

废饮料瓶的处理利用技术新进展

王 宁 王益龙

李 莉 萧扬眉

(大连理工大学化工学院高分子材料系, 大连 116012) (山东省塑料研究开发中心, 济南 250002)

摘要 简述了聚酯饮料瓶的松包分类、切片清洗的操作流程及设备, 介绍了近年来聚酯饮料瓶再利用技术的研究情况, 包括瓶片的直接利用技术及反应挤出增粘技术。并从共混改性、反应改性和增容改性 3 个方面综述了新型高分子合金制造再利用技术的研究进展。

关键词 废饮料瓶 技术进展 反应挤出增粘 高分子合金

目前饮料瓶的瓶体材料几乎都为聚对苯二甲酸乙二酯 (PET), 这是因为 PET 具有阻隔性好、成本低、质量轻、强度高、耐酸碱等优点, 适合于瓶装水、碳酸饮料、果汁饮料、茶饮料等饮料的包装。据不完全统计, 2004 年全世界约有 30 万 ~40 万 t PET 被用于饮料瓶的生产, 饮料热灌装 PET 瓶超过 110 亿个, 并且 PET 啤酒瓶也正在推出^[1], PET 的消费量在今后还将有大幅度的增长。这些瓶在使用一次后就被废弃, 这样便带来了大量废饮料瓶的回收再利用问题。如何更有效地利用废饮料瓶这一资源在国内外已经成为研究热点, 目前已经取得了较大进展, 并在所有的合成树脂制品中首先实现了专业化回收。笔者分类整理了近几年有关废饮料瓶循环再利用的文献资料, 供相关人员参考。

1 废饮料瓶的分选与分离

分选是指把废饮料瓶按材质和 (或) 颜色初步分开, 以便于更好、更有效地利用资源; 分离是指把每个废饮料瓶按瓶体、瓶盖、瓶标签分拆开, 按类回收处理。

目前欧洲和美国使用的一种自动分选的设备, 它可以将其它聚合物瓶和有颜色的瓶子从 PET 废饮料瓶中分离出来, 以适应大规模处理物料的要求。几乎所有的分选系统都是利用不同树脂对光的吸收率不同的原理, 由电脑系统通过红外线或 X 光探测器识别出该物质的类型, 决定是否从物料流中弹出。如需弹出, 在探测器后的气动阀门会立即开启, 将其从料流中弹出; 当可见光通过有色瓶时, 瓶子会呈现阴影, 这样就很容易将有色瓶子和透明瓶子分离开来, 可分离出淡蓝、深蓝、黑色等不同颜色的瓶子^[2]。

据业内人士称, 我国绝大部分回收公司在处理废饮料瓶时, 都采用人工分选的方法, 将废饮料瓶按颜色分开, 并除去杂类瓶子; 还有公司按瓶标签上的生产厂家进行分类处理。经过分类的废饮料瓶再人工将瓶盖和瓶标签拆下来, 若瓶盖材料为高密度聚乙烯 (HDPE), 可以直接挤出造粒销售; 目前瓶标签多数是 (乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物 (E/VAC), 也有的采用聚丙烯 (PP) (双向拉伸聚丙烯, BOPP) 材料, 可以集中挤出造粒, 作为混合的废塑料使用。

2 废饮料瓶瓶体的切片清洗

分选和分离之后, 需将废饮料瓶瓶体切成大小规则、形状一致的小片, 以方便运输和后续加工的计量和加料。通常

使用撕碎机或切粒机对废饮料瓶的瓶体进行切片处理。

撕碎机的 2 个异步或 4 个同步的逆转轴上装有切割盘和远程轴环, 相邻盘产生撕碎作用, 碎片的长度是由切割盘周围的“小钩”的数量决定。由于同时进行撕裂和切割作用, 非常适用于处理废饮料瓶; 切粒机由多个旋转刀片和 3 ~4 个静止刀片组成, 通过旋转刀片和静止刀片的切割作用将瓶体切成小颗粒, 刀与刀之间的旋切间隙越精细, 相应的颗粒质量越高, 操作费用越低^[3]。

