

聚氯乙烯的 制造与加工

〔英〕 R.H. 伯吉斯 主编

化学工业出版社

聚 氯 乙 烯 的 制 造 与 加 工

〔英〕R.H. 伯吉斯 主编

黄 云 翔 译

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书论述目前聚氯乙烯制造与加工的理论、实践和其他有关问题。全书共十章。前三章论述氯乙烯的悬浮、本体和乳液三种聚合方法,包括自由基聚合反应动力学与每种聚合方法的技术关键。第四章论述氯乙烯的共聚与聚氯乙烯的共混,包括共聚合理论、主要类型的氯乙烯共聚物与聚氯乙烯的共混物。第五章论述氯乙烯单体的毒性与脱除,重点是用汽提法从聚氯乙烯中脱除残存氯乙烯单体的工艺。第六章为聚氯乙烯的分离,主要讨论各种干燥工艺与设备。第七章论述聚氯乙烯的形态,包括聚合成粒机理和聚氯乙烯的宏观、微观与亚微观形态特征。最后三章论述聚氯乙烯的加工,包括凝胶化机理和硬质聚氯乙烯、增塑聚氯乙烯、聚氯乙烯糊料的加工。

本书可供从事聚氯乙烯生产与加工的广大科技人员、技术人员阅读,也可供大学、中专有关专业的师生参考。

R. H. Burgess

Manufacture and Processing of PVC, 1st ed.

Applied Science Publishers Ltd, London, 1982

聚氯乙烯的制造与加工

黄云翔译

责任编辑:刘师学

封面设计:许立

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本850×1168¹/₃₂印张9字数236千字印数1—6,230

1987年3月北京第1版1987年3月北京第1次印刷

统一书号15063·3894 定价2.25元

译 者 的 话

聚氯乙烯是主要通用塑料之一。世界聚氯乙烯产量约占全部合成树脂总产量的五分之一，在塑料品种中仅次于聚乙烯而居第二位。聚氯乙烯塑料性能优良、用途广泛，而且作为主要耗氯产品，在解决氯碱平衡方面举足轻重。

本书内容新颖，理论联系实际，在一定程度上反映了七十年代后期国外聚氯乙烯制造与加工的技术概况和发展水平。书中对七十年代以来颇受重视的本体聚合法、微悬浮聚合法、大型釜的应用、抑制粘釜与清釜技术、氯乙烯的毒性与脱除、聚氯乙烯的成粒机理与形态以及聚氯乙烯的双螺杆挤出加工等都给予特别的注意，大都以单独的章节加以叙述。译者希望介绍此书对于我国聚氯乙烯的工业生产、塑料加工和科学研究的进一步发展有所裨益。

书中的名词术语基本上按已有确定的中文译名翻译，少数则按我国聚氯乙烯行业的习惯称法或工艺中的实际含义翻译。原书中采用的非法定计量单位在第一次出现时均已加注，便于读者使用。原书有误之处，翻译时已加以更正；但个别说理不清或叙述不严谨而又难以订正之处则保留其原意。由于译者水平所限，舛误和不足之处在所难免，读者提出宝贵意见将极为感谢。

本书译稿曾请北京化工学院黄志芬副教授审阅。

前 言

本人在长期与PVC工业的密切接触中亲自看到它从其开始时的小规模发展成为今天的世界性行业。早期在为悬浮和本体PVC粒子类型的完善控制奠定初步基础方面以及近期在乳液聚合方面都做了大量重要的研究工作。在以粉料形式生产的大宗塑料中或许只有PVC粉料的物理形态问题(而不是分子的详细化学结构)才如此重要;而且正是这种形态特点才使得聚合釜中发生的情况对所得聚合物的应用产生决定性的影响。七十年代初发现一种罕见形式的肝癌与接触氯乙烯有关,使PVC工业面临最严重的挑战。要对这一挑战作出有力的回答,应当首先把上述问题加以解决,因其获得成功才导致这个行业的持续发展。由于有尚待开发的新市场,在掌握围绕把原料PVC转变为最终制品的加工工艺方面以及在加工设备本身方面,制法的革新步子仍是很大的。所有这些主要问题都将在本书中加以讨论。此书由五位ICI的同事们写就,他们跟我一起工作多年。我相信此书对于PVC这门技术具有非常完美而且最为新颖的见解。

