

# 自由基悬浮聚合生产工艺

材料科学与工程学院

钱 军 教授



# 1. 悬浮聚合生产工艺的特点

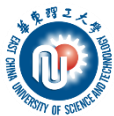
**悬浮聚合**是将不溶于水的单体在强烈的机械搅拌下分散为油珠状液滴并悬浮于水中，在引发剂的作用下聚合为珠状或粉状的固体聚合物的方法。

当聚合物溶于单体时  
“珠状聚合”

悬浮聚合反应是在分散的单体小液滴中进行的，所形成的聚合物若能溶解于自己的单体的，属于均相反应。

当聚合物不溶于单体时  
“粉状聚合”

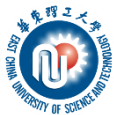
悬浮聚合反应是在分散的单体小液滴中进行的，所形成的聚合物若能溶解于自己的单体的，属于均相反应。



# 1. 悬浮聚合生产工艺的特点

## 悬浮聚合的应用：

- 悬浮聚合自30年代工业化以来，已成为聚合物生产的重要聚合方法，目前其产量占聚合物总产量 $1/5$ - $1/4$ 。
- 采用悬浮聚合进行生产最大的聚合物品种是聚氯乙烯、其在所有塑料品种中占第三位。
- 其他用悬浮聚合法生产的聚合物品种还有：聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及其共聚物、聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯等。



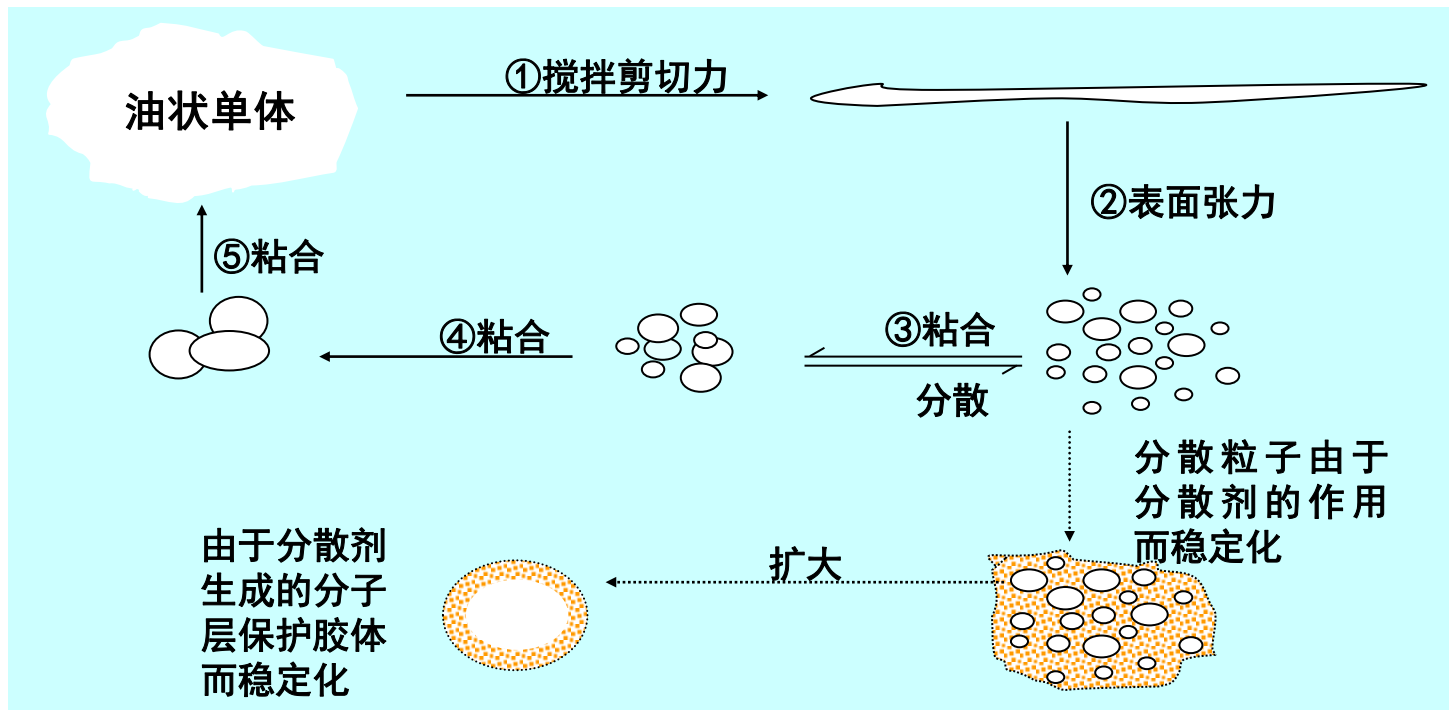
# 1. 悬浮聚合生产工艺的特点

## 悬浮聚合的主要特点是：

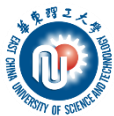
- (1) 以水为介质，成本低；
- (2) 反应过程中反应体系粘度变化不大，反应热容易排除；
- (3) 颗粒大小可以控制在一个较小范围内；
- (4) 所得树脂纯度较溶液聚合、乳液聚合高；
- (5) 悬浮聚合产物易于分离、洗涤、干燥；
- (6) 悬浮聚合过程采用间歇法进行生产，尚未实现连续化。

## 2. 悬浮聚合原理

### 单体液滴的形成：



悬浮聚合过程中成珠示意图



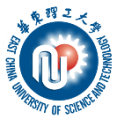
## 2. 悬浮聚合原理

### 悬浮剂的分散和稳定作用：

- (1) 加入某种物质以形成珠滴的保护层（膜）；
- (2) 增大水相介质的粘度，使珠滴间发生凝聚时的阻力增加；
- (3) 调整单体—水相界面间的界面张力，加强单体液滴维持自身原有形状的能力；
- (4) 减少水和粘稠状珠滴的密度差，即使珠滴易于分散悬浮。

分散剂

辅助分散剂



## 2. 悬浮聚合原理

### ■ 悬浮聚合颗粒的形成过程：

悬浮聚合的颗粒形态随聚合物在单体液滴中的溶解性而不同。

### ■ 均相悬浮聚合反应：

最后聚合产物为透明的、圆滑的、坚硬的小园珠。

### ■ 非均相聚合聚合反应：

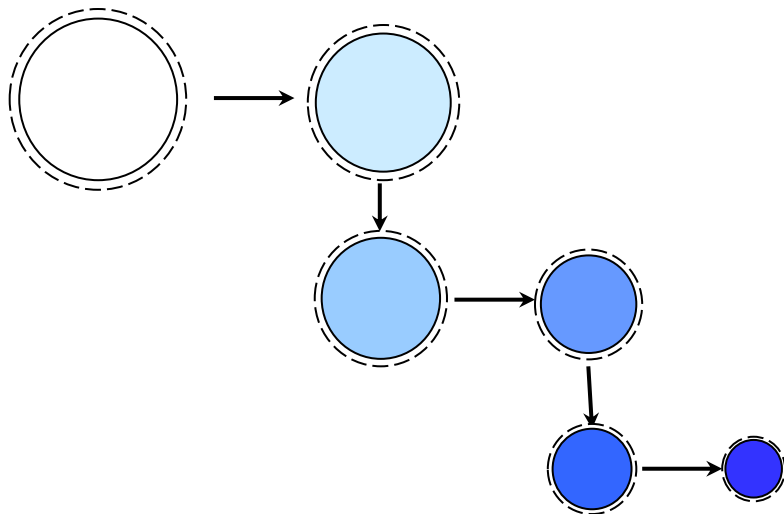
最后聚合产物是不透明的，外形极不规整的小粒子。

## 2. 悬浮聚合原理

### 1、均相聚合反应颗粒的形成过程

均相粒子的形成可以分为三个阶段：

(1) 聚合初期



(2) 聚合中期 (转化率20~70%)

(3) 聚合反应后期 (转化率>80%)

