

聚氯乙烯塑料 及其加工

阮积义 ● 编著



化学工业出版社

聚氯乙烯塑料 及其加工

阮积义 ● 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书首先对聚氯乙烯加工常用助剂,如增塑剂、稳定剂、润滑剂、填充剂、着色剂、发泡剂等的性能、化学分析方法、选用指南等进行了简单的介绍。然后详细论述了聚氯乙烯塑料压延加工、挤出加工、注塑成型加工、聚氯乙烯糊的加工,聚氯乙烯塑料二次加工的方法、设备、生产配方、常见问题等。内容深入浅出,可供中小企业相关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚氯乙烯塑料及其加工/阮积义编著. —北京:化学工业出版社, 2012. 6
ISBN 978-7-122-14082-1

I. 聚… II. 阮… III. 聚氯乙烯塑料-化工生产
IV. TQ325.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第074420号

责任编辑:赵卫娟 翁靖一
责任校对:陶燕华

装帧设计:关 飞

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:三河市延风印装厂
710mm×1000mm 1/16 印张14 字数277千字 2012年9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:48.00元

版权所有 违者必究

前言

编者从事聚氯乙烯加工工作已达 50 年之久，其中 30 多年为中小企业技术服务，深感广大的中小企业太缺技术，因此，早有打算写本科普型的聚氯乙烯加工书，里面不要连篇累牍的化学分子式、反应式及高深的计算公式，以免令许多想学点聚氯乙烯加工技术的人望而生畏。就因这个想法，编者近年开始收集资料，编写本书。

本书先是深入浅出地介绍聚氯乙烯树脂、各种助剂的性能、化学分析方法，然后详细介绍聚氯乙烯的各种加工方法、使用的设备要求，并提供实际能够生产的配方，供企业参考。最后，附上塑料符号、聚氯乙烯各种助剂的符号、火焰鉴别各种塑料的方法，能使中小企业在回收聚氯乙烯废旧料时把不是聚氯乙烯的塑料检出，以便提高回收聚氯乙烯产品的质量。

由于本人知识有限，书中肯定有不妥之处，敬请广大读者批评指正。

编者

2012 年 3 月

目录

第一章 聚氯乙烯树脂

1

第一节	聚氯乙烯树脂的发展概况	1
第二节	聚氯乙烯树脂的结构与性质	2
第三节	聚氯乙烯单体——氯乙烯的性质与生产	4
第四节	氯乙烯的聚合与后处理对聚氯乙烯树脂质量的影响	5
第五节	氯乙烯聚合方法	7
第六节	聚氯乙烯树脂性能测试方法	9

第二章 聚氯乙烯增塑剂

13

第一节	聚氯乙烯增塑剂发展概况	13
第二节	增塑剂的性能	14
第三节	增塑理论	15
第四节	增塑剂的效率	17
第五节	增塑剂的分类及其性能比较	18
第六节	增塑剂选择的快速指南	20
第七节	增塑剂的分析检验	22

第三章 聚氯乙烯稳定剂

25

第一节	聚氯乙烯分解理论	25
第二节	聚氯乙烯稳定剂的作用原理	26
第三节	稳定剂的稳定性能	28

第四节	稳定剂分类及其特性	30
第五节	稳定剂的选择与使用	34
第六节	稳定剂化验分析	36

第四章 聚氯乙烯润滑剂

40

第一节	简介	40
第二节	润滑剂分类与性能	40
第三节	与润滑剂性能有关的问题	43
第四节	润滑剂的选择	45

第五章 聚氯乙烯其他助剂

47

第一节	聚氯乙烯冲击改性剂（增强剂）	47
第二节	聚氯乙烯加工改性剂（加工助剂）	48
第三节	聚氯乙烯填充剂	49
第四节	聚氯乙烯着色剂	53
第五节	聚氯乙烯表面处理剂	56
第六节	聚氯乙烯发泡剂	57
第七节	聚氯乙烯抗静电剂	60

第六章 聚氯乙烯塑料压延加工

62

第一节	压延机	62
第二节	压延加工的辅助设备	64
第三节	聚氯乙烯压延薄膜与硬片的生产	68
第四节	压延加工对聚氯乙烯塑料组成的要求	71
第五节	聚氯乙烯压延制品的配方和压延加工操作指南	72
第六节	聚氯乙烯人造革的生产	75
第七节	聚氯乙烯压延硬板的生产	82
第八节	聚氯乙烯片材发泡制品的生产	85

