

937285

RMG

TU325.3  
2013K  
1990

# 聚氯乙烯

美国聚氯乙烯工业技术进展 (二)

325.3  
13K  
90

1990

化学工业部 锦西化工研究院

# 聚氯乙烯

(内部发行)

一九九〇年二月

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：10元

# 目 录

前言.....	(1)	3、耐候聚氯乙烯制品的加工配 料.....	(18)
一、美国及其主要聚氯乙烯工业公司 的基本状况.....	(1)	4、透明聚氯乙烯制品加工配料 的改进.....	(19)
二、美国氯乙烯单体合成和聚合工艺 技术的发展.....	(5)	四、从美国聚氯乙烯工业技术的发展 看国内聚氯乙烯工业的发展方向 .....	(21)
1、氯乙烯提纯新工艺.....	(6)	附录 I、美国1988~1989年市售的聚 氯乙烯树脂和复合材料新牌号 .....	(25)
2、生产疏松的高假比重球形聚 氯乙烯树脂的新工艺.....	(11)	附录 II、1987年美国部分大聚氯乙烯 工业公司发表的聚氯乙烯新 专利技术目录.....	(31)
3、使用水溶性含羧基聚合物的 盐类和表面活性剂涂敷聚合 釜的新防粘技术.....	(12)	附录 III、美国聚氯乙烯工业公司的产 品结构.....	(33)
4、生产无皮疏松型聚氯乙烯树 脂的新方法.....	(14)	附录 IV、美国部分大聚氯乙烯工业公 司1987年的经营情况.....	(39)
三、美国聚氯乙烯工业加工应用技术 的发展.....	(14)	参考文献.....	(40)
1、改进氯化聚氯乙烯的加工配 料.....	(16)		
2、改进氯化聚氯乙烯-聚碳酸 酯合金的加工配料.....	(17)		

## 前言

在世界聚氯乙烯工业中，美国聚氯乙烯工业技术一直处于领先地位。1987年以来，无论在生产能力、聚合工艺、树脂新品种开发和加工应用技术方面都获得了进一步发展。

1987年，在美国市场聚氯乙烯树脂紧缺的情况下，许多公司继续扩大工厂的生产能力，一些工厂增添了新的聚合釜，多数厂家通过恢复原已停产的旧设备，增加树脂生产能力，在对老设备进行改造后，生产高经济效益的新型树脂，满足市场的需求。由于生产能力的增长高于市场需求量的增长，1988年底，美国聚氯乙烯树脂市场转缓。

在新技术开发方面，美国聚氯乙烯生产厂家进一步改进了氧氯化法合成氯乙烯单体工艺，生产疏松的高假比重球形聚氯乙烯树脂工艺和防粘釜技术，生产出一系列耐热聚氯乙烯专用料。进一步打开了家用和建筑用耐热聚氯乙烯制品的潜在市场，开发了超高分子量聚氯乙烯树脂；改进了加工氯化聚氯乙烯树脂的加工工艺，提高了产品质量；尤其耐热聚氯乙烯专用料的开发，成为目前美国新技术开发的一个显著标志，并引起了各国生产厂家的重视。

本文根据国外最新报道，从国内能够搜集到的国外资料中，调查了美国聚氯乙烯工业和市场的基本状况，对单体合成、聚合生产技术和品种开发作了较详尽的剖析，总结了美国加工应用技术的发展和新配料技术，力图通过本调研比较全面的了解国外聚氯乙烯工业和技术的发展趋势，供大家参考。

### 一、美国及其主要聚氯乙烯工业公司的基本状况

1987年，美国聚氯乙烯生产能力达395.2万吨（8705百万磅），开工率平均约

92%，大聚氯乙烯公司开工率达94%；产量361.9万吨，比86年增10%；年销售量365.7万吨，比86年增8.7%。

1988年，美国聚氯乙烯生产能力比1987年增8%，达429.03万吨，开工率95%，产量372.28万吨，比87年增3%；年销售量377.86万吨，比87年增3.3%<sup>[1]</sup>。

目前，美国聚氯乙烯树脂和复合材料市场的供应厂家有92家，其中有16家聚氯乙烯工业公司从事悬浮或本体通用树脂的生产，生产氯乙烯共聚树脂的公司有10家，生产分散型和掺混树脂的公司有9家，生产聚氯乙烯溶液涂料树脂的公司有2家，生产氯化聚氯乙烯树脂的公司有9家，有57家公司生产软聚氯乙烯复合材料，有50家公司生产硬聚氯乙烯复合材料，有9家公司生产聚氯乙烯塑料溶液和有机胶供应市场（见附录V）。在这些公司中有大公司十三家，支配着70%的美国聚氯乙烯原料市场。在1987年，生产能力最大的仍是B. F古德里奇公司。

从美国生产的聚氯乙烯均聚和共聚树脂的情况看，目前仍以悬浮聚合法树脂为主占82%，本体法树脂占10%，乳液法和微悬浮聚合法占8%，（相对来说比较少量的溶液共聚物没有计入这些数字内）<sup>[2]</sup>。

从品种发展来看，美国一些大公司先后推出了许多高性能树脂，并生产出多种聚氯乙烯复合材料，仅从87年3月到88年6月就推出聚氯乙烯复合材料65种<sup>[3]</sup>。尤其耐热聚氯乙烯专用料得到了迅速发展，1986年推出的Georgio-Gulp HH 7160型注塑用聚氯乙烯/苯乙烯合金，在87年得到了迅速发展，这种将乙烯基聚合物与耐热聚合物组成的合金材料比普通聚氯乙烯材料热偏转温度提高了10℃，与使用耐热工程塑料相比成本下降20%~50%，现已广泛应用于电子器件，家用电器，电线装置和耐候护墙板等制品。另外，该公司还新研制出两种制作水瓶的，用

甲基锡稳定的聚氯乙烯复合料9210和9017。估计这种以聚氯乙烯为基干的多项聚合物体系的耐热合金的出现,在90年代将会使热塑树脂领域发生深刻的变化<sup>[1]</sup>。

另外,自87年以来,美国其它一些公司也推出了一些新型耐热聚氯乙烯专用料,如美国B.F古德里奇公司生产的Geon 87498,该产品具有良好的阻燃和加工性能,而且制品硬度特别高,主要用于制作耐热机械和器具外壳,Geon 87484耐热聚氯乙烯专用料,不仅具有良好的加工性能和注塑性,而且热变形温度达191°F。该公司推出的Geon 87533聚氯乙烯专用料,专门用于制作具有高偏转温度的器具和包装材料,如制作1.5升便携水瓶等。

