

PVC 管材抗冲改性及高抗冲 PVC 管材的评价方法

滕谋勇 王艳芳 邵 鑫

侯典军 刘建龙

(聊城大学材料科学与工程学院,聊城 252059) (山东华信塑胶工业股份有限公司,阳谷 252323)

摘要 简述了硬质聚氯乙烯(PVC-U)管材存在的问题、PVC增韧改性原理。阐述了高抗冲PVC管材抗冲性能的检测项目和测试方法,对高抗冲PVC管材的开发提出了建议。

关键词 聚氯乙烯管材 高抗冲 改性 合金 增韧

我国聚氯乙烯(PVC)管道系统起步于20世纪50年代,但是在改革开放前一直和国际上有很大差距。20世纪80年代以后开始引进国外先进技术,逐步建立起硬质聚氯乙烯(PVC-U)管道系统的完整体系。由于PVC材料具有高强度、良好的阻燃性能、高环刚度、优异的耐候性能及价格低等特点,因此,PVC管道在我国得到了迅速的发展。据统计,2004年国内塑料管材的产量为200万t,而PVC管材产量达到120万t,占各类塑料管材的首位,是市场的主流产品^[1]。但是,近年来随着聚合技术的发展,聚乙烯(PE)管材的耐压等级逐渐提高,其增长速度较快。面对这样的形势,PVC管材行业如何发展,成为业内关心的重要问题,首先应该分析普通PVC-U管材的缺点,通过改善PVC-U管材的韧性开发高抗冲PVC耐压管材。

1 PVC-U 管材存在的问题

随着PVC管道的发展,它的缺点也暴露出来。主要表现在:PVC-U是一种脆性材料,容易发生快速开裂。研究发现,PVC-U管材的快速开裂绝大多数发生在试压初期,且压力并不高(只有0.2~0.3 MPa),裂纹长度0.4~1.6 m,部分断裂裂纹局部伴有鱼刺状裂纹出现,破裂的管材均无明显的变形。造成快速开裂主要有3方面原因:材料本身的不均匀性、材料的连接造成的缺陷、某些偶然发生的事故引发裂纹,如地层下陷、第三方施工、蠕变开裂裂纹演化到一定程度后转入快速开裂等。其中材料的不均匀性主要是由制造过程造成的,材料的连接问题主要出现在施工过程中,偶然因素则是由施工、不可预测因素和材料本身造成的。其中最重要的因素,也是生产厂家应该十分注意的就是管材组织不均匀性。所谓管材的不均匀性主要是指生产的管材内部存在与PVC树脂不相容的大颗粒。这些大颗粒是诱发管材破裂的重要原因,主要包括:与管材基体材料有显著差异的棕黄色或棕色颗粒,经分析确认为

分解的PVC。其来源可能是原料中加入的部分回收料,料筒、螺杆及模具中局部位置的少量分解料,团聚的碳酸钙粒子等。这些缺陷粒子夹杂在管材内部,成为材质中的裂缝和缺陷。断裂的裂缝理论认为,这些裂缝和缺陷会使应力集中于裂缝的尖端处,远高于管材材质受到的平均应力^[2]。当它达到和超过某一临界条件时,裂缝就会失去稳定性而扩展,最终在最低的名义应力下引起材料的断裂,造成裂缝的扩展。简言之,PVC-U管道是脆性材料,生产过程中往往会引入造成应力集中的缺陷,使得PVC-U管材受到作用力的时候出现快速开裂破坏现象。

针对PVC-U管材韧性差的缺点,近年来国内外在PVC管材增韧改性方面做了大量的工作。主要从两个方面入手:在PVC-U配方中加入增韧剂或采用共聚PVC树脂生产高抗冲PVC管材;通过双向拉伸方法生产双向拉伸PVC管材,同时提高管材的强度和韧性。

