

# 国外聚氣乙烯树脂

第三辑

上海燎原化工厂编

上海科学技术情报研究所

国外聚氯乙烯树脂

第三辑

上海燎原化工厂 编

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

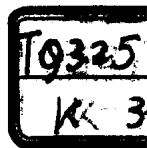
开本: 787×1092 1/32 印张: 2.625 字数: 64,000

印数: 1—7,000

1973年7月出版

代号: 151634-128 定价:

(只限国内发行)



## 目 录

- 聚氯乙烯的制造技术 ..... (1)
- 欧洲氯乙烯聚合引发剂动向 ..... (49)
- 氯乙烯的气相聚合 ..... (58)
- 在氯乙烯聚合工厂中的直接数值控制  
    系统 ..... (66)
- 氧氯化法制氯乙烯 ..... (75)

# 聚氯乙烯的制造技术

## 绪 言

当筹划聚氯乙烯(下文简称 PVC)的工业生产时,由于其单体的性质和聚合反应的特性,便会产生各种的问题。本文拟根据已发表的文献和专利来回顾这些问题依靠怎样的技术上的钻研才获得解决,又怎样把技术措施配合起来形成现在的整套制造工艺。

本文还概括地作有关历史背景、聚合物性质及反应的叙述,借以加深对于制订工艺的因果关系的理解。

## I. 聚氯乙烯概说

### 1. 聚氯乙烯历史的简介

1835 年法国雷诺发现了 PVC 的单体氯乙烯,并于 1838 年观察到氯乙烯的聚合物,这被认为 PVC 发现的开端。到了 1910 年代,在德国和美国,已开展氯乙烯的紫外线聚合和利用过氧化物的聚合等,但没有看到什么工业上的意义。到 1920 年代,在德国 PVC 的研究颇为活跃,在美国 Carbide Carbon Chemical 和杜邦等公司也开始提出氯乙烯聚合专利的申请。1931 年德国的 IG 公司开始用乳液聚合法进行工业生产,发售“Igelite”牌号的商品。1933 年美国的 Hakelite 公司兴建用溶液聚合法的小型工场,并开始销售“Vylite”牌号。1941 年

太平洋战争爆发的同时，美国已计划把 PVC 作为战略物  
量生产，主要供电线包皮之用，而 Goodrich 公司也已在尼加  
方建造用悬浮聚合法的工场。以后于第二次大战中，德国 IG 公  
司在所属的四个工场中用各种聚合方法从事大量生产，以 1943  
年来说，年产量约达 36,000 吨。在美国也有 C. C. C. (溶液聚  
合法) Goodrich、Monsanto (均用悬浮聚合法) 从事生产，1943 年  
的生产规模与德国大致相同，年产量约达 37,000 吨。

在日本从 1935 年起 PVC 受到注意。在整个 PVC 制造厂  
中，“Igelite”和“Vinylite”的货样传到电线制造者和合成制造  
者手中，分别赢得非常大的兴趣。其中日本氮气公司，对于电石  
乙炔的利用，表示相当大的关心，1937 年起开始从事研究，至  
1940 年采用乳液聚合法的、月产 3 吨能力的工场开始运转，商  
名牌号定为“Nippolite”，至 1944 年已进行 116 吨规模的生产，  
但由于战争结束那一年的数次轰炸，该工场遭受破坏。此外三  
菱化成、大日本赛璐路、古河电工、横滨橡胶等公司，也已进行了  
PVC 制造的研究，而直到战争结束，尚未取得成果。

战后，由电石乙炔和苛性钠的副产氯与氢出发的氯乙烯合  
成，在日本有原料取给方面的有利条件，以及在战争期间欧美的  
PVC 发展的情报等，起了促进作用，于是各企业纷纷着手 PVC  
工业化的尝试，以 1949 年来说，已有 30 家企业发表生产或企业  
化的计划。在 1950 年有十多家公司进行了约 1,500 吨的生产，  
而这些都是乳液聚合的产品。

1951 年三菱孟山都公司采用向美国孟山都公司进行技术  
输入的悬浮聚合法，开始了 PVC 生产，1952 年日本奇虹公司采  
用相同方式向 Goodrich 公司输入的悬浮聚合法，也开始生产，  
这两家公司的 PVC 的品质优良，获得普遍的公认，于是其他采  
用自己公司开发技术的国产厂商，也致力于从乳液聚合转向悬

