

聚氯乙烯糊树脂 及其加工应用

司业光 韩光信 吴国贞 主编

化学工业出版社

聚氯乙稀糊树脂及其加工应用

司业光 韩光信 吴国贞 主编

化学工业出版社

(京)新登字039号

聚氯乙烯糊树脂及其加工应用

司业光 韩光信 吴国贞 主编

责任编辑: 龚浏澄

封面设计: 李 瑾

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号)

化学工业出版社印刷厂印刷

东东装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/8}$ 印张 $15 \frac{7}{8}$ 字数363千字

1993年9月第1版 1993年9月北京第1次印刷

印数1-4,000

ISBN 7-5025-1175-X/TQ · 680

定价11.55元

科 301-157

内 容 提 要

本书包括聚氯乙烯糊用树脂的生产和糊树脂加工应用两部分。前者主要阐述氯乙烯乳液聚合机理，乳液聚合、乳液种子聚合、乳液连续聚合、微悬浮聚合等聚合工艺及各自的特点、产品性能及用途、生产过程中的异常现象及解决措施。还介绍乳胶后处理及干燥工艺，几种特殊用途糊树脂的制备、性能、规格与应用，还专章介绍糊树脂生产中的几个关键设备及污水处理。糊树脂的加工应用部分在介绍加工用原材料及其作用和增塑糊的制造工艺基础上，分节阐述涂布法人造革、圆网涂布制壁纸和地板革、旋转成型品、卫生检查手套、搪塑鞋、运输带、烧结成型品等成型工艺、主要设备和产品质量标准。

本书供从事聚氯乙烯树脂生产和塑料成型加工以及应用单位的技术人员和技术工人参考。

前 言

聚氯乙烯树脂是目前通用塑料品种之一，其塑料制品广泛地应用于工业、农业、交通及国防等各个领域。聚氯乙烯工业化生产已有60年历史，目前世界总生产能力已超过2000万吨/年，其耗氯量占20—30%，成为氯碱工业生产中平衡氯气的主要产品，因此，发展聚氯乙烯有其深远的意义。

我国自50年代初开始聚氯乙烯的试验研究，并于60年代末实现工业化生产，至1991年生产能力已达145万吨/年，实际产量为88.7万吨/年，其中糊树脂约6万吨/年。

聚氯乙烯糊树脂的生产和技术发展很快，这不仅由于树脂生产工艺的多样化，如种子乳液法、微悬浮法、种子微悬浮法，连续法等；还归之于糊树脂加工业的工艺多样化，设备简单，制品遍及人民生活各个领域，如用于加工人造革、壁纸、地板卷材、阻燃运输带、蓄电池隔板、钢板涂层、玩具、防水布、瓶盖密封垫，以及各种家庭装饰品等。目前我国糊树脂生产能力已达20万吨/年。但是，对于糊树脂高分子化学和物理学的基础理论研究，还远远落后于生产发展的实际，还不能达到用理论来指导生产的水平，特别是乳化剂的理论用量与实际用量相差甚远，种子乳液聚合所得胶乳的粒度双峰分布及产品的成糊粘度特性等均不能控制自如，在糊树脂加工业同样存在着诸多问题。

我国糊树脂工业经过近40年的努力，从事聚氯乙烯糊树脂科研、生产及加工业方面的广大工程技术人员，都积累了丰富

的经验，有必要加以概括总结。此外，近几年来本行业无论在树脂生产还是加工业，无论在工艺技术还是机械设备，都积极贯彻执行了引进、消化、吸收的方针，促进本行业的技术进步。为此，糊树脂行业的广大职工迫切需要一本论述树脂生产过程的书，它包括发展糊树脂意义、原材料及其影响、聚合机理、工艺过程及事故处理、关键设备、原材料及产品分析方法，并同时介绍糊树脂加工特性、加工技术、加工用原辅材料、各制品加工过程及注意事项的书，本书就是为此目的而编著的。

