

废旧高分子材料资源 及综合利用

第 2 版

陈占勋 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

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. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 2006. 11
ISBN 978-7-5025-9427-5

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 135559 号

责任编辑: 叶 露 傅四周	文字编辑: 林 丹
责任校对: 李 军	装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
850mm×1168mm 1/32 印张 11½ 字数 305 千字 2007 年 2 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

再版序言

本书第1版完成于1996年8月，现已经印刷8次，事隔10余年，十分有必要对原书内容进行修订。10年在人类历史长河中只是短暂的一瞬，但在这10年岁月中，世界发生了沧桑之变，高分子材料的科技进步也是日新月异。

科学发展观、循环经济日渐成为我们的理念和指南。作为广阔资源的高分子材料可以不同形式、在不同领域多次或无限地循环利用下去，这一点，不仅有充分的理论根据，也已有大量可行性的工业实践。人们可喜地看到，近几年来，回收和利用废旧高分子材料的技术发展很快。利用本次修订再版的机会，著者力图在书中反映回收与综合利用废旧高分子材料的这种新进展。本书的出版若能从高分子材料领域对循环经济起到推波助澜的作用，即是著者的愿望和应尽的责任。

书中不妥和不足之处恳请阅者指正。

陈占勋

2006年5月于青岛科技大学

橡塑材料和工程教育部重点实验室

第 1 版 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 亿吨，按体积计其产量高于钢铁，其中弹性体制品产量高于 0.3 亿吨。

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，高分子材料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。

全书由陈占勋主编和整理，刘安祥协助撰写第5章，邱桂学、徐和昌协助撰写第6章的部分内容。

在本书完成过程中，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 1 章 高分子材料改性原理	1
1.1 概述	1
1.2 高分子材料进展	2
1.2.1 树脂、塑料、高性能工程塑料	2
1.2.2 橡胶、弹性体、热塑性弹性体	6
1.2.3 纤维	13
1.2.4 涂料	16
1.2.5 胶黏剂	17
1.2.6 功能高分子	20
1.2.7 聚合物基复合材料	23
1.3 高分子材料改性的相关理念	34
1.3.1 高聚物的结构与性能	34
1.3.2 高聚物的取向控制与自增强改性	37
1.3.3 球晶细化与增强增韧改性	42
1.3.4 高聚物的相容性与增容改性	46
1.3.5 高聚物熔体流变性与成型加工性	63
第 2 章 高分子材料改性技术与工程基础	69
2.1 概述	69
2.2 高聚物基质与助剂	69
2.3 共混与复合	70
2.3.1 共混改性	70
2.3.2 复合改性	71
2.4 功能改性母料与专用粒料	72
2.5 高分子材料改性方略	77
2.5.1 改性方向	77

2.5.2 改性工艺	84
第3章 废旧高分子材料综述	85
3.1 废旧高分子材料的范畴	85
3.2 塑料的生产、消费和使用	87
3.3 废旧塑料的回收利用概况	91
3.3.1 美国	91
3.3.2 日本	92
3.3.3 意大利	92
3.3.4 中国	93
3.4 废旧塑料回收利用的技术与展望	94
3.4.1 再生利用与改性利用	95
3.4.2 废旧塑料的热分解技术	95
3.4.3 废旧塑料焚烧的热能回收	96
3.4.4 掩埋处理塑料废弃物	97
3.4.5 光降解塑料和微生物降解塑料	97
3.5 废橡胶概况	98
3.5.1 工业发达国家的废橡胶概况	98
3.5.2 我国的废橡胶情况	99
3.5.3 废橡胶的综合利用	100
3.6 废纤维概况	103
第4章 废旧塑料的来源与回收	104
4.1 废树脂的来源与回收	104
4.2 成型加工厂的废料	105
4.3 在使用和消费中产生的废旧塑料	105
4.3.1 大品种废旧热塑性塑料的来源与回收	106
4.3.2 废旧塑料制品的来源主渠道	108
第5章 废旧塑料的鉴别与分选	114
5.1 塑化温度鉴别法	115
5.2 燃烧鉴别法	115
5.3 外观鉴别法	116

