

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.021

共聚聚丙烯疲劳裂纹扩展研究^{*}

宋科,杨邦成,何科成,梁亚运,于诗歌

(昆明理工大学 建筑工程学院,昆明 650500)

摘要:参照金属材料疲劳裂纹扩展速率试验方法,采用材料疲劳试验机对无规共聚聚丙烯(PP-R)材料进行了 I 型疲劳裂纹的扩展速度及裂纹扩展机理的研究,测试得到了疲劳裂纹扩展每 0.5 mm 长度下所对应的循环次数,进而拟合出 da/dN (疲劳裂纹扩展长度与循环次数之比)与 ΔK (应力强度因子)的疲劳裂纹扩展速率曲线图,发现 PP-R 疲劳裂纹扩展可分为裂纹扩展源阶段,裂纹扩展稳定阶段和裂纹快速扩展阶段 3 个阶段,其中扩展源阶段出现明显的增韧现象,稳定扩展阶段呈现出明显的线性特点;同时选取了 4 个典型的断面区域进行了扫描电子显微镜拍照,得到了 4 种差异很大的断面显微组织并进行了分析。

关键词:共聚聚丙烯;疲劳损伤;裂纹扩展速率;断面显微组织

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0095-06

Study on Fatigue Crack Growth of Copolymerization Polypropylene

Song Ke, Yang Bangcheng, He Kecheng, Liang Yayun, Yu Shige

(Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: According to the standard test method for fatigue crack growth rates of metallic material, material fatigue testing machine was used for the study on PP-R material fatigue crack growth rates and mechanism of model I fatigue crack. The numbers of cycles corresponding to each 0.5 mm fatigue crack length growth were recorded during the text, and then the da/dN (the ratio of the fatigue crack length and number of cycles) and ΔK (stress intensity factor) fatigue crack growth rates curve were calculated. PP-R fatigue crack growth can be divided into the initial stage, stable stage and rapid stage, and there is obvious toughening phenomenon in the initial stage and obvious characteristics of the linear in the stable stage. At the same time, four typical cross section areas were selected by scanning electron microscope so that four cross section microstructures with great difference were gotten to analyze.

Keywords: copolymerization polypropylene; fatigue damage; crack growth rate; microstructure of cross section

无规共聚聚丙烯(PP-R)管材是欧洲 20 世纪 80 年代末至 90 年代初开发的新型 PP 塑料管道产品,该产品采用 PP-R 为原料挤出成型。PP-R 管材又称第 4 代新型管材,是近年来刚刚兴起的一种绿色环保型建筑材料,具有无毒、无污染、耐老化、不结垢、耐高温、安装方便、可回收利用等优点,因此被广泛地应用于冷热水的给水系统工程、采暖系统及化工医药等领域^[1-2]。

随着 PP-R 管适用范围的扩展,人们对其综合性能提出了更高的要求。PP-R 管道长时间处于振动、拉压疲劳载荷的环境中,抗疲劳性能不佳,处于高温的环境(高于 95℃)时,PP-R 热膨胀系数较大,缺口冲击强度不高;在低温(低于 -30℃)时,其力学性能等方面还远远达不到要求^[3]。在户外施工过程中,很容易对地下 PP-R 埋地管造成破坏。在对室外综合管网交叉施工时,人工、机器对地下 PP-R

埋地管造成破坏的情况时有发生,致其损伤甚至断裂而造成管路不通。因此,为了更有效地改善并提高 PP-R 管材的综合性能,拓宽其应用领域,众多研究者在 PP-R 管材研发方面做了大量工作^[4-10]。但是到目前为止人们对 PP-R 材料的力学性能特别是疲劳损伤性能的研究没有很大进展,因此研究 PP-R 材料的疲劳损伤特性并把研究结果推广到工程应用上是十分有意义的。鉴于上述理由,笔者对影响该种材料的 I 型疲劳裂纹(最危险裂纹类型)的扩展速率,扩展机理和断面显微组织进行了较系统的研究,讨论了 PP-R 材料的疲劳损伤行为和机理,并为扩展 PP 等聚烯烃材料疲劳损伤研究做出指导和借鉴。