本书作者均是国内聚氯乙烯糊树脂工业的科研、生产及加工应用等方面的专家，所以这些章节远非仅是各个执笔者简单汇总，而是作者多年工作积累的硕果。

以下是本书的作者简介及其分工：

司业光高级工程师现任上海氯碱总厂技术处处长，长期从事氯乙烯合成的科研和生产技术工作，氯乙烯明胶悬浮聚合体系减轻粘釜的研究工作获1978年全国科学大会的科技成果三等奖，氯乙烯乳液聚合新工艺研究课题获1988年化工部科技进步三等奖。对聚氯乙烯糊树脂的合成工艺的研究、生产实践中取得了多项成果。负责撰写第一、二、三、八章和全书的统一整理。

韩光信高级工程师是葛店化工总厂副总工程师，在聚氯乙烯糊树脂生产技术和新品种开发方面进行了大量工作，在乳液种子聚合工艺改进、影响糊树脂颗粒大小及分布因素、微悬浮聚合工艺的开发方面都有较深的造诣。撰写第四、六、七、十章和第九章第八节。

王少庭高级工程师是西安化工厂副总工程师，对氯乙烯乳液连续聚合工艺研究成绩斐然，对影响连续聚合的各种因素、

添加剂的影响、连续聚合机理的研究方面都取得了一定成绩。撰写第六章和第九章第三节。

吴国贞（教授级）高级工程师是中国塑料工程学会理事，从事塑料成型加工四十年，在聚氯乙烯挤出成型、层压工艺和人造革方面有较深造诣。撰写第十一、十二章并和张文慈、王志强合写第十三章前三节。

张文慈是天津人造革总厂的高级工程师，长期从事聚氯乙烯人造革、墙纸等的生产实践。

王志强是河北工学院副教授，长期从事高分子物理和塑料成型加工的教学和科研工作。

林师沛是成都科技大学副教授，长期从事塑料成型加工的教学和科研工作，对糊树脂结构与性能、流变学和加工工艺方面有颇深的造诣。对第一章第一节作了补充。

王国全和乔辉是北京化工学院的讲师，长期从事聚氯乙烯糊树脂成型加工工艺的研究。对本书第十一、十二章和第十三章前三节作了补充和修订工作，还增写了第十三章第五节。

吴建新厂长和唐逸平工程师是无锡县喷雾干燥设备厂的技术骨干，在开发高速离心喷雾干燥设备方面做了大量工作。撰写第九章第一节。

王富祥是上海化工机械三厂的工程师，从事化工机械的设计、制造工作。撰写第九章第二节。

李宗炎是湖北枝江县人造革厂的高级工程师（教授级），对聚氯乙烯卫生检查手套成型工艺有较深的研究。撰写第十三章第四节。

朱德安高级工程师是葛店化工总厂副总工程师，在聚氯乙烯蓄电池隔板用树脂的制造和成型加工方面做了大量的研究工作。撰写第十三章第七节。

韩松高级工程师长期从事聚氯乙烯情报工作，是聚氯乙烯杂志编辑部前任负责人，现任上海氯碱杂志编辑部负责人。编写本书的全部附录。

本书的前十章由司业光审定，韩光信对全书提出了不少宝贵意见。在本书的编写过程中，还得到上海氯碱总厂奚正燠总工程师、锦西化工研究院邱文豹副院长、聚氯乙烯杂志编辑部霍文富高工的大力支持，特表示谢意。

1992.10.31

邵红子

目 录

前 言

第一章 绪论	1
第一节 聚氯乙烯糊树脂及其发展	1
一、聚氯乙烯糊树脂	1
二、聚氯乙烯糊树脂工业发展的意义	8
三、聚氯乙烯糊树脂发展简史	11
四、微乳液聚合简介	21
第二节 聚氯乙烯糊树脂性能与加工应用	23
一、聚氯乙烯糊树脂的性能	23
二、聚氯乙烯糊树脂的加工应用	26
第二章 聚氯乙烯糊树脂生产用原料及其主要影响	30
第一节 氯乙烯单体与脱离子水	30
一、氯乙烯单体	30
二、脱离子水	35
第二节 乳化剂	37
一、乳化剂的作用与种类	37
二、乳化剂对乳状液的影响与乳化剂的选择	48
三、乳化剂对氯乙烯单体乳液聚合的影响	53
第三节 引发剂	58
一、引发剂种类及其技术要求	58
二、助引发剂种类及其影响	84
三、助引发剂的选择	85
第四节 其他添加剂的影响	85
一、pH调节剂	85
二、添加电介质的影响	86

