การรีไซเคิลโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งโดยวิธีทางเคมี

นางสาวสุภาณี กี่สุวรรณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์ พอลิเมอร์ประยุกต์ และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-319-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

i 20513793 13 ต.ค. 2541

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)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

สุภาณี กี่สุวรรณ : การรีไซเคิลโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งโดยวิธีทางเคมี (CHEMICAL RECYCLING OF RIGID POLYURETHANE FOAM)
อ. ที่ปรึกษา : รศ. เสาวรจน์ ช่วยชูลจิตร์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. เจิง อี เชน , 97 หน้า. ISBN 974-638-319-1.

งานวิจัยนี้เป็นการรีไซเคิลโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยวิธีทางเคมีโดยใช้กระบวนการไกลโคลิซิส ผ่านปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน สารเคมีที่ใช้เป็นตัวสลายโฟมดังกล่าวนี้คือ ไดเอทานอลแอมีน และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวของโฟมซึ่งมีโซเดียมไฮดรอกไซด์ละลายอยู่ถูกนำไปใช้เป็นสารบ่มสำหรับอีพอกซีเรซินได้โดยตรงโดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแยกสารผสม เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวของโฟมคือ อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ และเจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี ปฏิกิริยาการบ่มของอีพอกซีเรซินถูกศึกษาโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี วัดอุณหภูมิอ่อนตัวโดยเครื่องเอชดีที-ไวแคท และวัดความแข็งโดยเครื่องชอร์ ดูโรมิเตอร์ชนิด D

ผลจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวของโฟมประกอบด้วย อะโรมาติกแอมีนปฐมภูมิ พอลิออล อะลิฟาติกแอมีนทุติยภูมิ และไดเอทานอลแอมีนที่เหลือหลังทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์นี้สามารถใช้เป็นสารบ่มสำหรับอีพอกซีเรซิน และอีพอกซีเรซินที่ได้มีสมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกลที่ดีเทียบเท่าวัสดุเทอร์โมเซตติ้งทางการค้า

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต S. Keum
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์และวัสดุ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา S. Chuayjuljit
ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Jeng E Chen

#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 glycolyzed 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 glycolyzed 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 glycolyzed products are mainly aromatic primary amines, polyols, aliphatic secondary amine and some unreacted diethanolamine. These glycolyzed 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.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต S. Keesuwan

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์และสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา S. Chuayjuljit

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Jeng-I Chen

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 Glycolyzed Products 57

4.3 Characterization of Cured Epoxy Resin 64

CHAPTER V CONCLUSIONS 74

CHAPTER VI RECOMMENDATIONS 76

REFERENCES 77

CURRICULUM VITAE 83

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

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

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

Figure 4.9 ^{1}H NMR spectrum of the glycolyzed product (GP11)..... 46

Figure 4.10 ^{1}H NMR spectrum of the glycolyzed 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 glycolyzed product (GP 11)..... 50

Figure 4.14 ^{13}C NMR spectrum of the glycolyzed 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

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Page

Table 1 Three types of glycolyzed products 35

Table 2 Molecular weight averages of the glycolyzed 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

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย