



Recycling and Reuse of Waste ABS Resin

Liao Yangke¹, Xu Haiping^{1,2,*}, Xu Shihao¹, Zhang Tongshan¹, Zhu Min¹

¹School of Environment and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai, China

²Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation, Shanghai, China

Email address:

hpxu@sspu.edu.cn (Xu Haiping)

*Corresponding author

To cite this article:

Liao Yangke, Xu Haiping, Xu Shihao, Zhang Tongshan, Zhu Min. Recycling and Reuse of Waste ABS Resin. *Asia-Pacific Journal of Environmental Science and Engineering*. Vol. 2, No. 1, 2020, pp. 1-6.

Received: January 9, 2020; Accepted: April 29, 2020; Published: July 17, 2020

Abstract: Plastic is a kind of material with low density and excellent performance, and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) is used in areas such as electronic products, automobiles, textiles and buildings as it is easy to process and tough. But the structure of ABS makes it easily get aged as a result of environment impacts like ultraviolet rays and oxidation, leading to the loss of appearance and physical performance, and ABS products are suffering from this. In this article, some study about the aging ways and the recycling and reusing solutions of ABS are summarized, from this and the status of Chinese plastic reuse industry, a developing direction is raised.

Keywords: Acrylonitrile-butadiene-styrene, Recycling, Modification

废弃ABS塑料的回收与再生利用研究

廖杨科¹, 徐海萍^{1,2,*}, 徐世豪¹, 张通珊¹, 朱敏¹

¹上海第二工业大学环境与材料工程学院, 上海, 中国

²上海市工程材料应用与评价重点实验室, 上海, 中国

邮箱

hpxu@sspu.edu.cn (徐海萍)

摘要: 塑料是一类质轻、价廉且兼顾优异性能的材料, 其中丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物 (ABS) 结合了三种单体的优良性能, 具有耐热、高韧性、易加工成型、外观好的特点而广泛应用于家电、汽车、纺织和建筑等领域。随着经济和科技的发展, 越来越多的ABS到了废弃阶段, 由于ABS本身的结构问题, 易受到环境影响降解老化, 使得其力学性能下降, 外观发黄变脆, 影响ABS制品使用以及后续的再生利用。本文陈述了ABS的老化机理, 并总结了废弃ABS的一些回收技术及其特点、改性及再生利用方法等, 结合当前中国的塑料再生行业受到政策影响发生的变化和发展, 展望了中国的废弃ABS再生利用发展前景。

关键词: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物 (ABS), 改性, 再生利用

1. 废弃ABS塑料与再生利用现状

1.1. 废弃塑料现状

石油、煤炭等化石燃料的开采利用为人类社会发展提供了充足的动力, 使得人类社会的工业生产、交通运输与

日常生活水平显著提高。然而, 经过常年开采, 这些需要很长时间才能形成的能源面临着枯竭, 而目前取代的能源技术还不够成熟[1]。若回收再生利用由石油提炼生产而成的塑料制品, 可以很好地缓解石油供给不足带来的一些问题, 也为环境减少了污染。

废弃塑料主要以聚丙烯（PP）、聚乙烯（PE）、聚氯乙烯（PVC）、聚苯乙烯（PS）以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物（ABS）五大通用塑料、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）为主，其中电子废弃物含有较多的PS、ABS和PP；PE来自回收的薄膜、管材；PET来自回收的矿泉水瓶、装饰外壳等；PVC来自于电缆、泡沫及板材等等[4]。其中，ABS来源较为广泛且纯度较高，再生利用后综合性能下降较小，具有较好的回收效益。

1.2. 废弃塑料再生利用现状

2017年中国实施《禁止洋垃圾入境推进固体废物进口管理制度改革实施方案》，即“禁废令”，明确要求2017年底前禁止进口废弃塑料等24类固体废物入境。

在此之前，我国的废弃塑料进口再利用量位居全球第一，有少量废弃塑料流向东南亚地区，而且国内废弃塑料的回收量远小于进口的废弃塑料量，废弃塑料的供给比较稳定，从进口废弃塑料的来源看，海外工业来源废弃塑料由于纯度高、品质好，在本地即被加工回收，我国进口的废弃塑料很大一部分都是生活来源废弃塑料。再加上石油的一系列问题，回收再生的塑料还可以重新造粒生产成型，使得再生塑料供不应求，行业中许多从业者从中获利。但是我国的废弃塑料回收技术水平较低，大多是小作坊式的拆解焚烧回收，回收过程产生了严重的环境污染[2]。仅从浙江台州和广东贵屿这两个电子废弃物回收量最大的地区来看，粗糙的回收手段和几乎没有的后续污染处理给当地人和环境都造成很大的伤害，这也是促使“禁废令”实施的直接原因。

