

การรีไซเคิลฟอมพอลิยูริเทนชนิดแข็งโดยวิธีทางเคมี



นางสาวสุกานันท์ กีสุวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ พอลิเมอร์ประยุกต์ และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-319-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHEMICAL RECYCLING OF RIGID POLYURETHANE FOAM

Miss Supanee Keesuwan

**A Thesis submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Applied Polymer Science and Textile Technology**

Department of Materials Science

Graduate School

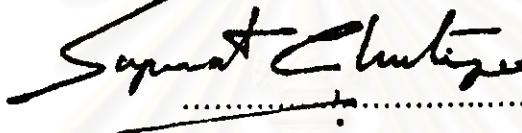
Chulalongkorn University

Academic Year 1997

ISBN 974-638-319-1

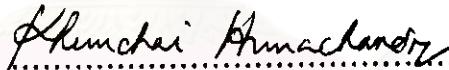
Thesis Title Chemical Recycling of Rigid Polyurethane Foam
By Miss Supanee Keesuwan
Department Materials Science
Thesis Advisor Assoc. Prof. Saowaroj Chuayjuljit
Thesis Co-advisor Dr. Jeng - I Chen

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

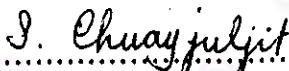
 Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse)

Thesis Committee

 Chairman

(Assistant Professor Dr. Khemchai Hemachandra)

 Thesis Advisor

(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

 Thesis Co-Advisor

(Dr. Jeng - I Chen)

 Member

(Associate Professor Paiparn Santisuk)

สุภารัม กีสุวรรณ : การรีไซเคิลโฟมโพลียูรีเทนชนิดแข็ง โดยวิธีทางเคมี (CHEMICAL RECYCLING OF RIGID POLYURETHANE FOAM)

อ. ที่ปรึกษา : ดร. เสาร์จันทร์ ช่วยฤทธิ์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. เชิง อี เชน , 97 หน้า. ISBN 974-638-319-1.

งานวิจัยนี้เป็นการรีไซเคิลโฟมโพลียูรีเทนชนิดแข็งด้วยวิธีทางเคมีโดยใช้กระบวนการไกลโกล ลิซิส ผ่านปฏิกิริยากรานเอสเทอเรติกเช้น สารเคมีที่ใช้เป็นตัวถ่ายโฟมดังกล่าวมีคือ ไฮเอกานอลแอมิน และใช้ไฮเดรนไฮดรอกไซด์เป็นตัวเวรจ์ปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์จากการถลายตัวของโฟมซึ่งมีไฮเดรนไฮดรอกไซด์ถลายน้ำได้เป็นสารบ่มสำหรับอิพอกซีเรซินได้โดยตรง โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแยกสารผสม เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการถลายตัวของโฟมคือ อินฟราเรดスペกไทรสโกปี นิวเคลียร์ เมกเนติกเรโซแนนซ์ และเอกเพอร์มิเอชัน โกรมาโทกราฟ ปฏิกิริยาการบ่มของอิพอกซีเรซินถูกศึกษาโดย เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี วัดอุณหภูมิอ่อนตัวโดยเครื่องເອົ້າ-ໄວເກົກ และวัดความแข็ง โดยเกรียงชอร์ คูโรมิເຄຫວັນດີ D

ผลจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์จากการถลายตัวของโฟมประกอบด้วย อะโนมาริก แอนฟีนบูนภูมิ พอลิออล อะลิฟติกแอนฟีนทុตិបុនិ และไฮเอกานอลแอมินที่เหลือหลังทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ นี้สามารถใช้เป็นสารบ่มสำหรับอิพอกซีเรซิน และอิพอกซีเรซินที่ได้มีสมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิง กลที่ดีเกินกว่าสตูลເກອរ์ไมซ์ดึงทางการค้า

ภาควิชา อักษรภาษาไทย
สาขาวิชา อักษรภาษาไทยและเมืองมาร์ก懂得ในไปรษัทฯ
ปีการศึกษา ๒๕๖๐