B.F古德里奇公司的玻璃纤维增强聚氯乙烯复合料生产线,在1986年投产后,经过两年的工业应用,填充20%玻璃纤维的聚氯乙烯制品显示出较强的韧性、耐蠕变、耐疲劳和耐热膨胀性能,比普通聚氯乙烯材料提高强度80~100倍,现已广泛应用于水泵外壳,共挤出的建筑型材,如百叶窗、通风装置、窗框和窗台板等;该复合料是聚氯乙烯材料发展的重要领域之一,而且在很大程度上带有方向性,引起了生产厂家的重视。该公司正在扩大生产能力。

另外,据美国西方石油公司报道,该公司在1987年研制出一种高性能的超高分子量聚氯乙烯树脂,相对粘数4.0, K值100,它具有类似橡胶的耐油,耐高、低温强度,在改变制品韧性方面与高密度聚乙烯很相似,但加工难度更大。1988年这种树脂在北美开始生产,并推广开来。

另外,现在加拿大ESSO公司生产一种以超高分子量聚氯乙烯为主的树脂Esso 995, K值95,用于复合料的生产,这种树脂的特点是改进了制品的耐疲劳和抗撕裂性能。

有关氯乙烯毒性问题,美国B.F古德里奇公司已经开发出在燃烧时产生适度烟雾的聚氯乙烯建材;一些其它公司的研究结果也已证明聚氯乙烯产品有可能不释放出氯化氢。

从市场情况来看,1987年美国聚氯乙烯和复合料供应紧张,使聚氯乙烯原料成为抢手货。在1990年前,估计新增聚合釜和重新恢复的旧设备的生产能力,将增加61万吨。据一些专家估计,美国聚氯乙烯原料需求量的增长是带有时间性的,所以不主张进行大规模扩建,多数厂家采用恢复原已停产的旧设备的方法提高工厂的生产能力,缓和市场的紧张状况。但树脂价格仍在上涨。

1987年1~4季度,每公斤管材级聚氯乙烯树脂平均价格为74.35美分,比86年每公斤树脂增加10.76美分。到1987年底每公斤树脂价格达81.5美分。

为缓和树脂的紧张状况,聚氯乙烯生产厂家进一步提高了高性能树脂和复合料的价格。进入1988年后,管材级聚氯乙烯树脂在前3个季度价格直线上升,平均价格比87年提价25%以上。

1988年10月,美国信特克公司(Shintech Co.)增加了生产能力22万吨,使美国大树脂厂家的生产能力提高6%,出现了生产能力的增长幅度高于需求量的增长幅度。使美国聚氯乙烯市场转缓,估计1989年树脂价格有下跌的趋势。

近年来,为缓和聚氯乙烯原料的紧张状况,美国一些公司先后扩大了工厂的生产能力。美国西方石油公司在87年将波茨顿(Pottstown PA)的分散型树脂生产能力增加20%,成为美国最大的生产分散树脂的厂家,总生产能力达6.58万吨,88年9月投产。这使该公司的总生产能力达72.64万吨,居于美国大聚氯乙烯公司之首<sup>[2]</sup>。

信特克公司(Shintech Co.)在87年

表 (1) 美国氯乙烯单体和树脂价格

单位: 美分/公斤

(A) 1985~1988年美国聚氯乙烯树脂价格

年 度	1985				1986	
	1	2	3	4	1	2
聚氯乙烯, 管材级	66.1	63.9	59.5	59.5	66.1	59.5
氯乙烯	39.7	39.7	36.3	36.3	39.2	36.3
原油价格	20.5	20.5	20.5	20	13	11

		1987				1988		
3	4	1	2	3	4	1	2	3
60.6	63.9	68.3	72.7	74.9	81.5	88.0	92.5	94.7
34.1	34.1	36.3	37.5	41.9	44.1	46.3	49.6	54
9	10.4	12.1	13.4	13.2	13	11.7	11.2	9.5

• 平均价格

(B) 1988年6月美国市场聚氯乙烯均聚、共聚、氯化聚氯乙烯树脂价格

	表价格 (美分/公斤)	市场价 (美分/公斤)
通用均聚物	94.73	94.73
管材级	92.53	92.53
氯化聚氯乙烯	242.33	242.33
共聚物		
地板料	112.35~132.13	105.74~125.57
唱片料	112.35~158.62	105.74~149.08
分散型树脂		
均聚物	147.6~154.21	129.98~149.8
共聚物	149.80~158.62	136.59~152.01

增添了新的聚合釜, 增加生产能力11.35万吨, 1988年该公司又投资1亿美元, 再增加生产能力11.35万吨, 并在1988年10月全部投入运行, 使该公司聚氯乙烯生产能力达68.1万吨, 成为在西方和古德里奇公司之后的第三个最大的聚氯乙烯生产厂家<sup>[7]</sup>。

美国台湾塑料公司 (Formosa) 已宣布在1989年底以前, 在洛杉矶巴顿鲁治 (LA Baton Rouge) 建一套世界规模的悬浮聚氯乙烯树脂工厂, 并在1987年关闭了它在德拉威城 (Delawave) 的6.54万吨/年的悬浮聚氯乙烯生产设备。

B. F古德里奇公司 (B. F Goodrich) 在1989<sup>[1]</sup>年以前准备重新开动原已停产的生产线, 增加聚氯乙烯生产能力9.08~18.16万吨; 并将该公司在宾西法尼亚州波茨坦 (Potsdam, PA) 的分散型树脂生产能力增加20%。该公司在加拿大的分公司, 花掉1040万美元, 扩大该公司在俄勒冈州尼加拉瀑布 (Niagare Falls, ON) 的聚氯乙烯工厂, 更换一些设备生产聚氯乙烯复合材料<sup>[8]</sup>, 并投资2500万美元, 将这个厂的聚氯乙烯树脂生产能力扩大两倍, 生产超低分子量的聚氯乙烯树脂, 估计1990年完工。

预计到1989年, 美国聚氯乙烯生产能力将增加到454万吨。

表 (2) 美国1987~1988年聚氯乙烯树脂产销情况

	(万吨)	
	1987	1988
产量	361.88	372.28
生产能力	395.20	429.03
消耗量	349.94	356.75(366.4)*
出口	17.8	22.25
进口	5.9	6.72

来源: Soc of the Plastics Industry, Bureau of Census, CMR Industry Survey

• 来源 Modern Plastic 1989, (1) .P79

表 (3) 美国主要聚氯乙烯工业公司1988年树脂生产能力

公司名称	单位: 万吨/年		
	共计	悬浮法	分散型
Occidental (西方石油公司)	72.64	65.38	7.26
B. F. Goodrich (B. F. 古德里奇公司)	70.14	62.2	7.95
Shintech (信特克公司)	45.4	45.4	
Formosa (台塑公司)	40.22	38.3	3.9
Georgia Gulf	38.6	36.3	2.3

