

废旧塑料改性再生的研究进展

何 露, 沈佳斌*, 郭少云

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 四川省橡塑材料
复合成型技术工程实验室, 成都 610065)

摘要:塑料制品作为一种全球范围内广泛使用的商品, 几乎已经渗透到了人类生活中的各个方面。同时, 快速累积的废旧塑料对陆地和海洋环境产生了一系列的负面影响。值得注意的是, 废旧塑料具有资源和废物双重属性。废旧塑料的回收品质和数量的提高, 对于资源的高效利用、可持续发展和环境保护具有重大意义。本文介绍了废旧塑料常用的分选方法, 综述了近年来国内外废旧塑料化学改性和物理改性的研究进展, 并分析了废旧塑料改性再生所面临的问题。

关键词:废旧塑料; 回收; 分选; 化学改性; 物理改性

引言

随着“以塑代钢”和“以塑代木”材料模式的推广, 高分子材料在各行各业中广泛应用^[1]。至 1950 年塑料制品开始大规模生产以来, 大量废旧塑料也随之产生, 如果仍保持现今的塑料回收措施, 预计到 2050 年, 将会有 120 亿 t 的废旧塑料流入自然界^[2]。掩埋于地下和流入海洋的塑料垃圾, 给地球的生态环境带来极大的负担, 仅靠自然界自己“消化”是远远不够的, 这将造成极大的环境问题。再者, 大部分的塑料都不可生物降解, 但它们在自然界中可通过不同的过程, 形成微塑料和纳米塑料。据报道微塑料是世界范围内所有海洋领域中普遍存在的污染物, 并且微塑料能吸附环境中的病原体、金属和有机污染物, 会给生命体带来巨大的灾难^[3]。Xiong 等^[4]的研究表明, 青海湖地区的湖水、湖岸沉积物和鱼类样品中均检测到了微塑料。这给世人敲响了警钟。近年来, 我国塑料工业维持稳定快速的发展, 塑料制品的产量、销量都位居世界首位, 约占世界总产量的 20%^[5]。近十年我国塑料制品产量如图 1 所示^[5,6]。但塑料制品高产量的背后却是不到 30% 的回收率。其原因是多方面的, 比如, 我国塑料回收产业起步晚、塑料回收体系不完善、对废旧塑料污染的严重性意识不足等。对此, 2009 年 1 月, 中国推行《循环经济促进法》; 2019 年 6 月, 中国出台了垃圾分类政策; 2020 年 1 月, 国家发展改革委、生态环境部发布了新版限塑令—《关于进一步加强塑料污染治理的意见》, 这些将在很大程度上推进塑料回收及再利用产业的发展。因此, 无论从环境保护, 还是从可持续发展战略的角度而言, 积极开展塑料回收的研究, 推进塑料回收产业的发展已是大势所趋。

废旧塑料处理及再利用包含为物理方法和化学方法, 进一步可分为四种: 初级回收、机械回收(二级回收)、化学回收(三级回收)和能量回收(四级回收)^[7]。其中, 机械回收是现今唯一大规模回收废旧塑料的技术, 其主要步骤是废旧塑料通过清洗、粉碎、熔融造粒后, 通常与同类原始塑料混合, 制造具有一定性能的产品^[8]。但此类产品很难满足美观性、功能性、安全性等方面的要求。若想充分发挥废旧塑料作为“资源”这一属性, 应对其进行改性再生。并且, 废旧热塑性塑料仍具有很好的可塑性, 对其进行改性处

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.02.003

收稿: 2020-02-11; 修回: 2020-12-11;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51673136), 成都市科技局技术创新研发项目(2019-YF05-01866-SN);

作者简介: 何露, 男, 硕士研究生, E-mail: 1249729746@qq.com;

* 通讯联系人: 沈佳斌(1981-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 高分子加工新技术、高分子材料改性与高质化利用、含氟高分子材料等。E-mail: shenjib@scu.edu.cn.

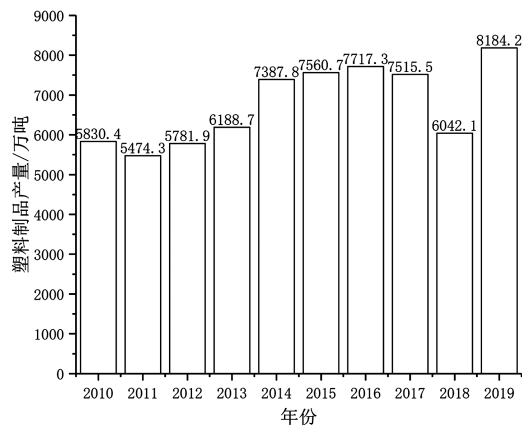


图 1 2010~2019 年中国塑料制品产量^[5,6]

Figure 1 Production of plastics products in China from 2010~2019^[5,6]

理,可高效地获得高性能化的再生产品,具有极大的应用前景。故针对我国废旧塑料回收及再利用的现状,本文综述了近几年国内外在废旧热塑性塑料改性再生技术的研究进展。

1 废旧塑料的分选

高分子材料因其极强的可设计性,可很好满足各个领域的需求,故其应用十分广泛。另一方面,来自各行各业的废旧塑料因其添加剂、填料、形态规格的不同,也给回收带来极大的困难以及较高的成本。虽然当前有针对废旧塑料混合物的化学回收的相关研究,以期减少废旧塑料分选所带来的能量和时间成本^[8]。但就大多数废旧塑料改性处理的技术而言,进行废旧塑料分选,可对废旧塑料进行更高效的利用。废旧塑料的分选,即利用形状、密度、尺寸、颜色及化学组成的差异,将混杂的废旧塑料分离成单一组分的回收塑料^[9],以备进一步利用。常用的分选技术有:人工分选、密度分选、风力分选、电磁分选、颜色分选、光学分选(X 射线、近红外光谱、中红外光谱等)等^[10]。废旧塑料经过分选处理后,一方面能提升再利用的效率,提高再生产品的质量和经济效益;另一方面能使塑料回收产业体系更加规范,并能降低再利用过程中二次污染的程度。

2 废旧塑料改性再生方法

塑料制品在使用过程中受到光、热、氧以及外力的作用,高分子链结构会发生改变,塑料制品的性能会不可逆地变差。直接利用废旧塑料造粒,再进行生产的附加值较低,只能得到一些性能低劣的产品。此时,依照传统聚合物改性的思路,可针对废旧塑料存在的一些性能缺陷对其进行改性再生,便可很大程度上提升废旧塑料的性能,从而达到再利用的目的。废旧塑料常用的改性方法有化学改性和物理改性^[11]。

