

JULU YIXI XUANFU JUHE SHENGCHAN JISHU

# 聚氯乙烯 悬浮聚合生产技术

张又新 编著

PVC  
POLYVINYL CHLORIDE



化学工业出版社

# 聚氯乙烯 悬浮聚合生产技术

张又新 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对悬浮法聚氯乙烯基本性能、用途等进行了简要介绍，重点阐述了悬浮聚合的生产原理、悬浮聚合工艺、悬浮法生产聚氯乙烯经常出现的异常现象和处理方法、安全生产技术及环境保护措施等内容。

本书可供从事聚氯乙烯生产、技术研发、管理的相关人员使用，也可供化工、高分子、材料等相关专业的师生参考。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

聚氯乙烯悬浮聚合生产技术/张又新编著. —北京:  
化学工业出版社, 2019. 3  
ISBN 978-7-122-33895-2

I. ①聚… II. ①张… III. ①聚氯乙烯-生产工艺  
IV. ①TQ325. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 027975 号

---

责任编辑: 张 艳 刘 军

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 王晓宇

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 中煤 (北京) 印务有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 10 $\frac{1}{4}$  字数 121 千字 2019 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

## FOREWORD

自改革开放以来，我国聚氯乙烯（PVC）生产飞速发展，随着先进技术的引进、消化、吸收以及自有技术的开发，在产能、产量、产品的品种、质量以及生产技术等方面都有了长足的进步。我国已成为世界 PVC 生产大国。

由于各方面原因，我国 PVC 生产从原料上划分仍以电石乙炔法为主。我国中西部地区由于具有煤电资源优势，已逐步发展成为 PVC 的主要生产基地，规模不断壮大，技术不断更新。但是由于扩张太快，人力资源不足的问题逐步显现出来，尤其熟练的操作工人等一线技术力量欠缺的问题很突出。由于种种原因，介绍实际生产操作技术的图书比较少。

为满足行业发展需要，笔者特将多年从事 PVC 生产、工艺控制、设计实践的经验总结出来，供广大从事 PVC 生产人员参考。本人经历了我国从  $13.5\text{m}^3$  釜、 $30\text{m}^3$  釜、 $70\text{m}^3$  釜到  $105\text{m}^3$  釜的引进、设计、生产、改造消化的全过程，同时也取得了一些经验和教训，愿把这些分享给从事 PVC 生产的人员，以期对他们的工作有所帮助。悬浮法是近年来生产 PVC 的主要方法之一，比较成熟，在我国 PVC 生产中占主导地位，本书重点对此生产方法进行介绍。

在本书编写过程中，张宇同志给予了很多建议和帮助，韩宗芳、王晶同志给予了大力支持，在此一并表示感谢！

由于笔者水平所限，书中不当之处在所难免，欢迎读者朋友们指正！

张又新  
2019年1月

# 目 录

## CONTENTS

1 悬浮法聚氯乙烯生产的相关基础知识 .....	001
1.1 产品名称及技术指标 .....	001
1.2 产品的基本性能 .....	001
1.2.1 物理性质 .....	001
1.2.2 化学稳定性 .....	002
1.2.3 热性能 .....	002
1.2.4 溶解性 .....	002
1.2.5 光性能 .....	002
1.2.6 电性能 .....	002
1.3 产品的基本用途 .....	003
2 悬浮聚合的生产原理 .....	004
2.1 氯乙烯悬浮聚合反应机理 .....	004
2.1.1 链的引发 .....	004
2.1.2 链的增长 .....	005
2.1.3 链的终止 .....	006
2.2 氯乙烯悬浮聚合分散、成粒机理 .....	007
2.2.1 机械搅拌下单体液滴的形成过程 .....	007
2.2.2 悬浮剂的分散与稳定作用 .....	008
2.2.3 氯乙烯在悬浮聚合中形成颗粒 .....	008
2.3 悬浮聚合温度对反应时间及聚合度的影响 .....	010
2.4 氯乙烯悬浮聚合中搅拌的作用 .....	011
2.5 引发剂对聚合的影响及其选择 .....	013
2.5.1 引发剂对聚合反应速率的影响 .....	013
2.5.2 引发剂对鱼眼和粘釜的影响 .....	014