(佐治亚太平洋公司)			
Borden	34.05	31.1	2.95
(波登公司)			
Vista	32.46	32.46	
(维斯塔公司)			
Air Products	22.7	22.7	
(空气产品和化学品公司)			
Certain Teed	10.0	10.0	
(塞泰恩帝德公司)			
Union Carbide	6.4	6.4	(溶液法)
(联合碳化物公司)			
Vygen	5.7	5.7	
(维根公司)			
Goodyear	5.2	5.2	
(固特异公司)			
Kycser-Century	2.7	2.7	
(凯泽森图里公司)			
	386.2	356.6	29.6

从美国树脂消耗情况看, 1987年国内需求量(7767百万磅) 352.6万吨, 实际销售量为(7708百万磅) 349.9万吨<sup>[9]</sup>, 其中建筑产品

管材、管件	45%
护墙板和附件	8%
型材	5%
地板	4%
其它	3%

#### 包装

薄膜、罩、涂料	6%
瓶	2%
电子电器	7%
医用	6%
器具、玩具、家庭用具	4%
运输	2%
其它	8%

1987年美国聚氯乙烯的消耗量比1986年增9%, 主要是由于护墙板和聚氯乙烯窗和管材市场需求量增加所致。在包装应用方面, 由于采用了新技术, 使聚氯乙烯瓶与聚对苯二甲酸乙二醇酯和玻璃瓶在食品包装和

大口罐头瓶的应用方面竞争更加激烈。但由于聚氯乙烯树脂涨价的影响, 可能使这一领域的发展速度放慢<sup>[10]</sup>。据报道, 1988年美国聚氯乙烯消耗量继续增长4%, 达366.4万吨。

美国聚氯乙烯树脂紧张的原因有两个, 一是国内氯乙烯单体紧缺, 87年美国大氯乙烯单体工厂生产能力为385.9万吨, 开工率达99%, 由于国内聚氯乙烯树脂生产能力增加和一些氯产品消耗一些单体, 使美国氯乙烯供应紧张, 二是单体出口价格高于国内销售价格11美分/公斤, 出口氯乙烯单体对生产厂家很有吸引力, 美国每年出口氯乙烯单体达68.1万吨, 使本来就很紧张的单体市场增加了更大的压力。为了缓和这一局势, 1987年将出口单体量压缩到39.8万吨, 以便增加高性能耐热聚氯乙烯树脂的产量, 获得更多的经济效益, 以抵消出口的竞争。

另外, 一些单体生产厂家也正在扩大工厂生产能力, 维斯塔化学公司(Vista Chemical)重新恢复了一些旧设备的生产能力, 使生产能力达32.9万吨/年。PPG公司也将其单体生产能力从22.7万吨/年, 增加到27.24万吨/年。波登公司(Borden)通过提高生产效率, 增加生产能力4.54万吨, 使其年生产能力达36.32万吨<sup>[11]</sup>, 可见在89年美国氯乙烯单体产量会有显著增长。

表(4) 1986~1987年美国氯乙烯单体产销情况

	单位: 万吨	
	1987	1986
产量	385.9	382.04
生产能力	386.58	381.36
消耗量	358.57	323.75
出口	39.8	68.1
进口	12.39	9.35

表(5) 1988年美国主要氯乙烯单体工厂生产能力<sup>[12]</sup> [单位: 万吨(百万磅)]

公司名称	地区	生产能力
B. F. Goodrich (B. F古德里奇公司)	Calvert city KY La Porte, TX	45.4 (1000) 45.4 (1000)
Dow Chemical (道化学公司)	Oyster Creek, TX Plaquemine, LA	34.05 (750) 36.32 (800)
Georgia Gulf (乔治亚太平洋公司)	Plaquemine, LA	45.4 (1000)
Occidental (西方石油公司)	Deer Park, LX	38.1 (840)
Borden (波登公司)	Geismar, LA	34.05 (750)
Vista Chemical (维斯塔化学公司)	Lake Charles, LA	31.78 (700)
PPG (匹兹堡玻璃公司)	Lake Charles, LA	22.7 (500)
Formosa Plastics	Baton Rouge, LA	18.16 (400)
共 计		351.4 (7740)

另外, 解决氯乙烯毒性问题仍然是美国氯乙烯聚合工艺中急待解决的。在聚氯乙烯树脂生产中过量释放出氯乙烯的问题在美国仍不能解决。1987年4月, 美国西方石油公司在波林顿(Burlington, NJ)的工厂, 由于释放到大气中的单体量超过标准而受到490000美元罚款, 美国B. F古德里奇公司在洛杉矶的拉魁明的工厂释放出的氯乙烯单体超过38吨受到395000美元的罚款, 这一问题仍是美国聚氯乙烯工业今后需要进一步解决的难题<sup>[13]</sup>。

## 二、美国氯乙烯单体合成和聚合工艺技术的发展

自87年以来, 美国聚氯乙烯和氯乙烯生产厂家对氯乙烯单体生产中的单体提纯技术进行了进一步改进, 目的是降低单体中氯化氢和水的含量, 提高聚氯乙烯树脂的质量, 减少氯乙烯聚合中在设备上产生的粘壁物。

在聚合工艺方面, 新技术开发仍集中在使食品包装和医用制品使用的低分子量树脂

符合美国食品安全及卫生管理局的规定, 进一步降低树脂中氯乙烯单体的残留量, 继续解决树脂的初期着色问题和长期热稳定性、消除树脂的外包封皮层。为提高生产效率和产品质量, 在不提高树脂成本和不增加树脂中氯乙烯单体残留量的情况下, 提高挤出制品, 尤其是管材树脂的堆密度, 并使树脂疏松, 有效吸收增塑剂。

在分散型树脂生产中, 采用了HYBRID技术, 这是一种用悬浮法生产聚氯乙烯分散树脂的新方法, 具有乳液聚合和微悬浮聚合两者共同的特点, 较好的控制了聚合工艺, 树脂相容性好, 目前已工业化生产。从图(1)中的HYBRID 6472型树脂的颗粒形态和颗粒度分布观察显著的好于旧工艺树脂的水平。

从1987年美国公布的新专利技术来看, 以美国B. F古德里奇公司发表的专利最多, 共12项, 其它公司也开发了一些新技术, 基本上代表了国外聚氯乙烯工业目前新技术的发展方向, 以下介绍几种新技术。