A. W. 巴尔纳斯

序 言

聚氯乙烯 (PVC) 的商品化生产已有五十年历史, 但大部分进展则是从1939~1945年大战末期以来才出现的。从其初期在德国开始到目前PVC市场已发展到每年1200万吨, 即按交易额计, 价值为每年五万亿英镑。在三十多个国家共有七十个以上的大公司制造PVC, 而这七十多家大公司各又可能有上百家把PVC加工成各种制品的用户, 很多用户本身就是庞大组织的成员。PVC巨大市场的增长和很多大公司的参与推动了每年在制造方法、产品及其后加工上的大量开发工作。举例来说, 一个典型的制造厂家可能有上百或者更多技术上有资格的人在研究改进PVC生产及其后加工的各种方法。如此大下功夫已导致PVC生产方法和随后将其加工成制品的方法两方面的技术上的重大进展。

ICI公司在英国将近四十年一直制造PVC, 而且在整个主要期间里跟欧洲大陆首要的PVC生产厂家——Solvay公司密切合作发展了他们的技术。除在欧洲, 通过子公司或联合公司以及专利合同, ICI-Solvay技术也在美国、阿根廷、巴西、澳大利亚、南非和土耳其运用。因此, 在ICI组织内就有对世界范围PVC工业的认识。

在这项事业中经历了12~30年的五位ICI专家为本书撰写了十章内容, 包括生产PVC的主要聚合方法的基本概貌, 并涉及无规和接枝共聚物以及PVC跟特殊树脂或橡胶等添加物的共混料。本书对工艺程序中的所谓汽提步骤, 即有效脱除未反应的氯乙烯 (目前是一项强制性的要求) 给予特别注意。本书也包括其后把PVC树脂做成我们都熟悉的最终商品的加工方面的主要部分, 并讨论了PVC树脂的颗粒形态在随后加工中的重要作用。

我们特别感激Rhone-Poulenc公司为制造PVC的本体法这

一章所提供的帮助，因为ICI公司没有对该法的直接经验。这样，这一册书的内容就叙述了PVC工业工艺上的基本概貌，包括对现有的各种制造方法及其后把PVC加工成最终制品方面的最新想法。

作者们感谢ICI公司应允公布书中的资料，同时感谢J. H. Wilson 审阅了本书原稿并提出了许多有益的建议；这些建议已吸收在本书中。

R. H. 伯吉斯

目 录

绪论	1
第1章 氯乙烯的悬浮聚合	5
1.1 PVC的市场及主要制造方法	5
1.2 氯乙烯聚合的动力学	6
1.3 悬浮聚合工艺概述	12
1.4 聚合工艺	13
1.5 悬浮PVC的制造成本	27
1.6 大型釜的应用	29
第2章 制造PVC的本体法	42
2.1 导言	42
2.2 氯乙烯本体聚合的开发	43
2.3 从St Gobain公司到Rhône-Poulenc公司的演变	45
2.4 Rhône-Poulenc PVC本体法的历史	46
2.5 Rhône-Poulenc两段本体聚合法	48
2.6 性质的控制	54
2.7 工艺控制	55
2.8 脱气与粉料的处理	56
2.9 形态	56
2.10 共聚物	58
2.11 悬浮法与本体法的成本比较	59
2.12 两段法的最新发展: 立式釜	59
2.13 聚合物的质量情况——本体与悬浮的对比	61
2.14 气相聚合	62
第3章 PVC糊用聚合物和乳液聚合物的制造	65
3.1 导言	65
3.2 用乳液法生产的聚合物类型	66
3.3 糊用和乳液聚合物的用途	67

