

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.013

聚氯乙烯/粉煤灰复合材料加工特性及性能研究

高小磊¹,薛平¹,贾明印¹,张志平²,吴天致²

(1. 北京化工大学机电工程学院,北京 100029; 2. 滨州蓝之业新材料有限公司,山东滨州 256600)

摘要:研究了粉煤灰粒径以及粉煤灰填充量对聚氯乙烯(PVC)/粉煤灰复合材料物料流动特性和力学性能的影响。结果表明,填充粒径为18 μm 粉煤灰的PVC/粉煤灰复合材料的流变性优于填充粒径为48 μm 粉煤灰的PVC/粉煤灰复合材料,利用粒径18 μm 的粉煤灰制备的PVC/粉煤灰硬质板材的弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度分别比粒径48 μm 的提高13%,11.2%和36.2%,利用粒径18 μm 的粉煤灰制备的PVC/粉煤灰发泡板材的弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度分别比后者提高27.2%,36.3%和50.3%。此外,粉煤灰质量分数为30%时PVC/粉煤灰复合材料的流动性较好,易加工成型。

关键词:聚氯乙烯;粉煤灰;加工特性;力学性能

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0060-05

Study on the Processing Characteristics and Properties of PVC/Fly Ash Composites

Gao Xiaolei¹, Xue Ping¹, Jia Mingyin¹, Zhang Zhiping², Wu Tianzhi²

(1. Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Binzhou Lansery New Material Co. Ltd., Binzhou 256600, China)

Abstract: The relationships between the fluidity of powder, plate bending capacity and grain diameter of fly ash, type of PVC, different contents of fly ash in PVC/fly ash composites was studied. The results shows that comparing with that filled with fly ash whose grain diameter is 48 microns, the liquidity of PVC resin filled with fly ash whose grain diameter is 18 microns is better, the flexural strength, flexural modulus and impact strength of hard board are increased by 13%, 11.2%, 36.2%, the flexural strength, flexural modulus and impact strength of foam board are increased by 27.2%, 36.3% and 50.3%. Besides, the liquidity of composite is better and easy to process, when the mass fraction of fly ash is 30%.

Keywords: PVC; fly ash; processing characteristic; mechanical property

聚合物中的矿物填料对基体材料具有增强作用,近年来,关于添加填料提的聚合物力学性能、电学性能、热学性能、光学性能和加工特性的研究得到了人们的广泛关注。人们都在寻求新的路线来提高复合材料的性能,并尽可能地降低材料成本。粉煤灰是一种球形颗粒形状、质量轻、化学性质稳定、耐高温并且价格十分低廉的无机填料,主要来自火力发电厂,是煤渣燃烧后所排放出来的细灰状残留物,主要成分为 SiO_2 , Al_2O_3 及 Fe_2O_3 等。粉煤灰通过污染周边大气和倾倒废料时侵占大量的土地面积来对环境造成严重的污染^[1]。我国是产煤大国,随着能源工业的快速发展,粉煤灰的排放量日益增加,引起了一系列安全处理和利用的问题^[2]。

目前国内外尚无粉煤灰规模化高附加值应用模式,国际处理粉煤灰的方式是填埋或者堆放,这些方法对于解决污染源毫无帮助,并且占用大量土地。

部分建材企业对粉煤灰的利用仅仅局限于混凝土、砌块、高速路基等低附加值的产业,其消耗量极小,利用率低,远不能解决日益加重的粉煤灰问题;此外,废旧塑料的利用也不尽人意,多数被用于管道及轮胎。因此,如何大量利用粉煤灰等固体废料,使其变成高附加值的产品具有长远的意义。从经济和商业的角度来看,利用粉煤灰作为聚合物复合材料中填充物是非常重要的。粉煤灰活性高,易进行表面改性,因此经表面处理后与树脂有较好的界面结合,能达到改善树脂性能和降低成本的目的^[3];粉煤灰用于制备树脂基复合板,符合国家废弃物资源化的政策。有研究者曾指出粉煤灰和聚合物之间的相容性非常好,但是加工时物料对于螺杆的磨损情况比

联系人:薛平,研究员,主要研究新材料的成型设备及技术等

收稿日期:2015-09-20

较严重^[4]。宇平等^[5]研究发现,填充粉煤灰可以显著改善 PVC 聚合物流动性,且填充量达到 40 份时达到最高值。粉煤灰的改性^[6-10]可以提高复合板材的力学性能并使聚合物的热稳定性大幅提高。笔者重点研究了 PVC/粉煤灰复合材料的流动加工特性,以及粉煤灰的添加对复合材料及其产品力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