第七章 聚氯乙烯塑料挤出加工

88

第一节	挤出机	88
第二节	聚氯乙烯吹塑薄膜的生产	90

第三节	聚氯乙烯管及空芯异型材、带的加工	95
第四节	聚氯乙烯包皮电线的生产	98
第五节	聚氯乙烯单丝与扁丝的生产	100
第六节	聚氯乙烯挤出板、片的生产	103
第七节	聚氯乙烯中空成型制品的加工	107
第八节	聚氯乙烯中空成型中的一些技术问题	108
第九节	聚氯乙烯主要挤出制品的配方及操作指南	111

第八章 聚氯乙烯注塑成型加工

115

第一节	聚氯乙烯注塑机	115
第二节	聚氯乙烯注塑机用的螺杆及注射嘴	117
第三节	注塑机的锁模装置与脱模装置	120
第四节	聚氯乙烯注塑机的液压系统	122
第五节	液压系统常见故障及排除	126
第六节	聚氯乙烯注塑加工的模具	128
第七节	聚氯乙烯注塑加工工艺及常见问题	132

第九章 聚氯乙烯糊的加工

138

第一节	聚氯乙烯糊的概况	138
第二节	聚氯乙烯糊的流变学	139
第三节	聚氯乙烯糊的黏度测定	144
第四节	配制聚氯乙烯糊用的树脂	146
第五节	配制聚氯乙烯糊用的增塑剂	147
第六节	配制聚氯乙烯糊用的其他助剂	150
第七节	聚氯乙烯糊的塑化熔融	152
第八节	聚氯乙烯糊的流延涂饰加工	154
第九节	搪塑成型加工	157
第十节	旋转成型加工	158
第十一节	聚氯乙烯糊的浸渍加工	160

第十章 聚氯乙烯-合成橡胶掺和制品的加工

163

第一节	橡塑掺和理论	163
第二节	用于聚氯乙烯掺和加工的合成橡胶	165

第三节	聚氯乙烯/合成橡胶掺和物的配合助剂	168
第四节	橡塑掺和的工艺要求	173
第五节	聚氯乙烯/合成胶仿皮革的生产	176
第六节	聚氯乙烯/合成橡胶玉皮鞋底的生产	179

第十一章 聚氯乙烯塑料的二次加工

182

第一节	聚氯乙烯片材真空吸塑成型加工方法	182
第二节	聚氯乙烯片材真空吸塑成型工艺要点	186
第三节	聚氯乙烯塑料黏合剂粘接理论及其特点	188
第四节	聚氯乙烯塑料的黏合剂	190
第五节	聚氯乙烯塑料型材的熔接	193
第六节	聚氯乙烯薄膜的熔接	197
第七节	聚氯乙烯薄膜印花	199
第八节	聚氯乙烯成型制品的印刷	201
第九节	硬质聚氯乙烯制品的镀金加工	203

附 录

207

附录一	塑料缩写代号	207
附录二	聚氯乙烯常用助剂代号	210
附录三	常用塑料燃烧特性	212

参考文献

214

第一章

聚氯乙烯树脂

第一节 聚氯乙烯树脂的发展概况

聚氯乙烯树脂，早在 1835 年由法国的 Regnanld 发现，1864 年进行了乙炔与氯化氢的液相合成，直到 1930 年才在法国进行了工业化生产。第二次世界大战中由于金属材料不足，硬质聚氯乙烯管、板等制品就已经被大量使用。

目前世界上聚氯乙烯产量达 4200 万吨左右，占世界塑料总量的 23% 左右，虽然聚氯乙烯的生产技术发展到目前比较完善，但由于聚氯乙烯的原料来源于石油与煤，目前世界石油储量只能供 40 年开采，油价节节上升，所以严重抑制了聚氯乙烯的生产。中国是煤炭储量大国，所以我国主要还是以煤与石灰煅烧成电石生产聚氯乙烯的方法为主。

全球聚氯乙烯树脂生产企业大约有 150 多家，最大是日本信越公司，约占全球聚氯乙烯产量 9%。聚氯乙烯的工业化生产虽然最早出现于法国，然而发展速度最快的却是日本。第二次世界大战之后，日本得到国外文献，并购买了专利，于 1950 年投入工业化生产，当时只能生产乳液树脂，1952 年才开始悬浮法生产，以后又研究生产了专供抽丝用的低温聚合树脂、内增塑树脂、超高分子量耐热树脂。除了注意树脂本身的改性工作之外，有些国家还特别注意配合剂的研究，如内增塑剂、静电驱逐剂、稳定剂、表面活性剂（生产无滴薄膜用的两端带有酯基的环氧乙烷）等。有些国家对聚氯乙烯耐老化性能提高也做了大量研究工作，热固性聚氯乙烯就是这种研究的成果。

