

УДК 54.052

ТЕХНОЛОГІЇ РЕЦИКЛІНГУ ВІДХОДІВ ПОЛІУРЕТАНУ (Огляд)

В. Я. СУПРУН¹, В. І. МАРУХА², В. П. СИЛОВАНЮК³

¹ Institute of Chemical Technology, Martin-Luther University, Halle-Wittenberg, Germany;

² ДП Інженерний Центр "Техно-Ресурс" НАН України, Львів;

³ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Світове виробництво поліуретанів (ПУ) на сьогодні становить більше 18 млн. т. і очікують, що до 2024 р. воно сягне понад 24 млн. т. Розглянуто публіковані статті про методи рециркуляції поліуретану для зменшення кількості відходів, захисту навколишнього середовища та запобігання захоронення на сміттєзвалищах. Механічна переробка – найдавніший і простий метод переробки ПУ відходів. Хімічну переробку ПУ гліколізом вважають найекологічнішою та конкурентоспроможною. Гліколіз поліуретану – це хімічний процес деполімеризації, оснований на реакції трансестерифікації поліолів і гліколів в уретановій молекулі. Він дає можливість зруйнувати полімерну матрицю і вивільнити поліол або зробити новий рециклополіол. Показано можливість використання різних гліколів та каталізаторів в реакції каталітичної трансестерифікації.

Ключові слова: поліуретан, відходи, регенерація, деполімеризація, гліколіз.

World production of polyurethanes (PU) is currently more than 18 mln. t. and is expected to reach over 24 mln. t. by 2024. In this short review recently published papers on PU recycling are discussed in order to reduce the amount of PU waste, to protect the environment and to prevent waste land filling. Mechanical regrinding is the oldest and simple method of PU waste recycling. Chemical recycling of PU by glycolysis is considered to be the most environment-friendly and economically competitive compared to virgin raw materials. The glycolysis of PUs is a chemical recycling process based on the transesterification (exchange reaction) of polyols and glycols in the urethane molecule. The process allows the breaking down of the PU matrix and the release of the polyol or generation new recyclopolyol. It is shown that various glycols and catalysts can be used for the reaction of catalytic transesterification of PU waste.

Key words: polyurethane, waste, recovery, depolymerisation, glycolysis.

Вступ. Поліуретан (ПУ) є різновидом полімерів, який складається з органічних ланок, які містять уретанові (карбамідні) та ефірні фрагменти. ПУ є частиною сімейства полімерів, але відрізняється від усіх інших доступних форм пластичних та термопластичних полімерів. Актуальні статистичні результати [1–3] показують, що світовий попит на ПУ матеріали у 2011–2017 роках становив відповідно 14 та 17 млн. т. зі середнім річним ростом ~ 7...8%; у 2020 р. – ~ 19 млн. т., і прогнозують, що до 2024 р., він зросте до 24 млн. т. ПУ – це надзвичайно універсальна форма полімерного матеріалу, який широко використовують у різних галузях [2, 3].

Аналогічно до світової тенденції [1–4], на українському ринку очікують ріст використання ПУ виробів і відповідно їх відходів внаслідок відпрацьованих автомобілів, холодильників, меблів, ізоляційних труб. Внаслідок стрімкого збільшення кількості та накопичення відходів ПУ все актуальнішим є питання екологічної

політики України щодо державного врегулювання розробки національних технологій переробки всіх полімерних відходів. Згідно зі світовими та європейськими вимогами охорони довкілля та їх рекомендаціями [5], потрібно ПУ відходи не спалювати чи компостувати, а розробляти екологічно чисті методи їх переробки. Питання вторинної переробки ПУ набуває все більшого значення, особливо в Європі, де площі звалищ для відходів скорочуються, а витрати на їх вивезення різко збільшуються. Законодавчі вимоги “замкнути коло” життєвого циклу ПУ продукції є головними чинниками стимулювання вторинної переробки.

Нижче зроблено короткий огляд відомих методів переробки відходів ПУ виробів. В зв'язку з тим, що структура та синтез поліуретанів відрізняється від типових поліолефінів, де як сировину використовують здебільшого один мономер, синтез ПУ оснований на реакції поліконденсації двох або трьох мономерів. Подано деякі особливості синтезу поліуретанів.

Особливості синтезу поліуретанів. Вироби з поліуретану мають певну специфіку синтезу та виготовлення, яку детально описано в працях [6–8]. Різноманітне використання ПУ пов'язано з особливостями їх молекулярної сегментної структури, яка і визначає їх фізико-хімічні властивості. Полімерна молекула ПУ складається з структурних поліольних та карбамідно-ціанатних сегментів. Як показано на рис. 1, синтез ПУ оснований на реакції поліконденсації діізоціанатів (OCN-R-NCO), поліолів (HO-R'-OH) та низькомолекулярних $\text{C}_2\text{-C}_4$ гліколів (HO-R''-OH), тобто продовжувачів полімерного ланцюга.