“禁废令”一方面减少了电子废弃物拆解地的污染来源，减轻了环境的负担；但另一方面也极大减少了国内的再生塑料行业原料途径，给整个行业带来极大的冲击，让中国的再生塑料行业发生了巨大的变化：许多污染大、技术低的小回收站关停，一些从业公司离开了这个行业，存续的企业都不断地开发新的货源来保证生产，例如外卖使用的各类塑料包装、电子废弃物的塑料等等[3]。有的企业更进一步地采取了“原产地建厂回收”的方法，在国外开设工厂回收废弃塑料；同时在国内也开始抓好自身的技术和环保处理手段，改良回收工艺，以达到国内的环保要求[4]。

1.3. 废弃ABS现状

ABS是一种综合了丁二烯、苯乙烯、丙烯腈三种单体优良性质的塑料。它是丙烯腈-苯乙烯共聚物（SAN）和丁二烯的接枝共聚物的混合物，结构是在SAN树脂的连续相中分散着一定量的海岛型聚丁二烯橡胶相颗粒。其中丙烯腈含量对ABS性能影响最大，含量为15%~35%，丁二烯含量为5%~30%，苯乙烯含量为40%~60%[5]。ABS结合了丙烯腈的耐热性与耐化学性；丁二烯的韧性和抗冲击性能；苯乙烯的光泽、刚性和加工性能，具有良好的综合性能[6]。ABS树脂的力学性能通常体现在其具有优越的冲击强度、拉伸强度和耐磨性[6]。

ABS凭借优良的力学性能和外观广泛应用于家电、汽车、纺织和建筑等领域，更是作为3D打印技术的原料更新了产品生产方式。我国的ABS塑料主要用于电脑、电冰箱、

电视机等电子电器产品中，并且电子产品更新换代越来越频繁，这些家电淘汰之后，如果不加以处理回收其中使用的ABS等各种塑料及其他的金属，不但浪费了资源，更会对环境造成污染[7]。

2. ABS的老化机理

尽管ABS性能优异，但其结构使得它容易老化变色，限制了它的使用寿命。所以废弃ABS的再生利用需要了解它的老化机理，了解它的老化原因才能更好地再生利用，进一步的修复分子链改性、复合材料改性以及更深入的应用。

经过长期使用的ABS塑料制品，其结构受到紫外线、生物、氧气等作用而产生变化。ABS的三种单体相结合使ABS具有优良的性能，但是单体本身的缺点也影响着其使用。ABS塑料在使用过程中会受到温度、氧化等因素影响，自身从常态吸收能量进入激发态，产生大分子自由基引起树脂氧化反应，聚丁二烯链段表现出较强的还原性，即在紫外线的辐照下易引起材料韧性丧失，使分子链上形成了羰基等生色团引起变脆变黄现象[8]。

有研究者通过差示扫描量热法(DSC)测试分析ABS[9]，发现对于机械性能降低的部件，分别具有较低的起始温度和较高的玻璃化转变温度，并且ABS的丁二烯相的降解负责机械性能的降低，这种降解仅在氧存在下在升高的温度下以可观的速率进行。

另有研究者观察了ABS和PS粉末状色料和母粒在紫外线下的外观变化[10]，发现紫外线辐射有助于降低光泽和增加模制品的亮度，也改变了参数A和B的值，描述了部分颜色的变化，这与聚合物ABS和着色剂的降解有关。老化过程会导致聚合物结构的变化，这取决于着色剂的类型。

