

### 第三节 聚氯乙烯 (PVC)

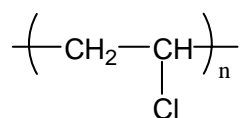
#### 3.1 PVC 的聚合方法

##### 〈一〉 PVC 树脂与 PVC 塑料的定义

聚氯乙烯树脂是氯乙烯单体 (vinyl chloride monomer, 简称 VCM)

过氧化物、偶氮化合物等引发剂; 或在光、热作用下按自由基聚合

机理聚合而成的聚合物。



英文名称: polyvinyl chloride, 简称 PVC

PVC 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。

##### 〈二〉 PVC 树脂的聚合方法

聚氯乙烯是氯乙烯单体采用本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合、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, 约占聚氯乙烯含量的 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 $\mu\text{m}$ , 乳液法的聚氯乙烯颗粒粒径一般为 30~70 $\mu\text{m}$ 。而聚氯乙烯的颗粒又由若干个初级粒子组成, 悬浮法聚氯乙烯的初级粒子的大小 1~2 $\mu\text{m}$ , 乳液法聚氯乙烯的

初级粒子的大小为 0.1~1 $\mu\text{m}$ 。本体法 (M-PVC) 生产的聚氯乙烯约占生产总量的 10%。溶液法制备聚氯乙烯, 因为对环境有污染, 目前已不采用。

### 3.2 PVC 的结构

#### <一> 链结构

##### 基本特征

PVC 是 VCM 单体多数以头-尾结构相联的线形聚合物。

#### <二> 聚集态结构

##### 1. 基本特征

PVC 是含有少量结晶结构的无定形聚合物。

由于聚氯乙烯分子链中含有电负性较强的氯原子, 增大了分子链间的相互吸引力, 同时由于氯原子的体积较大, 有明显的空间位阻效应, 就使得聚氯乙烯分子链刚性增大, 所以聚氯乙烯刚性、硬度、力学性能较聚乙烯都会提高; 由于氯原子的存在, 还赋予了聚氯乙烯优异的阻燃性能。但其介电常数和介电损耗比聚乙烯大。通用 PVC 的  $T_g$  在 70~80 $^{\circ}\text{C}$ 。

聚氯乙烯在 80~175 $^{\circ}\text{C}$  高弹态; 在 175~190 $^{\circ}\text{C}$  开始熔融; 在 190~200 $^{\circ}\text{C}$  热塑性粘流态; 大于 200 $^{\circ}\text{C}$  开始急剧分解, 在大于 140 $^{\circ}\text{C}$  时就开始分解。

#### <三> PVC 颗粒的形态结构

PVC 颗粒形态也是影响其最终性能的一个重要因素。

聚氯乙烯颗粒的形态、内部孔隙率、表面皮膜、颗粒大小及

其分布等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。这种树脂呈棉花团状，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型相反，吸收增塑剂能力低，呈乒乓球状，可用于聚氯乙烯硬制品。目前工业上以生产疏松型聚氯乙烯树脂为主。

通过调整悬浮聚合时的配方和工艺条件，可以获得紧密型和疏松型 PVC，颗粒尺寸 50~250um。

聚合温度对颗粒形态有显著影响：温度越低，获得的 PVC 颗粒就越疏松。

软 PVC 和硬 PVC 的概念

氯乙烯一般都加有多种助剂。不含增塑剂或含增塑剂不超过 10%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质聚氯乙烯，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物理力学性能影响很大。

### 3.3 PVC 的性能（重点）

#### 1、基本性能

聚氯乙烯树脂是白色或淡黄色的坚硬粉末，密度为 1.35~1.45g/cm<sup>3</sup>，纯聚合物的透气性和透湿率都较低。

#### 2、力学性能

由于氯原子的存在增大了分子链间的作用力，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。测试表明，聚乙烯的平均链间距是  $4.3 \times 10^{-10} \text{m}$ ，聚氯乙烯平均链间距是  $2.8 \times 10^{-10} \text{m}$ ，其结果使聚氯乙烯宏观上比聚乙烯具有较高的强度、刚度、硬度和较低的韧性，断裂伸长率和冲击强度均下降。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较脆的类型。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

聚氯乙烯玻璃化转变温度约为  $80^\circ\text{C}$ ， $80 \sim 85^\circ\text{C}$  开始软化，完全熔融时的温度约为  $160^\circ\text{C}$ ， $140^\circ\text{C}$  时聚合物已开始分解在现有的塑料材料中，聚氯乙烯是热稳定性特别差的材料之一，在适宜的熔融加工温度  $170 \sim 180^\circ\text{C}$  下会加速分解释出氯化氢，在富氧气氛中会加剧分解。因此在聚氯乙烯生产时必须加有热稳定剂。聚氯乙烯的最高连续使用温度在  $65 \sim 80^\circ\text{C}$  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、稳定剂等添加剂有关。