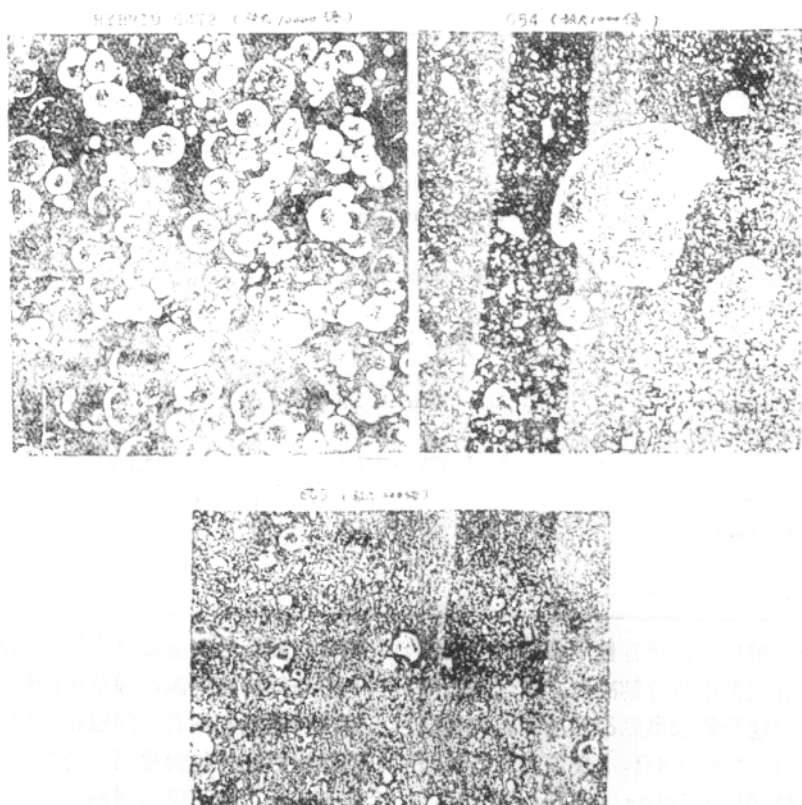


图1、采用HYBRID工艺与旧工艺生产的分散型树脂的颗粒形态比较 (OCCI生产)

### 1、氯乙烯新提纯工艺

目前，在美国成品氯乙烯单体中氯化氢含量限制在重量计0.5ppm；乙炔0.2ppm；氢氧化钠0.3ppm；水100ppm。但在实际生产中许多因素的影响使生产的氯乙烯单体中的杂质含量高于上述规定的水平。在聚氯乙烯生产中，氯乙烯单体中HCl和水含量是决定树脂质量的关键问题，含量过高会使聚合后的树脂变色，而且热稳定性差。

现在，使用传统生产设备生产的氯乙烯单体是从氯乙烯蒸馏塔塔顶馏出物中的粗氯乙烯生产的。这种氯乙烯塔顶馏份中通常含有50~500ppm氯化氢，10~300ppm水，

在冷凝以后，在汽提塔中汽提以减少氯化氢的含量。汽提器的残余物还含有1~50ppm氯化氢，经与苛性碱溶液接触或通过一固碱床的上流渗滤方法再次洗涤。经这种方法整理的氯乙烯单体很难达到上述标准。

在采用这种工艺操作时，汽提塔中腐蚀问题是难以控制的，腐蚀问题使氯乙烯单体中含有铁盐，使聚合过程中的粘釜问题加重，使单体不符合标准。

另外，使用固碱洗涤床，在打开床重新加入新碱粒时，由于释放出氯乙烯，也使固碱洗涤床的维护成为难题。此外，由于受沟流的支配，甚至当沟流最小时，在接触效率方面也是不稳定的，使处理后的单体的纯度

不太可靠。为克服这个难题，将设备保险设计的系数提高，这使得保险设计的床中的“热点”，在氯乙烯脱氯化氢时，有产生乙炔的危险。

除此以外，一些工业设备采用碱洗洗涤器，将氯乙烯塔顶馏份或氯乙烯汽提器的残余物，在室温用NaOH水溶液接触洗涤，难以除去全部水分。人们希望在不影响NaOH中和氯化氢的情况下，使单体中的水含量降低到100ppm以下，而不产生副产品乙炔。

美国B. F古德里奇公司，利用在0℃以下冷碱溶液中，氯乙烯单体中的水溶解度低的原理，使用碱水溶液除去单体中的水并同时中和单体中含有的氯化氢，并防止乙炔的产生。该工艺采用-4℃(25°F)温度以下和碱溶液冰点以上的10%~25%冷碱水溶液，可干燥并中和含有大约1ppm~500ppm氯化氢，10ppm~300ppm水的氯乙烯，在工业化生产中使用这种工艺，比传统工艺大大提高了经济效益。避免了旧工艺的氯乙烯汽提塔和填充固体碱粒的洗涤器的公害问题，使成品氯乙烯单体的水含量低于100ppm。生产出基本上干燥的不含氯乙烯单体<sup>(14)</sup>。

一般采用旧工艺净化氯乙烯时(如图1)将二氯乙烷裂解炉的残液在骤冷塔(10)中骤冷。同时液体二氯乙烷经管线11引入到接近塔顶部，骤冷塔底的液体经管线12进入氯化氢蒸馏塔(20)的底部；骤冷塔顶馏出物经管线(14)进入氯化氢塔的上部脱氯化氢。脱氯化氢的塔顶馏出物在冷凝器(C20)中冷凝；一部分回流至塔(20)和剩余部分循环通过管线(21)到氯乙烯设备的氧氯化部分使用的反应器。塔(20)的残余物是含水富氯乙烯流，经管线(22)流到氯乙烯塔(30)。

氯乙烯塔30的塔顶馏份是含水氯乙烯在

冷凝器(C30)中冷凝和一部分回流至塔(30)，剩余部分经管引流到氯乙烯汽提器40。由于在大气压力下氯乙烯的沸点为8°F(-13.6℃)，所以，所有液体管线都带压。管线(32)将塔(30)的残余物输至二氯乙烷回收段，在这里未转化的二氯乙烷被回收循环至裂解炉。典型的方法是采用旧的蒸馏方法，将轻馏份和重尾馏份分离。

氯乙烯塔塔顶馏出物的含杂质的氯乙烯，传统的净化方法一般有两种。一种方法是首先汽提含杂质的氯乙烯，然后干燥；另一种方法是直接用碱水溶液洗涤含杂质的氯乙烯，然后干燥。

在图1的右上图示出了前一种方法所用的设备和流程。开动氯乙烯汽提器(40)，汽提液流中多余的氯化氢，分离出的塔顶馏份经管(41)循环到氯化氢塔(20)。脱除氯化氢包括脱除氯化氢和塔(20)的残余物，也包括氯乙烯塔(30)的再沸器中由于EDC的破坏产生的氯化氢。汽提器(40)的残余物是含水氯乙烯，经过填充固碱颗粒的固碱干燥器(50)和(51)，以除去氯化氢使单体符合技术标准。使用汽提器的优点是提出的氯化氢塔顶馏出物可循环回氯乙烯塔并回收。

