



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112390999 A

(43) 申请公布日 2021.02.23

(21) 申请号 202011288682.2

C08K 3/26 (2006.01)

(22) 申请日 2020.11.17

C08K 5/12 (2006.01)

(71) 申请人 中国葛洲坝集团绿园科技有限公司

地址 430073 湖北省武汉市洪山区光谷创
业关东园五路光谷大厦1910

(72) 发明人 张梦迪 崔红军 王步军 王昕

胡天乐 陈方洲

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 付丽

(51) Int. Cl.

C08L 23/06 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种HDPE再生料、其制备方法及HDPE管材

(57) 摘要

本发明提供了一种HDPE再生料及其制备方法,包括以下步骤:A)将挤出级HDPE回收料破碎,得到破碎料;B)将所述破碎料、交联剂和无机填料混合,进行挤出造粒,得到HDPE再生料所述交联剂为芳香族交联剂和/或脂肪族类交联剂。与现有的技术相比,本发明提供的制备方法以回收的含10%其他塑料杂质的废旧聚乙烯小中空料为主要原料,采用化学修复手段来调控聚乙烯的分子量和流动性,通过扩链反应,提高了材料分子链段长度,赋予材料高柔韧性,提高冲击强度的机械性能,同时还解决了破碎料原料中杂质和主体塑料的相容问题,制备具有优异环柔性的管材专用料。本发明还提供了一种HDPE管材。

1. 一种HDPE再生料的制备方法,包括以下步骤:
 - A) 将挤出级HDPE回收料破碎,得到破碎料;
 - B) 将所述破碎料、交联剂和无机填料混合,进行挤出造粒,得到HDPE再生料;
所述挤出级HDPE回收料中,HDPE的含量 $>90\text{wt}\%$;
所述交联剂为芳香族交联剂和/或脂肪族类交联剂;
所述破碎料、交联剂和无机填料的质量比为 $100:(0.01\sim 2):(0.2\sim 5)$ 。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述挤出级HDPE回收料为废旧小中空聚乙烯回收料。
3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述挤出级HDPE回收料为机油壶,洗衣液瓶、洗洁精瓶、牛奶瓶和饮料瓶中的一种或几种。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述破碎料的熔体流动指数为 $1.5\text{g}/\text{min}\sim 4\text{g}/10\text{min}$,弯曲模量 $\geq 600\text{MPa}$,水分 $<2\%$,沉料 $<10\%$,灰分 $<5\%$ 。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述交联剂为氰脲酸三烯丙酯、马来酸双烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、异氰酸酯、二聚异氰酸酯和三聚异氰酸酯中的一种或几种。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述无机填料为硅酸盐类无机填料和/或碳酸钙类无机填料。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述无机填料为滑石粉、云母粉和轻质碳酸钙中的一种或几种;
所述无机填料的粒度为 $1000\sim 2000$ 目。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述挤出造粒的螺杆转速为 $100\sim 400\text{rpm}$;
所述挤出造粒各区的温度为 $180^\circ\text{C}/185^\circ\text{C}/190^\circ\text{C}/190^\circ\text{C}/190^\circ\text{C}/190^\circ\text{C}/190^\circ\text{C}/190^\circ\text{C}/190^\circ\text{C}/200^\circ\text{C}$ 。
9. 一种HDPE再生料,按照权利要求1~8任意一项所述的制备方法制得。
10. 一种HDPE管材,包括权利要求9中的HDPE再生料;所述HDPE管材为缠绕排水管。

一种HDPE再生料、其制备方法及HDPE管材

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,尤其涉及一种HDPE再生料、其制备方法及HDPE管材。

背景技术

[0002] 聚乙烯是塑料中产量极大,用途极广的热塑性塑料之一,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,聚乙烯可分为低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和线型低密度聚乙烯(LLDPE)三大类。

[0003] 随着塑料工艺迅猛发展,加工生产和使用后的废弃塑料与日俱增,大量的不可自然降解的废弃塑料会导致严重的环境污染,同时,塑料又是以石油、天然气、煤等自然资源为原料人工合成的,在自然资源匮乏的情况下,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] HDPE再生料又叫高密度聚乙烯再生料,它是通过回收的HDPE料、HDPE制品的再次利用,经过清洗、去除水份后,再破碎后,经过造粒机,造粒而成。

