

PVC

聚氯乙烯



美国聚氯乙烯工业技术进展及牌号

1989

化学工业部 锦西化工研究院

聚氯乙烯

(内部发行)
一九八九年四月

编辑出版：化学工业部锦西化工研究院

《聚氯乙烯》编辑部

地址：辽宁省锦西市

印刷：绥中印刷厂

定价：30元

TQ3
29

总 目 录

第 一 辑

前言

一、美国聚氯乙烯工业的基本状况.....	(1)
二、美国聚氯乙烯工业是怎样发展起来的.....	(5)
〈一〉美国聚氯乙烯工业的起萌.....	(5)
〈二〉五十年代聚合方法的改进和软制品的发展.....	(6)
〈三〉六十年代聚氯乙烯生产原料路线的变迁和硬制品的开发.....	(7)
〈四〉七十年代聚氯乙烯工业的重大变革和硬质建材的迅速发展.....	(9)
〈五〉八十年代美国聚氯乙烯工业的稳步发展和进一步开发硬质卫生级包装材料 的巨大市场.....	(14)
三、美国聚氯乙烯树脂的生产工艺特点.....	(17)
〈一〉悬浮聚合工艺的发展.....	(20)
1. 引发剂的选择.....	(21)
2. 缓冲剂的使用.....	(21)
3. 倒加料、.....	(21)
4. 聚合釜的结构.....	(22)
5. 美国20万吨聚氯乙烯悬浮聚合工艺流程.....	(23)
〈二〉氯乙烯本体聚合工艺的发展.....	(28)
1. 氯乙烯本体聚合方法.....	(28)
2. 美国典型的本体聚合法制聚氯乙烯工艺流程.....	(28)
〈三〉乳液聚合和微悬浮聚合法生产分散型聚氯乙烯树脂.....	(30)
1. 美国典型乳液聚合法制聚氯乙烯工艺流程.....	(33)
2. 美国微悬浮聚合法制聚氯乙烯工艺流程.....	(34)
〈四〉生产工艺的经济效益对比.....	(38)
四、美国聚氯乙烯加工应用情况.....	(39)
〈一〉聚氯乙烯制品的加工方法.....	(39)
1. 通用树脂加工.....	(39)
2. 硬树脂加工.....	(40)
3. 分散型树脂的加工.....	(40)
〈二〉聚氯乙烯专用料的配制.....	(41)
1. 增塑剂.....	(41)
2. 稳定剂.....	(41)
3. 抗冲击改性剂.....	(43)
4. 紫外线稳定剂.....	(43)

5. 抗氧化剂.....	(47)
6. 阻燃剂.....	(48)
五、美国主要聚氯乙烯公司.....	(53)
<一>美国 B. F. 古德里奇公司.....	(53)
1. 公司概况.....	(53)
2. 公司经营情况.....	(55)
3. 聚氯乙烯新技术发展情况.....	(55)
(1) B. F. 古德里奇公司球形聚氯乙烯树脂技术.....	(55)
(2) 新型玻璃纤维增强的聚氯乙烯专用料.....	(57)
<二>美国西方石油公司.....	(59)
1. 公司概况.....	(59)
2. 西方石油公司聚氯乙烯工艺技术的发展.....	(61)
3. 美国西方石油公司聚氯乙烯工艺水平和流程特点.....	(62)
(1) 悬浮聚氯乙烯均聚物生产技术.....	(62)
(2) 氯乙烯/醋酸乙烯悬浮共聚物生产技术.....	(65)
(3) 分散型树脂技术.....	(66)
(4) 聚氯乙烯瓶复合料技术.....	(67)
4. 美国西方石油公司新型高假比重球形聚氯乙烯树脂技术.....	(69)
<三>气体产品和化学品公司.....	(72)
1. 公司概况.....	(72)
2. 公司经营情况.....	(74)
3. 美国气体产品和化学品公司聚氯乙烯技术发展状况.....	(74)
(1) 亚硒酸防粘法.....	(74)
(2) 碱金属氢氧化合物防粘法.....	(75)
<四>美国固特异轮胎和橡胶公司.....	(75)
1. 公司概况.....	(75)
2. 美国固特异公司聚氯乙烯新技术.....	(76)
(1) 氯乙烯聚合使用的新型链转移剂.....	(76)
(2) 在聚合介质中添加 T _g 抑制剂除去聚氯乙烯树脂中的残留氯乙烯.....	(76)
(3) 采用新型辐射法脱除氯乙烯单体.....	(77)
结束语.....	(78)
附录 I、美国聚氯乙烯产品国家标准和企业标准.....	(80)
国家标准	
<1> G、P、型通用树脂标准.....	(80)
<2> D型分散型树脂标准.....	(80)
<3> ASTM D2471—81 氯乙烯树脂分级表规格.....	(81)
<4> 美国聚氯乙烯绝缘材料标准.....	(82)
<5> 美国聚氯乙烯电线电缆绝缘材料标准.....	(83)