^{*} 国家自然科学基金项目资助(E090801),昆明理工大学分析测试基金资助项目(20150602)

联系人:杨邦成,教授,主要从事疲劳、断裂和损伤研究

收稿日期:2015-04-17

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP-R 板材 :K4812,燕山石化公司。

1.2 主要仪器及设备

材料疲劳试验机:MTS810 型,美国 MTS 系统有限公司;

数控车床:CY-K510 型,云南机床厂;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-6510F 型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

根据 GB/T 6398-2000,将 PP-R 板材用数控机床加工成三点弯试件,试验为纯 I 型加载方式下的疲劳试验过程。其中机床加工机械切口长度为 5 mm,宽度为 2 mm。然后用美工刀在该机械切口上切 1 mm 或 1.5 mm 的尖口,形成纯 I 型试件。最终得到用于试验的试件规格为 220 mm × 50 mm × 20 mm,试件尺寸如图 1 所示。之后再在机械切口旁 2 mm 左右用油性笔画一条直线(垂直于试件的上下底,平行于机械切口)用放大镜、美工刀和工具尺在上面刻出一系列刻度,第一刻度线对准尖口的尖端。

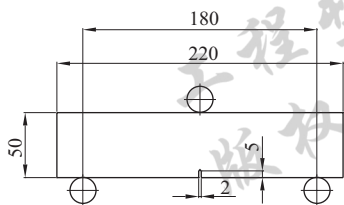


图 1 试件尺寸及加载方式

1.4 性能测试

将制作好的试件放置到疲劳试验机上,上冲头位置对准机械切口,下端两支座跨度为 180 mm,利用疲劳试验机冲头上下往复地运动来提供循环应力载荷。为了得到相对准确实验数据,利用光学放大镜(带刻度)观测疲劳裂纹扩展的长度,利用光学放大镜自带的刻度和事先在机械切口旁做的人工刻度进行对照,记录疲劳裂纹扩展情况,从而得到疲劳裂纹每扩展 0.5 mm 时所对应的循环次数。MTS 系统加载实图如图 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 疲劳曲线的测试与分析

为了确定合适的循环载荷,首先对一块试件进行静载实验,测得其纯 I 型最大断裂载荷为 5 800 N,因此尝试以最大断裂载荷的 60% 作为疲劳实验的压力($P_{\max}$)=3 500 N, $P_{\min}$ =350 N,应力比 $R=0.1$,频率 $f=7$ Hz。进行 3 组疲劳试验,结果发现试件

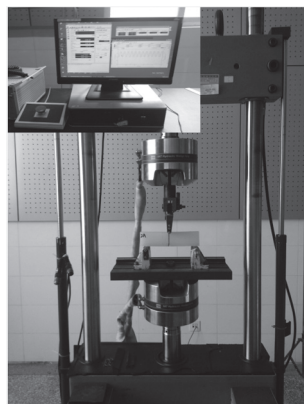


图 2 MTS 系统加载实图

1(尖口长度为 1 mm)在此方式加载下裂纹循环 8.5×10^4 次左右开始扩展, 1.0188×10^5 次扩展至 0.5 mm, 2.2145×10^5 扩展至 1.7 mm 处出现增韧效果,循环至 4.2472×10^5 次裂纹依然停滞不前,因此将 $P_{\max}$ 提升至 4 060 N(应力比 R 不变),试件 1 继续扩展,循环至 4.9467×10^5 次断裂,疲劳裂纹一共扩展了 8.5 mm。为了证实增韧效果不是偶然事件,对试件 2(尖口长度为 1.5 mm)依然采用相同的加载方式,发现 56 753 次裂纹开始扩展, 8.6790×10^4 次扩展至 0.5 mm, 1.00416×10^5 次扩展至 1.1 mm 处出现增韧效果,继续循环至 4.00341×10^5 次裂纹依然停滞不前,为了能使试件裂纹扩展至更长的距离得到更多的数据,试件 2 采取分阶段变载荷设置, 4.00341×10^5 次后 $P_{\max}$ 提升至 3 800 N,裂纹继续扩展至 3 mm,此时将 $P_{\max}$ 调整回 3 500 N,又继续扩展至 7.5 mm,此时将 $P_{\max}$ 调整为 3 200 N,最后扩展至 16 mm 处断裂,最终循环次数为 840 244。对试件 3(尖口长度为 1 mm)采取与试件 2 相同的载荷设置方式,发现 8.7564×10^4 次开始扩展, 103 167 次扩展至 0.5 mm, 2.2849×10^5 次扩展至 1.1 mm,继续循环 4×10^4 次后仍无任何扩展,对比试件 1 和 2 可认定为出现增韧效果后直接将 $P_{\max}$ 提升至 3 800,试件 3 最后一共扩展了 17 mm,断裂时的循环次数为 6.4759×10^5 。