2.1 化学改性

化学改性即通过化学反应来改变分子结构,一方面能从本质上提升材料性能,另一方面还可使材料能更好地进行物理改性。这里主要介绍扩链、交联、接枝反应对废旧塑料性能的影响。

2.1.1 扩链反应 可通过添加扩链剂来提高废旧塑料样品的分子量,以及抵消废旧塑料在加工过程中的进一步降解所带来的消极影响。并且,根据扩链剂分子的性质、反应活性和官能团数量的不同,可以得到不同的桥接官能团和化学性质的大分子结构,从而使材料的最终性能得到不同程度的提升^[12]。Tuna 等^[13]研究了二异氰酸酯型扩链剂(1,4-亚苯基二异氰酸酯,PDI)和环氧型扩链剂(Joncryl ADR-4368)对再生聚乳酸(rPLA)性能的影响,并对扩链剂的种类、添加量、反应时间进行了研究。本征粘度测量、动态

力学分析(DMA)、流变学和拉伸试验结果显示,加入扩链剂能提高 rPLA 样品的本征粘度、强度、韧性和模量。特别,添加 3%(wt) Joncryl 扩链剂并反应 4min 或添加 3%(wt) PDI 并反应 1min,能使样品获得最佳的粘度、模量及强度。此外,扩链剂的引入也使 rPLA 分子产生枝化结构,从而使结晶温度升高。Can 等^[14]研究了 1,4-苯二噁唑啉(PBO)、1,4-苯二异氰酸酯(PDI)和亚磷酸三苯酯(TPP)扩链剂对废旧 PET(rPET)/PEN 共混物性能的影响。其中 PDI 能显著改善 rPET/PEN 共混物的相容性,共混物的拉伸强度和冲击强度有了更大的提高。Li 等^[15]通过简单的熔融共混,使废旧 ABS(rABS)与邻苯二甲酸二酐(PMDA)进行原位扩链反应,并研究了 PMDA 添加量对 PMDA/rABS 性能的影响。如图 2 所示,与 rABS 相比,PMDA/rABS 的力学性能有着很大提升,特别地,当添加 0.9%(wt)PMDA 时,PMDA/rABS 的缺口冲击强度达到了 15.9 kJ/m^2 ,比 rABS(6.7 kJ/m^2)高 140%。此外,从 SEM 图可知,PMDA(0.9%(wt))/rABS 样品中,聚丁二烯相与苯乙烯-丙烯腈共聚物相之间的界面变得模糊,两相之间的相容性变得更好,并且与 rABS 相比,PMDA(0.9%(wt))/rABS 的断面粗糙,说明其为韧性断裂。

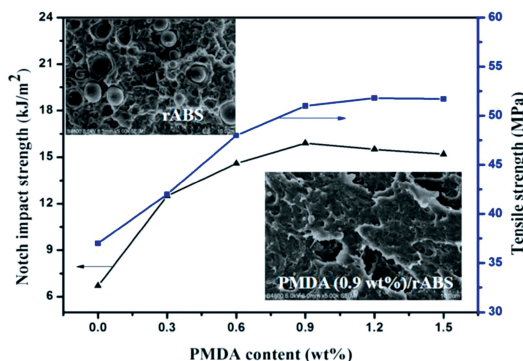


图 2 PMDA/rABS 在不同 PMDA 添加量下的缺口冲击强度和拉伸强度
(图中插入了 rABS 和 PMDA(0.9%(wt))/rABS 断面的 SEM 图像)^[15]

Figure 2 Notch impact strength and tensile strength of the PMDA/rABS at different PMDA loading
(morphologies of the fracture surface of rABS and PMDA (0.9%(wt))/rABS are inserted)^[15]

2.1.2 交联反应 废旧塑料经过交联处理后,可大幅度改善其拉伸性能、耐热性能和尺寸稳定性。常用的交联方法有化学交联和辐射交联。Husin 等^[16]以过氧化二异丙苯(DCP)为交联剂,通过超声辅助挤出法,制备了废旧聚丙烯(rPP)/聚苯胺(PANI)复合材料。如图 3 所示,由于 rPP 与 PANI 之间形成一定的化学交联,PANI 纳米粒子在 rPP 基体中具有良好的分散性和嵌入性。其中,添加 1%(wt) DCP、4%(wt) PANI 的体系具有最佳的拉伸强度和弹性模量。Zaaba 等^[17]等在电子束辐照下,制备了 rPP/花生壳粉(PSP)复合材料,并通过凝胶含量、拉伸性能、FTIR、热重分析(TGA)、差示扫描量热(DSC)、SEM 和吸水性能测量对未辐照和辐照复合材料的性能进行了表征和比较。他们发现电子束辐照后,rPP/PSP 中产生一定程度的交联,使得材料的拉伸强度和弹性模量提高,热稳定性也有所提高,但断裂伸长率降低。

2.1.3 接枝反应 废旧塑料通过接枝反应可引入长支链,从而改善其韧性,并改善与其它塑料或无机填料的相容性、粘结性,或引入功能性基团,使废旧塑料获得某些特殊的功能。Li 等^[18]在功能性单体马来酸酐(MAH)的辅助下,利用反应挤出,令 rPP 与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)进行接枝反应,制备了 rPP 接枝 GMA(rPP-g-GMA)。试验结果表明,与 rPP 相比,rPP-g-GMA 粘度更高、低频时的储能模量和损耗模量更大,由于引入了支链,产生了更多的物理缠结,材料韧性有了很大提升。此外,反应引入的支链能充当成核剂的作用,明显提高了材料的结晶速度,熔点和结晶温度。Hassan 等^[19]利用 γ 射线辐照,制备了苯乙烯接枝废旧聚丙烯(PPw-g-St),并通过磺化反应在 PPw-g-St 上引入磺酸基(SO_3H) (如图 4 所示),并进一步研究了 γ 射线吸收剂用量、溶剂种类、St 单体浓度对接枝率的影响。其中,使用甲醇

