

回收寶特瓶再製三層寶特瓶新技術

林焯章¹ 陳嘉勳¹ 彭新志² 關旭強²、官振豐³ 陳嘉良¹

¹遠東科技大學材料科學與工程系

²遠東科技大學能源與工程系

³遠東科技大學電腦應用工程系

EPA-101-U1U4-04-005

摘要

臺灣每年回收高達 10 萬噸以上廢寶特瓶，約為 45 億支寶特瓶，廢寶特瓶再生碎片 60% 以上應用於紡絲纖維製品，抽絲成布 Bottle to Fiber 為再生環保紗；下階段「Bottle to Bottle」在歐美國家已是趨勢，因此，本研究開發熱澆道型共射成型技術、回收 PET 改質技術，將改質非食品級回收 PET 包覆在中間層，以回收寶特瓶再製三層寶特瓶採用 30~50% 回收寶特瓶，提昇回收 PET 瓶到瓶環保目標。

關鍵詞：共射熱澆道、瓶到瓶、多層瓶胚

一、前言及研究目的

PET 瓶自 1974 年由美國杜邦公司開發成功以來，由於其優良的透明性(透光性達 90%)、霧度低、光澤度高，機械強度高、耐疲勞強度大、達 40MPa，耐化學腐蝕、衛生性能好、成型容易、成本低等優點，廣泛應用於軟性飲料、日用化學、調味佐料、試劑醫藥等包裝瓶市場。

目前臺灣每年回收高達 10 萬噸以上廢寶特瓶，約為 45 億支寶特瓶，廢寶特瓶再生碎片 60% 以上應用於紡絲纖維製品，抽絲成布 Bottle to Fiber 為再生環保紗；回收寶特瓶的另一個發展趨勢，則是「重返前世」一經由同樣的回收處理步驟後，重新拉胚吹瓶、再製成飲料用的寶特瓶。從傳統「Bottle to Fiber」到「Bottle to Bottle, B to B」，多樣化的回收 PET 再製商品，正代表台灣的環保觀念和技術發展，逐漸邁向另一個里程碑。為了確保 B to B 食品安全，對於回收物料的潔淨度和純粹度要求，會較「Bottle to Fiber」更嚴格。「Bottle to Bottle」在歐美國家已是趨勢。

共射出成型使用傳統模具搭配共射出機即可開發出成品，因射出機成本高約 50%~100%，這方面的研究開發並未引起市場的注意；隨著綠色環保塑料回收再生議提抬頭，將回收料或功能性塑料以共射方式生產的成型品，陸續見諸於市場應用。近年來，多層 PET 啤酒瓶逐年成長引起各方研究熱點，Kortec 公司在美國 NPE2003 橡塑展上展示了一種 144 腔的“Ultra”共射出模具，和加拿大 Husky 公司的射出機搭配，生產碳酸飲料瓶用的多層瓶胚，產量為 35000 支/hr；K2007 德國橡塑展加拿大 Husky、法國 Sidel、日本 ASB、日本 Kirin、美國 Kortec，Graham、義大利 Sipa 均推出塑料啤酒瓶方案，Modern Plastics 雜誌預測，未來 3~10 年全世界有 1%~3% 的啤酒改用 PET 包裝，2005 年約有 3000 億支啤酒使用量，預估僅啤酒瓶一項每年有 90 萬噸 PET 成長需求，目前美國啤酒廠 Miller 公司、日本 Kirin 啤酒、丹麥 Carlsberg 公司、荷蘭 Heineken 公司保持小量使用 PET 啤酒瓶的水準，世界啤酒釀造巨頭 Anheuser-Busch 公司也有 3% 左右的啤酒包裝在使用 PET 啤酒瓶的包裝，在運動場和音樂廳

等對於飲料消費價格不是太敏感的場合，PET 包裝啤酒都有比較好的銷售，在韓國，PET 瓶啤酒已占到啤酒消費市場的 15%，這也是到目前為止 PET 瓶裝啤酒最成功的市場推廣應用；PET 瓶在軟飲料及礦物質水方面的包裝已經得到了很成功及廣泛的應用，但是，對於氧敏感性及光敏感性的產品（如啤酒、果汁以及冰紅茶等）的 PET 包裝容器的研究進展卻是比較緩慢，PET 啤酒瓶市佔率不到 3%，主要是 PET 阻氧性不佳及成本因素。