在不使用氯乙烯汽提器(在下图)时，氯乙烯塔(30)塔顶馏出物的含杂质的氯乙烯在洗涤器(60)中在环境温度下用碱水溶液直接洗涤。洗涤器(60)的残余物允许在沉降槽(70)中沉清和上层的氯乙烯经固碱干燥器(50)和(51)干燥。这种方法的优点是可使用较小的碱干燥器，不需要频繁的反复填充新鲜的固碱，比使用碱溶液大大降低了消耗。

沉降槽(70)的残余物在带有惰性气体的废水汽提器(80)中汽提，最好在汽提器底部通入氮气。汽提器(80)的残余物导入废水处理设施并以适当的方法沉淀。

由于上述谈到的两种净化方法都有其缺

点。经改进的净化氯乙烯单体的工艺(图3),在净化塔(30)的塔顶馏份氯乙烯单体液流(31)中,使用冷碱洗涤。旧工艺流程在这一步产生了氯乙烯残余物(如图2),但在新工艺中,不使用氯乙烯汽提器和固碱床干燥含水氯乙烯,而使用冷浓NaOH水溶液接触干燥含水氯乙烯。

使用的碱溶液的浓度要求虽然不太严格,但浓度高的碱溶液对于水相和有机相之间的相分离更有效。另外,采用浓度高的碱液,当偶然发生大量氯化氢渗透时,可较容易的中和,而且当提高NaOH浓度的情况下,在碱中氯乙烯单体的溶解性降低,有利于脱除氯乙烯中的杂质。

工艺过程是将氯乙烯液流31(一般为 $80^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{F}$ )输入管壳式热交换器HE1中,在 $15^{\circ}\sim 40^{\circ}\text{F}$ 温度范围内,用冷碱液逆流热交换冷却。“整理后”的氯乙烯单体经管(35)引入管壳式热交换器(HE1)的壳一侧,目的是在冷浓碱液经管(37)输入的情况下,在混合T形管(36)中用混合方法进一步冷却以前,使用处理后的氯乙烯单体(35)冷却刚输入的氯乙烯,使加工处理更加经济。

与输入的氯乙烯混合的NaOH溶液的量,要控制在足以中和输入的氯乙烯中含有的氯化氢,使回收的成品氯乙烯单体中的氯化氢含量低于 $0.5\text{ppm}$ ;足以分离出溶解在有机相中的水进入水相。一般NaOH溶液的量应是氯乙烯中氯化氢含量的100倍(重量计)为宜。在这个系统中,混合T形管(36)的NaOH溶液大部分由沉降槽回收提供,碱贮槽(DT)提供处理氯乙烯中与氯化氢含量成比例的剩余部分。在HE1中加热了的处理后的氯乙烯单体,经过滤器输入贮存区。

碱溶液的浓度最好含有 $2\sim 35\%$ NaOH,以 $15\sim 25\%$ 效果较好。使用的碱最好是

NaOH,也可以是KOH, LiOH。

配制的碱溶液从碱贮槽用泵(P1)和(P2)经管线(38)输入管线(37)。

由于冷碱溶液中和氯乙烯液流中的氯化氢和除去水,基本上是液流(31)和(37)直接混合的结果。在这一步骤使用一台或多台静混器更有效,最好是3台一组, M1, M2, 和M3,从这里管线(39)将氯乙烯/碱混合物输入冷冻管壳热交换器(HE2)的管一侧,混合器的作用是提供一种氯乙烯有机相和碱水相的直接混合物。在这里氯乙烯单体被破碎为大约 $50\sim 100$ 微米。

从HE2排出的氯乙烯/碱混合物温度在大约 $5^{\circ}\sim 15^{\circ}\text{F}$ 较好。流入大沉降槽(ST)的氯乙烯/碱混合物的温度最好为大约 $10^{\circ}\text{F}$ ,在这里产生的相分离。沉降时间要求不很严格以馏份形成有机相和水相为准,一般在 $1\sim 30$ 分钟比较理想,最好 $5\sim 20$ 分钟。经过沉降以后,上层液相是被干燥的成品氯乙烯单体,底下与单体层相邻的是含水NaCl稀碱溶液,沉降槽(ST)的底水相是废水,流经管线(43)管壳热交换器(HE3),经它的管侧,与热液体逆向热交换流动,最好在接近它的顶部,在输入废水汽提器(WWS)以前,低温液流在大约 $160^{\circ}\sim 200^{\circ}\text{F}$ 范围加热废水,以便慢慢向下滴在填充惰性填料例如马鞍型填料(45)的填充床上并在接近WWS的底部输入氮气逆向流动汽提。焚化WWS的蒸汽塔顶馏份。将WWS的残余物用泵(P3)输到废水处理,然后用适当的方法处理。

值得注意的是,碱水溶液的温度和浓度对净化工艺有重要的作用,当温度低于 $-4^{\circ}\text{C}$ 时,NaOH大于3重量%时,氯乙烯单体中的水含量低于 $100\text{ppm}$ ,NaOH浓度较高时,在含水碱/盐溶液中氯乙烯的溶解性降至最低限度,易于相分离,两项比重差异极大,具有可以中和氯乙烯中较高浓度的