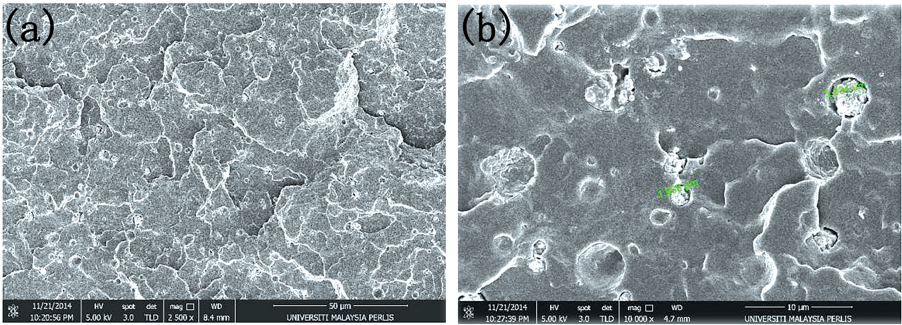


图 3 rPP/PANI(4%(wt)PANI)共混物的 PESEM 图像
(a)50μm,(b)10μm^[16]

Figure 3 PESEM images of rPP/PANI (4%(wt) PANI) blends
(a) 50μm, (b) 10μm^[16]

(相较于乙醇和异丙醇)为溶剂、St 浓度为 20%、吸收剂量为 30kGy 时,获得最大的接枝率 162.6%(接枝率 $=\frac{W_{PPw-g-St}-W_{PPw}}{W_{PPw}}$)。另外,PPw-g-St 磺化后具有很不错的离子交换性能,其离子交换量值在 2.46~3.56mequiv/g 之间,展现出用于阳离子交换处理水和废水的潜力。

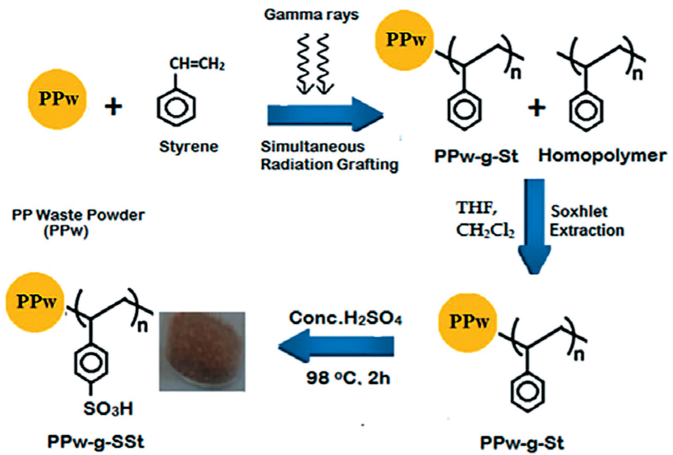


图 4 PPW 辐射接枝 St 和磺化过程涉及的步骤^[19]

Figure 4 Steps involved during the radiation grafting of St onto PPw and sulfonation^[19]

2.2 物理改性

简单地讲,物理改性即通过不同种类的聚合物材料共混或在聚合物基体材料中添加功能性填料(玻璃纤维、碳纤维、无机刚性粒子、炭黑、阻燃剂等),提高材料的力学性能或使材料具备阻燃、导电等特殊功能,从而制得一些档次较高的再生塑料制品。

2.2.1 合金化改性 聚合物合金化又叫聚合物共混改性,即通过两种或两种以上的聚合物通过物理共混,使不同聚合物的特性优化组合到一体,使材料的性能得到明显改善,或赋予原聚合物不具备的崭新的性能^[20]。塑料合金产品已广泛应用于汽车、精密仪器、包装材料、建筑材料、电子材料等领域。聚合物合金化是高分子材料科学领域里的研究热点,同时也是废旧塑料改性的重要方法。目前,国内外对于废旧通用塑料(PVC、PE、PP、PS、ABS)的共混改性广有报道^[21~25]。他们发现,由于废旧塑料中无法避免地存在较多杂质,极大地影响了相容性,从而所得的共混复合材料的性能不佳。这种情况可通过添加增容剂的方法来进行改善。

增容剂可与聚合物链发生特定的化学作用或热力学相互作用,从而改善共混物各相间的相容性。目

前已开发的增容剂大致可分为反应型(羧酸型、酸酐型、环氧型等)、非反应型(嵌段共聚物、接枝共聚物、无规共聚物等)和无机纳米粒子增容等^[26]。将聚合物相容剂的设计原理应用到废旧塑料回收中,还可在一定程度上避免分选,实现更广泛的回收,从而降低回收及再利用的成本。Touati 等^[27]通过同向旋转的双螺杆挤出机制备了 PP/废旧 LDPE(rLDPE)共混物,并研究了马来酸酐功能化乙烯共聚物(MAC)、MAC/SiO₂ 和 MAC/SiO₂/离子液体(IL)三种增容剂对共混物性能的影响[见图 5(a-c)]。加入 MAC 后,PP 相和 rLDPE 相具有很好的界面粘接,并且仅有较小的 SiO₂ 团聚体产生,离子液体加入后,SiO₂ 的分散得到进一步改善[见图 5(d-f)]。由此,PP/rLDPE 共混物的杨氏模量、断裂应力和断裂伸长率均得到不同程度的提高。Zander 等^[28]将 rPP/rPET 和 rPP/废旧聚苯乙烯(rPS)共混物加工成细丝,用于 3D 打印,并研究了共混物组成和苯乙烯-(乙烯/丁烯)-苯乙烯共聚物(SEBS)对共混物力学性能和热性能的影响。结果表明,SEBS 的引入改善了 rPP 与 rPS 之间的相容性,提高了共混物的力学性能和玻璃化转变温度(T_g)。Li 等^[29]研究了 SEBS 接枝苯乙烯和马来酸酐共聚物(SEBS-*g*-(MAH-*co*-St))作为增容剂,用于 PP、PS、PA6 和 SEBS 混合物的增容,如图 6(a)所示。在 SEBS-*g*-(MAH-*co*-St)的作用下,共混物拉伸断裂伸长率提高了近 90%,而微观形貌观察显示分散相尺寸显著降低,这被认为有利于抑制银裂纹的扩展,如图 6(b-d)所示。Kong 等^[30]采用双螺杆挤出机对回收聚丙烯/回收高冲击聚苯乙烯(rPP/rHIPS)共混物进行熔融挤出、注塑成型,并研究了苯乙烯-(乙烯/丙烯)-苯乙烯共聚物(SEPS)对共混物的力学性能、形貌、熔体粘度和 T_g 的影响,如图 7 所示。结果表明,添加 10%(wt) SEPS 的 rPP/rHIPS 共混物的缺口冲击强度和断裂伸长率分别为 6.46 kJ/m² 和 31.96%,分别提高了 162.46%和 57.06%,此外,随着 SEPS 的添加量增大,rHIPS 分散相的尺寸减小,rPP 与 rHIPS 相容性得到改善,熔体粘度增大, T_g 有所降低。

