

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.007

PVC 异型材回收再利用的研究

徐冬梅¹, 李金亮¹, 曾长春²

(1. 徐州工业职业技术学院, 徐州 221140; 2. 徐州同创塑业有限公司, 徐州 221006)

摘要: 用正交试验设计的方法研究了稀土复合热稳定剂、乙烯-乙酸酯共聚物 (EVAC)、轻质 CaCO_3 以及聚氯乙烯 (PVC) 异型材废料用量对 PVC 复合材料性能的影响。结果表明, 轻质 CaCO_3 用量为复合材料缺口冲击强度的主要影响因素, PVC 异型材废料用量是拉伸强度的主要影响因素。考虑缺口冲击强度要求, 最佳配比为稀土复合热稳定剂 3.5 份, EVAC 13 份, 轻质 CaCO_3 8 份和 PVC 异型材废料 35 份。

关键词: 聚氯乙烯异型材废料; 稀土复合热稳定剂; 乙烯-乙酸酯共聚物; 正交试验

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0030-04

Recycling of PVC Profiles

Xu Dongmei¹, Li Jinliang¹, Zeng Changchun²

(1. Xuzhou College of Industry Technology, Xuzhou 221140, China; 2. Xuzhou Tongchuang Plastic Industry Co. Ltd., Xuzhou 221006, China)

Abstract: By using orthogonal experiment design method, the effects of the amounts of rare earth heat stabilizer, ethylene-vinyl acetate copolymer (EVAC), precipitated calcium carbonate, PVC profiles scraps on the properties of the composites were discussed. The results show that the usage of precipitated calcium carbonate is the key factor to notched impact strength of the composite, the usage of PVC profiles scraps is the key factor to tensile strength. According to the request of notched impact strength, the optimum formulation is heat stabilizer 3.5 phr, EVAC 13 phr, precipitated calcium 8 phr and PVC profiles scraps 35 phr.

Keywords: PVC profiles scraps; rare earth heat stabilizer; EVAC; orthogonal experiment

塑料门窗异型材是以聚氯乙烯 (PVC) 树脂为基体, 加入热稳定剂等添加剂混合后挤出成型的。在 PVC 异型材挤出过程中, 因质量调试、故障处理、正常开停车等各种原因会出现大量废料。同时, 门窗生产过程中也会产生大量的边角废料。这些初次废料如不进行回收利用, 会影响企业的经济效益; 如回收利用不当, 则会影响异型材的质量^[1]。如果混入废旧塑料中, 作为二次甚至多次回收料进行回收, 很容易形成诸如卤化氢、卤代酚、二恶英和呋喃类等易腐蚀、有毒害的含卤化合物^[2]。针对以上问题, 笔者将生产过程中产生的 PVC 异型材废料经粉碎后适量加入异型材新料中, 用以生产 PVC 异型材, 以达到对废弃物回收利用的目的, 实现节能减排。以正交试验的方法研究了稳定剂、填充剂、增韧剂以及异型材废料间配方的优化, 并分析了它们对实验结果的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC: SG-5, 中国石化青岛炼化化工有限责任公司;

丙烯酸酯类共聚物 (ACR): LS-01, 山东瑞丰高分子材料股份有限公司;

乙烯-乙酸酯共聚物 (EVAC): 扬子石化-巴斯夫有限责任公司;

稀土复合热稳定剂: JX-308L, 河北精信化工集团有限公司;

轻质 CaCO_3 : 石家庄市明星活性钙厂;

精炼石蜡: 中国石油天然气股份有限公司;

硬脂酸 (Hst): 市售;

PVC 异型材废料: 徐州恒华型材厂。

1.2 仪器及设备

真空干燥箱: DZF-6210 型, 上海贺德实验设备有限公司;

开放式炼塑机: SK-160 型, 无锡市第一橡塑机械有限公司;

模压机: QLB-25D/Q 型, 无锡市第一橡塑机械有限公司;

