

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.010

废旧酚醛塑料回收和再利用方法研究^{*}

何平¹, 吴仲伟², 潘绍波², 陈从升¹, 李辉¹

(1. 安徽建筑大学机电工程学院, 合肥 230601; 2. 合肥工业大学机械与汽车工程学院, 合肥 230009)

摘要:介绍目前废旧塑料回收再利用技术的主要方法和不足之处,提出基于机械物理法的热固性塑料回收再利用方法,确定热固性塑料回收再利用的工艺流程。通过对热固性酚醛塑料回收再生试验,验证了机械物理法回收再生的可行性,最后对再生试样进行力学性能测试。结果表明,回收再生酚醛/聚丙烯共混料的拉伸强度与弯曲强度分别达到6 MPa和13 MPa以上,能满足回收再利用的要求。

关键词:热固性塑料;机械物理法;回收再利用;再生

中图分类号:TQ323.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)10-0042-04

Study on Recycling Method of Waste Phenolic Plastics

He Ping¹, Wu Zhongwei², Pan Shaobo², Chen Congsheng¹, Li Hui¹

(1. School of Mechanical & Electrical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China;

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

Abstract: Main methods and shortcomings about recycling technology of waste plastics were introduced, and the recycling mechanism of the waste thermosetting plastics based on mechanical and physical method was presented. Accordingly, the recycling process of waste thermosetting plastics was determined. By means of recycling and regeneration experiment on thermosetting phenolic plastics, the feasibility of recycling and regeneration based on mechanical and physical method was verified. At last, the mechanical properties of regeneration specimens were tested. The results show that tensile strength and bending strength of recycling phenolic/polypropylene plastics can reach 6 MPa and 13 MPa respectively, and it meets the recycling requirements.

Keywords: thermosetting plastics; mechanical and physical method; recycling; regeneration

近10年以来,废旧塑料垃圾处理的速度远远低于废旧塑料增长的速度,大量废旧塑料的堆放,不仅容易造成环境污染、病菌滋生,而且会引发火灾、浪费资源。如果将废旧塑料回收再利用,便可解决这些问题,实现可持续发展。目前,废旧塑料的回收效果却并不令人满意,欧美等工业发达国家废旧塑料回收率为40%,而我国仍不超过30%^[1]。废旧塑料的回收和再利用,不但成本较低,而且可以节约资源、保护环境,因而废旧塑料回收的市场和潜力是十分广阔的^[2]。因此,如何科学地开展废旧塑料回收和再利用,避免回收过程不产生二次污染和资源浪费,是目前塑料行业迫切需要解决的问题。

为了解决上述问题,目前国内外主要废旧塑料回收利用技术是填埋法、焚烧法、化学回收法和回收再生法。填埋法和焚烧法会造成土壤和大气污染;化学回收法不仅成本高,工艺复杂,而且存在各种缺陷,难以推广,无法实现产业化^[3-4];回收再生法绿色环保、成本低,真正实现了资源的循环利用,提高

了资源的利用效率,有利于我国实现资源节约型社会,并且将会带来较高的经济效益,是回收方法中的首选^[5]。基于以上废旧塑料回收再利用技术的分析和比较,笔者提出基于机械物理法的热固性塑料回收再生技术,通过机械力及热的双重作用,激发热固性塑料发生机械力化学效应,使塑料内部发生物理变化,改变其内部分子结构及化学性质,重新恢复其可塑性,并通过塑性成型获得具有一定力学性能的再生塑料产品。

1 机械物理法回收原理

物质受到机械力作用而发生化学反应或物理化学变化的现象定义为机械力化学反应,从能量转换观点可以理解为机械能转变为化学能的过程^[6-7]。基于此定义,笔者提出利用机械物理法回收处理废

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50975074),合肥工业大学青年教师科研基金(2012HGXI0672)

联系人:何平,讲师,主要从事绿色材料设计与制造方面的研究

收稿日期:2013-08-05

旧热固性塑料的方法,利用强烈持久的各种机械力的交叉作用,使材料的物理性质和形态发生变化,获得新的表面、更小的颗粒粒度,随着颗粒的不断细化,材料从脆性破坏转变成塑性变形。