美国 Sorema 公司已经开发出用于废饮料瓶的切片清洗技术和成套设备, 包括瓶子的热洗、分类、湿磨、超级清洗、切片等^[2]。国内常见的设备为简易水下切片机, 在水中将废饮料瓶切成 10 mm 以下的不规则三角形或多边形片状物, 并且对切片同步进行初步清洗处理, 再经碱洗、清水冲洗、离心机甩干、日晒、装包, 就可以得到尺寸基本均匀、干净的 PET 瓶片, 可以满足下游加工的需要。

3 PET 瓶片的直接利用

PET 瓶片的直接利用是指将废 PET 瓶片料与新料以一定的比例掺混, 主要用于纺制粗特短丝, 生产地毯、填絮棉、无纺布等产品, 其性能与用新料制得的产品相近。

将废 PET 瓶片料与新料掺混, 可以提高其平均特性粘度, 不仅提高了低粘度组分的力学性能, 而且还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, 形成的混合料可用于纺丝、拉膜等^[4], 这种工艺简便易行, 可保持纺丝生产工艺和产品质量的稳定。

熔融挤出法生产的 PET 再生切片在稳定的工艺条件下能正常成膜, 100% 再生切片可生产包装膜, 含质量分数为 10% ~20% 的再生切片的掺混料可稳定生产满足标准的绝缘膜; 含 15% ~40% 再生切片的掺混料可生产能满足标准的金属化膜^[5]。

4 PET 瓶片的反应挤出增粘

将回收的 PET 瓶片直接挤出造粒后其特性粘度会大幅降低至 0.4 ~0.5 dL/g 左右。这是因为 PET 瓶片在清洗过程中会残留一定的水分, 在挤出过程中极易发生水解和热解, 导致其分子链发生断裂, 相对分子质量会大幅度降低而

发脆易断裂,其力学性能难以满足应用要求。而工业用的 PET 粒料,即使要求很低的纺织纤维或薄膜用 PET 的特性粘度都要求高于 0.6 dL/g。为此,可采用反应挤出增粘方法来提高其相对分子质量,以达到较高的特性粘度。

反应挤出增粘即在物料熔融挤出的过程中加入扩链剂,使其分子与两个或两个以上的 PET 大分子的端基进行扩链反应,使 PET 的分子质量增大,达到提高 PET 粘度的目的。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,进而会影响最终产品的质量,故目前应用较多的是加成型扩链反应。其扩链剂主要包括环氧类、异氰酸酯类、酞酸类和恶唑啉类等^[6]。唐峰等^[6]以 2,2-双(2-恶唑啉)(BOZ)为扩链剂对回收 PET 进行扩链增粘研究,从特性粘度和羧值的变化考察了其扩链效果,并用差示扫描量热(DSC)法研究了 BOZ 用量对 PET 热性能的影响。结果表明,BOZ 对 PET 有一定的扩链效果,特性粘度从 0.367 dL/g 提高到 0.511 dL/g,且 BOZ 使 PET 的冷结晶峰温度由 112℃ 下降到 106℃。

蔡长庚等^[7]以 BOZ 与苯酐(PA)为扩链剂,考察了回收 PET 增粘改性后的动态流变性能和动态力学性能。结果表明,并用 BOZ 与 PA 的改性效果明显优于单一的 BOZ。回收 PET 的特性粘度从 0.411 dL/g 提高到 0.695 dL/g,增加约 70%。但 PET 分子链中引入的扩链剂柔性链段可以提高分子链的运动能力,降低分子链的刚性,导致扩链后材料的弹性模量和玻璃化转变温度下降。

郝源增等^[4]对环氧类扩链剂与恶唑啉类扩链剂对 PET 瓶回收料的增粘效果进行了对比,发现随着环氧类扩链剂用量的增加, PET 的粘度增加很快,而恶唑啉类扩链剂对 PET 粘度的影响明显不如前者,说明环氧类的增粘效果优于恶唑啉类。