万能制样机: TWZY-24 型, 吉林省泰和试验机

联系人: 徐冬梅, 副教授, 主要研究方向为高分子材料加工与改性
收稿日期: 2013-04-12

有限公司;

数位冲击试验机:GT-7045-MDL型,高铁科技股份有限公司;

塑料电子万能试验机:AI-7000LA型,高铁科技股份有限公司。

1.3 试样制备

将 CaCO_3 在真空干燥箱中烘干后,与配方中的各组分搅拌均匀后在开放式炼塑机上进行塑炼,辊筒温度 140°C ,塑炼 2~3 min 后下片,在模压机上模压成型,用万能制样机制得标准试样。模压条件为温度 180°C ,压力 10 MPa,工艺为预热 10 min—施压—排气—压制 5 min—排气—压制 2 min—冷却至 80°C 。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 在室温下测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 正交试验设计及结果

固定 PVC,ACR,石蜡,HSt 的用量分别为 80,7,2,2.5 份,以稀土复合热稳定剂用量(A),EVAC 用量(B),轻质 CaCO_3 用量(C)和 PVC 异型材废料用量(D)作为影响因素,制定因素水平表,如表 1 所示。并选择正交表 $L_9(3^4)$ 安排实验方案,考察复合材料缺口冲击强度和拉伸强度的变化情况,结果见表 2、表 3。

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素				份
	A	B	C	D	
1	2	5	8	20	
2	3.5	9	12	35	
3	5	13	16	50	

表 2 正交试验方案及缺口冲击强度结果¹⁾

序号	水平				缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	20.9
2	1	2	2	2	23.0
3	1	3	3	3	18.7
4	2	1	2	3	22.5
5	2	2	3	1	20.5
6	2	3	1	2	29.9
7	3	1	3	2	15.0
8	3	2	1	3	24.7
9	3	3	2	1	22.2
K_1	20.9	19.5	25.2	21.2	
K_2	24.3	22.7	22.6	22.6	
K_3	20.6	23.6	18.1	22.0	
R	3.7	4.1	7.1	0.6	

注:1) K_i 为 i 水平下的均值;R 为极差。

表 3 正交试验方案及拉伸强度结果

序号	水平				拉伸强度 / MPa
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	41.3
2	1	2	2	2	82.5
3	1	3	3	3	54.2
4	2	1	2	3	58.5
5	2	2	3	1	56.6
6	2	3	1	2	57.5
7	3	1	3	2	50.3
8	3	2	1	3	51.6
9	3	3	2	1	44.1
K_1	59.3	50.0	50.1	47.3	
K_2	57.5	63.6	61.7	63.4	
K_3	48.7	51.9	53.7	54.8	
R	10.6	13.6	11.6	16.1	

由表 2 可以看出,4 个因素的极差 R 排序为 $C > B > A > D$,即对复合材料缺口冲击强度影响最大的因素是轻质 CaCO_3 用量,优化配方组合为 A2B3C1D2,即稀土复合热稳定剂 3.5 份,EVAC 13 份,轻质 CaCO_3 8 份和 PVC 异型材废料 35 份。经验证,所得优化配方体系的缺口冲击强度为 25.8 kJ/m^2 ,拉伸强度为 56.2 MPa。

由表 3 可以看出,4 个因素的极差 R 排序为 $D > B > C > A$,即对复合材料拉伸强度影响最大的因素是 PVC 异型材废料用量,最小的因素是稀土复合热稳定剂用量。优化配方组合为:A1B2C2D2,即稀土复合热稳定剂 2 份,EVAC 9 份,轻质 CaCO_3 12 份,PVC 异型材废料 35 份。经验证,所得优化配方体系的拉伸强度为 76.8 MPa,缺口冲击强度为 19.8 kJ/m^2 。

