



陈占勋 编著

废旧高分子材料 资源及综合利用

化学工业出版社

82.319

286

废旧高分子材料资源 及综合利用

陈占勋 编著

21218/05

化学工业出版社
北京

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

废旧高分子材料资源及综合利用 / 陈占勋编著. —北京: 化学工业出版社, 1998.1

ISBN 7-5025-1787-1

I. 废… I. 陈… III. 高分子材料-废物综合利用
N. X783.05

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 18673 号

废旧高分子材料资源及综合利用

陈占勋 编著

责任编辑: 叶 露

责任校对: 顾淑云

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市京华印刷厂印刷

北京市京华印刷厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 8 $\frac{7}{8}$ 字数 200 千字

1997 年 3 月第 1 版 1998 年 1 月北京第 2 次印刷

印 数: 3001—6000

ISBN 7-5025-1787-1/TQ·939

定 价: 15.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

序

在回顾高分子材料科学与工程进展的时候，它的发展令人欣慰。近半个世纪以来，由于 Ziegler-Natta 引发剂系列的问世及高分子科学与合成技术的飞速进步，相关学科和技术的进展有力地促进了高分子材料工业的发展；高分子材料加工机械设备的更新及各类加工助剂的开拓，使以塑料、橡胶、纤维为主体的高分子材料制品产业发生了巨大的变化。有机高分子材料已与金属、木材、无机材质砖石、水泥和陶瓷一起构成五大基础材料，并开创了以塑代木、代钢、代瓷的高分子材料新阶段。现在世界塑胶制品年产量已超过 1 亿 t，按体积计其产量高于钢铁，其中弹性体制品产量高于 0.3 亿 t。

面对如此大规模高分子材料制品的生产和积累，在兴奋之余令人担忧的是，高产量的背后意味着将会有相应大量的高分子材料废弃物产生，因为归根结底，高分子材质是集欠耐老化与难彻底自行分解的“顽固不化”于一身的。统计资料表明，过一定使用周期后，废旧塑料的产生量约占其当年制品产量的 70%，废旧橡胶数量约占其当年制品量的 40%。这样逐年累计加和，倘若不能有效地采取回收利用的对策，庞大数量的高分子废弃物总有一天会严重恶化自然环境、破坏植物生长，危及地球生态。

“高分子废弃物”实质上是人类的宝贵资源，“废物”不废，在化学家眼里是无废物的。

综上所述，回收和综合开发利用废旧高分子材料的工作已

43999

刻不容缓。一些工业发达国家对此尤为重视，把它作为防止环境污染和开发再生资源的两大规划目标。毋庸置疑，人类拥有有限的资源和具有无限的创造力，“人宜尽其才，物应尽其用”，这理所当然地应成为醒世哲言。

基于这个宗旨，并结合回收利用废旧高分子材料的实际国情，本书侧重于介绍热塑性废旧塑料的综合利用，其次叙述了回收胶粉、再生胶及不同来源废纤维的多种开发应用。

本书以高分子材料科学与工程新进展为根据，以前人在该领域卓有成效的工作和作者课题组十余年来的科研探索为基础，较系统地介绍了回收材料的各种物理改性和有关化学改性方法，它们可以改善再生制品的性能，并拓宽废旧高分子材料的应用层次和范围。

全书稿由陈占勋主编和整理，刘安祥协助撰写第五章，邱桂学、徐和昌协助撰写第六章的部分内容。

在完成本书过程中，承蒙李德和教授的大力支持、温华璋同事、李炳海教授、周雪鸿副教授、许淑贞研究员的热情帮助、王隐辉同志的协助及诸多同事们的关心和配合，在此深致谢意。

限于编者水平，书中难免有疏漏之处，敬请各位不吝赐教。

陈占勋

1996年8月于青岛

目 录

第一章 引论	1
1.1 废旧高分子材料的范畴	1
1.2 塑料的生产、消费和使用	3
1.3 废旧塑料的回收利用概况	7
1.3.1 美国	7
1.3.2 日本	8
1.3.3 意大利	8
1.3.4 中国	9
1.4 废旧塑料回收利用的技术与展望	11
1.4.1 再生利用与改性利用	11
1.4.2 废旧塑料的热分解技术	11
1.4.3 废旧塑料焚烧的热能回收	12
1.4.4 掩埋处理塑料废弃物	13
1.4.5 光降解和微生物降解塑料	13
1.5 废橡胶概况	14
1.5.1 工业发达国家的废橡胶概况	14
1.5.2 我国的废橡胶情况	15
1.5.3 废橡胶的综合利用	16
1.6 废纤维概况	18
第二章 废旧塑料的来源与回收	20
2.1 废树脂的来源与回收	20
2.2 成型加工厂的废料	21
2.3 在使用和消费中产生的废旧塑料	21
2.3.1 大品种废旧热塑性塑料的来源与回收	22

