

Nghiên cứu công nghệ tái sinh xốp polyurethane (PU) phế thải làm vật liệu cách nhiệt

Mai Ngọc Tâm¹, Đàm Thị Mỹ Lương¹, Mai Trọng Nguyên¹, Đỗ Minh Thới¹, Nguyễn Thị Vui¹, Vũ Thị Minh Hồng²

¹ Phân viện Vật liệu xây dựng miền Nam – Viện Vật liệu xây dựng

² Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Mở địa chất

TỪ KHÓA

Glycol phân
Xốp PU phế thải
Tái chế xốp PU
Tổng hợp xốp PU

TÓM TẮT

Vật liệu xốp polyurethane (PU) ngày càng được sử dụng phổ biến trong công nghệ điện lạnh và các công trình xây dựng với khả năng cách âm, cách nhiệt nổi bật của nó. Việc sử dụng xốp PU với số lượng lớn cũng kèm theo các vấn đề phát thải lượng xốp PU ngày một tăng, trong khi đó hiện nay tại Việt Nam chưa có một nghiên cứu nào về công nghệ tái chế xốp PU phế thải. Trong bài báo này, nhóm nghiên cứu đã sử dụng sản phẩm polyol tái sinh được chính nhóm chế tạo thành công từ quá trình tái chế xốp PU phế thải theo con đường glycol phân và sau đó biến tính. Sản phẩm tái chế có các tính chất tương tự như sản phẩm polyol thương mại (dạng nguyên sinh) chế tạo theo phương pháp truyền thống. Nhóm đã tiến hành chế tạo xốp PU cứng tái sinh theo hai phương pháp đổ khuôn tạo tấm và phương pháp phun. Theo đó, sản phẩm polyol tái sinh có thể được sử dụng lên đến 40 % (% khối lượng) trong hỗn hợp polyol nguyên liệu và sản phẩm xốp tái sinh tạo thành có ngoại quan đạt yêu cầu, các đặc trưng của vật liệu cách nhiệt thậm chí còn được cải thiện một cách đáng kể: hệ số dẫn nhiệt và tỷ trọng thấp.

KEYWORDS

Glycolysis
PU foam waste
PU foam recycling
PU foam production

ABSTRACT

Polyurethane (PU) foam is increasingly used in refrigeration technology and construction with its outstanding sound and thermal insulation capabilities. The use of PU foam is higher and higher, and this leads the increasing of PU foam emission. Meanwhile there is no research on the recycling of waste PU foam in Vietnam currently. In this study, we used the recycling polyol product that was successfully made by our team from the process of recycling waste PU foam by glycolysis and then modified by natural oil. The recycling product has similar properties to the commercial product (origin polyol). As the result, the regenerative rigid PU foam was made by two methods: sheet molding and spray method. Accordingly, the recycling polyol can be used up to 40% (m/m) in the mixture with origin polyol. And the resulting regenerative rigid PU foam has good appearance, the specific characteristics of thermal insulation materials are improved significantly, it includes lower thermal conductivity and also density.

1. Giới thiệu

1.1. Đặt vấn đề

Hiện nay, việc sử dụng các loại xốp cách nhiệt ngày càng được phổ biến trong các công trình xây dựng. Trên thị trường có rất nhiều sản phẩm xốp thương mại như XPS (Extruded polystyrene), EPS (Expanded Polystyrene), PU (polyurethane)... tuy nhiên gần đây xốp PU là được sử dụng phổ biến hơn cả vì đa dạng trong thi công như: tạo tấm, tạo các panel, phun... do đó có thể linh động chọn các phương án thi công phù hợp.

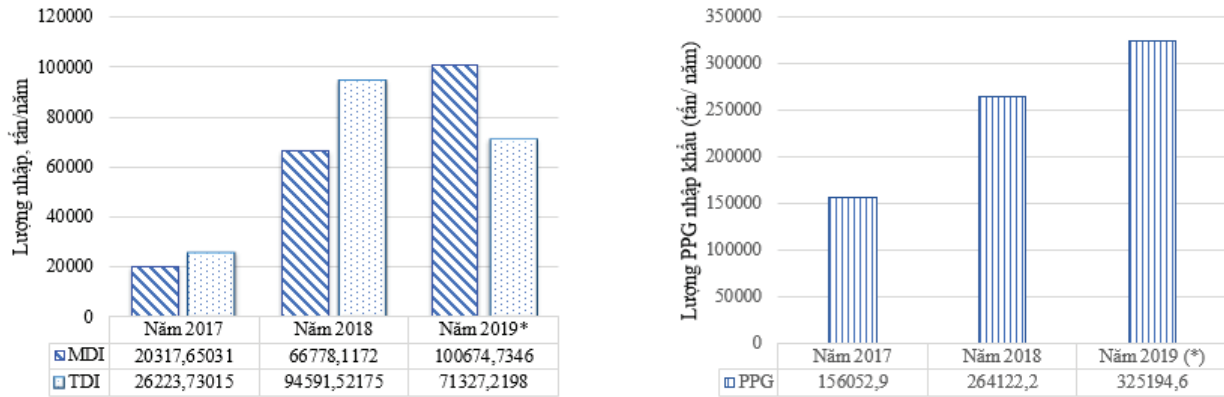
Trong những năm gần đây, có thể bắt gặp hình ảnh xốp PU phế thải được vứt bỏ chung với các loại rác thải sinh hoạt khác, sau

đó được công nhân môi trường tập kết đưa đi xử lý bằng phương pháp chôn lấp hoặc đốt bỏ [1]. Khi chôn lấp, với khối lượng riêng thấp của xốp gây nên sự lãng phí diện tích. Ngược lại với cấu trúc phân tử có C, H, N khi đốt bỏ ngoài CO₂ tạo thành còn có khả năng sinh ra khí độc NO_x, HCN [2] [3] gây ảnh hưởng đến môi trường. Qua các số liệu thu thập được từ Hải quan trong thời gian thực hiện đề tài, nhóm nghiên cứu nhận thấy nguyên vật liệu để sản xuất xốp PU như: Methylene diphenyl diisocyanate (MDI), Toluene diisocyanate (TDI), Polypropylene glycol (PPG) ngày càng tăng, chứng tỏ nhu cầu sử dụng loại vật liệu này ngày một lớn và tạo ra áp lực rất lớn trong xử lý rác thải.

*Liên hệ tác giả: luong.dtm@gmail.com

Nhận ngày 15/09/2022, sửa xong ngày 04/11/2022, chấp nhận đăng 10/01/2023

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.01.2023.432>



Hình 1. Lượng nguyên liệu nhập khẩu về Việt Nam phục vụ sản xuất xốp polyurethane.

Trên thế giới hiện nay cũng đã nghiên cứu và tồn tại ba phương pháp chủ yếu để tái chế xốp PU phế thải là:

- Tái chế vật lý: Sản lượng xốp PU phế thải được tái chế theo phương pháp là khoảng 10.000 – 20.000 tấn mỗi năm ở Tây Âu và 50.000 – 60.000 tấn mỗi năm ở Bắc Mỹ [4]. Phương pháp này không thay đổi cấu trúc hóa học của vật liệu polyurethane, xốp PU được xay nhỏ trộn với keo để kết dính thành xốp mới [5] [6]. Ưu điểm của phương pháp: khá đơn giản, chi phí thấp. Tuy nhiên, nhược điểm của công nghệ này là không thực tế tại Việt Nam vì nó đòi hỏi xốp PU phế thải có ít tạp chất (thường là phế thải trong quá trình sản xuất xốp).

