PIR.

6. Ekopolirole otrzymane zarówno w procesie glikolizy, jak i glicerolizy zachowały wysoką podatność na biodegradację w środowisku glebowym. Dla wszystkich analizowanych ekopolioli ODE i OGL wartość BZT_{28} przewyższała obliczone teoretyczne zapotrzebowanie na tlen, co zgodnie z przyjętym kryterium pozwoliło zaklasyfikować je jako całkowicie biodegradowalne.
7. Otrzymane wyniki analityczne i fizykochemiczne analizowanych ekopolioli wskazują na możliwość wykorzystania recyklingu chemicznego PLA jako źródła otrzymywania pełnowartościowych surowców poliolowych do syntezy materiałów poliuretanowych, przy jednoczesnym zachowaniu biodegradowalnego charakteru produktów.
8. Prezentowana technologia recyklingu chemicznego PLA jest uniwersalna, gdyż istnieje możliwość syntezy ekopolioli o różnych liczbach hydroksylowych i otrzymywanie różnorodnych materiałów poliuretanowych na ich bazie.
9. Recykling chemiczny PLA jest skuteczną metodą otrzymywania ekopolioli, które pozwalają na częściowe wyeliminowanie poliolu petrochemicznego (Rokopolu RF – 551) w formulacjach SPPUR/PIR. Uzyskane wyniki wpisują się w aktualny kierunek rozwoju poliuretanów opartych na surowcach odnawialnych i odzyskiwanych w wyniku recyklingu.
10. Przedstawiony sposób zagospodarowania odpadów z polilaktydu jest technologią, która pozwala na „przedłużenie cyklu życia” polilaktydu, który wyszedł z użytku, co w pełni komponuje się w zasadę zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym i stanowi alternatywę dla biodegradacji, recyklingu energetycznego (termicznego, spalanie) i składowisk odpadów (nawet biodegradowalnych kompostowni).
11. Odpady poprodukcyjne i użytkowe z PLA są darmowe co pozwala na otrzymanie niedrogich surowców ekopoliolowych. Proponowana technologia stanowi alternatywę dla procesu biodegradacji, który nie przynosi żadnych korzyści finansowych.
12. Rodzaj czynnika transestryfikującego (glikol dietylenowy lub glicerol) jest jednym z kluczowych czynników determinujących właściwości SPPUR/PIR. Zastosowanie glikolu dietylenowego prowadziło do otrzymania ekopolioli umożliwiających

zachowanie wysokiego udziału komórek zamkniętych, natomiast glicerol powodował znacznie silniejsze otwieranie porów w strukturze komórkowej.

13. Seria pianek ODE wykazywała ogólnie korzystniejszy bilans właściwości użytkowych. Szczególnie pianka ODE 500 przy wysokim udziale ekopoliołu wynoszącym 0,5 R umożliwiała uzyskanie jednocześnie niskiej gęstości ($31,43 \text{ kg/m}^3$), wysokiej wytrzymałości na ściskanie ($303,16 \text{ kPa}$), bardzo niskiej kruchości ($0,60 \%$), wysokiego udziału komórek zamkniętych (91%), niskiej przewodności cieplnej ($0,033 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) i dobrych właściwości ogniowych: wysoką pozostałością po spaleniu ($98,04\%$) oraz $\text{LOI} = 24,3\% \text{ obj. O}_2$. Jednocześnie pHRR wynosił $121,5 \text{ kW/m}^2$, MARHE $102,0 \text{ kW/m}^2$, MLR $2,78 \text{ g/(m}^2\cdot\text{s)}$, a emisja CO $0,0713 \text{ kg/kg}$. Wskazuje to na uzyskanie szczególnie korzystnego kompromisu pomiędzy właściwościami mechanicznymi, termoizolacyjnymi i ogniowymi.
14. Seria pianek OGL charakteryzowała się znacznie większą podatnością na otwieranie porów w strukturze komórkowej. Przy 0,5 R udział komórek zamkniętych spadał nawet do około $2,74 \%$ – $6,54 \%$. Zjawisko to wyjaśnia jednoczesny wzrost nasiąkliwości i chłonności wody, obniżenie wytrzymałości mechanicznej oraz wzrost współczynnika przewodzenia ciepła.
15. Zwiększenie udziału ekopoliołu powodowało zdecydowane zmniejszenie kruchości, zarówno w serii pianek ODE, jak i OGL. Oznacza to, że modyfikacja matrycy poliuretanowej ekopoliołami prowadzi do uelastycznienia struktury i poprawia jej odporność na uderzenia mechaniczne.
16. W zakresie palności oba typy ekopoliołu wykazywały bardzo korzystne działanie w połączeniu z obecnością TCPP. Wzrost pozostałości po spaleniu i wyraźne ograniczenie HRR , pHRR , THR oraz MARHE wskazują na zmianę mechanizmu spalania w kierunku zwiększenia udziału procesów w fazie skondensowanej.
17. Sterowanie właściwościami pianek możliwe jest poprzez odpowiedni dobór czynnika transestryfikującego PLA. Porównując serie pianek ODE i OGL stwierdzono, że glikol dietylenowy sprzyjał zachowaniu struktury zamkniętokomórkowej i uzyskaniu materiału o korzystniejszym zestawie właściwości użytkowych i termoizolacyjnych, podczas gdy glicerol prowadził do silniejszej modyfikacji struktury komórkowej i uzyskania materiału o odmiennym profilu właściwości.
18. Z punktu widzenia dalszego rozwoju SPPUR/PIR na bazie ekopoliołu PLA i GDE lub GL nie należy dążyć do maksymalnego zastąpienia Rokopolu RF – 551, lecz do znalezienia optymalnego zakresu udziału ekopoliołu. Wyniki wskazują bowiem na występowanie kompromisu pomiędzy stopniem zastąpienia polioliu

petrochemicznego, gęstością, strukturą komórkową, wytrzymałością, nasiąkliwością i odpornością ogniową.

19. Wprowadzenie ekopoliołu na bazie polimeru biodegradowalnego (PLA) do formulacji poliuretanowej spowodowało, że zsyntezowane materiały SPPUR/PIR są podatne na biodegradację.

IV. LITERATURA

- [1] Burczyk, B. "Zielona chemia." Zarys (2014), Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- [2] Meadows, D., Randers, J., Meadows, D. (2004). Limits to growth: The 30-year update. Chelsea Green Publishing.
- [3] Handl, G. (2012). Declaration of the United Nations conference on the human environment (Stockholm Declaration), 1972 and the Rio Declaration on Environment and Development, 1992. United nations audiovisual library of international law, 11(6), 1-11.
- [4] Eaves, D. (Ed.). (2004). Handbook of polymer foams. iSmithers Rapra Publishing.
- [5] Prociak, A., Rokicki, G., Ryszkowska, J. (2014). Materiały Poliuretanowe: Wydawnictwo Naukowe PWN,
- [6] Paciorek-Sadowska, J., Borowicz, M., Isbrandt, M. (2019). New poly (lactide-urethane-isocyanurate) foams based on bio-polylactide waste. Polymers, 11(3), 481.
- [7] Błędzki, A., Tartakowski, Z. (2008). Recykling i odzysk materiałów polimerowych. Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej
- [8] Wurtz, A. (1849), Ueber die Verbindungen der Cyanursäure und Cyansäure mit Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyloxyd und die daraus entstehenden Producte; Acetyl- und Metacetylharnstoff, Methylamin, Aethylamin, Valeramin. Justus Liebigs Ann. Chem., 71: 326-342. <https://doi.org/10.1002/jlac.18490710308>
- [9] Bayer, O. (1947). Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane). Angewandte Chemie, 59 (9), 257-272. <https://doi.org/10.1002/ange.19470590901>
- [10] Król, P. (2009). Poliuretany-Przegląd 60-letniego rozwoju ich syntezy i zastosowań. Polimery, 54 (7-8), 489-500.
- [11] Clemitson, I. R. (2015). Castable Polyurethane Elastomers. CRC Press (Taylor & Francis Group).
- [12] Höchtlen, A. (1952). Progress in the chemistry and processing of the polyurethanes. Kunststoffe, 42, 303.
- [13] http://www.polyurethanes.org/pl_PL/co-to-wlasciwie-jest/historia-2 (dostęp 19.05.2020)
- [14] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane> (dostęp 17.09.2020).
- [15] Ionescu, M. (2005). Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. iSmithers Rapra Publishing.
- [16] Osiński, J., Żach, P. (1991). Zastosowanie polimerów i kompozytów w budowie pojazdów ze względu na kryterium recyklingu. IX Seminarium: Tworzywa sztuczne w budowie maszyn, Referaty, Kraków, 26-29.

- [17] Chattopadhyay, D. K., Raju, K. V. S. N. (2007). Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in polymer science*, 32 (3), 352-418. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>
- [18] Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., Yuvaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications—a review. *RSC Adv* 6: 114453–114482. <https://doi.org/10.1039/c6ra14525f>
- [19] Wu, S., Ma, S., Zhang, Q., Yang, C. (2025). A comprehensive review of polyurethane: Properties, applications and future perspectives. *Polymer*, 327, 128361. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2025.128361>
- [20] Liu, X., Hong, W., Chen, X. (2020). Continuous production of water-borne polyurethanes: A review. *Polymers*, 12 (12), 2875. <https://doi.org/10.3390/polym12122875>
- [21] Honarkar, H. (2018). Waterborne polyurethanes: A review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39 (4), 507-516. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1327818>
- [22] Jiang, R., Zheng, X., Zhu, S., Li, W., Zhang, H., Liu, Z., & Zhou, X. (2023). Recent advances in functional polyurethane chemistry: from structural design to applications. *ChemistrySelect*, 8(11), e202204132. <https://doi.org/10.1002/slct.202204132>
- [23] Anıl, D., Berksun, E., Durmuş-Sayar, A., Sevinis, E. B., Ünal, S. (2020). Recent advances in waterborne polyurethanes and their nanoparticle-containing dispersions. *Handbook of waterborne coatings*, 249-302. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814201-1.00011-1>
- [24] Petrović, Z. S. (2008). Polyurethanes from vegetable oils. *Polymer Reviews*, 48 (1), 109-155. <https://doi.org/10.1080/15583720701834224>
- [25] Alagi, P., Hong, S. C. (2015). Vegetable oil-based polyols for sustainable polyurethanes. *Macromolecular Research*, 23 (12), 1079-1086. <https://doi.org/10.1007/s13233-015-3154-6>
- [26] Lavazza, J., Zhang, Q., de Kergariou, C., Panzera, T. H., Briscoe, W. H., Rowlandson, J. L., Scarpa, F. (2026). Mechanics and structure of polyurethane foams from vegetable oils: A comprehensive review. *Industrial Crops and Products*, 249, 123658 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2026.123658>
- [27] Paraskar, P. M., Prabhudesai, M. S., Hatkar, V. M., Kulkarni, R. D. (2021). Vegetable oil based polyurethane coatings—A sustainable approach: A review. *Progress in Organic Coatings*, 156, 106267. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106267>
- [28] Raasch, J., Ivey, M., Aldrich, D., Nobes, D. S., Ayranci, C. (2015). Characterization of polyurethane shape memory polymer processed by material extrusion additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 8, 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2015.09.004>
- [29] Mousavi, S., Howard, D., Wu, S., Wang, C. (2018). An ultrasensitive 3D printed tactile sensor for soft robotics. *arXiv preprint arXiv:1810.09236*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1810.09236>

- [30] Kemona, A., Piotrowska, M. (2020). Polyurethane recycling and disposal: Methods and prospects. *Polymers*, 12(8), 1752. <https://doi.org/10.3390/polym12081752>
- [31] Gama, N., Godinho, B., Madureira, P., Marques, G., Barros-Timmons, A., Ferreira, A. (2024). Polyurethane recycling through acidolysis: current status and prospects for the future. *Journal of Polymers and the Environment*, 32 (10), 4777-4793. <https://doi.org/10.1007/s10924-024-03278-6>
- [32] Rayung, M., Ghani, N. A., Hasanudin, N. (2024). A review on vegetable oil-based non isocyanate polyurethane: towards a greener and sustainable production route. *RSC advances*, 14 (13), 9273-9299. <https://doi.org/10.1039/d3ra08684d>
- [33] Malucelli, G., Lorenzetti, A. (2025). Sustainability in polyurethanes: old hat or new strategy for future developments? *Materials Sustainability*, 3 (1), 20. <https://doi.org/10.1038/s44296-025-00064-w>
- [34] Xu, W., Liu, D., Hu, Q. (2026). A Comprehensive Review of High-Solids Waterborne Polyurethane: Design Strategies, Performance Enhancement, and Future Perspectives. *Journal of Applied Polymer Science*, 143 (24), e70779. <https://doi.org/10.1002/app.70779>
- [35] Polecki, K., Paciorek-Sadowska, J., Borowicz, M., Isbrandt, M., Zarzyka, I. (2026). Polyurethane Recycling: Sustainable Development Perspectives and Innovative Approaches. *Materials*, 19 (4), 805. <https://doi.org/10.3390/ma19040805>
- [36] <https://www.huntsman.com/about/polyurethanes/news/detail/12079/huntsman-recycles-the-equivalent-of-approximately-one> (dostęp 15.08.2025).
- [37] <https://www.huntsman.com/about/polyurethanes/news/detail/12111/huntsman-installs-new-specialty-polyol-reactor-at> (dostęp 15.08.2025).
- [38] <https://www.freepatentsonline.com/20190010303.pdf> (dostęp 20.08.2025).
- [39] Thiyagarajan, S., Maaskant-Reilink, E., Ewing, T. A., Julsing, M. K., Van Haveren, J. (2022). Back-to-monomer recycling of polycondensation polymers: opportunities for chemicals and enzymes. *RSC advances*, 12 (2), 947-970. <https://doi.org/10.1039/d1ra08217e>
- [40] https://d1io3yog0oux5.cloudfront.net/_ac5467cc262f6548a4cd8bd752777c48/huntsman/db/735/7886/annual_report/Huntsman+2019+Annual+Report++Web+Posting+Book+marked+PDF.pdf (dostęp 20.08.2025).
- [41] <https://www.huntsman.com/investors/financials/sec-filings/content/0001047469-21-000642/0001047469-21-000642.pdf> (dostęp 25.08.2025).
- [42] <https://www.huntsman.com/news/media-releases/detail/459/huntsman-opens-new-terol-polyols-plant-in-taiwan> (dostęp 25.08.2025).
- [43] https://www.huntsman.com/investors/financials/sec-filings/content/0001104659-22-009970/tm223366d2_prec14a.htm (dostęp 25.08.2025).

- [44] https://kimpur.com/wp-content/uploads/2025/10/Kimpur-2025-6A_-Yatirimci-Sunumu-Eng.pdf (dostęp 27.08.2025).
- [45] <https://www.fapu.de/en/2023/01/ial-consultants-an-overview-of-the-global-market-for-polyols/> (dostęp 27.08.2025).
- [46] <https://news.ialconsultants.com/post/global-market-trends-for-aliphatic-and-aromatic-polyols> (dostęp 27.08.2025).
- [47] Sharma, V., Kundu, P. P. (2008). Condensation polymers from natural oils. *Progress in Polymer Science*, 33 (12), 1199-1215. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.004>
- [48] <https://www.adhesivesmag.com/articles/83524-environmental-update-br-soybean-oil-a-viable-alternative-in-manufacturing-polyurethanes> (dostęp 28.08.2025).
- [49] Tyson, K. S., Bozell, J., Wallace, R., Petersen, E., Moens, L. (2004). Biomass oil analysis: research needs and recommendations (No. NREL/TP-510-34796). National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US). <https://doi.org/10.2172/15009676>
- [50] <https://www.chemicalprocessing.com/home/article/11374698/in-process-output-jump-looms-for-bio-based-polyols-chemical-processing> (dostęp 28.08.2025).
- [51] <https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/1163609/000091205702021888/a2080821z424b3.htm> (dostęp 28.08.2025).
- [52] Maisonneuve, L., Chollet, G., Grau, E., Cramail, H. (2016). Vegetable oils: a source of polyols for polyurethane materials. *OCL (Oilseeds, Crops, fats & Lipids)*, 23 (5). <https://doi.org/10.1051/ocl/2016031>
- [53] <https://jp.mitsuichemicals.com/en/release/2016/160229/index.htm> (dostęp 29.08.2025).
- [54] Sawpan, M. A. (2018). Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review. *Journal of Polymer Research*, 25 (8), 184. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1578-3>
- [55] <https://www.marketgrowthreports.com/market-reports/green-and-bio-polyols-market-110075> (dostęp 29.08.2025).
- [56] <https://www.basf.com/us/en/products/dispersions-resins-additives/products/sovermol> (dostęp 29.08.2025).
- [57] Tran, M. H., Lee, E. Y. (2023). Production of polyols and polyurethane from biomass: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 21 (4), 2199-2223. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01592-4>
- [58] Vieira, F. R., Magina, S., Evtuguin, D. V., Barros-Timmons, A. (2022). Lignin as a renewable building block for sustainable polyurethanes. *Materials*, 15 (17), 6182. <https://doi.org/10.3390/ma15176182>
- [59] Lorenzo, L., Pitacco, W., Mattar, N., Faye, I., Maestro, B., Ortiz, P. (2025). Scaling up lignin-based polyols for PU coatings. *RSC Applied Polymers*, 3 (2), 420-427.