3.4 糊用和乳液聚合物的生产	67
第4章 氯乙烯的共聚物和PVC的共混物	83
4.1 导言	83
4.2 共聚合的理论	84
4.3 醋酸乙烯酯共聚物	86
4.4 烯烃共聚物	90
4.5 其他共聚物	93
4.6 PVC的共混物——概述	95
4.7 橡胶类共混物	95
4.8 聚合物类的共混物	98
4.9 填充剂类的共混物	99
第5章 氯乙烯的毒性与从PVC中脱除氯乙烯	101
5.1 氯乙烯的毒性	101
5.2 PVC装置操作工人的保护	103
5.3 氯乙烯的分析	105
5.4 残留VCM的脱除	108
第6章 PVC的分离方法	122
6.1 导言	122
6.2 悬浮聚合	122
6.3 乳液或微悬浮聚合	134
6.4 本体聚合	147
6.5 PVC粉尘——可能导致的危险	147
第7章 PVC的形态	149
7.1 导言	149
7.2 命名	149
7.3 PVC形态的分类	154
7.4 悬浮聚合的成粒机理	159
7.5 悬浮PVC的总体形态与聚合物的性质	170
7.6 Rhone-Poulenc法本体聚合物的形态	174
7.7 气相聚合物的形态	177
7.8 结语	180
第8章 硬质PVC的凝胶化机理	183
8.1 导言	183

8.2 与添加剂的预混合	183
8.3 加工参数的影响	186
8.4 挤出机取样技术	190
8.5 双螺杆挤出机取样	194
8.6 单螺杆挤出机取样	202
8.7 其他挤出机	205
8.8 高剪切内混密炼机	205
8.9 Brabender塑度仪	212
8.10 双辊滚炼机	212
8.11 结语	212
第9章 硬质PVC的加工	216
9.1 导言	216
9.2 原料制备	217
9.3 挤出	219
9.4 塑化对性能的影响	222
9.5 配方组分对加工性能的影响	227
9.6 取向	243
第10章 增塑PVC的加工	246
10.1 导言	246
10.2 原料制备	247
10.3 聚合物与增塑剂的相互作用	248
10.4 粒子形态与熔体流动性	249
10.5 配方组分的影响	252
10.6 PVC糊料的加工	259
索引	270

绪 论

聚氯乙烯 (PVC) 的商品化生产已有五十年历史。三十年代初首先在德国生产出PVC, 但直到1939~1945年大战期间, 它才开始被大量应用。那时PVC 与某些液态有机物 (增塑剂) 混合形成柔性材料, 作为橡胶代用品获得广泛应用; 在那些得不到天然橡胶供应的国家应用尤广。早期在销售上的成功促进了成本较低的氯乙烯单体生产方法的开发。起初, 氯乙烯是由氯化氢和乙炔反应生产的。这两种原料生产成本低廉而且容易制得。不久以前又开发了更加经济的氯气与乙烯反应 (氧氯化) 工艺。很多致力于食盐电解生产氯气和烧碱的公司把这种新聚合物作为重要的耗氯产品来保持氯碱之间至关重要的销售平衡。

人们很快就认识到, PVC与增塑剂的混合物有可能用于要求柔软、韧性, 有时要求透明的电缆包皮、雨衣、布基涂布制品等方面的广泛用途; 而且这些PVC制品有可能就在已经用于橡胶加工的设备上立刻生产出来。在许多情况下, 这类制品 (如电缆包皮) 应用之后表明其比用以前的原料所制得的制品具有很多实用的优点。

