

· 综述 ·

氯化聚氯乙烯：从改性塑料到功能化应用的研究进展

张 龙^{1,2*} 柯其宁² 刘乐文² 陈延安² 邹声文² 秦 朋² 郭少云^{1*}

(¹四川大学高分子研究所 先进高分子材料全国重点实验室 成都 610065)

(²金发科技股份有限公司 广州 510663)

摘 要 氯化聚氯乙烯材料由于其独特的物理化学性能,在工业界和学术研究领域都引起了广泛的研究兴趣.本文从氯化聚氯乙烯的合成与氯化反应机理、早期作为改性塑料的研究、及近期报道氯化聚氯乙烯的功能化应用研究这3个方面展开综述.重点回顾了国内外氯化聚氯乙烯材料的发展概况,并介绍了氯化聚氯乙烯通过合金化改性的相关研究进展,及其近期在纤维领域、微孔膜、聚合物电解质及在废弃锂电池中金属回收处理等功能化应用中的研究进展,为相关氯化聚氯乙烯材料的研究工作者,及不同应用领域的科研人员开阔新的研究思路.最后,本文还对氯化聚氯乙烯材料在未来的发展上做出了相应的展望,以促进氯化聚氯乙烯在上游合成领域及下游应用研究领域的多元化、高质量发展.

关键词 氯化聚氯乙烯, 纤维, 超滤膜, 聚合物电解质, 锂电池金属回收

引用: 张龙,柯其宁,刘乐文,陈延安,邹声文,秦朋,郭少云.氯化聚氯乙烯:从改性塑料到功能化应用的研究进展.高分子学报, 2025, 56(11), 1926–1953

Citation: Zhang, L.; Ke, Q. N.; Liu, L. W.; Chen, Y. A.; Zou, S. W.; Qin, P.; Guo, S. Y. Advances in chlorinated poly(vinyl chloride): from modification to functional applications. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(11), 1926–1953

氯化聚氯乙烯(chlorinated poly(vinyl chloride), CPVC)是由聚氯乙烯(poly(vinyl chloride), PVC)通过氯化取代反应制备而成,CPVC中氯含量(wt%)可由PVC的56.8%提升至60%以上,甚至是超过70%^[1],具体氯含量视其氯化程度而定^[2].氯含量的提高带来了分子链间相互作用的增强,因而相较于PVC材料,CPVC材料的机械性能、阻燃性、耐热性和耐化学腐蚀性都能得到了大幅度提升.CPVC的极限氧指数高达60%,是阻燃性能非常优异的本征阻燃材料.同时,CPVC的玻璃化转变温度也较PVC有明显提高,其耐热温度相比PVC有至少10 °C的提升(数值随氯含量提高而增大)^[2],并且其耐酸碱腐蚀性能优异,因而在冷热水管、工业管和消防管中都得到广泛的应用.当前,CPVC在国外有着成熟的应用市

场,特别是在北美和印度地区,未来国内市场发展潜力巨大.

尽管CPVC作为改性塑料在一些传统应用领域(例如管道、管件、阀门等)中已经实现了商业化应用,但在工业界和学术研究中,对CPVC材料的研究应用也在逐渐增加.特别是在近5年内,从Web of Science中检索CPVC相关研究报道的数量呈现出递增的趋势(图1(a));同时,CPVC相关专利发布的数量在2010年左右开始激增(图1(b)).关于CPVC的研究,最初主要围绕CPVC的氯化反应机理及合成工艺展开^[3–5];后来由于CPVC材料独特的物理化学性能,关于CPVC的研究大多集中在将其作为改性塑料应用.例如,利用CPVC材料强度好、阻燃性优的特性,与其他材料,如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、

2025-04-25收稿, 2025-05-27录用, 2025-09-26网络出版;广州市/黄埔区博士后科研项目资助.

* 通信联系人, E-mail: zhanglong@kingfa.com.cn; nic7702@scu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25109; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7432

PVC、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等, 进行合金化改性研究^[6-9], 制备高性能阻燃 CPVC 合金材料; 而近些年来, 许多关于 CPVC 高质化应用的研究报告也日益增多, CPVC 的功能化应用横跨 CPVC 纤维、微孔膜、聚合物电解质及锂电池回收利用. 例如, 利用 CPVC 分子结构较强的极性, 可被极性溶剂溶解和增塑剂增塑的特点, 研究了经熔融纺丝、湿法纺丝及静电纺丝制备而成的 CPVC 纤维^[10-12]; 科研人员还利用 CPVC 分子受热不稳定, 极易脱除 HCl 的特点, 可进一步将 CPVC 纤维高温碳化, 直接得到由 CPVC 纤维作为前驱体制备的低成本碳纤维^[13,14], 应用于需要轻量化发展的汽车工业市场; 利用 CPVC 材料极性、耐腐蚀性能优异的特性, 可通过溶液加工实现不同形貌结构的 CPVC 微孔膜^[15-19], 作为微滤膜或超滤膜应用于污水处理、过滤等需要膜分离技术的应用场景; 利用 CPVC 材料本征高阻燃的特性, 研究人员还将 CPVC 材料作为聚合物电

解质材料的组成成分之一, 在阻燃耐穿刺固态锂电池中也得到研究应用^[20,21]; 此外, 研究人员同样利用 CPVC 分子受热不稳定, 极易释放出 HCl 的特点, 将 CPVC 或 PVC 作为盐酸源促进废弃锂电池中金属的浸出^[22-25], 提出了共回收处理工艺, 为同时回收锂电池中的金属和废弃 CPVC 及 PVC 提供了高效、经济且环保的解决思路^[26].

本文从 CPVC 的合成与氯化反应机理、CPVC 早期作为改性塑料的研究进展及近期报道的 CPVC 功能化应用研究展开综述. 重点回顾了国内外 CPVC 材料的发展概况, 总结了 CPVC 作为改性塑料的相关研究, 及其近期在纤维领域、微孔膜、聚合物电解质及锂电池中金属回收等功能化应用中的研究进展, 为相关 CPVC 材料及不同应用领域的人员提供新的研究思路. 最后, 还对 CPVC 材料在未来的发展做出了相应的展望.

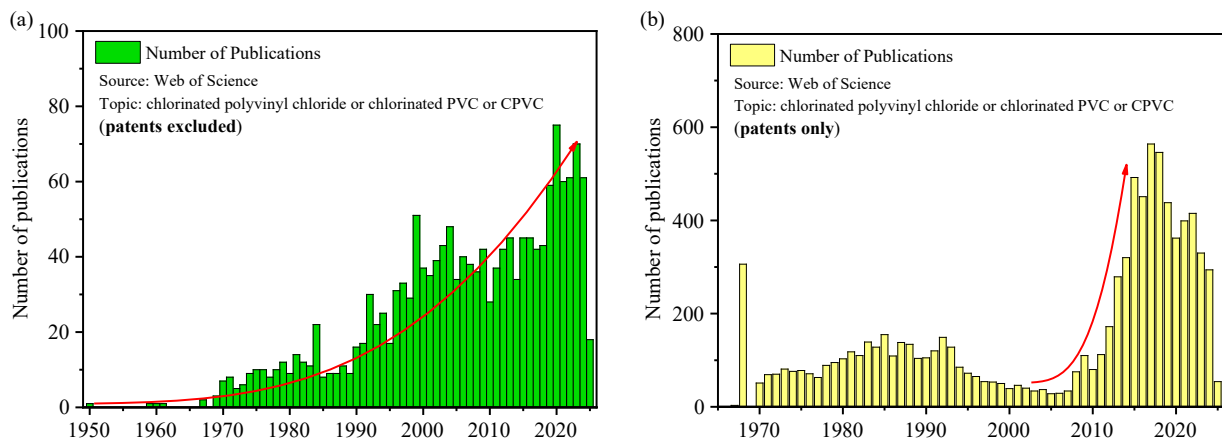


Fig. 1 Number of the publications searched from web of science about CPVC-related topic since 1950: (a) patents excluded, (b) patents only.

1 CPVC的合成研究进展

早在 1950s, 美国 B.F. Goodrich (后被路博润 Lubrizol 收购)通过氯化反应对 PVC 进行反应合成, 并成功开发了氯化聚氯乙烯(CPVC, 也称 PVC-C). 合成过程是将氯气(Cl_2)通入 PVC 悬浮液或溶液, 在紫外线或引发剂热引发下, 氯原子取代 PVC 分子链上的氢原子, 生成 CPVC, 其氯含量从 PVC 的 56.7% 提升至 63%~72% (CPVC). 随后, CPVC 材料在美国率先实现商业化应用, 因其优异的耐高温和耐化学腐蚀等性能, 作为力学

性能优异的改性塑料被应用于冷、热水管道系统, 替代传统金属管道. 在 1960s, 欧洲跟进了对 CPVC 材料的开发, 德国巴斯夫(BASF)和法国阿科玛(Arkema)也开发了 CPVC 的氯化工艺, 并优化提升材料的热稳定性. 在 1970s 前后, 日本积水化学(SEKISUI)和钟渊化学(Kaneka)陆续开展了对 CPVC 材料的开发和生产. 中国在 20 世纪 60 年代开展溶液法合成 CPVC 研究, 70 年代转向到水相悬浮法合成工艺研究, 但前期的产量都很小, 到 2000 年后逐步开展国产化, 2010 年后迎来了国内产能爆发. 截至 2024 年, 国内

CPVC产能已经超过了30万吨, 占据全球约40%的产量. 其中, 山东(山东高信化学股份有限公司、山东祥生新材料科技股份有限公司等)、新疆(新疆天业集团有限公司、新疆中泰化学股份有限公司等)和江浙区域(江苏理文化工有限公司、杭州电化集团有限公司等)在国内产能占比超过了90%. 尽管当前国内CPVC在产能供应商已经赶超上来, 能够满足一些常规的管材和管件的需求, 但高端CPVC产品仍然与国外存在一定差距, 主要体现氯含量、氯化均匀性和热稳定性等方面. 一方面, CPVC氯含量难以再提高; 而另一方面, 高氯含量CPVC树脂的氯化均匀性及热稳定性的劣化又是面临的另一大问题. 因此, CPVC的上游合成研究仍有发展和提升的空间.

1.1 CPVC的氯化反应机理研究

早期对CPVC的研究聚焦在氯化反应机理的研究. 从PVC经过氯化改性得到CPVC的反应如图2所示, 其引发反应的条件根据合成工艺不同而不同. CPVC的氯化是自由基反应过程, 在合适引发剂或者紫外光条件引发下, 氯气发生均裂产生氯自由基($\text{Cl}\cdot$), 随后氯自由基与PVC分子发生取代反应. 然而PVC的氯化反应不是简单的取代反应, 在氯化后期还发生消除-加成反应过程. PVC经过氯化后, CPVC分子链结构中主要包括 $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ 和 $-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$ 三种结构(图2), 而早期科研人员对于 $-\text{CCl}_2-$ 结构的生成机理及阶段却颇具争议.

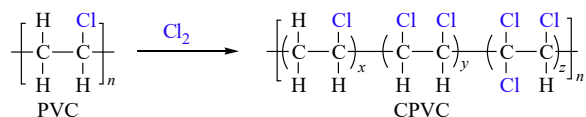


Fig. 2 Chain structure diagram of PVC and CPVC.

早在20世纪60~70年代, Fukawa和German等通过红外光谱指出: 在PVC氯化反应初期, 氯会优先攻击 $-\text{CH}_2-$ 基团, 并随着氯化反应进行, 对应间规链段上 $\text{C}-\text{Cl}$ 伸缩振动峰(波数 615 cm^{-1})会逐渐消失, 表明间规部分的 $-\text{CH}_2-$ 基团会优先反应. 后来, Germar、Fuchs及Lewis等报道了CPVC红外谱图中 1434 cm^{-1} (对应等规 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 弯曲峰)也会随着氯化反应进行而逐渐减弱, 表明是受到邻近基团被一个氯原子取代的影响^[3]. Allen等在前人基础上, 进一步通过动力

学和光谱分析, 提出了基于立体化学的氯化反应机理, 他们认为PVC的氯化中氯会选择性地攻击亚甲基氢, 同时伴随等规亚甲基弯曲变形带(1434 cm^{-1})和间规 $\text{C}-\text{Cl}$ 伸缩振动峰(615 cm^{-1})强度降低^[3]. Kolínský等测量了CPVC和氯化 α -氘代聚氯乙烯(α -d-CPVC)的红外光谱和核磁共振(NMR)谱, 据此研究了PVC的氯化机理. 研究发现: α -d-PVC中的 CDCl 单元不会被氯化, 因受到空间位阻影响, 氯化取代仅发生在 $-\text{CH}_2-$ 基团上. 通过假设PVC的氯化机理与此类似, 可以确定CPVC中仅有三种可能的二碳序列结构: $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$. 此外, 他们还研究了水相悬浮氯化工艺和溶液氯化PVC工艺所获得的CPVC在结构上的差异: 悬浮法氯化制备的CPVC结构中的 $-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-$ 序列更多, 而溶液氯化制备的CPVC含有更长的 $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ 序列, 表明溶液法氯化更加均匀.

Lukáš等^[5]通过使用氘代PVC模型 α -d-PVC ($-\text{CDCl}-$ 标记)和 β,β -d₂-PVC ($-\text{CD}_2-$ 标记), 结合红外光谱、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR和质谱分析, 研究了PVC的氯化反应机理. 研究表明PVC的氯化是多机理协同过程(图3): 初期以取代机理为主, 氯原子直接取代 $-\text{CH}_2-$ 中的H, 生成 $-\text{CHCl}-$; 后期以消除-加成(E-A)₁机理为主导, 先消除HCl形成双键($-\text{CH}=\text{CH}-$), 再加成 Cl_2 生成 $-\text{CHCl}-$ 或 $-\text{CCl}_2-$.

而到了1980年代, Komoroski等^[4]提出了不同的PVC氯化反应机理. 他们利用 ^{13}C -NMR分析研究了溶液氯化法制备CPVC的氯化反应机理. 研究发现: 氯含量 $\leq 57.7\%$ 时, 仅检测到 $-\text{CH}_2-$ 碳的取代; 氯含量 $\geq 58.3\%$ 时, 出现孤立二氯取代单元($-\text{CCl}_2-$), 表明其通过自由基直接取代机理生成, 而非消除-加成机理. 自由基攻击 $-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ 中的亚甲基($-\text{CH}_2-$)概率是($-\text{CHCl}-$)的5倍, 早期出现的孤立 $-\text{CCl}_2-$ 单元(89.5 ppm)支持直接取代机理, 而到后期才出现的 96 ppm 化学位移峰(对应 $-\text{CHCl}-\text{CCl}_2-\text{CHCl}-$ 结构)可能通过消除-加成机理生成. 早期 $-\text{CCl}_2-$ 单元的存在否定了传统消除-加成机制的主导地位, 强调自由基直接取代的关键作用^[4].

随后, Komoroski等还证明了不同工艺(溶液法、水相悬浮法、气固相法)下制备的相同氯含

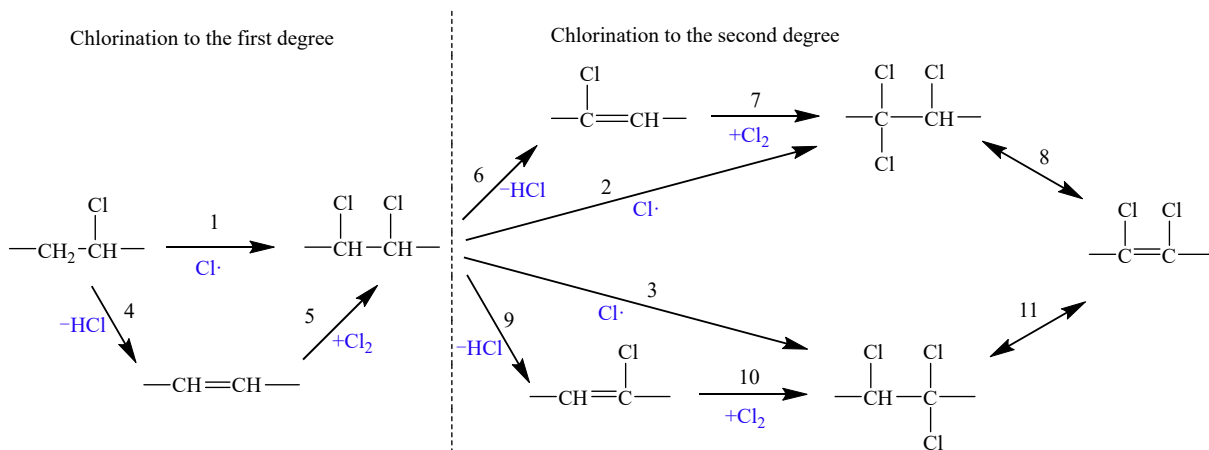


Fig. 3 Scheme of chlorination of the structural PVC unit.

量的CPVC在 $-\text{CCl}_2-$ 含量、残留PVC序列分布及立构规整度上存在显著差异: 在均相的溶液氯化过程中, 各立构序列(mm/mr/rr)氯化速率相近, CCl_2 含量相对较低; 而在非均相工艺(如水悬浮法)的残留PVC富含间规序列(rr达40%~44%); 非均相工艺(如流化床气固相法)容易生成更多高氯三碳序列(如[220], $\text{CH}_2=0$, $\text{CHCl}=1$, $\text{CCl}_2=2$), 且残留PVC序列更长^[1]. 该研究表明通过调控氯化反应工艺(如选择溶液法可减少 $-\text{CCl}_2-$ 生成), 从而优化CPVC的耐热性与加工性, 为工业化生产提供了一定指导.

由此可见, 尽管CPVC的氯化反应机理在研究报道中没有形成统一的定论, 但从已有的研究报道来看, 优先对 $-\text{CH}_2-$ 结构进行氯取代反应的观点是众多研究人员所公认的, 至于在氯化反应初期是否有一 $-\text{CHCl}-$ 结构直接参与氯取代反应, 可能也和具体的氯化反应条件和所采用的合成工艺息息相关.

1.2 CPVC合成工艺简介

CPVC常见的合成工艺有溶液法、气固相法和水相悬浮法. 反应原材料PVC的自身性质会对其制得的CPVC树脂产生显著的影响, 为了得到品质较高的CPVC树脂, 国内外合成厂家一般会开发或者优选用于氯化反应的专用PVC树脂. 通常认为: 用于氯化的PVC树脂原料颗粒粒径在合适的尺寸范围(100~300 μm), 高孔隙率(25%~40%)和高比面积(5.0~8.5 m^2/g), 以增加氯气和PVC树脂的接触面积, 从而保证氯化反应的充分进行及氯化均匀度^[27].