- [60] Jeong, J., Hong, Y., Lee, M. W., Goh, M. (2022). Synthesis and enzymatic recycling of sugar-based bio-polyurethane foam. *European Polymer Journal*, 171, 111188. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111188>
- [61] Altay, E. B., Mocan, M. (2026). Green chemistry approach to biodegradable flexible viscoelastic polyurethane foams from a new type of cellulose-based polyol. *Journal of Cellular Plastics*, 0021955X261442910. <https://doi.org/10.1177/0021955X261442910>
- [62] <https://www.polylabs.eu/technology/> (dostęp 17.09.2025).
- [63] <https://en.pcc.rokita.pl/blog/inwestycja/v-production-line-for-polyols/> (dostęp 17.09.2025).
- [64] <https://www.products.pcc.eu/pl/produkty/budowa/poliole-polieterowe/cukrowe/> (dostęp 17.09.2025).
- [65] BIOCORE – final report <https://hal.science/hal-01269129/document> (dostęp 17.09.2025).
- [66] Chaudhary, M. L., Gupta, R. K. (2025). Polyurethanes: An Introduction. In *Non-Isocyanate Polyurethanes: Chemistry, Progress, and Challenges* (pp. 1-14). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2025-1507.ch001>
- [67] Bicerano, J., Daussin, R. D., Elwell, M. J. A., van der Wal, H. R., Berthevas, P., Brown, M., Schrock, A. K. (2004). Flexible polyurethane foams. In *Polymeric Foams* (pp. 164-229). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203506141>
- [68] <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/910104O1.PDF?Dockey=910104O1.PDF> (dostęp 18.09.2025).
- [69] Austin, A., Hicks, D. A. (2017). A review of the global PU industry 2016 and outlook for 2017.
- [70] Agenda, I. (2016, January). The new plastics economy rethinking the future of plastics. In *The World Economic Forum: Geneva, Switzerland* (Vol. 36).
- [71] Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bocken, N. M., Hultink, E. J. (2017). The Circular Economy—A new sustainability paradigm? *Journal of cleaner production*, 143, 757-768. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.048>
- [72] European Environment Agency. (2024). The Role of Plastics in Europe's Circular Economy.
- [73] Geyer, R., Jambeck, J. R., Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, 3 (7), e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- [74] Highmoore, J. F., Kariyawasam, L. S., Trenor, S. R., Yang, Y. (2024). Design of depolymerizable polymers toward a circular economy. *Green Chemistry*, 26(5), 2384-2420. <https://doi.org/10.1039/d3gc04215d>
- [75] Shi, C., Quinn, E. C., Diment, W. T., Chen, E. Y. X. (2024). Recyclable and (bio) degradable polyesters in a circular plastics economy. *Chemical Reviews*, 124 (7), 4393-4478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00848>

- [76] Lamtai, A., Elkoun, S., Robert, M., Mighri, F., Diez, C. (2023). Mechanical recycling of thermoplastics: A review of key issues. *Waste* 1, 4, 860-883. <https://doi.org/10.3390/waste1040050>
- [77] Logan, H., Astrup, T. F., Damgaard, A. (2024). Additive inclusion in plastic life cycle assessments part I: Review of mechanical recycling studies. *Journal of Industrial Ecology*, 28(6), 1582-1597. <https://doi.org/10.1111/jiec.13542>
- [78] Liu, Q., Martinez-Villarreal, S., Wang, S., Tien, N. N. T., Kammoun, M., De Roover, Q., Richel, A. (2024). The role of plastic chemical recycling processes in a circular economy context. *Chemical Engineering Journal*, 498, 155227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155227>
- [79] Zhao, H., Ye, Y., Zhang, Y., Yang, L., Du, W., Wang, S., Hou, Z. (2024). Upcycling of waste polyesters for the development of a circular economy. *Chemical Communications*, 60 (94), 13832-13857. <https://doi.org/10.1039/d4cc04780j>
- [80] Wang, S., Li, J., Li, X., Tu, Y. (2025). Recent advances in the chemical recycling of polyesters. *Fundamental Research*, 5 (3), 935-950. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2024.05.014>
- [81] Weng, Y., Hong, C. B., Zhang, Y., Liu, H. (2024). Catalytic depolymerization of polyester plastics toward closed-loop recycling and upcycling. *Green Chemistry*, 26 (2), 571-592. <https://doi.org/10.1039/d3gc04174c>
- [82] Parida, D., Aerts, A., Vanbroekhoven, K., Van Dael, M., Mitta, H., Li, L., Elst, K. (2024). Monomer recycling of polyethylene terephthalate, polycarbonate and polyethers: Scalable processes to achieve high carbon circularity. *Progress in Polymer Science*, 149, 101783. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2023.101783>
- [83] Clark, R. A., Shaver, M. P. (2024). Depolymerization within a circular plastics system. *Chemical Reviews*, 124(5), 2617. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00739>
- [84] El Darai, T., Ter-Halle, A., Blanzat, M., Despras, G., Sartor, V., Bordeau, G., Garrigues, J. C. (2024). Chemical recycling of polyester textile wastes: shifting towards sustainability. *Green Chemistry*, 26(12), 6857-6885. <https://doi.org/10.1039/d4gc00911h>
- [85] Molina-Besch, K. (2022). Use phase and end-of-life modeling of biobased biodegradable plastics in life cycle assessment: a review: K. Molina-Besch. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 24(10), 3253-3272. <https://doi.org/10.1007/s10098-022-02373-3>
- [86] Helm, L. T., Venier-Cambron, C., Verburg, P. H. (2025). The potential land-use impacts of bio-based plastics and plastic alternatives. *Nature Sustainability*, 8(2), 190-201. <https://doi.org/10.1038/s41893-024-01492-7>
- [87] Shen, L. (2022). Life cycle assessment of bio-based plastics: concepts, findings, and pitfalls. *Biodegradable Polymers in the Circular Plastics Economy*, 409-439. <https://doi.org/10.1002/9783527827589.ch13>
- [88] Pscherer, T., Krommes, S. (2025). LCA standards for environmental product assessments in the bioeconomy with a focus on biogenic carbon: a systematic review.

- The International Journal of Life Cycle Assessment, 30 (2), 371-393.
<https://doi.org/10.1007/s11367-024-02387-7>
- [89] Dintcheva, N. T. (2024). Overview of polymers and biopolymers degradation and stabilization towards sustainability and materials circularity. *Polymer*, 306, 127136. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127136>
 - [90] Park, D., Lee, H., Won, W. (2024). Unveiling the environmental gains of biodegradable plastics in the waste treatment phase: a cradle-to-cradle life cycle assessment. *Chemical Engineering Journal*, 487, 150540. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150540>
 - [91] Ali, S. S., Abdelkarim, E. A., Elsamahy, T., Al-Tohamy, R., Li, F., Kornaros, M., Sun, J. (2023). Bioplastic production in terms of life cycle assessment: A state-of-the-art review. *Environmental science and ecotechnology*, 15, 100254. <https://doi.org/10.1016/j.esse.2023.100254>
 - [92] Terzopoulou, Z., Bikiaris, D. N. (2024). Biobased plastics for the transition to a circular economy. *Materials Letters*, 362, 136174. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136174>
 - [93] Vidal, F., Van Der Marel, E. R., Kerr, R. W., McElroy, C., Schroeder, N., Mitchell, C., Williams, C. K. (2024). Designing a circular carbon and plastics economy for a sustainable future. *Nature*, 626 (7997), 45-57. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06939-z>
 - [94] Nordahl, S. L., Scown, C. D. (2024). Recommendations for life-cycle assessment of recyclable plastics in a circular economy. *Chemical Science*, 15(25), 9397-9407. <https://doi.org/10.1039/d4sc01340a>
 - [95] Nixon, K. D., Schyns, Z. O., Luo, Y., Ierapetritou, M. G., Vlachos, D. G., Korley, L. T., Epps, III, T. H. (2024). Analyses of circular solutions for advanced plastics waste recycling. *Nature Chemical Engineering*, 1(10), 615-626. <https://doi.org/10.1038/s44286-024-00121-6>
 - [96] Luo, H., Tyrrell, H., Bai, J., Ibrahim Muazu, R., Long, X. (2024). Fundamental, technical and environmental overviews of plastic chemical recycling. *Green Chemistry*, 26(23), 11444-11467. <https://doi.org/10.1039/d4gc03127j>
 - [97] Delavarde, A., Savin, G., Derkenne, P., Boursier, M., Morales-Cerrada, R., Nottelet, B., Caillol, S. (2024). Sustainable polyurethanes: toward new cutting-edge opportunities. *Progress in Polymer Science*, 151, 101805. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2024.101805>
 - [98] Silva, R., Barros-Timmons, A., Quinteiro, P. (2023). Life cycle assessment of fossil-and bio-based polyurethane foams: A review. *Journal of Cleaner Production*, 430, 139697. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139697>
 - [99] Pu, M., Fang, C., Zhou, X., Wang, D., Lin, Y., Lei, W., Li, L. (2024). Recent advances in environment-friendly polyurethanes from polyols recovered from the recycling and renewable resources: a review. *Polymers*, 16 (13), 1889. <https://doi.org/10.3390/polym16131889>

- [100] Zarmehr, S. P., Kazemi, M., Madasu, N. G. A., Lamanna, A. J., Fini, E. H. (2025). Application of bio-based polyurethanes in construction: A state-of-the-art review. *Resources, Conservation and Recycling*, 212, 107906. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107906>
- [101] Jayalath, P., Ananthakrishnan, K., Jeong, S., Shibu, R. P., Zhang, M., Kumar, D., Therasme, O. (2025). Bio-based polyurethane materials: Technical, environmental, and economic insights. *Processes*, 13 (5), 1591. <https://doi.org/10.3390/pr13051591>
- [102] He, F., Tang, Y., Lu, Z., Hu, Q., Yang, Y., Li, G., Chen, K. (2023). An effective purification of double-effect distillation for bio-based pentamethylene diisocyanate. *RSC advances*, 13 (45), 31518-31527. <https://doi.org/10.1039/d3ra06235j>
- [103] Almena, A., Pirone, D., Fernández-Prieto, S., Martínez, A., Martín, M. (2025). Integrated technoeconomic and environmental assessment of biogenic polyurethane production. *Green Chemistry*, 27 (19), 5507-5530. <https://doi.org/10.1039/d5gc00423c>
- [104] Zhang, C., Ding, R., Kessler, M. R. (2014). Reduction of epoxidized vegetable oils: a novel method to prepare bio-based polyols for polyurethanes. *Macromolecular rapid communications*, 35(11), 1068-1074. <https://doi.org/10.1002/marc.201400039>
- [105] Bresolin, D., Valério, A., de Oliveira, D., Lenzi, M. K., Sayer, C., de Araújo, P. H. H. (2018). Polyurethane foams based on biopolyols from castor oil and glycerol. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(6), 2467-2475. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1138-7>
- [106] Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J., Xu, C. C. (2016). Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 317-329. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.037>
- [107] Rossignolo, G., Malucelli, G., Lorenzetti, A. (2024). Recycling of polyurethanes: where we are and where we are going. *Green Chemistry*, 26 (3), 1132-1152. <https://doi.org/10.1039/d3gc02091f>
- [108] Zarezadeh, E., Tangestani, M., Jafari, A. J. (2024). A systematic review of methodologies and solutions for recycling polyurethane foams to safeguard the environment. *Heliyon*, 10 (23). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40724>
- [109] Maamoun, A. A., Arafa, M., Esawi, A. M. (2025). Flexible polyurethane foam: materials, synthesis, recycling, and applications in energy harvesting – a review. *Materials Advances*, 6(6), 1842-1858. <https://doi.org/10.1039/d4ma01026d>
- [110] Piotrowska, A., Paciorek-Sadowska, J., Łazarska, M., Borowicz, M., Isbrandt, M. (2025). Current progress in synthesis of polyurethane materials based on raw materials of non-petrochemical origin. *European Polymer Journal*, 234, 114028. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2025.114028>
- [111] Datta, J., Głowińska, E., Włoch, M. (2018). Mechanical recycling via regrinding, rebonding, adhesive pressing, and molding. In *Recycling of polyurethane foams*

(pp. 57-65). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51133-9.00005-X>

- [112] Hosgor, E. (2026). Chemical recycling of polyurethane foam using organic carbonates: a journey towards circularity. PhD Thesis - Research UT, graduation UT, University of Twente. University of Twente. <https://doi.org/10.3990/1.9789036571456>
- [113] Wieczorek, K., Bukowski, P., Stawiński, K., Ryłko, I. (2024). Recycling of polyurethane foams via glycolysis: A review. *Materials*, 17 (18), 4617. <https://doi.org/10.3390/ma17184617>
- [114] Gama, N., Godinho, B., Marques, G., Silva, R., Barros-Timmons, A., Ferreira, A. J. C. E. J. (2020). Recycling of polyurethane scraps via acidolysis. *Chemical Engineering Journal*, 395, 125102. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125102>
- [115] Matuszak, M. L., Frisch, K. C., Reegen, S. L. (1973). Hydrolysis of linear polyurethanes and model monocarbamates. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 11 (7), 1683-1690. <https://doi.org/10.1002/pol.1973.170110716>
- [116] Grdadolnik, M., Zdovc, B., Drincic, A., Onder, O. C., Utrosa, P., Ramos, S. G., Zagar, E. (2023). Chemical recycling of flexible polyurethane foams by aminolysis to recover high-quality polyols. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 11 (29), 10864-10873. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c02311>
- [117] Xu, L., Chen, Y., Liu, Z., Shao, Z., Gao, F., Gao, K., Yuan, W. (2025). Efficient alcoholysis of waste rigid polyurethane foam using MIL-101 (Fe) catalyst. *Separation and Purification Technology*, 366, 132764. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132764>
- [118] Marson, A., Masiero, M., Modesti, M., Scipioni, A., Manzardo, A. (2021). Life cycle assessment of polyurethane foams from polyols obtained through chemical recycling. *ACS omega*, 6 (2), 1718. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05844>
- [119] Pang, W., Zhai, M., Hu, H., Tian, Z., Yang, J., Tian, S., Wu, Y. (2026). Closed-loop recycling of polyurethane waste. *Resources, Conservation and Recycling*, 227, 108757. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2025.108757>
- [120] Bharti, K., Kaur, R. (2025). A Review Of Chemical Recycling Pathways For Waste Polyurethane. *Metallurgical and Materials Engineering*, 31 (5). <https://doi.org/10.63278/mme.vi.1767>
- [121] Ling, Z., Gu, L., Liu, S., Su, Y., Zhou, Q. (2025). Non-isocyanate polyurethane from bio-based feedstocks and their interface applications. *RSC Applied Interfaces*, 2(5), 1123-1142. <https://doi.org/10.1039/d5lf00160a>
- [122] Habets, T., Grignard, B., Detrembleur, C. (2025). Non-isocyanate polyurethanes at room temperature – a dream becoming reality. *Progress in Polymer Science*, 165, 101968. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2025.101968>

