

废旧聚氨酯硬泡的解交联研究^{*}

许乾慰^{1,2} 王江华² 李光明³

(1. 先进土木材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804;

3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 采用二乙醇胺作为解交联剂, 将废旧聚氨酯(WPUR)硬泡在HAAKE流变仪中进行化学降解, 并采用傅里叶转换红外光谱(FTIR)、差示扫描量热分析和凝胶含量测试等分析手段, 研究了解交联剂、加工温度和加工时间对降解产物结构的影响。结果表明, 当WPUR硬泡与二乙醇胺质量比为10:1时, 随着加工温度的升高, WPUR硬泡的降解速率加快。当加工温度由170℃升到220℃, 流变曲线达到平衡的时间从30 min缩短到9 min, WPUR硬泡的凝胶含量由74.2%降到45.4%。FTIR分析证实了降解产物为带有氨基和羟基的解交联的PUR。在200℃下, 当WPUR硬泡与二乙醇胺质量比为5:1时, 把加工时间进一步延长至30 min, 则WPUR硬泡的凝胶含量由91.4%下降到3.6%, 降解产物的玻璃化转变温度由75℃下降至36℃, 间接证明WPUR硬泡的交联结构已基本解除。

关键词 废旧聚氨酯硬泡 二乙醇胺 解交联 凝胶含量 HAAKE流变仪

聚氨酯(PUR)硬泡由于具有隔热保温功能, 大量应用于建筑、冷冻设备保温绝热领域。与此同时, 在PUR硬泡的生产与使用过程中产生了大量废弃物, 对环境造成了很大的压力。因此, 废旧PUR硬泡的回收利用是迫切需要解决的课题^[1-2]。目前PUR硬泡的回收利用方法主要分为能量回收方法、物理回收方法和化学回收方法^[3]。能量回收法即焚烧回收热能, 但如果在焚烧过程中燃烧不完全将会产生有害气体, 对大气造成污染, 所以人们对焚烧法的反对呼声不断高涨^[4]。物理回收包括粘合加压成型、挤出成型、用作填料等, 方法简便, 但所得制品的综合性能通常较差^[5-6]。化学回收法有醇解法^[7]、胺解法^[8]、醇胺法^[9]、磷酸酯法^[10]、水解法^[11]等。水解法需在高温高压条件下进行, 反应不易控制。磷酸酯法的反应活性不高, 机理复杂。醇解法主要用来回收多元醇, 一般采用低分子醇作降解剂, 它与水解法的反应机理有些相近, 但降解条件比较温和。胺解法由于胺基的反应性强, PUR泡沫在含有胺基的化合物作用下很容易分解生成含有羟基及胺基的化合物, PUR泡沫可以在较低的温度下降解。链醇胺中由于既有羟基, 又有胺基, 醇胺法结合了醇解法和胺解法的特点, 降解工艺简单, 且条件温和。充分降解后得到可以重新利用的低聚物或小分子化合物, 常用来重新制备PUR, 从而实现废弃物的循环利用^[12]。

笔者在HAAKE流变仪中用二乙醇胺作为解交联剂对废旧PUR(WPUR)硬泡进行降解, 研究了温度、时间等加工条件对产物降解程度的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

WPUR: 废旧隔热保温板, 上海塑料制品工业公司;

二乙醇胺(DEA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 化学纯, 国药化学集团。

1.2 仪器及设备

HAAKE流变仪: RC-90型, 德国HAAKE公司;

差示扫描量热(DSC)仪: MDSC-Q100, 美国TA公司;

傅里叶转换红外光谱(FTIR)测试仪: Equinox型, 德国Bruker公司。

1.3 试样制备

WPUR硬泡的密度为0.03 g/cm³, 先将其粉碎成粒径为0.5 mm的颗粒, 然后在平板硫化机20 GPa作用力下常温强制压缩, 压缩后密度约为0.8 g/cm³, 再剪切成1 cm左右的小颗粒, 烘干待用。

取50 g WPUR置入HAAKE转矩流变仪混合物中, 然后滴加DEA, 转子转速设定为50 r/min。WPUR硬泡降解前后的结构如图1所示。

1.4 性能测试

(1) 凝胶含量测试: 参照ASTM D2765, 取不同加工时间下得到的PUR, 称重(m_0), 用滤纸包好, 取一定量的DMF置于三口瓶中, 120℃下抽提回流6 h, 然后烘干至恒重, 称重(m_1), 以 m_1/m_0 计算凝胶

