

# 阻燃高抗冲聚苯乙烯的溶剂法再生工艺研究

赵向阳<sup>1,2</sup>, 桑世华<sup>1</sup>, 高丽敏<sup>2</sup>, 彭绍洪<sup>2</sup>

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059;

2. 广东石油化工学院化工与环境工程学院, 广东 茂名 525000)

**摘要:** 采用天然无毒柠檬烯作为高抗冲聚苯乙烯的溶剂、以低毒正丙醇作为沉淀剂, 考察了影响高抗冲聚苯乙烯树脂沉淀颗粒形态的各种因素, 探讨了高抗冲聚苯乙烯溶液的浓度、沉淀温度、搅拌速度等因素对沉淀过程的影响规律。实验结果表明, 当聚苯乙烯质量分数为 15%、沉淀剂用量为 3 倍 HIPS 溶液的体积, 在 40℃ 及 2 000 r/min 的搅拌作用下, 能获得沉淀颗粒大小合适的再生聚苯乙烯产品, 聚苯乙烯的回收率达到 97% (质量分数), 原料中近 90% 多溴联苯醚可同时被去除。

**关键词:** 阻燃高抗冲聚苯乙烯; 反溶剂沉淀法; 多溴联苯醚

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0046-04

## Recycling process of flame-retarded high impact polystyrene resin with solvent process

ZHAO Xiang-yang<sup>1,2</sup>, SANG Shi-hua<sup>1</sup>, GAO Li-min<sup>2</sup>, PENG Shao-hong<sup>2</sup>

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Institute of Chemical and Environmental Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

**Abstract:** The natural non-toxic *d*-limonene and low toxic *n*-propanol are selected as the solvent and precipitant of HIPS resin, respectively. The influences of HIPS concentration, precipitating temperature, velocity of agitating on the precipitation behavior of HIPS are investigated. The results show that the HIPS precipitation can form the particles with suitable shape under the following conditions: about 15wt% of the HIPS concentration, 3:1 of the volume ratio of *n*-propanol to HIPS solution, 2 000 r/min of stirring speed and 40℃ of the precipitating temperature. The recovery rate of HIP can reach near 97wt%. And more than 90wt% of polybrominated diphenyl ethers in the flame-retarded HIPS resin can be removed at the same time.

**Key words:** flame-retarded high-impact polystyrene; anti-solvent precipitation; polybromodiphenyl ether

阻燃高抗冲聚苯乙烯(HIPS)广泛用于家用电器外壳的制造,近年来我国每年报废的废旧家电越来越多,产生大量的家电外壳塑料需要处理,其中数量最多的阻燃高抗冲聚苯乙烯。目前国内外对阻燃HIPS塑料废弃物多采用熔融挤出造粒方式进行处理,再生后的塑料粒子一般作为制造新的塑料部件原料,例如:托盘<sup>[1]</sup>、玩具<sup>[2]</sup>、枕木和排水井盖<sup>[3]</sup>等,但由于来源于废旧家电拆解过程的外壳塑料,除了HIPS树脂外,还有数量不等的其他类型的塑料,如丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物(ABS)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)等<sup>[4-6]</sup>,这些不同类型塑料的存在,如果在物理再生之前没有获得分离,会严重降低再生塑料产品的力学性能。此外用于家电外壳塑料的HIPS一般添加多溴联苯醚

作为阻燃剂,而多溴联苯醚类物质已被确认为对环境 and 人类健康有害的永久性有机污染物之一<sup>[7-8]</sup>,因此采用传统物理再生技术处理阻燃HIPS塑料不能解决多溴联苯醚的污染问题。

采用有机溶剂溶解混合塑料中的聚苯乙烯组分,再加入沉淀剂可以沉淀出高纯度的高抗冲聚苯乙烯再生产品,通过选择合适的溶剂和反溶剂还可以同时除去塑料中的有毒有害添加剂。由德国Fraunhofer IVV公司提出的Creasolv工艺<sup>[9-11]</sup>,采用甲基乙基酮、四氢呋喃等溶解混合电子塑料废弃物中的聚苯乙烯,然后加入该公司专有的反溶剂进行沉淀,可以获得满足RoHS指令要的再生塑料。但反溶剂沉淀回收塑料工艺存在的主要问题是,析出的聚苯乙烯沉淀容易黏结成块状胶体,这种黏性胶