浮聚合,到1953年,除若干特殊品以外,已全部改用悬浮聚合制造,而品质也逐渐达到与上述输入国外技术的公司相等的程度。在这段时间内,聚合物制造厂商也经过整理,兼并为13家,生产量也从1952年约9,700吨激增至1962年的303,140吨。

可是,从1958年前后兴起的日本石油化学工业的开展,开始给予氯乙烯工业足以巨大的震撼。原来的由电石乙炔制备的氯乙烯转向由石油制备的乙烯或乙炔制备氯乙烯,因经济上的要求,已势在必行。按照氧氯化法和石脑油热解法的氯乙烯制造以及氯乙烯单体中心的构思等,就是上述趋势的动向。另一方面,在初期作为氯乙烯原料的氯,具有苛性钠副产物利用的性质,由于PVC生产莫大的增长,形势大变,氯已取得主体的地

表1. PVC的技术谱系

公司名称	技术来源	生产开始年份
日本 Geon	Goodrich	1952
钟渊化学	本公司开发技术	1949
信越化学	本公司开发技术	1957
氮气	本公司开发技术	1941
吴羽化学	本公司开发技术	1950
日本碳化物	本公司开发技术	1951
三菱-孟山都	Monsanto	1951
住友化学	本公司开发技术	1952
三井化学	本公司开发技术	1949
日信化学	本公司开发技术	1955
铁兴公司	本公司开发技术	1949
东亚合成	本公司开发技术*	1949
电气化学	本公司开发技术	1951
辟马化学	电气化学	1960
德山积水	氯气	1967

\* 东亚合成的技术,一部分输入法国 Saint-Gobain 公司的本体聚合技术。

位,副产的苛性钠的供需平衡反成为问题,于是氯来源的确保日益成为重要课题。

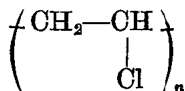
在PVC的制造技术方面,十家公司中间,只有2家是向国外输入技术的公司,其他都是本公司自己开发的技术。这一点与其他塑料几乎都是从国外输入的技术的情况相比,可以说是特殊的现象,但由于单体的石油化学化,有关单体制造的技术,从国外输入的反面增加起来,这是值得注意现象。

表1所示为PVC的技术谱系。

此外,关于PVC的技术史,有著者的另一篇文章<sup>[4]</sup>和许多参考文献<sup>[5,6]</sup>。至于氯乙烯工业与石油化学的关联,近藤的解析<sup>[7]</sup>等可供参考。

## 2. 聚氯乙烯的性质和用途

PVC的重大特征是具有两种性质和用途显然不同的品种;就是添加增塑剂30%左右的作为柔软弹性体的软质PVC和  
不加增塑剂的PVC或PVC的共聚体作为主体的硬质PVC。因而它与其他塑料不同,从软质至硬质,其用途非常广泛。



在PVC的开发初期,在美国的TCP(磷酸三甲苯酯)、DOP(邻苯二甲酸二辛酯)等增塑剂的发现,对于PVC的发展有相当巨大的作用。就是在日本,战后已将软质PVC作为皮带、雨衣、手提包等日用品。以后电线包皮、农业用薄膜等是软质PVC用途的发展,而另一方面工业用管材、瓦楞板、落水管等硬质PVC也急剧地进展起来了。在1953年PVC的生产量软质占97%、硬质占3%,但到了1962年变为软质占53%、硬质

占 47%，以现在来说，已经出现颠倒过来的局面，就是软质仅占 45%，而硬质反而占到 55%。

PVC 的主要缺点是，由于加热在分子结构上容易发生脱氯化氢的分解现象而在加热成型加工时变色。因此，不论是软质或是硬质，都有添加热稳定剂的必要。此外，添加着色剂、润滑剂、填充剂，还可以获得适应广阔用途的成型品。

如上所述，由于 PVC 的复杂配料是必要的，所以在投入压延机、挤出机、注射机等成型加工机以前，须先通过各种配合剂的混炼加工。PVC 的配料技术，属于各个加工制造厂独自掌握的技能。因此，从 PVC 制造厂发售出厂的仍是不掺加辅助剂的原来粉状的 PVC。而其他塑料则主要以已添加稳定剂、着色剂等辅助剂的小片形状出厂，可以直接投入成型加工机，这点是截然不同的。

为了使以粉状出厂的 PVC 能适应多种多样的特有的配料工艺，PVC 便有混炼加工性能的问题存在，例如增塑剂吸收性和它与稳定剂的混合性等，于是在 PVC 的制造技术中，粉末颗粒的形状成为相当大的要点。