熱澆道型共射機構是新進共射出發展方向，主因是傳統共射出機在多模穴成型無法確保每模有相同履歷，市場上，雙色機佔有率比共射出機多，亦是熱澆道型共射機構開發另一因素，熱澆道型共射機構，其用意是將雙料匯流設計在熱澆道之澆口處，以確保每一模穴有相同射出履歷，傳統共射出成型機共射出機構在射嘴，多模穴瓶胚（如 32, 64, 96, 144 等）無法達成每模穴 3 多層結構穩定性，透過本研究開發熱澆道型三層共射出模具，將共射出機共射機構移到熱澆道之澆口，如此每個模穴均具備共射之功能，且熱澆道共射機構貼近模穴，可確保每模穴有相同共射出成型履歷，射出機採用傳統雙色機，搭配開發之熱澆道型薄層共射出模具，即可達成量產型 3 層 PET 瓶製程設備。

本研究以回收寶特瓶再製三層寶特瓶新技術，提出多重位置控制共射熱澆道系統，主動控制 A,B 逆止及 B 層同心圓特性，應用於回收寶特瓶再製三層寶特瓶，開發三層 28g 瓶胚模具、3 位置控制雙氣缸共射熱澆道、主動式針閥熱澆道設計 A/B 料止逆、3 氣壓源(5/7/10bar)控制針閥位置主動式針閥、600ml 五爪瓶模等自主技術，架構回收 PET 三層瓶技術之瓶到瓶產業鏈，預期開發回收料 30~50% 之三層環保瓶。

二、研究方法

射出機：L 型 100T 雙色機；A 層螺桿直徑 28mm 射出量 70g，B 層螺桿直徑 18mm 射出量 18g。

模具：1 穴 3.7mm 肉厚 28g 之 PET 瓶胚。針閥式熱澆道系統，3 點溫控，熱板 1 點，共射熱澆道 2 點；共射熱澆道。

塑料：吹瓶級 PET，B 料為市面回收 PET 酯粒，擴鏈劑 ADR。

針閥位置控制器：雙汽缸多重位置控制，3 點位置控制。

吹瓶機：嘉明手動吹瓶機。

瓶模：五爪 600ml 鋁模，耐磨牙口。

三、結果與討論

1. 回收 PET 擴鏈特性

瓶級 PET 的本質黏度（Intrinsic Viscosity, IV 值）約 0.70~0.85，經射出、吹瓶、回收、造粒均會降低 PET 之分子量、本質黏度 IV、物性，鑒於回收 R-PET 熔融強度下降，會造成三層 PET 瓶胚成型時，中間層 R-PET 會有指影不穩定、內層易突穿到外層不穩定現象，因此，研究執行之初即討論 R-PET 增黏技術與吹瓶級 PET 新料比較，依據雙螺桿造粒後 R-PET 改質膠粒，量測本質黏度 IV 與熔融指數 MI 數據如表 2 所示，瓶級 PET 新料之本質黏度 IV 值約 0.71，經回收系統重新造粒後 R-PET 酯粒本質黏度 IV 僅約 0.58，熔融指數則由 29.4 g/10min@285°C，2.16kg 提昇至 70g/10min@285°C，2.16kg；由於回收 R-PET 之本質黏度 IV 下降 MI 上升造成物性較差，因此經 ADR 擴鏈改質後，添加 0.2%，0.4%，

0.6%ADR 後，本質黏度 IV 值由原 0.58，提昇至 0.58, 0.60, 0.62，添加 1%ADR 後，本質黏度 IV 值上升至 0.73，比 PET 新料之本質黏度 IV 值還高，已落入瓶級 PET 材料範圍，說明可由擴鏈改質技術提昇 R-PET 物性。

R-PET 回收造粒狀況如圖 1 所示，從圖中可看出，R-PET 熔融張力低、熔融指數(melt index)MI 高、本質黏度 IV 低，因此在造粒過程中 PET 熔體下垂狀況明顯，為提昇 R-PET 熔融張力，添加擴鏈劑造粒狀況如圖 1 所示，從圖中明顯看出 R-PET 出模口有明顯模口膨脹現象(die swell)，熔融張力提昇，挺度高。

為比較說明剪切黏度與各材料特性比較，瓶級 PET 新料與 R-PET+0.2~1%ADR 剪切黏度曲線比較如圖 2 所示，從圖中可看出，新料 PET 在剪切率 100 sec^{-1} 以上有最高之黏度，且呈現明顯之牛頓區，黏度剪切致稀性較低；R-PET 黏區曲線與 PET 雷同，呈現明顯之牛頓區，但剪切黏度均低於 PET；R-PET 添加 ADR 後，在剪切率 100 sec^{-1} 以下，黏度明顯隨 ADR 含量愈高而愈大，黏度剪切致稀性遠高於 PET 及 R-PET，添加 1%ADR 以上，黏度明顯與 PET 還高。