三、其他添加剂的影响	87
第三章 氯乙烯乳液聚合机理	94
第一节 乳液聚合机理与动力学	94
一、乳液聚合机理	94
二、乳液聚合动力学	102
第二节 VCM乳液聚合机理及动力学	104
一、氯乙烯乳液聚合的特殊性	104
二、VCM乳液聚合动力学	110
第四章 氯乙烯乳液种子聚合生产工艺	114
第一节 氯乙烯乳液种子聚合法	114
一、氯乙烯乳液种子聚合	114
二、怎样选择乳化剂	116
三、乳化剂覆盖率的计算	118
四、乳胶粒径增长及种子用量的计算	120
五、乳胶的稳定性	121
六、聚合后期“糊尾巴”的原因	122
第二节 氯乙烯乳液种子聚合生产工艺	123
一、聚合配方与工艺条件	123
二、工艺流程与操作方法	125
三、乳液法聚氯乙烯糊粘度控制的方法	128
四、产品性能及用途	131
五、生产过程中异常现象及其处理	134
第五章 氯乙烯乳液连续聚合工艺	137
第一节 概述	137
第二节 氯乙烯乳液连续聚合法	141
一、氯乙烯乳液连续聚合的机理	141
二、氯乙烯乳液连续聚合的特点	142
三、连续法与间歇法的比较	145
四、连续聚合方法的优点	145
五、氯乙烯连续聚合用的釜型	147

六、氯乙烯连续聚合的粒径控制	149
第三节 氯乙烯乳液连续聚合生产工艺	153
一、聚合配方与操作条件	153
二、工艺流程与操作方法	155
第四节 连续法乳液聚氯乙烯产品质量及用途	176
一、布纳厂连续法产品质量及用途	176
二、霍切斯特公司连续法产品质量及用途	178
第六章 氯乙烯微悬浮聚合生产工艺	181
第一节 概述	181
第二节 氯乙烯微悬浮聚合	183
一、氯乙烯微悬浮聚合的特征	183
二、影响微悬浮法聚合进行的因素	186
第三节 氯乙烯微悬浮聚合生产工艺	194
一、聚合配方及操作条件	194
二、工艺流程及操作步骤	197
三、异常现象及处理方法	199
第四节 微悬浮聚氯乙烯性能及用途	200
第五节 法国阿托公司MSP-3法生产装置	201
一、工艺过程	202
二、产品规格、性能及用途	205
三、消耗定额	205
第七章 乳胶后处理及干燥	207
第一节 乳胶后处理	207
一、后处理的重要意义	207
二、乳胶性能测试及处理	208
三、氯乙烯脱除方法	210
第二节 后处理添加剂的影响	211
一、后处理添加剂的选择	211
二、后处理添加剂对树脂性能的影响	213
第三节 乳胶干燥	214

