



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103360656 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 23

(21) 申请号 201210092303. 1	<i>C08K 5/5425</i> (2006. 01)
(22) 申请日 2012. 03. 31	<i>C08K 5/134</i> (2006. 01)
(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司	<i>C08K 5/101</i> (2006. 01)
地址 255408 山东省淄博市临淄区桓公路	<i>C08K 5/526</i> (2006. 01)
15 号齐鲁石化公司科技部	<i>C08J 11/16</i> (2006. 01)
(72) 发明人 王群涛 王日辉 唐岩 郭锐	<i>C08J 11/20</i> (2006. 01)
苑东兴 徐素兰	<i>C08J 11/22</i> (2006. 01)
(74) 专利代理机构 淄博佳和专利代理事务所	<i>C08J 11/18</i> (2006. 01)
37223	<i>B29B 9/06</i> (2006. 01)
代理人 孙爱华	<i>B29B 7/00</i> (2006. 01)
(51) Int. Cl.	<i>B29C 47/60</i> (2006. 01)
<i>C08L 23/04</i> (2006. 01)	
<i>C08K 13/02</i> (2006. 01)	
<i>C08L 27/12</i> (2006. 01)	
<i>C08L 23/06</i> (2006. 01)	
<i>C08K 3/04</i> (2006. 01)	
<i>C08K 5/14</i> (2006. 01)	

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种再生聚乙烯组合物及其制备方法

(57) 摘要

一种再生聚乙烯组合物及其制备方法,属于废塑料回收加工技术领域。由以下重量份的组分制成:PE 瓶盖料 75 ~ 85 份, PE 大中空料 10 ~ 20 份, 炭黑母料 4 ~ 5 份, 加工助剂 0 ~ 0. 2 份, 交联剂 0. 05 ~ 0. 25 份, 抗氧化剂 0. 18 ~ 0. 35 份。本发明的组合物具有较高的弯曲模量、断裂伸长率及良好的加工性能,熔体强度回收瓶盖料的 10 倍, 拉伸强度 25. 4 ~ 29. 4MPa, 氧化诱导时间 (200℃) 38 ~ 71min, 保证了管材组合物具有良好的热稳定性和使用寿命。该组合物除了直接制作管材外, 还可以作为原料添加到市售的双壁波纹管专用料中, 用于生产不同规格和口径的排水、排污用大口径双壁波纹管、缠绕管等, 可降低生产成本 10% 以上。

CN 103360656 A

1. 一种再生聚乙烯组合物,其特征在于,由下列重量份的组分制成:PE 瓶盖料 75 ~ 85 份,PE 大中空料 10 ~ 20 份,炭黑母料 4 ~ 5 份,加工助剂 0 ~ 0.2 份,交联剂 0.05 ~ 0.25 份,抗氧剂 0.18 ~ 0.35 份。

2. 根据权利要求 1 所述的一种再生聚乙烯组合物,其特征在于,由下列重量份的组分制成:PE 瓶盖料 75 ~ 85 份,PE 大中空料 10 ~ 20 份,炭黑母料 4 ~ 5 份,加工助剂 0.08 ~ 0.12 份,交联剂 0.08 ~ 0.18 份,抗氧剂 0.20 ~ 0.30 份。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种再生聚乙烯组合物,其特征在于:所述的 PE 瓶盖料的 Mw 分子量为 10 ~ 20 万,密度为 0.945 ~ 0.965g/cm³,熔体质量流动速率 (5kg)6 ~ 10g/10min。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种再生聚乙烯组合物,其特征在于:所述的 PE 大中空料的 Mw 分子量为 40 ~ 60 万,密度为 0.945 ~ 0.965g/cm³,熔体质量流动速率 (5kg)0.05 ~ 0.08g/10min。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种再生聚乙烯组合物,其特征在于:所述的加工助剂选用氟弹性体或聚乙烯蜡。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种再生聚乙烯组合物,其特征在于:所述的抗氧剂为受阻酚类抗氧剂和亚磷酸脂类抗氧剂的复配物,两者的重量比为 (1 ~ 2) : 1;所述受阻酚型抗氧剂为四 [β-(3,5 二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯或 β-(3,5 二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八醇酯;所述亚磷酸酯类抗氧剂为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯或双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种再生聚乙烯组合物,其特征在于:所述的交联剂选用有机过氧化物或硅烷类交联剂。

