

Tổng hợp xốp cách nhiệt từ nhựa thải xe hơi

Tận dụng nguồn vật liệu phế thải từ số lượng lớn xe hơi ở cuối vòng đời là một mục tiêu hấp dẫn đối với nhiều nhà khoa học. Nhiều nỗ lực đã được thực hiện nhằm tái chế các loại nhựa thải từ xe hơi, đặc biệt là polyurethane để chế tạo các vật liệu có ích. Trong hướng nghiên cứu đó, giáo sư Hynek Benes và các cộng sự thuộc Viện Hóa học cao phân tử (Cộng hòa Czech) đã tiến hành tận dụng nguồn nhựa thải polyurethane và polycarbonate, kết hợp với glyceride của dầu dừa nhằm tổng hợp các sản phẩm polyol tái chế, sau đó sử dụng nguồn polyol này để chế tạo xốp polyurethane tỷ trọng thấp có khả năng cách nhiệt tốt để ứng dụng trong các lĩnh vực vật liệu xây dựng, điện lạnh, xe cộ và bao bì, giúp giải quyết đồng thời 2 bài toán kinh tế và bảo vệ môi trường trong công nghiệp ô tô và xây dựng.

Tái chế chất dẻo từ xe hơi đã qua sử dụng

Theo thống kê quốc tế, lượng chất dẻo sử dụng trong xe hơi và các phương tiện giao thông đang có xu hướng tăng mạnh trên phạm vi toàn cầu, ước tính từ 7,1 triệu tấn trong năm 2012 tăng lên 11,3 triệu tấn vào năm 2018. Trong số các chất dẻo được tiêu thụ, polypropylene (PP) chiếm vị trí dẫn đầu (khoảng 36% tổng lượng), tiếp theo là polyurethane (PUR): 17%, copolymer acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS): 12%, composite: 11%, polyethylene tỷ trọng cao (HDPE): 10%, polycarbonate (PC): 7% và poly(methyl methacrylate) - PMMA: 7%. Chính vì vậy, khi ở cuối vòng đời, các phương tiện xe cộ được nhìn nhận là một trong những nguồn cung chất thải dẻo dồi dào. Tuy nhiên, không phải chất thải dẻo nào cũng có thể được tái sử dụng dễ dàng. Trong khi các polyolefin như HDPE, PP có thể được tái gia công đơn giản, các loại polymer khác như PUR bắt buộc phải trải qua các quy trình xử lý hóa học (thủy phân, thủy giải glucose...) để có thể chuyển hóa thành các sản phẩm có phân tử lượng thấp hơn và có các nhóm chức có thể tiếp tục phản ứng về sau [1]. Ngay cả đối với các chất thải nhựa nhiệt dẻo, quy trình xử lý hóa học vẫn rất cần thiết, do sự hiện diện của các chất phụ gia, hỗn hợp hay tạp chất có thể khơi mào cho quá trình phân hủy polymer không mong muốn, gây thay đổi đặc tính cơ học của sản

phẩm tái chế.

Tái chế hóa học nhựa thải PUR và PC

Suốt ba thập kỷ vừa qua, một số lượng lớn các phương pháp tái chế hóa học đối với chất thải PUR đã được đề nghị và nghiên cứu [2, 3]. Trong các phương pháp này, một số nghiên cứu đã tiến hành sử dụng các sản phẩm tái chế từ PUR như polyol để tổng hợp vật liệu PUR mới, chẳng hạn như các miếng xốp PUR cứng (hình 1) [4, 5]. Các tấm xốp PUR cứng này rất được ưa chuộng để chế tạo vật liệu cách nhiệt sử dụng trong xây dựng, điện lạnh,



Hình 1. Vật liệu xốp polyurethane cách nhiệt.