综合考虑到PVC的生产成本较低、跟已经占有重要地位的氯碱工业关系密切以及由其制得的软质制品性能优良, 促使很多大化学公司把兴趣转向PVC。这些化学公司的兴趣和能将PVC加工成最终制品的广大用户以及该种材料的优良性能, 使PVC本身的世界市场已增长到目前每年1200万吨 (按营业额计, 每年价值为五万 亿 英磅)。如果把机械设备、稳定剂、润滑剂、其他添加剂、增塑剂等的销售额也计算进去, 与PVC有关的各种商品市场的总价值将为这个字数的好几倍。PVC工业的巨大发展也使聚合方法、采用的加工技术、生产的制品种类和它们的性能等各方面

发生了变革。

PVC最先的生产方法是采用氯乙烯乳液聚合制得胶乳，进而把胶乳喷雾干燥得到PVC。由于乳液法的产品中含有相当数量价格较高的乳化剂以及必须加热蒸发除去全部水份，这种方法是不经济的。大多数制造厂家转而注意悬浮聚合法。悬浮法中氯乙烯液滴聚合后产生颇似砂子的粗粒子。由于该法使用数量较少的助剂以及可以滤掉所含的大部分水份，其生产成本必然更低。富有竞争性的悬浮法很快得到发展。但是起初用该法生产的产品比用乳液法生产的产品加工成最终制品要困难得多。在当时正在发展的软质和硬质（即未增塑的）两种用途上，如包装薄膜和薄片等都是如此。为了达到对粒子结构进行必要的控制，使悬浮法PVC能够适用于软质和硬质用途，花了一段时间，但粒子结构控制一经实现之后，生产成本较低的悬浮法PVC产品在范围广泛的PVC用途上就大大超过乳液法PVC产品。目前的悬浮聚合工艺，包括实际上所有生产中主要聚合类型都适用的加聚反应动力学在第1章叙述。

尽管在将PVC粉料做成硬质制品的加工温度附近会发生热分解，但在过去三十年中硬质PVC市场，如硬质薄膜、片材、管材、雨水系统用材、导管和其他型材等制品都获得了迅速的发展。PVC热稳定性差的问题促进了复合体系稳定剂的开发、推动了在颗粒结构上内在热稳性更好、结构差别很小的PVC的生产，确保PVC粉料能迅速而均匀地凝胶化，从而得到坚韧的最终制品。PVC颗粒形态（PVC销售时的最主要性质）和凝胶化机理分别在第7章和第8章叙述。

PVC不加增塑剂进行加工可得到非常坚韧的硬质制品，如有需要还可以生产出透明制品。然而这种原料难以加工，意味着一般只有分子量在一定范围内的聚合物才适用。这就使最终制品的韧性和能够生产的物品的多样性受到限制。各种橡胶跟PVC共混能改善制品的韧性，而氯乙烯与其他单体（主要是醋酸乙烯酯）共聚可提高产品的熔体流动性。PVC共混料和VCM共聚物现在广

泛用于诸如瓶子、窗户型材、压延或挤出的硬质薄膜、薄片、唱片等用途上。这些特殊聚合物通常用悬浮聚合法生产并将在第4章讨论。

尽管这些因素有利于悬浮聚合法PVC生产的发展，因而占总产量百分之八十的PVC是用这种方法生产的；但在用PVC糊料（即PVC细粒子在增塑剂中的悬浮液）生产的制品市场方面，如涂敷PVC的壁纸、铺地用PVC卷材等的市场扩大连同传统用途上浸涂PVC手套、PVC瓶盖、布基涂布制品等销售量的增加，又重新激起对乳液聚合法的重视。为使PVC糊料的各项性能符合要求，需要对聚合工艺和干燥操作进行相当完善的控制。约占目前产量百分之十的PVC是用乳液法生产的。制造乳液或糊用PVC采用的聚合方法在第3章叙述。乳液或糊用聚合物工艺上甚为重要的干燥和粉碎方法，跟用于悬浮PVC的离心和干燥步骤一起在第6章叙述。