1.2.1 溶液法

溶液法最早是由德国I.G法本公司最早采用

来合成CPVC的工艺. 溶液法合成制备CPVC是通过将PVC树脂粉溶解到良溶剂(如二氯乙烷、四氯化碳、四氯乙烷或氯苯等), 通入氯气进行氯化反应. 采用紫外光引发或者其他引发剂引发产生氯自由基, 随后氯自由基和PVC发生自由基反应, 从而实现对PVC的氯化得到CPVC. 随后经过过滤、沉降、干燥得到CPVC成品, 后处理通过精馏将溶剂回收. 溶液法合成制备CPVC树脂方法的关键在于反应底物PVC的浓度, PVC溶液浓度会对最终氯含量和氯化均匀程度都产生明显的影响.

采用溶液法制备合成的CPVC树脂有着较好的溶剂溶解性, 适合于粘合剂、油漆和纤维等CPVC产品应用. 但溶液法制备的产品耐热性、热稳定性和力学性能都欠佳, 因而该合成方法受到一定限制, 并且制备合成过程中需大量使用卤代溶剂, 需要承受很大程度的环保压力和溶剂回收的压力, 因而溶液法合成工艺已逐步被淘汰.

1.2.2 气固相法

气固相法工艺过程是: 将PVC粉置入反应流化床或特制反应设备中, 通入氯气, 在紫外光、适当温度或等离子体等条件下引发氯化反应, PVC树脂粉和氯气在流化床反应器中充分接触, 并发生氯化反应制得CPVC. 合成的CPVC再经过脱氯、碱洗中和、水洗和干燥后得到成品.

其中, 反应温度、时间、氯气浓度和树脂粉在反应器中的空间分布都极大程度地影响了氯化反应过程. 为改善气固相法氯化效率低、氯化均匀性较差的问题, 清华大学Cheng等^[28]首次建立在线UV-Vis系统实时监测介质阻挡放电(DBD)等离子体辅助CPVC合成的动态过程. 研究发现,

DBD等离子体引发效率高且产物氯化均匀,克服了传统紫外(UV)光引发的氯化不均匀的问题.等离子体辅助的气固法能高效合成CPVC,温度和小粒径是提升反应效率的关键因素,而等离子体对颗粒表面的改性进一步促进了氯化均匀性^[28].随后,Cheng等^[29]提出利用等离子体循环流化床反应器实现气固法合成CPVC,通过等离子体快速引发与慢速氯迁移分步进行,旨在提高反应效率并确保产物均匀性,采用气固相工艺合成得到氯含量达67.5 wt%的CPVC,且具有均匀的氯分布和低缺陷结构,性能接近商业化CPVC产品.气固相法易导致PVC颗粒表面与内部氯化不均匀,形成不溶性颗粒.Yang等^[30]发现CPVC的溶解性受分子结构(CCl_2 、双键、凝胶含量、分子量)和反应条件(氯含量、温度、氯气流量)的共同影响,通过优化反应条件,可以制备出溶解性和透明度良好的CPVC.

与溶液法和水相悬浮法相比,气固相法不会用到有机溶剂或大量水,无需反应介质,不会带来含氯溶剂等污染物.气固相法产生的尾气经过处理后,大部分也可以实现回收利用,环保性较好.并且气固相法的电能耗和水能耗都较低,节能又环保.因此,气固相法具有产品纯度高、工艺流程短且简单、清洁高效、环境友好等优点^[31].气固相法工艺主要是由法国Arkema公司开发并采用来合成CPVC,中国也有几家公司采用此工艺合成CPVC,例如新疆天业集团有限公司、杭州电化集团有限公司和江苏理文化工有限公司.然而,气固相法也存在明显的缺点:气固相法所用的反应装置结构复杂且进口依赖性强、物料分散难、产品容易结块、反应过程传热速率较差、氯含量不高且难以控制、产品氯化均匀性差等缺点.因此,气固相法也没有成为主流的CPVC合成工艺.

1.2.3 水相悬浮法

水相悬浮法是当前全球CPVC主流合成工艺,通过将PVC树脂粉悬浮于水或稀盐酸中,搅拌分散下通入氯气,进行氯化反应.粗产品CPVC经过脱酸水洗、中和水洗和离心分离并干燥后得到成品.

水相悬浮法是一个涉及气、液、固三相的反应,PVC粉在悬浮液中的浓度至关重要:浓度偏低时,氯化效率相对较低,不利于氯化反应进

行;浓度偏高时,搅拌传质困难、且不利于散热,合适的PVC悬浮浓度为15%~30%.氯气通入速率及含量与反应温度对最终CPVC产品质量也具有决定性影响作用.Li等发现水相悬浮法中反应温度较为关键,氯化温度过低,反应速率慢;反应温度过高,反应速率过快,难以控制,反应温度控制在80~140 °C较为合适,且反应温度需与氯分压匹配^[32].Zhu等提出通过分段(45~55 °C、65~75 °C、80~85 °C)控制反应温度,分批次加入催化剂,并采用稀碱溶液中和处理,得到氯含量高且分布均匀、热稳定性好的CPVC产品^[33].水相悬浮法工艺中,在反应体系加入溶胀剂(如四氯化碳或氯仿),能提高氯化反应的速率^[34].Chen等^[35]为解决因国产PVC树脂皮膜厚和孔隙率低难以氯化的问题,通过加入1,2-二氯乙烷对皮膜进行溶胀,采用偶氮二异丁腈和紫外光双引发,在较低的氯化温度下,实现了CPVC产物氯含量可达70.86%,且没有发生断链现象.为解决氯分布不均和氯含量不足的难题,Qian等^[36]首次提出利用超临界二氧化碳和丙酮协同预处理PVC,通过水相悬浮法实现高效氯化.超临界 CO_2 -丙酮预处理可有效破坏PVC表面膜层并扩大内部孔隙,显著提升氯化效率和氯分布均匀性.所得CPVC氯含量达0.664 g/g,具有窄分子量分布、高 T_g 和优异热稳定性.

水相悬浮法最大的缺点在于水消耗量大:生产1吨树脂能产生约20吨的酸水.尽管如此,水相悬浮法的优势还是非常突出:其操作相对简单,灵活性好,可以通过控制氯气通入量和通入速度,从而较为精准地控制CPVC产品中氯含量,以满足不同氯含量CPVC树脂的应用需求.同时,在水相悬浮法工艺中,氯化均匀度可以通过控制不同氯化反应阶段的温度和氯气通入量来进行调节.目前多数CPVC产品都是采用水相悬浮法制备的,全球CPVC合成龙头企业均采用此法合成制备CPVC,包括美国路博润公司、日本积水化学工业株式会社和日本钟化株式会社等.国内企业也多采用水相悬浮法,如上海氯碱化工股份有限公司、山东高信化学股份有限公司等^[31].

2 CPVC的改性研究进展

CPVC材料熔体粘度大,采用熔融加工时,

易受热分解, 脱除 HCl, 其成型加工难度大. 科研工作者早期针对 CPVC 成型加工难度大的问题, 在成型加工方面开展了研究. 研究人员进一步开展了 CPVC 与多种聚合物的物理共混改性研究, 以及通过接枝共聚的化学改性研究. 同时, CPVC 材料本身的热解行为、阻燃性、抑烟性及耐老化性能也得到了广泛的研究.

2.1 CPVC 成型加工研究

CPVC 目前已经在热水管、消防水管和工业管等领域实现了商业化应用. 而 CPVC 管材、型材和和线缆等产品的加工都是采用挤出加工成型, 但 CPVC 熔体粘度很大, 对传动部分的输出扭矩提出了更高的要求. 且 CPVC 极易热降解, 加工困难且窗口很窄, 尤其是在小直径管材挤出时存在较大的挑战, Martin 等^[37]研究发现小直径 CPVC 管的挤出需要专门设计的设备, 应考虑使用 Y 形块, 以实现小尺寸 CPVC 管材的顺利挤出. 常规平行双螺杆由于挤出机的传动结构设计和制造一般会受到限制, 因而平行双螺杆对 CPVC 这类温敏性材料的挤出加工不太友好^[38]. 而锥形双螺杆挤出机的两螺杆轴线具备一定的夹角, 中心距的尺寸会随着轴线而变化, 这赋予了锥双螺杆挤出机能够承载更大的扭矩, 其在挤出加工 CPVC 材料时具有明显的优势^[39]. Bian^[40]利用 POLYFLOW 对不同结构的锥形双螺杆挤出机对比分析, 并进行了数值模拟分析, 研究结果证明了梯形螺纹元件产生的剪切应力较小, 更有利于加工 CPVC 这类温敏性材料; Bawiskar 等^[41]提出的异向锥双中熔融段的塑化运输机理是塑料颗粒在异向螺杆旋转下挤压拉伸产生塑性变形, 因而异向锥双螺杆挤出机有利于挤出加工 CPVC 材料. Qu 等^[42]提出了连续体积拉伸流变的加工概念, 并开展了大量研究. 基于连续体积拉伸流变的概念, 研究人员采用了双轴偏心转子挤出机挤出加工成型 CPVC. 与传统的拖曳剪切流动相比, 该设备的加工流场主要呈现出以连续体积拉伸流变主导. 体积拉伸流场作为“强流场”具有很多优点: 如对物料的分散好、能够正位移输送熔体、物料塑化快、设备能耗低等优点. 研究人员进一步对 CPVC 在加工过程中的塑化机理进行了研究^[42], 为 CPVC 加工提供理论指导, 有效推动了 CPVC 的成型加工和发展应用.

2.2 CPVC 物理共混改性

高分子合金化是重要的改性手段, 研究人员开展了 CPVC 合金化的研究工作, 其中, 与包括不同聚酯^[43,44]、聚碳酸酯^[45]、PVC^[6]、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)^[7,46,47]、氯化聚乙烯(CPE)^[8,48]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[9]等材料进行物理共混, 以实现合金性能的提升优化和应用创新. 一般而言, 基于 CPVC 的物理共混改性通常基于以下三个目的: 其一, 由于 CPVC 材料熔体粘度大, 其成型加工热稳定性较差, 研究人员利用其他粘度更低、加工性能更好的材料来改善 CPVC 的加工流变性, 以实现加工过程及加工后产物的外观改善, 例如与 ABS、PMMA、及 PVC 等物理共混; 其二, 由于 CPVC 材料自身韧性较差, 尤其是缺口冲击强度较低, 研究人员采用韧性较好的材料来改善 CPVC 的韧性, 如 ABS、CPE 及 PMMA 等; 其三, 由于 CPVC 高达 60% 的氧指数, 而其他无卤材料一般多为易燃材料, 在两相相容的前提保证下, CPVC 可赋予共混合金较好的阻燃性, 改善其他易燃材料的阻燃性能, 如 ABS、聚酯等材料.

Georges 等^[43]研究了 CPVC (氯含量 67.2%) 与多种聚酯的相容性, 研究表明: 当聚酯的亚甲基/酯基摩尔比 >3 时, 聚己内酯(PCL)、聚己二酸己二醇酯(PHMS)、聚 α -甲基- α -正丙基- β -丙内酯(PMPPL)、聚戊内酯(PVL), 与 CPVC 具有较好相容性; 当亚甲基/酯基摩尔比 ≤ 3 时, 聚己二酸乙二醇酯(PEA)、聚丁二酸乙二醇酯(PES)、及聚 β -丙内酯(P β L)与 CPVC 不相容, 证实了更高的氯含量增强了 CPVC 与聚酯的相互作用, 为设计高性能 CPVC/聚酯复合材料提供了理论依据.

Marvin 等^[6]研究了 PVC 与 CPVC 共混物以及不同氯化度的 CPVC 共混物的相容性. 研究发现共混物的相容性是由 CCl_2 基团摩尔分数(而非总氯含量)决定, CPVC 中 CCl_2 含量超过 1.5 mol% (氯含量 61%) 时, 相容性显著下降. 而对于高氯 CPVC (氯含量 69%), 即使 CCl_2 差异达 6.6 mol%, 仍能保持相容性. 溶液氯化法制备的均相 CPVC 共混物比悬浮氯化法的非均相 CPVC 相容性更好.

Neill 等^[45]研究探讨了几种聚碳酸酯均聚物及共聚物与 PVC 及 CPVC 的相容性. 四氯双酚 A 型聚碳酸酯(TCPC)与氯含量不超过 70.2% 的

CPVC及PVC在所有比例下均相容;而氯含量高于70.2%的CPVC则与TCPC不相容.四溴双酚A型聚碳酸酯(TBPC)与PVC及CPVC表现出部分相容性,双酚A型聚碳酸酯(BPC)、四甲基双酚A型聚碳酸酯(TMPC)及六氟双酚A型聚碳酸酯(HFPC)与乙烯基聚合物形成两相混合物.CPVC因氯化方法(溶液氯化与悬浮氯化)导致的微观结构差异对相容性结果无显著影响.部分共聚碳酸酯/CPVC共混物表现出相容性,且与共聚物组成相关.

Zhang等^[47]研究了CPVC/ABS共混合金的相容性、力学性能和共混形貌.研究表明合金中

ABS中丙烯腈(AN)含量决定了ABS与CPVC的相容性,如图4所示,AN含量在15%~30%时,相容性较好,25%含量性能较优.Zhang等进一步通过乳液接枝法合成了一系列ABS改性剂,利用链转移剂叔十二烷基硫醇(TDDM)调控ABS的接枝度及聚丙烯腈-苯乙烯(SAN)共聚物的分子量.通过ABS与CPVC共混,研究结果显示ABS相均匀分散于CPVC基体中;随TDDM含量增加,CPVC与SAN的相容性增强.冲击强度随TDDM含量增加呈现出先增后减的趋势,表明相容性并非最大化韧性的唯一因素.

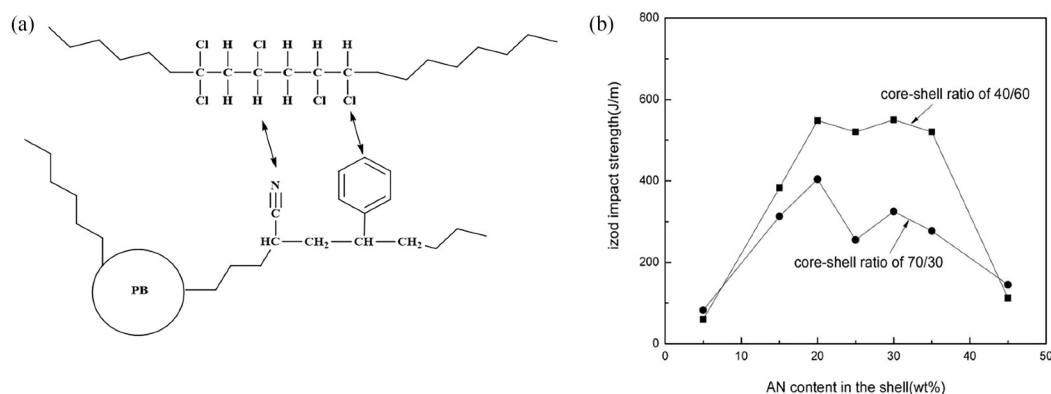


Fig. 4 (a) Intermolecular interactions between CPVC and ABS; (b) Influence of AN content in ABS on impact performance of CPVC/ABS blends (Reprinted with permission from Ref.[47]; Copyright (2010) John Wiley and Sons).

Liu等^[9]研究了PMMA树脂对CPVC/PMMA合金的机械性能和加工性能的影响.研究表明PMMA与CPVC为部分相容,当PMMA添加量为15份时,CPVC/PMMA共混物的冲击强度得到提高,热变形温度和拉伸强度没有显著降低;随着PMMA含量提高,合金体系的熔体粘度逐渐降低,表面光泽度得到改善.

2.3 CPVC接枝共聚改性

接枝共聚是使用一些反应性单体对CPVC分子链进行化学接枝改性,以改善某些特定的性能.

Zhao等^[49]研究开发了一种PVC与聚乙烯(PE)单体接枝共聚的新工艺,通过原位氯化接枝共聚成功合成了CPVC与CPE接枝共聚物.采用该工艺所得产物具有短支链、高支化度、无交联的独特分子结构,与传统接枝方法显著不同.这种结构赋予材料特殊性能,且工艺环保,无需有机溶剂或引发剂,实现了氯气的循环利用.

Wang等^[50]采用接枝共聚的方式制备了CPVC

羧酸钠盐和羧酸铝盐.第一步通过聚丙烯酸(PAA)和CPVC通过原位接枝方式制备CPVC-cg-AA,第二步分别用氢氧化钠和氢氧化铝中和羧酸基团,得到两种羧酸盐共聚物.两种CPVC羧酸盐接枝物玻璃化转变温度高,加工性能优异.随后,通过羧酸基团功能化改性CPVC,成功制备了新型CPVC羧酸离子聚合物(CPVC-COO⁻).随后的研究中,通过金属离子(Zn²⁺)中和制备离子交联网络.研究表明羧酸基团引入后,离子聚集相的形成使玻璃化转变温度(T_g)提升15~20℃.当Zn²⁺中和度为60%时,材料拉伸强度达到35.2 MPa(较纯CPVC提高58%),断裂伸长率保持在210%以上.这种“刚性离子域-柔性基体”的微相分离结构,使材料同时具备高强度和高韧性.

Li等^[51]采用原位接枝方式将马来酸酐接枝到CPVC分子链上,所制备的接枝聚合物与接枝前相比,CPVC分子链上的-CH₂-和碳碳双键结构含量减少,拉伸强度和缺口冲击强度也得到明显提高.