3 组疲劳试件的裂纹扩展尺寸 (a)—循环次数 (N) 曲线如图 3 所示,对比试件 2 和试件 3 的 $a-N$ 曲线可以发现两条曲线形状走势基本一致,这可以说明在相同的载荷设置下,突破增韧区域之后,裂纹后续扩展相同对应的单位长度所需循环次数基本一致。增加载荷突破增韧区域后,试件会一直扩展至断裂而未出现二次增韧效果。进一步将 3 组数据进行整理,计算每个点的 da/dN 值与应力强度

因子 (ΔK) 值,进而拟合出裂纹扩展速率曲线图,如图4、图5所示。通过实验后发现,PP-R 疲劳裂纹扩展可定义为三个阶段:裂纹扩展源阶段,裂纹扩展稳定阶段,裂纹快速扩展阶段。从图4可以看出, ΔK 在 $2.4 \sim 2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 处为裂纹扩展源阶段,此阶段的特点是裂纹在循环作用下开始萌生扩展,扩展至 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 之间随后便出现增韧效果,裂纹在原载荷条件下不继续扩展,此部分的数据在图中显示较为随机分散,加大载荷后裂纹继续扩展。 ΔK 介于 $2.8 \sim 3.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 为裂纹扩展稳定阶段,此阶段的特点是裂纹扩展速率曲线呈现线性分布,此段曲线可以认定为一条直线,直线斜率大致为 $0.000\ 04$,此部分数据在图中均匀地分布在直线的两端,每 0.5 mm 所用循环次数保持在 $20\ 000$ 次至 $10\ 000$ 次左右,此阶段总循环次数为大致 $300\ 000$ 次。 ΔK 超过 $3.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 后进入快速扩展阶段,快速扩展阶段可分为两个部分。其中 $3.9 \sim 4.86 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 为一个部分,从图4可以看出,这个阶段也可大致认定为一条直线,数据虽然没有前一阶段那么紧凑但也均匀地分布在所拟合出的线段的两端,每 0.5 mm 所用循环次数保持在 $3\ 000$ 次至 $1\ 000$ 次左右,此段斜率大致为 $0.000\ 272$,此阶段总循环次数大致为 $13\ 000$ 次。 ΔK 超过 $4.86 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 直至 $5.46 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 试件发生断裂为快速扩展的第二个部分,此时曲线几乎与横坐标成 85° ,每 0.5 mm 所用循环次数迅速从 $1\ 000$ 次左右下降至几十次,此阶段总循环次数不足 $3\ 000$ 次。

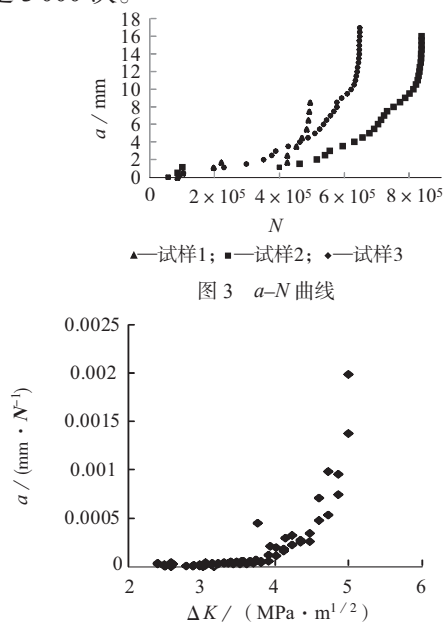


图4 裂纹扩展速率曲线图(最大纵坐标 $0.0025 \text{ mm} \cdot \text{循环}^{-1}$)

