

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.06.028

PVC 改性和加工应用工艺研究进展

高中峰

(山东鲁泰化学有限公司, 山东济宁 272000)

摘要: 综述了聚氯乙烯 (PVC) 高性能化、功能化改性技术, 特别介绍了 PVC 在塑料管材中的应用及成型工艺, 最后重点对 PVC 树脂加工应用工艺发展趋势进行了展望, 指出通过机械和工艺创新、数字仿真及自动化技术应用, 实现产品性能提升和节能降耗是 PVC 树脂加工应用技术的重要发展方向。

关键词: 聚氯乙烯树脂; 改性; 加工工艺; 研究进展

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)06-0150-04

Research Progress on Modification and Processing Application of PVC Resin

Gao Zhongfeng

(Lutai Chemical Co. LTD., Jining 272000, China)

Abstract : High performance and functional modification techniques of polyvinyl chloridewere(PVC)were reviewed, especially the application of PVC in plastic pipe and its forming process were introduced.Finally, the development trend of PVC resin processing technology was prospected.In order to improve product performance and reduce energy consumption, mechanical and process innovation, mathematical simulation and automation technology application are the important development direction of PVC resin processing application technology.

Keywords : polyvinyl chloride resin ; modification ; processing technology ; research progress

聚氯乙烯 (PVC) 由于其高分子主链上引入氯原子, 使其具有一系列独特的性能, 如不易燃性、高强度、耐气候变化性以及优良的几何稳定性^[1], 因此, 受到了广泛关注并成为了一种具有较好应用前景的合成材料。PVC 树脂虽然综合性能良好, 但也存在一些缺陷, 主要表现在: 热稳定性差, PVC 的熔融温度约为 210℃, 当物温度高于 150℃时便可迅速分解, 因此, PVC 加工应用时首先要解决其热稳定性问题; 其次, 不加或少量添加增塑剂的硬质 PVC, 熔体表现黏度高, 流动性较差, 加工具有较大难度; 而采用小分子增塑剂的软质 PVC, 在制品加工和使用过程中, 由于小分子溶出、挥发、迁移, 使制品变硬、变脆而失去使用价值, 同时也对环境造成污染。上述问题大大约了 PVC 的加工应用。

因此, 通过改变聚合方法、共聚改性等技术手段对 PVC 进行改性, 提高热稳定性^[2-3]或赋予新的性能, 提高 PVC 的可加工性能, 具有重要意义; 此外, 针对 PVC 的应用需求和塑料产品性能要求, 对 PVC 的加工工艺及设备进行优化改

进, 采用最佳的生产工艺, 得到性价比最优的产品, 并进一步拓宽 PVC 的应用范围, 满足各种制品对材料性能的特殊要求, 是目前 PVC 材料研究的热点也是重点。

1 高性能化、精细化和功能化改性技术

1.1 PVC 的共聚改性

PVC 是热敏性材料, 存在耐热性差 / 抗老化性及抗变形性、耐磨性及力学强度差等缺陷, 严重制约了 PVC 树脂的进一步应用。通过共聚改性可以改进硬质 PVC 的抗冲性能, 软质 PVC 的增塑稳定性。聚乙烯的工艺改性方法主要包括聚乙烯的无规共聚改性、氯乙烯-丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-偏氯乙烯共聚物 / 聚乙烯的接枝共聚改性、聚乙烯的交联反应等。

孟祥龙等^[4]采用原位接枝法制备氯化聚乙烯接枝甲基丙烯酸甲酯, 进而作为增韧剂对 PVC 进行改性。用甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 改性氯化聚乙烯 (CPE) 时, 当 MMA 的质量分数为 2%, CPE 的质量分数为 10% 时, PVC 树脂的韧性

通讯作者: 高中峰, 工程师, 主要从事树脂生产机电工程研究 E-mail : 18053731101@163.com

收稿日期: 2020-04-07

引用格式: 高中峰. PVC 改性和加工应用工艺研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(6):150-153.

Gao Zhongfeng. Research progress on modification and processing application of PVC resin[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):150-153.