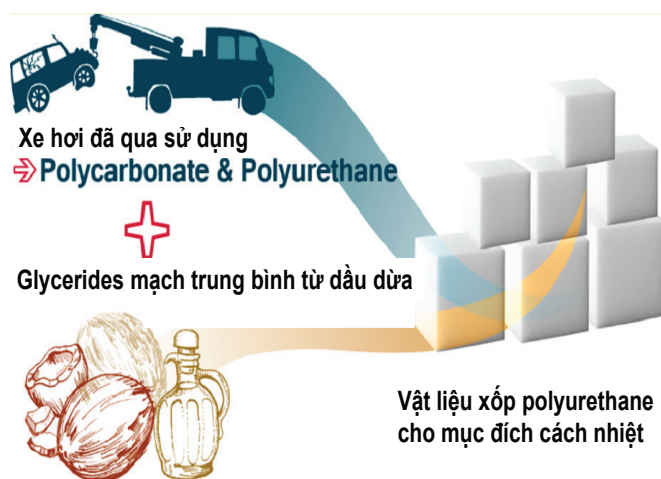
xe cộ và bao bì [6] do sở hữu những ưu điểm vượt trội như tỷ trọng thấp, dẫn nhiệt kém, cường lực cao và khả năng hút ẩm thấp. Thực tế, để chế tạo xốp PUR, hỗn hợp tiền chất luôn chứa các thành phần polyol khác nhau. Tuy nhiên, việc bổ sung các polyol tái chế vào công thức sản xuất xốp PUR cần được kiểm soát chặt chẽ vì polyol tái chế thường làm gia tăng độ nhớt của dòng polyol, từ đó làm suy giảm các tính chất của sản phẩm xốp. Prociak và các cộng sự [6] nhận thấy nếu thay thế một phần polyol nguyên gốc trong công thức chế tạo xốp PUR bằng các sản phẩm thủy giải glucose, độ nhớt của hỗn hợp tiền chất có thể được điều chỉnh, phù hợp cho quá trình chế tạo PUR xốp. Tuy nhiên, sản phẩm thủy giải glucose cũng có thể làm tăng tỷ trọng, ảnh hưởng đến tính chất cần thiết của xốp. Zhu nhận ra để vật liệu xốp PUR đáp ứng nhu cầu công nghiệp, lượng sản phẩm thủy giải glucose trong hỗn hợp polyol tiền chất phải thấp hơn 10% [7]. Gần đây, Lee đã tiến hành phản ứng giữa butyl glycidyl ether với amine nhằm chuyển hóa các amine thơm hiện diện trong sản phẩm thủy giải glucose thành polyol, từ đó cho phép gia tăng hàm lượng polyol tái chế trong hỗn hợp polyol tiền chất lên hơn 30% mà vẫn không làm thay đổi tính chất cơ lý của xốp PUR [8]. Một vài nghiên cứu đã thử sử dụng các dạng polyol tái chế mới chiết xuất từ dầu hạt cải hoặc dầu cá để thay thế 100% polyol nguyên gốc trong thành phần tiền chất, tuy nhiên chỉ có thể sản xuất xốp PUR tỷ trọng cao hoặc có độ cứng thấp [9].

Ngược lại với số lượng đa dạng các nghiên cứu tái chế PUR để sản xuất polyol, rất ít công trình thử sản xuất polyol từ phản ứng thủy giải glucose của nhựa PC [10]. Lin và các đồng nghiệp đã thử tổng hợp bis-hydroxyalkyl ether của bisphenol A (một dạng polyol) từ chất dẻo thải PC để sản xuất elastomer PUR [11]. Ngoài ra, gần như không còn một nghiên cứu nào khác liên quan đến nhựa thải PC được báo cáo trong suốt thời gian qua.

Một cách tổng quát, khi hàm lượng polyol tái chế từ quá trình thủy giải glucose càng lớn, vật liệu xốp PUR được tạo ra càng có độ dòn cao do một lượng lớn các phân tử thơm trong mạng PUR kết nối với nhau

bằng các liên kết glycol ngắn. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra nhược điểm này có thể được khắc phục khi các polyol từ dầu củ cải, thầu dầu hay dầu cá, vốn chứa các nhóm hydroxyl trên các đơn vị glyceride, được dùng cho phản ứng phân hủy polymer thay vì các phân tử glycol mạch ngắn [12]. Tuy nhiên, những phân tử polyol chứa nhiều mạch dài glyceride lại có thể làm mềm vật liệu PUR. Trong một nghiên cứu gần đây, nhóm nghiên cứu của giáo sư Hynek Benes thuộc Viện Hóa học cao phân tử (Cộng hòa Czech) đã đề nghị dùng một phần chất thải từ công nghiệp sản xuất xà phòng, vốn có chứa các phân tử triglyceride của dầu dừa (CCO) với mạch carbon trung bình để tổng hợp tác chất cho quá trình phân hủy PC. Cụ thể, tác chất này được điều chế từ phản ứng trao đổi ester (transesterification) của CCO với glycerol, tạo ra sản phẩm dầu dừa đã được chuyển hóa (TCCO) có khả năng phản ứng hiệu quả để thủy giải nhựa thải PC [13].