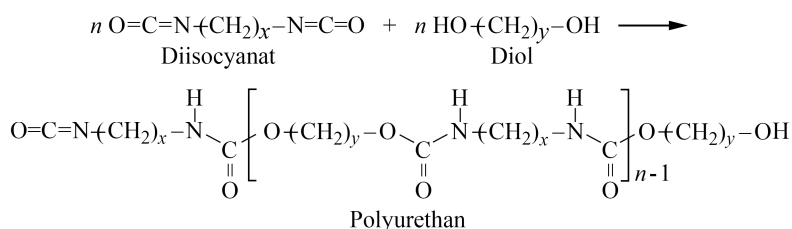


Рис. 1. Загальна схема утворення поліуретану при конденсації діізоціанату та поліолів (для спрощення під назвою діол позначено поліол та гліколь).

Fig. 1. General scheme of polyurethane (PU) formation during condensation of diisocyanate and polyols (for simplicity the name diol means polyol and glycol).

Залежно від типу вихідних матеріалів та умов виготовлення, продукують різні ПУ композити – заливні системи, гумового типу та термопластичні еластomers. Різноманітність вихідних поліолів, ізоціанатів та гліколів дає можливість синтезувати різні типи ПУ, проте комерційно можливо лише декілька. Як поліоли (поліетери) використовують поліпропіленгліколь (PPG), політетраметиленгліколь (PTMG), полікапролактон (PCL) або полібутилен адипат (PBA), а як прості гліколи – 1,4-бутандіол (BDO) або 1,6-гександіол (HDO), що призводить до зв'язування діізоціанатних фрагментів у тверді жорсткі сегменти.

Для синтезу зшитої з поліолом структури ізоціанати повинні містити декілька NCO-груп. Можна використовувати ізоціанати як аліфатичні, так і ароматичні, причому останні мають вищу реакційну здатність порівняно з аліфатичними аналогами. Для синтезу різноманітних ПУ композитів часто використовують 1,6-гексаметилендіізоціанат (HDI), 2,4- або 2,6-толуолдіізоціанат (2,4- / 2,6-TDI), нафталін 1,5-діізоціанат (NDI), 4,4'-метилendifеніл ізоціанат (4,4'-MDI, ізофорондіізоціанат (IPDI), 4,4'-дициклогексилметандіізоціанат (H12MDI) [9]. Однак слід відмітити, що доступно відносно мало дешевих комерційних ізоціанатів (здебільшого 2,6TDI, HDI та H12MDI), тому для отримання ПУ з певними фізико-хімічними параметрами використовують різноманітні поліоли та гліколи. Класифікація

ПУ матеріалів базується здебільшого на молярній масі поліолу, його складі та середньому гідроксильному числу (функціональність F). Тобто, окрім вибору диізоціанату, на фізичні властивості ПУ, його еластичність, жорсткість, швидкість затвердіння під час синтезу, термостійкість кінцевого продукту та галузі його використання суттєво впливає тип поліолу. ПУ, зазвичай, поділяють на два класи: еластичні (72%) та жорсткі PUR (28%). Еластичність або жорсткість поліуретанів характеризується значною мірою властивостями поліолу. Традиційно для синтезу еластичного ПУ використовують олігомерні поліефірні поліоли. Поліефіри або полі-(алкіленоксид) поліоли є найважливішою групою, яка охоплює ~ 80% від загальної кількості вироблених олігомерних поліолів. Вони характеризуються молекулярною масою від 1000 до 5000 g/mole та середнім числом гідроксильних груп від 2 до 4. Враховуючи функціональні можливості, як реагент для зшивки ланцюга використовують етиленгліколь ($F2$), гліцерин ($F3$) або суміші з вищою функціональністю такі, як пентаеритритол ($F4$), а для синтезу еластичних ПУ – гліколи на основі оксиду пропілену (PO), оксиду етилену (EO), а також на основі співполімеризації EO та PO (поліефірні поліоли). ПУ на основі поліефірних поліолів володіють високою кристалічною структурою і їх застосовують для виробництва спеціальних еластомерів, еластичних пін, покриття, клеїв, синтетичної шкіри та герметиків. Окрім простих поліолів, широко використовують олігомерні, які синтезують на основі низькомолекулярних поліолів та ди- або триолів та C_2-C_6 дикарбонових кислот. Такі поліефірні поліоли є другим важливим класом олігомерних поліолів із ~ 18% загальної використаної кількості. Тверді ПУ виготовляють на основі низькомолекулярних поліолів із кількістю ОН груп 3 і більше. Ланцюгові (зшиваючі) реагенти, які зазвичай використовують для синтезу жорстких поліефірних поліолів містять від 3 до 8 ОН груп на молекулу. Це насамперед гліцерин, триметилпропан, триетаноламін ($F3$), ксиліт ($F5$), сорбіт ($F6$), дипентаеритрит або сахароза ($F8$) [9]. Окрім поліолів, використовують ряд амінових аліфатичних сполук етилендіамін, тетраетилендіамін діетилентріамін та ароматичні аналоги (ортотолуолдіамін, дифенілметанамін). Ароматичні аміни надають ПУ виробам більшу механічну та термічну стійкість [9]. Висока функціональність та низька молекулярна маса таких поліолів призводить до утворення зшитої компактної структури полімеру. ПУ на основі гліколів з низькою молекулярною масою і високою ОН-функціональністю створюють тривимірну систему зшивання в реакції з диізоціанатами. Внаслідок високої щільності зшивки уретанових блоків та міжланцюгової взаємодії ПУ володіють додатковою твердістю. Жорсткість та твердість кінцевого ПУ продукту можна ціленаправлено регулювати, змінюючи лінійні аліфатичні поліоли або ізоціанати на функціональніші мономери (наприклад, сорбітол, дипентаеритринол). Поєднання аліфатичних, аlicyclic та ароматичних мономерів призводить до подальшого збільшення жорсткості, а використання ароматичних амінів, поліолів та ізоціанатів – до різкого її підвищення порівняно з суто аліфатичною вихідною сировиною. Відомі промислові синтези спеціальних ПУ виробів на основі аліфатичних поліефіркарбонатних поліолів та циклічних карбонатних поліефірів [9]. Порівняно з типовими ПУ на основі поліолів поліуретани, синтезовані на основі полікарбонатних поліолів, характеризуються надзвичайно високою хімічною стійкістю як до гідролізу, так і до мінеральних олів.

