

聚氯乙烯工业的现状与趋势

张树功

(新乡市石油化学工业公司)

摘要: 本文介绍了国内外聚氯乙烯工业发展的概况, 指出了我国聚氯乙烯工业与国外相比的差距。建议采用高效引发剂和新型分散剂, 并将不同活性的引发剂、不同作用的分散剂复合使用, 取长补短, 提高聚氯乙烯树脂的质量, 改善其性能, 增加型号, 满足不同行业的需要。同时还提高利用微机控制等先进科学技术对老厂进行技术改造。

关键词: 聚氯乙烯, 引发剂

氯乙烯(VC)是法国学者雷瑙尔特(Regnaud)1835年发现的, 直到本世纪三十年代初才实现了聚氯乙烯(PVC)工业化生产。1941年, 美国古德里奇公司建立了悬浮法生产PVC的工厂。当时采用4M³不锈钢釜聚合, 年产500吨PVC树脂。自40年代PVC工业化生产以来, 美国、日本、西德、法国、英国、意大利、苏联等国PVC工业发展速度很快。由于PVC树脂应用范围不断扩大, 市场开发广, 所以世界各国PVC产量猛增。1950年世界总产量才有22万吨, 1970年产量上升到650万吨, 1980年为1610万吨, 1985年总产量增到1875万吨。PVC总产量最大的国家是美国, 1980年的产量为248.6万吨。日本总产量为142.9万吨。西德1980年产量为95.3万吨, 法国72万吨, 意大利66.7万吨, 苏联为40万吨。我国1980年产量为37.8万吨。在工程塑料中PVC产量几乎占居一半。当前世界各国PVC生产以悬浮聚合为主, 约占PVC总产量的80%以上。其次是乳液法、本体法、微悬浮法、溶液法聚合。

我国PVC工业化生产, 自1954年在锦西化工厂试产以来, 在1958至1960年, 兴建了一批PVC工厂, 生产方法均为电石乙炔法合成VC单体, 悬浮聚合生产PVC树脂。70年代后期发展较快, 1977年我国PVC产量为18.18万吨。1979年增长到33.2万吨。1982年总产量为42.45万吨。1987年产量为56万吨。目前PVC年总生产能力为60万吨左右。PVC企业目前有近70个。除北京二化以石油为原料, 采取乙烯氧氯化法生产PVC树脂外, 其他均为电石乙炔法。生产规模除北京二化年能力在75万吨外, 其他较大型厂PVC生产能力都在2~4万吨。这些厂是天津化工厂、大沽化工厂、上海天原、巨州化、福二化等。其他厂如杭州、徐州、太化、宜宾、吉化、广化、沈化、株州、维坊、邯郸、新乡等

本文1988年3月15日收到。

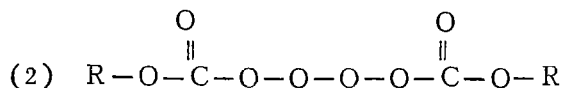
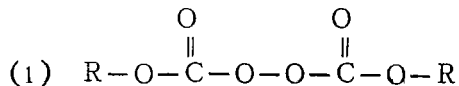
生产能力均在3000吨到1.2万吨。我国乳液法PVC生产厂目前有西安、牡丹江、武汉、南通、上海。天化由日本引进的糊树脂生产线尚未形成。河南PVC工业兴建于60年代初期直到70年代初才比较正常,目前仅有郑州化工厂、新乡树脂厂、济源树脂厂、焦二化、平顶山等五个厂。生产规模均在3000吨/年左右。而且全是电石乙炔法,悬浮聚合生产的PVC树脂,总产量不到1万吨。在全国PVC产量中处于较低的水平。

1 国内外PVC生产规模情况

日本1970年信越化学公司,西德许尔斯公司先后采用了127 M³及200 M³大型不锈钢聚合釜,单线生产能力为5万吨/年,苏联单线生产能力已达2.5万吨/年。西德许尔公司的PVC装置,年生产能力为40万吨。我国PVC单线生产能力不到1万吨/年,最大的企业总能力为7万吨/年,是用聚合釜群搞出的,而实际产量还达不到能力。采用的聚合釜为13.5 M³、14 M³、7 M³搪瓷或不锈钢釜为主。1974年我国由朝鲜引进的30 M³聚合金直到80年代初才在北京二化、天化、上海等厂投入正常使用。80 M³釜刚试生产成功尚未推广应用。引进的127 M³聚合金至今仍未消化成功。我省除焦二化使用13.5 M³不锈钢釜外,其他均为7 M³、4.5 M³的搪瓷聚合釜。转化工段,干燥工序,乙炔工段,设备落后更为突出,因此设备、工艺、陈旧与落后,规模小是我国、我省的最大差距。要减少泄漏,提高PVC能力,降低成本,当务之急是进行PVC工业的技术改造,实现PVC设备的大型化。