2.4 CPVC 其他改性相关研究

除了对 CPVC 成型加工、物理共混和化学接枝改性研究之外, 科研人员还开展了对 CPVC 的耐老化性能^[52]、热稳定性^[52,53]、燃烧抑烟性^[54]等研究。

研究人员在 2000 年左右就对 CPVC 的阻燃性、抑烟性及热解行为的开展了研究探讨。Carty 等^[57]研究了增塑 CPVC 的阻燃性与抑烟性^[54], 同时还分析了 CPVC 及其 3 种增塑体系的热分解特性^[55]。Elakesh 等对比了 CPVC 在空气、氮气和氧气三种气氛下的热解行为, 并进一步探讨了稳定剂与润滑剂对 CPVC 热解过程的调控作用^[56]。Li 等研究了不同厚度 CPVC 的燃烧与发烟特性, 主要燃烧参数包括热厚度、点燃时间、质量损失速、热释放速率、火灾性能指数、火灾增长指数、发烟速及 CO/CO₂ 生成特性。

Khan 等^[60]开展了对 CPVC 管材在沙特户外自然环境暴露老化的研究, 研究发现, 短期内 (≤ 12 个月) 户外自然老化对 CPVC 管材的低能量冲击性能 (20 J 以内) 影响很小, 管材刚性和弹性模量无显著变化; 而在长期 (18 个月) 暴露后, 会显著降低材料在高能量冲击 (≥ 35 J) 下的抗冲击性能^[58]。研究人员进一步对比研究了氙灯人工加速老化和户外自然暴露老化下的差异, 发现短期 (≤ 100 h) 人工加速老化可等效模拟 15 天自然风化对断裂应变的损伤; CPVC 管材在沙特环境下的主要失效模式为韧性损失而非强度退化, 在户外自然老化中前 15 天, 断裂应变骤降 20%, 后续 17.5 个月累计降幅达到 38%, 而人工加速老化前期断裂应变下降更快 (40%), 300 h 后出现 15% 的恢复^[59]。表面棕化程度随暴露时间加剧, 3000 h 样本色差 $\Delta E > 15$, 与 Xu 等报道的 PVC 在户外自然老化变色的现象类似。

3 CPVC 的功能化研究进展

3.1 CPVC 纤维应用研究

高分子纤维是指具有一定长径比, 同时还兼具韧性和强度的细长结构材料, 是三大高分子材料大类的重要组成部分^[61,62]。PVC 材料经过纺丝后可得到 PVC 基纤维, PVC 纤维的强度约 2 cN/dtex, 伸长率约为 10%~30%, 具有一定的延展性。极限氧指数在 35%~40% 之间, 具有良好阻燃性。此外, PVC 纤维的耐磨性也较好。PVC

纤维纺丝成型方法包括溶液纺丝 (湿法纺丝和干法纺丝)、熔融纺丝和静电纺丝。

3.1.1 纺丝工艺简介

湿法纺丝是将 PVC 树脂加入溶剂 (如丙酮) 进行充分溶胀, 并加入适量稳定剂配成 PVC 纺丝料浆, 然后经过加热充分溶解, 从而得到具有可纺性的 PVC 料浆。PVC 纺丝液经过滤后由喷丝板喷出, 进入含有部分溶剂的水溶液中冷却定型。最后经过水洗环节、热拉伸工艺、卷曲、干燥等后处理工序, 得到 PVC 短切纤维。

干法纺丝是通过湿法纺丝类似步骤得到具有可纺性的 PVC 料浆。PVC 纺丝溶液经过滤后由喷丝板喷出, 进入纺丝套筒中, 通过热空气蒸发掉原液中的溶剂, 从而凝固成纤。最后经过拉伸工艺、热定型过程、卷曲、干燥等后处理工序, 得到 PVC 短切纤维。

熔融纺丝是将 PVC 树脂加入适量增塑剂、稳定剂、抗氧剂等助剂, 通过搅拌混合均匀, 再加入到双螺杆挤出机充分熔融挤出。挤出细丝后经过拉伸工艺、热定型处理等工序得到 PVC 纤维。

静电纺丝是一种通过高压电场将聚合物溶液从针尖喷射成带电射流, 从而制备纤维直径通常在 3 nm 至 1 mm 范围内的非织造布的方法。聚合物静电纺丝工艺系统主要由三个核心组件构成: 高压电源、带微量注射针头的毛细管 (直径微小) 以及金属收集屏。在静电纺丝过程中, 聚合物溶液或熔体在高压电场作用下, 从针头喷射形成带电射流。射流在抵达收集屏前经历溶剂挥发或熔体固化, 最终沉积为相互交织的超细纤维网络。

3.1.2 CPVC 纤维的研究进展

PVC 纤维在多个方面接近天然毛发质感, 如延展性和强度等, 因而 PVC 纤维在假发制作领域中应用广泛。但由于 PVC 耐热性较低, 其热收缩率相对较大, 而耐热性更好的 CPVC 材料能够弥补这一不足, CPVC 在纤维中的应用也逐渐引起了研究人员的兴趣。

He 等^[63]采用熔融纺丝的方法研究并制备了 PVC/CPVC 纤维, 通过对 PVC/CPVC 材料体系流变性能的研究, 发现 PVC/CPVC 体系为典型的假塑性流体, 剪切速率越大, 表观粘度越小, 并且随着拉伸应变速率的增加, PVC/CPVC 表观拉伸粘度减小。PVC 与 CPVC 二者具有较好的相容性, 而 CPVC 的引入能够提高纤维的阻燃性

能. 研究人员进一步利用 TAIC/DCP 交联体系, 在 PVC 分子链上形成化学交联点的方式对 PVC/CPVC 纤维进行化学改性. 同时, 利用 PVC 与有机蒙脱土的熔融插层作用产生物理交联. 通过化学和物理两种改性方式结合, 提升了 PVC/CPVC 纤维的热稳定性和抗蠕变性能. 由于存在化学交联点, 聚合物分子链的运动受限, 而有机蒙脱土的加入, 使得与分子链之间的相互作用增强, 因而纤维的热收缩和力学性能都得到了显著改善. 此外, 作者还对 PVC/CPVC 纤维中的增塑剂进行萃取及相应后处理, 提升了纤维的阻燃性能和抗蠕变性能^[63].

四川大学 Zhang 等同样采用熔融纺丝方法对添加有混合增塑剂的 CPVC 混合物进行熔融纺丝, 成功制备了 CPVC 纤维. 研究表明: 在熔融纺丝成型过程中, CPVC 的结晶度有提高, 得到的 CPVC 纤维呈现出圆柱形. CPVC 纤维的断裂强度为 0.53 cN/dtex, 断裂伸长率为 40.1%, 线密度为 952 dtex. CPVC 纤维的极限氧指数为 29%, 为难燃级别. 在耐化学腐蚀研究中, CPVC 纤维耐酸性能更突出, 在酸性溶液中强度保持率高于碱性溶液中保持率^[11]. Zhang 研究团队进一步采用二甲基亚砷(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF)不同混合比例作为溶剂, 通过溶液湿法纺丝得到了多孔结构的 CPVC 纤维, CPVC 纤维的成孔情况及形貌可以通过调整溶剂类别和混合比例来实现. 其中, 当采用 DMSO/DMF (3/7, *W/W*)混合溶剂制备的 CPVC 多孔纤维的阻燃性能和耐热收缩性能更优, 其极限氧指数高达 78%, 热收缩率为 0.7%; 而采用 THF/DMF (7/3, *W/W*)混合溶剂制备的 CPVC 多孔

纤维的力学性能较好, 其模量为 14.1 cN/dtex, 断裂强度可达 0.8 cN/dtex^[12].

Cheng 研究团队通过静电纺丝技术制备了 CPVC 纳米纤维, 并系统分析了施加电压、毛细管与接收器距离(纺丝距离)以及挤出速率对 CPVC 纤维形貌的影响. 当施加电压采用 26 kV, 纺丝距离为 15 cm, 挤出速率为 0.2 mL/h 时, 可获得最优的 CPVC 纳米纤维形貌, 平均纤维直径约 150 nm^[10]. 天津工业大学 Kang 研究团队使用 DMF 和 THF 为混合溶剂, 采用静电纺丝制备了 CPVC 纳米纤维. 研究发现, CPVC 纺丝溶液浓度和 DMF/THF 混合比例是影响纤维平均直径和形貌的重要因素. 当使用 DMF/THF (3/1, *W/W*)混合溶剂, CPVC 浓度为 16% 时, 可制备出平均直径约 200 nm 且表面光滑均匀的 CPVC 纳米纤维^[10].

Liu 等研究发现, 氯含量为 63 wt% 的 CPVC 表现出独特的热解现象: CPVC 在 270 °C 开始分解, 由于脱氯化氢和芳构化作用迅速失重, 直至 400 °C. 据此特性, 研究人员以 CPVC 为前驱体, 通过溶液纺丝和固态碳化工工艺, 无需氧化稳定化处理, 直接制备碳纤维(CF). 研究人员通过将 CPVC 溶于 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)溶剂中, 通过调节 DMAc/水体积比来控制溶剂离开纤维的速度, 在定制设计的纺丝设备进行溶液纺丝制备 CPVC 纤维(图 5), 获得的纤维状 CPVC 的平均直径为 (54±4.2) μm. 随后, 研究人员将 CPVC 纤维作为一种新的前驱体, 碳化制备碳纤维(图 6), CPVC 纤维直接转化为 CF 的碳化产率为 26.2 wt%. 用 CPVC 纤维制备的 CF 呈现出相对光滑的表面, 但由于纺丝纤维在热处理过程中没有经过拉伸, 碳纤维表现出较低的机械性能. 拉

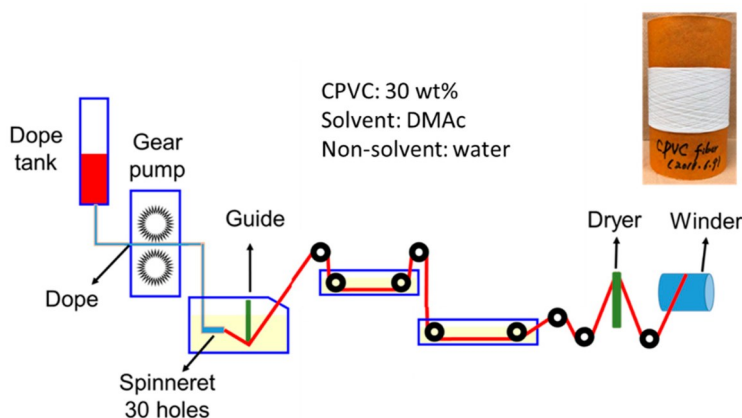


Fig. 5 Schematic diagram of the self-designed apparatus for the solution spinning of CPVC (Reprinted from Ref.[13]; Copyright (2020) Open Access).

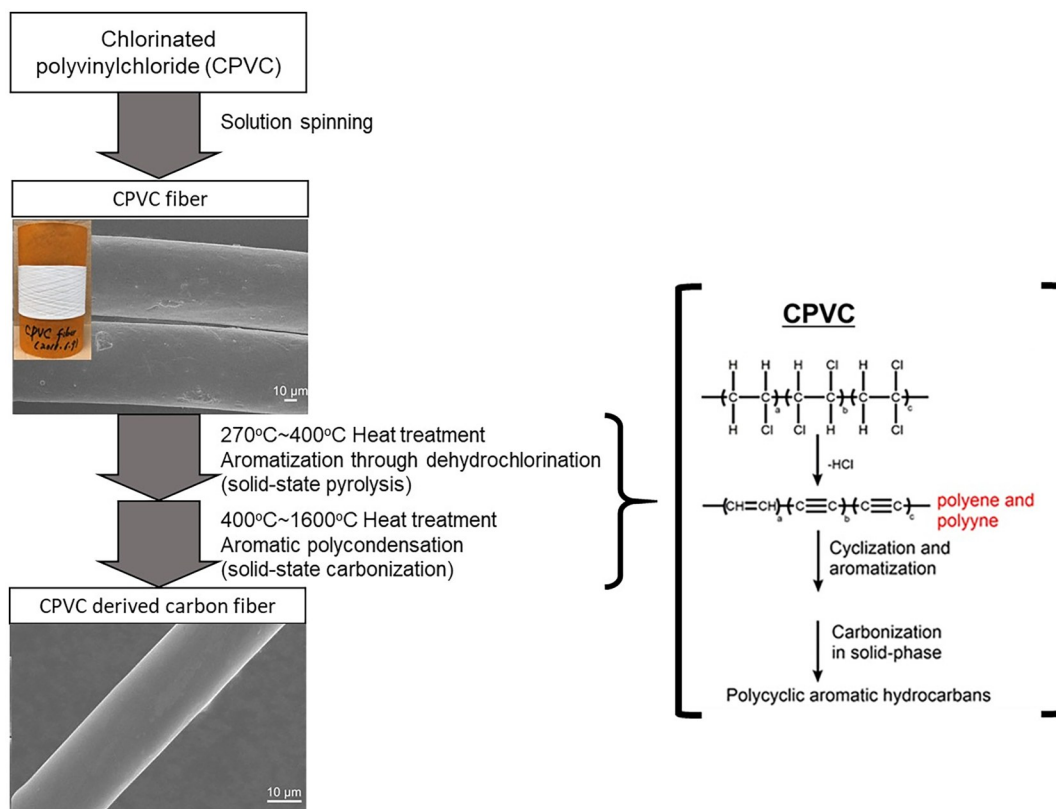


Fig. 6 The formation process of CPVC-derived carbon fiber from CPVC (Reprinted from Ref.[13]; Copyright (2020) Open Access).

伸强度、杨氏模量和伸长率分别为 590.84 MPa、50.8 GPa 和 $(1.2 \pm 0.2)\%$, 平均直径约为 $19.4 \mu\text{m}$ ^[13]. 尽管纤维力学性能有待提升, 但该方法为碳纤维的制备提供了新思路.

Kim 等以低成本 CPVC 为前驱体通过湿法纺丝制备低成本纤维, 并优化提升了 CPVC 基碳纤维的性能. CPVC 纤维在氮气氛围中碳化后, 化学结构从脂肪族碳转变为芳香族碳 (C-Cl 峰消失, C=C 键形成), 如图 7 所示. 作者优化了湿法纺丝和拉伸工艺, 采用不同拉伸率 (0%、50%、100%、125%) 来改善其物理化学性能. 在 125% 拉伸率下, 纤维结晶度提高 50%, 直径缩小 70% (约 $0.5 \mu\text{m}$), 拉伸强度提升 3.26 倍 (达 1.83 GPa), 模量为 172 GPa, 满足汽车工业对碳纤维的需求 (强度 $\geq 1.72 \text{ GPa}$, 模量 $\geq 172 \text{ GPa}$), 符合汽车轻量化发展趋势^[64], 且成本降低 80%, 从 30 美元/千克降至 6 美元/千克^[14].

基于 CPVC 前驱体的碳纤维当前在拉伸强度和模量性能上优于木质素基碳纤维 (拉伸强度 1.1 GPa, 模量 98 GPa), 接近聚乙烯基的碳纤维 (拉伸强度 2 GPa, 模量 200 GPa)^[64]. 与已经工业化的沥青基碳纤维相比, CPVC 基纤维可达到部

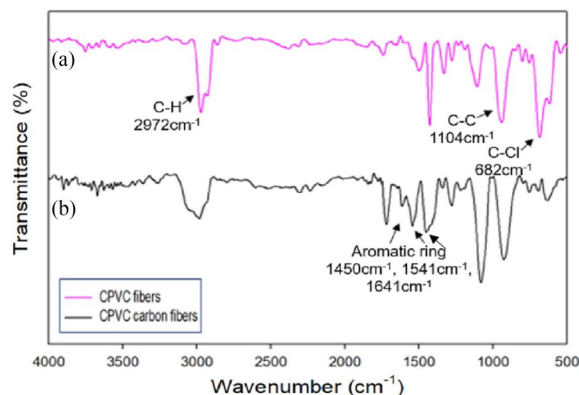


Fig. 7 FTIR analysis of (a) CPVC fibers and (b) CPVC-derived carbon fibers (Reprinted from Ref.[14]; Copyright (2021) Open Access).

分低性能水平, 离高强度、高模量沥青基碳纤维还有差距; 与聚丙烯腈(PAN)基碳纤维相比, 在强度和模量 (强度 3.5~7 GPa, 模量 200~600 GPa) 方面均存在一定的差距^[65], 表明 CPVC 基碳纤维发展还需要在碳化过程及成纤工艺方面的持续研究突破.

3.2 CPVC 微孔膜应用研究

膜分离技术将具有选择透过功能的微孔膜作为媒介, 通过分离膜两边的驱动力, 将待分离原

液的不同成分有选择地穿过分离膜,起到分离和提纯的效果.根据分离精度大小,常见的可分为:反渗透膜(RO)、纳滤膜(NF)、超滤膜(UF)和微滤膜(MF),其均属于压力驱动型膜.在不同膜分离过程中,分离膜的孔径大小不同,分离膜的分离机理也不完全相同.从微滤、超滤、纳滤到反渗透,膜的孔径尺寸逐渐减小,而所需的跨膜阻力则逐渐增大,需要的跨膜压差也随之增大,通量则逐渐减小.

超滤膜的孔径范围一般在 $0.001\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 之间,截留分子量范围在 $2\sim 1000\ \text{kDa}$ ^[66].大分子物质如胶体、悬浮物等经过超滤膜时会被截留,从而可以起到浓缩、回收处理或者再利用的效果,同时可收集透过超滤膜的小分子和溶剂.

PVC 具有耐酸碱腐蚀、耐磨、耐微生物等优势,同时具有显著的经济性,是一种性价比比较高的可用于水处理的超滤膜材料,基于 PVC 超滤膜的研究报道也越来越多^[67-69].CPVC 相较于 PVC 的氯含量更高,其在极性溶剂中的溶解性和化学稳定性得到了提高.近年来,将 CPVC 应用于超滤膜材料的研究报道也越来越多^[15-17,70].常见的 CPVC 超滤膜制备方法包括气相诱导相分离法、浸渍-溶剂蒸发相分离法、非溶剂致相分离法(NIPS)、热致相分离法(TIPS)等.

3.2.1 气相诱导相分离法

气相诱导相分离法在 20 世纪初就被研究人员用于膜制备领域.该方法是通过将聚合物溶液流延成薄膜后,将其置于非溶剂蒸汽氛围中,气相非溶剂分子从膜表面渗入,并与溶剂发生扩散从而引发相分离,聚合物凝胶化后成膜,得到的多孔膜一般无皮层结构.

Kang 等采用水蒸气诱导相分离技术制备了 CPVC/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)膜. PVP 被用作成孔剂和润湿剂,膜的表面孔径取决于相对湿度和 PVP 含量.研究表明,膜孔径随着 CPVC 溶液中 PVP 含量的增加而增加,纯水通量随孔径的增加而增加,CP98 膜在 $0.05\ \text{MPa}$ 的进料压力下最高可实现 $9560\ \text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (LMH)的水通量.然而,由于 PVP 在过滤过程中存在浸出风险,研究人员进一步通过化学交联将 PVP 固定在 CPVC 膜内,减少了 PVP 从膜中流失,并可以保持膜的亲水性.固定在微孔 CPVC 膜上的 PVP 表现出更高的亲水性和热稳定性,但膜的平均孔径在交联后减

小,导致水通量有所下降^[71].