六十年代初有许多公司研究过不加水的PVC生产方法。那时存在的主要问题是难以保证得到颗粒结构适宜的PVC，但有一家公司（即Rhône-Poulenc公司）成功地开发了一种方法。该法利用PVC种子来生产出最终颗粒具有令人满意形态的PVC。由于省掉了干燥步骤，这种方法的PVC生产成本必然要比悬浮法的成本更低。然而由于种子制备步骤带来外加费用，以及这种方法不太适应生产性能不同的产品，因而限制了它的发展，使其在PVC总产量中所占的比例还不到百分之十。本体聚合法在第2章叙述。

PVC的单体VCM严重危害人体健康问题的发现，曾经对PVC工业提出了很多诘难。VCM在室温下是气体，而通常被加压成液体。因此，如果不竭力控制VCM的逸出，就很可能有一些单体逸散到VCM或PVC工厂环境中。VCM的加聚反应动力学表明，将其全部转化成PVC是不经济的。因此，生产出的PVC总是包含有VCM。近年来，已经开发了充分脱除PVC中残留VCM的种种方法。VCM的毒性以及防止PVC工厂中VCM逸散所采取的措施在第5章叙述。

历史上最先是用PVC和增塑剂混合生产软质制品。长期来PVC软质制品,包括软质薄膜、软管、软片、塑料鞋和地板等用途方面的市场已显著地扩大。因此增塑PVC制品仍然消耗PVC总产量的一半多一些。虽然PVC粉料和增塑剂及其他添加剂混合并利用热能加工最终制品的基本步骤已经确定,但多年来在掌握这些步骤和加工技术方面仍在不断取得进展。第10章从理论上阐述增塑PVC的加工问题,如聚合物与增塑剂的相互作用和熔体流变学。该章亦叙述生产最终制品所采用的加工方法,重点是由PVC糊料所得制品的生产。

此外,近年来硬质PVC市场的增长极为迅速,由于PVC潜在的对热不稳定性,给加工者带来许多难题。除了已经提到的共混、共聚、PVC颗粒形态和产品热稳定性等有重大发展以外,在硬质PVC加工所用的机械设备上和用作加工助剂的稳定剂、润滑剂等的配方上也已有许多改进。第8章叙述新近在硬质PVC凝胶化机理方面的工作;而第9章则较为广泛地讨论硬质PVC制品生产的课题。

第1章 氯乙烯的悬浮聚合

R. H. Burgess

1.1 PVC的市场及主要制造方法

PVC的工业化生产已有四十年以上的历史。根据市场预测，其在全世界销售量持续增长的幅度将大大超过以前。PVC目前应用领域之广实际上可确保其稳定增长。世界PVC的销售情况见表1.1，说明在过去十五年中销售量增长了三倍。

表 1.1 世界PVC的销售量, kt/a

年 份	1965	1970	1975	1980	1985
世界总销售量	3000	6000	8100	12000	15000(估计)

PVC有三种主要制造方法，即悬浮聚合法、乳液聚合法和本体聚合法。数量不大的特殊用途PVC用溶液聚合法制造。从表1.2可以看出由这三种主要方法制得的PVC所占的比例。

表1.2的数字说明，从产品的吨位数来看，悬浮聚合法占首

表 1.2 全世界悬浮、乳液和本体法制造PVC的
额定生产能力, kt/a

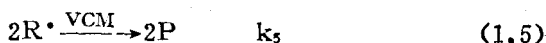
年 份	悬浮法*	乳液法*	本体法	合 计
1960	1430	360	12	1800
1965	2900	660	140	3700
1970	6200	1160	340	7700
1975	10000	1450	1000	12500
1980	13200	1640	1200	16000

* 由于这两种方法的生产能力有一定程度的互换性，故只是个大数。

要地位。生产具有独特性能产品的乳液法也有稳步增长的实绩。最后实现工业化的本体法在过去二十年中发展迅速，不过最后五年里比以前增长稍慢。本体法和悬浮法制得的产品其性能相近，并用于同样的领域。每种主要生产方法将逐章予以详述。