- [123] Pawlak, M., Pobłocki, K., Drzeżdżon, J., Gawdzik, B., Jacewicz, D. (2024). Isocyanates and isocyanides-life-threatening toxins or essential compounds? *Science of The Total Environment*, 934, 173250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173250>
- [124] Pál, L., Lovas, S., McKee, M., Diószegi, J., Kovács, N., Szűcs, S. (2024). Exposure to volatile organic compounds in offices and in residential and educational buildings in the European Union between 2010 and 2023: A systematic review and health risk assessment. *Science of the Total Environment*, 945, 173965. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173965>
- [125] Caldeira, C., Abbate, E., Moretti, C., Mancini, L., Sala, S. (2024). Safe and sustainable chemicals and materials: a review of sustainability assessment frameworks. *Green Chemistry*, 26(13), 7456-7477. <https://doi.org/10.1039/d3gc04598f>
- [126] Jerome, A., Ljunggren, M. (2025). Product lifetime in life cycle assessments of circular economy strategies – A review and consolidation of methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 30 (10), 2162-2189. <https://doi.org/10.1007/s11367-025-02470-7>
- [127] Kunt, B., Calli, B., Yapsakli, K., Nahirci, E., Akgul, D. (2026). A life-cycle-assessment-based comparison of chemical recycling and landfilling processes for waste polyurethane foam generated in refrigerator manufacturing. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 28(6), 161. <https://doi.org/10.1007/s10098-026-03513-9>
- [128] Rincón, L., Castell, A., Pérez, G., Solé, C., Boer, D., Cabeza, L. F. (2013). Evaluation of the environmental impact of experimental buildings with different constructive systems using Material Flow Analysis and Life Cycle Assessment. *Applied energy*, 109, 544-552. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.02.038>
- [129] Arslan, H., Adamus, G., Hazer, B., Kowalczyk, M. (1999). Electrospray ionisation tandem mass spectrometry of poly [(R, S)-3-hydroxybutanoic acid] telechelics containing primary hydroxy end groups. *Rapid communications in mass spectrometry*, 13(24), 2433-2438. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19991230\)13:24<2433::AID-RCM808>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19991230)13:24<2433::AID-RCM808>3.0.CO;2-X)
- [130] Brzeska, J., Dacko, P., Janeczek, H., Janik, H., Sikorska, W., Rutkowska, M., Kowalczyk, M. (2014). Synteza, właściwości i zastosowanie nowych (bio)degradowalnych poliestrouretanów. *Polimery*, 59 (5), 365-371. <https://doi.org/10.14314/polimery.2014.365>
- [131] Panwiriyarat, W., Tanrattanakul, V., Pilard, J. F., Pasetto, P., Khaokong, C. (2013). Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(1), 453-462. <https://doi.org/10.1002/app.39170>
- [132] Panwiriyarat, W., Tanrattanakul, V., Pilard, J. F., Pasetto, P., Khaokong, C. (2013). Preparation and properties of bio-based polyurethane containing polycaprolactone and natural rubber. *Journal of Polymers and the Environment*, 21(3), 807-815. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0567-6>

- [133] Lors, C., Leleux, P., Park, C. H. (2025). State of the art on biodegradability of bio-based plastics containing polylactic acid. *Frontiers in Materials*, 11, 1476484. <https://doi.org/10.3389/fmats.2024.1476484>
- [134] Żenkiewicz, M., Richert, J. (2009). Synteza, właściwości i zastosowanie polilaktydu. *Przetwórstwo tworzyw*, 15, 192-199.
- [135] Garrison, T. F., Murawski, A., Quirino, R. L. (2016). Bio-based polymers with potential for biodegradability. *Polymers*, 8(7), 262. <https://doi.org/10.3390/polym8070262>
- [136] Seppala, J., Selin, J. F., Su, T. (1992) Method for producing lactic acid based polyurethane. Patent US5380813A
- [137] Wang, W., Ping, P., Chen, X., Jing, X. (2006). Polylactide-based polyurethane and its shape-memory behavior. *European polymer journal*, 42(6), 1240-1249. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.11.029>
- [138] Norma zakładowa Zakładów Chemicznych Purinova Sp. z o.o. w Bydgoszczy, numer normy WT/06/07/PURINOVA,
- [139] PN-EN ISO 2811-1:2023-03 „Farby i lakiery – Oznaczanie gęstości - Część 1: Metoda piknometryczna”,
- [140] PN-C-04959 „Oznaczanie zawartości wody metodą Karola Fischera w produktach organicznych i nieorganicznych”,
- [141] DIN 53019-1 „Wiskozymetria – Pomiar lepkości i krzywych płynięcia za pomocą wiskozymetrów rotacyjnych – Część 1: Zasady i geometria układu pomiarowego”,
- [142] Norma DIN-87 „Wkręty z łbem stożkowym z nacięciem prostym (podłużnym) i dużym łbem – rozmiar i geometria wrzeciona/układu pomiarowego”,
- [143] ISO 17556:2019 „Plastics. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved”,
- [144] ISO 11274:2019 „Soil quality. Determination of the water-retention characteristic. Laboratory methods”,
- [145] ISO 10390:2021 „Soil, treated biowaste and sludge – Determination of pH”,
- [146] Bioplastics News, 2019. The density of PLA filament. <https://bioplasticsnews.com/2019/09/17/the-density-of-pla-filament/> (dostęp 4.08.2024).
- [147] Król, P., Zmihorska-Gotfryd, A. (2000). Studies on synthesis of oligomeric urethane prepolymers as intermediates to make linear polyurethanes. *Polimery*, 45 (11-12), 775-785.
- [148] Czupryński, B. *Issues from Chemistry and Technology of Polyurethanes*. Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej; Bydgoszcz, Poland: 2004.
- [149] Prociak, A., Szczepkowski, L., Ryszkowska, J., Kurańska, M., Auguścik, M., Malewska, E., Michałowski, S. (2019). Influence of chemical structure

- of petrochemical polyol on properties of bio-polyurethane foams. *Journal of Polymers and the Environment*, 27 (11), 2360-2368. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01527-7>
- [150] Datta, J. (2012). Effect of glycols used as glycolysis agents on chemical structure and thermal stability of the produced glycolysates. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 109 (2), 517-520. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2530-0>
- [151] Datta, J., Kopczyńska, P., Simón, D., Rodríguez, J. F. (2018). Thermo-chemical decomposition study of polyurethane elastomer through glycerolysis route with using crude and refined glycerine as a transesterification agent. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(1), 166-174. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0932-y>
- [152] Dutta, A. S. (2018). Polyurethane foam chemistry. In *Recycling of polyurethane foams* (pp.17-27) William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51133-9.00002-4>
- [153] Chmiel, E., Lubczak, J. (2018). Oligoetherols and polyurethane foams obtained from metasilicic acid. *Polymer Bulletin*, 75 (4), 1579-1596. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2109-9>
- [154] Parcheta, P., Datta, J. (2017). Structure analysis and thermal degradation characteristics of bio-based poly (propylene succinate) s obtained by using different catalyst amounts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130 (1), 197-206. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6376-3>
- [155] Lin, B., Yang, L., Dai, H., Hou, Q., Zhang, L. (2009). Thermal analysis of soybean oilbased polyols. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 95 (3), 977-983. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8929-3>
- [156] Radojčić, D., Ionescu, M., Petrović, Z. S. (2013). Novel potentially biodegradable polyurethanes from bio-based polyols. *Contemp. Mater*, 4, 9-21. <https://doi.org/10.7251/COMEN1301009R>
- [157] Paciorek-Sadowska, J., Borowicz, M., Isbrandt, M., Czupryński, B., Apiecionek, Ł. (2019). The use of waste from the production of rapeseed oil for obtaining of new polyurethane composites. *Polymers*, 11 (9), 1431. <https://doi.org/10.3390/polym11091431>
- [158] Spectral Database for Organic Compounds. <https://sdb.sdb.aist.go.jp/Disclaimer.aspx> (dostęp 11.08.2024)
- [159] SDBS—Spectral Database for Organic Compounds. https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgibin/direct_frame_top.cgi (dostęp 17.08.2024),
- [160] SDBS—Spectral Database for Organic Compounds. FTIR Spectrum of Lactic Acid. <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgibin/IMG.cgi?imgdir=ir&fname=NIDA20634&sdbso=12682> (dostęp 17.08.2024)
- [161] SDBS—Spectral Database for Organic Compounds. FTIR Spectrum of Lactide. <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgibin/IMG.cgi?imgdir=ir&fname=NIDA9314&sdbso=5501> (dostęp 17.08.2024)

- [162] SDBS—Spectral Database for Organic Compounds. FTIR Spectrum of Diethylene Glycol. <https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/IMG.cgi?imgdir=ir&fname=NIDA60823&sdbno=123> (dostęp 17.08.2024)
- [163] Pourfarzad, A., Ahmadian, Z., Habibi-Najafi, M. B. (2018). Interactions between polyols and wheat biopolymers in a bread model system fortified with inulin: A Fourier transform infrared study. *Heliyon*, 4 (12). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01017>
- [164] FTIR Spectrum of Pure Dilactide on Spectral Database for Organic Compounds. https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=ir&sdbno=5501 (dostęp 6.06.2025)
- [165] FTIR Spectrum of Pure Glycerol on Spectral Database for Organic Compounds. https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_frame_disp.cgi?spectrum_type=ir&sdbno=2517 (dostęp 6.06.2025)
- [166] Tokiwa, Y., Calabia, B. P. (2006). Biodegradability and biodegradation of poly (lactide). *Applied microbiology and biotechnology*, 72 (2), 244-251. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0488-1>
- [167] Pattanasuttichonlakul, W., Sombatsompop, N., Prapagdee, B. (2018). Accelerating biodegradation of PLA using microbial consortium from dairy wastewater sludge combined with PLA-degrading bacterium. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 132, 74-83. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.05.014>
- [168] Karta charakterystyki – Purocyn B. Purinova, <http://superizolacja.com.pl/wp-content/uploads/2019/03/msds-purocyn-b.pdf> (dostęp 6.06.2025)
- [169] Karta charakterystyki – Rokopol RF-551. PCC Rokita SA, <https://www.products.pcc.eu/pl/id/959/rokopol-rf551-polyether-polyol-5/> (dostęp 6.06.2025)
- [170] Karta charakterystyki – Tegostab 8460. Evonik, https://www.evonik.com/en/products/ou/pr_52003254.html (dostęp 6.06.2025)
- [171] Karta charakterystyki – Antiblaze TMCP. Albemarle <https://www.specialchem.com/polymer-additives/product/albemarle-antiblaze-tmcp> (dostęp 6.06.2025)
- [172] PN–EN ISO 291:2010 „Tworzywa sztuczne – Znormalizowane warunki klimatyczne kondycjonowania i badania”,
- [173] Norma ASTM D7487–13e¹ „Standard Practice for Polyurethane Raw Materials: Polyurethane Foam Cup Test”,
- [174] PN–EN ISO 845:2010 „Tworzywa sztuczne porowate i gumy – Oznaczanie gęstości pozornej”,
- [175] PN–EN ISO 844:2021–09 „Szttywne tworzywa sztuczne porowate – Oznaczanie właściwości przy ściskaniu”,
- [176] PN–EN ISO 1923:1999 „Tworzywa sztuczne porowate i gumy – Oznaczanie wymiarów liniowych”,

- [177] PN-EN ISO 4590:2016-11 „Sztywne tworzywa sztuczne porowate – Oznaczanie udziału procentowego objętości otwartych i zamkniętych komórek”,
- [178] ASTM C-421-2008 (2020) „Standard Test Method for Tumbling Friability of Preformed Block-Type and Preformed Pipe-Covering-Type Thermal Insulation”,
- [179] ISO 2896:2001 „Rigid cellular plastics. Determination of water absorption”,
- [180] PN-EN ISO 4590:2016-11 „Sztywne tworzywa sztuczne porowate – Oznaczanie udziału procentowego objętości otwartych i zamkniętych komórek”,
- [181] ASTM D3014-04 „Standard Test Method for Flame Height, Time of Burning, and Loss of Mass of Rigid Thermoset Cellular Plastics in a Vertical Position”,
- [182] PN-EN ISO 4589-2:2017-06 „Tworzywa sztuczne – Oznaczanie zapalności metodą wskaźnika tlenowego – Część 2: Badanie w temperaturze pokojowej”,
- [183] ISO 5660 – 1:2015 „Reaction to fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)”,
- [184] ISO/TS 5660 – 3:2012 „Reaction to fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 3: Guidance on measurement”,
- [185] ISO/TS 5660 – 4:2016 „Reaction to fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 4: Measurement of low levels of heat release”,
- [186] ISO/TS 5660 – 5:2020 „Reaction to fire tests. Heat release, smoke production and mass loss rate. Part 5: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement) under reduced oxygen atmospheres”,
- [187] Borowicz, M., Paciorek-Sadowska, J., Isbrandt, M., Grzybowski, Ł., Czupryński, B. (2019). Glycerolysis of Poly (lactic acid) as a Way to Extend the “Life Cycle” of This Material. *Polymers*, 11(12), 1963. <https://doi.org/10.3390/polym11121963>
- [188] Lim, H., Kim, S. H., Kim, B. K. (2008). Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams. *Polymers for Advanced Technologies*, 19 (12), 1729-1734. <https://doi.org/10.1002/pat.1188>
- [189] Sarim, M., Alavi Nikje, M. M., Dargahi, M. (2023). Synthesis and characterization of polyurethane rigid foam by using feedstocks received from renewable and recyclable resources. *Journal of Porous Materials*, 30 (4), 1337-1356. <https://doi.org/10.1007/s10934-023-01425-3>
- [190] Borowicz, M., Isbrandt, M., Paciorek-Sadowska, J. (2021). Effect of new eco-polyols based on PLA waste on the basic properties of rigid polyurethane and polyurethane/polyisocyanurate foams. *International journal of molecular sciences*, 22 (16), 8981. <https://doi.org/10.3390/ijms22168981>
- [191] Kosmela, P., Hejna, A., Formela, K., Haponiuk, J. T., Piszczyk, Ł. (2016). Biopolyols obtained via crude glycerol-based liquefaction of cellulose: their structural, rheological and thermal characterization. *Cellulose*, 23(5), 2929-2942.

