



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101747596 A

(43) 申请公布日 2010.06.23

(21) 申请号 200810236779.1 *C08J 5/04* (2006.01)
(22) 申请日 2008.12.11 *D01F 6/92* (2006.01)
(71) 申请人 王世和 *D01F 8/14* (2006.01)
地址 430074 湖北省武汉市华中科技大学 *D01F 8/06* (2006.01)
(主校区) 东三区 77-501 *D01D 5/253* (2006.01)

(72) 发明人 王世和 侯丽荣 王艳煜 王慧煜

(51) Int. Cl.
C08L 67/00 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

回收聚酯切片微丝制备方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及一种“回收聚酯切片微丝制备方法和用途”，属于塑料改性领域，复合材料/合金助剂范畴。它是一种性能优异、环境友好、附加值高、应用范围广、市场前景广阔的可改变复合材料/合金力学性能的理想助剂。以回收吹塑级聚酯 (RPET/RPBT) 为主要原料，在制备微丝时采用以下配方和工艺：按重量份计：回收聚酯 (RPET/RPBT) 100，拉丝级高密度聚乙烯 (HDPE)/聚丙烯 (PP)/线形聚乙烯 (LLDPE) 5~30，交联剂 (Crosslinking agent)/扩链剂 (Chain extender)/增粘剂 (Anchoring agent) 0.1~4，抗氧化剂 (Antioxidant) 0.1~0.8，成核剂 (Nucleating agent) 0.5~6，成核促进剂 (Nucleate accelerant) 1~5，可另适量添加其他加工助剂（如润滑剂、增塑剂等）/功能助剂（如阻燃剂、紫外线吸收剂等）；在机械剪切力的作用下，于 90~260℃ 反应挤出，经冷却，拉伸，切粒制得微丝；本发明制备的回收聚酯 (RPET/RPBT) 微丝可赋予复合材料/合金优异的力学性能。

1. 一种回收聚酯切片微丝,其特征在于所述回收聚酯切片在制备微丝时采用以下配方:

(按重量份计)

回收吹塑级聚酯 (RPET/RPBT)	100
高密度聚乙烯 (HDPE)	
/ 聚丙烯 (PP)	
/ 线形聚乙烯 (LLDPE)	5 ~ 30
交联剂 (Crosslinking agent)	
/ 扩链剂 (Chain extender)	
/ 增粘剂 (Anchoring agent)	0.1 ~ 4
抗氧化剂 (Antioxidant)	0.1 ~ 0.8
成核剂 (Nucleating agent)	0.5 ~ 6
成核促进剂 (Nucleate <u>accelerant</u>)	1 ~ 5

2. 根据权利要求 1,所述回收聚酯切片微丝,其特征在于配方中可另适量添加其他加工助剂(如润滑剂、增塑剂等)/功能助剂(如阻燃剂、紫外线吸收剂等);

3. 根据权利要求 1,所述回收聚酯切片微丝,其特征在于回收吹塑级聚酯 (RPET/RPBT) 优选回收聚对苯二甲酸乙二醇酯 (RPET) 饮料瓶片;

4. 根据权利要求 1,所述回收聚酯切片微丝,其特征在于高密度聚乙烯 (HDPE)/聚丙烯 (PP)/线形聚乙烯 (LLDPE) 优选熔体流动指数 (MFR) 小于 5,特别优选熔体流动指数 (MFR) 小于 3 者;选择拉丝级高密度聚乙烯 (HDPE)/聚丙烯 (PP)/线形聚乙烯 (LLDPE) 中一种或复配,特别优选线形聚乙烯 (LLDPE);

5. 根据权利要求 1,所述回收聚酯切片微丝,其特征在于交联剂 (Crosslinking agent)/扩链剂 (Chain extender)/增粘剂 (Anchoring agent) 优选二异氰酸酯、双噁唑啉、顺丁烯二酸酐、4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺 (BMD)、4,4'-二苯异丙烷双环氧丙烷苯基醚中一种;特别优选六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、1,4-苯撑双噁唑啉 (1,4-PBO)、4,4'-二苯异丙烷双环氧丙烷苯基醚中一种;

6. 根据权利要求 1,所述回收聚酯切片微丝,其特征在于抗氧化剂 (Antioxidant) 优选:四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、β-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯、硫代二丙酸二月桂酯、亚磷酸酯三(2,4-二特丁基苯基)酯、季戊四醇双亚磷酸酯二(2,4-二特丁基苯基)酯中任一种,特别优选配合使用;

