



# 聚氯乙烯工艺学

中国氯碱工业协会组织编写 严福英等主编

化学工业出版社

# 聚 氯 乙 烯 工 艺 学

中国氯碱工业协会组织编写

严福英 等主编

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

BBG/5/01

(京)新登字039号

**图书在版编目(CIP)数据**

聚氯乙烯工艺学/严福英主编. -北京: 化学工业出版社, 1990.6(1996重印)  
ISBN 7-5025-0642-X

I. 聚… II. 严… III. 聚氯乙烯-工艺学 IV. TQ325.3

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第20782号

---

**出版发行:** 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里3号)

社长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

**经 销:** 新华书店北京发行所  
**印 刷:** 三河市科教印刷包装集团  
**装 订:** 三河市前程装订厂  
**版 次:** 1990年6月第1版  
**印 次:** 1996年1月第3次印刷  
**开 本:** 787×1092 1/16  
**印 张:** 26 3/4  
**字 数:** 663千字  
**印 数:** 8801-14800  
**定 价:** 38.00元

## 前 言

中国的聚氯乙烯工业，如果从1957年锦西化工厂聚氯乙烯车间兴建算起，已经过了三十个年头了。30年来，我国聚氯乙烯工业的发展是在参照国外工艺的基础上，广泛地进行工艺革新、设备革新，同时，既注意到骨干厂的建立和发展、又因地制宜的建立了许多中小厂，使我国聚氯乙烯工业从无到有、从小到大，而今产量已达年产60万吨的生产能力，即将超过百万吨，成绩是显著的。但是也不能不看到，因为走的是自我革新的道路，因此发展的步子不可能迈得太快，原料变换，生产能力大型化，也受到一定限制，比起世界水平，我们还有很大差距、还需要做大量艰苦的工作。

考虑到经过三十多年的努力，我国从事聚氯乙烯工业的工人和技术人员所积累的经验，确是我国聚氯乙烯工业得以成长壮大的宝贵财富，有必要加以概括总结。另外还注意到，如何在引进国外工艺设备的基础上，消化吸收、推进技术革新。为了总结过去，展望未来，中国氯碱工业协会聚氯乙烯咨询组，曾邀请国内长期从事聚氯乙烯行业的有关同志，于1987年10月，举办了一次“悬浮法聚氯乙烯生产技术学习班”，并编写了“悬浮法聚氯乙烯生产技术教程”作为教材，通过教学实践，参加学习班的同志一致认为学习班的目的明确，正应急需。“教程”既概括本工业的实际经验，又介绍了各种单体生产方法、各种聚合技术，以及聚氯乙烯的建厂、管理经验，塑料成型加工基础知识等。正是从事聚氯乙烯生产，科研，教学人员所必须掌握的知识。与会的学员一致希望，学习班的教材能够正式出版。

根据客观需要，中国氯碱工业协会决定以原“教程”为基础，充实内容，正式着手编写《聚氯乙烯工艺学》，本书力求做到总结国内经验，介绍国外先进技术的目的。

承担本书撰稿的人员为：(按姓氏笔划排列)

