

聚氯乙烯大全

第一卷

〔美〕L.I.纳斯 主编

化学工业出版社

胡

120172

聚 氯 乙 烯 大 全

第 一 卷

〔美〕L. I. 纳斯 主编

王伯英、王庆祥、苑祥林、

石万聪、贾荫桐 合译

吕烈文 校

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

全书共分三卷,共三十二章。第一卷计十一章。第一章为概述;第二至六章主要介绍氯乙烯单体、氯乙烯均聚物和共聚物的生产工艺,产品测试及性能,以及聚合物的化学改性;第七至九章在介绍聚氯乙烯结构分析的基础上阐明其降解理论和稳定机理;然后叙述各种稳定剂的作用和特性;第十、十一章则在阐述聚氯乙烯及其共聚物的溶剂化与增塑理论的基础上介绍各种增塑剂的制备及其性能,以及对塑料性能的影响。

第二卷计十一章,主要介绍聚氯乙烯的各种助剂和改性剂,聚氯乙烯粒料、糊、胶乳的制备工艺及其设备,以及加工中熔体流变学。

第三卷计十章,主要介绍各种成型加工工艺,制品测试、分析方法和技术规范。

本书可供从事树脂和助剂生产、塑料加工和应用的生产和、科研、设计人员及高等院校和专业学校师生参考。

Leonard, I. Nass
Encyclopedia of PVC
Volume 1

Marcel Dekker, Inc.
New York (1976)

聚 氯 乙 烯 大 全

第一卷

王伯英、王庆祥、游祥林

石万聪、覃荫桐 编译

吕烈文 校

化学工业出版社发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

化学工业出版社印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张19字数517千字

1983年9月第1版 1990年10月北京第3次印刷

印 数 12,731—15,530

ISBN 7-5025-0798-1/TQ·457

定 价10.60元

译 者 的 话

聚氯乙烯是世界上五大通用塑料之一，1979年产量达1690万吨，占塑料总产量的五分之一。从三十年代到六十年代中期，其产量一直占第一位。只是由于石油化工、高效催化、气相自由基聚合、结晶型塑料加工等技术迅速发展，聚乙烯后来才取代聚氯乙烯而跃居首位。但随着世界石油资源的日益短缺和价格上涨，发展聚氯乙烯工业又有了新的动力。聚氯乙烯分子量的一半以上是制碱工业必然伴生的副产物——氯，因而来源丰富。国外总氯耗量的20~30%是由生产聚氯乙烯来耗掉的，所以成为氯碱平衡中的主要杠杆。由此可见，发展聚氯乙烯有深远的意义。

我国从五十年代开始研究和生产聚氯乙烯，到1980年生产能力已超过了五十万吨，成为最重要的塑料品种。多年来用途方面以软质制品为主，农用和包装用薄膜、鞋底、人造革、玩具等是主要制品，近几年来由于建筑和建材工业发展，硬质制品也有了新的发展，已引起各方面的重视。今天，从事这一行业及关心这一行业的人也愈来愈多，但到目前为止，深感缺乏一本比较完整、全面的有关这一专业的著作。

由 L. I. Nass 主编的这本聚氯乙烯大全是迄今为止国外出版的一本包含内容最广的有关聚氯乙烯塑料的专书，内容既包括树脂合成、分析和性能测试，又包括成型加工用各种助剂及各种制品的成型加工方法。各章都分别由有关专家写成，它们既有连贯性又互相独立，便于读者查阅。虽然它只包括了七十年代中期以前的文献资料，我们将其译出深信本书将对我国从事聚氯乙烯制造、加工和应用方面的科技人员有所借鉴和帮助。

大全第一卷的第一至六章由王伯英翻译，其中一至四章的内容承蒙李昌炽先生审阅；第七至九章由王庆祥、苑祥林翻译；第十、十一章由石万聪、贾荫桐翻译；全书由吕烈文审校。

译 者 1982.

