

PET 瓶回收料的增粘工艺研究

郝源增 桑 杰 刘文志 梁文聪 严星桓

(从化市聚赛龙工程塑料有限公司, 广州 510945)

摘要 对 PET 瓶回收料的物理增粘、化学增粘工艺进行了研究。结果表明, 这两种工艺均能有效提高 PET 瓶回收料的粘度; 以增粘后的 PET 瓶回收料制备的阻燃增强复合材料, 其力学性能明显高于未增粘的 PET 瓶回收料; 物理增粘 PET 的特性粘度与各掺混组分的粘度呈加和法则关系; 环氧树脂类扩链剂的化学增粘效果优于恶唑啉类扩链剂。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 回收 增粘

随着包装业的高速发展, 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 大量用于包装瓶, 尤其是一次性使用包装瓶。目前我国每年产生的废弃 PET 瓶达数十万吨, 如何有效地回收利用废弃 PET 瓶以节省资源、减少环境污染, 已成为全社会普遍关注的问题^[1]。

一般 PET 瓶的原料特性粘度为 0.65 ~ 0.75 dL/g。考虑到回收 PET 瓶可能产生的降解, 选用的 PET 瓶回收料的特性粘度为 0.60 ~ 0.75 dL/g。与 PBT 相比, PET 存在着韧性差、断裂伸长率低的缺点。以 PET 为基体的复合材料耐跌落冲击性差, 攻螺丝时容易开裂。低粘度的 PET 力学性能则更差, 不利于玻纤、阻燃剂、增韧剂等物料在其中的分散。这些缺点会严重妨碍 PET 瓶回收料的再利用。通过对 PET 瓶回收料增粘, 可以提高 PET 的分子量, 进而提高其冲击强度和断裂伸长率, 同时也可改善其它物料在 PET 中的分散性。

笔者采用物理掺混和化学扩链工艺对 PET 瓶回收料进行增粘, 实现了 PET 瓶回收料的再利用。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET 瓶回收料: 特性粘度大于 0.6 dL/g, 市售;

高粘度 PET: 特性粘度 1.0 dL/g, 汕头海洋第一聚酯树脂有限公司;

扩链剂: 环氧树脂 (EP) 类, 市售;

扩链剂: 恶唑啉类, 市售。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科倍隆科亚公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: μ PXRZ-400 型, 吉林大学科教仪器厂。

1.3 PET 的增粘工艺

物理增粘是在加热的双螺杆挤出机中对掺混

PET 瓶回收料的物料进行熔融共混, 拉条切粒。化学增粘是将 PET 瓶回收料与扩链剂掺混后, 在加热的双螺杆挤出机中进行熔融增粘, 拉条切粒。

1.4 PET 特性粘度的测定

在 25℃ 将 PET 溶解在苯酚-四氯化碳 (1:1) 的混合溶液中, 用乌氏粘度计测定 PET 的特性粘度。

2 结果与讨论

2.1 物理增粘

(1) 物理增粘原理

物理增粘是用高粘度 PET 与低粘度 PET 瓶回收料进行物理掺混, 以提高 PET 瓶回收料的特性粘度。通过物理掺混不仅提高了低粘度组分的力学性能, 而且也可以改善高粘度组分的流动性, 同时由于分子量分布的加宽, 减小了 PET 的应力开裂。这种物理增粘工艺简便易行, 对高分子材料改性具有广阔的应用前景。

(2) 高粘度 PET 的选择

高粘度组分和低粘度组分的掺混需要遵循一定的原则。如果高粘度组分的粘度过高, 则会与低粘度组分形成动力学不稳定的分离结构, 使掺混体系的性能劣化; 如果高粘度组分的粘度过低, 则掺混体系要达到一定粘度就需要掺混更高比例的高粘度组分, 使 PET 瓶回收料的使用比例降低, 不能达到大量利用 PET 瓶回收料的目的。综合考虑, 我们选择了特性粘度为 1.0 dL/g 的 PET 作为高粘度组分。