2.2 稀土复合热稳定剂对复合材料性能的影响

稀土复合热稳定剂的作用在于稀土有机化合物中的稀土阳离子和 PVC 链上的氯离子之间具有很强的配位作用,能有效抑制 PVC 链上活泼氯的脱除反应,从而达到稳定材料性能的目的^[3]。保证了 PVC 成型过程中的热稳定性,在实验过程中表现为无变色分解等现象。图 1 示出稀土复合热稳定剂用量对复合材料性能的影响。由图 1 可知,随着稀土复合热稳定剂用量的增加,复合材料的缺口冲击强度先升高后降低,而拉伸强度则表现为先缓慢再快速下降。变化的拐点出现在稀土复合热稳定剂用量为 3.5 份左右。稀土金属离子的较大离子半径使它与配方中的有机物和无机物形成各种各样的配位体或螯合物,增加了分子间的相互作用力,对 PVC 起到了增容增韧的作用。但用量增大到 3.5 份左右时缺口冲击强度出现了下降趋势,可能是因为过量的

稀土复合热稳定剂成为了填充剂,造成了基体树脂的缺陷,加速了材料破坏,导致性能下降。

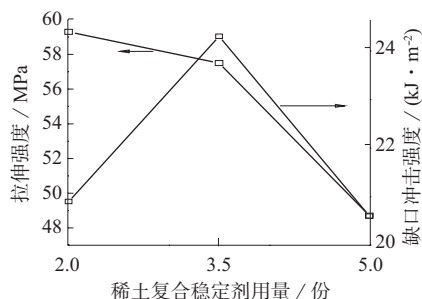


图1 稀土复合热稳定剂用量对复合材料性能的影响

2.3 EVAC 用量对复合材料性能的影响

图2示出EVAC用量对复合材料性能的影响。由图2可知,随着EVAC用量增加,复合材料的缺口冲击强度逐渐升高,而拉伸强度先升高后降低。这是由于EVAC在体系中形成的剪切带、银纹与适量的空穴能吸收能量,从而有利于复合材料冲击性能的提高^[5]。EVAC用量较少时复合材料拉伸强度增加,是由于EVAC共混改性的PVC具有较好的加工性能,有利于各组分的分散和混合,有效减少各组分分散程度不一致带来的缺陷,导致拉伸强度增大。随着EVAC用量的继续增大(超过9份),其孔穴化程度增大,导致拉伸强度降低。

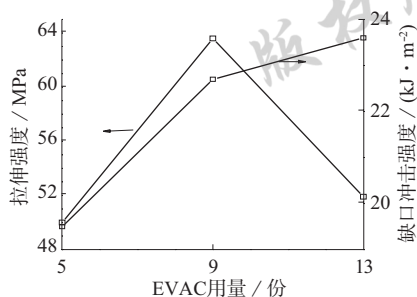


图2 EVAC用量对复合材料性能的影响

2.4 轻质CaCO₃用量对复合材料性能的影响

图3示出轻质CaCO₃用量对复合材料性能的影响。由图3可知,随着CaCO₃用量的增加,复合材料的缺口冲击强度呈现整体下降趋势,而拉伸强度先升高后降低。这是由于未改性的轻质CaCO₃与基体的界面粘结较差,且粒子容易团聚,在基体中的分散性不好,相当于基体中的缺陷,且在填料粒子的周围存在应力集中,加速了材料的破坏,导致复合材料性能下降^[6]。而CaCO₃填充量较低时(10份),复合材料的拉伸强度出现了升高,可能是由于少量的填充有助于促进基体与助剂间分散均匀,减少了缺陷和应力集中。

