

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.011

基于机械力化学的热固性塑料再资源化

董慧芳¹, 路玲¹, 胡健¹, 宋守许²

(1. 巢湖学院机械工程学院, 安徽巢湖 238000; 2. 合肥工业大学机械工程学院, 合肥 230009)

摘要: 针对热固性塑料再资源化困难的问题, 提出了热固性塑料机械力化学法回收的工艺流程, 对热固性酚醛树脂进行超细粉碎回收, 分析了机械力对酚醛树脂物化性质的影响, 将再生粉末和聚氯乙烯按照比例混合后模压成再生板材, 并对再生板材的表面形貌和力学性能进行表征测试。结果表明, 粉碎腔内流场处于紊流状态, 颗粒间相互混掺, 运动无序且应力场分布不均, 材料受到反复的挤压、摩擦、冲击等形式的机械力作用, 产生的内应力使部分交联键发生断裂, 材料恢复了部分塑性成型的能力, 回收的再生粉末颗粒和聚氯乙烯之间有较强的结合力, 制备的再生板材具有较好的力学性能, 其拉伸强度为 3.78~19.02 MPa, 弯曲强度为 11.72~36.85 MPa, 可以实现较为理想的回收再利用。

关键词: 机械力化学; 热固性塑料; 内应力; 力学性能

中图分类号: X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0053-05

Recycling of Thermoset Plastics Based on Mechanochemistry

Dong Huifang¹, Lu Ling¹, Hu Jian¹, Song Shouxu²

(1. School of Mechanical Engineering, Chaohu University, Chaohu 238000, China;

2. School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In view of the difficulty of recycling thermosetting plastics, the process flow of thermosetting plastics based on the mechanochemical recycling method was proposed. The thermosetting phenolic resin was superfinely pulverized and recovered, and the effect of mechanical force on the physical and chemical properties of the phenolic resin was analyzed. The recycled powder and polyvinyl chloride were mixed according to the ratio and molded into a recycled board, which surface morphology and mechanical properties of the recycled boards were characterized and tested. The results show that the flow field in the crushing chamber is in a turbulent state, the particles are mixed with each other, the movement is disordered, and the stress field is unevenly distributed. The material is subjected to repeated squeezing, friction, impact and other mechanical forces, and the internal stress generated breaks some of the cross-linked bonds. So the material recovers its ability to plastically form partially. There is a strong bonding force between the recycled recycled powder particles and polyvinyl chloride. The recycled board has good mechanical properties with the tensile strength value of 3.78 MPa to 19.02 MPa and the bending strength value of 11.72 MPa to 36.85 MPa, which can realize ideal recycling and reuse.

Keywords: mechanochemistry; thermoset plastics; internal stress; mechanical property

热固性塑料具有较强的耐热性和耐腐蚀性, 其力学性能一般远超过热塑性塑料, 特别是一些热固性塑料复合材料, 甚至可以在许多场合代替金属材料。但是对于热固性塑料而言, 由于其高度交联的体型网状分子结构, 在固化定型后无法像热塑性塑

料一样实现熔融或溶解于溶剂中, 难以实现有效的回收利用^[1]。对于热固性塑料废弃物主要是采用直接填埋或焚烧的方法进行处理, 也由此带来了一系列的环境污染问题, 同时也浪费了大量的资源^[2]。

面对全球资源日益枯竭以及环境污染现象的

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50975074), 安徽省高等学校自然科学研究项目 (KJ2018A0456, KJ2020A0674)

通信作者: 胡健, 讲师, 主要研究方向为机电产品绿色设计与制造、产品再资源化 E-mail: 195497495@qq.com

收稿日期: 2020-10-28

引用格式: 董慧芳, 路玲, 胡健, 等. 基于机械力化学的热固性塑料再资源化 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1):53-57.

Dong Huifang, Lu Ling, Hu Jian, et al. Recycling of thermoset plastics based on mechanochemistry[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):53-57.

