

回收 PE 在微孔发泡板材中的应用

李海生

(河南省武陟县制鞋材料厂 454950)

摘要 对以废弃农膜、包装膜、复合膜等挤出、造粒而得到的回收 PE 颗粒在微孔发泡板材中的应用进行了研究,试验结果表明:采用适量的 NR 改性回收 PE 制作发泡板材比较合适;用乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EV A) 改性应选择氧化锌、硬脂酸锌和硬脂酸促进稳定剂体系(当 EV A 用量在 30% 以下时不加硬脂酸锌,而在 30% 以上时需加 1.2 份硬脂酸锌),而用 NR 改性则应选择三盐基硫酸铅、硬脂酸锌和硬脂酸促进稳定剂体系;当回收 PE 与 EV A 或 NR 并用时,偶氮二甲酰胺的用量在 8 份左右,过氧化二异丙苯的用量在 0.8 份以上为宜。

关键词 回收 PE、高聚物改性、促进稳定剂、微孔发泡板材

随着塑料产量的不断增加,塑料制品的使用日益广泛,塑料废弃物的数量也以惊人速度递增,严重污染了环境,已成为社会的一大公害。

由高压聚乙烯 (LDPE)、LDPE 与线形高压聚乙烯 (LLDPE) 或乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EV A) 制成的农膜、包装膜、复合膜、制品等废弃物所造成的社会污染,已引起人们的重视。有些国家投入大量人力、物力、财力对塑料废弃物的处理进行了研究。近年来各国处理塑料废弃物的方法主要有:化学分解法、光降解法、回收有机材料法、回收热能法、高分子反应法、淀粉填充生物降解制造农膜包装膜法等。根据我国实际情况,我们对各种方法进行综合评定后,认为废塑料作为原料重新使用既科学,又有经济效益。

我们对以废弃农膜、包装膜、复合膜等挤出、造粒而得到的回收 PE 颗粒在微孔发泡板材中的应用进行了研究,现将有关情况介绍如下。

作者简介 李海生,男,1955年1月出生。工程师,厂长。主要从事雪地靴系列制鞋材料等的研究与开发。已发表论文 1 篇,著书 1 部。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, I[#] 标准胶,云南河口产品; LDPE, 北京燕山石化公司产品; LLDPE, 熔融指数为 2, 大庆石化总厂产品; EV A, 北京有机化工厂产品; 回收 PE, 自制; 偶氮二甲酰胺 (发泡剂 AC), 开封化工总厂产品; 氧化锌, 广西柳州锌制品厂产品; 硬脂酸, 一级, 青岛红星化工厂产品; 硬脂酸锌, 郑州黄河化工厂产品; 三盐基硫酸铅, 河南新乡化工四厂产品; 过氧化二异丙苯 (交联剂 DCP), 江苏太仓化工厂产品

1.2 试验设备及测试方法

使用蒸汽加热开放式炼胶机和同步平板硫化机;性能测试按国家标准或相关标准进行。

1.3 工艺流程

工艺流程:回收颗粒、EV A 或 NR → 边角料压炼 → 助剂 → 出片 → 计量叠放 → 模压发泡 → 裁切

在 110°C 开炼机上加入回收颗粒、EV A 颜色母胶混炼至均匀后,加入已压炼好的微孔发泡边角料(压边角料时加入硬脂酸),压炼均匀后,加入各种助剂,按 0.8~1.0mm 厚度出片,再按模具尺寸的 98% 裁切生胶片,计量后将胶片叠放整齐放入模具中,在

165~ 170℃的平板硫化机上于 1.1MPa 压力下压制 5min,减压发泡成板材。模腔深度大于 8mm,交联发泡时间为 8min 以上。

2 结果与讨论

2.1 EVA、LDPE 和 NR 高聚物改性回收 PE 时不同配比的物性变化

EVA、LDPE 和 NR 高聚物改性回收 PE 不同配比的物性变化分别见表 1~ 3。从表 1 可见,随着高聚物 EVA 用量的增大,微孔发泡板材的压缩变形和拉伸强度均变化不大。

由此看出回收 PE 可以不加改性高聚物而直接用于制作微孔发泡板材。

从表 2 可见,随着 LDPE 用量的增大,微孔发泡板材的压缩变形和拉伸强度均变化不大,这与表 1 类似;而硬度和扯断伸长率变化较大。

从表 3 可见,随着 NR 用量的增大,压缩变形减小,密度增大,拉伸强度和扯断伸长率明显提高。由此看出,采用适量的 NR 改性回收 PE 制作微孔发泡板材是比较合适的。并且当 NR 的用量在 25~ 30 份时,从微孔发泡

表 1 回收 PE 与 EVA 不同配比的物性变化

项 目	回收 PE/EVA						
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	0/100
密度 / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.210	0.215	0.218	0.213	0.230	0.233	0.200
压缩变形 /%	25	24	24	23	22	24	16
拉伸强度 /MPa	0.24	0.25	0.27	0.26	0.27	0.24	0.22
扯断伸长率 /%	125	128	130	134	140	170	230
邵尔 A 型硬度 /度	55	52	50	47	45	45	42