2 引发剂现状及趋向

日本PVC聚合引发剂,多用复合型。即将过氧化二碳酸二异丙酯(IPP)偶氮二异庚腈(ABVN),叔丁基过特戊酸酯(BPP),两种或三种复合使用。欧美各国多采用过氧化乙酰基环己烷磺酰(ACSP),过氧化二碳酸二环己酯(DCPD),过氧化十二酰(LPO),过氧化二碳酸正丁酯(MBP),过氧化癸酰(SE₂₀)过氧化辛酰(SE₈)等。两种或三种、四种复合使用。特殊情况也有单独或与其他引发剂复合使用。由于过氧化物型引发剂激发效率高,产生活泼的游离基快,故聚合引发快,聚合时间短。由于反应激烈,所以控制温度较困难,但后期引发无力。偶氮化合物引发剂,开初引发效率低,后期反应激烈。若采取复合使用,就可取长补短,互相补救,强化PVC生产。我国在60年代末70年代初进行过生产试验,太化、北二化、上海、天化都在生产中推广应用过。目前我国一批PVC企业仍在XS型树脂中采用过氧化物引发剂与ABVN复合使用。过氧化物引发剂按以下通式表示:



过氧化物型引发剂活性好坏,取决于含活泼氧高低。含氧高者引发快,聚合周期短。偶氮型引发剂加热时产生两个游离基。分解过程比过氧化物简单,没有自身诱导分解。聚合液始终呈中性,因此聚合釜不易粘壁。而氧化型如IPP等粘壁严重。如不加强清洗会导致

表 1

引发剂 项 目	偶氮二异丁腈 (AIBN)	偶氮二异庚腈 (AIVN)	过氧化二碳酸二异 丙酯 (IPP)
引 发 剂 用 量 (以 单 体 计)	$\frac{X}{X} \frac{J}{S}$ - 1 型 PVC0.065%	- 1 型0.025%	- 1 型 0.025%
	$\frac{X}{X} \frac{J}{S}$ - 2 型 PVC0.06%	- 2 型0.0225%	- 2 型 0.02%
	$\frac{X}{X} \frac{J}{S}$ - 3 型 PVC0.06%	- 3 型0.02%	- 3 型 0.02%
	$\frac{X}{X} \frac{J}{S}$ - 4 型 PVC0.06%	- 4 型0.02%	- 4 型 0.02%
反 应 时 间 (小 时)	$\frac{X}{X} \frac{J}{S}$ - 1 型 15小时	- 1 型 13	- 1 型 10
	$\frac{X}{X} \frac{J}{S}$ - 2 型 14小时	- 2 型 12	- 2 型 9
	$\frac{X}{X} \frac{J}{S}$ - 3 型 12小时	- 3 型 10	- 3 型 7.5
	$\frac{X}{X} \frac{J}{S}$ - 4 型 9小时	- 4 型 9	- 4 型 6
对 比 情 况	以 - 3 型反应正常为100%	比丁腈(AIBN) 降低15% (缩短巨合周期)	比丁腈降低25% (缩短巨合周期)
价 值	以13.5M ³ 釜折算 引发剂价值94.8元 按现价200元左右。	以13.5釜计 引发剂价90元 按现价180元左右。	以13.5釜折算 引发剂20元 按现价50元左右。
粘 壁 情 况	加Na ₂ S一瓶(500g) 每釜可清除1kg粘壁物, 十釜一清即可。	与丁腈相近似 加Na ₂ S一瓶。	每釜约5kg粘壁物 四釜需清一次。