L. Incarnato 等^[8]采用均苯四酐(PMDA)为扩链剂增粘回收的 PET。结果表明, PMDA 为一种有效的扩链剂,仅 0.50%~0.75% 的用量即有明显的增粘效果,增粘改性后 PET 可以进行中空吹塑加工。

N. Torres 等^[9]发现二异氰酸盐作为扩链剂具有比恶唑啉类和环氧类更好的扩链效果。在 PET 新料中加入二异氰酸盐类扩链剂后其质均分子量从 40 000 g/mol 增长到 60 000 g/mol,其特性粘度从 0.7 dL/g 增加到 1.0 dL/g;用二异氰酸盐扩链改性回收 PET 料后,材料的质均分子量从 30 000 g/mol 增长到 51 000 g/mol,特性粘度可从 0.60 dL/g 增加到 0.84 dL/g。同时其力学性能也有明显的改善,其中断裂伸长率从 5% 增长到 300%,扩链后材料的性能接近新料。

张素文等^[10]使用普通单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、接枝型反应挤出机和缩聚型反应挤出机研究了废 PET 瓶片料的特性粘度变化和反应挤出情况。结果表明,使用普通单螺杆挤出机或双螺杆挤出机对废 PET 瓶片料进行挤出时,物料的特性粘度均低于原料瓶片的特性粘度平均值;使用缩聚型反应挤出机加工废 PET 瓶片料时,挤出过程稳定,料条韧

性好,不加扩链剂时,特性粘度为 0.66 dL/g 左右,加入 0.2% 的 PMDA 作为扩链剂后,物料的特性粘度可达 0.85 dL/g。

美国 Sorema 公司开发了专门用于 PET 瓶片的回收技术^[2],制得的 PET 粒料可重新用于 FDA 认可的食品包装,而且经过增粘,特性粘度增加,可以再次制成 PET 瓶(即瓶对瓶回收技术),是一种比较科学合理的资源回收方法,产值及利润都很高。

5 PET 瓶片的高分子合金制造

PET 一般不能直接注射成型,而回收 PET 更是存在着特性粘度低、流动稳定性差、脱模困难、制品冲击性差等问题。因此通常采用将回收 PET 与其它高分子材料共混或反应改性来制备高分子合金,使其达到高性能工程塑料的指标,作为性能优、价格低的再生塑料,用于注塑日常生活用品、工业零部件和电子电器塑料件等。

5.1 共混改性

聚烯烃可以有效改善 PET 回收料的冲击性能、弯曲性能和尺寸稳定性。例如,用注塑级 HDPE 和 PET 再生料共混可以制备结构材料,随着共混物中 PET 用量的增加,共混物的熔点升高,熔体流动速率(MFR)大幅度下降。用注射成型法加工共混料时, PET 再生料的含量不能超过 30%。使用 PE 电缆废旧料作为增韧改性剂可提高回收 PET 的抗应力开裂性能,制备的结构材料不仅性能没有降低,而且在某些方面的性能指标超过单一再生料^[11]。

F. A. Antonio 等^[12]研究了 HDPE 与回收 PET 共混合金的性能。结果表明,HDPE 的加入可以明显改善 PET 的表面粗糙度和加工性能。

S. Mbarek 等^[13]利用双螺杆反应挤出机研究了回收 PET/聚碳酸酯(PC)共混物的性能。两组分在熔融混合过程中发生了酯交换反应,共混物的拉伸性能要比单一的回收 PET 提高 50%,而且增韧效果随着酯交换反应催化剂用量的增加而更加明显,共混物的熔融温度随着 PC 用量的增加而降低,同时冷结晶温度升高,这两个特性均有助于共混物的注射成型。

