

聚偏氟乙烯树脂性能和加工应用

张士林 范孜娟

(巨化集团技术中心,衢州 324004)

摘要 聚偏氟乙烯具有优异的介电性能和抗老化性能,良好的耐热、耐腐蚀性能,可采用挤出、注塑、模塑、传递模塑等方法加工成型,其制品有薄膜、滤布、隔膜、衬里衬板、管道和配件等,广泛应用于化工、电子电气、建筑、军工等领域。

关键词 聚偏氟乙烯 含氟聚合物 性能 加工

聚偏氟乙烯(PVDF)是氟树脂系列中的第二大产品,是由偏二氟乙烯单体(VDF)均聚或VDF与其它少量含氟乙烯基单体共聚而成的含氟功能材料。1961年,美国Pennwalt公司以商品牌号Kynar最先推出PVDF树脂,共有4个系列18个品级,随后法国、日本、比利时、前苏联、德国都有了自已的生产工厂。Atochem公司是全球最大的PVDF厂商,占世界市场份额的50%以上。该公司于20世纪80年代末收购了美国Pennwalt公司并改名为Elf Atochem公司,此后沿用Pennwalt公司的商品名继续生产Kynar,它是VDF的均聚物或与六氟丙烯(HFP)的无规共聚物。

我国于20世纪60年代初开始进行PVDF合成研究,产品主要用于军工产品氟橡胶的制备。20世纪80年代初,国内形成了一个合成研究和应用开发PVDF树脂的高潮。目前,在树脂合成方面,浙江省化工研究院、上海有机氟材料研究所等单位均有年产数十吨至上百吨树脂的生产装置建成。在树脂应用方面,PVDF涂料和全塑制品如PVDF泵、阀等已相继研制成功并投入生产。

1 PVDF树脂的结构性能

PVDF是以 $\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—}$ 为结构单元的链状结晶性聚合物。由于偏氟乙烯的结构不对称导致PVDF的分子不对称,同时在聚合过程中存在着头-尾($\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—}$)、头-头($\text{—CF}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—}$)和尾-尾($\text{—CH}_2\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—CH}_2\text{—}$)三种单体连接方式,其性能也就体现了偏氟的特征。

PVDF是一种白色粉末状结晶聚合物,具有独特的结晶形态和介电性能,其介电常数特别高,并具有优良的综合性能^[1,2]。此外,PVDF还具有好的耐热、耐腐蚀性能,可在 $-40\sim150^\circ\text{C}$ 下长期使用;其化学稳定性好,能耐氧化剂、酸、碱、盐类、卤素、芳烃、脂肪和氯代溶剂的腐蚀和溶胀;具有优异的抗紫外线和气候老化性能,其薄膜在室外放置10~20a也不变脆、龟裂。PVDF的物理力学性能见表1。

2 PVDF树脂的加工

PVDF的熔点与分解温度相差较多,加工范围宽,热稳定性高,因而具有良好的成型加工性。但在加工设备选型时,应考虑其导热较差、粘度较高且随剪切应力增加而降低的特点。

表1 PVDF的物理力学性能

项 目	指标
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.75~1.78
分解温度/ $^\circ\text{C}$	350
热变形温度/ $^\circ\text{C}$	1.82 MPa 90 0.45 MPa 145
熔点/ $^\circ\text{C}$	165~185
玻璃化转变温度/ $^\circ\text{C}$	-35
脆化温度/ $^\circ\text{C}$	-60
结晶度/%	35~80
吸水率/%	0.04
最高使用温度/ $^\circ\text{C}$	150~165
邵氏硬度(D)	70~80
拉伸强度/MPa	36~60
断裂伸长率(25 $^\circ\text{C}$)/%	50~100
弯曲强度/MPa	48~62
弯曲弹性模量/GPa	1.4~1.8
压缩强度/MPa	69~103
冲击强度/ $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	211
体积电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	2×10^{14}
介电强度/ $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$	5.0~10.0
介电常数	100 Hz 7.0 60 Hz 8.4
耐电弧性/s	50~70
阻燃性	自熄
线胀系数/ K^{-1}	4.2×10^{-5}
热导率/ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	3.49
比热容/ $\text{J}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$	1.38