2 PVC 增韧改性原理

PVC的增韧改性可分为化学改性和物理改性。化学改性就是通过接枝、共交联等反应方法对PVC进行改性,常用的PVC化学增韧改性方法有:①乙烯基单体与氯乙烯的共聚,如氯乙烯与丙烯酸辛酯的共聚。②弹性体与氯乙烯的接枝共聚,如乙丙橡胶与氯乙烯的接枝共聚;(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)与氯乙烯的接枝共聚。化学改性的优点是增韧改性效果显著,不足之处是要经过复杂的化学反应,对工艺、设备有更多要求,一般在树脂合成厂中方可实现,因此对大多数PVC加工用户而言一般不易实现。物理改性则是将改性剂与PVC共混,使其均匀地分散到PVC中,从而起到增韧改性的作用,该法简单易行,是被广泛采用且最有发展前途的增韧方法。PVC-U的增韧改性剂很多,大体可

分为弹性体增韧改性剂和非弹性体增韧改性剂, 效果较好的有 E/VAC、丁腈橡胶 (NBR)、丁苯橡胶 (SBR)、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物 (ABS)、(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯) 共聚物 (MBS)、PVC 抗冲改性剂 (ACR)、氯化聚乙烯 (PE-C)、(丙烯腈/苯乙烯) 共聚物 (AS)、碳酸钙纳米粒子等。

弹性体的增韧机理^[3-4]主要包括: ①剪切屈服-银纹化理论。弹性体粒子以颗粒状均匀地分散于基体连续相中, 形成宏观均相、微观分相 (海-岛相) 结构。弹性体粒子充当应力集中体, 诱发基体产生大量的剪切带和银纹; 大量剪切带和银纹的产生和发展要消耗大量的能量, 从而使材料的冲击强度大幅度提高。粒子又可终止银纹和剪切带的发展, 使其不致发展成为破坏性的裂纹; 此外, 剪切带也可阻滞、转向并终止银纹或已存在的小裂纹的发展, 促使基体发生脆-韧转变, 同样提高材料的韧性。通过剪切屈服-银纹化理论增韧 PVC 的弹性体主要包括 MBS、ACR、ABS 等。②网络增韧机理。弹性体形成连续网络结构, 包覆 PVC 初级粒子。网络结构可吸收大部分冲击能, 且 PVC 初级粒子破裂, 同样也可吸收部分能量, 使材料的韧性得以提高。通过网络增韧机理增韧 PVC 的弹性体主要包括 PE-C。

无机刚性粒子和有机刚性粒子均可以增韧 PVC^[5]。其中, 有机刚性粒子增韧机理: ①冷拉机理。圆形或椭圆形刚性粒子均匀分散于 PVC 连续相中, 由于连续相与分散相之间的拉伸弹性模量和泊松比不同, 在两相界面产生一种较高的静压力, 在基体与分散相界面粘合良好的前提下, 这种高的静压力使分散相粒子易于屈服而产生冷拉伸, 分散相粒子被拉长, 产生大的塑性形变, 刚性粒子发生脆韧转变, 从而吸收大量的冲击能, 提高材料的韧性。刚性粒子拉伸时促使其周围的基体发生屈服, 同时吸收一定的能量, 使 PVC 的冲击强度得以提高。②空穴增韧机理。相容性较差的体系其刚性粒子与基体之间有明显的界面, 甚至在粒子周围存在着空穴。受冲击时, 界面易脱离而形成微小的空穴, 空穴的产生可吸收部分能量, 也可引发银纹吸收能量, 从而提高材料的冲击强度。无机刚性粒子增韧机理是当无机刚性粒子与 PVC 基体粘合较好时, 无机刚性粒子的存在可产生应力集中效应, 引发大量的银纹, 并阻止银纹的发展, 促使基体发生剪切屈服, 吸收大量的冲击能, 达到增韧的目的。

单纯使用弹性体增韧 PVC, 在增韧的同时, 强度和模量下降; 而采用刚性粒子增韧 PVC, 在增韧 PVC 的同时, 强度和模量基本不下降或略微降低, 有利于实现刚韧平衡。

3 高抗冲 PVC 管材的性能及评价方法

3.1 高抗冲管材的名称

从目前高抗冲管材的发展看, 开发高抗冲管材总的目标是在强度不降低或稍降低的前提下提高韧性。通过大量的研究和实践, 已取得显著的成效, 并已经开发出一批新产品, 成功地应用于各个领域^[6]。各个国家对于增韧改性的 PVC 管道系统采用的名称不同: ①改性聚氯乙烯 (PVC-M, 美国、澳大利亚), 是从材料的制备方法命名, 是指在管材配方中加入了抗冲改性剂。②聚氯乙烯合金 (PVC-A, 英国), 表明该抗冲型管材是以 PVC 为主要材料的塑料合金制成的。③高抗冲聚氯乙烯管材 (PVC-HI, 日本、荷兰), 从材料的性质命名, 表明材料具有高抗冲的性质。