A. L. F. Giraldua 等^[14]研究了玻璃纤维增强回收 PET 的力学性能,并研究了挤出速率和挤出扭矩对其性能的影响。结果发现,玻璃纤维增强回收 PET 的拉伸弹性模量和冲击性能显著提高。

德国塑料单丝和包装带挤出设备生产厂家 Reimotec 公司发明了一种把回收 PET 与尼龙共混加工成包装带的新技术。经过尼龙改性 PET 的综合性性能优异,且不需添加任何增容剂,该技术的诀窍在于双螺杆挤出机能把尼龙均匀分散成细颗粒^[15]。

5.2 反应改性

在上述的共混改性中, PET 并未与改性剂发生反应。PET 的反应改性是指使用带有反应活性的改性剂,使其与 PET 大分子的端基进行部分或全部的化学反应,使两者以化

学键链接,生成接枝或嵌段共聚物,从而达到改性的目的。

A. Oromiehie 等^[16]发现回收 PET 在挤出过程中比 PET 新料更易出现流动性能、平均分子质量、热力学与力学性能等降低的现象,加入马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 后能明显改进回收 PET 的这一缺陷,使回收 PET 的冲击性能显著提高。

O. M. Jazani 等^[17]用马来酸酐接枝丁苯橡胶 (SBR-g-MAH) 与回收 PET 共混。结果表明, SBR-g-MAH 使回收 PET 的冲击性能提高。

英国 ICI 公司以 10% 用量的聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲酯作为增韧剂,同时还添加 0.01% ~5% 的 MFR 为 1 ~ 3 g/10 min 的 LLDPE 作为成核剂,研制出低温冲击性能优异的 PET 注塑专用料,可用于生产冷冻食品的托盘^[18]。

5.3 增容改性

由于 PET 与聚烯烃的极性相差较大,两相呈现严重的分离状态,影响了材料的力学性能。在共混体系中加入增容剂可以有效地增加 PET/聚烯烃共混物的相容性。这类增容剂主要有马来酸酐接枝聚烯烃或甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 的接枝物等。A. Pawlak 等^[19]使用双螺杆反应挤出机研究了回收 PET 和回收 HDPE 的相容性,分别添加 (乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯) 共聚物 (EGMA)、马来酸酐接枝 (苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯) 共聚物 (SEBS-g-MAH)、HDPE-g-MAH 作为增容剂,均能明显改进共混物的力学性能。其中 HDPE-g-MAH 对以 HDPE 为主要组分的共混物具有较好的增容效果。

R. Jeziorska^[20]以 LLDPE-g-MAH 为增容剂增容回收 PET/尼龙共混物。结果表明,加入 LLDPE-g-MAH 后,共混物的韧性和界面粘合力都比未改性时要明显加强,拉伸强度由原来的 16 MPa 增加到 54 MPa,增容剂的最佳用量为 10%。经改性的回收料有很大的利用价值,可以用来制造混合膜、纺丝和工程塑料等。

唐琦琦等^[21]用热塑性弹性体 SEBS 增韧回收 PET,增容剂为 EGMA 接枝聚苯乙烯 (EGMA-g-PS)。结果表明,SEBS 与增容剂的加入可以降低回收 PET 的结晶度和成核速率,并且材料的缺口冲击强度提高了 159%。

M. Pluta 等^[22]研究了回收 PET/PE 共混物的性能,其中增容剂为 EGMA。结果表明,添加 EGMA 后,共混物的熔体粘度明显增加,增容剂用量越多,共混物两组分的相容性越好,同时还发现增容剂的加入对共混物的结晶性能有微弱的影响,EGMA 的最佳用量为 5%。

李滨耀等^[23-24]以回收 PET 瓶片为主要原料,借鉴了低温固相加工与反应挤出的优点,利用同向双螺杆挤出机对 PET/PC/SEBS 体系进行共混挤出,使用 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 为增容剂,制备了新型高分子合金,合金材料的简支梁缺口冲击强度大于 65 kJ/m²,同时具有较好的强度。