并且，以 PVC 来说，靠共聚物的制备，就能使它进一步具有许多特性。氯乙烯与偏氯乙烯的共聚物供类似莎纶的纤维之用，氯乙烯与醋酸乙烯酯的共聚物，加工性能良好，可以作为板材等硬质 PVC 来使用。此外，与乙烯基酯和与乙烯基醚的共聚物也在工业化，而在最近与丙烯、乙烯等直链烯烃的共聚物也在继续开发中。这些共聚物，为了与 PVC 单独聚合物也即是所谓净树脂有所区别起见，被称为特殊树脂，这些特殊树脂在目前仅占整个 PVC 产量的 10% 左右，PVC 净树脂仍然占有主体地位。

表 2 所示的是 1967 年度日本生产的 PVC 的各种用途统计。



表 2. 日本自 1967 年 4 月至 1968 年 3 月止的 PVC 需求量

		出 厂 量(吨)	(%)	
生 产 量		791,503		
硬 质 用	平 板	38,579	4.89	
	瓦 楞 板	59,392	7.53	
	管 材	190,037	24.10	
	接 头	15,754	2.00	
	薄 板	44,678	5.67	
	落 水 管	23,297	2.95	
	其 他 小 计	24,046 395,783	3.05 50.19	
软 质 用	薄 膜 和薄板	一 般 用	98,222	12.46
		农 业 用	37,145	4.71
		小 计	135,367	17.17
	人 造 革 一 般 挤 出 器 其 他 小 计	51,644	6.55	
		34,870	4.42	
		20,793	2.64	
小 计		242,674	30.78	
电 线 用		61,892	7.85	
地 板 材 料		23,333	2.96	
纤 维		10,298	1.31	
其 他		6,911	0.88	
日本国内销售量		740,891	93.97	
输 出 用		47,551	6.03	
出 厂 量 总 计		788,442	100.00	

## II. 聚氯乙烯制造法的概要

### 1. 制造工艺的特征

氯乙烯是沸点为  $-13.37^{\circ}\text{C}$  的、在常温常压下为气体的单

体,作为液状来处理的场合,冷却或加压是必要的。

在初期聚合研究的阶段,在低温下把氯乙烯单体密封起来,利用放射线照射来尝试本体聚合,可是,当以工业化为目的而开始研究时,就改用乳液聚合和溶液聚合或悬浮聚合。德国的 IG 公司主要开发了以过氧化氢为引发剂的乳液聚合法。以 Schkopan 工场而言,所进行的是搅拌式聚合釜(直径为 1.5 米,高为 7 米)8 台的连续聚合。以 Bitterfeld 工场来说,所采用的是旋转式聚合釜(直径为 1 米,长为 12 米)15 台的间歇法生产,它是生产能力最大的工场。在 Burghauren 工场却以聚乙烯醇为分散剂,以过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂,进行悬浮聚合,但德国的制造技术的主流仍是乳液聚合。这样提法的根据,首先是在德国同时开发的丁苯橡胶(SBR)所采用的也是乳液聚合,其次是在德国乳液聚合法是相当成熟的技术。另一方面,以美国来说, C. C. C. 公司利用溶液聚合实现了氯乙烯与醋酸乙烯酯共聚物工业化生产,但是甚至连 Goodrich 公司和 C. C. C. 公司,也似乎已在推进悬浮聚合的开发。而且在 1941 年 Goodrich 公司兴建了悬浮聚合的工场,所以在美国悬浮聚合法已成为主流。

在日本国内,因为在整个战前和战争时期中,德国化学的影响强烈,可以认为 PVC 是用乳液聚合法来开发的。战后,又有德国技术以《PB 报告》的形式发表的影响,于是乳液聚合法实现了企业化,但由于上述的情况,至 1953 年前后几乎都改用悬浮聚合法了。自此以后,用悬浮聚合法生产的 PVC 约占总产量的 80~85%。

聚合物的制造工艺,一般地是由图 1 所示的工序组合起来的。试就乳液聚合与悬浮聚合进行比较的话,乳液聚合,由于使用比较大量的肥皂,聚合用助剂耗量又高而且所获得的聚合物