2.3.1.1	废旧聚乙烯制品	22
2.3.1.2	废旧聚丙烯制品	23
2.3.1.3	废旧聚氯乙烯制品	23
2.3.1.4	废旧聚苯乙烯制品	24
2.3.2	废旧塑料制品的来源主渠道	25
2.3.2.1	农业领域中的废旧塑料制品	25
2.3.2.2	商业部门的废弃塑料制品	25
2.3.2.3	家庭日用中的废旧塑料制品	26
第三章	废旧塑料的鉴别与分选	28
3.1	塑化温度鉴别法	29
3.2	燃烧鉴别法	29
3.3	外观鉴别法	30
3.4	密度鉴别法	31
3.5	废旧塑料的分选	32
3.5.1	手工分选法	32
3.5.2	磁选分类法	33
3.5.3	风力分选法	33
3.5.4	静电分选法	33
3.5.5	其他分选方法	34
第四章	废旧塑料的再生及改性	35
4.1	概述	35
4.1.1	直接再生利用的类别	35
4.1.2	改性利用是发展的方向	36
4.2	再生塑料的树脂大分子结构与性能	37
4.3	通用热塑性树脂的基本构成	38
4.3.1	聚乙烯	38
4.3.2	聚丙烯	40
4.3.3	聚苯乙烯	41
4.3.4	聚氯乙烯	42
4.3.5	聚酰胺	45

4.3.6	线型聚酯	47
4.4	再生料的一般制备方法	48
4.4.1	造粒前的处理	48
4.4.1.1	先清洗后破碎工艺	49
4.4.1.2	粗洗-破碎-精洗-干燥工艺	49
4.4.2	塑炼、均化与造粒	53
4.5	废旧塑料的直接利用	55
4.5.1	废旧聚乙烯制品的直接利用	55
4.5.2	废旧聚丙烯制品的直接利用	57
4.5.3	废旧聚苯乙烯制品的直接利用	60
4.5.4	废旧聚氯乙烯制品的直接利用	61
4.5.5	聚酯废旧制品的直接利用	65
4.5.6	废旧聚酰胺的直接利用	66
4.6	废旧塑料的改性及其利用	67
4.6.1	活化无机粒子的填充改性	68
4.6.1.1	常用无机粒子及性能	68
4.6.1.2	填料表面改性剂	71
4.6.1.3	活化无机粒子工艺	75
4.6.2	废旧塑料的增韧改性	78
4.6.2.1	弹性体增韧再生聚丙烯	79
4.6.2.2	非弹性体增韧再生聚丙烯	83
4.6.2.3	弹性体增韧改性再生高密度聚乙烯	85
4.6.2.4	活化无机粒子增韧高密度聚乙烯	86
4.6.2.5	增韧改性回收聚氯乙烯	87
4.6.2.6	增韧改性回收聚苯乙烯	89
4.6.3	增强改性	90
4.6.3.1	玻璃纤维增强改性再生聚丙烯	91
4.6.3.2	纤维增强改性再生聚氯乙烯	94
4.6.3.3	纤维增强改性再生聚乙烯	96
4.6.4	回收塑料的合金化	97

4.6.4.1	回收聚乙烯塑料的合金	99
4.6.4.2	回收聚丙烯塑料的合金	100
4.6.4.3	回收聚氯乙烯塑料的合金	102
4.6.5	回收塑料制备共混型热塑性弹性体	103
4.6.5.1	共混型热塑性弹性体的种类及进展	103
4.6.5.2	用回收农膜制取 TPO	110
4.7	废旧塑料的化学改性及利用	112
4.7.1	回收聚乙烯的交联改性	112
4.7.2	回收聚乙烯的氯化改性	114
4.7.3	无规聚丙烯的氯化改性	116
4.7.4	回收聚氯乙烯的氯化改性	117
4.7.5	回收聚丙烯的接枝共聚改性	117
4.7.6	原位反应挤出工艺及其改性作用	119
4.8	再生利用的一般成型工艺	120
4.8.1	概述	120
4.8.2	再生料的成型前预处理	122
4.8.2.1	配料	122
4.8.2.2	捏合	124
4.8.2.3	造粒	124
4.8.3	模压成型	126
4.8.4	挤塑成型	131
4.8.4.1	引言	131
4.8.4.2	回收塑料的挤塑成型	133
4.8.5	注塑成型	139
4.8.5.1	引言	139
4.8.5.2	回收再生塑料的注塑成型制品	142
4.8.6	压延成型	146
4.8.6.1	引言	146
4.8.6.2	回收塑料的压延成型	149
4.8.7	吹塑成型	153