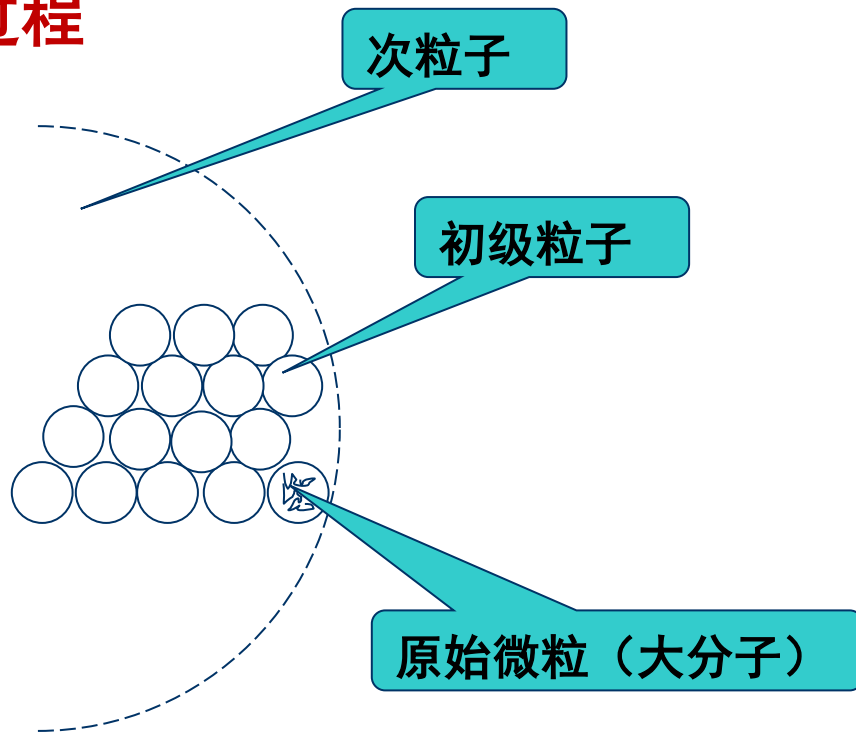


## 2. 悬浮聚合原理

### 2、非均相聚合反应颗粒的形成过程

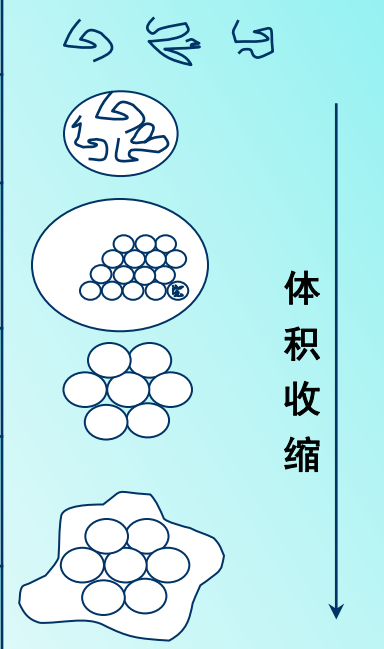
非均相悬浮聚合的典型例子是聚氯乙烯，而聚氯乙烯颗粒是多层次结构的组合（如图）。

聚合物颗粒是次粒子的熔结体。



# 2. 悬浮聚合原理

氯乙烯聚合过程中成粒机理示意图

阶段	变化	示意图	转化率 (%)	尺寸 ( $\mu\text{m}$ )	说明
第一阶段	大分子开始沉析		0~0.1		聚合度 10~30
第二阶段	初级粒子形成		0.1~1	0.1~0.6	
第三阶段	次级粒子形成		1~60	0.6~0.8	转化率50%以后, 反应进入自加速阶段
	次级粒子聚集		60~70	5.0	反应器内压力下降
第四阶段	单液滴颗粒由疏松变成结实而不透明		70~85		聚合物中单体消耗完毕
第五阶段	熔结的聚合体颗粒形成		>85	2.0~10	气相中单体消耗完毕

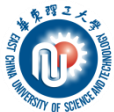


## 2. 悬浮聚合原理

### ■ 悬浮聚合粒子形成的特点：

(1) 非均相聚合过程有相变化，由最初的液相变为液固非均相，最后变成固相。均相聚合过程是无相变化的聚合过程。

(2) **搅拌**强度、**分散剂**的保护和分散能力以及**聚合温度**是影响颗粒形貌的重要因素。搅拌强度增大，（初级）粒子变细；分散剂保护能力不强，均相聚合颗粒易堆积，非均相聚合可得到多孔疏松的颗粒；聚合温度高，颗粒空隙率降低。



## 2. 悬浮聚合原理

(3) 任何一种单体转化为聚合物的过程都伴随着体积的收缩。以下是几种主要单体转化率为100%时的体积收缩率：

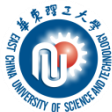
苯乙烯： 14.14%

甲基丙烯酸甲酯： 23.06%

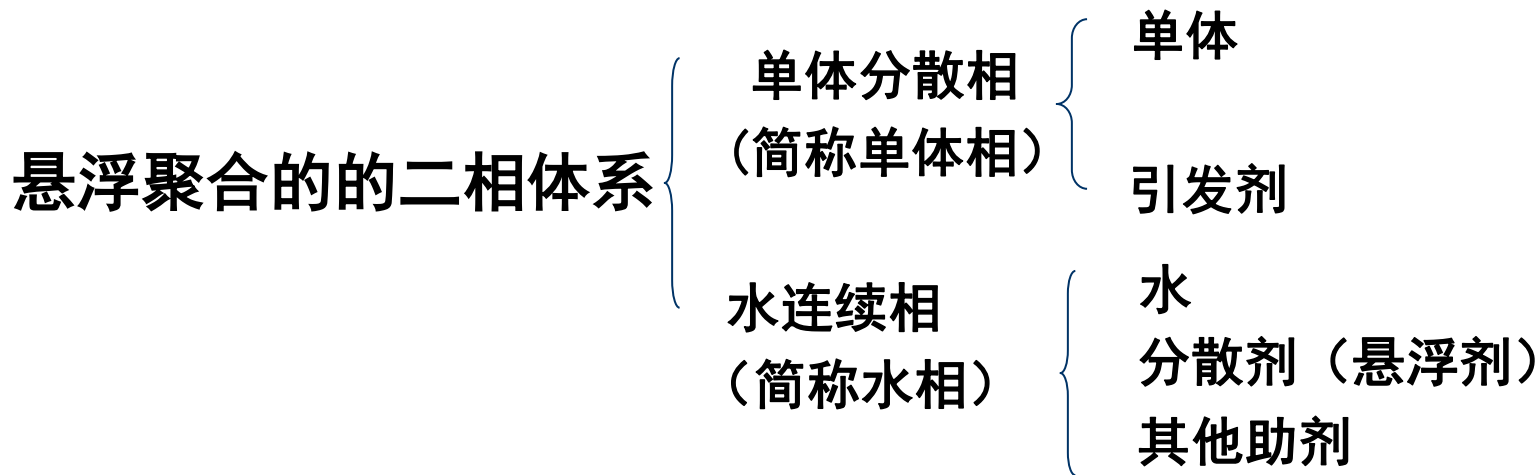
乙酸乙烯酯： 26.82%

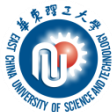
氯乙烯： 35.80%

(4) 转化率达到20%~70%阶段，均相反应体系的单体液滴中，因溶有大量聚合物而粘度很大，凝聚粘结的危险性比同样转化率但单体只能溶胀聚合物的氯乙烯液滴要大的多。



### 3. 悬浮聚合的物料组成





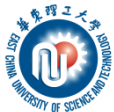
# 3. 悬浮聚合的物料组成

## ■ 单体相

**单体：**在常温常压下或不太高的压力下为液态，蒸汽压不太高；不溶于水或在水中溶解度很低，对水稳定而不发生化学反应。一般情况下悬浮聚合对单体的纯度要求大于99%。

### ■ 单体中各种杂质对聚合过程和聚合结果产生的影响：

- (1) 阻聚或缓聚（如乙炔及无机盐类和金属离子）；
- (2) 增加反应速度（如苯乙烯单体中的甲基苯乙烯和二乙烯基苯）；
- (3) 链转移作用（如苯乙烯单体中的甲苯、乙苯等）；
- (4) 使聚合物支化（如苯乙烯中的二乙烯苯）。



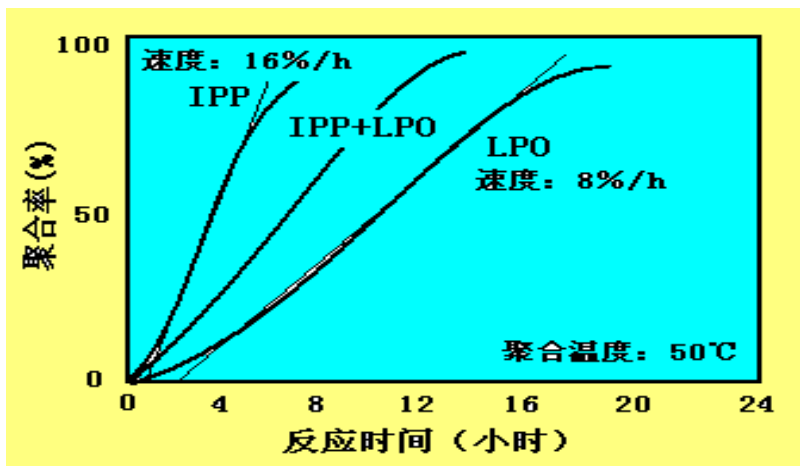
### 3. 悬浮聚合的物料组成

- **引发剂**：根据单体和工艺条件的不同，可选用过氧化物或偶氮化合物作为引发剂。
- **调节剂**：分子量调节剂，如脂肪族硫醇等；  
发泡剂，如丁烷和己烷（EPS）；  
.....
- **要求**：和单体必须是相溶的（油溶性）。

