

聚氯乙炔塑料的生产

張希鵬編寫

辽宁人民出版社

行

聚氯乙烯塑料的生产

張希鵬編写

☆

辽宁人民出版社出版（沈阳市沈阳路二段宫前里2号） 沈阳市书刊出版业营业许可证文出字第1号

沈阳新华印刷厂印刷 辽宁省新华书店发行

787×1092 $\frac{1}{32}$ ·1 $\frac{1}{2}$ 印张·22,000字·印数：1—3,500 1959年8月第1版
1959年8月第1次印刷 统一书号：15090·149 定价(6)0.11元

聚氯乙炔塑料的生产

張希鵬編寫

辽宁人民出版社

1959年 沈阳

目 录

一 概 述	4
二 聚氯乙烯树脂的生产	5
(一) 电石法	5
① 原料准备	5
② 原料气混合及转化	6
③ 氯乙烯精制	6
④ 聚合及后处理	7
(二) 二氯乙烷法	9
① 酒精脱水制乙烯	10
② 乙烯氯化制二氯乙烷	10
③ 二氯乙烷的中和与精制	11
④ 二氯乙烷砒化制氯乙烯	11
⑤ 氯乙烯的精制和聚合(从略)	12
(三) 聚氯乙烯树脂的规格	13
三 聚氯乙烯塑料的生产	13
(一) 聚氯乙烯塑料的性能及用途	14
① 硬聚氯乙烯塑料	14
② 软聚氯乙烯塑料	17
(二) 生产聚氯乙烯塑料的原料准备工作	19
① 聚氯乙烯树脂	19
② 增塑剂	19
③ 稳定剂	20
④ 润滑剂	20

⑤ 着色剂	21
⑥ 填充剂	21
(三) 聚氯乙烯塑料的加工	21
① 硬聚氯乙烯塑料的生产	21
原料的混合	21
滚压和辊光	22
造粒和挤压	23
层压(压制)	23
穿孔及压纹	25
② 软聚氯乙烯塑料的生产	25
原料的混合	26
滚压	27
辊光	27
挤压	28
③ 聚氯乙烯糊制品的生产	28
人造革	29
运输带	29
多孔塑料(泡沫塑料)	29
耐酸手套	30
四 聚氯乙烯的焊接与胶结	31
(一) 焊接	31
① 焊接用设备	31
② 焊接前的准备工作	32
③ 焊接规程	33
(二) 胶结	34
(三) 软聚氯乙烯的高频焊接	34
五 生产安全技术	35
(一) 树脂的生产	35
(二) 塑料加工生产	35

一 概 述

聚氯乙烯是一种重要的热塑性塑料，它有优良的机械性能，介电指标高，对侵蚀性的介质的化学稳定性强，所以常被应用在化学工业、电缆工业、交通运输、农业、日用品和化工原料、包装材料上。

生产聚氯乙烯可分为树脂和塑料两部分，树脂是分子量较高的大分子物质，也就是高分子化合物。聚氯乙烯树脂是白色的粉状固体。制造树脂的原料是电石和氯化氢；也可以利用石油气里的乙烯经过氯化，变成二氯乙烷，再脱去氯化氢。聚氯乙烯塑料就是用这种树脂作原料，加入其他辅助材料：增塑剂、稳定剂和颜料等，经过不同的加工，再制出各种板材、型材、管、棒、薄膜或零件。

由于容易得到原料，生产过程又不复杂，所以，近年来聚氯乙烯在世界塑料生产量中占有很大比重，并日益增长。我国在第一个五年计划期间已开始生产。我国水电资源多，煤和石灰石蕴藏丰富，这样就可生产大量电石，又随着石油工业的发展，可从石油气中分出大量廉价的乙烯，也可利用丰富的农业副产品（如红薯）制造酒精，经脱水后同样可得乙烯。这都给今后聚氯乙烯的大量生产提供极为广阔的前途。

聚氯乙烯塑料的生产在国民经济中有着很大的意义，因为它比重小、耐腐蚀、介电性能高的特点，可代替大量的金属材料，又可作为优异的绝缘材料；软质品可用于包装贵重仪器、航空机

械、化工原料，又可制作医疗用具、园艺温床、工业垫圈、紡織机皮輥、滤布等；在人民日常生活中，利用聚氯乙烯可以做成各种式样美观的台布、雨衣、手提包、鞋面等。另外，塑料的加工与金属相比过程简单，可以大大提高生产效率。