4.8.7.1	引言	153
4.8.7.2	回收塑料的吹塑成型	155
4.8.7.3	吹塑薄膜时的故障及其处理	157
第五章	再生塑料制品的成型加工机械设备	161
5.1	概述	161
5.2	回收废旧塑料的预处理设备	163
5.2.1	废农膜、棚膜等废膜清洗机	163
5.2.2	废旧塑料的破碎、混合与造粒设备	163
5.3	回收废旧塑料的塑化与熔混设备	169
5.3.1	开炼机	170
5.3.2	密炼机	171
5.3.3	挤出机	173
5.4	回收塑料的成型加工设备	189
5.4.1	压力成型机	189
5.4.2	注射机	194
5.4.3	压延机	196
5.4.4	吹塑机组	199
第六章	废旧塑料的其他利用与处理	203
6.1	概述	203
6.2	废塑料的热分解	204
6.2.1	热分解的油化工艺	204
6.2.2	热分解的气化工艺	207
6.2.3	炭化	207
6.3	废旧塑料的化学分解	210
6.3.1	水解法	210
6.3.2	醇解法	211
6.3.3	废聚酯的解聚	212
6.4	化学处理的其他方法	212
6.5	废旧塑料的热能利用	213
6.6	废旧塑料的其他处理方式	216

6.6.1	用废旧塑料制造控制释放肥料的包膜材料	216
6.6.2	废旧塑料的掩埋处理	218
6.6.3	可降解性塑料及其制品的开发应用	219
6.6.3.1	光降解塑料	221
6.6.3.2	生物降解塑料	223
6.6.3.3	可控光降解与生物降解塑料	224
第七章	其他废旧高分子材料的利用	225
7.1	概述	225
7.2	胶粉的综合利用	226
7.2.1	国产胶粉及其概况	226
7.2.2	胶粉的改性与活化	227
7.2.3	胶粉的直接成型加工	230
7.2.4	制备水乳型防水涂料	231
7.2.5	用胶粉制防水卷材	232
7.2.6	胶粉与生胶掺用	233
7.2.7	胶粉与树脂并用	236
7.2.7.1	胶粉与聚乙烯非硫化型并用	236
7.2.7.2	胶粉与聚乙烯的动态硫化	237
7.2.7.3	粗胶粉与聚乙烯的静态硫化	238
7.3	再生胶的综合利用	239
7.3.1	国产再生胶的利用情况	239
7.3.2	再生胶防水卷材	241
7.3.3	水乳型再生胶防水涂料	243
7.3.4	再生胶的直接成型加工	244
7.3.5	再生胶与生胶并用	244
7.3.6	再生胶与热塑性树脂并用	247
7.3.6.1	再生胶/聚乙烯体系的动态硫化	248
7.3.6.2	再生胶/聚乙烯体系的静态硫化	252
7.3.7	用再生胶改性热塑性树脂的化学发泡	253
7.3.8	再生胶与废旧热塑性塑料回收品共混	255

7.3.9 再生胶与短纤维制备复合材料	255
7.3.9.1 短纤维-橡胶复合材料概况	255
7.3.9.2 有机短纤维/再生胶复合材料	257
7.3.9.3 有机短纤维与再生胶/聚乙烯复合材料	259
7.4 废旧橡胶制品的热能回收和热解	260
7.5 废旧纤维的综合利用	261
7.5.1 废旧纤维的来源与品种	261
7.5.2 废旧纤维的综合利用概况	262
7.5.3 废纤维制胶板	262
7.5.4 废聚酯纤维制化工原料	263
7.5.5 废短合成纤维增强弹性体	264
7.5.6 废短合成纤维增强热塑性塑料	264
7.5.7 废短合成纤维增强橡塑发泡体	265
参考文献	266
附录 常用聚合物英文缩写代号	269

