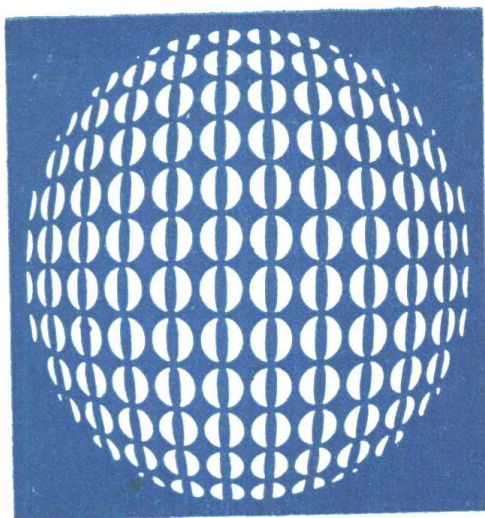


PVC



聚氯乙烯高分子化学的 理论与实践

JULUYIXI GAOFENZI HUAXUE DE

LILUN YU SHIJIAN

史悠彰 著

浙江科学技术出版社 ●●

聚氯乙烯高分子化学的 理论与实践

浙江科学技术出版社

JULUYIXI GAOFENZI HUAXUE DE

史悠彰 著

LILUN YU SHIJIAN

责任编辑：吕粹芳

封面设计：孙 菁

聚氯乙稀高分子化学的理论与实践

史悠彰 著

*

浙江科学技术出版社出版

浙江新华印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本850×1168 1/32 印张12.5 插页6 字数304,000

1988年10月第 一 版

1988年10月第一次印刷

印数：1—3,900

ISBN 7-5341-0127-1/TQ·3

定 价： 6.00 元

序

史悠彰高级工程师于1948年毕业于浙江大学化工系，是我的学生。1949年至1957年期间，他从事石油化学炼制的科研和生产，1958年以来，一直从事聚氯乙烯(PVC)高分子化学的科研和生产技术工作。他在从事提高PVC产量、质量及开发树脂新品种的科研过程中，结合生产实践，始终坚持氯乙烯聚合反应基础理论的研究，特别是对于高转化率的氯乙烯悬浮、本体及乳液聚合反应的机理及其动力学，PVC颗粒形态学，添加特种化学助剂于聚合反应过程并改进悬浮PVC颗粒形态结构特性以提高树脂中残留氯乙烯单体(VCM)脱吸速率，添加调聚剂生产低聚合度悬浮PVC聚合反应工艺设计的研究等课题的理论与实践，做了大量的工作，提出了独特的见解，并在PVC的科研和生产实践中取得了较好的效果，获得了国内外同行专家的好评。“改进明胶分散体系悬浮PVC颗粒形态”的科技成果，于1978年荣获全国科学大会的重大科技成果奖和杭州市科学大会的科技成果一等奖；“化学法脱吸悬浮PVC残留VCM”的科技成果，于1983年获得省、市优秀科技成果一等奖；“添加特种助剂法生产低残留VCM的悬浮PVC”科技成果，于1984年获得国家发明二等奖。这些成果具有较高的经济效益和较好的社会效益，为国家和社会作出了重要贡

FC32/15

献。

长期以来，他先后发表的有关PVC高分子化学的学术论文已有四十多篇，本书是他数十年研究的理论与实践的结晶。他提出的有关PVC高分子化学的理论见解，获得了生产和科研实践的反复验证。因此，本书不仅对于PVC的生产、科研、设计及树脂的加工等，能起着很重要的理论指导作用，而且还可作为高等院校高分子化学、化工专业师生的重要参考书籍。

对于史悠彰高级工程师在PVC高分子化学领域中所取得的重大科技成果和所获得的崇高荣誉，我表示热烈的祝贺；对于他现在将几十年中形成的理论与实践经验写成这本科技书籍，我感到很高兴，并乐意为此书写序。

李素恒

時年八十五

前 言

PVC是目前世界上五大通用塑料品种之一，其塑料制品广泛地应用于工业、农业、交通运输、国防、公用民用建筑及人民生活等各个方面，1984年世界产量达1298万吨，占塑料品种总产量的29%。预计到1990年PVC产量为1900万吨。从30年代到60年代中期，其产量一直占第一位。其后聚乙烯取代PVC而跃居首位，PVC则退居第二位。PVC分子量的56.8%是制碱工业必然伴生的副产物氯气，不仅原料来源丰富，而且也是发展氯碱工业平衡氯气很重要的产品之一。因此发展PVC具有很深远的意义。

