

聚乙炔醇

市场、生产技术、应用

侯少武 滕朝晖 杨俊生◎著

JUYIXICHUN
SHICHANG SHENGCHANJISHU YINGYONG

$(C_2H_4O)_n$



北京燕山出版社
BEIJING YANSHAN PRESS

聚乙烯醇

市场、生产、技术、应用

常州大学
藏书

侯少武 滕朝晖 杨俊生 著



北京燕山出版社
BEIJING YANSHAN PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

聚乙烯醇市场、生产技术、应用 / 侯少武, 滕朝晖, 杨俊生著. —北京: 北京燕山出版社, 2017.3

ISBN 978-7-5402-4417-0

I . ①聚… II . ①侯… ②滕… ③杨… III . ①聚乙烯醇 IV . ①TQ325.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 029959 号

聚乙烯醇市场、生产技术、应用

作 者: 侯少武 滕朝晖 杨俊生

责任编辑: 金贝伦 玉 迪

责任校对: 马 瑶

出版发行: 北京燕山出版社

地 址: 北京市西城区陶然亭路 53 号

邮政编码: 100054

联系电话: (010) 65243837

印 刷: 三河市灵山红旗印刷厂

开 本: 880mm × 1230mm 32 开 145 × 210

印 张: 5

字 数: 105 千字

版 次: 2017 年 2 月第 1 版

印 次: 2017 年 2 月第 1 次印刷

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

如有印刷质量问题, 请与印厂联系退换

前言

随着化学工业的快速发展,化工产品的日益丰富,其应用领域也日益广泛扩展。聚乙烯醇作为化学工业品领域中的大宗基础化工产品,其应用领域之广泛众所周知,包括纺织、纸制品加工、印刷、新型建材、胶黏剂生产、电子产品、医药等。同时,因其是一种环保友好型绿色产品,深受用户欢迎。

随着聚乙烯醇产品的生产技术的发展,目前已开发出越来越多的不同品种产品。在实际生产中,我们技术人员需要根据不同的应用需求来选择适合的聚乙烯醇产品,在选定产品后需要进一步确认其应用方法(包括加入量、加入方式、后续改性),以达到理想的效果。针对这方面的需要,笔者根据 20 余年在聚乙烯醇生产、技术研发、客户现场技术指导、应用效果反馈;胶黏剂系列产品生产、新品开发、产品应用技术服务中得出的实践经验汇编总结成文,以供广大技术人员、技术开发者、应用厂家工程技术人

员等参考借鉴。

本书共分4章,内容以较新的技术资料和工作小结为基础材料,通过分类、筛选、整理、验证,对聚乙烯醇行业发展情况、生产技术改进、产品性能特点及应用技术等都作了全面系统的阐述,特别针对聚乙烯醇产品的应用技术改进作了具体论证和实例整理。

本书在编写过程中得到了聚乙烯醇行业内相关专家的指导,借鉴并参考了中外大量技术文献,在此,谨向各位原著作者致以由衷的感谢!特别鸣谢在本书编写过程中提供帮助的山西三维集团股份有限公司企业技术中心王海平、黄虎、杨永东等同志。

由于水平有限、时间有限,实践经验还需要积累、专业知识有待进一步深入研究,书中不全面、不系统之处敬请谅解,不吝指正。

2016年12月

编者于山西三维微言堂

目录

第 1 章 市场情况	1
1.1 聚乙烯醇概述	1
1.2 国内市场情况	2
1.3 国际市场情况	5
1.4 全球聚乙烯醇生产发展历程	6
第 2 章 生产情况	10
2.1 聚乙烯醇生产工艺概述	10
2.2 聚乙烯醇生产工艺流程	11
2.2.1 VAc 的制备	11
2.2.1.1 电石乙炔合成法	12
2.2.1.2 天然气裂解乙炔法	13
2.2.1.3 乙烯气相合成法	14