表 1. 變化 A, B 射速與延遲時間之共射瓶胚成型條件表

Delay (t ₀)	0				0.5				1			
	1.5%	5%	10%	30%	1.5%	5%	10%	30%	1.5%	5%	10%	30%
B 射速												
A (t _A)	5	5.2	5.1	4.5	4.9	4.8	4.8	4.9	4.9	5	5	4.9
B (t _B)	7.1	3.8	2.0	0.6	6.7	3.6	1.9	0.6	7	3.8	1.9	0.5
t ₀ +t _B	7.1	3.8	2.0	0.6	7.2	4.1	2.4	1.1	8.0	4.8	2.9	1.6

Delay (t ₀)	2				3				4			
	1.5%	5%	10%	30%	1.5%	5%	10%	30%	1.5%	5%	10%	30%
B 射速												
A (t _A)	5.1	5	5	5	5	5	5	5	4.7	4.8	4.7	4.9
B (t _B)	6.9	3.7	1.9	0.5	7.3	3.7	1.9	0.5	7.4	3.7	1.9	0.5
t ₀ +t _B	8.9	5.7	3.9	2.6	10.3	6.7	4.9	3.6	11.4	7.7	5.9	4.6

LA=30mm, LB=25mm, A 射速 2%

表 2. R-PET 改質量測本質黏度 IV 與熔融指數 MI 數據

	IV (dL/g)	MI (g/10min@285°C, 2.16kg)
CB608	0.71	29.4
R-PET	0.58	70.0
R-PET+0.2%ADR	0.58	66.8
R-PET+0.4%ADR	0.60	47.2
R-PET+0.6%ADR	0.62	39.5
R-PET+1%ADR	0.73	3.6



圖 1. R-PET 回收與 R-PET 添加擴鏈劑造粒狀況

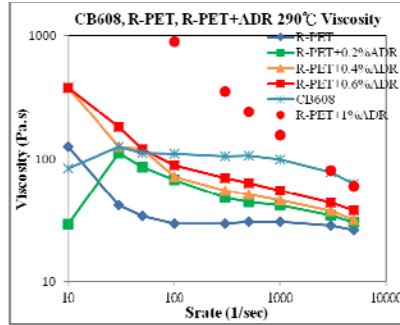


圖 2. 瓶級 PET CB608 新料與 R-PET+0.2~1%ADR 剪切黏度曲線比較

2.A,B 料射速、延遲時間與 ABA 三層結構

探討 A,B 射速與延遲時間對 CB608/R-PET/CB608 穩定三層瓶 ABA 結構成型視窗，設定 A 料：行程 $L_A=30\text{mm}$ ，射速 2%， t_A 充填時間約 4.7~5.1s；B 料：行程 $L_B=25\text{mm}$ ，射速 1.5, 5, 10, 30%， t_B 充填時間 0.58~7.4s；延遲時間： t_0 時間 0, 0.5, 1, 2, 3, 4s，合計 24 組成型條件，三層瓶編碼代號：CRC，詳如表 1，24 組成型條件完成之 28g 瓶胚與 600ml 三層瓶如圖 3 所示，圖中瓶胚排列由左而右表 B 射速 30%, 10%, 5%, 1.5%，由前到後表延遲時間 $t_0=0, 0.5, 1, 2, 3, 4\text{s}$ 之順序，從圖中可清楚看出，照片左下角明顯是 BAB 結構（B 射速較快、延遲時間較短， t_B 、 t_0 較小），且 B 料往牙口集中，非食品級 B 料在外層不是本研究之目標，表 1 中有 5 個是 BAB 結構，以表格背景塗灰表示；其餘大部分是 ABA，實驗結果顯示，A 料充填時間 t_A 約 5 秒，延遲時間加 B 料充填時間 t_0+t_B 在 2.5s 以下均是 BAB 結構，如表 1 藍色圖示，當 $(t_0+t_B) > t_A/2$ 均是 ABA 結構，說明本研究開發設備有很好三層瓶成型視窗。



圖 3. A,B 射速與延遲時間成型之瓶胚，由左而右 B 射速 30%, 10%, 5%, 1.5%，由前到後 $t_0=0, 0.5, 1, 2, 3, 4\text{s}$ 。