在复杂的外部 and 内部多种因素的耦合作用下,机械力复合作用激发了化学反应,致使热固性塑料的分子结构和化学性质发生变化,破坏原生状态下大分子的交联结构,从而断裂其内部分子链,增强其官能团活性,降低交联密度,生成低度交联的高聚物,从而热固性塑料恢复一定塑性,具备加工成型的能力,由此实现废旧热固性塑料的回收和再利用^[8]。

2 机械物理法回收再生工艺

回收再生试验选用的加工材料是废弃的热固

性酚醛塑料,密度为 $1.0 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$,成型收缩率为 $0.3\% \sim 0.9\%$,成型温度为 $140 \sim 160^\circ\text{C}$,拉伸强度为 $30 \sim 60 \text{ MPa}$,弯曲强度为 $50 \sim 85 \text{ MPa}$ 。酚醛塑料以酚醛树脂为基体,其结构中含有大量的苯环、且具有较高的交联密度,所以酚醛塑料具有较高的力学强度、良好的电性能、耐热、耐磨、耐蚀等性能,可广泛应用于制造齿轮、凸轮、轴承等结构件,汽车刹车片和各种电气绝缘零件^[9]。

废旧热固性酚醛塑料的机械物理法回收再生工艺流程如图 1 所示,经过粗碎、细碎筛分、再生、混合搅拌和压塑成型(或挤出压塑成型)五个工艺步骤,获得再生的酚醛塑料制品或可再利用的具有较好力学性能的酚醛塑料制品。

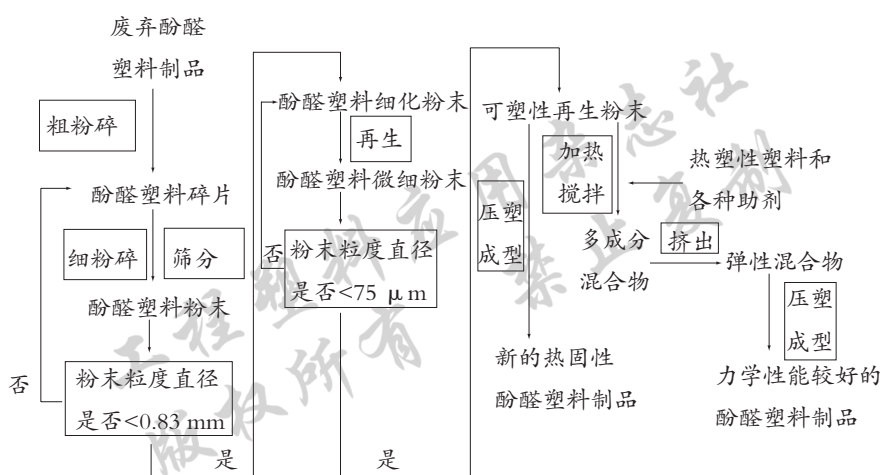


图1 机械物理法回收再生工艺流程

3 机械物理法回收再生试验

3.1 试验设备与方法

试验设备主要由双辊式破碎机、可调速热固性塑料粉碎及再生试验装置^[10]、SHJ型同向双螺杆挤出机、XLB350X型平板硫化机等机器组成。其中,可调速热固性塑料粉碎及再生试验装置是自主设计,由粉碎装置、输送带、降解装置、再生装置和立式挤出压缩装置等机构组成。

选择热固性酚醛塑料的废料、边角料或废旧产品作为试验材料,放入粉碎装置中,首先对试验材料进行粗粉碎,获得 $\Phi=10 \text{ mm}$ 的圆形或椭圆形片状碎片;而后进行细粉碎和筛分工艺,获得粒度直径小于 0.83 mm 的粉末,筛分后不合格的粉末重新送入粉碎装置进行二次粉碎;粉碎后的细化粉末被送入降解和再生装置,通过微细化再生处理,不但获得粒度直径小于 $75 \mu\text{m}$ 的可塑性再生粉末,而且