PVDF通常可用模压、挤出、注塑、浇铸等成型方法加工^[3]。其成型温度为 $200\sim280^\circ\text{C}$,应避免长期高温而分解炭化。加工时无需添加润滑剂和稳定剂等助剂,如需要可用二硫化钼、石墨、玻璃纤维等改性。PVDF不吸湿,加工前不必干燥处理。PVDF是高结晶聚合物,其制品收缩率较大,约为3%,在设计模具和制定工艺参数时,要充分注意。PVDF产品可进行锯、刨、钻、磨和车削等机加工,也可以进行熔接以及对表面进行金属化处理等。

2.1 挤出成型

采用挤出成型工艺可将PVDF制成薄膜、板、片、管、棒、

电线绝缘套等,一般要求树脂有较好的熔融流动性和较好的稳定性,可用等距不等深的长径比为 20 的螺杆,挤出聚乙烯的螺杆也适用于 PVDF。机筒温度 200 ~260℃,口模温度 220 ~275℃。如用一台 25 mm 挤出机挤出 14.3 mm 的 PVDF 棒时,挤出条件如下:

挤出机螺杆直径 25 mm,渐变螺杆长径比 20,过滤网组为 350、250、150 μm (40、60、100 目),口模直径 100 mm、长 150 mm,螺杆转速 4 r/min,机筒温度 200℃,挤出速度 32 mm/min,挤出压力 22 MPa,室温空气冷却。

用于挤出 PVDF 产品的挤出机应选用渐变式螺杆,计量段的长度应较长,长径比也较高,压缩比应控制在 3 左右;螺槽深度则与挤出机的直径有关;螺杆的材料应为优质工具钢或新 3 号钢。螺纹要进行淬火硬化处理,所有与 PVDF 树脂接触的表面都要高度抛光和镀铬;电动机的功率要足够大,应采用 AC-DC 电动机或可控硅调速电动机。机头要加工成流线形,并抛光镀铬。在挤管时,最好是真空定径。

经试验,采用计量型或带 Maddock 混炼头型螺杆加工 PVDF 的效果较好。

2.2 注塑

PVDF 注塑工艺一般选用通用的注塑机,但料筒、柱塞(螺杆)、喷嘴等必须选用耐腐蚀的镍合金钢,金属口模为钢制,表面镀铬。注射 PVDF 时模温宜高不宜低。模温高,有利于物料充满模具,产品外观好,制品的内应力要比模温低时小。

注塑机一般采用柱塞式注塑机或螺杆预塑化注塑机,应优先采用后者。螺杆的长径比为 24,压缩比为 2 ~3;喷嘴为自由流动的短喷嘴。在模具设计方面,分流道的形状最好为全圆形,可将热损失和压力降低控制至最小。在分流道的末端应设立冷料阱。流道配置要均衡,使物料充模均匀,保证制品尺寸的稳定性。

PVDF 制品的注塑工艺条件与制品的形状和所用树脂的牌号有密切关系。常用工艺条件为注塑压力 8.0 ~12.0 MPa,机筒温度 220 ~290℃,喷嘴温度 180 ~260℃,模具温度 60 ~90℃,成型周期 40 ~100 s。加工形状复杂或壁厚小于 0.5 mm 的制品时,需要 PVDF 具有较好的流动性。模塑收缩率与成型压力、制件壁厚均有关系。壁厚小于 1.6 mm 时,收缩率为 1.5%;壁厚 6.35 mm 时,收缩率大于 3%;厚壁制品的收缩率可高达 8%。注塑工艺具有生产效率高、劳动强度低、制品外观好等优点。

2.3 模塑成型及传递模塑成型

模塑成型 一般先将 PVDF 粒料放在烘箱中或在预热炉中预热,预热温度为 215 ~235℃,然后将预热好的物料加到已预热至 180 ~195℃的模具中,在 14 MPa 下施压和保压,保压时间视完成流动和熔融所需时间而定。厚壁制品必须保压冷却到 90℃以下才能脱模,以避免制品产生真空气泡或发生变形。为了提高制品的尺寸稳定性和释放制品的内应力,可将制品放在 135 ~150℃的烘箱中进行退火处理。