3.2.2 非溶剂致相分离法(NIPS)

绝大多数商业多孔膜均采用非溶剂致相分离法(又称为浸没沉淀相转化法),采用 NIPS 法可以获得多种多样的形貌结构(如大孔结构、双连续结构、球粒状结构等).NIPS 方法中聚合物溶液包括聚合物、溶剂和非溶剂三种,其成膜制备工艺如下:先将聚合物溶液(铸膜液)均匀流延于某种支撑体上,之后将聚合物初始膜浸入凝固浴中,此时初始液膜和凝固浴界面将发生溶剂(J_2)与非溶剂(J_1)的传质扩散,进而初始膜的热力学平衡状态被打破,随后发生相分离,形成聚合物贫乏相和聚合物富集相.聚合物贫乏相经过洗脱形成膜孔结构,而当聚合物富集相达到凝胶沉淀条件后形成聚合物膜主体.图 8 展示了聚合物溶液浸入非溶剂凝固浴的过程示意图^[72]:溶剂以通量 J_2 扩散到凝固浴中,而非溶剂则以通量 J_1 扩散到铸膜中.非溶剂与溶剂的交换继续进行,直到溶液变得热力学不稳定并发生相分离,最终形成多孔的聚合物薄膜.一般来说,当 $J_2 \gg J_1$ 时,会得到孔径为 $10\sim 300\ \text{\AA}$ 的“皮层”超滤(UF)膜;而当 $J_2 = J_1$ 时,主要制备出孔径为 $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 的微滤(MF)膜.

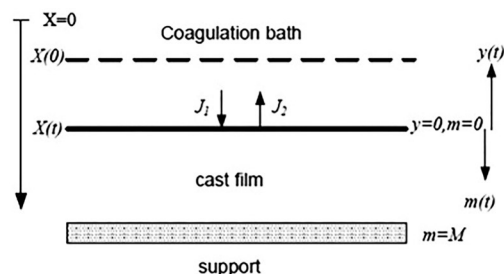


Fig. 8 Schematic representation of a film/bath interface: J_1 is the non-solvent flux and J_2 the solvent flux. X is the position of the interface between the coagulation bath and the cast film (Reprinted with permission from Ref.[72]; Copyright (2013) Elsevier).

天津大学 Su 等采用 PVC/CPVC 用作膜材料制备了共混超滤膜,并以聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(商品名 Pluronic F127)和聚乙二醇(商品名 PEG2000)作为表面改性剂和成孔剂,以提高膜的渗透性,两亲性 Pluronic F127 能够在膜表面实现更高的一 CH_2 — CH_2 — O —链段覆盖.随着膜材料中 CPVC 的比例的提高, PVC/CPVC 共混膜的水通量逐渐提

高, 同时蛋白质截留率变化较小. 所有添加了 Pluronic F127 的 PVC/CPVC 共混膜都具有优异的抗污染性能^[73]. 此外, 研究人员以 PVC/CPVC 膜材料制备了荷正电的超滤膜, 并用于处理含有少量橙黄钠的染料废水, 实现了在酸性条件下的长时间运行. 同时, 还实现了环境 pH 调节的染料脱附过程和 100% 的脱附率. 研究人员还通过引入全氟辛酸基团来降低超滤膜的表面能, 以提高膜的抗油污能力^[74].

天津工业大学 Wu 研究团队选择丙二醇和聚氧乙烯-20-山梨醇单月桂酸酯(Tween-20)作为复合添加剂, 利用通过非溶剂诱导相分离工艺制备

的 CPVC 膜结构研究其分离性能. 结果表明, 复合添加剂的协同作用导致瞬时脱膜, 快速沉淀立即固定了相分离结构. 因此, 制备的膜具有较高的孔隙率和孔径均匀性(图 9(a)). 所获得的 CPVC 超滤膜实现了高达 $955.2 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 的纯水通量, 牛血清蛋白(BSA)截留率超过 95.0%, 这数值比无添加剂制造的 CPVC 膜高 11 倍, 与商用超滤膜相当. 此外, 由于 CPVC 膜具备更均匀的孔径分布和光滑的表面, 所获得的 CPVC 膜也表现出良好的防污性能、良好的热稳定性和重复使用性能(图 9(b)), 具有较好的应用潜力^[15].

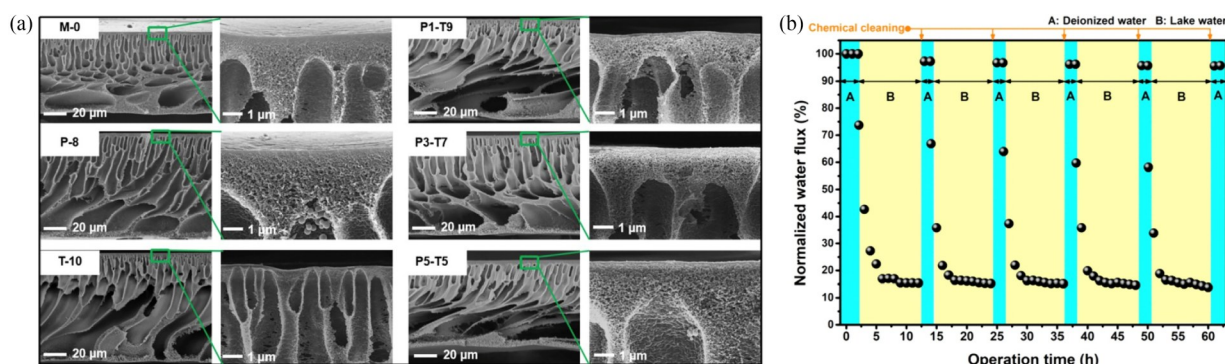


Fig. 9 (a) Cross-section SEM images of CPVC membranes with various additives and (b) continuous running and reuse performance of the CPVC membrane (Reprinted with permission from Ref.[15]; Copyright (2020) Elsevier).

贵州大学 Qin 等^[17]为了获得优良的渗透通量、截留性能和机械性能, 采用 NIPS 技术在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)材质的非织造布上制备了 CPVC 多孔膜, 以 Tween 80 (聚氧乙烯山梨醇单油酸酯)为亲水表面活性剂调节膜的微观结构. 当加入 3 wt% Tween80 和少量去离子水作为添加剂时, 获得了多孔表层和内层, 内层由各种针状孔组成. 改性膜表现出更高的纯水通量, 与原始膜相比增加了 257%, 对油墨悬浮液的排斥率超过 99%. 由于微观结构和更亲水的表面, 改性膜的防污性能也大幅度提高.

Lv 等^[75]通过 NIPS 方式制备了 CPVC 超滤膜, 研究表明: 凝胶浴温度为 20°C 以下, 凝胶浴中溶剂质量分数在 60% 以下时, CPVC 膜形貌为致密皮层、大孔和指状孔支撑层构成的非对称膜结构; 当凝胶浴温度在 30°C 以上, 溶剂质量分数达到 80% 以上时, CPVC 膜形貌则为海绵状结构与多孔皮层构成的非对称膜结构. Wang 等^[70]为提升用于水处理过程的 CPVC 超滤膜的亲水性与

抗污染性能, 将无机纳米颗粒(纳米 SiO_2 、纳米 ZnO 、纳米 TiO_2 和纳米 Al_2O_3)、聚乙二醇(PEG)以及 PEG/纳米颗粒复合添加剂与 CPVC 共混, 系统评估了这些添加剂对 CPVC 超滤膜的影响. 添加 3 wt% 纳米颗粒会导致膜的纯水通量(PWF)降低、截留率下降, 但通量恢复率(FRR)提高; 而在添加了纳米颗粒的 CPVC 膜中再添加 PEG 后, PWF 和截留率得以回升, 同时 FRR 进一步提升, 但机械性能有所下降. 相较于其他 CPVC 超滤膜, 添加纳米 Al_2O_3 /PEG 的 CPVC 超滤膜展现出更优异的综合性能, 包括更高的纯水通量、更低的接触角及最佳的抗污染特性.

Qin 等^[16]为了提升 CPVC 超滤膜性能, 采用两性苯乙炔-马来酸酐共聚物(SMA)与 CPVC 共混调控膜微观结构, 通过非溶剂诱导相转化法制备了纯 CPVC 和 SMA/CPVC 复合超滤膜(图 10). 研究表明 SMA 与 CPVC 之间的分子间作用力促进二者的部分相容, SMA 共聚物的引入显著改变了 CPVC 膜的相分离机制, 形成更小孔径和更

高孔隙率. 复合膜表面的酸酐基团增强了水渗透性, 复合膜表现出比纯CPVC膜更高的水通量和BSA截留率, 同时对BSA溶液具有优异的防污性能. 当SMA从0 wt%增至2 wt%时, 复合膜形成指状大孔和高孔隙率结构, 纯水通量从248.97 L/(m²·h)增至459.85 L/(m²·h), BSA截留率

从74.5%提升至97.2%, 通量恢复率从55.32%提升至92.68%, 不可逆污染指数从42.51%降至5.00%. 然而, 当SMA含量增至4 wt%时, 由于粘度增加, 导致相分离过程加快, 膜孔结构变得无序, 复合膜的防污性能会降低.

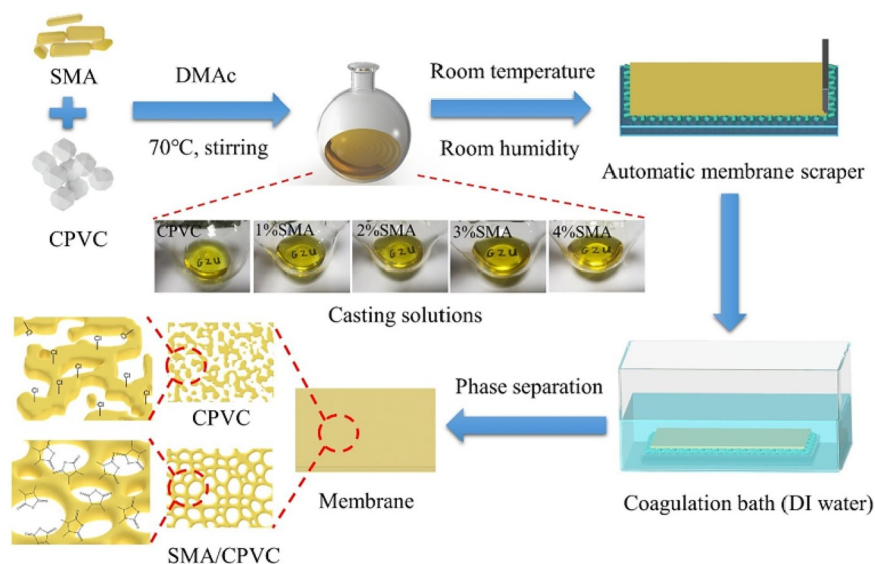


Fig. 10 Schematic diagram of preparation of the membranes (Reprinted with permission from Ref.[16]; Copyright (2021) Elsevier).

Qin等^[18]随后通过控制凝固浴水的温度, 获得了不同多孔形态的苯乙烯-马来酸酐共聚物/CPVC复合膜. 随着凝固浴温度的升高, 膜表面的多孔形态由共连续孔变为孤立的圆孔. 膜表面的平均孔径从17.2 nm增加到48.7 nm, 纯水通量逐渐增加. 在20 °C和30 °C的凝固浴温度下获得的复合膜水通量恢复率大于90%, 不可逆污染下降率约为5.0%. 用于纺织废水的预处理, CPVC膜展现出良好的染料/氯化钠盐分离性能. 随后, 该研究团队^[19]进一步采用廉价的商用耐热剂N-苯基马来酰亚胺-苯乙烯-马来酸酐(NSM)共聚物作为添加剂调控CPVC复合超滤膜性能. 研究表明, NSM链段在铸膜液中未发生团聚, 但通过降低体系热稳定性加速相分离, 使膜表面裂纹孔转变为圆形孔. 膜截面呈现出指状大孔与微孔分级结构, 显著提升了水通量(纯水渗透率较原始膜提高350%). 分离性能也得到了显著提升, 所有NSM改性膜对腐殖酸(HA)的截留率>90%, 对海藻酸钠(SA)的截留率>85%, 均优于原始膜. 当NSM含量为5 wt%~10 wt%时, 抗污染性能较为优异: FRR>90%, 可逆通量衰减率达50%.

3.2.3 浸渍-溶剂蒸发相转化法

采用溶液浸渍的方式, 将聚合物溶液均匀铺展开, 然后再进行溶剂蒸发, 产生相分离过程, 从而形成多孔分离膜.

Higashi等^[76]采用非织PET作为基材, 通过浸渍-溶剂蒸发法制备CPVC微滤膜. 具体步骤如图11所示: 将非织PET从卷材展开, 引导至浸渍槽. CPVC溶于四氢呋喃(溶剂)与低级醇类(非溶剂)的配置成混合均相溶液. 将非织PET浸入CPVC溶液中, 随后转移至干燥箱. 在干燥过程中, 溶剂挥发, 引发相分离, 最终在PET表面形成由CPVC纤维网络构成的多孔结构(样品T1). 随后进行亲水化后处理, 将疏水性CPVC膜(T1)浸入羟丙基纤维素(HPC)溶液. 通过加热使HPC溶液发生不可逆的溶胶-凝胶转变, 形成均匀附着在CPVC纤维表面的凝胶颗粒. 通过HPC对疏水膜进行亲水化改性, CPVC微滤膜的亲水性得到大幅度提高. 研究人员基于该微滤膜制备生物反应器膜, 并以活性污泥为进水, 在通量1.0 m/d (41.7 LMH)下进行过滤测试. 结果表明, 该改性微滤膜可在该通量下稳定运行一个月, 而未改性

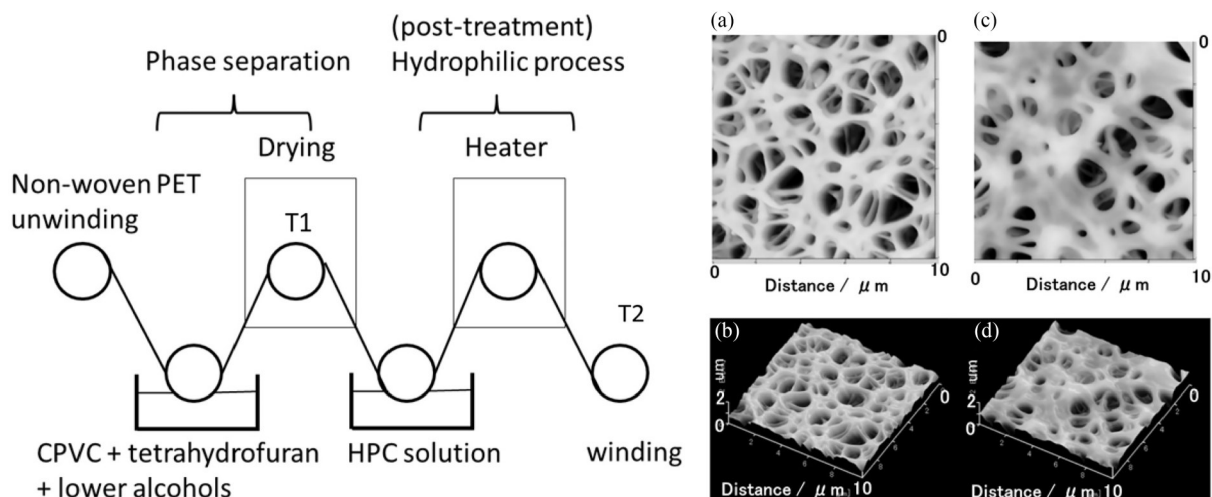


Fig. 11 Schematic of membrane production and atomic force microscope images (AFM) of the T2 and B2 membranes: (a) T2 surface, (b) T2 3D image, (c) B2 surface, and (d) B2 3D image (Reprinted with permission from Ref.[76]; Copyright (2015) Elsevier).

的传统 CPVC 膜因跨膜压差升高在两周后性能失稳.

3.2.4 热致相分离法(TIPS)

热致相转化法一般常用于聚合物在溶液中的溶解度受温度影响较大的体系中. TIPS 是将聚合物在高温下与高沸点稀释剂配成均相溶液, 随后通过流延形成液膜, 在冷却过程中逐步发生相分离, 最终将高沸点稀释剂萃取、蒸发或者冷冻干燥后去除. 一般采用 TIPS 法制备微孔膜, 可以通过控制冷却速度调控分离膜孔径大小.

江南大学 Bai 等^[77]采用二苯醚(DPE)作为稀释剂, 通过 TIPS 法制备了 CPVC 微孔膜. TIPS 工艺成膜过程中, CPVC/DPE 发生液-液相分离与聚合物凝胶化转变过程, 得到的 CPVC 膜呈现对称的形态, 且具有均匀分布的细胞孔(图 12). 在该体系中, 当温度降低至浊点温度时, 发生液-液相分离; 当温度降低至凝胶温度时, 体系中聚合物富集相发生凝胶化转变, 从而终止相分离过程. 通过降低冷却速率或 CPVC 浓度, CPVC/DPE 共混物的富稀释剂相液滴的生长速率和凝胶化速率都增加, 导致最终膜中孔径的增加. 水渗透试验的结果表明, 膜的水通量与它们的孔隙率和孔径有显著的相关性, 即水通量随孔径和孔隙率的增大而增加. 此外, 通过 TIPS 工艺制备的 CPVC 微孔膜显示出高机械强度和优异的耐酸/耐碱性, 表明其在水处理和废水处理应用领域具有较大的发展潜力.

闵瑛通过引入添加剂改善了 CPVC 膜结构,

并提升了 CPVC 膜的透水性能. 研究人员选择 PEG 作为添加剂, 通过热致相分离法制备了 CPVC/DPE 微孔膜, 重点研究了 PEG 的分子量及含量对 CPVC 复合体系相分离过程和微孔膜结构影响. 研究表明, PEG 的引入降低了 CPVC 与 DPE 之间的相容性, 但不会改变相分离机理(液-液相分离和聚合物凝胶化). 研究表明 CPVC 复合体系的浊点随着 PEG 添加量或其分子量的增加, 逐渐移向高温方向, 进而导致 CPVC 膜孔直径增大, 闭孔结构数量不断减少, 提高了微孔膜的透水性能和机械性能. 随后, DMF 和 DPE 混合作为稀释剂被引入到 CPVC 微孔膜制备中, 通过 TIPS 制备 CPVC 微孔膜. 研究发现: 稀释剂中随着 DPE 含量的增加, CPVC/DMF/DPE 相分离机理由 NIPS 过程转变为以 TIPS 为主, CPVC 膜结构从大孔转变为蜂窝状孔. 研究发现改变冷却浴的类型可以调控成膜相分离机理: 当以与 DMF/DPE 亲和力更好的乙醇作为冷却浴时, 成膜过程会同时发生 TIPS 和 NIPS 过程; 而当以与 DMF/DPE 亲和力较弱的水为冷却浴时, 成膜过程会先后发生 TIPS 和 NIPS 过程^[78].