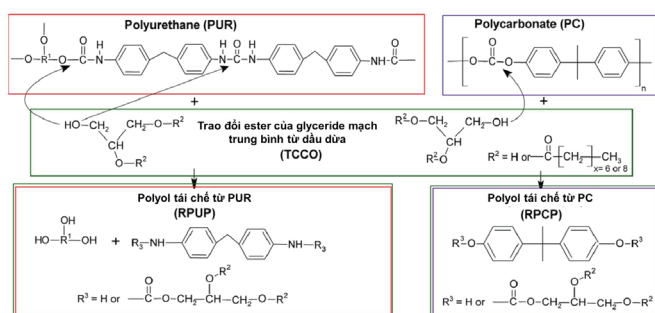
Xuất phát từ những kết quả nghiên cứu trên, nhóm nghiên cứu của giáo sư Benes đã tiếp tục đề nghị sử dụng TCCO để phân hủy hai loại nhựa thải PUR và PC từ các bộ phận của xe hơi đã qua sử dụng, nhằm tạo ra hai dạng polyol tái chế. Những polyol này sau đó sẽ được dùng để chế tạo vật liệu xốp PUR tỷ trọng thấp có khả năng cách nhiệt hiệu quả (hình 2) [14].



Hình 2. Sử dụng nhựa thải PC, PUR từ xe hơi đã qua sử dụng, kết hợp với dầu dừa để tổng hợp vật liệu xốp polyurethane.

Tổng hợp vật liệu xốp PUR từ các nhựa tái chế

Trong nghiên cứu của giáo sư Benes và các cộng sự, quá trình chế tạo vật liệu xốp PUR từ các loại nhựa thải và dầu dừa được trải qua nhiều giai đoạn. Đầu tiên, dầu dừa với thành phần chứa hơn 99% triglyceride của acid caprylic và acid carpic được sử dụng cho phản ứng trao đổi ester với glycerol (một sản phẩm phụ của quá trình sản xuất xăng sinh học) để hình thành TCCO. Ở giai đoạn 2 (hình 3), các mẫu nhựa thải PUR và PC từ xe hơi qua sử dụng được nén và cắt thành các mảnh nhỏ. 150 g PUR thải được trộn với 165 g TCCO trong bình cầu ba cổ, khuấy từ và đun hoàn lưu. Sau đó hỗn hợp được cho vào lò vi sóng, đun trong 45 phút ở công suất 400 W và nhiệt độ đạt 210°C. Sản phẩm được làm nguội, chất rắn tạp được lọc bỏ để thu được chất lỏng polyol PUR tái chế (RPUP) có màu nâu. Đối với nhựa thải PC, quy trình xử lý cũng diễn ra tương tự: 800 g PC được trộn với 800 g TCCO trong bình cầu ba cổ, khuấy từ và đun hoàn lưu. Tiếp theo nhóm nghiên cứu tiến hành gia nhiệt hỗn hợp trong lò vi sóng ở 215°C (công suất lò 500 W) trong vòng 40 phút, lọc bỏ kết tủa và thu được sản phẩm polyol có màu vàng nhạt (RPCP).



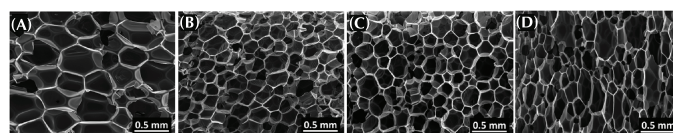
Hình 3. Quy trình tổng hợp polyol tái chế từ các loại nhựa thải PUR và PC.