注:基本配方为:回收 PE/EVA 100;氧化锌 2.5;硬脂酸 0.5;发泡剂 AC 7;交联剂 DCP 1.3;硬脂酸锌 0 (EVA 用量为 0~ 30 份时),1.2 (EVA 用量为 40~ 100 份时)。

表 2 回收 PE 与 LDPE 不同配比的物性变化

项 目	回收 PE/LDPE						
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	0/100
密度 / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.210	0.208	0.207	0.205	0.204	0.203	0.201
压缩变形 /%	25	25	26	27	26	29	27
拉伸强度 /MPa	0.24	0.24	0.26	0.27	0.28	0.22	0.26
扯断伸长率 /%	125	126	127	128	128	130	135
邵尔 A 型硬度 /度	55	56	57	59	60	61	63

注:基本配方为:回收 PE/LDPE 100;氧化锌 2.2;硬脂酸 0.8;硬脂酸 0.3;发泡剂 AC 8;交联剂 DCP 1.5

表 3 回收 PE 与 NR 不同配比的物性变化

项 目	回收 PE/NR					
	100/0	90/10	85/15	80/20	75/25	70/30
密度 / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.210	0.220	0.240	0.250	0.255	0.260
压缩变形 /%	25	24	23	22	20	18
拉伸强度 /MPa	0.24	0.25	0.27	0.30	0.32	0.35
扯断伸长率 /%	125	128	135	140	160	170
邵尔 A 型硬度 /度	55	50	47	45	42	38

注:基本配方为:回收 PE/NR 100;硬脂酸 1.5;三盐基硫酸铅 1.6;硬脂酸 0.5;发泡剂 AC 6.5;交联剂 DCP 1.4

板上裁切下来的边角料经破碎后,可以填充 125~200 份而并不影响其物性,压缩变形等还能得到改善。

2.2 促进稳定剂的不同并用体系对发泡工艺的影响

氧化锌、硬脂酸锌、三盐基硫酸铅、碳酸锌和硬脂酸钡等是橡塑微孔发泡板材的促进剂和塑料的稳定剂,可以降低交联剂 DCP 和发泡剂 AC 的分解温度。几年的生产实践证明:EV A, LDPE, LLDPE, NR 二元或多元并用,其体系和配合比例不同,所使用的促进稳定剂及其配比也是不同的。只有在高聚物材料及其配合比例确定后,再选定 3 种促进稳定剂,找出交联剂 DCP 发泡剂 AC 的最佳配合比例和匹配温度、时间关系才行。

我们首先确定回收 PE/EV A 为 80/20 回收 PE/NR 为 80/20 两种配合体系,再选择促进稳定剂及其配比关系。

2.2.1 回收 PE/EVA 的促进稳定剂配合

回收 PE/EV A 的促进稳定剂采用氧化锌、硬脂酸锌和硬脂酸三者并用比较合适。以促进稳定剂总量与发泡剂 AC 之比为 1:(2.2~2.5)。发泡剂 AC 交联剂 DCP 的交联发泡温度在 160~165℃ 为标准,氧化锌用量从 0.5 份逐渐增加到 2.5 份,于定时定压下,将发泡温度从 155℃ 逐渐升至 185℃,结果发现发泡温度在 175℃ 以上时,发泡剂 AC 基本分解,发气量基本不变,因此取 (175±2)℃ 的温度比较合理。然而由于我厂的锅炉只能保证在 160~165℃ 供汽,单用氧化锌作促进稳定剂难以实现工业化生产。硬脂酸锌对发泡剂 AC 也能起促进稳定剂的作用,单用时发泡温度比单用氧化锌的提高了 3~4℃。当氧化锌用量为 2.5 份时,将硬脂酸锌从 0.5 份逐渐增加到 2.0 份,发泡板材的压缩强度和拉伸强度提高,密度下降,发泡交联温度从 175℃ 下降到 162℃ (见表 4)。由此看出这两种促进稳定剂具有协同效应;加入硬脂酸锌后既可使炼胶和脱模工艺得到改善,又节省

了脱模剂。

表 5 示出了回收 PE/EV A 为 80/20 氧化锌用量为 2.5 份时,硬脂酸钡、硬脂酸钙等促进稳定剂与硬脂酸锌在相同用量时的性能比较。从表 5 可见,3 种稳定剂的板材密度相差不大。从切断面看出,使用硬脂酸锌时,泡孔致密,表面平整光滑;使用硬脂酸钙和硬脂酸钡时,泡孔大小不均,表面粗糙,尤其是采用硬脂酸钡的微孔板材断面,大孔较多,因此后两者的物理性能均不如硬脂酸锌。

表 4 氧化锌和硬脂酸锌用量对性能的影响

项 目	编 号			
	1	2	3	4
氧化锌用量 /份	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸锌用量 /份	0.5	1.0	1.5	2.0
密度 / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.315	0.283	0.260	0.210
压缩强度 /MPa	0.17	0.16	0.19	0.19
拉伸强度 /MPa	0.23	0.24	0.26	0.27
发泡交联温度 / $^{\circ}\text{C}$	175	168	165	162