通过对比以上 4 种成膜方法, 不难发现: NIPS 法是研究应用中最多的方法, 也是工业上膜最常用的方法. 采用 NIPS 法可以获得多种多样的形貌结构(如大孔结构、双连续结构、球粒状结构等). NIPS 法不需要高温, 且对设备要求较少, 有利于工业化规模生产, 其主要缺点在于制膜过程中需要控制较多条件, 膜结构和性能控制

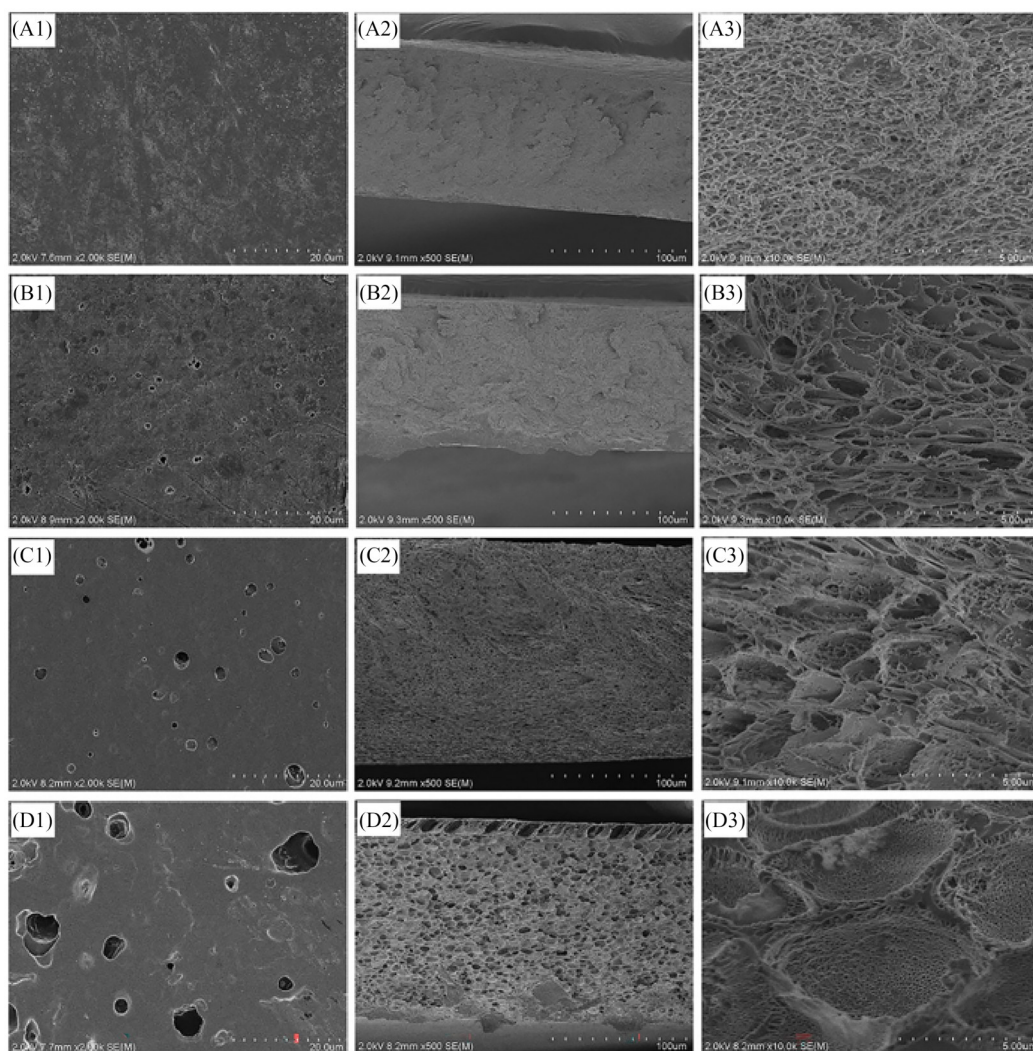


Fig. 12 SEM images of CPVC membranes prepared at different cooling temperatures: (A) 0 °C, (B) 20 °C, (C) 40 °C, (D) 60 °C (Reprinted with permission from Ref.[77]; Copyright (2016) John Wiley and Sons).

较难,膜机械性能和耐温、耐压性能欠佳.TIPS常用于聚合物在溶液中的溶解度受温度影响较大的体系中,可以通过控制冷却速度调控分离膜孔径大小.TIPS法的优势在于成膜过程中,不需要控制过多的参数和条件,对膜结构和性能的调控相对容易,稳定性好,膜孔隙率和强度较高.其不足在于适用性有限,其多适用于高温能相容、低温下分相的体系,并且需要对应用体系的相分离热力学和动力学开展深入研究.

3.3 CPVC基聚合物电解质应用研究

锂离子电池(lithium-ion battery, LIB)自20世纪90年代由索尼公司推出首款产品以来,由于其具有高能量密度、快速充放电、较长循环寿命、对环境友好等优势,引起了学术界和工业界的重点关注,被广泛应用于3C数码电子产品中,近年来锂电池作为动力电池在电动自行车和新能

源汽车中也得到快速应用和发展^[79].

传统锂离子电池结构一般为由正极、液态电解质、隔膜、负极组成的“三明治”结构^[80],如图13所示.与传统锂电池相比,固态锂电池的结构更简单,仅包括正极、固体电解质和负极.其中,固态电解质兼具传导锂离子及隔离正、负极的功能.锂离子电池的工作原理如图13所示,充电过程中, Li^+ 从正极脱离经过电解质移动到负极并嵌入.相应地,电子则通过外部电路从正极往负极移动;放电过程中, Li^+ 由负极的脱离,通过电解质传递回到正极.同时,电子则通过外部电路运动回到正极.在整个充放电循环过程中, Li^+ 在正负极之间做往返运动^[79].

目前已经商业化的锂离子电池大都采用液态电解质,但其存在易挥发、热稳定性低、易燃易爆等问题,特别是在电池内部发生故障,或受

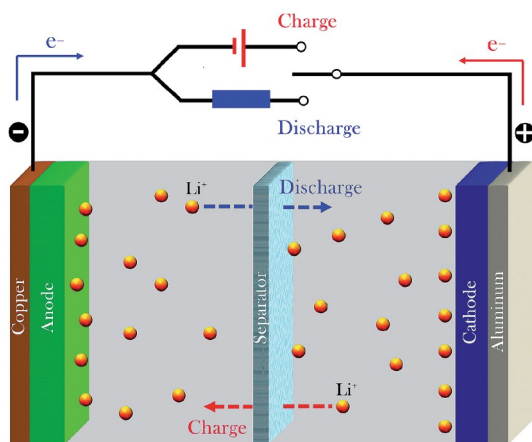


Fig. 13 Schematic of the working mechanism of a lithium-ion battery (Reprinted with permission from Ref.[79]; Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry).

到外力碰撞导致结构变形、破损, 及充放电异常和热失控等情况下存在重大的安全隐患问题^[81]. 随着新能源电车在国内汽车市场地的快速发展, 锂电池的安全性也成为了学术界和工业界广泛关注的话题和研究重点^[82,83].

3.3.1 聚合物电解质

电解质材料的革新突破为解决锂离子电池安全性问题提供了一种解决思路, 固态电解质替换传统液态电解质可以大幅度提高其安全性^[84]. 固态电解质可分为有机聚合物和无机两大类. 其中, 无机固态电解质的优势在于其可以克服锂电池的安全性问题, 但其劣势也很明显, 如常温下较低的离子电导率($10^{-7} \sim 10^{-4}$ S/cm), 与电极的界

面存在较大阻抗, 制备加工过程较为繁琐, 目前来看难以实现大规模商业化应用^[85]. 聚合物电解质可进一步分为全固态聚合物电解质(SPE)和凝胶聚合物电解质(GPE). 全固态聚合物电解质通过交联^[86]、接枝^[87]、物理共混^[88]、引入无机纳米粒子^[89]和优化锂盐性能等方法提高了离子电导率, 但离实际用电导率的需求仍存在差距. GPE是在SPE基础上引入增塑剂而形成的一种电解质被溶剂溶胀的聚合物网络结构, 兼具液态电解质较高的离子电导率和全固态聚合物电解质的安全性, 在近年来受到了广泛的关注和研究^[90].

聚合物是GPE的重要组成部分, 扮演着核心骨架的角色. 已有研究报道的聚合物材料包括聚氧化乙烯(PEO)、PMMA、PAN、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)及PVC等^[91~94]. 其中, PEO是一种结晶性热塑性聚合物, 其分子结构中存在大量的醚氧键, 该结构与阳离子(如 Li^+)亲和性较好, 可以形成配位键为传输阳离子提供可能性(图14)^[95]. 早在1973年, Wright等首次发现了PEO可以与碱金属锂盐复合后存在离子导电性^[96]; 之后Armand等进一步证明了Wright的结论, 并将PEO用作全固态聚合物电解质^[97]. PVC或者CPVC作为GPE的基体材料, 与不含卤的PEO、PMMA、PAN相比, 其阻燃性能优势明显; 与含氟的PVDF和PVDF-HFP相比, CPVC材料成本较低, 也低于PEO、PMMA和PAN材料, 极具性价比.

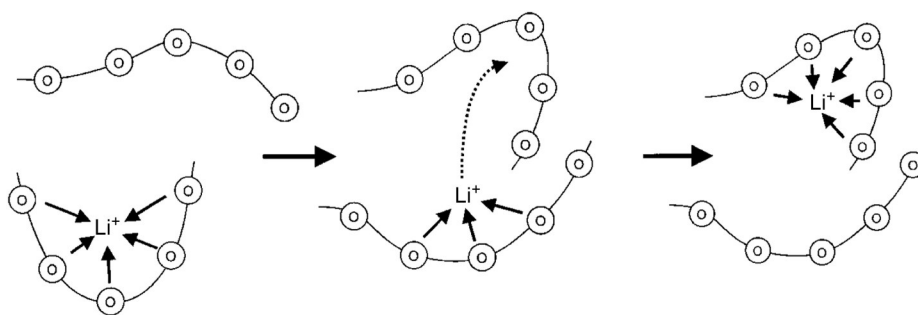


Fig. 14 Schematic of the segmental motion assisted diffusion of Li^+ in the PEO matrix. The circles represent the ether oxygens of PEO (Reprinted with permission from Ref.[95]; Copyright (1998) John Wiley and Sons).

3.3.2 CPVC基聚合物电解质研究进展

PVC是一种分子主链上含有氯原子的非晶聚合物, 介电常数约为3. 分子链间较强的氢-氯相互作用, 赋予其优异的机械性能, 较高的氯含量使得其不易燃烧, 可以作为一种阻燃聚电解质材料. 但由于PVC单独作为电解质时, 离子电导

率较低, 通常会将其与其他聚合物共混^[98]及添加纳米颗粒^[99]来制备聚合物电解质^[100], 或引入增塑剂来提高分子链的运动能力^[101].

CPVC经过氯化反应后, 主链上氯原子取代的不规则性增加, 极性得到增强, 近年来在电池材料领域也逐渐引起了研究人员的研究兴趣. 早

在2001年, Shembel等开展了CPVC和PVC在聚合物锂离子电池中应用的性能研究对比, 该研究分别在CPVC和PVC中加入不同的锂盐来制备聚合物电解质, 并探究了锂电池的热稳定性和电化学稳定性. 研究发现与PVC聚电解质相比, CPVC聚电解质与锂金属表面能形成的电解质界面电阻较低, 因此CPVC电解质具有较高的离子电导率和电化学稳定性, 在4.5 V以内保持足够的稳定性^[102], 表明了CPVC作为高性价比的凝胶聚合物电解质在固态锂电池中的应用潜力.

电子科技大学Xiang研究团队研究设计了一种新型的PVC-CPVC-MBS-B44复合凝胶聚合物电解质(GPE) (图15), 研究人员通过引入具有优

异粘附能力的丙烯酸树脂(B44), 改善了电解质膜的粘附性. 采用原位浸涂工艺将GPE膜涂覆在负极上, 降低了电池的界面电阻. 该复合GPE的电化学性能优异: 电化学窗口超过4.9 V (versus Li/Li⁺), 室温下实现了离子电导率为 0.96×10^{-3} S/cm, 并且锂离子迁移数达到0.61. 基于LiCoO₂/复合GPE/石墨电池在0.2、0.5和1 C放电倍率下的最大放电容量分别为137.98、136.5和129.4 mAh/g. 而在低放电倍率下, 电池的循环稳定性优异. 此外, 研究人员还研究了基于CPVC/PVC凝胶聚合物电解质的安全性, 如重冲击、针刺、挤压、短路、跌落和加热等测试, 电池未发生起火或冒烟现象, 表现出优异的安全性^[20].

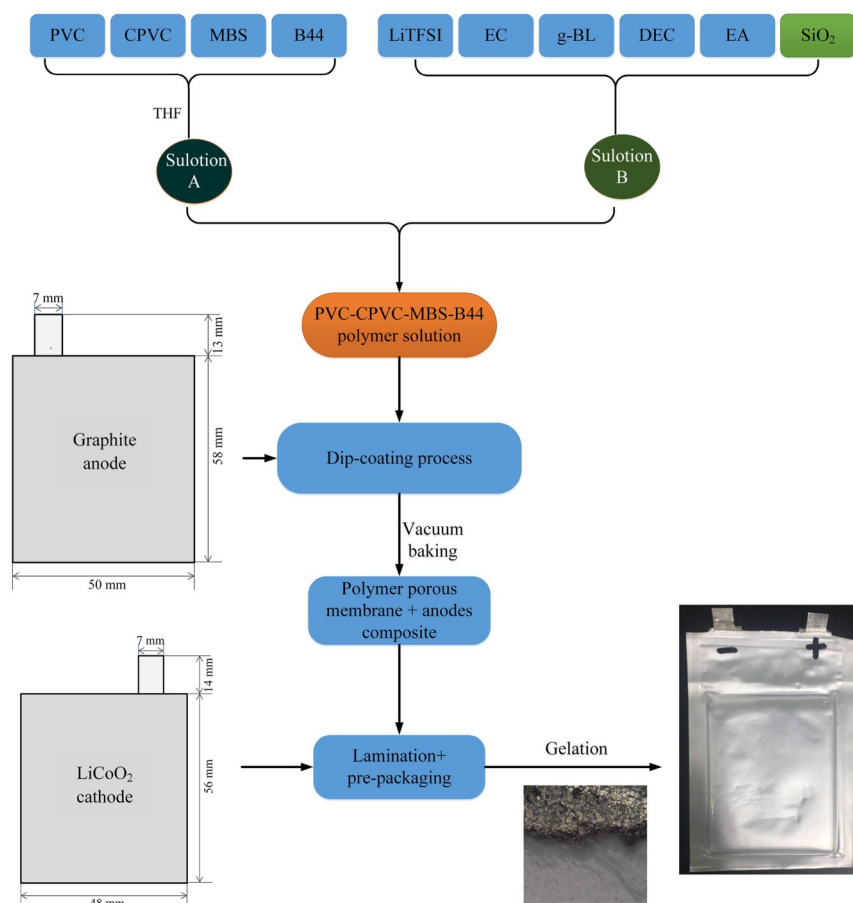


Fig. 15 Schematic of the preparation of GPE pouch-type stacking full-cell (Reprinted with permission from Ref.[20]; Copyright (2020) Elsevier).

Li等采用NIPS法制备了CPVC多孔膜, 通过调控CPVC浓度和造孔剂的浓度可以调控隔膜孔隙结构. 其中, 采用PEG作为造孔剂时, CPVC隔膜能够实现致密且均匀的大-小孔组合结构及更高的孔隙率, 其电解液吸收效率是商业化PP隔膜的5倍. 所制备的CPVC隔膜的电化学

窗口上限达5.3 V, 且能够实现较高离子电导率 (高达 1.95×10^{-3} S/cm), 高于商业化PP隔膜的离子电导率. 组装成LFP|CPVC|Li电池在0.5 C放电条件下经过100次循环后, 容量保持率达82%, 库伦效率为99.3%. 研究人员还对比了CPVC与PP隔膜的耐热性能和阻燃性能, 与商业化PP隔

膜相比, CPVC 隔膜的热收缩性能和阻燃性能更加优异, 被点燃时, 能够通过燃烧释放 Cl 自由基捕捉燃烧过程中的活性自由基实现阻燃自熄^[21].

此外, 研究人员还制备了基于 PEO-CPVC/PE 和 PEO/CPVC 的 SPE, 并研究了 CPVC 分别作为聚电解质中的导电相和支撑相在固态聚合物电解质中的应用. 研究表明, CPVC 引入到 PEO 中能够降低 PEO 的结晶度, 从而提高固态电解质的离子电导率, 其中含 10% CPVC 的 PEO-CPVC/PE 实验组(简称 C10/PE)在 60 °C 条件下实现了 2.3×10^{-5} S/cm 的离子电导率. CPVC 作为支撑相的 PEO/CPVC 聚电解质的离子电导率较高, 60 °C 条件下可达 0.1×10^{-3} S/cm. 与 CPVC 作为导电相的 PEO-CPVC/PE 体系相比, PEO/CPVC 由于其更加均匀的导电相-支撑相结构, 其离子电导率更高, 电化学稳定性更好. 导电相中 CPVC 的存在能够通过 C-Cl 键上 Cl 原子与 Li⁺ 的相互作用, 减小与电极中的界面阻抗, 并提高离子传导速率, 因而 C10/PE 能够显示出优异的循环稳定性. 此外, 研究还发现, CPVC 在聚电解质中的引入, 能够减缓聚电解质的受热分解速度, 提升电解质的阻燃自熄性, 从而提高锂电池的安全性能^[21].