近年来，尽管在发达国家中聚氯乙烯受到环保部门的重大压力，但世界对聚氯乙烯的总量需求仍出现稳定增长的趋势，这是由于聚氯乙烯性能优良，生产成本低廉。特别聚氯乙烯门窗、管材等建材对于发展中国家的需求非常大。中国和印度聚氯乙烯生产与消费供不应求，从而推动了世界聚氯乙烯生产的发展，目前全球聚氯乙烯消费量仍在进一步稳定增长，而且这样的上升趋势将保持很长一段时期，预计

到 2020 年，世界聚氯乙烯消费量将达到 5300 万吨。

我国改革开放 30 多年来，聚氯乙烯生产技术也有了明显的提高，现在我国聚氯乙烯树脂在含铁量、灰分、水分、视密度、水抽出液导电度等许多方面都与国际水平接近，但是要领先国际水平还有大量工作要做。

第二节 聚氯乙烯树脂的结构与性质

聚氯乙烯树脂是无定形结构，通常只有约 5% 的结晶度，是无臭、无毒白色的粉末，密度为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 左右， 20°C 时折射率为 1.544，比热容为 $1.17\text{J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ ，对钢材润湿临界表面张力值约为 $40\times 10^{-5}\text{N}/\text{cm}$ 。它不溶于水、醇和醛类等溶剂。聚合度为 300~500 的低分子量聚氯乙烯易溶于丙酮及其他酮类（如环己酮）、酯类（如醋酸丁酯）、氯代烃（如二氯乙烷）、二甲基甲酰胺等溶剂中，但高分子聚氯乙烯则具有有限的溶解度。通常只能制得聚氯乙烯溶于酮类的 1%~10% 的溶液。

聚氯乙烯的红外光谱如图 1-1 所示。

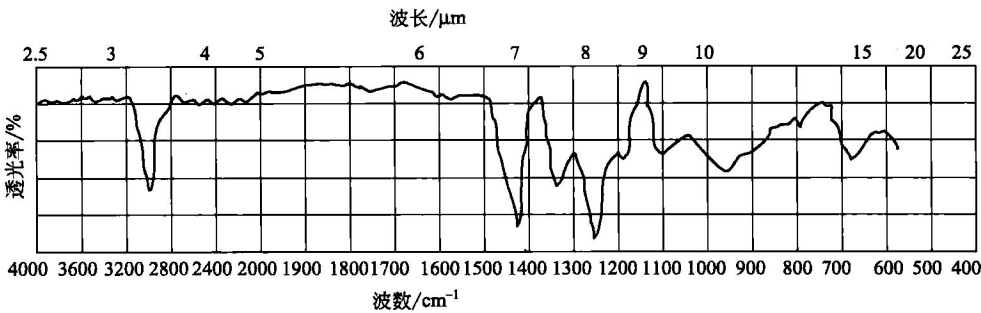
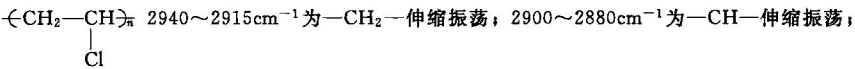


图 1-1 聚氯乙烯红外光谱



1480~1440 cm^{-1} 为 $\text{—CH}_2\text{—}$ 变角振荡；约 1340 cm^{-1} 为 —CH— 变角振荡；750~650 cm^{-1} 为 C—Cl 伸缩振荡

不同的增塑剂对于聚氯乙烯有不同的溶解度。聚氯乙烯的溶解度随着分子量的增大而变小；它还与聚合方法有关。一般情况下，乳液法聚氯乙烯比悬浮法聚氯乙烯的溶解性差。

聚氯乙烯是按自由基历程进行聚合的。其增长链上的分子，因极性关系，按头尾形式相互连接起来。此树脂用化学法与 X 射线法研究结果所示，其重复周期为 $5.1\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$)，此重复周期表示每个等周距离中含有 4 个碳原子，而氯原子在 C—C 键对面交替排列着，这个 C—C 键的对面有序区域，Natta 命名为一

个 sgndiotactic 结构, PVC 的 sgndiotactic 键结构如图 1-2 所示。

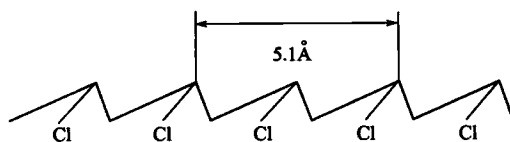


图 1-2 sgndiotactic 键结构

由结构图可以看出:氯原子在 1、3 位置有规则地交替排列着。因为氯原子是强极性原子,所以聚氯乙烯内聚能密度较大,为 90.2~94。其中,内聚能密度简称 CED,是内聚力大小的标志。它的物理意义是单位体积液体在恒温下汽化时所需要的能量。内聚能密度也是两种不同高聚物能否掺熔的主要参数。