将特性粘度为 1.0 dL/g 的高粘度 PET 与特性粘度为 0.6 dL/g 的 PET 瓶回收料进行掺混, 掺混体系的特性粘度见表 1。由表 1 可见, 随着高粘度 PET 掺混比例的增加, 掺混体系的特性粘度呈近似线性增加, 但比按照线性规律计算的值偏低, 这可能

表 1 PET 掺混体系的特性粘度

高粘度 PET 质量 分数 /%	掺混体系的实测 特性粘度 /dL · g ⁻¹	按照线性规律计算 的特性粘度 /dL · g ⁻¹
10	0.61	0.64
30	0.70	0.72
50	0.78	0.80
70	0.85	0.88

与高、低粘度的差异导致一定程度的相分离有关。当高粘度 PET 的质量分数达到 30% 时,掺混材料的粘度能够达到使用要求。这个掺混比例对于保证 PET 瓶回收料的大量使用是可以接受的。

2.2 化学增粘

(1) 化学增粘原理

化学增粘是采用扩链剂在熔融状态下与 PET 分子端基进行扩链反应以增大 PET 分子量从而增加 PET 粘度的方法。扩链反应分为缩合型和加成型两类。由于缩合型扩链反应有低分子副产物生成,将影响最终产物的质量,目前应用较多的是加成型扩链反应,其扩链剂主要包括 EP 类、异氰酸酯类、酸酐类和恶唑啉类等^[2]。

(2) 扩链剂的选择和增粘效果

EP 类扩链剂与恶唑啉类扩链剂对 PET 瓶回收料的增粘效果对比见表 2。

表 2 不同扩链剂对 PET 瓶回收料的增粘效果

扩链剂 质量分 数 /%	特性粘度 /dL · g ⁻¹		扩链剂 质量分 数 /%	MFR /g · (10 min) ⁻¹ (260℃, 21.6 N)	
	EP 类	恶唑啉类		EP 类	恶唑啉类
0	0.60	0.60	0.2	70	太高, 无法检测
0.5	0.838	太稀, 未检测	0.4	50	太高, 无法检测
1.0	0.866	太稀, 未检测	0.6	38	太高, 无法检测
2.0	不溶解	太稀, 未检测	0.8	21	太高, 无法检测
			1.0	18	太高, 无法检测

由表 2 可见,随着 EP 类扩链剂用量的增加,扩链后 PET 的粘度增加很快,而恶唑啉类扩链剂对 PET 粘度的影响很不明显,几乎没有什么作用。从表 2 还可看出,由于恶唑啉类扩链剂增粘效果不明显,其增粘 PET 的 MFR 根本无法测出。从试验时增粘造粒也可以看到,即使添加 0.2% 的 EP 类扩链剂,PET 料条也由没有扩链时的垂直下流状态转变为挺直状态,而恶唑啉类扩链剂扩链的 PET 料条与没有扩链时几乎相同。因此,选择 EP 类扩链剂作

为 PET 瓶回收料增粘的扩链剂。

(3) 工艺方法对 PET 化学增粘的影响

PET 瓶回收料的化学增粘可以采取两种不同的工艺方法:第一种方法是两步法,先对部分 PET 瓶回收料增粘,然后用已增粘的 PET 与其它物料共混制备 PET 复合材料;第二种方法是一步法,将所用的物料包括扩链剂一起熔融共混,制备 PET 复合材料。表 3 是两种工艺方法的增粘效果对比(EP 类扩链剂质量分数为 0.5%)。