Ở giai đoạn cuối cùng, vật liệu xốp polyurethane được tổng hợp bằng cách kết hợp polyol nguyên gốc Rokopol 551 (oxypropylenated sorbitol) với các polyol tái chế từ PUR (RPUP) và PC (RPCP). Mỗi loại polyol tái chế được sử dụng riêng biệt với hàm lượng dao động từ 10 đến 75% tổng hàm lượng polyol sử dụng. Hỗn hợp Rokopol 551 với các polyol tái chế được đồng thể hóa với xúc tác N,N,N',N',N"-Pentamethyldiethylenetriamine và chất hoạt động bề mặt Niasx Silicone L-6900 trong cốc nhựa. Tiếp

theo, polymeric diphenylmethane-4,4'-diisocyanate được thêm nhanh vào hỗn hợp trong 10 giây dưới điều kiện khuấy từ 2.000 vòng/phút. Sau đó, hỗn hợp được rót vào khuôn 5 dm³ cùng với tác nhân thổi n-pentane và được ủ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ để thu được sản phẩm xốp cuối cùng.

Tính chất của vật liệu xốp PUR điều chế từ các polyol tái chế

Sau khi được chế tạo, các mẫu vật liệu xốp PUR với thành phần polyol tái chế khác nhau được nhóm nghiên cứu khảo sát lần lượt các tính chất đặc thù. Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu xốp (hình 4) cho thấy cấu trúc bề mặt với các lỗ xốp đồng nhất, ngay cả khi hàm lượng polyol tái chế (RPUP hoặc RPCP) tăng lên đến 50%. Bên cạnh đó, kích thước lỗ xốp có xu hướng giảm dần, cho thấy tính tương hợp tốt giữa polyol tái chế và tác nhân thổi. Cụ thể, việc bổ sung polyol tái chế đã làm giảm sức căng bề mặt của hỗn hợp polyol, từ đó giúp quá trình tạo bọt diễn ra nhanh hơn, hệ quả là kích thước lỗ xốp giảm xuống. Tuy nhiên, khi hàm lượng polyol tái chế tăng đến 75%, hệ thống lỗ xốp của vật liệu trở nên dị hướng, đồng thời tỷ trọng của vật liệu cũng gia tăng (48 kg/m³). Điều này cho thấy, để có thể tạo ra vật liệu có tỷ trọng thấp, hàm lượng các polyol tái chế chỉ nên giới hạn ở mức 50% (bảng 1).



Hình 4. Ảnh hiển vi điện tử quét bề mặt của các mẫu xốp PUR với thành phần polyol tái chế khác nhau: (A) 0%, (B) 50% RPUP, (C) 50% RPCP và (D) 75% RPCP.

Bảng 1. So sánh tỷ trọng của vật liệu xốp PUR tổng hợp với hàm lượng polyol tái chế khác nhau trong hỗn hợp polyol tiên chất.

Loại polyol tái chế	Hàm lượng polyol tái chế (%)	Tỷ trọng (kg/m ³)
RPUP	0	41,1±1,3
	10	41,5±1,5
	30	14,8±0,4
	50	42,4±1,1
RPCP	10	39,8±0,9
	30	42,5±0,7
	50	43,9±0,2
	75	48,0±1,6

Hệ số dẫn nhiệt của các mẫu cũng được xác định bằng cách đo độ dẫn nhiệt trên máy Laser Comp Fox 200, với nhiệt độ trung bình 10°C (nhiệt độ của nền lạnh là 0°C và nền ấm là 20°C). Bảng 2 trình bày hệ số dẫn nhiệt của các mẫu được điều chế với các hàm lượng polyol tái chế khác nhau. Có thể thấy, tất cả các mẫu sử dụng polyol tái chế đều có khả năng cách nhiệt cao, tương ứng với độ dẫn nhiệt thấp. Đặc biệt hệ số dẫn nhiệt của các mẫu này đều tương đương với mẫu sử dụng polyol nguyên gốc. Kết quả này khẳng định tiềm năng thay thế polyol nguyên gốc trong công thức chế tạo xốp PUR nhẹ và cách nhiệt bằng các polyol tái chế từ chính các sản phẩm nhựa PUR và PC đã qua sử dụng.