- [192] Kurańska, M., Prociak, A., Cabulis, U., Kirpluks, M., Ryszkowska, J., Auguścik, M. (2017). Innovative porous polyurethane-polyisocyanurate foams based on rapeseed oil and modified with expandable graphite. *Industrial Crops and Products*, 95, 316-323. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.039>
- [193] Prociak, A., Kucała, M., Kurańska, M., Barczewski, M. (2023). Effect of selected bio-components on the cell structure and properties of rigid polyurethane foams. *Polymers*, 15(18), 3660. <https://doi.org/10.3390/polym15183660>
- [194] Czupryński, B., Liszkowska, J., Paciorek-Sadowska, J. (2014). Modification of the Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams. *Journal of Chemistry*, 2014 (1), 130823. <https://doi.org/10.1155/2014/130823>
- [195] Olszewski, A., Kosmela, P., Vēvere, L., Kirpluks, M., Cabulis, U., Piszczyk, Ł. (2024). Effect of bio-polyol molecular weight on the structure and properties of polyurethane-polyisocyanurate (PUR-PIR) foams. *Scientific Reports*, 14 (1), 812. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-50764-3>
- [196] Yarahmadi, N., Vega, A., Jakubowicz, I. (2017). Accelerated ageing and degradation characteristics of rigid polyurethane foam. *Polymer degradation and stability*, 138, 192-200. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.03.012>

V. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Moc produkcyjna firmy Huntsman w latach 2015 – 2019.....	24
Rys. 2. Ogólny schemat prod. elast. i formowanej pianki PUR na bazie biopolioli z soi.....	26
Rys. 3. Wielkość globalnego rynku produkcji biopolioli w 2018 roku.....	27
Rys. 4. Wielkość globalnej produkcji polioli w 2025 roku.....	33
Rys. 5. Globalna produkcja polioli w 2016 i 2025 roku.....	34
Rys. 6. Porównanie liniowego modelu ekonomicznego z gosp. o obiegu zamkniętym.....	35
Rys. 7. Główne zasady gospodarki o obiegu zamkniętym.....	37
Rys. 8. Schemat przykładowej linii do recyklingu mechanicznego.....	39
Rys. 9. Schemat przebiegu degradacji biologicznej PLA.....	44
Rys. 10. Reakcja syntezy PDI z wykorzyst. pentanodiaminy pochodzenia biologicznego.....	56
Rys. 11. Schematyczny przegląd różnych metod recyklingu chemicznego poliuretanów.....	63
Rys. 12. Ogólny wzór strukturalny polihydroksymaślanu.....	75
Rys. 13. Schemat reakcji otrzymywania poli(hydrokymaślano)diolu wg Arslan.....	75
Rys. 14. Reakcja polimeryzacji polikaprolaktonu z ϵ – kaprolaktonu.....	76
Rys. 15. Reakcja otrzymywania PCL–diolu.....	76
Rys. 16. Wzór strukturalny poli(kwasu mlekowego).....	77
Rys. 17. Metody otrzymywania poli(kwasu mlekowego).....	77
Rys. 18. Reakcji otrzymywania PLA–diolu wg Seppali.....	78
Rys. 19. Reakcja otrzymywania PLA–diolu wg Wanga.....	78
Rys. 20. Rozdrobniony PLA o wielkości ziarna poniżej 5 mm.....	84
Rys. 21. Aparatura wykorzystana do zwiększenia skali syntezy ekopolioli.....	93
Rys. 22. Reakcja transestryfikacji PLA glikolem dietylenowym.....	94
Rys. 23. Reakcja transestryfikacji PLA glicerolem.....	96
Rys. 24. Schemat przeprowadzonych badań dot. syntezy ekopolioli z odpadów PLA.....	96
Rys. 25. Termogramy DSC ekopolioli na bazie PLA i GDE.....	103
Rys. 26. Przykładowy ^1H NMR ekopoliolu na bazie PLA i GDE.....	105
Rys. 27. Przykładowy ^{13}C NMR ekopoliolu na bazie PLA i GDE.....	106
Rys. 28. Widma FTIR ekopolioli ODE 500, ODE 400 i ODE 300.....	107
Rys. 29. Wyniki BZT dla ekopolioli podczas 28 dniowego przebywania w glebie.....	108
Rys. 30. Termogramy DSC ekopolioli na bazie PLA i GL.....	115
Rys. 31. Przykładowe widmo ^1H NMR ekopoliolu na bazie PLA i GL.....	117
Rys. 32. Przykładowe widmo ^{13}C NMR ekopoliolu na bazie PLA i GL.....	118
Rys. 33. Widma FTIR ekopolioli OGL 500, OGL 400 i OGL 300.....	119

Rys. 34. Wyniki BZT dla ekopolioli podczas 28 dniowego przebywania w glebie.....	120
Rys. 35. Schemat jednoetapowej metody otrzymywania SPPUR/PIR.....	136
Rys. 36. Widma FTIR SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE.....	150
Rys. 37. Widma FTIR SPPUR/PIT na bazie ekopolioli OGL.....	152
Rys. 38. Gęstość pozorna SPPUR/PIT na bazie ekopolioli ODE.....	154
Rys. 39. Gęstość pozorna SPPUR/PIT na bazie ekopolioli OGL.....	158
Rys. 40. Wytrzymałość mechaniczna SPPUR/PIT na bazie ekopolioli ODE.....	160
Rys. 41. Wytrzymałość mechaniczna SPPUR/PIT na bazie ekopolioli OGL.....	164
Rys. 42. Kruchość SPPUR/PIT na bazie ekopolioli ODE.....	167
Rys. 43. Kruchość SPPUR/PIT na bazie ekopolioli OGL.....	169
Rys. 44. Mikrografia SEM pianki referencyjnej.....	177
Rys. 45. Mikrografia SEM pianki ODE 500.1.....	177
Rys. 46. Mikrografia SEM pianki ODE 500.5.....	177
Rys. 47. Mikrografia SEM pianki ODE 400.1.....	178
Rys. 48. Mikrografia SEM pianki ODE 400.5.....	178
Rys. 49. Mikrografia SEM pianki ODE 300.1.....	178
Rys. 50. Mikrografia SEM pianki ODE 300.5.....	178
Rys. 51. Mikrografia SEM pianki OGL 500.1.....	178
Rys. 52. Mikrografia SEM pianki OGL 500.5.....	178
Rys. 53. Mikrografia SEM pianki OGL 400.1.....	179
Rys. 54. Mikrografia SEM pianki OGL 400.5.....	179
Rys. 55. Mikrografia SEM pianki OGL 300.1.....	179
Rys. 56. Mikrografia SEM pianki OGL 300.5.....	179
Rys. 57. Współczynnik przewodzenia ciepła SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE.....	184
Rys. 58. Współczynnik przewodzenia ciepła SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.....	185
Rys. 59. Zawartość komórek zamkniętych SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE.....	187
Rys. 60. Zawartość komórek zamkniętych SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.....	189
Rys. 61. Nasiąkliwość SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE.....	192
Rys. 62. Chłonność wody przez SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE.....	192
Rys. 63. Nasiąkliwość SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.....	194
Rys. 64. Chłonność wody przez SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.....	195
Rys. 65. Pozostałość po spaleniu SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE.....	197
Rys. 66. Pozostałość po spaleniu SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.....	199
Rys. 67. Indeks tlenowy SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE.....	201
Rys. 68. Indeks tlenowy SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.....	202

Rys. 69. Zmiana BZT dla SPPUR/PIR na bazie PLA i GDE w funkcji czasu.....	214
Rys. 70. Zmiana BZT dla SPPUR/PIR na bazie PLA i GL w funkcji czasu.....	217

VI. SPIS TABEL

Tabela 1. Ilość reagentów w procesie glikolizy.....	94
Tabela 2. Ilość reagentów w procesie glicerolizy.....	95
Tabela 3. Wyniki analit. i fizykochemiczne zsyntezowanych ekopolioli na bazie GDE.....	98
Tabela 4. Wyniki analizy elementarnej ekopolioli na bazie odpadów PLA i GDE.....	102
Tabela 5. Temperatury zeszklenia ekopolioli ODE 500, ODE 400 i ODE 300.....	103
Tabela 6. Wyniki podatności na biodegradację zsyntezowanych ekopolioli na bazie PLA...	108
Tabela 7. Wyniki analityczne i fizykochemiczne zsyntezowanych ekopolioli na bazie GL...	110
Tabela 8. Wyniki analizy elementarnej ekopolioli na bazie odpadów PLA i GL.....	114
Tabela 9. Temperatury zeszklenia ekopolioli na bazie PLA i GL.....	115
Tabela 10. Wyniki podatności na biodegrad. zsyntezowanych ekopolioli na bazie PLA.....	121
Tabela 11. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu ODE 500.....	139
Tabela 12. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu ODE 400.....	139
Tabela 13. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu ODE 300.....	140
Tabela 14. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu OGL 500.....	140
Tabela 15. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu OGL 400.....	141
Tabela 16. Formulacja SPPUR/PIR na bazie ekopoliolu OGL 300.....	141
Tabela 17. Czasy technologiczne SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE.....	143
Tabela 18. Czasy technologiczne SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.....	147
Tabela 19. Wyniki przyspieszonego starzenia SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE.....	172
Tabela 20. Wyniki przyspieszonego starzenia SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.....	175
Tabela 21. Wyniki analizy statystycznej SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE.....	180
Tabela 22. Wyniki analizy statystycznej SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.....	182
Tabela 23. Wyniki badań palności SPPUR/PIR na bazie ekopolioli ODE.....	205
Tabela 24. Wyniki badań palności SPPUR/PIR na bazie ekopolioli OGL.....	210
Tabela 25. Wyniki podatności na biodegradację SPPUR/PIR na bazie PLA i GDE.....	214
Tabela 26. Analiza wyników podatności na biodegrad. SPPUR/PIR na bazie PLA i GDE....	215
Tabela 27. Wyniki podatności na biodegradację otrzym. SPPUR/PIR na bazie PLA i GL....	217
Tabela 28. Analiza wyników podatności na biodegrad. SPPUR/PIR na bazie PLA i GL.....	218

VII. DOROBĘK NAUKOWY

DOROBĘK NAUKOWY – mgr inż. M. Isbrandt

PUBLIKACJE ZNAJDUJĄCE SIĘ NA LIŚCIE FILADELFIJSKIEJ:

- [1] K. Polecki, J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt*** (**autor korespondencyjny**) i I. Zarzyka, *Polyurethane Recycling: Sustainable Development Perspectives and Innovative Approaches*. Materials - 2026. <https://doi.org/10.3390/ma19040805>. Punkty MNiSW = 140. IF = 3,7.
- [2] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, *Analysis of the physicomechanical properties, flammability and smoke emission of rigid polyurethane/polyisocyanurate foams modified with bio-polyols based on white mustard oil with different content of sulfur atoms*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 150.24 (2025): 19721-19736. <https://doi.org/10.1007/s10973-025-14368-5>. Punkty MNiSW = 100. IF = 4,1.
- [3] A. Piotrowska, J. Paciorek-Sadowska, M. Łazarska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, *Current progress in synthesis of polyurethane materials based on raw materials of non-petrochemical origin*. European Polymer Journal - 2025, Vol. 234, art. no 114028. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2025.114028>. Punkty MNiSW = 100. IF = 6,8.
- [4] C. Daniela Teilletche, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, L. Matias Chiacchiarelli, *The Role of Isocyanate Index and Flame Retardant in Reducing CO(g) and Smoke Emissions of Soy-Based Rigid Polyisocyanurate Foams*. Journal of Applied Polymer Science, 2024, e57274. <https://doi.org/10.1002/app.57274> Punkty MNiSW = 70. IF = 3,1.
- [5] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, *“From seed to product” – Synthesis of high-value bio-polyol raw materials from white mustard seed processing and assessment of the influence of the degree of oxidation on the properties of the obtained products*. Industrial Crops and Products 227 (2025) 120813. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2025.120813> Punkty MNiSW = 200. IF = 6,4.
- [6] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz i **M. Isbrandt**, *Evaluation of the Effect of Waste from Agricultural Production on the Properties of Flexible Polyurethane Foams*. Polymers, 15 (17), 3529. <https://doi.org/10.3390/polym15173529> Punkty MNiSW = 100. IF = 4,7.
- [7] W. Dukarski, I. Rykowska, P. Krzyżanowski, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, *Coating Composites Based on Polyurea Elastomers with Increased Fire Resistance*

- and Their Use as Roofing Systems*. Processes, 2023, 11 (8), 2421. <https://doi.org/10.3390/pr11082421>. **Punkty MNiSW = 100. IF = 2,8.**
- [8] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, P. Sander, *Comparing the Properties of Bio-Polyols Based on White Mustard (*Sinapis alba*) Oil Containing Boron and Sulfur Atoms Obtained by Various Methods and Checking Their Influence on the Flammability of Rigid Polyurethane/Polyisocyanurate Foams*. Materials, 2023, 16 (9), 3401. <https://doi.org/10.3390/ma16093401> **Punkty MNiSW = 140. IF = 3,1.**
- [9] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, *Effect of Evening Primrose (*Oenothera biennis*) Oil Cake on the Properties of Polyurethane/Polyisocyanurate Bio-Composites*. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22 (16), 8950; <https://doi.org/10.3390/ijms22168950> **Punkty MNiSW = 140. IF = 6,208.**
- [10] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, *Effect of New Eco-Polyols Based on PLA Waste on the Basic Properties of Rigid Polyurethane and Polyurethane/Polyisocyanurate Foams*. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22 (16), 8981. <https://doi.org/10.3390/ijms22168981> **Punkty MNiSW = 140. IF = 6,208.**
- [11] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, *Synthesis and application of new bio-polyols based on mustard oil for the production of selected polyurethane materials*. Industrial Crops and Products 155 (2020) 112831. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112831> **Punkty MNiSW = 200. IF = 5,645.**
- [12] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, *Zastosowanie biodegradowalnego polimeru jako alternatywnego surowca do produkcji nowego ekopoliolu*. POLIMERY 2020, 65, nr 10. DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2020.10.1](https://doi.org/10.14314/polimery.2020.10.1). **Punkty MNiSW = 70. IF = 1,741.**
- [13] J. Liszkowska, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, B. Czupryński, Krzysztof Moraczewski, *Assessment of Photodegradation and Biodegradation of RPU/PIR Foams Modified by Natural Compounds of Plant Origin*. Polymers - 2020, 12, 33. doi:10.3390/polym12010033. **Punkty MNiSW = 100. IF = 4,329.**
- [14] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, *Glycerolysis of Poly(lactic acid) as a Way to Extend the "Life Cycle" of This Material*, Polymers, 2019, 11, 11, 1963. doi:10.3390/polym11121963. **Punkty MNiSW = 100. IF = 3,426.**

- [15] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, B. Czupryński, Ł. Apiecione, *The Use of Waste from the Production of Rapeseed Oil for Obtaining of New Polyurethane Composites*, *Polymers*, 2019, 11, 9, 1431. doi:10.3390/polym11091431. **Punkty MNiSW = 100. IF = 3,426.**
- [16] J. Liszkowska, K. Moraczewski, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, B. Czupryński, **M. Isbrandt**, *The Effect of Accelerated Aging Conditions on the Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Modified by Cinnamon Extract*, *Applied Sciences*, 2019, 9, 13, 2663. doi:10.3390/app9132663. **Punkty MNiSW = 70. IF = 2,474.**
- [17] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, *New poly(lactide-urethane-isocyanurate) foams based on bio-polylactide waste*, *Polymers*, 2019, 11, 3, 3, 481. doi:10.3390/polym11030481. **Punkty MNiSW = 100. IF = 3,426.**
- [18] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, B. Czupryński, **M. Isbrandt**, *Effect of Evening Primrose Oil-Based Polyol on the Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams for Thermal Insulation*, *Polymers*, 2018, 10, 12, 1334. doi:10.3390/polym10121334. **Punkty MNiSW = 40. IF = 3,164.**

Liczba artykułów z listy filadelfijskiej – 18; Sumaryczny Impact Factor – 74,139; Łączna liczba punktów MNiSW za artykuły – 2023,444.

PUBLIKACJE W CZASOPISMACH SPOZA LISTY FILADELFIJSKIEJ:

- [1] Gozdecka G., Kaniewska J., Isbrandt M., Bandyszewska K., *Określenie zależności między wybranymi właściwościami fizykochemicznymi ziemniaków i teksturą chipsów ziemniaczanych*, *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 2012, z. 570, 45-52 ISSN: 0084-5477. **Punkty MNiSW = 9**

Liczba artykułów z poza listy filadelfijskiej – 1; Łączna liczba punktów MNiSW za artykuły – 9.