聚氯乙烯树脂由于聚合方法与聚合条件不同,其结构、颗粒大小大不相同。有呈粉末状结构、颗粒很细的糊状树脂,有呈粉状结构如乒乓球的紧密型(XJ)树脂,有的结构如棉花的疏松型(XS)树脂。由于颗粒结构与大小不同,从而呈现了聚氯乙烯树脂对溶剂与增塑剂相容性的很大差异。

聚氯乙烯树脂还具有很大的分散性。同样结构、颗粒大小基本一致的聚氯乙烯树脂,其聚合度可能介于 500~2500。换句话说,同一牌号的树脂,有些是由 500 个单体聚合而成,有些是由 2500 个单体聚合而成,当然其中也有许多介于 500~2500 之间单体聚合而成的。由于聚氯乙烯这种多分散性质,从而使聚氯乙烯塑料制品中出现了“鱼眼”“晶点”等病疵。目前我国在改进聚合工艺方面狠下了工夫,聚氯乙烯树脂的分散性已接近世界先进水平。

聚氯乙烯树脂是热塑性树脂,但是热稳定性和光稳定性较差。它的热加工必须借助于稳定剂、润滑剂等助剂。聚氯乙烯在加热与光的作用下分解出氯化氢(HCl),形成共轭双键结构,使它变黄直至变黑。

聚氯乙烯树脂因为具有氯(Cl)偶极基团,所以常温时,它的介电损耗值较大,气温 20℃、电场交变频率为 60Hz 时, $\tan\delta = 2 \times 10^{-4}$, 比聚四氟乙烯大 10 倍,比聚乙烯大 7 倍。因此聚氯乙烯薄膜在高频电场中,大量的电能转换成热能,使它本身熔融黏合。电容器极板间为真空时,其电容量为 C_0 ,若在其间放入电介质(或叫它材料),由于材料被极化,感应出了附加电荷,使电容量增加了 ϵ 倍,则电容 $C = \epsilon C_0$, ϵ 称为介电常数。材料极化程度越大, ϵ 也越大。如果此材料在交流电场中偶极矩取向跟不上电场的交变,而滞后于所加的电场变化,则有一部分电能被吸收发热,这种现象称为介电损耗,在工程上以介电损耗角正切值 $\tan\delta$ 量度, $\tan\delta = \epsilon'/\epsilon$, ϵ' 为介电损耗因数。根据德拜(Dedye)方程推导,各种高聚物的介电损耗最大值与温度、交变电场的频率都有关系。

由于聚氯乙烯树脂有极性基团,所以密度大,用它制成的制品具有透气性小的特点。聚氯乙烯农用薄膜比聚乙烯农膜的保温性要好,一般高 1~2℃。

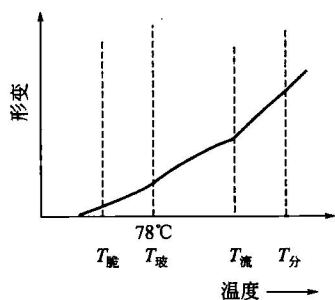


图 1-3 PVC 温度-变形曲线

聚氯乙烯的热行为，也表现出与其他高聚物一样的玻璃态、高弹态与黏流态 3 种状态。图 1-3 为聚氯乙烯在恒定应力下的温度-形变曲线。 T_g 为聚氯乙烯从玻璃态转化为高弹态时的温度，叫做玻璃化温度（所有高聚物在此温度以下都具有玻璃样脆性状态，在此温度以上，就呈现出较大的回弹性、柔韧性）。聚氯乙烯玻璃化温度为 78°C 。从玻璃态转化为高弹态时表现在 PVC 的比热容 (dH/dt) 与热膨胀系数 (dV/dt) 的增大方面，所以此点温度又被称为二级转变点温度。 T_m 为聚氯乙烯从高弹态转化为黏流态的温度，叫做黏流温度。聚氯乙烯黏流温度为 140°C 。 T_d 为聚氯乙烯分解温度，这一温度接近加工温度，为 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