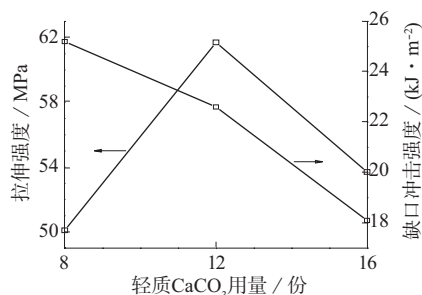


图3 轻质CaCO₃用量对复合材料性能的影响

2.5 PVC异型材废料用量对复合材料性能的影响

图4示出PVC异型材废料用量对复合材料性能的影响。由图4可知,复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度随着废料用量的增加呈现先升高后降低趋势。前者是因为废料(初次)中具有增韧的组分,且在成型过程中经历了高温剪切,分子链部分断链,分子量降低,产生了一定的增塑效应,导致缺口冲击强度随着初次废料用量的增加而增加,但当掺混的初次废料用量超过一定量(35份)后,多余的部分则成为填充剂分散在复合体系中,填充剂的分散性及其与PVC树脂间界面性能导致复合体系中产生不同程度的缺陷,造成缺口冲击强度下降。后者可能是因为废料在高温剪切和磨粉后,部分分子链断裂降解的同时存在着交联,少量添加时可以促使体系拉伸强度提高,但当用量高到一定值时(超过35份),新旧体系形成两相界面,导致拉伸强度降低^[7]。

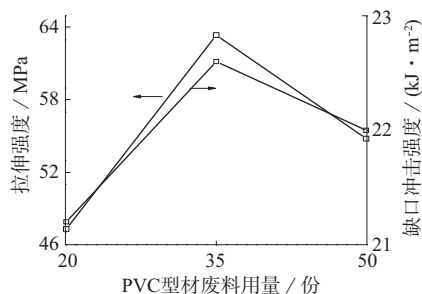


图4 PVC异型材废料用量对复合材料性能的影响

3 结论

(1) 设计配方时,正交试验设计法较快地找到了各因素对复合材料性能的影响情况:轻质CaCO₃用量为冲击性能的主要影响因素,PVC异型材废料用量是拉伸强度的主要影响因素。

(2) PVC异型材废料可以用于异型材的干混料中,用量控制在35份左右可以保证异型材的使用。这不仅降低了生产成本,更减少了废弃物的排放。

(3) 结合GB/T 8814-2004中要求异型材缺口冲击强度不低于20 kJ/m²要求,得出最佳配方为

稀土复合热稳定剂 3.5 份, EVAC 13 份, 轻质 CaCO_3 8 份和 PVC 异型材废料 35 份。

参考文献

- [1] 杨忠久. PVC 型材的混料及其操作规程 [J]. 聚氯乙烯, 2009, 37(7):17-20.
Yang Zhongjiu. Blending of PVC profiles and its operation procedures [J]. Polyvinyl Chloride, 2009, 37(7):17-20.
- [2] 杨世祥. 含卤废旧塑料回收利用的研究进展 [J]. 中国环境管理, 2009(3):35-39.
Yang Shixiang. Chemical reaction engineering principles on conversion of waste plastic into oil products [J]. China Environment Management, 2009(3):35-39.
- [3] 西鹏, 李青山. 稀土复合稳定剂在 PVC 塑料门窗型材中的应用 [J]. 中国稀土学报, 2000, 20(5):481-484.
Xi Peng, Li Qingshan. Application of RE-4 rare earth composite stabilizer in profiles of plastic windows and doors [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2000, 20(5):481-484.
- [4] 郑德, 庄和宽, 肖伟平, 等. 稀土稳定剂对 PVC 的作用机理及其在型材中的应用 [J]. 新型建筑材料, 2001(7):7-9.
Zheng De, Zhuang Hekuan, Xiao Weiping, et al. The application and the mechanism of rare earth stabilizers in PVC profiles [J]. New Building Materials, 2001(7):7-9.
- [5] 曾仁强, 余乃梅. PVC/EVA 共混体系的增韧机理 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1999, 38(6):884-888.
Zeng Renqiang, Yu Naimei. The toughening mechanism of PVC/EVA blends [J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 1999, 38(6):884-888.
- [6] 潘顺龙, 容敏智, 章明秋. 碳酸钙填充聚合物复合材料的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2001, 29(12):47-49.
Pan Shunlong, Rong Minzhi, Zhang Mingqiu. Advance in researches of calcium carbonate filled polymer composites [J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(12):47-49.
- [7] 卫爱民, 陈晓霞. PVC 门窗的应用及其材料改性技术的研究 [J]. 门窗, 2007(5):39-43.
Wei Aimin, Chen Xiaoxia. Application of PVC plastic doors & windows and study of PVC materials modification technology. Doors & Windows, 2007(5):39-43.