На сьогодні в більшості європейських країн за винятком Фінляндії, Німеччини та Нідерландів захоронення або депонування відпрацьованих ПУ виробів на сміттєзвалищах є найзастосованішим методом. Але така практика не є екологічно безпечною (тривалість напіврозпаду від 5 до 20 років) – потребує великих земельних площ і значною мірою є економічно невиправданою. Інший метод, який часто використовують, є первинна механічна переробка для додавання подрібненого

чи спресованого ПУ в будівельні матеріали такі, як гіпсокартон або т.зв. OSB (oriented strand board) панелі.

Відомо також методи прямого механічного пресування ПУ відходів або з додаванням клейових компонентів [10]. Це порівняно дешевий метод, який має багато обмежень і тільки частково вирішує проблему утилізації. Окрім цього, він впливає як на параметри, так і на ціни будівельних матеріалів, які суттєво нижчі за ПУ відходи.

Біологічну деградацію можна здійснювати за температури 40...70°C в присутності штамів спеціальних бактерій. Це є перспективний метод завдяки широкому колу можливостей використання різних модифікацій мікроорганізмів. Крім того, застосовуючи модифіковані складові під час синтезу ПУ можна оптимізувати їх швидку біодеградацію та розкладати її як енергетично дешеве рішення для знешкодження полімерних відходів. Аналогічно захороненню на сміттєзвалищах під час біологічного розкладу відбувається повна втрата цінної вуглецевмісної вторсировини та виділення CO₂, окислів азоту та аміаку. Але потрібен ще довгий шлях, поки вдасться її застосувати в технологічному масштабі [11].

Енергетично переробляють високотемпературним спаленням разом з іншими полімерними відходами, використовуючи спеціальні печі. Тут є повна втрата органічної ПУ вторсировини, а одержане тепло конвертують в електроенергію відомими методами. Технології спалювання вимагають додаткових стадій очищення димових газів від окислів азоту, аміаку та інших токсичних сполук [12–14].

Хімічна переробка за технологією є найскладнішою [10, 15]. Окрім цього, вона вимагає диференційного збору відходів ПУ вторсировини. В хімічно-реакційному аспекті цей метод оснований на частковій деполімеризації поліуретану і вимагає спеціального апаратурного забезпечення, підвищених температур в межах 180...250°C, а також використання відповідних каталізаторів та спеціальних розчинників. Відомі різновиди хімічної переробки ПУ, які базуються на реакції селективної каталітичної деполімеризації полімерної молекули в присутності основних нуклеофільних каталізаторів та води, або одно та багатоатомних спиртів. На сьогодні тільки гліцеролів із використанням C₂, C₃ гліколів та гліцерину і дешевих каталізаторів можна використовувати в тонажних масштабах та досягати високого ступеня ефективності органічної вторсировини. Тому хімічну переробку розглядають як найперспективніший метод регенерації та утилізації ПУ відходів. Тут можна досягти повного застосування цінної вуглеводневої вторсировини, а т. зв. рециклополіоли можна багаторазово використовувати для синтезу різного роду дешевих полімерних матеріалів, а також зменшити енергетичні затрати, а часом і повністю уникнути викидів CO₂, і цим загалом поліпшити екологічний баланс. На сьогодні для впровадження такої технології потрібні диференційовані національні науково-технічні рішення, узгоджені дії не тільки ціленаправленої соціальної, екологічної політики, а також дисциплінована та узгоджена співпраця хімічного виробництва, споживачів та комунального господарства. Інакше і надалі ростимуть полігони сміттєзвалищ або спалюватиметься цінна вторсировина.

Механічна переробка ПУ відходів. На сьогодні відома низка методів подрібнення різноманітних відпрацьованих ПУ виробів. Необхідний розмір частинок після помолу можна регулювати від 200 до 5000 μm. Стадія подрібнення забезпечує повторне використання ПУ матеріалу або як наповнювача (механічна утилізація), або для подальших хімічної переробки (хемолізу) чи спалювання або газифікації (енергетичне використання). Для енергетичних цілей ПУ відходи можна формувати як “тверді” брикети (5...10 cm) порошку (100...300 μm) або як гранули (500...5000 μm). М’які ПУ відходи кондиціонують здебільшого у виді дрібних фракцій, а відходи жорсткого ПУ пресують в брикети. На європейському ринку відома низка фірм таких, як Covestro, SEG, Pallmann, Bronberg, BreschPromag,

Zeno Adelman Silverson, Hennecke, які пропонують технологічне обладнання для відповідного фракціонування відпрацьованих ПУ виробів. Так, первинну переробку таких виробів здійснюють пресуванням у брикети, роторним помелом або двокамерним термо-екструдуючим з кінцевим подрібненням [16].