8. 根据权利要求 7 所述的一种再生聚乙烯组合物,其特征在于:所述的交联剂为过氧化二异丙苯 (DCP)、二叔丁基过氧化物 (DTBP) 或乙烯基三乙氧基硅烷中的一种。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种再生聚乙烯组合物,其特征在于:所述的炭黑母料中炭黑浓度为 45 ~ 50%。

10. 一种权利要求 1 ~ 9 任一项所述的再生聚乙烯组合物制备方法,其特征在于,包括如下工艺步骤:

a) 将 PE 瓶盖料、PE 大中空料、炭黑母料、抗氧剂、交联剂、加工助剂按上述重量份称取,放入高速混合机搅拌混合,搅拌转速 1000 ~ 2000 转 / 分,搅拌时间 3 ~ 10 分钟,搅拌温度 60 ~ 80℃;

b) 将混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中,在加工温度 215 ~ 235℃ 下熔融、塑化、挤出、造粒,即得。

11. 根据权利要求 10 所述的再生聚乙烯组合物制备方法,其特征在于:步骤 b) 中所述加工温度为 220 ~ 230℃。

12. 根据权利要求 10 所述的再生聚乙烯组合物制备方法,其特征在于:步骤 b) 中所述双螺杆挤出机的螺杆组合中有 4 ~ 10 段剪切块,其中包括 1 ~ 5 段反向剪切块,螺杆长径比为 30 ~ 44。

13. 根据权利要求 10 所述的再生聚乙烯组合物制备方法,其特征在于:步骤 b) 中所述双螺杆挤出机的螺杆组合中有 5 ~ 7 段剪切块,其中包括 2 ~ 3 段反向剪切块,螺杆长径比

为 35 ~ 44。

一种再生聚乙烯组合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于废塑料回收加工技术领域,具体涉及一种再生聚乙烯组合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯是热塑性塑料中产量较大、用途较广的一种材料,它是由乙烯聚合而成,可用一般热塑性塑料的成型方法加工。聚乙烯主要分为低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和线型低密度聚乙烯(LLDPE)三大类。

[0003] 随着我国塑料行业的迅猛发展,加工生产或使用后的废弃塑料与日俱增。据中国塑料加工工业协会统计,目前中国废旧塑料年产生量约1000万吨,再加上每年进口近500万吨,总体拥有量每年约1500万吨。大量不能自然降解的废弃塑料不仅导致严重的环境污染,而且不利于国民经济的发展。同时,塑料又是以石油、天然气、煤等自然资源为原料经合成而制备的,在自然资源日益匮乏的情况下,特别是我国人均石油资源匮乏的时候,大量废旧塑料的遗弃,无疑造成了社会财富的极大浪费。因此,在废旧塑料中占有极大比例的废旧聚乙烯的再生利用势在必行。

[0004] 目前废旧塑料的再生处理方法主要有直接再生、改性再生和裂解再生,但最常用的还是直接再生,目前已大规模商业化操作。废旧塑料的直接再生是指不经过任何改性,将废旧塑料经清洗、破碎、塑化等处理后直接加工成型,或通过造粒后加工成型的再生方法。这种方法的优点是工艺技术简单、再生制品的成本低廉,缺点是再生制品的基本力学性能下降较大。乙烯的共混改性主要可分为聚乙烯族内共混改性和聚烯烃族内共混改性两大类。裂解再生是将废旧塑料经热分解或催化裂解,制成小分子化合物的生产方法,它主要有产气产油和产蜡技术两大类。

[0005] CN101851363公开了一种废旧聚乙烯的再生方法,以84.5~99.45%废旧聚乙烯,0.05~0.5wt%的交联剂,0.5~15wt%纳米材料为原料;在30~60℃下2250~2750r/min的高速混合机混合3~8min后,在180~195℃的双螺杆挤出机中交联、原位分散,得到熔融状态的再生聚乙烯,熔融状态的再生聚乙烯由双螺杆挤出机通过与双螺杆挤串联的设定计量的熔体泵进入160~175℃的塑料管材挤出机头,经50~90℃冷却定型,一步法制得聚乙烯管材。该发明利用废旧聚乙烯再生与聚乙烯管材制备一步法完成,物料经过改性后不经冷却直接由熔体泵挤出成型,节约电能,但所生产的再生聚乙烯管材的加工性能、熔体强度和断裂伸长率却并不理想。目前,迫切需要一种加工性能、熔体强度和断裂伸长率的再生聚乙烯组合物及其制备方法。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是:针对上述现有技术存在的不足,提供一种满足不同规格和口径的双壁波纹管、缠绕管等加工要求的再生聚乙烯组合物及其制备方法,所制备的组合物具有较高的熔体强度、弯曲模量、断裂伸长率及良好的加工性能。