二 聚氯乙烯树脂的生产

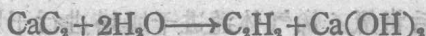
生产聚氯乙烯树脂有很多方法，现在介绍两种主要的方法：

(一) 电石法

电石法是用乙炔和氯化氢作基本原料，乙炔是利用电石和水反应生成的，氯化氢是从电解食盐得到的氯气和氢气再合成而得的。乙炔和氯化氢通过气相催化反应变成氯乙烯，聚合后为聚氯乙烯。这种方法的优点是原料便宜，工艺过程简单，产率高，为目前普遍采用的方法。其工艺过程简述如下：

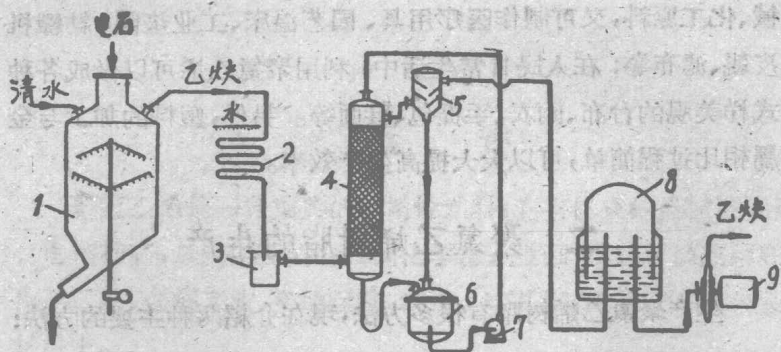
①原料准备 将电石(化学名碳化钙)放在乙炔发生器里，电石遇水就发生大量乙炔，乙炔的发生其流程如图1所示。

乙炔是无色有刺激性带蒜味的气体，因其中含有部分硫化氢、磷化氢和水分等杂质，故须经过清淨。清淨剂有次氯酸钠溶液、三氯化铁、氯化高汞、醋酸铜与硅藻土用水拌匀的固体清淨剂。淨化后的乙炔气的純度达95%以上。电石发生乙炔的反应方程式如下：



碳化钙 水 乙炔 氢氧化钙

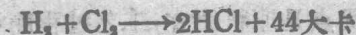
氯化氢的来源是将电解食盐发生的氯气和氢气分别用泵輸送到合成爐里，经过高温燃燒就能发生氯化氢气体。它的反应



1—乙炔发生器；2—冷却器；3—水封；4—洗涤塔；
5—集雾器；6—收集槽；7—泵；8—气柜；9—压缩机。

图1 乙炔发生流程图

式如下：



氢气 氯气 氯化氢 放出热量

②原料气混合及转化 乙炔与氯化氢在气相下，通常以1:1.1的体积比，在混合器里混合，然后进入到管式反应器，管里装有吸附在活性炭上的氯化高汞接触剂。接触塔里的反应温度应保持在180~220℃之间。控制温度借助于管外的循环压缩机油。通过接触后所得到的气体就是氯乙烯，这时立即将氯乙烯的气体送进洗涤塔里。洗涤塔里装有瓷环，塔顶装有喷水设备，喷淋冷水，把进入塔内的氯乙烯中的氯化氢、二氯乙烷和乙醛等杂质洗去，然后将氯乙烯气体通进干燥塔进行干燥。干燥用的干燥剂是固体火硷，火硷吸足水后就变成浓硷液，这时，它不再能起吸水作用，所以要定期由塔底放出。

③氯乙烯精制 将经干燥后的氯乙烯气体通入冷凝器，用

液体氮冷却至 -35°C ，这时，将被冷成液体的氯乙烯通入精馏塔精制。塔里装有磁环，塔底温度保持 -14°C 。精制后的氯乙烯经冷却器冷至 -20°C 盛入计量槽里备用。