日本山形大学井上隆研究室开发出了一种可以在室温下像金属一样进行塑性加工的高分子合金^[25]。该材料以回收 PET 为主要原材料,同时加入 PC 和热塑性弹性体通过双螺杆挤出机反应挤出,得到的材料具有通用工程塑料的力学性能,简支梁缺口冲击强度大于 80 kJ/m²,拉伸强度大于 60 MPa,断裂伸长率大于 200%,弯曲弹性模量大于 1.5 GPa,弯曲强度大于 50 MPa,可在室温下进行挤压、冲压、模压等加工。

6 结语

随着 PET 饮料瓶的广泛使用,废弃 PET 瓶的综合回收利用问题亟待解决。如何更有效、更充分地使用这部分资源,减少二次利用的污染,成为国内外研究人员关注的焦点问题之一。根据市场的需求和我国的国情,研究开发更有效地利用废旧饮料瓶的技术和方法,提高其附加值,对于解决环境污染、节约资源等方面均有着重要的现实意义。

参考文献

- [1] 杜鹏,等.工程塑料应用,2006,34(7):71-74.
- [2] 刘均科.塑料废弃物的回收与利用技术[M].北京:中国石化出版社,2000:10-19.
- [3] Scheins J.聚合物的回收——科学与技术与应用[M].纪奎江,等译.北京:化学工业出版社,2004:47-55.
- [4] 郝源增,等.工程塑料应用,2005,35(12):26-27.
- [5] 谢亚芬.化工时刊,2005,19(3):56-58.
- [6] 唐峰,等.中国塑料,2004,18(1):81-84.
- [7] 蔡长庚,等.塑料,2005,34(2):63-66.
- [8] Incarnato L, et al. Polymer, 2000, 41: 6 825-6 831.
- [9] Torres N, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 79: 1 816-1 824.
- [10] 张素文,等.中国塑料,2006,20(10):87-91.
- [11] 彭林.国内外石油化工快报,2004,34(11):11-13.
- [12] Antonio F A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80: 373-382.
- [13] Mbarek S, et al. Society of Plastics Engineers, 2006, 46: 1 378-1 386.
- [14] Giralda A L F, et al. Polymer Testing, 2005, 24: 507-512.
- [15] 章信.塑料,2005,34(1):99-101.
- [16] Oromiehie A, et al. Polymer International, 2004, 53: 728-732.
- [17] Jazani O M, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 1 615-1 623.
- [18] 汤先文,等.国外塑料,2005,23(3):36-39.
- [19] Pawlak A, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 1 473-1 485.
- [20] Jeziorska R. Pigment and Resin Technology, 2006, 35(1):3-11.
- [21] 唐琦琦,等.功能高分子材料,2005,18(3):504-508.
- [22] Pluta M, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 82: 1423-1436.
- [23] 李滨耀,等.2003年塑料高科技成果交流会论文集.2003:97-98.
- [24] 殷国蓉,等.2004年中国材料研讨会论文摘要集.2004:129-130.
- [25] 井上隆,等. JP, 390058[P]. 2001-07-03.

DEVELOPMENT IN UTILIZATION OF RECYCLED PET BOTTLES

Wang Ning , Wang Yilong

(Polymer Materials Department, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Li Li, Xiao Yangmei

(Shandong Provincial Plastics R&D Center, Jinan 250002, China)

ABSTRACT The technology progress of recycling and reuse of PET bottles during the recent years was reviewed, including the techniques of selection and slicing up, the techniques of direct reuse, and the techniques of chain extension in reactive extruder. Besides, the development of manufacture and reuse technique of the new type polymer alloy was summarized from three aspects: simple mixing, reactive modification, modification by adding compatibilizer.

KEYWORDS recycled PET bottles, development, chain extension, polymer alloy

欢迎订阅 2008 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 21 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2008 年定价 10.0 元/期, 全年 120 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 3 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA)收录。2008 年定价 10.0 元/期, 全年 60 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2006 年底共 34 卷 206 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2006 年底共 15 卷 53 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993 ~1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	10	120	132(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
合 计	189		800(优惠)	800(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	114
2007	6	10	60	
2008	6	10	60	
合 计	65		350(优惠)	350(优惠)