国内的一些研究者[11-13]研究了ABS耐候性和抗老化性能一些可能的影响因素，结果表明：抗氧化剂、ABS的基料和制备工艺以及自身的颜色对其老化有影响。抗氧化剂的加入可以有效提高ABS的耐候性；本体法生产的ABS耐候性较好；并且ABS颜色越深，耐候性越差。抗氧化剂和耐候剂的协同作用可以更好地提高ABS的耐候性。

另有一些改性后的ABS耐候性能研究[14]，通过加入无机纳米材料抗紫外线剂纳米二氧化钛（25nm）可以有效地缓解ABS紫外老化后的无缺口冲击强度下降速度。

ABS的老化和它的颜色成分自身性质以及环境温度、光照等使用过程紧密相关，解决其老化可以从以下三个方面入手：(1) 减少ABS中的碳不饱和双键，从而使其耐候性提高；(2) 将丁二烯橡胶用其他饱和橡胶进行替代；(3) 在ABS中加入抗老化稳定剂（包括光稳定剂和抗氧剂）。

3. 废弃ABS的分选再生

常见的ABS、PS、PE、PVC等废弃塑料在再生的收集阶段因为来源广泛，经过一系列的物化生处理后，仍然会有很多种类的塑料混杂，还需要进行分选处理。废弃塑料的分选方式有初步手工分选、光电分选、静电分选、磁力

分选、浮力分选等,经过分选的破碎料进入最终的造粒阶段。废弃ABS具有特定的密度($1.03-1.06\text{ g/cm}^3$)、不带电性以及特定的红外光谱,可以通过这些特征来分离各类塑料,保证废弃ABS的纯净度。

3.1. 手工分选

手工分选是由人力通过经验和外观、敲击声音等等来区别分拣各类塑料制品,可以初步分离性质相差大的塑料,但也可能将标识不明的性质类似的塑料归为一类,降低分选的效率,对操作的熟练度有要求,同时也对从业者的身体健康有很大影响。ABS一般用在电器外壳较多,箱包、汽车等用品较少。可通过硬度区分ABS和用于电器外壳的HIPS,ABS材质较硬,光泽更好,HIPS硬度略差,外观也较暗淡。另外两者燃烧过程不同,ABS火烧后表面会生成密布的小孔,有淡淡甜味;HIPS火烧后表面光亮。

3.2. 光电分选

光电分选利用塑料特定的光学性质如颜色、红外光谱、拉曼光谱等识别塑料,采取分离措施达到分离效果。ABS结构包含丙烯腈、丁二烯、苯乙烯,可以通过这三类单体的红外光谱来分离废弃ABS。光电分选清洁无污染,不需要借助其他化学物质;而且可以快速连续生产,自动化程度高,分选效率较高;但是设备成本和维护较高,光谱识别存在误差,对黑色的塑料处理效果不太好[15]。黑色的废弃ABS性质与废弃PS类似,需要通过静电分选实现分离。

3.3. 静电分选

静电分选利用摩擦带电、电晕放电现象使废弃塑料颗粒带电,然后基于物质的表面电性质差异通过高压电场使带电的物质颗粒分离,达到分离效果。常见的塑料带电性是PC(正电)>PS>PE>PP>PET>PVC(负电),而ABS不带电,可以通过静电分选来分离废弃ABS及其他的金属杂质和橡胶等。静电分选过程与密度无关,还可以处理较宽粒径范围内的塑料颗粒[16]。静电分选后仍然存在电荷性质相近的塑料颗粒混合,而且易受到空气湿度和塑料表面湿度的影响,降低分选效率。

3.4. 磁力分选

许多废弃塑料的来源都包含着金属,初步拆解过程不能完全清除废弃塑料中的金属部分;再加上废弃塑料再生过程中不可避免地引入设备磨损后的金属粉末,这些金属粉末对于产品的外观影响很大。利用磁力可以在废弃塑料的初步拆解和造粒后将这些带有金属的部分分离,除去破碎料里初步拆解以及破碎过程中没有分离的金属,废弃ABS的来源很多是电镀件,褪镀工序不够彻底就会引入更多的金属,所以磁力分选对于废弃ABS的提纯很重要。

3.5. 浮力分选

由于大部分塑料都会在水中自然上浮,可以通过密度差、调整塑料表面疏水性等手段来分离塑料。通常使用水,添加氯化钠控制其密度,可以分离密度小于 1 g/cm^3 的塑料,

