http://pmse.scu.edu.cn

废旧聚氨酯泡沫醇解产物作为再生剂实现废橡胶的力化学再生

刘功旭，白立臣，郭守运，柴海林，渐兴澳，赵金阳，刘可鑫，郭 磊，刘海超
（青岛科技大学 机电工程学院，山东 青岛 266061）

摘要：近年来，废聚氨酯和废橡胶产量呈上升趋势，其资源化循环利用成为研究热点。文中使用丙二醇作为醇解剂在不同温度下分解聚氨酯泡沫，并利用聚氨酯醇解产物作为再生剂实现了废橡胶的力化学再生。醇解产物下层液（PAPL）含有较多的胺类基团，可与橡胶再生过程中产生的自由基结合，提高橡胶的脱硫程度，从而提高再生胶（RRs）的力学性能。与只填加活化剂的RRs相比，在原有活化剂填加份数的基础上，加入PAPL可缩短RRs的最佳硫化时间，提高交联密度。使用180 ℃制备的聚氨酯醇解产物下层液，RRs硫化橡胶的综合性能最好，拉伸强度达到15.6 MPa，断裂伸长率达到325.5%。该方法实现了废聚氨酯和废橡胶的双重高价值回收，应用前景广阔。

关键词：聚氨酯醇解；废橡胶回收；再生试剂；高价值回收
中图分类号：TQ335 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)04-0119-08

随着我国汽车工业的飞速发展，轮胎的产量和废弃量都呈现出逐年上升的趋势[1]，废旧轮胎的堆积造成了严重的“黑色污染”[2]。尽管目前有诸多处理废轮胎的方法，但掩埋和焚烧还是目前最主要的处理方式。废橡胶再生可以通过破坏橡胶的三维网络，将其转化为低分子量碎片或线型分子结构，使废橡胶可以被重复利用，因而被认为是最具有价值的废橡胶回收方法之一[3,4]。目前最常见的废橡胶再生方法主要包括热机械法[5]、化学法[6]、机械化学法[7]、微波法[8]、研磨法[9]及超声波法[10]等。在众多方法中，力化学法可将化学试剂和机械剪切力的优势有效结合起来，是一种高效高质的再生方法。力化学法中使用的再生剂可以促进橡胶内部交联键的断裂，并与断键产生的自由基结合，从而封闭自由基的活性。在前期工作中，笔者基于低温力化学再生法（LTMD）开发了低温橡胶再生设备（LTRE），可以获得具有高断键选择性和优良再生性能的再生胶(RRs)。

聚氨酯作为一种高分子材料在各行各业中被广泛应用，在生产和消费过程中会产生大量的废弃物。目前，聚氨酯回收方法主要有焚烧法、填埋法、物理法、热解法[11]及化学法。化学法被认为是最有价值的方法，常见的化学法主要有胺解[12]、醇解[13]、水解[14]、酸解[15]和糖酵解[16]。聚氨酯通过化学法分解的产物通常含有多元醇、多元胺和其他杂质，并且以混合物的形式存在。聚氨酯醇解产物上层液主要为相对分子质量较高的再生多元醇，可用于再发泡[17]；聚氨酯醇解产物下层液中主要为多胺组分，目前还不能得到有效利用[18]。在以前的研究中，胺类化合物由于氨基的存在可以被用作废橡胶再生的再生剂[19]，聚氨酯醇解产物也有促进废橡胶再生过程的可能性，因此本文对聚氨酯醇解产物在废橡胶再生领域的应用展开了研究。

本文在不同温度下制备了软质聚氨酯醇解产物，并将其作为再生剂应用于废橡胶的LTMD再生过程中，分析醇解产物的种类和添加量对废橡胶的再生作用。利用凝胶渗透色谱（GPC）测试了再生胶的相对分子质量，分析了RRs的结构，采用溶胶含量和脱硫率分析了聚氨酯醇解产物（PAPs）对橡胶再生

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0059
收稿日期：2023-06-06
通讯联系人：郭磊，主要从事高分子材料的先进制造技术、废旧高分子材料的回收利用研究，E-mail: 06weny@163.com；
刘海超，主要从事高分子材料加工与循环利用研究，E-mail: liuhaichao@qust.edu.cn

效果的影响。此外，还测试了再生胶的硫化特性和力学性能，以评估RRs的性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