企业标准

<1>美国古德里奇公司乳液法聚氯乙烯	(84)
<2>美国古德里奇公司掺混树脂规格	(84)
<3>美国古德里奇公司聚氯乙烯电线、电缆绝缘材料Geon典型特性	(87)
<4>美国联合碳化物公司企业氯一醋二元,三元共聚物标准	(88)
<5>美国西方化学公司乙烯基分散型树脂规格	(89)
<6>美国西方化学公司乙烯基悬浮共聚物树脂	(91)
<7>美国西方化学公司氯乙烯悬浮均聚物和本体均聚物树脂规格	(92)
<8>美国西方化学公司吹塑瓶粒料标准	(94)
附录 II 美国聚氯乙烯树脂和专用料部分厂家牌号	(98)
<1>美国Alpha化学和塑料公司	(98)
<2>美国Colorite塑料公司	(101)
<3>美国Comalloy公司	(102)
<4>美国Ocidental石油公司	(103)
<5>美国Georgia Gulf公司	(106)
<6>美国B、F Goodrich公司	(107)
<7>美国Goodyear公司	(112)
<8>美国Pantasote公司	(113)
<9>美国Vusta公司	(114)
<10>美国Barden化学公司	(114)
附录 III、美国部分聚氯乙烯公司10年来公布的专利技术目录	(115)
<一>美国B.F.古德里奇公司	(115)
<二>美国西方石油公司	(122)
<三>美国气体产品和化学品公司	(124)
<四>美国固特异轮胎和橡胶公司	(125)
参考文献	(126)

第二辑

一、美国聚氯乙烯工业技术进展.....	(128)
(一) 概述.....	(128)
1、原料路线.....	(128)
2、PVC生产能力.....	(129)
3、制品应用趋向与产业结构变化.....	(130)
(二) 生产技术发展.....	(131)
1、助剂.....	(131)
2、防粘技术进展.....	(134)
3、设备装置换代.....	(135)
4、自动化控制应用.....	(136)
(三) 不同时期的产品特点.....	(136)
(四) 新动向及发展趋势.....	(139)
(五) 结束语.....	(141)
参考文献.....	(141)
二、国外聚氯乙烯产品牌号及应用分析.....	(143)
三、国外PVC共聚物品种, 牌号及用途分析.....	(219)

美国及其主要聚氯乙烯公司

前言

在世界聚氯乙烯工业中,美国的聚氯乙烯生产能力和实际产量都是居首位的,其树脂生产工艺和制品加工技术代表了当今世界聚氯乙烯工业最先进的水平,而且产品应用领域宽,品种开发快,在世界发达国家的聚氯乙烯工业中是比较典型的。

通过调查美国聚氯乙烯工业和有代表性的大型聚氯乙烯生产厂家的发展过程,生产工艺特点,新技术开发,加工应用概况,使我们能够更好的学习国外发展聚氯乙烯工业的经验,及时掌握八十年代国外聚氯乙烯生产技术水平和新产品开发动向,找出国内外聚氯乙烯工业的主要差距,对于国内开发新产品,不断提高产品质量,降低产品成本,增加经济效益,进一步打开聚氯乙烯产品的应用领域,提高聚氯乙烯产品的专用化,市场化水平,增加产品在国内外各行业中的竞争地位,促进聚氯乙烯工业大发展都具有十分重要的意义。

本文对美国聚氯乙烯工业的发展史进行了调查,叙述了各个不同时期美国聚氯乙烯工业的发展状况和在不同市场条件下的技术经济对策;重点总结了美国及其主要聚氯乙烯生产厂家的聚合工艺特点和新产品开发情况;对美国专用料的配料加工技术,加工配方,助剂使用和发展状况作了有选择的概述。

在附录中,本文搜集了美国聚氯乙烯产品标准和部分企业标准,摘录了1985~1987年美国部分厂家的聚氯乙烯牌号,以及美国部分聚氯乙烯公司10年来公布的专利技术目录。力图通过本调研对美国聚氯乙烯工业技术、经济、市场情况有一个比较全面的了解。

一、美国聚氯乙烯工业的基本状况

近年来,美国聚氯乙烯工业在一系列重大技术改造和企业调整以后,进入稳定发展阶段。1986年生产能力达374万吨,开工率84.2%,产量329.1万吨,年销售额326.6万吨,在美国聚氯乙烯生产和消费史上达到历史最高水平⁽¹⁾。

目前,美国有大型聚氯乙烯生产厂家十三个,生产能力最大的是美国B、F古德里奇公司,年生产能力达100万吨,尤其在石油价格下跌以后,给美国聚氯乙烯生产也带来了活力,使部分厂家生产能力也有所增加,增长最快的是美国西方化学公司,该公司1987年生产能力比1986年增加110%。在美国聚氯乙烯生产厂家中,从第8位越居第2位。1987年美国聚氯乙烯的有效生产能力将比1986年增长3.4%,产量估计可达346.3万吨。

表(1) 美国1987年主要聚氯乙烯生产厂家生产能力⁽²⁾单位:万吨

	生产能力		
	悬浮型	分散型	共计
B.F Goodrich (B.F古德里奇公司)	62.2	7.9	70.1
Occidental (西方化学公司)	61.7	7.3	69.0
Formosa (台湾塑料公司)	43.2	3.9	47.1
Shintech (信特克公司)	45.4	—	45.4
Georgia Gulf (佐治亚太平洋公司)	36.3	2.3	38.6
Vista (维斯塔公司)	32.5	—	32.5
Borden	27.5	2.5	30.0

(波登化学公司)			
Air Product (气体产品公司)	22.7	—	22.7
Certain Teed (塞泰恩蒂德公司)	10.0	—	10.0
Union Carbide (美国联合碳化物公司)	6.4	—	6.4
Vygen (维根公司)	5.7	—	5.7
Goodyear (固特异轮胎和橡胶公司)	—	5.2	5.2
Keysor—Century (凯译森图里公司)	2.7	—	2.7
	356.3	29.1	385.4

美国聚氯乙烯生产厂家生产聚氯乙烯均聚物和共聚物的主要方法有五种，其生产树脂的比例是：

悬浮聚合法	75%
乳液聚合法	12%
本体聚合法	10%
微悬浮聚合法	2%
溶液聚合法	<1%

表(2) 美国1984~1986年聚氯乙烯树脂生产结构

单位：万吨^[3]