以及一些密度适当的塑料。ABS的密度为 $1.03-1.06\text{ g/cm}^3$,介于水和盐水之间,可以通过浮力分选分离比ABS轻的塑料如PP、PE和更重的如PC等。而进一步的浮选机理可分为三类: γ 浮选、物理调控浮选和化学调控浮选[17-18]: γ 浮选通过添加表面活性剂来控制气液界面的表面张力,来改变某种塑料的上浮条件从而达到分离效果;物理调控分选则是对塑料表面进行预处理,使得润湿剂可以选择性润湿塑料而实现分离;化学调控分选是由化学方法处理塑料表面,或者在浮选过程中添加特定的表面活性剂来改变塑料的疏水性,从而达到分离效果。

3.6. 造粒

经过清洗、破碎和除铁后的废弃塑料加工成块状的破碎料,要再生利用就如同普通的塑料一样造粒。但是破碎之前废弃塑料就含有很多杂质,清洗和除铁过程不能完全清除再生料所含杂质;电镀件是废弃ABS的来源之一,也会有金属引入,另外由于ABS的结构特性,也会有橡胶相的引入,再生过程也会因为设备磨损而引入新的金属粉末,所以造粒过程也要考虑杂质的清除。

造粒过程通常是:破碎料通过螺旋上料进入料斗,根据需求加入增韧剂或其他改性剂、填充剂;原料混合后进入挤出机,由螺杆转动带动原料前进,挤出过程中原料在螺挤出机中受热、螺杆剪切混合压缩;物料由螺杆挤出后呈条状进入冷却水槽直接冷却,并用风干机干燥,最后进入切料机切粒成型。

造粒过程的造粒机能耗较高、滤网更换频繁,固体废弃物产生量大以及废气不易处理[19]。造粒机通过热传导熔化废弃塑料,而料筒传热时外侧的大部分热量会散失到空气里,降低热量利用率。滤网可以过滤再生过程中的固体杂质如分选过程的金属、木屑;拉丝过程中的废滤网、废胶头等;废气处理后的失效活性炭等。再生过程中废弃塑料受热熔融分解释放含有烃类、苯类的废气,造成污染。

4. ABS的褪镀回收处理

ABS大量应用于电子电器产品中,同时也会在其表面上镀铜等金属以提高性能,在电镀件上的用量比箱包、汽车等用品的ABS用量更多。ABS大量用于塑料电镀件的原因在于,ABS具有可浸蚀组分,经表面处理后可以形成均匀的燕尾形微孔,可以与镀层牢固结合[20]。再加上废弃ABS电镀件种类多、金属含量少且分布分散,处理困难。目前国内外废弃ABS电镀件的处理方法主要有机械处理、热处理、电化学回收、湿法回收、超临界流体回收等。

4.1. 机械处理法

机械处理法步骤为拆解、破碎和分选。拆解步骤将废弃ABS分离出来;破碎步骤初步破坏电镀件内部金属与塑料的结合状态,便于回收金属,破碎粒径达到 0.6mm 时可完全分离金属和非金属;分选步骤进一步分离金属和ABS塑料,并提高二者的纯度,但对于金属之间的分离效果并不好[21]。

破碎后的再生料仍然会有不同种类、颜色等性质的各种塑料混杂在一起, 需要进一步的分选步骤来分离提纯, 例如利用塑料光谱性质的光电分选、静电性质的静电分选、磁性不同的磁力分选、浮力差异的浮力分选等。一种整套回收废弃塑料的体系[22]流程是: 塑料撕碎机对废弃塑料进行撕碎, 然后通过重力初步除去轻质杂质灰尘等, 然后添加助剂进行盐水摩擦清洗、干燥; 磁辊除铁和涡电流除去有色金属, 最后粉碎烘干后热熔造粒。