3.A,B 料射出行程與 B 層厚度分佈

為探討 CB608/R-PET/CB608 三層瓶 R-PET 含量範圍，設計 B 料射出行程有 20, 40, 60mm 三個等級；為一併探討不同 B 料對 B 層含量之影響，設計 A 料有：PET CB608、R-PET；B 料有：PET CB608、

R-PET、R-PET+0.4%ADR，依據 A, B 料材質選用設計 4 組三層瓶結構（全新料三層瓶 CCC、回收三層瓶 CRC、全回收三層瓶 RRR、回收改質三層瓶 CAC）；包含 4 組三層瓶結構、3 組 B 層料量，合計 12 組成型條件，其中 RRR 三層瓶結構在 B 料量 60mm 時射出不穩定（代碼 RRR_B60），瓶胚未列入討論，研究主要是開發回收 PET 三層瓶（代碼 CRC），為清楚掌握材料對三層瓶成型與特性之影響，故 11 組成品一併討論。

接下來探討回收三層瓶 CRC 回收含量之影響，為降低實驗數量，三層瓶身裁切後約 150mm 量測 5 點觀察 B 料分佈，以光學顯微鏡 OM 觀察回收三層瓶 CRC_B20, CRC_B40, CRC_B60 在瓶口 NO2 三層結構如圖 5 所示，瓶底 NO4 結構三層結構如圖 6 所示，從圖中可看出，隨著 B 料含量增加，B 層厚度亦增加；由光學顯微鏡 OM 圖鐘標示各層厚度，繪製於圖中，討論 CRC_B20 結構，三層厚度分佈 0.285~0.351 mm (258~351 μm)，回收三層瓶 FDA 要求與食品接觸至少要 25 μm 新料 PET，以避免回收 PET 微量有害物質滲透出來，B 層厚度百分比約 21~28%，平均 B 層厚度百分比 23.6%，厚度差異在 $\pm 5\%$ 以內，內層新料厚度分佈在 93~151 μm ，滿足 25 μm 之法規需求；CRC_40 結構，三層厚度分佈 284~331 μm ，內層新料厚度分佈在 103~149 μm ，B 層厚度百分比約 30~39%，平均 B 層厚度百分比 34.96%，厚度差異在 $\pm 5\%$ 以內；CRC_60 結構，三層厚度分佈 240~339 μm ，內層新料厚度分佈在 86~115 μm ，B 層厚度百分比約 36~46%，平均 B 層厚度百分比 40%，厚度差異在 $\pm 5\%$ 以內。



