

聚氨酯废弃物的化学降解机理

王静荣, 陈大俊*

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

摘要:根据降解剂的种类, 聚氨酯废弃物的化学回收方法可以分为醇解法、胺解法、醇胺法、磷酸酯法、水解法、碱解法、氨解法、热解法、氢解法等等。本文主要介绍了前四种方法的降解机理。

关键词:聚氨酯废弃物; 化学回收方法; 降解机理

引言

聚氨酯(Polyurethane, PU)工业发展已有 60 多年的历史, 它是由多异氰酸酯与多元醇反应制得的具有独特加工性能的高聚物。聚氨酯材料以其优良的物理性能和良好的可加工性而得到广泛的应用, 世界上聚氨酯的消费量基本上每 10 年翻一番, 2000 年全球聚氨酯产量突破 860 万吨。在聚氨酯快速发展的同时也产生了大量废弃物(包括生产中的边角料和使用老化报废的各类聚氨酯材料)。处理这些废弃物的最简单方法是掩埋, 但掩埋法占用大量土地, 随着人们对环保问题的日益重视, 特别是可持续发展意识的提高, 消除白色污染, 实现资源的合理利用, 将具有重大的经济效益和社会效益。目前回收聚氨酯的方法有物理回收方法、能量回收方法和化学回收方法。物理回收方法是在不破坏高聚物的化学结构、不改变其组成的情况下对聚氨酯重新使用, 主要有粘结成型、用作填料、热压成型、挤出成型等等, 物理回收方法简单方便, 但通过这种方法获得的产品市场使用范围有限, 而且它们的处理过程也都有技术性限制, 所以回收的废料主要是低档的聚氨酯废料以及由于经济因素不适于化学回收的废料。能量回收方法是利用焚烧的方法从聚氨酯废弃物中获得一定的能量, 但聚氨酯如果在焚烧过程中燃烧不完全的话, 将会有有毒气体生成, 对大气造成污染。化学回收方法是在化学试剂、催化剂、热和空气存在的条件下, 将聚氨酯降解成可重新利用的液体低聚物甚至是小分子有机化合物, 从而实现原料的循环使用。化学回收方法的优点是可以回收不熔不溶的热固性聚氨酯废弃物。

根据降解剂的种类和降解条件, 化学回收利用方法可以分为醇解法、胺解法、醇胺法、磷酸酯法、碱解法、水解法、氨解法、热解法、氢解法等等。由于碱解法、水解法、氨解法、热解法、氢解法等化学方法的研究不够广泛, 所以本文主要对醇解法、胺解法、醇胺法、磷酸酯法这四种化学回收方法的降解机理进行论述。

1 醇解法

醇解法是将聚氨酯废料变成原料回收利用的一种基本方法^[1], 主要目的是回收可以重新用来

作者简介:王静荣(1976—), 女, 山东滨州人, 东华大学材料学院博士生, 主要从事聚氨酯纤维及其废弃物回收利用的研究工作;

* 通讯联系人。

合成聚氨酯材料的多元醇。醇解法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,在一定催化剂作用下,在 150~250℃ 的温度范围内,常压下就可以将聚氨酯降解成低聚物,并且通过这种方法获得的降解产物可以直接使用。目前,醇解法是研究和应用最广泛的一种方法。但对于醇解机理,还存在两种不同的观点。

大多数人认为醇解过程发生的主要反应是:在醇和催化剂的作用下,聚氨酯中的氨基甲酸酯基断裂,被短的醇链取代,释放出长链多元醇和芳香族化合物,不像水解反应那样放出 CO₂:

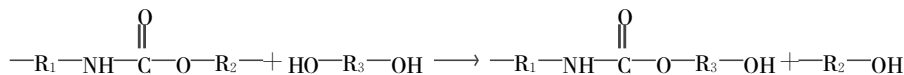


并且,由于在降解过程中参与反应的基团比较多,还会发生许多副反应,主要的副反应是在醇解剂的作用下,脲基断裂生成胺和多元醇:

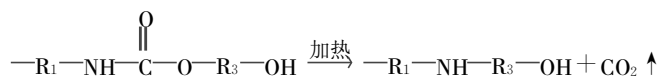


但是, Jeno Borda, Gabriella Pasztor 和 Miklos Zsuga 等人对聚氨酯的降解却提出了一种新的机理^[2]。他们用乙二醇、1,2-丙二醇、三甘醇和二乙醇胺等不同降解剂对聚氨酯泡沫和弹性体进行了降解,并对降解产物中产生的气体进行了 GC 分析,发现聚氨酯在降解时会产生 CO₂ 和亚硝气,所以他们认为聚氨酯醇解时也会像水解那样产生 CO₂ 反应机理为:

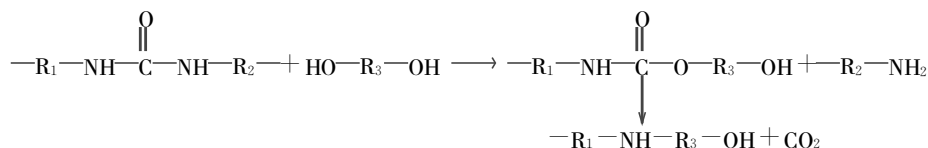
氨基甲酸酯基断裂参与反应:



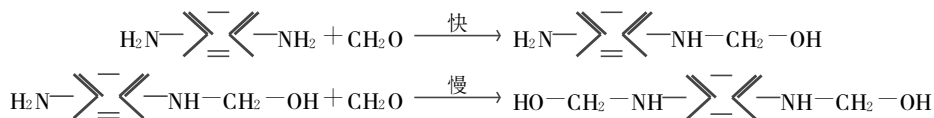
加热时生成 CO₂:



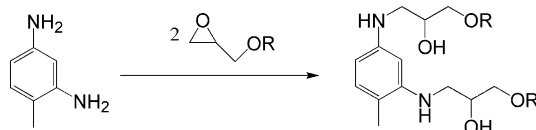
脲基断裂参与反应:



另外,为了降低降解产物中的副产物——芳香胺的含量, Modesti, Simioni 和 Baldoin 等人在用乙二醇和一定催化剂对聚氨酯软泡进行降解时,加入了六亚甲基四胺^[3]。六亚甲基四胺与反应物中少量的水会发生反应生成甲醛和氨气,降解产物中的芳香胺能够与甲醛反应生成以—OH 基为端基的芳香族化合物:



Walter White 和 David Durocher 采用的是缩水甘油基醚封端的方法降低芳香胺的含量^[4],封端原理为:

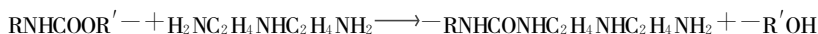


封端后的降解产物胺值小,不必再进行分离。而且,封端后的芳香胺仍具有一定的反应活性,可以直接与异氰酸酯反应用来合成一系列的聚氨酯产品。

3 胺解法

聚氨酯泡沫在含有胺基的化合物中很容易分解生成含有羟基及胺基的化合物,由于胺基的反应性能强,PU 可以在较低温度下降解。Shuchang Xue, Mitsuru Omoto 与 Yoshio Imai 等人用二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺等脂肪胺对聚氨酯硬泡进行了降解^[5],他们认为在降解过程中主要的反应有氨基甲酸酯基、脲基、缩二脲基与脲基甲酸酯基断裂生成多元醇、多元胺以及芳香族化合物:

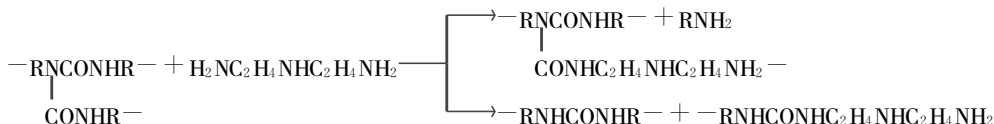
氨基甲酸酯基断裂:



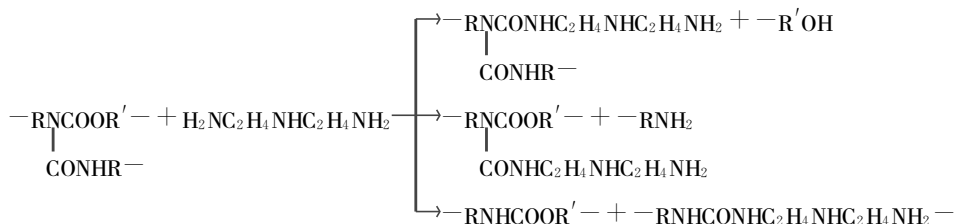
脲基断裂:



缩二脲基断裂:



脲基甲酸酯基断裂:



4 醇胺法

在 80~190℃ 下,利用链烷醇胺如单乙醇胺、二乙醇胺和二甲基乙醇胺等能够使聚氨酯降解成低聚体,NaOH、Al(OH)₃ 和甲醇钠等催化剂可以促进聚氨酯的降解反应速度^[6~8]。

Van Der Wal 和 Dow Benelux 用醇胺对各种聚氨酯进行降解^[9]。他们采用二链烷醇胺与碱金属催化剂如 KOH 在 120℃ 将聚氨酯泡沫降解,发生的主要反应为氨基甲酸酯基断裂和脲基断裂:

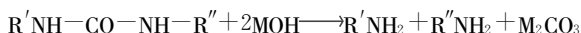
氨基甲酸酯基断裂:



脲基断裂:

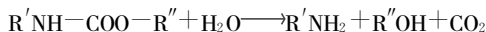


加入的碱金属催化剂也会与聚氨酯或聚脲发生反应:

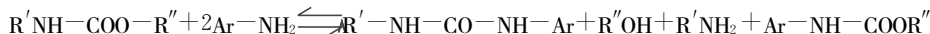


如有水存在时,还会发生水解反应:





而且,反应中生成的芳香胺还会进一步促进聚氨酯的降解:



另外,Kouji Kanaya 和 Shizuo Takahashi 通过单乙醇胺对 MDI-MEA 加成化合物和 MDI 型聚氨酯软泡沫降解过程及降解产物的研究分析^[6],提出了链烷醇胺降解过程是醇解而不是胺解的理论。他们认为在降解过程中,由于聚氨酯中氨基甲酸酯基上羰基的存在,使得胺基甲酸酯基上的羰基与醚键会分别与链烷醇胺中的胺基和羟基形成氢键,受热时,氨基甲酸酯基中的 C—O 键断裂,形成聚醚多元醇和 MDI 衍生物,而链烷醇胺中的胺基在降解过程中似乎被氨基甲酸酯基中的羰基保护了起来,反应过程(见图 1):

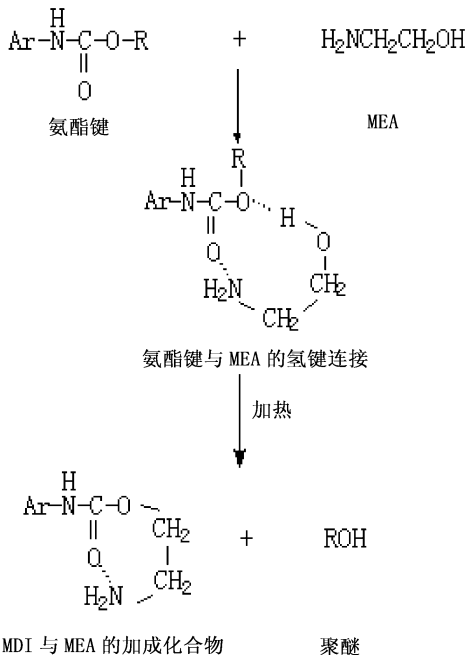
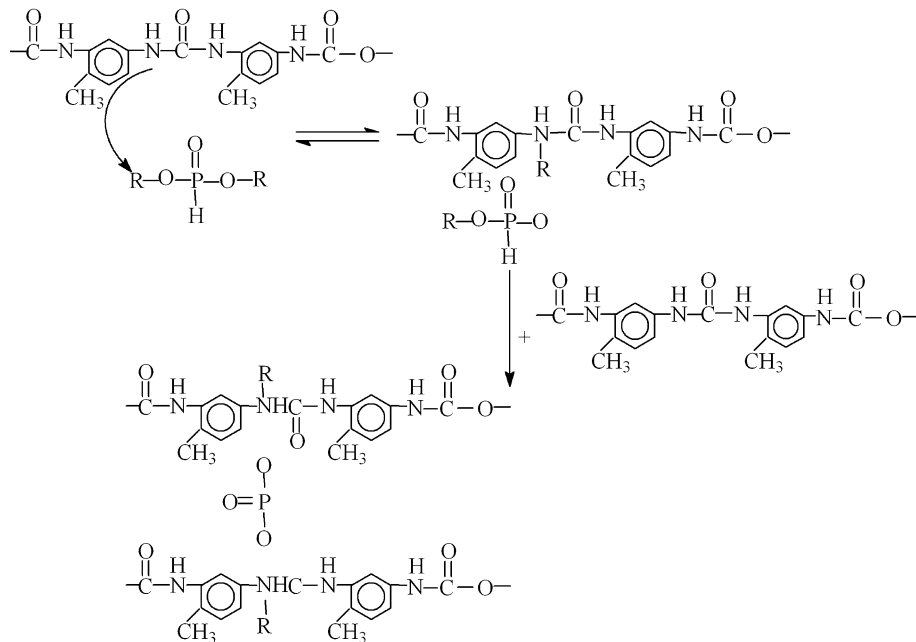