^{*} 国家科技支撑计划项目(2008BAC46B02)

收稿日期: 2010-12-12

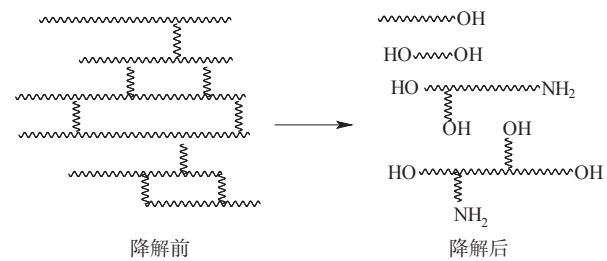


图1 WPUR硬泡降解前后的示意图

含量。每组凝胶含量测试进行3次,取平均值。

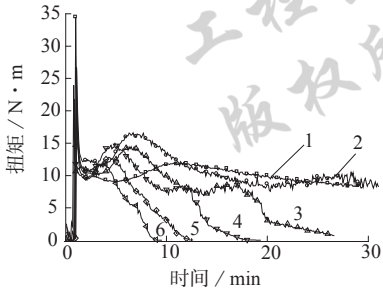
(2) DSC 测试:将样品放入 DSC 仪的样品池中,氮气保护,升温速率 10℃/min,温度范围 -20 ~ 220℃。

(3) FTIR 测试:将样品采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱法(ATR-FTIR 法)进行测试,分辨率 2.0 cm⁻¹,光谱范围 4000 ~ 500 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 加工温度对 WPUR 硬泡降解的影响

将 WPUR 硬泡和 DEA 按 10:1 的质量比加入 HAAKE 转矩流变仪混合器中混炼,转子转速设定为 50 r/min,加工温度变化范围为 170 ~ 220℃,所得降解流变曲线如图 2 所示。



1—170℃; 2—180℃; 3—190℃; 4—200℃; 5—210℃; 6—220℃

图2 不同温度下 WPUR 在 HAAKE 流变仪中的降解曲线

从图 2 可以看出,流变曲线在 5 ~ 10 min 时有一个明显的扭矩峰,物料此时被破碎,从而造成扭矩变大,随即扭矩下降。物料粉碎峰之后,流变曲线上又出现扭矩峰。这是由于物料在流变仪中不断被解聚,解聚所形成的线性低分子反过来对粉状物料产生粘结作用^[13],这样就使扭矩再次增大,可以把这个扭矩峰称作为降解峰。表 1 示出不同加工温度下降解峰出现的时间。当温度为 170℃时,没有出现降解峰,表明在 170℃以下降解反应很难进行。随着温度的升高,降解峰位置前移。当温度为 180℃时,降解峰出现的时间在 28 min 左右,当温度为 190℃时,降解峰出现的时间骤降至 17 min 左右。当温度从 200℃升高至 220℃时,降解峰出现的时间

由 12 min 减至 6 min 左右。随着加工温度的升高,密炼过程中物料降解峰出现的时间提前,说明升高温度会明显提高解交联剂的作用效果。

表1 不同加工温度下降解峰的出峰时间

温度 /℃	时间 /min
170	
180	28
190	17
200	12
210	8
220	6

表 2 示出不同加工温度下扭矩达到平衡所需的时间和平衡时的扭矩。从表 2 可以看出,随着加工温度的升高,扭矩到达平衡的时间不断缩短。当温度由 170℃升高至 220℃时,扭矩达到平衡所需的时间由 30 min 缩短至 9 min,说明升高加工温度可以提高降解剂的降解效率,从而缩短降解反应所需的时间。从表 2 还可以看出,加工温度不同,达到平衡时的扭矩也不同,温度为 170℃和 180℃时,此时扭矩均为 10 N·m 左右,当加工温度高于 190℃后,达到平衡时的扭矩变为 0,说明随着温度的升高,产物中的交联结构减少,流动性增大。

