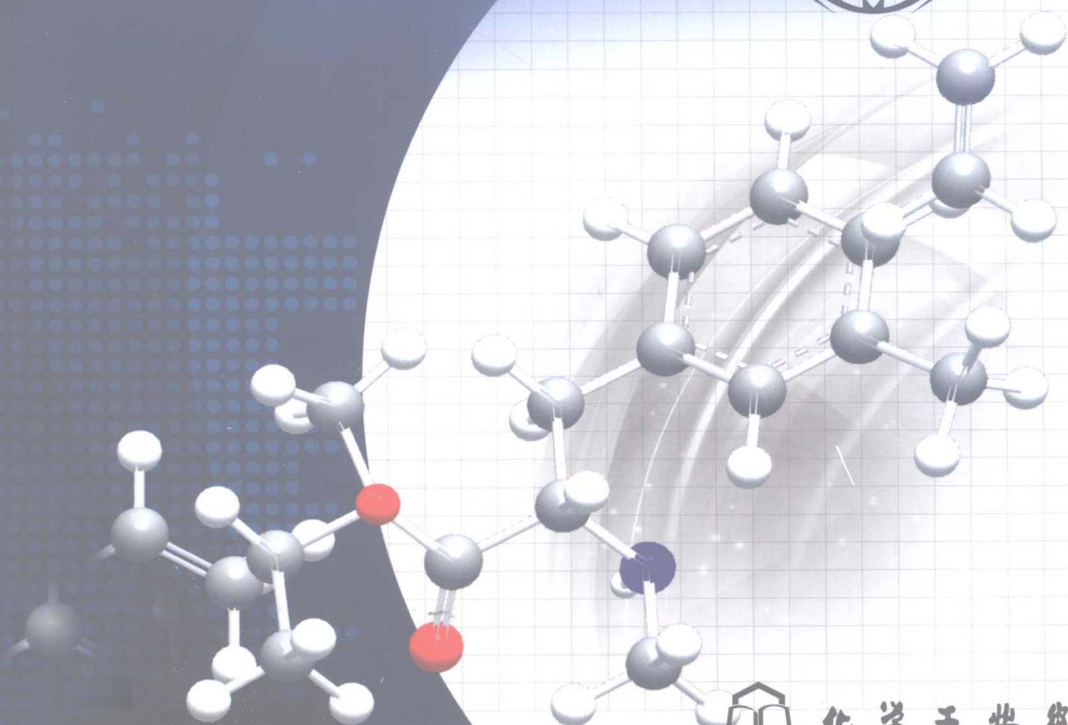


聚氯乙烯

改性及配方

杨丽庭 编著



化学工业出版社

聚氯乙烯

改性及配方

▶▶▶ 杨丽庭 编著



化学工业出版社
· 北京 ·

前 言

聚氯乙烯 (PVC) 是由氯乙烯 (VC) 单体均聚或与其他多种单体共聚而制得的合成树脂, 聚氯乙烯再配以增塑剂、稳定剂、高分子改性剂、填料、偶联剂和加工助剂, 经混炼、塑化、成型加工成各种材料。根据所选用树脂和加工助剂种类和数量的不同, 可以制造出硬质热塑性塑料、软质热塑性塑料、泡沫塑料、工程塑料、热塑性弹性体、合成纤维、涂料、胶黏剂、密封材料以及特种功能材料等一系列性能迥然不同的制品。它在四大通用合成树脂 (聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯) 中, 年产量位居第二。聚氯乙烯的原料来源丰富, 生产成本最低, 应用范围最广, 这些都是极富商业价值的宝贵特点。

聚氯乙烯工业化应用已有近 80 年的历史, 其中经历了多次劫难和冲击。近 20 多年来因受能源危机、经济危机影响, 波动更加频繁, 但始终沿着良性循环的道路保持稳定发展。其品种越来越多, 应用越来越广, 消费量越来越大。

当前, PVC 工业仍面临着严重的挑战, 诸如: 生态环境的保护、潜在替代品的市场竞争、资源的进一步优化配置、能源的合理利用、生产过程的优化和高效率化、生产和使用效率的提高、应用技术和新市场的开拓等, 都在不同程度上影响着 PVC 工业的进一步发展。因此, 仍有大量工作要做, 特别是开发更加廉价的原料, 更加精细化、高性能化的产品, 对生态环境安全的配套助剂, 环境保护技术 (包括 PVC 废弃物的回收再利用等方面) 上, 更要花大力气加以研究。

编者 2002 年出版了《改性聚氯乙烯新材料》一书, 近十年来聚氯乙烯工业有很多变化。本书编写的目的是在简要介绍 PVC 的合成、降解与稳定及成型加工的基础上, 重点介绍了近年来 PVC 的各种改性技术及改性新材料的应用, 以及 PVC 相关技术新的发展动态。书中对 PVC 材料的阻燃与抑烟技术、PVC 材料的耐热改性、PVC 热塑性弹性体等内容有较详细阐述, 对新的医用 PVC 材料及功能性 PVC 新材料也进行了较为详细的阐述。书中还对各种 PVC 材料的配方设计原理进行了论述, 并列出了大量实用性配方。本书适用于从事高分子材料应用、塑料加工的工程技术人员和在校大中专师生, 且对 PVC 全行业及相关行业的科技工作者来说, 是一部较为实用的技术图书。书中避免了过于厚重的理论阐述, 既具有实用性、可查性, 又具有先进性、新颖性。