7. 根据权利要求 1,所述回收聚酯切片微丝,其特征在于成核剂 (Nucleating agent) 优选:2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠、硬脂酸镁、苯甲酸钠、纳米高岭土、滑石粉、云母、三氧化二铝、白炭黑中任一种,特别优选无机和有机成核剂复合使用;

8. 根据权利要求 1,所述回收聚酯切片微丝,其特征在于成核促进剂 (Nucleate accelerant) 优选:聚乙二醇、聚丙二醇、环氧大豆油中任一种;

9. 根据权利要求 1,所述回收聚酯切片微丝的制备方法,其特征在于具体工艺如下:

1. 将回收聚酯切片于 80 ~ 90℃真空干燥 3 ~ 5h,再于 110 ~ 120℃真空干燥 4 ~ 6h;
2. 按配方称取各组分,在物料处理机组中于 110 ~ 180℃处理 15 ~ 25min,物料混合均匀;

3. 将物料喂入(图一)同向旋转平行双螺杆挤出机①(L/D = 40),温度控制在 90 ~ 260℃;物料通过鸭嘴式多孔($\Phi \geq 3\text{mm}$)挤出模头②形成条状→入水槽或冷风③冷却→牵引④→再预热⑤(120 ~ 160℃)→再牵伸⑥(牵伸比 6 ~ 10 倍,拉成 $d \leq 0.3\text{mm}$ 的细丝)→自然冷却⑦→牵引⑧→切粒⑨(1 ~ 10mm);

10. 根据权利要求 1 ~ 9,所述回收聚酯切片微丝的配方和制备方法,其特征在于所制得的微丝广泛应用于复合材料/合金等各种塑料材料增强,安全无毒,效果优于玻璃纤维增强;特别适用于集装袋扁丝和吊带丝增强,全生物质基复合材料增强等。

回收聚酯切片微丝制备方法和用途

技术领域

[0001] 属于塑料改性领域,复合材料/合金增强材料范畴。它是一种性能优异、环境友好、附加值高、应用范围广、市场前景广阔的可改变复合材料/合金力学性能的理想增强材料。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate PET), 俗称涤纶树脂, 它是对苯二甲酸与乙二醇的缩聚物, 与聚对苯二甲酸丁二醇酯 (Polybutylene terephthalate PBT) 一起统称为热塑性聚酯, 或饱和聚酯。

[0003] 根据中国聚酯协会统计, 2008 年我国聚酯树脂的产量近 1730.0 万 /t, 并预测, 到 2010 年聚酯树脂产量将达到 1900.0 万 /t。聚酯 (PET) 饮料瓶具有质量轻、价格低、饮用方便、使用安全性高等优点, 而且生产能耗不足玻璃瓶的一半, 即环保又节能, 很受食品包装行业青睐。随着饮料业的高速发展, 聚酯 (PET) 包装瓶行业前景看好, 我国软饮料产量以超过 20% 的年均增长率递增; 进入二十一世纪, 聚酯 (PET) 瓶年消费已居塑料食品包装之首位。然而, 由于聚酯 (PET) 瓶多为一次性使用, 各种聚酯 (PET) 包装瓶的大量丢弃, 造成严重的资源浪费, 已引起全世界的普遍关注。如日本就制定了容器包装再利用法, 并设立专业机构负责回收废弃的聚酯 (PET) 瓶; 预计到 2010 年, 欧洲将回收 100 多万吨以上的废聚酯 (PET) 包装瓶片。未来全世界范围内对环保的要求越来越严格, 为实现“环境和资源的可持续发展”, 再生瓶片将代表未来技术发展的新方向。如何实现再利用这些生产过程中 15 ~ 30% 的边角废料和大量回收的各种聚酯 (PET) 包装瓶, 已成为科技界急待解决的社会问题。由于再利用过程中, 存在着“水解和热降解”问题, 因此解决起来有一定的难度。目前, 聚酯 (PET) 回收后主要通过以下较低级的途径实现再利用:

[0004] a. 重新制造聚酯 (PET) 瓶 再生聚酯 (PET) 瓶片料不能用于与食品直接接触场合, 但可用于三层共挤聚酯 (PET) 瓶的中间层, 再制成饮料瓶;

[0005] b. 纺丝制造纤维 再生聚酯 (PET) 瓶片料可用来纺丝制成纤维, 用作枕芯, 褥子, 睡袋, 毡等;

[0006] c. 玻纤增强材料 经玻纤增强的再生聚酯 (PET) 具有较好的耐热性和力学强度, 可用来制作汽车零部件等;