废软质聚氨酯泡沫：敏华家具制造有限公司；丙二醇：天津中和盛泰化工有限公司；助醇剂NaOH：国药集团化学试剂有限公司；废轮胎胎面胶粉：山东新东岳再生资源科技有限公司；活化剂2,4-二叔丁基苯酚：CAS: 96-97-4，阜新化工技术服务有限公司；硬脂酸、硫磺和促进剂：国药化学试剂有限公司。

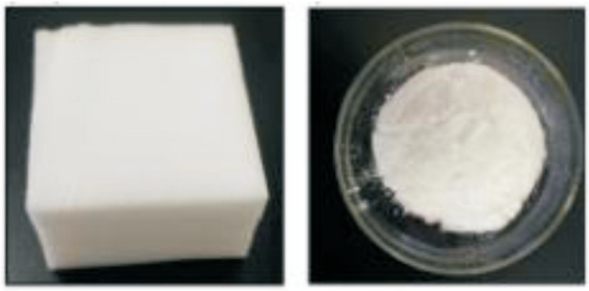


Fig. 1 Waste flexible polyurethane foam and prepared polyurethane powder

1.2 制备过程

1.2.1 *聚氨酯醇解产物的制备*：首先将废弃软质聚氨酯泡沫放入开炼机中，将其研磨成直径小于400 μm的粉末，废软质聚氨酯泡沫及制备的聚氨酯粉末如Fig.1所示。然后，将醇解剂丙二醇和聚氨酯粉末按质量比1:1的比例加入到三颈瓶中，并分别加热到80 ℃，130 ℃和180 ℃。在200 r/min的搅拌速度下搅拌8 h，得到聚氨酯醇解产物并将其倒入广口瓶中，在室温静置12 h。如Fig.2所示，PAP-80表示在80 ℃制得的醇解产物，PAPU-130表示在130 ℃制得的醇解上层液产物，PAPU-130表示在130 ℃制得的醇解下层液产物，PAPU-180表示在180 ℃制得的醇解上层液产物，PAPU-180表示在180 ℃制得的醇解下层液产物。

1.2.2 *废橡胶再生*：本文采用LTMD法实现废橡胶再生。首先通过密炼机将废旧胶粉与助剂进行混炼，然后将混炼好的胶粉放入精炼机中，在低温下机械剪切力可以拉伸和断裂废橡胶中的化学键，配合再生助剂的化学封端作用，实现废橡胶再生。

首先将废轮胎胎面胶粉与活化剂按质量比100:1的比例在密炼机中混合，混合过程在50 r/min的转速和60 ℃的操作温度下保持10 min。然后将橡胶混合物在精炼机上与PAPL混炼15 min进行脱硫，利用精炼机在低温下持续作用的机械剪切力，使废橡胶中的化学键产生断裂，并利用PAPL中的氨基团与断裂产生的硫自由基偶联，阻止其发生再交联，从而获得再生胶。

1.2.3 *再硫化*：再硫化配方由RRs、硬脂酸、硫磺、促进剂组成，质量比为100:0.165:1.46:0.4。混炼过程在开炼机中进行，辊距为1.8 mm。硫化时间根据不同样品的流变性能测试结果确定。

1.3 测试与表征

1.3.1 *溶胶含量测定*：使用索氏提取测试溶胶部分。特定质量的橡胶样品首先用丙酮提取12 h，再在80 ℃的真空干燥箱中干燥至恒量（m_1）。然后，在甲苯中提取16 h，随后在80 ℃的真空干燥箱中干燥至恒量（m_2）。溶胶含量计算如式(1)

$$S_r=(m_1-m_2)/m_1 \quad (1)$$

式中：m_1——橡胶样品提取前在80 ℃的真空干燥箱中干燥后的恒量；m_2——橡胶样品提取后在80 ℃的真空干燥箱中干燥后的恒量。

1.3.2 *交联密度测试*：交联密度使用Flory-Rehner方

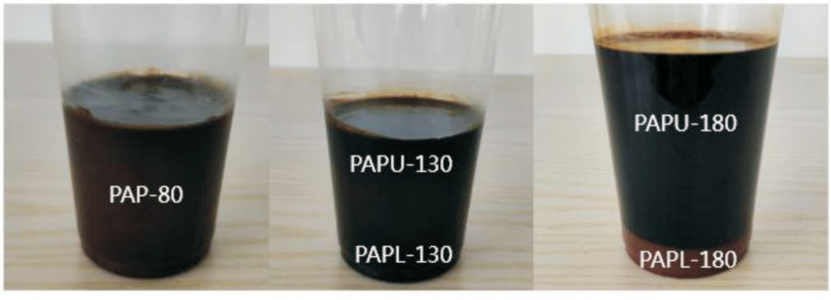


Fig. 2 Alcoholic products prepared at different temperatures

程通过平衡溶胀法测试橡胶样品获得。首先用丙酮在索氏提取器中提取一小块橡胶样品12 h,随后在80 ℃的真空干燥箱中干燥至恒量(m_i)。然后,在环境温度下在甲苯中溶胀72 h,从甲苯中取出后称量(m_t),随后在80 ℃的真空干燥箱中干燥至恒量(m_d)。最终,橡胶样品的交联密度通过式(2)计算