2.2.2	醋酸乙烯的聚合	15
2.2.2.1	聚合反应	17
2.2.2.2	影响聚合反应的因素	18
2.2.3	PVAc 的醇解	22
2.2.4	醇解副产品的回收	26
2.3	国外聚乙烯醇生产技术发展	27
2.4	国内聚乙烯醇生产技术发展	29
2.4.1	VAc 生产工艺改进	30
2.4.2	聚合工艺流程的改进	33
2.4.3	醇解工艺的技术改进	34
2.4.4	回收工序的改进	35
2.4.5	聚乙烯醇装置扩容改建	36
2.5	聚乙烯醇产品特性	37
2.5.1	分子结构	37
2.5.2	产品性质	39
2.5.2.1	物理性质	39
2.5.2.2	化学性质	41
2.5.3	产品比较	42
2.5.4	聚乙烯醇产品使用方法	43
2.6	原材料消耗(以 PVAL100-77 为例)	47
2.6.1	原料规格	48
2.6.2	相关基础试验	51
2.7	相关数据	54
2.8	聚乙烯醇产品指标	58

2.8.1	2010 版与 1989 版国标的命名方法	59
2.8.2	GB/T12010.3-2010 聚乙烯醇产品规格.....	67
2.8.3	2010 版与 1989 版国标的聚乙烯醇规格对照 ...	70
2.8.4	2010 版新增规格产品与国外同类产品的对比	71
2.8.5	1989 版国标的聚乙烯醇产品规格	73
2.9	差别化聚乙烯醇概述	79
第 3 章	应用知识及案例	81
3.1	聚乙烯醇应用领域概述	81
3.2	纺织业	82
3.2.1	维纶行业	82
3.2.2	经纱浆料	82
3.2.2.1	调浆原则	83
3.2.2.2	调浆影响因素	84
3.2.3	应用案例	85
3.3	造纸及纸品加工	91
3.3.1	纸品表面上胶	91
3.3.2	应用案例	92
3.3.3	纸品黏合剂	94
3.3.4	再湿黏合剂	95
3.3.5	纸品颜料涂层	97
3.5	胶黏剂行业	102
3.5.1	板材制造	102

3.5.2	胶黏剂生产乳化剂	102
3.6	聚氯乙烯悬浮剂	104
3.7	聚苯乙烯悬浮剂	105
3.8	建筑业	105
3.8.1	水泥、砂浆添加剂	105
3.8.2	应用实例	106
3.9	后成型	107
3.10	PVAL 薄膜	108
3.10.1	薄膜概述	108
3.10.2	PVAL 薄膜制造	110
3.11	印刷业	112
3.11.1	网印感光膜(成像制版的感光膜)	112
3.11.2	锌版印刷感光膜	112
3.12	脱模剂	113
3.13	缩醛化处理	114
3.14	电解精炼、电镀	114
3.15	电子业	115
3.16	文具	115
3.17	瓷土、陶土、釉药等	116
3.18	金属表面处理	116
3.19	农业	117
3.20	暂时性保护膜	118
3.21	化妆品	118
3.22	医药、农药、食品	118

3.23 PVAL 型材	119
3.24 生物组织工程	120
3.24.1 组织工程	120
3.24.2 应用实例	120
第 4 章 聚乙烯醇安全性能及储运	122
4.1 聚乙烯醇安全性能	122
4.2 聚乙烯醇粉尘爆炸特征	122
4.3 聚乙烯醇包装	124
4.4 聚乙烯醇储存和运输	124
结束语	125
附录 1 常用高分子材料实用检测方法	127
附录 2 我国聚乙烯醇专利近况	136
参考文献	145

第 1 章 市场情况

1.1 聚乙烯醇概述

聚乙烯醇材料（简称 PVAL）是一种水溶性高分子聚合物，品种繁多，用途广泛。1924 年，德国化学家 W. O. 赫尔曼（W. O. Hermann）和 W. W. 汉奈（W. W. Haehnel）博士在实验室研究发现聚乙烯醇。由于它能进行典型的多元醇的化学反应及通过不溶处理，使其变性而具有不同的功能作用，从而产生一系列的合成材料，广泛地应用于工农业生产和医用等方面。

1926 年，聚乙烯醇实现了工业化生产。20 世纪 50 年代，聚乙烯醇实现了大规模工业化。

1.2 国内市场情况

我国是聚乙烯醇的生产大国，也是消费聚乙烯醇最多的国家。在消费结构上，20世纪70年代，为解决人民的穿衣问题，我国聚乙烯醇主要用来生产维纶纤维，每年耗用聚乙烯醇在10万吨以上，大约占聚乙烯醇消费总量的70%以上。由于维纶纤维有染色性能较差、挺括性不好、工艺路线长和生产成本较高等难以克服的缺点，当其他生产成本较低、使用性能接近或超过维纶的合成纤维如涤纶、腈纶、丙纶等开发出来并大规模投入生产后，很快占领并取代了维纶的市场。在没有研究开发出新用途之前，聚乙烯醇的生产、市场也因此日渐萎缩。

