



# 聚氯乙烯和氯化聚乙烯 加工与应用

许建雄 编著



化学工业出版社



该书前半部分在对聚氯乙烯的制造方法、结构与性能等基础知识进行介绍的基础上,论述了其在塑料门窗、塑料管材和管件、塑料板材和片材、塑料电线电缆、建筑用塑料制品以及其它塑料制品上的应用。后半部分主要介绍氯化聚乙烯,包括配合体系、加工方法等及其在涂料、磁条、聚合物共混等领域的应用。内容全面具体,可供从事聚氯乙烯和氯化聚乙烯科研、生产和应用的相关技术人员参考。

#### 图书在版编目(CIP)数据

聚氯乙烯和氯化聚乙烯加工与应用/许建雄编著.北京:化学工业出版社,2015.8

ISBN 978-7-122-24613-4

I. ①聚… II. ①许… III. ①聚氯乙烯-化工生产②氯化聚乙烯-化工生产 IV. ①TQ325.3②TQ325.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第156701号

---

责任编辑:赵卫娟

责任校对:宋玮

装帧设计:张辉

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张21 $\frac{1}{4}$  字数561千字 2016年1月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:98.00元

版权所有 违者必究

京化广临字2015—19号

# 前 言

20 世纪 80 年代初国内引进了多条建材用塑钢门窗和异型材的成套设备生产流水线，促进了建材行业用塑料代木材，塑料代金属材料的大变革。塑料制品工业从此获得了突飞猛进的发展，无论是塑料的品种和数量出现了成倍增长的势头。为适应这一发展形势，作为塑料原材料的树脂品种有聚氯乙烯（PVC）、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、乙烯类共聚物、丙烯酸类聚合物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物（ABS）等。但作为塑料制品，其用量和产量最大的树脂是 PVC 树脂。为此将重点阐述 PVC 树脂在建材化学行业、塑料管材和管件、其它塑料制品等方面的加工与应用。

在 PVC 塑料制品的生产过程中，发现 PVC 树脂有一些性能不足的地方，必须改性后方能满足使用要求，用得最多的改性剂是氯化聚乙烯（CPE）。它与其它许多聚合物具有相容性，因而 CPE 赢得了塑料工业中“万能相容剂”的美名。在 PVC 塑钢门窗中加入 CPE 可明显提高其耐寒性、耐冲性、耐自然老化性、耐臭氧性、耐化学品性、阻燃等。

作为改性剂的 CPE，在我国是 20 世纪 80 年代初出现的塑料橡胶两用的新型材料。有些行业对 CPE 了解比较少，使用起来没有经验，又缺少相关的参考资料。为此，本书将重点介绍 CPE 的生产、性能和标准，以及在塑料行业、橡胶行业和其它领域的加工与应用，内容丰富，有一定的参考和实用价值。无论是从事 PVC 塑料制品的生产和应用，还是从事 CPE 的研制、生产和加工应用等工作的技术人员，均可借鉴和参考。

编著者

2015 年 5 月

# 目 录

<b>第 1 章 氯化聚乙烯基础</b> .....	1
1.1 氯化聚乙烯国内外发展简史 .....	1
1.2 氯化聚乙烯的制造方法 .....	2
1.2.1 溶液法 .....	2
1.2.2 固相法 (亦称气相法) .....	2
1.2.3 悬浮法 .....	3
1.3 氯化聚乙烯的结构和性能 .....	5
1.3.1 氯化聚乙烯的结构及其特点 .....	5
1.3.2 氯化聚乙烯的性能 .....	6
1.3.3 影响 CPE 结构和性能的因素 .....	6
1.3.4 氯化聚乙烯的牌号、标志及标准 .....	7
<b>第 2 章 塑料门窗</b> .....	13
2.1 塑料门窗在国内外的应用和发展 .....	13
2.1.1 塑料门窗在国外的发展 .....	13
2.1.2 我国塑料门窗生产的现状及发展 .....	13
2.1.3 异型材生产工艺、流程及设备配置 .....	14
2.1.4 塑料门窗异型材在应用中的一些问题 .....	14
2.2 型材成型设备的结构、机理和作用 .....	15
2.2.1 塑料挤出成型的重要性及其特点 .....	15
2.2.2 挤出机 .....	15
2.2.3 定型台 .....	15
2.2.4 牵引机 .....	17
2.2.5 切割机 .....	17
2.2.6 堆放台 .....	18
2.2.7 主机与辅机的同步性 .....	18
2.3 公用工程的要求 .....	18
2.4 原材料 .....	19
2.4.1 聚氯乙烯树脂的制造 .....	20
2.4.2 聚氯乙烯树脂的结构 .....	20
2.4.3 聚氯乙烯的性能 .....	23
2.4.4 PVC 的加工性能和树脂的选择 .....	25
2.5 热稳定剂 .....	26
2.5.1 聚氯乙烯的热降解 .....	26
2.5.2 聚氯乙烯的稳定化 .....	27
2.5.3 稳定剂的种类 .....	28
2.5.4 稳定剂配合的基本原则 .....	32
2.5.5 热稳定剂的评价 .....	33
2.6 润滑剂 .....	34
2.6.1 润滑剂的使用意义 .....	34
2.6.2 润滑剂的作用机理 .....	34
2.6.3 润滑剂的组成与特性 .....	35
2.6.4 硬质聚氯乙烯润滑剂的配合与使用 .....	36
2.7 改性剂 .....	39