第一章 引 论

1.1 废旧高分子材料的范畴

一般地说,塑料、橡胶、纤维等统称为高分子材料。它们的合成产物与石油化学工业的发展密切相关,30年代出现的高分子合成技术到60年代已先后实现了大规模的工业生产。与任何工业制品一样,大规模生产的高分子材料制品在生产和使用中也必然会出现大量的废弃物(如废旧塑料制品、废旧橡胶制品和废纤维等种类繁多的高分子材料)。在高分子材料中,产量占第一位的是塑料,其次是橡胶。90年代初的统计数据表明,世界塑料年总产量为1亿t左右,我国塑料制品达537万t;世界天然与合成橡胶制品年产量约3100万t,我国橡胶制品年产量约210万t。按同期产生的废塑料量约为其产量的70%、废橡胶量约为其总产量的40%推算,世界年均废塑料量约7000万t、废橡胶量约1240万t;我国年废塑料量约376万t、废橡胶量约84万t。值得注意的是,它们的产量与年递增,相应地它们的废弃物也一年比一年多,如果不能及时回收利用,则塑料和橡胶制品的废弃物的数量将是相当可观的!

诚然,与其他科技领域的发展一样,高分子材料的科技进步给人类带来了巨大的物质文明,但是大量废弃物的出现也向人们提出了严峻的问题。被现代人们戏称为“白色污染”的就是越来越多的废塑料膜、塑料袋及其他类塑料浅色制品的废弃物。量变引起质的变化是一则客观规律,若不行之有效地解决

这类“白色污染”、“黑色污染”（指橡胶制品的废弃物），迟早会出现“白色恐怖”和“黑色恐怖”。可以郑重地说，回收、处理和利用这些废弃物已到了不可忽视的地步。

高分子材料废弃物的回收利用至少有两个基本意义。其一是解决环境污染，保护人类赖以生存的唯一地球；其二是充分利用自然资源。高分子合成材料的基本成分（专业术语为单体）主要来自石油。与其他自然资源一样，从长远看石油等资源不会“取之不尽、用之不竭”。所以，与其说是回收废旧的塑料橡胶制品，不如称之为“再利用的资源”。

高分子材料制品（主要是塑料，尤其是指热塑性塑料，其次是橡胶和合成纤维）在合成、加工、使用等环节中，会有部分失去制品的原有使用性能或价值，由此被人们排除在生产领域或消费领域以外，即被当作“废弃物”。从高分子学科的基本原理上看，该废弃物中的高分子链结构受光、氧等作用会发生一定程度的老化（降解或交联），然而，它们的大分子要分解到不影响土壤中植物生长的程度则需要十分漫长的岁月，如果埋藏在土层之中，简直会“顽固不化”。加之日积月累，不仅对土壤表层绿色植物是致命的危害，而且也间接、灾难性地威胁人类的生存。

人们必须采取积极的手段，不仅必要而且可能做到“变废为宝”，使“弃儿”变“宠儿”。在技术及经济实力上人类还做不到制成的高分子材料废弃后会较快分解之前，应当将上述废旧物回收、分类、处理和再利用。回收再生的制品因高分子结构的某种程度老化，使其物理-力学性能变差，但仍然不失去其使用价值。因为，一是不同场合下使用的制品对性能的要求条件也不同，如小汽车的塑料保险杠回收后可制周转箱，回收的周转箱可再利用、制作垃圾桶等；二是通过高聚物改性技术

(如采取共混与复合工艺)可提高或改善回收料的机械性能,制备高一档次的制品。

70年代末,我国合成树脂厂在合成聚丙烯(PP)树脂生产中产生无规聚丙烯(α PP),因其分子量低而外观呈粘稠状,不易储放,一度成为合成厂的“累赘”。后经研究开发,将其制成一种优良的橡胶与塑料制品的加工助剂,成为加工厂的抢手货,身价倍增。原来以为 α PP的分子量不高、机械强度低、不能作“栋梁之材”,但因为这种聚合物的分子量低、流动性好,恰可作成树脂加工的软化剂和增塑剂。此一例再次告诉人们,在利用材料时要“扬其长,避其短”,以使“物尽其用”。