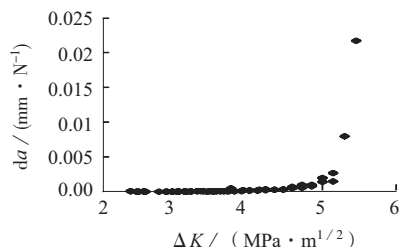


图5 裂纹扩展速率曲线图(最大纵坐标 $0.025 \text{ mm} \cdot \text{循环}^{-1}$)

2.2 试件断口组织形貌分析

图6为宏观疲劳区断口比较。图7为静载试件断口与疲劳试件断口的宏观比较,静载试件断口出现小区域疲劳塑性区域,而疲劳试件出现大范围的疲劳区域,同时静载试件的疲劳区表面粗糙度较低,与疲劳试件相比表面较为光滑。疲劳试件疲劳区产生明显的片状滑移,疲劳区断口表面表现为“砂糖状”大颗粒纤维状塑性变形,疲劳区断口下的损伤带厚度为 0.5 mm 。



图6 宏观疲劳区断口比较

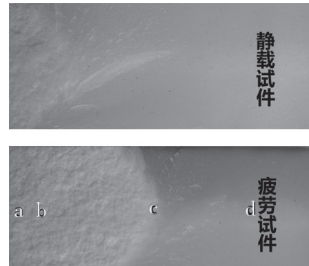
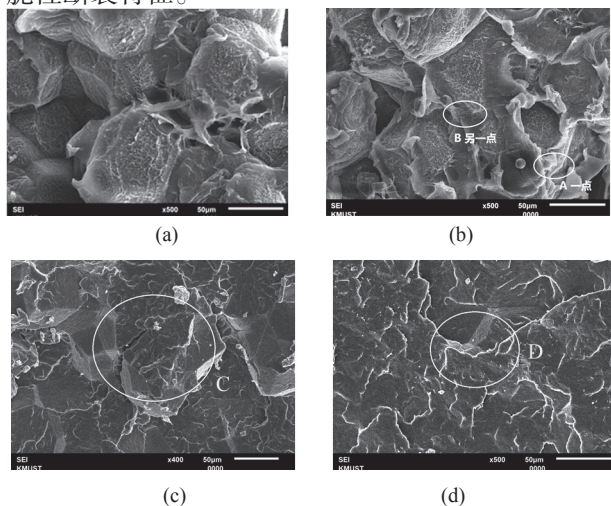


图7 静载试件断口与疲劳试件断口的宏观比较

为了更好地探究PP-R 疲劳断面疲劳损伤机理,选取了4个典型的区域点(见图7)来描述不同裂纹扩展阶段下所对应的SEM显微组织变化,分别为出现增韧现象前的疲劳区a点(裂纹扩展至 1 mm 之前——裂纹扩展源阶段),出现增韧现象后疲劳区b点(裂纹扩展至 3 mm 左右——裂纹扩展稳定阶段),疲劳区与瞬断区的边界处c点(裂纹扩展至 16 mm 左右——裂纹快速扩展阶段),完全瞬断区域d点(距离试件顶端约 10 mm 处)。

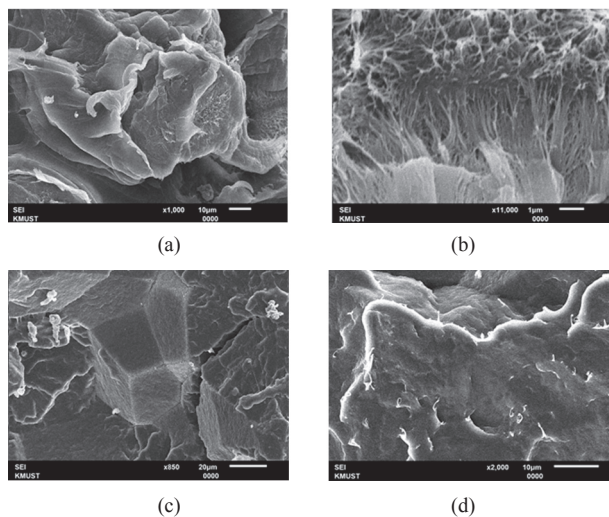
图8为疲劳区至瞬断区的形貌图,放大 500 倍。图9为局部特征区域放大图。由图8可以看出,疲劳裂纹扩展在出现增韧现象以前的SEM显微组织呈现出明显的结晶体聚合物大颗粒状形貌,结晶体晶界处有絮状拉丝联接相邻的结晶体,但总的来说