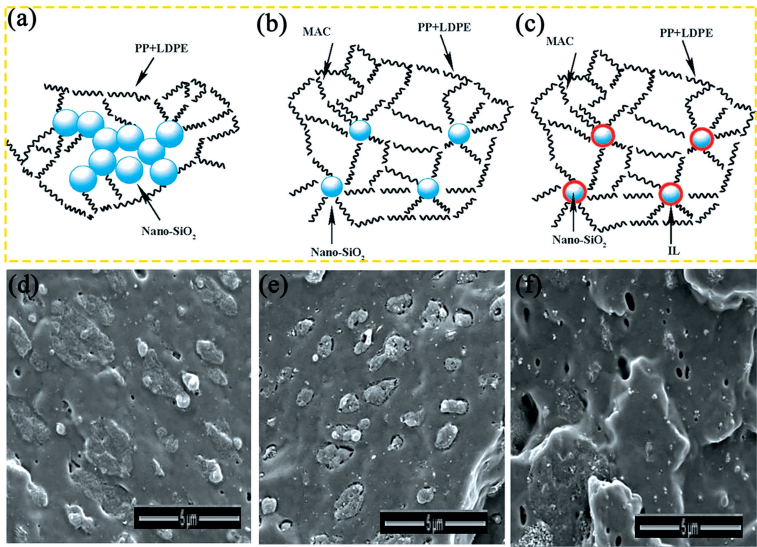


图5 (a)MAC,(b)MAC/SiO₂ 和(c)MAC/SiO₂/离子液体对 PP/rLDPE 体系的增容作用示意图;

(d) PP/rLDPE/MAC,(e) PP/rLDPE/MAC/SiO₂ 和(f) PP/rLDPE/MAC/SiO₂/IL 增容共混物的 SEM 图像^[27]

Figure 5 Schematic of the compatibilization effect of (a) MAC, (b) MAC/SiO₂ and (c) MAC/SiO₂/ionic liquid on PP/rLDPE blends; SEM micrographs of (d) PP/rLDPE/MAC, (e) PP/rLDPE/MAC/SiO₂ and (f) PP/rLDPE/MAC/SiO₂/IL compatibilized blends^[27]

2.2.2 填充改性 与普通塑料一样,废旧塑料也可通过填料来进行增强、增韧。常用的增强体有云母、碳酸钙、木质纤维、玻璃纤维、芳纶纤维等。这里主要提及木质纤维和玻璃纤维对废旧塑料的增强。

当前废旧塑料作为基体的木塑材料可在某些领域代替原木、塑料和铝合金等使用,经济效益显著,还有助于减少废旧塑料和农业废弃物焚烧所带来的污染。故有大量针对天然纤维对废旧塑料进行改性的

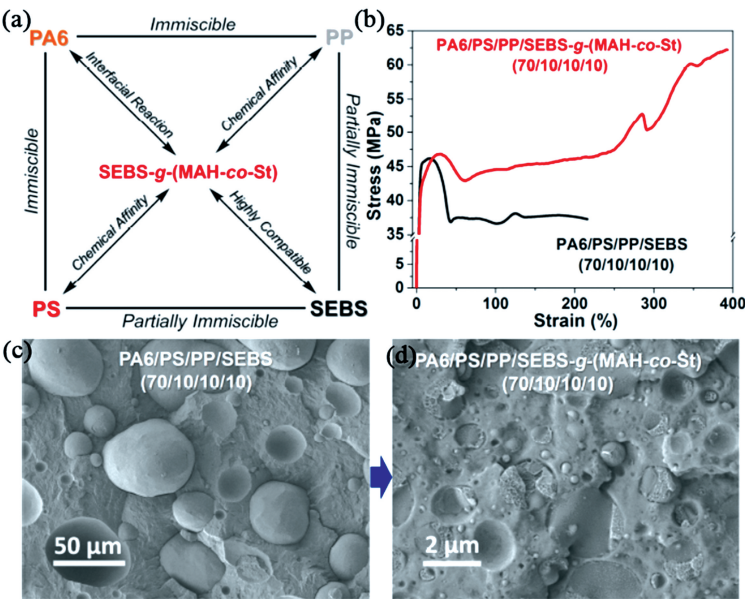


图 6 (a)SEBS-*g*-(MAH-*co*-St)对 PA6/PS/PP/SEBS 四元共混物的增容策略示意图;(b)添加 0%(wt)和 10%(wt) SEBS-*g*-(MAH-*co*-St)的 PA6/PS/PP/(SEBS+SEBS-*g*-(MAH-*co*-St)) (70/10/10/10)体系的应力应变曲线; PA6/PS/PP/(SEBS+SEBS-*g*-(MAH-*co*-St)) (70/10/10/10)四元共混物的 SEM 图:

(c)0%(wt) SEBS-*g*-(MAH-*co*-St),(d)10%(wt) SEBS-*g*-(MAH-*co*-St)^[29]

Figure 6 (a) Schematic of the compatibilization strategy for PA6/PS/PP/SEBS quaternary blends;(b) The stress-strain curves of the PA6/PS/PP/(SEBS+SEBS-*g*-(MAH-*co*-St)) (70/10/10/10) quaternary blends containing 0%(wt) and 10%(wt) SEBS-*g*-(MAH-*co*-St); SEM micrographs of morphology of the PA6/PS/PP/(SEBS+SEBS-*g*-(MAH-*co*-St)) (70/10/10/10) quaternary blends: (c) 0%(wt) SEBS-*g*-(MAH-*co*-St), (d) 10%(wt) SEBS-*g*-(MAH-*co*-St)^[29]