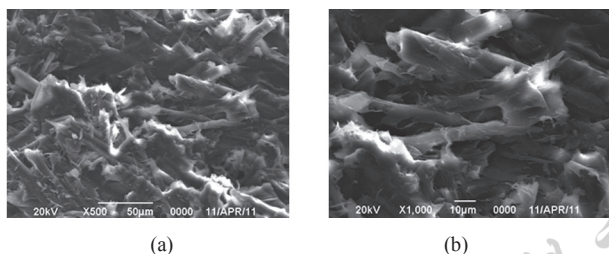
改变了材料内部的化学结构与性质,使其具有可塑性,可以直接压塑成型获得新的酚醛再生塑料制品,但其力学性能较差。为了改善再生酚醛塑料的力学性能,向再生粉末中加入热塑性成分如聚氯乙烯(PVC)或聚丙烯(PP),以及各种助剂(抗氧化剂、润滑剂等)进行搅拌混合,接着利用同向双螺杆挤出机将多成分混合物挤出,获得面团状弹性混合物,最后通过压塑成型获得力学性能较好的再生酚醛塑料制品。

3.2 试验结果与分析

转速在剪切粉碎过程中起到至关重要的作用,当转速发生改变时,中心区域的压力和速度发生明显的变化。不同材质的热固性塑料粉碎需要不同的转速,转速过小,达不到粉碎所需要的粒径;转速过高,热固性塑料会裂解,不利于回收利用^[11]。因此针对废旧酚醛塑料的再生工艺,设定转速恒定为

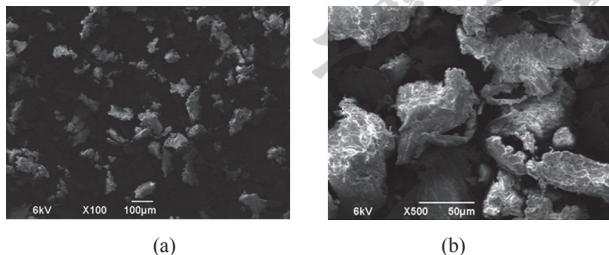
3 000 r/min,经过 25 min 微细化再生处理后,不锈钢片上的酚醛塑料粉层在挤压应力作用下发生明显的固化成型现象,如图 2 所示。说明粉碎再生后的物料具有一定的黏性,具备塑性成型的能力。

使用日本 JSM-6490LV 型扫描电镜观察热固性酚醛塑料粉碎再生试验前后的微观组织和形貌。图 2 为废旧热固性酚醛塑料断面结构形貌,是以酚醛树脂为基体加入增强材料粘接形成的高强度的致密层状结构;图 3 为粉碎后 75 μm 再生粉末的微观结构形貌。对照图 2 和图 3,可以观察到再生后的酚醛塑料的层状结构被破坏,变成无定形结构,这主要是由于机械力的作用引起酚醛塑料塑性变形断裂破坏后产生的结果。



a—500 倍; b—1 000 倍

图 2 废旧热固性酚醛塑料断面微观结构



a—100 倍; b—500 倍

图 3 酚醛塑料再生粉末微观结构

酚醛再生料和聚丙烯 (PP) 机械共混后,加入化学助剂,在高温高压条件下热压成型,热压成型再生塑料板照片如图 4 所示。热压成型工艺参数:加压强 10 MPa,保持压强 10 MPa,加热温度 190℃,保温保压时间 10 min。

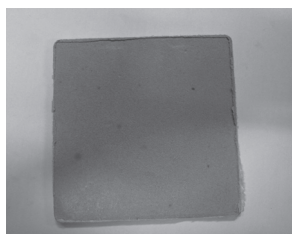


图 4 再生塑料板 (60% 酚醛 + PP)