- Tái chế tạo thành năng lượng: Phương pháp này có thể xử lý được PU có lẫn tạp chất cao nhưng nhiệt sinh ra khi đốt polyurethane tương đối thấp so với polyolefin (PE, PP, v.v.) chỉ bằng khoảng 80 % ngoài ra còn có thể tạo ra khí CO, NO_x, HCN [2] [3] rất độc như đã trình bày ở trên. Đây là phương pháp không được ứng dụng do các vấn đề khó khăn về thu hồi nhiệt, tốn kém về chi phí để giải quyết các vấn đề môi trường [4].

- Tái chế hóa học: PU phế thải được chuyển thành nguyên liệu thô, nguyên liệu này có thể thay thế một phần Polyol dùng để sản xuất xốp PU [2]. Nhược điểm của phương pháp này là công nghệ phức tạp và đòi hỏi chi phí đầu tư ban đầu cao. Tùy vào tác nhân phản ứng, phương pháp tái chế hóa học được chia ra làm nhiều phương pháp khác nhau [5] như sau:

- Phương pháp alcoholysis
- Phương pháp hydrolysis
- Phương pháp aminolysis
- Phương pháp glycolysis

Phương pháp này hiện đã được áp dụng tại một số nước phát triển trên thế giới. Điển hình như vào tháng 9 năm 1997, Philip Services và BASF đã đưa vào vận hành nhà máy tái chế polyurethane với công suất 4536 tấn mỗi năm tại Michigan, Detroit (Hoa Kỳ) [4]. Ngoài ra hợp tác giữa Evonik Industries AG (Essen, Đức) và The Vita Group đã sử dụng phương pháp hóa học để tái chế 30.000 tấn xốp mỗi năm [7].

Qua tham khảo các tài liệu cùng thảo luận và tư vấn với đối tác nghiên cứu của nhóm đề tài tại Hàn Quốc, nhóm tác giả lựa chọn phương pháp glycolysis để tái chế xốp PU phế thải tại Việt Nam.

1.2. Tái chế xốp polyurethane phế thải bằng phương pháp glycolysis

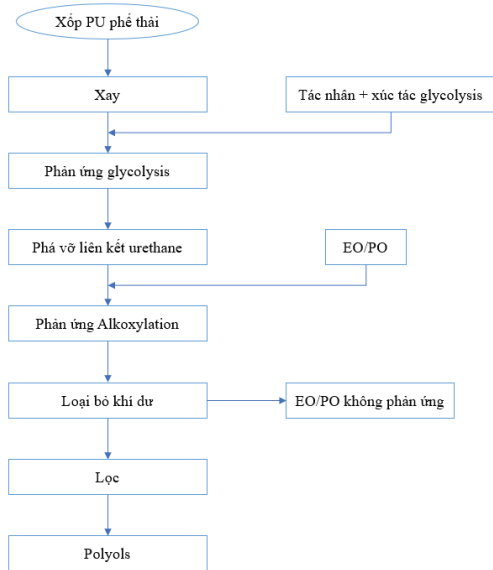
Trên thế giới hiện nay đã có một số nghiên cứu được công bố về tái chế xốp PU phế thải bằng phương pháp glycolysis, nguyên tắc chung của quá trình được trình bày tại Hình 2.

Các tác nhân được sử dụng trong các nghiên cứu thường là các glycol như: propylene glycol, ethylene glycol, hỗn hợp diethylene glycol và diethanolamine, glycerine... cùng với sự có mặt của một trong các xúc tác NaOH, KOH, CH₃COONa, CH₃COOK, Triethanolamine (TEA)... phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ từ 185 °C – 210 °C với môi trường trơ là khí N₂ [2].

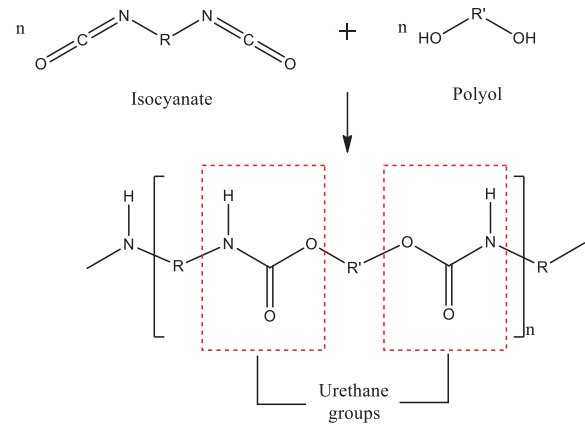
Sản phẩm của một quá trình glycolysis tại Hình 3 là một hỗn hợp tương đối phức tạp, gồm polyol chiếm đa số, các sản phẩm phụ (di/mono carbamate, amine), tác nhân glycol dư [8]. Trong sản phẩm có chứa một hàm lượng amine bậc một và hai do đó hoạt tính cao, khó khống chế khi phản ứng với isocyanate trong phản ứng tổng hợp xốp PU mới. Ngoài ra, khối lượng phân tử của polyol tái sinh thấp và chỉ số hydroxyl lúc này còn cao nên trong các nghiên cứu người ta tiến hành phản ứng Alkoxylation (Alkoxy hóa) với alkylene oxide như ethylene oxide (EO) hoặc propylene oxide (PO) [2].

Trong quá trình phản ứng Alkoxylation, EO và PO giúp chuyển hóa hỗn polyol tái sinh chứa các amine bậc một thành bậc hai và bậc hai thành bậc ba [2] [9], đồng thời phản ứng mở vòng EO và PO với các polyol mạch ngắn cùng một phần tác nhân dư tạo thành polyol mới có cấu trúc mạch phân tử lớn hơn dẫn đến làm giảm hoạt tính và tăng khối lượng phân tử của polyol tái sinh như được trình bày trong Hình 4.

Các alkylene oxide không phản ứng được loại bỏ bằng cách khử khí bằng quy trình chưng cất chân không. Hỗn hợp polyol tái sinh được lọc để loại bỏ các tạp chất, ví dụ như xốp không phản ứng, giấy, v.v., để thu được sản phẩm cuối cùng.



Hình 2. Quy trình tái chế xốp polyurethane bằng phương pháp glycolysis [2].



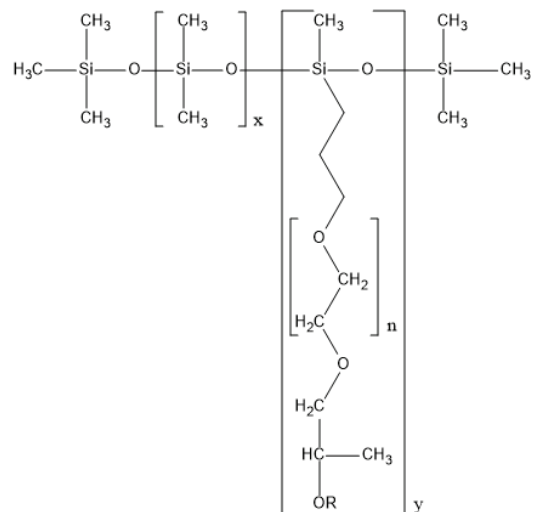
Hình 5. Phản ứng chính tổng hợp xốp polyurethane.

Ngoài hai nguyên liệu chính là isocyanate và polyol, để tổng hợp xốp PU cần phải có thêm một số nguyên liệu khác như: chất hoạt động bề mặt, tác nhân thổi, xúc tác...