ลายมือชื่อนักศึกษา S. Keum
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา S. Chayapholpit
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Jangp. Chai

#3972202023 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEY WORD: RECYCLE / POLYURETHANE FOAM / EPOXY RESIN

SUPANEE KEESUWAN : CHEMICAL RECYCLING OF RIGID
POLYURETHANE FOAM. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SAOWAROJ
CHUAYJULJIT, M.Sc. THESIS CO-ADVISOR : JENG - I CHEN, Ph.D. 97 PP.
ISBN 974-638-319-1.

Chemical recycling of rigid polyurethane (PU) foams has been investigated in this work. PU foam was decomposed through the transesterification reaction. Diethanolamine was used as a decomposer for glycolysis of PU foam. This novel method has been created to use these products to harden epoxy resin. In order to avoid the difficult separation of glycolized products, such products containing sodium hydroxide were used directly as a hardener of epoxy resin. The crosslinking reaction was studied using Differential Scanning Calorimetry. The glycolized products were characterized by Infrared Spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Gel Permeation Chromatography. Thermal properties of the cured epoxy samples were investigated using HDT - Vicat, DSC and Dynamic Mechanical Analysis. Hardness of cured epoxy resin was measured by the Shore Durometer Type D.

The results show that the glycolized products are mainly aromatic primary amines, polyols, aliphatic secondary amine and some unreacted diethanolamine. These glycolized products can be used as a curing agent for DGEBA epoxy resin. The cured epoxy resins exhibit good thermal and mechanical properties as commercial rigid thermosetting materials.

ภาควิชา.....
สาขาวิชา.....
ปีการศึกษา.....

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deep gratitude to Assoc. Prof. Saowaroj Chuayjuljit for her help in various ways. Thanks are also due to Dr. Jeng - I Chen for his invaluable advice, guidance and encouragement throughout this work. It goes without saying to the thesis committee, Assist. Prof. Khemchai Hemachandra and Assoc. Prof. Paiparn Santisuk for reading and criticizing the manuscript.

Thanks are due in particular to Siam Chemical Industry Co., Ltd., Pacific Plastics (Thailand) Ltd. (Dow) for their kind support to provide the chemicals.

She also would like to thank National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for the financial support throughout this research. Thanks are also due to National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for providing the instruments as well as Miss Piyawan Suranchanajirasakul and Mr. Chainoi Charnchaisompop , scientist officials of MTEC, for their helps in characterization.

Last but not least, the author would like to express her sincere thanks to her parents. her two sisters, Mr. Jessada Sukpitak, Miss Sumol Stainwongnusa. Miss Sutida Tiumprateep and Miss Papapida Pornsuriyasak for their helps and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN ENGLISH	iv
ABSTRACT IN THAI	v
ACKNOWLEDGMENTS	vi
TABLE OF CONTENTS	vii
LIST OF FIGURES	ix
LIST OF TABLES	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION	1
CHAPTER II LITERATURE SURVEY	3
2.1 Polyurethane	3
2.1.1 Isocyanates	3
2.1.2 Polyols	10
2.1.3 Types and Applications.....	12
2.2 Chemistry of Glycolysis	17
2.3 Epoxy Resin and Its Curing Reaction	19
2.3.1 Epoxy Resin	19
2.3.2 Curing Reaction	23

	Page
2.4 Background and Outline of Thesis	29
CHAPTER III EXPERIMENTAL METHOD	34
3.1 Materials	34
3.2 Instruments	34
3.3 Glycolysis of Foam	35
3.4 Sample Preparation	36
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS	38
4.1 Glycolysis of Foam	38
4.2 Curing of Epoxy Resin by Glycolized Products	57
4.3 Characterization of Cured Epoxy Resin	64
CHAPTER V CONCLUSIONS	74
CHAPTER VI RECOMMENDATIONS	76
REFERENCES	77
CURRICULUM VITAE	83