3.4 CPVC 在锂电池回收中应用研究

3.4.1 锂电池回收利用问题

随着全球范围内对锂电池的需求日益剧增, 锂离子电池等储能设备的制造也在飞速扩张^[103]. 据报道, 全球 LIBs 市场已从 2012 年的 12.95 亿扩展到 2021 年的 5280 亿, 预计到 2024 年将达到 7742 亿^[104]. 根据中国汽车工业协会的报告, 2020 年电动汽车预计的废旧 LIBs 累积量将达到 12 万至 17 万吨^[105]. 锂离子电池的消耗量大幅增加, 导致有毒金属如锂(Li)、钴(Co)、镍(Ni)和锰(Mn)的生产增加^[105]. 由于缺乏足够的 LIBs 回收技术, 导致了許多环境污染问题以及有价金属的损失^[106]. 回收废旧 LIBs 是回收有价金属并防止环境污染的最佳替代方案, 因为 LIBs 不仅含有 Li 和 Co, 还含有水溶性有毒化合物, 如六氟磷酸锂(LiPF₆)和钴酸锂(LiCoO₂)^[107]. 如果废旧 LIBs 的回收处置不当, 这些有毒化合物可能进入食物链并造成严重的健康危害. 例如, 钴在神经系统中的过量沉积可能导致金属中毒^[108]. 因此, 回收 LIBs 及相关有毒金属是非常迫切的.

火法冶金和湿法冶金被广泛用于从废旧 LIBs 中回收有价金属^[107]. 一方面, 火法冶金技术缺点是能耗很高, 经济性较差. 此外, 在高温火法冶金回收 LIBs 过程中, 会释放出大量有毒气体, 如三氟氧化磷(POF₃)和氟化氢(HF); 另一方面, 湿法冶金需要使用腐蚀性溶剂, 如硫酸等, 湿法冶金的应用也会受到限制. 此外, 使用 H₂O₂ 作为还原剂可提高 Li 和 Co 的浸出效率, 但增加了该技术的成本^[109]. 因此, 工业界迫切需要一种低成本且环保的新技术来回收利用废弃 LIBs.

3.4.2 CPVC 在锂电池回收中的研究进展

CPVC 或 PVC 在常规条件下难以发生自然降解, 含氯聚合物在使用后的回收利用也是一大难题^[110]. 常规回收方式如高温焚烧和热解会导致高腐蚀性 HCl 和极有毒的二噁英的形成, 因而正确合理回收这种含氯聚合物也是一个严峻的挑战^[111,112]. 2016 年, 中国科学院 Zhang 研究团队在超临界流体(SCF)^[113]的基础上, 开发了一种高效且环保的工艺, 用于从废旧 LIBs 中回收钴和锂(图 16). 其中, PVC 作为盐酸源促进废弃锂电池中金属的浸出. 在亚临界水氧化条件下, 同时实现了 PVC 的脱氯过程和金属浸出. 在最优工艺下, 分别回收了超过 95% 的钴和约 98% 的锂. 此外, 研究表明 PVC 在 350 °C 以上完全脱氯用于促进金属浸出, 且未释放任何有毒的氯化有机化合物^[22]. PVC 和 LiCoO₂ 在亚临界条件下共处理回收工艺相比传统的湿法冶金和火法冶金工艺具有显著的技术、经济和环境优势. 这种创新的共处理回收工艺为同时回收 LIB 中的金属和废弃 PVC 提供了高效、经济且环保的解决思路.

CPVC 的氯含量较 PVC 更高, 其热解过程与 PVC 略有差异, CPVC 热解分为脱氯化氢和环化/芳构化 2 个阶段^[114]. 在温度高于 150 °C 的亚临界水热条件下开始分解, 并释放出大量的 HCl 气体, HCl 气体在与亚临界水反应后转化为 HCl, CPVC 是较好的氯来源. Nshizirungu 等报道了使用 CPVC 在亚临界水中从废旧 LIBs 中浸出 Li 和 Co 的可行性^[23]. 他们利用废弃的 CPVC 作为 HCl 的来源, 用以加速金属浸出效率(图 17). 研究了温度、时间、LiCoO₂ 与 CPVC 的质量比以及液固比对 Li 和 Co 浸出效率的影响. 结果表明, 在温度为 250 °C, 反应时间为 60 min, LiCoO₂ 与 CPVC 的质量比为 1:3 的条件下, 从 LiCoO₂ 粉末

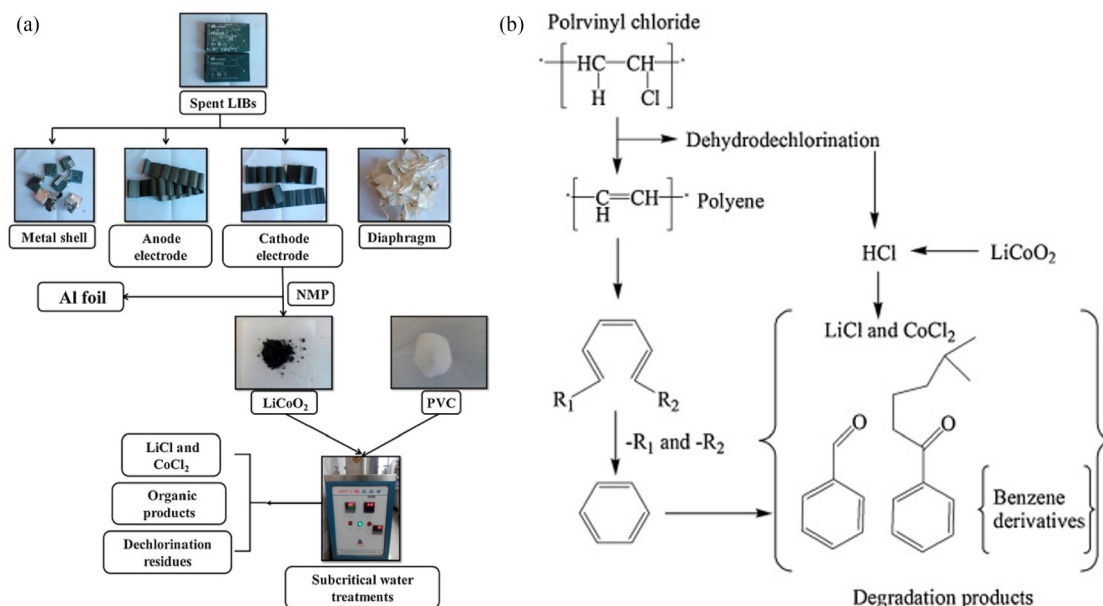


Fig. 16 (a) Schematic diagram of the proposed co-treatment process; (b) Interaction route of PVC and LiCoO_2 during co-treatment in subcritical water (Reprinted with permission from Ref.[22]; Copyright (2016) Elsevier).

中有效浸出了超过 98.71% 的 Li 和 97.69% 的 Co^[23]. 随后该研究小组在亚临界水回收工艺下, 进一步引入镍催化剂加速回收废弃 LIB 中 Li 和 Co 的浸出回收效率^[24]. 在温度为 240 °C, 反应时间为 40 min, Ni^{2+} 浓度为 0.04 mol/L, 液固比为 25:1 mL/g 的优化反应条件下, 从废旧 LiCoO_2 粉末中有效浸出了约 99.05% 的 Li 和 98.08% 的 Co. 通过沉淀法, 从浸出液中分别以 Li_2CO_3 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的形式回收了 Li 和 Co.

随后, Nshizirungu 等^[25]开展了利用 CPVC 和 PVC 通过亚临界水工艺回收废弃锂电池中金属的对比研究, 通过使用含废 CPVC 或 PVC 的水在间歇反应器中从废旧 LIBs 的正极材料中浸出锂(Li)、镍(Ni)、钴(Co)和锰(Mn)等金属. 作者研究了温度、时间、液固比和质量比对 Li、Ni、Co 和 Mn 提取效率的影响. 结果表明, CPVC 在从正极材料中提取有价金属方面表现优于 PVC, 这归因于 CPVC 更高的氯含量. 在温度 290 °C, 反应时间 1 h, 液固比 60:1 mL/g, 固固质量比 1:3 的优化反应条件下, Li、Ni、Co 和 Mn 的最大提取效率分别为 99.15%、98.10%、99.30% 和 100%, Li、Ni、Co 和 Mn 的表观活化能(E_a)分别为 24.42、28.85、29.67 和 28.79 kJ/mol. 此外, 通过对比分析了每千克正极材料的回收成本, 采用 CPVC 和 PVC 的回收成本远低于实验对照组和目前其他文献报道的其他浸出试剂(表 1)^[25].

综上, CPVC 或者 PVC 可作为盐酸源, 通过使用亚临界水从废旧 LIBs 中浸出和回收锂电池中的 Li 和 Co 金属, 为同时回收废旧锂电池金属和含氯聚合物提供了一种低成本、高效、可持续且环保的共处理回收技术.

3.5 CPVC 其他功能化应用研究

通过总结分析 CPVC 近期的研究报道, 不难发现: CPVC 的研究应用从早期作为改性塑料的相关研究, 已经跨越到多个交叉领域的功能化应用研究, 但近期 CPVC 的功能化应用还远不止上文所述.

2021 年, 浙江工业大学 Li 等^[119]报道了一种基于 CPVC 凝胶的新型软体驱动器, CPVC 凝胶驱动器在低负载下, 性能优于传统 PVC 凝胶驱动器. 同时作者还开发了基于 CPVC 凝胶的新型软体驱动器, 其低电压驱动性能优异, 为软体机器人提供了低成本解决方案. 中国科学院长春应用化学研究所 Tang 等^[120]通过“塑化—发泡—增强”策略结合催化碳化技术, 设计了一种可升级回收的 CPVC/聚脲(PUA)纳米复合泡沫(图 18(a)). 该泡沫在超临界 CO_2 中低温发泡制备, 具有超高膨胀比(62 倍). 同时, PMDI 交联反应在 CPVC 基体中原位形成纳米 PUA 相, 赋予泡沫优异的耐溶剂性和火焰触发的形状记忆效应. 此外, 在 PUA 催化下, CPVC 具有超强的成炭能力, 这赋予泡沫显著的抗烧蚀性能, 可直接升级为功能性

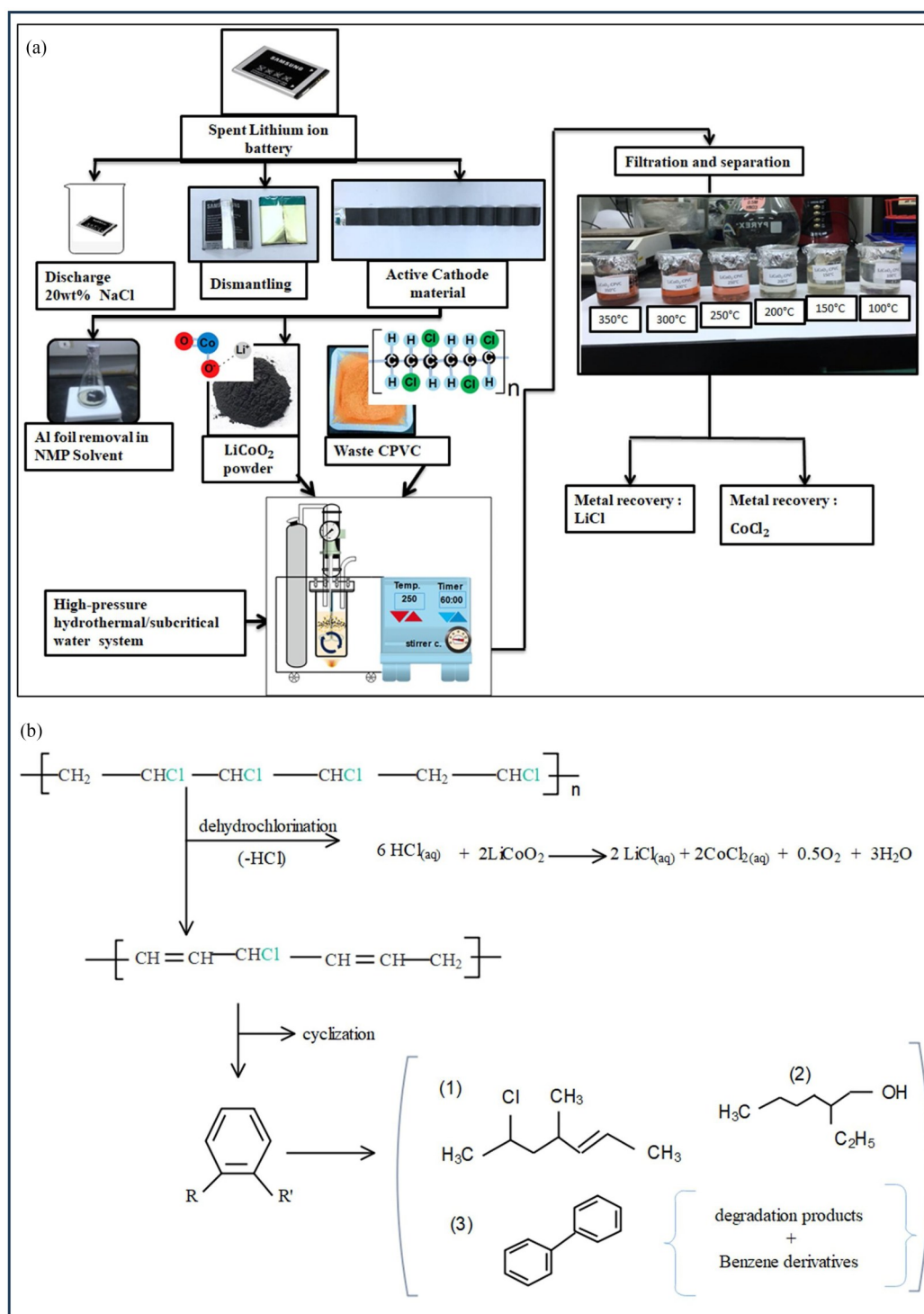


Fig. 17 (a) Experimental design of proposed leaching process; (b) Schematic mechanism of the reaction between CPVC and LiCoO_2 in hydrothermal subcritical water (Reprinted with permission from Ref.[23]; Copyright (2020) Elsevier).

碳泡沫, 展现出出色的电磁干扰屏蔽性能. Hong 等^[121]通过将 CPVC 衍生的稳定导电多孔碳材料引入聚(3-己基噻吩)(P3HT)基体, 开发出高性能、低成本的有机气体传感器(图 18(b)). 作者系统研究了碳化温度和前驱体中活性氢氧化钾(KOH)的存在对传感性能的影响. 采用 900 °C 下

KOH 活化碳化 CPVC 制备的多孔碳材料(简称“K9”)制造的有机场效应晶体管气体传感器表现出最佳性能: 其对 NO_2 气体的灵敏度较纯 P3HT 基传感器提升了 8 倍, 并在其他氧化性气体共存时展现出对 NO_2 的选择性检测能力. 西安交通大学 Zhang 等^[122]系统探究了 CPVC 的介电与储能特

Table 1 Comparison of cost analysis data of recycling cathode materials of LIBs from reported studies so far.

Reagents with cathode powder	Leaching efficiency (%)				Consumption amount of reagent kg/kg cathode	Price (\$/kg cathode material)	Ref.
	Li	Ni	Co	Mn			
Acetic acid + ascorbic acid	99.07	96.61	97.50	95.93	3.26	5.81	[115]
Acetic acid + H ₂ O ₂	99.8	N/A	99.7	N/A	10.92	54.63	[116]
HCl	99	N/A	98	99	0.41	9.69	[117]
Malic acid	99	N/A	98	N/A	10.06	11.13	[118]
HCl (used as control data)	96.21	97.56	97.04	98.12	3	70.92	
PVC + water	97.08	98.57	98.21	99.16	3	1.2	[25]
CPVC + water	99.13	98.10	99.30	100	3	1.23	

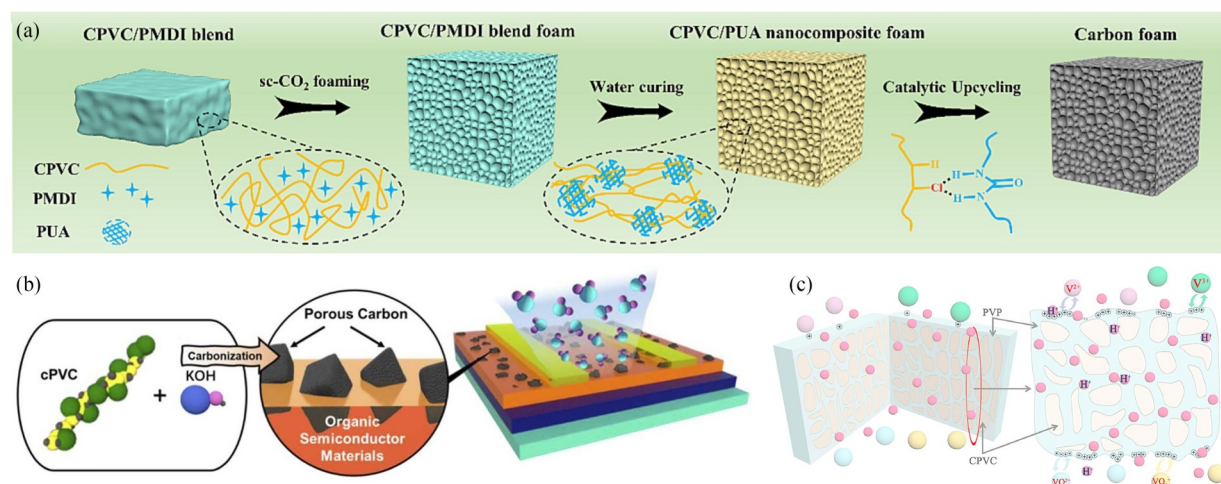


Fig. 18 (a) Schematic drawing for the preparation process, upgraded method (Reprinted with permission from Ref.[120]; Copyright (2024) Elsevier); (b) Scheme of porous carbon blended organic OFETs-based gas sensor (Reprinted with permission from Ref.[121]; Copyright (2024) Elsevier); (c) Schematic diagram of the CPVC/PVP membrane, along with the ion-transport mechanism (Reprinted with permission from Ref.[123]; Copyright (2021) Elsevier).