图 1 链烷醇胺降解反应过程

Figure 1 The mechanism of urethane foam decomposition by alkanolamines

5 磷酸酯法

Troev 等报告了一种降解聚氨酯的新方法—磷酸酯降解,他们用磷酸二甲酯、磷酸二乙酯和三(1-甲基-2-氯乙基)磷酸盐对聚氨酯弹性体和聚氨酯泡沫进行降解^[10~12]。通过实验发现,由于磷酰基具有很强的极性,使得降解反应可以在 142℃,没有催化剂的温和条件下进行。通过对降解产物进行³¹PNMR 的分析,他们认为磷酸酯与聚氨酯之间存在烷基化反应:



参考文献:

- [1] Hooper J P G, Parrinello G, et al. Cellular Polymer, 1992, 11(5); 388.
[2] Borda J, Pósztor G, Zsuga M. Polym Degr Stab, 2000, (68); 419.
[3] Modesti M, Simioni F, Munari R, et al. React Funct Polym, 1995, (26); 157.
[4] Walter R, White III, David T. J Cellular Plast, 1997, (33); 477.
[5] Xue X, Omoto M, Hidai T, et al. J Appl Polym Sci, 1995, (56); 127.
[6] Kanaya K, Takahashi S. J Appl Polym Sci, 1994, (51); 675.
[7] Murachi T, Mauchi A, Niwa M. 日本公开公报: 76127008, 1976-11.
[8] Murachi T, Mauchi A. 日本公开公报: 77922993, 1977-08.
[9] Van Der Wal H R, Dow Benelux N V, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1994, (13); 87.
[10] Troev K, Atanasov V I, Tsevi R, et al. Polymer Degradation and Stability, 2000, (67); 159.
[11] Troev K, Tsekova A, Tsevi R. J Appl Polym Sci, 2000, (78); 2565.
[12] Troev K, Grancharov G, Tsevi R. Polym Degr Stab, 2000, (70); 43.

The Chemical Degradation Mechanism of Polyurethane Wastes

WANG Jing-rong, CHEN Da-jun

(State Key Laboratory of Fiber Materials Modification, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: Polyurethane wastes can be degraded by treatment with alcohol, amino, alkanolamine, phosphate etc. The degradation mechanisms of the mainly chemical recycling methods are described.

Key words: Polyurethane wastes; Chemical recycling; Degradation mechanism

《高分子通报》简介

《高分子通报》由中国化学会主办、国内外公开发行的科技刊物(核心期刊),它以专论、综述、研究简报为主,报道高分子科学领域中概念、理论、技术、科研的新发展、新动向,并介绍国内外学校、研究所与工业部门的研究与开发情况,以及新书、杂志、学术会议动态等。为读者提供丰富的参考和借鉴资料,以期促进知识更新。

《高分子通报》主要设有“专论”、“综述”、“展望”、“研究简报”、“知识介绍”、“经济交流”、“高分子与工业”、“教学”、“讲座”、“会议专栏”(主要以各类会议论文为主)、“机构与单位介绍”、“信息动态”等栏目。

《高分子通报》读者对象是具有专科以上水平的与高分子有关的科研、教学、技术工作者和大学生、研究生。

《高分子通报》为 16 开本,96 页,双月刊,双月末出版。第期 10 元,全年定价 60 元。邮局发行代号:18—409。

本刊具有很强的学术性、实用性,欢迎广大读者到各地邮局订阅,漏订读者可到编辑部补订。

《高分子通报》编辑部