此区域内的组织呈现出颗粒形貌,没有明显的拉丝与纤维的交错。当出现增韧现象以后,裂纹突破增韧后所对应的局部 SEM 微观组织中形态层次十分丰富,在图 8b 中可观察到许多大小不一的颗粒和隆起的膜状物。在此区域内可以发现至少存在 4 种形貌:第 1 种为结晶体聚合物表面的小范围“森林状”絮状物拉丝(见图 8b 中结晶体表面和图 9b 中上半部分),第 2 种同样出现在结晶体聚合物表面类似于脆断裂口相对平滑的小范围区域(见图 8b 中结晶体表面另一部分和图 9a),第 3 种为结晶体壁上由于平面应力作用下形成的“薄膜状”大范围凸起的层状物(见图 8b 和图 9a 中膜状凸起物),第 4 种为结晶体与结晶体晶界间出现的“类银纹状”的纤维微薄膜和微纤维,联接相邻的结晶体聚合物形成丝带状物(见图 8b 中结晶体颗粒间的丝状物和图 9b 下半部分)。整体来说此处疲劳区域与增韧前的疲劳区域相比存在一定的差异。试件疲劳裂纹扩展至最后时刻表现为疲劳区与瞬断区的交界处,此区域与疲劳区对比可以明显地发现 SEM 组织表面变得光滑了许多,未出现明显的颗粒状结晶体聚合物,取而代之的是棱角分明的棱状物镶嵌在相对平滑的表面,同时此区域出现了金属材料的穿晶断裂现象,图 8c 和图 9c 可以看到有明显的割裂状裂缝贯穿棱状物。试件断开后的完全瞬断区的 SEM 显微组织呈现出更光滑的表面,未出现凸起物和颗粒状结晶体,表面有类似河流状的纹路覆盖整个区域(见图 8d 和图 9d),此区域不表现屈服特征同时基体聚合物的塑性形变很小^[11],因此瞬断区的形貌表现为明显的脆性断裂特征。



a—区域 a; b—区域 b; c—区域 c; d—区域 d

图 8 疲劳区至瞬断区的形貌图(放大 500 倍)



a—图 8b 的 A 点; b—图 8b 的 B 点;

c—图 8c 的 C 点; d—图 8d 的 D 点

图 9 局部特征区域放大图(放大 1000 倍)

对于塑料增韧广泛采用弹性体增韧法,现已有比较成熟的“银纹—剪切带”理论解释其机理,此种理论同样适用于 PP 材料。而对无机刚性填料,一种观点认为在疲劳损伤过程的作用下,材料内部的无机粒子会诱发基体产生剪切屈服以此来实现脆韧转变从而出现增韧效果。另一种观点认为,填料的加入会引起原基体的晶型发生变化。以 PP-R 为例,其是将乙烯、丙烯混合后聚合,共聚物主链中无规则地分布着乙烯和丙烯链段,当乙烯质量分数达到 30% 时就成为无规共聚物,在循环载荷作用下材料内部引发和支化大量银纹桥接结晶体聚合物晶界,在结晶体聚合物颗粒表面和内部产生空穴,伴随结晶体聚合物链的伸展和剪切并导致基体塑性变形。这是加入填料后基体体系发生脆韧转变的基本原因^[12-16]。