2.5.3	引发剂对 PVC 初期变色性能的影响 .....	014
2.5.4	引发剂的选择及品种介绍 .....	015
2.5.5	引发剂的乳液化 .....	019
2.6	分散剂在悬浮聚合中的作用 .....	020
2.6.1	分散剂的类型 .....	021
2.6.2	分散剂在悬浮聚合中的作用机理 .....	021
2.6.3	分散剂的几个重要性质 .....	022
2.6.4	纤维素醚类分散剂 .....	025
2.6.5	聚乙烯醇类分散剂 .....	031
2.6.6	复合分散剂 .....	035
2.6.7	搅拌对分散剂的依附性 .....	036
2.6.8	反应温度与分散剂的选择 .....	037
2.7	其他助剂在悬浮聚合中的应用 .....	038
2.7.1	抗鱼眼剂 .....	038
2.7.2	聚合终止剂 .....	039
2.7.3	链转移剂 .....	040
2.7.4	反应介质的 pH 值和 pH 调节剂 .....	041
2.8	其他影响氯乙烯悬浮聚合的因素 .....	043
2.8.1	氧对氯乙烯悬浮聚合的影响 .....	043
2.8.2	铁对悬浮聚合的影响 .....	044
2.8.3	高沸点物对悬浮聚合的影响 .....	044
2.8.4	氯离子对悬浮聚合的影响 .....	045
2.8.5	聚合工艺对悬浮聚合的影响 .....	046
2.9	聚合釜的传热 .....	049
2.9.1	聚合反应放热的特性 .....	049
2.9.2	聚合釜的传热性能 .....	052
2.9.3	聚合的换热系统 .....	063
2.10	聚合釜的粘壁 .....	065
2.10.1	悬浮聚合粘壁的因素 .....	065
2.10.2	减轻粘壁的措施和方法 .....	066
2.10.3	涂布法的应用 .....	067
2.10.4	粘釜物的清洗 .....	068
2.11	“鱼眼”的产生和防治方法 .....	068
2.11.1	“鱼眼”产生的原因 .....	069
2.11.2	“鱼眼”的防治方法 .....	071

2.12	氯乙烯悬浮聚合产生缺陷结构的因素	071
2.12.1	聚合助剂的影响	072
2.12.2	温度对 PVC 热性能的影响	074
2.12.3	单体中杂质的影响	075
2.13	聚氯乙烯的热降解及对策	076
2.13.1	聚氯乙烯的结构与降解机理	076
2.13.2	PVC 稳定作用的机理	078
2.13.3	提高 PVC 的热稳定性	082
2.14	聚合反应助剂	083
2.14.1	影响氯乙烯热性能的因素	083
2.14.2	聚氯乙烯树脂稳定性改善方法	086
<b>3</b>	<b>悬浮聚合工艺</b>	<b>088</b>
3.1	聚合反应的工艺流程	088
3.1.1	30m <sup>3</sup> 聚合釜生产工艺流程叙述	088
3.1.2	105m <sup>3</sup> 聚合釜生产系统工艺流程叙述	089
3.2	聚氯乙烯树脂的浆料汽提	091
3.2.1	未反应 VCM 的回收	091
3.2.2	聚氯乙烯树脂中残留 VCM 回收机理	093
3.2.3	浆料汽提的方法	095
3.2.4	影响塔式汽提的因素	096
3.3	干燥工艺流程	101
3.4	聚氯乙烯树脂的脱水	102
3.4.1	连续沉降式离心机的构造和工作原理	102
3.4.2	影响离心机脱水效果的因素	103
3.5	聚氯乙烯树脂的干燥	108
3.5.1	气流干燥	110
3.5.2	沸腾干燥	111
3.5.3	影响气流干燥效果的因素	112
3.5.4	旋风干燥	113
3.5.5	大型旋风干燥床介绍	115
3.5.6	设计中涉及的参数	120
3.5.7	设计实例	120
3.5.8	大型风机	121
3.5.9	旋风分离器设计方法简介	121