第三节 聚氯乙烯单体——氯乙烯的性质与生产

氯乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) 是聚氯乙烯的单体，常温时是气体；冷凝点为 13.9°C ，临界温度为 142°C ，临界压力为 52.2 个标准大气压 (1 个标准大气压 = 101.325kPa)。在气体分子之间存有彼此对立的两种力，一种是由分子运动的动能所产生的力，这种力可以使分子相互分离；另一种是分子间的吸引力，这种力可使分子聚集起来。降低温度可以减少分子的动能，减少分子间的分离力，再加上压缩，使分子彼此间越靠近，从而就更便于它们相互吸引，到了一定程度，分子便凝聚起来而形成液体。但是要使一个气体液化，必须先将温度降到某一定值，若气体的温度高于这个值，不管用多大压力都不能使它液化，这个温度叫做这个气体的临界温度。在临界温度下，使这气体液化所需的最低压力，叫做这一气体的临界压力。在临界温度及临界压力下，1 摩尔物质所占有的容积就是它的临界容积。

由于聚氯乙烯的临界温度很高，所以使我们毫不困难地甚至在比较高的温度下使用液体氯乙烯。

氯乙烯能溶于丙酮、乙醇和烃类中。氯乙烯是易燃、有毒、有腐蚀性的气体，与空气容易形成爆炸混合物，其爆炸的浓度范围很大，为 $4\%\sim 22\%$ 。在双键上加成反应是氯乙烯的代表性反应。氯不容易参加反应，是因为氯是在双键上，流动性不大。例如氯乙烯在水作用下不发生水解，而与 NaOH 共热时，脱掉氯化氢生成乙炔： $\text{CH}_2=\text{CHCl}+\text{NaOH}\xrightarrow{\text{加热}}\text{CH}\equiv\text{CH}+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ 。

制备氯乙烯的方法有以下 3 种：二氯乙烷脱氯化氢；乙炔的氯化氢加成；乙烯的氯化。

目前我国占重要地位的制备氯乙烯的工业方法是氯化氢与乙炔加成，其反应如下： $\text{CH}\equiv\text{CH}+\text{HCl}\longrightarrow\text{CH}_2=\text{CHCl}+\Delta H$ $\Delta H=-29.8\text{kcal/mol}$ 。

乙炔是用石灰与煤在高温电炉里煅烧制得碳化钙（电石），然后与水反应制得。氯化氢是电解 NaCl 溶液制得。

由乙炔与氯化氢合成氯乙烯，虽然在热力学方面是比较有利的，但由于它的反应速率很慢，因此必须在催化剂氯化汞（ HgCl_2 ）存在下进行气相合成。这个反应过程中的混合气（乙炔与氯化氢）的用量比不宜过高，也不宜过低，一般是氯化氢过量 10%，即 $\text{C}_2\text{H}_2:\text{HCl}=1:1.1$ 。催化剂氯化汞有毒，制备时应当注意。

在聚氯乙烯合成过程中，乙炔的空间速率或混合气的空间速率与合成温度，对乙炔的转化率、氯乙烯的产率和高沸点产物的产率都有很大影响。比较恰当的乙炔空间速率是 $15\text{L}/[\text{L}(\text{cat})\cdot\text{h}]$ 。此时乙炔转化率达 98.65%，而副产物二氯乙烷只有 1.01%。温度上升造成催化剂氯化汞活性下降，比较理想的反应温度是根据氯化汞浸渍的活性炭颗粒的性能和使用时间而定，大约控制在 $120\sim 180^\circ\text{C}$ 。乙炔与氯化氢加成制氯乙烯的方法要求所用乙炔为纯乙炔，其纯度要达 99% 以上。

40 年前，世界上氯乙烯的合成就采用石油或石脑油为原料，此法是将石油或石脑油进行高温热解成混合气，经深度冷冻的分馏塔分馏，得到乙烯与乙炔的混合气，其再与氯化氢加成生产氯乙烯，这种方法叫做联合法，如图 1-4 所示。

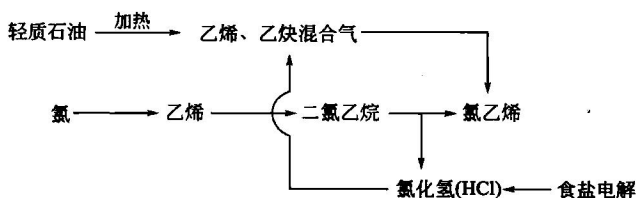


图 1-4 联合法生产氯乙烯示意

我国改革开放以来也引进了几条联合生产流水线；但是由于世界石油储量严重短缺，世界的石油价格不断攀升，加上我国煤炭储量相当丰富，所以这些引进生产线处于半生产状态。

第四节 氯乙烯的聚合与后处理对聚氯乙烯树脂质量的影响

氯乙烯是含有不饱和键与不对称结构的物质，在光和热的作用下无引发剂存在时，聚合反应非常迟缓。尤其是在没有氧存在时，即使在 $30\sim 110^\circ\text{C}$ 下加热， $50\sim 1000\text{h}$ 都没有聚合物生成。但在过氧化物等引发剂的参与下，聚合反应大大加速。当有氧存在时，经过一段诱导期之后，聚合体迅速生成。一般认为，在诱导期间，氧加成到氯乙烯上生成过氧化物，然后过氧化物分解成自由基，并引起聚合反应的