#### 5、耐化学药品性

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、多数有机溶剂、无机盐类以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、芳烃及卤烃中会溶胀或溶解，环己酮和四氢呋喃是聚氯乙烯的良好溶剂。加入增塑剂的聚氯乙烯制品耐化学药品性一般都变差，而且随使用温度的增高其化学稳定性会降低。

#### 6、阻燃性能

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，为改善这种状态，可加入稳定剂及采用改性的手段。

#### 7、加工性能

聚氯乙烯可以采用挤出、吹塑、注塑、压延、搪塑、发泡、压制、真空、成型等方法进行加工

由于聚氯乙烯热稳定性差，易受光和热的作用而脱去氯化氢，

致使产品性能下降，因此加工成型时必须添加稳定剂以减少其热分解。另外，还应在加工中尽量避免一切不必要的受热现象，严格控制成型温度，避免物料在料筒中长时间停留。

另外，由于聚氯乙烯熔体粘度度高，为改善其加工流动性，减少聚合物分子链间的内外摩擦力，在聚氯乙烯当中应加入适量的润滑剂以改善物料的加工性能。聚氯乙烯的熔体强度比较低，易产生熔体破裂和制品表面粗糙等现象，为避免产生此种状况，在注射挤出时宜采用中速或低速，不宜采用高速

### 3.4 PVC 的降解（重点）与稳定技术

#### 〈一〉 降解机理

PVC 分子链中的“缺陷”是导致降解的主要内因。热、光、机械应力是导致 PVC 降解的外因

随温度升高聚氯乙烯分解速度会加快。发生氧化断链、交联反应和放出 HCl。当聚氯乙烯分解量不到 0.1 % 时，塑料颜色就开始变黄，最后变成黑色。所以必须加入热稳定剂以减少树脂的分解不致变色。加入的热稳定剂要能与分解放出的 HCl 反应，达到清除 HCl 的效果；能与游离基及双键反应，同时起抗氧剂的效用。

热降解——离子机理(HCl 自催化)

自由基机理（拉链式反应）

#### 〈二〉 PVC 降解的防护

由于聚氯乙烯热稳定性差，易受光和热作用而脱去氯化氢，

致使产品性能下降，因此成型时必须添加稳定剂以减少其热分解。

PVC 降解防护的途径主要是使用过添加稳定剂稳定 PVC 的方法或使得 VCM 与其它单体共聚

在 PVC 中加入化学稳定剂中的主要目的是中和 HCl，取代不稳定 Cl，以及加入稳定剂与不饱和部位反应或加入紫外线屏蔽和吸收剂来减少成型加工时的热降解和以后在各种条件下长期使用老化降解。

### 3.5 PVC 的加工助剂

#### 〈一〉增塑剂

增塑剂在聚氯乙烯塑料中所选用的增塑剂要与聚氯乙烯有良好的相容性。可以选择两者溶解度参数相同的，必须在 150℃ 下混合，才能扩散到聚氯乙烯当中去。最常用的增塑剂是邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二异辛酯。邻苯二甲酸二异癸酯，在耐高温绝缘材料中使用，可赋予聚氯乙烯很好的电性能，它们还能和环氧油合用，有较低的水萃取性。邻苯二甲酸的正烷酯有耐寒性和高弹性的特点。

磷酸酯类增塑剂成本高，但阻燃性和耐溶剂性优于邻苯二甲酸酯类。

脂肪酸酯类增塑剂，如癸二酸二丁酯和癸二酸二辛酯，具有良好的耐低温性和高弹性但成本高。

软聚氯乙烯中增塑剂的含量为树脂的 40%—70%，硬聚氯乙烯

烯中常加入小于 10%或不加入增塑剂。

## 〈二〉 润滑剂

由于聚氯乙烯的熔体黏度高以及熔体粘附金属的倾向大，熔体之间和熔体与加工设备之间的摩擦力大，就需要加入润滑剂来克服摩擦阻力，改善聚合物的加工流动性。常用的润滑剂有硬脂酸铅、硬脂酸钙或蜡等。

润滑剂的作用可分为内润滑剂和外润滑剂。前者与聚合物的相容性较好，因而可以降低其熔融赫度，防止由于摩擦热过大而引起树脂分解。后者可在加工机械的表面与聚合物熔体的界面处形成润滑膜的界面层，从而起到避免相互黏着和减少摩擦的作用。