传递模塑成型 一般先采用挤出机塑化,然后将物料输送到贮料缸中,通过一个柱塞将贮料缸中的物料注入模具里,并保压冷却。

不管是模塑成型还是传递模塑成型,主要是用来生产体积较大、壁厚较厚的制品。

2.4 其它加工方法

加工 PVDF 还可采用浸渍、共挤出、复合等加工工艺。PVDF 有比较成熟的浸渍加工工艺和稳定的浸渍性能。

PVDF 可与(丙烯腈/苯乙烯/丁二烯)共聚物(ABS)、丙烯酸酯类等共挤出和复合加工,制作多种综合性能优良的共挤产品和复合产品。在共挤出和复合过程中,要考虑两种材料的线胀系数及粘度的匹配问题。

除上述加工工艺外,还有发泡、拉伸、共混改性等工艺技术,这是 PVDF 作为型材、制品、零部件不可缺少的加工成型方法,也是使 PVDF 广泛应用有效方法。

PVDF 还有一些二次加工方法如锯、钻、铣和对表面进行金属化处理,以及熔融连接、焊接、使用粘合剂粘接等。这些方法在 PVDF 开发应用中是不可缺少的,同样应得到重视和应用。

3 PVDF 的具体应用

PVDF 作为防腐、绝缘、耐气候材料应用十分广泛,主要应用于化工设备、电子电气和建筑涂料等方面。此外,由于 PVDF 具有独特的压电性和热电性,近年来作为一种新颖的功能材料不论在理论研究还是实际应用方面都取得了一定的进展。

(1) 薄膜 有平挤膜、流铸膜、挤吹膜、单轴或双轴取向膜等。PVDF 膜的结晶形态可发生变化,可由极性较小的 α 型转变为极性较大的 β 型,然后将 β 型结晶的薄膜,在高电压下进行还原,便成了功能性压电和热电薄膜。这种膜广泛用于防噪声头戴式电话耳机、电子摄影的色调调制机构、红外传感器、呼吸监测器、心脏起搏器、高保真电子小提琴、水下听声器、计算机键盘和打印机,以及卫星和核试验所用的传感器等,还用于汽车装饰和电容器方面。

(2) 滤布 有针织布、无纺布、机织布,作为滤布使用其耐腐蚀性能优异,过滤效果很好。PVDF 滤布在造纸工业纸浆化学漂白操作中用作鼓形过滤器的滤布,寿命可达 10 a。而不锈钢丝滤布寿命只有 2 a。PVDF 单丝还广泛用于喷雾器中。

(3) 隔膜 有微孔膜、超滤膜、反渗透膜,广泛应用于食品、制药、化学试剂、半导体工业、生物工程以及环境工程等领域。价格比聚四氟乙烯(PTFE)、聚全氟乙丙烯(FEP)、可溶性聚四氟乙烯(PFA)便宜得多,且易加工、易得。

(4) 衬里板材 PVDF 板可作输送腐蚀介质的罐车衬里或其它容器的衬里,一次或二次加工比其它含氟塑料方便,成本低、力学强度高,是一种十分实用的材料。

(5) 管道和配件 PVDF 的管道及配件和其它氟塑料一样,有各种规格以及三通、弯头、大小头等配件,系列成套供

应,在它的许可应用范围内,完全可以替代价格贵的 PTFE、PFA、FEP 等材料。

(6) 泵 有离心泵、柱塞泵、隔膜泵、回转泵、齿轮泵、油泵泵、计量泵、电磁泵等,与化工产品配套使用。

(7) 型材 有棒、管、板、片、膜,通过二次加工可制成各种化工防腐产品。

(8) 阀 有球阀、闸门阀、止回球阀、针阀、止回阀、塞阀、隔膜阀等,在阀与管道、泵等配合使用的成套设备中应用。

(9) 电线、电缆 有防腐蚀领域里使用的电线电缆、接头、护套、阴极保护套等,以及计算机用线;军用和宇航装置

的接线;热收缩套管和连接器、阴极保护电缆、高层及特种建筑中电线、电缆,发电厂的控制电缆、输电线、水下电缆等。在高层建筑中,一般电缆需用金属导管,而用 PVDF 电缆就不需要金属导管,安装费用可节约 30% ~80%。

4 结语

PVDF 廉价、易得、性能好、应用广,是氟塑料中名列前茅的产品,应该得到深入、广泛的开发。

参考文献

- 1 王正远.工程塑料实用手册.北京:中国物资出版社,1994.
- 2 里川孝臣,等.ふつ素树脂.东京:日刊工业新闻社,1981.
- 3 吴金坤.化工新型材料,1998,26(12):10