粉煤灰粉料:粒径为 48 μm 和 18 μm ,大唐电厂;

PVC 树脂粉:7 型 (S-800),5 型 (S-1000),齐鲁石化公司;

成核剂:轻质碳酸钙,青州宇信钙业股份有限公司;

复合铅盐热稳定剂:SH-101 型,淄博塑化实业有限公司;

发泡剂:AC-180,淄博华星塑料助剂厂;

发泡调节剂:ZB-530,淄博华星塑料助剂厂;

工业白油:10-15,天津市红山石油化工有限公司;

抗冲击改性剂:CPE-135A,淄博华星塑料助剂厂;

加工改性剂:ACR-401,山东瑞丰高分子材料股份有限公司。

1.2 仪器及设备

高速混合机:SHR-25A 型,张家港三兴江帆机械厂;

锥形双螺杆挤出机:SJZ-45/90 型,上海金纬橡塑机械厂;

型材成型辅机:SY-120 型,上海金纬橡塑机械厂;

共挤出机:SJ-30 $\times$ 25 型,上海金纬橡塑机械厂;

万能力学试验机:XWW-20 型,承德市金建检测仪器有限公司;

转矩流变仪:ARES-G2 型,TA 公司。

1.3 试样制备

(1) 基材的制备。

将不同粒径的粉煤灰粉料经干燥和活化处理后与一定量的硬脂酸以及硅烷偶联剂在加热到 100℃ 的高速混合机内高速搅拌排出水分,之后,排入低速混机内低速搅拌至 40℃ 左右冷却备用。随

后,将混合好的粉料加入锥形双螺杆挤出机进行挤出,从下料口到硬质模具部分,机筒温度设置为 158~162℃,160~165℃,165~170℃,170~175℃,165℃(合流芯),170~175℃(模具 4 区温度相同),挤出芯材为硬质复合材料板;或者从下料口到微发泡模具部分,机筒温度分别为 160~161℃,160~165℃,165~170℃,175℃,165℃(合流芯),175℃(模具 4 区温度相同),挤出芯材为发泡复合材料板。

(2) 试样的制备。

将混配好的丙烯酸酯类橡胶体与丙烯腈-苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物 (ASA) 的面层包覆材料置入共挤出机中,经锥形双螺杆挤出机挤出的 PVC 基材在微发泡模具的共挤流道中与共挤出机挤出的包覆料表面相容,形成包覆层。共挤得到的制品经冷却、牵引、切割后,得到包覆 ASA 的发泡 PVC 板材试样。将混配好的 ASA 的面层包覆材料置于共挤出机中,经锥形双螺杆挤出机挤出的 PVC 基材在硬质模具的共挤流道中与共挤出机挤出的包覆料表面相容,形成包覆层。共挤得到的制品经冷却、牵引、切割后,得到包覆 ASA 的硬质板材试样。

1.4 性能测试与结构表征

弯曲性能按照 GB/T 9341-2000 测试,弯曲速率为 10 mm/min;

流变性能按照 ASTM D2538-2002 测试,转速为 50 r/min,测试温度为 190~210℃;

冲击性能按照 GB/T 21189-2007 测试。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰粒径对 PVC/粉煤灰复合材料加工性能的影响

通过研究粉料在加工过程中的流动性可从另一方面反映其对板材性能的影响。当粉煤灰质量分数为 30% 时,PVC/粉煤灰发泡复合材料的转矩-时间曲线如图 1 所示,其中 PVC 型号为 7 型。

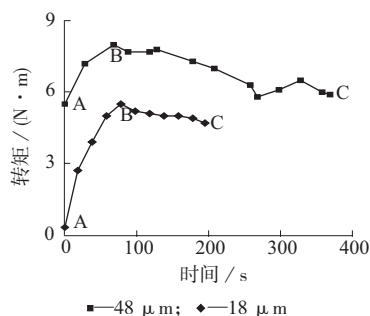


图 1 粉煤灰粒径对 PVC/粉煤灰复合材料流动性性能的影响

由图 1 可知,粉煤灰质量分数为 30% 时,填充

粒径为 18 μm 粉煤灰的粉料最大转矩比填充粒径为 48 μm 粉煤灰的粉料低 29% 左右,平衡转矩低 20%。这是由于一定程度上,活化粉煤灰颗粒越小,与 PVC 树脂的共混结构越紧密。图中,AB 段为熔融段,BC 段为熔体输送段,此时粉料已经融化,转矩降低并趋于平稳。此外,两条曲线熔融段时间基本一致,但填充粒径为 48 μm 粉煤灰的曲线熔体输送段有更多波折,时间更长,这是由于粉煤灰颗粒更大,粉煤灰颗粒之间与粉煤灰和被树脂包覆的颗粒之间的摩擦力更大所致。