由于编者知识水平所限, 片面的看法或不足之处在所难免, 希望读者批评指正。

杨丽庭

2011 年 4 月于广州

目 录

第一章 聚氯乙烯改性概述	1
第一节 概述	1
一、聚氯乙烯的特性及用途	1
二、聚氯乙烯生产典型聚合工艺	8
第二节 聚氯乙烯的降解与稳定	10
一、聚氯乙烯的降解机理	10
二、聚氯乙烯稳定剂的稳定机理	11
三、聚氯乙烯热稳定剂	11
四、聚氯乙烯稳定剂的现状和发展	32
五、热稳定剂性能评价	35
第三节 聚氯乙烯改性加工常用设备	36
一、评价聚氯乙烯加工性能的实验设备与方法	36
二、混合设备与干混料的设备	39
三、塑炼与加工设备	41
第二章 聚氯乙烯改性技术及其应用	44
第一节 概述	44
一、聚氯乙烯改性的目的	44
二、聚氯乙烯改性方法	45
第二节 聚氯乙烯化学改性	46
一、氯乙烯无规共聚	46
二、氯乙烯接枝共聚	50
三、聚氯乙烯接枝共聚	55
四、聚氯乙烯化学改性工艺配方实例	57
第三节 聚氯乙烯物理改性	59
一、聚氯乙烯填充改性	59
二、聚氯乙烯纤维复合增强改性	63
三、聚氯乙烯共混增韧改性	65
四、聚氯乙烯增韧的前景及发展方向	81
第四节 纳米粒子改性 PVC 树脂	82
一、纳米粒子的特性及表面改性	82
二、纳米高分子材料性能	83
三、纳米粒子改性 PVC 树脂	84

第五节 聚氯乙烯共混改性配方的实例	87
第三章 耐热改性聚氯乙烯	89
第一节 提高聚氯乙烯耐热性的途径	89
一、共聚	89
二、聚氯乙烯的交联	91
三、卤化	94
四、共混	97
第二节 耐热聚乙烯树脂的技术进展	99
一、耐热聚氯乙烯树脂的品种、特性和生产方法	100
二、耐热聚氯乙烯树脂的发展前景	105
第三节 N-(取代苯基)马来酰亚胺对 PVC 的热稳定作用	105
第四节 耐热改性应用实例	108
第四章 聚氯乙烯材料阻燃与抑烟技术	110
第一节 概述	110
一、降低聚氯乙烯发烟量的方法	110
二、阻燃软 PVC 配方设计原则	115
三、阻燃抑烟剂的作用与阻燃抑烟机理	116
四、常用阻燃剂与抑烟剂	118
第二节 阻燃 PVC 电缆料	123
一、阻燃 PVC 电缆料的发展与阻燃抑烟技术	123
二、生产工艺	124
第三节 其他阻燃聚氯乙烯材料	125
一、聚氯乙烯阻燃电工胶黏带基膜	126
二、其他阻燃聚氯乙烯制品	127
三、常见的阻燃配方	130
第五章 改性聚氯乙烯化学建材	133
第一节 概述	133
第二节 硬质聚氯乙烯塑料门窗异型材	134
一、聚氯乙烯塑料门窗异型材的加工	134
二、聚氯乙烯塑料门窗的组装与安装	137
三、有关塑料门窗的质量标准	138
第三节 聚氯乙烯塑料管材	138
一、概述	138
二、硬质聚氯乙烯塑料管材的挤出成型	142
第四节 硬质聚氯乙烯板材和片材	153
一、概述	153
二、PVC 低发泡板材	153
三、PVC 板材的最新研究进展	159

第五节 聚氯乙烯防水卷材	161
一、P 型防水卷材	162
二、超高分子量聚氯乙烯防水卷材	164
三、其他聚氯乙烯防水卷材	166
第六节 聚氯乙烯木粉复合材料	167
一、生产工艺和设备	168
二、配方和助剂	169
三、WF 的表面处理	169
四、性能	170
五、PVC 木塑材料的发展前景	171
第七节 聚氯乙烯化学建材配方实例	172
一、塑料异型材配方	172
二、PVC 塑料管材管件配方	179
第六章 改性聚氯乙烯膜材料	185
第一节 聚氯乙烯热收缩膜	185
一、概述	185
二、聚氯乙烯热收缩膜的原料选择	186
三、吹塑聚氯乙烯热收缩膜的工艺路线与条件	188
四、拉伸取向 PVC 热收缩膜生产工艺	191
第二节 硬质聚氯乙烯透明膜（玻璃纸）	192
一、聚氯乙烯透明膜的生产原料及配方	193
二、硬质 PVC 透明膜的生产工艺	194
三、硬质 PVC 透明膜的产品质量	195
第三节 聚氯乙烯离子交换和分离超滤膜	197
一、膜科学技术原理与应用简介	197
二、聚氯乙烯离子交换膜材料	197
三、改性聚氯乙烯分离膜	201
四、改性聚氯乙烯超滤膜	202
第四节 表面改性聚氯乙烯膜	204
一、表面改性医用聚氯乙烯膜	204
二、亲水性和热稳定性聚氯乙烯膜	205
三、聚氯乙烯无滴消雾膜	206
第五节 聚氯乙烯敏感膜及膜电极	207
第六节 改性软质聚氯乙烯	209
一、软质聚氯乙烯膜用树脂和原料的选用	209
二、软质膜的加工工艺	210
三、软质聚氯乙烯膜的配方设计	210
四、其他功能性软质聚氯乙烯膜	211