3.2 高抗冲管材的测试方法^[7-10]

目前, 高抗冲 PVC 管材开发和应用较好的国家主要有美国、澳大利亚、英国、日本、荷兰、南非等, 经增韧改性后的 PVC 管道系统在性能上有显著的改进。英国、澳大利亚、南非等国家制定了相应的标准。此外, 国际标准 ISO6993 埋地高抗冲燃气管材也于 2006 年 6 月修订出版。在这些标准中, 对高抗冲管材耐冲击性能的试验方法和要求进行了规范。主要包括以下几个项目。

(1) 0℃落锤冲击实验

低温脆性是 PVC-U 产品的一个缺陷, 因为 PVC 的玻璃化转变温度 (T_g) 约为 87℃, 因此在 0℃为脆性材料。表 1 为 PVC-HI 与 PVC-U 管材 0℃的落锤冲击实验对比。

表 1 高抗冲 PVC 管材和 PVC-U 管材的 0℃落锤冲击要求

高抗冲 PVC 管材			PVC-U 管材		
管材尺寸/mm	冲锤质量×高度/(kg×m)	真实 ¹⁾ 冲击率	管材尺寸/mm	冲锤质量×高度/(kg×m)	真实 ¹⁾ 冲击率
63	1.75×2.0	不大于 5%	63	0.8×1.0	不大于 5%
90	2.25×2.0		90	0.8×1.2	
110	2.75×2.0		110	1.0×1.6	
160	3.75×2.0		160	1.6×2.0	
200	4.00×2.0		200	2.0×2.0	
250	5.75×2.0		250	2.5×2.0	
315	7.50×2.0		315	3.2×2.0	
400	7.50×2.0		400	3.2×2.0	
450	7.50×2.0		450	3.2×2.0	
500	7.50×2.0		500	3.2×2.0	
630	7.50×2.0		630	3.2×2.0	

注: 1) 整批管材实验时, 冲击破坏总数除以冲击总数。

由表 1 可以看出,经增韧改性后,耐低温冲击性能明显增强。

(2) 高速冲击实验

为了表征高抗冲 PVC 管材抗裂纹增长能力,国外标准采用高速冲击实验。图 1 示出高速冲击实验装置图。实验高度为 20 m,不同管径采用不同质量的冲锤,冲锤的形状如图 2 所示。不同管材所采用冲锤的质量和破坏方式的要求见表 2。PVC-HI 管材的高速冲击实验的破坏方式应为韧性破坏。

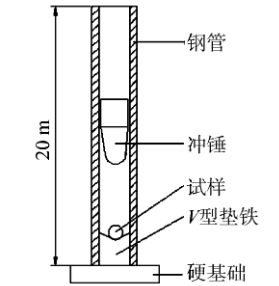
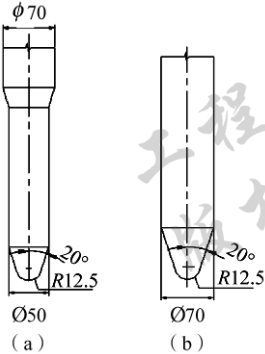


图 1 高速冲击实验装置示意图



冲锤质量: a—10 kg; b—15 kg

图 2 冲锤示意图

表 2 高抗冲管材高速冲击实验条件及破坏方式

管材尺寸/mm	冲锤质量 × 高度/(kg × m)	破坏方式
100 ~125	10 ×20	韧性破坏
150	15 ×20	
175 ~250	20 ×20	
300 ~400	25 ×20	
大于 400	30 ×20	

高抗冲 PVC 管材高速冲击实验的典型破坏形式如图 3 所示。由图 3 可以看出,经高速冲击实验后,高抗冲 PVC 管材被冲破,在管材上形成孔洞,为典型的韧性破坏方式。这表明高抗冲 PVC 管材的抗裂纹增长能力明显提高,当管材受到冲锤高速冲击后,管材出现裂纹,但裂纹并没有增长而是终止,管材没有出现脆性破坏的现象。

