

1700 PVC树脂中试研究

熊长红 李兆华

(中国石化齐鲁分公司氯碱厂, 山东淄博, 255400)

摘要 采用低温聚合法研制聚合度为 1 700 的 PVC 树脂, 确定了适宜的聚合配方与工艺条件。中试样品性能检测结果显示, 树脂力学性能较好, 介于 2 500 和 1 300 PVC 树脂之间, 可达到较好的应用效果。

关键词 PVC 助剂 低温 聚合

中图分类号: TQ325.3 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)02-0134-03

1 引言

悬浮 PVC 树脂通过调整聚合工艺条件, 改变树脂的化学结构或颗粒形状, 形成悬浮树脂新品种, 以适应加工和制品使用性能的要求。高聚合度树脂平均聚合度为 1 700~4 000 比通用树脂吸收增塑剂快、量多, 其制品具有压缩弹性好、耐撕裂强度较高、脆化温度较低、耐高温和蠕变性优良、硬度受温度影响小等特点, 可用于汽车、建材、电线电缆、电器等行业, 具有良好的推广应用前景。目前国内生产电线电缆专用料采用聚合度为 1 300 和 2 500 两种牌号的 PVC 树脂。为此齐鲁分公司氯碱厂决定开发高聚合度 1700 PVC 树脂, 作为企业技术储备。

2 试验部分

2.1 主要原料及设备

(1) 试验主要原料见表 1。

表 1 主要原材料

类别	名称	规格
单体	氯乙烯 (VCM)	≥99.98%
水	脱盐水 (DW)	pH=5~8
分散剂	高醇解度聚乙烯醇 (KH20)	6% 水溶液
分散剂	羟丙基甲基纤维素 (E50)	3% 水溶液
助分散剂	低醇解度聚乙烯醇 (S202)	35% 甲醇溶液
引发剂	过氧化新癸酸异丙苯酯 (ACPND)	75% 有机溶液
终止剂	二乙基羟胺 (DEHA)	85%~90%

(2) 聚合釜: 全容积为 375 L, 筒体内径 φ700

mm, 筒体高 740 mm。内置四块平挡板, 搅拌桨叶采用两层 90°平桨, 搅拌转速 70~300 r/min。

2.2 试验方法

投料前先将聚合釜清洗干净, 进行防粘釜剂喷涂处理。脱盐水、分散剂和其他的化学品助剂按配方需要加入聚合釜内, DEHA 经计量后加入终止剂罐备用。加脱盐水完毕, 对聚合釜进行抽真空保压处理, 现场气密合格后, 加入经计量的 VCM 单体。经预搅拌后, 加热至聚合温度, 反应温度由 DCS 控制在 ±0.5℃。当聚合釜反应压降达一定值, 加入 DEHA 终止反应, 回收 VCM 单体, 放料取样, 烘干分析。

2.3 性能测试标准

采用 Q/SH 3055.77—2007 分析标准。

3 结果与讨论

3.1 工艺条件的确定

3.1.1 聚合温度

氯乙烯聚合反应机理的特征是向 VCM 链转移显著^[1]。在常用的聚合温度范围内, 无链转移时聚氯乙烯平均聚合度仅决定于温度, 而与引发剂浓度、转化率无关。在 60℃以下聚合, 调整聚合温度是改变 PVC 聚合度的主要参数, 控制温度恒定是保证 PVC 质量稳定的重要手段。在 60℃以上聚合时, 除适当改变温度外, 还加入少量链转

收稿日期: 2011-03-01; 修回日期: 2011-03-22

作者简介: 熊长红, 女, 工程师。现在中国石化齐鲁分公司氯碱厂中试中心从事树脂开发工作。电话: 0533-7523750

移剂来控制聚合度,以免在较高温度下造成过高的操作压力,以及减少对树脂热稳定性的影响。而高聚合度 PVC 树脂的生产方法有两种,一是低温法,二是扩链剂法。低温法是在较低温度下进行氯乙烯聚合反应,使 PVC 树脂有较高的聚合度;扩链剂法是在聚合配方中添加扩链剂,反应在较高的温度下生产高聚合度的 PVC 树脂。有资料显示^[2],对于聚合度为 1 700~ 2 500 的 PVC 树脂,一般采用低温法生产。聚合温度高,产品聚合度低;聚合温度低,产品聚合度高。聚合温度对于向 VCM 链转移反应,进而对聚合度的影响甚为敏感,因此对聚合温度的控制较为严格。