表2 不同加工温度下扭矩到平衡所需的时间和平衡时的扭矩

温度 /℃	时间 /min	扭矩 /N·m
170	30	10
180	30	10
190	26	0
200	19	0
210	13	0
220	9	0

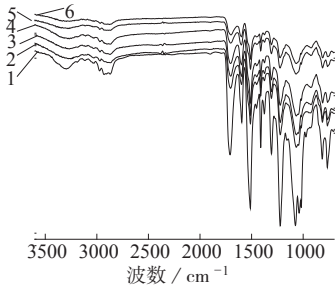
表 3 示出不同加工温度下降解产物的凝胶含量。从表 3 可以看出,当加工温度为 170℃时,WPUR 硬泡的凝胶含量为 74.2%,说明产物中还有大量的交联结构,其降解程度较小。随着加工温度的升高,WPUR 硬泡的凝胶含量逐渐下降,当温度升高至 220℃时,WPUR 硬泡的凝胶含量下降至 45.4%,表明升高加工温度可以使降解产物的降解程度增大。

表3 不同加工温度下降解产物的凝胶含量

温度 /℃	凝胶含量 /%
170	74.2
180	67.4
190	62.1
200	59.8
210	49.4
220	45.4

图3 为在不同加工温度下所得降解产物的 FT-

IR 谱图。3336 cm^{-1} 处的宽峰为 —NH_2 和 O—H 键的伸缩振动峰, 2901 cm^{-1} 处为 C—H 键的伸缩振动峰, 1700 cm^{-1} 处为 —C=O 键的伸缩振动峰, 1512 cm^{-1} 处为酰胺二带 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动混合吸收峰, 1229 cm^{-1} 处为酰胺三带 C—N—H 伸缩振动吸收峰, 1610 cm^{-1} 和 1414 cm^{-1} 处为苯环中的 —C=C 双键吸收峰, 1076 cm^{-1} 处是羟基与碳原子相连接的 C—O 键的特征峰^[14]。



1—170℃; 2—180℃; 3—190℃; 4—200℃; 5—210℃; 6—220℃
图3 不同加工温度下得到的降解产物的 FTIR 谱图

由图3可以看出, 经 DEA 降解后 WPUR 的吸收峰强度减弱, 且随着加工温度的升高, 吸收强度逐渐减弱。当温度从 170℃ 升至 220℃ 时, 1700 cm^{-1} 处 —C=O 伸缩振动峰的强度减弱, 1512 cm^{-1} 处酰胺二带吸收峰和 1229 cm^{-1} 处酰胺三带吸收峰的强度都有较大的减弱, 说明随着温度的升高, PUR 分子中氨基甲酸酯基团、脲基基团逐渐减少, 交联结构逐渐被破坏。此时, WPUR 硬泡的凝胶含量由 74.2% 降到 45.4%。而 FTIR 分析则从分子结构角度证实了升高加工温度有助于促进 WPUR 硬泡的解交联。

2.2 加工时间对 PUR 硬泡降解的影响

为了研究加工时间对降解程度的影响。把加工温度控制在 200℃ 以下, WPUR 硬泡与 DEA 质量比为 5:1。图4是物料在 HAAKE 转矩流变仪混合器中混炼时的降解流变曲线。由图4可以看出, 在 3 min 时有明显的加料峰, 然后扭矩逐渐变小, 在 17 min 时扭矩为 0。

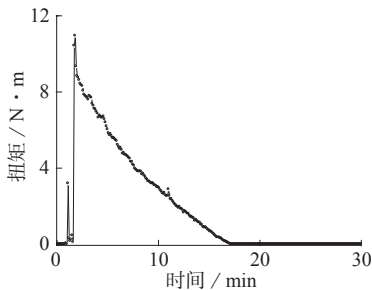


图4 WPUR 硬泡的降解流变曲线

降解曲线上并没有出现前文中的降解峰, 因此, 为了验证 WPUR 硬泡是否发生降解, 在不同时间强行停止流变反应, 观察物料的状态, 结果见表4。从表4可知, 加工时间为 5 min 时, 产物为黄色的颗粒状; 10~25 min 时, 产物为棕黄色固态和粘流态的混合物; 30 min 左右时, 得到棕色粘流态的产物, 冷却后且能固化。实验表明, 当加工温度为 200℃ 时, WPUR 硬泡发生了降解, 且交联结构在 30 min 时基本解除。

表4 不同加工温度下降解产物的状态

时间 / min	产物状态
5	黄色颗粒状
10	棕黄色块状
15	棕黄色固体, 少量粘流体
20	棕黄色固体, 部分粘流体
25	棕黄色粘流体, 少量固体
30	棕黄色粘流体, 冷却后可固化