迅速发生。

聚合反应对各种杂质都是很敏感的，乙炔、甲醇、盐酸均能延缓反应的进行。而添加对苯二酚、间苯二酚、苯胺、二苯胺、苯酚、溴、碘以及高锰酸钾都会使反应终止。

氯乙烯在引发剂存在下的聚合反应是按一般自由基型连锁反应机理进行的。但对于各种不同的聚合方法，从其聚合反应开始到单体转化了 50% 左右时，聚合速率逐渐提高，此现象称为“凝胶效应”，此时链终止速率降低。

聚合体的分子量，一则不决定于引发剂的浓度（在 2% 以下，见图 1-5），但浓度高时，分子量显著下降；二则不决定于转化率；三则随着聚合温度的升高而降低。

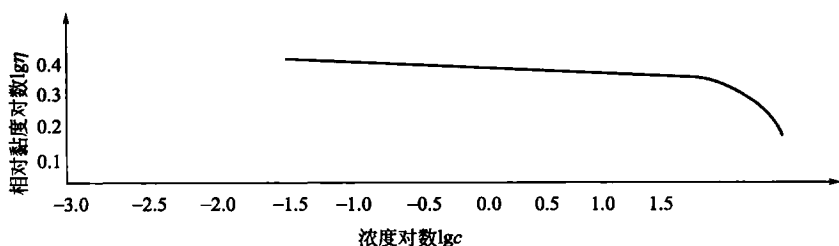


图 1-5 分子量与引发剂浓度的关系

根据氯乙烯聚合的特点得知，生产聚氯乙烯的主要控制因素为：引发剂浓度要低，以保证有足够的分子量；控制一定的反应温度，以保证分子量的均匀，通常反应温度由 30℃ 升至 130℃，则分子量由 85000 降至 14000。另外还可以采用添加能促使链传递的化合物，或采用降低反应系统中单体有效浓度的方法，来调节聚合物的分子量。在低压下进行乳液聚合就是采用降低单体有效浓度的聚合方法。

聚氯乙烯聚合时，为了得到较小的分散性即聚合度范围较窄、分子量均匀的聚合体，还必须适当加入少量的分散剂，如明胶、聚乙烯醇等，其用量一般为单体重量的 0.04%~0.1%。

另外，聚合时的搅拌情况也是影响聚合体分子均匀性的重要因素。如果分散剂效果很好，聚合温度控制得也很合理，但是搅拌情况不好，也会产生大量的低聚物与块状聚合物。

为了提高聚氯乙烯的使用价值，还必须进行后处理，即要经过碱洗与水洗和热风干燥工序。碱洗、水洗的目的是除去聚合物中夹杂的低分子量聚合体和少量余留的分散剂明胶等杂质，因为这些物质都是严重影响聚氯乙烯热稳定性的物质。图 1-6 为聚氯乙烯分子量与热稳定性的关系曲线，从图中可以看出：低分子量聚合体的热稳定性极差，所以聚氯乙烯加工中，这些低分子量聚合体是引起分解变色的主要物质。

图 1-7 为不同明胶含量对聚氯乙烯分解变色时间影响曲线。其试验配方（质量份）为 PVC 100 份，DOP 45 份，Pb-St 1.5 份。160℃ 塑化 10min，然后拉成 0.5mm 的试片，然后放置在 180℃ 烘箱转盘上试验。从图中可知：随着明胶含量

的增大，聚氯乙烯的热稳定性直线下降。碱处理一般使用浓度为 0.1%~0.2% 的氢氧化钠 (NaOH) 溶液，控制处理温度为 85~90℃，用空压机吹风 1~2h。游离碱则用水洗除去。最后用 80℃ 左右的热风干燥，即制得能用于加工的聚氯乙烯 (PVC) 树脂。