3.1.2 引发剂

低温法生产聚氯乙烯的关键是选择合适的高效引发剂^[3]。若选用的引发剂在相应的聚合温度下效率不够高,则转化效率降低或聚合时间延长。引发剂的加入量过多,则会影响 PVC 树脂的热稳定性等。

对于 1700 PVC 树脂,本着使用现用助剂的原则,借鉴以往经验采用不添加链转移剂的聚合配方。装置现在使用的引发剂有偶氮二已庚腈 (ABVN)、双 - 2 - 乙基已基过氧化二碳酸酯 (EHP)、过氧化新癸酸异丙苯酯 (ACPND)、过氧化新癸酸叔丁酯 (TBPND)、过氧化特戊酸叔戊酯 (TAPP),通过对各引发剂性能对比分析考察 (见表 2),在中试 375L 聚合釜试验过程采用 ACPND 引发剂进行 1700 PVC 树脂开发。

表 2 装置使用引发剂的半衰期

引发剂	$t_{1/2} = 0.1\text{ h}$	$t_{1/2} = 1.0\text{ h}$	$t_{1/2} = 10.0\text{ h}$
	分解温度 /℃	分解温度 /℃	分解温度 /℃
ABVN	90	69	51
EHP	83	64	47
ACPND	75	56	38
TBPND	84	64	46
TAPP	91	72	55

注: $t_{1/2}$ 表示引发剂的半衰期。

3.1.3 分散剂

中试装置使用的是三元复合分散体系,其中,高醇解度聚乙烯醇 KH 20水溶性能好又有亲油基团,保护能力强;羟丙基甲基纤维素 E50水溶性能好也有亲油基团,分散能力强;低醇解度聚乙烯醇 S202 可提高颗粒的疏松程度。

3.1.4 搅拌转速

在氯乙烯悬浮聚合中,搅拌条件对粒径大小和分布的影响已有不少研究^[4]。一般认为粒径与转速的关系为一马鞍形曲线。低于临界转速,随搅拌转速的增加,粒径逐渐变小,高于临界转速,聚并机会增加,粒径随转速的增加而增大。

3.2 试验结果

根据中试聚合的 1700 PVC 树脂试验样品分析结果,适时对聚合配方、聚合温度进行调整 (见表 3),配方调整前后试验样品的分析结果见表 4。L0表示原始聚合配方及样品分析结果,L1、L2、L3 分别表示调整后批次配方及其相应样品分析结果。

表 3 聚合配方与条件

项目	VCM /m ³	DW /m ³	KH 20 %	E 50 %	S202 %	ACPND, %	DEHA, %	温度 /℃
L0	0.1	0.18	<i>c</i> 0.5~ 0.6	<i>d</i> 0.2~ 0.4	<i>e</i> 0.1~ 0.2	<i>f</i> : 0.1~ 0.3	0.1	<i>t</i> 43~ 47
L1	0.1	0.18	<i>c</i>	<i>d</i> + <i>d</i> 1	<i>e</i>	<i>f</i>	0.1	<i>t</i>
L2	0.1	0.18	<i>c</i> + <i>c</i> 1	<i>d</i> + <i>d</i> 2	<i>e</i>	<i>f</i>	0.1	<i>t</i> - <i>t</i> 1
L3	0.1	0.18	<i>c</i> + <i>c</i> 2	<i>d</i> + <i>d</i> 3	<i>e</i>	<i>f</i>	0.1	<i>t</i> - <i>t</i> 1