收稿日期:2011-06-25

基金项目:广东省自然科学基金博士启动项目(9452500002002208)

作者简介:赵向阳(1982-),男,硕士生;彭绍洪(1969-),男,博士,副教授,主要从事固体废弃物资源化利用方面的研究,通讯联系人,sh-peng@tom.com。

状物不仅造成溶剂分离操作上的困难,而且容易把溶液中的小颗粒杂质重新粘附在沉淀物表面,影响产品的纯度,因此通过控制沉淀工艺参数使聚苯乙烯呈分散的颗粒物析出,可以简化后续的溶剂脱除操作难度,并提高产品的纯度。

笔者在柠檬烯溶解分离电视机外壳塑料获得HIPS溶液的基础上,采用低毒的正丙醇沉淀再生HIPS树脂,并通过控制沉淀工艺参数,使聚苯乙烯以颗粒状析出,以利于随后的溶剂干燥及避免吸附杂质。本论文中研究了沉淀工艺条件对HIPS沉淀颗粒形态的影响规律,获得了最佳沉淀操作参数,并评价了沉淀过程对十溴联苯醚的分离效果。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

十溴联苯醚(DeBDE,纯度99%),百灵威科技有限公司;正丙醇(分析纯);*d*-柠檬烯(工业级,纯度96%);HIPS颗粒(商品级,熔体流动速率为2 g/10 min),广州石油化工公司;废旧电视机外壳塑料(由广东树业环保科技有限公司提供,实验前破碎为粒径小于1cm的粒子备用);十溴联苯醚标准样,百灵威科技有限公司。昆山市超声仪器有限公司KQ-500DB型超声仪器;日本岛津LC-20A型高效液相色谱,配有SPD-M20A紫外检测器和C<sub>18</sub>色谱柱(250 mm×4.6 mm×5.0 μm)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 高抗冲聚苯乙烯溶液的制备

电视机外壳塑料溶液制备:取定量电视机外壳塑料颗粒放入柠檬烯溶液中,搅拌溶解4 h,过滤分离出不溶性的塑料颗粒及杂质后,再用高速离心机在10 000 r/min的转速下分离出不溶性的添加剂颗粒,获得高抗冲聚苯乙烯溶液,溶液中HIPS的质量

分数15%,十溴联苯醚质量分数为0.37%。

HIPS模拟溶液采用HIPS颗粒直接配制:将一定量的商品级的高抗冲聚苯乙烯树脂、十溴联苯醚加入到柠檬烯中溶解,配制成规定组成的HIPS溶液。

#### 1.2.2 高抗冲聚苯乙烯的反溶剂沉淀分离

取500 mL正丙醇溶液放入三口烧瓶中,水浴加热到设定温度后,边搅拌边加入高抗冲聚苯乙烯溶液,沉淀完全后用100 mL正丙醇洗涤一次,过滤分离出沉淀物并放入真空干燥箱中在80℃下烘干6 h,除去残留的溶剂,称量干燥后沉淀物的重量,并计算聚苯乙烯的回收率。

#### 1.2.3 样品中十溴联苯醚的测定方法

固体塑料样品中十溴联苯醚的浓度测定:准确称取0.5000 g左右干燥样品,放入50 mL体积比为1:2的甲苯和正丙醇的混和溶剂中,溶解萃取样品中的十溴联苯醚4 h,再在35℃、400 W超声功率下,超声提取30 min,过滤得到样品液后采用HPLC定量测定溶液中的十溴联苯醚浓度。

HPLC测试条件:流动相为甲醇-水(95:5),流速为1.0 mL/min,C<sub>18</sub>反相柱,柱温40℃,进样体积10 μL,检测波长为230 nm。

## 2 结果与讨论

HIPS沉淀颗粒特性影响再生产品的纯度及溶剂分离操作,沉淀颗粒的大小、形貌及分散性主要取决于反溶剂沉淀工艺条件,本文中考察了溶液浓度、温度、搅拌速度对HIPS沉淀颗粒的影响规律。

### 2.1 HIPS浓度对沉淀颗粒形貌的影响

在体系温度30℃、溶液与反溶剂体积比1:3、搅拌速度2 000 r/min条件下,不同质量分数的HIPS( $\omega$ )沉淀实验结果见图1。

(上接第45页)