5.4 密度鉴别法	116
5.5 废旧塑料的分选	117
5.5.1 手工分选法	118
5.5.2 磁选分类法	118
5.5.3 风力分选法	119
5.5.4 静电分选法	119
5.5.5 密度分选法	119
5.5.6 熔点(软化点)分离	121
5.5.7 光分离	121
5.5.8 其他分选方法	122
第6章 废旧塑料的再生与改性	123
6.1 概述	123
6.1.1 直接再生利用的类别	123
6.1.2 改性利用是发展的方向	124
6.2 再生塑料的树脂大分子结构与性能	125
6.3 通用热塑性树脂的基本构成	126
6.3.1 聚乙烯	126
6.3.2 聚丙烯	127
6.3.3 聚苯乙烯	129
6.3.4 聚氯乙烯	130
6.3.5 聚酰胺	133
6.3.6 线型聚酯	133
6.3.7 ABS	135
6.3.8 聚碳酸酯	136
6.3.9 聚甲醛	136
6.3.10 聚丙烯酸类树脂	136
6.3.11 聚乙烯醇缩醛	137
6.3.12 聚氨酯	138
6.4 再生料的一般制备方法	138
6.4.1 造粒前的处理	138

6.4.2	塑炼、均化与造粒	142
6.5	废旧塑料的直接利用	144
6.5.1	废旧聚乙烯制品的直接利用	144
6.5.2	废旧聚丙烯制品的直接利用	146
6.5.3	废旧聚苯乙烯制品的直接利用	148
6.5.4	废旧聚氯乙烯制品的直接利用	150
6.5.5	废旧聚酯制品的直接利用	154
6.5.6	废旧聚酰胺的直接利用	155
6.5.7	废旧 ABS 的直接利用	156
6.5.8	回收聚碳酸酯的直接利用	157
6.5.9	回收聚甲醛的直接利用	158
6.6	废旧塑料的改性及其利用	158
6.6.1	活化无机粒子的填充改性	159
6.6.2	废旧塑料的增韧改性	168
6.6.3	增强改性	178
6.6.4	回收塑料的合金化	185
6.6.5	回收塑料制备共混型热塑性弹性体	191
6.6.6	回收塑料制木塑复合材料	198
6.6.7	回收塑料制保温隔音建材	199
6.6.8	回收塑料的复合改性利用	200
6.7	废旧热固性塑料的利用	202
6.8	废旧塑料的化学改性及利用	203
6.8.1	回收聚乙烯的交联改性	203
6.8.2	回收聚乙烯的氯化改性	205
6.8.3	无规聚丙烯的氯化改性	207
6.8.4	回收聚氯乙烯的氯化改性	207
6.8.5	回收聚丙烯的接枝共聚改性	208
6.8.6	原位反应挤出工艺及其改性作用	209
6.8.7	回收聚烯烃塑料制备助剂	211
6.9	再生利用的一般成型工艺	211

6.9.1	概述	211
6.9.2	再生料的成型前预处理	213
6.9.3	模压成型	216
6.9.4	挤塑成型	221
6.9.5	注射成型	228
6.9.6	压延成型	233
6.9.7	吹塑成型	239
第7章	再生塑料制品的成型加工机械设备	246
7.1	概述	246
7.2	回收废旧塑料的预处理设备	247
7.2.1	废农膜、废棚膜等废膜清洗机	247
7.2.2	废旧塑料的破碎、混合与造粒设备	248
7.2.3	常温磨粉设备	253
7.3	回收废旧塑料的塑化与熔混设备	254
7.3.1	开炼机	254
7.3.2	密炼机	256
7.3.3	挤出机	257
7.3.4	密炼机——强喂料挤出造粒系统	270
7.3.5	立式熔混机-破碎机-挤出造粒生产线	270
7.4	回收塑料的成型加工设备	271
7.4.1	压力成型机	271
7.4.2	注射机	275
7.4.3	压延机	277
7.4.4	吹塑机组	280
第8章	废旧塑料的其他利用与处理	283
8.1	概述	283
8.2	废塑料的热分解	284
8.2.1	热分解的油化工艺	284
8.2.2	热分解的气化工艺	286
8.2.3	炭化	287