年代	悬浮均聚树脂	悬浮共聚树脂	分散型树脂	共计
1984	275.4	13.2	18.0	306.6
1985	278.6	11.6	17.0	307.2
1986	302.4	8.9	17.7	329.1

生产的通用分散型树脂特性粘度0.81~1.17, K值62~74; 分散型涂层用树脂, 特性粘度1.14~1.27, K值74~78; 乳液法氯醋共聚树脂的特性粘度1.08, K值72。

用悬浮法生产的树脂品种齐全, 生产出超高分子量的高聚合度树脂, 和超低分子量的低聚合度聚氯乙烯树脂, 特性粘度0.52~1.33, K值46~81, 可以用于制作具有弹性的软制品和一些硬制品。

生产的本体聚合法树脂其特性粘度为0.65~0.80, K值55~62。

从美国聚氯乙烯生产厂家的技术发展上看, 其重点仍然是在继续解决氯乙烯毒性问题, 主要厂家仍然在进行防粘釜研究, 发表的专利也比较多, 力图彻底解决粘釜问题, 实现最大限度的抑制氯乙烯的暴露, 减少氯乙烯在空气和水源中的排放, 并正在解决聚氯乙烯建材的毒性问题, 减少聚氯乙烯建材在燃烧时放出的有毒性烟雾。

另外, 美国聚氯乙烯生产厂家针对制品性能要求, 生产出更易于加工的树脂, 在聚合工艺研究方面将重点放在复合体系新配方上, 生产适各种用途的高、低型号及特殊用途的专用树脂。例如最近推出的高假比重球形聚氯乙烯树脂, 假比重0.62克/毫升, 树脂中约有80%的粒子为球形, 直径大于105微米, 最大可做到400微米。该树脂主要用来制作大口径管材, 建材, 树脂可在高速下加工, 而且改善了加工条件, 制品耐冲击强度高^[4]。

在分散型树脂生产中, 采用了HYBRID技术生产出HYBRID 6472糊树脂和6478型通用树脂^[5]。

从设备上来看, 近年来, 美国聚氯乙烯生产设备正在进行高度自动化, 多功能化, 高性能化, 省能化和省力化的改造。由于美国生产厂家普遍采用了大型聚合釜工艺, 所以工艺控制的重要性更加突出, 不少生产厂工艺过程已全部实现了计算机数控化, 少数还没有实现数控化的厂家正在进行设备改造, 以便迅速实现用计算机控制工艺流程, 提高生产效率和产品质量。另外, 在树脂后处理中采用了沉降或连续浆料离心设备, 离心机最大生产能力可达20吨/小时, 干燥采用气流—沸腾二段干燥, 并逐步向内装加热管型沸腾床一段干燥发展, 并且采用了新型电磁振动筛, 和机械自动化包装和码垛系统

等〔6〕。

在生产方面,美国聚氯乙烯生产厂生产的树脂以硬树脂为主,占总销售额的55%。多数厂家备有共混料生产线,将树脂进一步加工成各种用途的,更易于加工的复合料,品种也更加多样化,专用化,系列化。例如,美国Georgia-Gulf(佐治亚太平洋)公司在1986年推出了可用于注塑的聚氯乙烯/苯乙烯合金,产品在90℃不变形,性能优于该公司传统的2230型耐热合金,而且比老产品增加效益25%,可用于计算机零件和电器配件。Monsanto Europe(孟山都欧洲公司)公司也同时推出了由苯乙烯-马来酐和叫作Cadon 330的成份组成的共聚物聚氯乙烯耐热改性剂,该改性剂与聚氯乙烯相容性良好,制品可在75.5~99℃使用。Vista(维斯塔公司), Shintech Inc.(信特克公司)在刚刚完成设备的现代化改造后,计划在短期内将本公司的共混专用料打入市场。一些公司还推出了医用卫生级聚氯乙烯复合料,如医用高抗冲聚氯乙烯合金〔7〕;纤维增强的抗冲,耐候聚氯乙烯合金,耐化学品的聚氯乙烯合金,各种鞋料〔8〕,用于电缆电线的聚氯乙烯合金等〔9〕,品种繁多,并且这些合金或增强料正在以每年12%的速度递增。

在聚氯乙烯消耗方面,根据1986年的报道,其消费方式如下:

表(3) 美国聚氯乙烯消耗比例

用途	百分比
建筑材料	62%
电子电气	15%
包装	8%
消费品	8%
运输	2%
其它	5%

其中在建材方面使用最广泛的是聚氯乙烯管材,包括供水管、污水管、电缆和电线导线管,泄水管,废水和通风管,煤气管,农业和草皮浇水管。在供水管方面,聚氯乙烯

管已占市场销售总量的50%以上,而且在聚氯乙烯管的消费中占比例最大,估计城市水管用聚氯乙烯还会有所增加。另外,聚氯乙烯污水管近几年增加迅猛,在聚氯乙烯管中消耗量占第二位。主要用于下水道,废水排放系统等。在美国市场上,通风管和农用灌溉管的消费量也有50%左右使用了聚氯乙烯管。

在聚氯乙烯披迭板,窗和窗型材及构件中聚氯乙烯披迭板的用量最大,价格与铝制披迭板相近,用于旧房屋的修缮和新建筑的装修。1986年,聚氯乙烯窗的消费量已占建材用聚氯乙烯的11%,仍以聚氯乙烯包覆外层的木骨架聚氯乙烯窗为主,约占57%,全塑窗目前也有了较快的发展,约占43%,86年仅聚氯乙烯窗一项就消耗树脂9.5万吨。其它异型材包括门塞缝片,硬阻风雨条等,其中也包括一些屋檐水槽和硬薄板型材,如百叶窗,瓦楞板,遮雨板等。