显著提高,塑化峰变高,塑化时间缩短。由试验结果知,改性后 PVC 树脂的加工流动性更好,同时易塑化,增韧效果较好。此外, MMA 的加入量对 PVC 树脂加工流动性的影响并非线性递增关系,而是存在一个最佳值。

1.2 PVC 的共混改性

由于 PVC 树脂分子链中有大量的极性键 Cl-Cl 键,分子之间存在较大的作用力,因此 PVC 树脂比较坚硬,显示脆性。此外, Cl-Cl 键在成型加工受热时,容易脱去 HCl 分子,在大分子链中引入不饱和键,严重影响树脂的耐老化性。共混改性可以通过多种材料的协同效应和化学反应而具有十分有益的性能。共混体系主要包括 PVC/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 共混体系、PVC/甲基丙烯酸甲酯接枝烷基丙烯酸酯聚合物 (ACR) 共混体系、PVC/CPE 共混体系、PVC/PP 共混体系等。

其中, ABS 与 PVC 有较好的相容性,同时具有较高的冲击强度及表面硬度,两者熔融共混制成的 PVC/ABS 合金强度高、耐候性好、阻燃级别高,在电器、机械、建材等行业得到了广泛应用^[5]。但 PVC/ABS 合金存在热稳定性差、不耐剪切的问题^[6],针对上述问题,杨良波等^[7]研究了机台螺杆、温控及射嘴的影响,确定了最佳的设计要求:较短的射嘴,射嘴孔径最低为 3.5 mm,且孔径越大越好;射嘴内部与螺筒头部须过渡良好,避免死点;并针对成型过程中一些典型的成型缺陷提出了模具设计方面的建议,由于热流道会增加熔体的流经时间,同时其质量的不稳定性易造成其他不可预见问题,因此模具不宜采用热流道设计^[8]。

1.3 PVC 的填充改性

PVC 的填充改性通过加入各种填料,不仅提高了材料的加工性能和耐热性能,同时还可提高制品的尺寸稳定性,赋予材料特殊功能的同时,还可以降低成本。填充改性体系主要包括 PVC/碳酸钙、滑石粉填充体系和 PVC/粉煤灰填充体系等。

文仕敏^[9]研究了改性纳米二氧化硅 (SiO_2) 的用量对 PVC 树脂加工性能和消光性能的影响,并通过扫描电镜-能谱 (SEM-EDS) 考察了改性纳米 SiO_2 在 PVC 基体中的分散性能。结果表明,当 SiO_2 用量 ≥ 2 份时,体系的消光性能与加工性能最佳,同时,改性过的纳米 SiO_2 与 PVC 基体的相容性较好,能均匀分散在基体树脂中。

1.4 PVC 的发泡改性

PVC 经过微孔发泡后,密度可降低 5%~95%,同时还具有质轻、冲击强度高、韧性好、隔热隔声性能好、电导率优越等性能。PVC 微孔塑料的成型方法主要有间歇成型法和连续挤出成型法,而发泡工艺主要有自由发泡、内部发泡法和共挤出法。

由于 PVC 属于线性高分子,因此熔体强度较低,在气泡形成过程中,气泡难以被熔体完全包覆,溢出并合并形成大气泡,从而使 PVC 发泡材料的冲击强度等力学性能和耐热性能降低^[10]。为此,通常采用无机填料、丙烯酸酯类与甲基丙烯酸酯类共聚物等发泡调节剂,对发泡体系的熔体强度进行协同调控^[11]。

张清杰等^[12]利用回收热塑性丙烯酸树脂漆渣共混改性 PVC 发泡体系,并通过热压法制备泡沫复合材料,考察了丙烯酸树脂漆渣添加量对 PVC 发泡体系剪切黏度、材料密度及泡孔微观形貌、弯曲强度和冲击强度等力学性能的影响。结果表明:丙烯酸树脂漆渣的加入可增加 PVC 分子链间相互作用力,提高 PVC 发泡体系的剪切黏度,从而调控熔体强度,得到泡孔结构细密均匀的泡沫复合材料;最佳树脂漆渣添加量为 10%, PVC 发泡体系的剪切黏度由 $2726.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 升至 $9029.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,制备的 PVC 泡沫复合材料的表观密度由 0.63 g/cm^3 降低至 0.49 g/cm^3 ,弯曲强度由 13.6 MPa 提高至 18.2 MPa,冲击强度分别由 4.7 kJ/m^2 提升至 8.9 kJ/m^2 ,同时,玻璃化转变温度也得到提升。

刘波等^[13]通过木质纤维在 PVC 木塑复合材料 (PVC-WPCS) 中的应用,研究了木纤维对制品的表面微观结构及制品的吸水性能的影响,通过配方优化显著改善了木塑复合材料耐水性及户外耐老化性能。利用碱对木粉进行处理后,可显著提升木纤维与树脂 PVC 的相容性,改善制品的耐水性,同时提升 PVC-WPCS 制品的耐老化性能,氙灯加速老化 3000 h 后,色差值为 5.6,而常规配方色差值达到 24.3。