Bảng 2. So sánh hệ số dẫn nhiệt của vật liệu xốp PUR tổng hợp với hàm lượng polyol tái chế khác nhau trong hỗn hợp polyol tiền chất.

Loại polyol tái chế	Hàm lượng polyol tái chế (%)	Hệ số dẫn nhiệt (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)
RPUP	0	24,3±0,2
	10	23,6±0,1
	30	23,3±0,1
	50	23,4±0,3
RPCP	10	23,9±0,2
	30	23,0 ± 0,2
	50	22,8±0,1

Như vậy, nghiên cứu của giáo sư Benes cùng các cộng sự đã thành công trong việc sử dụng các loại nhựa thải của xe hơi qua sử dụng để tạo ra một vật liệu nhựa xốp có giá trị cao, góp phần giải quyết đồng thời 2 bài toán kinh tế và bảo vệ môi trường trong công nghiệp ô tô và xây dựng

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] B. Jody, E. Daniels, C. Duranceau, J.J. Pomykala, J. Spangenberg (2010), "End-of-life vehicle recycling: The state of the art of resource recovery from shredder residue", *Report #ANL/ESD/10-8*, Argonne National Laboratory.

[2] G. Behrendt, B.W. Naber (2009), "The Chemical Recycling of

Polyurethanes (Review)", *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, **44(1)**, pp.3-23.

[3] J. Datta, P. Kopczynska (2016), "From polymer waste to potential main industrial products: Actual state of recycling and recovering", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **46(10)**, pp.905-946.

[4] A. Nikje, M. Mohammad, M. Haghshenas, A.B. Garmarudi (2007), "Split-phase" Glycolysis of Flexible PUF Wastes and Application of Recovered Phases in Rigid and Flexible Foams Production", *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **46(3)**, pp.265-271.

[5] D. Simon, A.M. Borreguero, A. de Lucas, C. Molero, J.F. Rodríguez (2014), "Novel polyol initiator from polyurethane recycling residue", *J. Mater. Cycles Waste Manage.*, **16(3)**, pp.525-532.

[6] M. Kuranska, M. Zieleniewska, M. Auguscik, J. Radwanska, J. Ryszkowska, L. Szczepkowski, A. Prociak (2016), "Use of post-production waste in manufacturing rigid polyurethane foams", *Przem. Chem.*, **95(2)**, pp.250-255.

[7] P. Zhu, Z.B. Cao, Y. Chen, X.J. Zhang, G.R. Qian, Y.L. Chu, M. Zhou (2014), "Glycolysis recycling of rigid waste polyurethane foam from refrigerators", *Environ. Technol.*, **35(21)**, pp.2676-2684.

[8] J.Y. Lee, D. Kim (2000), "Desaminated glycolysis of water-blown rigid polyurethane foams", *J. Appl. Polym. Sci.*, **77(12)**, pp.2646-2656.

[9] H. Benes, T. Vlcek, R. Cerna, J. Hromadkova, Z. Walterova, R. Svitakova (2012), "Polyurethanes with bio-based and recycled components", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **114(1)**, pp.71-83.

[10] A. Oku, S. Tanaka, S. Hata (2000), "Chemical conversion of poly(carbonate) to bis(hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers", *Polymer*, **4(18)**, pp.6749-6753.

[11] C.H. Lin, H.Y. Lin, W.Z. Liao, S.A. Dai (2007), "Novel chemical recycling of polycarbonate (PC) waste into bis-hydroxyalkyl ethers of bisphenol A for use as PU raw materials", *Green Chem.*, **9(1)**, pp.38-43.

[12] P. Horak, H. Benes (2015), "Polyurethane foams based entirely on recycled polyols derived from natural oils", *Polimery*, **60(9)**, pp.579-585.

[13] H. Benes, A. Paruzel, O. Trhlíkova, B. Paruzel (2017), "Medium chain glycerides of coconut oil for microwave-enhanced conversion of polycarbonate into polyols", *Eur. Polym. J.*, **86**, pp.173-187.

[14] A. Paruzel, S. Michałowski, J. Hodan, P. Horak, A. Prociak, H. Benes (2017), "Rigid polyurethane foam fabrication using medium chain glycerides of coconut oil and plastics from end-of-life vehicles", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5(7)**, pp.6237-6246.