3.6	树脂的过筛 .....	123
3.6.1	旋转振动筛 .....	123
3.6.2	影响过筛效率的因素 .....	123
3.7	树脂的输送与包装 .....	124
3.7.1	树脂的输送 .....	124
3.7.2	树脂的包装 .....	125
3.8	消耗定额(参考) .....	126
4	悬浮法生产 PVC 经常出现的异常现象和处理方法 .....	128
4.1	分散剂配制 .....	128
4.1.1	配制投料 .....	129
4.1.2	配制槽内泡沫过多 .....	129
4.1.3	配制槽或贮槽盐水管泄漏 .....	130
4.1.4	分散剂在使用中浓度变化 .....	130
4.1.5	升温盘管黏结物料问题 .....	131
4.2	助剂的准确称量与计量 .....	131
4.3	引发剂 .....	132
4.4	聚合釜入料工艺 .....	133
4.5	聚合釜的升温方式 .....	134
4.6	粘釜与防粘釜 .....	135
4.7	聚合釜出料不干净 .....	136
4.8	出料泡沫捕集器集料太多 .....	138
4.9	汽提后 PVC 中 VCM 残留量不合格 .....	139
4.10	干燥后树脂水分偏大 .....	140
4.11	气流管底部弯头易集存物料 .....	141
4.12	树脂的静电问题 .....	142
5	安全技术 .....	143
5.1	防火和防爆 .....	143
5.1.1	爆炸的分类和原因 .....	143
5.1.2	火灾原因及防止 .....	144
5.1.3	爆炸事故的防止 .....	145
5.2	毒物与防止中毒 .....	146
5.2.1	几种物料的毒性 .....	146
5.2.2	中毒的防止 .....	148

5.3 烧伤与机械伤害的防止 .....	148
5.3.1 烧伤及防止 .....	148
5.3.2 机械伤害及防止 .....	149
6 环境保护措施 .....	150
6.1 减少氯乙烯对环境的污染 .....	150
6.1.1 国外有关氯乙烯毒害的报道 .....	150
6.1.2 氯乙烯产生的污染 .....	151
6.1.3 防止氯乙烯污染的技术措施 .....	151
6.2 噪声危害及防止 .....	153
6.2.1 噪声的强度 .....	153
6.2.2 噪声的危害和防止 .....	153
6.3 粉尘的危害和防止 .....	154
附录 悬浮法通用型聚氯乙烯树脂产品规格 (GB/T 5761—2006) .....	155
参考文献 .....	156

# 1

## 悬浮法聚氯乙烯生产的相关基础知识

### 1.1 产品名称及技术指标

中文名称：聚氯乙烯树脂

英文名称：polyvinyl chloride resins (PVC)

结构简式：



$n = 500 \sim 3000$  ( $n$  为分子数)

产品的规格和技术指标：见附录。

### 1.2 产品的基本性能

#### 1.2.1 物理性质

分子量：30000~187500

外观：白色无定形粉末

密度：1.35~1.46g/mL (20℃时)

折射率： $n_0^{20} \approx 1.544$

## 1.2.2 化学稳定性

聚氯乙烯化学稳定性很好，除若干有机溶剂外，常温下可耐任何浓度的盐酸、90%以下的硫酸、50%~60%的硝酸及20%以下的烧碱溶液。此外，对于盐类亦相当稳定。

## 1.2.3 热性能

聚氯乙烯没有明显的熔点，在80~85℃开始软化，加热到130℃以上时变成皮革状，同时分解变色，在180℃时开始流动，约在200℃完全分解。在加压条件下，145℃即开始流动。

## 1.2.4 溶解性

聚氯乙烯不溶于水、汽油、酒精和氯乙烯，分子量较低者可溶于丙酮及其他酮类、酯类或氯烃类溶剂中，分子量较大者则仅具有有限的溶解度，通常只能制得含1%~10%聚合体的酮类溶液。

## 1.2.5 光性能

纯聚氯乙烯在紫外线单色光的照射下显示弱蓝绿荧光色，在长期光线照射下发生老化且色泽变暗。

## 1.2.6 电性能

聚氯乙烯具有特别良好的介电性能，它对于交流电和直流电的绝

缘能力可与硬橡胶媲美，它的制品的介电性能与温度、增塑剂、稳定剂等因素有关。

### 1.3 产品的基本用途

聚氯乙烯树脂是物理性能、电性能和化学性能较好的工程塑料之一。不同规格的 PVC，采用不同的塑化配方和加工方法，可以制成各种硬如金属的结构材料和软如橡胶的软管；也可制成电缆或半导体塑料；可通过二次加工制造各种化工耐腐蚀容器、设备管件等。PVC 同时也是制造塑料门、窗、家具的良好材料。更有报道称：PVC 可以与沥青混合作柏油路铺地材料，防止柏油路面的龟裂且可缩短刹车距离；与木粉混合制成的木塑复合材料，具有木材的性能且防腐，是很有前途的产品。