表 3 化学增粘工艺方法对回收 PET 增粘效果的影响

工艺方法	MFR /g · (10 min) ⁻¹ (260℃, 21.6 N)
一步法	31.1
两步法	33.5
无扩链剂	51.3

由表 3 可知,这两种化学增粘工艺方法对 PET 复合材料的增粘效果基本一样。与无扩链剂的体系相比,扩链后 PET 复合材料的粘度有明显提高。

2.3 PET 瓶回收料增粘前后制备的复合材料的力学性能比较

分别以 PET 瓶回收料和增粘的 PET 瓶回收料为基体,在双螺杆挤出机上制备玻纤增强阻燃复合材料(玻纤含量 20%),其力学性能比较见表 4。

表 4 PET 复合材料的力学性能比较

项 目	以增粘的 PET 瓶 回收料为基体	直接以 PET 瓶 回收料为基体
拉伸强度 /MPa	96.5	78.5
弯曲弹性模量 /MPa	5 675	3 826
悬臂梁缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	5.52	3.65
UL 阻燃性	V-0	V-0

从表 4 可以看出,以增粘的 PET 瓶回收料为基体制备的玻纤增强阻燃 PET 复合材料,其力学性能明显高于直接以 PET 瓶回收料为基体制备的 PET 复合材料。

3 结论

(1) 物理增粘和化学增粘工艺都能够明显提高 PET 瓶回收料的粘度,增粘后可作为工程塑料使用。

(2) 物理掺混后 PET 的特性粘度与各掺混组分的粘度呈加和法则关系;EP 类扩链剂的增粘效果优于恶唑啉类扩链剂。

参 考 文 献

1 顾军渭,张广成,刘铁民,等. PET 的再生利用技术. 塑料工业, 2005, 33 (7) : 55
2 唐峰,蔡长庚,贾德民. 恶唑啉类化合物在聚合物改性中的应用. 化工新型材料, 2004 (7) : 43

STUDY ON TACKIFYING TECHNOLOGY FOR RECYCLED PET BOTTLE SCRAPS

Hao Yuanzeng, Sang Jie, Liu Wenzhi, Liang Wencong, Yan Xinghuan

(Super Dragon Engineering Plastics Co. Ltd., Guangzhou 510945, China)

ABSTRACT The physical tackifying and chemical tackifying technologies for recycled PET scraps were studied. The results showed that the viscosities of recycled PET scraps were both increased effectively by using the two technologies. The mechanical properties of composite made of tackifying recycled PET were markedly superior to those of composite made of untackifying recycled PET. The intrinsic viscosity of physical tackifying PET varied with the viscosity of mixed composition according to additive law. The chemical tackifying effect of epoxy chain extender was superior to that of oxazolinyl chain extender.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate), recycling, tackifying

Treofan 重组浇铸 PP 业务

德国 Treofan 因重组浇铸 PP 膜业务, 于日前关闭了其位于意大利 San Gimignano 的浇铸 PP 膜工厂。该工厂的业务将转移到公司位于意大利南部 Lamezia Terme 生产双向拉伸聚丙烯(BOPP)的工厂, 以期提升产品质量和竞争力。

(晓孟)

节能技术渐成注塑机研发重点

在注塑制品成本构成中, 电费占了相当比例。依据注塑机设备工艺情况, 注塑机油泵马达耗电占整个设备耗电量的比例高达 50% ~65%, 因而也极具节能潜力。旨在降低能量损耗的各种先进节能控制技术, 正在逐渐成为注塑机电液系统的研究重点。

目前, 国产注塑机电液控制技术几乎全部应用电液比例技术, 其技术特征是用三通型比例调速阀控制速度。该电液比例技术虽可大大减少元件数量, 但因采用定量泵供油, 工作过程中始终存在与流量有关的能量损失, 国外已很少采用。

注塑机工艺过程一般分为锁模、注射、塑化、保压、冷却、开模等几个阶段, 各个阶段需要不同的压力和流量。对油泵马达而言, 注塑过程处于变化的负载状态, 在定量泵的液压系统中, 油泵马达以恒定转速提供恒定流量, 多余的液压油通过溢流阀回流, 此过程称为高压节流。据统计, 由高压节流造成的能量损失高达 36% ~68%。