# 旧氯乙烯净化和整理工段

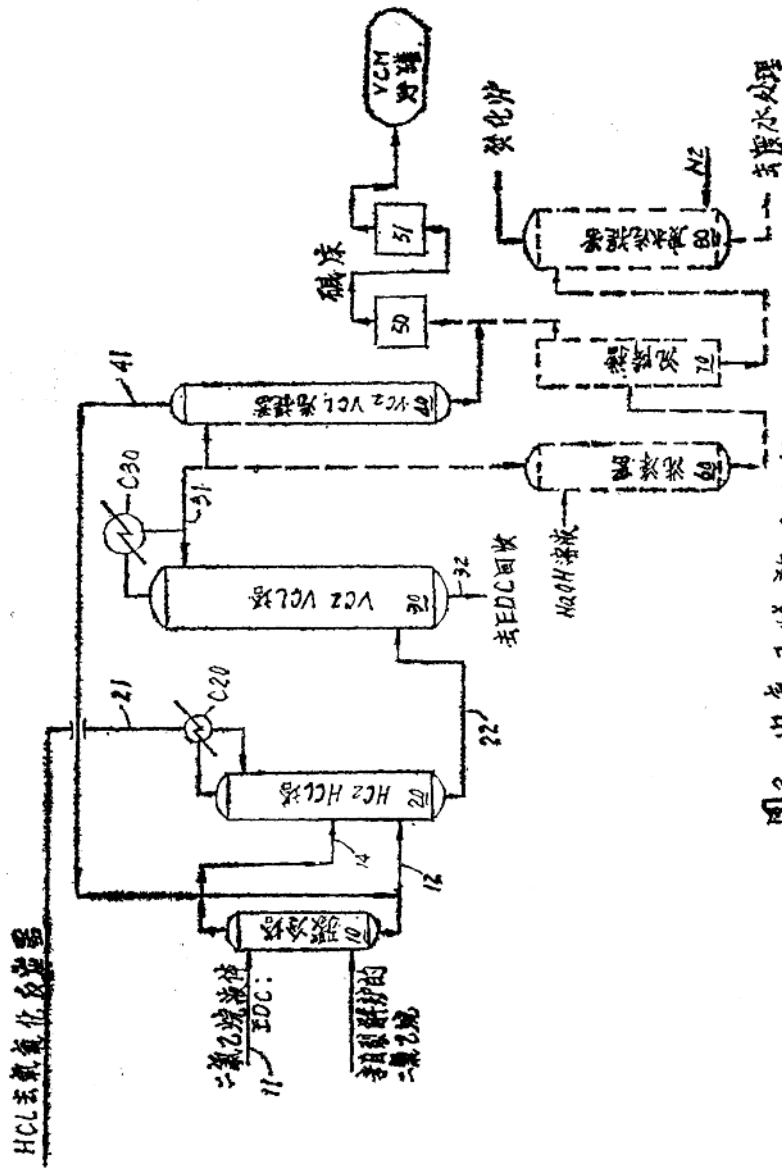


图2 旧氯乙烯整理工段

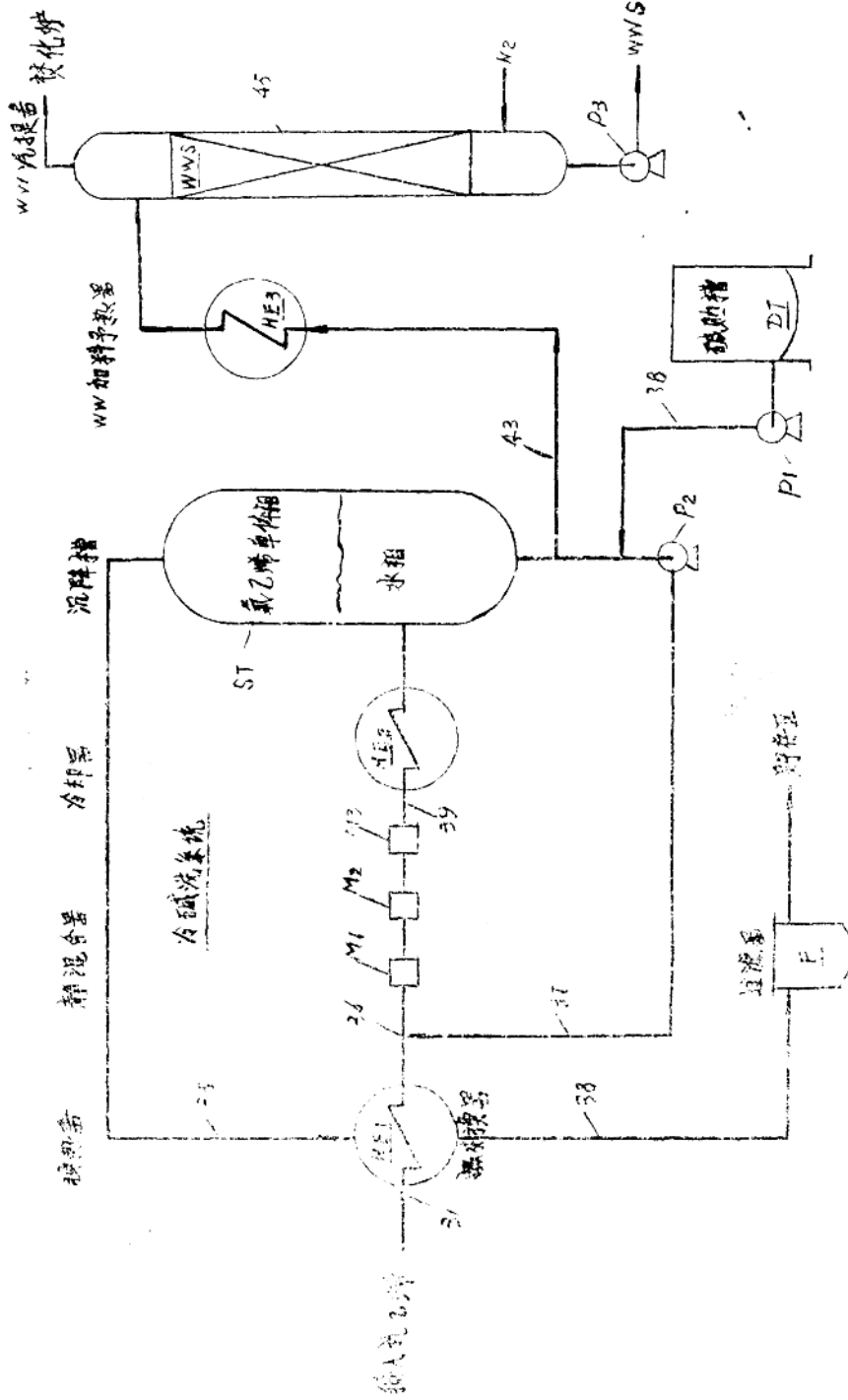


图3 改造后的新设计工程

表<6> 碱水溶液的温度和浓度对净化氯乙烯的作用

温 度	NaOH	NaCl	VCM/H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/VCM	Na/VCM
°C/°F	重量%	重量%	ppm	ppm	ppm
10.3/50.5	9	4	398	—	
10.6/51.1	3	1	1848	336	0.04
10.3/50.5	5	2	1273	363	0.07
10.5/50.9	9	1	665	360	0.12
11.0/51.8	9	3	468	316	0.04
2.6/36.7	9	2	618	145	0.03
1.8/35.2	5	1	1483	120	0.04
-6/21	9	1	725	81	0.05
-4/25	7	1	1385	98	0.24
-4/25	3	1	3165		0.16
-4/25	7	3	1280		0.33
-4/25	9	4	888		0.21

HCl的作用，这些都是生产中应重视的。

## 2、生产疏松的高假比重球形聚氯乙烯树脂的新工艺

球形树脂是一种具有国外80年代先进水平的新型树脂，美国B. F古德里奇公司自1985年推出这种树脂后，为了进一步提高树脂质量，减少树脂中的亚细粒子，该公司在87年发表了新的专利技术。

新工艺与旧工艺相比，在聚合体系中所用的配料基本相同，使用剂量有所变化（请参见监测资料（一）中的57页），工艺改进的重点是在聚合之前采用了特殊的物料预混手段，和加料方法，釜内物料形成油相和水相，使聚合后的树脂质量有了显著的提高。