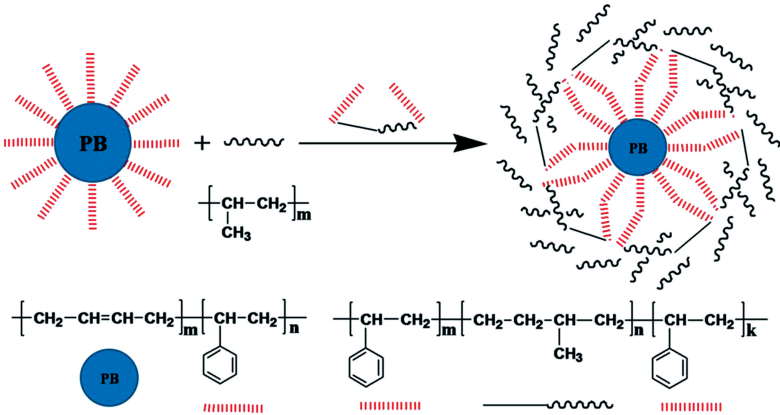


图 7 SEPS 对 rPP/rHIPS 共混物的增容作用示意图^[30]

Figure 7 Schematic of the compatibilization effect of SEPS on rPP/rHIPS blends^[30]

研究。Chen 等^[31]研究了稻壳(RH)对废旧 HDPE 和废旧 PET 共混物的增强作用,结果表明,当添加 70%(wt)RH 时,共混物的达到最大的拉伸强度和弹性模量。Tawfik 等^[32]以稻秆纤维(RS)为增强体,废旧 PS 泡沫为基体,马来酸酐接枝聚苯乙烯(PS-*g*-MA)为增溶剂,采用热压法制备了具有较好机械性能、尺寸稳定性以及隔音性能的硬质木塑板材,如图 8 所示。Kiziltas 等^[33]利用 rPP、废旧 PA12、纤维素纤维(CF)和 PP-*g*-MAH 制备了硬质复合物,并对其力学性能进行了研究,以期为汽车工业提供符合一定要求的环保型可持续部件。结果表明,CF 的加入能显著提高 rPP/rPP12 复合物的拉伸模量和弯曲模

量, rPP/rPA12/CF 复合物具有较好的刚度, 有应用于汽车工业的可能。

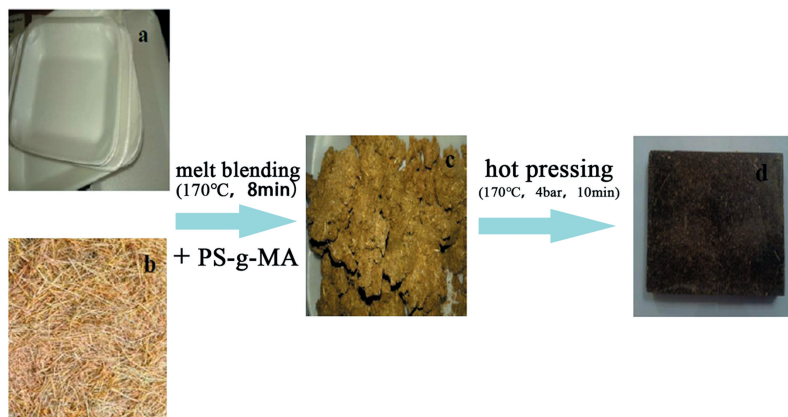


图 8 rPS/RS 复合材料的制备过程^[32]

Figure 8 Fabrication process of the rPS/RS composites^[32]

除了木质纤维, 玻璃纤维也是一种性能优良、价格适宜的增强体。玻璃纤维增强的废旧塑料现已用作结构材料使用。2009 年, 世界上第一座由再生塑料/玻璃纤维复合材料加固而成的桥梁在北卡罗来纳州的布拉格堡建成, 其所有桥梁构件, 包括大梁、桥墩帽、桥面、栏杆和桥墩都是由回收塑料制成的^[34]。李诚等^[35]采用熔融挤出的方法制备了玻璃纤维增强废旧聚丙烯(rPP/GF)复合材料, 并考察了相容剂对复合材料力学性能的影响。结果表明, 聚丙烯接枝马来酸酐能显著改善 GF 与 rPP 的界面结合强度, 当 GF 含量为 7phr 时, 材料达到最佳的弯曲强度。此外, 由于 rPP 中常混有 rPE, 故添加少量的聚乙炔接枝马来酸酐也能一定程度上提高材料的弯曲强度。进一步地, Abdelhaleem 等^[36]研究了不同重量分数(5%(wt)、10%(wt)、20%(wt)、30%(wt))的短玻璃纤维增强再生聚丙烯在干湿条件下的疲劳性能。结果显示, 加入短玻璃纤维可提高 rPP 的吸水性, 其疲劳强度也高于纯 PP 材料, 并且疲劳强度随短玻璃纤维的添加量的增多而提高。Mariam 等^[37]对木粉/GF/rPP 共混体系进行了研究。如图 9 所示, GF 的加入能进一步提升木粉/rPP 复合材料拉伸强度、杨氏模量以及硬度。其中, 添加 5%(wt)GF 的木粉/rPP 复合材料的拉伸强度较木粉/rPP 提高 18%。该研究为再生热塑性塑料和农业废料为基础的复合材料的回收利用提供了独特的机会, 并且相对于生产纯玻璃纤维复合材料而言, 其成本更低。

2.2.3 纳米改性 纳米复合材料是指分散相尺寸至少有一维处于纳米级的材料^[38]。与传统填料相比, 纳米粒子具有独特的表面界面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应及量子隧道效应, 能在不增加材料密度和制造成本的基础之上, 添加较小的比例便可使材料获得优异的性能。同样的, 将纳米粒子用于废旧塑料的改性处理, 能显著提高废旧塑料的综合性能, 近年来, 有着大量的研究。Zdiri^[39]综述了蒙脱土、纳米 CaCO_3 、纳米 SiO_2 、 ZnO 、碳纳米管(CNT)等纳米填料在 rPP 改性中的应用, 并论述了纳米粒子对 rPP 材料热性能、机械性能和流变学性能的影响。Chen 等^[40]以废旧 HDPE(rHDPE)、废旧 PET 以及纳米粘土为原料, 通过熔融共混法制备 rHDPE/rPET/粘土纳米复合材料, 并研究了粘土的添加量、增溶剂、共混过程、工艺条件对材料性能的影响。结果表明, 添加增溶剂乙炔-甲基丙烯酸缩水甘油酯、采用两步共混法(如图 10 所示)可有效改善粘土在基体中的分散, 显著提高材料的抗弯性能。此外, 随着粘土添加量的增多, 材料的抗弯性能、热稳定性和阻燃性都有所提高。Kiaei 等^[41]研究了纳米 SiO_2 对 rPS/木粉复合材料的热性能、阻燃性能以及微观形貌的影响。结果显示, 添加纳米硅后, 材料的热稳定性大大提升, 极限氧指数也有所增大, 并且, 纳米硅的加入改善了木粉和 rPS 之间的相容性。Yang 等^[42]和 Chowreddy 等^[43]分别研究了石墨烯微球和 CNTs 对 rPET 性能的影响。结果显示, 两种纳米粒子均能显著提高了 rPET 的粘度、储能模量、损耗模量、拉伸强度和弹性模量, 并在一定程度上提高了材料的 T_g 和热稳定性。此外, 纳米粒子还能充当成核剂的作用, 从而提高 rPET 的结晶度和结晶温度。