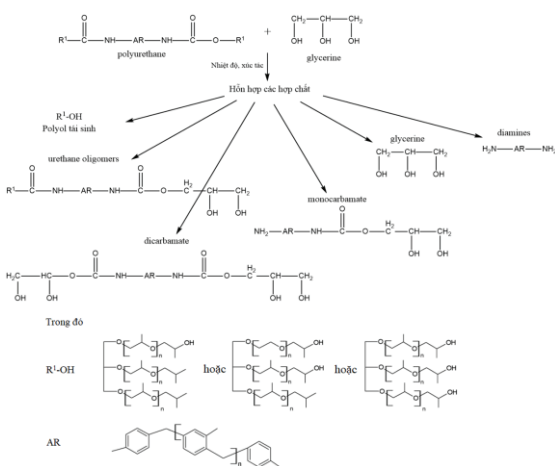
* Thành phần chất hoạt động bề mặt

Chất hoạt động bề mặt được sử dụng để biến tính bề mặt của polymer polyurethane. Chất hoạt động bề mặt thường sử dụng là dạng copolymer của polydimethylsiloxane-polyoxyalkylene, dầu silicon, ethylate nonylphenol và các hợp chất hữu cơ khác. Chất hoạt động bề mặt cũng có tác dụng như một “cầu nối” để khi sản phẩm xốp tạo thành chưa ổn định cấu trúc sẽ nhờ chất hoạt động bề mặt giữ cho sản phẩm không bị sập cấu trúc mạng.

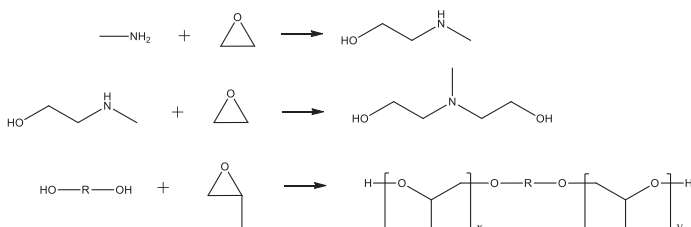
Trong sản xuất xốp polyurethane chúng được sử dụng để xử lý hóa các thành phần chất lỏng, điều chỉnh và ổn định kích thước bọt, ngăn chặn sự vỡ ra và co ngót của khối xốp, ngăn chặn sự hình thành các lỗ rỗng có kích thước lớn trên bề mặt xốp [10]. Đối với sản xuất polyurethane không bọt thì chất hoạt động bề mặt sử dụng để làm chất phá bọt, chất thấm ướt và loại bỏ các khuyết tật trên bề mặt sản phẩm. Chúng có thể biểu diễn dưới dạng như Hình 6.



Hình 6. Công thức cấu tạo của một chất hoạt động bề mặt [11].



Hình 3. Sản phẩm của quá trình glycolysis với tác nhân glycerine [8].



Hình 4. Phản ứng của EO/PO với các amine bậc 1, bậc 2 và polyol.

1.3. Tổng hợp, chế tạo xốp polyurethane

Xốp PU là vật liệu polymer được được tổng hợp từ phản ứng trùng ngưng giữa hai thành phần polyol và isocyanate (Hình 5).

* Thành phần chất trợ nở

Chất trợ nở là chất có khả năng tạo cấu trúc xốp thông qua quá trình tạo bọt trong các loại vật liệu trải qua quá trình hoá cứng hoặc chuyển pha.

Chất trợ nở được sử dụng phổ biến trong sản xuất xốp cách nhiệt PU là hydrochlorofluorocarbon (HCFC), chủ yếu là HCFC-141b (CH₃CCl₂F). Do HCFC là chất làm suy giảm tầng ozon và là khí nhà kính có tiềm năng làm nóng lên toàn cầu (GWP) gấp từ vài trăm đến vài ngàn lần so với khí cacbon dioxid (CO₂) [12] [13] nên sử dụng HCFC trong sản xuất xốp cách nhiệt dần dần bị loại trừ và thay thế bằng các chất trợ nở dễ cháy như Cyclo pentane (C₅H₁₀), Methyl formate (HCOOCH₃) [14].

- Cyclo pentane là hydrocarbon mạch vòng, bao gồm năm nguyên tử cacbon và mỗi nguyên tử cacbon liên kết với hai nguyên tử hydro. Ở điều kiện tiêu chuẩn, cyclo pentan là chất lỏng trong suốt, không màu với mùi tương tự như xăng. Điểm chớp cháy nhỏ hơn - 39 °C. Cyclo pentan có có tiềm năng suy giảm ozon (ODP) bằng không và tiềm năng nóng lên toàn cầu (GWP) thấp (GWP = 0,11) [15] [16].

- Methyl formate là chất lỏng không màu có mùi táo. Điểm chớp cháy nhỏ hơn - 32 °C. Methyl formate có tiềm năng suy giảm ozon bằng không và tiềm năng nóng lên toàn cầu bằng không [17] [18].

* Thành phần xúc tác

Chất xúc tác dùng trong sản xuất polyurethane có thể được phân loại thành hai bao gồm amin có tính bazơ và amin có tính axit. Các chất xúc tác mang tính acid bao gồm các muối alkyl của thiếc như dibutyltin Dilaurate ... chúng có chức năng như các acid Lewis yếu giúp xúc tác cho phản ứng hình thành liên kết urethane. Các chất xúc tác mang tính bazơ bao gồm các chất xúc tác amin điển hình như triethylenediamine (TEDA), dimethylcyclohexylamine (DMCHA), dimethylethanolamine (DMEA)...

Để lựa chọn chất xúc tác phù hợp, ngoài yếu tố xúc tác phản ứng tạo liên urethane giữa polyol và isocyanate người ta còn lựa chọn chất xúc tác phù hợp để xúc tác tạo bọt cho xốp được tạo thành giữa phản ứng giữa nước và isocyanate, hoặc phản ứng để tạo ra các cấu trúc vòng như polyisocyanurate để gia tăng độ rắn chắc cho xốp PU cứng [19] [20] [21].

2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu

2.1.1. Nguyên liệu sử dụng cho phản ứng glycolysis

- Xốp phế thải: nhóm nghiên cứu đã dùng xốp phế thải để thực hiện phản ứng glycolysis là loại xốp cứng thường sử dụng trong các tủ lạnh, panel cách nhiệt... được thu gom từ bãi phế thải hoặc các cơ sở sửa chữa tủ lạnh. Qua quá trình khảo sát các xốp tại các nguồn phế thải khác nhau tại Việt Nam, kết quả thu được đặc điểm của loại xốp này tương đối sạch, tạp chất phần lớn thường là các mảnh kim loại và đất đá. Các tạp chất có thể dễ dàng loại bỏ một cách thủ công đơn giản là rửa và tách thủ công sau đó sấy khô.



Hình 7. Xốp phế thải bị vứt bỏ tại bãi rác tự phát.

- Ethylene glycol có nguồn gốc từ Trung Quốc do công ty Xilong Scientific sản xuất, độ tinh khiết trên 99,5 %

- Xúc tác: Trong các nghiên cứu được thực hiện trước đó của nhóm đề tài thì xúc tác được lựa chọn cho quá trình là NaOH được sản xuất bởi công ty Duksan – Hàn Quốc có độ tinh khiết trên 97 %.