2.7.1	加工改性剂 .....	39
2.7.2	抗冲改性剂 .....	40
2.8	其它助剂 .....	41
2.8.1	光稳定剂 .....	41
2.8.2	填充剂 .....	42
2.8.3	颜料 .....	42
2.9	混料工艺 .....	42
2.9.1	合理的配方 .....	42
2.9.2	聚氯乙烯的配料及混合 .....	45
2.9.3	混料前的各组分称量 .....	49
2.9.4	硬质聚氯乙烯物料混合工艺 .....	50
2.9.5	混料的检验 .....	51
2.10	挤出成型工艺 .....	53
2.10.1	挤出工艺的理论基础 .....	54
2.10.2	挤出成型的各种工艺参数 .....	64
2.11	异型材挤出过程中异常现象、原因分析及解决方法 .....	69
2.11.1	型材生产过程中的问题及分析 .....	69
2.11.2	对配方的调整 .....	74
2.11.3	对工艺的调整 .....	74
2.12	型材的包装运输 .....	75
<b>第3章</b>	<b>塑料管材和管件 .....</b>	<b>76</b>
3.1	概述 .....	76
3.2	我国塑料管材和管件加工的历史及发展 .....	76
3.3	聚氯乙烯管材 .....	77
3.3.1	聚氯乙烯管材的加工设备 .....	77
3.3.2	机头和模具 .....	83
3.3.3	对原料、辅料的要求 .....	85
3.3.4	PVC塑料管的配方设计及工艺流程 .....	88
3.3.5	未增塑聚氯乙烯 (UPVC) 塑料管材的生产 .....	94
3.3.6	PVC软管 .....	114
3.3.7	PVC的改性 .....	116
3.4	塑料管件 .....	119
3.4.1	PVC、CPVC管件的加工条件 .....	120
3.4.2	PVC管件的生产 .....	123
3.4.3	其它塑料管件 .....	131
<b>第4章</b>	<b>塑料板材和片材 .....</b>	<b>132</b>
4.1	聚氯乙烯挤出硬板 .....	132
4.1.1	概述 .....	132
4.1.2	原料及典型配方 .....	133
4.1.3	生产工艺 .....	133
4.2	聚氯乙烯挤出软板 .....	133
4.2.1	概述 .....	133
4.2.2	原料及典型配方 .....	133
4.2.3	生产工艺 .....	134
4.3	聚氯乙烯挤出硬片 .....	135
4.3.1	概述 .....	135
4.3.2	原料及典型配方 .....	135
4.3.3	生产工艺 .....	135
4.4	聚氯乙烯挤出发泡板 .....	136

4.4.1	概述	136
4.4.2	原料及典型配方	136
4.4.3	生产工艺	136
4.5	氯化聚乙烯改性 R-聚氯乙烯低发泡板材	137
4.5.1	概述	137
4.5.2	原料及配方	137
4.5.3	生产工艺	138
4.6	聚氯乙烯结皮发泡板材	138
4.6.1	概述	138
4.6.2	原料及配方	138
4.6.3	生产工艺	138
4.7	强化阻燃性建筑用硬板	138
4.7.1	概述	138
4.7.2	原料及配方	139
4.7.3	生产工艺	139
4.8	聚氯乙烯层压软板	139
4.8.1	概述	139
4.8.2	原料及典型配方	139
4.8.3	生产工艺	139
4.9	聚氯乙烯层压硬板	140
4.9.1	概述	140
4.9.2	原料及典型配方	140
4.9.3	生产工艺	141
4.10	CPE 改性 U-PVC 中空异型材——汽车地板	141
4.10.1	概述	141
4.10.2	原料及典型配方	142
4.10.3	生产工艺	142
4.10.4	产品物理机械性能	143
4.11	CPE 改性 PVC 钙塑异型地板条	143
4.11.1	概述	143
4.11.2	原料及典型配方	144
4.11.3	PVC/CPE 钙塑制品的加工	145
4.11.4	PVC/CPE 钙塑异型地板条的性能及讨论	146
<b>第 5 章</b>	<b>塑料电线电缆</b>	147
5.1	聚氯乙烯电缆料	147
5.1.1	概述	148
5.1.2	原料及配方	148
5.1.3	生产工艺	160
5.2	聚氯乙烯/弹性体共混改性电缆料	160
5.2.1	概述	160
5.2.2	原料及典型配方	160
5.2.3	生产工艺	161
5.3	聚氯乙烯电线电缆	161
5.3.1	概述	161
5.3.2	原料	161
5.3.3	生产工艺	161
<b>第 6 章</b>	<b>建筑用塑料制品</b>	163
6.1	塑料屋顶材料	163
6.1.1	聚氯乙烯屋顶防水卷材	163