圖 4. 不同三層瓶結構及 B 層料量成型之瓶胚由左而右 B 射出行程 20, 40, 60mm，由前到後 CCC, CRC, RRR, CAC 三層瓶。

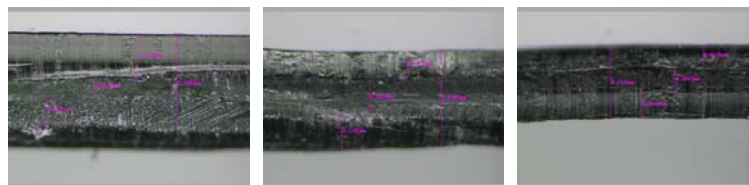


圖 5. 回收三層瓶 CRC_B20, CRC_B40, CRC_B60 瓶口 NO2 結構。

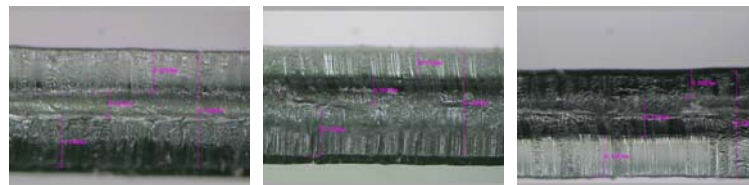


圖 6. 回收三層瓶 CRC_B20, CRC_B40, CRC_B60 瓶底 NO4 結構。

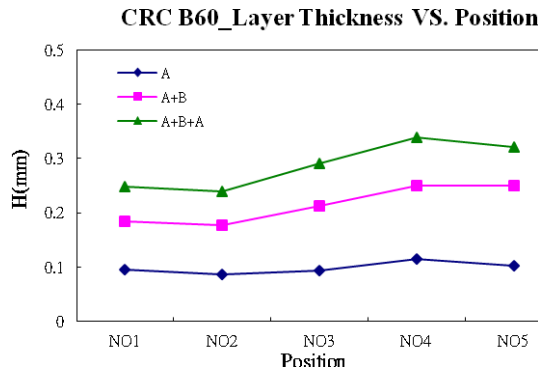


圖 7. 回收三層瓶 CRC_B60 三層結構分佈。

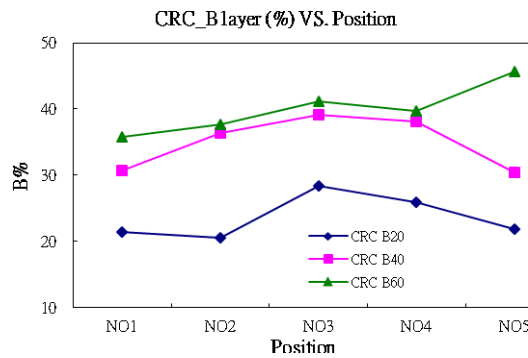


圖 8. 回收三層瓶 CRC_B20, CRC_B40, CRC_B60 三層結構 B 層厚度百分比分佈。

4.A,B 料射出行程與 B 層厚度分佈

不同材質組合三層瓶物性評估區分以光學透光率及霧度評估三層瓶透明度，及食品溶出實驗確認回收三層瓶是否符合溶出實驗標準（高錳酸鉀消耗量 10 ppm 以下、重金屬量（以鉛計）1 ppm 以下），在三層瓶透明度方面，以光學濁度計/霧度計依 ASTM D1003 標準量測不同三層瓶之透光率(Light Transmission)與霧度(Haze)；不同三層瓶穿透率與波長關係如圖 9 所示，全新料三層瓶 CCC 平均透光率約 88%，與不同 B 層含量變化不大，至於透光率與波長關係，短波長透光性略差，但對全新三層瓶 CCC 透光率與波長差異不大，在回收三層瓶 CRC 平均透光率約 84.1~87.3%，僅比全新三層瓶略降 0.7~3.9%，B 層含量愈大透光率愈低，符合預期，短波長透光率較差，全新料三層瓶胚與回收三層瓶胚在透光性有些差異，但經吹瓶延伸後，透光率提升使兩者差異變小，在全回收三層瓶 RRR 平均透光率約 84.7~85.6%，比回收三層瓶 CRC 略差，在回收改質三層瓶 CAC 平均透光率約 75.8~82.1%，是本次實驗透光率最差之三層瓶，B 層含量愈大透光率愈低，改質 R-PET 與新料三層瓶界面使透光率降低。

在全新料三層瓶 CCC、回收三層瓶 CRC、全回收三層瓶 RRR、回收改質三層瓶 CAC 霧度與波長之關係如圖 10 所示，在霧度表現方面，短波長霧度較大且與 B 層含量變化差異較透光率明顯，在 B20 含量下，不同三層瓶霧度順序：回收改質三層瓶 CAC(7.4%) >全回收三層瓶 RRR(4.2%)>全新料三層瓶 CCC(2.7%)>回收三層瓶 CRC(2.3%)，不同材質三層瓶會使霧度上升。