ZGŁOSZENIA PATENTOWE:

- Liczba zgłoszeń patentowych w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej

- [1] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, *A method for obtaining reactive polyol materials from waste agricultural biomass and their use in manufacturing flame-retardant foam thermal insulation materials* – data zgłoszenia: 21.04.2023r., zgłoszenie oznaczono numerem: P.444324

Liczba zgłoszeń patentowych w UPRP – 1

UZYSKANE PATENTY:

- [1] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, P. Sander. *Sposób otrzymywania biopoliolu zawierającego heteroatomy siarki i boru* – data zgłoszenia patentowego: 21.09.2021r., zgłoszenie oznaczono numerem: P.439000 – patent uzyskano dnia 9.01.2024, numer patentu: 244304.
- [2] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski. *Sposób otrzymywania biodegradowalnych ekosuwców poliolowych zawierających wbudowane atomy boru i/lub krzemu, o obniżonej palności i zwiększonej odporności termicznej na bazie odpadowego oraz czystego poli(kwasu mlekowego)* – data zgłoszenia patentowego: 10.02.2020r., zgłoszenie oznaczono numerem: P.432865 – patent uzyskano dnia 26.01.2024, numer patentu: 244437
- [3] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, P. Sander. *Sposób otrzymywania reaktywnych surowców poliolowych zawierających heteroatomy siarki, boru i fosforu i ich zastosowanie do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych* – data zgłoszenia: 4.04.2023r., zgłoszenie oznaczono numerem: P.444324, patent uzyskano dnia 25.01.2025, numer patentu: 247291
- [4] J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, P. Sander. *Sposób otrzymywania uniepalniającego polioliu oraz sposób otrzymywania pianek poliuretanowych z użyciem tego polioliu.* data zgłoszenia: 20.04.2023r., zgłoszenie oznaczono numerem: P.444520, patent uzyskano dnia 27.02.2026, numer patentu: 248940

Liczba uzyskanych patentów – 4

- Liczba międzynarodowych zgłoszeń patentowych

- [1] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski. *Sposób otrzymywania biodegradowalnych ekosuwców poliolowych zawierających wbudowane atomy boru i/lub krzemu, o obniżonej palności i zwiększonej odporności termicznej na bazie odpadowego oraz czystego poli(kwasu mlekowego)* – data zgłoszenia: 24.02.2021r. (zgłoszenie wysłane przez Rzecznika Patentowego do EPO), numer: EP20460036. Europejskie zgłoszenie patentowe do EPO na bazie zgłoszenia P.432865
- [2] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**. *A method for obtaining reactive polyol materials from waste agricultural biomass and their use in manufacturing flame-retardant foam thermal insulation materials* – data zgłoszenia: 21.04.2023r. (zgłoszenie

wysłane przez Rzecznika Patentowego do EPO), numer: EP23169304. Europejskie zgłoszenie patentowe do EPO na bazie zgłoszenia P.444324

Liczba międzynarodowych zgłoszeń patentowych - 2

KOMUNIKATY I POSTERY:

- Konferencje międzynarodowe z wygłoszonym referatem:

- [1] **M. Isbrandt**, J. Paciorek – Sadowska, M. Borowicz. *Extending the life cycle of a biodegradable polymer - synthesis of polyol raw materials*. International Conference X Ukrainian – Polish Scientific Dialogues. Bydgoszcz, 11 – 15 czerwca 2024 r. – wykład.
- [2] M. Borowicz, J. Paciorek – Sadowska, **M. Isbrandt**. *Analysis of fire parameters and smoke emission of rigid polyurethane foams modified with bio-polyol containing sulfur heteroatoms*. International Conference X Ukrainian – Polish Scientific Dialogues. Bydgoszcz, 11 – 15 czerwca 2024 r. – wykład.
- [3] J. Paciorek – Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**. *Application of chemical recycling product to obtain thermal insulating polyurethane materials*. International Conference X Ukrainian – Polish Scientific Dialogues. Bydgoszcz, 11 – 15 czerwca 2024 r. – wykład.

- Konferencje międzynarodowe z prezentowanym posterem:

- [1] J. Liszkowska, J. Paciorek-Sadowska, B. Czupryński, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, K. Moraczewski. *Stabilization of rigid PUR-PIR foam*, 5th Edition of International Conference on Polymer Science and Technology, Berlin (Niemcy), 10-11.06.2019 – poster.
- [2] J. Paciorek Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, P. Sander. *Polyurethane/polyisocyanurate foams containing a physical bio-filler in the form of evening primrose (*Oenothera biennis*) cakes*, 7th Young Polymer Scientists Conference and Short Course, 27-28 September 2021, Łódź, Poland, online – poster.
- [3] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek Sadowska, P. Sander. *Synthesis of flame-retardant bio-polyol based on white mustard (*Sinapis alba*) seed oil containing boron and sulfur atoms*. 7th Young Polymer Scientists Conference and Short Course, 27-28 September 2021, Łódź, Poland, online – poster.
- [4] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek Sadowska, P. Sander. *Assessment of flammability of polyurethane/polyisocyanurate foams based on bio-polyol containing boron and sulfur*

atoms. 7th Young Polymer Scientists Conference and Short Course, 27-28 September 2021, Łódź, Poland, online – poster.

- [5] **M. Isbrandt**, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska. *Flammability testing of PUR foams based on waste PLA*. 28th International Fair of Plastics and Rubber Processing PLASTPOL entitled: Sustainable approaches towards green transition in polymeric materials, Conference and Workshop, 22-23.05.2024, Kielce – poster.
- [6] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska. M. Łazarska, A. Piotrowska. *Standard flexible foams with eco-polyol based on waste PLA*. 28th International Fair of Plastics and Rubber Processing PLASTPOL entitled: Sustainable approaches towards green transition in polymeric materials, Conference and Workshop, 22-23.05.2024, Kielce – poster.
- [7] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, M. Łazarska, A. Piotrowska. Application of the glycerolysis product of polylactide to obtain thermal insulating polyurethane materials with increased fire safety. 15th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (CCTA15), 8 – 12 września 2024 r., Zakopane – poster.
- [8] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, Flammability of rigid polyurethane foams modified with bio-polyol based on white mustard oil - cone calorimeter tests. 15th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (CCTA15), 8 – 12 września 2024 r., Zakopane – poster.
- [9] **M. Isbrandt**, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska. Flexible polyurethane foams based on recycled raw materials. I Międzynarodowa Konferencja Naukowa Innovations and Industrial Technologies, 23 – 24 października 2025 r., Kalisz – poster.
- [10] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska. Synthesis and application of a new bio-polyol based on white mustard seed oil (*Sinapis alba*) for the production of flexible polyurethane foams. I Międzynarodowa Konferencja Naukowa Innovations and Industrial Technologies, 23 – 24 października 2025 r., Kalisz – poster.
- [11] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**. Polyurethanes from waste polylactide as an alternative to petrochemical thermal insulation materials. I Międzynarodowa Konferencja Naukowa Innovations and Industrial Technologies, 23 – 24 października 2025 r., Kalisz – poster.

- Konferencje krajowe z wygłoszonym referatem:

- [1] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, J. Liszkowska. *Nowe sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe zawierające ekopoliol otrzymany na bazie odpadowego PLA z druku 3D*, XXII Profesorskie Warsztaty Naukowe: Przetwórstwo tworzyw Polimerowych, Nowy Adamów (Polska), 30.06-02.07.2019 – wykład.
- [2] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński. *Zastosowanie odpadowego poli(kwasu mlekowego) z druku 3D jako alternatywnego surowca polioliowego do produkcji sztywnych pianek PUR/PIR*, Konferencja Naukowo-Techniczna "Poliuretany 2019", Ustroń (Polska), 13-16.10.2019 – wykład.
- [3] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński. *Synteza nowych ekopolioli na bazie PLA i gliceryny*, Konferencja Młodych Naukowców - Wyzwania dla Polskiej Nauki – Edycja VI, Poznań (Polska), 30.11.2019 – wykład.
- [4] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, P. Sander, Krzysztof Warmbier. *Zastosowanie wierzby wiciowej (Salix viminalis) jako łatwoodnawialnego napelnacza do tworzyw poliuretanowych*. XIV Konferencja Naukowo-Techniczna. Kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw polimerowych. XXIII Warsztaty Profesorskie, Rydzyna - on-line, 19 – 20 października 2020 – wykład.
- [5] J. Paciorek – Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, P. Sander. *Odporność na starzenie i palność pianek PUR na bazie ekopoliolu z PLA*. Konferencja – Biologia, chemia i środowisko – spojrzenie Młodych Naukowców. Edycja II, Kraków online (Polska), 24-25.05.2021 – wykład.
- [6] J. Paciorek – Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, P. Sander. *Właściwości fizykomechaniczne pianek PUR na bazie ekopoliolu z PLA*. Konferencja – Biologia, chemia i środowisko – spojrzenie Młodych Naukowców. Edycja II, Kraków online (Polska), 24-25.05.2021 – wykład.
- [7] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, P. Sander. *Synteza nowego biopolioliu na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) zawierającego heteroatomy boru i siarki*. Konferencja Młodych Naukowców – Nowe trendy w badaniach naukowych (IV edycja), Kraków online (Polska), 5-7.11.2021r. – wykład.
- [8] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, P. Sander. *Wpływ nowego biopolioliu na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) zawierającego heteroatomy boru i siarki na palność i właściwości dymotwórcze pianek PUR/PIR uzyskanych na jego bazie*.

- Konferencja Młodych Naukowców – Nowe trendy w badaniach naukowych (IV edycja), Kraków online (Polska), 5-7.11.2021r. – wykład.
- [9] M. Borowicz, P. Sander, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**. *Synteza biopoliolu na bazie oleju z wiesiolka dwuletniego (Oenothera biennis) i 1,4-butanodiolu*. Konferencja Młodych Naukowców – Nowe trendy w badaniach naukowych (IV edycja), Kraków online (Polska), 5-7.11.2021r. – wykład.
- [10] M. Borowicz, P. Sander, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**. *Zastosowanie biopoliolu na bazie oleju z wiesiolka dwuletniego (Oenothera biennis) i 1,4-butanodiolu do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych*. Konferencja Młodych Naukowców – Nowe trendy w badaniach naukowych (IV edycja), Kraków online (Polska), 5-7.11.2021r. – wykład.
- [11] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek – Sadowska, P. Sander. *Synteza nowych biopolioli na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) zawierających atomy boru i siarki oraz sprawdzenie ich wpływu na palność sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych*. Konferencja Naukowo – Techniczna „MAT-PUR 2022”, Smardzewice, 10-12 Października 2022r. – wykład.
- [12] **M. Isbrandt**, M. Borowicz, M. Walczak, A. Ziolo, J. Paciorek – Sadowska, P. Sander. *Zastosowanie oligomerolu na bazie polimeru biodegradowalnego do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych*. Konferencja Naukowo – Techniczna „MAT-PUR 2022”, Smardzewice, 10-12 Października 2022r. – wykład.
- [13] J. Paciorek – Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Walczak, A. Ziolo, M. Borowicz, P. Sander. *Wykorzystanie ekopoliolu na bazie polimeru biodegradowalnego do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych*. Konferencja Naukowo – Techniczna „MAT-PUR 2022”, Smardzewice, 10-12 Października 2022r. – wykład.
- [14] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, P. Sander. *Synteza nowego biopolioliu na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) zawierającego heteroatomy boru i siarki*. Konferencja Młodych Naukowców – Analiza zagadnienia, analiza wyników – wystąpienie młodego naukowca (V edycja), Kraków online (Polska), 28-29.01.2023r. – wykład.
- [15] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, P. Sander. *Od nasiona do poliuretanu – innowacyjne podejście do syntezy materiałów poliuretanowych*. Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców – Zagadnienia i problemy badawcze - wyzwania dla młodych naukowców – Warszawa online (Polska) 1 – 25.02.2024r. – wykład.

- [16] **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, P. Sander. *Zastosowanie ekopoliolu na bazie polimeru biodegradowalnego jako alternatywnego surowca w syntezie pianek poliuretanowych*. Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców – Zagadnienia i problemy badawcze – wyzwania dla młodych naukowców – Warszawa online (Polska) 1 – 25.02.2024r. – wykład.
- [17] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, P. Sander. *Kalorymetria stożkowa – jako metoda wspomagająca identyfikację zagrożenia pożarowego*. Konferencja naukowo-techniczna. Nowoczesne rozwiązania w BHP. Nowe pomysły, nowe rozwiązania – Kolejny poziom BHP! Wrocław, 28.05.2024r. – wykład.
- [18] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Łazarska, A. Piotrowska. *„Od nasiona gorczycy do pianki poliuretanowej” – nowe podejście do syntezy materiałów poliuretanowych*. VII Konferencja Naukowo – Techniczna MAT – PUR 2024, Zawiercie 14 – 16.10.2024r. – wykład.
- [19] **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, M. Łazarska, A. Piotrowska. *Badanie palności pianek poliuretanowych na bazie surowców z recyklingu*. VII Konferencja Naukowo – Techniczna MAT – PUR 2024, Zawiercie 14 – 16.10.2024r. – wykład.
- [20] M. Łazarska, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, A. Piotrowska. *Analiza struktury pianek poliuretanowych na bazie bio-poliolu z gorczycy białej i jej wpływ na wybrane właściwości*. VII Konferencja Naukowo – Techniczna MAT – PUR 2024, Zawiercie 14 – 16.10.2024r. – wykład.
- [21] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, M. Łazarska, A. Piotrowska. *Elastyczne pianki poliuretanowe na bazie surowców z recyklingu*. VII Konferencja Naukowo – Techniczna MAT – PUR 2024, Zawiercie 14 – 16.10.2024r. – wykład.
- [22] A. Piotrowska, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, M. Isbrandt, M. Łazarska, C. Gozdecki. *Assessment of the Flammability and Smoke Emission of Flexible Polyurethane Foams Derived from a Green Bio-polyol*. XVIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie. Konferencja zorganizowana przez Wydział Chemii UMK w Toruniu, 26-27.06.2025 r., Toruń – wykład.

- Konferencje krajowe z prezentowanym posterem:

- [1] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, J. Liszkowska, *Nowy ekopoliol do poliuretanów otrzymany na bazie odpadowego PLA z druku 3D*, XXII Profesorskie Warsztaty Naukowe: Przetwórstwo tworzyw Polimerowych, Nowy Adamów (Polska), 30.06-02.07.2019 – poster.
- [2] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, B. Czupryński, Ł. Grzybowski, *Badanie biodegradacji sztywnych pianek PUR/PIR na bazie wybranych biopolioli pochodzenia roślinnego*, Konferencja Naukowo-Techniczna "Poliuretany 2019", Ustroń (Polska), 13-16.10.2019 – poster.
- [3] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, B. Czupryński, Ł. Grzybowski, *Porównanie biopolioli na bazie wybranych olejów roślinnych w syntezie sztywnych pianek PUR/PIR*, Konferencja Naukowo-Techniczna "Poliuretany 2019", Ustroń (Polska), 13-16.10.2019 – poster.
- [4] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, *Nowe sztywne pianki PUR/PIR na bazie odpadowego PLA*, Konferencja Naukowo-Techniczna "Poliuretany 2019", Ustroń (Polska), 13-16.10.2019 – poster.
- [5] J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, G. Gozdecka, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, *Właściwości fizykomechaniczne sztywnych PUR/PIR na bazie ekopolioli z PLA i gliceryny*, Konferencja Młodych Naukowców - Wyzwania dla Polskiej Nauki – Edycja VI, Poznań (Polska), 30.11.2019 – poster.
- [6] J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, *Odporność na starzenie i palność sztywnych PUR/PIR na bazie ekopolioli z PLA i gliceryny*, Konferencja Młodych Naukowców - Wyzwania dla Polskiej Nauki – Edycja VI, Poznań (Polska), 30.11.2019 – poster.
- [7] J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, *Recykling chemiczny PLA jako sposób przedłużenia cyklu życia tego tworzywa*. National Scientific Conference "Knowledge - Key to Success": IV edition. Toruń, January 18, 2020 – poster.
- [8] J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, *Wybrane właściwości SPPUR/PIR na bazie produktu recyklingu chemicznego PLA*. National Scientific Conference "Knowledge - Key to Success": IV edition. Toruń, January 18, 2020 – poster.
- [9] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek – Sadowska, P. Sander. *Podatność na biodegradację pianek PUR na bazie ekopoliolu z PLA*. Konferencja – Biologia, chemia

- i środowisko – spojrzenie Młodych Naukowców. Edycja II, Kraków online (Polska), 24 – 25.05.2021 – poster.
- [10] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, P. Sander. *Właściwości użytkowe pianek PUR/PIR modyfikowanych biopoliołami na bazie oleju z wiesiołka dwuletniego*. Konferencja – Biologia, chemia i środowisko – spojrzenie Młodych Naukowców. Edycja II, Kraków online (Polska), 24 – 25.05.2021 – poster.
- [11] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek – Sadowska, P. Sander. *Porównanie właściwości biopoliołu na bazie oleju z gorczycy białej (*Sinapis alba*) uzyskanych różnymi metodami*. Konferencja – Nowe Trendy w Badaniach Naukowych – Wystąpienie Młodego Naukowca – Edycja IV, Kraków online (Polska), 5 – 7.11.2021r. – poster.
- [12] J. Paciorek – Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, P. Sander. *Zastosowanie zmielonych wytlóków po produkcji oleju z ostropestu plamistego (*Silybum marianum*) do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych*. Konferencja – Nowe Trendy w Badaniach Naukowych – Wystąpienie Młodego Naukowca – Edycja IV, Kraków online (Polska), 5-7.11.2021r. – poster.
- [13] A. Piotrowska, M. Łazarska, J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**. Study of the composition and structure of DX51D sheet metal using scanning electron microscopy (SEM). XVIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie. Konferencja zorganizowana przez Wydział Chemii UMK w Toruniu, 26-27.06.2025 r., Toruń – poster.