地板材料近年来也有了新的发展,生产出表面涂敷聚氯乙烯,用浸了聚氯乙烯的毡料为底层和中间层(有的中间层使用聚酯纤维骨架的聚氨酯泡沫材料)制成层压复合地板革。

在建筑构件方面,聚氯乙烯墙壁纸在美国市场销路很好,增长幅度也较大,目前这类产品2/3是用压延法生产,其它采用分散型树脂涂敷制造。另外,使用碎木片挤压的胶合板或使用石膏板与硬或软聚氯乙烯薄膜层压制成的护墙板销售量日益增加。这些产品一部分用于护墙板,还可用于家俱和其它扬声器箱子和游览车内的装饰。

聚氯乙烯板材在建筑方面的应用也是比较普遍的,包括为游泳池,水沉淀池及畜水池衬里等;制造拱底、工业管道、罩壳和一些硬聚氯乙烯构件。

聚氯乙烯在电子、电气方面的应用主要是用来制作低压电线电缆,其中建筑用电线

占相当一大部分。聚氯乙烯套层用于1~5千伏低压电网明布电缆以及10~35千伏动力地下电缆护套。电线电缆用聚氯乙烯树脂比压延加工使用的树脂分子量稍高一些，作为通用树脂出售，电线电缆厂在这方面使用大量的粒材和树脂。聚氯乙烯在电气方面的其它用途包括电源接线盒、外插销、电线连接器，电子计算机橱、电器配件和外壳等。

聚氯乙烯包装材料品种繁多，发展较快。品种包括各种硬聚氯乙烯包装食品盒，快餐盒、饮料瓶，罐头瓶，医用和化妆品瓶等，还包括各种瓶体和瓶盖，罩、盒等，而且正向酒类，奶类和冷藏蔬菜包装方面发展。

其它应用包括挤出的或吹塑的软透明肉类包装用“拉伸薄膜”，用于粗包装，硬制品包装，肉类加工包装，压缩包装的硬质片材，糖果包装用膜；糖果、贺年片托盘以及消费品的封装等。

聚氯乙烯消费品主要包括外衣，儿童衬裤、行李袋、雨衣、雨鞋，桌布、儿童玩具，运动及娱乐用品、图书装订、信用卡、胶带、标签、园艺软管、医用管、血袋、溶液袋和其它医疗及健身用品等。

聚氯乙烯家用陈设品包括聚氯乙烯家具及装饰品、浴室窗帘、台布、座垫、充水床板、浴室间壁、门帘、贴墙纸和地毯背材等。这些产品目前大都采用压延涂层的织物制作而成，很少用分散涂层的织物和薄膜制作。聚氯乙烯家具一般采用挤出型材粘结组装成型。

聚氯乙烯在运输工具方面的应用包括小客车座位和以聚氯乙烯压延涂层的织物为基本材料的内部装璜；卡车、公共汽车和其它交通运输工具（越野车、履带式雪上汽车）的座位，汽车地毯，汽车顶部和外部装璜，缓冲带，缓冲档板和窗户卷扬器和仪器旋钮等。

聚氯乙烯在其它方面的消耗包括船舶，

工业，军事和农业设备用涂料和粘结剂，涂层织物和片材表面涂饰和印色，以及仿皮革制品，层压材料，覆盖农膜，园艺暖房和各种农用管材，配件^[10,11]。

1986年，美国共消耗聚氯乙烯327万吨，比1985年上升7%。但由于进口树脂减少35%，再加上美国聚氯乙烯工业的改组造成原料供应混乱，使86年美国国内树脂供应紧张，而且87年以来这种情况仍在持续。

在聚氯乙烯价格方面，由于1986年石油价格下跌，每公斤石油价格下降到平均11美分，比1985年降低46%，使聚氯乙烯生产成本大幅度下降，而1986年美国聚氯乙烯价格却基本与1985年持平，略有降低，每公斤树脂市场价格（通用、管材级）在63.8~70.5美分左右，这使得美国聚氯乙烯树脂生产厂家得到了比较多的实惠。据报道，1987年以来，美国聚氯乙烯树脂价格在1986年水平上仍在上涨^[12]。

另外，近年来美国聚氯乙烯工业和其它化学品工业一样，进行了一系列旨在提高效益的结构调整，其中包括减少雇员，提高生产效率，降低单耗，增加投资和开展科研工作等一系列措施。为追求生产效率，关闭了过时的工厂。同时，在聚氯乙烯工业中发生了一系列改组，一些实力薄弱的，生产效率低的工厂被淘汰。

1986年，西方化学公司买下了田那科公司（Tenneco Co.）的聚氯乙烯和复合材料工厂，一越成为北美聚氯乙烯生产厂家中第二个最大的生产厂。B.F古德里奇公司买下了Novacor（诺瓦康公司）公司在加拿大的9.99万吨/年的本体聚合设备，扩大了该公司在加拿大的生产能力，使它在加拿大的聚氯乙烯工厂在聚氯乙烯原料供应方面占据了支配地位。

同时，在改组中美国也出现了一个新的聚氯乙烯树脂供应厂家，叫作Vygen Corp

(维根公司)，该公司重新开始使用在Ashtadula OH的，原属于美国通用轮胎和橡胶公司的5.68万吨/年的悬浮聚氯乙烯生产设备，生产出特殊低分子量级，并能吸收大量增塑剂和其它添加剂的多孔聚氯乙烯共聚物。同时，美国固特异轮胎和橡胶公司在原有生产能力基础上又增加了681吨/年悬浮聚氯乙烯生产设备，使美国聚氯乙烯工业生产能力出现前所未有的高度集中，生产效率有了显著的提高，同时产品的品种开发和市场的竞争也越发活跃了^[13]。