乙炔 氯化氢 氯乙烯 放出热量

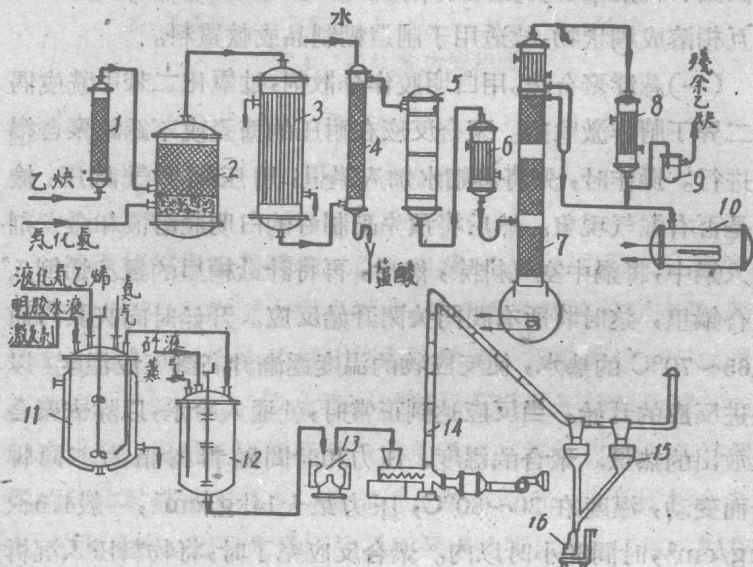
④聚合及后处理 聚合氯乙烯的方法很多，在工业生产中，最主要的为悬浮聚合法和乳液聚合法两种。前一种方法树脂里含的杂质少，绝缘性能高，适用于制造板材、管材和电缆；后一种方法因乳化剂不容易完全除去，介电性能差，但树脂容易与增塑剂互相溶成糊状物，故适用于制造糊制品或软质料。

(一)悬浮聚合法。用白明胶作分散剂，过氧化二苯甲酰或偶氮二异丁腈作激发剂。聚合反应在耐压的搪瓷或不锈钢聚合锅里进行。操作时，先将蒸馏水加入锅里，用压缩氮气试压，检查是否有漏气现象。然后将预先配制好的白明胶溶液和激发剂加入锅中，将锅中空气排除，然后，再将计量槽里的氯乙烯倒入聚合锅里，这时将所有阀门关闭开始反应。开始时向夹套内通入 $65\sim 70^{\circ}\text{C}$ 的热水，使反应物的温度逐渐升高到反应温度，以促进反应的开始。当反应达到正常时，就通入冷水，以除去聚合所放出的热量。聚合的温度、压力和时间随着树脂的不同牌号而变动，温度在 $30\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，压力最大 $14\text{kg}/\text{cm}^2$ ，一般 $4.5\sim 9\text{kg}/\text{cm}^2$ ，时间30小时以内。聚合反应完了时，将物料压入沉析槽里，加入稀硷打开直接蒸汽管加热，温度 $94\sim 96^{\circ}\text{C}$ ，经2小时左右，静置通入冷水，然后就离心过滤，将所得的湿物料盛于贮斗中，使树脂通过热风管道再经旋风分离器，最后就可得白色粉状的聚氯乙烯树脂。

(二)乳液聚合法。基本上与悬浮聚合法差不多，乳化剂用 $C_{12} \sim C_{18}$ 石蜡烃类的磺酸盐，或者用异丁基磺酸钠（拉开粉）、磺化蓖麻子油、油酸三乙醇胺等都可以。乳化剂的用量为氯乙烯的 0.1~0.5%；激发剂可用过氧化氢或是过硫酸钾。前者对所制产品的电性能大于后者。聚合操作方法与悬浮聚合法大致相同。

聚合过程各因素对聚合反应的影响：

1. 反应介质的 PH 值对聚合速度有关。PH 值愈高，反应进行愈快。PH 值以 10~12 的速度为合适。有时为了容易控制，



- 1—阻火器；2—混合器；3—接触器；4—水洗塔；5—干燥塔；6—预冷器；7—氯乙烯蒸馏塔；8—尾气冷凝器；9—水封；10—氯乙烯储罐；11—聚合釜；12—脱氯处理罐；13—离心机；14—热风干燥器；15—旋风分离器；16—包装的聚氯乙烯树脂。

图2 电石法生产聚氯乙烯树脂生产流程图

常加入少量的緩冲盐类,如磷酸鈉、醋酸盐等;

2. 聚合温度。压力对聚合速度的影响,温度上升或压力提高能加速聚合进程。因为温度能促使乳化剂对单体的溶解力,并能促进激发剂分解速度。但温度过高,聚合率則并不因此再增加,而使树脂的绝对粘度下降;