图5为不同加工时间的 WPUR 硬泡降解产物的凝胶含量。由图5可知, 未经降解的 WPUR 硬泡的凝胶含量为 91.4%, 随着加工时间的增长, 凝胶含量逐渐变小, 当加工时间达到 30 min 时, 凝胶含量仅为 3.6%。表明随着加工时间的增长, PUR 的交联结构被逐渐破坏, 降解程度不断增大。

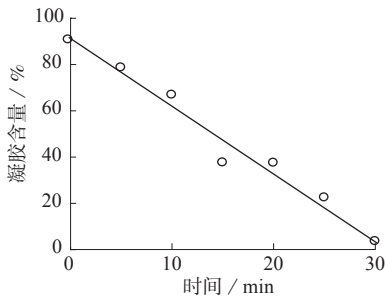
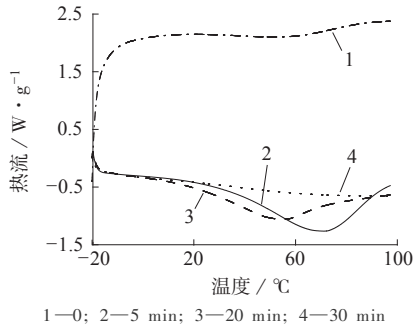


图5 不同加工时间下降解产物的凝胶含量曲线

图6为不同加工时间的 WPUR 硬泡的 DSC 曲线。从图6可知, 未经降解的 WPUR 硬泡的玻璃化转变温度 (T_g) 为 75℃; 加工时间增长到 5 min 时, WPUR 的 T_g 降至 53℃; 当加工时间为 20 min 和 30 min



1—0; 2—5 min; 3—20 min; 4—30 min
图6 不同加工时间下降解产物的 DSC 曲线

min 时,WPUR 的 T_g 分别为 45℃ 和 36℃。可见,随着加工时间的增加,WPUR 硬泡的 T_g 明显下降,说明降解破坏了 WPUR 硬泡的交联结构^[15]。

图 7 为不同加工时间下降解产物的 FTIR 谱图。从图 7 可以看出,不同加工时间的降解产物的红外吸收峰没有发生偏移,说明产物仍然是 PUR。3336 cm^{-1} 处的宽峰为 —NH_2 和 O—H 键的伸缩振动峰,2901 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动峰,1700 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动峰,1512 cm^{-1} 处为酰胺二带 N—H 弯曲振动和 C—N 键的伸缩振动混合吸收峰,1229 cm^{-1} 为酰胺三带 C—N—H 键的伸缩振动峰,1610 cm^{-1} 和 1414 cm^{-1} 处为苯环中的 C=C 和 C—C 键的吸收峰,1076 cm^{-1} 处为 C—O 键伸缩振动峰。

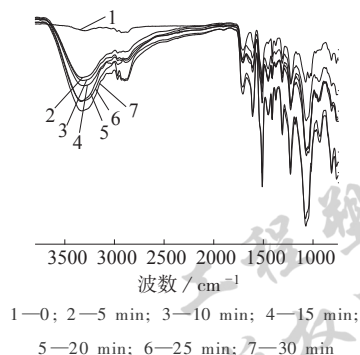


图 7 不同加工时间下降解产物的 FTIR 谱图

3336 cm^{-1} 处的 —NH_2 和 O—H 键的伸缩振动峰的强度随着加工时间的增长而增强,说明在 PUR 降解过程中生成了大量的氨基和羟基。同时在 1076 cm^{-1} 处的 C—O 键的吸收峰的强度也有很大的增强,是羟基与碳原子相连接的 C—O 基伸缩振动引起的,为伯醇的吸收峰^[16]。在 1512 cm^{-1} 处 N—H 弯曲振动的增强也说明氨基增多。由以上可知,降解产物为交联网络断裂的带有氨基和羟基的 PUR。

3 结论

(1) DEA 可使 WPUR 硬泡在 HAAKE 转矩流变仪中完成一定程度的解交联过程,FTIR 表征表明,降解产物带有氨基和羟基,它们将有助于在分子合金制备中起相容化作用。

(2) 在 WPUR 硬泡与 DEA 质量比为 10:1 的条件下,当加工温度由 170℃ 升到 220℃,HAAKE 密炼过程中物料降解峰出现的时间从 28 min 提前至 6 min,而扭矩达到平衡的时间从 30 min 缩短至 9 min,降解产物的凝胶含量由 74.2% 降到 45.4%,表明温度的升高使得 DEA 对 WPUR 硬泡的降解效率