在聚合体系中使用增加水介质比重的分散剂作为水介质增稠剂，和由一种以上的油溶性自由基催化剂和助表面活性剂和溶剂组成的引发剂溶液，增加了体系的稳定性，生产出的球形树脂平均粒径为214微米，孔隙率0.190cc/g，形状因数0.95，表观密度0.632g/cc，粒径小于75微米的树脂重量占0.50%，小于50微米的粒子数为6.3%，小于52微米粒子的体积为0.03%，新工艺与旧工艺相比，树脂中小于52微米的亚细粒子

数减少到原工艺的1/8，体积减少到原工艺的1/4<sup>[15]</sup>。

生产该树脂可采用两种工艺流程，一种是采用传统的加料方式

①首先加入水和增稠分散剂，最好将增稠分散剂与水混合后加入釜中，使用的水最好是软水。

②开动搅拌，使釜内水与增稠剂形成乳液。

③停止搅拌或减速使釜内水与增稠分散剂形成的溶液不产生涡流。

④将聚合用单体加入釜中，使单体浮在乳化的增稠水层的上面。

⑤加入由溶剂、自由基催化剂、助表面活性剂组成的溶液。如果助表面活性剂不与引发剂溶液混合，它们应在加入釜中以前，预先与单体混合。

⑥允许催化剂溶液通过单体层扩散

⑦提高搅拌速度，使全部聚合介质乳化

⑧升温至57℃进行聚合，直到得到需要的聚合度。

⑨脱除氯乙烯残留物，干燥得到成品树脂  
另一种方法是采用倒加料法，将单体与含有催化剂和助表面活性剂的溶液共同加入聚

合釜。催化剂与单体在加入釜之前可预先混合，然后开动搅拌，搅拌15分钟后停止搅拌。在聚合釜外的一个容器中，将水和分散剂预混，然后将水相从聚合釜底加料口加入，像上述方法一样，在聚合釜中形成氯乙烯层和水层，使氯乙烯单体层浮在水层的上面。重新开始搅拌，使用相同反应温度进行聚合，当转化率达80%时，用速终止剂中止反应，然后汽提生产的树脂，除去残留的单体，干燥成自由流动的树脂颗粒。

在生产球形树脂中使用的增稠剂，表面活性剂与旧工艺（USP4, 603, 151）相同，在此不再详述。

引发剂一般采用传统的过氧化物类，而为了使催化剂和表面活性剂溶解在单体层中，在与其它配料化合以前，将表面活性剂和催化剂与适当的溶剂混合形成溶液，如果不使用表面活性剂，则只将催化剂与溶剂混合。当溶剂与催化剂和表面活性剂混合时，溶剂应是对催化剂和表面活性剂的一种互溶剂，适当的醇类是C<sub>2</sub>或高醇类例如乙醇，丙醇，异丙醇，丁醇，己醇等。甲醇虽是催化剂的一种溶剂，但不能溶解一些表面活性剂，因此不能在这个体系中使用，只有在不使用表面活性剂的体系中使用。烃溶剂例如己烷和同类物也是一种适当的溶剂。以使用异丙醇作溶剂较好，总之溶剂的选择在体系中是十分重要的，它直接关系到是否能在体系中形成单体层和水层，所以除上述要求外，溶剂的密度要等于或少于聚合单体的密度并且不产生胶体不稳定性问题，催化剂溶液固体含量以15%~30%为宜，催化剂溶液的密度小于1.0克/毫升。在聚合中使用的其它组份与旧工艺相同，在此从略。

用上述工艺和配料聚合后的球形树脂颗粒规整，形状因数为0.93~0.95，平均粒径大于70微米，粒子最大可做到1000微米，在实际

挤出加工中以100~400微米粒径较为适宜，  
表〈7〉 新型高假比重聚氯乙烯树脂配料

配 料	重量份数
氯乙烯	100
软水	150
聚丙烯酸分散剂	0.060
含聚环氧乙烷的助表面活性剂 <sup>(1)</sup>	0.025
不含聚环氧乙烷的助表面活性剂 <sup>(2)</sup>	0.050
2-另丁基过氧化二碳酸酯	0.030
异丙醇	0.139
双酚A	0.040

(1) 聚氧乙烯单油酸山梨糖醇酯

(2) 山梨糖醇单油酸酯

因为小于70微米的粒子有粉化的趋势，易于受静电作用吸附在加工设备上，不利于加工。由于新工艺生产的树脂流动性好，有迅速吸收助剂的能力，所以容易加工；又因喂料量增加，使挤出制品中消除了气泡，提高了制品强度。

表〈8〉 采用新工艺生产的球形聚氯乙烯树脂与旧工艺树脂的性能比较

树脂性能	旧工艺	改进后工艺	新工艺
平均颗粒度(微米)	202	213	214
孔隙度(cc/g) <sup>(3)</sup>	0.151	0.197	0.190
表观密度(g/cc) <sup>(4)</sup>	0.630	0.690	0.632
<75微米的重量(%)	2.44	1.50	0.50
<52微米的粒子数量(%)	49.1	17.2	6.3
<52微米的粒子体积(%)	1.12	0.20	0.03

(3) 根据ASTM D-2873

(4) 根据ASTM D-1895

3、使用水溶性含羧基聚合物的盐类和表面活性剂涂敷聚合釜的新防粘技术

自70年代中期以来，解决氯乙烯毒性问题成为举世瞩目的重大课题，而氯乙烯聚合工艺的防粘釜问题是减少氯乙烯暴露的一个重要的环节。近年来，防粘技术得到了不断的发展，使目前工业生产中的不清釜次数不断增加，但尚未彻底解决粘釜问题。

目前，在乳液和悬浮聚合氯乙烯时，聚

合金在多次聚合以后，釜壁和搅拌及挡板仍存有粘壁物，从最初的纸状逐渐加重变为沙粒状粘壁物。并且硬化，不但影响釜壁传热而且污染树脂降低产品质量。

最近，美国生产厂家对这一工艺进行了进一步改进，使用水溶性含羧基聚合物盐类和表面活性剂组成的复合物作防粘涂料，涂敷暴露于聚合物混合物的聚合釜及辅助设备上，在聚合氯乙烯和其它亚乙烯基单体时，甚至在涂了非常少量的这种防粘层以后，粘壁物量显著减少或消失<sup>[10]</sup>。

大家都知道，水溶性聚合物的吸水性能是不可逆的，一些水溶性溶剂，例如聚乙烯醇、聚丙烯酸、明胶、清蛋白等，在聚合时，釜表面涂敷这些物料防止产生粘壁物是无效的。实际上，这些物料例如明胶，实际上却有助于粘壁物的产生。