6.1.2	氯化聚乙烯彩色屋面防水卷材	164
6.1.3	聚氯乙烯吸塑阻燃天花板	166
6.2	塑料建材及其它异型材制品	167
6.2.1	楼梯扶手、踢脚板、隔墙、屏风、落水槽、地板条等	167
6.2.2	塑钢共挤微发泡异型材	168
6.2.3	短切玻璃纤维增强异型材	169
6.2.4	聚氯乙烯组装塑料家具	169
<b>第7章 其它方面用塑料制品</b>		171
7.1	聚氯乙烯塑料鞋及塑料鞋底	171
7.1.1	全塑凉鞋	171
7.1.2	矿工鞋、雨鞋	172
7.1.3	注塑发泡凉鞋	173
7.1.4	塑料底仿革鞋	175
7.1.5	发泡拖鞋	175
7.1.6	CPE 改性 PVC 鞋底	176
7.2	塑料薄膜	178
7.2.1	CPE 改性 PVC、PE 塑膜	178
7.2.2	压延薄膜	181
7.2.3	吹塑薄膜	183
7.2.4	热收缩包装薄膜	184
7.3	塑料仿革制品	185
7.3.1	直接涂刮法聚氯乙烯人造革	185
7.3.2	压延法聚氯乙烯人造革	188
7.4	国产 CPE 在合成纸上的应用	189
7.4.1	实验情况	190
7.4.2	系列合成纸的应用	191
7.5	聚氯乙烯运输带	191
7.5.1	概述	191
7.5.2	原料及典型配方	191
7.5.3	生产工艺	192
7.5.4	操作要点	192
7.6	聚氯乙烯/氯化聚乙烯改性难燃输送带	192
7.6.1	概述	192
7.6.2	原料及典型配方	192
7.6.3	生产工艺	193
7.7	改性聚氯乙烯打包带	194
7.7.1	概述	194
7.7.2	原料及典型配方	194
7.7.3	生产工艺	194
7.8	聚氯乙烯软质泡沫塑料	194
7.8.1	概述	194
7.8.2	原料及典型配方	195
7.8.3	生产工艺	195
7.9	阻燃 ABS 树脂	195
7.9.1	实验	196
7.9.2	性能分析	197
<b>第8章 氯化聚乙烯的配合</b>		198
8.1	硫化体系	198
8.1.1	硫黄-超速促进剂硫化体系	198



8.1.2	硫脲硫化	199
8.1.3	胺类硫化	202
8.1.4	有机过氧化物硫化体系	203
8.1.5	噻二唑衍生物硫化体系	208
8.1.6	巯基三嗪硫化	211
8.1.7	高能电子束硫化	214
8.1.8	硅烷类硫化	215
8.1.9	其它硫化剂	215
8.2	补强剂及填充剂	215
8.3	增塑剂	218
8.4	稳定剂和防老剂	220
<b>第9章 氯化聚乙烯与其它橡胶并用</b>		221
9.1	氯化聚乙烯与天然橡胶的并用	221
9.2	氯化聚乙烯与丁苯橡胶并用	222
9.3	氯化聚乙烯与丁腈橡胶并用	224
9.4	氯化聚乙烯与三元乙丙橡胶并用	225
9.5	氯化聚乙烯与氯磺化聚乙烯并用	226
9.6	氯化聚乙烯与氯丁橡胶并用	227
<b>第10章 氯化聚乙烯的特性</b>		228
10.1	氯化聚乙烯的耐臭氧及耐候老化性能	229
10.2	氯化聚乙烯耐溶剂及耐油性能	230
10.3	氯化聚乙烯的电性能	231
10.4	氯化聚乙烯的阻燃性	232
<b>第11章 氯化聚乙烯的加工工艺</b>		233
11.1	炼胶	233
11.2	压出	234
11.3	压延及擦胶	235
11.4	胶浆制造及涂胶	236
11.5	模压硫化	237
<b>第12章 氯化聚乙烯的应用</b>		238
12.1	电线电缆	238
12.1.1	概述	238
12.1.2	低压电线电缆的绝缘层	240
12.1.3	在电线电缆护套中的应用	241
12.2	胶带	247
12.2.1	氯化聚乙烯在运输带上的应用	248
12.2.2	氯化聚乙烯在难燃输送带中的应用	249
12.2.3	氯化聚乙烯在传动带上的应用	251
12.3	胶管	252
12.3.1	概述	252
12.3.2	氯化聚乙烯在普通胶管中的应用	256
12.3.3	氯化聚乙烯在特种胶管中的应用	257
12.3.4	几种使用氯化聚乙烯橡胶管的性能要求	257
12.3.5	CPE 输油、酸棉编织胶管样品的试制	259
12.3.6	汽车用胶管配方	264
12.3.7	CPE 在橡胶管带制品上的应用	265
12.4	氯化聚乙烯在工业橡胶制品的应用	267
12.4.1	汽车用橡胶塞配件	267
12.4.2	浅色 CPE/NBR 模压胶辊的研制	269

12.4.3	CPE与NR、BR并用研制彩色自行车胎	273
12.4.4	密封制品	277
12.4.5	CPE-橡胶共混防水卷材配方与生产	278
12.4.6	减震橡胶制品	280
12.4.7	化工衬里	282
12.4.8	海绵橡胶制品	283
12.4.9	LDPE/CPE/EVA并用微孔鞋底	284
12.5	CPE及其与通用橡胶并用硫化胶的阻燃	287
12.5.1	CPE及填充CPE硫化胶的阻燃性	287
12.5.2	CPE阻燃胶料与通用橡胶并用硫化胶的阻燃性	288
12.6	CPE/EPDM并用阻燃胶料基本性能	290
12.6.1	胶料制备	291
12.6.2	性能分析	291
<b>第13章</b>	<b>CPE树脂与其它化合物接枝及共混</b>	<b>294</b>
13.1	ACS树脂的制备应用	294
13.1.1	概述	294
13.1.2	工艺流程	295
13.1.3	配方与性能	295
13.2	CPE-VC接枝共聚物	297
13.2.1	概述	297
13.2.2	制备技术	298
13.2.3	聚合方法与影响因素	298
13.2.4	性能与应用	299
13.3	MCS的性能和应用	301
13.3.1	概述	301
13.3.2	MCS树脂的性能	302
13.3.3	MCS树脂的应用	302
13.4	CPE树脂与其它聚合物共混应用	303
13.4.1	CPE与PVC共混的基本要点	303
13.4.2	PVC/CPE共混工艺	305
13.4.3	PVC/CPE硬质制品的改性	307
13.4.4	PVC/CPE软质制品的改性	312
13.4.5	CPE对PVC/PE的共混改性	312
13.5	CPE及CPE-g-VC改性PVC制品	313
13.5.1	概述	313
13.5.2	CPE、CPE-g-VC与PVC共混的应用基础试验	314
13.5.3	CPE及CPE-g-VC改性PVC制品的应用	316
13.6	CPE与尼龙树脂的共混	319
<b>第14章</b>	<b>CPE的其它应用</b>	<b>322</b>
14.1	CPE在磁条中的应用	322
14.1.1	磁条对CPE的要求	322
14.1.2	CPE的含量对磁条性能的影响	322
14.1.3	不同CPE对磁粉填充率的影响	322
14.1.4	国内外CPE应用在磁条上的比较	323
14.2	CPE在涂料上的应用	323
14.2.1	溶液涂料	323
14.2.2	乳胶涂料	325
14.2.3	粉末涂料	325
<b>参考文献</b>		<b>326</b>