### 3. 悬浮聚合的物料组成

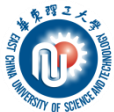
#### ■ 引发剂并用

- 采用高效和低效引发剂并用的方法，使聚合过程保持在一定速度下进行，保证了产品质量，并能缩短聚合时间，得到较高的聚合转化收率。



图：LPO与IPP的分解速度比较及引发剂并用的效果





### 3. 悬浮聚合的物料组成

#### ■ 水溶液相

- 水：水与单体在反应中相互接触，水的质量对聚合反应产生较大影响。工业上悬浮聚合根据工艺要求对水质量和用量有如下要求：

##### (1) 水的质量

PH: 6~8

可见机械杂质：无

硬度:  $\leq 5$  (或无 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )

$\text{Cl}^- \leq 10\text{ppm}$

电导率:  $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6} \Omega/\text{cm}$

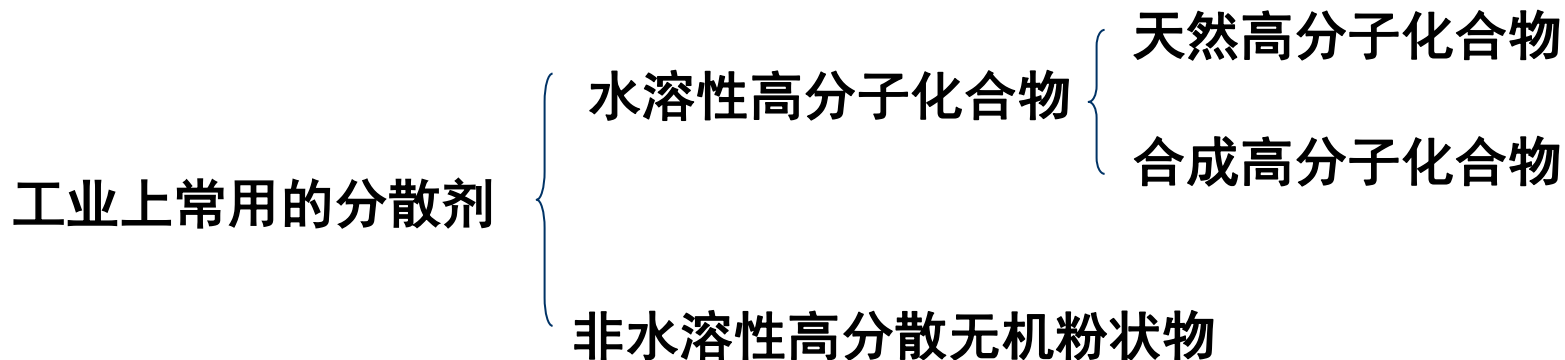
##### (2) 水油比

一般水油比控制在1~2.5 : 1的范围。



### 3. 悬浮聚合的物料组成

#### ■ 分散剂（悬浮剂）

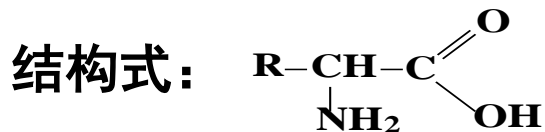




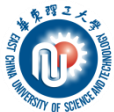
### 3. 悬浮聚合的物料组成

工业生产中常用的悬浮剂有：

#### (1) 明胶



- 明胶是一种蛋白质，由动物的皮或骨经煎熬而得的动物胶，分子量为3, 000~200, 000，是具有二性离子的天然高分子化合物。
- 由于明胶是天然高分子化合物，杂质较多，质量不易控制；故目前国内外的使用在减少。但由于其来源容易、价廉、具有很强的保胶能力，可在水油比较小的情况下使用，有利于提高设备的生产能力。
- 明胶的用量一般为水量的0.1~0.3%，聚合完成后需要用碱洗去。



# 3. 悬浮聚合的物料组成

## (2) 纤维素醚类

- 使用纤维素醚类作为悬浮剂可以使聚合体系稳定，防止和减少颗粒之粘结，减轻粘釜程度，提高产品质量；得到的产品颗粒外形小而均匀，颗粒结构疏松，易于吸收增塑剂，从而引起国内外重视。
- 作为悬浮剂使用的纤维素醚类有：甲基纤维素（MC）、羟乙基纤维素（HEC）、羟丙基纤维素（HPC）、乙基羟乙基纤维素（EHEC）等。
- 工业上应用最广泛的纤维素醚是甲基纤维素。



### 3. 悬浮聚合的物料组成

纤维素分子可简写为： $R(OH)_3$ ，工业生产的纤维素醚每一链节中羟基的取代数目（取代度）决定其水溶性。

不同取代度的甲基纤维素的溶解性能

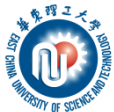
取代度	在溶剂中的溶解性能
0.1~0.6	可溶于4~8%氢氧化钠溶液
1.3~2.1	可溶于冷水中
2.1~2.6	可溶于醇类
2.4~2.7	可溶于有机溶剂中
2.6~2.8	可溶于烃类



### 3. 悬浮聚合的物料组成

#### 各种纤维素醚的性能

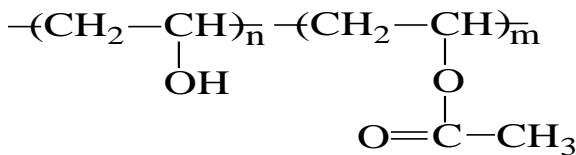
纤维素醚的种类	反应剂	溶解性能	取代度
甲基纤维素	氯甲烷	水溶性	1.5~2.0
乙基纤维素	氯乙烷	溶于有机溶剂	2.3~2.6
乙基甲基纤维素	氯甲烷+氯乙烷	水溶性	1.0~1.3
羟甲基纤维素	氯乙酸或其盐	水溶性	0.5~1.2
羟丙基纤维素	氯甲烷+环氧丙烷	水溶性	1.5~2.0
羟乙基纤维素	氯甲烷+环氧乙烷	水溶性	1.5~2.0



# 3. 悬浮聚合的物料组成

## (3) 聚乙烯醇

人工合成悬浮剂，工业上由聚乙酸乙烯酯在碱存在下部分醇解得到。其结构式为：

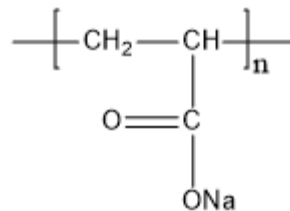
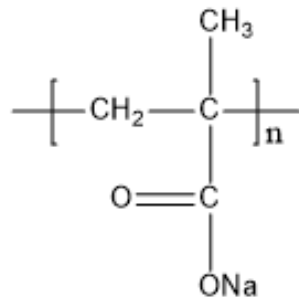
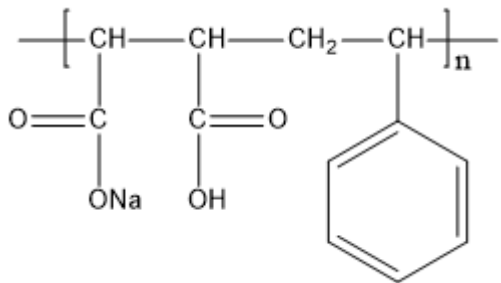


- 聚乙烯醇能溶于水，其溶解度与醇解度有关；
- 分散和保护液滴的能力和结构中乙酰基含量和分子量有关；
- 聚乙烯醇的分散能力还与水相中聚乙烯醇的浓度有关。

工业生产中一般采用聚乙烯醇规格：醇解度为75~88%的（1788）；  
聚合度为1700~2000范围；  
用量为水量的0.02~0.1%。

# 3. 悬浮聚合的物料组成

## (4) 其它水溶性高分子分散剂



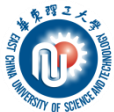
苯乙烯-顺丁二烯酸酐共聚物的钠盐

聚甲基丙烯酸钠盐

聚丙烯酸钠盐

这些悬浮剂的特点是：分散保护能力强，所得聚合物粒子粒度均匀；高温（如在150℃）条件下性能稳定。这类悬浮剂可以单独使用，也可以和其他悬浮剂配合使用，以控制悬浮聚合颗粒的粒径和粒径分布、形态，提高加工质量。