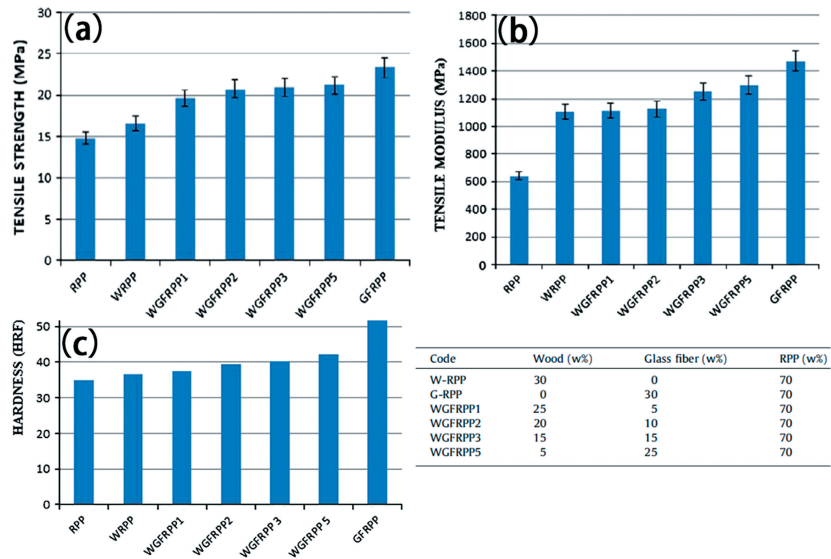


图 9 木粉/GF 增强 rPP 复合材料的(a)拉伸强度,(b)拉伸模量和(c)硬度^[37]

Figure 9 (a) Tensile strength, (b) tensile modulus and (c) hardness of wood flour/glass fibre reinforced rPP composites^[37]

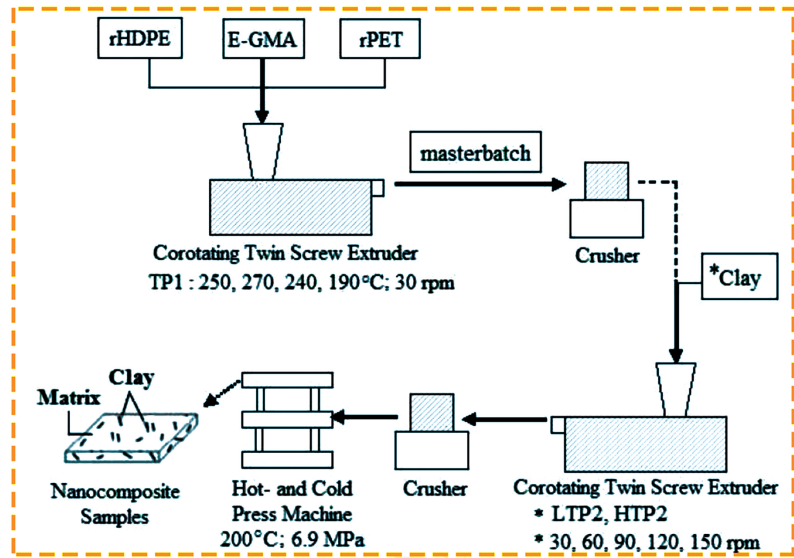


图 10 两步共混法制备 rHDPE/rPET/粘土纳米复合材料^[40]

Figure 10 Fabrication process of rHDPE/rPET/clay nanocomposites by two-step blending procedure^[40]

2.2.4 功能性改性 可通过添加功能性填料,使废旧塑料具有阻燃、导热、导电等特殊的功能,进一步扩宽废旧塑料的应用领域。Pogorelnik 等^[44]考察了双酚 A-双(二苯基磷酸酯)(BDP)、磷酸三苯酯(TPP)低聚磷酸酯(OPE)三种磷系阻燃剂对 rPC/rABS 共混物性能的影响。结果表明,阻燃剂的加入能提高共混物的强度和热稳定性,并且添加 15%(wt)的 BDP、TPP 或 OPE 的 rPC/rABS 体系均有较好的阻燃性,其垂直燃烧测试均达到 UL-94 V-0 级。这种兼具较好力学性能、热稳定性以及阻燃性的再生材料,可应用于电子电气领域。Yang 等^[45]将经表面氧化处理的 Al 纳米片与多层塑料包装废料(MPW,80%的 LLDPE 和 20%的 PA)共混并热压成型(如图 11 所示),制备了一种高导热、电绝缘、低介电损耗的新型复合材料。其中,制备的 MPW/Al、MPW/Al₄₀₀(Al 在 400℃下进行表面氧化)和 MPW/Al₅₀₀ 复合材料

的最大导热系数分别为 $4.8 \text{ W}/(\text{mK})$ 、 $3.5 \text{ W}/(\text{mK})$ 和 $1.4 \text{ W}/(\text{mK})$, 超过了之前报道的大多数相应的复合材料。此外, 由于纳米 Al 片进行了表面氧化处理, 所制备的复合材料仍然是高度绝缘的, 其体积电导率 $< 10^{-13} \text{ S}/\text{cm}$, 介电损耗保持在一个相对较低的水平 ($\tan \delta < 0.025$)。这为废旧塑料在电子封装领域的应用提供了策略。Mallakpour 等^[46] 采用超声辅助溶液共混法制备了 rPET/羧基化多壁碳纳米管(f-MWCNTs)纳米复合材料(如图 12 所示), 并通过 FTIR、XRD、TEM、PE-SEM、TGA 等手段对其进行了表征。结果显示, 与纯 PET 相比, 添加 1%(wt) f-MWCNTs 的复合材料的电导率提高了 9 个数量级, 并且具有更好的阻燃性能。此外, 作者还利用间歇吸附法研究了 rPET 和 rPET/f-MWCNTs(2%(wt))对 Cd(II) 的吸附能力, 其最大吸附量分别为 $10 \text{ mg}/\text{g}$ 和 $22 \text{ mg}/\text{g}$, 展现出去除水中镉等有毒金属的潜力。