2.1.2. Nguyên liệu sử dụng cho phản ứng biến tính

Nguyên liệu được sử dụng cho quá trình biến tính là dầu đậu nành đã được epoxy hóa (ESO) có các tính chất như tại Bảng 1.

Bảng 1. Bảng thông số kỹ thuật dầu ESO.

Tính chất	Giá trị
Hàm lượng nước, %	≤ 0,15
Chỉ số acid, mg KOH/g	≤ 0,7
Tỷ trọng, ở 25 °C	0,982 đến 0,994
Độ nhớt, mPa.s ở 25 °C	350 đến 450

2.1.3. Nguyên liệu sản xuất xốp

* Polyol thương mại

- Loại polyol thương mại sử dụng trong phương án thi công phun là loại B12L được phân phối bởi công ty Tân Phú Minh với các thông số kỹ thuật được công bố tại Bảng 2.

Bảng 2. Bảng thông số kỹ thuật của polyol thương mại sử dụng

Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả
Độ nhớt ở 25 °C	mPa.s	150 ~350
Khối lượng riêng ở 25 °C	kg/m ³	1,15~1,25
Chỉ số Hydroxyl	mgKOH/g	280~360

- Loại polyol thương mại sử dụng trong phương án thi công tạo tấm là loại có tên VN440 do công ty TNHH Thương mại Kỹ thuật Việt Nguyên cung cấp.

- * Polyol tái sinh: là polyol được nhóm đề tài thực hiện và biến tính bởi dầu ESO với các thông số kỹ thuật như sau:

Bảng 3. Bảng thông số kỹ thuật của polyol tái sinh.

Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả
Độ nhớt ở 25 °C	mPa.s	> 4500
Khối lượng riêng ở 25 °C	g/cm ³	1,20 - 1,25
Chỉ số Hydroxyl	mgKOH/g	> 400

- * Isocyanate

- Isocyanate sử dụng trong phương án thi công phun là loại có tên thương mại: Wannate PM-200 Diisocyanate-Diphenylmethane (MDI) với các thông số kỹ thuật được công bố như sau:

Bảng 4. Bảng thông số kỹ thuật của isocyanate.

Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị
Độ nhớt tại 25 °C	mPa.s	150 - 250
Nhóm -NCO	%	30,5-32,0
Khối lượng riêng ở 25 °C	g/cm ³	1,220-1,250
Tinh axit (quy đổi thành HCl)	%	≤ 0,05
Ion Cl ⁻	%	≤ 0,2

- Isocyanate sử dụng trong phương án thi công tạo tấm loại có tên thương mại M200 do công ty TNHH Thương mại Kỹ thuật Việt Nguyên cung cấp.

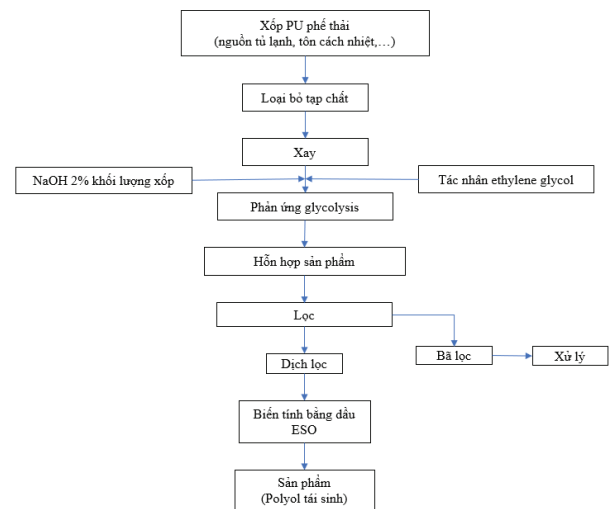
- * Chất hoạt động bề mặt được sử dụng có tên thương mại Silicone 2026 do công ty TNHH Thương mại Kỹ thuật Việt Nguyên cung cấp.
- * Chất trợ nở sử dụng là cyclo pentane có nguồn gốc từ Trung Quốc do công ty Xilong Scientific sản xuất.
- * Chất xúc tác là loại dimethylethanolamine (DMEA) có nguồn gốc từ Trung Quốc do công ty Xilong Scientific sản xuất.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Quy trình tái chế xốp polyurethane phế thải thành polyol tái sinh

Qua quá trình nghiên cứu từ năm 2019 đến 2021, nhóm nghiên cứu đã xây dựng quy trình tái chế xốp PU phế thải được trình bày tại Hình 8.

Xốp PU phế thải được thu gom sau đó loại bỏ các tạp chất như mảnh kim loại, đá, giấy, các loại dây điện, bùn đất... sau đó được xay nhỏ xuống dưới 6 mm để tiến hành phản ứng glycolysis. Quá trình glycolysis được thực hiện với tác nhân ethylene glycol và xúc tác NaOH (ở nhiệt độ và trong khoảng thời gian thích hợp). Sản phẩm tạo thành của quá trình glycolysis thay vì phản ứng với EO/PO như các nghiên cứu trước đây trên thế giới đã được nhóm đề tài thay thế bằng ESO. Lý do của sự thay thế này là do các alkylene oxide không phản ứng cần được loại bỏ bằng cách khử khí bằng quy trình chưng cất chân không, cùng với loại hóa chất này rất khó kiểm soát rò rỉ, cháy nổ với điều kiện hiện tại của Việt Nam.



Hình 8. Sơ đồ tái chế xốp polyurethane phế thải thành polyol tái sinh.

2.2.2. Đánh giá khả năng thay thế polyol thương mại trong thi công tạo tấm

Mẫu polyol thu được sau khi biến tính được tiến hành thay thế một phần polyol thương mại như cấp phối sau:

Bảng 5. Bảng cấp phối thử nghiệm đánh giá thay thế một phần polyol thương mại bằng polyol tái sinh.

Polyol (VN440)	Repolyol/ polyol tổng	Isocyanate/ polyol tổng (M200)	Xúc tác/ polyol tổng (DMEA)	Chất HDBM/ Polyol tổng (Silicone 2026)	Tác nhân trợ nở/ polyol (cyclopentane)
90 %	10 %	100 % (1:1)	0,5 %	2 %	15 %
80 %	20 %	100 % (1:1)	0,5 %	2 %	15 %
70 %	30 %	100 % (1:1)	0,5 %	2 %	15 %
60 %	40 %	100 % (1:1)	0,5 %	2 %	15 %
50 %	50 %	100 % (1:1)	0,5 %	2 %	15 %
40 %	60 %	100 % (1:1)	0,5 %	2 %	15 %

Để đánh giá chất lượng sản phẩm, nhóm đã đưa ra quy trình như sau:

- Sản phẩm sau khi chế tạo sẽ được đánh giá ngoại quan sau 24 giờ.

- Các sản phẩm có ngoại quan đạt yêu cầu sẽ được đánh giá về độ bền nén với sản phẩm không sử dụng polyol tái sinh.
- Sản phẩm có độ bền nén tương tự với xốp chỉ sử dụng polyol thương mại sẽ được kiểm tra hệ số dẫn nhiệt.