高抗冲 PVC 管材在高速冲击实验中并未出现快速破裂的现象是因为 PVC 经抗冲改性后其断裂韧性明显提高。材料出现脆性破坏的条件为 $K_b \geq K_{Ic}$,而

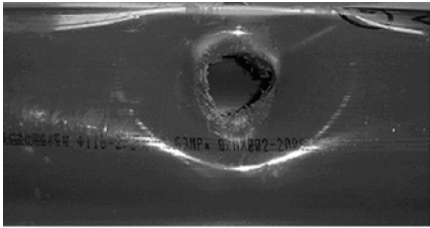


图 3 高抗冲 PVC 管材高速冲击破坏试样

当 $K_b < K_{Ic}$ 裂纹将终止,高抗冲 PVC 管材与其它聚合物断裂韧性的对比见表 3。

表 3 高抗冲 PVC 管材与其它材料的临界断裂韧性

材料	$K_{Ic}/\text{MN} \cdot \text{m}^{-\frac{3}{2}}$
PE80	2.9
PE100	3.8
PVC-U	1.8
PVC-HI	3.25 ~3.75
无规共聚聚丙烯 (PP-R)	1.6
β晶型 PP (β-PP)	4.1
聚偏氟乙烯 (PVDF)	1.6
聚丁烯 (PB)	3.8

由表 3 可以看出,经抗冲改性后的 PVC 临界断裂韧性较 PVC-U 明显提高,也高于 PE80 级材料。

(3) C 型环韧性测试方法

试样的准备:选择一段长度至少为 200 mm 的管材样品,在管材轴向画出一条参考线,从其一端切下 5 个宽度为 (30 ± 3) mm 的圆环试样,圆环的端面垂直于管材的轴线。

塑化情况的检验:将管材样品剩余的部分用图 4 所示的开口器切口,切口宽度不小于 10 mm,切口深度至少达到管材壁厚的 90%。浸入 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的二氯甲烷中,切口部分完全浸入 15 min,取出样品待二氯甲烷完全挥发后,检查样品被侵蚀的情况。

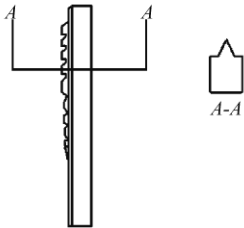


图 4 开口刀具

从制备好的 5 个圆环试样中选出一个用开口器在壁厚最小的内壁表面开一切口,切口横贯试样的宽度,深度为 $(\text{壁厚的 } 25\% \pm 0.2)$ mm,在切口环直径上正对切口处切去 (20 ± 2) mm,形成测试试样,环状试样如“C”型,故名 C 型环。将试样固定后,加上 1 ~2 kg 的砝码,然后再加载其它砝码,每次增加约 1 kg,加载速度为第一次加载后约 2 min 断裂,

记录破坏时加载总重 $W1$ 。

图 5 示出 C 型环韧性测试设备和测试试样典型装置。

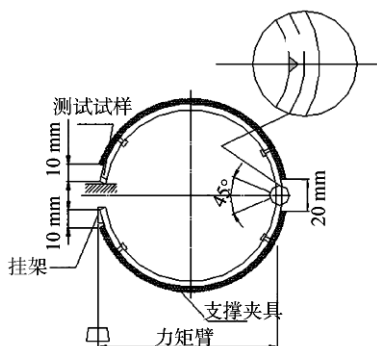


图 5 C 型环韧性测试设备和测试试样典型装置

根据管材二氯甲烷侵蚀情况选择第二个测试试样开口位置。如试样经二氯甲烷侵蚀后, 出现不均匀现象, 则在腐蚀最严重的部位开口, 进行试验; 如无侵蚀或被均匀侵蚀则在管材最厚处开口进行试验。其余 3 个试样的开口位置依次与第 2 个试样切口位置偏移 90° 、 180° 、 270° , 方法同第 1 个试样的试验原理: 在 C 型环测试试样上加上一一定的负载, 使其在几分钟内发生破坏。检查表面是否有脆性破坏的迹象, 图 6、图 7 为高抗冲 PVC 管材和 PVC-U 管材 C 型环的典型破坏形式。