4.2. 热处理法

热处理法种类有焚烧、裂解、微波处理和热分离。焚烧过程即是废料破碎至小粒径后高温焚烧, 但是焚烧如果不完全会产生有毒物质二噁英和呋喃等引起污染; 裂解过程是在无氧条件下高温加热破碎电镀件, 使有机物裂解转化为油气回收, 达到分离提纯金属的目的; 微波处理过程与裂解过程类似, 通过微波加热破碎后的废电镀件, 使有机物挥发从而分离提纯金属。热处理法可以批量回收各种废电镀件, 金、银、铜等贵金属回收效率很高; 但对于某些非金属的掺杂物如玻璃等效果不好, 塑料成分也在回收过程中变成单体或者氧化物, 没有回收塑料, 而且过程易结碳[23]。

另外可以简单的利用金属与ABS热膨胀速率的不同, 通过将电镀制件在一定温度条件下加热使ABS树脂软化变形后, 将电镀层从ABS树脂上剥落下来。这一方法最大的缺点是工作效率低, 而且由于烘烤时间较长, 也会导致ABS树脂的物性遭受破坏。

4.3. 电化学回收

电化学方法可以将ABS电镀件上的金属和塑料分离, 利用退镀液退镀电镀件上的铜铬镍等金属。ABS的电镀工艺一般是钎活化-化学镀镍-预镀铜-镀铜-半光亮镍-光亮镍-钝化-镀铬, 具有四层的镀层, 分别为铜镀层, 半光亮镍镀层, 光亮镍镀层, 铬镀层, 其厚度分别为 20 μm , 10 μm , 15 μm , 1 μm 左右[24], 所以在退镀过程中是钝化铬层先脱落, 再是后续金属被腐蚀。

电化学回收法的难点在于ABS电镀件的退镀效果提高以及退镀液中的金属回收, 罗春燕[25]将膜电解铜和Mextral984H 萃取铜用于盐酸型退镀废液中回收铜镍离子, 退镀效果良好, 铜的萃取率可达到88%以上, 膜电解回收铜时可避免氯气产生; 选取硫酸和双氧水的硫酸型退镀体系回收铜, 三级萃取铜离子萃取率为98%以上, 过程中取得萃取和反萃取较好的效果。分离后的铜全变为硫酸盐形式, 有利于电沉积纯度更高的阴极铜。

4.4. 湿法回收

湿法回收即是利用强酸强碱溶解电镀件中的金属, 与塑料分离后通过浸出、沉淀、结晶和萃取、电解等方法回收, 使用的试剂包括王水、氰化物、硫代硫酸盐和硫脲等。此法的金属回收率高, 但浸出试剂消耗量大且腐蚀性强, 若不加处理即排放将造成严重环境污染, 饶荣[26]通过比较硝酸、硫酸、盐酸、硫酸和硝酸的组合以及硫酸和盐酸与过氧化氢的组合的电极电势, 得出盐酸与双氧水组成的

退镀液效果最好, 电解过程产生的氯气通入退镀液对金属有退镀效果, 可以不加入盐酸实现氯化退镀-电解循环, 在电流密度416A/m²、电极距1.6cm、溶液循环流量4.5L/h、电解时间80min条件下金属退镀量比单独退镀提高了3倍。

4.5. 超临界流体回收

超临界流体指的是处于高于临界压力和临界温度状态下的流体, 具有高扩散速度、强溶解能力和反应活性, 可以不使用催化剂而将塑料快速分解成单体或低聚物, 主要包含二氧化碳、甲醇、乙醇、苯、水等。

李燕[27]研究了甲苯和水两种体系作为超临界流体回收ABS的分解效果, 结果表明, 水体系分解产物更为彻底, 产物为177种, 420℃下分解率为98.93%; 而甲苯体系分解产物为27种, 390℃下分解率为98%, 甲苯体系更为经济, 工艺操作简便。

5. 废弃ABS的改性研究

ABS经过使用后力学性能特别是冲击强度下降, 需要加以改性来提高其力学性能。ABS的改性研究有修复ABS分子链或者添加改性剂改善整体结构、与其他塑料结合等。

5.1. 修复分子链改性

国内的一些废弃ABS改性研究[28-29]通过修复ABS的分子链来提高其再生后的性能, 使用的原料有PBO和多官能团环氧树脂EP、均苯四甲酸二酐(PMDA)。分别PBO和多官能团环氧树脂EP加入量为0.7wt%时达到最优的综合力学性能, 断面特征也更加凹凸不平, 表明加入改性剂后废弃ABS的两相结合力变大; 当使用PMDA时含量为0.9wt%时缺口冲击强度比未添加时提高了140%, 使用的增韧剂为氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS), 在前者的基础上加入10%的SEBS后缺口冲击强度有所提高。