综上所述，进入86年以来，美国聚氯乙烯工业经过一系列调整以后，在主要生产厂完成了设备更新改造，提高了产品质量，增加了产品品种，扩大了应用领域，使美国聚氯乙烯行业出现了近年来少有的好形势。

但是，目前美国聚氯乙烯工业也面临一些难题和挑战，例如美国聚氯乙烯生产原料紧张，到目前为止，国内氯乙烯生产能力只有404万吨，产量最高可达390万吨，按94%开工率计算，最多可生产氯乙烯380.9万吨，与1986年持平。根据美国聚氯乙烯增加生产的幅度，估计87年氯乙烯将供应紧张，树脂产量不会有大幅度增加，然而市场消耗量的提高会使美国聚氯乙烯树脂更加供不应求^[14]。

据美国古德里奇公司报导，1988年美国食品包装用聚氯乙烯将上升到年消耗27.24万吨；管材用聚氯乙烯在1989~1991年间，年需求量将达136.2万吨，到1990年美国聚氯乙烯的总需求量将达到354.12万吨，如果不增加新生产线，扩大氯乙烯的生产能力，美国聚氯乙烯树脂将更加紧张。

另外，解决聚氯乙烯建材的毒性问题也是目前美国聚氯乙烯工业的一个难题，这是对于美国聚氯乙烯产品中产量最大的产品提出的挑战，是决定聚氯乙烯建材生命的一件大事，抑制聚氯乙烯建材在燃烧时放出有毒

性烟雾是解决这一问题的关键。这些问题都是美国聚氯乙烯工业在今后几年中急待解决的。

二、美国聚氯乙烯工业是怎样发展起来的

美国聚氯乙烯工业经过将近50年的发展，今天已经成为世界上最大的聚氯乙烯产品生产国。从发展过程上看，具有工业化生产早，生产工艺先进，技术手段全面，生产能力增加迅猛以及设备更新换代快和应用领域宽等特点。虽然由于技术，原料和市场的某些原因，美国聚氯乙烯生产发生过暂时的停顿，但总的来看美国的聚氯乙烯生产的发展是快的，品种齐全，在建筑、汽车、电器、包装、家俱等领域中占有相当重要的位置，其开发新产品的经验值得我们很好的学习和借鉴。

<一>美国聚氯乙烯工业的起萌

美国聚氯乙烯的工业化生产始于20世纪30年代末期，和其它发达国家一样，首先开发了乳液法聚氯乙烯乳状液和树脂的生产，主要用来与三硝基磷酸酯或酞酸酯类增塑剂混合，代替当时供应紧张的天然胶制作一些软制品，如涂布制品，压延片材，薄膜和皮革代用品等。使用的设备在40年代初为13立方米的聚合釜，干燥系统采用两段气流干燥器^[15,16]。

在这一时期，美国一些公司也用乳液法开发了氯醋共聚物的生产，在当时，主要使用通用橡胶加工设备如模塑机，辊压机，压延机等设备将树脂制成各种片材、棒材、以及用来制作容器的表面涂层，例如包装啤酒，皂溶液，漂白液等容器的表面涂层和作为洋灰墙板的外层涂料等。

由于乳液法生产的聚氯乙烯树脂中含有相当数量价格较高的乳化剂，所以产品成本较高，而且由于乳液法树脂中含有杂质，电器性能差，限定了它的应用范围。

1942年到1945年间，美国又开发了悬浮法聚氯乙烯树脂的生产。悬浮工艺使用水作为传热和液体介质，使用助剂少，原料成本低，工艺简单，聚合后的树脂干燥设备投资少，可用简单的方法滤掉绝大部分水份，使树脂生产成本显著降低，其产品性能无论在耐化学性，耐腐蚀性，物理机械性能和在电器性能方面都优于乳液法树脂而受到生产厂家的重视，促进了美国聚氯乙烯产品的发展。

到1946年，美国聚氯乙烯树脂产量已占世界聚氯乙烯总产量80%，并有一些树脂出口英国^[17]。

表(4) 美国1939—1947年乙烯基树脂产量^(a)

单位：吨

年 代	1939	1945	1946	^(b) 1947
产 量	544.8	55388	65830	106690

(a) 乙烯基树脂包括聚氯乙烯，氯醋共聚物、聚乙烯醇、聚丙烯酸乙烯、聚偏氯乙烯树脂等。

(b) 估计数字

这一时期生产聚氯乙烯树脂的厂家主要是B、F、Goodrich公司和Behelite公司。

由于聚氯乙烯树脂优异的物化性能和应用领域的潜在市场，美国许多大化学公司对生产聚氯乙烯树脂产生了极大兴趣，认识到聚氯乙烯工业的光明前景，把聚氯乙烯的工业化生产称作1900年汽车工业化生产以来的第二个新的巨大市场。美国Goodyear Rubber公司在1946年底开始在Niagara Fall工厂生产聚氯乙烯树脂，年生产能力5448吨。Glenn Martin公司也建设了一套年生产能力11350吨的聚氯乙烯设备，并在1947年投产。

为了满足聚氯乙烯工业原料的需求，Dow Chemical公司，Mansanto Chem-

ical公司，Firstone Rubber Cyanemid公司先后扩大了氯乙烯单体产量，也促进了美国聚氯乙烯工业的发展。四十年代聚氯乙烯和氯醋共聚物的应用领域增长最快的是电线复层，铺地材料，片材和薄膜。

表(5) 1946~1950年美国乙烯基树脂消耗结构^[18]