# 第1章 氯化聚乙烯基础

## 1.1 氯化聚乙烯国内外发展简史

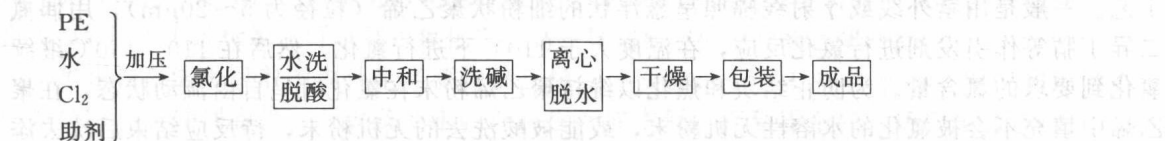
氯化聚乙烯 (CPE) 是由聚乙烯经氯化反应制得的无规生成物, 可视为乙烯、氯乙烯和 1,2-二氯乙烯三元聚合物, 几乎不存在双键结构。随着氯化条件、氯含量和聚乙烯原料的变化, 可以制得从橡胶状到硬质塑料状的产品。

氯化聚乙烯的研究始于 1938 年, 英国卜内门公司 (I. C. I, Imperial Chemical Industries) 用粒状低密度 PE 溶于四氧化碳等溶剂中进行氯化。因当时价格昂贵, 产品拉伸强度低, 未能推广应用。20 世纪 50 年代中期, 粉状高密度 PE 问世, 同期即开始了水相悬浮法氯化工艺研究, 制得物理性能优良的 CPE。1959 年西德赫斯特 (Farbwerk, Hoechst) 公司在 CPE 产品改性聚氯乙烯塑料方面取得成功, 首先实现工业化生产, 并以 Hostalitz (PVC/CPE 混合粉) 投放市场。

1963 年美国联合化学公司 (Allied Chem. Corp.) 相继生产 Pas Kon CPE 牌号产品; 1965 年该公司又生产弹性橡胶状的 Plakon 500 获得成功, 使产品的应用由塑料领域扩展到合成橡胶领域, 引起世界各工业国家重视。随后, 美国道化学公司于 1967、日本昭和电公司于 1968、大阪曹达于 1968 年相继建设工业规模生产装置。自此以后, CPE 的生产发展极为迅速。如美国道化学公司 1967 年投产时产量为 5000t, 至 1982 年超过 2 万吨。目前国外从事 CPE 生产、应用、结构与性能研究的有二十多个国家, 一百多个单位。

国内从 20 世纪 60 年代开始就有北京塑料研究所、广州电器科学研究所、常州绝缘材料厂等单位先后进行水相法制 CPE 的研究。因设备腐蚀及 CPE 产品后处理等问题难以解决, 而先后于 1968 年左右终止。湖南塑料研究所、山西太原塑料研究所等单位进行溶液法 CPE 的研究, 1981 年湖北化学研究所又进行固相氯化法制 CPE 的研究, 该工艺于 1983 年由襄樊市第二化工厂组织工业性试产。

安徽省化工研究所根据本所生产低压 PE 的有利条件, 于 1973 年进行了以氯苯为溶液制备 CPE 的研究。试验发现, 溶剂消耗量大、产品成本高、工艺复杂, 氯苯对工人健康有危害。因此 1973 年 10 月开始了以水为介质的水相悬浮法氯化工艺的研究。其简单工艺如下:



1973 年到 1975 年年底经两年多的试验, 试制产品 6t 以上, 产品供江南造船厂生产

CPE/PVC 高强度管和试制船用电缆获得成功。1975 年 12 月由省科技局和石化局主持通过了 15 吨/年规模的扩试技术鉴定。1976 年 6 月在芜湖市化工厂建立 100 吨/年规模的 CPE 中试装置, 1981 年 1 月水相悬浮法 100 吨/年 CPE 中试通过了省级技术鉴定。同年 8 月在星火化工厂筹建千吨工业化试验装置。1984 年 11 月化工部二局主持通过千吨级 CPE 技术鉴定。1982 年 5 月和 1987 年 9 月在安徽省分别召开第一、第二次全国 CPE 应用技术交流会, 促进了 CPE 应用技术的发展, 使 CPE 销售量由 1981 年的不足一百吨上升至 1987 年的近两千吨。其中生产能力较大的有山东潍坊化工厂 (800 吨/年)、芜湖市化工厂 (800 吨/年)、江西星火化工厂 (500 吨/年)、江苏东台磷肥厂 (500 吨/年)、太仓塑料助剂厂 (400 吨/年)、衡阳湘华化工厂 (300 吨/年)、张家口树脂厂 (200 吨/年)、襄樊市第二化工厂 (300 吨/年、固相法) 等。