PVC工业生产尽管发展很快，成就也很巨大，但是对于PVC高分子化学的基础理论研究，远远地落后于生产发展的实际。对于氯乙烯悬浮（本体）及乳液聚合反应机理及其动力学的研究，至今尚未得出符合客观实际的正确结论，特别是高转化率的聚合反应动力学的研究未见有过任何报道。

本书作者对于PVC高分子化学基础理论的核心问题，即其聚合反应的机理问题进行了研究，提出了在氯乙烯悬浮（包括本体及微悬浮）和乳液聚合反应过程中，大分子自由基与其单体的链转移反应是其唯一的或起主导作用的链终止过程，同时提出由于大分子自由基与其增长单体受到极性及其空间位阻制约作用的影响，形成为首尾相接的PVC的链节结构，并且通过与其单体的链转移反应，导致在每个PVC大分子的末端基存在着一个1-氯乙烯基双键结构。根据这一聚合反应机理的模式，进行了高转化率（85%左右）的聚合反应动力学方程的理论推导，在科学实验和生产实践中获得了充分的验证。

全书共分八章。第一章是关于氯乙烯悬浮及乳液聚合反应机理及其动力学的研究。在以后各章中均以第一章所研究的聚合反应机理作指导，并将其理论推导所得的高转化率的动力学方程直接指导占PVC总产量85%左右的悬浮PVC的工业生产实践。第二章是氯乙烯与其他乙烯基单体的共聚合反应。推导了合成化学均匀共聚物的添加活泼单体的动力学方程，这对于合成化学均匀共聚物都能起着直接的指导作用。第三章对于各种自由基型油溶性引发剂的使用特性进行了分析和研究。第四章将聚合反应的有关动力学方程直接应用于指导氯乙烯悬浮聚合反应的科学实验和生产实践，并列举了很多应用实例来说明有关动力学方程的具体应用方法和计算程序。第五章是关于悬浮PVC树脂的颗粒形态学，对于悬浮PVC颗粒形态形成的机理及改进其颗粒形态结构特性等问题作了分析和研究。第六章对于PVC的降解与稳定的理论作了较系统的研究，其中涉及降解与稳定的机理及改进PVC树脂及其制品稳定性的方法，对于各种塑料制品的加工配方与其稳定的化学关系作了较为广泛的分析和探讨，并且列举了具有较好稳定性的各种PVC塑料制品的加工配方实例。第七章为添加特种助剂法生产低残留VCM悬浮PVC树脂的生产技术，该章分析研究了PVC树脂中残留VCM的脱吸机理及动力学等问题，对于添加特种助剂于聚合配方及反应过程中生产低残留VCM树脂的理论也进行了分析和探讨，将它应用于生产食品包装材料用悬浮PVC的生产实践，取得了满意的结果。第八章为添加调聚剂（链转移剂）生产低聚合度悬浮PVC聚合反应工艺的设计。本章对添加调聚剂生产低平均聚合度PVC的反应机理及动力学问题作了研究，推导了在聚合反应过程中分次加入调聚剂的动力学方程。根据聚合反应温度及要求降低平均聚合度的程度设计了聚合反应工艺条件，其中包括确定调聚剂的浓度、引发剂的浓度、分次加入调聚剂等加料方程的有关参数，并举例说

明使用调聚剂的聚合反应工艺的设计过程与步骤，这对于添加调聚剂生产低聚合度悬浮 PVC 将具有一定的理论指导意义。

最后在附录中列入了代表 PVC 平均聚合度的各种不同单位的对照换算表、PVC 聚合及加工中常用助剂名称的缩写代号及中英文对照表，常用的氯乙烯聚合反应动力学方程式及有关因素的代号。

作者



史悠彰近影

• 作者简介 •

史悠彰系高级工程师，浙江省缙
安县人，1948年秋毕业于浙江大学
化学工程系。1949年至1957年从事石
油化学炼制的科研和生产，1958年
以后，在杭州电化厂从事PVC生产和
PVC高分子化学的基础理论研究。
他研究开发的“改进明胶分散体系悬
浮PVC颗粒形态”1978年获全国科
学大会重大科技成果荣誉奖和杭州市
科学大会的科技成果一等奖；“化学
法脱吸悬浮PVC残留VCM”1983年
分别获浙江省和杭州市优秀科技成果
一等奖及国家经委和全国总工会联合
颁发的优秀“双革”成果展出奖；