加剧,绿色环保可持续发展已成为当今世界发展的主题,热固性塑料废弃物的回收再利用也受到了高度重视。当前,热固性塑料废弃物的回收利用方法主要有物理法和化学法两大类^[3]。其中采用物理法回收热固性塑料的工艺流程较为简单,已经得到了部分产业化应用,但是由于回收物主要是用作低价值的填充料,无法高效发挥出热固性塑料本身的优良性能,因此物理法的应用前景不佳^[4-6];而化学法主要研究将热固性塑料分解成化工原料单体或小分子物质,进而应用于高分子材料或复合材料的制备中,从资源的高价值回收利用角度看,化学法是比较理想的回收方法,但是目前化学法的回收工艺路线非常复杂,过程控制要求极高,成本也很高昂,目前仍处于实验室研究阶段,难以得到产业化规模应用^[7-10]。因此,如果能够研究出热固性塑料高效且成本较低的回收再利用方法,一方面可节约大量的资源和能源,大大减轻环境污染的压力,另一方面可为机电产品的轻量化设计提供性价比更高的材料,进而促进热固性塑料得到更广泛的应用和发展。

机械力化学主要研究机械能产生的应力作用引起材料的组织、结构等物理化学性质发生变化的规律,用于提高材料的性能或制备新的材料^[11]。如张松华等^[12]研究竹浆纤维在球磨作用下发生的机械力化学变化,进而制备得到高荧光量子产率的荧光纳米纤维素;张凡超等^[13]利用高能球磨机对钙基膨润土进行改性研究,结果表明改性后的钙基膨润土助悬性能显著提高;林风采等^[14]采用机械力化学法制备的双醛基微纤化纤维素/明胶复合膜具有良好的热稳定性和力学性能。

笔者以废旧热固性酚醛塑料为研究对象,首先进行超细粉碎,分析酚醛树脂物化性质的变化规律,然后将酚醛树脂再生粉末和聚氯乙烯混合熔融后模压成型制成再生板材,研究不同质量配比的酚醛树脂再生粉末对再生板材力学性能的影响关系,实现了废旧热固性酚醛树脂塑料的回收再利用。

1 热固性塑料机械力化学回收工艺流程

热固性塑料机械力化学法回收分为粗破碎、超细粉碎、混合均质和塑性成型等四步,工艺流程如图1所示。首先将废旧热固性塑料制品进行分离、清洗晾干后破碎成颗粒;再对颗粒进行超细粉碎,得到再生粉末,在此过程中,强烈而持久的机械力作用在热固性塑料上,产生内应力破坏分子链中部分化学键,生成自由基,提高材料的反应活性,使材料

恢复一定的塑性,重新具备加工成型的能力;然后向再生粉末中添加少量黏流态热塑性树脂和化学助剂,通过高速搅拌进行充分混合、均质;利用塑料成型设备(压塑成型设备或挤塑成型设备等),对成型工艺参数如压力、温度、时间等进行控制,制备出再生塑料制品,实现热固性塑料的循环利用。

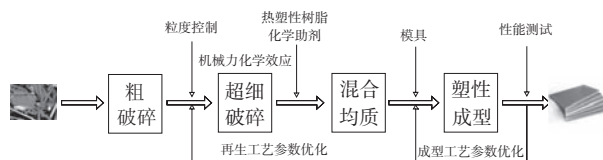


图1 热固性塑料回收工艺流程

2 实验部分

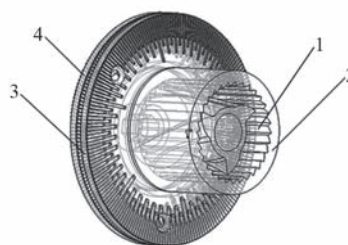
2.1 原材料

废旧热固性酚醛树脂外墙保温板边角料:中商保温材料(廊坊)有限公司;

聚氯乙烯:苏州裕辰隆工程塑料有限公司。

2.2 设备及仪器

热固性塑料粉碎再生回收实验专机^[15]:自制,该实验机粉碎腔分为剪切腔和研磨腔两个部分,三维模型如图2所示,其中剪切腔主要由剪切刀轴1和环形定刀2组成;研磨腔主要由静磨盘3和动磨盘4组成;



1—剪切刀轴;2—环形定刀;3—静磨盘;4—动磨盘

图2 实验机粉碎腔三维模型

立轴式复合破碎机:郑州伟泽机械设备有限公司;

立式搅拌机:瑞安市瑞诚橡塑机械有限公司;

平板硫化机:上海齐才液压机械有限公司;

核磁共振交联密度分析仪:MicroMR-CL型,上海纽迈科技公司;

红外光谱仪:Nicolet 67型,美国 Thermo Nicolet 公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6490LV型,日本电子株式会社;

电液伺服材料实验机:MTS-809型,美国 MTS 公司。

2.3 实验过程

利用立轴式复合破碎机将实验材料破碎成粒径为 1~2 mm 的颗粒,在热固性塑料粉碎再生回收实验专机中对颗粒进行超细粉碎,每次实验加入的物料为 60 g,设置实验机的转速为 2500 r/min,实验时间为 90 min。实验结束后,收集酚醛树脂粉末。得到的酚醛树脂粉末表现出较高的活性,在挤压应力作用下能发生较明显的塑性成型能力。