性, CPVC 分子链中氯原子的随机分布使其具备适中的介电常数($\epsilon \approx 3$)与低损耗特性. 通过高温退火促进 CPVC 链段重排, 诱导微晶形成作为物理交联点, 显著提升了材料的储能模量、玻璃化转变温度及热稳定性. 与原始 CPVC 相比, 热处理后样品介电损耗降低, 击穿强度提高, 在 625 MV/m 电场下实现 9.4 J/cm³ 的高能量密度和 82.7% 的放电效率. 该研究为高性能脉冲金属化薄膜电容器提供了一种简易的材料优化策略. 中国科学院大连化学物理研究所 Li 等^[123]报道了一种具有低表面电阻和优异循环性能的 CPVC 膜, 用于全钒液流电池(VFBs). 通过将聚吡咯烷酮(PVP)引入 CPVC 膜中, 利用其胺基在酸性条件下的质子化特性实现离子传导(图 18(c)). 质子化的胺基不仅能形成连续平滑的离子传输通道, 还能基于唐南排斥效应阻止钒电解液的交叉污染. 此外, 密集分布在膜表面及近表面区域的质子化

胺基显著促进了质子的快速自由传输, 从而降低了膜的表面电阻. 基于 CPVC/PVP 膜的 VFB 在 200 mA/cm² 电流密度下的电压效率达 80% (高于商用 Nafion 115), 可实现更高的功率密度. 此外, 该电池在 80 mA/cm² 下稳定运行超过 300 次循环, 表明 CPVC/PVP 膜具有优异的化学稳定性. 这种高性能膜材料为 VFB 隔膜的选择提供了新思路, 对推动液流电池发展具有重要意义.

4 总结与展望

本综述回顾了 CPVC 材料的发展历程, 从 2000 年前的国外合成技术的垄断, 到 2010 年后国内产能的不断突破, 再到如今占据全球 4 成左右的产能, CPVC 的快速发展离不开上游合成端的持续技术突破和研究投入. 本文总结了前人关于 CPVC 氯化反应的机理, 氯化反应过程不仅仅会直接决定氯化后得到的 CPVC 高分子链的结

构, 从而影响 CPVC 材料的宏观性能, 例如其氯含量、稳定性和加工性等, 还会决定 CPVC 材料的具体应用场景。

本文前半部分梳理了 CPVC 作为改性塑料应用的研究进展, 包括对 CPVC 材料挤出成型加工的研究、物理共混合金化、化学接枝改性及其他相关研究。CPVC 材料凭借其优异的阻燃性能、耐高温和耐化学腐蚀等性能, 成功被商业化应用于冷热水管道、消防管道和工业管道等系统, 作为改性塑料替代传统金属管道应用。

但 CPVC 的应用远不局限于作为改性塑料, 本文也重点介绍了 CPVC 近年来在多个领域的功能化应用, 包括 CPVC 纤维、CPVC 微孔膜、CPVC 基聚合物电解质、CPVC 作为盐酸源促进锂电池回收等应用。例如, CPVC 纤维直接高温碳化制备低成本碳纤维, 满足汽车工业用碳纤维需求, 为碳纤维制备提供了新思路; 不同工艺制备的 CPVC 超滤膜在实验室规模下可应用于废水处理及分离等, 显示出一定的应用潜力; CPVC 作为本征阻燃材料在锂电池隔膜及聚合物电解质的应用, 表明其作为阻燃聚合物电解质应用的潜力; CPVC 作为盐酸源, 使用亚临界水从废旧 LIBs 中浸出和回收 Li 和 Co 等金属, 为工业界提供了一种低成本、高效、可持续且环保的共处理回收技术。

展望 CPVC 未来的发展和应用, 仍然有几个方面的问题需要深入研究。例如, 在 CPVC 上游

合成端: 中国用 10~20 年时间在产能上赶超了国外厂商, 但是在技术沉淀的时间上是落后于国外 CPVC 合成厂商的, 国内水相悬浮法工艺厂家多是基于 CPE 的合成反应设备, 且多数 CPVC 合成厂家自身不具备 CPVC 专用 PVC 原材料合成能力, 因而改善 CPVC 合成的专用反应装置及开发 CPVC 专用 PVC 原材料是合成端研究的两个重要方向, 未来对于 CPVC 合成工艺的研究突破是缩小 CPVC 高端原材料差距的重要环节。目前对于 CPVC 的功能化应用还停留在前期实验室研究阶段, 将这些应用放大化、规模化是实现商业化应用的重要举措。CPVC 纤维到碳纤维的连续化生产的可能性及 CPVC 基碳纤维强度和模量的进一步研究提升, CPVC 超滤膜大面积制备的重复性和稳定性, 固态聚合物电解质的高离子电导率等问题都是亟需研究解决的。然而汽车工业用碳纤维的需求、固态锂电池的需求及废弃锂电池的回收需求都是与日俱增的, 相信在科研工作者和工程技术专家的共同努力下, 这些 CPVC 功能化应用都能逐步商业化, 为当前面临的发展需求带来创新解决思路。此外, 随着研究人员的不断研究开发, CPVC 材料在近期涌现出的一些新应用也将会得到蓬勃发展, 例如, CPVC 凝胶应用于软体驱动器、CPVC 多孔碳材料应用于气体传感器、CPVC 膜应用于薄膜电容器、全钒液流电池等研究领域。



作者简介: 张龙, 男, 1993 年生。2016 年 6 月于四川大学高分子材料与工程专业毕业, 获得学士学位。2021 年 6 月于华南理工大学材料科学与工程学院毕业, 获得博士学位。2021~2024 年在四川大学高分子研究所与金发科技股份有限公司进行联合博士后培养, 后在金发科技股份有限公司从事研发工作。当前研究方向为高分子复合材料的加工及应用, 主要围绕(氯化)聚氯乙烯材料的加工应用及其功能化研究。



作者简介: 郭少云, 男, 1962 年生, 1992 年获四川大学(原成都科技大学)工学博士学位, 1993 年破格晋升副教授, 1995 年破格晋升教授, 1996 年到加拿大 Laval 大学化工系作高访学者; 2005 年被评为四川省学术和技术带头人, 2016 年获国务院政府特殊津贴。作为项目负责人主持了国家自然科学基金重大仪器基金/重点项目/面上项目、国家 863、973、国家支撑计划、国防科工委项目、企业合作项目等百余项目。主要从事高分子材料加工新技术、新理论研究, 尤其在高分子力化学、聚合物成型加工过程中的形态调控、聚合物加工新方法领域取得了系统性的应用研究成果, 如: 发明了 PVC 力化学自增塑技术以及 PVC 力化学原位增容技术; 发明了交替层叠复合共挤出技术, 实现了高分子功能与结构一体化构造的“中国智造”等。

REFERENCES

- 1 Komoroski, R. A.; Parker, R. G.; Shockcor, J. P. Carbon-13 NMR microstructural analysis of chlorinated poly(vinyl chloride) in terms of three-carbon sequences. *Macromolecules*, **1985**, 18(6), 1257–1265.
- 2 Lehr, M. H.; Parker, R. G.; Komoroski, R. A. Thermal property-structure relationships of solution-chlorinated poly(vinyl chlorides). *Macromolecules*, **1985**, 18(6), 1265–1272.
- 3 Allen, V. R.; Young, R. D. Investigation of the mechanism of chlorination of poly(vinyl chloride) as influenced by chain microstructure. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.*, **1970**, 8(11), 3123–3133.
- 4 Komoroski, R. A.; Parker, R. G.; Lehr, M. H. 50.3-MHz carbon-13 NMR study of chlorinated poly(vinyl chloride) microstructure and the mechanism of chlorination. *Macromolecules*, **1982**, 15(3), 844–848.
- 5 Lukáš, R.; Světlý, J.; Kolínský, M. Structure of chlorinated poly(vinyl chloride). X. Conclusions on the chlorination mechanism. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1981**, 19(2), 295–304.
- 6 Lehr, M. H. Miscibility in poly(vinyl chloride)/chlorinated poly(vinyl chloride) blends, and blends of different chlorinated poly(vinyl chlorides). *Polym. Eng. Sci.*, **1985**, 25(17), 1056–1068.
- 7 Carty, P.; White, S. Anomalous flammability behaviour of CPVC (chlorinated poly vinylchloride) in blends with ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) containing flame-retarding/smoke-suppressing compounds. *Polymer*, **1997**, 38(5), 1111–1119.
- 8 史铁钧, 吴大诚, 张正柏. 氯化聚氯乙烯/氯化聚乙烯共混体的流变性能. *高分子学报*, **1990**, 21(3), 349–352.
- 9 Liu, Z. P.; Cui, Y. Y. Study on the performance of CPVC/PMMA blends. *Appl. Mech. Mater.*, **2013**, 320, 473–477.
- 10 Cai, X. L.; Jiang, T. T.; Qiao, C. M.; Cheng, B. W.; Kang, W. M. Effect of electrospinning process on electrospun chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) nanofibers. *Appl. Mech. Mater.*, **2014**, 633–634, 11–14.
- 11 廖怡文, 田雨灵, 周勇, 代梦瑜, 吴运亨, 张勇. 熔纺氯化聚氯乙烯纤维的制备及性能研究. *合成纤维工业*, **2018**, 41(4), 43–45.
- 12 廖怡文, 陈杰, 田雨灵, 姚安荣, 郭荣辉, 吴运亨, 张勇. 氯化聚氯乙烯多孔纤维的制备及结构性能研究. *合成纤维工业*, **2019**, 42(3), 60–63.
- 13 Liu, J. C.; Shimanoe, H.; Ko, S.; Lee, H. S.; Jo, C.; Lee, J.; Hong, S. H.; Lee, H.; Jeon, Y. P.; Nakabayashi, K.; Miyawaki, J.; Yoon, S. H. Highly chlorinated polyvinyl chloride as a novel precursor for fibrous carbon material. *Polymers*, **2020**, 12(2), 328.
- 14 Kim, J.; Lee, J.; Jo, C.; Kang, C. Development of low cost carbon fibers based on chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) for automotive applications. *Mater. Des.*, **2021**, 204, 109682.
- 15 Liu, S. H.; Chu, Y. J.; Tang, C.; He, S. T.; Wu, C. R. High-performance chlorinated polyvinyl chloride ultrafiltration membranes prepared by compound additives regulated non-solvent induced phase separation. *J. Membr. Sci.*, **2020**, 612, 118434.
- 16 Chen, G. J.; Yang, Y. Y.; Kang, D. D.; Qin, Q. Q.; Jin, J. B.; Shao, H. J.; Qin, S. H. Enhanced performances of chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) ultrafiltration membranes by styrene-maleic anhydride copolymer. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 258, 118043.
- 17 Zhan, X. M.; Cheng, J. F.; Xiang, L.; Shao, H. J.; Qin, S. H. Constructing microstructures of chlorinated polyvinyl chloride microporous membranes by non-solvent induced phase separation for high permeate flux and rejection performance. *Fibres. Polym.*, **2021**, 22(5), 1189–1199.
- 18 Li, J.; Chen, G. J.; Luo, S. S.; Pang, H. X.; Gao, C. T.; Huang, S. W.; Liu, S.; Qin, S. H. Tuning the microstructure of SMA/CPVC membrane for enhanced separation performance by adjusting the coagulation bath temperature. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(20), 52148.
- 19 Chen, G. J.; Xie, W. C.; Chen, C.; Wu, Q. D.; Qin, S. H.; Liu, B. C. Preparation of high flux chlorinated polyvinyl chloride composite ultrafiltration membranes with ternary amphiphilic copolymers as anchor pore-forming agents and enhanced anti-fouling behavior. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2023**, 62(3), 1390–1403.
- 20 Peng, X. L.; Zhu, Y. L.; Song, S. P.; Zhang, X. K.; Xiang, Y. Improved battery safety via *in situ* dip-coated composite gel polymer electrolytes. *J. Power Sources*, **2020**, 455, 227963.
- 21 李家驩. 氯化聚氯乙烯基阻燃锂电池隔膜和电解质的制备及性能研究. 北京化工大学硕士学位论文, **2022**.
- 22 Liu, K.; Zhang, F. S. Innovative leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries and simultaneous dechlorination of polyvinyl chloride in subcritical water. *J. Hazard. Mater.*, **2016**, 316, 19–25.

- 23 Nshizirungu, T.; Agarwal, A.; Jo, Y. T.; Rana, M.; Shin, D.; Park, J. H. Chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) assisted leaching of lithium and cobalt from spent lithium-ion battery in subcritical water. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 393, 122367.
- 24 Nshizirungu, T.; Rana, M.; Jo, Y. T.; Park, J. H. Rapid leaching and recovery of valuable metals from spent Lithium Ion batteries (LIBs) via environmentally benign subcritical nickel-containing water over chlorinated polyvinyl chloride. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, 396, 122667.
- 25 Nshizirungu, T.; Rana, M.; Jo, Y. T.; Park, J. H. Recycling of NCM cathode material from spent lithium-ion batteries via polyvinyl chloride and chlorinated polyvinyl chloride in subcritical water: a comparative study. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 414, 125575.
- 26 Lu, L. H.; Li, W. M.; Cheng, Y.; Liu, M. Chemical recycling technologies for PVC waste and PVC-containing plastic waste: a review. *Waste Manag.*, **2023**, 166, 245–258.
- 27 韩正, 常青, 杨秀岭. 氯化聚氯乙烯的研究、生产和应用现状. 聚氯乙烯, **2011**, 39(2), 1–4.
- 28 Lu, W.; Yang, Q. L.; Yan, B. H.; Cheng, Y. Plasma-assisted synthesis of chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) characterized by online UV-Vis analysis. *Chem. Eng. J.*, **2012**, 207, 923–930.
- 29 Yang, Q. L.; Lu, W.; Mao, D.; Yang, R.; Cheng, Y. Plasma-assisted synthesis of chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) using a plasma circulating fluidized bed reactor (PCFBR). *Plasma Process. Polym.*, **2016**, 13(3), 387–396.
- 30 Yang, L.; Wang, J. C.; Luo, L. Z.; Li, S. F.; Zhao, J. R.; Feng, Y. Structure and solubility of chlorinated poly(vinyl chloride) prepared by a gas-solid phase method. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, 135(48), 46880.
- 31 张方英, 王伟, 孙跃, 熊新阳. 国内外氯化聚氯乙烯生产技术进展及未来趋势. 中国氯碱, **2024**, (8), 28–32.
- 32 李慧君, 吕海金, 刘光辉, 张哲. 水相悬浮法生产氯化聚氯乙烯树脂. 聚氯乙烯, **2002**, 30(3), 18–20.
- 33 褚钰宇, 蒋文伟, 杨琴, 罗琴, 宋倩茜. 水相悬浮法 CPVC 生产新工艺. 聚氯乙烯, **2010**, 38(11), 7–9.
- 34 Shun, W. C.; Morikawa, H.; Inoue, H. Conversion distribution in diffusion-governed chlorination of poly(vinyl chloride). *AIChE. J.*, **1988**, 34(10), 1683–1690.
- 35 陈国文, 何丽蓉, 张未星. 水相悬浮法制备氯化聚氯乙烯新工艺. 塑料工业, **2012**, 40(9), 26–29.
- 36 Qian, Y. H.; Cao, G. P.; Li, X. K.; Wang, N. Synthesis of chlorinated poly(vinyl chloride) with uniform distribution of chlorine assisted by supercritical carbon dioxide and a cosolvent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56(23), 6562–6571.
- 37 Grohman, M.; Holloway, S. Successful extrusion of small diameter CPVC pipe. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **1997**, 3(1), 28–32.
- 38 Rauwendaal, C. Polymer Extrusion. *Polym. Extrus.*, **2014**, 6(5), I–XVI.
- 39 Cao, Y. H.; Chen, J. N. Effect of wall conditions on PVC-R co-rotating conical twin-screw extrusion. *Adv. Mater. Res.*, **2011**, 314–316, 419–427.
- 40 边靖. 不同类型锥形双螺杆挤出机熔体输送段的模拟分析. 橡塑技术与装备, **2016**, 42(14), 26–28.
- 41 White, J. L.; Kim, B. J.; Bawiskar, S.; Keum, J. M. Development of a global computer software for modular self-wiping corotating twin screw extruders. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2001**, 40(4), 385–405.
- 42 瞿金平, 吴婷. 体积拉伸流变塑化输运技术助力材料创新发展. 科技导报, **2020**, 38(14), 54–62.
- 43 Bélorgey, G.; Aubin, M.; Prud'homme, R. E. Studies of polyester/chlorinated poly(vinyl chloride) blends. *Polymer*, **1982**, 23(7), 1051–1056.
- 44 Aubin, M.; Prud'Homme, R. E. A study of aromatic polyester/chlorinated polymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, **1984**, 24(5), 350–354.
- 45 Neill, J. T.; Karasz, F. E. Miscibility of some polycarbonates with polyvinyl chloride and chlorinated polyvinyl chloride. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2000**, 59(1), 33–58.
- 46 Lu, L. F.; Price, D.; Milnes, G. J.; Carty, P.; White, S. GC/MS studies of ABS/CPVC blends. *Polym. Degrad. Stab.*, **1999**, 64(3), 601–603.
- 47 Zhang, L. X.; Zhou, C.; Sun, S. L.; Ren, L.; Ma, X. L.; Zhang, M. Y.; Zhang, H. X. Study of compatibility, morphology structure and mechanical properties of CPVC/ABS blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 116(6), 3448–3454.
- 48 Marossy, K.; Tóth, J. Anomalous behaviour of PVC-CPVC-CPE blends. *Plast. Rubber Compos.*, **2005**, 34(10), 438–442.
- 49 Zhao, J. R.; Li, J. Y.; Feng, Y.; Yin, J. H. A novel approach to synthesis of functional CPVC and CPE or graft copolymers: *in situ* chlorinating graft. *Polym. Adv. Technol.*, **2007**, 18(10), 822–828.
- 50 Wang, B. X.; Wan, G. P.; Zhao, J. R.; Feng, Y.; Yin, J. H. Synthesis and mechanical properties of chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) carboxylate ionomer. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **2008**, 47(11), 1101–1104.
- 51 Meng, L.; Xu, C.; Jing, Z.; Zhao, J. R.; Feng, Y.; Hu, H. Q. Preparation of anhydridized chlorinated polyvinyl chloride with enhanced properties and investigation of the factors affecting the chain structure of the graft copolymer. *J. Elastomers Plast.*, **2015**, 47(2), 136–152.