1.5 PVC 应用性能提高的其他措施

PVC 的溶胶的黏度和储存环境及温度,同样影响着加工性能和制品质量,而决定溶胶黏度的影响因素主要包括 PVC 糊树脂的颗粒形态和采用增塑剂的类型;PVC 溶胶的凝胶过程主要与树脂次级粒子的颗粒解碎率有关^[14]。在实际应用中, PVC 溶胶在不同的季节或地域中使用加工时时,黏度会随环境储存温度变化而产生差异,造成产品的加工条件和质量存在不稳定的问题。为此,杨照等^[15]研究了贮存温度对 PVC 溶胶黏度性能的影响,采用不同类型的糊树脂制备 PVC 溶胶,研究了不同储存温度下的黏度性能。结果表明:当储存温度在 50°C 以下时,随着温度的升高, PVC 溶胶的黏度随之降低。当储存环境温度在 $25 \sim 40^\circ\text{C}$ 时,溶胶的黏度一般较小,且有较好的稳定性,产品加工性能好。微悬浮法制备的 PVC 溶胶不宜用于低温季节或是寒冷地区,种子乳液法制备的 PVC 溶胶树脂可用于高温环境或是温差较大的季节和地区。

环境、工艺条件也是影响改性的性能的重要因素,贾朝朝等^[16]研究了低温环境下混合法 PVC 糊树脂生产的影响因

素及控制措施,针对低温环境下生产时遇到的种子乳胶破裂、尾气回收系统氧含量超标、喷雾干燥系统结块、糊黏度超标等问题进行了探讨与改进。

2 PVC在塑料中的应用及成型工艺研究

除了PVC树脂、增韧改性剂等材料体系的固有特性之外^[17],加工成型工艺和技术也是影响其产品性能及应用的主要因素。目前,PVC加工工艺技术的相对落后、生产能耗较大等问题严重制约着PVC的发展和应用。因此,开展新的PVC成型工艺和技术研究,对于促进PVC树脂推广应用具有重要意义。节能已经成为中国的一项长期发展战略,将节能技术应用到塑料机械行业中,可促进行业的可持续发展^[18]。如采用特定的粉碎设备,对产品进行半包膜处理,可有效降低PVC工艺能耗^[19];仿真技术可使PVC生产加工及应用设计过程更加智能和高效,降低产品的制备成本^[20-22];自动化控制技术可实现生产信息化与工业化的结合,大大提高了工艺指标的稳定性^[23]。此外,我国的塑料加工成型的精、密度不高,缺少大型化、精密化的机械设备是目前PVC塑料成型应用的一个短板。高效和多能的机械创新^[24-25]不仅能缩短新产品的研发周期,降低生产成本,还可以提高了产品的质量和精密度,满足塑料工业对低耗、高能、环保型的加工成型技术的需求。笔者将以PVC管材为例,介绍机电设备和工艺参数对产品性能的影响。

PVC管材由于其耐腐蚀性强、质轻等优点,广泛应用于建筑施工、化学工业等领域。不同的管材类型,其生产加工过程也不尽相同^[26]。而挤出工艺过程是PVC管材加工最重要的过程,通常由挤出机来实现,主要包括单螺杆、双螺杆或多螺杆挤出设备。根据PVC管材的规格选择合适的挤出机类型,优化改进挤出机的部件结构,设计最佳的挤出工艺参数,是PVC管材加工成型技术研究的重点^[27]。

在PVC管的加工过程中挤出机头至关重要,主要是因为挤出机头流道的结构影响着挤出过程中塑料熔体的流动状态,决定了制品的挤出效率和产品质量,因此,流道结构的合理设计是影响PVC挤出成型的主要因素之一^[28-29]。于玉真等^[30]为提高管材挤出机头的加工性能,加强机头流道的塑化作用,通过改变分流器的扩张角和压缩角优化改进了PVC管材挤出机头的流道结构,扩张角由67°降低至60°,而分流器压缩角由30°增加至38°。通过优化改进,熔体的最大速度增加了2%,提高了熔体的流动性能,使其在流道内的流经时间减少;同时使压缩段末端的压力降减小,增强了熔体的塑化性能,使制品变的更加紧密。