3. 降低反应介质的表面張力能使聚合物的粒子变小,如在聚合过程中加入极少量的戊醇可减小介质的表面張力。

电石法生产聚氯乙炔树脂的生产流程如图 2 所示。

(二) 二氯乙烷法

二氯乙烷法是用乙烯和氯气制成二氯乙烷,然后再脱去一个分子的氯化氢,就可得到氯乙炔。乙烯可从石油厂排除的废气中取得,或者将酒精脱水也可以得到;氯气可由电解食盐得到。

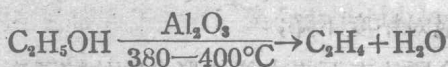
二氯乙烷脱氯化氢有两个方法:

(一) 将二氯乙烷渐渐地加入氢氧化鈉的酒精溶液中,用硷化的方法中和反应过程中放出的氯化氢变为氯化鈉,这个方法虽易掌握,但需消耗大量的燒硷和酒精,在经济上不够合理;

(二) 用二氯乙烷的气体通过 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 用浮石作催化剂或通过 $240\sim 350^{\circ}\text{C}$ 用活性炭作催化剂,使二氯乙烷热裂成氯乙炔和氯化氢,这种方法在工业生产上比较合理,在国外已有应用。

但是,在目前我国采用此法生产暂时还是利用酒精为原料,发生乙烯,經二氯乙烷硷化过程制氯乙炔的路綫(图3),其工艺流程簡述如下;

①酒精脱水制乙烯 用液体的工业酒精注入蒸发器里蒸发为酒精蒸气,经过380~400°C的活性氧化铝催化剂和酒精脱水等过程生成乙烯,然后将乙烯通进冷凝器,将乙烯中的水汽和未反应的酒精冷凝下来,乙烯则送入气柜。

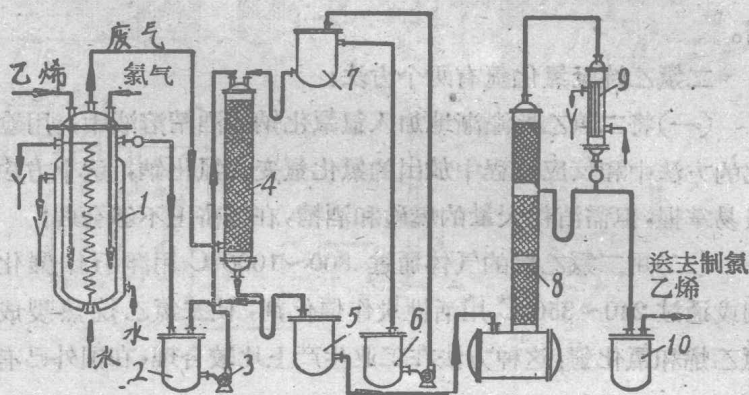


酒精

乙烯

水

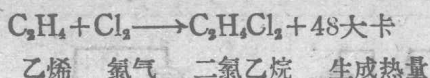
②乙烯氯化制二氯乙烷 乙烯和氯气分别通过缓冲器,按一定比例用流量计控制通入氯化器。氯化器用钢制成,内安铅衬,配有搅拌装置及蛇形冷却管,外部有夹套供冷却用。反应前,在氯化器内装满粗制二氯乙烷作为反应介质,反应开始,在夹套和蛇管内通入冷却水,使温度不超过30°C(最好在10°C左右)。如果温度过高则会引引起副反应,降低二氯乙烷的产率,同时增加



1—氯化器; 2—粗二氯乙烷贮槽; 3—泵; 4—中和塔; 5—中和二氯乙烷贮槽; 6—硷液贮槽; 7—硷液高位槽; 8—蒸馏塔; 9—回流冷凝器; 10—精品二氯乙烷贮槽。

图3 二氯乙烷生产流程图

設備的腐蝕。隨着二氯乙烷的生成，液面逐漸增高，經過氯化器的上部溢流口流入貯槽中，粗制二氯乙烷呈淡黃色，20°C 時的比重為1.26。在反應過程中應特別注意廢氣的成分和溫度。如果在廢氣管中含有較多的氯氣，而且溫度稍高，乙烯就很可能與氯氣在廢氣管內進行氣相反應，這樣，就會引起火災和爆炸。乙烯氯化制二氯乙烷的反應式如下：