于长厚 北京化工二厂副总工程师，高级工程师

王 勤 上海氯碱总厂PVC分厂副总工程师，高级工程师

陈 淦 芜湖市化工厂技术科长，工程师

毕可宪 天津化工厂高级工程师

吴恩志 北京化工二厂副总工程师，高级工程师

吴国贞 天津市二轻局副总工程师，高级工程师

严福英 大沽化工厂高级工程师

郑石子 上海天原化工厂副总工程师，高级工程师

洪修如 化工部工程师

郭宗麟 北京化工二厂副总工程师，高级工程师

翁志学 浙江大学副教授

童衍传 天津市化工局副局长，高级工程师

贾士俊 天津化工厂研究所所长，高级工程师

潘祖仁 浙江大学教授

韩光信 葛店化工厂副厂长，高级工程师

全书由严福英任主编，潘祖仁、郑石子、贾士俊同志任副主编，本书脱稿后，由中国氯

碱工业协会顾问委员会名誉主席、高级工程师蒋兰荪同志,化工部洪修如同志对全部稿件进行了审阅。王韵秋高级工程师为本书的编写、出版事宜进行了大量的组织工作。

本书在编完初稿后,通过教学实践,又经过彻底修正和补充而写成的《聚氯乙烯工艺学》,是既具有理论指导,又具有丰富的实际经验的一本书。

我们首次编辑一本专业技术的工艺学,经验不足,缺漏、重复之处在所难免,希望读者们指正,是我们深为感谢的。

中国氯碱工业协会聚氯乙烯咨询组

1988年9月

# 目 录

## 前言

<b>第一章 聚氯乙烯工业概述</b> .....	1
第一节 聚氯乙烯工业的发展.....	1
第二节 聚氯乙烯工业的技术进步.....	3
一、原料变换.....	3
二、聚合方式的改进.....	4
三、悬浮聚合技术.....	4
四、工业卫生.....	5
第三节 我国的聚氯乙烯工业.....	5
一、我国聚氯乙烯工业发展过程.....	5
二、重大技术革新.....	7

## 第一篇 氯乙烯单体的制备

<b>第二章 电石乙炔法制取氯乙烯</b> .....	9
第一节 乙炔的制备.....	9
一、工艺流程.....	9
二、电石水解反应原理及设备.....	10
三、电石渣.....	15
四、清净原理及设备.....	18
第二节 氯化氢的制备.....	20
一、工艺流程.....	20
二、主要设备.....	23
三、设备及材料的膨胀系数.....	27
第三节 粗氯乙烯的制备.....	29
一、工艺流程.....	29
二、混合脱水原理及设备.....	31
三、催化剂(触媒).....	32
四、合成原理及设备.....	35
五、回收盐酸原理及设备.....	42
第四节 氯乙烯精馏.....	46
一、工艺流程.....	46
二、精馏原理.....	47
三、精馏塔及其计算.....	53
四、高沸物及其处理.....	59
第五节 国外氯乙烯制备概况.....	63
参考文献.....	65

<b>第三章 乙烯氧氯化法制取氯乙烯</b> .....	66
<b>第一节 古德里奇技术</b> .....	66
一、各个单元工艺和反应机理.....	66
二、生产实际情况和问题.....	78
<b>第二节 三井东压技术在我国的应用</b> .....	79
一、基础研究成果.....	79
二、反应机理.....	82
三、工艺过程概述.....	87
四、产品氯乙烯质量指标.....	90
五、技术经济指标(保证值).....	90
六、工艺对比.....	91

## 第二篇 氯乙烯聚合

<b>第四章 氯乙烯悬浮聚合</b> .....	92
<b>第一节 氯乙烯聚合方法</b> .....	92
<b>第二节 氯乙烯悬浮聚合工艺过程</b> .....	92
一、氯乙烯悬浮聚合过程.....	92
二、控制指标和影响因素.....	94
<b>第三节 悬浮聚氯乙烯树脂的品种和主要质量指标</b> .....	95
一、聚氯乙烯树脂的型号和规格.....	95
二、聚氯乙烯的分子量.....	95
三、聚氯乙烯颗粒特性和粉体性质.....	101
四、聚氯乙烯的其它性质.....	104
<b>参考文献</b> .....	105
<b>第五章 氯乙烯聚合速率和聚合釜的传热</b> .....	106
<b>第一节 引发剂</b> .....	106
一、氯乙烯悬浮聚合用引发剂.....	106
二、引发剂分解动力学.....	107
三、引发剂的选择和用量的估算.....	109
<b>第二节 氯乙烯聚合速率</b> .....	112
一、氯乙烯聚合反应机理.....	112
二、氯乙烯聚合转化率-时间曲线.....	113
三、氯乙烯聚合动力学方程和数模.....	113
四、氯乙烯聚合过程中的热负荷.....	114
五、聚合时间和引发剂用量估算示例.....	116
<b>第三节 聚合釜的传热</b> .....	117
一、氯乙烯聚合釜的传热面积.....	117
二、冷却水.....	119
三、氯乙烯聚合釜的传热系数.....	121
四、釜顶回流冷凝器.....	128