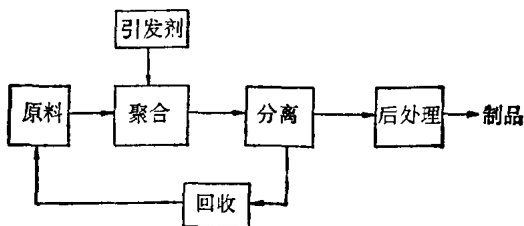


图1 聚合物的制造工艺

呈乳胶状，需要盐析等处理手续，所以其分离工序变得相当复杂，以后还得经过肥皂等的洗净除去工序。但乳液聚合法既能够相当大幅度地增加其反应速度且乳胶相当稳定，所以生产连续化是可能的。另一方面，以悬浮聚合来说，利用机械搅拌使单体以均匀的颗粒形态分散，为了防止已分散的粒子粘结起来，就有使用少量分散剂来进行保护的必要，所以聚合釜的搅拌和分散剂的选择成为重要的问题。而且由于分散粒子是不稳定的，聚合物又有粘附聚合釜和管道内壁等问题，所以目前悬浮聚合几乎都是间歇式的。以工艺而论，它的分离工序比乳液聚合简单易行，因为它的粒径比乳液聚合来得大，其后处理的干燥工序也更为简易。就制造成本来说，尽可以认为，悬浮聚合比较低廉。

可是，PVC的制造方法，由乳液聚合向悬浮聚合过渡的决定性因素，是品质的不同。乳液聚合由于大量的肥皂、盐析剂等杂质的混入，所获得聚合物的电绝缘性、热稳定性、树脂色泽，均较悬浮聚合法的产物来得低劣。并且，如上文所述，乳液法PVC与增塑剂、稳定剂的混炼加工性是个问题，粉末颗粒形状，尤其是多孔性也成问题。关于多孔性，悬浮聚合法所获得的孔隙率更大，在加工性能上是优秀的。由于悬浮聚合的成本低廉及在品质上的有利性，以目前来说，只有可以采用特殊加工法的糊状树脂等，尚在采用乳液聚合法，而且糊状树脂也有从乳液聚合向悬

浮聚合方面接近的动向,为了要获得细微粒子,也可以采用那种使用机械式均化器的方法<sup>[8]</sup>。

溶液聚合法现在似乎还被应用于特殊涂料用PVC等的制造,这种方法使用溶剂因而成本高,分子量不易增大。并且在工艺上增加从溶剂中分离聚合物以及溶剂回收等工序,复杂的工序对于PVC显然是不利的。

本体聚合法的工艺过程最简单,而且没有杂质混入的可能性,它是法国Pechiney-Saint-Gobain公司所开发的方法,但直到前不久,由于聚合物的颗粒形状与悬浮聚合的颗粒不同,在加工阶段上存在问题,并不怎样受到注意。最近Saint-Gobain公司已开发二段式本体聚合法。根据这种方法所得的颗粒形状与悬浮聚合法的颗粒并无不同,而且具有本体聚合的独特的优良性能,于是全世界的目光似乎迅速地集中在这种新改进的制造方法上面。

即使这种新工艺已告完成,在美国,为了大量生产而采用的、历史悠久的悬浮聚合法,从工艺来说还是相当简单实惠的,制造成本也低廉,它始终能够适合PVC的加工方法和制品性质,况且今后的加工法本身,正在按照适应悬浮聚合法所生成的粉状PVC的形式发展起来,在目前这样的时间和条件下,作为PVC的制造工艺来说,悬浮聚合法大概仍旧是主要的方法。

## 2. 氯乙烯的聚合反应

氯乙烯的聚合反应,根据悬浮、乳液、溶液聚合等各种聚合方法,所用的引发剂既有不同,聚合反应机理也各不相同,本文中说明的,系以工业上最广泛进行的悬浮聚合反应为限。因为悬浮聚合被理解为,在水介质中的单体颗粒内进行的本体聚合反应,所以各种聚合法反应过程的整个情况尽管不同,而就

原理上而论,可以认为它是与本体聚合相同的。

### 单体

作为氯乙烯单体来说,99.9%以上的强度是必要的,对于盐酸、醛类、丙酮、铁等杂质的规格要求,系在若干ppm的量级以下。并且氧的存在有生成过氧化物的危险,所以必须充分注意,不得听任氧气混入单体。

单体纯度不佳时,反应速度就减缓,聚合度也无法提高,导致有色的聚合物的生成,因而聚合物的物理性质低劣。

### 颗粒的形状

在悬浮聚合中的单体分散粒子的生成机理,根据 Winslow 等<sup>[9]</sup>的设想,如图2所示。不稳定单体的油滴在水中被机械搅拌的剪切力所撕碎,依靠表面张力分散成为细小粒子。分散的粒子有再度聚集的倾向,而分散和聚集两者形成动态的平衡关系。为了防止聚集,便添加分散剂,作为保护胶体而使分散粒子稳定起来,但某种程度的聚集状态也是必要的,这种微妙的条件