2.2 粉煤灰填充量对 PVC/粉煤灰复合材料加工性能的影响

同一试验条件下,使用粒径为 18 μm 粉煤灰填充 7 型 PVC,不改变配方体系中其它物料的填充量,仅改变粒径为 18 μm 粉煤灰的填充量,得到图 2 的转矩-时间曲线。

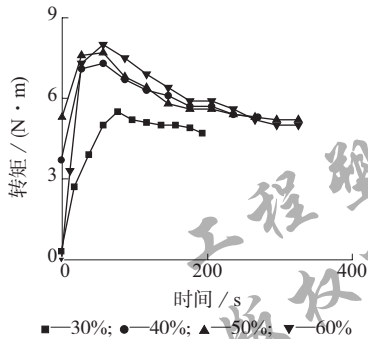


图 2 不同粉煤灰填充量的 PVC/粉煤灰复合材料转矩-时间曲线

由图 2 可知,随着粉煤灰含量的增加,不同区段的转矩也随之提高,平衡转矩也在不断增大。产生上述现象的原因是粉煤灰与 PVC 的共混结构并没有达到最大填充体积系数,颗粒之间的树脂能够形成连续相,随着粉煤灰含量的增加,使树脂缠绕分子链越来越大,此时转矩主要是克服分子链之间的缠绕,因此,转矩在逐渐提高^[5]。但当填充的质量分数达到 60% 相对于填充的质量分数为 50% 时,最大转矩及平衡转矩不随填充量增加发生明显的变化。PVC 树脂之间的缠绕链逐渐被破坏,树脂之间的联系被过多的粉煤灰所打破,塑化不理想,此时转矩主要用于克服粉煤灰颗粒之间的摩擦力,粉煤灰颗粒与被树脂包覆的颗粒之间的摩擦力以及被树脂包覆的颗粒之间的摩擦力。在实际加工中容易出现材料塑化程度较差,无法通过塑化段的阻隔段,导致大量物料通过反流槽回流,极易对螺杆反流槽区域产生严重的磨损。

在同一试验条件下使用粒径为 18 μm 粉煤灰

填充 5 型 PVC,不改变发泡配方体系中其它物料的填充量,将 7 型 PVC 换成 5 型 PVC,改变粉煤灰的填充量,得到转矩-时间曲线如图 3 所示。

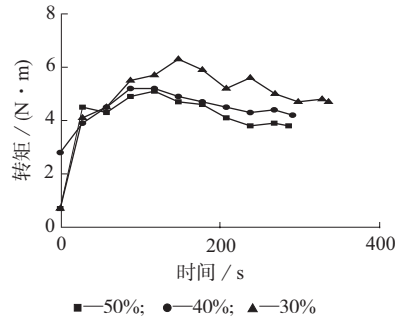


图 3 不同粉煤灰填充量的 PVC/粉煤灰复合材料转矩-时间曲线

由图 3 可知,5 型 PVC 树脂的平衡转矩随着粉煤灰填充量的升高不断降低。这是由于在树脂发泡的情况下,5 型 PVC 树脂之间的缠绕链更容易被打破,分散相被打破,熔体的流动更多的是去克服颗粒之间的摩擦力,而不是克服分子链之间的缠绕,导致 PVC 的转矩不断降低^[6]。相对于图 1,可明显得出粉煤灰质量分数为 30% 的 5 型 PVC 树脂的扭矩稍高于 7 型 PVC 树脂的扭矩,这是由于 5 型 PVC 树脂分子质量相对更加集中,塑化性能更加优异,但实际生产中发泡效果并不理想。

2.3 粉煤灰粒径对 PVC/粉煤灰复合材料力学性能的影响

同一试验条件下,7 型硬质 PVC 板材中粉煤灰质量分数为 60%,不改变配方体系中其它物料的填充量,仅改变粉煤灰的粒径,制成 140 mm×25 mm 的面层为 ASA 的硬质复合材料板材。同上,制备粉煤灰质量分数为 30%,尺寸与硬质板相同的面层为 ASA 的发泡板材。经测试,弯曲破坏载荷、弯曲强度、弯曲弹性模量与冲击强度见表 1。