### 3. 悬浮聚合的物料组成

#### (5) 非水溶性的无机化合物悬浮剂

主要指碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、硅藻土和滑石粉等。多用于甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯、苯乙烯等单体的悬浮聚合。

#### 这类悬浮剂的特点有：

- 保护作用好、制得颗粒粒度均匀、表面光滑、透明度好。
- 性能稳定，可用于 $150^{\circ}\text{C}$ 以上的高温聚合反应中，且在后处理时，也较容易用水或酸洗去。

多与高分子分散剂或少量表面活性剂配合使用，用量为1%-5%。



### 3. 悬浮聚合的物料组成

#### ■ 助分散剂

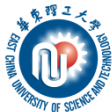
**主要作用：**有利于增加单体在水相中的分散度和液滴稳定性，降低表面张力，并改善颗粒的结构形态。

**主要品种：**十二烷基磺酸钙（CABS）、石油磺酸钙（CPS）、石油磺酸钠（SPS）和各种脂肪酸钡盐等。

**用量：**一般为水量的0.001~0.01%。用量过多，容易产生乳化现象。

#### ■ 复合分散剂

通过主分散剂、助分散剂及搅拌的协同作用，可生产出具有所需要的颗粒粒径及其分布和高孔隙率等特殊要求的颗粒。



## 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

### ■ 悬浮聚合的工艺控制因素有：

#### (1) 投料配方：

单体的组成、水油比、引发剂、分散剂的种类和用量等。

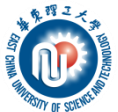
#### (2) 操作工艺条件：

- 聚合温度

- 聚合时间

#### (3) 聚合设备的结构：

包括聚合釜的传热、聚合釜的搅拌、粘釜和清釜。



# 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

## ■ 悬浮聚合的操作工艺控制

### 1. 聚合温度

#### ① 对聚合速率的影响：

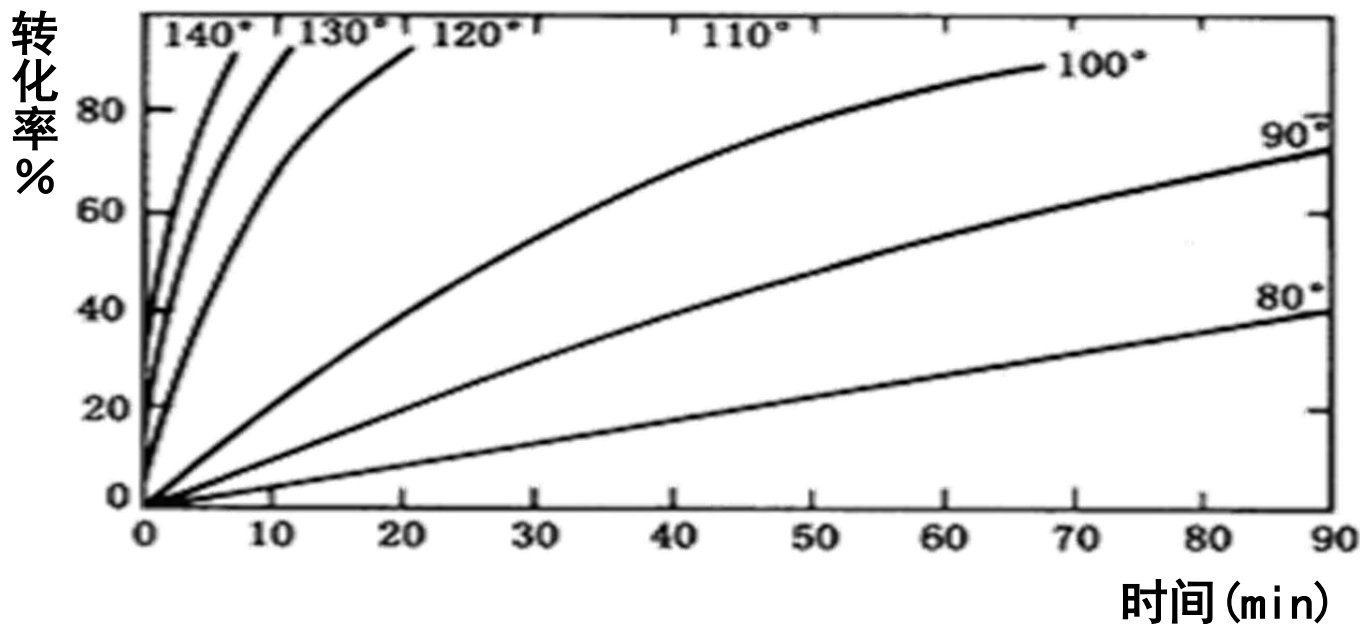
温度上升，半衰期缩短，分解速率常数增大，链引发、链增长速率随之增加。聚合速率提高后，聚合反应时间缩短。在相同的时间内较高的温度能够达到较高的转化率。

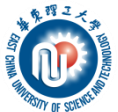
#### ② 对聚合物分子量的影响：

聚合温度提高时，聚合物分子量则下降。但多数情况下，聚合温度对分子量的影响远不及引发剂对分子量的影响明显，只有氯乙烯是个例外。氯乙烯聚合时，温度波动控制在 $\pm 0.2 \sim \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 范围内。

## 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

不同聚合温度和时间对苯乙烯悬浮聚合的转化率的影响





# 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

## 2. 聚合时间

聚合时间的影响因素有：温度、压力、引发剂的种类和用量、单体的纯度等。

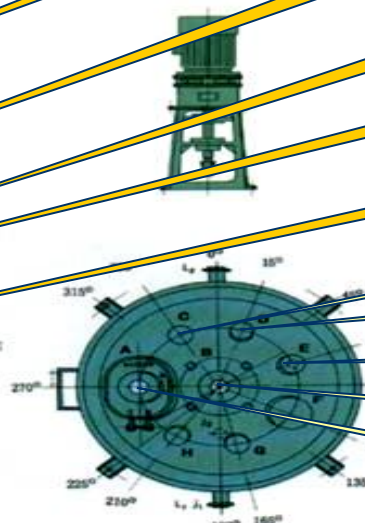
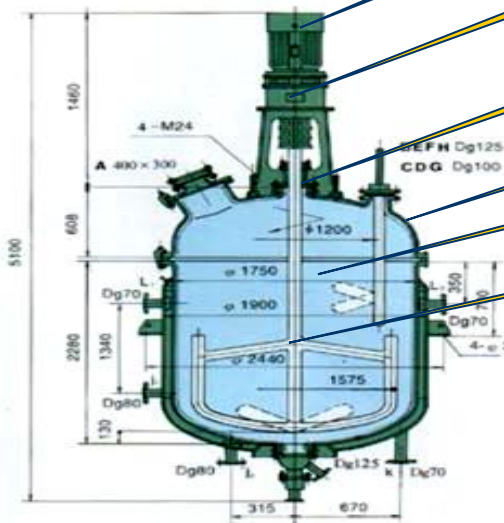
- 转化率达到85%后，单体已经很少，聚合反应速率大大下降。如果采取延长反应时间的方法来增加转化率，将使生产周期延长，聚合设备利用率降低，从经济上考虑是不合理的。
- 在生产中，常采用在聚合后期提高温度的方法，促使残余单体加速聚合，以取得较高的转化率而又不延长太多的聚合时间。

# 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

## ■ 悬浮聚合的聚合装置

主要设备：聚合釜

聚合釜的结构



电动机

减速机

密封装置

釜盖

釜体

搅拌器

料孔

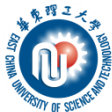
温度计孔

视镜孔

搅拌孔

人孔

70



## 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

- 悬浮聚合聚合釜的主要功能和问题
  - **混合**——提供悬浮液的搅动、悬浮、分散等功能；
  - **传热**——解决悬浮聚合反应热的排除问题；
  - **除垢**——解决聚合釜的结垢和清釜问题等。



## 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

- 影响聚合釜功能的主要因素
- 釜体长径比——矮胖型、瘦长型；
- 搅拌桨形式——剪切型、循环型；
- 挡板——消除旋涡；
- 夹套、内冷管——传热能力；
- 釜体材质——结垢问题、导热问题等。