参考文献	130
<b>第六章 聚氯乙烯成粒过程和聚合釜的搅拌</b>	<b>131</b>
第一节 聚氯乙烯成粒过程	131
一、PVC多层次颗粒结构	131
二、悬浮聚氯乙烯成粒过程	132
三、影响聚氯乙烯颗粒形态的因素	134
第二节 分散剂	138
一、分散剂的种类	138
二、分散剂保护作用的机理	138
三、分散剂溶液的界面性质	140
四、分散剂品种	144
第三节 聚合釜的搅拌	148
一、搅拌和混合的基本原理	148
二、液-液分散、合并理论	153
三、氯乙烯聚合釜的搅拌	156
参考文献	163
<b>第七章 悬浮法聚合工艺和设备</b>	<b>164</b>
第一节 搪瓷釜	164
一、釜型结构	166
二、轴封与搅拌装置	166
三、基本配方	172
四、进出料工艺	172
五、浆料中VCM的脱除	172
第二节 不锈钢聚合釜系统	174
一、工艺流程	174
二、主要设备	177
三、聚合基本配方	181
四、添加助剂	184
五、浆料汽提脱除VCM	186
六、关于防粘釜技术	188
第三节 浆料的离心分离	190
一、离心机的选择	190
二、离心机的操作与维护	192
三、离心母液的回收处理	195
第四节 树脂的干燥、包装和存放	195
一、气流干燥	195
二、流态化干燥	197
三、筛分	202
四、气力输送	203
五、包装与贮存	204



第五节 信越的大型釜技术	205
一、工艺过程概述	206
二、聚氯乙烯树脂规格	209
三、消耗定额	209
第六节 古德里奇的聚合技术	210
一、聚合釜的大型化及其结构和特点	210
二、防粘釜技术	213
三、生产工艺的密闭化	215
四、工艺控制的自动化	215
五、VCM回收和汽提	217
参考文献	218
<b>第八章 本体聚合</b>	219
第一节 本体聚合发展及评价	219
第二节 法国氯乙烯本体聚合技术	221
一、本体聚合机理	221
二、本体聚合的工艺操作与设备	222
三、本体聚合树脂的质量	224
第三节 我国本体聚合开发的展望	227
参考文献	228
<b>第九章 乳液聚合和微悬浮聚合</b>	229
第一节 聚氯乙烯糊树脂发展及评价	229
一、乳液法聚氯乙烯生产发展	229
二、我国乳液法聚氯乙烯生产发展	230
三、乳液法的优缺点与悬浮法之区别	231
第二节 表面活性剂与乳化剂	232
一、表面活性剂的特征	233
二、表面活性剂的作用	234
三、乳化剂分类及结构	235
四、乳化剂的临界胶束浓度及其影响因素	236
五、乳化剂的选择原则	237
第三节 乳胶稳定性和“雪花膏”的生成	239
一、乳胶稳定性所具备的条件	239
二、乳胶粒径大小及分布	240
三、“雪花膏”生成的原理	243
第四节 乳液聚合机理及生产技术	244
一、乳液聚合机理和动力学	244
二、氯乙烯乳液聚合机理	247
三、氯乙烯乳液种子聚合生产技术	250
四、氯乙烯乳液连续聚合生产技术	256
第五节 氯乙烯微悬浮聚合	260

一、氯乙烯微悬浮聚合工艺	260
二、微悬浮法PVC的性能和应用	264
三、技术经济指标与展望	264
第六节 乳胶的喷雾干燥	265
一、喷雾干燥生产工艺及技术	266
二、辅助设备布袋除尘器及风机	267
第七节 国外乳液聚合及微悬浮聚合技术简介	269
一、瑞典Kema Nord公司	269
二、日本三菱化成乙烯公司	271
三、法国ATO公司	273
四、日本钟渊化学公司	276
五、日本吉昂公司 (Nippon Zeon)	278
六、日本住友化学公司	278
七、西德许尔斯公司 (Hüls) 及赫斯特 (Hoechst) 公司	279
八、美国古德里奇公司及西方化学公司	281
九、各种生产工艺对比	282
十、乳液法与微悬浮法糊树脂的加工应用	283
十一、对我国糊树脂生产的几点看法	284
参考文献	285
<b>第十章 氯乙烯共聚合及聚氯乙烯改性</b>	<b>286</b>
第一节 共聚合	286
一、简史	286
二、共聚合基本原理	286
三、重量组成共聚方程式	289
四、化学组成均匀共聚物的合成	292
五、氯乙烯共聚物的主要品种	294
第二节 PVC的共混改性	308
一、共混及共混物的定义与基本概念	308
二、共混基本原理简介	309
三、PVC共混改性的主要品种	309
四、共混加工应用配方示例	311
第三节 聚氯乙烯大分子反应改性	312
一、氯化聚氯乙烯 (CPVC) 的简史与制法	312
二、CPVC的性能与应用	312
参考文献	313