Вторинний механічний рецикл ПУ відходів – пресування як із додатками відповідних клеючих матеріалів (скріплення роздрібнених гранул), так і без них. Після цього їх повторно шліфують. Лиття конструкційних виробів з гранул чи порошку ПУ здійснюють за допомогою екструдорів за підвищених температур, аналогічно до технології виготовлення нових виробів. Тобто апаратне забезпечення для механічного рециклу ПУ відходів подібне до регенерації полімерних на основі відпрацьованих поліолефінів (PE, PPE) чи поліетилентерефталатів. Але є певна специфіка в технології з додатковим дозуванням клеючих матеріалів, а також в конструкції високотемпературних екструдорів [16].

Термохімічна переробка ПУ відходів. Перспективними методами утилізації відходів ПУ вважають хімічну та термохімічну конверсію [10, 17], яку розглядають як часткову або повну деструкцію молекули поліуретану на складові методом термохімічної деструкції (піролізу) або селективної часткової деполімеризації. Показано (рис. 2) типову схему піролізу полімерної сировини. Така технологія містить низку попередніх стадій її підготовки (помол, грануляцію та фракціонування). Залежно від об'ємів та виду ПУ вторсировини, доцільності попередньої стадії термічної деполімеризації, крекінгу та сировинної політики споживача, можна газифікувати та далі ділити одержані продукти за технологією нафтохімічних комплексів. Як кінцевий продукт повної термічної деполімеризації ПУ можна одержати крекінгову пічну оливу або ряд низькомолекулярних сполук (водень, метанол, аміак, ізомери ізоціанатів). За повної газифікації – кокс та синтез-газ ($H_2 + CO$). Коксові залишки стадії деполімеризації після гідрогенізації воднем можна використовувати на металургійних чи цементних заводах як відновник (полімерний кокс) або тверде паливо.

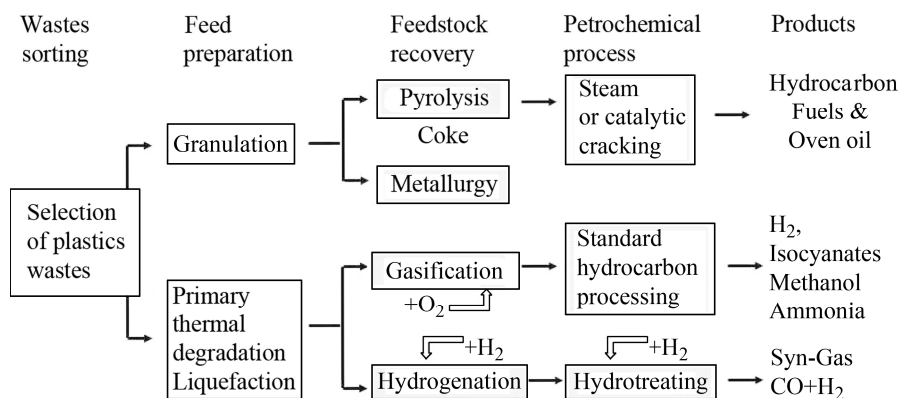


Рис. 2. Варіанти переробки полімерних відходів методами термохімічної деполімеризації, піролізу, крекінгу, газифікації та гідрогенізації, в т.ч. класичні нафтохімічні методи виділення вуглеводневих продуктів, синтез-газу та аміаку.

Fig. 2. Options for processing polymer waste by thermo-chemical depolymerization, pyrolysis, cracking, gasification and hydrogenation methods, including typical-petrochemical methods of separation of hydrocarbon products, synthesis gas and ammonia.

Таку технологію переробки ПУ відходів запропоновано для одержання синтез-газу. Додаткове введення ПУ відходів у типові установки синтез-газу досі комерційно не реалізовано, хоча є низка технологічних пілотних установок [17]. Це пов'язано із необхідністю зміни та оптимізації багатьох технологічних параметрів

на стадіях крекінгу, піролізу та розділення кінцевих продуктів. Термохімічну переробку можна реалізувати за великих об'ємів централізованого збору відходів ПУ.

Хімічна переробка ПУ. Еластичні поліуретани містять у структурі естерові та карбаматні фрагменти, т. зв. сегменти карбаматних груп (CONH–R–NH–CO), які аналогічні естерним сполукам і в присутності кислотних або основних нуклеофільних активаторів (каталізаторів) здатні до реакцій дисоціації або трансестерифікації. Мета хімічної деполімеризації ПУ – вибір реакційних умов для селективного розщеплення макромолекули на складові поліефірні (O–R''–O) та карбаматні (CONH–R–NH–CO) сегменти. Для реакції каталітичної дисоціації молекули ПУ необхідні такі умови: температура в межах 180...250°C, використання нуклеофільних каталізаторів і надлишок гідроксильновмісних реагентів (розчинників). Реакція можлива як за присутності води, так і спиртів. У першому випадку реакція має характер гідролізу. Як спирти можна використовувати одно- або дво- чи триатомні гліколи. Тоді деполімеризацію ПУ прийнято називати реакцією гліколізу.