8.3 废旧塑料的化学分解	289
8.3.1 水解法	289
8.3.2 醇解法	290
8.3.3 废聚酯的解聚	291
8.4 化学处理的其他方法	291
8.5 废旧塑料的热能利用	292
8.6 废旧塑料的其他处理方式	295
8.6.1 用废旧塑料制造控制释放肥料的包膜材料	295
8.6.2 废旧塑料的掩埋处理	296
8.6.3 可降解性塑料及其制品的开发应用	297
第9章 再生胶粉的改性与综合利用	303
9.1 概述	303
9.2 胶粉的综合利用	304
9.2.1 国产胶粉及其概况	304
9.2.2 胶粉的改性与活化	305
9.2.3 胶粉的直接成型加工	309
9.2.4 制备水乳型防水涂料	310
9.2.5 用胶粉制防水卷材	310
9.2.6 胶粉与生胶掺用	311
9.2.7 胶粉与树脂并用	314
第10章 再生胶的改性与综合利用	317
10.1 国产再生胶的利用情况	317
10.2 再生胶防水卷材	319
10.3 水乳型再生胶防水涂料	320
10.4 再生胶的直接成型加工	321
10.5 再生胶与生胶并用	322
10.6 再生胶与热塑性树脂并用	325
10.6.1 再生胶/聚乙烯体系的动态硫化	326
10.6.2 再生胶/聚乙烯体系的静态硫化	329
10.7 用再生胶改性热塑性树脂的化学发泡	330

10.8	再生胶与废旧热塑性塑料回收品共混	332
10.9	再生胶与短纤维制备复合材料	332
10.9.1	短纤维/橡胶复合材料概况	332
10.9.2	有机短纤维/再生胶复合材料	334
10.9.3	有机短纤维与再生胶/聚乙烯复合材料	336
10.10	再生胶与热塑性片材制复合胶板	337
10.11	废旧橡胶制品的其他利用	337
第 11 章	废旧纤维的综合利用	339
11.1	废旧纤维的来源与品种	339
11.2	废旧纤维的综合利用概况	339
11.3	废纤维制胶板	340
11.4	废聚酯纤维制化工原料	340
11.5	废短合成纤维增强弹性体	341
11.6	废短合成纤维增强热塑性塑料	342
11.7	废短合成纤维增强橡塑发泡体	343
附录	缩略语	344
参考文献		349

第 1 章 高分子材料改性原理

1.1 概述

废旧高分子材料的改性与利用的原理以高分子材料科学与工程为基础，它涉及内涵十分丰富的一大学科领域，该学科的称谓已得到国内外学术界的共识，其提法是“高分子科学与工程”学科。该学科由“高分子化学”、“高分子物理”及“高分子工程”三个基本分支领域组成。它们之间的关系如图 1-1 所示。

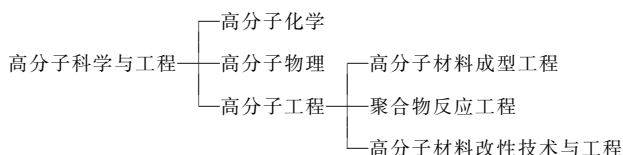


图 1-1 高分子科学与工程分支学科

三个分支领域各有其相对独立的学科内涵，但又相互融合、相依相存、相辅相成、相互协调发展。从一定意义上说，科学解决“是什么”与“为什么”的问题；工程学解决“如何做”和“怎么做”的问题。但工程技术中有科学，科学的发展也离不开工程技术。

从另一方面看，废旧高分子材料改性与利用的技术直接涉及高分子材料的制备与加工，就一级学科而言，它隶属于材料科学与工程，从本质上讲，材料科学与工程主要研究材料的结构、性能、制备与成型加工、制品使用功能四大基本要素及相互关系，并研究与设计材料资源的综合利用与循环使用，它们之间的关系也可以用