1990 亚星独家引进德国赫司特公司技术, 建成国内首套 CPE 生产装置, 经过多年的技术改造并扩产, 至 2009 年亚星 CPE 产量达 18 万吨, 跃居世界第一位, 成为全球 CPE 行业的杰出代表。2010 年生产 CPE 的厂家达 50 家, 总产量达 50 余万吨, 除一部分出口外, 大多数在国内应用。与发达国家相比, 美国 CM 橡胶的用量占 CPE 总产量的 50% 以上, 而塑料型 PE-C 不足 50%。而 2010 年我国 CM 橡胶的用量是总产量的 25%~30%, 差距甚远。到 2015 年“十二五”规划结束时, 我国 PE-C 和 CM 的总产量将突破 100 万吨大关, 按发达国家要求 CM 的用量要在 50 万吨以上。我国在 CM 的应用和推广上任重而道远。

## 1.2 氯化聚乙烯的制造方法

氯化聚乙烯 (CPE) 是高密度聚乙烯经氯化而制得的一种无规高分子氯化物。氯化聚乙烯工业化生产通常使用的方法有溶液法、固相法 (亦称气相法) 以及水相悬浮法三种。

### 1.2.1 溶液法

该法是生产氯化聚乙烯的最早方法, 由英国 ICI 化学公司于 1938 年研究开发成功。在一定压力和温度下, 将聚乙烯溶解在卤化烷烃 (四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙炔等)、氯苯等有机溶剂中形成质量分数为 5%~10% 的溶液, 加入引发剂、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、三氯化铁、三氯化铝、碘等, 升温通氯气进行反应, 当反应达到所需要的氯含量后停止通氯气, 可以一次氯化, 也可以分段氯化。通氯气后将物料倒入沉淀剂中, 回收溶剂, 再经过洗涤、中和、干燥即可制得氯化聚乙烯成品。该法工艺条件温和, 操作工艺成熟, 所得产品中氯分布较均匀, 容易得到无定形的橡胶弹性体, 也可制得氯含量达到 60%~90% 的产品, 但从反应液中分离出氯化聚乙烯和从氯化聚乙烯中去除残留的溶剂, 过程较为复杂, 设备费用高, 溶剂对大气臭氧层易造成损坏, 环境污染严重, 溶剂对人体的毒害不易防护, 而且成品中残留的溶剂难以完全除净, 混炼时有气味, 颜色发黄, 不易制得白色制品, 不适合大规模生产。目前该方法正在逐渐被淘汰。

### 1.2.2 固相法 (亦称气相法)

目前固相法有固定床、流体床、转动床以及搅拌床 4 种工艺, 工业生产主要采用流体床工艺。一般是用紫外线或  $\gamma$  射线辐照呈悬浮状的细粉状聚乙烯 (粒径为 5~20 $\mu\text{m}$ ), 用偶氮二异丁腈等作引发剂进行氯化反应, 在温度大于 110 $^{\circ}\text{C}$  下进行氯化, 然后在 110~140 $^{\circ}\text{C}$  继续氯化到要求的氯含量。为防止结块和焦化以维持聚乙烯粉末在氯化时呈自由流动状态, 在聚乙烯中填充不会被氯化的水溶性无机粉末, 或能被酸洗去的无机粉末, 待反应结束后洗去添加物, 经干燥后即得产品。

用流体床法进行氯化,对工艺和安全技术的要求比较严格。由于流体床法能连续氯化,故生产能力较大,但在聚乙烯熔点附近氯化易引起物料黏结和焦化,未反应的氯气和氯化氢

的回收较为困难,反应热的导出和氯化产物中氯分布的均匀性还在不断研究改进中。采用此法生产的公司较少。

湖北省化学研究所采用固相法生产 CPE,进行了大量的工作。研究内容主要侧重于搅拌式固相氯化工艺和系列 CPE 产品的研制。

搅拌式固相氯化法,采用尾气循环的工艺解决了三废问题。随后又对搅拌式氯化工艺中的搅拌器的形式和防腐、氯化过程的分散与防粘、放大因素等问题进行了大量研究。这种搅拌式氯化工艺的基本流程见图 1-1。

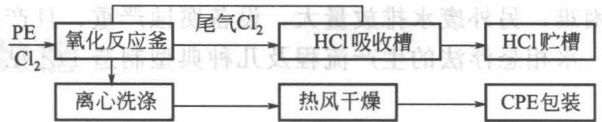


图 1-1 固相法生产 CPE 的工艺简图

表 1-1 搅拌法与国外流体床法的比较

项目	搅拌法	流体床法
反应气体	纯氯	惰性气体稀释的氯
用气量比	1	10~20
物料运动尾气处理	靠机械搅拌回收、利用	靠气体流动—
气固分离装置	无 需	需要
物料粘器壁	可避免	易发生
反应时间	120min 左右	120min 左右