Наведено (рис. 3) два типи реакції хімічного розщеплення поліуретану в присутності спиртів (R₁–OH) та гліколів (HO–R₂–OH). Як кінцеві продукти після реакцій трансестерифікації, повної або часткової заміни кінцевих поліольних сегментів, можна селективно одержати вихідні (оригінальні) гліколи (HO–R'–OH), моно R₁O–C = O · NH–R–C = O (R₁ – OH) (за алкоголізу) та R–NH–C = O · OR₁ або дікарбаматні похідні (HO–R₂–C = O · NH–R–NH · C = O · (R₂ – OH)) (за гліколізу) [15].

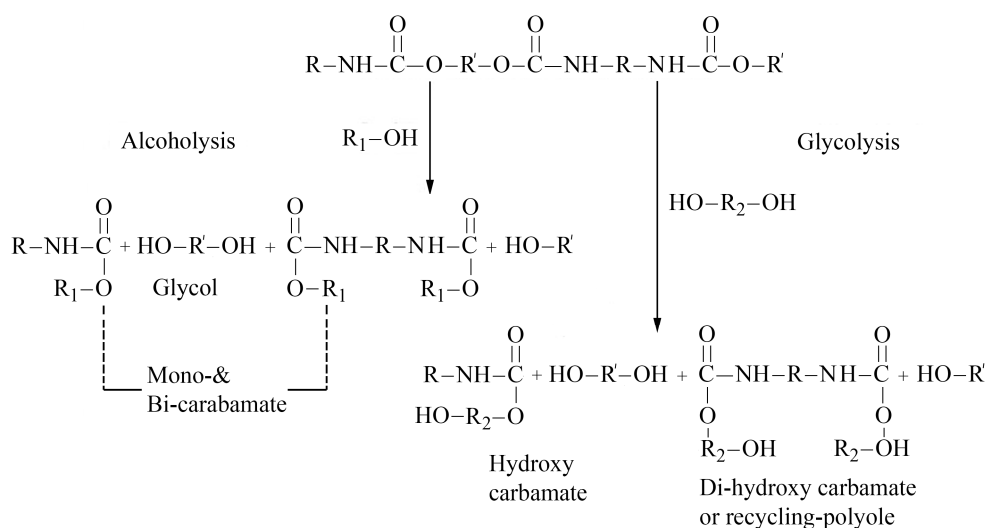


Рис. 3. Схема утворення продуктів алкоголізу та гліколізу молекули ПУ під час реакції деполімеризації ПУ в присутності гліколів або спиртів [18].

Fig. 3. Scheme of formation of products of alcoholysis and glycolysis of the PU molecule during the PU depolymerization reaction, in the presence of glycols or alcohols [18].

Трансестерифікація молекули ПУ в присутності гліколів має характер рівноважної реакції. З реакційно-кінетичної точки зору для досягнення високого ступеню конверсії ПУ необхідне використання надлишку гліколів. За реакції у водному середовищі дикарбамати здатні в подальшому піддаватись гідролізу з утворенням діамінів (NH₂–R–NH₂). В зв'язку з низькою цінністю суміші діамінів і карбаматів, реакція гідролізу ПУ не має практичного значення для рециклу поліуретанів в цілому. Як каталізатори можна використовувати сильні або слабкі основи такі, як алкіламіни або солі лужних металів. На сьогодні відома обмежена кількість запатентованих технологій з використанням реакцій гліколізу для ре-

циклу ПУ виробів [19]. Через хімічні первинні та вторинні перетворення після реакції деполімеризації утворюється суміш поліолів та карбаматів [18, 20].

На основі детальних досліджень запропоновано ряд гліколів на основі етиленгліколю, пропіленгліколю, а також багатоатомних спиртів таких, як гліцерин та пентаеритрол. Кінетичні дослідження [21] показали що на швидкість деполімеризації ПУ впливає реакційна здатність гліколів, яка залежить як від полярності, електронно-донорних властивостей двох атомних спиртів, так і нуклеофільних властивостей каталізаторів.

Наведено (рис. 4) тривалість деполімеризації м'якого ПУ за використання різних типів каталізаторів на основі сполук Na, K, Sn та Ti в розчині диетиленгліколю, а також різних видів гліколів (за KOH). Кінетичні дослідження здійснювали за температури 180°C, сталої концентрації каталізаторів 0,2% та масового співвідношення ПУ–гліколь 1:4 відповідно. Найбільшу реакційну здатність в умовах каталітичної трансестерифікації мають етиленгліколь (EG), три- та тетраетиленгліколі, а також димерні ди- та трипропіленгліколі (DPG, TPG). Олігомерні поліетиленгліколі з молярною масою понад 400 (PEG 400) та поліпропіленгліколь (PPG) проявляють низьку активність очевидно через стеричні чинники віддалених OH груп та гальмування дифузії гетерофазної реакції трансестерифікації в присутності об'ємних молекул ПУ та високу в'язкість реакційного середовища. Найбільшою каталітичною активністю володіють гідроксиди калію та натрію. Селективність та вихід цільових продуктів гліколізу в трикомпонентній системі залежать від багатьох чинників: тривалість контакту, температура, концентрація та вид каталізатора, інтенсивність перемішування та фракційний склад гранул подрібненого ПУ.