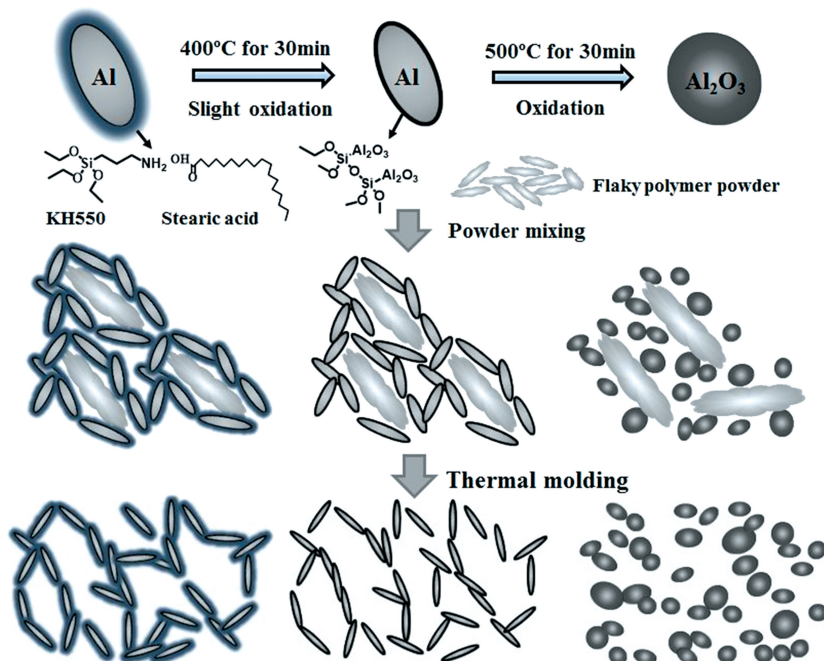


图 11 纳米 Al 片的表面氧化过程, 以及 MPW/Al, MPW/Al₁₀₀ 和 MPW/Al₅₀₀ 复合材料的制备过程的示意图^[45]

Figure 11 Schematic of oxidation process of Al flake and the preparation process for MPW/Al, MPW/Al₁₀₀ and MPW/Al₅₀₀ composite^[45]

3 结语与展望

尽管“限塑”、“禁废令”、“循环经济”等政策已经提出并落实, 仍然有很大一部分的废旧塑料是采用掩埋以及焚烧的方式进行处理。这不仅没有充分利用废旧塑料本身的价值, 而且这种粗放式的处理手段还对土壤、空气以及地下水产生了不可估量的破坏。此外, 随着石油资源的短缺、可利用的土地资源的减少, 塑料的循环再利用意义非凡。综上所述, 通过化学、物理方法对废旧塑料进行改性可明显改善废旧塑料的性能。然而废旧塑料的改性再生仍面临着下列问题: (1) 就当前的废旧塑料改性再生技术而言, 往往存在“顾此失彼”的情况, 难以兼顾多种性能的平衡。例如, 对废旧塑料进行交联处理, 在提高强度和模量的情况下往往伴随着断裂伸长率的降低, 利用玻璃纤维增强废旧塑料也存在类似的短板; (2) 来自各行各业的废旧塑料具有不同的添加剂、填料和形态规格, 即便是同一来源的原料也可能存在批次间差异, 这给废旧塑料改性工艺的控制和性能的稳定性带来了诸多问题; (3) 废旧塑料的成分复杂多样, 添加增容剂来提高不同分散相之间的相容性是获得高性能改性废旧塑料的关键。然而, 传统的增容剂往往难以兼顾多种组分, 而开发新型多嵌段共聚物增容剂又面临着技术和成本等问题; (4) 目前对废旧塑料的改性研究大

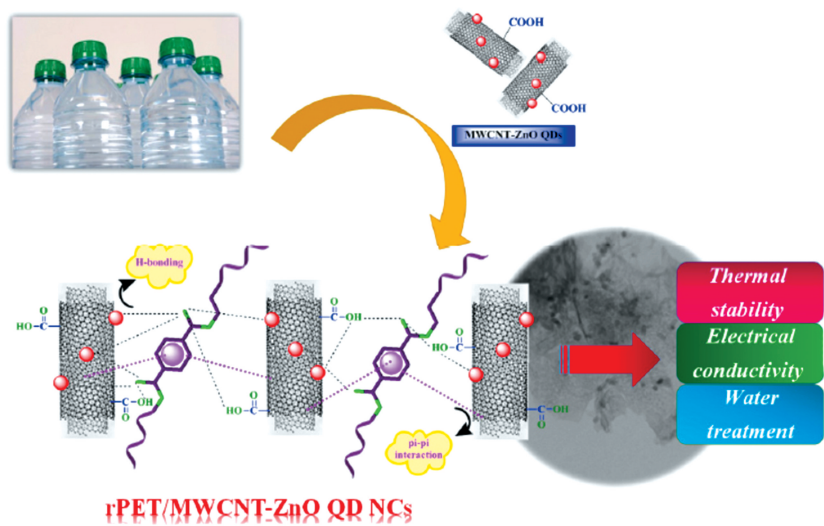


图 12 rPET/MWCNT-ZnO 纳米复合材料和可能存在的相互作用的示意图^[46]

Figure 12 Schematic of the rPET/MWCNT-ZnO nanocomposite and possible interactions^[46]

多集中在配方设计上,加工方式较为传统且单一,很少从结构设计角度出发进行材料改性,通过配方和结构的联合调控实现多重性能的平衡,甚至协同增效。相信,随着新发展理论的全面落实、塑料回收行业的逐渐规范以及废旧塑料再生改性技术的不断突破,废旧塑料的再生利用率将大幅提升,再生塑料将进入更多行业领域,从而打开更加广阔的应用空间。这不仅有利于增强我国塑料行业和相关产品的竞争力,同时对生态环境的治理与保护,建设资源节约型城市,促进社会经济的可持续发展具有重要意义。

参考文献:

[1] 丁茜,章自寿,罗建新,罗堪成. 塑料工业,2017,45(5):16~9,23.