图 5 是再生塑料断裂形成的断面微观形貌。PP 受热熔融后,活性再生料粉末流动渗透,并发生

机械力化学合成反应。酚醛再生粉末和 PP 树脂之间有很强的结合力,固化成型后形成致密稳定的复合结构。

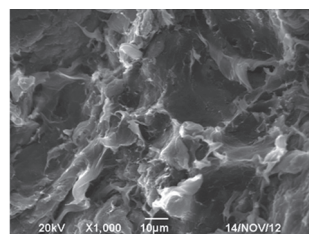


图 5 酚醛再生塑料板断面的微观结构 (1 000 倍)

4 回收再生塑料制品试样的力学性能试验和分析

图 4 所示的再生塑料板经过二次切割加工,制作的测试试样如图 6 所示,根据国标 GB/T1040.1-2006 测定试样的拉伸强度和弯曲强度等力学性能。

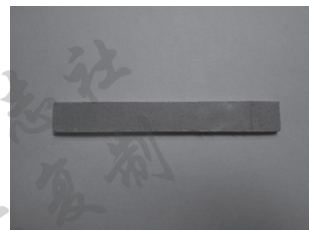


图 6 测试试样

拉伸试验中,试样成分的粒径在 120 μm 以上,试样再生料添加比例从 0 逐渐增加到 80% 以上,测试试样能承受的最大载荷,计算材料的最大拉应力,试验结果如图 7 所示。

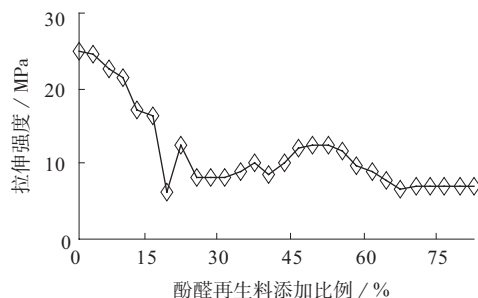


图 7 酚醛再生制品的拉伸强度

试验结果表明,随着塑性再生料添加比例增加,复合塑料再生制品的拉伸强度有急剧下降的趋势,当再生料添加比例为 20%~40% 时,拉伸强度不再下降而发生小幅度波动,当添加比例继续增加,拉伸强度缓慢上升;当添加比例为 45%~50% 时,酚醛再生料成为复合塑料再生制品主体,拉伸强度在 10~15 MPa 范围内波动;当添加比例大于 60% 时,拉伸强度稳定在 6 MPa 以上。

弯曲试验中,酚醛塑料再生料添加比例从 0 逐

渐增加到 80% 以上,测试试样能承受的最大载荷,计算材料的最大弯曲拉应力,试验结果如图 8 所示。

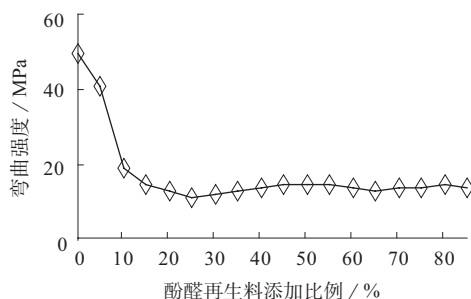


图 8 酚醛再生制品的弯曲强度

试验结果表明,随着塑性再生料添加比例增加,复合塑料再生制品的弯曲强度有急剧下降的趋势,当添加比例为 25%~45% 时,弯曲强度不再下降,当添加比例继续增加,弯曲强度缓慢上升,当添加比例在 45% 达到极点后缓慢下降,这时酚醛再生料成为复合塑料再生制品主体,当添加比例大于 60% 时,弯曲强度稳定在 13 MPa 以上。