表2

体 系	批次	配 方				粘 度 厘泊	热分介温度 °C			热稳定性
		水	单体	明胶	引发剂					
IPP	3347	6.5M³	5.6M³	6kg	单体0.025% 1.56kg	1.89	166	161	170	3.5 分钟
	3352	"	"	"	"	1.85	168	160	180	刚 果.红
	3358	"	"	"	"	1.85	148	156	175	试纸变兰
	70	"	"	"	"	1.85	140	161	158	(甘油浴)
	76	"	"	"	:	1.85	153	170	171	190°C
AIBN	3351	"	"	"	3.5kg	1.90	154	162	170	3.5 分钟
	3355	"	"	"	"	1.88	166	166	163	刚 果 红
	3362	"	"	"	"	1.86	159	161	163	试纸变兰
	68	"	"	"	"	1.82	146	152	160	(甘油浴)
	3304	"	"	"	"	1.86	160	161	159	
	3397	"	"	"	"	1.90	149	161	150	

表3

批次	拉伸强度 kg/cm ²		断裂伸长 率(%)	直角撕断裂度 (kg/cm ²)	低温伸长 率(%)	加热损失 (%)	日光曝晒老化伸长率(%)			
							0	1天	2天	3天
IPP > 0	纵向	214	252.2	63.2	12.2	6.59	248	239	86	39
	横向	418	258.4	64.0	11.5					
81	纵向	218.4	253.4	65.5	17.6	5.88	284	209	79	16
	横向	200.3	244	62.2	12.6					
AIBN 68	纵向	205.2	238	59.2	10.3	5.98	225	208	80	4
	横向	215.9	258	65.2	15.7					
161	纵向	233.3	255	64.2	13.8	5.59	283	244	119	2
	横向	247.4	244	63.7	14.2					

PVC树脂鱼眼、晶点等杂质,影响产品质量。因此引发剂由偶氧型向过氧化物引发剂转变或复合应用时,在聚合生产中要解决聚合粘釜问题。国外一般采用高压水冲洗法,加化学药剂法,涂布法等。有的厂十几釜甚至上百釜清壁一次。尤其PVC树脂从紧密型(XJ)向疏松型(XS)产品更新换代,新型引发剂的采用,粘釜问题已成为PVC聚合生产中引起诸生产厂及研究部门极为重视的问题。早在70年代初期太化、北二化、天化、上海等PVC厂先后应用化学药剂及涂漆等方法配合IPP、MPP的使用,做了不少工作。目前,北二化、上海天原、锦西院先后开发出四种有效的防粘釜技术,在 30 M^3 、 13.5 M^3 釜中使用涂布法取得好的效果。天化在 30 M^3 釜上采用涂布技术生产(XS)型PVC树脂,可连续100釜清壁一次。北二化,采用此技术可连续30釜到60釜清壁一次。天化二厂在 13.5 M^3 釜中应用涂布法也可连续30釜清壁一次。由于涂布技术推广,可提高单釜产量43%,此外对减少VC危害,减少VC损失,强化生产效果十分显著。当前我国几种引发剂的用量及测试数据列表于后。从表中不难看出,过氧型引发剂效果较好,价格低,周期短,产品质量也高。采用复合型引发剂是国内外PVC生产的总趋向。但必须在应用新型引发剂时一并考虑粘釜问题。否则推广应用困难,产品结块也会影响质量。

3 分散剂现状及动向

我国PVC生产XJ型树脂企业,多以明胶为分散剂。少数厂生产XS型树脂中采用聚乙烯醇为分散剂。天津、上海、北京等卫生级PVC树脂采用复合型分散剂。国外紧密型树脂几乎已淘汰,多生产疏松型及其专用树脂,故多采用复合型分散剂。如聚乙烯醇(PVC)与纤维素醚类复合型。复合分散剂在悬浮聚合中应用,可相互取长补短从而树脂分子量分布均匀,颗粒整齐,质量提高。树脂在后加工过程中如:吸收增塑剂快,控合时间短,塑化性能好,所以制成品质量与性能都优越。聚乙烯醇及羟甲基纤维素(HPMC)单独使用也优于明胶,只是在产品价格上明胶比较低。但从制成品质量,使用寿命方面考虑,淘汰明胶,即淘汰XJ型乒乓球树脂已被社会肯定。河南省疏松型树脂生产仅在焦二化、新树脂两家试产过。其他仍为明胶体系,因此产品质量落后于北京、天津、上海等省份。目前国内外采用的PVA及HPMC牌号列于表4、5。具体采用复合或单一型,加入量多少视情况而定。