针对以上阀控电液系统有较大能量损失的不足, 为进一步降低能耗, 减少噪音, 近年来塑料机械制造商为满足客户通过节能降低生产成本的要求, 对各种节能控制技术进行了深入广泛的研究和实践, 如德国、日本等国发展了应用变量泵和电液比例阀结合的负载感应型注塑机电液控制系统, 作为电液控制中最基本的节能方法, 已在海外被广泛应用。目前在各种注塑机节能控制技术中, 比例变量泵与变频定量泵两种节能控制系统, 节能效果明显。

比例变量泵控制系统可以使用户根据注塑成型工艺要求设定各种动作压力、速度, 并转换成相应的模拟信号, 输给比例变量泵的比例压力阀及比例流量阀, 按设定值向系统输出压力和流量, 使液压系统能量输出跟随注塑过程负载状况而变化, 最大限度避免能量损失。变频定量泵控制系统可以使液压系统的能量输出跟随注塑过程整机变化的负载状况而变化, 在保压、冷却及空转状况保持很低转速, 从而达到节能目的。同时, 利用注塑机同步信号及电气控制系统, 将电液比例控制系统模拟成负载跟踪控制系统, 将传统定量泵改

造成变频变量泵, 从而使溢流阀的回油流量降到最小, 无高压节流能量损失, 从而将传统有高压节流的注塑机由耗能型升级为节能型。

两种控制系统节能性能各有特点。由于比例变量泵节能控制技术相对成熟, 目前注塑机制造厂普遍采用比例变量泵节能控制技术, 通过比例变量泵节能居主导地位; 而在塑机控制系统应用变频器调速控制技术以实现节能, 无疑也是有益尝试, 国内也有塑机制造商生产并投放市场。由于变频控制技术尚有其固有的技术问题还有待优化解决, 目前更多的是用于旧机节能技术改造。

依据控制技术节能工作原理, 采用注塑机上述控制技术还具有其它诸多优点: 可减轻开、锁模冲击, 延长机械和模具使用寿命; 延长油路系统使用寿命, 减少维修次数, 节省维护费用; 降低噪音、改善工作环境; 系统油温大幅降低, 可节省冷却用水量 30% 以上; 保持注塑机变频节能原有的控制方式及油路不变等。

采用控制技术改造升级为节能型注塑机后, 其投资一般在一年内可通过节约的电费或油费收回。专家认为, 开发节能型注塑机理论可行, 投资小, 效益明显。采用先进控制技术对注塑机进行节能改造, 已成为目前注塑机制造业提升产品竞争力的有效技术手段之一, 国内企业应积极推广应用。

(王海青)

英国科学家开发出一种环境友好的己内酰胺生产工艺

剑桥大学的科学家开发出一种环境友好的己内酰胺一步法生产工艺, 该工艺可以放大以进行大量生产。传统的己内酰胺生产工艺采用双步骤工艺, 每个步骤均使用侵蚀性试剂并产生大量副产品硫酸铵。传统工艺如下: 由环己酮和硫酸羟胺反应生成环己酮肟, 环己酮肟再在发烟硫酸作用下经贝克曼重排反应得到己内酰胺, 其中硫酸羟胺由亚硝酸钠或硝酸铵与亚硫酸氢铵反应生成。在硫酸羟胺制取、环己酮肟化反应和贝克曼重排反应过程中均副产经济价值较低的硫酸铵, 大约每生产 1 t 己内酰胺副产 4.4 t 硫酸铵。最后分离己内酰胺的工艺过程中还需使用有机溶剂。新工艺采用空气作氧化剂, 工艺简单, 不使用对环境有腐蚀作用的溶剂并且使尼龙产品生产成成本及废物处理成本降低。

据研究人员介绍, 在 80℃ 空气条件下, 己内酰胺产率为 65% ~78%, 对催化剂进行优化还可以进一步提高产率。据霍尼韦尔特种材料公司首席科学家 Alan Levy 称, 该工艺具有商业化前景, 但还必须提高反应速度, 如果得以实现, 该工艺将成为生产己内酰胺的最经济实用的工艺。(童全生)