[0007] d. 共混改性 再生聚酯 (PET) 瓶片料可与其他聚合物共混, 制得各种改性料 (合金)。如与 PE 共混, 可得到冲击性能改善的 PET/PE 合金, 再如与 PC 共混, 可得到力学性能更优异的 PET/PC 合金等;

[0008] e. 醇解 聚酯 (PET) 废料在碱性催化剂存在下进行醇解, 再加入二元酸酐等进行缩聚, 经稀释, 过滤, 加入适量催化剂, 可制得醇酸树脂漆。再如, 在 220 ~ 250℃ 下, 将聚酯 (PET) 废料与多元醇反应, 经溶剂化制得三维网状结构的绝缘漆等;

[0009] f. 其他 废聚酯 (PET) 瓶还可用来制增塑剂, 废聚酯 (PET) 瓶也可用来制备粘接剂和饱和聚酯等。

- [0010] 废聚酯 (PET) 瓶片料还通过解聚获得对苯二甲酸和乙二醇单体等化工原料。
- [0011] 将废聚酯 (PET) 瓶片料回收用于复合材料 / 合金的增强材料还未见专利和文献报导。

发明内容

[0012] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate PET) 和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (Polybutylene terephthalate PBT) 是高度结晶性的线型, 热塑性饱和聚酯。聚酯 (PET) 瓶质轻, 透明性好, 表面平滑且有光泽; 耐蠕变、抗疲劳, 耐摩擦和尺寸稳定性好; 磨损小而剪强度高, 具有热塑性塑料中最大的韧性; 电绝缘性能好, 受温度影响小, 但耐电晕性较差; 无毒、耐气候性好、化学性质稳定, 抗化学药品稳定性好, 耐弱酸和有机溶剂, 但不耐碱; 吸水率低, 但不耐热水浸泡。总之, 聚酯 (PET) 是一种性能优异的材料, 回收的各种聚酯 (PET) 包装瓶片经过添加成核剂和增粘处理, 再通过取向拉伸便获得了类似玻璃纤维的增强材料 - 聚酯 (PET) 微丝。

[0013] 本发明公开了一种“回收聚酯切片微丝制备方法和用途”, 以回收吹塑级聚酯 (RPET/RPBT) 为主要原料, 在制备微丝时采用以下配方和工艺:

[0014] (按重量份计)

[0015]	回收吹塑级聚酯 (RPET/RPBT)	100
[0016]	高密度聚乙烯 (HDPE)	
[0017]	/ 聚丙烯 (PP)	
[0018]	, / 线形聚乙烯 (LLDPE)	5 ~ 30
[0019]	交联剂 (Crosslinking agent)	
[0020]	/ 扩链剂 (Chain extender)	
[0021]	/ 增粘剂 (Anchoring agent)	0.1 ~ 4
[0022]	抗氧化剂 (Antioxidant)	0.1 ~ 0.8
[0023]	成核剂 (Nucleating agent)	0.5 ~ 6
[0024]	成核促进剂 (Nucleate <u>accelerant</u>)	1 ~ 5

[0025] 配方中根据需要还可另适量添加其他加工助剂 (如润滑剂、增塑剂等) / 功能助剂 (如阻燃剂、紫外线吸收剂等); 以回收吹塑级聚酯 (RPET/RPBT) 为主要原料, 优先选择回收的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate PET) 饮料瓶切片, 与拉丝级聚烯烃 (高密度聚乙烯 HDPE / 聚丙烯 PP / 线形聚乙烯 LLDPE) 中任一种或两三种复配物, 其中特别优选线形聚乙烯 (LLDPE) 进行共混、复合制备 PET/PE 或 PET/PP 或 PET/PE/PP 合金微丝; 拉丝级聚烯烃的熔体流动指数 (MFR) 应越小越好, 优选熔体流动指数 (MFR) 小于 5, 特别优选熔体流动指数 (MFR) 小于 3 的聚烯烃。由于回收废弃的聚酯 (PET) 饮料瓶切片经过了热加工后发生了热氧降解, 导致特性粘度低, 需要交联、扩链、增粘处理。添加的交联剂 (Crosslinking agent) / 扩链剂 (Chain extender) / 增粘剂 (Anchoring agent) 优选二异氰酸酯、双噁唑啉、顺丁烯二酸酐、4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺 (BMD)、4,4'-二苯基丙烷双环氧丙烷苯基醚中一种; 特别优选六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、1,4-苯撑双噁唑啉 (1,4-PBO)、4,4'-二苯基丙烷双环氧丙烷苯基醚中一种; 为了防止加工过程中聚酯 (PET) 的降解, 必须添加抗氧化剂 (Antioxidant), 优选: 四