“添加特种助剂法生产低残留VCM
的悬浮PVC”1984年获国家发明二
等奖，及应用此项新技术所开发的
“食品卫生级PVC”1986年获全国
技术开发技术改造单项奖及浙江省优
秀新产品金鹰奖等。

作者还于1985年获得浙江省劳动
模范和全国民主党派“为四化服务表
彰大会”授予的先进个人光荣称号。

目 录

第一章 氯乙烯聚合反应机理及动力学	(1)
1.1 氯乙烯悬浮聚合反应的机理及动力学	(1)
1.1—1 引言	(1)
1.1—2 氯乙烯悬浮聚合反应的机理与动力学	(2)
1.1—3 聚合反应动力学方程经受实践检验的情况	(10)
1.1—4 有关问题的讨论和分析	(17)
1.2 氯乙烯乳液聚合反应的机理及动力学	(20)
1.2—1 引言	(20)
1.2—2 氯乙烯乳液聚合反应的机理及动力学	(22)
1.2—3 氯乙烯乳液聚合试验情况	(23)
1.2—4 试验情况的讨论和分析	(26)
参考文献	(30)
第二章 氯乙烯共聚物的合成	(34)
2.1 引言	(34)
2.2 共聚合理论	(34)
2.2—1 共聚物的组成方程	(34)
2.2—2 单体竞聚率	(36)
2.2—3 Q-e 概念	(37)
2.2—4 共聚物的组成问题	(43)
2.3 嵌段和接枝共聚反应	(70)
2.3—1 链转移法	(71)
2.3—2 聚合物引发剂法	(73)
2.3—3 辐射接枝法	(73)
2.3—4 机械化学反应法	(74)
2.4 氯乙烯共聚物的主要品种及其用途	(74)
2.4—1 氯乙烯与醋酸乙烯共聚物	(75)

2.4—2 氯乙烯与丙烯腈共聚物·····	(76)
2.4—3 氯乙烯与偏氯乙烯共聚物·····	(77)
2.4—4 氯乙烯与丙烯酸酯共聚物·····	(78)
2.4—5 氯乙烯与不饱和二元羧酸酯共聚物·····	(79)
2.4—6 氯乙烯与烯烃共聚物·····	(80)
2.4—7 氯乙烯与碳原子数大于3的单烯烃共聚物·····	(81)
2.4—8 氯乙烯与乙烯基醚共聚物·····	(81)
2.4—9 接枝和嵌段共聚物·····	(82)
参考文献·····	(84)
第三章 引发剂的使用特性 ·····	(87)
3.1 导言·····	(87)
3.2 引发剂使用方法对氯乙烯悬浮聚合反应过程的影响·····	(87)
3.2—1 先投引发剂及氯乙烯单体,然后进水的聚合进 料新工艺·····	(88)
3.2—2 后加分散剂的聚合进料新工艺·····	(89)
3.2—3 引发剂溶液化·····	(89)
3.2—4 提高聚合进料初期的搅拌强度·····	(90)
3.2—5 控制反应初期聚合介质的 pH 值·····	(90)
3.2—6 降低聚合进料时水相的温度·····	(90)
3.3 引发剂的半衰期与其分解反应速度常数的关系·····	(90)
3.4 引发剂的浓度、残存量、消耗量与聚合反应条件及引 发剂分解反应速度常数的关系·····	(97)
3.5 根据引发剂的反应活性确定聚合反应周期的正常范围·····	(98)
3.6 关于复合引发剂的匹配及计算问题·····	(99)
3.6—1 复合引发剂A与B的等浓度的计算方程·····	(100)
3.6—2 复合引发剂A与B的非等浓度的计算方程·····	(101)
3.7 聚合转化率动力学数据的计算·····	(102)
3.8 测定新型引发剂在氯乙烯中半衰期的方法·····	(103)
3.9 引发剂的 k_d 值对聚合反应过程及反应速度自动加速 现象的影响·····	(104)

3.10 有机过氧化物引发剂的分子结构对聚合反应活性 及其贮存稳定性的影响	(105)
3.10—1 有机过氧化物引发剂的分子结构特性	(106)
3.10—2 有机过氧化物自发分解的机理	(112)
3.10—3 有机过氧化物的贮存稳定性与分子结构的关系	(116)
3.10—4 有机过氧化物引发剂的反应活性与贮存稳 定性之间对立统一的分析	(117)
3.11介质的 pH 值对有机过氧化物引发剂分解速度的 影响	(120)
参考文献	(122)

