

废旧聚氨酯材料的回收利用研究进展

陈阳, 黄靖洁, 尚豪, 徐利军

上海第二工业大学资源与环境工程学院, 上海

收稿日期: 2024年1月26日; 录用日期: 2024年3月1日; 发布日期: 2024年4月16日

摘要

聚氨酯(PU)材料被广泛应用于家居、建筑、航天航空和医疗健康等领域, 因此聚氨酯废弃物的数量不断增加。为了更好地理解废旧聚氨酯塑料的回收和降解机理, 本文综述了目前常见的回收利用方法, 并对这些方法的优缺点进行了讨论。值得一提的是, 化学回收法能够高效地实现单体的回收和再利用, 不仅减轻了环境压力, 还带来了经济效益。

关键词

废旧聚氨酯, 回收利用, 化学回收, 降解机理

Research Progress on Recycling of Waste Polyurethane Materials

Yang Chen, Jingjie Huang, Hao Shang, Lijun Xu

School of Resources and Environmental Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai

Received: Jan. 26th, 2024; accepted: Mar. 1st, 2024; published: Apr. 16th, 2024

Abstract

Polyurethane (PU) materials are widely used in fields such as home furnishings, construction, aerospace, and healthcare, which has led to an increasing amount of polyurethane waste. To gain a deeper understanding of the recycling and degradation mechanism of waste polyurethane plastics, this article reviews the commonly used recycling methods and discusses the advantages and disadvantages of various recycling methods. Among them, chemical recovery can efficiently achieve monomer recovery and reuse, truly realizing material recycling, reducing environmental pressure, and bringing economic benefits.

Keywords

Waste Polyurethane, Recycling and Utilization, Chemical Recycling, Degradation Mechanism

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚氨酯(PU)塑料作为全球第六大常用聚合物[1], 在建筑、医疗、航空航天和家居等行业中得到广泛应用。作为一种高分子聚合物, 聚氨酯发泡材料主要由异氰酸酯和聚醚制成, 并在生产过程中添加了多种助剂, 如发泡剂、催化剂和阻燃剂。这些原料在专用设备中混合, 并通过高压喷涂现场发泡, 形成聚氨酯等发泡材料[2]。

由于其卓越的绝缘性、保温性和隔热性等特点, 聚氨酯的商业范围和产能规模不断扩大。然而, 聚氨酯材料具有三维网状高度交联结构, 且配方灵活、高疏水性, 难以溶解或熔化等特性[3], 导致这类产品的“寿命”通常可达 50~60 年, 增加了该类塑料的生物降解和高值再生利用的难度。

随着电器电子产品、机动车、家具等的更新换代速度加快, 相应的废弃物数量也在迅速增加[4]。其中, 废制冷设备、报废机动车和废家具的拆解过程, 以及聚氨酯等发泡材料的生产过程中产生的不合格产品, 都导致了大量废聚氨酯等发泡材料的产生。聚氨酯硬泡的绝大部分是从拆解电冰箱中产生的, 其重量约占电冰箱整体重量的 16%左右[5], 年产废旧聚氨酯塑料可达 10 万吨。

当前, 废旧聚氨酯塑料的再生资源化技术开发势在必行。目前常见的四种聚氨酯塑料回收利用方法包括能量回收、物理回收、化学回收和生物回收[6], 详见图 1。本文对这四种回收利用方法进行系统分析, 讨论它们的优缺点, 以便比较、总结出最优的降解回收利用聚氨酯废弃物的方法。

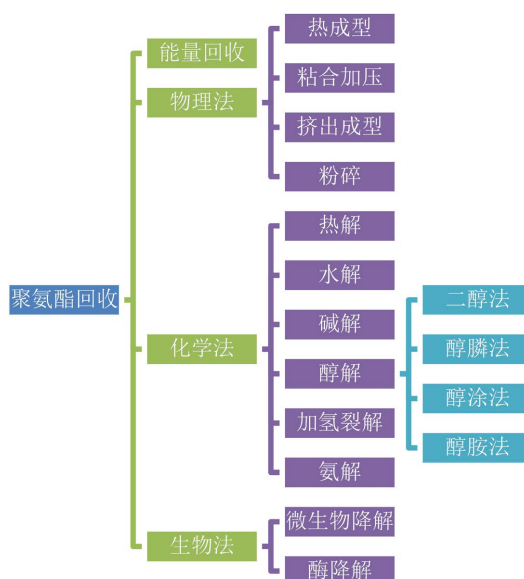


Figure 1. Recycling method diagram

图 1. 回收利用方法图

2. 能量回收法(焚烧法)

能量回收法[7]是一种将回收后的废旧聚氨酯破碎混入其他有机废料,然后投入焚烧炉内进行充分燃烧,以降解废旧聚氨酯的方法[8],这个过程产生的热能和电能可以为城市提供便利。然而,这种方法存在着显著的限制。许多企业需要投入大量时间、精力和成本来处理 and 处置焚烧后废弃物,且焚烧法处理废旧聚氨酯过程中产生的大量 CO、NO_x、HCl 以及少量的 CHCl 等有害气体,容易对环境造成二次污染[9]。因此,该方法逐渐被淘汰。

3. 物理法

物理回收法[10]是指在不改变废旧聚氨酯材料的前提下,对废旧聚氨酯进行回收、分类、破碎、改进等工艺处理。可分为以下几个类型[11]:

3.1. 粘结成型

粘结成型[12]通常涉及将回收的废旧聚氨酯破碎成细小颗粒,然后加入适当的粘结剂,并通过高温模压成型,以制造新产品。然而,该方法的主要缺陷在于再生后的泡沫制品性能较低,仅适合用作低档部件。此外,这种方法的应用范围较窄,工艺相对繁琐,劳动量大,经济价值有限[13]。

3.2. 热压成型

热压成型[14]通过热力学作用将废弃聚氨酯材料的分子链转变成中等长度链,使废弃聚氨酯硬泡材料变成软塑性材料。随后,在挤出成型机中进行造粒,采用注射成型方法制造鞋底等制品。然而,这种方法可能导致材料性能发生较大变化,因此不适用于处理交联度较高的热固性聚合物[15]。

李景华[16]等研究发现,利用二月桂酸二丁基锡(DBTDL)催化剂可以有效的将聚氨酯硬质泡沫转化为 PUF 片材。首先将泡沫粉碎成微粉,使其获得可进一步发生化学反应的物理形态。随后,可通过球磨的方法对聚氨酯进行预处理,使材料在后续处理中更易于与催化剂充分接触,促进氨基甲酸酯交换反应。粉碎后的 PUF 粉末在与 DBTDL 催化剂充分接触的情况下通过热压过程转化为 PUF 片材。经过回收处理的聚氨酯片材保持原有的拉升强度,表明该方法具有较好的应用潜力。

3.3. 用作填料

填料法[17]是将粉碎后的聚氨酯粉末作为填料,按照一定比例加入到新的聚氨酯制品生产原料中,主要用于制取 RIM 弹性体、吸能泡沫和隔音泡沫,也可以将少量聚氨酯粉末加入发泡原料中。但该法的缺陷在于不能大量处理硬质 PU,并且会因为掺入量不当影响新制品性能[18]。

4. 化学法

化学回收法是指聚氨酯在分解剂、催化剂和一定的温度压力等因素的条件下,分解成原反应物或者其他低聚体,从而实现循环利用,可分为以下几个方法。

4.1. 水解法

水解法是最早用于回收聚氨酯软泡等废弃物的化学方法,它是利用废弃聚氨酯与水发生反应[19],将破碎后的废旧聚氨酯水解成胺类中间体、多元醇、以及 CO₂ 等,降解的回收产物可再次用于聚氨酯的合成。由于水解反应一般在高温高压条件下进行,反应温度在 150~350℃ 之间,通常要求反应设备具有耐高温高压性能[20]。水解后产物的提纯操作复杂,技术难度大,反应能耗高,因而这种方法难被广泛应用,

图 2 是水解法的机理图[21]。但顾晓华[22]等人研究发现, 常见的化学水解一般需要高温、高压和 pH 值, 但从宏基因组学衍生的氨基甲酸酶的酶水解可以室温的温和条件下进行。如图 3 所示, 他们研究发现利用过量的二甘醇(DEG)的 2-乙基己酸锡作为催化剂, 在 200℃下通过糖醇解分解聚合物, 释放的聚醚多元醇。最后中低分子量二氨基甲酸酯 TDA-DEG 被宏基因组衍生的氨基甲酸酶水解, 释放出二醇(DEG)、二氧化碳和芳香族二胺(TDA)从而实现降解[23]。

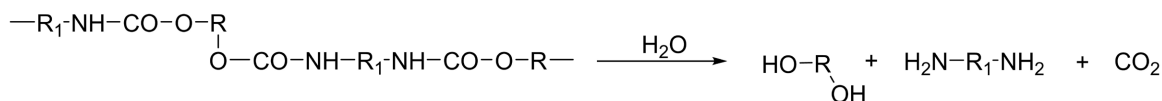


Figure 2. Mechanism of hydrolysis

图 2. 水解法机理图

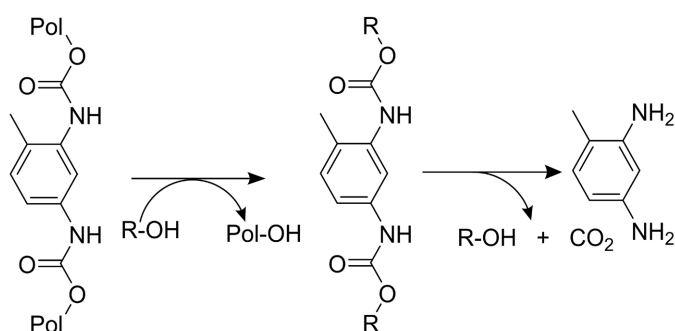


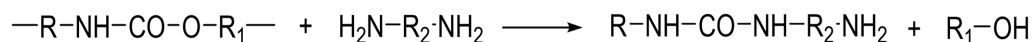
Figure 3. Chemoenzymatic recycling of TDI-based polyether-polyurethane foam

图 3. 甲苯二异氰酸酯基聚醚聚氨酯泡沫的化学酶回收

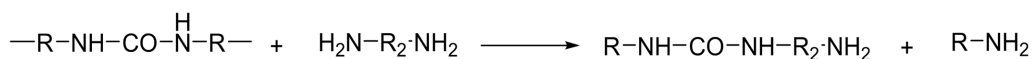
4.2. 胺解法

胺解法[24]是一种酯的胺解反应, 即连接在氨基甲酸酯键上的酯基被氨基取代。通常需将聚氨酯废弃物表面附着物去除后再进行粉碎, 聚氨酯粉末与有机胺进行反应。由于氨基亲核性较强, 该反应可在 150℃以下的较低温度及惰性气体环境下进行, 聚氨酯中的氨基甲酸酯基等基团会发生断裂, 生成新的酰胺、多元醇和其他芳香族化合物[25]。聚氨酯的胺解与胺的类型、反应温度以及聚氨酯/降解剂的比例有关, 胺的分子量越低, 胺解越快, 且降解产物中胺含量越高。常用的胺解催化剂为 NaOH、KOH 和甲醇钠等碱性催化剂[26]。由于胺解反应可以在较低温度下进行, 能耗相对较低, 因此, 胺解法受到较大关注, 但该方法缺点在于降解产物的胺值较高, 不利于再次投入利用[27], 图 4 是该方法的机理图。何慧雯[28]等人报道了利用胺解和酸解串联可以实现聚氨酯的分阶段、多级降解。研究发现, 首先利用胺解法将聚氨酯结构分解为流动的粘性液体, 再进一步对其酸解, 降低液体的粘度, 如图 5 所示。最后通过调整试剂用量, 使其能够更快更高效的降解聚氨酯。

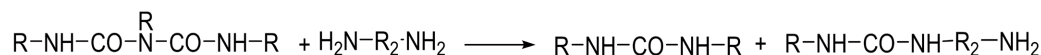
1) 氨基甲酸酯基断裂反应



2) 脲键断裂反应



3) 缩二脲碱断裂反应



4) 缩脲基甲酸酯基断裂反应

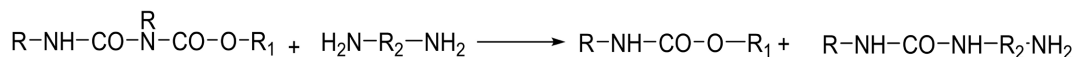


Figure 4. Mechanism diagram of the aminolysis method

图 4. 胺解法机理图

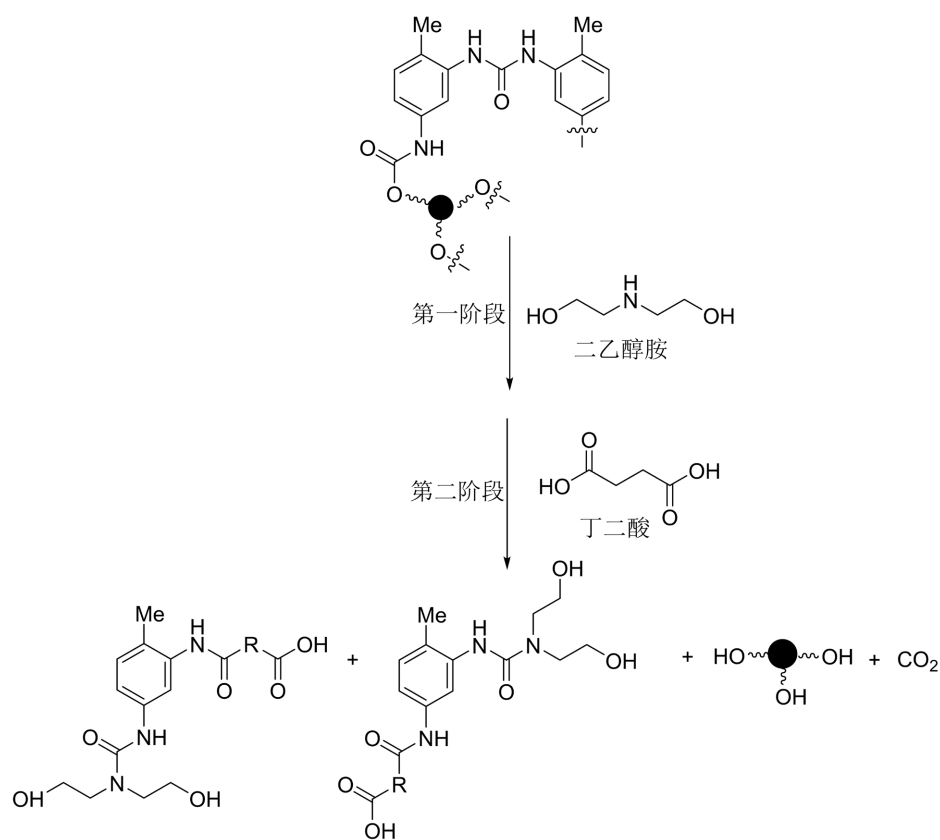


Figure 5. Schematic diagram of the multi-stage degradation process

图 5. 多级降解过程示意图

4.3. 热解法

热解法[29]是一种高温裂解方法,目前有两种解决方案,第一种方案是在较高温度下使用氧化气氛或者惰性气氛的反应设备进行裂解反应,这种方案的降解产物种类是由热裂解温度所决定,温度不同产物就有所差异;第二种方案是聚氨酯在氧气气氛下于燃烧炉中部分燃烧,利用部分燃烧释放的热能分解其它未参与燃烧的聚氨酯材料,该过程中热解温度与氧气的浓度都会对产物的回收率产生很大影响[30]。由于技术尚未成熟以成本高、经济效益低等方面的原因,热解法处理废弃聚氨酯材料的技术长久以来一直未引起足够重视[31]。

近年来, 研究员 Eschenbacher [32]等人发现以 600℃高温热解高弹性乙醚 PU 和半刚性 PU, 最后产物主要为乙烯、丙烯、各种氧化物以及有机氮化合物, 回收的产物组成复杂, 难以分离提纯, 且热解过程的温度与氧浓度对热解产物有十分重要的影响。也进一步验证了该方法并不适用于废旧 PU 的降解回收。

4.4. 加氢裂解法

加氢裂解法[33]是在 40 MPa 和 500℃下在加氢反应器中使聚氨酯发生裂解反应, 最终聚氨酯降解生成成为油和气。Munir 等[34]探究了不同温度、氢气压力、反应时间和催化剂对各类 PU 加氢裂解反应的影响。结果表明, 温度升高会增加 PU 的转化率, 增加反应时间有利于加氢裂解反应, 但停留时间过长会降低产物收率。由于加氢裂解法需较高的温度和压力, 成本较高, 一般只在需要处理大量废旧 PU 时才会采用[35]。

4.5. 碱解法

碱解法[36]是利用碱金属作为催化剂, 在一定温度下对废旧聚氨酯进行降解, 从而回收多元醇和多元胺的混合物。该方法相较于水解法无需高压条件, 回收设备简单, 但缺点是反应需要高温强碱条件, 对设备要求较高, 生产成本较高, 工业化较为困难[37]。

4.6. 醇解法

在聚氨酯废弃物的化学回收工艺中, 醇解法[38]是应用最为广泛的方法之一。醇解这一方法在 20 世纪 80 年代得以发展, 主要是通过以低分子醇作为分解剂, 在常压加热(150~250℃)的条件下, 通过酯交换反应[39]将聚氨酯分解为多元醇。酯交换反应的主要过程涉及氨基甲酸酯的断裂, 但由于聚氨酯分子结构的复杂性, 可能会引发多种副反应, 如脲基、双脲基、脲基甲酸酯基的断裂。研究发现, 这些副反应在一定程度上可被控制, 再生多元醇的性质与原始多元醇单体相似, 可再次应用于聚氨酯硬质泡沫(RPUF)、聚氨酯软质泡沫(FPUF)、密封胶和胶粘剂的生产[40]。

废弃聚氨酯的醇解工艺流程[41]包括以下几个部分: 首先, 工厂大量回收 PU 废弃物, 随后人工的分检和洗涤对废弃聚氨酯进行初步处理, 将大块的聚氨酯废弃物粉碎成细小的颗粒; 接着, 在废旧聚氨酯中加入降解剂, 升温至 200℃左右, 反应一定的时间, 通过减压蒸馏等后续处理措施对降解产物进行提纯, 最终经过相应的检测和调配后行冷却储存并投入使用[42]。

醇解工艺与一般的化学法降解工艺略有不同, 即醇解可以在常压、密闭、回流冷凝条件下进行反应。在工业化处理中, 在投料之前利用其他气体对容器中的空气进行排出, 并在整个反应过程保持封闭[43]; 醇解剂用量一般为聚氨酯泡沫质量的 15%~100%, 醇解催化剂用量为聚氨酯泡沫质量的 0.01%~10%, 反应温度设定为 180℃~200℃, 醇解反应时间控制在 2~5 小时。醇解率随着反应温度的升高, 反应时间的延长而增大, 但温度过高, 反应时间过长, 会导致副反应和回收成本增加, 再生多元醇的相对分子质量过低, 影响其性质。因此, 控制反应的温度和时间非常必要。另一方面, 增加醇解剂用量, 可以加快降解速率, 缩短反应时间。醇解法在废旧聚氨酯降解方法中最为常见, 并在经济与环境效益中能保持一个较为良好的平衡, 是当今重点推广的回收方法[44]。

除了工艺辅助技术上会对醇解过程有影响外, 醇解剂、催化剂的选择, 反应物料间的配比等工艺条件也是影响醇解效率、成本、最终产物及其用途的重要因素[45]。常用的醇解剂包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、二甘醇、聚乙二醇、二丙二醇及相对分子质量小于 3000 的聚丙二醇醚等[46]。不同的醇解剂对应不同的醇解条件, 具有不同的特点[47]。如亚烷基二醇为醇解剂时, 再生的多元聚醇黏度较低; 二亚烷基二醇类为醇解剂, 再生的多元聚醇黏度要稍高些[48]; 当用乙醇胺作醇解剂时, 醇解反应的反应速率高于二元醇作为醇解剂, 这得益于乙醇胺较强亲核性, 但这会使得再生物的胺值升高, 影响多元醇再生

资源化使用时的品质。除此之外,研究发现利用二元醇和二元胺的不同比例混合物作为醇解剂时,能够降低醇解反应温度、提高 PU 的醇解效率、缩短醇解时间。通过这种方法醇解后得到的多元醇和多元胺混合物可以直接用于聚氨酯泡沫的再生产[49]。研究发现,聚多元醇作为醇解剂时,得到的再生多元醇相对分子质量也较高,如使用相对分子质量 400~3000 的聚丙二醇和磷酸酯作醇解剂,在 175℃~250℃下,反应 3 h~5 h 得到高分子量多元醇;而当乙二醇为醇解剂,降解后反应体系分层明显,产物颜色较浅,体系粘度较小,分子量较低,降解效果优于丙二醇和丁二醇[50]。但乙二醇由于其沸点较低,降解温度最高只能升至 195℃左右,反应必须设有回流装置,在实际生产的安全性方面上略有不足。值得一提的是,醇解法中引入路易斯酸、叔胺或钛酸酯等催化剂,可以大大降低聚氨酯主链中氨基甲酸酯键的醇解活化能,从而使反应温度更低、分解时间更短、分解效率更高。由此,按醇解剂种类不同划分醇解方法有以下几类[51]。

(1) 醇胺法[52]:利用醇胺类溶剂作为醇解剂。聚氨酯中由高官能度聚醇制备的硬质 PU 泡沫体,其交联度较高,醇解反应条件较软质 PU 泡沫体苛刻,再生的多元醇黏度也较高。因此,硬质 PU 泡沫的醇解多使用醇胺法,如在低分子量醇胺醇解剂下,醇解温度通常为 190~210℃,回收产物为均相聚醚多元醇,该降解工艺操作简便,且避免了回收产物分层,回收聚多元醇与新鲜多元醇可按质量比 2:3 进行掺混,重新用于发泡过程,再生泡沫体的性能优良,符合相关标准要求[53]。

(2) 二醇法[54]:相较其他方法,二醇法降解聚氨酯的研究较为深入,技术也最为成熟,可以使用的醇解剂种类多。采用二醇为醇解剂时,通过与氨基甲酸酯发生酯交换反应,生成低分子聚合物、聚醚(或聚酯)多元醇等。研究发现,含支化甲基的二醇如 3-甲基戊二醇为醇解剂时,可获得均相的聚醚多元醇,特别是添加少量叔胺化合物作为催化剂时,可有效促进醇解的进行。采用二醇法回收的醇解体系会产生分层现象,上层是多元醇相,下层浆状物为二胺类化合物,在两层之间有部分互溶现象,分离较为困难。回收的多元醇可供掺合到新多元醇中使用[55]。

其中朱尚文等[56]研究利用双金属做催化剂,采用了乙二醇(EG)和丙二醇(PPG)作为双组分醇解剂,对废弃聚氨酯泡沫进行醇解。这一选择有助于提高反应的选择性和效率,为后续催化降解提供了可行的底层体系。研究发现,在双体系中表现出优越的活性和高度的废物醇解率。此外,废弃聚氨酯泡沫得到了完全的醇解,再生聚氨酯泡沫具有高抗压强度和出色的热稳定性,这为再生材料的应用提供了实际可行性。

(3) 醇磷法[57]:由于使用二醇法降解聚氨酯在回收多元胺类产物时存在难分离、效率低等问题,研究者开发出了将醇解产物多元胺由液态转变为固态的回收法,即醇磷法,这使得分离回收过程大为简化。醇磷法是使用相对分子质量较大的聚醚多元醇,取代低对分子质量二醇化合物作醇解剂,以三氯丙基磷酸酯作助醇解剂,醇解产物是液体聚醚多元醇和固体沉淀磷酸铵,通过简单的过滤操作,即可实现醇与胺的有效分离。此外,对于一些阻燃性 PU 泡沫,在制备过程中已添加了卤代磷酸酯阻燃剂,因此在回收中可不必另行添加卤代磷酸酯助醇解剂[58]。

(4) 醇涂法:醇涂法亦称醇-碱金属氢氧化物法,用来醇解硬质 PU 泡沫体。回收的聚醚可直接用于再发泡,而无需与新鲜聚醚混合使用。并且,回收温度较低,醇解时间较短,醇解泡沫体物质的量比高达 1:1,显示出很好的回收效益[59]。

总而言之醇解法的显著特点是[60]:反应可在常压、中温的条件下进行,可适用于多种聚氨酯材料的降解,反应完成后可采用减压蒸馏等方法将过量的醇解剂分离[61]。也可根据再生多元醇的使用目的和聚氨酯的降解方式选择对降解产物是进行分离,分别回收多元醇与多元胺。

为了更深入地挖掘聚氨酯的醇解回收价值,对醇解法可能的降解机理进行了综述概括[62](图 6)。

第一种可能的机理是在醇和催化剂的作用下,聚氨酯中的氨基甲酸酯基团被断裂,被短的醇链取代,释放出长链多元醇和芳香族化合物[63]。

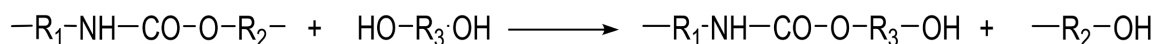


Figure 6. Alcoholysis mechanism diagram

图 6. 醇解机理图

但由于参与降解的化学基团较多，副反应较为严重，其中最主要的是脲键断裂为多元胺和多元醇(图 7):

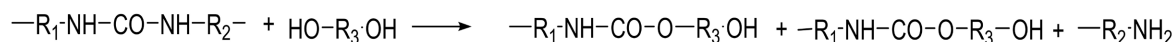


Figure 7. Alcoholysis mechanism diagram

图 7. 醇解机理图

另一种是 Kim Y D 等[64]提出的聚氨酯降解机理。他们用不同的醇解剂对 PU 泡沫和弹性体进行降解，利用气相色谱法(GC)对降解产物中产生的气体进行分析，发现聚氨酯在降解过程中会产生 CO₂ [65]，因此他们认为聚氨酯在醇解过程中也会产生 CO₂ 状的水解，反应机理如下[66]:

氨基甲酸酯键与醇的酯交换反应(图 8):

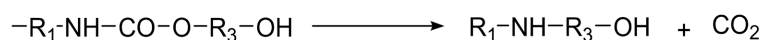
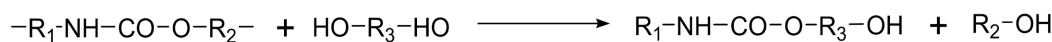


Figure 8. Alcoholysis mechanism diagram

图 8. 醇解机理图

脲键发生醇解反应(图 9):

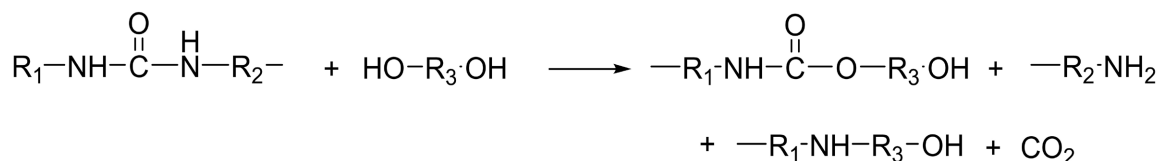


Figure 9. Alcoholysis mechanism diagram

图 9. 醇解机理图

5. 生物降解法

生物法降解聚氨酯是一种利用微生物或酶来分解聚氨酯塑料的方法，通过利用微生物或酶的生物催化作用，聚氨酯分子被分解成更小的片段，随后这些片段可以被微生物或酶进一步分解为水和二氧化碳。这种方法的优势在于其能够在常温常压下进行，而且不需要大量能源和化学试剂。此外，生物法降解聚氨酯不会产生有害的副产物，因此对环境和人体健康没有危害。

然而，生物法降解聚氨酯也面临一些挑战和限制。其中包括降解效率较低，需要较长时间才能完全分解聚氨酯。此外，成本可能较高，难以在实际生产中广泛应用。

近年来，研究人员发现[67]，在少数能够降解聚氨酯的微生物或酶中，曲霉具有较高的降解能力，在常温下能 28 天内使聚氨酯的重量下降 15~20%。黄曲霉在聚氨酯上也具有良好的降解能力，在常温下能 30 天内可以降解 60.6% 的聚氨酯。这是迄今为止报道的聚氨酯薄膜的最佳降解性能。由于酶催化的专一

性较强, 而聚氨酯种类繁多, 且影响降解效果的因素众多, 因此, 较难找到适用范围广、效率高的生物降解法。

6. 结论

(1) 废旧聚酯的能量回收法因其产生资源浪费以及环境污染, 已逐步被淘汰。

(2) 粘结成型、热压成型、用作填料等物理回收方法, 虽然操作简单、成本较低, 但最终回收处理后的再生产品存在局限性, 不满足循环利用的大方向。

(3) 化学回收是目前最有发展前景的方法之一, 在经过这些年的发展后, 涌现出许多不同方法, 包括水解、胺解、加氢裂解、热解、碱解、醇解等, 水解法利用废弃聚氨酯与水发生反应, 然而, 由于技术较为复杂, 操作难度较大, 反应能耗较高, 其经济价值相对较低; 胺解法中, 胺基的反应性能较强, 降解效率高, 但降解产物的胺值较高, 不利于再次投入利用; 热解法的技术尚未成熟; 而加氢裂解法受制于经济因素, 只有在需要处理大量的聚氨酯时才适用; 碱解法生产成本较高, 工业化较为困难; 醇解方法在化学回收中的应用相对较广泛, 但其主要缺点是反应温度较高, 醇解剂成本高等, 一定程度上限制了其工业化应用。

(4) 生物降解聚氨酯是最环保和创新的方法之一。由于聚氨酯材料种类很多, 而且不同聚氨酯材料具有不同的结晶度、功能基团、交联剂等, 都会使得其生物降解机制、周期不同。聚氨酯的生物降解还是一个较新的研究领域, 相关基础研究尚处于初步阶段。因此, 微生物降解聚氨酯材料生物机制的研究仍然任重道远。

参考文献

- [1] 赵盐鹏, 葛志强, 姚南, 等. 废旧聚氨酯降解回收技术[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2023, 21(3): 31-36.
- [2] 赵亮, 张丽娟, 朱芸, 等. 聚氨酯的回收[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(2): 60-69.
- [3] 秦颖, 王强强. 聚氨酯材料的发展现状[J]. 中国建材科技, 2017, 26(1): 39-41.
- [4] 张良. 废聚氨酯硬泡醇解回收多元醇初步研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2013.
- [5] 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.
- [6] 葛志强, 徐浩星, 李忠友, 程新丽. 聚氨酯废弃物的处理和回收利用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(1): 65-68.
- [7] 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.
- [8] 高劲成. 废旧聚氨酯泡沫降解新技术及其生命周期评价[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春工业大学, 2023.
- [9] Gogoi, D., Kumar, M. and Lakshmi, Y.G. (2023) A Comprehensive Review on "Pyrolysis" for Energy Recovery. *BioEnergy Research*, **16**, 1417-1437. <https://doi.org/10.1007/s12155-023-10568-9>
- [10] Hooper, J.F., Parrinello, G., Parfondry, A., et al. (1992) Recent Developments in the Chemical Recycling of Flexible Polyurethanes. *Cellular Polymers*, **11**, 388-396. <https://doi.org/10.1177/026248939201100504>
- [11] 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, 34(1): 14-22.
- [12] 彭磊. 精密铸造用陶瓷型壳微滴喷射粘结成型工艺及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2022.
- [13] Schwartz, M.R., Capizzi, P.J., Movassaghi, K., et al. (2015) Sientra High-Strength Cohesive Shaped Technique: Roundtable Discussion. *Aesthetic Surgery Journal*, **35**, S22-S32. <https://doi.org/10.1093/asj/sjv026>
- [14] 陈宏达, 曹东风, 胡海晓, 等. 连续纤维增强热塑性复合材料热压成型工艺研究进展[J]. 航空制造技术, 2023, 66(15): 24-37.
- [15] Himoto, I., Yamashita, S. and Kita, H. (2016) Heat Press Molding of Open-Celled Porous Si-SiC Ceramics Consisting of Skeletal Strut via Gelcasting with Flexible and Thermosetting Polyurethane Resin. *Advanced Powder Technology*, **27**, 948-958. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.02.031>
- [16] Li, J., Zhu, H., Fang, D., Luo, Y., et al. (2023) Mechanochemistry Recycling of Polyurethane Foam Using Urethane Exchange Reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article 110269.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110269>

- [17] 曹宇. 硬质聚氨酯材料降解绿色技术开发[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春工业大学, 2019.
- [18] Martins, L., Zanini, N., Pinheiro, L., *et al.* (2022) Valorization of Banana Peel Waste Used as Filler in Castor Oil Polyurethane Foam for Vegetal Oil Sorption. *Journal of Natural Fibers*, **19**, 7806-7817. <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1958414>
- [19] 黄汉生. 废聚氨酯的回收[J]. 化工新型材料, 1998(7): 26-28.
- [20] Zahedifar, P., Pazdur, L., Vande Velde, C.M., *et al.* (2021) Multistage Chemical Recycling of Polyurethanes and Di-carbamates: A Glycolysis-Hydrolysis Demonstration. *Sustainability*, **13**, Article 3583. <https://doi.org/10.3390/su13063583>
- [21] 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.
- [22] Gu, X., Wang, X., Guo, X., *et al.* (2023) Study and Characterization of Regenerated Hard Foam Prepared by Polyol Hydrolysis of Waste Polyurethane. *Polymers*, **15**, Article 1445. <https://doi.org/10.3390/polym15061445>
- [23] Branson, Y., Sötl, S., Buchmann, C., *et al.* (2023) Urethanes for the Enzymatic Hydrolysis of Low Molecular Weight Carbamates and the Recycling of Polyurethanes. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202216220. <https://doi.org/10.1002/anie.202216220>
- [24] 刘志阳, 官军, 吕维扬. 废弃聚酯的化学解聚技术及其高值化产品的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2023, 46(1): 55-62.
- [25] 杨雨涵, 王晓岩, 苑文仪, 等. 废旧冰箱聚氨酯资源化再利用技术研究进展[J]. 环境工程, 2018, 36(6): 134-139.
- [26] 张刚, 徐金球. 废旧聚氨酯泡沫回收利用技术进展[J]. 塑料工业, 2014, 42(6): 12-49.
- [27] Kanaya, K. and Takahashi, S. (1994) Decomposition of Polyurethane Foams by Alkanolamines. *Journal of Applied Polymer Science*, **51**, 675-682. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070510412>
- [28] He, H.W., Du, K.M., Yu, H.J., *et al.* (2023) A New Strategy for Efficient Chemical Degradation and Recycling of Polyurethane Materials: A Multi-Stage Degradation Method. *Green Chemistry*, **25**, 6405-6415. <https://doi.org/10.1039/D3GC01244A>
- [29] 阮浩达. 废弃热固性聚氨酯回收再生制备及试验研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽建筑大学, 2023.
- [30] 李金惠, 董庆银, 姚志通. 我国废旧电冰箱聚氨酯泡沫塑料管理现状及对策研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(12): 2262-2267.
- [31] Oenema, J., Liu, H., De Coensel, N., *et al.* (2022) Review on the Pyrolysis Products and Thermal Decomposition Mechanisms of Polyurethanes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **169**, Article 105723. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105723>
- [32] Eschenbacher, A., Varghese, R.J., Weng, J., *et al.* (2021) Fast Pyrolysis of Polyurethanes and Polyisocyanurate with and without Flame Retardant: Compounds of Interest for Chemical Recycling. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **160**, Article 105374. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105374>
- [33] 李策. 废旧聚氨酯的化学降解方法综述[J]. 知识经济, 2011(12): 91.
- [34] Munir, D., Irfan, M.F. and Usman, M.R. (2018) Hydrocracking of Virgin and Waste Plastics: A Detailed Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **90**, 490-515. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.034>
- [35] Zhou, W., Neumann, P., Al Batal, M., *et al.* (2021) Depolymerization of Technical-Grade Polyamide 66 and Polyurethane Materials through Hydrogenation. *ChemSusChem*, **14**, 4176-4180. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002465>
- [36] 鹿桂芳, 丁彦滨, 赵春山. 国内外化学法回收废旧聚氨酯研究进展[J]. 化学工程师, 2004, 18(10): 45-51.
- [37] 吴自强, 黄永炳, 刘志宏. 废聚氨酯的循环利用[J]. 新型建筑材料, 2002(7): 25-27.
- [38] 付凯, 张琳达, 阎振丽. 聚氨酯材料醇解法回收及高值化应用进展[J]. 现代化工, 2023, 43(10): 74-83.
- [39] 刘晓慧. 基于废弃 PET 醇解二元醇的聚氨酯胶粘剂性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安理工大学, 2023.
- [40] 王同. 废旧聚氨酯脲降解再生制备改性聚氨酯工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2023.
- [41] 叶子玮, 张蕾蕾, 杨帆. 基于醇解法回收废弃聚氨酯的《化工原理》教学分析[J]. 云南化工, 2021, 48(11): 175-177.
- [42] Li, Q., Xu, W., Pang, Y., *et al.* (2019) Recovery of Polyols from Polyurethane Foam Wastes by Solvent Decomposition. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **310**, Article 042014. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/310/4/042014>
- [43] 范影, 王莹莹, 王学勇. 聚氨酯废料化学回收综述[J]. 应用化工, 2019, 48(2): 451-457.
- [44] 牟善友, 张国鹏, 魏慧. 废旧硬质聚氨酯泡沫塑料的回收处理技术现状[J]. 山东化工, 2017, 46(18): 198-199.

- [45] 高玮婧. 废旧冰箱硬质聚氨酯材料的资源再利用[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2013.
- [46] 杨粉蓉. 软质聚氨酯废料的回收与再利用研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2011.
- [47] Yang, Y. and Tang, D. (2023) Non-Isocyanate Polyurethanes by Alcoholysis of Alkyl Bisurea with Li Salt-Assisted Melting: Synthesis and Properties. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **224**, Article ID: 2200448. <https://doi.org/10.1002/macp.202200448>
- [48] Amundarain, I., Miguel-Fernández, R., Asueta, A., *et al.* (2022) Synthesis of Rigid Polyurethane Foams Incorporating Polyols from Chemical Recycling of Post-Industrial Waste Polyurethane Foams. *Polymers*, **14**, Article 1157. <https://doi.org/10.3390/polym14061157>
- [49] Johansen, M.B., Donslund, B.S., Larsen, E., *et al.* (2023) Closed-Loop Recycling of Polyols from Thermoset Polyurethanes by Tert-Amyl Alcohol-Mediated Depolymerization of Flexible Foams. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **11**, 10737-10745. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01469>
- [50] Cevher, D. and Sürdem, S. (2021) Polyurethane Adhesive Based on Polyol Monomers BHET and BHETA Depolymerised from PET Waste. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **105**, Article 102799. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102799>
- [51] 王新开. 聚氨酯降解及聚醚多元醇回收研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2012.
- [52] 陈海平, 乔迁, 涂根国. 聚氨酯材料的化学降解机理[J]. 辽宁化工, 2007, 36(8): 535-539.
- [53] 方园, 赵新, 胡嘉琦. 废旧聚氨酯的回收利用[J]. 聚氨酯工业, 2009, 24(4): 9-12.
- [54] 袁晓艳, 程原. 非异氰酸酯聚氨酯的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2014, 23(3): 49-52.
- [55] Chen, M., Ou, B., Guo, Y., *et al.* (2018) Preparation of an Environmentally Friendly Antifouling Degradable Polyurethane Coating Material Based on Medium-Length Fluorinated Diols. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, **55**, 483-488. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1470466>
- [56] Gu, X., Zhu, S., Liu, S., *et al.* (2023) Analysis of the Influencing Factors of the Efficient Degradation of Waste Polyurethane and Its Scheme Optimization. *Polymers*, **15**, Article 2337. <https://doi.org/10.3390/polym15102337>
- [57] 冯绍华, 左建东, 刘忠杰. 废旧聚氨酯的醇解与利用[J]. 现代塑料加工应用, 2004, 16(1): 15-17.
- [58] Chang, T.C., Chiu, Y.S., Chen, H.B., *et al.* (1995) Degradation of Phosphorus-Containing Polyurethanes. *Polymer Degradation and Stability*, **47**, 375-381. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)00135-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)00135-9)
- [59] 陈佳彬, 马猛, 朱佳杰. 废旧聚醚型聚氨酯软泡醇解回收及再利用[C]//浙江省复合材料学会, 2017 创新驱动加快发展丽水生态工业——新材料学术论坛学术论文集: 2017 年卷. 2017: 6.
- [60] Miguel-Fernández, R., Amundarain, I., Asueta, A., *et al.* (2022) Recovery of Green Polyols from Rigid Polyurethane Waste by Catalytic Depolymerization. *Polymers*, **14**, Article 2936. <https://doi.org/10.3390/polym14142936>
- [61] 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.
- [62] Gama, N., Godinho, B., Marques, G., *et al.* (2021) Recycling of Polyurethane by Acidolysis: The Effect of Reaction Conditions on the Properties of the Recovered Polyol. *Polymer*, **219**, Article 123561. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123561>
- [63] Broekema, F.I., Van Leeuwen, M.B.M., Van Minnen, B., *et al.* (2015) *In vivo* Degradation of Polyurethane Foam with 55 wt% Polyethylene Glycol. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **103**, 3666-3675. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35492>
- [64] Kim, Y.D. and Kim, S.C. (1998) Effect of Chemical Structure on the Biodegradation of Polyurethanes under Composting Conditions. *Polymer degradation and stability*, **62**, 343-352. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00017-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00017-2)
- [65] 李晓静, 王磊, 潘振勇. 废旧聚氨酯泡沫的醇解以及醇解产物的应用[J]. 现代制造技术与装备, 2019(9): 176-177.
- [66] 吴世杰. 废 PET 聚酯的乙二醇胺降解与再生水性聚氨酯的研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- [67] Liu, J., Zeng, Q., Lei, H., *et al.* (2023) Biodegradation of Polyester Polyurethane by *Cladosporium* sp. P7: Evaluating Its Degradation Capacity and Metabolic Pathways. *Journal of Hazardous Materials*, **448**, Article 130776. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130776>