第七节	各种聚氯乙烯膜参考配方	212
第七章	热塑性弹性体	215
第一节	概述	215
一、	聚氯乙烯热塑性弹性体的性能	216
二、	聚氯乙烯热塑性弹性体的成型加工	217
三、	聚氯乙烯热塑性弹性体的应用	219
第二节	高聚合度聚氯乙烯热塑性弹性体	219
一、	高聚合度 PVC 热塑性弹性体的配方设计	220
二、	高聚合度聚氯乙烯热塑性弹性体的制备工艺	221
第三节	聚氯乙烯-丁腈橡胶热塑性弹性体	224
一、	传统的 PVC/NBR 共混胶	224
二、	新型 PVC/NBR 热塑性弹性体	225
第四节	其他类型聚氯乙烯热塑性弹性体	230
一、	PVC-CR 共交联型热塑性弹性体	230
二、	PVC/BR 热塑性弹性体	231
三、	BR/PVC/SBS 三元橡塑热塑性弹性体	232
四、	PVC/SBR 热塑性弹性体	233
五、	用聚酯短纤维增强 CPE/PVC 热塑性弹性体	234
六、	PVC/环氧化天然橡胶热塑性弹性体	236
七、	注塑用热塑性弹性体胶料	236
第五节	聚氯乙烯热塑性弹性体最新研究进展	237
一、	聚氯乙烯与丁腈橡胶共混	237
二、	聚氯乙烯与氯丁橡胶共混	240
三、	聚氯乙烯与其他橡胶共混	240
四、	交联聚氯乙烯类热塑性弹性体	241
第八章	改性聚氯乙烯涂料、油墨和胶黏剂	244
第一节	聚氯乙烯溶剂的选择及黏附机理	244
一、	高聚物的溶解	244
二、	溶剂的选择	245
三、	黏附机理与溶剂的挥发性	246
第二节	改性聚氯乙烯涂料	247
一、	聚氯乙烯涂料的特性	247
二、	溶剂型改性聚氯乙烯涂料	248
三、	溶剂型氯化聚氯乙烯涂料	250
四、	氯乙烯/醋酸乙烯共聚物(氯醋树脂)涂料	254
五、	改性聚氯乙烯树脂磁性涂料	258
第三节	聚氯乙烯粉末涂料和水乳涂料	259
一、	聚氯乙烯粉末涂料的特点和用途	259

二、聚氯乙烯水乳型涂料	261
第四节 聚氯乙烯油墨	262
一、聚氯乙烯油墨的用途及组成	262
二、聚氯乙烯油墨的加工及配方	264
第五节 聚氯乙烯胶黏剂和密封剂	267
一、聚氯乙烯胶黏剂	268
二、过氯乙烯胶黏剂	268
三、氯乙烯共聚树脂胶黏剂	269
四、改性聚氯乙烯密封胶	271
第九章 改性软质聚氯乙烯制品的加工与应用	274
第一节 聚氯乙烯糊制品的加工与应用	274
一、概述	274
二、聚氯乙烯糊树脂	275
三、聚氯乙烯掺混	278
四、增塑剂	282
五、聚氯乙烯糊制品的加工方法	283
第二节 其他软质聚氯乙烯制品加工与应用	285
一、原料选用及配方设计原理	285
二、主要成型方法及配料过程简介	288
三、压延成型及制品应用示例	289
四、挤出与注塑制品应用示例	293
五、各种 PVC 软质品应用配方实例	295
第三节 软质聚氯乙烯最新研究进展	299
一、糊树脂结构与形态	299
二、抗静电软质聚氯乙烯	300
三、阻燃抑烟软质聚氯乙烯	301
第十章 聚氯乙烯功能材料	303
第一节 聚氯乙烯功能化原理与加工方法	303
第二节 医用聚氯乙烯功能材料	304
一、医用内增塑聚氯乙烯	306
二、医用 PVC 接枝共聚物	308
三、医用 PVC/PU 接枝共聚物	310
第三节 抗静电聚氯乙烯材料	312
一、聚氯乙烯抗静电剂	313
二、聚氯乙烯抗静电材料	317
三、聚氯乙烯永久性抗静电涂塑技术	322
第四节 导电聚氯乙烯材料	324
第五节 聚氯乙烯磁性材料	326

第六节 聚氯乙烯离子交换膜材料	327
第七节 聚氯乙烯功能材料技术发展趋势	331
第十一章 聚氯乙烯循环利用	333
一、废旧 PVC 的直接利用	334
二、回收聚氯乙烯填料和树脂	347
三、废旧聚氯乙烯热解利用	349
参考文献	359