2.2.3. Đánh giá khả năng thay thế polyol thương mại trong thi công phun

Khác với polyol thương mại trong phương pháp thi công đổ tạo tấm, polyol được sử dụng để thi công phun đã được nhà sản xuất pha trộn sẵn các loại hóa chất phụ gia như: chất hoạt động bề mặt, xúc tác, tác nhân trợ nở... tùy vào mỗi nhà sản xuất tỷ lệ thay thế này sẽ khác nhau, tuy nhiên đặc điểm chung của các loại polyol này là thời gian tạo kem (cream time) và thời gian tạo gel ngắn. Đối với loại polyol B12L được sử dụng trong nghiên cứu nhóm đã thử nghiệm thành công trong phòng thí nghiệm và đưa ra công thức phối trộn như tại Bảng 6. Thời gian tạo kem và thời gian tạo gel của hỗn hợp polyol mới thu được lần lượt là 6 giây và 12 giây so với 3 – 7 giây và 9 – 14 giây như polyol nguyên bản của nhà cung cấp công bố.

Sau khi xác định được tỷ lệ thay thế trong phòng thí nghiệm, nhóm tiến hành thi công phun thử nghiệm tại một công trình để đánh giá khả năng cách nhiệt của sản phẩm xốp tái sinh.

Bảng 6. Bảng công thức phối trộn polyol tái sinh với loại thương mại B12L.

Polyol thương mại	Repolyol/ polyol tổng	Xúc tác/ repolyol (DMEA)	Chất HĐBM/repolyol (Silicone 2026)	Tác nhân trợ nở/repolyol (cyclopentane)
90 %	10 %	0	0	0



Hình 9. Hình ảnh thi công phun xốp cách nhiệt.

Khả năng cách nhiệt được đánh giá bằng cách đo nhiệt độ trên và dưới mái tôn sau khi phun với một mái tôn đối chứng (chưa được phun) gần đó.

- * Thiết bị, dụng cụ sử dụng
 - Thiết bị đo nhiệt độ, độ ẩm phòng thí nghiệm (ISOLab) đã được hiệu chuẩn
 - Thiết bị đo nhiệt độ bề mặt (Omron MC-720) được hiệu chuẩn nội bộ
 - Thiết bị hiệu chuẩn nhiệt độ với 12 kênh đo khác nhau, sử dụng cặp nhiệt điện loại K (hãng HIOKI - Thuộc phòng hiệu chuẩn thiết bị, được liên kết chuẩn với chuẩn quốc gia)
 - * Phương pháp đo
 - Sử dụng thiết bị ISOLab để xác định độ ẩm tương đối trong không khí
 - Thiết bị đo nhiệt độ bề mặt của Omron được sử dụng để kiểm tra xem đầu đo nhiệt của thiết bị hiệu chuẩn đã tiếp xúc chuẩn với bề mặt cần đo nhiệt độ hay chưa bằng cách xác định giá trị nhiệt độ bề mặt nơi đặt đầu dò và nhiệt độ hiển thị trên thiết bị hiệu chuẩn, mỗi 10 phút được kiểm tra lại một lần
 - Nhiệt độ của quá trình được ghi chép lại theo nhiệt độ của thiết bị hiệu chuẩn.
 - Thời gian thực hiện phép đo từ 11 h đến 15 h vào những ngày nắng, mỗi 30 phút lấy số liệu một lần.
 - Lặp lại phép đo 5 ngày để đánh giá độ ổn định của giá trị.
 - Các kênh đo lần lượt là:

- Kênh 1: Nhiệt độ bên trên bề mặt mái tôn đối chứng
- Kênh 2: Nhiệt độ bên dưới bề mặt mái tôn đối chứng
- Kênh 3: Nhiệt độ môi trường dưới mái tôn đối chứng cách mặt đất 1,5 m
- Kênh 4: Nhiệt độ bên trên bề mặt mái tôn đã phun xốp
- Kênh 5: Nhiệt độ bên dưới bề mặt mái tôn đã phun xốp
- Kênh 6: Nhiệt độ môi trường dưới mái tôn đã phun xốp cách mặt đất 1,5 m
- Kênh 7: Nhiệt độ môi trường
- Kênh 8 và kênh 9 được thay đổi các vị trí khác nhau để đối chứng



Hình 10. Thiết bị trong thử nghiệm xác định khả năng cách nhiệt của sản phẩm.

3. Kết quả và thảo luận

3.1.1. Kết quả tái chế xốp polyurethane phế thải thành polyol tái sinh

Sản phẩm của quá trình glycolysis là hỗn hợp polyol (chiếm phần lớn) có chỉ số hydroxyl tương đối cao [2] trong khoảng 750 đến 1200 mg KOH/g, điều này cũng phù hợp với các nghiên cứu trên thế giới [2] [22]. Nhóm nghiên cứu tiếp tục biến tính hỗn hợp polyol này bằng ESO thu được kết quả là hỗn hợp polyol tái sinh có chỉ số hydroxyl trong khoảng > 400 mg KOH/g, độ nhớt xác định tại 25 °C có kết quả > 4500 mPa.s, khối lượng riêng 1,20 – 1,25 g/cm³. Kết quả của sản phẩm này khá tương đồng với các polyol thương mại mà nhóm đã tìm hiểu trên thị trường.

3.1.2. Kết quả đánh giá khả năng thay thế polyol thương mại trong thi công tạo tấm

Sau khi tiến hành tạo tấm, với hàm lượng thay thế là 50 và 60 % polyol thương mại, tấm tạo thành không có sự ổn định về kích thước thậm chí cấu trúc xốp bị sập (Hình 11), do đó việc thay thế hàm lượng polyol tái sinh tối đa là 40 %.

Kết quả độ bền nén được thể hiện trên Bảng 6, có thể thấy kết quả của các mẫu thay thế một phần không có sự thay đổi quá rõ rệt so với mẫu không thay thế. Nhóm nghiên cứu đã lựa chọn tỷ lệ thay thế 40% để sản xuất thử và xác định hệ số dẫn nhiệt của những tấm này làm cơ sở so sánh với tấm sử dụng polyol thương mại.

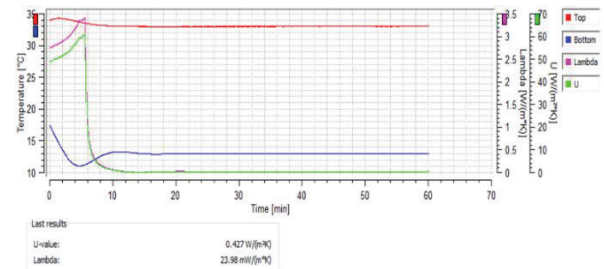


Hình 11. Tấm xốp tạo thành khi thay thế 50 và 60 % polyol thương mại.

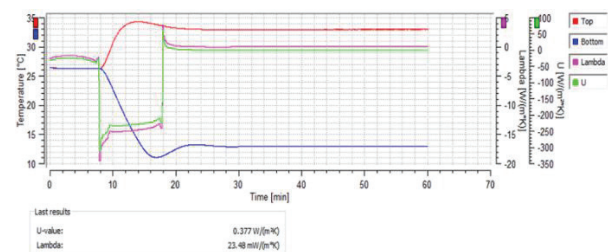
Bảng 6. Cường độ chịu nén của mẫu xốp khi thay thế từ 10 đến 40 % polyol thương mại.

Tỷ lệ thay thế polyol thương mại (%)	Cường độ chịu nén (kPa)
0	317
10	325
20	336
30	316
40	282

Hệ số dẫn nhiệt (Hình 12, Hình 13) được xác định tại Viện Vật liệu xây dựng, kết quả cho thấy rằng với cùng một phương pháp thi công sản xuất thì tấm sử dụng 40 % polyol tái sinh không khác gì so với tấm chỉ sử dụng polyol thương mại (23,48 và 23,98 mW/m.K).