表 1 粉煤灰粒径对板材弯曲性能的影响

粉煤灰 粒径/ μm	板材 类别	弯曲破坏 载荷/N	弯曲强 度/MPa	弯曲弹性模 量/MPa	冲击强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
48	硬质	2 595	16.1	1 890	5.8
	发泡	3 406	20.9	1 461	6.4
18	硬质	2 916	18.2	2 102.1	7.90
	发泡	4 333	25.6	1 991.3	9.62

由表 1 可知,填充粒径为 18 μm 粉煤灰的发泡板材与硬质板材的最大载荷明显高于填充粒径为 48 μm 粉煤灰的同类型复合材料板材,并且其所能承受的最大形变量更大。由表 1 可知,相比于填充粒径为 48 μm 粉煤灰的硬质板材,填充粒径为 18 μm 粉煤灰的硬质板材弯曲强度提高 13%,

弯曲弹性模量提高 11.2%, 冲击强度提高 36.2%。相比于填充粒径为 48 μm 粉煤灰的发泡板材, 填充粒径为 18 μm 粉煤灰的发泡板材弯曲强度提高 27.2%, 弯曲弹性模量提高 36.3%, 冲击强度提高 50.3%。这是由于当粉煤灰颗粒较小时, 粉煤灰颗粒能够与 PVC 共混结构更加密实, 其分子结构更加稳定, 韧性更加优异。图 4 为不同粒径的粉煤灰制得 PVC/粉煤灰硬质复合材料板内粉煤灰分布的 SEM 照片。由图 4 可见, 相对于粒径为 48 μm 粉煤灰, 粒径为 18 μm 粉煤灰在硬质复合材料板中的粒径更小且更加均匀, 因此粉煤灰颗粒填充增强 PVC 树脂的效果更加优异。

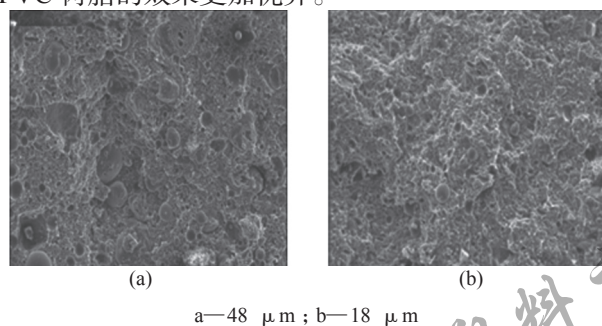


图 4 不同粒径的粉煤灰制得 PVC/粉煤灰硬质复合材料板内粉煤灰分布的 SEM 照片

2.4 粉煤灰填充量对 PVC/粉煤灰复合材料力学性能的影响

相同条件下, 保持硬质配方体系中其它物料的填充量不变, 仅改变粒径为 18 μm 粉煤灰的填充量, 制得面层包覆 ASA 硬质板。图 5 为粉煤灰填充量对 PVC/粉煤灰硬质复合材料板弯曲性能影响。图 6 为粉煤灰填充量对 PVC/粉煤灰硬质复合材料板冲击强度影响。

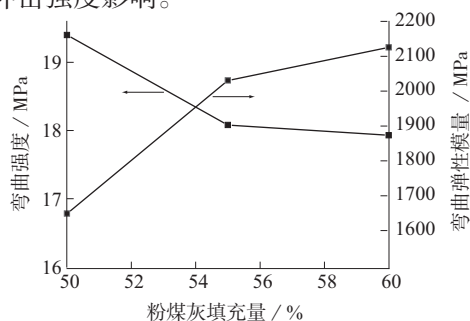


图 5 粉煤灰填充量对 PVC/粉煤灰硬质复合材料板弯曲性能影响

由图 5 可知, 板材的弯曲强度随粉煤灰填充量的提高总体上呈下降趋势。改性后粉煤灰对复合材料的强度有一定的提高作用, 当质量分数分别为 60% 和 55% 时, 板材弯曲强度变化不明显; 当质量分数为 60% 时, 板材弯曲强度较质量分数为 50%