在回收利用的废旧高分子材料中,特别应该强调的是热塑性塑料制品,如农用地膜、棚膜、一次性包装材料、汽车塑料配件、家用电器上的塑料件、日用杂品、玩具、周转箱、管材、板材、片材、塑料门窗、建材等。试验证明,经过适当的处理制得再生塑料或改性再生塑料件具有广阔的开发利用前景,并能产生显著的经济效益和社会效益。因此,回收并充分利用废旧高分子材料,必然成为保护环境的一种基本途径,废旧高分子材料可以是造福于人类的宝贵资源。

1.2 塑料的生产、消费和使用

在塑料的生产、消费途径(单体聚合成树脂,再加工成型为制品,然后进入流通和消费诸环节)的每个环节中,都会产生废料或废旧制品。本书以国内外树脂生产工业及塑料制品的结构状况为基础,侧重于大宗的塑料品种[如聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)和聚苯乙烯(PS)]特别是应用数量大的(如PE农膜、PVC片、板、管及异型材、PS类包装材料、PP编织袋等)废旧制品的回收应用问题。

塑料的种类不同，其制品的性能和成型工艺及其废旧料的利用也各异。

回收利用废旧品的基础是先将其分门别类。从是否具有热塑性方面可以将塑料分为两大类。一类是热塑性塑料，在软化点或熔点以上它可以反复受热加工成型。被称作四大通用热塑性树脂的为聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯。按树脂的大分子结构或合成工艺的差异，还可以进一步进行分类。如聚乙烯包括 LDPE（低密度聚乙烯或高压聚乙烯）、HDPE（高密度聚乙烯或低压聚乙烯）、LLDPE（线型低密度聚乙烯）、UHMWPE（超高分子量聚乙烯）、VLDPE（超低密度聚乙烯）；按结构单元组成则有均聚型 PE 和共聚型 PE 之分。其他较常用的热塑性塑料还有 ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）、AS（丙烯腈-苯乙烯共聚物）、MBS（甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物）、EVA（乙烯-乙酸乙烯共聚物）、HIPS（高冲击强度聚苯乙烯）、PA（聚酰胺）、PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）、PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）等。另一大类为热固性塑料，固化后的大分子形成三维网状结构。这类制品不能通过热塑而再生利用，一般通过粉碎、研磨作为填料使用。通用的热固性树脂为酚醛树脂、环氧树脂、氨基树脂、不饱和聚酯树脂等。

按物理-力学性能及用途塑料可分为通用塑料和工程塑料两大类。二者的主要差别在于前者模量低，后者模量高、机械强度大。一般通用工程塑料有 ABS、PA、PC（聚碳酸酯）、POM（聚甲醛）、PSU（聚砜），还有特种工程塑料如聚酰亚胺、PEEK（聚醚醚酮）等。

此外，还有阻燃型塑料、抗冲击型耐低温塑料、耐热型塑料等。

进入 90 年代后，世界塑料年产量已接近 1 亿 t（表 1-1）。

表 1-1 主要生产国塑料材料产量 (万 t)

年 份	1989	1990	1991	1992
美国	2692.5	2811.3	2849.2	3000.0
日本	1195.5	1263.0	1279.6	1258.0
德国 ^①	906.5	1047.1	999.6	930.0
苏联 ^②	615.0	453.2	415.0	335.0
法国	425.9	429.8	439.9	430.0
意大利	300.0	306.0	302.0	300.0
英国	195.0	224.5	225.2	220.0
其他	3242.8	3356.7	3441.2	3516.7
合计	9573.2	9891.6	9951.7	9989.7

①原联邦德国和民主德国。

②前苏联。

表 1-1 表明, 7 个塑料生产大国占世界总产量的一半以上, 在 1992 年已占 65%。如果以体积相比, 世界塑料材料年总产量已超过了钢铁。

我国大陆 1992 年的塑料制品已达到 537 万 t, 台湾省已超过 200 万 t。我国塑料产品的人均产量虽然还较低, 但增长速度却相当高。

在各类塑料材料中, 四大通用热塑性树脂的产量约占总产量的 70%, 以美国、日本为例见表 1-2。

根据一般通用塑料制品的使用寿命并结合我国 1990 年估计的加工量, 以统计方法推算出的年均废旧塑料制品量见表 1-3。推算结果意味着 A 类制品在 2 年内将产生约 126 万 t 废旧物; B 类制品在 5 年内将产生约 60 万 t 废旧物, 余类推。显而易见, A、B 两类使用寿命较短的塑料制品占较大比例。使用寿命相对较长的 C、D 两类塑料制品与钢铁、木材、水泥类材料