[0005] 现有技术中通常采用在HDPE的回收料中添加功能性助剂如增韧剂等以提高HDPE再生颗粒的韧性,但是,HDPE回收料中通常含有部分杂质,这些杂质在制备再生料过程中存在与塑料主体不相容的情况,影响了最终HDPE再生料的质量。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种HDPE再生料、其制备方法及HDPE管材,本发明中的HDPE再生料弯曲模量低、冲击强度高,且解决了杂质的相容性问题。

[0007] 本发明提供一种HDPE再生料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] A) 将挤出级HDPE回收料破碎,得到破碎料;

[0009] B) 将所述破碎料、交联剂和无机填料混合,进行挤出造粒,得到HDPE再生料;

[0010] 所述挤出级HDPE回收料中,HDPE的含量 $>90\text{wt}\%$;

[0011] 所述交联剂为芳香族交联剂和/或脂肪族类交联剂;

[0012] 所述破碎料、交联剂和无机填料的质量比为 $100:(0.01\sim 2):(0.2\sim 5)$ 。

[0013] 优选的,所述挤出级HDPE回收料为废旧小中空聚乙烯回收料。

[0014] 优选的,所述挤出级HDPE回收料为机油壶,洗衣液瓶、洗洁精瓶、牛奶瓶和饮料瓶中的一种或几种。

[0015] 优选的,所述破碎料的熔体流动指数为 $1.5\text{g}/\text{min}\sim 4\text{g}/10\text{min}$,弯曲模量 $\geq 600\text{MPa}$,水分 $<2\%$,沉料 $<10\%$,灰分 $<5\%$ 。

[0016] 优选的,所述交联剂为氰脲酸三烯丙酯、马来酸双烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、异氰酸酯、二聚异氰酸酯和三聚异氰酸酯中的一种或几种。

[0017] 优选的,所述无机填料为硅酸盐类无机填料和/或碳酸钙类无机填料。

[0018] 优选的,所述无机填料为滑石粉、云母粉和轻质碳酸钙中的一种或几种;

- [0019] 所述无机填料的粒度为1000~2000目。
- [0020] 优选的,所述挤出造粒的螺杆转速为100~400rpm;
- [0021] 所述挤出造粒各区的温度为180℃/185℃/190℃/190℃/190℃/190℃/190℃/190℃/190℃/200℃。
- [0022] 本发明提供一种HDPE再生料,按照上文所述的制备方法制得。
- [0023] 本发明提供一种HDPE管材,包括上文所述的HDPE再生料;所述HDPE管材为缠绕排水管。
- [0024] 本发明提供了一种HDPE再生料的制备方法,包括以下步骤:A)将挤出级HDPE回收料破碎,得到破碎料;B)将所述破碎料、交联剂和无机填料混合,进行挤出造粒,得到HDPE再生料;所述挤出级HDPE回收料中,HDPE的含量>90wt%;所述交联剂为芳香族交联剂和/或脂肪族类交联剂;所述破碎料、交联剂和无机填料的质量比为100:(0.01~0.05):(0.2~2.0)。与现有的技术相比,本发明提供的制备方法以回收的含10%其他塑料杂质的废旧聚乙烯中空料为主要原料,采用化学修复手段来调控聚乙烯的分子量和流动性,通过扩链反应,提高了材料分子链段长度,赋予材料高柔韧性,提高冲击强度的机械性能,同时还解决了破碎料原料中杂质和主体塑料的相容问题,制备具有优异环柔性的管材专用料。本发明通过改性扩大再生料的应用领域和应用价值在保护环境、节约能源,实现可持续发展方面具有重要的意义。