时下降了 7.3%, 而板材弯曲弹性模量随粉煤灰填充量的增加呈现上升趋势, 当粉煤灰质量分数为 60% 时, 在考察范围内, 板材具有最好的弯曲弹性模量, 较质量分数为 50% 时高 22%。当粉煤灰质量分数为 55% 时, 板材的综合性能最好。由图 6 可见, 随着粉煤灰填充量的增加, 板材冲击强度逐渐降低, 当粉煤灰的质量分数从 50% 提高到 60% 时, 板材的冲击强度降低了 11.6%。

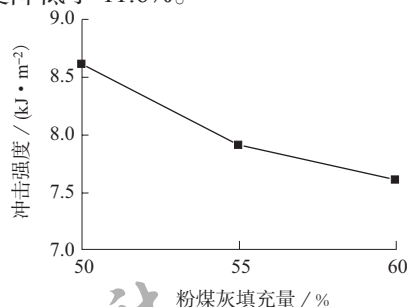


图 6 粉煤灰填充量对硬质 PVC 板材冲击强度的影响

3 结论

(1) 随着粉煤灰粒径的降低, PVC 树脂的流变性能得到改善, 物料黏度降低, 从而降低生产过程中的转矩。当粒径为 18 μm 粉煤灰质量分数为 30% 时 7 型 PVC 发泡料最适宜加工生产。

(2) 粉煤灰粒径降低有利于提高板材的力学性能, 并且对于发泡板材力学性能的提高更为明显。利用粒径 18 μm 的粉煤灰制备的 PVC/粉煤灰硬质板材的弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度分别比粒径 48 μm 的提高 13%, 11.2% 和 36.2%, 利用粒径 18 μm 的粉煤灰制备的 PVC/粉煤灰发泡板材的弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度分别比粒径为 48 μm 的提高 27.2%, 36.3% 和 50.3%。粒径为 18 μm 粉煤灰质量分数为 60% 的 PVC/粉煤灰硬质复合材料板材弯曲强度较高, 生产成本较低, 但是韧性稍差。

参考文献

- [1] Parvaiz M R, Mohanty S, Nayak S K, et al. Polyetheretherketone (PEEK) composites reinforced with fly ash and mica[J]. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2010, 9(1):25-41.
- [2] 蓝凤祥. 世界聚氯乙烯工业技术进展 (1999 ~ 2000)[J]. 聚氯乙烯, 2001(3):1-17.
Lan Fengxiang. Progress in world PVC industry(1999 ~ 2000)[J]. Polyvinyl Chloride, 2001(3):1-17.
- [3] Garg B K R, Singh U. Utilization of flyash as filler in HDPE / fly ash polymer composites: A review[J]. International Journal of Applied Engineering Research, 2012, 7(11):1 485-1 493.

- [4] 杨忠久. 影响锥形双螺杆挤出机磨损的因素与延缓磨损方法[J]. 国外塑料, 2005(5):37-41.
Yang Zhongjiu. Factors affecting the wear of conical twin screw extruder and the method of delaying wear[J]. Foreign Plastics, 2005(5):37-41.
- [5] 宇平, 章于川. 聚氯乙烯/粉煤灰复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料助剂, 2013(4):31-34.
Yu Ping, Zhang Yuchuan. Study on preparation and properties of PVC/fly ash composites[J]. Plastic Additives, 2013(4):31-34.
- [6] 谢卫革, 罗康碧, 李沪萍, 等. 高填充型粉煤灰/PVC复合材料的制备[J]. 中国有色冶金, 2014(1):67-71.
Xie Weiping, Luo Kangbi, Li Huping, et al. Preparation of PVC composite materials with high filled fly ash[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014(1):67-71.
- [7] 孙立梅, 陈占勋. 高聚合度聚氯乙烯树脂及其加工, 改性的研究进展[J]. 聚氯乙烯, 2003(1):1-6.
Sun Limei, Chen Zhanxun. Research progress of high degree of polymerization of polyvinyl chloride resin and its processing[J]. Polyvinyl Chloride, 2003(1):1-6.
- [8] 唐忠锋, 王继虎, 陈有双, 等. 活化粉煤灰/NR复合材料的制备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2009(10):611-614.
Tang Zhongfeng, Wang Jihu, Chen Youshuang, et al. Study on preparation and properties of activated fly ash/NR composites[J]. Rubber Industry, 2009(10):611-614.
- [9] 张京友, 许志东. S-500型低聚合度PVC树脂的开发研究[J]. 聚氯乙烯, 2010(9):12-15.
Zhang Jingyou, Xu Zhidong. Development of S-500 type low degree of polymerization PVC resin[J]. Polyvinyl Chloride, 2010(9):12-15.
- [10] 李宝智. 粉煤灰的特性、结构及在材料中的应用[J]. 粉煤灰综合利用, 2005(5):41-42.
Li Baozhi. Characteristics, structure and application of fly ash in polymer materials[J]. Comprehensive Utilization of Fly Ash, 2005(5):41-42.