Liczba konferencji międzynarodowych z wygłoszonym referatem – 3, liczba konferencji międzynarodowych z prezentowanym posterem – 11, konferencji krajowych z wygłoszonym referatem – 22, konferencji krajowych z prezentowanym posterem – 13.

PUBLIKACJE W MATERIAŁACH KONFERENCYJNYCH I WYDAWNICTWACH O CHARAKTERZE MONOGRAFII:

- monografie:

- [1] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, B. Czupryński, M. Isbrandt, *Effect of Evening Primrose Oil-Based Polyol on the Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams for Thermal Insulation*. International Monograph: Functional Polyurethanes - In Memory of Prof. József Karger-Kocsis / ed. Sándor Kéki, József Karger-Kocsis. Belgrad: MDPI, 2020, pages 254-273 ISBN: 978-3-03928-495-5, DOI: 10.3390/books978-3-03928-495-5

- materiały konferencyjne:

- [1] J. Liszkowska, J. Paciorek-Sadowska, B. Czupryński, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, K. Moraczewski, Stabilization of rigid PUR-PIR foam, 5th Edition of International Conference on Polymer Science and Technology, Berlin (Niemcy), 10-11.06.2019, volume 5, ISSN: 2471-9935 Polymer Science.
- [2] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, J. Liszkowska, *Nowe sztywne pianki poliuretanowo-poliizocyjanurowe zawierające ekopoliol otrzymany na bazie odpadowego PLA z druku 3D*, XXII Profesorskie Warsztaty Naukowe: Przetwórstwo tworzyw Polimerowych, Nowy Adamów (Polska), 30.06-02.07.2019. Monografia pokonferencyjna pod redakcją dr inż. Moniki Knitter, ISBN: 978-83-942150-3-3.
- [3] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, J. Liszkowska, *Nowy ekopoliol do poliuretanów otrzymany na bazie odpadowego PLA z druku 3D*, XXII Profesorskie Warsztaty Naukowe: Przetwórstwo tworzyw Polimerowych, Nowy Adamów (Polska), 30.06-02.07.2019. Monografia pokonferencyjna pod redakcją dr inż. Moniki Knitter, ISBN: 978-83-942150-3-3.
- [4] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, *Nowe sztywne pianki PUR/PIR na bazie odpadowego PLA*, Konferencja Naukowo-Techniczna "Poliuretany 2019", Ustroń (Polska), 13-16.10.2019. Monografia pokonferencyjna, Adres wydawniczy: Bydgoszcz: FAMPUR A. PRZEKURAT Spółka z o.o, 2019.
- [5] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, *Zastosowanie odpadowego poli(kwasu mlekowego) z druku 3D jako alternatywnego surowca polioliowego do produkcji sztywnych pianek PUR/PIR*, Konferencja Naukowo-Techniczna "Poliuretany 2019", Ustroń (Polska), 13-16.10.2019. Monografia pokonferencyjna, Adres wydawniczy: Bydgoszcz: FAMPUR A. PRZEKURAT Spółka z o.o, 2019.
- [6] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, B. Czupryński, Ł. Grzybowski, *Porównanie biopolioli na bazie wybranych olejów roślinnych w syntezie sztywnych pianek PUR/PIR*, Konferencja Naukowo-Techniczna "Poliuretany 2019", Ustroń (Polska), 13-16.10.2019. Monografia pokonferencyjna, Adres wydawniczy: Bydgoszcz: FAMPUR A. PRZEKURAT Spółka z o.o, 2019.
- [7] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, B. Czupryński, Ł. Grzybowski, *Badanie biodegradacji sztywnych pianek PUR/PIR na bazie wybranych biopolioli*

- pochodzenia roślinnego*, Konferencja Naukowo-Techniczna "Poliuretany 2019", Ustroń (Polska). Monografia pokonferencyjna, Adres wydawniczy: Bydgoszcz: FAMPUR A. PRZEKURAT Spółka z o.o, 2019.
- [8] J. Paciorek–Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, *Odporność na starzenie i palność sztywnych PUR/PIR na bazie ekopolioli z PLA i gliceryny*, Konferencja Młodych Naukowców - Wyzwania dla Polskiej Nauki – Edycja VI, Poznań (Polska), 30.11.2019. Monografia pokonferencyjna pod redakcją dr inż. M. Kuczery, ISBN: 978-83-63058-91-3.
- [9] J. Paciorek–Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, G. Gozdecka, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, *Właściwości fizyko mechaniczne sztywnych PUR/PIR na bazie ekopolioli z PLA i gliceryny*, Konferencja Młodych Naukowców - Wyzwania dla Polskiej Nauki – Edycja VI, Poznań (Polska), 30.11.2019. Monografia pokonferencyjna pod redakcją dr inż. M. Kuczery, ISBN: 978-83-63058-91-3.
- [10] M. Borowicz, J. Paciorek–Sadowska, **M. Isbrandt**, Ł. Grzybowski, B. Czupryński, *Synteza nowych ekopolioli na bazie PLA i gliceryny*, Konferencja Młodych Naukowców - Wyzwania dla Polskiej Nauki – Edycja VI, Poznań (Polska), 30.11.2019. Monografia pokonferencyjna pod redakcją dr inż. M. Kuczery, ISBN: 978-83-63058-91-3.
- [11] J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, *Selected properties of RPU/PIR foams based on the product of chemical recycling of PLA*. National Scientific Conference "Knowledge - Key to Success": IV edition. Toruń, January 18, 2020. The book of abstracts / eds. Norbert Kępczak, Agnieszka Firaza. Łódź: Promovendi Foundation Publishing, 2020, ISBN: 978-83-955366-6-3.
- [12] J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, *Chemical recycling of PLA as a way to extend the life cycle of this material*. National Scientific Conference "Knowledge - Key to Success": IV edition. Toruń, January 18, 2020. The book of abstracts / eds. Norbert Kępczak, Agnieszka Firaza. Łódź: Promovendi Foundation Publishing, 2020, ISBN: 978-83-955366-6-3.
- [13] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, P. Sander, Krzysztof Warmbier, *Zastosowanie wierzby wiciowej (*Salix viminalis*) jako łatwoodnawialnego wypełniacza do tworzyw poliuretanowych*. XIV Konferencja Naukowo-Techniczna pt. Kierunki Modyfikacji i Zastosowań Tworzyw Polimerowych połączona z XXIII Warsztatami Profesorskimi, Rydzyna (online), 19.10-20.10.2020. Wydawca Divisia Sp. z o.o. Poznań 2020, ISBN: 978-83-942150-4-0.

- [14] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, P. Sander. *Właściwości użytkowe pianek PUR/PIR modyfikowanych biopoliołami na bazie oleju z wiesiołka dwuletniego*. Konferencja – Biologia, chemia i środowisko – spojrzenie Młodych Naukowców. Edycja II, Kraków online (Polska), 24-25.05.2021 – poster. Streszczenia wystąpień, materiały konferencyjne, ISBN: 978-83-66772-04-5.
- [15] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek – Sadowska, P. Sander. *Podatność na biodegradację pianek PUR na bazie ekopoliolu z PLA*. Konferencja – Biologia, chemia i środowisko – spojrzenie Młodych Naukowców. Edycja II, Kraków online (Polska), 24-25.05.2021. Streszczenia wystąpień, materiały konferencyjne, ISBN: 978-83-66772-04-5.
- [16] J. Paciorek – Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, P. Sander. *Właściwości fizykomechaniczne pianek PUR na bazie ekopoliolu z PLA*. Konferencja – Biologia, chemia i środowisko – spojrzenie Młodych Naukowców. Edycja II, Kraków online (Polska), 24-25.05.2021. Streszczenia wystąpień, materiały konferencyjne, ISBN: 978-83-66772-04-5.
- [17] J. Paciorek – Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Borowicz, P. Sander. *Odporność na starzenie i palność pianek PUR na bazie ekopoliolu z PLA*. Konferencja – Biologia, chemia i środowisko – spojrzenie młodych naukowców. Edycja II, Kraków online (Polska), 24-25.05.2021. Streszczenia wystąpień, materiały konferencyjne, ISBN: 978-83-66772-04-5.
- [18] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek Sadowska, P. Sander, Assessment of flammability of polyurethane/polyisocyanurate foams based on bio-polyol containing boron and sulfur atoms. 7th Young Polymer Scientists Conference and Short Course, European Centre for Nanostructured Polymers, Book Program and Abstracts, 27-28 September 2021, Łódź, Poland, online
- [19] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek Sadowska, P. Sander, Synthesis of flame-retardant bio-polyol based on white mustard (*Sinapis alba*) seed oil containing boron and sulfur atoms. 7th Young Polymer Scientists Conference and Short Course, European Centre for Nanostructured Polymers, Book Program and Abstracts, 27-28 September 2021, Łódź, Poland, online.
- [20] J. Paciorek Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, P. Sander, Polyurethane/polyisocyanurate foams containing a physical bio-filler in the form of evening primrose (*Oenothera biennis*) cakes, 7th Young Polymer Scientists

Conference and Short Course, European Centre for Nanostructured Polymers, Book Program and Abstracts, 27-28 September 2021, Łódź, Poland, online.

- [21] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, P. Sander. *Synteza nowego biopolioliu na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) zawierającego heteroatomy boru i siarki*. Konferencja Młodych Naukowców – Nowe trendy w badaniach naukowych (IV edycja), Streszczenia Wystąpień Młodych Naukowców – materiały konferencyjne, ISBN 978-83-66772-09-0, Kraków online (Polska), 5-7.11.2021r.
- [22] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, P. Sander. *Wpływ nowego biopolioliu na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) zawierającego heteroatomy boru i siarki na palność i właściwości dymotwórcze pianek PUR/PIR uzyskanych na jego bazie*. Konferencja Młodych Naukowców – Nowe trendy w badaniach naukowych (IV edycja), Streszczenia Wystąpień Młodych Naukowców – materiały konferencyjne, ISBN 978-83-66772-09-0, Kraków online (Polska), 5-7.11.2021r.
- [23] M. Borowicz, P. Sander, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**. *Synteza biopoliolu na bazie oleju z wiesiolka dwuletniego (Oenothera biennis) i 1,4-butanodiolu*. Konferencja Młodych Naukowców – Nowe trendy w badaniach naukowych (IV edycja), Streszczenia Wystąpień Młodych Naukowców – materiały konferencyjne, ISBN 978-83-66772-09-0, Kraków online (Polska), 5-7.11.2021r.
- [24] M. Borowicz, P. Sander, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**. *Zastosowanie biopoliolu na bazie oleju z wiesiolka dwuletniego (Oenothera biennis) i 1,4-butanodiolu do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych*. Konferencja Młodych Naukowców – Nowe trendy w badaniach naukowych (IV edycja), Streszczenia Wystąpień Młodych Naukowców – materiały konferencyjne, ISBN 978-83-66772-09-0, Kraków online (Polska), 5-7.11.2021r.
- [25] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek – Sadowska, P. Sander. *Porównanie właściwości biopolioli na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) uzyskanych różnymi metodami*. Konferencja Młodych Naukowców – Nowe trendy w badaniach naukowych (IV edycja), Streszczenia Wystąpień Młodych Naukowców – materiały konferencyjne, ISBN 978-83-66772-09-0, Kraków online (Polska), 5-7.11.2021r.
- [26] J. Paciorek – Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, P. Sander. *Zastosowanie zmielonych wytlóków po produkcji oleju z ostropestu plamistego (Silybum marianum) do produkcji sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych*. Konferencja Młodych Naukowców – Nowe trendy w badaniach naukowych (IV edycja), Streszczenia

Wystąpien Młodych Naukowców – materiały konferencyjne, ISBN 978-83-66772-09-0, Kraków online (Polska), 5-7.11.2021r.

- [27] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek – Sadowska, P. Sander. *Synteza nowych biopolioli na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) zawierających atomy boru i siarki oraz sprawdzenie ich wpływu na palność sztywnych pianek poliuretanowo poliizocyjanurowych*. Konferencja Naukowo – Techniczna „MAT-PUR 2022”, Smardzewice, 10-12 Października 2022r.
- [28] **M. Isbrandt**, M. Borowicz, M. Walczak, A. Ziolo, J. Paciorek – Sadowska, P. Sander. *Zastosowanie oligomerolu na bazie polimeru biodegradowalnego do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowo – poliizocyjanurowych*. Konferencja Naukowo – Techniczna „MAT-PUR 2022”, Smardzewice, 10-12 Października 2022r.
- [29] J. Paciorek – Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Walczak, A. Ziolo, M. Borowicz, P. Sander. *Wykorzystanie ekopoliolu na bazie polimeru biodegradowalnego do syntezy sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanurowych*. Konferencja Naukowo – Techniczna „MAT-PUR 2022”, Smardzewice, 10-12 Października 2022r.
- [30] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, P. Sander. *Synteza nowego biopolioliu na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) zawierającego heteroatomy boru i siarki*. Konferencja Młodych Naukowców – Analiza zagadnienia, analiza wyników – wystąpienie młodego naukowca (V edycja), Analiza zagadnień i wyników – Streszczenia Wystąpień Młodych Naukowców – materiały konferencyjne, ISBN 978-83-66772-21-2, Kraków online (Polska), 28-29.01.2023r.
- [31] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, P. Sander. *Od nasiona do poliuretanu – innowacyjne podejście do syntezy materiałów poliuretanowych*. Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców – Zagadnienia i problemy badawcze - wyzwania dla młodych naukowców – Streszczenia Wystąpień – materiały konferencyjne, ISBN: 978-83-66772-32-8, Warszawa online (Polska) 1 – 25.02.2024r.
- [32] **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, P. Sander. *Zastosowanie ekopoliolu na bazie polimeru biodegradowalnego jako alternatywnego surowca w syntezie pianek poliuretanowych*. Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców – Zagadnienia i problemy badawcze – wyzwania dla młodych naukowców – Streszczenia Wystąpień – materiały konferencyjne, ISBN: 978-83-66772-32-8, Warszawa online (Polska) 1 – 25.02.2024r.

- [33] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, P. Sander. *Kalorymetria stożkowa – jako metoda wspomagająca identyfikację zagrożenia pożarowego*. Konferencja naukowo-techniczna. Nowoczesne rozwiązania w BHP. Nowe pomysły, nowe rozwiązania – Kolejny poziom BHP! Streszczenia referatów, Wrocław, 28.05.2024r.
- [34] **M. Isbrandt**, J. Paciorek – Sadowska, M. Borowicz. *Extending the life cycle of a biodegradable polymer - synthesis of polyol raw materials*. International Conference X Ukrainian – Polish Scientific Dialogues. Book of abstracts. ISBN: 978-83-938655-7-4. Bydgoszcz, 11 – 15 czerwca 2024 r.
- [35] M. Borowicz, J. Paciorek – Sadowska, **M. Isbrandt**. *Analysis of fire parameters and smoke emission of rigid polyurethane foams modified with bio-polyol containing sulfur heteroatoms*. International Conference X Ukrainian – Polish Scientific Dialogues. Book of abstracts. ISBN: 978-83-938655-7-4 Bydgoszcz, 11 – 15 czerwca 2024 r.
- [36] J. Paciorek – Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**. *Application of chemical recycling product to obtain thermal insulating polyurethane materials*. International Conference X Ukrainian – Polish Scientific Dialogues. Book of abstracts. ISBN: 978-83-938655-7-4. Bydgoszcz, 11 – 15 czerwca 2024 r.
- [37] Paciorek-Sadowska J., Borowicz M., **Isbrandt M.**, Łazarska M., Piotrowska A. *Application of the glycerolysis product of polylactide to obtain thermal insulating polyurethane materials with increased fire safety*. 15th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (CCTA15), Conference proceedings. ISBN: 978-83-968224-4-4, Zakopane, 8 – 12 września 2024 r.
- [38] Borowicz M., Paciorek-Sadowska J., **Isbrandt M.**. *Flammability of rigid polyurethane foams modified with bio-polyol based on white mustard oil – cone calorimeter tests*. 15th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (CCTA15), Conference proceedings. ISBN: 978-83-968224-4-4, Zakopane, 8 – 12 września 2024 r.
- [39] M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Łazarska, A. Piotrowska „*Od nasiona gorczycy do pianki poliuretanowej*” – nowe podejście do syntezy materiałów poliuretanowych. VII Konferencja Naukowo – Techniczna MAT – PUR 2024, materiały konferencyjne, Zawiercie 14 – 16.10.2024r.
- [40] **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, M. Łazarska, A. Piotrowska. *Badanie palności pianek poliuretanowych na bazie surowców z recyklingu*. VII Konferencja Naukowo – Techniczna MAT – PUR 2024, materiały konferencyjne, Zawiercie 14 – 16.10.2024r.