1980年代初，我国维纶滞销，致使聚乙烯醇市场不景气，其生产企业也遭受重创。1980年代中期，随着聚乙烯醇非纤维用途的不断开发，聚乙烯醇生产逐步得到恢复。1990年代，聚乙烯醇的非纤维用量逐年增加，达到总消费量的50%以上。2000年以后，我国维纶年产量已从过去最高时的10多万吨下降到2万~3万吨，而聚乙烯醇的非纤维用量上升到90%左右，彻底改变了聚乙烯醇的消费结构。自1990年以来，我国聚乙烯醇产量以年均6%以上的速度增长，到2000年产量已达到32.6万吨，表观消费量达到31万吨以上。2010年以后，国内聚乙烯醇产能大幅过剩，供需严重失衡。市场增速放缓、有所反复。在2013~2014年聚乙烯醇产量出现负增长以后，2015年探底回升，同比增长12.7%。2010年以来我国PVAL产销情况见表1-1。2010年以来我国

PVAL 主要生产企业生产情况见表 1-2。

目前,我国聚乙烯醇的消费结构为:聚合助剂对聚乙烯醇的需求量约占聚乙烯醇消费总量的 36%,织物浆料约占 20%,建筑涂料约占 15%,维纶纤维约占 10%,造纸浆料和涂层约占 8.5%,黏合剂约占 6.5%,其他方面约占 4%。在地区消费结构上,国内聚乙烯醇消费量北方地区(包括北京、天津、河北、河南、山东、东北等地)约占 29%,华东地区约占 28%,华南地区约占 28%,川渝地区约占 10%,湖南、湖北、云南、贵州地区约占 5%。国内市场需要的特殊品种聚乙烯醇尤其是超低醇解度类、特高或特低聚合度类产品仍然依赖进口。我国聚乙烯醇进口主要来源是日本、美国、新加坡及我国台湾地区等,主要出口地区为欧盟、韩国、巴基斯坦、泰国等。目前,我国聚乙烯醇出口量仅占国内总产量的 10%以下,2013~2014 年略有增长,分别达到 5 万吨、6 万吨。

根据 PVAL 产品自身特点和近年来国内市场情况及宏观经济的变化趋势,综合考虑 PVAL 相关行业和下游市场的发展预期良好。PVAL 所具有的无毒无害的优异特性,完全符合现代社会的环保产品要求;因此具有良好的发展前景。

表 1-1 2010 年以来我国 PVAL 产销情况

单位:吨

PVAL \ 年份	年份					
	2010	2011	2012	2013	2014	2015
产量	507733	548542	649733	603268	618745	697463
销量	610366	514335	610808	569599	600239	677907

表 1-2 2010 年以来我国 PVAL 主要生产企业生产情况

单位：吨

公 司	2010	2011	2012	2013	2014	2015
安徽皖维高新材料股份有限公司	86456	87267	129177	169204	159000	161400
中国石化集团四川维尼纶厂	61516	99367	143220	134071	128496	123659
湖南省湘维有限公司	77224	71713	58976	46687	42263	44331
上海石化股份有限公司	40098	43421	42262	32563	15815	21908
山西三维集团股份有限公司	73735	87649	66759	43005	40639	45600
北京东方石油化工有限公司	25231	23780	12108			
福建福维股份有限公司	41254	32221	18023	100		
云南云维股份有限公司	28621	28559	20181	11712		
石家庄化工化有限公司纤	10069	10452	9670	2200		
江西江维高科股份有限公司	29221	18344				
贵州水晶有机化工有限公司	20978					

续表

公 司	2010	2011	2012	2013	2014	2015
内蒙古双欣环保材料股份有限公司			91800		110266	24931
宁夏大地化工有限公司			57533		57829	82230
中国石化长城能源化工（宁夏）有限公司					436	20404