[0007] 本发明是通过以下技术方案实现的：

[0008] 一种再生聚乙烯组合物，其特征在于，由下列重量份的组分制成：PE 瓶盖料 75～85 份，PE 大中空料 10～20 份，炭黑母料 4～5 份，加工助剂 0～0.2 份，交联剂 0.05～0.25 份，抗氧剂 0.18～0.35 份。

[0009] 优选的，由下列重量份的组分制成：PE 瓶盖料 75～85 份，PE 大中空料 10～20 份，炭黑母料 4～5 份，加工助剂 0.08～0.12 份，交联剂 0.08～0.18 份，抗氧剂 0.20～0.30 份。

[0010] 所述的 PE 瓶盖料的 Mw 分子量为 10～20 万，密度为 0.945～0.965g/cm³，熔体质量流动速率 (5kg) 6～10g/10min。

[0011] 所述的 PE 大中空料的 Mw 分子量为 40～60 万，密度为 0.945～0.965g/cm³，熔体质量流动速率 (5kg) 0.05～0.08g/10min。

[0012] 所述的加工助剂选用氟弹性体或聚乙烯蜡。采用氟弹性体或聚乙烯蜡作为加工助剂，可提高组合物表面光亮度和光滑度、降低加工温度、提高产品的成型率。

[0013] 所述的抗氧剂为受阻酚类抗氧剂和亚磷酸酯类抗氧剂的复配物，两者的重量比为 (1～2)：1；所述受阻酚型抗氧剂为四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯或 β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八醇酯；所述亚磷酸酯类抗氧剂为三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯或双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯。

[0014] 所述的交联剂选用有机过氧化物或硅烷类交联剂。

[0015] 所述的交联剂为过氧化二异丙苯 (DCP)、二叔丁基过氧化物 (DTBP) 或乙烯基三乙氧基硅烷中的一种。

[0016] 所述的炭黑母料中炭黑浓度为 45～50%。炭黑母料的加入可是提高本发明再生聚乙烯组合物的抗紫外线能力。

[0017] 上述再生聚乙烯组合物的制备方法，其特征在于，包括如下工艺步骤：

[0018] a) 将 PE 瓶盖料、PE 大中空料、炭黑母料、抗氧剂、交联剂、加工助剂按上述重量份称取，放入高速混合机搅拌混合，搅拌转速 1000～2000 转/分，搅拌时间 3～10 分钟，搅拌温度 60～80℃；

[0019] b) 将混合均匀的物料加入到双螺杆挤出机中，在加工温度 215～235℃ 下熔融、塑化、挤出、造粒，即得。

[0020] 步骤 b) 中所述加工温度为 220～230℃。

[0021] 步骤 b) 中所述双螺杆挤出机的螺杆组合中有 4～10 段剪切块，其中包括 1～5 段反向剪切块，螺杆长径比为 30～44。

[0022] 步骤 b) 中所述双螺杆挤出机的螺杆组合中有 5～7 段剪切块，其中包括 2～3 段反向剪切块，螺杆长径比为 35～44。

[0023] 与现有技术相比，本发明一种再生聚乙烯组合物及制备方法所具有的有益效果是：本发明的再生聚乙烯组合物是以聚乙烯瓶盖料为主要原料，同时掺混高分子量的聚乙烯中空料，以提高共混物的拉伸强度和熔体强度等，再加入加工助剂和交联剂，进一步提高材料的拉伸强度和熔体强度，从而满足管材的加工和使用要求。熔体强度反映聚合物熔体的抗延伸性及抗熔垂性，它是决定产品成型时材料加工特性的一个非常重要的性质，在挤管、挤出吹塑及热成型时，熔融 PE 的熔垂或淌流由熔体强度所决定。熔体强度太小，管材不