- [41] M. Łazarska, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, A. Piotrowska. *Analiza struktury pianek poliuretanowych na bazie bio-poliolu z gorczycy białej i jej wpływ na wybrane właściwości*. VII Konferencja Naukowo – Techniczna MAT – PUR 2024, materiały konferencyjne, Zawiercie 14 – 16.10.2024r.
- [42] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**, M. Łazarska, A. Piotrowska. *Elastyczne pianki poliuretanowe na bazie surowców z recyklingu*. VII Konferencja Naukowo – Techniczna MAT – PUR 2024, materiały konferencyjne, Zawiercie 14 – 16.10.2024r.
- [43] A. Piotrowska, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, **M. Isbrandt**, M. Łazarska, C. Gozdecki. *Assessment of the Flammability and Smoke Emission of Flexible Polyurethane Foams Derived from a Green Bio-polyol*. XVIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, materiały konferencyjne, Toruń, 26-27.06.2025 r.
- [44] A. Piotrowska, M. Łazarska, J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**. Study of the composition and structure of DX51D sheet metal using scanning electron microscopy (SEM). XVIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie. materiały konferencyjne, Toruń, 26-27.06.2025 r.
- [45] **M. Isbrandt**, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska. Flexible polyurethane foams based on recycled raw materials. I Międzynarodowa Konferencja Naukowa Innovations and Industrial Technologies, 23 – 24 października 2025 r., Kalisz.
- [46] M. Borowicz, **M. Isbrandt**, J. Paciorek-Sadowska. Synthesis and application of a new bio-polyol based on white mustard seed oil (*Sinapis alba*) for the production of flexible polyurethane foams. I Międzynarodowa Konferencja Naukowa Innovations and Industrial Technologies, 23 – 24 października 2025 r., Kalisz.
- [47] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, **M. Isbrandt**. Polyurethanes from waste polylactide as an alternative to petrochemical thermal insulation materials. I Międzynarodowa Konferencja Naukowa Innovations and Industrial Technologies, 23 – 24 października 2025 r., Kalisz.

Liczba artykułów pokonferencyjnych – 47

Liczba monografii - 1

STAŻE:

- [1] Firma Handlowo Usługowa Stuja.pl – staż zawodowy 04.11.2013 – 30.04.2014 – 6 miesięcy
- [2] Zakłady Chemiczne Purinova Sp. z o.o. – staż zawodowy w ramach projektu „Dydaktyka, a Praktyka – wdrożenie programu rozwojowego UTP” realizowanego w ramach *Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Poddziałanie 4.1.1. Wzmocnienie potencjału dydaktycznego uczelni*, Bydgoszcz, 07.2013 – 09.2013 – 3 miesiące.

Łącznie staże – 2.

PROJEKTY NAUKOWO – BADAWCZE, PRACE ROZWOJOWE I INNE:

- Projekty finansowane przez MNiSW, NCN i NCBiR:

- [1] Grant nr 01/01.2019/UKW, okres realizacji: 02.09.2019r. – 15.05.2020r. Grant przedwdrożeniowy pt. *„Zastosowanie nowych ekopolioli na bazie odpadowego poli(kwasu mlekowego) do produkcji elastycznych pianek poliuretanowych dedykowanych branży meblarskiej i automotive”* w ramach projektu „Inkubator Innowacyjności 2.0” realizowanego przez konsorcjum UTP i UKW. Projekt „Inkubator Innowacyjności 2.0” jest współfinansowany ze środków finansowych na naukę z programu realizowanego w ramach projektu pozakonkursowego pn. *„Wsparcie zarządzania badaniami naukowymi i komercjalizacja wyników prac B+R w jednostkach naukowych i przedsiębiorstwach”* w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 (Działanie 4.4). Instytucja nadzorująca – MNiSW. Rola w projekcie: wykonawca grantu. Wnioskowana kwota 27 000,00 zł netto
- [2] Grant nr 01/01.2017/UKW, okres realizacji: 16.04 – 30.11.2018r. Grant przedwdrożeniowy pt. *„Proekologiczna technologia przemysłowego zagospodarowania odpadowego poli(kwasu mlekowego) (PLA, polilaktyd), jako alternatywnego surowca dla branży poliuretanowej”* w ramach projektu „Inkubator Innowacyjności +” realizowanego przez konsorcjum UTP i UKW. Projekt „Inkubator Innowacyjności +” jest współfinansowany ze środków finansowych na naukę z programu realizowanego w ramach projektu pozakonkursowego pn. *„Wsparcie zarządzania badaniami naukowymi i komercjalizacja wyników prac B+R w jednostkach naukowych i przedsiębiorstwach”* w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 (Działanie 4.4).

Instytucja nadzorująca – MNiSW. Rola w projekcie: wykonawca grantu. Wnioskowana kwota 90 000,00 zł netto.

- [3] Projekt pt. *„Zastosowanie nowych ekopolioli na bazie odpadowego poli(kwasu mlekowego) do produkcji elastycznych pianek poliuretanowych dedykowanych branży meblarskiej i automotive”* w ramach projektu „IMPLEMENT HUB – program akceleracji rozwiązań naukowych i patentów powstających na uczelniach wyższych województwa kujawsko-pomorskiego” realizowanego przez Fundację Polska Przedsiębiorcza w ramach programu DIALOG. Okres realizacji: 1.01.2020r. – 30.06.2020r. Rola w projekcie: główny wykonawca. Wnioskowana kwota: 26 000,00 zł (projekt opiera się na świadczeniu usług akceleracyjnych rozwiązań patentowych).
- [4] Grant nr 01/2021/UKW, okres realizacji: 1.03.2021 – 31.10.2022r. Grant przedwdrożeniowy pt. *„Zielone reaktywne surowce chemiczne będące alternatywą dla toksycznych komercyjnych opóźniaczy palenia stosowanych w branży poliuretanowej”*. Finansowany w ramach projektu „Inkubator Innowacyjności 4.0” współfinansowany ze środków finansowych na naukę z programu realizowanego w ramach projektu pozakonkursowego pn. „Wsparcie zarządzania badaniami naukowymi i komercjalizacja wyników prac B+R w jednostkach naukowych i przedsiębiorstwach” w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 (Działanie 4.4). Instytucja nadzorująca – MNiSW. Rola w projekcie: wykonawca grantu. Wnioskowana kwota 60 000,00 zł netto.
- [5] Grant nr 04/2021/UKW, okres realizacji: 1.03.2021 – 31.10.2022r. Grant przedwdrożeniowy pt. *„Technologia otrzymywania biodegradowalnych biopolioli o zmniejszonej palności na bazie łatwopozyskiwalnych surowców roślinnych, dedykowanych dla szeroko pojętego przemysłu poliuretanowego”*. Finansowany w ramach projektu „Inkubator Innowacyjności 4.0” współfinansowany ze środków finansowych na naukę z programu realizowanego w ramach projektu pozakonkursowego pn. „Wsparcie zarządzania badaniami naukowymi i komercjalizacja wyników prac B+R w jednostkach naukowych i przedsiębiorstwach” w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 (Działanie 4.4). Instytucja nadzorująca – MNiSW. Rola w projekcie: wykonawca grantu. Wnioskowana kwota 60 000,00 zł netto.
- [6] Grant nr 03/2022/UKW, okres realizacji: 15.10.2022 do 14.04.2023r. Grant przedwdrożeniowy pt. *„Zastosowanie biopoliolu na bazie tłoczonego na zimno oleju lnianego do syntezy elastycznych pianek poliuretanowych dedykowanych przemysłowi meblarskiemu i tapicerskiemu”*. Finansowany w ramach projektu „Inkubator

Innowacyjności 4.0” współfinansowany ze środków finansowych na naukę z programu realizowanego w ramach projektu pozakonkursowego pn. „Wsparcie zarządzania badaniami naukowymi i komercjalizacja wyników prac B+R w jednostkach naukowych i przedsiębiorstwach” w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 (Działanie 4.4). Instytucja nadzorująca – MEiN. Rola w projekcie: kierownik grantu. Wnioskowana kwota 95 000,00 zł netto.

- [7] Grant nr 07/2022/UKW, okres realizacji: 07.11.2022r. do 14.04.2023r. Grant przedwdrożeniowy pt. „Wykorzystanie odpadowej biomasy z produkcji rolnej do otrzymywania biopolioli stosowanych w technologii wytwarzania spienionych materiałów termoizolacyjnych”. Finansowany w ramach projektu „Inkubator Innowacyjności 4.0” współfinansowany ze środków finansowych na naukę z programu realizowanego w ramach projektu pozakonkursowego pn. „Wsparcie zarządzania badaniami naukowymi i komercjalizacja wyników prac B+R w jednostkach naukowych i przedsiębiorstwach” w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 (Działanie 4.4). Instytucja nadzorująca – MEiN. Rola w projekcie: zastępca kierownika grantu. Wnioskowana kwota 70 000,00 zł netto.
- [8] Minigrant badawczy w ramach projektu RID na Wydziale Inżynierii Materiałowej, okres realizacji od 1.03.2024r. do 2.12.2024r. Minigrant badawczy pt.: „Zastosowanie produktu glicerolizy do otrzymywania termoizolacyjnych materiałów poliuretanowych jako metoda przedłużenia „cyklu życia” polilaktydu”. Finansowany przez Ministerstwo Edukacji i Nauki, Regionalna Inicjatywa Doskonałości – Nauki ścisłe i inżynieryjne RID/SP/0048/2024/01, Program Rozwoju Badań Naukowych. Rola w projekcie: główny wykonawca minigrantu. Wnioskowana kwota 33 000,00 zł brutto.
- [9] Minigrant badawczy w ramach projektu RID na Wydziale Inżynierii Materiałowej, okres realizacji od 1.03.2024r. do 2.12.2024r. Minigrant badawczy pt.: „Zbadanie wpływu biopolioli zawierających różną ilość heteroatomów siarki na palność, emisję dymów oraz właściwości termiczne sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjnurowych otrzymanych z ich udziałem”. Finansowany przez Ministerstwo Edukacji i Nauki, Regionalna Inicjatywa Doskonałości – Nauki ścisłe i inżynieryjne RID/SP/0048/2024/01, Program Rozwoju Badań Naukowych. Rola w projekcie: główny wykonawca minigrantu. Wnioskowana kwota 17 000,00 zł brutto.
- [10] Minigrant badawczy w ramach projektu RID na Wydziale Inżynierii Materiałowej, okres realizacji od 3.02.2025r. do 1.12.2025r. Minigrant badawczy pt.: „Synteza oraz zbadanie

wpływu poliolu roślinnego na wybrane właściwości fizykomechaniczne oraz palność elastycznych pianek poliuretanowych o średniej i dużej gęstości pozornej”. Finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Regionalna Inicjatywa Doskonałości – Nauki ścisłe i inżynierskie RID/SP/0048/2024/01, Program Rozwoju Badań Naukowych. Rola w projekcie: główny wykonawca minigrantu. Wnioskowana kwota 48 911,38 zł brutto.

- [11] Minigrant badawczy w ramach projektu RID na Wydziale Inżynierii Materiałowej, okres realizacji od 1.03.2026r. do 1.12.2026r. Minigrant badawczy pt.: „Badanie wpływu odpadowej biomasy roślinnej na wybrane właściwości użytkowe oraz palność poliuretanów termoizolacyjnych”. Finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Regionalna Inicjatywa Doskonałości – Nauki ścisłe i inżynierskie RID/SP/0048/2024/01, Program Rozwoju Badań Naukowych. Rola w projekcie: główny wykonawca minigrantu. Wnioskowana kwota 50 000 zł brutto.

Udział w projektach – 11

NAGRODY I WYRÓŻNIENIA:

- [1] Srebrny medal na Internationale Fachmesse Ideen-Erfindungen-Neuheiten Nürnberg (International Trade Fair Ideas-Inventions-New Products Nuremberg) iENA 2019 za wynalazek pod nazwą „*The use of new eco-polyols based on waste poly(lactic acid) for production of flexible polyurethane foams dedicated to the furniture and automotive industries*” autorstwa dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowskiej, prof. nadzw.; dr inż. M. Borowicza; **mgr inż. M. Isbrandta**; mgr inż. Ł. Grzybowski - 31 października do 03 listopada 2019.
- [2] Wyróżnienie za najlepszy poster prezentowany podczas konferencji naukowo-technicznej Poliuretany 2019 przyznane przez Komitet Naukowy Konferencji Poliuretany 2019 pod kierownictwem Dziekana Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej za poster pod tytułem „*Zastosowanie odpadowego poli(kwasu mlekowego) z druku 3D jako alternatywnego surowca poliolowego do produkcji sztywnych pianek PUR/PIR*” autorstwa J. Paciorek-Sadowskiej; M. Borowicza; **M. Isbrandta**; Ł. Grzybowski; B. Czupryńskiego.
- [3] Wyróżnienie – Dyplom za wynalazek o wysokim potencjale komercyjnym przyznany przez Rektora Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego prof. dra hab. Jacka

Woźnego pod nazwą: „*Proekologiczna technologia przemysłowego zagospodarowania odpadowego poli(kwasu mlekowego) [PLA, polilaktyd] jako alternatywnego surowca poliolowego do produkcji poliuretanów przeznaczonych dla branży budowlanej*” dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; prof. dr hab. inż. B. Czupryński; dr inż. J. Liszkowska, prof. uczelni; **mgr inż. M. Isbrandt**. Uzasadnienie: wynalazek otrzymał bardzo wysoką ocenę gotowości wdrożeniowej technologii, potencjału rynkowego i wycenę wartości intelektualnej, ponadto został wyróżniony nagrodami oraz medalami na krajowych i zagranicznych targach innowacyjności.

- [4] Złoty medal na XIII Międzynarodowych Targach i Konkursie Wynalazków i Innowacji INTARG 2020 Online „Innowacje motorem gospodarki” za wynalazek pod nazwą „Zastosowanie nowych ekopolioli na bazie odpadowego poli(kwasu mlekowego) do produkcji elastycznych pianek poliuretanowych dedykowanych branży meblarskiej i automotive” autorstwa dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowskiej, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicza; **mgr inż. M. Isbrandta**; mgr inż. Ł. Grzybowski - 16-19 czerwca 2020r.
- [5] Nagroda Francuskich Wynalazców / Europe France Investors AWARD na XIII Międzynarodowych Targach i Konkursie Wynalazków i Innowacji INTARG 2020 Online „Innowacje motorem gospodarki” za wynalazek pod nazwą „Zastosowanie nowych ekopolioli na bazie odpadowego poli(kwasu mlekowego) do produkcji elastycznych pianek poliuretanowych dedykowanych branży meblarskiej i automotive” autorstwa dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowskiej, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicza; **mgr inż. M. Isbrandta**; mgr inż. Ł. Grzybowski 16-19 czerwca 2020r.
- [6] Srebrny medal na Global Invention Forum in Cyprus 2020, 14 – 15.10.2020r. za wynalazek pod nazwą: „Flame-retardant bio-polyol based on white mustard seed (sinapis alba) oil dedicated to production of rigid polyurethane foams for civil engineering” dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; prof. dr hab. inż. B. Czupryński; dr inż. J. Liszkowska, prof. uczelni.
- [7] Złoty medal na XXIV Moskiewskim Międzynarodowym Salonie Wynalazków i Innowacyjnych Technologii „Archimedes 2021” 23 – 25.03.2021r. za wynalazek pod nazwą „Flame-retardant bio-polyol based on white mustard seed (sinapis alba) oil dedicated to production of rigid polyurethane foams for civil engineering” dla zespołu

w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; prof. dr hab. inż. B. Czupryński; dr inż. J. Liszkowska, prof. uczelni.