对于增韧现象可能的解释是:PP-R 增韧现象发生前,这些原本各自独立的结晶体聚合物在三维应力下进一步被拉伸变形,壁上的膜状物也随之长大并向四周扩张,不断被拉出成膜状物联接相邻的其它结晶体的膜交织在一起包裹住原本的结晶体聚合物颗粒,同时在彼此靠近再靠近的过程中膜状物进行合并交织在一起,形成层状物堆积;结晶体晶界处的微薄膜和微纤维不断被挤出、延伸与周边相邻的结晶体的微薄膜和微纤维相结合,叠加聚集成丝带状物;再就是结晶体表面的小范围“森林状”絮状物拉丝在应力作用下可能也起到了一定的联接作用。其结果就是各结晶体聚合物联接相比出现增韧

前更为紧密导致,在载荷不变的情况下,疲劳裂纹无法继续扩展。

3 结论

(1) PP-R 疲劳裂纹扩展可分为裂纹扩展源阶段、裂纹扩展稳定阶段、裂纹快速扩展阶段 3 个阶段。其中处于裂纹扩展源阶段期时,PP-R 在循环载荷作用下,裂纹扩展至 1~2 mm 之间出现明显的增韧效果,继续循环原载荷可保持裂纹不扩展; ΔK 值裂纹扩展稳定阶段呈现较为明显的线性特点,此阶段疲劳裂纹扩展速率曲线的斜率大致为 0.000 04;快速扩展阶段前半部分呈现出一般的线性特点,曲线斜率大致为 0.000 272,后半部分扩展速率大幅度上升,最后断裂时此部分循环次数不足 3 000 次。

(2) 不同疲劳裂纹扩展区域下扩展速率 da/dN 的微观组织形貌存在很大差异。其中疲劳区出现增韧前呈现明显的结晶体聚合物大颗粒状形貌,但整个区域没有明显的拉丝与银纹的交错;突破增韧后,微观组织存在 4 种形貌,分别为“森林状”絮状物拉丝,相对平滑的类脆断区域,“薄膜状”凸起的层状物和“类银纹状”的微薄膜和微纤维;疲劳区与瞬断区交界处出现棱角分明的棱状物镶嵌在相对平滑的表面,同时伴随有穿晶断裂现象;完全瞬断区的表面十分光滑,未出现的凸起物和颗粒状结晶体,表面存在类似河流状的纹路覆盖整个区域。