图 1-2 表示。

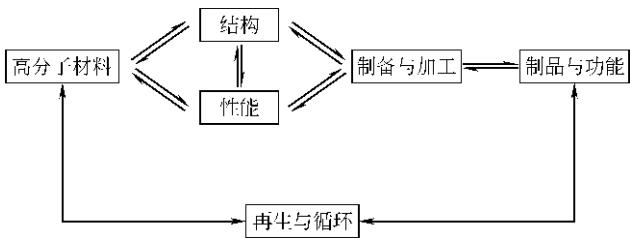


图 1-2 高分子材料与制品的循环利用关系

在上述关系中，至少表现两层含义：第一，由材料变成制品的过程中，首先依据材料的结构、材料的性能以及性能与结构间的关系，然后采用相适合的工装、工艺制造技术，因此材料科学与加工工程技术是材料变成制品的必经之路；第二，在设计材料和制备制品的同时，必须注重材料资源的最大化综合利用，注重它们回收再资源化以及与生态环境的关系。这一点，无论是对于原材料的制备及其制品的生产，还是对于回收材料的利用、改性及其再生制品的生产，都是我们的基本出发点。从哲学意义上，浪费材料资源和浪费时间同样是可怕的。

1.2 高分子材料进展

高分子材料的品种繁多，新材料、新品种层出不穷，从不同角度去分类的方法也不尽相同，比较共识的分类为七大系列：塑料、橡胶、纤维、涂料、胶黏剂、功能高分子、聚合物基复合材料。

1.2.1 树脂、塑料、高性能工程塑料

从严格的专业术语上讲，树脂（resin）与塑料（plastics）是

有区别的。树脂系指聚合物 (polymer) 之本体, 如聚乙烯 (PE) 树脂、聚氯乙烯 (PVC) 树脂等; 塑料系指树脂与配合剂的复合体或制品, 如 PVC 树脂与其他助剂混合制成 PVC 塑料制品, 在 PVC 塑料制品中含 PVC 树脂组分, 这种树脂组分也称基质或基体 (matrix), 但在日常称谓或商业流通中, 往往“混作一谈”, 人们习惯将 PVC 树脂直呼 PVC 塑料。

根据树脂或者塑料在加热时能否熔融, 可将其分为两大类: 能加热熔融者为热塑性树脂, 否则为热固性树脂。

热塑性树脂又可细化为四大通用热塑性树脂: PE、PP (聚丙烯)、PVC、PS (聚苯乙烯)。所谓四大通用树脂义指产量大、用途广泛。中国轻工业信息中心的 2003 年中国四大树脂产量统计结果见表 1-1。

表 1-1 中国 2003 年度四大树脂产量

万吨

树 脂	生 产 能 力	产 量	进 口	出 口
PVC	416.68	400.65	229.24	4.53
PE	429.48	412.96	469.01	2.59
PP	443.89	426.86	273.43	1.19
PS	104.96	100.92	156.43	5.39

热塑性树脂或热塑性塑料按其用途、性能 (主要指模量) 还可划分为一般塑料 (如四大通用塑料), 一般工程塑料, 如 ABS (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物)、Nylon (聚酰胺)、PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PBT (聚对苯二甲酸丁二醇酯)、PC (聚碳酸酯)、POM (聚甲醛) 等, 高性能工程塑料, 如 PES (聚醚砜)、PPO (聚苯醚)、PEEK (聚醚醚酮) 及 PI (聚酰亚胺) 等。

热固性树脂主要有酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、有机硅树脂、芳杂环树脂、醇酸树脂、氨基树脂、聚氨酯、交联聚乙烯树脂等。

即使是同一类树脂, 依其不同性能参数也有不同品级的划分, 例如根据 PE 树脂的不同成型加工工艺可分为挤出级、吹膜级、注

塑级、拉丝级；按 PE 的合成工艺条件可分为高压 PE（低密度）、低压 PE（高密度）；按密度不同将 PE 分为低密度 PE（LDPE）、超低密度 PE（ULDPE）、线型低密度 PE（LLDPE）、茂金属催化剂合成的线型低密度 PE（M-LLDPE）、高密度 PE（HDPE）、超高分子量 PE（UHMWPE）等，这一系列 PE 树脂的性能特点详见第 6 章表 6-1。