- [8] Nagroda główna Marszałka Województwa Kujawsko – Pomorskiego w kategorii ochrona środowiska naturalnego za wynalazek „Zastosowanie nowych ekopolioli na bazie odpadowego poli(kwasu mlekowego) do produkcji elastycznych pianek poliuretanowych dedykowanych branży meblarskiej i automotive” wręczona podczas XX Gali Nagród Marszałka Województwa Kujawsko – Pomorskiego w Toruniu dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; mgr inż. Ł. Grzybowski. Toruń 17 czerwiec 2021 roku.
- [9] Platynowy medal na XIV Międzynarodowych Targach Wynalazków i Innowacji INTARG 2021 online za najlepszy wynalazek w branży pt. „Biopolioł obniżający palność na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) dedykowany sztywnym piankom poliuretanowym dla budownictwa” dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; prof. dr hab. inż. B. Czupryński, 15 - 16 czerwca 2021r.
- [10] Złoty medal na Międzynarodowych Targach Japan Design, Idea and Invention Expo 2021 (JIDE) za wynalazek pt. „Biopolioł obniżający palność na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) dedykowany sztywnym piankom poliuretanowym dla budownictwa” dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; prof. dr hab. inż. B. Czupryński, Tokio, Japonia 18 - 20 sierpnia 2021r.
- [11] Nagroda specjalna przyznana przez World Invention Intellectual Property Associations na Międzynarodowych Targach Japan Design, Idea and Invention Expo 2021 (JIDE) za wynalazek pt. „Biopolioł obniżający palność na bazie oleju z gorczycy białej (Sinapis alba) dedykowany sztywnym piankom poliuretanowym dla budownictwa” dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; prof. dr hab. inż. B. Czupryński, Tokio, Japonia 18 - 20 sierpnia 2021r.
- [12] Przyznanie przez Marszałka Województwa Kujawsko – Pomorskiego P.a Całbeckiego certyfikatu Innowacyjnej Marki Regionu „InnoMaRe 2021” dla Katedry Chemii i Technologii Poliuretanów Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz;

- mgr inż. M. Isbrandt** za rozwiązanie pod nazwą „Otrzymywanie elastycznych pianek poliuretanowych na bazie surowców pochodzących z recyklingu” w konkursie LIDERZY INNOWACJI POMORZA I KUJAW 2021, Toruń 28 września 2021r.
- [13] Tytuł LIDERA INNOWACJI POMORZA I KUJAW 2021 dla Katedry Chemii i Technologii Poliuretanów Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt** w kategorii Jednostka Badawcza/Zespół Badawczy za rozwiązanie pod nazwą „Otrzymywanie elastycznych pianek poliuretanowych na bazie surowców pochodzących z recyklingu” w konkursie LIDERZY INNOWACJI POMORZA I KUJAW 2021, Toruń 28 września 2021r.
- [14] Wyróżnienie za wygłoszony referat podczas Konferencji Młodych Naukowców – Nowe trendy w badaniach naukowych (IV edycja) za referat autorstwa M.a Borowicza; **M. Isbrandt**; J. Paciorek-Sadowskiej; Pawła Sandera pt. „Wpływ nowego biopoliooliu na bazie oleju z gorczycy białej (*Sinapis alba*) zawierającego heteroatomy boru i siarki na palność i właściwości dymotwórcze pianek PUR/PIR uzyskanych na jego bazie”, Kraków online (Polska), 5-7.11.2021
- [15] Srebrny medal na Międzynarodowych Targach Wynalazczości i Designu KIDE 2021 (8th Kaohsiung International Invention and Design EXPO 2021) za wynalazek pt. „Green reactive chemical compounds as an alternative to toxic commercial flame retardants used in the polyurethane industry” dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; mgr P. Sander, Kaohsiung, Tajwan 2-4 grudnia 2021r.
- [16] Przyznanie przez Rektora Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego prof. dra hab. Jacka Woźnego Nagrody Rektorskiej **mgr. inż. Markiowi Isbrandt** za działalność organizacyjną w 2021 roku. Bydgoszcz 17 grudnia 2021r.
- [17] Srebrny medal na Concours Lépine International Paris 2022 za wynalazek pt. „Green reactive chemical compounds as an alternative to toxic commercial flame retardants used in the polyurethane industry” dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; mgr P. Sander, Paryż, Francja, 28 kwietnia – 9 maja 2022r.
- [18] Srebrny medal na Concours Lépine International Paris 2022 za wynalazek pt. „Flame-retardant bio-polyol based on white mustard (*Sinapis alba*) seed oil dedicated to production of rigid polyurethane foams for civil engineering” dla zespołu w składzie

dr inż. M. Borowicz; dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni;
mgr inż. M. Isbrandt; prof. dr hab. inż. B. Czupryński Paryż, Francja,
28 kwietnia – 9 maja 2022r.

- [19] Złoty medal na XV Międzynarodowych Targach Wynalazków i Innowacji INTARG 2022, za wynalazek pt. „Zielone reaktywne surowce chemiczne będące alternatywą dla toksycznych komercyjnych opóźniaczy palenia stosowanych w branży poliuretanowej” dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; mgr P. Sander, Katowice, Polska, 11-12 maja 2022r.
- [20] Wyróżnienie w konkursie Liderzy Innowacji Pomorza i Kujaw 2022 dla Zespołu Badawczego Katedry Chemii i Technologii Poliuretanów, Wydziału Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt** w kategorii Jednostka Naukowa/Zespół Badawczy za rozwiązanie pod nazwą „Roślinne biopoliole obniżające palność dedykowane sztywnym piankom poliuretanowym dla budownictwa”. Toruń, Polska, 8 listopad 2022r.
- [21] Nagroda Specjalna Jego Magnificencji Rektora UKW „Innowator UKW” dla Zespołu Badawczego Katedry Chemii i Technologii Poliuretanów, Wydziału Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt** za rozwiązanie pod nazwą „Roślinne biopoliole obniżające palność dedykowane sztywnym piankom poliuretanowym dla budownictwa”. Toruń, Polska, 8 listopad 2022r.
- [22] Złoty medal na Międzynarodowym Konkursie Wynalazków PRIX EIFFEL 2022, za wynalazek pt. „Use of a biopolyol based on cold-pressed linseed oil for the synthesis of flexible polyurethane foams dedicated to the furniture and upholstery industries” dla zespołu w składzie **mgr inż. M. Isbrandt**; dr inż. M. Borowicz; dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; mgr P. Sander, Paryż, Francja, 15 listopada 2022r.
- [23] Nagroda specjalna przyznana przez World Invention Intellectual Property Associations (WIIPA) na Międzynarodowym Konkursie Wynalazków PRIX EIFFEL 2022, za wynalazek pt. „Use of a biopolyol based on cold-pressed linseed oil for the synthesis of flexible polyurethane foams dedicated to the furniture and upholstery industries”

- dla zespołu w składzie **mgr inż. M. Isbrandt**; dr inż. M. Borowicz; dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; mgr P. Sander, Paryż, Francja, 15 listopada 2022r.
- [24] Srebrny medal na Międzynarodowym Konkursie Wynalazków PRIX EIFFEL 2022, za wynalazek pt. „Green reactive chemical compounds as an alternative to toxic commercial flame retardants used in the polyurethane industry” dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; mgr P. Sander, Paryż, Francja, 15 listopada 2022r.
- [25] Nagroda specjalna przyznana przez HALLER pro inventio FOUNDATION na Międzynarodowym Konkursie Wynalazków PRIX EIFFEL 2022, za wynalazek pt. „Green reactive chemical compounds as an alternative to toxic commercial flame retardants used in the polyurethane industry” dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; mgr P. Sander, Paryż, Francja, 15 listopada 2022r.
- [26] Platynowy medal na Międzynarodowym Konkursie Wynalazków PRIX EIFFEL 2022, za wynalazek pt. „Flame-retardant bio-polyol based on white mustard (sinapis alba) seed oil dedicated to production of rigid polyurethane foams for civil engineering” dla zespołu w składzie dr inż. M. Borowicz; dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; **mgr inż. M. Isbrandt**; prof. dr hab. inż. B. Czupryński Paryż, Francja, 15 listopada 2022r.
- [27] Nagroda specjalna przyznana przez World Invention Intellectual Property Associations (WIIPA) na Międzynarodowym Konkursie Wynalazków PRIX EIFFEL 2022, za wynalazek pt. „Flame-retardant bio-polyol based on white mustard (sinapis alba) seed oil dedicated to production of rigid polyurethane foams for civil engineering” dla zespołu w składzie dr inż. M. Borowicz; dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; **mgr inż. M. Isbrandt**; prof. dr hab. inż. B. Czupryński Paryż, Francja, 15 listopada 2022r.
- [28] Srebrny medal na Międzynarodowych Targach Wynalazczości i Designu KIDE 2022 (9th Kaohsiung International Invention and Design EXPO 2022) za wynalazek pt. „Use of a biopolyol based on cold-pressed linseed oil for the synthesis of flexible polyurethane foams dedicated to the furniture and upholstery industries” dla zespołu w składzie **mgr inż. M. Isbrandt**; dr inż. M. Borowicz; dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; mgr P. Sander, Kaohsiung, Tajwan 1-3 grudnia 2022r.

- [29] Pierwsza Nagroda dla Młodego Naukowca Wynalazcy - Voucher na kilkudniową wizytę w Belgii w zaawansowanych technologicznie przedsiębiorstwach przemysłowych, w instytucjach naukowych oraz w Parlamencie Europejskim ufundowany przez Polonia International Foundation z Belgii dla **mgr inż. M. Isbrandt** za wynalazek pt. „Use of a biopolyol based on cold-pressed linseed oil for the synthesis of flexible polyurethane foams dedicated to the furniture and upholstery industries” przedstawiony podczas XVI Międzynarodowych Targów Wynalazków i Innowacji INTARG 2023, Katowice 25.05.2023r.
- [30] Złoty medal na XVI Międzynarodowych Targach Wynalazków i Innowacji INTARG 2023 za wynalazek pt. „Wykorzystanie odpadowej biomasy z produkcji rolnej do otrzymywania biopolioli stosowanych w technologii wytwarzania spienionych materiałów termoizolacyjnych” dla zespołu w składzie dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; **mgr inż. M. Isbrandt**; dr inż. M. Borowicz; mgr P. Sander, Katowice 25.05.2023r.
- [31] Złoty medal na XVI Międzynarodowych Targach Wynalazków i Innowacji INTARG 2023 za wynalazek pt. „Zastosowanie biopoliolu na bazie tłoczonego na zimno oleju lnianego do syntezy elastycznych pianek poliuretanowych dedykowanych przemysłowi meblarskiemu i tapicerskiemu” dla zespołu w składzie **mgr inż. M. Isbrandt**; dr inż. M. Borowicz; dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; mgr P. Sander, Katowice 25.05.2023r.
- [32] Podczas konferencji „Kataliza – teraźniejszość i przyszłość”, zorganizowanej przez PKN ORLEN wręczono nagrody w konkursie Prezesa Zarządu PKN ORLEN S.A. na najlepszą pracę badawczą wykonaną na rzecz PKN ORLEN S.A. Wydarzenie odbyło się 19.10.2023r. w Muzeum Mazowieckim w Płocku. W trzeciej edycji tego konkursu, udział wzięli pracownicy wielu renomowanych polskich uczelni oraz ośrodków badawczych. Nagrodę III stopnia otrzymał Zespół badawczy z Katedry Chemii i Technologii Poliuretanów UKW w składzie: dr hab. inż. J. Paciorek-Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt**; mgr P. Sander oraz mgr inż. Ł. Grzybowski za realizację Pracy Badawczej dotyczącej opracowania formułacji elastycznych pianek poliuretanowych. Celem konkursu było promowanie najlepszych prac badawczych, które mają istotny potencjał wdrożeniowy w działalności spółki PKN Orlen S.A.

- [33] Przyznanie przez Rektora Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego prof. dra hab. Jacka Woźnego Nagrody Rektorskiej **mgr. inż. Markiowi Isbrandt** za działalność organizacyjną w 2023 roku. Bydgoszcz 19 grudnia 2023r.
- [34] Tytuł LIDERA INNOWACJI POMORZA I KUJAW 2024 dla Zespołu badawczego Katedry Chemii i Technologii Poliuretanów – Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy w składzie dr hab. inż. J. Paciorek – Sadowska, prof. uczelni; dr inż. M. Borowicz; **mgr inż. M. Isbrandt** w kategorii Jednostka Naukowa/Zespół Badawczy za rozwiązanie pod nazwą „Wykorzystanie odpadowej biomasy z produkcji rolnej do otrzymywania biopolioli stosowanych w technologii wytwarzania spienionych materiałów termoizolacyjnych” w konkursie LIDERZY INNOWACJI POMORZA I KUJAW 2024, Toruń 6 listopada 2024r.
- [35] Przyznanie przez Rektora Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego prof. dra hab. Bernarda Mendlika Nagrody Rektorskiej **mgr. inż. Markiowi Isbrandt** za działalność organizacyjną w 2024 roku. Bydgoszcz 19 grudnia 2024r.
- [36] Przyznanie przez Rektora Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego prof. dra hab. Bernarda Mendlika Nagrody Rektorskiej **mgr. inż. Markiowi Isbrandt** za działalność organizacyjną w 2025 roku. Bydgoszcz 19 grudnia 2025r.

Łącznie nagród – 36.

CZŁONKOSTWO W GREMIACH NAUKOWYCH:

- [1] Członek zwyczajny Polskiego Towarzystwa Chemicznego od 2021 roku (Sekcja Polimerów). Przynależność do Bydgoskiego Oddziału PTChem. Numer członkowski: 993408, nr karty 993410.
- [2] Członek zwyczajny Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego od 2019 roku. Przynależność do Bydgoskiego Oddziału SITPChem. Numer członkowski: 61542.
- [3] Wiceprezes Bydgoskiego Oddziału Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego od 2022 roku.

Członkostwo w gremiach naukowych – 3.

INNE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE:

- [1] Wygłoszenie wykładu na zaproszenie Bydgoskiego Oddziału Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego pt. „*Nowe pianki poli(laktydo-uretan-izocyjanurowe) na bazie odpadowego PLA z druku 3D*” – Bydgoszcz – 29.05.2019.
- [2] Udział w reportażu dotyczącym otrzymywania pianek poliuretanowych na bazie surowców roślinnych emitowanym w ramach programu Wiadomości Rolnicze w paśmie ogólnopolskim TVP3 – 28.09.2021r.
- [3] Udział w reportażu dotyczącym zastosowania nasion gorczycy białej jako potencjalnego surowca dla branży chemicznej i polimerowej emitowanego w ramach programu AgroBiznes Plus w paśmie ogólnopolskim TVP Info – 10.10.2021r.
- [4] Udział w reportażu dotyczącym zastosowania odpadowego kwasu bursztynowego jako potencjalnego surowca do syntezy materiałów termoizolacyjnych emitowanego w ramach programu Eko-opcja w paśmie ogólnopolskim TVP3 – 8.05.2025r.
- [5] Prowadzenie warsztatów mających na celu popularyzowanie nauki w ramach XV Bydgoskiego Festiwalu Nauki w 2025 roku, 14 – 16.11.2025r.

Inne osiągnięcia naukowe – 5.

WDROŻENIA PRZEMYSŁOWE DOTYCZĄCE ZAPROJEKTOWANIA I URUCHOMIENIA:

- instalacji oczyszczania ścieków pogalwanicznych w firmie:

- [1] Rejonowe Warsztaty Techniczne w Żurawicy przy ul. Wojska Polskiego 24, 37–710 Żurawica.
- [2] Galess – Bystrzyca w Bystrzycy Górnej 71A, 85-100 Świdnica.
- [3] S.C. ANVIS ROM S.R.L. przy ul. Strada Parc Industrial Sud 11, Satu Mare, Rumunia.
- [4] Neapco Europe Sp. z o.o. przy ul. Kaliskiej 72, 46-320 Praszka. (tylko projekt)

-instalacji oczyszczania ścieków pogalwanicznych wraz z systemem odzysku wody technologicznej w firmie:

- [5] Aero Gearbox International sp. z o.o. w Ropczycach przy ul. Przemysłowej 3, 39–100 Ropczyce.
- [6] Wiśniowski Sp. z o.o. S.K.A w Wielogłowach 153, 33-311 Wielogłowy.

Wdrożenia przemysłowe: zaprojektowanie i uruchomienie instalacji – 5, zaprojektowanie samej instalacji – 1.