单位：吸

消耗量 用途	年 代		
	1946	1949	1950
片材和薄膜	23644	73128.5	100788
粘合剂 (含树脂量)		5418.9	8172
处理织物和纸用树脂	5299.6	13380.7	19976
模塑和挤出的树脂 (含树脂量)	28080.9	37312.9	48124
其它应用 (含树脂量)	12295.6	7967.7	9534

<二>五十年代聚合方法的改进和软制品的发展

进入五十年代后，美国聚氯乙烯生产处于迅速发展的时期，悬浮聚合工艺已成为生产聚氯乙烯和氯醋共聚物的主要方法，进一步改进了树脂干燥系统，开始使用新的旋转鼓式干燥器，以适应大生产的要求。同时在这一时期，美国部分厂家也开发了微悬浮聚合工艺，生产糊树脂，其设备主要采用普通悬浮法聚合装置，干燥系统在当时使用了液体雾化的喷雾干燥器。这一时期，美国聚氯乙烯行业无论在树脂品种，还是在质量上都有了进一步提高，而且各厂家先后增加各自的生产设备，扩大了生产能力，到1960年，美国聚氯乙烯树脂总生产能力已达63.6万吨。

随着生产能力的扩大和产量的提高，产品价格也相应降低，刺激了制品加工业的发展，扩大了应用领域，只从1955年到1960年间树脂消耗量就增加了将近一倍，销售额达39.95万吨，在50年代发展最快的是软制

品, 增长幅度是惊人的。

在这一时期压延薄膜和片材得到了发展, 当时主要用来制作窗帘、厨房和浴室间壁, 床单、台布、雨衣, 室内外娱乐用品, 壁纸、工农业包装和其它层压制品。1955年该产品的消耗量占美国年聚氯乙烯总消耗量的16%, 到1960年, 该产品的消耗量上升到年消费量的24%, 等于1955年消耗量的2.6

倍。

由于聚氯乙烯产品的耐烧性和耐磨性优于橡胶制品, 所以在50年代, 聚氯乙烯铺地材料也得到了大发展。1955年美国铺地材料消耗的聚氯乙烯原料已占年总消耗量的11%, 到1960年, 消耗量上升到18%, 是1955年的3.4倍, 其发展速度是十分可观的〔19, 20, 21〕

表 (6) 50年代美国聚氯乙烯产量〔22〕

单位: 万吨

年 代	1953	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
产 量	19.7	18.0	23.93	28.9	31.28	29.8	41.09	42.49

表 (7) 50年代美国聚氯乙烯消耗量

(A) 50年代氯乙烯聚合物的主要消费市场

单位: 吨

用途	年 代	
	1955	1960
薄膜和片材	58112	94432
织物整理	24970	30418
纸处理	3620	5488
铺地材料	24970	71913.6
模塑和挤出制品	80812	129390
保护涂层	12258	18160
其它	20884	49032
共计消耗	225638	399520

(B) 1960年氯乙烯聚合物模塑挤出制品消耗量

单位: 吨

用 途	消 耗 量
唱片	20430
铸塑和弹性模塑制品	26332
型材	20884
电线涂层	40860
硬管、模制品	11350
浇水软管	6356
泡沫和海绵制品	1816
其它	1362
共计	129390

表 (8) 30~50年代美国国内聚氯乙烯价格

市场价: 美元/公斤

年 代	1934	1935	1937	1940	1942	1943	1944	1945	1946	1948	1950	1951	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960
价 格	1.72	1.30	1.23	1.15	1.06	0.97	0.86	0.77	0.73	0.75	0.79	0.84	0.82	0.77	0.70	0.66	0.52	0.52	0.45

<三>六十年代聚氯乙烯生产原料路线的变迁和硬制品的开发

在六十年代, 美国聚氯乙烯工业的发展进入了一个新时期。其主要标志之一是采用了新的原料路线。

在50年代以前, 美国生产聚氯乙烯的原料路线为乙炔法, 生产流程是采用乙炔和无水氯化氢在氯化汞存在下, 反应生成氯乙

烯, 然后聚合成聚氯乙烯树脂。由于乙炔原料价格较高, 而且供应紧张, 在1962年美国开发了乙烯氧氯化法。

氧氯化法采用比较便宜的乙烯作为原料, 采用氯化铜作为催化剂, 经氧氯化反应生成氯乙烯, 进而聚合成聚氯乙烯树脂。由于当时在美国乙烯价格每公斤不到乙炔价格的1/2, 所以, 氧氯化法生产的氯乙烯价格便

宜，使树脂价格也大大降低，每公斤树脂从1960年的44美分，1965年降到25美分，到1970年价格降到每公斤9.9美分，而且产品质量优于乙炔法生产的树脂。

乙烯氧氯化法的出现，使美国氯乙烯生产能力在70年达到181.6万吨，产量超过136.2万吨。氯乙烯的增产推动了聚氯乙烯产量的直线上升，从1960年到1970年间美国聚氯乙烯树脂产量增加了2.4倍，达143万吨^[23]。

表(9) 60年代美国聚氯乙烯产量和销售额
单位：万吨

年 代	产 量	销 售 额
1961	31.1	27.7
1962	37	33
1963	42.49	35.05
1964	47.13	40.77
1965	54.77	47
1966	63.7	54.07
1967	65.1	56.75
1968	74.68	71.32
1969	124.85	124.85
1970	143.01	138.47

与此同时，美国聚氯乙烯厂家也开发了一些新技术来提高聚氯乙烯树脂的质量。在60年代中期，美国开发了新的树脂运输系统叫“整批处理”系统，采用密闭贮存和散装槽车运输树脂的方法，减少了零包装，使树脂基本不与外界空气和粉尘接触，提高了树脂的质量。