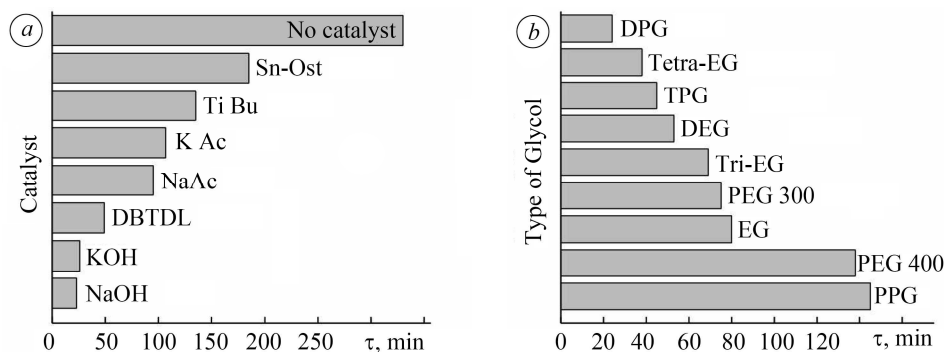


Рис. 4. Тривалість деполімеризації м'якого ПУ за різних каталізаторів (a) та гліколів (b). Концентрація каталізатора 0,2%; співвідношення ПУ–гліколь 1:4; температура реакції 180°C.

Fig. 4. Duration of soft PU depolymerization at different catalysts (a) and glycols (b). The catalyst concentration is 0.2%; the ratio of PU–glycol 1: 4; temperature reaction 180°C.

За використання сполук Na та K при 180...200°C деполімеризація ПУ відбувається упродовж 30...50 min, але, окрім утворення цільових рециклополіолів, можливі одночасні реакції конденсації карбаматів, а також олігомеризації вихідних гліколів з формуванням побічних продуктів. Це призводить до утворення багатофазних сумішей та зменшення виходу вторполіолів і ускладнює розділення продуктів реакції. В зв'язку з цим для селективної деполімеризації ПУ запропоновано використовувати менш активні основні каталізатори такі, як ацетати цинку кальцію, октаноат олова або амінові сполуки. Відома також низка досліджень [20, 22], де як каталізатори запропоновано суміші солей K, Sn, Zn. Перевагами реакції каталітичного гліколізу ПУ відходів є те, що залежно від виду ПУ вторси-

ровини, а також від подальшого використання рециклополіолів можливе застосування різних типів каталізаторів та глікольних сполук.

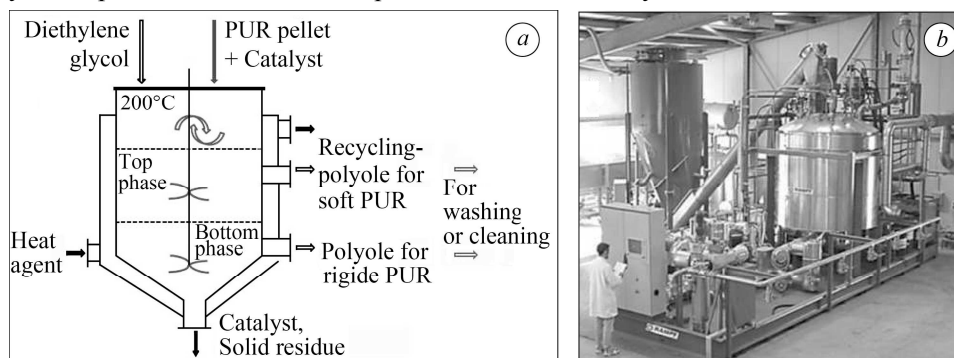


Рис. 5. Принципова схема дії реактора (а) та технологічне налагодження деполімеризації ПУ методом гліколізу з реакторним вузлом об'ємом 3 м³ (b) [24].

Fig. 5. Schematic diagram the reactor operation (a) and technical setup of PU depolymerisation by glycolysis method with a reactor unit with the volume of 3 m³ (b) [24].

За температури 180–230°C тривалість деполімеризації можна оптимізувати в діапазоні 4–8 h. На рис. 5 наведено реактор періодичної дії пілотної технологічної установки фірми *RAMPF* [23, 24] для гліколізу ПУ відходів. Головною частиною установки є термостатований реактор, оснащений якірною швидкохідною мішалкою. Періодично зі силосного контейнера з допомогою шнекового дозатора подається подріблений ПУ, а каталізатор та гліколь вже завантажені у реактор. Після деполімеризації, виділення каталізатора та розділення рециклополіолу від непрореагованого гліколю, кінцевий продукт подають на подальші стадії синтезу ПУ.

Метою селективної трансестерифікації ПУ відходів методом каталітичного гліколізу є не тільки пришвидшення реакції, а й можливість подальшого розділення суміші продуктів реакції. Після деполімеризації залежно від ступеня конверсії ПУ сировини та реакційних умов утворюється дво- або трифазова суміш поліолів, яка складається як із вихідних непрореагованих гліколів, так і новоутворених поліолів (рециклополіолів). В зв'язку з високими температурами їх кипіння (вище 250°C) та відповідно з великими енергозатратами, а також з можливістю подальшої вторинної конденсації гліколів, фракційне виділення компонентів методом вакуумної дистиляції недоцільне. Розділення реакційних сумішей можливе у сепараторних колонах або методом центрифугування. За останнього можна досягти повнішого розділення сумішей утворених рециклополіолів, вхідних гліколів та різних продуктів вторинної конденсації реагентів.