4 树脂改性及其他方面现状

我国PVC树脂与国外相比差距较大,型号少,质量差,产品成本高,应用范围少。从国外发展的趋势看PVC硬制品的开发刚刚起步。引进的壁纸、硬板、管、门窗柜桌等建材方面的仍在试产阶段。国家提出把工程塑料视同钢材、木材同等重要位置尚需进一步落实。为满足不同用户要求,在PVC应用技术研究方面还要进一步加强,对树脂改性工作追须放在重要日程,如采用二元,三元共聚,共混研究应用。在食品卫生级PVC树脂生产方面下功夫。我国PVC专用树脂标准也应逐步补充修订。目前的8种型号太少,不利于生产和应用。PVC企业要把树脂中VCM残留量控制在10PPM以下。这样既回收了单体,又保证了产量质量,同时也减轻了对职工和人们的危害。有的企业利用聚合的沉析糖,加矸量适当提高,热真空釜式汽提回收VCM方法,再加强离心过程热洗。单体残留

常用于VC悬浮聚合分散剂的牌号 表4

牌 号 (PVA)	指 标				
	粘度(油) 4%水溶液20	水 介 度 灰分子 %	挥发物 %	灰 分 % NaO	PH
GH—23	41—56	87—89	最大 5	最大0.7	5—7
KH—20	44—52	78.5—81.5	最大 5	最大0.5	5—7
KH—17	32—3	78.5—81.5	最大 5	最大0.5	5—7
KP—08	6—9	71—75	最大 5	最大0.5	5—7
KZ—04	2—4	68—72	最大 5		5—7

常用VC悬浮聚合的分散剂牌号 表5

牌 号 (HPMC)	甲基氧 %	羟丙氧基 %	取代度 %	粘 度 级 别 2%20°C	热冷胶 温 度 °C 2%
SM	27.5—31.5	/	1.79—1.83	15 25 100 400 1500 4000 8000	大约52°C
60SH	28—30	7—12	1.86—1.90	50 4000	大约60°C
65SH	72—29	4—7.5	1.71—1.81	50 400 1500 4000	大约65°C
90SH	19—24	4—12	1.36—1.42	100 4000 1500 3000	大约65°C

量可以达到要求。有条件企业,采用国外塔式汽提装置回收PVC聚合后VCM残留物,当然效果更好。此外,在采用聚合釜大型化的基础上采用自动化仪表控制或微机控制。天化、北二化、福二化、上海等厂,已经采用。无线电厂采用微机闭环控制乙炔和氯化氢合成配比,应用微机控制VC生产。每年可获效益5万元以上。半年就可收回全部微机投资费用,对产品质量、聚合都有明显效益。PVC车间在聚合、合成VC、乙炔等工段采取微机自控的同时逐步实现PVC整个车间的闭环自控,这对提高PVC质量,强化生产、提高效益、减少职工病害,实现现代化管理都有实际意义。我们实现自动化,需在设备大型化,工艺技术先进,生产具有一定规模方面有实际意义。而PVC的规模涉及到烧碱工业的发展,因此PVC发展要与烧碱的扩建改造统筹考虑。我国PVC落后于先进国家几十年。而河南省落后天津、北京、上海、等地又有十几年。虽然河南省有丰富的煤电电力优势,但对此认识不够,因此河南省塑料企业90%由外地供应原料,致使目前开工率不到一半。如能在电石法生产PVC树脂方面利用河南优势,定会使PVC工业有新的起色。我们不能把电石运到外地去加工,应就地生产PVC及其他产品。此外应考虑河南省石油的有利条件,引进乙烯氧氯化法PVC生产线(此应与乙烯工程配套考虑)。开发糊状PVC树脂生产也是迫在眉睫的工作。总之建议有关部门,应把烧碱、PVC工业的技术改造放在重要位置,否则将影响到河南省的农业和整个工业,影响到河南的经济振兴。

THE CURRENT SITUATION AND TREND OF POLYVINYLCHLORIDE INDUSTRY

Zhang Shugong

(Xinxiang Petro-chemical Industry Company)

Abstract. This article not only briefly outlined the industrial development of polyvinylchloride in home and abroad, but pointed heavily out the differences of polyvinylchloride industry among our country, USA and Japan, as well. This essay suggested that in order to improve the quality, make the property better, increase types of polyvinylchloride and meet the needs of different field, the high-efficiency initiators, new kind of dispersing agents should be used. It also implied that mixing initiators of different activity, and dispersing agents of different actions, would do better. at the end the essay said computer-control should play a role in using advanced science and technology to revolutionize the lag-behind technology.

keywords: polyvinyl chloride; initiator.