具体实施方式

- [0025] 本发明提供了一种HDPE再生料的制备方法,包括以下步骤:
- [0026] A)将挤出级HDPE回收料破碎,得到破碎料;
- [0027] B)将所述破碎料、交联剂和无机填料混合,进行挤出造粒,得到HDPE再生料;
- [0028] 所述挤出级HDPE回收料中,HDPE的含量>90wt%;
- [0029] 所述交联剂为芳香族交联剂和/或脂肪族类交联剂;
- [0030] 所述破碎料、交联剂和无机填料的质量比为100:(0.01~0.05):(0.2~2.0)。
- [0031] 本发明优选将挤出级HDPE回收料先进行分选清洗,破碎漂洗和脱水干燥,得到HDPE破碎料。
- [0032] 在本发明中,所述挤出级HDPE回收料中含有一定量的杂质,其中HDPE含量优选>90%,优选的,所述挤出级HDPE回收料可以是机油壶,洗衣液瓶、洗洁精瓶、牛奶瓶和饮料瓶中的一种或几种,如娃哈哈牛奶瓶,娃哈哈椰奶瓶等;所述破碎料的熔体流动指数为1.5~4g/10min,更优选为2~3g/10min,弯曲模量 \geq 600MPa,水分<2%,沉料<10%,灰分<5%。
- [0033] 在本发明中,所述破碎料的粒度优选为6~20mm。
- [0034] 本发明所使用的上述挤出级HDPE回收料优选为挤出级的HDPE回收料,具有更好的流动性,得到的HDPE再生料的冲击强度和弯曲模量性能均优于以注塑级回收料为原料制得的HDPE再生料。
- [0035] 在本发明中,所述交联剂优选为芳香族交联剂和/或脂肪族类交联剂,更优选为聚酯类交联剂,最优选为异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、马来酸双烯丙酯(DAM)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、异氰酸酯(HDI)、二聚异氰酸酯(MDI)和三聚异氰酸酯(TDI)中的一种或几种。
- [0036] 所述无机填料优选为硅酸盐类无机填料和/或碳酸钙类无机填料,更优选为滑石

粉、云母粉和轻质碳酸钙中的一种或几种;所述无机填料的粒径优选为1000~2000目,更优选为1300~1800目,最优选为1500~1600目。

[0037] 在本发明中,所述破碎料、交联剂和无机填料的质量比优选为100:

[0038] (0.01~2):(0.2~5),更优选为100:(0.1~1):(0.3~4),最优选为100:

[0039] (0.5~0.8):(2~3),具体的,在本发明的一个实施例中,可以是100:1:2,在本发明的另一个实施例中,可以是100:0.1:0.3,在本发明的另一个实施例中,可以是100:0.5:3。

[0040] 在本发明中,优选将所述破碎料、交联剂和无机填料按照上文所述的配比进行高速搅拌,得到混合料;

[0041] 所述搅拌的转速优选为100~800rpm,更优选为200~700rpm,最优选为300~600rpm,具体的,在本发明的实施例中,可以是35Hz,所述搅拌的时间优选为2~10min,更优选为3~8min,最优选为4~6min。

[0042] 得到混合料后,本发明将所述混合料加入双螺杆挤出机中,挤出造粒,得到HDPE再生料。

[0043] 在本发明中,所述挤出的螺杆转速优选为100~400rpm,更优选为200~300rpm;所述螺杆分为10个温区,各区温度分别依次为180°C/185°C/190°C/190°C/190°C/190°C/190°C/190°C/190°C/200°C。

[0044] 本发明还提供了一种高环柔的HDPE再生料,按照上文所述的制备方法制得。

[0045] 进一步的,本发明还提供了一种HDPE管材,尤其是一种缠绕排水管,包括上文所述的HDPE再生料。

[0046] 本发明提供了一种HDPE再生料的制备方法,包括以下步骤:A)将挤出级HDPE回收料破碎,得到破碎料;B)将所述破碎料、交联剂和无机填料混合,进行挤出造粒,得到HDPE再生料;所述挤出级HDPE回收料中,HDPE的含量>90wt%;所述交联剂为芳香族交联剂和/或脂肪族类交联剂;所述破碎料、交联剂和无机填料的质量比为100:(0.01~0.05):(0.2~2.0)。与现有的技术相比,本发明提供的制备方法以回收的含10%其他塑料杂质的废旧聚乙烯小中空料为主要原料,采用化学修复手段来调控聚乙烯的分子量和流动性,以扩链的方式,提高了材料分子链段长度,赋予材料高柔韧性,提高冲击强度的机械性能,同时还解决了破碎料原料中杂质和主体塑料的相容问题,制备具有优异环柔性的缠绕管管材专用料。本发明通过改性扩大再生料的应用领域和应用价值在保护环境、节约能源,实现可持续发展方面具有重要的意义。