注：1. 未统计中国台湾地区；

2. 自 2012 年起皖维的产量含蒙维、广维的数据；

3. 贵州水晶有机化工（集团）有限公司从 2011 年起停产聚乙烯醇。

1.3 国际市场情况

目前，世界上有 20 多个国家和地区生产聚乙烯醇，总生产能力已达到 150 万吨/年。我国是世界上聚乙烯醇生产能力和产量最大的国家，其次是日本、美国和朝鲜。

PVAL 是国际市场上需求旺盛的化工产品之一。国际市场每年以 5%~6% 的速度增长，随着 2008 年金融危机影响的消除和世界经济的复苏，近期涨幅有逐年加速的趋势。

全球聚乙烯醇产量，1970 年为 30 万吨，1990 年达 80 万吨，2015 年达 240 万吨，其中我国产量占世界的 1/3~1/4。

从世界聚乙烯醇产品消费结构来看，用于聚合助剂和织物浆料的消费量约占 40% 以上，用于聚乙烯醇缩丁醛、黏合剂、

造纸浆料和涂层以及维纶纤维等产品的消费量基本持平，分别占到 10%~15%。国外，除日本、朝鲜有部分 PVAL 用于生产维纶外，其他国家只用于非纤用途。

目前，国际市场供应量达到 200 万吨。据了解，欧盟聚乙烯醇年需求量达 50 万吨以上，其产能仅为 40 万吨/年，缺口 10 万吨左右。国际市场对 PVAL 需求量较大，但我国作为聚乙烯醇生产大国，出口增速一直缓慢。尤其是 2006 年、2007 年分别遭遇韩国、欧盟的反倾销以后，国内企业出口受到重挫。近期，只有皖维、湘维的聚乙烯醇出口势头强劲。

1.4 全球聚乙烯醇生产发展历程

1924 年，德国化学家 W. O. Hermann 和 W. W. Haehnel 在实验室首次将碱液加入聚醋酸乙烯 (PVAc) 的甲醇溶液中而合成聚乙烯醇 (PVAL)，这就是世界上第一个制造 PVAL 的方法，即加碱皂化法。1925 年，他们还发现了用醋酸乙烯 (VAc) 制造 PVAc 的安全方法，使 VAc 聚合工艺得以实现工业化，从而促进了聚乙烯醇生产技术的工业化发展进程。

聚乙烯醇最早实现工业化生产是在 1926 年；当时它仅作为织物上浆剂使用。

20 世纪 90 年代，世界聚乙烯醇的生产能力达到 94.3 万吨/年。日本聚乙烯醇产量和消费量均居世界第一位，日本用于生产维纶的聚乙烯醇约占总消费量的 20%，经纱浆料、聚合助剂、纸加工、薄膜等消费约占 50%，聚乙烯醇出口量约占 30%。美

国不仅是聚乙烯醇生产大国，同时也是聚乙烯醇消费大国。美国聚乙烯醇消费主要是在经纱浆料、聚乙烯醇缩丁醛（PVB）树脂、纸加工和黏合剂等方面。西欧聚乙烯醇消费主要是浆料和纸加工等。1992年，世界聚乙烯醇总产量已达64.4万吨/年，（朝鲜聚乙烯醇产量未统计在内），其中日本20.9万吨、中国19.8万吨、美国11.2万吨、西欧5.2万吨、我国台湾地区5.4万吨。

目前，世界聚乙烯醇的生产能力已达到150万吨/年。2010年，世界聚乙烯醇生产能力主要分布在亚太地区，达到115.2万吨/年，占世界总产能的77%以上；北美19.5万吨/年，约占13%；西欧13.5万吨/年，约占9%。其中，世界大约80%的聚乙烯醇产能来自中国、日本和美国。自20世纪末期以来，我国成为世界聚乙烯醇行业的最大增长点。

1950年代，我国一些科研单位如沈阳化工研究院、北京化工研究院、吉林省地方工业技术研究所已经开始从事VAc、PVAL和维纶的研究开发工作。

1962年，化工部第一设计院为吉林省四平联合化工厂设计了年产1千吨聚乙烯醇装置和维纶纺丝车间。并于1965年4月建成投产。这是我国从设计、施工到设备加工、安装试车，全部依靠自己国内力量建成的第一个工业级聚乙烯醇、维纶成套生产装置。

1963年8月，我国从日本可乐丽公司（前身为仓敷人造丝公司）引进年产1万吨聚乙烯醇和维纶成套生产装置（聚乙烯醇装置建在北京有机化工厂，维纶装置建在北京维尼纶