- 52 皮红, 陈深情, 郭少云. 热稳定剂对PVC紫外光老化过程中微观结构及宏观性能演变的影响. 高分子学报, **2010**, 41(6), 660–665.
- 53 马文光, 张正柏, 杭国培. 氯化聚氯乙烯热稳定性研究: IV. 红外光谱法对稳定剂作用的研究. 高分子学报, **1989**, 20(6), 752–755.
- 54 Carty, P.; White, S.; Price, D.; Lu, L. Smoke-suppression in plasticised chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC). *Polym. Degrad. Stab.*, **1999**, 63(3), 465–468.
- 55 Carty, P.; Price, D.; John Milnes, G. Chlorinated poly(vinyl chloride) and plasticized chlorinated poly(vinyl chloride): thermal decomposition studies. *J. Vinyl Addit. Technol.*, **2002**, 8(4), 227–237.
- 56 Elakesh, E. O.; Hull, T. R.; Price, D.; Carty, P. Effect of stabilisers and lubricant on the thermal decomposition of chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC). *Polym. Degrad. Stab.*, **2005**, 88(1), 41–45.
- 57 Li, A.; Huang, B. Q.; Wu, H. M.; Zhang, W. L.; Zhou, R.; Ding, Y. M. Effects of sample thickness on the combustion and smoke characteristics of chlorinated polyvinyl chloride. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(4), 51541.
- 58 Khan, Z.; Merah, N.; Bazoune, A.; Furquan, S. Low velocity impact resistance of CPVC pipes exposed to natural outdoor weathering conditions. *Adv. Mater. Res.*, **2012**, 445, 959–964.
- 59 Merah, N.; Bazoune, A.; Khan, Z. Artificial and natural weathering of chlorinated polyvinyl chloride (CPVC). *Adv. Mater. Res.*, **2013**, 652–654, 1277–1282.
- 60 徐文文, 熊英, 郭少云. 硬质聚氯乙烯自然老化的变色行为与分子结构变化. 高分子学报, **2017**, (08), 1374–1381.
- 61 刘德中, 李皆富, 黄文弢, 杨曙光. 高分子复合物纤维的研究进展. 高分子学报, **2018**, 49(4), 445–455.
- 62 俞森龙, 相恒学, 周家良, 邱天, 胡泽旭, 朱美芳. 典型高分子纤维发展回顾与未来展望. 高分子学报, **2020**, 51(1), 39–54.
- 63 贺静, 郭静, 齐善威, 夏英, 管福成, 宫玉梅. PVC/CPVC发用纤维加工性能及使用性能. 大连工业大学学报, **2018**, 37(2), 117–122.
- 64 Peijs, T.; Kirschbaum, R.; Lemstra, P. J. Chapter 5: a critical review of carbon fiber and related products from an industrial perspective. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **2022**, 5(2), 90–106.
- 65 刘瑞刚, 徐坚. 国产高性能聚丙烯腈基碳纤维制备技术研究进展. 科技导报, **2018**, 36(19), 32–42.
- 66 Kammakakam, I.; Lai, Z. P. Next-generation ultrafiltration membranes: a review of material design, properties, recent progress, and challenges. *Chemosphere*, **2023**, 316, 137669.
- 67 Liu, B. C.; Chen, C.; Zhang, W.; Crittenden, J.; Chen, Y. S. Low-cost antifouling PVC ultrafiltration membrane fabrication with Pluronic F₁₂₇: effect of additives on properties and performance. *Desalination*, **2012**, 307, 26–33.
- 68 Krishnamoorthy, L.; Arif, P. M.; Ahmedkhan, R. Separation of proteins from aqueous solution using cellulose acetate/poly(vinyl chloride) blend ultrafiltration membrane. *J. Mater. Sci.*, **2011**, 46(9), 2914–2921.
- 69 Mei, S.; Xiao, C. F.; Hu, X. Y. Interfacial microvoid formation of poly(vinyl chloride)/polyacrylonitrile blend hollow-fiber membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 124(S1), E6–E16.
- 70 Zhang, W.; Yang, H. H.; Wang, J. Effects of inorganic nanoparticle/PEG600 composite additives on properties of chlorinated polyvinyl chloride ultrafiltration membranes. *Desalin. Water Treat.*, **2019**, 142, 114–124.
- 71 Kang, J. S.; Kim, K. Y.; Lee, Y. M. Preparation of PVP immobilized microporous chlorinated polyvinyl chloride membranes on fabric and their hydraulic permeation behavior. *J. Membr. Sci.*, **2003**, 214(2), 311–321.
- 72 Lalia, B. S.; Kochkodan, V.; Hashaikh, R.; Hilal, N. A review on membrane fabrication: structure, properties and performance relationship. *Desalination*, **2013**, 326, 77–95.
- 73 Liu, J. Z.; Su, Y. L.; Peng, J. M.; Zhao, X. T.; Zhang, Y.; Dong, Y. N.; Jiang, Z. Y. Preparation and performance of antifouling PVC/CPVC blend ultrafiltration membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 51(24), 8308–8314.
- 74 Su, Y.; Zhao, Q.; Liu, J.; Zhao, J.; Li, Y.; Jiang, Z. Improved Oil/Water Emulsion Separation Performance of PVC/CPVC Blend Ultrafiltration Membranes by Fluorination Treatment. *Desalin. Water Treat.*, **2015**, 55(2), 304–314.
- 75 吕晓宁, 陈云逸, 王军, 顾倩倩, 刘倩文. 氯化聚氯乙烯膜微观结构及其性能影响因素的研究. 膜科学与技术, **2016**, 36(3), 54–61.
- 76 Higashi, M.; Morita, J.; Shimada, N.; Kitagawa, T. Long-term-hydrophilic flat-sheet microfiltration membrane made from chlorinated poly(vinyl chloride). *J. Membr. Sci.*, **2016**, 500, 180–189.
- 77 Zhang, C. F.; Min, Y.; Bai, Y. X.; Gu, J.; Sun, Y. P. Fabrication and characterization of chlorinated polyvinyl chloride microporous membranes via thermally induced phase separation process. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(4), app.44346.
- 78 闵瑛, 张春芳, 白云翔, 孙余凭, 顾瑾. 热致相分离法制备聚氯乙烯微孔膜及其结构控制与性能研究. 膜科学与技术, **2016**, 36(6), 36–41.

- 79 Long, L. Z.; Wang, S. J.; Xiao, M.; Meng, Y. Z. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(26), 10038–10069.
- 80 刘亭亭, 张建军, 于喆, 吴瀚, 张津宁, 唐霖, 崔光磊. 用于锂二次电池的类三明治结构电解质的研究进展与展望. *高分子学报*, **2020**, 51(7), 710–727.
- 81 Peng, L. Q.; Kong, X. B.; Li, H.; Wang, X.; Shi, C.; Hu, T. X.; Liu, Y. Z.; Zhang, P.; Zhao, J. B. A rational design for a high-safety lithium-ion battery assembled with a heatproof-fireproof bifunctional separator. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(10), 2008537.
- 82 Manthiram, A.; Yu, X. W.; Wang, S. F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat. Rev. Mater.*, **2017**, 2, 16103.
- 83 胡华坤, 薛文东, 李勇, 蒋朋. 锂离子电池安全性保护措施研究进展. *高分子学报*, **2022**, 53(05), 457–473.
- 84 张鹏, 李琳琳, 何丹农, 吴宇平, 清水真. 锂离子电池凝胶聚合物电解质研究进展. *高分子学报*, **2011**, 42(2), 125–131.
- 85 Zhu, M.; Wu, J. X.; Wang, Y.; Song, M. M.; Long, L.; Siyal, S. H.; Yang, X. P.; Sui, G. Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries. *J. Energy Chem.*, **2019**, 37, 126–142.
- 86 Khurana, R.; Schaefer, J. L.; Archer, L. A.; Coates, G. W. Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: a new approach for practical lithium-metal polymer batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(20), 7395–7402.
- 87 Zeng, X. X.; Yin, Y. X.; Li, N. W.; Du, W. C.; Guo, Y. G.; Wan, L. J. Reshaping lithium plating/stripping behavior via bifunctional polymer electrolyte for room-temperature solid Li metal batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(49), 15825–15828.
- 88 Han, L. F.; Liao, C.; Mu, X. W.; Wu, N.; Xu, Z. M.; Wang, J. W.; Song, L.; Kan, Y. C.; Hu, Y. Flame-retardant ADP/PEO solid polymer electrolyte for dendrite-free and long-life lithium battery by generating Al, P-rich SEI layer. *Nano Lett.*, **2021**, 21(10), 4447–4453.
- 89 Zhang, X. K.; Xie, J.; Shi, F. F.; Lin, D. C.; Liu, Y. Y.; Liu, W.; Pei, A.; Gong, Y. J.; Wang, H. X.; Liu, K.; Xiang, Y.; Cui, Y. Vertically aligned and continuous nanoscale ceramic-polymer interfaces in composite solid polymer electrolytes for enhanced ionic conductivity. *Nano Lett.*, **2018**, 18(6), 3829–3838.
- 90 Manuel Stephan, A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur. Polym. J.*, **2006**, 42(1), 21–42.
- 91 Agnihotri, T.; Ali Ahmed, S.; Tamilarasan, E. B.; Hasan, R.; Su, W. N.; Hwang, B. J. Transitioning towards asymmetric gel polymer electrolytes for lithium batteries: progress and prospects. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(13), 2311215.
- 92 Zhou, X. Y.; Zhou, Y. F.; Yu, L.; Qi, L. H.; Oh, K. S.; Hu, P.; Lee, S. Y.; Chen, C. J. Gel polymer electrolytes for rechargeable batteries toward wide-temperature applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(10), 5291–5337.
- 93 Zhou, Y. G.; Fan, L.; Li, H. Q.; Cui, Y. J.; Yu, S. F.; Wei, Z. Z.; Zhao, Y. Fibrous separator with surface modification and micro-nano fibers lamination enabling fast ion transport for lithium-ion batteries. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(2), 222–232.
- 94 Gong, X.; Xiao, Q.; Li, Q. Y.; Liang, W. C.; Chen, F.; Li, L. Y.; Ren, S. J. Cross-linked electrospun gel polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(8), 1021–1028.
- 95 Meyer, W. H. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.*, **1998**, 10(6), 439–448.
- 96 Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, **1973**, 14(11), 589.
- 97 Armand, M. Polymer solid electrolytes-an overview. *Solid State Ion.*, **1983**, 9, 745–754.
- 98 Rajendran, S.; Sivakumar, P.; Babu, R. S. Studies on the salt concentration of a PVdF-PVC based polymer blend electrolyte. *J. Power Sources*, **2007**, 164(2), 815–821.
- 99 Ahmad, A.; Rahman, M. Y. A.; Su'ait, M. S. Preparation and characterization of PVC-LiClO₄ based composite polymer electrolyte. *Phys. B Condens. Matter*, **2008**, 403(21–22), 4128–4131.
- 100 Arunkumar, R.; Babu, R. S.; Usha Rani, M.; Kalainathan, S. Effect of PBMA on PVC-based polymer blend electrolytes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(27), 44939.
- 101 Rajendran, S.; Babu, R.; Sivakumar, P. Optimization of PVC-PAN-based polymer electrolytes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 113(3), 1651–1656.
- 102 Shembel, E. M.; Chervakov, O. V.; Neduzhko, L. I.; Maksyuta, I. M.; Polischyk, Y. V.; Reisner, D. E.; Novak, P.; Meshri, D. Investigation of the stability of chlorinated PVC-based polymer electrolytes for lithium batteries. *J. Power Sources*, **2001**, 96(1), 20–28.

- 103 Gil-Alana, L. A.; Monge, M. Lithium: production and estimated consumption. *Evidence of persistence. Resour. Policy*, **2019**, 60, 198–202.
- 104 Hu, Y. C.; Yu, Y. J.; Huang, K.; Wang, L. Development tendency and future response about the recycling methods of spent lithium-ion batteries based on bibliometrics analysis. *J. Energy Storage*, **2020**, 27, 101111.
- 105 Zhang, J. L.; Hu, J. T.; Zhang, W. J.; Chen, Y. Q.; Wang, C. Y. Efficient and economical recovery of lithium, cobalt, nickel, manganese from cathode scrap of spent lithium-ion batteries. *J. Clean. Prod.*, **2018**, 204, 437–446.
- 106 Armand, M.; Tarascon, J. M. Building better batteries. *Nature*, **2008**, 451(7179), 652–657.
- 107 Swain, B. Recovery and recycling of lithium: a review. *Sep. Purif. Technol.*, **2017**, 172, 388–403.
- 108 Kang, D. H. P.; Chen, M. J.; Ogunseitan, O. A. Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47(10), 5495–5503.
- 109 Dutta, D.; Kumari, A.; Panda, R.; Jha, S.; Gupta, D.; Goel, S.; Jha, M. K. Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries. *Sep. Purif. Technol.*, **2018**, 200, 327–334.
- 110 Chanda, M. Chemical aspects of polymer recycling. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **2021**, 4(3), 133–150.
- 111 Al Alshaikh, A.; Bara, J. E. Chlorinated plastics offer unique opportunities and challenges in upcycling. *Polym. Int.*, **2024**, 73(5), 341–348.
- 112 Zhang, S. Y.; Han, H.; Cao, M. H.; Xie, Y. P.; Chen, J. X. Upvaluing chlorinated plastic wastes. *Interdiscip. Mater.*, **2025**, 4(1), 5–23.
- 113 Xing, M. F.; Zhang, F. S. Degradation of brominated epoxy resin and metal recovery from waste printed circuit boards through batch sub/supercritical water treatments. *Chem. Eng. J.*, **2013**, 219, 131–136.
- 114 Zhou, R.; Huang, B. Q.; Ding, Y. M.; Li, W. J.; Mu, J. J. Thermal decomposition mechanism and kinetics study of plastic waste chlorinated polyvinyl chloride. *Polymers*, **2019**, 11(12), 2080.
- 115 Yan, S. X.; Sun, C. H.; Zhou, T.; Gao, R. C.; Xie, H. S. Ultrasonic-assisted leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using organic additives. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 257, 117930.
- 116 Wang, M. M.; Tan, Q. Y.; Li, J. H. Unveiling the role and mechanism of mechanochemical activation on lithium cobalt oxide powders from spent lithium-ion batteries. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(22), 13136–13143.
- 117 Barik, S. P.; Prabakaran, G.; Kumar, L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: laboratory and pilot scale study. *J. Clean. Prod.*, **2017**, 147, 37–43.
- 118 Zhang, Y. J.; Meng, Q.; Dong, P.; Duan, J. G.; Lin, Y. Use of grape seed as reductant for leaching of cobalt from spent lithium-ion batteries. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018**, 66, 86–93.
- 119 Li, Y.; Sun, B.; Feng, X. X.; Guo, M. F.; Li, Y. B.; Hashimoto, M. A novel electroactive plasticized polymer actuator based on chlorinated polyvinyl chloride gel. *RSC Adv.*, **2021**, 11(58), 36439–36449.
- 120 You, J. G.; Cai, L.; Yu, R. H.; Xing, H. P.; Xue, J.; Li, Y.; Jiang, Z. W.; Cui, D. M.; Tang, T. High-performance chlorinated polyvinyl chloride/polyurea nanocomposite foam with excellent solvent resistance, flame-triggered shape memory effect and its upcycling. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2024**, 177, 107931.
- 121 Hong, M.; Do, P. U.; Lee, C. H.; Park, Y. D. Harnessing the potential of porous carbon derived from chlorinated polyvinyl chloride as an effective gas analyte channel for NO₂ organic sensors. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2024**, 421, 136463.
- 122 He, Y. J.; Zhu, B. F.; Tan, S. B.; Liu, Z. X.; Zhang, X.; Zhang, Z. C. Improving the energy storage performance of a chlorinated poly(vinyl chloride) film at elevated electric field and temperature via a simple annealing process. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2023**, 6(10), 5407–5415.
- 123 Lu, W. J.; Shi, D. Q.; Zhang, H. M.; Li, X. F. Advanced poly(vinyl pyrrolidone) decorated chlorinated polyvinyl chloride membrane with low area resistance for vanadium flow battery. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 620, 118947.

Review

Advances in Chlorinated Poly(vinyl chloride): from Modification to Functional Applications

Long Zhang^{1,2*}, Qi-ning Ke², Le-wen Liu², Yan-an Chen², Sheng-wen Zou², Peng Qin², Shao-yun Guo^{1*}

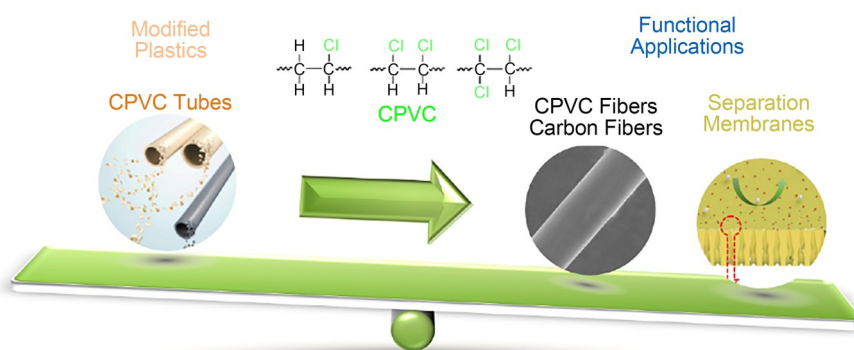
(¹National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Polymer Research Institute, Sichuan University,

Chengdu 610065)

(²National-certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co., Ltd.,

Guangzhou 510663)

Abstract Chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC), owing to its unique physicochemical properties, has garnered extensive research interest in both industrial and academic fields. This review systematically summarizes CPVC from three key perspectives: (1) synthesis and chlorination mechanisms, (2) early-stage research as a modified plastic, and (3) recent advances in functional applications. A comprehensive overview of the development of CPVC materials globally, chlorination mechanisms, and typical production process (including solution method, gas-solid phase method, and aqueous suspension method) of CPVC have been briefly introduced. Research on the processing and molding of CPVC was summarized. Studies on the physical blending modification of CPVC with various polymers (such as PVC, ABS, and PMMA) were comprehensively reviewed, while progress in chemical modification via graft copolymerization was briefly presented. Additionally, the pyrolysis behavior, flame retardancy, smoke suppression, and aging resistance of CPVC materials were discussed. More importantly, highlighting progress in emerging functional applications, including CPVC fiber and its derivative carbon fiber, CPVC microporous membranes, CPVC-based solid polymer electrolytes, and metal recovery from spent lithium-ion batteries have been systematically reviewed, which indicates that CPVC play a critical role among multidisciplinary research fields. These insights aim to inspire researchers working on CPVC materials and scientists across various application fields. Finally, in this review, an outlook on the future development of CPVC has been proposed, emphasizing the need for diversification and high-quality advancements in both upstream synthesis and downstream applications.



Keywords Chlorinated poly(vinyl chloride), Fiber, Ultrafiltration membrane, Solid polymer electrolyte, Lithium-ion battery metal recovery

* Corresponding authors: Long Zhang, E-mail: zhanglong@kingfa.com.cn

Shao-yun Guo, E-mail: nic7702@scu.edu.cn