## 3.6 PVC 的改性

聚氯乙烯有许多优良的性能，应用也非常的广泛，但也存在明显的缺点，如软化点低、耐热耐寒性差、易分解、热稳定性差等。为改进其缺点，现生产了一些聚氯乙烯的改性品种。

(1) 高分子量 PVC (HWM-PVC) 高聚合度聚氯乙烯高聚合度聚氯乙烯是用途广泛的聚氯乙烯品种。高聚合度聚氯乙烯与普通聚氯乙烯结构基本相同，不同之处在于其分子量大，平均聚合度为 2000~3000，而且其分子链长、链的规整性及结晶度都会增加，分子链间的缠结点增多，具有类似于橡胶的结构。在常温条件下，高聚合度聚氯乙烯的大分子链间滑移困难，可防止一定的塑性变形，呈现出类似橡胶的弹性。



高聚合度聚氯乙烯制品比普通聚氯乙烯制品的力学性能好，拉伸强度和撕裂强度高，耐磨性比普通的聚氯乙烯高 2 倍以上；同时还具有更好的耐高低温、耐老化性能。高聚合度聚氯乙烯的压缩永久变形小（为 35%~60%），回弹性高（为 40%~50%），因此可替代橡胶制品。而且与橡胶相比，又具有加工工艺简单、成本低廉等优点。

高聚合度聚氯乙烯的生产可在普通聚氯乙烯生产装置上采用低温聚合方式进行，在聚合过程中可添加一些带有双烯键的反应性单体或反应性低聚物作为扩链剂来提高聚合度。

## （2）氯化 PVC（CPVC）：提高 PVC 的氯含量

氯化聚氯乙烯是由聚氯乙烯进一步氯化后制得的，英文简称 CPVC。氯化聚氯乙烯的生产方法主要采用悬浮氯化法。氯化后的聚氯乙烯含氯量为 66%~68%，而普通聚氯乙烯的含氯量不超过 59%。氯含量的增加使得氯化聚氯乙烯的热变形温度和玻璃化转变温度都会有所提高。例如聚氯乙烯的连续使用温度不超过 80℃，而氯化聚氯乙烯的连续使用温度可达 105℃。此外，氯化聚氯乙烯的拉伸强度、弯曲强度、耐磨蚀性、耐老化性比聚氯乙烯都有所提高，阻燃性能也会增加（氧指数值可达 60）。但是热稳定性、加工流动性和冲击性能会变差。

氯化聚氯乙烯可用普通聚氯乙烯的加工设备加工成管材、板材、型材等，但由于其熔融温度和熔体黏度高，热分解的倾

向比聚氯乙烯大，因而其加工工艺稍复杂，加工设备需要镀铬或采用不锈钢材料，挤出机螺杆和机头的设计也需要特殊的技术。

(3) VC 共聚物：与其它烯类单体共聚，破坏 PVC 链规整性，提高熔体流动性、抗冲击性和耐寒性。

#### ① 氯乙烯-乙酸乙烯共聚物

共聚物中乙酸乙烯的含量在 10%~20%。由于乙酸乙烯的引入，降低了分子链的有序性，使共聚物熔体流动性增加，韧性和耐寒性得到改善，但力学性能、耐溶剂性会有所下降。乙酸乙烯在共聚物中起到内增塑的作用。这种共聚物可用作保护涂层、薄膜、模压制品等。

#### ② 乙烯-乙酸乙烯-氯乙烯共聚物

将氯乙烯接枝到乙烯-乙酸乙烯共聚物上，可得到此种共聚物。

这种接枝共聚物分为硬质、半硬质和软质三类。硬质和半硬质的接枝共聚物具有优良的耐冲击性能、耐候性和耐热性。主要用于建筑工业中的管子、窗框、薄板口及工业用各种机壳、零件等。软质接枝共聚物是不用增塑剂的，无毒，加工性能好，耐候性、耐热和弹性均优于 PVC 塑料。适用于皮革、薄膜、皮带、电线包覆材料等。

③ 氯乙烯丙烯共聚物此种共聚物中丙烯含量不超过 10%。这种共聚物与聚氯乙烯相比，它的流动性好，加入稳定剂为无

毒的硬脂酸锌类。容易加工成型。特别在高温下伸展率大，适合真空成型和复杂零件的吹塑成型。制品透明度好，无毒，可制造硬的瓶子和其他食品包装材料。

#### ④ 氯乙烯-丙烯酸酯共聚物

这种共聚物的流动性、抗冲击性、耐寒性能都优于聚氯乙烯，成型加工也很方便。这种共聚物透明性好，可用来制取耐冲击的透明材料，用于飞机窗玻璃和仪表盘面板。

其他的还有氯乙烯-丙烯晴共聚物。主要用来制作合成纤维、X光底片等。用这种共聚物纤维制成的织物手感好、保温性优良、阻燃、耐酸碱、防蛀虫等。