由表 1-1 可知,搅拌式方法优点较多。1984 年襄樊市第二化工厂以 500L 反应釜进行搅拌式固相氯化法生产,1985 年通过湖北省科委组织的技术鉴定。

### 1.2.3 悬浮法

目前,悬浮法生产氯化聚乙烯有水相悬浮法和酸相悬浮法两种工艺。

(1) 水相悬浮法 该方法得到广泛应用是在高密度聚乙烯出现之后,由德国赫斯特公司于 1960 年首先开发成功,此后日本大阪曹达公司、昭和电工公司、美国 DOW 化学公司以及我国的大部分厂家也采用该方法进行生产。将聚乙烯细粉分散到悬浮剂去离子水中(聚乙烯质量分数为 5%~20%),加入溶胀剂(二甲基亚砷、氯化烃),防粘剂(丙烯酸水溶液、硅酸或聚氯乙烯粉末等),分散剂(环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物或聚氧乙烯山梨醇单油酸酯、马来酸-甲基乙烯酯聚合物或磺化苯乙烯共聚物、十二烷基硫酸钠、多氯烷基磺酸钠、聚乙二醇胺等),引发剂(偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过硫酸钠或过硫酸钾等),消泡剂(非离子表面活性剂),防静电剂(季铵盐类),在搅拌下加压通过氯气进行氯化,待达到所需要的氯含量后,进行脱酸、水洗、加碱中和,脱废液、热水洗涤、离心脱水、干燥得氯化聚乙烯成品。为了防止颗粒附聚,氯化不均匀,有时采用二步法进行氯化,第一步在低于 HDPE 软化点 110℃ 的温度下氯化,当含氯量达到 10%~20% 时,在 140℃ 进行第二步氯化,达到要求的深度。若想制得含氯量大于 60% 的氯化聚乙烯可采用三步法,即在最后阶段将温度降至 100~110℃,再次进行氯化。氯化产品的氯分散均匀性取决于原料聚乙烯的粉碎程度,采用高分散聚乙烯,在 1MPa 压力下进行氯化可以制得氯化程度高、均匀稳定的氯化聚乙烯产品。

水相悬浮法是目前国内外生产氯化聚乙烯的主要方法。具有操作平稳、氯气利用率高、产品稳定、后处理容易、对设备要求较低、生产成本低、产品质量好,适用于大规模生产的优点,不足之处是由于用水作为氯化介质,吸收氯化氢后形成 5%~6% 的稀盐酸,回收利

用困难，另外废水排放量大，设备腐蚀严重，且产品易变色。

水相悬浮法的生产流程及几种典型制造工艺见图 1-2。

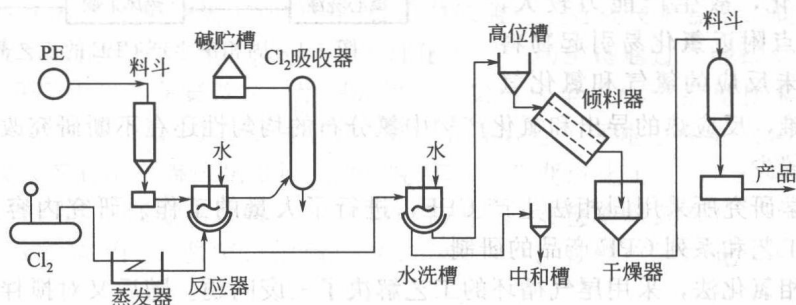


图 1-2 水相悬浮法氯化聚乙烯生产流程

(2) 酸相悬浮法 酸相悬浮法是水相悬浮法的一种改进工艺，由德国赫斯特公司开发成功。聚乙烯在配料槽中用 20% 左右的盐酸配制成盐酸相悬浮液，进入氯化釜。在冷却/加热系统精确控制下，按预定的程序通入液氯进行氯化反应，待氯化反应完成后，用平面转盘真空过滤机连续脱酸，洗涤出料，脱出的 25% 盐酸一部分循环，另一部分可作为商品出售。脱酸后的湿料连续进入哈氏合金螺杆筛网离心机，经干燥等工序处理后得成品。

与一般水相法相比，该法省去了水洗和碱洗两道工序，节能效果显著，所得产品白度高，颗粒均匀，含氯量均匀，不含盐；由于采用特殊的通氯方式，完全避免了氯气对搪瓷反应釜的气蚀现象，从而使反应釜的使用寿命大大提高；能回收 25% 的盐酸，废水排放量少。不足之处是对后处理设备的要求高，投资也较大。酸相法是目前世界上氯化聚乙烯生产最先进的工艺，我国山东潍坊亚星集团有限公司已经引进并扩大这一技术进行生产。而德国赫斯特早已停产，将设备和技术全部转给潍坊亚星集团有限公司。到 2015 年，产能将达到 30 万吨/年，一直处于领先的地位。酸相悬浮法和水相悬浮法生产氯化聚乙烯的技术比较见表 1-2。

表 1-2 酸相悬浮法和水相悬浮法生产氯化聚乙烯技术比较

比较项目	酸相悬浮氯化法	水相悬浮氯化法
主要工艺技术		
通氯方式	液氯进反应器	液氯气化后进入反应器
氯化反应控制	微机控制	手动控制
副产物	25% 的盐酸(回收)	4% 的盐酸(中和后排放)
原、辅材料消耗		
HDPE/(t/t)	0.675	0.710
液氯/(t/t)	0.740	0.820
30%液碱/(t/t)	0.042	0.420
燃料及动力消耗		
工艺水/(m <sup>3</sup> /t)	12	45
冷却循环水/(m <sup>3</sup> /t)	120	160
蒸汽/(t/t)	3.5	15
电/(kW·h/t)	1000	850
三废排放		
废水/(t/t)	6	80
废气/(t/t)	约 20000	约 2000
废渣	无	中和后的废渣

## 1.3 氯化聚乙烯的结构和性能

### 1.3.1 氯化聚乙烯的结构及其特点

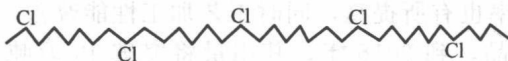
氯化聚乙烯具有与原料聚乙烯 (PE) 相同的主链结构, 仅仅是主链碳原子上的部分氢原子被氯原子取代。因此氯化聚乙烯基是一种线型饱和结构的大分子。可以看作是乙烯 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )、氯化烯 ( $-\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$ ) 和 1, 2-二氯乙烯 ( $-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$ ) 的三元共聚物。只有

在氯含量很高时 ( $>64\%$ ), 才有可能存在偏二氯乙烯 ( $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$ ) 型的链节。