得到提高。

(3) 加工时间对物料的降解程度有较大影响。随着加工时间的延长,产物的降解程度不断增大,其凝胶含量也不断降低。在温度为 200℃,WPUR 硬泡与 DEA 质量比为 5:1 的条件下,当加工时间延长至 30 min 时,产物的凝胶含量由 91.4% 降到 3.6%,DSC 测得产物的 T_g 值由 75℃ 下降到 36℃,说明分子活动能力提高,这间接证明 WPUR 硬泡的交联结构已基本解除。

参考文献

- [1] 吴自强,曹红军.废聚氨酯的综合利用[J].再生资源研究,2003(4):19-23.
- [2] 吴自强,黄永炳,刘志宏.废聚氨酯的循环利用[J].化学建材,2002(7):25-27.
- [3] 王静荣,陈大俊.聚氨酯废弃物的化学降解机理[J].高分子通报,2004(2):85-90.
- [4] 周莉萍,刘志峰.废旧家电中塑料的回收利用及其关键技术研究[J].家电科技,2006(2):58-61.
- [5] 叶林忠,王志义.废聚氨酯改性聚氯乙烯的性能研究[J].弹性体,2005,15(5):36-39.
- [6] 曹民干,曹晓蓉.聚氨酯硬质泡沫塑料的处理和回收利用[J].塑料,2005(1):14-22.
- [7] Datta J. Synthesis and investigation of glycolysates and obtained polyurethane elastomers[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2010,42(2):117-127.
- [8] 王静荣,陈大俊.聚氨酯废弃物回收利用的物理化学方法[J].弹性体,2003,13(6):61-65.
- [9] Asahi N, Sakai K, Kumagai N. Methanolysis investigation of commercially available polyurethane foam[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004,86(1):147-151.
- [10] Troev K, Grancharov G, Tsevi R, et al. A novel approach to recycling of polyurethanes: Chemical degradation of flexible polyurethane foams by triethyl phosphate[J]. Polymer, 2000,41(19):7017-7022.
- [11] Dai Z, Hatano B, Kadokawa J, et al. Effect of diaminitoluene on the decomposition of polyurethane foam waste in superheated water[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002,76(2):179-184.
- [12] Zia K M, Bhatti H N, Bhatti I A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review[J]. Reactive and Functional Polymers, 2007,67(8):675-692.
- [13] 王伟,李迎春,余小红.废聚氨酯硬质泡沫塑料再生利用技术研究[J].现代塑料加工应用,2010,22(3):28-31.
- [14] Troev K, Atanasov V I, Tsevi R, et al. Chemical degradation of polyurethanes: Degradation of microporous polyurethane elastomer by dimethyl phosphonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000,67(1):159-165.
- [15] Gonella L B, Zattera A J. New reclaiming process of thermoset polyurethane foam and blending with polyamide-12 and thermo-

plastic polyurethane[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2009, 41(4): 303-322.

[16] 郭双华. 醇-磷酸酯法降解废旧聚氨酯的研究[J]. 安徽化工, 2009, 35(3): 35-38.

STUDY ON CROSS-LINKING DEGRADATION OF WASTE POLYURETHANE RIGID FOAM

Xu Qianwei^{1, 2}, Wang Jianghua², Li Guangming³

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Shanghai 201804, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China;

3. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT The waste polyurethane (WPUR) rigid foam was degraded with diethanolamine (DEA) in a HAAKE torque rheometer and the influence of processing temperature and processing time on structure of degraded products was studied by FTIR, DSC and Gel content analysis. The research results showed that with the processing temperature increased, the degradation rate of WPUR rigid foam accelerated. With the processing temperature increased from 170℃ to 220℃, the time when rheological torque reached the balance was decreased from 30 min to 9 min, the gel content of WPUR decreased from 74.2% to 45.4%, and FTIR spectra showed that degraded WPUR with hydroxyl groups and amino groups was generated. When the process time increased to 30 min under 200℃, the gel content of WPUR decreased from 91.4% to 3.6%, and glass transition temperature of the degraded WPUR decreased from 75℃ to 36℃ in DSC, which confirmed the disruption of the cross-linking structure of WPUR rigid foam.