前 言

在将近三十五年里，聚氯乙烯及其一大类名目繁多的聚合物和塑料从过去基本上是一无所有发展到今天这样的地步，不管用什么尺度来衡量，确实是一项巨大的成就。尽管增长记录是如此显著，但这方面比较完备的技术参考资料仍感缺乏。本书的目的即在于弥补此一不足，并为感兴趣的学生和严肃认真的研究人员提供一本富有科学基础的资料和反映当代水平之提示数据的、简便的原始参考书。讨论将集中于所有关键性原材料和如何进行配制，以及如何把配制好的物料进行各种成型加工，不仅涉及到产品规格、测试、质量控制、保健和安全、工厂生产操作和获取最大利润及许多其它的问题，而且也涉及到环境保护和三废处理，但不准备提供配料用种种配方。此外，除个别情况外，只用少许篇幅来讨论各个产品及其应用、市场销售或经济因素。更正确地说，重点放在围绕配方和工艺过程的基本原理上，企图给读者以如何解决他自己的问题的判断能力，因为已反复阐明过他们自己的这些问题都是独特的，非一般性的，不管他们可能在表面上和其它问题方面有任何相似之处。

作为编者，荣幸地拥有一批为本书各篇执笔的，十分胜任的优秀作者，他们不仅在各自专业范围内特别通晓，而且在聚氯乙烯整个科学技术领域内也是如此。这些章节所代表的已远非仅是每个执笔者所作贡献的简单汇总，因为作者和作者之间还有许多直接合作的东西。希望这套书的读者最终能从这种广泛的相互启发和思想交流中得到裨益。

伦纳德·I·纳斯

第一卷执笔者

莱尔.F.奥尔布赖特 (Lyle F. Albright), 珀杜大学

附属化工学院, Lafayette, Indiana.

马克.L.丹尼斯 (Mark L. Dannis), B. F. 固特里奇

公司研究开发中心, Brecksville, Ohio.

约瑟夫.R.达比 (Joseph R. Darby), 孟山都公司增塑剂分部,
St. Louis, Missouri.

韦弗兰德.D.戴维斯 (Waveland D. Davis), 固特异轮胎和橡胶
公司化学发展部, Akron, Ohio.

沃伦.J.弗里塞尔 (Warren. J. Frissell), 道化学公司, midland,
michigan.

克里斯琴.W.约翰斯顿 (Christian W. Johnston), 田纳科化学
品公司, Piscataway, New Jersey.

米尔顿.W.克兰 (Milton W. Kline), 波登化学公司热塑性塑料
分部-聚氯乙烯部, Leominster, Massachusetts.

伦纳德.G.克劳斯科普夫 (Leonard G. Krauskopf) 联合碳化物
公司研究开发部化学品、塑料分部, Tarrytown, New York.

伦纳德.I.纳斯 (Leonard I. Nass), 聚合物添加剂公司, Warren,
New Jersey.

弗洛伊德.L.兰普 (Floyd L. Ramp), B. F. 固特里奇公司研究
发展中心, Brecksville, Ohio.

J. 克恩-西尔斯 (J. Kern Sears), 孟山都公司增塑剂分部, St.
Louis, Missouri.

尤金恩.N.斯基斯特 (Eugene N. Skiest), 波登化学公司热塑
性塑料分部-聚氯乙烯部, Leominster, Massachusetts.

目 录

第一章 聚氯乙烯工业今昔概况	1
I. 导言	1
II. 聚氯乙烯的工业意义	1
III. 聚氯乙烯的经济影响	5
IV. 问题的另一方面	7
V. 关于生态学和毒物学方面	8
VI. 小结	10
参考文献	10
第二章 氯乙烯生产	12
I. 导言	12
II. 平衡法生产氯乙烯	14
III. 乙炔与氯化氢反应法	17
IV. 乙烯氯化法	19
V. 乙烯的氧氯化法	20
VI. 1,2-二氯乙烷热裂解	23
VII. 工业生产方法比较	26
VIII. 氯乙烯的贮存和管理	28
IX. 小结	29
参考文献	29
第三章 聚氯乙烯的聚合及制备	32
I. 乙烯基单体聚合	32
A. 自由基引发聚合	32
B. 离子型引发聚合	42
II. 自由基聚合动力学	46
A. 引发	46
B. 链增长	49
C. 链传递	50
D. 链终止	51