第一章 聚氯乙烯改性概述

第一节 概 述

一、聚氯乙烯的特性及用途

聚氯乙烯是聚乙烯在过氧化物、偶氮化合物等引发剂的作用下；或在光、热的作用下按自由基聚合反应的机理聚合而成的热塑性聚合物，英文名称为 polyvinyl chloride，简称 PVC。聚氯乙烯是最早工业化的塑料品种之一，目前产量仅次于聚乙烯，位居第二位。聚氯乙烯在工农业日常生活中获得了广泛的应用。其分子结构为： $-(CH_2-CHCl)_n-$ ，其中 n 表示平均聚合度。

PVC 为无定形聚合物，含结晶度 5%~10% 的微晶体，熔点为 175℃，目前商品化的 PVC 树脂的平均相对分子量范围在 $1.9 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^6$ 之间（平均聚合度 $\bar{X}_n = 350 \sim 8000$ ），国产通用型悬浮 PVC 树脂 SG1~SG8 型平均相对分子质量则在 $4 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ 之间。中国生产的悬浮法聚氯乙烯树脂型号及用途见表 1-1 所列。

表 1-1 悬浮法聚氯乙烯树脂型号及用途

型号	级别	黏数	平均聚合度 P	主要用途
PVC-SG1	一级 A	144~154	1650~1800	高级电绝缘材料
PVC-SG2	一级 A 一级 B, 二级	136~143	1500~1650	电绝缘材料、薄膜 一般软材料
PVC-SG3	一级 A 一级 B, 二级	127~135	1350~1500	电绝缘材料、农用薄膜、人造革 全塑凉鞋
PVC-SG4	一级 A 一级 B, 二级	118~126	1200~1350	工业和农用薄膜 软管、人造革、高强度管材
PVC-SG5	一级 A 一级 B, 二级	107~117	1000~1150	透明制品 硬管、硬片、单丝、型材、套管
PVC-SG6	一级 A 一级 B, 二级	96~106	850~950	唱片、透明制品 硬板、焊条、纤维
PVC-SG7	一级 A 一级 B, 二级	85~95	750~850	瓶子、透明片 硬质注塑管件、过氯乙烯树脂

注：1. 黏数为 100cm^3 环己酮中含 0.5gPVC 树脂溶液在 25℃ 时测定值。

2. 表中的符号的含义：S 为悬浮法；G 为通用型；A 和 B 为一级品的分档代号。

(一) 聚氯乙烯的性能

聚氯乙烯材料一般加有多种助剂，不含增塑剂或含增塑剂不超过 15% 的聚氯乙烯称为硬聚氯乙烯，含增塑剂 40% 以上的聚氯乙烯称为软聚氯乙烯，介于两者之间的为半硬质聚氯乙烯。助剂的品种和用量对聚氯乙烯的物理力学性能影响

很大。

PVC树脂的分子量、结晶度及软化点等物理性能随着聚合反应条件(温度)而变化。一般而言,PVC树脂的性能简介如下。

(1) 典型的物理性能 密度 $1.35\sim 1.45\text{g/cm}^3$, 表观密度 $0.40\sim 0.65\text{g/cm}^3$, 比热容 $1.045\sim 1.463\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$, 热导率 $2.1\text{kW}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 折射率 $n_D^{20}=1.544$ 。颗粒大小: 悬浮聚合 $60\sim 150\mu\text{m}$, 本体聚合 $30\sim 80\mu\text{m}$, 糊树脂 $0.1\sim 2\mu\text{m}$, 掺混 $20\sim 80\mu\text{m}$ 。

(2) 力学性能 由于氯原子的存在增大分子链间的作用力, 不仅使分子链变刚, 也使分子链间的距离变小, 敛集密度增大。其结果使聚氯乙烯宏观上比聚乙烯有更高的强度、刚性、硬度和低的韧性断裂伸长率, 且冲击强度下降。与聚乙烯相比, 聚氯乙烯的拉伸强度可提高到两倍以上, 断裂伸长率下降约一个数量级。未增塑的聚氯乙烯拉伸曲线类型属于硬而脆的类型。聚氯乙烯耐磨性一般, 硬质聚氯乙烯摩擦因数为 $0.4\sim 0.5$, 动摩擦因数为 0.23 。

(3) 热性能 聚氯乙烯的玻璃化温度约为 80°C , $80\sim 85^\circ\text{C}$ 开始软化, 完全熔融时的温度约为 160°C , 140°C 时聚合物已开始分解。在熔融加工温度 $170\sim 180^\circ\text{C}$ 下会加速分解释出氯化氢, 在富氧气氛中会加速分解。因此在聚氯乙烯生产时必须加有热稳定剂。聚氯乙烯的最高使用温度在 $65\sim 80^\circ\text{C}$ 之间。

(4) 电性能 聚氯乙烯具有比较好的电性能, 但由于其具有一定的极性, 因此电绝缘性能不如聚烯烃类塑料。聚氯乙烯的介电常数、介质损耗、体积电阻率较大, 而且电性能受温度和频率的影响较大, 本身的耐电晕性也不好, 一般适用于中低压及低频绝缘材料。聚氯乙烯的电性能与聚合方法有关, 一般悬浮树脂较乳液树脂的电性能好, 另外, 还与加入的增塑剂与稳定剂等添加剂有关。