一、喷雾干燥工艺流程及方法	214
二、喷雾干燥操作方法及设备	216
三、喷雾干燥粉尘危害	224
四、异常现象及处理	224
第八章 特殊聚氯乙烯糊用树脂	226
第一节 聚氯乙烯掺混树脂	226
一、聚氯乙烯掺混树脂发展简况	227
二、掺混树脂的制备方法	231
三、聚氯乙烯掺混树脂特性及作用	236
四、聚氯乙烯掺混树脂规格及要求	242
第二节 聚氯乙烯低温熔融、特细及粘接用树脂	245
一、低温熔融、特细及粘接用糊树脂发展简况	245
二、低温熔融糊树脂	248
三、特细糊树脂	256
四、粘接用糊树脂	258
第九章 制备糊树脂的关键设备及污水处理	263
第一节 高效超微连续粉碎机	263
一、概述	263
二、粉碎原理与设备结构	264
三、粉碎工艺与技术参数	266
第二节 高速离心喷雾干燥新技术用于糊状树脂干燥	267
一、概述	267
二、工艺流程与主要技术参数	268
三、结构特点	270
四、使用效果	276
第三节 污水处理	277
一、污水种类及处理原理	277
二、污水处理工艺流程	277
三、污水处理前、后比较	279
四、主要设备	279

第十章 原材料及树脂分析方法	284
第一节 主要原材料分析方法	284
一、十二醇硫酸钠	284
二、软水	284
第二节 中控分析方法	285
一、乳浆的抗盐稳定性（即抗盐性）	285
二、乳浆干固物的测定	285
三、树脂细度	286
四、树脂水份	286
五、聚合室内残留氯乙烯的测定	287
六、空气中氯乙烯含量的测定	288
第三节 树脂分析方法	289
一、糊粘度的测定	289
二、过筛率的测定（调湿法）	290
三、水分含量的测定	291
四、绝对粘度的测定	291
五、热分解温度的测定方法	292
六、树脂水浸出液pH值的测定方法	292
第十一章 聚氯乙烯糊树脂加工用原材料	293
第一节 聚氯乙烯糊树脂	293
一、聚氯乙烯糊树脂的性能	293
二、聚氯乙烯糊树脂牌号及用途	294
第二节 增塑剂	303
一、增塑剂的性能	304
二、增塑糊的加工性能	305
三、增塑剂品种及其特征	306
第三节 稳定剂	308
一、热稳定剂的分类及性能	309
二、复合稳定剂	312
第四节 填充剂	313

一、填充剂的作用	313
二、填充剂的分类与特性	313
第五节 着色剂	316
一、着色剂的要求	316
二、着色剂的分类	317
第六节 发泡剂	319
一、发泡剂的要求	319
二、发泡剂分类	319
第七节 阻燃剂	321
第八节 紫外线吸收剂	326
第九节 溶剂及其他	328
第十二章 聚氯乙烯增塑糊的制造	330
第一节 聚氯乙烯增塑糊的制备	330
一、物料的输送	330
二、增塑糊的制备过程及设备	331
第二节 增塑糊的质量控制	336
第三节 糊树脂的形态及增塑糊的流动性	340
第十三章 聚氯乙烯糊树脂加工	348
第一节 涂布法人造革	348
一、概述	348
二、涂布法生产设备及工艺	352
三、涂布法聚氯乙烯人造革配方	367
第二节 圆网涂布生产壁纸、地板革	379
一、塑料壁纸	379
二、圆网涂布生产地板革	383
三、化学发泡的控制及影响因素	385
第三节 旋转成型制品	391
第四节 聚氯乙烯卫生检查手套	394
一、概述	394
二、原材料及基本配方	394

三、制造工艺	397
四、检验与包装	401
五、主要设备及其特点	404
第五节 搪塑鞋生产工艺	409
一、概述	409
二、原材料及基本配方	410
三、生产工艺	411
四、产品性能	413
第六节 阻燃输送带	414
一、生产工艺及设备	415
二、工艺配方	417
三、生产中常见问题及解决方法	418
四、阻燃、输送带的性能指标	419
第七节 烧结成型——蓄电池隔板	421
一、概述	421
二、主要原材料要求	422
三、成型加工工艺	423
四、主要设备	424
五、产品检测及产品标准	425
第八节 彩色钢板涂层专用料	426
附录一、氯乙烯单体质量规格	430
附录二、化学助剂规格要求	434
附录三、国内聚氯乙烯糊用树脂牌号指标及用途	442
附录四、聚氯乙烯树脂(乳液法)部颁标准	452
附录五、国外聚氯乙烯糊树脂标准及规格指标	453
附录六、国外聚氯乙烯糊用掺混树脂规格	468
附录七、国外聚氯乙烯糊树脂牌号摘录	472
附录八、国外聚氯乙烯掺混树脂牌号	487
附录九、日本聚氯乙烯糊树脂聚合度、牌号和公司对照表	489
附录十、国外聚氯乙烯糊树脂制品标准号摘录	490