PROPERTIES OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE AND ITS APPLICATION

Zhang Shilin, Fan Zijuan

(Technology Center of Juhua Group, Quzhou 324004, China)

ABSTRACT Polyvinylidene fluoride (PVDF) exhibited outstanding dielectric properties, high aging resistance, good burning resistance and corrosion resistance. It could be processed into various products, such as film, filter fabric, septum, lining and liner plate, pipeline and fitting, by using extrusion, injection, moulding or transfer moulding. The products were widely used in chemical processing equipments, electrical and electronic industries, architecture and military industry.

KEYWORDS polyvinylidene fluoride, fluoropolymer, properties, processing

湖北看好木塑材料产业

湖北京山县太子山林场正准备投资 300 万元,将原木板厂进行技改,在全省率先建起年产万吨木塑材料生产线。这一项目的启动标志着湖北省的木塑材料产业拉开了大发展的序幕。

据介绍,木塑材料具有 4 大优点:一是低消耗。用 0.7 ~0.9 t 木粉,0.1 ~0.3 t 塑料,就可生产出 1 t 木塑产品,可节省大量木材和能源。二是低投资。木塑材料年产 2 000 t 就有规模效应,用国产设备需投资 200 万元,进口设备也不过 2000 万元左右。三是全环保。生产所需的塑料原料新旧皆可,而木粉则可用灌木枝条小径木,也可用木材边角废料,从而实现两种原料 100% 的利用及其废旧产品 100% 回收再利用。四是效益高。目前国际上木塑材料价格约 2.8 万元/t,高于人造板,同时用户使用价值也高。

资料显示,目前全世界木塑材料年产 100 多万 t,已连续 7 年以 65% 的速度增长。我国上海、内蒙古等地 10 余家企业已起步,年产超过 1 万 t。专家预计,若我国每年能回收 150 万 t 废旧塑料用于生产木塑制品,年产量可达 500 万 t 以上,由此形成工业增加值 250 亿元以上,将有效缓解木材资源紧缺和森林过度开采的问题。

木塑材料在我国大有用武之地。如建筑施工模板特别钟情木塑材料,目前我国每年需要 320 万 m³ 建筑模板,现进口美国专用胶合板价格高达 1.3 万元/m³。竹木模板虽价格较低,但存在拼缝多、平整度差、易变形等缺陷。而钢模板自重重大,容易与混凝土粘连,也不理想。与上述 3 种模板相比,

木塑模板正好扬长避短,成为最佳选择。木塑托盘也很有市场。我国年需托盘 1 亿个以上,产值约 150 亿元。现托盘 90% 为木制品。相同规格木制托盘每个约 80 ~120 元,塑料托盘 300 元,而木塑托盘 70 ~150 元,且可重复使用并回收。用木塑材料取代全木枕或混凝土铁路轨枕,优点更多。目前,我国轨枕 70% 为混凝土制品。由于火车提速,混凝土轨枕因刚性强对道床冲击很大,容易击碎和粉化道碴,造成翻浆、冒泥,影响线路稳定。专家预测,到 2010 年,木塑轨枕的需求量将达到 80 万 m³ 约 1 200 万根。还有垫仓板、办公桌椅、家具、包装箱……换言之,凡是现有用木材、高密度板、夹板、纤维板等制作的用品,皆可由木塑材料取而代之。

据了解,未来几年,湖北省委、省政府将采取五项措施,加快木塑材料的发展。一是将木塑材料作为新材料和环保产品,从政策上鼓励和支持其发展。在“十一五”规划中,将其列为推动新型工业化、发展区域经济和农业产业化的重要举措。二是鼓励具有研发能力、生产技术的科研院所、生产企业,抓紧木塑材料的开发,选择优势企业通过技术引进加快产业化步伐,实现规模化生产。三是组织专家研究论证,确定湖北发展木塑的切入点,组织好上下游产品和材料的配套体系,高速和实施林木基地建设,尽快形成具有较强带动力的产业和产业链。四是对条件成熟的项目,通过安排新产品推广资金和贷款贴息补助等方式,给予引导扶持。五是引进国内外有资金实力、有技术优势的相关企业,来湖北开发木塑材料新产业。(邓国军)