- [14] Jonathan L, Exton P. Polymerization of tetrahydrofuran with fuming sulphuric acid and a complex-anion cocatalyst; US, 5001277 [P]. 1991-03-19.
- [15] Olah G A, Farooq O, Cheng X L, et al. Cationic ring-opening polymerization of tetrahydrofuran with boron-aluminum and gallium triflate[J]. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 1355-1360.
- [16] Aoshima A. Process for producing polyether glycol; US, 4568775 [P]. 1986-02-04.
- [17] 张阿方, 胡新平, 张广利, 等. 杂多酸引发四氢呋喃聚合反应[J]. 高分子学报, 1998, (6): 752-755.
- [18] 张阿方, 张广利, 张鸿志. 杂多酸引发四氢呋喃聚合反应 II: 水

的反应行为[J]. 高分子学报, 1999, (2): 244-247.

- [19] 张阿方, 张广利, 张鸿志. 杂多酸引发四氢呋喃聚合反应 III: 环氧乙烷对聚合反应的影响[J]. 高分子学报, 1999, (4): 502-505.
- [20] 陈宇, 张阿方, 张广利, 等. 杂多酸引发四氢呋喃开环聚合反应 IV: 以环氧丙烷为促进剂[J]. 高分子学报, 1999, (5): 644-648.
- [21] 张阿方, 张广利, 张鸿志. 杂多酸引发四氢呋喃聚合反应 V: 生长链浓度与链生长速率常数的测定[J]. 高分子学报, 2000, (5): 568-572.
- [22] 张阿方, 张鸿志, 杨慧昌, 等. 三氟化硼引发四氢呋喃开环聚合反应机理[J]. 科学通报, 1990, (2): 112-115. ■

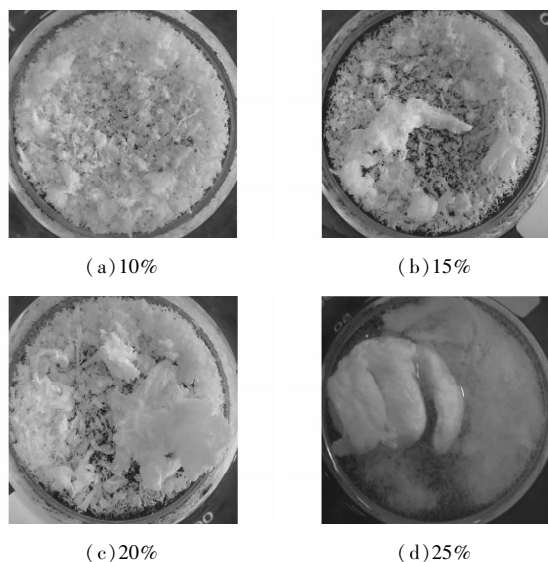


图 1 不同质量分数的 HIPS 溶液的沉淀颗粒

如图 1 所示,随着 HIPS 的质量分数由 10% 增大到 25%,HIPS 沉淀颗粒由细小变纤维状又变成团状,分散性由均匀变得黏连,这是由于:①由于去溶剂作用,两相混合时在两相扩散的界面上迅速生成大量的 HIPS 颗粒,当 HIPS 浓度增大时,界面上的 HIPS 颗粒数量急剧增加,引起颗粒黏连、团聚而生成较大的粒子;②随着质量浓度的增大,HIPS 溶液的黏度也相应增大而不利于两相的混合,延长至微观混合的时间,造成过饱和的不均匀,使得到的 HIPS 颗粒粒径不均匀。因此,在沉淀实验过程中应尽量避免或减少团聚状态的产生与存在。因此用于沉淀分离的 HIPS 溶液质量分数低于 15% 时较合适。