图 6 高抗冲 PVC 管材 C 型环韧性实验断面

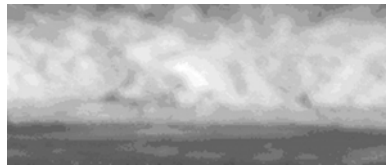


图 7 PVC-U 管材 C 型环韧性实验断面

(4) 管材切口耐内压性能测试方法

具体试验方法: ①试验管材。准备待测管材 6 段, 对于直径不大于 315 mm 的管材, 其长度不小于其公称外径的 3 倍, 对于直径大于 315 mm 的管材, 其长度不小于 1 m。②切刀及切口机。采用 V 型铣刀, 角度 60° , 宽度 12.5 mm, 切割速率 (0.010 ± 0.003) mm/r/齿, 铣刀尖半径不应大于 $30 \mu\text{m}$ 。③切口。找到试样壁厚最小的部位, 在此部位采用同向铣削的方法在管材外壁制作切口。切口位于管材的中央, 长度至少 100 mm, 深度至少达到壁厚的

10%; 然后在与第一条切口圆周成 180° 处, 切第二条切口。④在实验温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下对其施加静液压力直至破坏。⑤要求。在环应力相同的情况下, 切口试样的耐压时间应不低于未切口试样。

3.3 关于高抗冲 PVC 管材的长期强度和设计系数

经增韧改性后 PVC 耐压管材的长期寿命在各国标准中都有明确规定, 英国标准 PAS27 - 1999 规定 PVC-A 的平均外推 50 a 应力的 97.5% 置信下限不可低于 24.5 MPa; 澳大利亚/新西兰标准 AS/NZA4765 - 2000 规定 PVC-M 的平均外推 50 a 应力的 97.5% 置信下限不可低于 24.5 MPa; 南非国家标准 SANS9662 - 2006 规定高抗冲 PVC 管材则为平均外推 50 a 应力的 97.5% 置信下限不低于 25 MPa。其长期强度和设计系数的计算见式 (1)。

$$P = \frac{2\sigma}{\text{SDR} - 1} = \frac{2\text{MRS}}{C(\text{SDR} - 1)} \quad (1)$$

式中: P ——公称压力;

σ ——设计应力;

SDR——厚径比, $\text{SDR} = \frac{d_n}{e_{\min}}$;

MRS——最小要求强度, 20°C 、50 a、概率预测 97.5% 相应的静液压强度按 R10 或 R20 向下圆整的值, MPa。

C ——设计系数;

d_n ——管材公称外径, mm;

$e_{\min}$ ——管材最小壁厚值, mm;

由于高抗冲 PVC 管材具有良好的韧性及防止裂纹快速增长能力, 可提高管材的设计应力。管材直径不同, 设计应力略有差别, 在 15 ~ 17.5 MPa 之间, 管材设计系数 C 取值范围为 1.4 ~ 1.6。设计应力明显高于普通 PVC-U 管材的设计应力 (10 ~ 12.5 MPa)。因此, 相同管径和压力等级时, 高抗冲 PVC 管材的壁厚明显小于 PVC-U 管材, 可节省原材料 20% ~ 30%。

4 结语

国外工业发达国家尤其是英国、澳大利亚、南非等国家已经将高抗冲 PVC 管材成功应用于给水、采矿业和非开挖铺设领域等。目前, 国内山东华信塑胶工业股份公司 (PVC-HI)、河北宝硕管业 (PVC-M)、联塑等企业已经研制成功高抗冲 PVC 管材。由于这种管材设计应力高, 可以节约原材料, 同时具有高抗冲性能, 安全性有保障, 在国际上被誉为第二代 PVC-U 管材, 应大力推广该类管材。为了保证该

管材的健康发展,建议尽快制订国家标准完善该类管材的检测检验方法。

参 考 文 献

[1] 许盛光. PVC 管道的应用现状及发展趋势[J] . 聚氯乙烯, 2006 (2) : 1 - 6 .
[2] 李登峰, 牛宝荣, 任智文. 缺陷粒子对 PVC-U 管材强度影响 [J] . 现代塑料加工应用, 2004, 16(6) : 27 - 29 .
[3] 熊英, 陈光顺, 郭少云. 聚氯乙烯增韧改性研究进展[J] . 聚氯乙烯, 2004(2) : 1 - 6 .
[4] Crawford E, Lesser A J. Mechanics of rubber particle cavitation in toughened polyvinyl chloride[J] . Polymer, 2000, 41(15) : 5 865 - 5 870 .