表 5 3 种稳定剂对发泡板材性能的影响

项 目	硬脂酸锌	硬脂酸钙	硬脂酸钡
密度 / $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.210	0.215	0.190
压缩强度 /MPa	0.19	0.17	0.18
拉伸强度 /MPa	0.27	0.18	0.20
扯断伸长率 /%	140	128	135
发泡交联温度 / $^{\circ}\text{C}$	162	164	161

2.2.2 回收 PE/NR 的促进稳定剂配合

若将在回收 PE/EV A 的并用体系中所使用的氧化锌、硬脂酸和硬脂酸锌促进稳定剂体系用在回收 PE/NR 中,则微孔板材到处起泡,难以成型。若采用三盐基硫酸铅、硬脂酸锌和硬脂酸促进稳定剂体系,则回收 PE/NR 微孔板材发泡正常,工艺稳定,物性良好,密度适宜。而三盐基硫酸铅、氧化锌、硬脂酸三者并用组成的促进稳定剂体系也能达到上述效果,关键是两种组合的助剂与发泡剂 AC 的比例要达到 1:2.6 以上,此时发泡剂 AC 交联剂 DCP 的分解温度及交联匹配温度可在 140℃ 以上任意调节,交联时间能

够降至 3min左右。多种比例能够形成多种发泡剂 AC交联剂 DCP的交联发泡温度和时间。因此不同工厂、不同设备条件可选用不同的比例进行生产,从而降低能耗,提高生产效率。

2.3 发泡剂 AC用量对发泡板材物性的影响

在回收 PE/EVA和回收 PE/NR均为 80/20的配合体系中,当氧化锌和硬脂酸锌的总量与发泡剂 AC之比为 1:2.5时(其它不变),发泡剂 AC从 3份开始增加,每次增加 1份进行交联发泡。随着发泡剂 AC用量的增大,微孔板材的密度迅速减小,板材尺寸增大。当发泡剂 AC用量达到 7~9份时,密度减小平缓,板材尺寸不再变化。从各项物性看,拉伸强度和压缩强度均下降。可以看出,发泡剂 AC用量在 8份左右比较适宜。

通过长期生产实践证明,在微孔发泡板材的配方中,凡从微孔发泡板材上裁下的边角料重新掺用量在 200份以下时,发泡剂、促进稳定剂的用量和比例不需要变化,就可以生产出稳定的发泡板材,物化性能稍有提高。当掺用量在 200份以上时,每增加 100份边角料,需再增加 1.5份发泡剂 AC,而促进稳定剂必须改变,即在原用三盐基硫酸铅、硬脂酸锌体系生产的微孔板材上裁下的边角料,只能用在氧化锌和硬脂酸锌为促进稳定剂的配方中,而用氧化锌、硬脂酸锌体系生产的微孔板边角料必须用在三盐基硫酸铅、硬脂酸锌体系的配方中,硬脂酸用量以每 100份边角料中加入 1份为宜。由于微孔发泡板材的交联度在 70%~80%之间,还有部分高聚物和促进稳定剂残存在边角料中,如果掺用边角料在 200份以上时,这部分促进稳定剂比例增大,不改变体系就难以生产出合乎质量要求的微孔板材。

2.4 交联剂 DCP用量对发泡板材物性的影响

回收 PE与 EVA或 NR并用,在达到熔点时,粘度及各项力学性能突然下降,发泡时所形成的泡孔壁几乎没有强度。当加入 0.5~0.7份交联剂 DCP时,微孔板材发泡后急剧收缩,交联密度下降,发泡剂 AC产生的气体全部逃逸,难以制成微孔板材;当交联剂 DCP用量达到 0.8~0.9份时,其发泡性能得到改善;当交联剂 DCP用量增加到 1.0~1.2份时,密度开始增大,拉伸强度、压缩强度及硬度等各项物性均得到改善,微孔板材的泡孔均匀,板面平整,压制流动性能较好。如果在配方中加入 100~200份微孔边角料,交联剂 DCP用量增加到 1.4份时,交联度能够保证在 70%~85%,所制成的微孔板材的各项物理性能均较好,发泡温度及时间范围最宽。

3 结论

(1)回收 PE颗粒实际上是 LDPE, LLDPE和 EVA等高聚物经过二次加工的产物。采用回收 PE所生产的微孔板材,其拉伸强度、抗撕裂性、耐磨性及粘性、弹性、密度等均优于 LDPE/EVA并用所生产的微孔板材,并且炼胶和交联发泡的时间较短,流动性好,合格率高。

(2)促进稳定剂的选择应视回收 PE的改性高聚物品种及其比例而定。如采用 EVA改性,应选择氧化锌、硬脂酸锌和硬脂酸促进稳定剂体系;若采用 NR改性,则选择三盐基硫酸铅、硬脂酸锌、硬脂酸促进稳定剂体系。

(3)采用回收 PE生产微孔板材,可使废弃物变为原料重新使用,裁下的边角料也可再利用,实现了废弃包装膜、复合膜、农膜及制品的循环回收,既减轻了环境污染,又节省了原料,明显地降低了成本。