(5) 化学性能 聚氯乙烯能耐许多化学药品, 除了浓硫酸、浓硝酸对它有损害外, 其他大多数的无机酸、碱、多数的有机溶剂、无机盐类及过氧化物对聚氯乙烯均无损害, 因此, 适合作为化工防腐材料。聚氯乙烯在酯、酮、芳烃及卤代烃中会溶胀或溶解, 环己酮和四氢呋喃是聚氯乙烯的良溶剂。加入增塑剂的聚氯乙烯制品耐化学药品性一般都变差, 而且随着使用温度的升高其化学稳定性会降低。

(6) 其他性能 聚氯乙烯的分子链组成中含有较多的氯原子, 赋予了材料良好的阻燃性, 其氧指数约为 47 。

聚氯乙烯对光、氧、热及机械作用都比较敏感, 在其作用下易发生降解反应, 脱出 HCl , 使聚氯乙烯制品的颜色发生变化。因此, 可加入稳定剂及采用改性的手段来改善这种状态。

聚氯乙烯塑料是以 PVC 树脂为基料, 与稳定剂、增塑剂、填料、着色剂及改性剂等多种助剂混合经塑化、成型加工而成。随树脂及添加剂的种类、数量的不同, 可以制造出各种各样性能迥然不同的硬质、半硬质或软质制品。一般 PVC 塑料制品性能见表 1-2 所列。

表 1-2 聚氯乙烯塑料典型品种的基本性能

项目	软质 PVC	硬质 PVC	氯化 PVC	偏氯(VDC/VC)
密度/(g/cm ³)	1.2~1.7	1.4~1.6	1.45~1.53	1.58
吸水性(浸 24h)/%	0.25	0.06~0.4		
拉伸强度/MPa	10~21	35~65	54~70	170
断裂伸长率/%	100~500	25~80	80	75~150
压缩强度/MPa	2~10	55~90		
弯曲强度/MPa		80~100	120	
冲击强度(缺口)/(kJ/m ²)	随增塑剂变	3~10	5	2.5~5.5
硬度(邵氏)	A50~95	D75~85	D95	透光率 90%
比热容/(J/g·K)	3~5	2.5~3.5	1.5	热收缩性(100℃)
热导率/(kW/m·K)	1.3~1.7	1.5~2.1	1.05	45%~50%
线膨胀系数/(10 ⁻⁵ /K)	7~25	5~10	7.5~8	
脆化温度/℃	-50	-50		-15~15
维卡软化温度/℃	65~75	70~80	90~125	105~145
折射率		1.52~1.55		1.425
氧指数		45~49	>70	
燃烧性	自熄	自熄	自熄	自熄
火焰温度/℃		1960		O ₂ 透过率(24℃)
闪点、自燃温度/℃		>530		1.9mL/(100cm ² ·24h·0.1MPa)
体积电阻率(20℃)/Ω·cm	10 ¹¹ ~10 ¹³	10 ¹² ~10 ¹⁶		
介电常数				水蒸气透过率
60Hz	5~9	3.2~4.0		(相对湿度 95% 30℃)
1kHz	4~8	3.0~3.8		
1MHz	3.3~4.5	2.8~3.1		0.33g/(100cm ² ·cm ² ·24h)
介电强度(20℃)/(kV/mm)	14.7~29.5	9.85~35.0		
介质损耗角正切				
60Hz	0.08~0.15	0.007~0.020		
1kHz	0.07~0.16	0.009~0.017		
1MHz	0.04~0.14	0.006~0.010		
动摩擦因数(棉布)	0.45	0.23		

聚氯乙烯塑料的突出优点是难燃性、耐磨性、抗化学腐蚀性、气体水汽低渗透性好。此外,综合力学性能、制品透明性、电绝缘性、隔热、消声及消震性也好,是性能价格比最为优越的通用性材料。但是其缺陷是热稳定性和抗冲击性较差,纯硬质 PVC 的缺口冲击强度只有 3~5kJ/m²,属于硬脆材料;而软质 PVC 的增塑剂迁移性较大,使用过程中容易发生脆裂。但是 PVC 比较容易改性,通

过化学或物理方法大大改善其加工性能、抗冲击性、耐热性和增塑剂迁移等缺陷，并且可以通过分子链交联或引入功能基团等手段赋予其新的功能（见表 1-3 所列）。

表 1-3 聚氯乙烯的改性

改性目的	改性要点	改性方法或手段	用途
加工性	a. 流动性 b. 挤出量 c. 热稳定性 d. 促进凝胶化 e. 防止黏着	共聚共混(AS、MS 等) 树脂球形化,提高表观密度 加耐 γ 射线的稳定剂,共聚共混 加聚甲基丙烯酸甲酯等高聚合加工助剂 低分子量 ACR	片材,薄膜,注射成型品、异型材 管子、异型材 包装,医疗器械 片材、薄膜、发泡物、异型材 片材、薄膜
耐冲击强度	冲击强度(调节相结构)	橡胶类(NBR、EVA、CPE、ABS、ACR 等)接枝共聚物及混合物	片材、管子、板材、异型材
耐热性	耐热性	与耐热性聚合物共混(含 α -甲基苯乙烯的 AS,含苯基马来酰亚胺的 AS,苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物) 氯化 共聚物(氯乙烯-苯基马来酰亚胺共聚物)	办公自动化机器,汽车零件 管子、片材 管子、片材
增塑性	a. 迁移性、渗出性 b. 高弹性化	高分子增塑剂(EVA、PUR、CPE、ACR、SBS、NBR)的接枝共聚物、共混物 高聚合度 PVC,部分交联 PVC	片材、电线、医疗器械、增强软管 密封件、汽车内装饰品
赋予新功能	a. 消光 b. 木质感 c. 导电性	部分交联 PVC 与木粉的接枝化 混入导电物质、多烯结构	片材、薄膜 室内装饰品、汽车内装饰品 电磁波屏蔽,防静电导体