利于成型,制备管材时会出现吹破、拉断、壁厚不均等一系列问题,影响管材的外观和使用。本发明的再生聚乙烯管材料熔体强度为 0.26 ~ 0.40N(温度为 210°C,加速度 20mm/s²,螺杆转速 20rpm 下),是回收瓶盖料的 10 倍。拉伸强度 25.4 ~ 29.7MPa,弯曲模量 1030 ~ 1137MPa。

[0024] 按照本发明的制备方法生产的再生聚乙烯管材要求具有高的伸长率以保证管路系统受外力作用时的具有较好的变形能力。随着塑料管材的广泛应用,也要求管材具有抵抗地层变动或地震的能力,高的断裂伸长率可满足抗震的需要。本发明再生聚乙烯组合物的断裂伸长率 522 ~ 728%,超过国家标准规定的最低 350%要求。

[0025] 按照本发明的制备方法生产的再生聚乙烯管材具有良好的热稳定性,以保证管材在加工和使用过程中的抗热氧老化性能。本发明再生聚乙烯组合物的氧化诱导时间(200°C)38 ~ 71min,MFR(5kg)0.25 ~ 0.98g/10min,保证了管材组合物具有良好的热稳定性和使用寿命。

[0026] 该再生聚乙烯组合物还可以作为部分原料添加到市售的双壁波纹管专用料中,用于生产不同规格和口径的排水、排污用大口径双壁波纹管、缠绕管等,可降低生产成本 10%以上。

具体实施方式

[0027] 实施例 1 ~ 11

[0028] 本发明的再生聚乙烯组合物原料特征和组分配比如表 1 和表 2 所示。

[0029] 表 1 实施例 1 ~ 6 再生聚乙烯组合物原料特征和组分配比(以重量份计)

[0030]

序号 特征		单位	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6
PE 瓶盖料	密度	g/cm ³	0.951	0.949	0.957	0.947	0.946	0.959
	MFR	g/10min	9.1	8.1	6.3	9.2	7.0	7.6
	M _w	万	17	16	12	13	11	17
PE 大中空料	密度	g/cm ³	0.961	0.952	0.948	0.948	0.955	0.957
	MFR	g/10min	0.07	0.07	0.06	0.08	0.07	0.07
	M _w	万	48	54	60	41	47	52
PE 瓶盖料		份	85	85	80	85	84	78
PE 大中空料		份	11	11	16	11	11	18
炭黑母料		份	4	4	4	4	5	4
β(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八醇酯		份	-	0.1	-	0.15	0.15	-
四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯		份	0.1	-	0.1	-	-	0.1
三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯		份	0.1	-	0.1	0.1	-	0.1
双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯		份	-	0.1	-	-	0.1	-
DCP		份	0.12	-	-	0.05	-	-
DTBP		份	-	0.18	-	-	0.22	-
聚乙烯蜡(分子量 2500)		份	-	-	0.1	-	-	-
乙烯基三乙氧基硅烷		份	-	-	0.18	-	-	0.12
氟弹性体		份	-	-	-	-	-	0.08

[0031] 表 2 实施例 7 ~ 11 再生聚乙烯组合物原料特征和组分配比 (以重量份计)

[0032]

序号		单位	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
PE 瓶盖料	密度	g/cm ³	0.957	0.965	0.961	0.945	0.961
	MFR	g/10min	8.8	6	7.4	10	7.4
	M _w	万	15	20	19	10	19
PE 大中空料	密度	g/cm ³	0.957	0.948	0.963	0.965	0.945
	MFR	g/10min	0.05	0.08	0.06	0.08	0.08
	M _w	万	51	41	50	49	40
PE 瓶盖料		份	84	78	77	75	85
PE 大中空料		份	11	17	18	20	10
炭黑母料		份	5	5	5	4	4
β (3, 5 二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸十八醇酯		份	0.16	-	0.24	0.09	-
四[β - (3, 5 二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸]季戊四醇酯		份	-	0.16	-	-	0.1
三 (2, 4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯		份	-	-	-	0.18	0.08
双 (2, 4-二叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯		份	0.16	0.16	0.11	-	-
DCP		份	0.15	-	0.25	-	-
DTBP		份	-	0.15	-	-	-
乙烯基三乙氧基硅烷		份	-	-	-	0.18	0.18
聚乙烯蜡 (分子量 2500)		份	-	-	-	0.2	0.1
氟弹性体		份	-	0.1	-	-	-