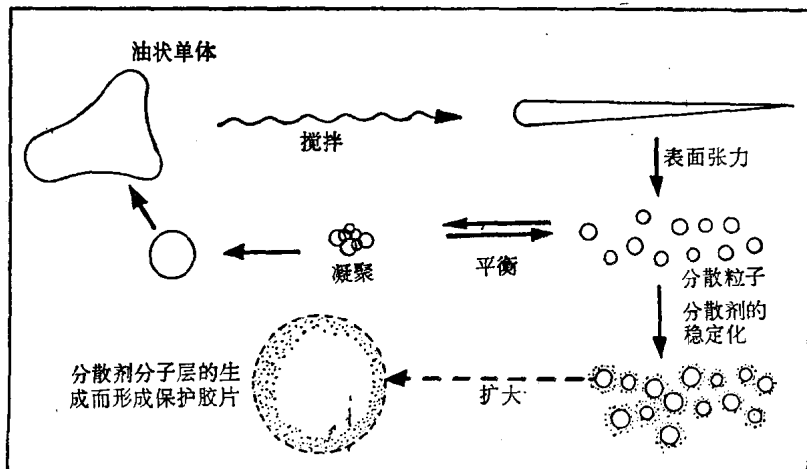


图2 在悬浮聚合中的分散机理

决定了PVC粉末粒子的多孔性等形状。在悬浮聚合过程中,聚合物溶解于单体中的场合,例如苯乙烯的场合,可以获得均匀而美观的、玻璃状细小颗粒,而象氯乙烯那样的场合,也就是聚合物在单体中有一些溶胀,几乎并不溶解,随着聚合的进行而析出的场合,则所生成的是形状不规则、白色的颗粒。

由于PVC与增塑剂、稳定剂等的混炼加工性是重要的,所以颗粒形状就成为最重要的品质标准。关于PVC在悬浮聚合中的颗粒形状问题,渡边<sup>[10]</sup>曾著文详细予以阐述。在很大程度上能够支配PVC颗粒形状的因素是分散剂和搅拌,因而两者都成为PVC悬浮聚合的要点。

PVC的颗粒形状,通过粒子直径、粒度分布,表观比重、显微镜照相等而被表现出来,其中表观比重揭示与加工性有深切关系的多孔性,所以颇为重要。

#### 分散剂

作为分散剂使用的有如类高分子物质,就是明胶、淀粉、甲基纤维素、顺式丁烯二酐共聚物和聚乙烯醇等,其中聚乙烯醇似乎是经常使用的主要的分散剂。在使用聚乙烯醇的场合,其皂化度和聚合度均影响到颗粒直径和粒度分布,残存醋酸基剩留下来,聚合度越高,颗粒就显得越发均匀而细小<sup>[10]</sup>。此外也有合并使用明胶和其他分散剂的情况。这些分散剂的选择和使用量的决定是悬浮聚合的要点。

#### 聚合反应速度

PVC的聚合配方和聚合条件的例子,如表3所示<sup>[11]</sup>。并且在图3中揭示PVC悬浮聚合的时间和瞬时反应速度、聚合率、压力之间的关系<sup>[8]</sup>。反应速度并不均衡,大约25%在最后1小时内进行反应,大约50%在结束的3小时内进行反应。因此,到了反应快结束时,反应热的峰值才会出现,反应热的去除

表 3. PVC 的聚合配方和聚合条件<sup>[11]</sup>  
(在聚合度 1,000 的场合)

配 方	氯乙烯	4,000 公斤	100 份
	软水	8,000 公斤	200 份
	过氧化十二烷酰 (LPO)	3.5 公斤	0.088 份
	聚乙烯醇 (PVA)	3.6 公斤	0.090 份
	明胶	0.3 公斤	0.0075 份
聚合条件	温度	55.5°C	
	反应时间	12~14 小时	
	压力	8.5 公斤/厘米 <sup>2</sup>	
	搅拌动力	30~40 马力	
聚合得率	PVC	3,600~3,750 公斤	90~94%
	单体回收量	150~300 公斤	3.8~7.5%