KEYWORDS WPUR rigid foam, diethanolamine, cross-linking degradation, gel content, HAAKE torque rheometer

色彩绚丽的塑料门窗广受市场欢迎

彩色塑料门窗主要依靠的是所用原材料 PVC 塑料型材的彩色化, 相对于白色 PVC 型材制作的塑料门窗, 彩色塑料门窗具有新颖、与建筑装饰易协调好搭配、表面纹理多样等优点。因此, 彩色塑料门窗受到很多用户的青睐和喜爱。

由于塑料门窗的型材是多腔室结构, 与外界或其他腔室之间不连通, 彼此封闭。因此, 处于室外侧的腔室在高温热量的影响下, 腔室内的密闭空气层就会受热膨胀, 室外侧膨胀程度大于室内侧, 导致窗框扇形材变形。因此, 要解决彩色塑料门窗受热变形的问题, 需给联接着彩色型材外表面的密闭腔室钻铣排气孔, 使这些腔室中的空气与外界连通, 以便高温暴晒下的腔室中的空气受热膨胀后能够释放。

(中聚)

UPR 新材料挑战与机遇并存

2010 年我国不饱和聚酯树脂 (UPR) 总产量达到 170 万吨, 比上年增长 10%。在全球 UPR 及其复合材料行业中, 我国已经逐步成为产量领先的国家, 该产业也在注重转变增长方式, 着重提升产品质量和品牌。

展望“十二五”, 我国 UPR 行业的发展将呈现四大热点。首先, 面临新挑战、新机遇。高铁建设为新材料行业带来重大机会, 未来 3 年我国高速铁路投资额将达到 9000 亿元以上, 年均投资将超过 3000 亿元, 为高铁系统配套的化工材料将扮演越来越重要的角色。

其次, 我国成为世界最大的玻璃纤维生产国, 正在成为全球玻璃纤维产业需求和应用的最大市场, 这也正是全球顶级玻纤企业越来越关注亚洲市场的主要原因, 将拉动 UPR 的消费。目前, 我国玻璃纤维具有发展潜力的领域有: 航空、汽车制造、FGD(烟气脱硫)系统、风能领域等。

再次, 持续增长的玻璃钢复合材料领域将拉动低成本、通用型及个性化树脂市场的急剧升温。突出体现在邻苯型

缠绕树脂、抽真空树脂、拉挤树脂、涤纶等市场的全面拓展。此外, 高性能玻璃钢复合材料产品, 如风机叶片、电器开关、电力元器件、脱硫、高速列车内外装饰结构件的需求, 使间苯型、环氧乙烯基酯型的抽真空树脂、SMC/BMC 树脂等快速增长。

第三, 江苏、上海和天津成为国内 UPR 发展最活跃的地区, 并以技术创新和新产品开发引领国内 UPR 及其复合材料市场的潮流, 推进国内 UPR 与复合材料市场的普及和提高。目前, 这些地区的 UPR 产量占到全国总量的一半以上。我国中西部、西南等地区也将出现 FRP 复合材料产业新的发展布局。

(云)

沙伯基础创新塑料展出医疗设备用特种塑料产品

在 2011 年美国医疗器械及医疗器械设计博览会西部展上, 沙伯基础创新塑料展出了医疗设备用特种塑料产品。

沙伯基础创新塑料用于辐射屏蔽的 LNP Thermocomp 高比重 (HSG) 复合材料可应对即将实施的欧盟危害性物质限制 (RoHS) 指令中第 8 类产品的铅替换豁免政策; LNP Faradex 复合材料可有效地防止越来越多家用或长期使用的护理设施上的无线患者监控系统所产生的干扰。

LNP Thermocomp HSG 复合材料可以经济高效地进行大批量生产, 同时还可为新型设备配置提供更多的设计自由度。该树脂避免了使用铅所需的二次操作并可自由结合多个部件, 从而减少制造时间、降低系统成本和装备复杂性。

LNP Faradex 复合材料凭借树脂基质中的导电不锈钢纤维, 可提供出色的电磁干扰/射频干扰 (EMI/RFI) 屏蔽功能。与那些需要进行二次操作和具有危害性处理的质量较大且难以设计的压铸金属层或在部件表面金属化相比, 这种复合材料有着诸多优势, 如通过使用定制颜色来增强设计自由度、避免二次加工所产生的成本、通过高效的注射成型来减少生产周期以及提供比金属铸造更低的质量。 (工塑网)