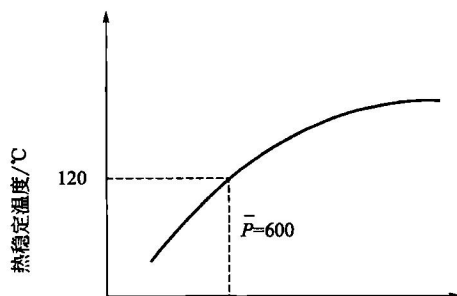


图 1-6 PVC 分子量热稳定性曲线

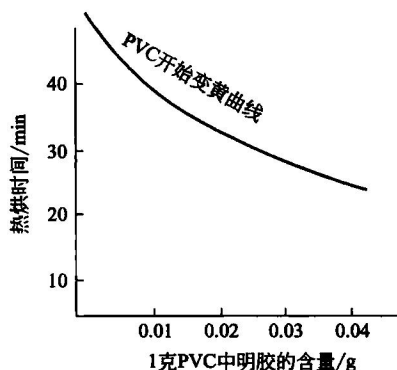


图 1-7 明胶含量 PVC 热稳定性曲线

第五节 氯乙烯聚合方法

1. 本体聚合

本体聚合因聚合体不溶于单体，制得的聚合体为大块物，难于粉碎和处理。此外，释放的反应热使反应温度不易调节，从而导致聚氯乙烯的热分解，分解出的氯化氢 (HCl) 使聚氯乙烯呈黄色，因此以往工业上很少采用本体聚合生产。但 20 世纪 50 年代以来，人们发现本体聚合过程简单、不需使用乳化剂、稳定剂等物质并可省去过滤、洗涤、干燥等处理过程。解决了本体聚合的散热问题，实现了本体聚合的工业化生产。本体聚合所得的聚氯乙烯成本低、纯度高、热稳定性、介电性、透明性都比其他聚合方法所得的聚氯乙烯要好。特别是近年超声波本体聚合方法的出现，使这一方法更加完善。

2. 溶液聚合

溶液聚合时，由于溶剂的存在，聚合速率和聚合体的分子量都有所降低。溶剂的性质强烈地影响所需分子量的大小。可采用的溶剂有甲醇、甲苯、苯、丙酮等。在工业上除了乙酸乙烯酯和氯乙烯共聚时采用外，很少采用此法。

3. 悬浮聚合

此法所得的聚氯乙烯树脂颗粒大小在 15~200 μm 以下。悬浮聚合法生产聚氯乙烯通常采用过氧化十二酰、过氧化二苯甲酰或偶氮二异丁腈作引发剂；明胶、聚

乙烯醇或烷基苯磺酸钙作分散剂，水为分散介质。引发剂的选择应保证加速氯乙烯的聚合速率，聚合时采用较低浓度的引发剂，能提高聚合体的耐热性和耐光性。引发反应是在单体液滴中进行。聚合速率由于“凝胶效应”达到最大速率后又慢慢下降。改变温度可以控制反应速率。

悬浮聚合所得聚合体颗粒大小，取决于所用的稳定剂或称整粒剂的类型与用量，以及搅拌速率。目前所采用的整粒剂有山梨醇月桂酸酯、氯甲酸正丁酯等。

分散介质水，对颗粒的大小和反应速率也有一定的影响。水量过多，分散越好，颗粒越小，但反应很慢，设备利用率不高。聚合反应是在一定温度下进行，维持稳定的聚合温度对于聚氯乙烯树脂具有均匀的分子量，改善聚氯乙烯树脂的热稳定性都具有重要的意义，所以对温控仪表的要求就要更高些。

在生产中，采用不同的配方和操作条件，将获得不同牌号的树脂。表 1-1 列举某厂不同牌号聚氯乙烯树脂聚合的配方与温度的控制。

表 1-1 各牌号聚氯乙烯聚合配方			单位：质量份
原料名称	二 型	三 型	四 型
	配 比	配 比	配 比
氯乙烯(VC)	250	250	250
水(H ₂ O)	350	350	350
明胶	0.1	0.1	0.1
氯甲酸正丁酯(相对密度 1.1)	0.22	0.198	0.176
30%过氧化氢	0.1	0.09	0.08
30%液体 NaOH(相对密度 1.35)	0.26	0.23	0.2
50%硫化钠溶液(升温后加入)	0.24	0.24	0.24

注：二型聚合温度 51℃；三型聚合温度 54℃；四型聚合温度 58℃。

聚氯乙烯聚合反应是在圆筒形圆底，上有盖并配有加热冷却用的夹套和螺旋搅拌器的反应釜中，间歇地进行。此种反应釜能承受 1.5~2MPa 的压力。一般分搪瓷釜与不锈钢釜两种。为了减轻聚氯乙烯聚合过程中的“粘釜”现象，可加少量的对二氮杂苯、对氧代己环等有机极性化合物（使用量是氯乙烯的 10×10^{-6} ，即十万分之一）。从而减弱分散成油珠状的氯乙烯与釜壁的吸附力。