在乳液法聚氯乙烯生产中采用了新的离心喷雾气流干燥器，降低了能耗，提高了树脂的质量。

1968年，美国几家大聚氯乙烯公司又引进了本体法聚氯乙烯生产工艺。该法称做不加水的聚氯乙烯生产方法，利用聚氯乙烯种子来生产出最终具有令人满意的颗粒形态的树脂，省掉了干燥步骤，使生产成本降低，但由于制备种子步骤带来的外加费用，使其与悬浮法的生产成本基本持平。该法的优越

性主要是生成的树脂颗粒均一，没有包封皮层，颗粒孔隙度均一以及树脂容易加工，制品透明度高等特点，其使用基本与悬浮法树脂相同。

表(10) 美国六十年代引进本体法聚合工艺的生产厂家^[24]

单位：万吨/年

公司名称	引进的工艺	生产能力	引进时间
Goodyear (固特异轮胎和橡胶公司)	Phone-Poulenc (罗纳-普伦克)	7.5	1968
Goodrich (B.F古德里奇公司)	Phone-Poulenc (罗纳-普伦克)	2.0	1968
Hooker (虎克公司)	Phone-Poulenc (罗纳-普伦克)	8.2	1967~1968
Certain Teed (塞泰恩蒂德公司)	Phone-Poulenc (罗纳-普伦克)		1972~1973

聚氯乙烯工业技术上的发展不但与树脂生产工艺有关，也涉及到各种添加剂的开发、生产设备的更新，以及市场需求等诸条件的复杂的相互作用。

60年代初，美国推出了新型的挤出机，并开发了热稳定剂的生产。这为美国聚氯乙烯硬制品的开发奠定了基础。

在那时，生产的硬制品只有硬聚氯乙烯遮蓬、管材、滑动窗框、导线管和木骨架的窗扇和窗框等。

到1965年，美国聚氯乙烯硬制品已初具规模，在建筑方面的硬质门，窗消耗聚氯乙烯约4540~4994吨，披叠板2724吨，百叶窗雨水系统达454吨。

硬质管材在当时已可以做到10.16~15.24厘米(直径)，消耗量达37228吨，其中包括排水管，农用灌溉系统，气体排放，工业管道等制品。而且开发了硬质包装硬瓶，用于洗涤液，漱口液和其它食品包装。

在1970年，美国聚氯乙烯硬制品的消耗

量已占总消耗量的22%以上，其消耗结构如下：

吹塑	24970吨
压延或挤出片材	
包装	27240吨
其它	24970吨
挤出	
建材	50848吨
管材	140740吨
罐，导管等	3632吨
管件	31780吨
共计	307812吨

在开发硬制品的同时，美国生产厂家在60年代中期也开始了聚氯乙烯合金和共混产品的生产。开发的品种是聚氯乙烯与丁腈橡胶，聚氯乙烯ABS的合金和共混产品。以丁腈橡胶为基干（70%）的共混产品在当时主要用来作军用战斗靴，（1965年生产约一万双，每双用聚氯乙烯0.454公斤），三角带，电缆护层等。以聚氯乙烯为基干的合金材料（PVC/ABS），通过合金化解决了聚氯乙烯的抗冲击强度问题，在当时用来制瓶、钻井房等产品。由于当时加工设备的局限，生产量还比较小，但是，聚氯乙烯合金的出现标志着美国聚氯乙烯制品的质量进入了一个新的水平。

表(11) 1970年美国聚氯乙烯和共聚物总消费量〔25〕

单位：万吨	
用途	消耗量
压延	
膜和片材	27.47
铺地材料	12.26
涂层	
铺地材料	3.6
纸和织物	3.86
保护层和粘结剂	3.86
挤出	
膜和片材	8.17
电线电缆	18.841
其它	22.7

模塑	
注塑和吹塑	7.04
塑料溶胶	5.45
唱片	6.36
其它国内应用	
口出	9.5
共计	138.47

〈四〉70年代聚氯乙烯工业的重大变革和硬质建材的迅速发展

70年代是美国聚氯乙烯工业实行一系列变革的重要时期，在工艺流程，工业设备及加工应用方面都有了一些新的突破。

在50年代和60年代，美国聚氯乙烯厂家多采用比较小型的聚合釜生产聚氯乙烯树脂，体积多为11米³的小釜。一个较大的厂家要有几十个这样的小釜同时进行生产，不但操作控制繁索，而且批次之间生产的树脂的差异也使树脂质量下降。

60年代末期，美国开始研制大型聚合釜，并在70年代得到了推广应用。大型聚合釜的应用，提高了设备的生产能力，减少了大量的辅助设施，降低了设备投资和生产成本，改进了产品质量。这一时期各厂家逐步采用了聚合釜容量为91米³~182米³，在70年代末，部分厂家还开始采用电子计算机控制聚合釜的工艺过程。

在1973年，当人们发现氯乙烯有致癌性以后，1976年美国职业安全及卫生管理局颁布了单体暴露标准，美国环境保护局也颁布了氯乙烯单体在空气中的排放标准。这使美国聚氯乙烯生产发生了根本的变化，许多厂家开始研究控制氯乙烯排放的一系列新技术。在70年代末期采用了添加剂法，涂层法防粘釜技术，以便减少聚合釜的粘壁物量，从而减少聚合釜的打盖次数，使氯乙烯单体在空气中的含量降低到最低限度。

为减少聚氯乙烯树脂中残留的氯乙烯单体含量，开发了悬浮树脂汽提工艺并增加了汽提塔设备，生产出无毒卫生级聚氯乙烯树

脂。在分散型树脂生产中，部分厂家采用了连续乳液法聚合工艺（西德赫尔斯公司技术），并在分散型树脂生产中，部分厂家采用了连续乳液法聚合工艺（西德赫尔斯公司技术），并在分散型树脂生产中使用了汽提工艺，实施了新的树脂的生产工艺流程，减少了氯乙烯单体的暴露，实现了密闭生产。