$$v_e = \frac{-[\ln(1-V_r) + V_r + xV_r^2]}{V_l(V_r^{1/3} - V_r/2)} \quad (2)$$

式中:V_r——溶胀样品中的橡胶体积分数;x——天然橡胶-甲苯的橡胶-溶剂相互作用参数(设定为0.43);V_r——甲苯的摩尔体积。其中,橡胶体积分数(V_r)可式(3)计算

$$V_r = \frac{m_d/\rho_d}{m_d/\rho_d + m_s/\rho_s} \quad (3)$$

式中:m_d——提取和干燥后橡胶样品的质量;ρ_d——提取和干燥后橡胶样品的密度;m_s——样品吸收的甲苯质量;ρ_s——样品在室温下的密度。吸收的甲苯的质量可以通过式(4)计算

$$m_s = m_t - m_d \quad (4)$$

式中:m_s——样品吸收甲苯质量;m_t——样品从甲苯中除去后的质量;m_d——样品在80 ℃的真空干燥箱中干燥后的恒量。

1.3.3 脱硫率测试:表示脱硫程度的脱硫率计算如式(5)

$$R_d = (v_{e1} - v_{e2})/v_{e1} \quad (5)$$

式中:R_d——脱硫率;v_{e1}——硫化橡胶样品的交联密度;v_{e2}——RRs样品的交联密度。

1.3.4 数均分子量测试:数均分子量(M_n)通过GPC 515-2410凝胶渗透色谱系统(美国Waters)测试。使用四氢呋喃作为流动相,流动速度为1 mL/min,温度为30 ℃。

1.3.5 硫化性能分析:测试时取6 g左右的再生胶,使用设置温度为150 ℃的移动模头流变仪(M-AN,高科技测试仪器有限公司),测试固化特性以检查最大扭矩(M_H)、最小扭矩(M_L)、焦烧时间(T_{10})和最佳固化时间(T_{90})。门尼黏度测试按照国标GB/T1232.1-2000进行,测试时选用了大转子,测试温度设定为100 ℃,放入样品合模后预热1 min、测试4 min,得到门尼黏度值$ML_{(1+4)}^{100℃}$。

1.3.6 力学性能测试:根据ISO-37标准,将硫化胶片裁成哑铃状试样,使用拉伸试验机(UT-2060,中国台湾优肯科技有限公司)测试拉伸强度(R_m)、断裂伸长率(ε)和不同伸长率下的拉伸模量。每片胶进行4组测试,若出现试样在狭窄以外断裂则舍弃该组实验结果经取另一试样重复试验,最终结果取平均值。

2　结果与讨论

2.1　使用不同PAPL脱硫的RRs的性能

2.1.1 溶胶含量和交联密度:溶胶含量和交联密度是间接表明橡胶脱硫程度的重要特征。如Fig.3所示,加入3 phr PAPL可以明显增加RRs的溶胶含量并降低交联密度,进而增加脱硫率,表明PAPL确实可以起到促进橡胶再生的效果。

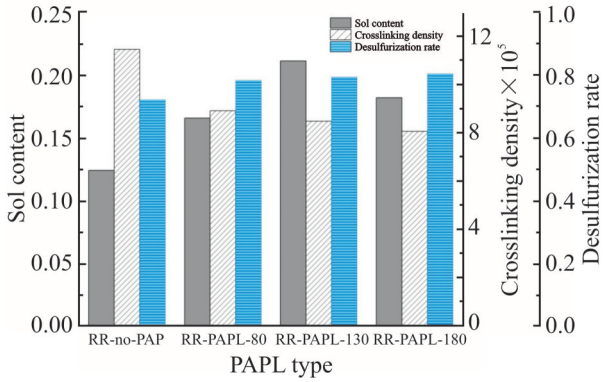


Fig. 3 Sol content, crosslinking density and desulfurization rate of RRs desulfurization using different PAPLs