氯原子在大分子链上的分布状况与氯化的工艺方法、氯化条件 (湿度、压力、氯化反应速率) 有关。归纳起来有两种典型结构: 一种为氯原子在大分子链上无规则均匀分布; 另一种为不均匀嵌段式分布。前者为无定形弹性体, 后者为坚硬的塑料。由于这两种典型结构的不同组合, 形成了从硬质塑料到半硬质、皮革状、软质、橡胶弹性体一系列不同物性的氯化聚乙烯产品。

这些结构的示意如下。

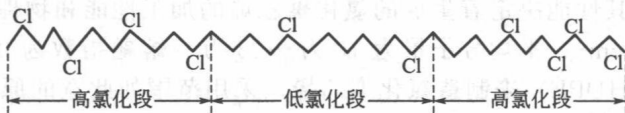
(1) 均布型 溶液法生产, 氯含量  $>25\%$ , 呈橡胶状; 氯含量  $>50\%$  呈塑料状。



(2) 嵌段型 水相法、固相法生产时, 低温氯化产物, 呈硬塑料状。



(3) 混合型 水相法、固相法生产高温氯化产物, 根据氯化温度和含氯不同可以得到橡胶至塑料状的一系列不同物性的产品。



实际上, 氯化聚乙烯的分子结构是很复杂的, 氯原子的分布形态是完全不规则的, 但其分布的均匀性却直接影响氯化聚乙烯的性能。

对高分子材料而言, 除了大分子本身的结构外, 还需要考虑大分子的聚集状态。氯化聚乙烯分子结构的不规整性, 增加了分子间距离, 使 PE 由高度结晶的聚集态转变为松散的无定形结构。当氯含量超过  $25\%$ , 氯化聚乙烯的分子链就成为柔性的分子链 (呈现出橡胶特性)。但当含氯量超过  $45\%$ , 随着分子中氯原子的增加, 分子间吸引力增大, 又由于氯原子体积大, 分子链刚性增加 (内旋转受阻), 氯化聚乙烯逐渐呈类似 PVC (聚氯乙烯) 的塑料特征。随着氯含量继续增高, 硬度增加、脆性增加。

氯化聚乙烯测定结晶度的方法, 在工业上是以测定 TAC 值来表征。TAC 值越大, 表示结晶度越高, 反之, TAC 值接近零时, 则为无结晶的橡胶型氯化聚乙烯。

综上所述, 氯化聚乙烯的结构远比单体经聚合或缩合成的高分子材料的结构要复杂得多。

### 1.3.2 氯化聚乙烯的性能

用作合成橡胶和塑料改性剂的 CPE 是氯原子均布型或混合型的橡胶弹性状产物。其氯含量一般在 25%~45%，这类 CPE 产品具有一系列优良性能。

① 分子链柔顺。在常温下具有极好的韧性，其玻璃化温度在 -25℃ 以下，脆性温度在 -50℃ 以下。

② 分子结构中具有极性链段和非极性链段，与各类高分子材料（极性和非极性的塑料或橡胶）具有良好的相容性。

③ 对各类填料具有极高的填充性能。

④ 由于分子链的饱和结构，CPE 具有优良的耐候、耐臭氧、耐化学药品和耐热老化性能。

⑤ 分子中的极性氯原子赋予它良好的耐油性、阻燃性和着色性能。

### 1.3.3 影响 CPE 结构和性能的因素

CPE 宏观的性能取决于其微观的分子结构（包括分子聚集状态）。因此凡能影响 CPE 微观结构的因素都直接影响 CPE 的性能。其主要的影响因素有三个：原料性质、氯化方法（工艺条件）和氯含量（包括氯原子的分布）。

（1）原料聚乙烯（PE）的性质 原料 PE 的平均分子量高，则由其所生产的 CPE 强度也高，弹性也好，通常选用平均分子量 10 万~30 万之间的 PE（HDPE）为原料。近年来，随着 CPE 橡胶类产品的大力开发，开始采用 LLDPE 为原料，得到的 CPE 产品具有较好强度，特别好的弹性，伸长率也有所提高，同时工艺加工性能改善，有利于橡胶加工，也就是市面上流行的 CM135B 产品，到 2015 年，其用量将突破 40 万吨。若用于改善塑料的加工流动性，则应选择分子量低、流动性好、分散性好的聚乙烯作原料。

低压高密度聚乙烯（HDPE）制得的氯化聚乙烯，其耐高温热老化性能比用高压低密度聚乙烯（LDPE）制得的氯化聚乙烯要好。

低压高密度聚乙烯（HDPE）的平均分子量大与小，分子量的分布宽与窄以及支链的数量多与少，将会影响氯化聚乙烯的性能。如果 HDPE 的平均分子量在 10 万以上，分子量的分布比较宽，并有一定数量的支链，则制得的氯化聚乙烯的工艺加工性能比较好，其拉伸强度比塑料型 CPE 略低一些，但非常适合橡胶加工，以及和其它合成橡胶并用。由此可见，原料聚乙烯的品种及其性能决定着生成的氯化聚乙烯的加工性能和物理机械性能。一般常用密度为 0.93~0.96g/cm<sup>3</sup>、平均分子量为 10 万~25 万、熔融指数为 0.01~2.0g/10min 的低压高密度聚乙烯（HDPE）来制造氯化聚乙烯。采用范围如此宽的原材料、多种不同的氯化工艺路线和工艺条件，因此所制得氯化聚乙烯就有一定的差异和许多品种与牌号。