第一章 绪 论

第一节 聚氯乙烯糊树脂及其发展

聚氯乙烯 (PVC) 的工业化生产已有60年的历史, 大部分的工业技术进展是从1945年以后出现的。其中PVC糊树脂更为突出, 从糊树脂生产工艺技术、糊树脂质量提高、糊加工技术、加工设备及应用领域等都是近30年发展起来的, 尤其是80年代以来, 加工技术及加工设备的改进提高, 新的应用领域开发等都充分表明, 人们都在重视PVC糊树脂的生产技术及其树脂质量。这将会进一步推动PVC糊树脂工业的发展。

一、聚氯乙烯糊树脂

聚氯乙烯 (PVC) 糊树脂顾名思义是此种树脂主要以制成糊状形式来应用, 人们常把此种糊称作增塑糊, 是未加工状态下的聚氯乙烯塑料的一种独特液体形式。糊树脂常由乳液和微悬浮法制得。

乳液和微悬浮PVC树脂若与增塑剂配制成糊料应用, 习惯上将它们统称为PVC糊用树脂, 简称为乳液法树脂 (过去曾有一阶段, PVC糊树脂均采用乳液法制备), 或称分散型树脂, 也叫增塑糊树脂, 西欧则称作PVC糊 (PVC pastes)。应该指出, 用乳液聚合方法还可以制得不成糊的乳液聚合物, 用于压延加工及挤出成型制成复杂零件或用烧结法制造汽车用电池隔板等。

聚氯乙烯糊树脂因粒度微细（二次粒子为 $30-70\mu\text{m}$ ），其质地像滑石粉，具有不流动性。糊性能主要取决于糊树脂的初级粒子大小（ $0.1-2.0\mu\text{m}$ ）及其分布，这也是历来科学家研究的主要问题之一，为此开发了许多工业化的生产方法，如乳液种子聚合方法、乳液连续聚合方法、乳液无种子聚合方法、乳液溶胀聚合方法、微悬浮聚合方法（MSP-1）、种子微悬浮聚合方法（MSP-2及MSP-3）、乳-微混合方法（无均化法）……。

相反随着科学技术的进步，还会开发出更新的聚合方法，从而进一步改进PVC增塑糊的性能，满足各种用途的要求。

1. 聚氯乙烯增塑糊

聚氯乙烯糊树脂同增塑剂混合后经搅拌形成稳定的悬浮液，即制成PVC糊料，或称作PVC增塑糊、PVC溶胶。而且人们正是以这种形式用来加工成最终制品^[1-3]。在制糊过程中，根据不同的制品需要，添加各种填料、稀释剂、热稳定剂、发泡剂及光稳定剂等。增塑剂及各种添加剂均对PVC糊性能有影响^[1]。

聚氯乙烯增塑糊的性能主要决定于树脂的初级粒子大小及分布。通常情况下，PVC增塑糊中增塑剂含量为35—75份，糊树脂分散在其中很快“崩解”成初级粒子。如果初级粒子过大，将发生粒子沉降，则不能获得稳定的增塑糊。

增塑糊的糊粘度在不同的剪切应力和剪切速率下具有不同的流动特性，详见图1-1^[2]。

假如树脂粒度分布较窄，当剪切速率增大时则糊粘度随着增长，称作膨胀型流动。当加入较小的粒子以扩大其粒度分布或形成双峰分布，则开始时糊粘度随着剪切速率增大而增高，而后糊粘度降低，这是因为较小的粒子分散在大粒子之间，起到填充效应，置换出原来填充在大粒子之间的增塑剂，这些增