例如将 PVC 树脂氯化后,含氯量从 56.8% 增加到 66% 以上,既保留了 PVC 的优良化学性、尺寸稳定性及良好的电性能,又提高了耐热性,拉伸强度、弹性模量及阻燃抑烟性能。按配方不同,其玻璃化温度 (T_g) 可从 80℃ 提高到 115~135℃ 热变形温度从 70℃ 升至 82~104℃,氯化聚氯乙烯 (PVC-C 或 CPVC) 材料优良的耐化学特性、阻燃抑烟性、耐候性、高度的刚性、合适的密度及耐热性,使之制造的管道、管件、阀门可用于输送热水、冷水,工业腐蚀性液体、高温液体及消防系统特用管道、管件;可以制造飞机机舱内低烟制品及满足城市公共交通便利局烟火准则要求的建筑材料;可以挤塑成型窗玻璃镶嵌压条/废弃物处理器具、天窗框架、农用灌溉等室外深色耐候制品;可以注塑具有耐油、抗污、排水、阻燃、吸声、抗紫外线及耐荧光性的汽车内装件、长途通信设备、洗衣机、洗碗机内的电动机水泵、打印机等办公机械外壳、底座等;还可以替代金属或其他昂贵的工程塑料用于汽车框架等结构材料。

偏聚氯乙烯与氯乙烯的多元共聚物 (VDC/VC/MAK 或 HAN) 改变了 PVC 的氯原子分布、结晶性和致密度,使之具有更加优异的气体和水蒸气的阻隔性、耐溶剂耐油脂性、阻燃性和热收缩性 (100℃ 以下热收缩率 45%~50%),成为阻隔性最好的包装材料之一(见表 1-4 所列)。

表 1-4 几种高聚物薄膜的渗透性比较^①

材料	20℃ 气体透率/[g/(m ² ·24h·0.1MPa)]				
	水蒸气	O ₂	CO ₂	N ₂	有机溶剂(正己烷)
PVDC	1~2	0.03	0.1	<0.01	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴
PVC	25~90	4~10	10~40	0.2~8	
OPP	8~12	5~8	25~35	5~8	
HDPE	5~10	4~6	20~30	1~1.5	
LDPE	6~22	13~16	70~80	3~4	
材料	气体渗透率/(mol/m·s·kPa)				
PP	0.06~0.2	300	1200		
PET	0.4~0.7	10~18	30~50		
LDPE	0.2~0.4	500~700	2000~4000		
PS	0.5~3.0	600~800	2400~3000		
PVDC	0.02~0.1	0.04~0.3	0.10~0.5		不受环境湿度变化的影响
EVOH(ROH%)	0.06	0.02	0.09		相对湿度>60%时阻隔性急剧下降

①来源于不同资料, 作为相对比较值, 单位未加以换算。

上述这些显著特征, 使偏聚氯乙烯树脂成功地应用于下列几个方面:

- (1) 热收缩包装材料, 例如需要保鲜、保香、保味、耐油、防腐、防霉的食品包装、茶叶包装、化妆品包装、精密仪器的防锈与包装;
- (2) 阻燃防腐耐烟雾织物、滤布、装饰布、渔网、罩用伪装和防化用品;
- (3) 防腐耐溶剂的工业设备容器及管路阀门;
- (4) 船舶、槽车、油罐和钢管防腐涂料;
- (5) 水泥增强防渗剂、血浆袋、热敏及磁性材料胶黏剂等。

PVC与其他高聚物或单体(ACR、ABS、MBS、EVA、CPE、PP、CR、橡胶、VAC、MMA、MAK等)共聚或共混后, 即可明显改善PVC的加工性能, 提高PVC的抗冲击、耐热和耐低温性能。

此外, 纯PVC均聚物也可通过调节自身的分子量或分子链结构来改变其常规性能。例如降低分子量, $\bar{P}=600\sim350$ 的低聚合度PVC树脂具有较好的流动性能, 可用于注塑复杂的电机机壳等硬质制品、粉末涂料、PVC加工改性剂等。提高PVC分子量或部分交联后的高聚合度($\bar{P}>1700$)PVC树脂, 其拉伸强度、压缩强度、弹性模量和抗撕裂、耐弯曲、低温脆性、热老化、耐磨、耐溶剂等性能均明显优于普通PVC制品, 并具备压缩永久形变及热形变小、回弹性好、强度高且消光等一般橡胶所具备的特性, 可以制备热塑性弹性体以代替一般橡胶制品, 其耐磨性、着色性比橡胶好, 且价格低。现已广泛应用于汽车的方向盘、变速杆套、把手、旋钮、顶班、底座、密封条(垫)、封油环、防尘罩、排水管; 电器软线、电线耐热电缆; 建筑门窗密封条、门碰头、防水卷材, 耐寒、耐压软管; 防滑性游泳池边及体育馆地板、冷库门、透明吊车和高速公路隔音壁等。