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 2.1 Chemical structures of 2,4-TDI and 2,6-TDI	4
Figure 2.2 Chemical structures of different types of MDI	5
Figure 2.3 Polyurethane addition reaction	6
Figure 2.4 Reaction of isocyanates with water	6
Figure 2.5 Reaction of isocyanates with amine	7
Figure 2.6 Reaction of isocyanates with carboxylic acid	7
Figure 2.7 Reaction of isocyanates with urethane and urea	8
Figure 2.8 Homopolymerization of isocyanates	9
Figure 2.9 Chemical decomposition of polyurethane by glycol	17

Figure 2.10 Chemical decomposition of polyurethane by monoalkanolamine	18
Figure 2.11 Chemical decomposition of polyurethane by dialkanolamine	18
Figure 2.12 Synthesis of bisphenol A	19
Figure 2.13 Chemical structures of the diglycidyl ether of bisphenol A	20
Figure 2.14 Synthesis of monomeric DGEBA	20
Figure 2.15 Reaction between bisphenol A and epoxy groups formed by dehydrohalogenation	21
Figure 2.16 Reaction between an epoxy resin and amine	23
Figure 2.17 Reaction of epoxides with alcohols catalyzed by acid	25
Figure 2.18 Reaction of epoxide with alcohols catalyzed by base	26
Figure 2.19 Reaction in which free ions play an important role	26

	Page
Figure 2.20 Reaction of epoxy resin and urea	27
Figure 2.21 Reaction of epoxy resins and urethane	27
Figure 2.22 Reaction of epoxy resin and isocyanate	28
Figure 4.1 The decomposition of rigid polyurethane foam by diethanolamine	38
Figure 4.2 Reaction of urethane and urea groups with water	39
Figure 4.3 Reaction of urethane and urea groups with sodium hydroxide	39
Figure 4.4 IR spectrum of the rigid polyurethane foam	40
Figure 4.5 IR spectrum of diethanolamine	41
Figure 4.6 IR spectrum of the glycolyzed product (GP 11)	42
Figure 4.7 IR spectrum of the glycolyzed product (GP 21)	43
Figure 4.8 IR spectrum of the glycolyzed product (GP31).....	44

	Page
Figure 4.9 ^1H NMR spectrum of the glycolized product (GP11).....	46
Figure 4.10 ^1H NMR spectrum of the glycolized product (GP 31).....	47
Figure 4.11 Chemical structure of a segment in polyurethane foam.....	48
Figure 4.12 Chemical structure of methylene diphenyl amine.....	48
Figure 4.13 ^{13}C NMR spectrum of the glycolized product (GP 11).....	50
Figure 4.14 ^{13}C NMR spectrum of the glycolized product (GP 21).....	51
Figure 4.15 GPC chromatogram of GP 11	53
Figure 4.16 GPC chromatogram of GP 21	54
Figure 4.17 GPC chromatogram of GP 31	55
Figure 4.18 The reaction scan thermogram of the mixture of ethylenediamine and epoxy resin	58

	Page
Figure 4.19 Reaction scan thermogram of P1112	59
Figure 4.20 Reaction scan thermogram of P2111	60
Figure 4.21 Reaction scan thermogram of P3111	61
Figure 4.22 T_g of various samples based on GP 11	65
Figure 4.23 Vicat softening points of samples based on GP 11	66
Figure 4.24 DMA thermogram of sample P3114	68
Figure 4.25 Appearance of sample P 3114	70
Figure 4.26 A sample made of pigmented P 3114	71

LIST OF TABLES

	Page
Table 1 Three types of glycolized products	35
Table 2 Molecular weight averages of the glycolized products	56
Table 3 The appearance of cured epoxy resins	64
Table 4 T_g of the samples based on GP 21	69
Table 5 T_g of the samples based on GP 31	69
Table 6 Hardness of sample based on GP 11	70
Table 7 Hardness of sample based on GP 21	70
Table 8 Hardness of sample based on GP 31	71