利用振筛机进行筛分,收集粒径为 160 目(96 μm)的酚醛树脂再生粉末,并将再生粉末和聚氯乙烯按照比例充分混合后,利用平板硫化机,在温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 10 MPa、模压时间 10 min、冷压时间 5 min 的工艺参数下,按照模压成型的方法制作成酚醛树脂再生板材。

3 结果与讨论

3.1 机械力对热固性酚醛树脂物化性质的影响

热固性酚醛树脂是酚类和醛类化合物在碱性催化剂作用下通过缩聚反应生成的一种高分子化合物,在分子结构上表现为苯环和苯环之间以亚甲基桥($-\text{CH}_2-$)交联形成体型网状结构,如图 3 所示。从化学键的组成种类来看,热固性酚醛树脂主链上的交联键是 C—C 键,支链上主要是 C—O 键、C—H 键、O—H 键,其中 C—C 键的键能为 332 kJ/mol, C—O 键的键能为 326 kJ/mol, C—H 键的键能为 414 kJ/mol, O—H 键的键能为 464 kJ/mol。

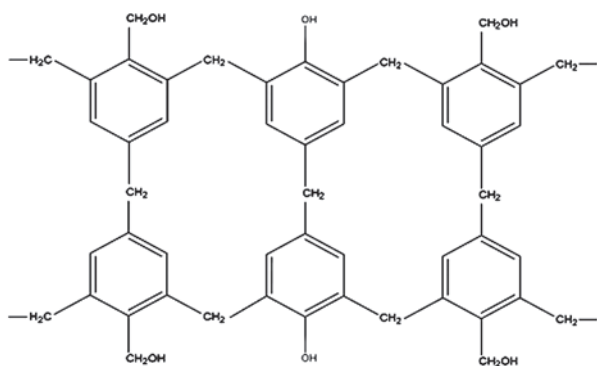
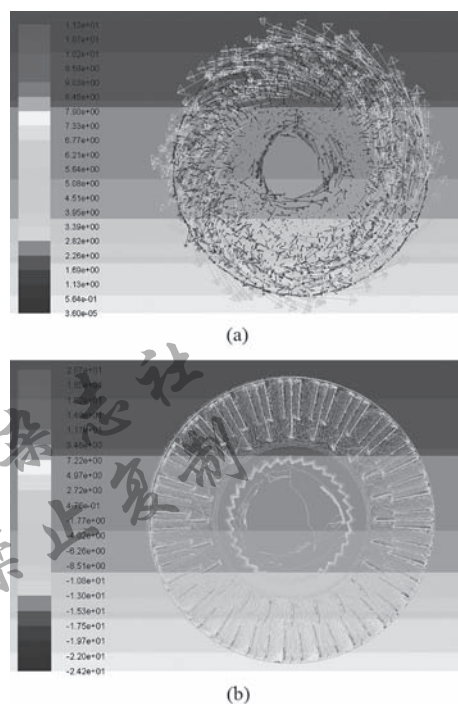


图3 热固性酚醛树脂分子结构示意图

图4为实验转速 2500 r/min 时粉碎腔内应力场和速度场分布图。由图 4a 可看出,粉碎腔内流场整体上处于紊流状态,颗粒间相互混掺,运动无序,在磨盘边缘处的切向速度最大。由图 4b 可看出,粉碎腔内应力场强度分布不均,在磨盘磨齿的齿面处表现为压应力,在磨齿的端面处表现为拉应力。因此,材料在粉碎过程中,会受到反复的挤压、摩擦、冲

击等形式的机械力作用,在酚醛树脂分子链上产生随机分布的内应力。在应力集中处,键能较弱的 C—C 键和 C—O 键发生断裂,生成自由基,表现为图 5 红外光谱中 2908 cm^{-1} 处的亚甲基($-\text{CH}_2-$)及 1061 cm^{-1} 处羟甲基(C—O)伸缩振动的增强^[16]。结合图 6 材料的交联链信号强度变化可得,随着粒