E. 总反应速率公式	53
F. 动力学链长	57
G. 支化	70
III. 工业上的聚合方法	72
A. 本体聚合	72
B. 悬浮聚合	74
C. 乳液聚合	85
D. 溶液聚合	92
IV. 工程问题	93
A. 传热	93
B. 搅拌	95
C. 干燥	97
D. 筛分和粉碎	98
E. 单体的贮运	99
F. 安全	99
V. 经济问题	102
参考文献	108
第四章 氯乙烯共聚物的聚合及制备	112
I. 导言	112
II. 共聚理论	112
A. 动力学	112
B. 相对竞聚率	114
C. 共聚物组成	115
III. 氯乙烯与醋酸乙烯酯共聚物	121
A. 制备	122
B. 氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的应用	126
C. 物理性能	131
IV. 氯乙烯与丙烯酸酯共聚	132
V. 氯乙烯与丙烯腈共聚	134
VI. 氯乙烯与偏氯乙烯共聚	136
VII. 氯乙烯与不饱和二元羧酸酯类共聚	137
VIII. 氯乙烯与烯烃共聚	139
A. 与乙烯和丙烯共聚	139

B. 与碳原子数大于 3 的单烯烃共聚	141
C. 与共轭烯烃共聚	142
IX. 氯乙烯与乙烯基醚共聚	142
X. 其它共聚物	143
XI. 嵌段和接枝共聚	148
A. 聚氯乙烯作为基础聚合物	149
B. 氯乙烯作为接枝单体	150
XII. 共聚物的检测	153
参考文献	156
第五章 聚氯乙烯树脂测试与性能	177
I. 导言	177
II. 标准测试方法的来源	177
III. 组分的测定	178
A. 氯含量分析	178
B. 红外线分析	179
IV. 分子量测定	182
A. 稀溶液粘度	182
B. 分子量分布	185
V. 组成和分子量的影响	189
A. 差热分析	189
B. 熔体流变学	191
C. 用扭矩流变仪进行树脂熔融试验	196
VI. 树脂的物理性能	199
A. 粒度及其分布	199
B. 用显微镜观察树脂颗粒结构	202
C. 压汞法测树脂孔隙度	202
D. 增塑剂吸收性	205
E. 用扭矩流变仪测试树脂粉末混合性	206
F. 表观密度及干流性	207
G. 导电性	208
VII. 分散型树脂糊的流变学	209
VIII. 聚氯乙烯树脂 ASTM 标准规范	213
A. 聚氯乙烯树脂	213

B. 氯乙烯共聚物树脂	215
IX. 统计法质量控制	217
X. 附录	220
A. 增塑剂吸收性	220
B. 聚氯乙烯树脂中氯乙烯的检测	220
参考文献	221
第六章 聚氯乙烯的化学改性	223
I. 化学改性的聚氯乙烯	223
A. 导言	223
B. 进行聚氯乙烯“后反应”的目的	223
C. 聚氯乙烯的氯化反应	224
D. 对聚氯乙烯进行弗-克氏反应	229
E. 由聚氯乙烯制取离子交换树脂的反应	230
F. 其它反应	232
G. 聚氯乙烯的交联	233
H. 聚氯乙烯化学的小结	235
II. 氯化聚氯乙烯的物性	237
A. 导言	237
B. 密度	237
C. 热变形温度及软化温度	238
D. 异构体结构	242
E. 介电性能	246
F. 机械性能	249
G. 氯化聚氯乙烯工业现状	251
参考文献	252
第七章 结构分析	256
I. 聚合化学反应与链结构	256
II. 链结构的确定	259
A. 氯原子的位置	259
B. 端基的鉴别	259
C. 支化	259
D. 其它异常结构	260
E. 聚合方法的影响	260