5.2. ABS增韧改性

明建入等[30]将聚氨酯TPU和TPU-g-MAH用于废弃ABS增韧, 结果表明, TPU用量在15份时废弃ABS缺口冲击强度达到最大为13.3 kJ/m², 而拉伸强度随TPU含量上升而下降; 说明适量TPU可以和ABS相互缠结更好地吸收冲击, 以防止材料断裂, 而TPU屈服应力较低会降低共混物的拉伸强度。加入20份TPU-g-MAH后废弃ABS的缺口冲击强度达到最大20.2 kJ/m², 而拉伸强度随含量上升而下降, TPU-g-MAH的加入还改善了废弃ABS的流动性能。

陈森[31]将含胶量在55~70%的ABS高胶粉用于增韧废弃ABS, 随着ABS高胶粉的加入, 废弃ABS的冲击性能不断提高, 在加入量5%时废弃ABS可以满足耐热级ABS板的要求(59J/m); 加入量为10%和15%后可以满足普通级(88 J/m)、高抗冲(118 J/m)以及耐热级ABS板的要求。但是高胶粉的加入会降低废弃ABS的拉伸强度和弯曲强度, 在加入量为15%时废弃ABS的拉伸强度仅能满足普通级的要求(34MPa、55MPa), 其原因在于ABS高胶粉中丁二烯链段较多, 提供了很好的抗冲击性能, 而拉伸和弯曲过程主要受丙烯腈链段影响, 高胶粉的加入降低了丙

烯腈链段的含量从而使得改性后的废弃ABS拉伸强度和弯曲强度下降。从成本上看, 15%的ABS高胶粉添加量将会提高增韧废弃ABS的成本(6.8元/kg提高到8.48元/kg)。

5.3. 用于3D打印特殊改性

ABS具有优异的粗糙度、良好的尺寸稳定性加工性耐化学性。所有这些优势加上良好的价格, 使ABS成为销售量最大的工程热塑性塑料并应用于3D打印[32], 而3D打印技术也带来很多废弃物处理的问题, 3D打印技术使用的ABS更为纯净且回收难度比电镀件更低, 具有很大的回收价值。

Singh Rupinder等[32]使用酚醛塑料-SiC-Al₂O₃改性废旧再生ABS, 并研究了其用于3D打印的效果; 结果表明, 改性剂添加量为10wt%时可以满足3D打印的使用需求, 具备较好的力学和表面性能。

Amal Charles[33]等研究了多次循环使用的3D打印用ABS材料并与初始的ABS性能进行对比, 结果表明, 1次

再利用的3D打印废料ABS不影响制品的外观, 而且力学性能和热力学性能下降不大。

5.4. 直接再生利用

ABS制品的生产过程中难免会有边角料和一些不合格产品, 这些由新料生产剩余的废料可以直接再次熔融造粒使用, 其各项性质与新料相差无几, 还有一些老化情况较轻的ABS塑料也可以直接熔融造粒。

6. 再生ABS与新料ABS的对比

表1中再生ABS (PAG-101) 来自上海某再生塑料公司, 新料ABS (奇美PA-749SK) 和ABS (TAIRILAC) 分别来自台湾奇美公司和台湾化学纤维股份有限公司。我们采用注塑机成型, 按照ISO试验方法对其性能进行测试与分析, 发现ABS再生料与新料相比, 除了老化引起的冲击性能下降以及流动性变化之外, 其余性能变化不大, 但成本更低。

表1 再生ABS和新料ABS的一些性能对比。

品类	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (MPa)	熔体流动指数 (g/10min)	密度 (g/cm ³)	缺口冲击强度 (kJ/m ²)	价格 (kg/元)
再生ABS(PAG-101)	44	15	67	2450	15.0	1.07	14	8.0
奇美PA-749SK	40	30	61	2000	8.0	1.03	37	15
TAIRILAC	45	—	80	2548	24.0	1.05	25	13