参考文献

- [1] 俞天明. 无规共聚聚丙烯管材挤出设备的设计[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(10): 45-46.
Yu Tianming. The design of random copolymerized polypropylene pipe extrusion equipment[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(10): 45-46.
- [2] 吴念. 国内建筑给水用 PP-R 管道的现状和发展趋势[J]. 塑料, 2007, 36(6): 82-86.
Wu Nian. Present situation and development of PP-R pipes for water service in construction at home[J]. Plastics, 2007, 36(6): 82-86.
- [3] 王潇梦, 尹晓刚, 张纯, 等. PP-R 管材及专用料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(10): 107-112.
Wang Xiaomeng, Yin Xiaogang, Zhang Chun, et al. Research progress of PP-R pipe and special material[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10): 107-112.
- [4] 张威, 李玉松. PP-R 管材的发展概况[J]. 塑料工业, 2012, 40(6): 10-15.
Zhang Wei, Li Yusong. Development situation of PP-R pipe material[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(6): 10-15.
- [5] 王伟明, 徐绍宏, 吴大鸣. 无规共聚聚丙烯 (PP-R) 管材加工技术及应用[J]. 塑料, 2000, 29(4): 6-10.
Wang Weiming, Xu Shaohong, Wu Daming. Processing Technology and application of random copolymerized PP(PP-R) pipe[J]. Plastics, 2000, 29(4): 6-10.
- [6] 袁毅, 张贤明, 崔爽, 等. 复合应力场剪切诱导成型 PP-R 自增强管材的结构与性能研究[J]. 高分子学报, 2012(2): 194-198.
Yuan Yi, Zhang Xianming, Cui Shuang, et al. Structure and properties of two-dimensional self-reinforced PP-R pipes extruded by using shearing-drawing compound stress field die[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(2): 194-198.
- [7] 冯国会, 刘博智, 夏成文, 等. PP-R 热水直埋保温管道保温性能检测与评价[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2010, 26(4): 749-755.
Feng Guohui, Liu Bozhi, Xia Chengwen, et al. Insulating effect test and evaluation of PP-R directly buried insulating pipeline[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science Edition, 2010, 26(4): 749-755.
- [8] 邹敏, 王琪琳. 纳米 TiO_2 /PP-R 树脂复合材料的制备及性能研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(4): 458-461.
Zou Min, Wang Qilin. Study on preparation and performance of nano- TiO_2 /PP-R resin composites[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(4): 458-461.
- [9] 谭绍早. PP-R 管材专用抗菌母料的制备[J]. 塑料工业, 2005, 33(1): 10-13.
Tan Shaozao. Preparation of antibacterial masterbatches for PP-R Tubing[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(1): 10-13.
- [10] 邹敏, 朱世富, 赵北君, 等. ZnO 晶须/纳米 TiO_2 复合粒子改善 PP-R 树脂性能的研究[J]. 功能材料, 2005, 36(5): 743-749.
Zou Min, Zhu Shifu, Zhao Beijun, et al. Research on improving the performance of PP-R resin with ZnO whisker and nano-meter TiO_2 [J]. Function Materials, 2005, 36(5): 743-749.
- [11] 周天寿, 刘念才, 徐祥铭. 核壳胶粒增韧改性聚丙烯研究 3. 冲击断裂行为和增韧机理[J]. 上海交通大学学报, 2000, 34(4): 545-549.
Zhou Tianshou, Liu Niancai, Xu Xiangming. Toughening polypropylene by core-shell particles 3. Impact fracture behavior and toughening mechanisms[J]. Journal of Shanghaijiaotong University, 2000, 34(4): 545-549.
- [12] 刘洪涛, 闻环, 董智贤, 等. 聚丙烯的增韧增强及其结晶形态的变化[J]. 合成材料老化与应用, 2003, 32(4): 21-25.
Liu Hongtao, Wen Huan, Dong Zhixian, et al. PP being toughened and reinforced with corresponding change in crystallizational conformation[J]. Synthetic Material Aging and Application, 2003, 32(4): 21-25.
- [13] 郭敏怡, 于莲, 熊志强, 等. β 晶型等规聚丙烯/POE 增韧体系的结晶和力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 80-83.

- Guo Minyi, Yu Lian, Xiong Zhiqiang, et al. The mechanical and melting crystallization properties of β -form polypropylene / POE blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(1):80-83.
- [14] 李蕴能, 章其忠, 梁少晖, 等. 小本体聚丙烯增韧研究[J]. 工程塑料应用, 1998, 26(3):1-4.
- Li Yunneng, Zhang Qizhong, Liang Shaohui, et al. Study on the toughening of small scale bulk polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 1998, 26(3):1-4.
- [15] 赵彦生, 王华, 党在清, 等. 无机纳米粒子增韧聚丙烯及其机理研究[J]. 现代塑料加工应用, 2006, 18(6):36-38.
- Zhao Yansheng, Wang Hua, Dang Zaiqing, et al. The research of polypropylene toughened by inorganic nanoparticles and toughening mechanisms[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2006, 18(6):36-38.
- [16] 王海平, 王标兵, 杨云峰, 等. 聚丙烯增韧改性的研究进展[J]. 绝缘材料, 2009, 42(1):29-32.
- Wang Haiping, Wang Biaobing, Yang Yunfeng, et al. Research progress on toughening modification of polypropylene[J]. Insulation Material, 2009, 42(1):29-32.

无锡蓝藻将被制成生物塑料

无锡蓝藻资源化利用又走出一条新路。无锡德林海藻水分离技术发展有限公司已研制出将藻泥制成含水率10%以下的藻粉技术,这些藻粉可制成生物塑料,目前已接到一家美国企业1400 t的订单。