(1) 硬PVC(PVC-U)管材。

PVC-U以PVC为主要基体材料,通过加入稳定剂、及加工助剂等,提高了PVC-U管材的耐腐蚀性能和润滑性

能,使其具有质轻、强度高、耐酸碱腐蚀好等优点^[31]。此外,PVC-U管材的成型工艺也是影响其产品性能的重要因素,同时先进的成型工艺还可以显著提高加工效率,为此,开展了成型工艺对PVC-U管材性能的影响研究,采用直接熔融挤出成型工艺与再造粒挤出工艺相比,避免了再次承受剪切力对原料的影响,制备的PVC-U管材的综合性能相对来说更高些^[32];此外,挤出机螺杆的转速、机身真空度等参数对管材的环向拉伸强度等性能同样有着至关重要的影响^[33]。

(2) 改性PVC(PVC-M)管材。

PVC-M管材具有较高的韧性,提高了管材抵抗点载荷的能力^[34],主要通过加入弹性体或聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯有机刚性粒子增韧改性,挤出成型时,精确控制加工温度,防止温度过低或过高产生的物料烧坏或混料不均匀问题。梁小娟等^[35]采用聚氯乙烯树脂和氯化聚乙烯、纳米碳酸钙等改性剂共混改性,通过配方的调整及工艺的改进进行开发,研制出超韧PVC混配料。利用超韧PVC混配料制备出高抗冲PVC管,不仅提高了管材的韧度和抗开裂抗冲击性能,还提高了环刚度和耐热性能。

(3) PVC双轴取向(PVC-O)管材。

PVC-O管材是将PVC-U管材进行轴向、环向拉伸加工而成,通过双轴取向后,PVC-O管的材料微观结构更加有序,提高了管材的强度和韧性^[36-37],解决了PVC-U管加工时由于轴向拉伸造成的管材环向强度弱、耐压性差等系列问题,增强PVC管材环向强度、整体韧性和抗冲击性能,使材料的性能得到充分利用。

王琪等^[38]提出了一种用于PVC-O管生产成型改进工艺方法,采用相同的材料配方体系,通过引入双轴取向工艺生产的160 mm×3.2 mm PVC-O管,相比于不引入双轴取向工艺生产的160 mm×4.0 mm PVC-U管,在环刚度上增37%。PVC-O管比PVC-U管具有更优异的线弹性,当压缩变形量为直径50%的时,载荷卸除后产品仍能恢复到原结构,因此可知,双轴取向成型工艺可以有效提高PVC管的强度和承压性能。

3 结语

PVC树脂在塑料产业中有广泛应用前景,但热稳定性差、流动性差等缺陷制约了PVC的加工应用。通过改变聚合方法、共聚改性等技术手段对PVC进行改性,不仅赋予材料新功能,同时可提高PVC的加工性能;此外针对PVC的应用需求和性能要求,对PVC的加工工艺及设备进行优化,可以进一步提高PVC制品的性能,扩大PVC及其制品应用范围。此外,通过机械和工艺创新、数字仿真及自动化技术应用,实现性能提升和节能降耗,对于促进PVC树脂推广应用具有重要意义,也是PVC树脂应用技术研究的重要方向。