能识别、区分不同品级的 PE 制品对于回收再利用工作是十分必要的。高分子化学、高分子化学的一个基本原理是结构决定性能；反之亦然，性能反映结构，不同品级 PE 代表不同性能 PE，也代表 PE 的微观结构、亚微观结构差异。

对回收高分子材料工作而言，识别是区分的前提，分离则是区分的目的，回收工作应做到尽可能地区分并分选出不同类别、不同品级的高分子材料。比如一堆废旧高分子材料制品，首先将 PVC 塑料件与 PE 塑料和 PP 塑料分选开，再进一步从 PE、PP 中分选出 PE，如果可能再将 LDPE、HDPE 分选出来。

可以认为，分选的层次越细，回收再利用高分子材料的收效和价值越高。

针对 PE 树脂，应当了解其共聚物及化学改性体，有的外观相似，但性能相差甚大，表 1-2 列出了它们间的基本差异和特征。

表 1-2 PE 及其共聚体和改性体

品 名	英文编码	特 点
乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	EVA	极性共聚物，以 VA 组分不同分为不同品级
乙烯三元共聚物	POE	乙烯、丙烯、辛烯或己烯共聚物
氯化聚乙烯	CPE	以氯含量不同分级，35%含氯量为 TPE 型
氯磺化聚乙烯	CSPE	极性高，一般用作涂料或弹性体

EVA 本体透明、粒状，VA 含量多在 12%~15%、25%~28%、35%左右、45%左右，EVA 的 MFI 值（熔体流动指数）可高达 150g/10min。POE 本体多显透明、粒状或粉末状，POE 共聚物中以乙烯链节含量不同而分级；CPE、CSPE 则是 PE 树脂的化

学改性产物, CPE 的制备和生产多以水相法为主要工艺。水相法也称“均相法工艺”, 青岛科技大学赵斌教授发明了非均相法工艺, 也称“气、固”法工艺, 即氯气直接通入 PE 树脂粉体中氯化, 此项发明专利已实现了一定规模产业化。

从广义上看, PE 树脂各类改性品种较多, 有时以制品状态出现, 有时则以专用料或母料的“身份”出现, 下面概要介绍有代表性的几个品种。

交联聚乙烯 (crosslinked polyethylene) 由 PE 树脂通过化学交联或辐射交联而制得。从大分子的链结构看, 交联 PE 的大分子链形成网状结构, 较深度的交联 PE 树脂变成热固性塑料, 轻度的微交联也会使其熔体流动性显著下降, PE 树脂经交联改性后, 其模量、刚度、强度、耐热性、耐老化性、尺寸稳定性、耐磨性等皆有所提高。关于交联 PE 的再生利用将在 6.7 节论述。

玻璃纤维增强聚乙烯 (GRPE, glassfiber reinforced polyethylene) 一般是玻璃纤维含量约为 20%~30% 的复合体 (composites)。在制备工艺上有长纤维导入法和短纤维混入法两种制作方法, 增强后的复合材料的弯曲强度、拉伸强度、硬度、耐热温度均大幅度提高, 力学性能指标可达到或接近普通工程塑料水平, 表 1-3 列出了玻璃纤维增强 PE 树脂的某些性能。

表 1-3 玻璃纤维增强 PE 树脂的性能

GF(玻璃纤维)含量/%	密度 /g · cm ⁻³	拉伸强度 /MPa	拆装 伸出率 /%	弯曲强度 /MPa	热变形温度 (1.82MPa) /°C	硬度 (邵 D)
0	0.92	22.5	510	29.8	40.7	46
20~25(SF,短纤维)	1.10~1.25	41.2~44.6	2.5	48.3~55.4	106~110	60~65
20~25(LF,长纤维)	1.10~1.25	45.1~49.5	2.2	52.8~59.1	125~129	62~67

聚乙烯钙塑材料或填充型材料 (filled polyethylene plastics) 由聚乙烯树脂作为基体, 以较大的无机填料作填充剂并辅助其他助剂经混合造粒制成。无机填料多为碳酸钙, 也用滑石粉、高岭土、硅灰石、硫酸钙、硫酸钡等, 无机填料组分高达 50%, 甚至