(β -3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、 β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯、硫代二丙酸二月桂酯、亚磷酸酯三(2,4-二特丁基苯基)酯、季戊四醇双亚磷酸酯二(2,4-二特丁基苯基)酯中任一种,特别优选配合使用,起协同作用;聚酯(PET)的玻璃化温度较高,结晶速度慢,成核剂和成核促进剂的加入显著提高聚酯(PET)力学性能。成核剂选自有机成核剂和无机成核剂,成核促进剂选自环氧类和聚醚;添加的成核剂(Nucleating agent)优选:2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠、硬脂酸镁、苯甲酸钠、纳米高岭土、滑石粉、云母、三氧化二铝、白炭黑中任一种,特别优选无机和有机成核剂复配使用;添加的成核促进剂(Nucleate accelerant)优选:聚乙二醇、聚丙二醇、环氧大豆油中任一种;

[0026] 制备回收聚酯切片微丝的具体工艺如下:

[0027] 1. 首先测定从专业回收机构购买的回收聚酯切片含水量,再将回收聚酯切片于80~90℃真空干燥3~5h,再于110~120℃真空干燥4~6h;

[0028] 2. 按配方称取各组分,在“物料处理机组”中于110~180℃处理15~25min,物料混合均匀;

[0029] 3. 将物料喂入(图一)同向旋转平行双螺杆挤出机①(L/D=40),温度控制在90~260℃;物料通过鸭嘴式多孔($\phi \geq 3\text{mm}$)挤出模头②形成条状→入水槽或冷风③冷却→牵引④→再预热⑤(120~160℃)→再牵伸⑥(牵伸比6~10倍,拉成 $d \leq 0.3\text{mm}$ 的细丝)→自然冷却⑦→牵引⑧→切粒⑨(1~10mm);

[0030] 本发明具有以下特点:

[0031] 1. 组分构成简单,不含溶剂和重金属盐,产品无毒、无害、无异味;

[0032] 2. 本发明使用的“物料处理机组”比传统使用的“高速搅拌混合机”节能环保,能耗低,无污染,处理效率高,可连续生产;

[0033] 3. 本发明将同向平行双螺杆挤出机作为连续反应器使用,制得的微丝均匀,透明,有光泽;

[0034] 4. 其微丝耐老化、耐腐蚀、韧性极佳,耐翘曲、尺寸稳定性好;添加本发明制备的微丝制得的制品具有高的抗拉强度,高的抗冲击强度等优异的力学性能;

[0035] 5. 产品具有“高性价比和高附加值”的特点。应用范围广,广泛应用于复合材料/合金等各种塑料材料增强增韧,可与玻璃纤维增强材料媲美;特别适用于集装袋扁丝和吊带丝增强增韧和全生物质基复合材料增强增韧等。

[0036] 具体实施方案(下面的具体实施例是对本发明的进一步说明,而不是限制本发明的范围):

[0037] 实施例1. 将从专业回收机构购买的回收聚酯切片称取100Kg,于90℃真空干燥3h,再于110~120℃真空干燥4h;后与线形聚乙烯(LLDPE)12Kg、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)0.4Kg、四(β -3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯/亚磷酸酯三(2,4-二特丁基苯基)酯(3/1)0.25Kg、纳米高岭土0.65Kg、聚乙二醇(6000)1.3Kg一起投入“物料处理机组”中,于110~180℃处理15~25min,物料混合均匀;

[0038] 将物料喂入(图一)同向旋转平行双螺杆挤出机(各段温度控制:90-140-220-200-240-260-250-240-260℃机头250℃),螺杆转数 $\geq 250\text{rpm}$,挤出条状经冷风冷却→牵引→再预热(120~160℃)→再牵伸(牵伸比6~10倍,拉成 $d \leq 0.3\text{mm}$ 的细丝)→自然冷

却→牵引→切粒(1~10mm)；

[0039] 实施例 2. 将从专业回收机构购买的回收聚酯切片称取 100Kg, 于 90℃真空干燥 3.5h, 再于 110~120℃真空干燥 5h; 后与高密度聚乙烯(HDPE)20Kg、1,4-苯撑双噁唑啉(1,4-PBO)2.3Kg、 β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯/硫代二丙酸二月桂酯(4/1)0.3Kg、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸钠/云母(1/3)4Kg、环氧大豆油 2.5Kg 一起投入“物料处理机组”中, 于 110~180℃处理 15~25min, 物料混合均匀；