参考文献

- [1] 杨明山,等. 高分子材料改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
Yang Mingshan, et al. Modification of polymeric materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [2] 柳召刚,等. 中国塑料, 2019, 33(7):74-82.
Liu zhaogang, et al. China Plastics, 2019, 33(7):74-82.
- [3] Dong W, et al. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98(1): 96-101.
- [4] 孟祥龙,等. 中国氯碱, 2019, 3, 23-25, 28.
Meng Xianglong, et al. China Chlor-Alkali, 2019, 3, 23-25, 28.
- [5] 程攀,等. 塑料工业, 2012, 40(6):33-36.
Cheng Pan, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(6):33-36.
- [6] 陈际帆,等. 塑料工业, 2008, 36(12):1-4, 16.
Chen Jifan, et al. China Plastics Industry, 2008, 36(12):1-4, 16.
- [7] 杨良波,等. 现代塑料加工应用, 2019, 31(3):52-55.
Yang Liangbo, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(3):52-55.
- [8] Hosseinpour P M, et al. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2010, 16(2):127-134.
- [9] 文仕敏. 聚氯乙烯, 2019, 47(12):8-11.
Wen Shimin. Polyvinyl Chloride, 2019, 47(12):8-11.
- [10] Peng L, et al. Water Science and Technology, 2018(2):578-591.
- [11] 王超,等. 中国化工贸易, 2014, 6(31):320.
Wang Chao, et al. China Chemical Trade, 2014, 6(31):320.
- [12] 张清杰,等. 环境工程技术学报, 2019, 9(5):597-602.
Zhang Qingjie, et al. Journal of Environmental Engineering Technology, 2019, 9(5):597-602.
- [13] 刘波,等. 合成材料老化与应用, 2019, 48(1):17-20.
Liu Bo, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(1):17-20.
- [14] Ji Yubi, et al. Journal of Polymer Engineering, 2017, 37(8):1-8.
- [15] 杨照,等. 现代塑料加工应用, 2018, 30(5):13-16.
Yang Zhao, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2018, 30(5):13-16.
- [16] 贾朝朝,等. 聚氯乙烯, 2019, 47(10):5-7, 10.
Jia Chaochao, et al. Polyvinyl Chloride, 2019, 47(10):5-7, 10.
- [17] 郭琴,等. 当代化工, 2017, 46(11):2251-2253.
Guo Qin, et al. Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(11):2251-2253.
- [18] 谢汝宏,等. 工程技术, 2017(8):161.
Xie Ruhong, et al. Engineering Technology, 2017(8):161.
- [19] 尤宏宇,等. 化工管理, 2019(7):175-176.
You Hongyu, et al. Chemical Enterprise Management, 2019(7):175-176.
- [20] 谷潇,等. 合成树脂及塑料, 2019, 36(4):91-95.
Gu Xiao, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36(4):91-95.
- [21] 杨进钊,等. 合成树脂及塑料, 2016, 33(4):64-66.
Yang JinZhao, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(4):64-66.
- [22] 苏燕,等. 工程塑料应用, 2016, 44(10):143-146.
Su Yan, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10):143-146.
- [23] 路丽娟,等. 聚氯乙烯, 2019, 47(10):44-45.
Lu Lijuan, et al. Polyvinyl Chloride, 2019, 47(10):44-45.
- [24] 许智玲,等. 现代工业经济和信息化, 2019, 11(9):25-26.
Xu Zhiling, et al. Modern Industrial Economy and Informationization, 2019, 11(9):25-26.
- [25] 朱焕铮,等. 橡塑技术与装备, 2016(24):80-81.
Zhu Huanzheng, et al. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2016(24):80-81.
- [26] 李志松,等. 建材发展导向, 2017, 15(7):40-41.
Li Zhisong, et al. Development Guide to Building Materials, 2017, 15(7):40-41.
- [27] 马冰冰,等. 塑料工业, 2019, 47(5), 117-120.
Ma Bingbin, et al. China Plastics Industry, 2019, 47(5), 117-120.
- [28] 齐斌,等. 塑料科技, 2015, 43(10):82-85.
Qi Bin, et al. Plastics Science and Technology, 2015, 43(10):82-85.
- [29] 许祥,等. 中国塑料, 2015, 29(6):98-101.
Xu Xiang, et al. China Plastics, 2015, 29(6):98-101.
- [30] 于玉真,等. 工程塑料应用, 2019, 47(3):60-64.
Yu YuZhen, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):60-64.
- [31] 乔晓辉,等. 聚氯乙烯, 2018, 46(11):18-19, 23.
Qiao Xiaohui, et al. Polyvinyl Chloride, 2018, 46(11):18-19, 23.
- [32] 蔡丽金,等. 塑料制造, 2007(12):106-108.
Cai Lijin, et al. Plastics Manufacture, 2007(12):106-108.
- [33] 范英奎,等. 中料, 2019, 33(8):38-43.
Fan Yingkui, et al. China Plastics, 2019, 33(8):38-43.
- [34] 马建华,等. 聚氯乙烯, 2018, 46(7):5-8.
Ma Jianhua, et al. Polyvinyl Chloride, 2018, 46(7):5-8.
- [35] 梁小娟,等. 山东化工, 2018, 47(10):16-17.
Liang Xiaojuan, et al. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(10):16-17.
- [36] Jiang L, et al. J Appl Polym Sci, 2015, 69(2):323-328.
- [37] Capponic, J. Hydraulic Res, 2017, 55(6):1-16.
- [38] 王琪,等. 塑料工业, 2019, 47(4):52-56.
Wang Qi, et al. China Plastics Industry, 2019, 47(4):52-56.