# 2

## 悬浮聚合的生产原理

### 2.1 氯乙烯悬浮聚合反应机理

氯乙烯（VC）悬浮聚合是以 EHP [过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯] 等为引发剂的自由基链反应。以 HPMC、PVA 等为分散剂，去离子水为分散和导热介质，借助搅拌作用，使液体氯乙烯（在压力下）以微珠形状悬浮于水中。对每个微珠而言，其反应和本体聚合相似。

总反应式如下：



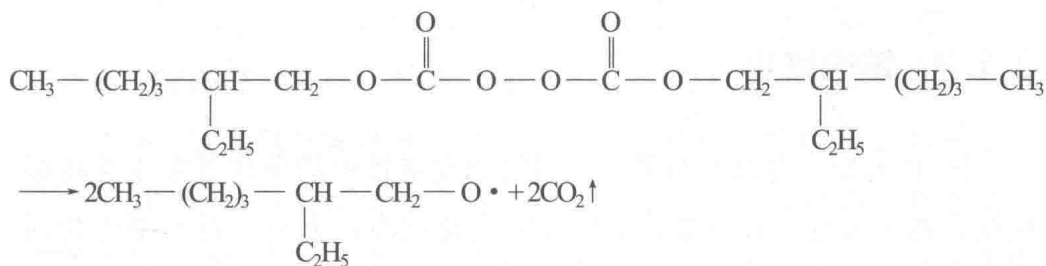
式中， $n$  为聚合度（即 VC 分子数目），一般为 500~1500。

此反应机理可按以下三个步骤进行。

#### 2.1.1 链的引发

链的引发包括两个步骤：①引发剂分解为初期自由基（简称  $R\cdot$ ）；②初期自由基与单体反应生成单体自由基（或称最初活性链）。

(1) 生成初期自由基以 EHP 为例：



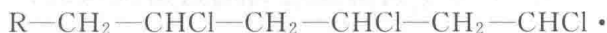
(2) 初期自由基与单体生成单体自由基



引发剂的分解及初期自由基形成是吸热反应。因此，在聚合反应引发阶段需要外界提供热量。

## 2.1.2 链的增长

具有活性的初级自由基很快与氯乙烯分子结合形成长链，这一过程称之为链的增长。其反应为：



...



其总反应式为

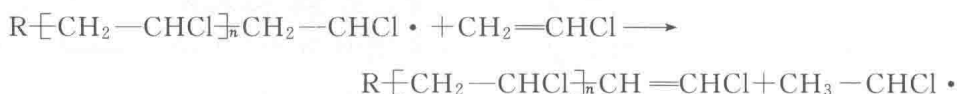


链的增长是聚合反应的主要过程，该过程是放热反应，需要外界冷却将反应热移出。链增长速度极快，几秒钟内即可达到数千甚至上万聚合度。

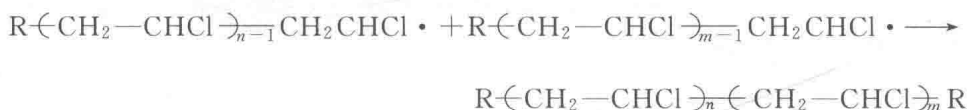
### 2.1.3 链的终止

PVC 大分子自由基与单体、引发剂或单体中的杂质等发生链转移反应；两个大分子自由基发生偶合或歧化反应；大分子自由基与初期自由基发生链终止反应，使链的增长停止。

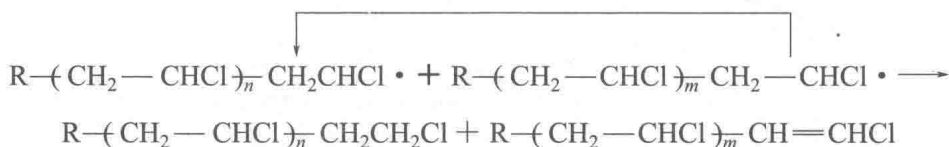
① 大分子自由基与单体之间的链转移反应式：



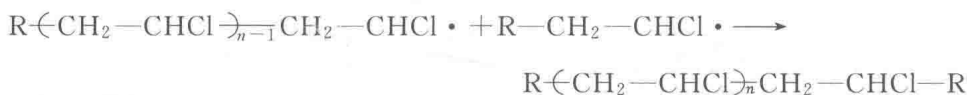
② 两个大分子自由基发生偶合反应：



③ 两个大分子自由基发生歧化反应：



④ 大分子自由基与初期自由基反应：



上述这些关于链终止的反应是复杂的反应过程。在一般聚合反应的条件下，引发剂的用量与单体量相比，浓度很低，这样，生成的大分子自由基彼此相遇形成双分子偶合、终止反应的可能性很小，而通过单体的扩散作用，大分子自由基与单体之间的链增长与链转移的可能性却很大。