[2] Geyer R,Jambeck J R,Law K L. Sci Adv,2017,3(7):5.

[3] Alimba C G,Faggio C. Environ Toxicol Pharmacol,2019,68:61~74.

[4] Xiong X,Zhang K,Chen X C,Shi H H,Luo Z,Wu C X. Environ Pollut,2018,235:899~906.

[5] 李晓,崔燕,刘强,罗岩. 中国资源综合利用,2018,36(12):99~102.

[6] 马占峰,姜宛君,杨森. 中国塑料,2020,34(5):102~106.

[7] 蒋海斌,张晓红,乔金樑. 合成树脂及塑料,2019,36(3):76~80.

[8] Garcia J M,Robertson M L. Science,2017,358(6365):870~872.

[9] Ragaert K,Delva L, Van G K. Waste Manage,2017,69:24~58.

[10] 区辉彬. 再生资源与循环经济,2019,12(1):27~30.

[11] 符永高,项佩,邓梅玲,胡嘉琦,余鹏,曹诺. 环境技术,2019,37(6):117~120.

[12] Raffa P,Coltelli M B,Savi S,Bianchi S,Castelvetto V. React Funct Polym,2012,72(1):50~60.

[13] Tuna B,Ozkoc G. J Polym Environ,2017,25(4):983~993.

[14] Can S,Karsli N G,Yesil S,Aytac A. J Polym Eng,2016,36(6):615~624.

[15] Li Y C, Wu X L, Song J F,Li J F,Shao Q,Cao N,Lu N,Guo Z H. Polymer,2017,124:41~47.

[16] Husin M R,Arsad A,Mat Desa M S Z,Abdul Rahman M F. Adv Mater Res,2015,1125:13~17.

[17] Zaaba N F,Ismail H,Jaafar M. Polym Compos,2018,39(9):3048~3056.

[18] Li Y C,Jia S,Du S L,Wang Y F,Lv L D,Zhang J B. Waste Manage,2018,76:172~179.

[19] Ul Hassan M I,Taimur S,Khan I A,Yasin T,Ali S W. J Appl Polym Sci,2019,136(10):8.

[20] 朱光明,辛文利. 塑料科技,2002,02:42~46.

[21] 江学良,周亮吉,孙刚,徐雄. 塑料工业,2014,42(5):122~126.

[22] Zhu Y L,Liang C S,Bo Y,Xu S A. J Polym Res,2015,22(3):12.

[23] Ismail H,Supri,Yusof A M M. Polym Test,2004,23(6):675~683.

[24] 罗少刚,王静荣,徐海萍,杨丹丹,李志杰. 上海第二工业大学学报,2016,33(2):122~126.

[25] 霍志伟. 废旧 ABS/PBT 共混物的力学性能和相容性研究. 太原:中北大学,2018.

[26] 曲蕾. 辽宁化工,2009,38(8):573~576.

[27] Touati Z,Boulahia H,Belhaneche-Bensemra N,Massardier V. Waste Biomass Valorization,2019,10(8):2365~2378.

[28] Zander N E,Gillan M,Burckhard Z,Gardea F. Addit Manuf,2019,25:122~130.

[29] Li H,Sui X,Xie X M. Polymer,2017,123:240~246.

[30] Kong Y F,Li Y C,Hu G S,Cao N,Ling Y Q,Pan D,Shao Q,Guo Z H. Polym Adv Technol,2018,29(8):2344~2351.

[31] Chen R S,Ahamd S,Gan S. Polym Compos,2018,39(8):2695~2704.

[32] Tawfik M E,Eskander S B,Nawwar G A. J Appl Polym Sci,2017,134(18):9.

[33] Kiziltas E E,Kiziltas A,Lee E C. Polym Compos,2018,39(10):3556~3563.

[34] Bajracharya R M,Manalo A C,Karunasena W,Lau K T. Mater Des,2014,62:98~112.

[35] 李诚,胡志华,汪海,周日敏,罗鹏. 塑料科技,2019,47(3):30~33.

[36] Abdelhaleem A M M,Megahed M,Saber D. J Compos Mater,2018,52(12):1633~1640.

[37] Alamaadeed M A,Kahraman R,Khanam P N,Madi N. Mater Des,2012,42:289~294.

[38] 许孔力,许学伟,李丽英,夏雨,谢永旺. 首都师范大学学报(自然科学版),2019,40(5):84~88.

[39] Zdiri K,Elamri A,Hamdaoui M,Harzallah O,Khenoussi N,Brendle J. Green Chem Lett Rev,2018,11(3):296~311.

[40] Chen R S,Ahmad S,Gan S. Compos Pt B-Eng,2017,131:91~99.

[41] Kiaei M,Amiri H,Samariha A,Amani N. Cerne,2018,24(1):59~66.

[42] Yang B,Chen J,Su L F,Miao J B,Chen P,Qian J S,Xia R,Shi Y. Polym Test,2019,77:15.

[43] Chowreddy R R,Nord-Varhaug K,Rapp F. J Mater Sci,2018,53(9):7017~7029.

[44] Pogorelnik B,Pulko I,Wilhelm T,Zigon M. J Appl Polym Sci,2020,137(7):13.

[45] Yang S Q,Li W Z,Bai S B,Wang Q. ACS Appl Mater Interfaces,2019,11(3):3388~3399.

[46] Mallakpour S,Behranvand V. Colloid Polym Sci,2017,295(3):453~462.

Research Progress in Modification of Waste Plastics

HE Lu, SHEN Jia-bin*, GUO Shao-yun

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Sichuan Provincial Engineering Laboratory of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Chengdu 610065, China)

Abstract:Plastic products have become the major commodities on a global scale and have infiltrated almost every aspect of human life. Meanwhile, the rapidly accumulated waste plastics have caused a series of negative impacts on the terrestrial and ocean environment. Noticeably, waste plastic has the dual characteristics of resources and waste. The improvement of recycling quality and quantity of waste plastics is of great significance to the efficient utilization of resources, sustainable development and environmental protection. Besides, the Herein, the sorting methods commonly used for waste plastics were introduced, the research progress of chemical (such as chain extension, grafting and crosslinking reaction) and physical modification (such as of waste plastics were reviewed, and the problems of the reuse of waste plastics were also analyzed.

Key words:Waste plastics; Recycling; Sorting; Chemical modification; Physical modification