作为国内首家专业化治理蓝藻并为蓝藻爆发应急处置提供解决方案的企业,德林海公司发明了藻水分离集成技术,并负责对黄泥田港、锦园、渔港、杨湾4个藻水分离站的运营管理。该公司还为新安藻水分离站新上了一套设备,使其可生产出含水率为60%的藻泥,可大大降低运输压力。2013年,美国一家生物塑料企业找到德林海,希望其提供“含水率10%以下、蛋白含量30%以上”的藻粉,以此为原料生产塑料托盘、薄膜、3D打印耗材等产品。德林海意识到,这是一条资源化利用新路,于是开始进行技术攻关。最终,该公司通过纯物理技术把藻泥含水率降至40%左右,再通过深度加工将含水率下降至10%以内。

2015年1月,首批5 t藻粉作为试用品顺利出口,运至美国。美国企业试用后表示满意,向德林海订购了1400 t藻粉,分批供货至明年年底。德林海公司人士坦言,每吨藻粉订购价500美元,利润空间不大,如对产品品质把关不严,很容易亏本。他们希望能引进美国这家公司,在本土量化生产蓝藻生物塑料制品。该公司人士通过计算发现,公司一条生产流水线一天可生产出8 t藻粉,要消耗掉50 t藻泥,若有5条这样的生产线,就可以消耗掉所有太湖蓝藻。

(工程塑料网)

酚醛泡沫增韧方法简述

酚醛(PF)泡沫主要通过以下方法进行增韧改性:①加入外增韧剂,通过与PF树脂共混的方式达到增韧的目的;②化学增韧法,即通过PF树脂与增韧剂的化学反应达到增韧的目的;③用带有韧性链的酚类物质部分代替苯酚合成PF树脂。

1 加入外增韧剂

这一改性方式要求PF树脂和外增韧剂须具有一定的混溶性,才能改善其脆性,提高韧性。常用这类增韧剂有3类,分别是橡胶类弹性体、热塑性树脂和小分子增韧剂。橡胶弹性体有丁腈橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶等。橡胶的加入量一

般宜控制在5%~20%。常用的热塑性树脂增韧剂有聚乙烯醇、聚酯、聚酰胺(PA)等。小分子增韧剂如乙二醇、邻苯二甲酸二辛酯等有机物质都是常用的泡沫增韧剂。

2 化学增韧法

化学增韧法是在PF树脂中加入改性剂,通过酚羟基和改性剂的化学反应接枝柔性链,从而得到内增韧的改性PF树脂。此方法的增韧效果比物理共混法好。其中,聚氨酯改性PF泡沫塑料是一种很好的化学增韧方法。

3 用部分带有韧性链的酚类物质代替苯酚合成PF树脂

用含有与苯酚相类似官能团的韧性物质部分代替苯酚与甲醛缩合,制备PF树脂,从而达到增韧的目的。如可用间苯二酚、邻甲酚、对甲酚等对PF进行改性;烷基酚和腰果壳油改性亦有报道;另外,也有人尝试用生物油改性苯酚合成PF树脂。

(工程塑料网)

大商所将继续开发塑料产业链新品种

大连商品交易所副总经理魏振祥在“2015中国塑料产业大会”上表示,随着企业越来越强烈的风险管理需求,塑料化工期货市场还有很大发展空间;下一步,大商所将继续开发产业链上的新品种,积极探索相关品种的期权、指数和场外市场建设;将继续加大产业客户和机构投资者培育力度,改善市场参与者结构,实现金融与产业的有效对接。

魏振祥同时表示,还会持续优化套保、套利制度,最大限度地方便产业客户参与;将深化保税交割业务、交割注册品牌制度,完善业务体系;抓住“一带一路”战略带来的市场机遇,利用与中东地区的产业联系,推进市场的国际化。

据了解,大商所目前上市的线型低密度聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯3个塑化期货品种占全球合成树脂消费总量的80%。魏振祥说,今年前5个月这3个品种单边成交量达9371万手,占大商所总成交量的25%;成交额达4.1万亿元,占大商所总成交额的27%;年度日均持仓为62万手,占大商所日均持仓的13%。大商所塑料期货市场已在国际塑料市场产生了重要影响。

魏振祥表示,今年国家提出的“一带一路”战略为期货市场发展带来了新的机遇,大商所塑化化工品种与“一带一路”沿线特别是中东地区的产业联系密切,相关品种国际化具有巨大的空间。

(慧聪塑料网)