Hình 12. Kết quả thử nghiệm hệ số dẫn nhiệt của mẫu chỉ sử dụng polyol thương mại.



Hình 13. Kết quả thử nghiệm hệ số dẫn nhiệt của mẫu sử dụng 40 % polyol tái sinh.

Kết quả thu được trong thi công tạo tấm có thể thấy được là lượng polyol tái sinh của sản phẩm đề tài này tối đa có thể thay thế là 40 %, điều này cũng phù hợp với nghiên cứu trước đó trên thế giới [2] [22].

3.1.3. Kết quả đánh giá khả năng cách nhiệt của xốp polyurethane phun trên mái tôn

Các giá trị trong bảng được ký hiệu như sau:

- Kênh 1: Nhiệt độ bên trên bề mặt mái tôn đối chứng
 - Kênh 2: Nhiệt độ bên dưới bề mặt mái tôn đối chứng
 - Kênh 3: Nhiệt độ môi trường của mái tôn đối chứng cách mặt đất 1,5 m
 - Kênh 4: Nhiệt độ bên trên bề mặt mái tôn đã phun xốp
 - Kênh 5: Nhiệt độ bên dưới bề mặt mái tôn đã phun xốp
 - Kênh 6: Nhiệt độ môi trường bên dưới mái tôn đã phun xốp cách mặt đất 1,5 m
 - Kênh 7: Nhiệt độ môi trường
- Δ_{12} là chênh lệch nhiệt độ của mái tôn đối chứng
 Δ_{45} là chênh lệch nhiệt độ của mái tôn được phun xốp cách nhiệt
 Δ_{37} là chênh lệch nhiệt độ môi trường bên dưới mái tôn đối chứng với nhiệt độ môi trường bên ngoài
 Δ_{67} là chênh lệch nhiệt độ môi trường của mái tôn đã phun xốp cách nhiệt với nhiệt độ môi trường bên ngoài

Δ_{25} là chênh lệch nhiệt độ bên dưới giữa mái tôn đối chứng và mái tôn đã phun xốp cách nhiệt.

Các giá trị số thứ tự từ 1 đến 9 tương ứng với các giờ đọc nhiệt độ lần lượt từ 11h00 đến 15h00 (Mỗi 30 phút đọc giá trị một lần).

Bảng 7. Kết quả khảo sát đánh giá hiệu quả cách nhiệt ngày thứ 1.

STT	Độ ẩm (%)	Nhiệt độ tại các kênh (°C)							Δ_{12}	Δ_{45}	Δ_{37}	Δ_{67}	Δ_{25}
		1	2	3	4	5	6	7					
1	73	65,2	53,0	33,3	76,9	40,8	30,6	34,6	12,2	36,1	-1,3	-4,0	12,2
2	72	67,3	57,9	33,4	75,6	41,6	31,7	34,8	9,4	34,0	-1,4	-3,1	16,3
3	65	68,9	58,8	33,8	75,4	42,0	31,4	35,0	10,1	33,4	-1,2	-3,6	16,8
4	64	66,2	57,1	33,2	74,1	41,5	32,4	35,4	9,1	32,6	-2,2	-3,0	15,6
5	67	64,7	52,5	34,0	77,9	39,5	32,1	35,8	12,2	38,4	-1,8	-3,7	13,0
6	68	63,8	51,9	35,2	72,2	42,7	31,7	36,2	11,9	29,5	-1,0	-4,5	9,2
7	75	64,0	51,0	35,4	77,5	41,4	33,4	36,4	13,0	36,1	-1,0	-3,0	9,6
8	64	65,1	52,4	34,5	75,2	44,7	32,4	36,6	12,7	30,5	-2,1	-4,2	7,7
9	68	67,2	57,5	35,0	76,2	44,9	32,7	36,6	9,7	31,3	-1,6	-3,9	12,6
Chênh lệch nhiệt độ lớn nhất									13,0	38,4	2,2	4,5	16,8
Chênh lệch nhiệt độ nhỏ nhất									9,1	29,5	1,0	3,0	7,7

Bảng 8. Kết quả khảo sát đánh giá hiệu quả cách nhiệt ngày thứ 2.

STT	Độ ẩm (%)	Nhiệt độ tại các kênh (°C)							Δ_{12}	Δ_{45}	Δ_{37}	Δ_{67}	Δ_{25}
		1	2	3	4	5	6	7					
1	67	67,6	57,0	32,1	78,9	43,8	31,2	33,5	10,6	35,1	-2,5	-3,4	13,2
2	60	63,4	51,9	33,2	73,3	40,5	30,7	35,0	11,5	32,8	-1,8	-4,3	11,4
3	56	68,2	58,1	33,0	75,4	42,9	31,7	35,4	10,1	32,5	-2,4	-3,7	15,2
4	75	67,0	55,2	33,9	79	42,5	32,1	35,8	11,8	36,5	-1,9	-3,7	12,7
5	65	65,9	54,1	34,7	78,7	44,1	32,0	36,2	11,8	34,6	-1,5	-4,2	10,0
6	67	67,4	56,5	34,6	72,1	46,2	33,0	36,5	10,9	25,9	-1,9	-3,5	10,3
7	56	65,1	53,9	34,8	72,8	44,0	33,6	36,9	11,2	28,8	-2,1	-3,3	9,9
8	59	64,1	53,9	35,6	72,4	40,5	33,1	37,2	10,2	31,9	-1,6	-4,1	13,4
9	71	65,7	55,9	35,9	78,5	39,7	32,9	37,3	9,8	38,8	-1,4	-4,4	16,2
Chênh lệch nhiệt độ lớn nhất									11,8	38,8	2,5	4,4	16,2
Chênh lệch nhiệt độ nhỏ nhất									9,8	25,9	1,4	3,3	9,9

Bảng 9. Kết quả khảo sát đánh giá hiệu quả cách nhiệt ngày thứ 3.

STT	Độ ẩm (%)	Nhiệt độ tại các kênh (°C)							Δ_{12}	Δ_{45}	Δ_{37}	Δ_{67}	Δ_{25}
		1	2	3	4	5	6	7					
1	56	66,2	55,9	32,5	77,9	41,7	30,6	33,9	10,3	36,2	-2,1	-4,0	14,2
2	63	65,0	53,7	32,5	78,6	43,1	30,5	34,7	11,3	35,5	-2,2	-4,2	10,6
3	65	63,3	50,5	33,2	74,6	39,9	30,5	34,7	12,8	34,7	-1,5	-4,2	10,6
4	72	65,9	55,1	33,8	72,5	43,4	30,6	35,1	10,8	29,1	-1,3	-4,5	11,7
5	63	62,0	51,1	33,0	77,5	39,9	30,8	35,2	10,9	37,6	-2,2	-4,4	11,2
6	63	66,7	56,2	32,8	77,9	39,6	31,3	35,3	10,5	38,3	-2,5	-4,0	16,6
7	62	66,5	56,4	34,3	75,1	43,5	31,5	35,3	10,1	31,6	-1,0	-3,8	12,9
8	60	65,1	53,5	33,0	72	39,4	31,4	35,3	11,6	32,6	-2,3	-3,9	14,1
9	57	63,7	54,2	33,4	77,1	43,4	31,8	35,5	9,5	33,7	-2,1	-3,7	10,8
Chênh lệch nhiệt độ lớn nhất									12,8	38,3	2,5	4,5	16,6
Chênh lệch nhiệt độ nhỏ nhất									9,5	29,1	1,0	3,7	10,6

Bảng 10. Kết quả khảo sát đánh giá hiệu quả cách nhiệt ngày thứ 4.