再生ABS的来源很多, 其决定了再生ABS性能的优劣。电子废弃物的外壳、新料加工后的边角料这些较为纯净的废弃ABS来源回收而来的再生ABS性能较好。另外, 通常颜色较浅的废弃ABS其回收价值越高, 因为它可以用于下

一步的着色阶段, 做成其他颜色的制品; 而深色的废弃塑料只能制造同色甚至更深颜色的制品; 电器外壳较为纯净且受到的老化影响较小, 与汽车配件、门框相比性能下降较小, 这些都在价格上有所反映, 如表2所示。

表2 2020年1月7日再生ABS价格表 (单位元), 来自91再生网。

类别	价格 (元/吨)	类别	价格 (元/吨)	类别	价格 (元/吨)
灰白ABS破碎	5600	黑色一级阻燃颗粒	6800-7000	门板钛白二级料	7000-7100
手电筒破碎料	7000	摩托车壳料退漆料, 含黑头	7300-7600	门板钛白灰破碎	7000-7200
蓝绿电瓶壳破碎	7200-7400	摩托车壳料米黄造粒	8800-9000	临沂摩托车壳杂色破碎料	6300-6400
黑色颗粒抗冲击8	8100-8300	黑色颗粒不环保、不阻燃、冲击8-9	8200-8300	临沂电瓶壳绿色破碎料	7200-7400
摩托车壳杂色破碎料	6400-6500	黑色颗粒不环保、不阻燃、冲击11-12	8800-9000	济南摩托车壳杂色破碎料	6300-6400
电瓶壳大灰白破碎料	9500-9600	门板钛白一级优质破碎料	8000-8100	济南电瓶壳黑色破碎料	6200-6300

可以看出, 表1中缺口冲击强度以外的性能差距不大, 再生ABS因为老化而使得缺口冲击强度下降, 但是加以改性也能满足需求; 表2中价格普遍低于1万元每吨, 但是由于“禁废令”带来的货源减少使得再生塑料成品价格上涨, 但也都低于新料的价格, 也有很多生产厂家在新料ABS中掺加再生ABS以降低产品成本。如前述文献, 即使加上改性原料的成本后, 再生ABS的价格仍然比新料的价格低, 二者所应用的领域区别几乎一致, 故再生ABS具有较高的商业价值。

7. 结语

作为一种性能优异的塑料, ABS得到了广泛的应用, 但是废弃ABS塑料的回收再生过程还存在一些问题, 可以从两大方面着手: 第一, 从废弃ABS塑料产生的源头加以

控制, 引导使用ABS的生产者注重资源化回收利用; 第二, 从回收端入手, 建立健全废弃ABS塑料资源化回收体系, 研发更为清洁高效的电镀件退镀工艺和再生技术设备, 减少回收再生过程的能耗和污染。

ABS塑料的结构导致其易老化, 具体表现在增强韧性的成分结构改变使得其冲击性能下降。回收再利用ABS的过程应当充分认识到ABS老化后的结构对其性能的影响, 如何通过改性或者修复分子链等手段来提高废弃ABS的性能, 并且降低成本仍然需要更深入的研究。