相反，人们十分意外的发现，将确定的水溶性阴离子含羧基聚合物盐/表面活性剂组份的溶液涂到聚合釜表面并干燥后，聚合亚乙烯基单体时，大大减少或消除了粘壁物。另外，使用这种防粘剂具有无色、无毒、不污染树脂的优点。

用于防粘剂中的阴离子、水溶性、含羧基聚合物盐类是铵、胺和确定的含羧基聚合物金属盐。金属盐最好是碱金属盐类，即，钠，钾和锂。只要聚合物实际上没有交联并具有必要的水溶性，可使用这些聚合物的多价金属盐类。多价金属盐的量应少于化学计算量，但是可使用适量的它的一种部分盐。盐的量通常要少于使用的羧基基团重量的30%。含有1~6个碳原子的胺类；如链烷醇胺类可用于防粘剂中，其它胺类，由于那些胺盐由大于6个碳原子的胺制备，有小于需要的水溶性的问题，所以使用含有1到小于8个碳原子的伯和仲胺类。

铵盐是用作这些含羧基共聚物的短效盐类，涂于聚合釜表面，在加热后，再生羧基

基团。这种铵盐是由羧基共聚物与氢氧化铵反应得到的，一般使用二羧酸酐聚合物如马来酐，与氢氧化铵反应，羧基基团的一半转化成酰胺和另一半转化为铵盐。

形成盐的反应一般在水或其它极性溶剂中进行，如将含羧基聚合物的羧基基团，与一价碱金属氢氧化合物，碳酸盐，二碳酸盐，氧化物和同类物反应；与链烷醇胺和含1~6个碳原子的胺类反应；与氢氧化铵反应，或与5~20重量%的多价金属化合物反应。最好是与碱金属盐反应如确定的胺盐和链烷醇胺盐类，

防粘涂料中使用的表面活性剂可以是阳离子、阴离子、离子乳化剂。一般阴离子材料是含有8~18个碳原子的醇类的硫酸碱金属或铵盐类，如十二烷基硫酸钠，磺化石油或石脑油类的碱金属和铵盐，芳族磺酸的钠盐类，芳族磺酸碱金属盐类，烷基磺酸盐类等。

阳离子表面活性剂包括醌铵盐类，伯脂肪族胺类。

可使用的非离子表面活性剂如聚氯乙烯烷基酚类，聚氧乙烯乙醇类，脂肪酸聚氧乙烯酯类。典型的是聚氧乙烯单油酸山梨糖醇酯，聚氧乙烯硬脂酸脂等。但是，相比之上，在防粘涂料中使用阴离子和非离子表面活性剂比阳离子表面活性剂效果好。

在不使用表面活性剂的情况下，含羧基的聚合物水溶性盐在润湿不锈钢聚合釜表面或聚氯乙烯粘壁物膜的能力差，因此防粘效果改进不大。所以，在防粘剂中应加入足够的表面活性剂，使润湿能力提高，浸润面积最好在75%以上较好，否则对改进防粘效果不利。

在氯乙烯单体悬浮聚合时，在投料以前，将阴离子，水溶性羧基共聚物铵、胺或金属盐，提供小于30°接触角的足够的水溶性表面活性剂组成的防粘溶液涂敷聚合釜内壁，干燥涂层，形成0.1~10微米的防粘涂



层。在加入聚合物料后,可在不打开釜的情况下,进行多次聚合,如果在每次加料前喷涂一次防粘溶液,可保证聚合釜的有效和稳定的生产、并大大延长不清釜时间。

#### 4、生产无皮疏松型聚氯乙烯树脂的新方法

有关聚氯乙烯树脂的包封皮层问题,一度在国内外专家中引起过争论,经过反复的实验和观察,目前在国内基本上达成了一致的看法。

由于带有包封皮层的聚氯乙烯树脂在加工时吸油能力差,难以塑化,使加工设备的生产能力降低,热稳定性差,降低了产品质量。如何在聚合过程中消除部分树脂带有的包封皮层,是长期以来人们渴望解决的。

1987年,美国推出了生产无皮聚氯乙烯树脂的新专利技术,说明在悬浮聚合体系中,使用能够增稠水介质的0.01~0.1份一种以上的离子分散剂,与其它分散剂一起,在聚合体系中作为水介质进行聚合。当单体转化1~5%时,加入足够量的一价化合物吸收离子分散剂与单体液滴分离,使生产出的树脂无外包封皮层,树脂易碎,具有高增塑剂吸收能力<sup>[17]</sup>。

在氯乙烯聚合时,采用1008份氯乙烯,182.1份水,0.02份聚丙烯酸分散剂,0.570份异丙醇,低水解聚乙烯乙酸酯0.2份和0.02份过氧化碳酸二仲丁酯引发剂,在53℃搅拌15分钟,然后与0.005份NaOH混合290分钟。用酚化合物中止反应,得到平均粒径189微米,水银孔隙率0.437 mL/gm,粉末混合时间259秒,形状因素0.73。该树脂表面物质成分由PVC67.9、聚丙烯酸分散剂22.5,和聚乙烯乙酸酯组成的无硬包封皮层的聚氯乙烯树脂。(因国内无此专利说明书,在此仅作简述)

### 三、美国聚氯乙烯加工应用技术的发展

美国聚氯乙烯加工业近年来得到了迅速

发展。自1986年以来,美国新建房屋猛增,使聚氯乙烯建筑材料的需求量逐年上升;直到1988年底建材市场才有所缓和。另外耐热聚氯乙烯制品的开发,打开了家用和建筑材料的新应用领域,使美国聚氯乙烯消耗量在1988年达到历史最高水平。

从加工工艺技术的发展来看,其发展重点仍集中在耐候聚氯乙烯制品,透明制品和阻燃聚氯乙烯建材以及改进氯化聚氯乙烯的加工技术方面。

表<9>美国1987~1988年 聚氯乙烯树脂加工应用情况

单位:万吨		
市场	1987	1988
压延		
建筑和构件		
地板	8.4	9.4
镶板	1.3	1.2
水池内衬	1.1	1.2
屋顶隔热	0.9	10.4
其它建材	0.3	0.26
运输		
汽车车壳	2.1	2.5
其它装潢	0.7	0.9
汽车顶棚	0.5	0.6
包装: 纸	3.9	4.3
电器: 胶带	0.5	0.5
消费品和公用事业		
运动, 娱乐品	0.8	0.8
玩具	1.3	1.3
儿童衬衣	0.2	0.3
靴	0.9	1.0
手提包、鞋子	0.7	0.7
行李袋	0.7	0.8
图书装订	0.2	0.2
桌布	0.7	0.7
医疗健身用品	1.5	1.7
信用卡	1.1	1.3
装饰薄膜(背覆)	0.5	0.5
文具, 小物品	0.2	0.2
胶带、标签等	1.2	1.4
茄克衫	1.1	1.1