[0047] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种HDPE再生料、其制备方法及HDPE管材进行详细描述,但不能将其理解为对本发明保护范围的限定。

[0048] 实施例1

[0049] (1)将聚乙烯小中空料用水、清洗剂清洗,脱水干燥后破碎成大小相近的物料,得到粒度为6mm~20mm的聚乙烯破碎料;经检测所述聚乙烯破碎料的熔体流动指数为2g/10min。

[0050] (2)将0.5重量份的甲基丙烯酸缩水甘油和3重量份的滑石粉在高速搅拌机中充分搅拌40s,所述高速搅拌机的转速为35HZ;再加入100重量份步骤(1)得到的聚乙烯破碎料继续搅拌20s,得到混合料。

[0051] (3) 将步骤(2)得到的混合料在双螺杆挤出机中挤出造粒,温度为200℃,螺杆转速为300rpm,得到管材专用料。

[0052] 实施例2

[0053] (1) 将聚乙烯小中空料用水、清洗剂清洗,脱水干燥后破碎成大小相近的物料,得到粒度为6mm~20mm的聚乙烯破碎料;经检测所述聚乙烯破碎料的熔体流动指数为2g/10min。

[0054] (2) 将0.1重量份的氰脲酸三烯丙酯(TAIC)和0.3重量份的碳酸钙在高速搅拌机中充分搅拌40s,所述高速搅拌机的转速为35HZ;再加入100重量份步骤(1)得到的聚乙烯破碎料继续搅拌20s,得到混合料。

[0055] (3) 将步骤(2)得到的混合料在双螺杆挤出机中挤出造粒,温度为200℃,螺杆转速为300rpm,得到管材专用料。

[0056] 实施例3

[0057] (1) 将聚乙烯小中空料用水、清洗剂清洗,脱水干燥后破碎成大小相近的物料,得到粒度为6mm~20mm的聚乙烯破碎料;经检测所述聚乙烯破碎料的熔体流动指数为3g/10min。

[0058] (2) 将1重量份的邻苯二甲酸二烯丙酯(DOP)和2重量份的云母粉在高速搅拌机中充分搅拌40s,所述高速搅拌机的转速为35HZ;再加入100重量份步骤(1)得到的聚乙烯破碎料继续搅拌20s,得到混合料。

[0059] (3) 将步骤(2)得到的混合料在双螺杆挤出机中挤出造粒,温度为200℃,螺杆转速为300rpm,得到管材专用料。

[0060] 对本发明实施例1~3提供的管材专用料的各项性能进行测试,结果参见表1所示。

[0061] 表1本发明实施例1~3提供的管材专用料的各项性能数据

性能指标	单位	测试标准	结果		
			实施例 1	实施例 2	实施例 3
密度	g/cm ³	ASTM D1505	0.958	0.961	0.953
缺口冲击强度	KJ/m ²	ASTM D256	78.5	79.8	85.4
断裂伸长率	%	ASTM D638	52.3	69.6	85.7
拉伸强度	MPa	ASTM D638	28.6	27.4	29.8
弯曲强度	MPa	ASTM D790	23.1	22.1	24.3
弯曲模量	MPa	ASTM D790	905.7	898.4	952
熔融指数	g/10min	ASTM D1238	1.05	0.58	0.86

[0062] 由表1可知,本发明实施例1~3提供的制备方法得到的管材专用料具有超高韧性特点,同时具有较低的熔体流动指数,满足挤出加工的要求,可应用于管材、塑木等领域。

[0064] 另外,本发明实施例1~3提供的制备方法的主要原料都使用的是含有其它塑料杂质的回收废弃聚乙烯小中空料,通过技术手段解决了废旧聚乙烯材料复合组分的相容性,提高了其利用率。减少了固体废弃物对环境的污染,同时大大降低了生产成本,具有显著的经济和环保效益。

[0065] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人

员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。