第四章 聚合动力学方程在悬浮PVC工业生产上的

应用	(124)
4.1 准确控制聚合物的平均聚合度	(124)
4.2 应用聚合反应动力学方程能动地控制聚合反应周期	(125)
4.2—1 使用单一引发剂体系控制聚合反应周期的生 产应用实例	(126)
4.2—2 使用二元复合引发剂体系控制聚合反应周期的 生产应用实例	(129)
4.3 引发剂的残存浓度比值对聚合反应过程的影响	(137)
4.3—1 以 R_p 值 选择单一引发剂体系引发剂的品种及 浓度问题	(139)
4.3—2 以 R_p 值 确定二元复合引发剂体系较佳浓度的 匹配问题	(141)
4.3—3 三元复合引发剂体系的较佳浓度匹配问题	(146)
4.3—4 复合引发剂体系中有关方程式的推导与计算方 法的探讨	(151)
4.4 聚合转化率动力学数据的计算	(152)
4.5 测定新型引发剂在氯乙烯中的半衰期的实例	(154)
4.6 关于介质 pH 值对聚合反应周期的影响问题	(155)
参考文献	(157)

第五章 悬浮 PVC 的颗粒形态学	(158)
5.1 导言	(158)
5.2 悬浮 PVC 颗粒形态形成的机理	(160)
5.2—1 关于悬浮 PVC 聚合反应过程存在着不同聚合反 应阶段的分析	(160)
5.2—2 “多粒子”颗粒结构的形成机理	(161)
5.2—3 悬浮 PVC 颗粒外皮膜形成的机理	(162)
5.2—4 应用电子显微镜剖析悬浮 PVC 颗粒形态结构 的特性	(165)
5.3 悬浮 PVC “鱼眼”的成因	(169)
5.3—1 有关 PVC “鱼眼”问题的研究概况	(169)
5.3—2 “鱼眼”粒子形成过程的分析	(170)
5.3—3 玻璃珠粒子与“鱼眼”的关系	(173)
5.4 改进悬浮 PVC 颗粒形态问题	(174)
5.4—1 改进悬浮 PVC 颗粒形态的主要内容	(174)
5.4—2 改进悬浮 PVC 颗粒形态的方向问题	(176)
参考文献	(184)
第六章 PVC 的降解与稳定	(187)
6.1 导言	(187)
6.2 PVC 降解的机理	(188)
6.2—1 自由基型降解	(188)
6.2—2 离子型降解	(189)
6.2—3 影响 PVC 降解的分子内在因素	(190)
6.2—4 影响 PVC 降解的外在因素	(199)
6.3 PVC 的稳定机理	(201)
6.3—1 中和 HCl	(202)
6.3—2 取代不稳定的氯原子	(203)
6.3—3 与形成的新的氯化物反应	(203)
6.3—4 用环氧化物延迟重金属氯化物的形成	(208)
6.3—5 与 PVC 中不饱和部位的反应	(209)

6.3—6 杂质的钝化.....	(209)
6.3—7 光稳定剂.....	(209)
6.3—8 抗氧剂.....	(214)
6.3—9 润滑剂.....	(216)
6.3—10着色剂.....	(217)
6.3—11改性剂.....	(218)
6.3—12填充剂.....	(218)
6.3—13螯合剂.....	(220)
6.3—14增塑剂.....	(220)
6.3—15其他加工助剂.....	(231)
6.4 改进 PVC 的稳定性.....	(231)
6.4—1 改进聚合配方及其工艺技术条件.....	(231)
6.4—2 改进 PVC 塑料制品的加工配方	(237)
参考文献	(298)

第七章 添加特种助剂法生产低残留 VCM 的悬浮 PVC

树脂的生产技术	(302)
7.1 导言	(302)
7.2 PVC 中残留 VCM 的脱吸机理及其动力学方程	(303)
7.2—1 PVC 中残留 VCM 的脱吸机理.....	(303)
7.2—2 PVC 树脂残留 VCM 的脱吸动力学方程	(304)
7.3 影响悬浮 PVC 残留 VCM 脱吸速率的因素.....	(307)
7.3—1 技术条件对残留 VCM 脱吸速率的影响	(308)
7.3—2 颗粒形态结构特性对残留 VCM 脱吸速率的影响	(319)
7.4 改革聚合配方及工艺条件提高悬浮 PVC 浆料中残留 VCM 的脱吸速率.....	(324)
7.4—1 改革聚合进料工艺以减少玻璃珠粒子.....	(324)
7.4—2 在聚合配方及反应过程中使用特种化学助剂以改进树脂颗粒形态结构特性	(324)
7.5 食品包装材料用悬浮 PVC 的聚合配方和工艺条件的	