5 结论

(1) 热固性塑料在机械力及热的持久作用下,生成新的活性官能团,使再生物料具备一定的可塑性。

(2) 采用机械物理回收再生方法,能够恢复材料的可塑性及可加工性能,可以实现热固性塑料循环再利用。

(3) 热固性塑料的回收再生试验,以及再生塑料制品的力学性能测试表明,废旧热固性塑料的回收利用率达到 60% 以上,仍能保持较高力学性能,且绿色环保。

参考文献

- [1] 丁明洁,陈新华,席国喜,等.我国废旧塑料回收利用的现状 & 前景分析[J].中国资源综合利用,2004(6):36-39.
Ding Mingjie, Chen Xinhua, Xi Guoxi, et al. Progress in the recycle and utilization technology of waste plastics[J].China Resources Comprehensive Utilization, 2004(6): 36-39.
- [2] 段志军,段望春,张瑞庆.国内外复合材料回收再利用现状[J].塑料工业,2011(1):14-18.
Duan Zhijun, Duan Wangchun, Zhang Ruiqing. State of composite materials recycling in domestic and abroad countries[J].China Plastics Industry, 2011(1):14-18.
- [3] 曹艳,邱清华,郭宝春,等.废旧高分子材料回收利用的进展[J].

高分子材料科学与工程,2004,20(5):33-36.

- Cao Yan, Qiu Qinghua, Guo Baochun, et al. Recent development in recycling and reclamation of waste polymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004,20(5):33-36.
- [4] Stephanie C, Murr L E, Roy M A. Glastic composite prototypes:A materials alternative for recycling plastic and glass waste[J]. Advanced Performance Materials, 1998(5):159-169.
- [5] 陈丹,黄兴元,汪朋,等.废旧塑料回收利用的有效途径[J].工程塑料应用,2012,40(9):92-94.
Chen Dan, Huang Xingyuan, Wang Peng, et al. Recycling effective ways of waste plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):92-94.
- [6] 杨南如.机械力化学过程及效应(I)—机械力化学效应[J].建筑材料学报,2000,3(1):19-26.
Yang Nanru. Processes and effects of mechanochemistry(I)-chemical effects of mechanochemistry[J]. Journal of Building Materials, 2000, 3(1):19-26.
- [7] 杨南如.机械力化学过程及效应(II)—机械力化学过程及应用[J].建筑材料学报,2000,3(2):93-97.
Yang Nanru. Processes and Effects of mechanochemistry(II)-processes and application of mechanochemistry [J]. Journal of Building Materials, 2000, 3(2):93-97.
- [8] 吴仲伟,刘志峰,刘光复,等.基于机械物理法的热固性塑料粉碎及再生机理研究[J].中国机械工程.2012,14(23):1639-1644.
Wu Zhongwei, Liu Zhifeng, Liu Guangfu, et al. Research on crushing regeneration mechanism of plastic based on mechanical and physical method[J]. China Mechanical Engineering, 2012, 14(23):1639-1644.
- [9] 丁厚福,王立人.工程材料[M].武汉:武汉理工大学出版社,2005.
Ding Houfu, Wang Liren. Engineering materials[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2005.
- [10] 刘志峰,吴仲伟,石磊,等.基于机械物理法可产业化废旧热固性塑料再生设备:中国,202271460 U[P].2012-06-13.
Liu Zhifeng, Wu Zhongwei, Shi Lei, et al. Industrialization regeneration equipment of thermosetting plastic based on mechanical and physical method : CN202271460 U[P].2012-06-13.
- [11] 刘志峰,赵建,吴仲伟,等.热固性塑料剪切粉碎机腔内流场数值模拟与试验分析[J].中国机械工程,2012,17(23):2031-2035.
Liu Zhifeng, Zhao Jian, Wu Zhongwei, et al. Numerical simulation and experimental analysis of fluid field for thermoset plastic shear shredder cavity[J].China Mechanical Engineering, 2012, 17(23):2031-2035.

巴斯夫 10 万 t 聚酰胺装置在上海奠基

不久前,全球领先的化工公司巴斯夫在上海为其年产 10 万 t 的全新聚酰胺装置举行了奠基仪式。投建这一设施将进一步强化巴斯夫的全球生产及供应网络。

新装置位于上海化学工业区内,建成后将成为巴斯夫在

亚太区的第一座聚酰胺聚合装置,以满足亚太地区尤其是我国市场的工程塑料、纤维和薄膜行业对聚酰胺产品强劲增长的需求。该装置预计将于 2015 年建成投产。

巴斯夫在德国路德维希港、比利时安特卫普、美国自由港和巴西圣保建有聚酰胺聚合装置。(工程塑料网)