由于引发剂的不断分解，活性中心值随反应时间的增大而增大，产生了聚合反应的“自动加速现象”。所以，大分子自由基与单体之间，链增长与链转移存在于每一个 PVC 大分子形成的整个过程中。

当 PVC 大分子自由基在链增长过程中达到某一个“临界值”，即其链节上有超过 3 个以上的氯乙烯分子时，就成为了不溶于单体、而可被单体溶胀的胶黏体从单体中沉析出来。这些沉析的孤立的大分子自由基则很难偶合或歧化形成链终止，因此大分子自由基与单体之间的链转移成为氯乙烯悬浮聚合中起主导作用的链终止过程。只有在提高引发剂的浓度以及聚合反应后期单体浓度下降以后，大分子自由基发生双分子偶合链终止反应的可能性才增加。

## 2.2 氯乙烯悬浮聚合分散、成粒机理

### 2.2.1 机械搅拌下单体液滴的形成过程

在单体与水的体系中，单体在强烈机械搅拌的剪切作用下发生形变，大的不稳定的液团破裂成较小的形状不规则的液滴。单体自身表面张力使之形成较小微珠。这些单体的微珠又趋向聚集成较大的液滴。分散与聚集之间存在着一个动态的平衡，见图 2-1。

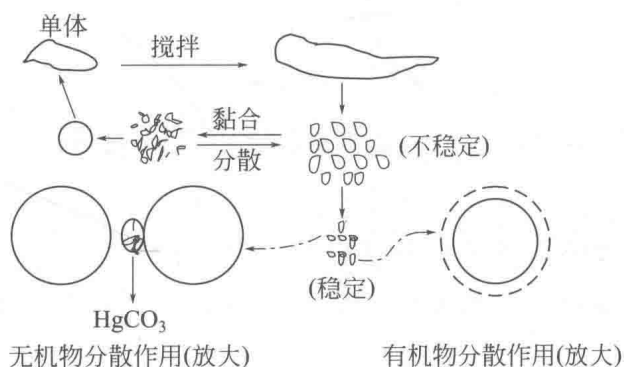


图 2-1 在机械搅拌下单体液滴的形成过程

但是，聚合反应开始之后，随着聚合度的增加，液滴黏度逐渐增大。一般当聚合转化率达到 30% 以后，这些软而呈胶状的液滴则变得

具有很大的黏性。这时如果发生液滴相撞，则很容易黏结，这样的半黏颗粒是不容易打破的，结果会很快黏结成粗粒子或大块状。所以在聚合反应的前期，这个发黏阶段是一个危险期。当真正变成固体颗粒之后，就没有这样的危险了。显而易见，仅仅依靠搅拌的单纯的剪切作用，是无法使聚合反应度过危险期而获得符合要求的颗粒状高聚物的，必须使用悬浮剂。

## 2.2.2 悬浮剂的分散与稳定作用

为了使悬浮分散体系稳定，需加入悬浮剂。这些悬浮剂溶于水后，一部分被吸附在单体液滴的表面形成液膜保护层，这种膜保护层的强度越大越能防止粒珠的黏结或合并，图 2-2 所示为聚乙烯醇在单体表面形成保护膜的情况。

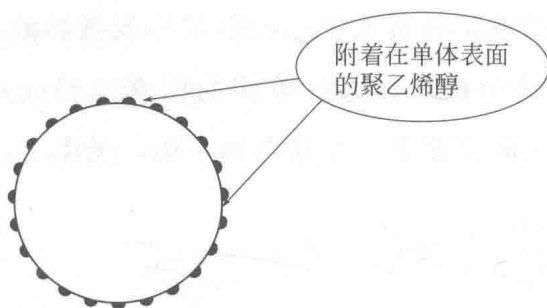


图 2-2 聚乙烯醇在单体液滴表面的保护层

另一部分水溶性悬浮剂则分散在水相中，降低了液珠彼此之间的碰撞力，同时提高了水相黏度，阻止了保护膜的破坏，提高了相互碰撞时的阻力。

## 2.2.3 氯乙烯在悬浮聚合中形成颗粒

氯乙烯在悬浮聚合中形成颗粒大致分以下几步：