高桥石化聚醚 GPOP-H45Y 产品达国际领先水平

高桥石化专利项目——降低聚合物多元醇苯乙烯残留单体技术广泛运用在该公司聚醚 GPOP-H45Y 产品的实际生产中, 产品达到了国际领先水平。

国家质量监督检验检疫总局和环境保护部颁布《乘用车车内空气质量评价指南》国家标准后, 一些知名汽车生产厂商要求各供应商对有害挥发物质的源头加以追溯和控制。

高桥石化生产的聚醚 GPOP-H45Y 是汽车座椅的主要大宗原料, 也是车内醛类和苯乙烯的主要来源之一。该公司核心客户先后对 GPOP-H45Y 产品中的醛含量、苯乙烯残留量提出了改进目标。为了满足客户需求, 高桥石化立即组织科研人员成立课题组立项研究。经过反复试验后, 科研人员终于掌握了降低聚合物多元醇有害挥发物质的新技术, 使 GPOP-H45Y 产品中的甲醛含量、乙醛含量、丙烯醛含量以及苯乙烯残留量全部达到了客户要求。

今年以来, 高桥石化将该项科研成果应用于聚醚 GPOP-H45Y 生产中, 其产品内在质量大幅提高且稳定性更好, 制备出的汽车内饰更加绿色环保, 得到了客户的充分认可。投放市场后的 GPOP-H45Y 产品, 经济效益明显提高, 在国际市场中具有更强的竞争力。(雅式橡塑网)

金发科技定制聚丙烯新牌号在茂名石化试产成功

茂名石化公司战略合作伙伴广州金发科技公司定制的聚丙烯新牌号 PPH-MM18-S 于近日在茂名石化化工分部试产成功。首次试产约 500 t, 由金发科技公司一次性采购完毕。据悉, 合作成功后, 金发科技公司对该定制牌号的远期需求量约 1 万 t/a。

今年以来, 国际原油价格大幅下跌, 化工产品内需不足, 导致国内的树脂生产和销售遇到极大的挑战。对此, 茂名石化公司沉着应对, 冷静分析化工产品的市场需求状况, 不断优化产品结构, 积极开发适销对路的新产品, 探索新产品

开发销售新路径。2015 年 4 月, 茂名石化与广州金发科技公司达成合作开发新产品的共识。7 月, 金发科技公司发来定制产品的正式联络函, 期望利用茂名石化自销化工新产品 MM20-S 粉料为基料, 加入专用助剂包, 定制一款满足其产品质量指标要求的新牌号聚丙烯。

茂名石化公司当机立断, 认为这种合作开发方式不仅可达到共赢的目标, 并且具有较强的示范意义。茂名石化公司与金发科技公司对合作方案进行了深入的论证, 多次在广州和茂名召开这一合作牌号的开发协调会, 商谈合作事宜, 解决合作中存在的困难。经过双方的共同努力, 一致达成了合作开发聚丙烯 PPH-MM18-S 的意向, 拟定了《定制产品合作书》。

茂名石化销售中心负责人认为, 这一产品的开发成功, 不仅标志着茂名石化新产品研发、产品销售开辟了定制合作的新模式, 取得新的突破。更为重要的是, 这也标志着茂名石化从“卖产品”到“卖服务”的转变走出了坚实的一大步, 同时标志着茂名石化与金发科技公司定制新产品开发合作新模式获得成功, 对茂名石化新产品开发和销售具有里程碑式的意义。(慧聪塑料网)

年产 16 万 t 瓶级再生聚酯切片项目 落户鹰潭高新区

浙江龙一再生资源有限公司 16 万 t/a 瓶级再生聚酯切片项目已落户鹰潭高新区。

瓶级再生聚酯切片项目是龙一公司引进瑞士和德国聚酯再生固相聚合技术, 经过先进的工艺流程对废旧聚酯瓶进行加工, 获得可重新用于食品包装的新聚酯瓶切片。落户高新区的 16 万 t/a 瓶级再生聚酯切片项目总投资约为 10 亿元, 一期建设计划形成 5 万 t 的再生聚酯切片、3 万 t 纯净切片的生产规模。(工程塑料网)