(二) 聚氯乙烯的应用

PVC的上述特征, 使之可以用各种成型加工方法制造柔性软制品到刚性硬质

制品,从热塑性弹性体到工程结构材料,从通用塑料到弹性体、纤维、涂料、粘接密封剂及特种功能材料。PVC及其改性树脂、专用料的品种大约有2000种以上。PVC制品种类繁多,可如下分类。

(1)按柔性可分为硬质(未增塑)和软质(增塑)两大类。

(2)按应用角度分,有板材(透明或不透明),管材(软质、硬管、护管、发泡管、缠绕管),异型材(门窗、扶手、踢踏板、挂镜线、窗帘盒、护墙裙板、隔断板、各种嵌条压条等建筑异型材;雨披、落水管、建筑和道路的接合件、堤坝隧道、排水渠的隔水板、农田暗沟和球场的波纹管等土木构件;家具构件;电子器材的集成电路套、接线柱套、行线槽等电子、汽车构件),粘接密封材料,皮革,薄膜薄片,鞋料,发泡制品等。

(3)按成型方法分,有单螺杆和双螺杆挤出机挤出制品。如硬质管材、片材、薄膜、异型材和中空吹塑制品,软质薄膜、软片、型材、电线电缆和各种密封件;注塑制品如硬质PVC管件、鞋底、电力绝缘接头和屏蔽、汽车内外装饰件,注射吹塑中空容器和瓶;压延膜、板、发泡板、弹性地板、多层结构板、增强塑料板等;烧结成型蓄电池隔板;刮涂浸渍或喷涂成型的糊制品;汽车用焊缝胶、防砂石击涂料及中空树脂填料。

(三)聚氯乙烯工业的重要性

聚氯乙烯PVC是世界上实现工业化时间最早、应用范围最广的通用型热塑性塑料。聚氯乙烯在其综合性能、品种的多样化、用途的广泛性、性能价格比以及资源的利用和对生态环境的影响方面,优于其他任何一种塑料。60多年来,PVC工业一直保持着最富活力的技术革新和持续稳定发展的状态。

PVC是世界上最早工业化的树脂品种之一,也是五大通用合成塑料之一,具有良好的物理及力学性能,是目前世界上仅次于聚乙烯的第二大塑料品种,占世界合成树脂总消费量的29%。从2004年起,国内PVC产量已超过聚乙烯和聚丙烯,跃升为第一位,而且发展迅猛。

2000—2006年国内PVC需求年均增长率为14%,而产量年均增速为23%。国内PVC行业发展伴随着进口替代,进口依存度由40%下降至10%。近几年国内PVC产能扩张迅猛,2005年达到产能增长高峰,年均增长达54%,而且产能扩张仍在延续。

截至2007年7月,我国PVC生产企业达100余家,总产能为 $13445 \times 10^3 \text{t}$,产量为 $5511 \times 10^3 \text{t}$,同比增长21.6%。专家预计,由于中西部地区PVC产能继续高速增长,到2007年年底PVC产能将达到 $15020 \times 10^3 \text{t}$ 。

20世纪50年代以来,中国PVC工业的面貌就整个行业来说发生了深刻的变化,但发展并不平衡,厂际之间的水平差异很大,特别是中小型企业与发达国家的差距更大。原料路线落后、生产规模太小,生产管理和技术水平不高,造成原材料和动力消耗偏高,装置效率和劳动生产率低下,生产成本较高;树脂和配套助剂的品种较少,生产、加工和应用脱节,全面应用开发研究不力;制品结构不够合理,

PVC 消费水平太低,影响了 PVC 工业的快速发展。目前,虽然 PVC 在中国已经进入快速发展阶段,具有广大的市场和潜在的良好发展前景,但作为 PVC 工作者,所肩负的历史责任还是非常繁重的。为此,建议做好以下几项工作。

(1) 加快原料路线的转换和多样化,扩大生产规模,降低生产成本,努力提高国产 PVC 树脂的市场竞争力。

(2) 积极组织国内外先进技术的推广应用,引进技术的消化吸收及装备国产化工作,推动全行业的技术进步。

(3) 加强 PVC 新产品开发,配套助剂和专用装备、仪表配件的生产及加工应用技术的研究,提高生产配套水平和树脂消费水平。

(4) 加强基础研究、基础应用研究和行业上重大共性技术难题的科研攻关,为行业的持续发展提供后劲。

(5) 加强 PVC 的环境保护研究工作,以最小的环境代价推动 PVC 的健康发展。

2007 年,我国聚氯乙烯的总产能估计达到创纪录的 $1520 \times 10^4 \text{t}$,较上年增长 30% 以上;总产量达到 $(960 \sim 970) \times 10^4 \text{t}$,是世界最大生产国;表观消费量超过 $1000 \times 10^4 \text{t}$,位居世界前列。整体看来,在 2007 年里,我国聚氯乙烯行业的产能迅速增加,改建、扩建、新建项目纷纷上马,装置规模日趋扩大,工艺水平不断提高,行业整体实力进一步增强。从长远来看,聚氯乙烯是能源密集型产业,其长期发展将受到能源和原材料价格、市场开发等诸多因素的影响。展望未来,国内外的形势将发生进一步的变化,行业整合的速度将逐渐加快,应该从多个方面对行业发展予以关注。