③二氯乙烷的中和與精制 粗制二氯乙烷用5~10%的稀鹼液中和，中和時用泵將二氯乙烷和鹼液送到裝有磁環的中和塔里進行噴淋循環中和，直至呈中性為止。中和靜置後，將上層廢鹼放入下水道，下層二氯乙烷送去蒸餾。

蒸餾是為了除去粗製品中所含的水分。蒸餾時的塔頂溫度，最初控制在72°C，蒸餾出二氯乙烷與水的共沸物，然後將塔頂溫度控制在84°C，經冷凝後就能得到成品二氯乙烷。

④二氯乙烷鹼化制氯乙烯 鹼化反應是利用酒精做介質。反應前先將過量的氫氧化鈉液加入鹼化鍋里，然後開始攪拌，並往夾套里通入蒸汽，使鍋里的溫度升到50°C，這時逐漸加入二氯乙烷和酒精的混合物，在溫度60~70°C下攪拌，反應約5~6小時，將生成的氯乙烯氣體、二氯乙烷、酒精等的蒸汽通入第一冷凝器，用冷水冷卻，大部分的二氯乙烷和酒精就被冷凝下來，回流入鍋內。其餘未冷凝的氣體再進入第二冷凝器，用低溫水冷卻，將殘留的二氯乙烷冷凝下來，然後將剩下的氯乙烯氣體進入第三冷凝器，用-30°C的液氮冷卻，使氯乙烯液化送入接受槽里。

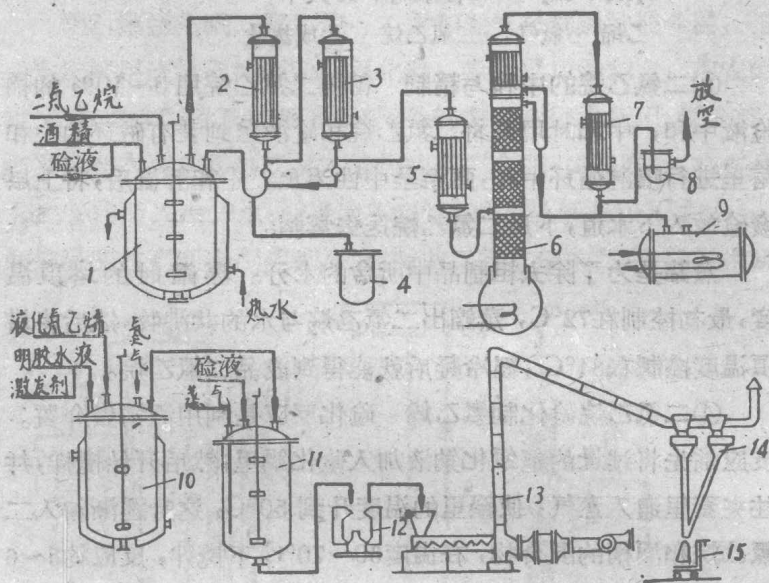


二氯乙烷 烧碱 氯乙烯 氯化钠 水

余留在氯化锅里的余液，先将酒精蒸出回收，剩下硷液滤去食盐，再蒸浓作循环之用。

⑤氯乙烯的精制和聚合 同前所述。

二氯乙烷法生产聚氯乙烯树脂的生产流程如图4所示。



1—氯化锅；2—分凝器；3—全凝器；4—酒精二氯乙烷接受槽；5—预冷器；6—精馏塔；7—尾气冷凝器；8—水封；9—氯乙烯贮罐；10—聚合釜；11—硷处理罐；12—离心机；13—热风干燥器；14—旋风分离器；15—包装的聚氯乙烯树脂。

图4 二氯乙烷法生产聚氯乙烯树脂生产流程图

(三) 聚氯乙烯树脂的规格

聚氯乙烯树脂根据聚合条件的不同,有各种牌号,现以苏联国家标准 ГОСТ 3119~46 技术条件列表(表 1)如下:

表 1

项 目	ПБ-1	ПБ-2	ПБ-3	ПБ-4	М
① 1%二氯乙烷溶液的相对粘度,厘泊不低于	2.0	1.8—2.0	1.28—1.3	1.6—1.8	2.2—2.8
② 水分及挥发物含量,以%计,不大于	0.3	0.5	0.6	0.5	0.5
③ 细度 0.3 毫米筛眼剩余物,以%计,不大于	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
④ 铁含量,以%计,不大于	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
⑤ 灰分含量,以%计,不大于	0.2	0.3	0.4	0.3	1.0