## 2.2 沉淀温度的影响

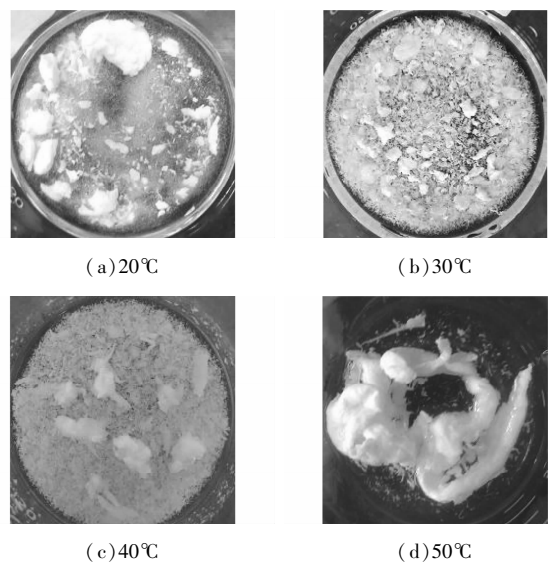


图 2 不同沉淀温度下的 HIPS 沉淀颗粒

图 2 是 15% HIPS 溶液在反溶剂比为 1:3、搅拌速度为 2 000 r/min 时,不同沉淀温度下所获得的 HIPS 沉淀颗粒的照片。

如图 2 所示,随着沉淀温度的升高,HIPS 颗粒随之增大,颗粒的分散性也变差。当沉淀温度提高到 50℃时,HIPS 沉淀不再以颗粒形式析出,而以黏稠块状胶体析出。这主要是由于温度升高,HIPS 沉淀颗粒表面变软,溶胀程度增大,使颗粒表面黏性增加,导致沉淀初期析出的微粒容易因互相粘附而团聚。因此为保证 HIPS 沉淀以颗粒分散形式析出,沉淀温度应低于 50℃。

## 2.3 搅拌速度的影响

在沉淀过程进行搅拌的目的,一方面可以借助搅拌产生的机械剪切作用减少 HIPS 颗粒的黏合和团聚,另一方面强烈的搅拌剪切也还能起到破碎作用,使大颗粒沉淀破碎为分散的小颗粒,因此搅拌速度是影响产品粒度分布、形貌和分散性的重要因素。在质量分数为 15% 的 HIPS 溶液、反溶剂比为 1:3、搅拌速度为 2 000 r/min 的条件下,不同的搅拌速率下沉淀析出的 HIPS 颗粒的状态见图 3。

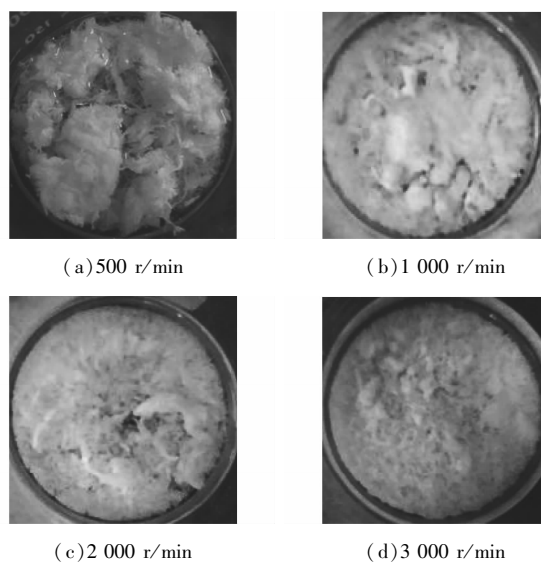


图 3 不同搅拌转速下的 HIPS 沉淀颗粒

从图 3 可以看出,搅拌速率对粒径的影响比较大,随着搅拌速度的增大,颗粒粒度变得均匀,分散性也变好。搅拌速度为 500 r/min 时,所得产品颗粒不规则,团聚现象严重,HIPS 主要以块状胶体析出。搅拌速度达到 2 000 r/min 后,块状胶体沉淀物明显减少,HIPS 沉淀主要以粒度分布均匀的小颗粒为主。当搅拌速度进一步提高 3 000 r/min,析出的 HIPS 颗粒干燥后粒径小于 0.1 mm 的颗粒超过 50% (质量分数),颗粒太小也不利于后续的产品干

燥及包装、使用。因此搅拌速度在 2 000 r/min 左右比较合适。

#### 2.4 电视机外壳塑料溶液的沉淀回收

HIPS 沉淀颗粒特征的影响因素的实验结果表明,当沉淀温度 30 ~ 50℃、沉淀溶剂与 HIPS 溶液的体积比大于 3:1、搅拌大于 2 000 r/min、HIPS 质量分数低于 20% 的条件下,可以获得颗粒均匀且分散的 HIPS 沉淀。图 4 为质量分数 15% 的电视机外壳塑料溶液在沉淀温度为 40℃、搅拌速率为 2 000 r/min,以及 3 倍于塑料溶液体积的正丙醇中析出的产品颗粒照片。