新型生物质基复合材料推动可持续发展

我国是森林资源极为贫乏的国家, 人类的乱砍乱伐、不断减少的森林资源以及对木材需求的增加, 迫使业内急切需求代木材料的出现。木塑复合材料 (WPC) 就是这样一款产品。它主要是以塑料为原料, 通过添加木粉、稻壳、秸秆等废植物纤维混合成新的木质材料, 再经挤压、模压、注射成型等塑料加工工艺而生产出板材或型材。由于其兼具塑料的耐水防腐和木材的质感两种特性, 使得它成为一种性能优良且十分耐用的室外建材。WPC 体现了低碳技术、循环经济、资源利用、绿色环保、节约替代等可持续发展的先进理念, 是国家鼓励发展的新材料产业项目。

在我国, WPC 更是具有得天独厚的材料来源和应用市场。我国是农业大国, 各类废弃农林纤维的产生量很大, 而农林废弃物的填埋、焚烧是影响温室气体排放的重要因素之一; 同时, 我国目前废旧塑料总量已超过 1 500 万 t, 加上每年进口约 600 万 t, 废旧塑料年产生量已超过 2 000 万 t。而 WPC 的出现能将这两者充分利用起来, 实现经济效益和环境效益的双赢。

WPC 自诞生以来, 在世界范围得到越来越多的关注和认可: 1964 年, WPC 曾被誉为当年世界十大科学成就之一; 20 世纪 80 年代, 国外有了深入的研究成果和实际应用, 主要用于建筑产品、家具、物流包装等行业。随着材料性能的不断改进和新型添加剂、加工工艺的出现, WPC 也扩大应用范围, 园林、花架、座凳、木屋、建筑饰面都在尝试使用 WPC。按基体树脂种类分, WPC 可分为聚烯烃 WPC 和聚氯乙烯 WPC; 按是否发泡这一标准来分, 则可分为非发泡 WPC 和

发泡 WPC。

近十几年来, 我国也逐步推广使用 WPC。2004 年国家发改委出台《发改办高技 (2004) 1277 号》文, 将 WPC 列为重大产业技术开发项目, 2005 年国务院又下发《关于做好建设节能型社会近期工作的通知》和《关于加快推进木材节能和代用工作的意见》2 号文件, 在宏观上奠定了 WPC 的发展方向。

未来, WPC 市场将会呈现以下发展趋势: 在原材料标准化、产品多元化的同时, 一方面高性能 WPC 产品将在韧性、刚性、硬度、防老化、防褪色等性能上进一步加强, 另一方面功能化 WPC 产品将会在阻燃、防霉等方面要求更高。在这一趋势下, 相信在不久的将来, WPC 的应用前景将会更加广阔, 为我们创造出和谐、生态、美好的人文环境。(生意社)

全球聚苯乙烯需求降低, 正被其它材料代替

据 IHS 化学公司最新出版的《全球塑料和聚合物报告》预计, 2013 年西欧聚苯乙烯需求将降低 5% 左右, 东欧市场将呈相近趋势。其主要原因在于原料价格居高不下, 聚苯乙烯价格难降。

在此情况下, 一些用户选择以聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚丙烯、ABS 树脂等替代聚苯乙烯。2012 年以来, 原料纯苯价格高企导致苯乙烯价格不断上涨, 进而带动聚苯乙烯价格攀升, 而其它塑料树脂则因为原材料成本较低需求不断扩大。5 月份欧洲通用聚苯乙烯成交价稳定在 1 550 欧元/t 价左右, 由于价格太高导致许多应用被聚丙烯等树脂所替代。在透明包装领域, 聚苯乙烯正被 PET 材料所替代。

(中聚网)