STT	Độ ẩm (%)	Nhiệt độ tại các kênh (°C)							Δ_{12}	Δ_{45}	Δ_{37}	Δ_{67}	Δ_{25}
		1	2	3	4	5	6	7					
1	59	63,4	52,6	33,1	72,3	43,7	30,5	34,8	10,8	28,6	-1,5	-4,1	8,9
2	73	69,0	58,9	33,4	77	39,1	31,5	34,9	10,1	37,9	-1,5	-3,4	19,8
3	67	68,4	59,3	33,8	76,7	47,4	31,6	35,0	9,1	29,3	-1,2	-3,4	11,9
4	70	65,8	55,6	32,8	78,5	45,4	31,5	35,1	10,2	33,1	-2,3	-3,6	10,2
5	72	62,4	52,5	32,8	78,6	40,1	31,9	35,2	9,9	38,5	-2,4	-3,3	12,4
6	57	64,6	54,1	33,4	77,1	43,8	31,6	35,6	10,5	33,3	-2,2	-4,0	10,3
7	67	66,6	55,6	33,8	72,4	41,9	32,5	35,6	11,0	30,5	-1,8	-3,1	13,7
8	72	68,2	56,3	34,2	74,3	46,1	32,5	35,8	11,9	28,2	-1,6	-3,3	10,2
9	75	66,3	56,5	34,4	76,9	47,3	31,9	35,8	9,8	29,6	-1,4	-3,9	9,2
Chênh lệch nhiệt độ lớn nhất									11,9	38,5	2,4	4,1	19,8
Chênh lệch nhiệt độ nhỏ nhất									9,1	28,2	1,2	3,1	8,9

Bảng 11. Kết quả khảo sát đánh giá hiệu quả cách nhiệt ngày thứ 5.

STT	Độ ẩm (%)	Nhiệt độ tại các kênh (°C)							Δ_{12}	Δ_{45}	Δ_{37}	Δ_{67}	Δ_{25}
		1	2	3	4	5	6	7					
1	67	67,6	55,5	32,7	75,7	47,8	31,6	34,1	12,1	27,9	-1,9	-3,0	7,7
2	59	65,4	55,8	33,6	73,5	47,0	30,5	34,8	9,6	26,5	-1,2	-4,3	8,8
3	59	65,5	54,4	33,4	77,3	39,6	30,6	34,8	11,1	37,7	-1,4	-4,2	14,8
4	56	67,2	57,6	32,8	78,7	46,5	30,4	34,8	9,6	32,2	-2,0	-4,4	11,1
5	75	65,7	55,8	33,0	78,1	47,0	31,5	35,2	9,9	31,1	-2,2	-3,7	8,8
6	66	68,7	55,8	33,2	72,2	47,9	32,0	35,4	12,9	24,3	-2,2	-3,4	7,9
7	69	66,1	56,6	33,2	75	46,0	31,9	35,7	9,5	29,0	-2,5	-3,8	10,6
8	59	66,2	54,4	34,3	77,8	43,2	32,6	36,0	11,8	34,6	-1,7	-3,4	11,2
9	64	68,3	56,0	34,5	73,5	44,6	32,5	36,3	12,3	28,9	-1,8	-3,8	11,4
Chênh lệch nhiệt độ lớn nhất									12,9	37,7	2,5	4,4	14,8
Chênh lệch nhiệt độ nhỏ nhất									9,5	24,3	1,2	3,0	7,7

Với điều kiện quan trắc vào những ngày nắng có độ ẩm tương đối nằm trong khoảng từ 55 đến 75 % vậy nên có thể kết hợp so sánh kết quả số liệu tại các Bảng 7 đến Bảng 11 để đánh giá sự ổn định của quá trình đo đạc. Qua kết quả khảo sát tại các Bảng 7 đến Bảng 11 có thể thấy nhiệt độ chênh lệch giữa mặt trên của mái tôn đối chứng Δ_{12} nằm trong khoảng từ 9 đến 13 °C, nhiệt độ chênh lệch giữa mặt trên của mái tôn được phun xốp Δ_{45} nằm trong khoảng từ 24 đến 39 °C. Tuy nhiên, nhiệt độ phần mái sau khi phun cao hơn hẳn so với nhiệt độ phần mái trước khi phun. Điều này có thể giải thích do tấm tôn là vật liệu kim loại nên khả năng dẫn nhiệt cao hơn do đó nhiệt độ được tản nhanh hơn. Nhiệt độ phía bên dưới mái tôn đã phun xốp lại thấp hơn hẳn, đặc biệt, có những thời điểm nhiệt độ chênh lệch với mái tôn đối chứng Δ_{25} lên đến 19,8 °C. Có thể thấy, tuy nhiệt độ phía bên trên mái cao hơn hẳn so với mái tôn đối chứng nhưng nhờ độ dẫn

nhiệt thấp, phần mái phía dưới lại có nhiệt độ thấp hơn chứng tỏ khả năng cách nhiệt hiệu quả của xốp PU.

Về nhiệt độ môi trường bên dưới mái tôn, chênh lệch nhiệt độ khi đo ở độ cao cách nền 1,5 m cho ta kết quả Δ_{37} và Δ_{67} lần lượt trong các khoảng là 1,0 đến 2,5 °C và 3,0 đến 4,5 °C. Nhiệt độ này chênh nhau không nhiều do phòng sinh hoạt bình thường và mở cửa nên không khí được lưu thông liên tục trao đổi nhiệt với nhiệt độ bên ngoài. Kết hợp với nhiệt độ phía dưới mái tôn thấp hơn hẳn sau khi phun xốp cách nhiệt thì điều này có ý nghĩa lớn trong việc tiết kiệm năng lượng trong trường hợp sử dụng điều hòa nhiệt độ.

Dựa vào Bảng 12 có thể thấy nhiệt độ chênh lệch giữa các ngày luôn nằm trong một khoảng nhất định (Δ_{min} , Δ_{max}), chứng tỏ khả năng cách nhiệt của lớp xốp là ổn định.

Bảng 12. Bảng chênh lệch nhiệt độ nhỏ nhất và lớn nhất giữa các ngày

	Δ_{12min}	Δ_{12max}	Δ_{45min}	Δ_{45max}	Δ_{37min}	Δ_{37max}	Δ_{67min}	Δ_{67max}	Δ_{25min}	Δ_{25max}
Ngày 1	9,1	13,0	29,5	38,4	1,0	2,2	3,0	4,5	7,7	16,8
Ngày 2	9,8	11,8	25,9	38,8	1,4	2,5	3,3	4,4	9,9	16,2
Ngày 3	9,5	12,8	29,1	38,3	1,0	2,5	3,7	4,5	10,6	16,6
Ngày 4	9,1	11,9	28,2	38,5	1,2	2,4	3,1	4,1	8,9	19,8
Ngày 5	9,5	12,9	24,3	37,7	1,2	2,5	3,0	4,4	7,7	14,8

4. Kết luận

Qua quá trình nghiên cứu nhóm đề tài đã đưa ra được quy trình tái chế xốp polyurethane phế thải thông qua phản ứng glycolysis, ngoài ra nhóm đã thành công trong việc biến tính hỗn hợp sản phẩm glycolysis bằng ESO mà trên thế giới chưa có nghiên cứu nào được thực hiện. Sản phẩm sau khi biến tính là một hỗn hợp polyol tái sinh có các tính chất đặc trưng như độ nhớt, chỉ số hydroxyl lần lượt là trên 4500 mPa.s và trên 400 mg KOH/g, tương tự như một số polyol thương mại: DSU-430, H4110, Sucrose Base Polyether Polyol (Rigid 4110) [23] [24] [25]. Về khả năng thay thế khi thi công tạo tấm với việc thay thế 40 % polyol thương mại đã thu được sản phẩm có khả năng cách nhiệt, độ bền nén tương đương với sản phẩm không sử dụng polyol tái sinh.