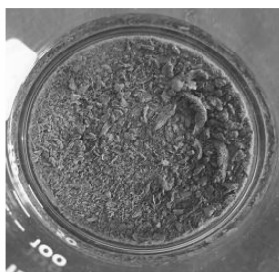


图 4 质量分数 15% 的废旧电视机外壳塑料溶液的 HIPS 沉淀颗粒

图 4 的实验结果表明,来源于阻燃 HIPS 溶液的沉淀物无明显的块状胶体,干燥后脱溶剂的粒度分析表明,沉淀物的平均粒径为 0.8 mm 左右,小于 0.1 mm 的颗粒质量分数低于 5%,HIPS 的回收率达到 97%。各样品沉淀颗粒中的十溴联苯醚浓度分析结果列在表 1 中。

表 1 阻燃 HIPS 溶剂法再生过程中十溴联苯醚脱除率 %

项目	模拟 HIPS 溶液	废旧电视机外壳塑料溶液
溶液中 DeBDE 的质量分数	0.20	0.37
沉淀颗粒中 DeBDE 的质量分数	0.08	0.15
DeBDEs 脱除率	95.40	89.39

表 1 的分析结果表明,模拟 HIPS 溶液的十溴联苯醚去除率达到 95% 以上,而阻燃 HIPS 溶液沉淀后的十溴联苯醚的去除率只有 89.39%,主要原因是,模拟 HIPS 溶液中的十溴联苯醚已完全溶解,而来源于电视机外壳塑料中的十溴联苯醚,由于离心分离不完全,溶液中仍然存在许多小颗粒十溴联苯醚,在 HIPS 的反溶剂沉淀分离时,这些十溴联苯醚颗粒也可能被同时沉淀出来,因此要提高十溴联苯

醚的分离效果,必须尽可能除去溶液中以颗粒形式存在的十溴联苯醚。

### 3 结语

通过对溶剂法再生家电塑料过程中影响 HIPS 沉淀颗粒形态的因素及规律的研究,得到了以下结论:

(1) 当选择柠檬烯-正丙醇作为阻燃 HIPS 回收过程的溶剂-反溶剂体系时,在 HIPS 溶液质量分数低于 15%、反溶剂和 HIPS 溶液体积比为 3:1、沉淀温度为 30 ~ 50℃、搅拌速度不低于 2 000 r/min 的反溶剂沉淀分离 HIPS 的条件下,能够沉淀出颗粒大小合适且分散度好 HIPS 再生产品。

(2) 电视机外壳塑料溶液在合适的沉淀条件下,可以得到疏松均匀平均粒径为 0.8 mm 的颗粒,聚苯乙烯的回收率超过 97%,十溴联苯醚的脱除率接近 90%。

(3) 本文中提出的溶剂法再生聚苯乙烯工艺中所用 *d*-柠檬烯、正丙醇等试剂安全,对环境污染极低,并且可以循环使用。

### 参考文献

- [1] 孙小红,那天海,宋春雷,等. 废旧塑料回收再生利用技术的新进展[J]. 高分子通报,2006,(4):29-35.
- [2] 黄发荣. 聚苯乙烯的再循环利用[J]. 安徽科技,1998,(3):31-33.
- [3] 彤宇,杨连军. 用粉煤灰做井盖[J]. 再生资源研究,2002,(2):41-42.
- [4] 廖正品. 中国废弃塑料基本现状与回收处置原则初探[J]. 塑料工业,2005,33:1-6.
- [5] 陈源,陈烈强,黄华杰. 废旧电视机外壳的热解动力学研究[J]. 陕西科技大学学报,2008,26(4):1-4.
- [6] 甘舸,陈烈强,彭绍洪,等. 废旧电子电气设备回收处理的研究进展[J]. 四川环境,2005,24(3):89-93.
- [7] 张帆,余应新,张东平,等. 溴系阻燃剂在环境及人体中的存在和代谢转化[J]. 化学进展,2009,21(6):1364-1372.
- [8] 张利飞,黄业茹,董亮. 多溴联苯醚在中国的污染现状研究进展[J]. 环境化学,2010,29(5):787-795.
- [9] Schlummer M, Maurer A, Leitner T, et al. Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE)[J]. Waste Manage Res,2006,24:573-583.
- [10] Mäurer A, Schlummer M. Good as new, recycling plastics from WEEE and packaging waste[J]. Waste Management World,2004,3:33-43.
- [11] Mäurer A, Schlummer M, Beck O. Method for recycling plastics and use thereof; WO,2006131376[P]. 2006-12-14. ■