III. 聚合物链的立体规整性	260
IV. 结晶性	261
V. 共聚物结构	263
A. 组分分布	263
B. 结晶性	264
VI. 性能与结构	264
A. 玻璃化温度和软化温度	264
B. 强度性能	266
C. 热稳定性	266
D. 其它性能	267
VII. 小结	267
参考文献	268
第八章 降解理论和稳定机理	269
I. 聚氯乙烯的结构与降解	269
II. 稳定方法	273
A. 预防性稳定技术	275
B. 终止降解性的稳定技术	277
III. 对起稳定作用之添加剂的要求	278
IV. 稳定机理	279
A. 中和氯化氢	280
B. 取代不稳定的氯原子	281
C. 与不饱和部位的反应	287
D. 钝化杂质	289
E. 紫外线辐射屏蔽	290
参考文献	292
第九章 稳定剂的作用和特性	295
I. 稳定剂的分类	295
A. 铅盐	298
B. 混合金属盐	304
C. 有机锡稳定剂	314
D. 各种特殊用途的稳定剂	327
E. 光稳定剂	331
II. 聚氯乙烯稳定剂的积极作用	338

A. 热稳定性	338
B. 光稳定性	340
C. 化学法发泡的聚氯乙烯泡沫材料	341
D. 流变性	342
III. 稳定剂的不良影响	344
A. 污染	344
B. 不相容性	347
C. 渗出	348
D. 热焊接性和印刷性	349
E. 表面堆积 (表面附层)	349
F. 产生混浊	351
G. 遇水发白或雾化	352
H. 尺寸稳定性	354
I. 毒性 (按照 U.S.F.D.A)	354
J. 毒性 (其它管理机构)	358
K. 机械性能	358
L. 电性能	359
M. 与水分和氧气的反应	360
N. 对聚氯乙烯糊的流变性和表面张力的影响	362
O. 挥发性	363
P. 气味	364
IV. 稳定剂的试验与评价	365
A. 热稳定性	366
B. 光稳定性和耐气候性	379
参考文献	390
第十章 溶剂化与增塑的理论	396
I. 导言	396
II. 增塑的历史	397
A. 软聚氯乙烯的早期工艺	397
B. 现代工艺和经济地位	399
III. 增塑作用的机理	401
A. 一般理论 (润滑性和凝胶)	401
B. 加工助剂抑或增塑剂	402

C. 四步增塑	404
D. 相容性理论	409
E. 主增塑剂与辅助增塑剂	434
F. 相容性的温度依赖性	435
G. 外增塑与内增塑	436
IV. 聚氯乙烯的增塑	437
A. 增塑方法	437
B. 熔融的容易程度	445
V. 对物理性能的影响	450
A. 效率	454
B. 用掺混达到预期的效率	458
VI. 软聚氯乙烯的持久性	458
A. 热效应	458
B. 光效应	463
C. 辐射稳定性	466
D. 可燃性	468
E. 抗抽出	469
F. 耐腐蚀	470
G. 向其它物质的迁移	471
H. 从其它物质迁入	472
I. 与湿气的相容性	472
J. 加压渗出	473
K. 与耐久性有关的毒性	473
L. 抗霉菌和细菌的侵蚀	475
M. 昆虫、白蚁和啮齿动物的侵蚀	478
VII. 可聚合型增塑剂	479
VIII. 借助于填料、颜料、盐类和空气的增塑	479
IX. 反增塑剂和反增塑	482
X. 增塑剂的选用: 以达到合适的功能	484
XI. 检验方法	493
参考文献	501
第十一章 增塑剂	508
I. 导言	508

II. 原料	509
A. 有机酸和酸酐	511
B. 醇类	513
C. 其它原料	517
III. 分类	518
A. 邻苯二甲酸酯	520
B. 环氧化合物	523
C. 脂肪族二元酸酯	527
D. 磷酸酯	528
E. 聚酯	531
F. 特殊增塑剂	536
G. 增量剂	539
IV. 用于聚氯乙烯塑料时的工作特性	542
A. 价格	543
B. 相容性	543
C. 加工	548
D. 机械性能	550
E. 耐久性	557
F. 光稳定性和热稳定性	564
V. 特殊性质	569
A. 耐化学药品性	569
B. 可燃性	572
C. 介电性质	574
D. 耐污染性	576
E. 抗霉性	578
F. 毒性	579
G. 透气性和透水性	582
VI. 表11-1~11-9中有关试验方法的说明	583
参考文献	584