设计	(331)
7.5—1 分散剂的品种及用量	(332)
7.5—2 引发剂的品种及用量	(333)
7.5—3 缓冲剂的选择	(333)
7.5—4 聚合用水的质量要求	(334)
7.5—5 提高PVC热稳定性的聚合配方措施	(335)
7.5—6 关于减轻粘釜的措施	(335)
7.6 聚合用有关助剂的规格	(337)
7.6—1 引发剂	(337)
7.6—2 分散剂	(339)
7.6—3 表面活性剂	(340)
7.6—4 阻聚剂	(340)
7.6—5 调聚剂	(341)
7.6—6 界面阻聚剂	(341)
7.6—7 水相阻聚剂	(341)
参考文献	(342)

第八章 使用调聚剂生产低平均聚合度悬浮 PVC 的

聚合反应工艺的设计

8.1 引言	(345)
8.2 使用调聚剂生产低平均聚合度PVC的反应机理及其 动力学	(347)
8.2—1 调聚剂调节PVC平均聚合度的反应机理	(347)
8.2—2 使用调聚剂的有关聚合反应的动力学方程	(350)
8.2—3 分次加入调聚剂的动力学方程	(352)
8.3 使用调聚剂生产低平均聚合度PVC的聚合反应工艺 的设计	(354)
8.3—1 使用调聚剂生产低聚合度PVC的聚合反应 工艺设计的程序	(354)
8.3—2 单一调聚引发剂体系聚合反应工艺条件的设计	(355)
8.3—3 复合调聚引发剂体系聚合反应工艺条件的设计	(357)

8.4 有关问题的讨论	(361)
8.4—1 引发剂体系及其浓度确定的主要依据	(361)
8.4—2 使用调聚剂能够改进低聚合度 PVC 的热稳 定性	(361)
8.4—3 PVC 分子量的分散性	(362)
8.4—4 巯基乙醇与有机过氧化物引发剂之间的化学 反应	(363)
参考文献	(365)
附录 I PVC 树脂平均聚合度、粘度、K 值等相互换 算关系	(366)
附录 II 聚氯乙烯常用缩写字	(373)
附录 III 常用氯乙烯聚合反应的动力学方程式及其有关 因素的代号	(380)
后记	(387)

第一章 氯乙烯聚合反应机理及动力学

1.1 氯乙烯悬浮聚合反应的机理及动力学

1.1—1 导 言

氯乙烯的悬浮聚合反应是在水溶性的分散剂（通常为高分子胶体化合物，例如明胶和聚乙烯醇等）及溶于单体的引发剂（例如有机过氧化物或偶氮化物等）的存在下，借机械搅拌使液体氯乙烯以微珠形式悬浮于介质水中所进行的聚合反应。因此，对于每一颗分散的单体珠粒而言，其聚合反应的机理与本体聚合相同。氯乙烯悬浮（或本体）聚合反应的机理及动力学，曾经有过很多研究^[1~25]，对于偶氮二异丁腈（AIBN）或过氧化月桂酰（LPO）作引发剂的氯乙烯悬浮（或本体）聚合反应速度的自动加速现象，也曾有过各种解释。把他们的观点综合起来是这样的：在氯乙烯悬浮（或本体）聚合反应中存在着单体相与聚合物固体粘胶相两相反应，固体粘胶相的双基链终止速度常数较单体相的双基链终止速度常数为低。随着聚合反应的进展，固体粘胶相不断增多，单体相应减少，使聚合反应速度自动加速，此称为“粘胶效应”或“Norrish-Smith Effect”。

很多作者^[4~8, 11~16, 18~25]，根据上述观点及氯乙烯悬浮（或本体）聚合反应速度自动加速的特征，曾设想在聚合反应温度固定的条件下聚合转化率与反应时间、引发剂浓度的各种关系式。可是直到目前为止，仍未见到与客观实际完全相符合的理论方程式或经验式。