Головними параметрами продуктів деполімеризації ПУ, які визначають сфери їх подальшого використання, є хімічний склад, гідроксильне, амінове та кислотне числа, а також кінцева в'язкість. Для рециклополіолів необхідні детальніші дослідження реакції діізоціанатів з новоутвореними піолами. Окрім цього, залежно від чистоти відпрацьованих ПУ виробів та побічних реакції конденсації вони забарвлені в темнокоричневі чи темносірі кольори, володіють вищою в'язкістю (>4000 МПа/с), ніж традиційні поліоли та мають високе гідроксильне число (в межах 250...500 mg КОН/g).

Для алкоголізу ПУ можна використовувати одноатомні спирти, але при цьому утворюються карбаматні сполуки, які не мають кінцевих реактивних НО-груп. На сьогодні реакції гідролізу та алкоголізу не мають практичного інтересу для рециклу ПУ. Але продукти алкоголізу ПУ рекомендовано як добавки до багатокомпонентних поліуретанових фарб [25, 26].

ВИСНОВКИ

Необхідно відмітити, що різноманітність вихідної сировини, яку використовують для синтезу ПУ виробів (різні аміни, діізоціанати, гліколі та полігліколі) породжує різноманітність механічних та фізико-хімічних властивостей поліуретанових як нових виробів, так і їх відходів після певного терміну та умов експлуатації. Тому під час вибору можливих шляхів регенерації, особливо хімічними методами, потрібно насамперед брати до уваги не тільки молекулярну природу, а їх хімічну активність до реакцій сольволізу (трансестерифікації). Така специфіка будови вимагає певної стратегії щодо диференційованого збору ПУ відходів та подальшої переробки. Тому для селективного хімічного перетворення ПУ полімеру до олігомерів для кожного виду ПУ необхідно дослідити вплив як реакційних умов (температури, тривалості, фракційного складу), так і суто хімічної активності реагентів деполімеризації (тип каталізатора, розчинника, їх концентрації) методами каталітичного гліколізу і крекінгу [27, 28]. Згідно з європейською екологічною політикою та стратегією охорони довкілля, утилізація відпрацьованих полімерних матеріалів строго контролюється виконавчими органами [29]. Деполімеризація ПУ на вихідні хімічні компоненти є найефективніший метод. В результаті такої переробки одержують рециклополіоли, які можуть замінити до 90% поліолів у напівтвердих ПУ виробам, при цьому вміст вторинної сировини у виробленому регенованому пінополіуретані може сягати до 30%. Хімічний тип поліуретанової продукції, виготовленої з перероблених мономерів, зазвичай аналогічний новим ПУ виробам і має ті ж експлуатаційні властивості. Проблема селективної хімічної конверсії ПУ відходів також знайшла велику підтримку на світовому екологічно-політичному рівні. Так, під егідою європейської наукової організації “Horizon 2020” в 2019 р. розпочато інтернаціональний науково-екологічний проєкт “URBANЕК” [30], мета якого – розроблення наукових основ хімічної утилізації ПУ відходів.

1. *de Souza F. M., Kahol, and Gupta R. K.* Introduction to Polyurethane Chemistry: in Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates // ACS Symposium Series. – 2021. – **1380**. – P. 1–24. DOI:10.1021/bk-2021-1380.ch001,
2. *The European Flexible PU Foam Market Report for 2018* // PU Magazine International. – Ratingen: Gupta Verlags, 2019. – **16**. – P. 206–212.
3. *Recycling of polyurethane scrap via acidolysis* / N. Gama, B. Godinho, G. Marques, and A. Ferreira // Chem. Eng. J. – 2020. – **395**. – 125102. – 35 p. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125102>.
4. *Reviewing the thermo-chemical recycling of waste polyurethane foam* / Y. Deng, R. Dewil, L. Appels, R. Ansart, J. Baeyens, and Q. Kang // J. Environment Management. – 2021. – **278** (Pt. 1). – P. 111–527. DOI:10.1016/j.jenvman.2020.111527.
5. *Закон України. Про основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року* // Відомості Верховної Ради. – 2019. – № 16. – С. 70. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2697-19#Text>.
6. *Uhlig K.* Wie Wird PUR Hergestellt? // Polyurethan Taschenbuch. – München und Wien: Hanser-Verlag, 2006. – 208 p.
7. *Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants* / H. U. Meier-Westhues, K. Danielmaier, and P. Kruppa. – Network GmbH. and Verlag: Vincentz Network, 2019. – 448 p.
8. *Nuno V. G., Ferreira A. and Barros-Timmons A.* Polyurethane foams: past, present, and future // Materials (Basel). – 2018. – **11**(10). – 1841. DOI:org/10.3390/ma11101841.
9. *Ionescu M.* Basic Chemistry of Polyurethanes. Chemistry and Technology of Polyols for polyurethanes // Rapra. Technology. – 2005. – **1**. – 604 p. <https://doi.org/10.1515/9783110644104-002>.
10. *Nikje M. M. A., Garmarudi A. B. and Idris A. B.* Polyurethane waste reduction and recycling: from bench to pilot scales // Designed. Monomers. Polym. – 2011. – **14**(5). –P. 395–421. <https://doi.org/10.1163/138577211X587618>.
11. *Rapid biodegradation of renewable polyurethane foams with identification of associated microorganisms and decomposition products* / N. R. Gunawan, M. A. Tessman, A. C. Schreiman, R. Simkovsky, A. A. Samoylov, N. K. Neelakantan, T. A. Bemis, M. D. Burkart, R. S. Po-