[5] 黄卫东, 王 兰, 孙慧. 聚氯乙烯增韧改性剂及发展状况[J] . 聚氯乙烯, 2002(1) : 43 - 48 .
[6] 张玉川. 加快创新开发, 开拓聚氯乙烯压力管道系统的新局面 [J] . 塑料, 2006, 35(6) : 54 - 64 .
[7] PAS27 - 1999 压力输水硬聚氯乙烯合金管材和弯头[S] . 英国国家标准 .
[8] AS /NZA4765 - 2000 用于压力管道系统的改性 PVC 管材[S] . 澳大利亚国家标准 .
[9] SANS9662 - 2000 压力管道系列组件, 第 2 部分: 改性聚氯乙烯压力管道系统[S] . 南非国家标准 .
[10] ISO 6993 - 2006 用于燃气输送的埋地高抗冲 PVC 管道系统 [S] . 国际标准 .

THE PVC PIPE TOUGHING AND ASSESSMENT OF HIGH IMPACT PVC PIPE

Teng Mouyong, Wang Yanfang, Shao Xin

(College of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Hou Dianjun, Liu Jianlong

(Shandong Huaxin Plastics Company, Yanggu 252323, China)

ABSTRACT The existing problem of of PVC-U pipe and the principle of modification of PVC was introduced. The assessment i-tems and test methods of high impact PVC-U pipe was described. Meanwhile, suggestion of developing high impact PVC pipe was put forward.

KEYWORDS PVC pipe, high impact, modification, alloy, toughing

上海锦湖日丽塑料有限公司

上海锦湖日丽塑料有限公司最新推出免喷涂特殊色彩效果材料,包括金属珠光效果、金属闪烁效果、半透闪烁效果三个系列,基材覆盖 ABS/PC/ABS/PMMA/ABS,具有环保、节能、高效、便于回收的特点,该材料已在空调装饰板、格栅和洗衣机盖板等部件上得到了成功应用。

为使塑料制品获得各种色彩的外观效果,通常需要采用喷涂的方法来实现。但是,喷涂工艺的生产工序复杂,成品良好率低且成本高。同时,喷涂工艺污染环境,产品的回收利用也较困难。而对于那些直接成型的具有金属珠光效果的未喷涂外观件而言,其表面一般都带有难以消除的熔接线和流痕。上海锦湖日丽塑料有限公司推出了一种可免喷涂的特殊色彩效果材料,通过使用高光镜面模具,以及较高的模具温度(70℃ 以上) 加工条件,有助于解决制件表面的熔接线和流痕问题,从而实现真正的免喷涂。与喷涂工艺相比,该免喷涂材料方案可使总体成本降低 50% 以上,同时实现了环保生产,制品的回收利用也更加容易。

地址: 上海市闵行区华漕镇纪高路 1399 号 电话: 021 - 62969608
网址: www.kumhosunny.com.cn 传真: 021 - 62969622

2009 年塑料橡胶行业展览会(部分) 一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2009 年 10 月 28 日 - 30 日	2009 年义乌橡胶塑料机械及原材料展	浙江义乌会展中心
2009 年 10 月 28 日 - 30 日	2009' sampe 中国国际先进材料与工艺技术展览会	天津滨海国际会展中心
2009 年 11 月 5 日 - 8 日	第四届中国塑料回收和再生大会暨展览交易会	杭州萧山国际酒店
2009 年 11 月 6 日 - 9 日	第十一届中国塑料博览会	余姚中塑国际会展中心
2009 年 11 月 7 日 - 9 日	2009 华南国际聚氨酯工业展	东莞国际会展中心
2009 年 11 月 24 日 - 27 日	第十一届亚太国际塑料橡胶工业展览会	上海新国际博览中心
2009 年 11 月 24 日 - 27 日	第六届中国国际工程塑料工业展览会	上海新国际博览中心