1.2 氯乙烯聚合的动力学

在叙述悬浮聚合方法之前，最好先讨论一下所有工业生产方法共同的氯乙烯（VCM）聚合动力学。各种聚合方法的动力学都是基于下面六个反应式所表述的自由基引发加成聚合过程⁽¹⁻⁶⁾。



上述反应式中， $\text{I}^{\bullet}$ 是引发剂分解生成的自由基； $\text{R}^{\bullet}$ 是增长着的聚合物自由基；M是VCM单体分子，而P是最终聚合物分子。

引发一步（式1.1）通常为不稳定分子（过氧化物或偶氮化合物）的一级分解反应，但在乳液聚合中对这种分解作用应进行活化，而在悬浮聚合中，从技术上来说活化解也是可行的。

式1.2和1.3表示链增长步骤，通常具有相等的速率常数，即 $k_2 = k_3$ 。在某些情况下，例如分解半衰期很短的偶氮类引发剂所产生的自由基非常稳定，以致于引发聚合的效率很低（ $k_2 < k_3$ ），同时发生副反应： $\text{I}^{\bullet} \longrightarrow$ 不活泼的产物。Kuchanov和Bort⁽⁵⁾给出 k_3 的数值为 $50 \times 10^6 \exp(-6600/RT) \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

式1.4是链转移反应。增长着的聚合物自由基跟VCM反应产生一个聚合物分子和一个单体自由基。链转移反应在VCM聚合中有很大意义，它与链增长反应（式1.3）的相对几率决定聚合物的分子量。因为两个反应牵涉到同样的聚合物自由基和VCM

单体，它们的相对几率仅决定于聚合温度。实际上PVC的分子量是决定其可加工性和最终制品机械性能的主要因素。通常分子量可从聚合物稀溶液与纯溶剂对比的相对粘度而得到。其结果在国际标准 (ISO) 中以粘数*表示。由粘数可导出‘K-值’，作为产品出售的PVC其K-值为45~80 (通常为55~72)。生产这个K-值范围的PVC要求聚合温度在40~80℃ (通常为50~72℃) 之间。聚合温度越高，生产出的PVC K-值越低。使用链转移剂可使所采用的聚合温度范围变窄。但近年来由于愈来愈要求PVC产品尽可能不含‘杂质’，链转移剂的应用有所减少。

式1.5和1.6是链终止步骤。两个聚合物自由基相互反应产生一个 (双基结合) 或两个 (歧化作用) 聚合物分子。至于歧化作用与双基结合哪方面占优势文献中并未阐明。有人认为平衡时歧化作用是主要的链终止步骤。式1.5和式1.6那么写法就是作了这样的假定。因为每个反应都是两个宏大自由基的碰撞作用，碰撞率主要取决于体系粘度。PVC在其单体中不溶解，因而一旦形成它就沉析出来。然而这种沉析PVC可为VCM所溶胀，形成PVC/VCM比例约为75/25的“凝胶”。这种凝胶可能含有正常量的引发剂，因而也可能含有引发剂分解所形成的正常量的自由基。因此，起码在聚合转化率达到75%以前有两个聚合区域，即VCM相和PVC/VCM相。VCM相具有较大的自由基终止反应速率常数 k_5 ，而PVC/VCM相具有较小的自由基终止反应速率常数 k_6 。Kuchanov和Bort^[5]给出 k_5 和 k_6 的数值分别为 $1.3 \times 10^{12} \exp(-4200/RT)$ 和 $0.7 \times 10^{12} \exp(-8200/RT) \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

应用稳态动力学处理式1.1~1.6就得出下面两个计算聚合速率的方程式：

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_3[M] \{k_1[I]/k_5\}^{1/2} \quad \text{在 VCM 相} \quad (1.7)$$

* 粘数 (Viscosity Number)，即比浓粘度。译者注