（2）CPE 的生产方法及工艺条件 CPE 的生产方法有三种：溶液法、水相悬浮法和（气）固相法。由溶液法氯化生产的 CPE，氯化均匀，氯原子在分子链上均匀分布，产品为典型的无结晶的橡胶弹性体，柔软，在溶剂中溶解性最好，适宜做涂料、胶黏剂。水相法和固相法生产的 CPE 产品，根据高温段氯化温度的高低，产品的残留结晶度差别很大，若在 PE 熔融温度以上氯化，可以得到残留结晶度很小的橡胶状产物；如果氯化温度大大低于 PE 的熔点，则得到残留结晶度很高的、典型的氯原子嵌段分布的产品，呈现出硬塑料性能。根据氯的质量分数、熔融焓（J/g）、门尼黏度、拉伸强度和硬度将国产氯化聚乙烯分为 6 个型号。

（3）CPE 的氯含量及其分布 对于一定的原料，采用同样的生产方法，相同的工艺条件，CPE 的性能取决于含氯量的高低。在生产橡胶弹性体的工艺条件下，若氯含量低于 20%，称为低氯化产物，其性能接近于 PE。氯含量在 25%~45% 的 CPE，是使用最广泛、性能最好的产品，呈现较好的弹性，并随着氯含量增加，硬度增加、脆性增加。当氯含量达



到 60%~65% 时, CPE 呈现出极好的溶解性, 可用作涂料和胶黏剂。含氯量超过 68% 则 CPE 呈现出脆性树脂的性能, 可用作阻燃剂。

图 1-3~图 1-7 表明了氯含量对 CPE 性能的影响。

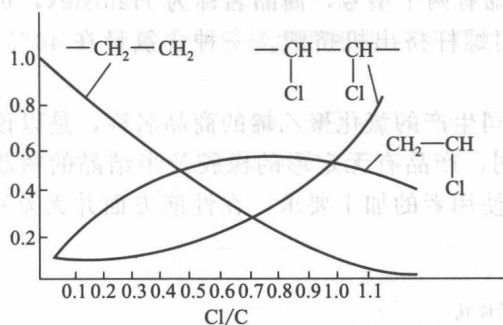


图 1-3 乙烯、氯乙烯、1,2-二氯乙烯链节比随氯化程度的变化

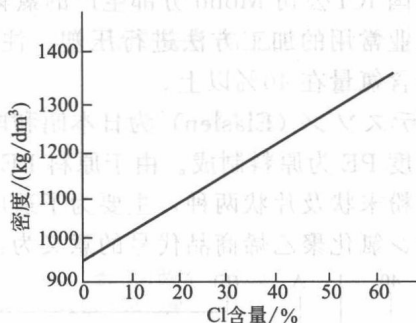


图 1-4 CPE 密度与氯含量的关系

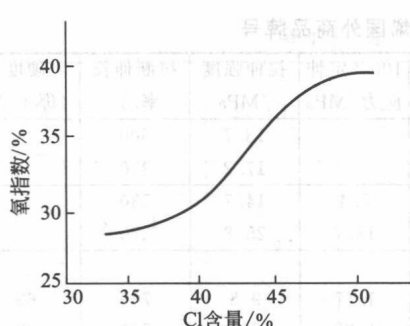


图 1-5 CPE 阻燃性与 Cl 含量的关系

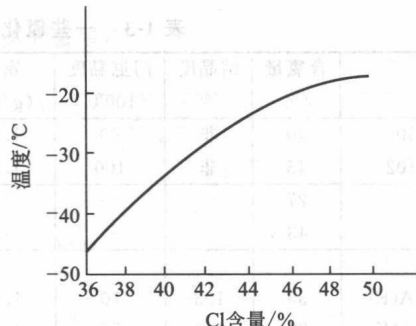


图 1-6 CPE 脆性温度与 Cl 含量的关系

氯化聚乙烯中氯的分布根据氯化条件的不同会有较大的差异, 氯化反应的温度在原料聚乙烯的结晶熔点以下, 选择尽可能高的温度使氯化反应均匀, 同时氯的分布也越分散, 因此原料 PE 残存的结晶消失, 而得到橡胶性良好的氯化聚乙烯; 但有时却需要在比较低的温度下氯化, 使氯分布不均匀, 保持部分残存结晶, 虽然降低了橡胶性, 但是能得到保持聚乙烯良好的电性能的、特殊用途的氯化聚乙烯。

因此, 氯化聚乙烯可根据氯化工艺的不同, 通过改变反应条件来控制氯的分布, 尽管氯含量相同, 但会得到非结晶性的橡胶状弹性体及适度结晶的不同性能的氯化聚乙烯。

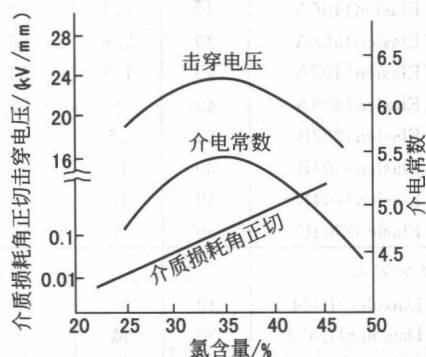


图 1-7 CPE 电性能与 Cl 含量的关系

### 1.3.4 氯化聚乙烯的牌号、标志及标准

#### 1.3.4.1 国外氯化聚乙烯产品牌号、标志及标准指标

氯化聚乙烯可以用高、中、低压聚乙烯来制取, 并在橡胶、塑料、涂料等工业中得到广泛应用, 美国、英国、日本、德国等国的很多公司已生产许多牌号的氯化聚乙烯。我国不仅有工业化产品, 目前已成为生产 CPE 最多的国家。由于环保问题, 德国赫斯特公司早已停产。近年来, 美国杜邦道化学公司也停止生产 CPE。现将一些国家和公司生产的 CPE 介绍如下。