- meroy, and S. P. Mayfield // *Bioresource Technology Reports*. – 2020. – **11**. – 100513. – 9 p. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100513>.
12. McKenna S. T. and Hull T. R. The fire toxicity of polyurethane foams // *Materials Science; Fire Science Reviews*. – 2016. – **5**(3). – 523 p. DOI:10.1186/S40038-016-0012-3.
 13. *Burning* behaviour of rigid polyurethane foams with histidine and modified graphene oxide / K. Sałasinska, M. Leszczynska, N. Celinski, P. Kozikowski, K. Kowiorski, and L. Lipinska // *Materials (MDPI)*. – 2021. – **14**. – 1184. – 22 p. <https://doi.org/10.3390/ma14051184>.
 14. Singh H. and Jain A. K. Ignition, combustion, toxicity, and fire retardancy of polyurethane foams: A comprehensive review // *Appl. Polymer. Sci.* – 2009. – **111**(2). – P. 1115–1143. <https://doi.org/10.1002/app.2913>.
 15. Datta J., Kopczyńska P., and Simón D. Thermo-chemical decomposition study of polyurethane elastomer through glycerolysis route with using of crude and refined glycerine as a transesterification // *J. Polym. Environ.* – 2018. – **26**. – P. 166–174. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0932-y>.
 16. Santucci V. and Fiore S. Recovery of Waste Polyurethane from E-Waste // *Materials (MDPI)*. – 2021. – **14**(21). – 6230. – 14 p. <https://doi.org/10.3390/ma14216230>.
 17. Sheel A. and Pant D. Chemical depolymerization of polyurethane foams via glycolysis and hydrolysis // *Recycling of Polyurethane Foams*. – 2018. – P. 67–75. DOI:10.1016/B978-0-323-51133-9.00006-1
 18. Scheirs J. *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*. – Chichester: John Wiley and Sons, 1998. – 619 p.
 19. *Recycling* of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability / D. Simón, A. M. Borreguero, de Lukas A., and J. F. Rodríguez // *Waste Management*. – 2018. – **76**. – P. 147–171. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.041>
 20. *Glycolysis*: an efficient route for recycling of end of life polyurethane foams / R. Heiran, A. Ghaaderian, A. Reghunadhan, F. Sedaghati, S. Thomas, and A. Haghghi // *J. Polym. Res.* – 2021. – **28** (22). – 19 p. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02383-z>
 21. *Glycolysis* of rigid polyurethane foam under various reaction conditions / M. Murai, M. Sano, T. Fujimoto, and F. Baba // *J. Cell. Plast.* – 2003. – **39**(1). – P. 15–27. <https://doi.org/10.1177/002195503031021>
 22. Kemona A. and Piotrowska M. Polyurethane recycling and disposal: methods and prospects // *Polymers (MDPI)*. – 2020. – **12**(8). – 1752. – 22 p. <https://doi.org/10.3390/polym12081752>.
 23. *Recovery* of Flexible Polyurethane foam waste for efficient reuse in industrial formulations / G. Kiss, G. Rusu, F. Peter, I. Tănase, and G. Bandu // *Polymers (MDPI)*. – 2020. – **12**. – 1533. – 14 p. <https://doi.org/10.3390/polym12071533>.
 24. Gama N. V., Ferreira A., and Barros-Timmons A. Polyurethane foams: Past, present, and future // *Materials (MDPI)*. – 2018. – **11** (10). – 1841. – 35 p. <https://doi.org/10.3390/ma11101841>
 25. Biron M. *Thermoplastics and Thermoplastic Composites (Plastics Design Library) Plastics Solutions for Practical Problems*. – Oxford; Cambridge, MA: William Andrew, Appl. Sci. Publ., 2018. – Chapter 7. – 1164 p. DOI:org/10.1016/B978-0-08-102501-7.00007-2.
 26. *Polyurethane Coating and Paint Formulations*. Encyclopedia / Ed.: by Solverchem Publications. – 2017. – 711 p. <https://www.solverchem.com/hard-books/polyurethane-coatings-and-paints-formulations-encyclopedia>.
 27. Zia K. M., Bhatti H. N., and Ahmad I. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery. A review // *Reactive Functional Polymers*. – 2007. – **67**(8). – P. 675–692. DOI:org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.004.
 28. Williams R. C. and Lattimer R. P. Low-temperature pyrolysis products from a polyether based urethane // *J. Anal. Appl. Pyrol.* – 2002. – **63**. – P. 85–104. DOI:10.1016/S0165-2370(01) 00143-7.
 29. *EU-Strategie für weniger Plastikmüll in Europa – einfach erklärt*. –2018. – <https://www.europarl.europa.eu/news/de/headlines/priorities/klimawandel/20180830STO11347/eu-strategie-fur-weniger-plastikmull-in-europa>.
 30. Crespo A. The URBANRec Project: New approaches for recovery of urban bulky waste to create high added-value recycled products. – P. 98–103. https://urbanrec-project.eu/ficheros/Final_results.pdf.

Одержано 14.06.2021