Đối với thử nghiệm phun xốp PUR lên mái công trình tại hiện trường, chênh lệch nhiệt độ giữa trong phòng và môi trường bên ngoài không đáng kể: trước khi phun chỉ khoảng 1,0 đến 2,5 °C; sau khi phun là 3,0 đến 4,5 °C; tuy nhiên chênh lệch nhiệt độ giữa mặt dưới và mặt trên đã phun xốp của mái tôn có thời điểm lên tới 19,8 °C, điều này có ý nghĩa lớn trong tiết kiệm năng lượng khi sử dụng điều hòa nhiệt độ.

Lời cảm ơn

Tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính của Bộ Khoa học và Công nghệ cho đề tài “Nghiên cứu tái chế Polyurethane phế thải làm nguyên liệu để chế tạo vật liệu cách nhiệt”, mã số NĐT.53.KR/19.

Tài liệu tham khảo

[1]. vovgiaothong.vn, “Không tái chế được, đừng ‘đua’ với xốp.” <https://vovgiaothong.vn/khong-tai-che-duoc-dung-dua-voi-xop-d17079.html> (accessed Sep. 29, 2022).

[2]. A. Sheel and D. Pant, “Chemical Depolymerization of Polyurethane Foams via Glycolysis and Hydrolysis,” in *Recycling of Polyurethane Foams*, Elsevier, 2018, pp. 67–75. doi: 10.1016/B978-0-323-51133-9.00006-1.

[3]. S. T. McKenna and T. R. Hull, “The fire toxicity of polyurethane foams,” *Fire Sci. Rev.*, vol. 5, no. 1, p. 3, Apr. 2016, doi: 10.1186/s40038-016-0012-3.

[4]. M. M. A. Nikje, A. B. Garmarudi, and A. B. Idris, “Polyurethane Waste Reduction and Recycling: From Bench to Pilot Scales,” p. 29.

[5]. A. Shinko, “Introduction to Mechanical Recycling and Chemical Depolymerization,” in *Recycling of Polyurethane Foams*, Elsevier, 2018, pp. 45–55. doi: 10.1016/B978-0-323-51133-9.00004-8.

[6]. J. Datta, E. Glowńska, and M. Wloch, “Mechanical Recycling via Regrinding, Rebonding, Adhesive Pressing, and Molding,” in *Recycling of Polyurethane Foams*, Elsevier, 2018, pp. 57–65. doi: 10.1016/B978-0-323-51133-9.00005-X.

[7]. “Evonik develops new chemical recycling process for polyurethane foam,” *Chemical Engineering*, Nov. 11, 2021. <https://www.chemengonline.com/evonik-develops-new-chemical-recycling-process-for-polyurethane-foam/> (accessed Oct. 19, 2022).

[8]. P. Koczyńska, T. Calvo-Correas, A. Eceiza, and J. Datta, “Synthesis and characterisation of polyurethane elastomers with semi-products obtained from polyurethane recycling,” *Eur. Polym. J.*, vol. 85, pp. 26–37, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.09.063.

[9]. S. Okumoto and S. Yamabe, “Computational study of epoxy-amine reactions,” *J. Comput. Chem.*, vol. 24, no. 2, pp. 244–253, 2003, doi: 10.1002/jcc.10138.

[10]. D. Randall and S. Lee, Eds., *The Polyurethanes Book*, 1st edition. Everberg, Belgium: Wiley, 2003.

[11]. H. Grünbauer *et al.*, “Rigid Polyurethane Foams,” in *Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*, 2004. doi: 10.1201/9780203506141.ch7.

[12]. D. K. Papanastasiou, A. Beltrone, P. Marshall, and J. B. Burkholder, “Global warming potential estimates for the C₁F₂ and C₁F₃ hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) included in the Kigali Amendment to the Montreal Protocol,” *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 18, no. 9, pp. 6317–6330, May 2018, doi: 10.5194/acp-18-6317-2018.

[13]. “Global-Warming-Potential-Values (Feb 16 2016)_1.pdf.” Accessed: Sep. 28, 2022. [Online]. Available: https://www.ghgprotocol.org/sites/default/files/ghgp/Global-Warming-Potential-Values%20%28Feb%2016%202016%29_1.pdf

[14]. “TCVN 13334:2021 Xốp cách nhiệt polyuretan (PU) sử dụng chất trợ nở dễ cháy – Yêu cầu về an toàn trong sản xuất.”

[15]. tcct, “Nghiên cứu chế tạo vật liệu xốp cứng polyurethane sử dụng tác nhân tạo bọt vật lý cyclopentane thân thiện với môi trường,” *Tap chí Công Thương*, Nov. 18, 2017. <https://tapchicongthuong.vn/bai-viet/nghien-cuu-che-tao-vat-lieu-xop-cung-polyurethane-su-dung-tac-nhan-tao-bot-vat-ly-cyclopentane-than-thien-voi-moi-truong-50577.htm> (accessed Sep. 09, 2022).

[16]. Z. Ge, J. Li, Y. Duan, Z. Yang, and Z. Xie, “Thermodynamic Performance Analyses and Optimization of Dual-Loop Organic Rankine Cycles for Internal Combustion Engine Waste Heat Recovery,” *Appl. Sci.*, vol. 9, p. 680, Feb. 2019, doi: 10.3390/app9040680.

- [17]. "Methyl Formate - an overview | ScienceDirect Topics."
<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/methyl-formate>
 (accessed Sep. 09, 2022).
- [18]. Y. P. Handa and G. A. Francis, "Polyolefin foams made with methyl formate-based blowing agents," EP1994086A2, Nov. 26, 2008 Accessed: Sep. 09, 2022. [Online]. Available:
<https://patents.google.com/patent/EP1994086A2/en>
- [19]. "Jeffcat Amine Catalysts for the Polyurethane Industry." Nov. 29, 2007.
- [20]. "Building quality with Air Products trimerisation catalysts." 2006.
- [21]. "Fomrez Tin Catalysts for Polyurethane Applications."
- [22]. P. Zhu *et al.*, "Glycolysis recycling of rigid waste polyurethane foam from refrigerators," *Environ. Technol.*, vol. 35, no. 21, pp. 2676–2684, Nov. 2014, doi: 10.1080/09593330.2014.918180.
- [23]. "Polyether Polyol For Rigid Foam." https://en.china-polyol.com/products/polyether_polyol_for_rigid_foams/polyether_polyol_f_or_rigid_foam_product.html (accessed Oct. 20, 2022).
- [24]. "Sucrose based polyether polyol_HONGBAOLI GROUP CO., LTD."
<http://en.hongbaoli.com/intro/34.html> (accessed Oct. 20, 2022).
- [25]. "Rigid Foam polyols – Sky Lead Enterprise Limited."
http://www.skyleadchem.com/?page_id=8048 (accessed Oct. 20, 2022).