### 第三篇 聚氯乙烯工厂的建设

<b>第十一章 建厂有关问题</b>	<b>316</b>
第一节 建厂可行性研究	316
第二节 总图原则	317

一、厂址选择.....	317
二、总图布置.....	318
第三节 安全与环保的有关规定.....	319
一、关于PVC工厂有关安全的规定.....	319
二、有关PVC工厂的环保规定.....	320
第四节 建厂经验与教训.....	321
一、建厂经验.....	321
二、新建PVC厂应当注意的问题.....	322
参考文献.....	324
<b>第十二章 聚氯乙烯工厂的经济分析.....</b>	<b>325</b>
第一节 建厂经济分析.....	325
一、预计产品成本.....	325
二、经济分析.....	325
第二节 产品成本.....	326
一、成本组成.....	326
二、降低成本的措施.....	326
第三节 电石消耗定额.....	328
一、电石定额.....	328
二、各工序收率.....	329
三、电石查定.....	331
四、降低定额的措施.....	332
参考文献.....	335
<b>第十三章 安全与工业卫生.....</b>	<b>336</b>
第一节 乙炔站安全技术.....	336
一、乙炔的燃烧及爆炸性能.....	336
二、电石储运应注意的安全问题.....	336
三、乙炔生产安全应注意的几个问题.....	337
四、乙炔站设计中应注意的几个安全问题.....	340
第二节 氯乙烯及其聚合的安全技术.....	341
一、氯乙烯的燃烧爆炸性能.....	341
二、氯乙烯防火防爆措施.....	342
三、聚合生产应注意的几个安全问题.....	343
第三节 氯乙烯的工业卫生及防止中毒方法.....	344
一、聚氯乙烯车间空气中有毒物质的最高允许浓度.....	344
二、氯乙烯中毒机理.....	344
三、各国氯乙烯允许浓度标准.....	345
四、减少氯乙烯污染的预防措施.....	346
五、二氯化汞的防治.....	347
参考文献.....	348

## 第四篇 聚氯乙烯的加工与应用

<b>第十四章 聚氯乙烯加工的现状和发展</b> .....	349
<b>第一节 塑料的一般概念</b> .....	349
一、塑料的分类.....	349
二、塑料的性能.....	349
三、塑料成型加工工艺.....	350
四、塑料制品生产.....	351
<b>第二节 聚氯乙烯塑料在国民经济中具有重要作用</b> .....	351
<b>第三节 聚氯乙烯塑料发展远景</b> .....	353
参考文献.....	354
<b>第十五章 聚氯乙烯塑料生产用原材料</b> .....	355
<b>第一节 聚氯乙烯树脂</b> .....	355
<b>第二节 增塑剂</b> .....	356
<b>第三节 稳定剂</b> .....	359
<b>第四节 填充料</b> .....	362
<b>第五节 改性剂及加工辅助剂</b> .....	364
<b>第六节 润滑剂</b> .....	367
<b>第七节 着色剂</b> .....	368
<b>第八节 紫外线吸收剂</b> .....	369
<b>第九节 阻燃剂</b> .....	370
<b>第十节 发泡剂</b> .....	371
参考文献.....	372
<b>第十六章 聚氯乙烯塑料生产的设备</b> .....	373
<b>第一节 原料前处理设备</b> .....	373
一、聚氯乙烯树脂过筛设备.....	373
二、三滚磨浆设备.....	373
三、捏合粉料设备.....	373
四、挤出或轧延造粒设备.....	374
<b>第二节 聚氯乙烯成型加工设备</b> .....	375
一、挤出管材设备.....	375
二、吹塑薄膜生产设备.....	379
三、塑料轧延薄膜及片材生产设备.....	380
四、注塑成型设备.....	380
参考文献.....	381
<b>第十七章 聚氯乙烯塑料的加工工艺</b> .....	382
<b>第一节 粒料加工</b> .....	382
一、电缆料技术指标的关键.....	382
二、原材料选择.....	383
三、配方与性能.....	385
四、生产工艺上值得注意的几个问题.....	385