致谢

国家自然科学基金资助项目(51607109); 上海市自然科学基金(16ZR1412400, 15ZR1417100); 上海市高原学科-

环境科学与工程(资源循环科学与工程);上海第二工业大学研究生项目基金(A10GY19H010-g08)。

参考文献

- [1] 王圣涵.浅析能源危机的产生与解决策略[J].科技经济导刊, 2018,26(27):109-110.
- [2] 陈岩,焦强国.“禁废令”对塑料再生行业的影响[J].中国石油和化工经济分析, 2019(04):35-38.
- [3] 舆情调查“禁废令”倒逼中国塑料再生企业转型升级[J].中国石油和化工经济分析, 2019(04):41.
- [4] 唐赛珍.我国塑料废弃物资源化现状及前景[J].新材料产业, 2011(10):62-67.
- [5] 宋振彪,谢洪涛,梁皓月,胡慧林,郝刚,赵雪悠.影响ABS树脂韧性的因素[J].上海塑料, 2018(04):40-46.
- [6] 黄立本,张立基,赵旭涛.ABS树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社, 2001.1-2.
- [7] 柯敏静.中国废弃塑料回收和再生之市场研究(上)[J].塑料包装, 2018,28(03):24-28.
- [8] Santos RM, Botelho G, Cramez MC, et al. Outdoor and accelerated weathering of acrylonitrile-butadiene-styrene: A correlation study [J]. Polymer Degradation and Stability. 2013, 98 (10): 2111-2115.
- [9] Blom, H. Detection of Degradation of ABS materials via DSC [J], Thermochimica Acta, 2016: 627-629.
- [10] Bociaga, E. Influence of ageing on the gloss, color, and structure of colored ABS, Color Research and Application [J]. 2016, 41 (4): 392-398.
- [11] 沈利达. ABS耐候性能的研究及分析[J].化工设计通讯, 2018, 44(05):83.
- [12] 王星晖,王燕枫.室外环境ABS材料制件的老化研究[J].化学推进剂与高分子材料, 2018,16(06):82-85.
- [13] 邓俊杰. ABS耐候性能研究[J].汽车零部件, 2017(12):75-77.
- [14] 张程程,闫晶. ABS改性及其耐候性能研究[J].黑龙江科学, 2019,10(12):40-41.
- [15] 刘红莎.基于近红外光谱的废混合塑料识别研究[D].天津南开:天津大学, 2013:45-50.
- [16] 吴贵青.废旧塑料颗粒摩擦静电分选[D].上海徐汇:上海交通大学, 2013:30-34.
- [17] Teresa Carvalho, Fernando Durão, Célia Ferreira. Separation of packaging plastics by froth flotation in a continuous pilot plant [J]. Waste Management, 2010: 30-40.
- [18] 李建波.浮选法分离废弃ABS/HIPS工艺研究与改进[D]. 山西太原:中北大学, 2018:60-66.
- [19] 温勇,杜建伟,项赟,雷伟香. 废旧塑料再生造粒清洁生产的潜力分析与途径探讨[J]. 环境保护, 2013(21):53-54.
- [20] 周海. 通用ABS电镀性能研究[J]. 中国化工贸易, 2014,(1):263-266.
- [21] S. Shylin H. Jose, S. Pavendhiran, R. A. Sankaran. A review on waste printed circuit board recycling technique [J]. Pollution Research, 2015, 34 (2): 433-438.
- [22] 熊维,吴泽兵,朱宽.一种回收废旧塑料工艺体系. CN 2018115529213, 2018.12.19.
- [23] 楚莹莹.电解法从废旧印刷线路板中回收金属铜的技术开发[D].四川绵阳:西南科技大学, 2016:54-58.
- [24] 陆书来,张春军,朱学多,杨帆,李军.ABS电镀工艺及其常见问题分析[J].弹性体, 2013,23(03):59-62.
- [25] 罗春燕.废ABS电镀件退镀及退镀液回收再生工艺研究[D].江西南昌:南昌大学, 2015:56-60.
- [26] 饶荣.氯化退镀-电解回收废弃ABS塑料电镀件的工艺研究[D].江西南昌:南昌大学, 2014:30-34.
- [27] 李燕.废旧电脑中ABS塑料的回收再利用技术研究[D].黑龙江哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2008:42-46.
- [28] 王嘉.废旧电器外壳用ABS塑料的回收利用[D]. 山西太原:中北大学, 2015:83-87.
- [29] 吴晓露.基于老化降解机理的废弃ABS、HIPS改性研究[D]. 山西太原:中北大学, 2018:67-73.
- [30] 明建入,杨啸,彭晨,王琪,张良均.TPU及TPU-g-MAH增韧废弃ABS的研究[J].广东化工, 2015(16):38-39.
- [31] 陈森.电子废弃物壳体塑料应用技术研究[D].四川成都:西南交通大学, 2014:53-58.
- [32] Singh Rupinder, Singh Inderpreet, Kumar Ranvijay. Mechanical and morphological investigations of 3D printed recycled ABS reinforced with bakelite-SiC-Al₂O₃ [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 2019: 233-250.
- [33] Charles, A., Bassan, P. M., Mueller, T., Elkaseer, A., Scholz, S. G. On the assessment of thermo-mechanical degradability of multi-recycled ABS polymer for 3D printing applications Smart Innovation [J]. Systems and Technologies, 2019: 363-373.