注:表中+、-分别表示某物质的量的增加和减少。

表 4 试验样品的分析结果

项目	聚合度	表观密度 / (g• mL ⁻¹)	100 g 树脂的增塑 剂吸收量 /g	筛分, %	
				0.25 mm 筛孔	0.063 mm 筛孔
L0	1 677	0.450	35.05	22.4	100
L1	1 660	0.441	32.42	14.0	100
L2	1 684	0.432	35.60	13.6	100
L3	1 690	0.436	35.46	0	100

由表 4的分析结果可知,经多次配方调整后,L3配方产出样品的树脂聚合度、表观密度、增塑剂 (DOP)吸收率较好,筛分结果 0.25 mm 筛孔过筛率为 0.063 mm 筛孔过筛率高达 100%,较为理想,为本次试验较佳聚合配方。

3.3 树脂性能测试

将较佳聚合配方的 L3样品离心烘干,按照 Q/SH 3055.77—2007分析标准,分析测定树脂的粒度、平均聚合度、表观密度、增塑剂 (DOP)吸收率等指标。树脂基本性能检测结果见表 5。

表 5 1700 PVC树脂基本性能检测结果

项目	分析结果	指标
外观	白色粉末	白色粉末
平均聚合度	1 690	1 650~ 1 750
表观密度 / (g • mL ⁻¹)	0.43	≥0.41
DOP吸收率, %	35.46	≥31.0
白度, %	93.9	
筛余物, %		
0.25 mm 筛孔	0	≤2
0.063 mm 筛孔	100	≥95
老化白度, %	82.9	≥70

由表 5可以看出,样品的分析结果满足指标要求。中试聚合的 1700 PVC 树脂 L3样品的表观密度达标, DOP吸收率较高,白度和老化白度较好。

3.4 力学性能评价

对 1700 PVC树脂 L3样品取样、烘干,进行基本性能和力学性能评价,并与 1300 PVC树脂和 2500 PVC树脂进行了性能对比,评价过程中使用电缆料评价配方,结果见表 6。

表 6 性能测试结果

测试项目	1700 PVC 树脂	2500 PVC 树脂	1300 PVC 树脂
拉伸强度 / MPa	15.4	16.7	12.3
断裂延伸率, %	465	544	434
体积电阻率 / (Ω • m)	1.7 × 10 ¹⁰	6.0 × 10 ¹⁰	5.1 × 10 ⁹
常温压缩永久变形, %	20.3	19.0	21.5
邵氏硬度 / HA	67.1	69.3	66.2

从表 6可看出,本次中试聚合的 1700 PVC 树脂 L3样品的拉伸强度、断裂延伸率、体积电阻率、压缩永久变形介于 2500 PVC 树脂和 1300 PVC 树脂之间。

5 结论

(1)中试聚合 L3样品 1700 PVC 树脂的表观密度达标,增塑剂吸收率较高,白度和老化白度也达到较好的水平。

(2)从力学性能来看, L3样品 1700 PVC 树脂力学性能较好,介于 2500和 1300 PVC 树脂之间,可达到比较好的应用效果,可作为生产电线电缆料的原材料。

参考文献

[1] 严福英. 聚氯乙烯工艺学. 北京: 化学工业出版社.
[2] 刘玲梅. 高聚合度聚氯乙烯的研制. 聚氯乙烯. 2000(7).
[3] 孙立梅, 陈占勋. 高聚合度 PVC树脂及其加工、改性的研究进展. 聚氯乙烯. 2003(1).

STUDY ON PILOT PRODUCTION TECHNOLOGY OF 1700 PVC RESIN

Xiong Changhong Li Zhaohua

(Chlor-alkali Plant of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo, Shandong, 255400)

Abstract This paper developed high molecular weight PVC resin with a polymerization degree of 1700 with low-temperature polymerization method. From the aspects of polymerization reaction mechanism, resin forming mechanism and reducing procurement costs, the additives were determined. Testing results of the resin product showed better mechanical properties, which are between those of 2500 PVC and 1300 PVC resin and good application performance was proved.

Key words PVC, additive, low temperature, polymerization