a—速度场分布图;b—应力场分布图
图4 粉碎腔内流场分析结果

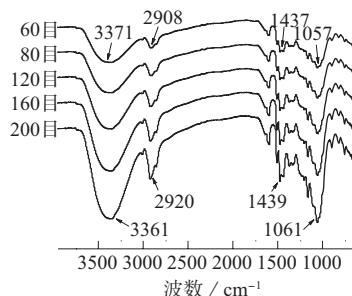


图5 红外光谱分析结果

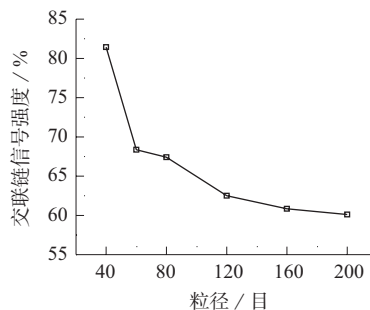


图6 交联链信号强度变化

径的减小, C—C 键以及 C—O 键断裂数目的增多, 材料内部的交联链信号强度发生明显降低, 酚醛树脂体型网状结构遭到破坏, 生成线型结构的分子链, 使材料重新恢复了部分塑性成型的能力。

3.2 再生板材的性能

(1) 微观形貌。

图 7 为再生混合料和再生板材的微观形貌 SEM 照片。图 7a 中高亮、表面较为光滑且形状近似球体或椭圆体的颗粒为聚氯乙烯, 暗色、表面较为粗糙且形状不规则部分为酚醛树脂再生粉末, 经过高速搅拌混合后, 再生混合料混合均匀; 图 7b 中形状不规则的颗粒为酚醛再生粉末颗粒, 在模压成型过程中, 固态的聚氯乙烯变成熔融状后与酚醛再生粉末之间紧密结合, 说明酚醛再生粉末和聚氯乙烯之间有较强的结合力, 能够形成稳定的复合结构, 有利于再生板材获得较好的力学性能。

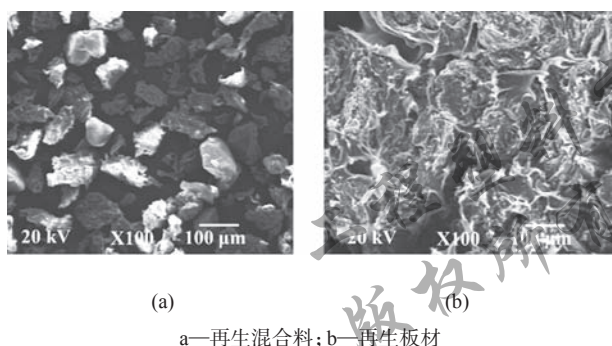


图 7 再生混合料和再生板材的微观形貌 SEM 照片

(2) 力学性能。

分别根据 GB/T 1040.2-2006 和 GB/T 1449-2005 制作酚醛树脂再生板材的拉伸和弯曲试验样件, 利用电液伺服材料试验机测量拉伸强度和弯曲强度, 结果见图 8。由图 8 可看出, 再生板材具有较好的力学性能, 拉伸强度为 3.78~19.02 MPa, 弯曲强度为 11.72~36.85 MPa。

酚醛树脂再生粉末的含量对再生板材的拉伸

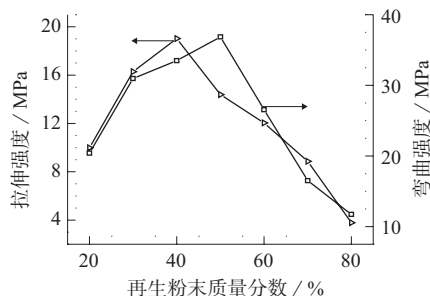


图 8 再生板材的拉伸强度和弯曲强度

强度及弯曲强度都有较大的影响, 随着酚醛树脂再生粉末含量的增大, 再生板材的拉伸强度和弯曲强度先逐渐增大, 当再生粉末的质量分数超过 40% 后, 再生板材的拉伸强度呈现逐渐减小的趋势, 当再生粉末的质量分数超过 50% 后, 再生板材的弯曲强度呈现逐渐减小的趋势。

4 结论

(1) 在处于紊流状态的流场作用下, 粉碎腔内颗粒间相互混掺, 运动无序, 应力场强度分布不均, 表现为压应力和拉应力共存, 材料在粉碎过程中, 会受到反复的挤压、摩擦、冲击等形式的机械力作用, 在酚醛树脂分子链上产生的随机分布应力会破坏交联键, 使材料恢复部分塑性成型的能力。

(2) 酚醛树脂再生粉末具有较强的活性, 且与聚氯乙烯之间有较强的结合力, 能够形成稳定的复合结构, 混合料中再生粉末的含量对再生板材的力学性能有较大影响, 再生粉末的质量分数为 40% 时, 再生板材的拉伸强度达到最大, 再生粉末的质量分数为 50% 时, 再生板材的弯曲强度达到最大。