[0033] 对比例 1 ~ 4

[0034] 对比实施例 1 ~ 4 为比较本发明组合物的各项性能设计的对比组合物。对比例 1 ~ 4 组合物的组份配比如表 3 所示：

[0035] 表 3 对比例 1 ~ 4 组合物的原料特征和组分配比 (以重量份计)

[0036]

序号 特征		单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
PE 瓶盖料	密度	g/cm ³	0.951	0.949	0.951	-
	MFR	g/10min	9.1	8.1	9.1	-
	M _w	万	17	16	17	-
PE 大中空料	密度	g/cm ³	0.961	0.952	-	0.952
	MFR	g/10min	0.1	0.1	-	0.1
	M _w	万	48	54	-	54
PE 瓶盖料		份	91	84	100	-
PE 大中空料		份	5	11	-	100
炭黑母料		份	4	5	-	-
β (3, 5 二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸十八醇酯		份	-	0.1	-	-
四[β - (3, 5 二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸]季戊四醇酯		份	0.05	-	-	-
三 (2, 4-二叔丁基苯基) 亚磷酸酯		份	0.05	0.05	-	-
双 (2, 4-二叔丁基苯基) 季戊四醇二 亚磷酸酯		份	-	-	-	-
DCP		份	-	0.03	-	-
DTBP		份	0.01	-	-	-
聚乙烯蜡 (分子量 2500)		份	-	-	-	-
乙烯基三乙氧基硅烷		份	-	-	-	-

[0037] 性能测试实验

[0038] 按原料配比先将 PE 瓶盖料、PE 大中空料、炭黑母料、抗氧化剂、交联剂、加工助剂放入高速混合机搅拌混合, 搅拌转速 1000 ~ 2000 转 / 分, 搅拌时间 3 ~ 10 分钟, 搅拌温度 90 ~ 110℃, 分别制得实施例 1 ~ 11 和对比例 1 ~ 4 的组合物。

[0039] 将上述各实施例 1 ~ 11 和对比例 1 ~ 4 的组合物经双辊塑炼、180 ~ 260℃ 下造粒, 模压工序后制成标准样条, 进行测试。性能测试结果见表 4 ~ 6。

[0040] 表 4 实施例 1 ~ 5 性能测试结果

[0041]

测试项目	单位	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6
MFR (5kg)	g/10min	0.91	0.62	0.49	0.98	0.42	0.76
拉伸强度	MPa	27.1	26.3	27.7	25.4	26.7	28.3
断裂伸长率	%	592	551	567	522	561	607
熔体强度	N	0.26	0.30	0.32	0.23	0.34	0.28
氧化诱导时 间, (200℃)	min	38	38	38	46	46	38
弯曲模量		1044	1036	1056	1031	1030	1068

[0042] 表 5 实施例 6 ~ 11 性能测试结果

[0043]

测试项目	单位	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
MFR (5kg)	g/10min	0.82	0.74	0.31	0.25	0.28
拉伸强度	MPa	27.7	28.6	29.4	29.7	28.1
断裂伸长率	%	611	638	571	715	728
熔体强度	N	0.27	0.28	0.40	0.35	0.30
氧化诱导时 间, (200℃)	min	59	59	71	42	45
弯曲模量		1056	1072	1088	1137	1033

[0044] 表 6 对比例 1 ~ 4 性能测试结果

[0045]

测试项目	单位	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
MFR (5kg)	g/10min	4.4	3.3	0.07	8.6
拉伸强度	MPa	22.8	23.3	23.7	21.3
断裂伸长率	%	252	293	654	180
熔体强度	N	0.08	0.11	0.12	0.03
氧化诱导时间, (200℃)	min	11	19	18	3
弯曲模量		1002	1029	992	1199

[0046] 与相对应的实施例相比,对比例 1 原料特性与实施例 1 相同,PE 瓶盖料所占重量分数较大,对比例 2 原料特性与实施例 2 相同,对比例 2 中抗氧剂所占重量份数小于实施,2 中抗氧剂所占的质量分数,对比例 3 和对比例 4 作为空白对比例。从表 4 ~ 6 的性能测试结果对比可以看出,实施例 1 ~ 11 样条性能明显优于对比例 1 ~ 4。

[0047] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。