通过对比不同反应温度下的PAPL,可以看出加入180 ℃得到的PAPL所制备的RRs,显示出较高的溶胶含量和较低的交联密度。这种差异可能是由于聚氨酯的分解程度不同。在180 ℃的醇解反应更加完全,进而多元胺和多元醇分层更加彻底,下层液中的氨基含量更多,且其可以与废橡胶断链的端基自由基相结合,达到"封端"的效果,进而促进再生胶的再生效果。与PAPL-130相比,使用PAPL-180脱硫的RRs具有更低的交联密度,这表明PAPL-180具有更好的脱硫效果。然而RR-PAPL-180的溶胶含量低于RR-PAPL-130,这可能是因为180 ℃时醇解反应更彻底,多元醇和多元胺的分层更分明,PAPL-180的多元醇含量少于PAPL-130,导致其溶胶含量低于PAPL-130。此外,因为RR-PAPL-80的分解度较低,所以其羟基和氨基含量较少,脱硫效率不高。因此相对于醇解不完全的PAPL-80和PAPL-130,PAPL-

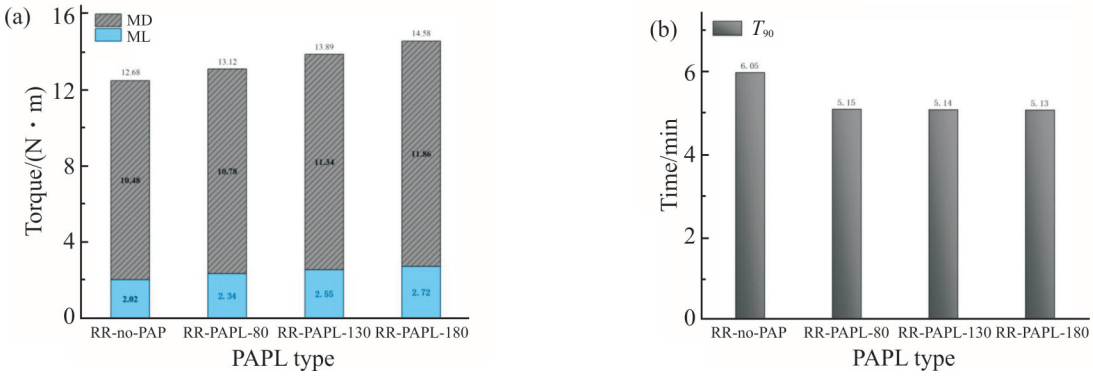


Fig. 4 Sulfurization characteristics of different PAPL desulfurization RRs

(a): torque of different PAPL desulfurization RR; (b): optimum cure time of different PAPL desulfurization RR; M_H: maximum torque; M_L: minimum torque; M_D: difference between M_H and M_L; T_{90}: optimal curing time

180具有更好的脱硫效果。

2.1.2 *硫化特性*：使用不同PAPL脱硫的RRs的硫化特性如Fig.4所示。从Fig.4可以看出，加入3 phr PAPL进行再生的RRs，其ML值均高于未加PAPL的RRs，说明PAPL的加入可以明显降低RRs的流动性。填加PAPL制备的RRs的T_{90}均小于RR-no-PAP，且填加PAPL制备的RRs的M_H和M_D值也高于RR-no-PAP，这2个结果表明PAPL的加入可以提升RRs的硫化速率并提高其交联密度。这可能是由于RRs中有氨基存在，在硫化温度下，很易发生离子不对称分裂，其可以与橡胶大分子产生离子型的链反应，还可与再生过程中产生的硫自由基发生氧化还原反应使交联活性增加，使橡胶大分子硫化时交联更加彻底，从而对硫化作用起到促进作用。Fig.4(b)看出硫化时间T_{90}逐渐缩短，这是由于随着醇解温度的升高，醇解反应更加完全，PAPL中包含更多的氨基，氨基的存在使得在硫化的过程中产生了更多的交联活性位点，在一定程度上促进了再交联过程，缩短了硫化时间。由于180 ℃的醇解反应比80 ℃和130 ℃的更加完全，因此其PAPL中包含更多的多胺组分，使用180 ℃制得PAPL的RRs再生程度更高，具有更高的交联密度，因此显示出更高的M_D值。