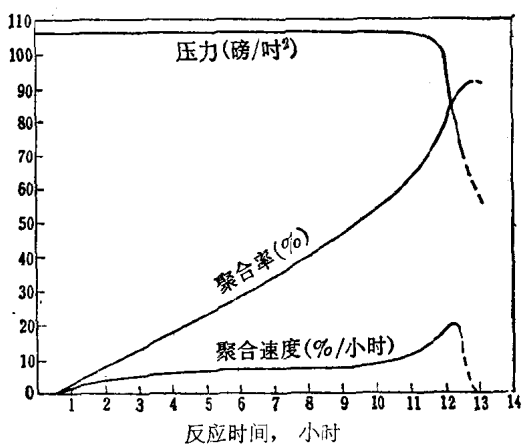


图 3 反应时间与聚合速度、聚合率、压力的关系<sup>[8]</sup>

是一个问题。另一方面在反应的初期，必须加热。压力几乎是恒定的，但在聚合率达到 80% 以上时，压力便迅速降低。这就是说，一直到 70% 为止，分散粒子中有单体相和 PVC 相，二相同时存在，到了接近 80% 时，变得只有 PVC 一相，而单体对聚合物起溶胀的作用，这时反应器中的气相单体便凝缩起来进入分散粒子中。因此，压力便降低<sup>[12]</sup>。

并且从分散粒子中不再有单体相存在的 70~80% 聚合率左右开始，就可以观察到反应速度的自动加速效应。这种自动加速作用可以作如下的解释，就是因为在 PVC 相的活性点，因在固相中难于活动，终止反应的机会就减少的缘故，而且因为链转移反应的机会也减少，在这时间和条件下得以生成高分子量 PVC 也得到说明<sup>[13]</sup>。

在没有加速作用的初期中，反应速度与催化剂浓度的 1/2 次方成正比，与单体浓度的 1 次方成正比<sup>[14]</sup>。

$$R = -\frac{d[M]}{dt} = K[I]^{1/2}[M]$$

#### 引发剂

作为 PVC 的悬浮聚合引发剂来说，危险性小而对于物理性质的影响也小的 LPO (过氧化月桂酰) 很早就被采用，而非过氧化物的 ABIN (偶氮二异丁腈) 也被使用得相当广泛。可是，对于高反应速度的引发剂的要求逐渐迫切起来，于是 1964 年以后 IPP (过氧化二碳酸二异丙酯) 的使用似乎流行起来了。因为 IPP 虽没有冲击和震动的危险性，但热稳定性却是低劣的，所以必须在冰点以下进行处理。

LPO 和 IPP 的反应速度比较，如图 4 所示<sup>[12]</sup>。在 50°C 下 IPP 反应速度大 2 倍。可是，以单独使用 IPP 来说，在聚合率未被提高时，丧失效力的情况时有发生，以 LPO 来说，则在反



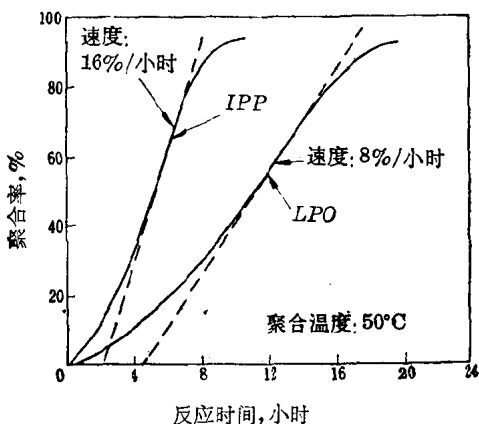


图4 LPO 和 IPP 的反应速度比较

应快结束时, 反应速度增大, 所以可以认为, 合并使用 IPP 和 LPO 这个措施, 也是使整个聚合反应的速度变得更加恒定而且时间也能缩短的方法(图5)<sup>[15]</sup>。

此外, BPP (叔丁基过氧化特戊酸)、ABVN (偶氮二异庚腈)等都是新近使用的引发剂。一力<sup>[16]</sup> 指出的 PVC 聚合用各

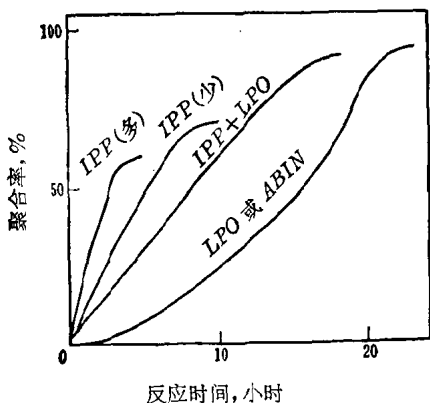


图5 催化剂的特性和并用效果