五、新品种的开发.....	386
第二节 硬制品加工.....	386
一、聚氯乙烯硬质管材生产.....	387
二、聚氯乙烯硬质片材.....	388
三、其它硬质品生产.....	391
第三节 软制品加工.....	391
一、聚氯乙烯轧延薄膜.....	391
二、聚氯乙烯吹塑薄膜.....	393
三、聚氯乙烯人造革.....	395
四、聚氯乙烯塑料壁纸.....	397
参考文献.....	398
<b>附录 I 乙炔物化数据.....</b>	<b>400</b>
<b>附录 I 氯化氢和盐酸物化数据.....</b>	<b>405</b>
<b>附录 II 氯乙烯和高沸物物化数据.....</b>	<b>409</b>

# 第一章 聚氯乙烯工业概述

## 第一节 聚氯乙烯工业的发展

严福英

早在1835年, 法国人Regnauk就已发现了氯乙烯, 直到1912~1913年, 德国化学家F. Klate和E. Zacharis才发展了氯乙烯和聚氯乙烯的工业生产方法, 较大规模的乳液聚合则到1935年才由Bitterfeld实现。1940年, 美国的古得里奇公司创建了悬浮聚合, 从此以后, 聚氯乙烯工业开始发展, 1940年全世界产量为1.1万吨, 1950年为22万吨, 1960年达145万吨, 1970年为600万吨, 近期生产能力估计在1800万吨/年左右。在60年代中期以前它是塑料中最大的品种, 自此以后, 聚烯烃生产激增, 但聚氯乙烯仍是塑料中位居第二的产品, 表1-1列举了一些主要生产国的年产量。

表 1-1 各主要生产国PVC年产量

单位 万吨/年

年份 \ 国名	美国	苏联	日本	西德	英国	法国	意大利
1950	15		0.1	2.0	0.8		
1955	31.7		3.2	6.4	4.6	3.2	3.4
1960	39.9	2.48	25.8	17.3	11.0	11.0	10.5
1965	81.9	8.08	48.3	37.0	19.1	21.3	33.0
1970	140.2	16.0	116.1	84.3	31.0	41.2	53.0
1975	164.2	33.4	112.5	83.0	33.0	62.3	55.0
1980	248.6	41.4	142.9		34.9		
1985	306		153.0		44.4	79.0	

资料来源: 化工部情报所“世界化学工业统计”。

聚氯乙烯所以发展较快, 归结起来有以下几方面的因素。

第一, 聚氯乙烯树脂价格低廉, 其制品广泛应用于工农业建设和人民生活需要, 有着日益发展的市场。近年来, 硬制品发展快, 许多国家中已超过软制品产量。硬制品1吨可以代替钢材7吨, 用于建筑、上下水道。软制品中, 除一般用膜和农膜仍占较大比例外, 地板革、壁纸需要量也有所增长。现以日本的生产为例, 列举其1970和1985年各种PVC制品所消耗的树脂量及比例, 可以看出一般发展的规律(见表1-2)。

第二, 聚氯乙烯工业的发展也有赖于原料的供给条件; 作为PVC主要原料之一的氯气, 是电解法制烧碱的副产物, 随着烧碱的增产, 必须为氯气找出路, 而PVC则是消耗氯气的较大品种, 根据1975年统计, 全世界用于制取氯乙烯的氯气为5,101千吨, 占当年氯总消耗量2.450万吨的21%。

第二次世界大战结束以来, 烧碱的需用量大大幅度增长, 有许多产品传统使用纯碱作原料的, 也部分或大部分改用了烧碱, 例如制铝工业, 制磷酸盐工业等, 因此, 烧碱的产量也大

大增加，几个国家1980年的烧碱年产量比1950年增长的幅度是：

美国 4.75倍      苏联 8.48倍  
日本 15.8倍      西德 9.35倍

烧碱产量的增加自然促进了PVC工业的发展。

表 1-2 日本PVC树脂消耗概况

单位 吨

品种	年份	1970年		1985年	
		PVC耗量	占比例, %	PVC耗量	占比例, %
PVC年产量, t		1,162,000		1,529,943	
硬制品:					
平板		41,885	3.6	45,280	2.96
波纹板		74,311	6.39	55,300	3.62
管		242,191	20.84	399,240	26.11
管件		20,619	1.77	41,090	2.69
其它		177,324	15.26	276,604	18.08
小计		559,330	48.13	817,400	53.45
软制品:					
一般用膜		109,078	9.39	151,950	9.94
农 膜		41,852	3.60	64,766	4.24
人 造 革		78,370	6.36	82,390	5.39
一般挤出品		53,727	4.63	58,910	3.85
其 它		29,687	2.56	42,350	2.77
小 计		312,714	26.93	419,650	27.45
电缆		140,334	12.08	260,610	17.04
国内总用量		1,012,378		1,444,490	
输出		130,253	11.2	53,170	3.48
共计		1,142,631		1,497,660	