注: 1. 表中所列 ПБ 牌号为悬浮聚合; М 牌号为乳液聚合。

2. 用偶氮二异丁腈为催化剂制成的牌号为 ПФ-1, ПФ-2, ПФ-3, ПФ-4。

三 聚氯乙烯塑料的生产

聚氯乙烯塑料是以聚氯乙烯树脂为基本原料,在加热与加压下具有流动状态,冷却或除去外力后仍能保持原有成型时的形状。

塑料一般可分为硬质品、软质品和糊制品三种。一般的都要加入其他配料,硬质品亦可不加增塑剂,软质品与糊制品因加工品种和要求的不同,掺入一定数量的增塑剂。

塑料的加工方法很多,就其成型方法来分,有碾压、挤压、模塑、吹塑、真空和中空成型、射出成型、灌注、喷涂以及各种机械加工如焊接、胶结等。从加工品种类型来分,有硬质品和软质品

两种。硬制品可制成厚薄不同的板材(从1~20公厘)、压光薄片,不同直径的管、棒、型材、焊条以及穿孔波纹片等;软制品可制成民用薄膜(俗称玻璃布)、农业用薄膜、包装薄膜、电线套管、软带、软片和电缆料等;糊制品可制做各种颜色和花纹的人造皮革、运输带、耐酸手套、以及隔音、隔热用的多孔塑料。如果用机械加工、加热扭曲、胶结与焊接等方法可加工成各种不同用途的工业设备、医疗设备、通风管道和民生用品等。

(一) 聚氯乙烯塑料的性能及用途

①硬聚氯乙烯塑料 具有相当的抗拉、抗压强度及一定的韧性;比重小约为铁的1/5、铅的1/8,难燃,没有特殊的气味,电绝缘性好,并有耐酸硷腐蚀等特点。但其唯一缺点是耐热性低,不适于做高温材料,现将它的一般性能列表于下:

抗张强度	400~600公斤/厘米 ²
断裂时相对伸长率	10~25%
弹性模数	25000~32000公斤/厘米 ²
静弯曲强度	800~1200公斤/厘米 ²
布氏硬度	不小于13公斤/厘米 ²
抗压强度	不小于800公斤/厘米 ²
马丁耐热性	不小于65°C
比 热	0.32~0.51卡/°C
线膨胀系数	0.00006~0.00007
热传导率	0.00038~0.0004卡/公分,秒
比 重	1.35~1.4克/立方公分
表面电阻系数	10 ¹² ~10 ¹⁴ 欧姆
体积电阻系数	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵ 欧姆·公分

20°C 平均击穿电压 不小于15千伏/公厘

10⁶赫芝时介电损失角正切 0.015(在800赫芝时)

10⁶赫芝时介电常数 3.1~3.6

化学稳定性(在2表内所列腐蚀介质的浓度及在40°C 温度下聚氯乙烯是稳定的)

表 2

介 质 名 称	浓 度 %
硝 酸	40以下
盐 酸	任何浓度
硫 酸	90以下
硼 酸	50以下
硝酸硫酸混合物	50以下
三 臭 酸	10以下
苯甲酸、柠檬酸与硼酸	任何浓度
醋 酸	80以下
干燥氯气	任何浓度
磷酸及亚硫酸	*****
氢氧化钠或氢氧化钾	*****
液 氨	*****
过氧化氢	10以下
硫酸盐、铅盐、碳酸盐	任何浓度

硬质板材、管材的尺寸规格,现根据国内已生产的产品介绍如下,以供参考(表3、4):

板 材 规 格 表

表 3

种 类	厚 度 (毫米)	宽 度 (毫米)	长 度 (毫米)	直 径 (毫米)
硬 板	1,2,3,4,5,7,10, 12,15,17,20	不小于700	不小于1700	—
压光薄片	0.4~0.6	不小于500	不小于1800	—
焊 条	—	—	不小于1000	2,3,4

注: 厚度公差,硬板不大于±10%,压光薄片不大于±0.05;焊条直径公差
不大于±0.5%。