4. 乳液聚合

此法能制得颗粒大小为 2~10 μ m 的聚氯乙烯树脂，或称为糊状树脂。乳液法生产聚氯乙烯可为间歇式也可为连续式，后者生产的成品性能较均匀。乳液聚合除分散介质水外，通常还加入必要的其他组分，如乳化剂、引发剂、分散剂、pH 调节剂、表面张力调节剂（或称缓冲剂）等。常被采用的乳化剂为二丁基萘磺酸钠及合成的 C₁₂~C₁₈ 脂肪酸钠，也可用磺化蓖麻子油和油酸三乙醇胺等，用量为单体质量的 0.1%~0.4%。常用的引发剂为水溶性过氧化物，如双氧水（H₂O₂）、硫酸钾等，用量为单体质量的 0.1%~1%。常用的分散剂有明胶、聚乙烯醇、聚

丙烯酸羟乙基纤维素等，用量为单体质量的 2%~5%。pH 值调节剂常用焦磷酸钠、醋酸、磷酸等，使聚合反应的 pH 值控制在 10~12 的范围；用量为单体质量的 2%~4%。戊醇或己醇常用作乳液聚合时的表面张力调节剂，用量为单体质量的 0.1%~0.5%。

乳液聚合一般采用压力聚合，控制温度为 38℃ 左右，控制压力为 0.5MPa。从耐压聚合釜出来的乳液送入凝结器中加入电解质（如 1% 硫酸钡溶液），破坏胶乳，使之凝结沉淀。然后直接用蒸汽处理，使沉淀颗粒增大，再过滤洗涤，干燥过筛即得糊状聚氯乙烯树脂。

随着聚氯乙烯糊加工技术的发展，对聚氯乙烯糊状树脂的需要量日益增长，所以有些国家用悬浮法聚合生产糊状聚氯乙烯树脂。这种糊状树脂的特点为：颗粒直径一般比乳液法制得的树脂大；可以用这种糊状树脂制得黏度低的聚氯乙烯糊；聚氯乙烯糊的黏度随时间的变化小；比乳液法制得的糊状树脂热稳定性高且具有均匀的塑化性，以及制品透明度高、吸水性小、黏合力强等特点。

第六节 聚氯乙烯树脂性能测试方法

1. 绝对黏度的测定

称取聚氯乙烯树脂试样 0.3~0.5g，准确至 0.0002g，放入已知重量的、干燥洁净的 150mL 标准磨口平底烧瓶中，用滴定管将二氯乙烷溶剂加入（按 1g 树脂加 100mL 计算），然后连接上标准磨口的回流冷凝管，置于自动温控的 80~85℃ 水浴上加热回流至树脂完全溶解为止（约 1~2h），冷却后取下平底烧瓶，摇匀后用移液管吸取聚氯乙烯树脂溶液 7mL，注入事先测得 K 值（黏度计常数）的奥斯特瓦里德黏度计中（奥斯特瓦里德黏度计的尺寸如图 1-8 所示，毛细管内径为 0.5~0.6mm，管长为 110~140mm，两刻度之间即球形部分，容积为 2.5mL，20℃ 时蒸馏水流过两刻度的时间应为 50~70s），并将黏度计垂直放置于 (20±0.1)℃ 的恒温水浴中，并恒温

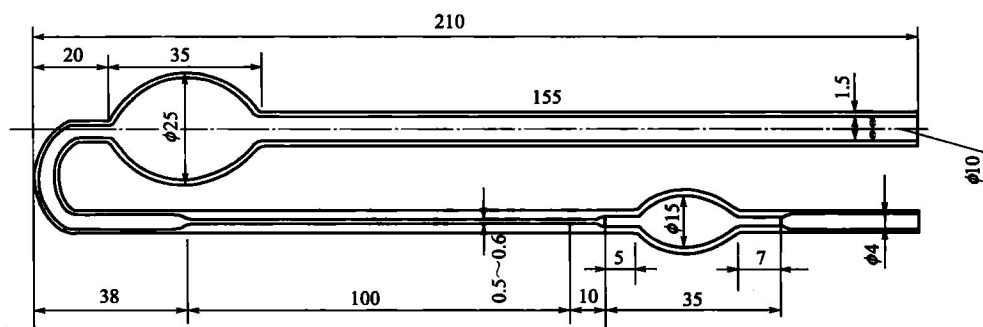


图 1-8 奥斯特瓦里德黏度计