[0040] 制备方法同实施例 1。

[0041] 实施例 3. 将从专业回收机构购买的回收聚酯切片称取 100Kg, 于 90℃真空干燥 5h, 再于 110~120℃真空干燥 4h; 后与聚丙烯(PP)5.5Kg、4,4'-二苯异丙烷双环氧丙烷苯基醚 3.5Kg、四(β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯/季戊四醇双亚磷酸酯二(2,4-二特丁基苯基)酯(3/1)0.55kg、硬脂酸镁/三氧化二铝(1/5)3.6Kg、聚丙二醇 1Kg 一起投入“物料处理机组”中, 于 110~180℃处理 15~25min, 物料混合均匀；

[0042] 制备方法同实施例 1。

[0043] 应用结果比较：

[0044] 柔性集装袋(FIBC)采用聚烯烃, 主要是拉丝级聚丙烯树脂织造, 再经涂膜后作基布。它具有塑料的轻便、柔软、强度高、耐酸碱腐蚀及防潮、不渗漏的优异性能, 是一种理想的集装化包装容器。随着仓储条件的改善、装卸机械化程度的提高, 运输包装向大型化方向发展, 集装袋作为中型散装容器的一种, 已在世界范围内得到广泛使用。国家标准 GB 10454-2000《集装袋》对柔性集装袋(FIBC)的型式和性能都作了明确规定, 生产过程必须严格控制质量。

[0045] 山东某集装袋生产厂商拉的扁丝: 1. 纯新料聚丙烯扁丝, 2. 新料聚丙烯加 8% 碳酸钙扁丝, 3. 新料聚丙烯加 8% 碳酸钙再加 10% 聚丙烯回料扁丝, 4. 以上三种分别添加 10% 本发明制备的微丝。结果显示拉断力分别提高了 8%, 11% 和 17%; 断裂伸长率基本没有变化, 同时降低了生产成本。

[0046] 本发明不仅限于上述实施例, 如果有人受本发明启发而对本发明做了某些改进都应该属于本发明的保护范围。

附图说明：

[0047] 图 1 是制备回收聚酯切片微丝的装置(简图)：

[0048] ①同向旋转平行双螺杆挤出机(L/D=40)；

[0049] ②鸭嘴式多孔($\phi \geq 3\text{mm}$)挤出模头；

[0050] ③水槽或冷风；

[0051] ④牵引机；

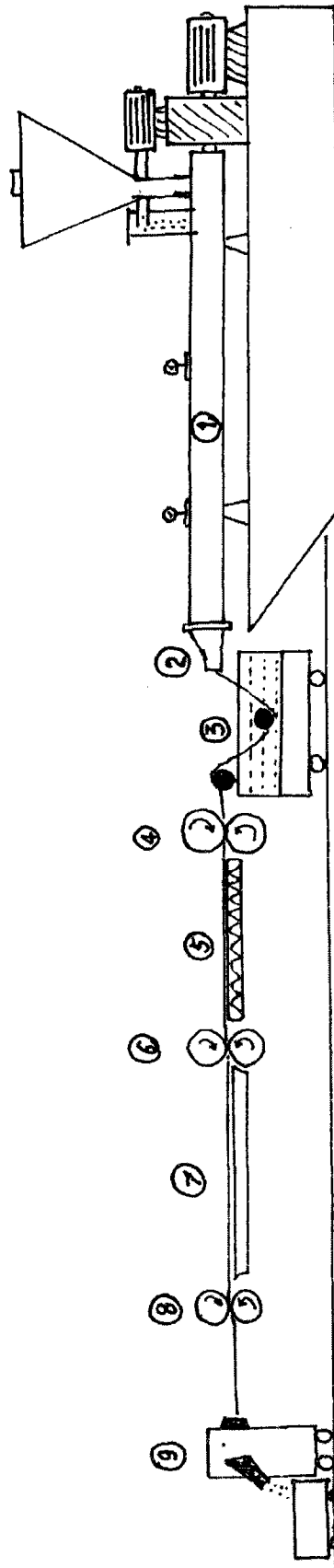
[0052] ⑤预热装置；

[0053] ⑥牵伸机；

[0054] ⑦自然冷却；

[0055] ⑧牵引机；

[0056] ⑨切粒机。



图一