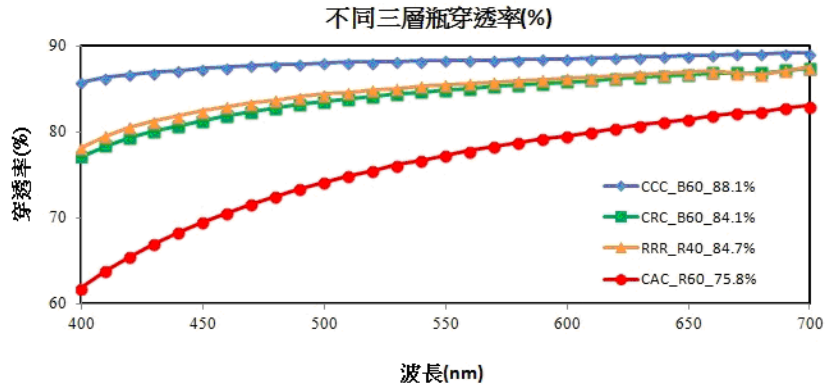


圖 9. 不同三層瓶穿透率與波長關係

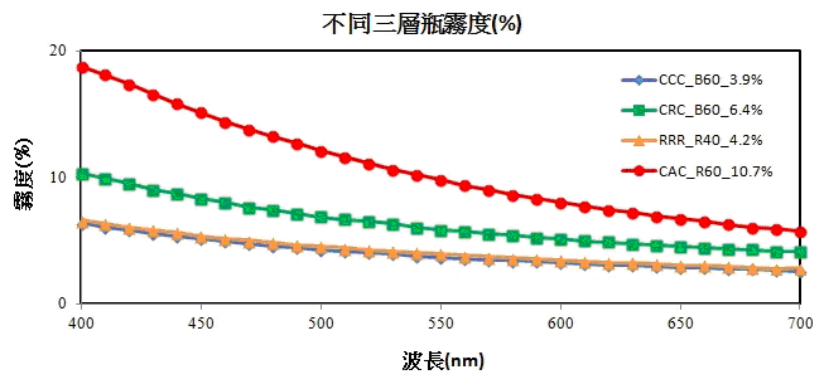


圖 10. 不同三層瓶霧度與波長關係

四、結論

1. 瓶級 PET 新料之本質黏度 IV 值約 0.71，經回收系統公司重新造粒後 R-PET 酯粒本質黏度 IV 值僅約 0.58，因此經擴鏈劑 ADR 改質後，添加 0.2%、0.4%、0.6% ADR 後，本質黏度 IV 值由原 0.58，提昇至 0.58、0.60、0.62，添加 1% ADR 後，本質黏度 IV 值上升至 0.73，比 PET 新料之本質黏度 IV 值還高，已落入瓶級 PET 材料範圍，說明可由擴鏈改質技術提昇 R-PET 物性。
2. 在三層瓶 A、B 射速與延遲時間對 ABA 層結構實驗方面，CB608 作 B 層材料部分，設定 B 延遲時間各為 0.5、1.5、2.5 秒之 3 組成型條件，A 射速固定為 0.5%（射出時間約 4~6s），B 射速變化 1%、2%、5%、8%、15%（射出時間約 6~1s），當 B 延遲時間 0.5 秒時，B 射速愈慢，B 料集中於瓶底，瓶底 B 層厚度愈厚；B 射速愈快，在 A 射出完成前即（B 射速 5% 以上）停止射出，B 料集中於瓶口，瓶底 B 層厚度愈薄，在瓶底均為 ABA 結構。
3. 在回收三層瓶 CRC 回收含量實驗方面，設計三組 B 料含量，四組三層瓶結構（全新料三層瓶 CCC、回收三層瓶 CRC、全回收三層瓶 RRR、回收改質三層瓶 CAC），合計 12 組成型條件，依 B 料含量，可控制 B 層平均厚度分佈 23.6、34.9、40%，最高 B 層平均厚度分佈 40%，B 層厚度百分比約 36~46%，厚度差異在 ±5% 以內，內層新料厚度分佈在 86~115 um，滿足回收三層瓶 FDA 要求與食品接觸至少要 25um 新料 PET 需求。
4. 在三層瓶透光率與霧度評估方面，全新料三層瓶 CCC 平均透光率約 88%，回收三層瓶 CRC 平均

透光率約 84.1~87.3%，僅比全新三層瓶略降 0.7~3.9%，短波長透光性略差，與 B 層含量變化不大，說明本研究開發之回收三層瓶有良好之透光率。

5. 本研究成功開發回收 PET 含量 40% 以上之回收 PET 三層瓶，以本研究開發回收三層瓶取代目前 PET 新瓶，可減少 40% 寶特瓶新料使用量，以台灣每年約 10 萬噸寶特瓶用量，可減少 4 萬噸 PET 新料減量使用，對比目前可口可樂於 2010 年在中國大陸使用 10% 符合 FDA 回收 PET 料，本研究更符合 PET 新料源頭減量與材料回收再使用之環保目標。

參考文獻

- [1] US Patent 4657496-Hot-runner mold for injection molding.
- [2] US Patent 7527490 Coinjection molding apparatus and related hot-runner nozzle.
- [3] US Patent 7244484-Multilayered package with barrier properties.
- [4] Lin, K.C., Chen, C.H., Peng, H.C., Kuan, C.F., Kuan, H.C., "Experimental and Simulation of PET Injection Stretch Blow Molding of a 600ml bottle", IEEE 3CA 2010, p. 573-576, (2010)
- [5] 林焜章、陳嘉勳、彭新志、官振豐、關旭強、陳嘉良，「多重位置控制熱澆道於回收三層瓶」，2012 高分子研討會，中原大學，(2012)