在这一时期，为了解决氯乙烯在空气中的排放问题，技术改造花费了大量的费用，各厂家的情况如下：

厂 家	技术改造费用 (万美元)
B.F Goodrich	
(古德里奇化学公司)	2800
Tenneco Chemical	
(田那科化学公司)	1500
Borden Chemical	
(波登化学有限公司)	1400
Robintech	
(罗宾技术公司)	1300
Diamond Shamroch	
(大祥化学公司)	1300
Conoco Chemical	
(康诺可化学公司)	1200
Firestone Plastics	
(火石塑料公司)	1100
Union Carbide	
(联合碳化物公司)	1100
Stauffer Chemical	
(斯道佛化学公司)	800
Air Products & Chemical	
(气体产品和化学品公司)	800
Goodyear Tire & Rubber	
(固特异轮胎和橡胶公司)	800
Hooker—Ruco	
(虎克—鲁柯公司)	700
General Tire and Rubber	
(通用轮胎和橡胶公司)	700
Ethyl	

(乙基公司)	600
Georgia—Pacific	
(佐治亚—太平洋公司)	600
Certain—Teed	
(塞泰恩蒂德公司)	500
Pantasate	
(潘塔索特有限公司)	400
Great American Chemical	
(大美洲化学公司)	300
Atlantic Tubing	
(大西洋管材和橡胶公司)	200
共计	18300

(注：美国环境保护局估计数字)

在这一时期，除上述改造费用外，新增控制设备的操作费用还增加了7000万美元。由于这些原因，这一时期美国聚氯乙烯生产也受到一些影响，1978和1979年，聚氯乙烯树脂减产20%，使美国聚氯乙烯产量增长速度放慢，市场聚氯乙烯树脂短缺，价格上涨7.3%，1980年美国通用聚氯乙烯价格上升到66.09美分/公斤。

在加工应用方面，70年代美国聚氯乙烯加工行业避开了氯乙烯毒性问题，重点发展了硬制品的生产，尤其聚氯乙烯建材较60年代有了大幅度增长。

70年代，面临美国建筑市场建筑材料和新建房屋大幅度涨价以及大量旧房屋急需维修改造的情况下，为聚氯乙烯建筑材料的发展开辟了广阔的市场。用聚氯乙烯硬质门窗、管材，披迭板，百叶窗代替木制和金属建材，降低了建材的加工成形费用，安装，维修保养费用、延长了使用寿命，抵消了聚氯乙烯和木制及金属材料的价格差，尤其聚氯乙烯建材颜色鲜艳，装饰性强、耐水，耐化学品性能好，并且构件不易变形，比木制建材延长寿命一倍以上、使被改造的旧房屋条件大为改善，比新建住宅节省了大量费用；新建房屋使用聚氯乙烯建材后，延长了

建筑的使用寿命。而且基本不需维修保养。1980年单硬质管材较1970年增加了6倍，硬质型材较70年增加了20倍，使建材市场发生了巨大变化。

聚氯乙烯应用领域的不断扩大，也给产品性能提出了新的要求。由于聚氯乙烯制品在耐冲击、耐候，耐低温脆变性能方面有缺陷，为了满足制品的不同需要，美国各大公司在七十年代普遍采用了化学改性和物理改性方法生产改性聚氯乙烯原料供应市场。

为简化改性聚氯乙烯的工艺，降低生产设备投资和生产成本，多数厂家在七十年代先后大规模开发了聚氯乙烯合金的生产，产量增长最快，品种最齐全的是美国通用电器公司。使用的改性剂多为ABS，MBS，MABS，ACR，CPE，和EVA。改性后的聚氯乙烯产品质量有了显著提高，进一步扩大了应用领域，提高了制品在特殊条件下的使用性能。

在这一时期，美国的聚氯乙烯加工设备也在不断更新，尤其双螺杆挤出机的问世使聚氯乙烯合金和改性产品的产量逐步提高，共混产品质量也有了改进，并将难以共混的原料制成了合金材料。在开发共混产品的同时双螺杆挤出机的品种也不断更新，生产能力也不断提高。在1970年双螺杆挤出机最大生产能力为181.6公斤/小时，到1980年双螺杆挤出机已向大型专业化发展，最大生产能力已达454公斤/小时，反之促进了美国聚氯乙烯合金和改性产品的发展，促进了聚氯乙烯原料品种的升级换代。

70年代后期，美国聚氯乙烯行业从原料生产到加工应用已经形成了一个比较完整的生产体系，比较大的聚氯乙烯原料生产厂家已达29个，中、小型厂家和加工厂繁多，据初步统计共有7500多个厂家从事树脂生产和加工，职工约45万人，行业生产总值约占美国国民生产总值的1/10以上。

表 (12) 70年代美国聚氯乙烯产量⁽²⁹⁾

		单位： 万吨									
年 代		1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
产 量		156.04	196.2	208.57	220.12	180	206.34	239.12	266.86	274.67	248.6

表 (13) 70年代美国聚氯乙烯销售额

		单位： 万吨									
年 代		1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
销 售 额		103	192.5	216.1	214.1	170.4	213.9	237.8	264.1	278	245.8

表 (14) 70年代美国聚氯乙烯年消耗量

		单位： 万吨							
年 代		1970	1975	1976	1977	1978	1979	1980	
消 耗 量		138.4	156.6	198	226.5	252.5	364	224	

表 (15) 70年代美国聚氯乙烯制品加工方式和消费市场²⁷