第二卷 目 录

- 第十二章 聚氯乙烯树脂的改性
- 第十三章 润滑剂
- 第十四章 填料
- 第十五章 着色剂
- 第十六章 各种改性添加剂
- 第十七章 聚氯乙烯的配料
- 第十八章 固体聚氯乙烯复合材料体系
- 第十九章 聚氯乙烯糊料、溶液和胶乳的性能
- 第二十章 混合与配制的设备
- 第二十一章 聚氯乙烯预混合与配制的工艺控制
- 第二十二章 加工溶体的流变学

第三卷 目 录

- 第二十三章 聚氯乙烯挤出成型
- 第二十四章 聚氯乙烯注射成型
- 第二十五章 压延和压延层合
- 第二十六章 刮涂
- 第二十七章 各种模塑方法、铸塑（流延）以及涂层
- 第二十八章 后加工、装饰和涂饰
- 第二十九章 设备操作的一般原理：关于工厂经营获利问题
- 第三十章 硬聚氯乙烯产品检验—试验结果分析
- 第三十一章 规范
- 第三十二章 聚氯乙烯材料和产品制造、应用、处理中的环境问题

第一章 聚氯乙烯工业今昔概况

L. I. 纳斯

I. 导 言

聚氯乙烯树脂，即常说的PVC树脂，是一个用来表示一类由氯乙烯单体衍生的聚合物和共聚物的叙述性名称。其中氯乙烯至少占树脂组分重量的50%。通常，这些树脂中聚氯乙烯含量至少为其重量的85%。例如，在工业上大量应用的氯乙烯均聚物，其树脂中100%为聚氯乙烯。

氯乙烯单体 ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) 是一种气态含氯烃，它的制造方法和性质将在第二章里叙述。由它衍生的各种氯乙烯均聚物和共聚物组成的树脂真是随处可见。PVC树脂在世界商业上的重要性，在就其多用途性以及产品总吨位来说，无疑都已超越了其它任何一种或一类的聚合物。在聚合物合成和生产上，虽然聚乙烯目前可能超过了PVC，但事实上由于PVC组成物中一般都含有大量改性剂(增塑剂，填充剂和其它类似物料)，所以PVC成品的总产量仍然大体保持压倒聚乙烯的优势。确实，PVC所以能在总产量和用途方面占第一位就是由于它具有宽广的适于改性的性能。

虽然PVC在一百多年前即被初次发现和鉴别，但直到本世纪二十年代至三十年代还不过是一种学术珍品而已。二次世界大战前夕在德国取得工业生产上重要意义。而在美国，在战争中和战后初期才获得迅速发展。此后，PVC出现了明显的增长，正如下面统计所证明。

II. 聚氯乙烯的工业意义

聚氯乙烯树脂的世界总产量1973年曾经估计为1585万磅⁽¹⁾。各

国的产量见表1-1。从表中可以看出美国的产量约占世界总吨位的30%。加上新投产的和已公布正在建设中的聚合装置, 1976年美国聚氯乙烯的生产能力预期达到64亿磅。

表 1-1 聚氯乙烯的世界产量 (1973)

国 别	产量 (百万磅)
阿根廷	74.8
加拿大	539
智利	33
哥伦比亚	46.6
捷克斯洛伐克	220
法国	556
西德	2230
希腊	52.9
意大利	1360
日本	2860
秘鲁	16.5
英国	757.5
美国	4748
其它国家和地区 (包括澳大利亚, 巴西, 印度, 以色列, 荷兰, 挪威, 南非, 瑞典, 中国台湾省等)	2350
总 计	15846

资料来源: 引自参考文献1。

在美国, PVC树脂常由22个公司生产。这些生产厂和其估计年生产能力见表1-2⁽²⁾。至少很快有3个新生产厂参加这22个公司的行列 (舍登-梯特产品公司 (Certain-Teed Products Co.), 乔治亚-太平洋化学公司 (Georgia-Pacific)、兴德化学公司 (Shintech Chemical), 他们生产的树脂主要用于本厂自己加工, 大部分用作管材和建筑制品。

表1-3是1973年和1974年聚氯乙烯主要市场的汇总。该表说明, 在这段时间里增长率几乎等于零。对一个在1945至1973年之间年增长率经常在13~15%的工业来说, 这是一个不正常的形势。到了