① 对扩产扩能要有更加清晰的认识 未来几年,国内聚氯乙烯的产能将继续保持较高的增长速度,中西部地区煤炭、盐业集团凭借自身的资源和资金优势,大举向聚氯乙烯行业进军,跨行业发展聚氯乙烯产品的企业数量将呈现继续增加的趋势。预计 2010 年,新增产能将达到 $300 \times 10^4 \text{t}$ 以上。

② 行业准入政策调整的效果逐渐显现 2009 年底聚氯乙烯的新建、扩建标准已提高到每年 $30 \times 10^4 \text{t}$,行业准入标准的提高意在提高聚氯乙烯的产业集中度。准入政策按照优化资源综合利用原则,对电石法企业发展提出了导向性政策,而对乙烯法氯碱行业制约相对较少。当前,国内氯碱行业上市公司主要为电石法企业,因此《氯碱(烧碱、聚氯乙烯)行业准入条件》对行业的未来发展将产生重要的影响。

③ 规范出口市场 我国聚氯乙烯出口数量增长迅速,而且电石法在国际市场也存在较强的竞争力,因此中国的聚氯乙烯已经先后遭遇印度、土耳其、巴西的反倾销(特保)措施,贸易摩擦逐年增大。由于中国聚氯乙烯走向国际市场是未来发展的必然,因此企业应该规范操作,促进国际市场的健康发展。

④ 出口退税调整的影响不容忽视 2009 年,由于贸易顺差巨大,国家限制高能耗、高污染行业产品出口,聚氯乙烯的出口退税已下调到 5% 使得企业的利润进

一步减少,而且还不排除国家继续调整出口税的可能。此外,人民币的不断升值对聚氯乙烯出口来说,也是一个利空消息。

⑤ 环保要求不断提高 环保要求的提升,对聚氯乙烯企业自身存在一定影响,更大的影响则在于原料电石方面。不断提升的环保标准,将使得不符合环保规定的电石厂关停,电石供应量减少,进而造成聚氯乙烯原材料短缺,价格上扬。如果电石价格涨速过快,电石法工艺的竞争力将有所减弱;对一体化生产的企业来说,其竞争优势将得以进一步显现。

中国 PVC 工业已经具备了雄厚的基础,又有良好的发展潜力,只要全行业团结协作,超前谋略,瞄准市场需求,促进技术进步,在 21 世纪一定能够取得更快的发展。

二、聚氯乙烯生产典型聚合工艺

聚氯乙烯是氯乙烯单体采用本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合及微悬浮聚合等方法合成的。目前工业上是以悬浮聚合方法为主,约占聚氯乙烯产量的 80%~90%,其次为乳液聚合法。悬浮聚合的工艺成熟,后处理简单,产品纯度高,综合性能好,产品的用途也很广泛。悬浮法生产的聚氯乙烯颗粒粒径一般为 50~250 μm ,乳液法的聚氯乙烯颗粒粒径一般为 30~70 μm 。而聚氯乙烯的颗粒又由若干个初级粒子组成,悬浮法的聚氯乙烯的初级粒子大小为 1~2 μm ,乳液法聚氯乙烯的初级粒子大小为 0.1~1 μm 。聚氯乙烯在 160 $^{\circ}\text{C}$ 以前是以颗粒状态存在,在 160 $^{\circ}\text{C}$ 以后颗粒破碎成初级粒子。聚氯乙烯颗粒的形态、内部孔隙率、表面皮膜、颗粒大小及其分布对聚氯乙烯树脂的诸多性能均有影响,当颗粒较大、粒径分布均匀、内部孔隙率高、外层皮膜较薄时,树脂具有吸收增塑剂快、塑化温度低、熔体均匀性好、热稳定性高等优点。这种树脂呈棉花状,称为疏松型聚氯乙烯树脂。另外还有一种紧密型聚氯乙烯树脂。紧密型聚氯乙烯树脂性能与疏松相反,吸收增塑剂能力低,呈乒乓球状,可用于聚氯乙烯硬制品。目前工业上以疏松型聚氯乙烯树脂为主。

1. 悬浮聚合

典型的悬浮聚合过程是向聚合釜中加入去离子水和悬浮剂,加入引发剂后密封聚合釜,真空脱除釜内空气和溶于物料中的氧,然后加入单体氯乙烯之后开始升温、搅拌,反应开始后维持温度在 50 $^{\circ}\text{C}$ 左右,压力 0.88~1.22MPa,当转化率达到 70%左右开始降压,在压力降至 0.13~0.48MPa 时即可停止反应。聚合完毕抽出未反应单体、浆料进行汽提,回收聚氯乙烯单体。抽出气体后的浆料进行离心分离,使氯乙烯含水 25%,再进入干燥器干燥至含水 0.3%~0.4%,过筛后即得产品。其流程见图 1-1。

聚合釜中,使用表面张力和用量均较少的分散剂,聚合的中后期采用高速搅拌,有利于生成体积较大、表面膨起、表皮多孔且内部疏松的树脂颗粒——疏松型树脂。反之,则生成紧密型树脂。

2. 本体聚合

本体聚合工艺不以水为介质,也不加入分散剂等各种助剂,而只加入氯乙烯和