(资料来源: 日本盐ビとポリマー杂志有关各期摘录)

第三, 石油化工的迅猛发展促进了PVC的增长, 第二次世界大战以后, 石油化工增长的幅度极大, 以乙烯为例, 1980年全世界产量比之1960年增长了10倍以上, 聚氯乙烯开始生产时, 主要以电石乙炔为原料, 在战后初期, 如日本等国水电恢复发展较快, 电石工业有所发展, 为有机化工作出了贡献。此后电力紧张, 而焦炭又是钢铁工业重要原料, 因此电石价格提高, 限制了PVC工业的发展。随着石油化工的发展, 各主要生产国纷纷转向以石化产品为原料以制取氯乙烯。在日本, 极多的氯碱企业与石油化工企业结成集团, 更促进了氯碱与PVC工业的发展。同样, 石油化工发展既促进了PVC的增长, 又因70年代中期产油国家的团结导致了原油提价, 全世界能源紧张, 石化工业的停滞也影响到PVC生产的下降, 一直到80年代以后才开始得到恢复。

战后40多年来, 由于各种客观因素的变动, 聚氯乙烯工业得到迅猛的发展, 虽然也受到经济危机和石油涨价的影响, 总的发展还是巨大的。80年代以来国际市场相对稳定, 但由于PVC符合工农业和人民生活日益增长的需求, 还会有稳定的发展, 前途是光明的!



## 第二节 聚氯乙烯工业的技术进步

严福英

聚氯乙烯生产的发展,除了有利的客观因素的促进外,各种先进技术的开发和应用起着巨大的作用。

### 一、原料变换

50年代以前,聚氯乙烯的原料主要是电石乙炔,战后20年,电石产量有很大增长,到1965年全世界产量达到760万吨,以后由于PVC原料的转换,产量降到400余万吨。用电石生产聚氯乙烯,由于电力和焦炭提价,电石价格也大幅度提高,这严重影响到PVC的增产,按当时价格水平,PVC的几种原料和工艺影响产品成本的情况,见表1-3。

表 1-3 生产VC所用原料及成本  
(原料单位:磅/磅-VC, 价格单位:美分/磅-VC)

生产方法	主要原料消耗					原料成本
	乙炔	乙烯	乙烷	氯化氢	氯气	
乙炔法	0.44			0.59		4.7
联合法	0.21	0.23			0.59	4.1
乙烯氧化法		0.49			0.67	3.3
乙烷氧化法			0.60		0.58	2.3

在原料变换的初期,曾出现了联合法和烯炔法。联合法以1,2-二氯乙烷(EDC)裂解制取氯乙烯并副产氯化氢,然后以氯化氢与电石乙炔再合成氯乙烯,两种粗氯乙烯经精制得出聚合用的单体,此法优点在于能利用已有的电石资源和乙炔及合成装置,能够迅速的提高生产能力,缺点则还需利用大量高价电石,因此不能持久。烯炔法即是以石脑油裂解得出乙烯、乙炔裂解气,不经分离即直接氯化制取氯乙烯,此法比较起来投资较大,工艺复杂,成本也较高,存在也不久。

第一套乙烯氯化装置是1964年美国肯塔基州建成的古得里奇工艺,由于此工艺成本较低,生产能力强大,得以迅速推广。当时出现的乙烯氯化工艺,主要为古得里奇的沸腾床法,美国斯托弗公司的固定床法。美国的氯乙烯原料变换到1969年基本完成,这几年中VC的生产量几乎增大了一倍,日本的原料变换开始于1965年,1972年电石乙炔法基本停止生产。此后,出现了以纯氧为原料的氯化法,如日本三井东压技术,直接氯化在沸点下于EDC液相中反应,生成的EDC以气相排出,简化了分离、洗涤工艺,热能得以充分利用。氯化以纯氧为原料,成本比较低,生产装置产量的伸缩性也较大,已经建立的装置生产能力达200余万吨/年。