2.1.3 *力学性能*：再硫化RRs的力学性能如Fig.5所示。可以看出，与未加入PAPL脱硫的RRs相比，加入3 phr PAPL脱硫的RRs都表现出更高的拉伸强度和断裂伸长率，表明PAPL有助于力学性能的改善，这可能是由于PAPL中的氨基可以与硫和碳自由基结合，增强了RRs的脱硫程度。此外，氨基的存在可以促进橡胶的再硫化过程，有助于力学性能的提高。对比拉伸强度可以看出，RR-PAPL-180 > RR-PAPL-130> RR-PAPL-80，这可能是由于随着醇解温度的升高，醇解程度提高，PAPL中含有的胺增多，因此废橡胶的脱硫程度提高，进而有效增加交联密度并提高拉伸强度。综合考虑各项性能，RR-PAPL-180对RRs的拉伸强度和断裂伸长率均有较大的改善。

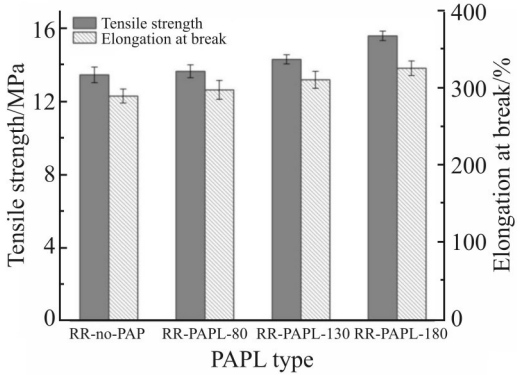


Fig. 5 Mechanical properties of different PAPL regenerated adhesives

2.2 PAPL添加量的分析与优化

由上述情况可知，PAPL对RRs性能的提高具有积极作用，使用180 ℃反应下所得PAPL脱硫的RRs具有最好的性能。因此，使用180 ℃的PAPL来研究添加量对RRs性能的影响。

2.2.1 *溶胶含量和交联密度*：使用180 ℃不同PAPL添加量的RRs的溶胶含量和交联密度如Tab.1所示。从Tab.1中可知，随着PAPL添加量的增加，RRs的溶胶含量增加，交联密度降低，说明脱硫程度随着PAPL的增加而提高。这是因为橡胶再生是一个解

Tab. 1 Sol content, crosslinking density and desulfurization rate of RRs with different amounts of PAPL added

Add quantity/phr	0	1	2	3	4
Sol content	0.12393	0.13102	0.1513	0.1870	0.1757
Crosslinking density	11.4769	10.8596	9.40701	8.0667	7.9638
Desulfurization rate	0.72159	0.73656	0.7718	0.80431	0.80681

Tab. 2 Mechanical properties of revulcanized rubber with different amounts of PAPL added

Add quantity/phr	0	1	2	3	4
Tensile strength/MPa	13.47±0.37	13.51±0.3	14.30±0.13	15.60±0.17	14.59±0.13
Elongation at break/%	289.59±3.53	299.42±2.86	308.53±2.28	325.46±2.12	312.16±1.81

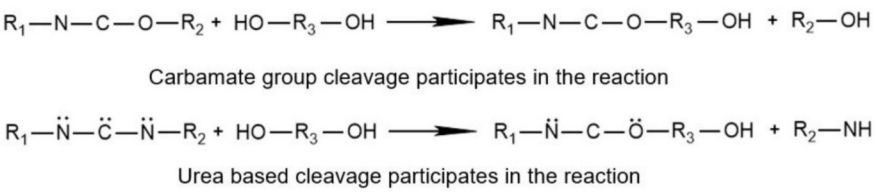


Fig. 6 Mechanism of alcoholysis reaction

交联和再交联共存的过程,PAPL中的氨基可以与硫和碳自由基结合,封闭自由基的活性,因此PAPL添加量的增加可以增加对硫和碳自由基再交联的阻碍作用,从而提高脱硫程度,进而提高溶胶含量,降低交联密度。但是当PAPL添加量增加到4 phr时,RRs的溶胶含量略有下降,这可能是由于此时RRs中氨基含量过饱和,其与废橡胶断链的端基自由基反应的更加完全,导致溶胶含量出现下降趋势。

2.2.2 力学性能:在180 ℃用不同添加量的PAPL脱硫的RRs硫化橡胶的力学性能如Tab.2所示。从Tab.2中可知,随PAPL添加量的增加,RRs硫化橡胶的拉伸强度和断裂伸长率也明显提高,这可能是因为PAPL添加量的增加,氨基含量增多,增强了其与废橡胶断链的端基自由基之间的结合,阻碍了废橡胶再生后自相偶联的现象。然而,当PAPL的添加量增加到4 phr时,RRs的拉伸强度和断裂伸长率略有下降。这可能是由于,随着PAPL的增加,RRs的交联密度增加到一定程度,导致分子链延展性降低。综合考虑,在180 ℃时加入3 phr醇解下层液所得再生胶具有最佳综合性能。

2.3 废橡胶再生机理

2.3.1 聚氨酯催化降解机理:使用多元醇分解聚氨酯粉末可能的反应机理如Fig.6所示[20]。氨基甲酸酯基团和脲基团是聚氨酯粉末中的主要活性基团,在醇和催化剂共同作用下,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CO_2。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,Kim等[21]对聚氨酯的降解却提出了一种新的机理,如Fig.7所示。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聚氨酯弹性体进行了降解,并对降解产物中产生的气体进行了气相色谱分析,发现聚氨酯在降解时会产生CO_2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CO_2。连续反应后,最终也会在醇解剂的作用下,脲基断裂生成胺和多元醇。醇解产物静置贮存一段时间后,上层液主要是相对分子质量较高的多元醇和过量降解剂,下层液中则含有脲、氨基甲酸酯及胺类化合物等。

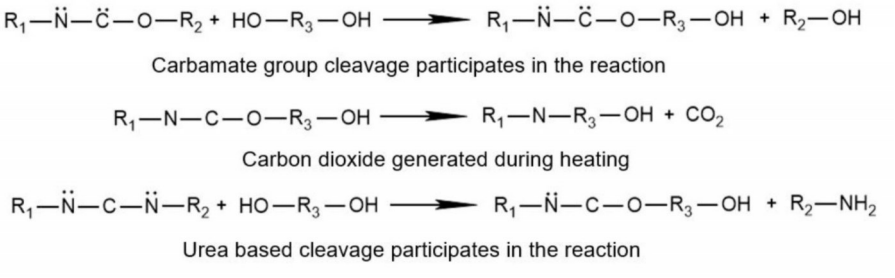


Fig. 7 Mechanism of alcoholysis reaction

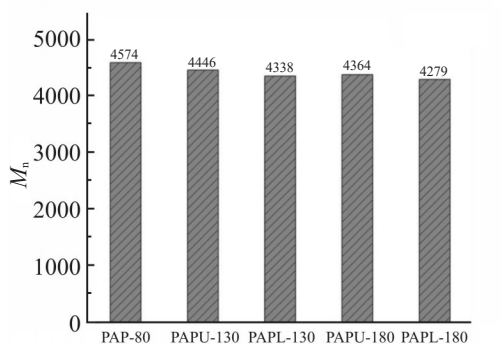


Fig. 8 Number average molecular weight (M_n) of PAPL

本文中使用的废软质聚氨酯泡沫是由相对分子质量分别为3000和174的聚醚多元醇和异氰酸酯制备的。Fig.8示出了PAPs的M_n值。可以看出，下层产品的M_n值低于上层产品的M_n值。这一结果证实醇解产物上层液中含有更多的多元醇，下层产物中含有更多的多胺。此外，所有样品的M_n值都高于聚醚多元醇的M_n值，表明聚氨酯分解不完全。因此，一些氨基和羟基可以共存于同一分子链中。

2.3.2 PAPL作为再生剂的橡胶力化学再生机理： Fig.9显示了使用PAPL作为再生剂通过LTMD法回收橡胶的机理。LTER设备提供了足够的剪切力，机械剪切作用力可以拉伸和断裂硫化橡胶的化学键。C—C，C—S和S—S键之间的键能和弹性常数的顺序是C—C > C—S > S-S。在LTMD方法中，通过适当的控制机械剪切力及其作用时间，可使橡胶的内部交联产生高弹形变。在相同的机械剪切力下，键能和弹性常数较低的C—S和S—S键比C—C键拉伸得更严重，因此更容易断裂。结果，C—S和S—S键断裂的比率高于C—C键部分的比率，实现了选择性断裂键。

如Fig.9中的步骤I所示，键断裂产生大量自由

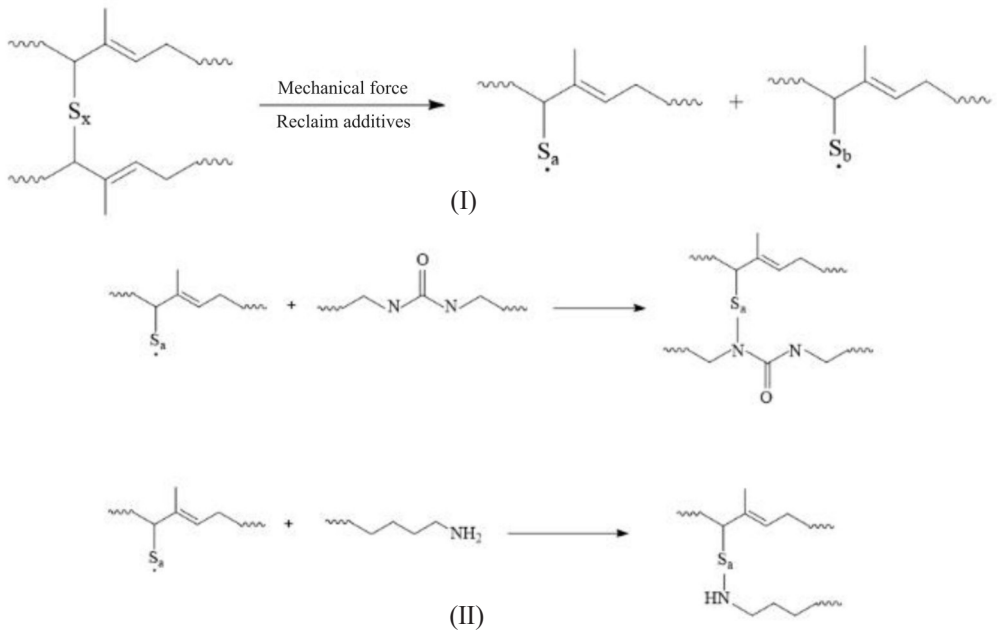


Fig. 9 Mechanochemical regeneration mechanism of rubber using PAPL as regeneration agent

基,包括硫自由基和碳自由基。硫自由基具有高活性,因此可以缓慢地彼此重新交联。在橡胶回收过程中,解交联和再交联同时发生,处于弱平衡状态。如Fig.9的步骤II所示,伯胺和仲胺基团可以与硫自由基结合并阻断它们的活性,从而阻止再交联过程。硫自由基的偶联将促进平衡向去交联侧发展。结果,氨基促进了脱硫过程并提高了脱硫程度。此外,PAPL中的氨基也可以与碳自由基结合,延长橡胶的主链,并将主链的端基变成氨基或羟基。主链结构的变化可能对橡胶的性能有特殊的影响。

3　结论

本文以废软质聚氨酯泡沫的醇解产物作为再生剂,采用LTMD法对废旧橡胶开展了再生研究,考察了温度对PAPL的影响和PAPL添加量对橡胶再生性能的影响。GPC结果显示,随温度升高,PAPL的M_n值降低,表明温度升高可以提高聚氨酯的醇解程度。添加不同温度下的PAPL均能起到提高废橡胶脱硫率的作用。且随着PAPL添加量的增加,RRs的溶胶含量增加,交联密度降低。并且,PAPL在硫化过程中可以起到促进作用,从而有效提高交联密度,缩短硫化时间。使用180 ℃反应制备的PAPL,所得RRs硫化胶的综合力学性能最佳,拉伸强度为15.6 MPa,断裂伸长率为325.5%。本文为废旧聚氨酯和橡胶的双重高值化利用提供了一种切实可行的方法,为化学法回收废聚氨酯的产物再应用提供了一种新思路。

参考文献:

[1] Saputra R , Walvekar R , Khalid M , *et al*. Current progress in waste tire rubber devulcanization[J]. Chemosphere, 2021, 265: 129033.

[2] Hlla B, Xpwa B, Dmja B. Recycling of waste rubber powder by mechano- chemical modification[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 245: 118716.

[3] Tushar Q, Santos J, Guomin Z, *et al*. Recycling waste vehicle tyres into crumb rubber and the transition to renewable energy sources: a comprehensive life cycle assessment[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 323: 116289.

[4] Bowles A J, Fowler G D, O'Sullivan C, *et al*. Sustainable rubber recycling from waste tyres by waterjet: a novel mechanistic and practical analysis[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2020, 25:e00173.

[5] Li X. Cryogenic grinding performance of scrap tire rubber by devulcanization treatment with $ScCO_2$[J]. Powder Technology, 2020, 374: 609-617.

[6] Tang Z, Liu Y, Huang Q, *et al*. A real recycling loop of sulfur-cured rubber through transalkylation exchange of C–S bonds[J]. Green Chemistry, 2018, 20: 5454-5458.

[7] Guo L, Lv D, Ren D, *et al*. Effectiveness of original additives in waste rubbers for revulcanization after reclamation with a low-temperature mechanochemical devulcanization method[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 297:126620.

[8] Wang B, Zheng H, Zeng D, *et al.* Microwave fast pyrolysis of waste tires: effect of microwave power on product composition and quality[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 155: 104979.

[9] Sienkiewicz M, Kucinska-Lipka J, Janik H, *et al*. Progress in used tyres management in the European Union: a review[J]. Waste Management, 2012, 32:1742-1751.

[10] Chen T C, Shen Y H, Lee W J, *et al*. The study of ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to the utilization of pyrolysis oil from waste tires[J]. Journal of Cleaner Production, 2010, 18:1850-1858.

[11] Terakado O, Yanase H, Hirasawa M. Pyrolysis treatment of waste polyurethane foam in the presence of metallic compounds[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 108:130-135.

[12] Bhandari S, Gupta P. 7- Chemical depolymerization of polyurethane foam via ammonolysis and aminolysis[J]. Recycling of Polyurethane Foams, 2018: 77-87.

[13] Njuguna J K, Muchiri P, Mwema F M, *et al*. Determination of thermo- mechanical properties of recycled polyurethane from glycolysis polyol[J]. Scientific African, 2021, 12: e00755.

[14] Sheel A, Pant D. 6- Chemical depolymerization of polyurethane foams via glycolysis and hydrolysis[J]. Recycling of Polyurethane Foams, 2018: 67-75.

[15] Godinho B, Gama N Barros- Timmons A, *et al*. Recycling of different types of polyurethane foam wastes via acidolysis to produce polyurethane coatings[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2021, 29: e00330.

[16] Simon D, Borreguero A M, Lucas A D, *et al*. Glycolysis of viscoelastic flexible polyurethane foam wastes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 116: 23-35.

[17] 胡朝辉, 王小妹, 许玉良. 醇解废旧聚氨酯回收多元醇研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2008, 23(4): 9-11.
Hu C H, Wang X M, Xu Y L. Research progress in the recovery of polyols from alcoholysis waste polyurethane[J]. Polyurethane

Industry, 2008 ,23(4): 9-11.

[18] 张亚萍, 吴洋, 甄亚锋, 等. 醇解废弃软质聚氨酯泡沫及其应用[J]. 化工新型材料, 2015, 43(2):232-233.
Zhang Y P, Wu Y, Zhen Y F, *et al*. Alcoholysis Waste soft polyurethane foam and its application[J]. New Chemical Materials,2015, 43(2): 232-233.

[19] Sutanto P, Laksmana F L, Picchioni F, *et al.* Modeling on the kinetics of an EPDM devulcanization in an internal batch mixer using an amine as the devulcanizing agent[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61:6442-6453.

[20] Modesti M, Simioni F, Munari R, *et al.* Recycling of flexible polyurethane foams with a low aromatic amine content[J]. Reactive & Functional Polymers, 1995, 26:157-165.

[21] Kim Y D, Kim S C. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions[J]. Polymer Degradation & Stability, 1998, 62: 343-352.

Mechanochemical Reclamation of Waste Rubber with Alcoholysis Product of Waste Polyurethane Foam as Devulcanizing Agent

Gongxu Liu, Lichen Bai, Shouyun Guo, Hailin Chai, Xingao Jian, Jinyang Zhao, Kexin Liu, Lei Guo, Haichao Liu
(*College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266061, China*)

ABSTRACT: In recent years, the production of waste polyurethane and waste rubber has been on rise, and their resourceful recycling has become a research hotspot. In this paper, propylene glycol was used as alcohololytic agent to decompose polyurethane foam at different temperatures and polyurethane alcohololysis products were used as devulcanizing agent to realize the mechano- chemical reclamation of waste rubber. The polyurethane alcoholysis product at the lower layer (PAPL) contains more amine groups, which can combine with the free radicals generated during the rubber reclamation process to enhance the degree of devulcanization of rubber, thus improving the mechanical properties of the reclaimed rubbers (RRs). Compared with RRs filled with the activator only, the addition of PAPL can shorten the optimal vulcanization time of RRs and increase the crosslink density. The best overall performance of the vulcanized RRs is achieved using PAPL prepared at 180 ℃, with the tensile strength of 15.6 MPa and elongation at break of 325.5%. The method realizes the dual high-value recycling of waste polyurethane and waste rubber and shows promising prospects. This article provided a practical and feasible method for the dual high value utilization of waste polyurethane and rubber, and provided a new approach for the reuse of waste polyurethane products through chemical recovery.

Keywords: polyurethane alcoholysis; waste rubber recycling; devulcanizing agent; high-value recycling