参考文献

- [1] 徐平来, 李娟, 李晓倩. 热固性树脂基复合材料的回收方法研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(1):100-104.
Xu Pinglai, Li Juan, Li Xiaoqian. Recycling progress on thermosetting resin based composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(1):100-104.
- [2] 刘志峰, 石磊, 吴仲伟, 等. 废旧制冷设备聚氨酯泡沫机械物理法回收工艺及实验研究 [J]. 中国机械工程, 2013, 24(6):805-810.
Liu Zhifeng, Shi Lei, Wu Zhongwei, et al. Research on recycling technology and experiment of waste polyurethane foam of refrigeration equipment based on mechanical and physical method[J]. China Mechanical Engineering, 2013, 24(6):805-810.
- [3] 宋守许, 胡健, 石磊, 等. 基于机械物理法的废旧热固性酚醛树脂回收工艺的试验研究 [J]. 中国机械工程, 2013, 24(1):29-34.
Song Shouxu, Hu Jian, Shi Lei, et al. Research on technology of waste thermosetting phenolic resins recycling based on mechanical physical method[J]. China Mechanical Engineering, 2013, 24(1):29-34.
- [4] Correia J R, Almeida N M, Figueira J R. Recycling of FRP composites: Reusing fine GFRP waste in concrete mixtures[J]. Journal of Cleaner Production, 2011, 19(15):1 745-1 753.
- [5] Asokan P, Osmani M, Price A D F. Assessing the recycling potential of glass fibre reinforced plastic waste in concrete and

- cement composites[J]. Journal of Cleaner Production, 2009, 17(9):821-829.
- [6] 张灵静,陈桦,蒋建军,等. 碳纤维增强热固性复合材料回收再利用技术研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7):134-140, 150.
- Zhang Lingjing, Chen Hua, Jiang Jianjun, et al. Research progress on recycling and reuse technology of carbon fiber reinforced thermosetting composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7):134-140, 150.
- [7] Guo J Y, Guo J, Xu Z M. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2-3):567-590.
- [8] Nomaguchi K, Nakagawa T. FRP recycling in EU, NA and pacific rim area——Challenging development in chemical recycling by subcritical water process[J]. Review of Automotive Engineering, 2009, 30(1):3-10.
- [9] Turner T A, Warrior N A, Pickering S J. Development of high value moulding compounds from recycled carbon fibres[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2010, 39(3-5):151-156.
- [10] 雷蕊英,齐锴亮. 热固性树脂基复合材料的化学回收方法及再利用现状[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11):134-137.
- Lei Ruiying, Qi Kailiang. Chemical recycling and reusing of thermosetting resin based composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11):134-137.
- [11] 陈鼎,陈振华. 机械力化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- Chen Ding, Chen Zhenhua. Mechanochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [12] 张松华,熊明诚,王梓,等. 基于机械力化学作用制备荧光纳米纤维素[J]. 化工进展, 2020, 39(4):1 405-1 413.
- Zhang Songhua, Xiong Mingcheng, Wang Zi, et al. Preparation of fluorescent cellulose nanocrystals based on mechanical force chemical effect[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(4):1 405-1 413.
- [13] 张超凡,管学茂,张海波,等. 机械力化学改性钙基膨润土提高注浆材料的稳定性[J]. 材料导报, 2019, 33(10):3 408-3 412.
- Zhang Chaofan, Guan Xuemao, Zhang Haibo, et al. Mechanochemical modified calcium bentonite improves stability of grouting materials[J]. Materials Reports, 2019, 33(10):3 408-3 412.
- [14] 林凤采,汪雪琴,杨旋,等. 一步法制备双醛基微纤化纤维素及其明胶复合膜[J]. 化工进展, 2018, 37(4):1 522-1 528.
- Lin Fengcai, Wang Xueqin, Yang Xuan, et al. One-step synthesis of dialdehyde microfibrillated cellulose and its composite film with gelatin[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(4):1 522-1 528.
- [15] 合肥工业大学. 基于机械物理法可产业化废旧热固性塑料再生工艺及设备:CN201110330272.4[P]. 2014-10-08.
- Hebei University of Technology. Recycling process and equipment of industrial waste thermosetting plastics based on mechanical physics method:CN201110330272.4[P]. 2014-10-08.
- [16] 胡健,董慧芳,路玲,等. 废旧热固性酚醛树脂力化学解交联研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(7):113-116.
- Hu Jian, Dong Huifang, Lu Ling, et al. Research on de-crosslinking of waste thermosetting phenolic resins based on mechanochemical method[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(7):113-116.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2019 年 20 本《论文集》的全部内容外,还包括历次会议的代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>