乙烷的一步氯化制取氯乙烯工艺已在美国进行了工业性试验,乙烷价格比较低,报道的成本比乙烯氯化法还要低,被认为是有广阔前途的工艺。但迄今为止,尚未见及有大型生产装置建成投产的报道。

## 二、聚合方式的改进

氯乙烯聚合方法，仍然为传统的溶液聚合、本体聚合、乳液聚合和悬浮聚合。每种聚合方法，由于其本身技术改进和客观需要的变动，应用范围常有不同。

悬浮聚合以其生产过程简易，便于控制，便于大规模生产，产品的适应性比较强，因此还是聚氯乙烯的主要生产方式，生产量约占总量80%。本体聚合不用水和分散剂，聚合后处理简单，产品纯度较好，应当有个美好前景，由于聚合过程中搅拌和传热的难题，一直到70年代才由法国ATO公司的成就得到解决，本体聚合的生产装置才在欧美国建立，其生产能力约占总产量10%以下。乳液聚合创建较早，产品的聚合及后处理过程较为复杂，生产成本较高，所以发展不快。近年来，由于人民生活急需的某些领域，如壁纸、地板革、化学防水布，以及汽车内体等需求量迅速增加，对于糊树脂的需求量也有所增加，其产量约占总产量10%。至于溶液聚合，其产品用于金属涂料及非多孔性涂料，用量不大。氯乙烯的共聚，主要品种有氯乙烯-醋酸乙烯共聚，氯乙烯-丙烯腈共聚、氯乙烯-烯炔共聚，共聚产品在聚氯乙烯成长初期，曾占有较大比例，例如美国1950年共聚产品曾占当时总产量的57.5%，以后比例逐步下降，但到1975年还占有12%。

## 三、悬浮聚合技术

悬浮聚合是主要的聚合方法，受到广泛的重视，在釜体大型化、防粘技术、助剂选用、浆料后处理等方面，历年来有较大改进。

釜体的材质，当小型釜时期，其容积为十几米<sup>3</sup>，搪瓷釜和不锈钢釜是并存的，搪瓷釜以釜壁光洁、粘釜较轻、造价低廉而优于不锈钢釜。其后，不锈钢釜的抛光技术，有所改进，粘釜问题在应用了涂布、高压水清釜等技术后有了缓解，由于复合钢板造价低，易加工，并可向大型化发展，才取得绝对优势。但是大型釜形成生产能力，还需解决搅拌能力和传热能力才能保证质量，以及具备必要的安全措施，进一步减少粘釜以提高釜的利用率，这样，大型釜才有其优越性。

已经报道投产的大型釜有：

① 西德舒尔斯公司的200m<sup>3</sup>聚合釜，釜体为 $\phi 5.3 \times 10\text{m}$ ，为上传动的单层三叶后掠式搅拌，年生产能力为5万吨。

② 日本三井东压-电气化学的150m<sup>3</sup>聚合釜，年生产能力为35000~40000吨。

③ 日本信越聚合技术于1970年投产，其聚合釜容积127m<sup>3</sup>， $\phi 4 \times 10\text{m}^3$ 。顶伸式三层搅拌带垂直挡板，单釜生产能力每次40吨，年能力为2.5万吨。传热系统除夹套外配有釜顶冷凝器，采用程序控制。防粘技术包括釜内喷涂、后加引发剂、中间停搅拌等，据说可做到400釜不清釜，聚合浆料在聚合终止后升温、抽真空，并经汽提，含VC可控制在400ppm以下。采用了内热式沸腾干燥器，树脂含VC可以做到10ppm以内。

④ 古德里奇的70m<sup>3</sup>聚合釜，生产强度较大，年产量15000~20000吨，防粘技术与设施比较全面，据称可连续聚合500多次。

聚合的配方现多采用复合配方，以有利于质量和导热。引发剂现正向高效低毒发展，通用的有偶氮二异庚腈、偶氮二异丁腈、乙酰基过氧化环己烷磺酰(ACSP)，各种过氧化物碳酸酯类如IPP、DCPD、BPPD等。分散剂则多用聚乙烯醇和各种纤维素醚类。另外应用了链转移剂，抗氧剂等。