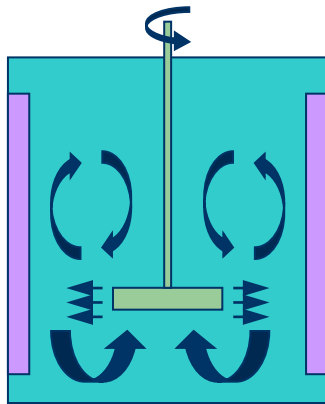


## 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

### ■ 聚合釜的搅拌

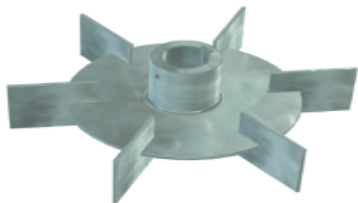
搅拌的目的：

聚合釜中的搅拌帮助悬浮聚合体系达到一定的循环流动和剪切流动, 使釜内各部分达到温度均一、浓度均一, 并使釜内单体均匀分散, 悬浮成微小的液滴, 加强聚合釜内壁的传热。



## 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

### ■ 悬浮聚合搅拌器的主要形式有：



涡轮式搅拌器



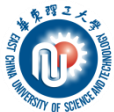
桨式搅拌器



推进器式搅拌器



三叶后掠式搅拌器

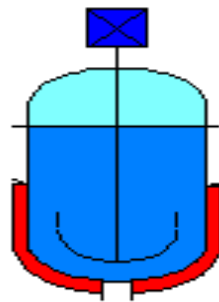


## 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

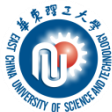
### ■ 聚合釜的传热

聚合釜内主要传热装置——**夹套**

悬浮聚合生产中常采取以下措施来提高聚合釜的传热能力：



- (1) 在聚合釜内釜壁安置2~4根（D型、指形或 $\Omega$ 形）内冷管（兼挡板），其内部可通冷却水以增加传热面积，其单位面积传热面积是夹套的2.5~3倍。
- (2) 在釜顶安置回流冷却器，可将单体蒸汽冷凝回流，以增加传热面积。
- (3) 在聚合釜夹套中安装螺旋型导流板，冷却水不走短路，当流速提高到10倍以上时，水对釜壁的导热系数可提高8倍以上。



## 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

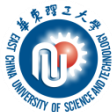
(4) 根据物料体积收缩速度而持续地注入相应体积的水，可补偿因反应物料体积减少而损失的有效传热面积。

**几种主要单体转化率为100%时的体积收缩率：**

苯乙烯：	14.14%	甲基丙烯酸甲酯：	23.06%
乙酸乙烯酯：	26.82%	氯乙烯：	35.80%

(5) 合理选择聚合釜材质，可改善传热效果。不锈钢导热系数(17.4W/mk)数显著低于碳钢(45.4W/mk)，但碳钢不耐腐蚀，现在大多数大型釜都制成碳钢内衬很薄的不锈钢复合结构。

(6) 适当降低冷却介质的温度，即增大冷却介质与反应物料的温度差也能提高釜壁的导热系数。



## 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

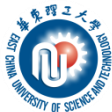
### ■ 粘釜和清釜

#### 粘釜现象：

悬浮聚合时，被分散的液滴在聚合过程中逐渐变成粘性物质，搅拌时，被搅拌桨甩到聚合釜壁上结成垢层，在聚合釜与气相接触的部分釜壁（如顶盖）也出现结垢。

#### 粘釜的危害：

- (1) 聚合釜结垢后的直接危害是聚合釜的传热系数降低（聚合物的导热系数 $0.08 \sim 0.3 \text{ W/mk}$ ）；
- (2) 粘釜物加工时不容易塑化，当树脂中混入这种粘釜物后，成为变形粒子露出在表面，——“鱼眼”。



## 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

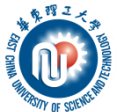
### 粘釜的原因：

#### ■ 物理因素：

- i . 聚合釜壁凹凸不平，聚合物沉积在缺陷中，与釜壁金属产生分子间力，从而粘釜在釜壁上；
- ii . 树脂颗粒的动力和粘性力达到一定强度时，会越来越牢固地黏附在釜壁上。

#### ■ 化学因素：

釜壁的金属材料上始终存在着瞬时的自由电子和孔穴，二者都具有自由基引发聚合的基本特征，从而在釜壁上或者引发活性单体进行聚合反应或者捕获活性聚合物电子使聚合物在釜壁沉积。



## 4. 悬浮聚合的工艺控制因素

### ■ 粘釜的控制：

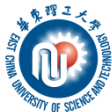
反应釜和搅拌器设计时避免死角、高剪切区域，限定搅拌转速，提高釜壁地光洁度，要求高的甚至要达到镜面程度。

减少釜壁与水相中的单体和活性聚合物接触，使金属表面钝化或者在金属表面涂某些极性有机化合物，防止金属表面引发聚合，自由基到达釜壁就被终止聚合而钝化。

**解决粘釜的方法有：**高压水清釜、溶剂清釜，采用防粘液喷涂或刷涂釜壁及聚合体系中加入水相阻聚剂 。

**问题：**涂布物脱落，造成阻聚。





## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

### 概况：

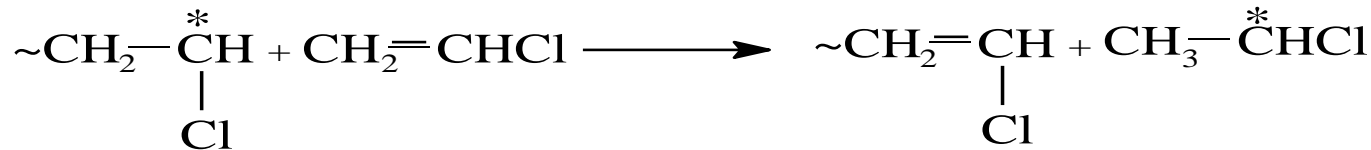
- 1872年E. Baumann最早制得聚氯乙烯均聚物。
- 1940年美国古得里奇公司创建了悬浮聚合，聚氯乙烯开始建立它作为一种高分子材料的地位。
- 因为聚氯乙烯原料来源丰富（是耗氯的主要途经），合成路线成熟，成本不高，而且聚氯乙烯综合性能良好，应用领域十分广泛。
- 目前聚氯乙烯仅次于聚乙烯，产量居热塑性塑料品种的第二位。
- 目前世界上聚氯乙烯的生产方法以悬浮聚合方法为主，其生产聚氯乙烯产量占总产量的80~90%。

## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

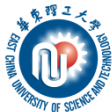
### ■ 聚氯乙烯悬浮聚合的工艺特征

#### ■ 氯乙烯聚合的链转移

- 因为氯乙烯是很活泼的单体，其自由基由于共轭效应也相当活泼，因此自由基容易向氯乙烯单体发生链转移，其反应为：



- 如果没有单体的链转移，根据链增长速度( $v_p$ )与链引发速度( $v_i$ )的关系预测聚氯乙烯的分子量应比实际大约要大七倍。这说明一个动力学链在它真正失去活性以前，往往已与单体分子转移过2~4次。



## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

- 聚氯乙烯悬浮聚合的工艺特征
  - 聚合物的分子量受温度控制

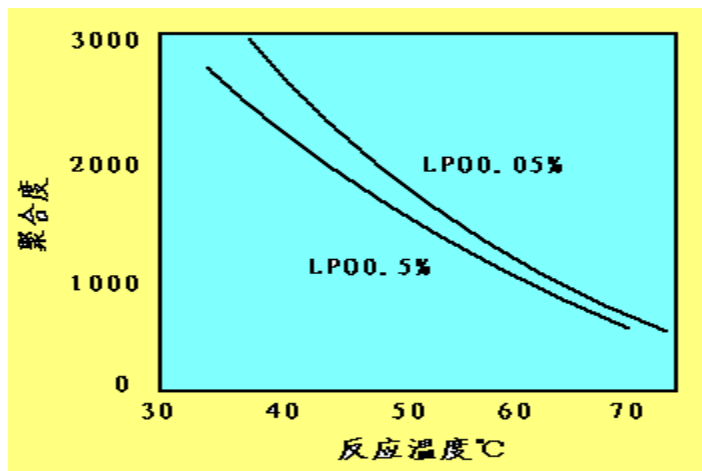
聚氯乙烯的平均聚合度仅取决于链增长速度和向氯乙烯单体链转移的速度的竞争。即：

$$X_n = R_p / (R_t + R_{trM}) \approx R_p / R_{trM} = K_p / K_{trM} = 1 / C_M$$

由于氯乙烯聚合的链转移常数又极大地取决于温度，因此氯乙烯悬浮聚合中聚合反应温度对聚合物的分子量影响很大。

# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## ■ 聚氯乙烯悬浮聚合的工艺特征



PVC聚合反应温度和引发剂浓度对聚合度的影响

温度°C	$C_m \times 10^4$
25	4.3
30	6.3
40	7.7
50	13.5
60	20.2
70	23.8

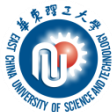
氯乙烯链转移常数 $C_m$ 值

# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## ■ 聚氯乙烯悬浮聚合的工艺特征

各种单体向单体链转移常数 $C_m \times 10^4$

	30℃	50℃	60℃	70℃	80℃
甲基丙烯酸甲酯	0.12	0.15	0.18	0.8	0.4
丙烯腈	0.15	0.27	0.30		
苯乙烯	0.32	0.62	0.85	1.16	
醋酸乙烯	0.94	1.29	1.91		
氯乙烯	0.25	13.5	20.2	23.8	



## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

### ■ 聚氯乙烯悬浮聚合的工艺特征

- 特殊的沉淀聚合与自动加速效应
- 氯乙烯的悬浮聚合是一种在单体相和聚合物相中同时发生的特殊的沉淀聚合。氯乙烯单体在聚合开始不久，聚合速度会逐渐自动增大，分子量也随之增加直至转化串达30~40%，这就是“自动加速效应”现象。在此以后聚合速度大体保持恒定，直到转化率达70%，以后聚合速度才开始逐渐下降。
- 但氯乙烯在苯或二氯乙烷中进行溶液聚合时，就没有这种自动加速现象。产生这种差别的原因，在于单体和聚合物之间的溶解特性。

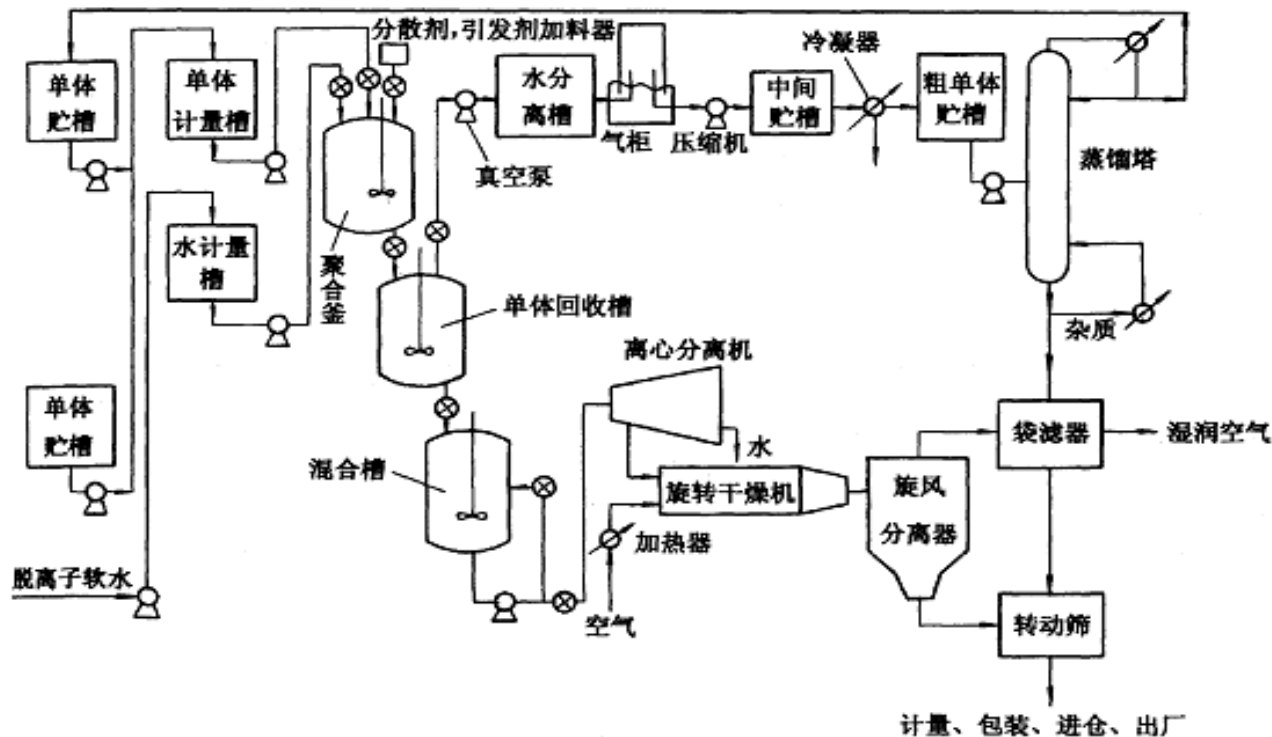
# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## ■ 氯乙烯悬浮聚合的生产工艺(聚合部分)

### 1. 原料规格及配方

组份	规格	型号							
		X <sub>j</sub> -1	X <sub>j</sub> -2	X <sub>j</sub> -3	X <sub>j</sub> -4	X <sub>s</sub> -1	X <sub>s</sub> -2	X <sub>s</sub> -3	X <sub>s</sub> -4
氯乙烯		5000							
水	(分散介质) PH值: 7~8	6000				7500			
AIBN	(引发剂) 纯度: 98%	4.0 ~ 6.5	3.5 ~ 6.0	3.5 ~ 5.5	3.0 ~ 5.0	4.0 ~ 6.5	3.5 ~ 6.0	3.5 ~ 5.5	3.0 ~ 5.0
明胶	(分散剂)	6.0				—			
PVA	(分散剂)	—				6.0			
Na <sub>2</sub> S	(水相阻聚剂)	投料比: 0.01~0.05%							
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> NaHCO <sub>3</sub>	(缓冲剂)	投料比: 0.001~0.002%							
有机锡	(热稳定剂)	投料比: 0.01%				70			

## 2. 工艺流程及其操作控制条件



## 聚氯乙烯悬浮聚合的生产流程



# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

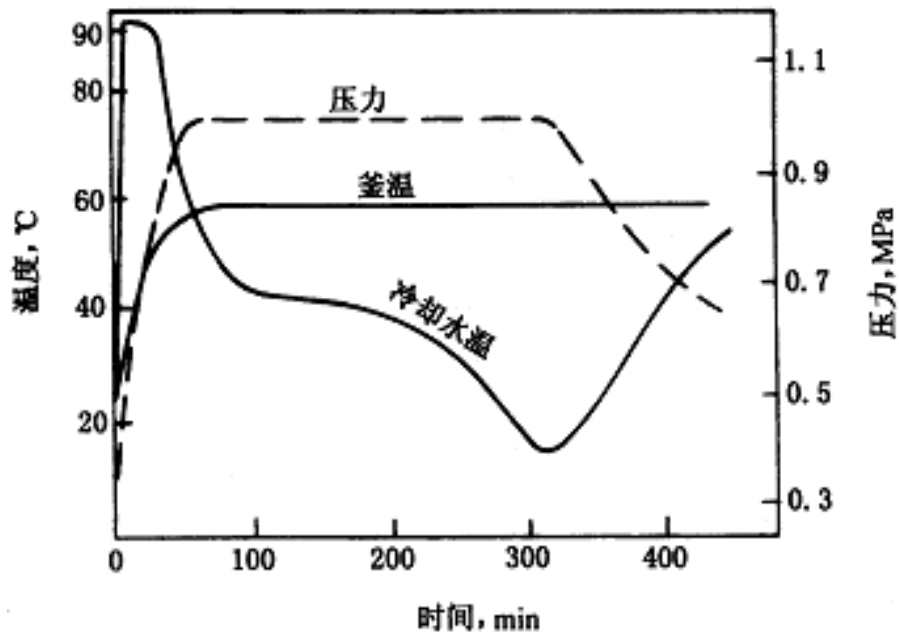
根据聚氯乙烯的型号不同按照表下的工艺条件进行操作。

聚氯乙烯聚合条件的控制

型号		XJ-1/XS-1	XJ-2/XS-2	XJ-3/XS-3	XJ-4/XS-4
平均聚合度		1300~1500	1100~1300	980~1100	800~980
操作 控制 条件	气密试验压力, MPa	0.51	0.51	0.51	0.51
	聚合反应温度, °C	47~48	50~52	54~55	57~58
	升温速度, °C/min	<30	<30	<30	<30
	温度允许波动范围°C	±0.2~±0.5	±0.2~±0.5	±0.2~±0.5	±0.2~±0.5
	聚合压力, MPa	0.66~0.77	0.71~0.76	0.76~0.81	0.81~0.86
	出料压力, MPa	0.46	0.46	0.51	0.56
	搅拌转速, rpm	200~220	200~220	200~220	200~220
反应时间, h		12~14	12~14	12~14	12~14

## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

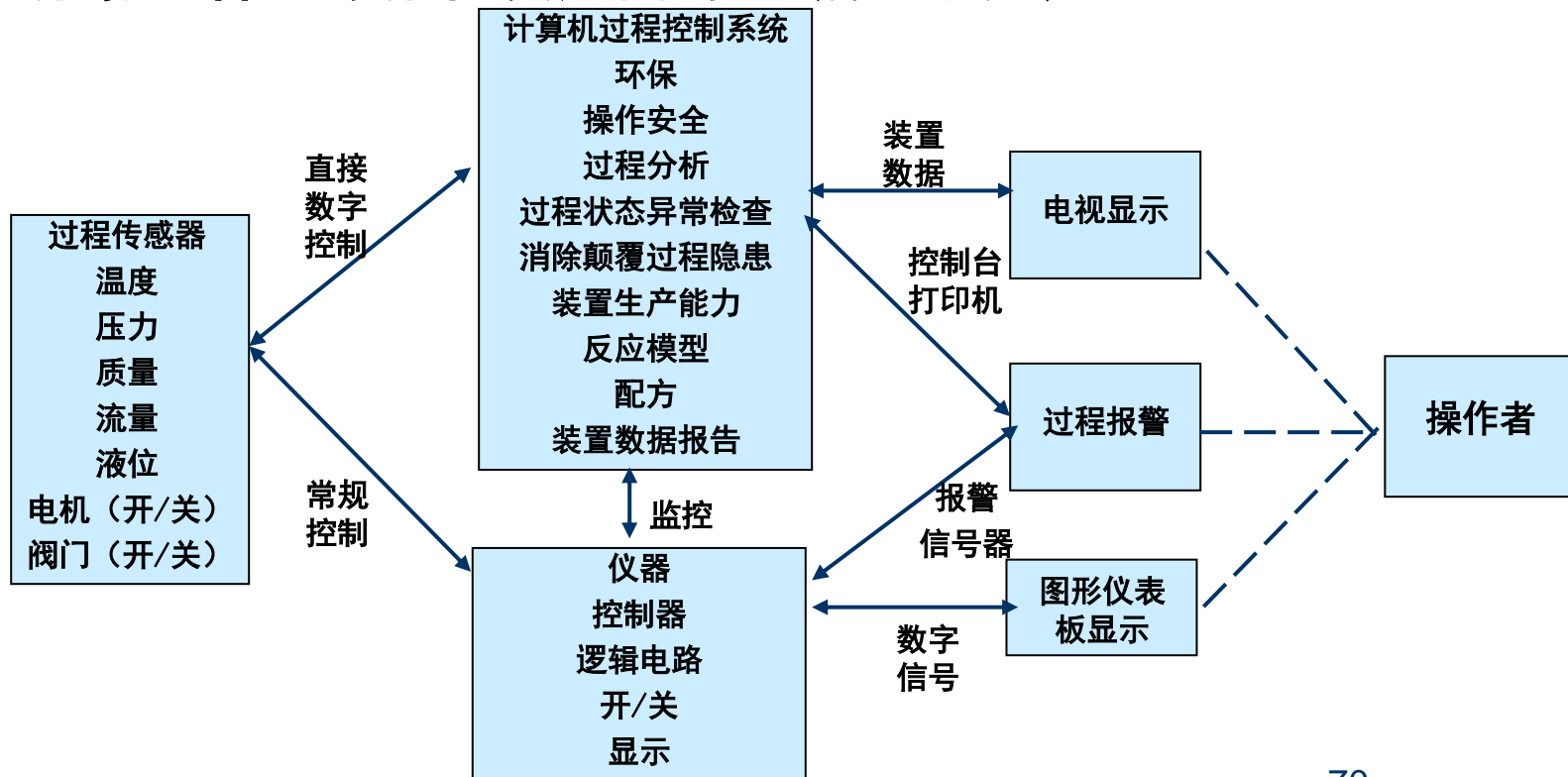
氯乙烯悬浮聚合过程温度和压力及冷却水温的调节见下图：



氯乙烯悬浮聚合过程温度和压力的变化

# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## ■ 聚氯乙烯悬浮聚合反应器的自动控制系统



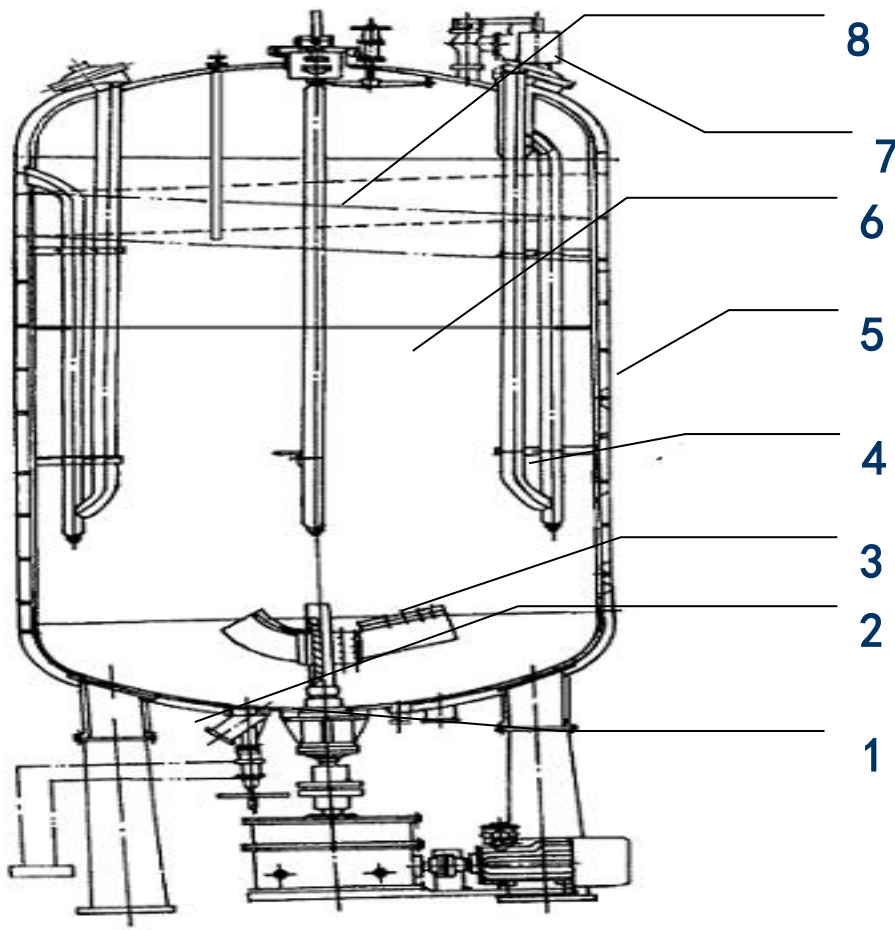
# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## ■ 悬浮法聚氯乙烯生产的主要设备——聚合釜

各种悬浮法生产聚氯乙烯反应釜比较

聚合釜	釜体		桨叶			挡板	
	D	H/D	形式	层数	转速	形式	板数
信越127M <sup>3</sup> 釜	4200	1.88	二叶平桨	3	87~91	平板56°	1
许而斯200 M <sup>3</sup> 釜			三叶后掠式	1		上挡板（可调）	4
国产80 M <sup>3</sup> 釜	4000	1.25	三叶后掠式	1	80	D型	4
国产30 M <sup>3</sup> 釜（Ⅰ型）	2600	2.08	斜桨+螺旋桨	6	134.5	园管	8
国产30 M <sup>3</sup> 釜（Ⅱ型）	2600	2.08	三叶平桨	2	115	园管	8
国产13.5 M <sup>3</sup> 釜	1600	3.85	斜桨	4~6	~200	无	
国产14 M <sup>3</sup> 釜	2000	1.85	三叶后掠式+斜桨	2	185	指型	1

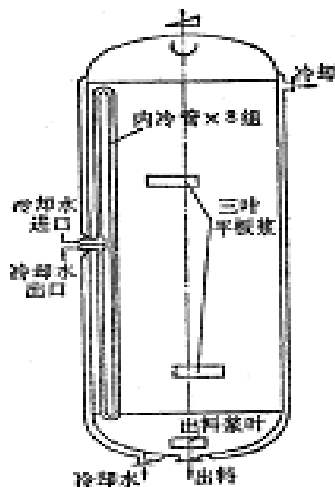
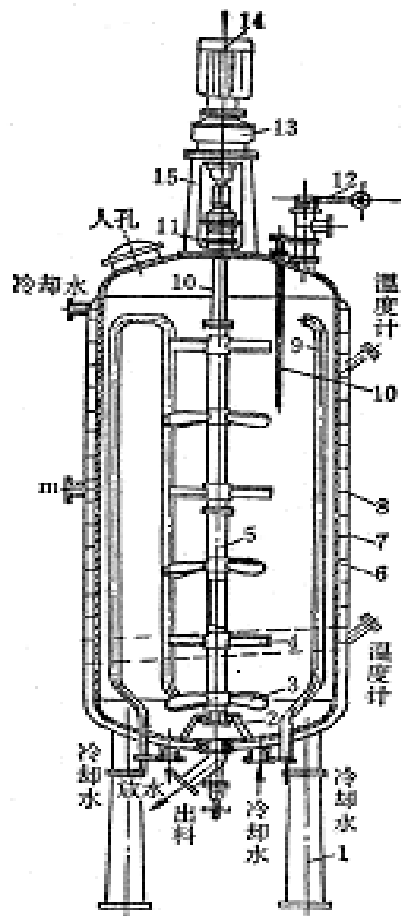
## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯



80m<sup>3</sup>氯乙烯稀聚合  
聚合釜结构简图

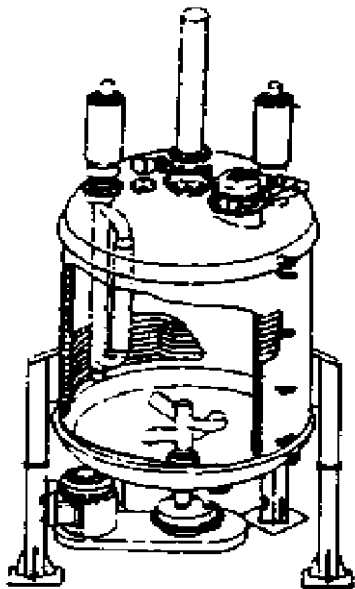
- 1—传动密封装置；
- 2—出料阀；
- 3—三叶后掠式搅拌器；
- 4—D型内冷挡板；
- 5—螺旋夹套；
- 6—釜体；
- 7—安全阀；
- 8—清釜装置。

# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

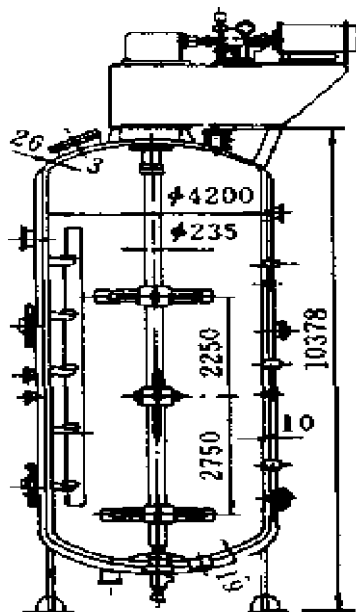


聚氯乙烯生产33立方米  
聚合釜结构示意图

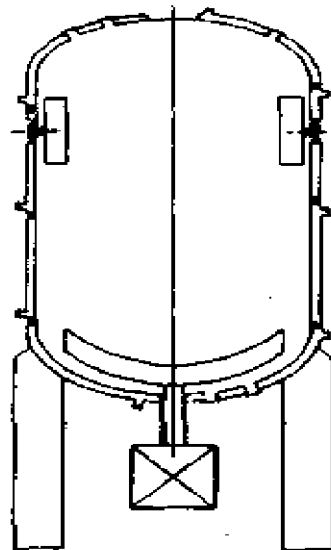
# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯



古德里奇75m<sup>3</sup>聚合釜



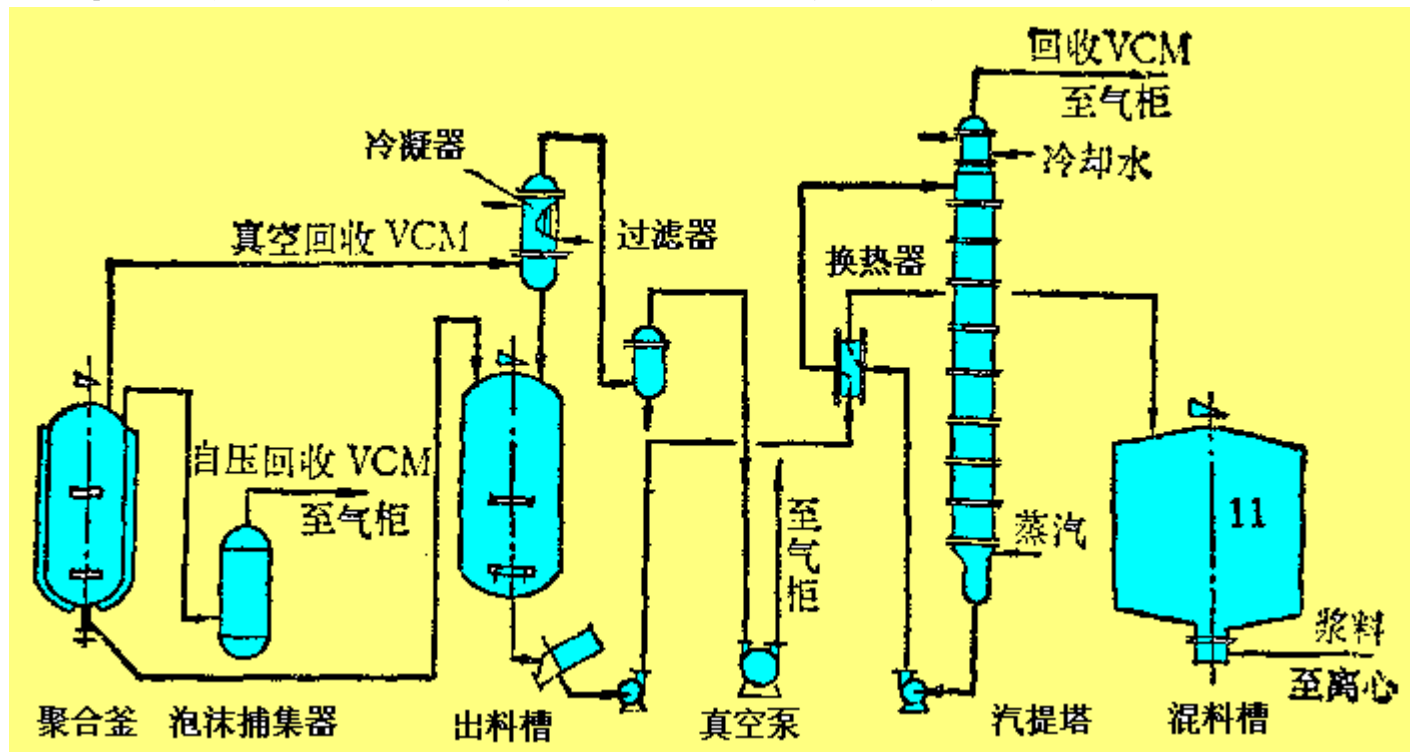
信越127m<sup>3</sup>聚合釜



许而斯200m<sup>3</sup>聚合釜

# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## ■ 氯乙烯悬浮聚合的生产工艺(汽提部分)



浆料塔式汽提工艺流程



# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## ■ 悬浮法聚氯乙烯生产的主要设备——汽提塔

进塔浆料流量：20~30M<sup>3</sup>/h

进料温度：80±5℃

塔底温度：60 ±10℃

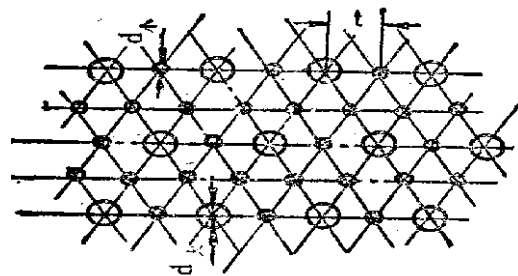
塔顶温度：100 ±5℃

塔低压力(表)：0 ±0.15kg/cm<sup>2</sup>

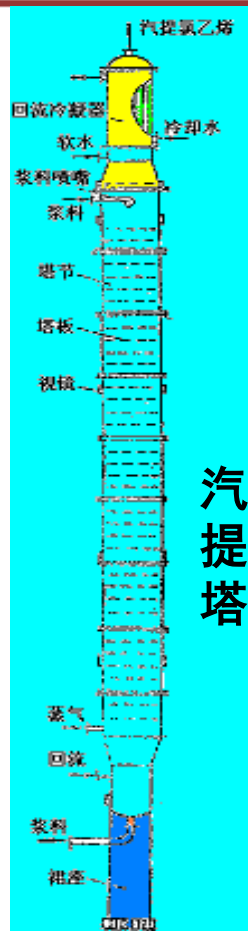
蒸气压力(表)：2.5~3.5 kg/cm<sup>2</sup>

蒸气流量：1.5 ±0.25t/h

回收单体含氧量：<2%



筛板的孔分布



## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

### ■ 悬浮法聚氯乙烯生产的主要设备——汽提塔

进塔浆料流量：20~30M<sup>3</sup>/h

进料温度：80±5℃

塔低温度：60 ±10℃

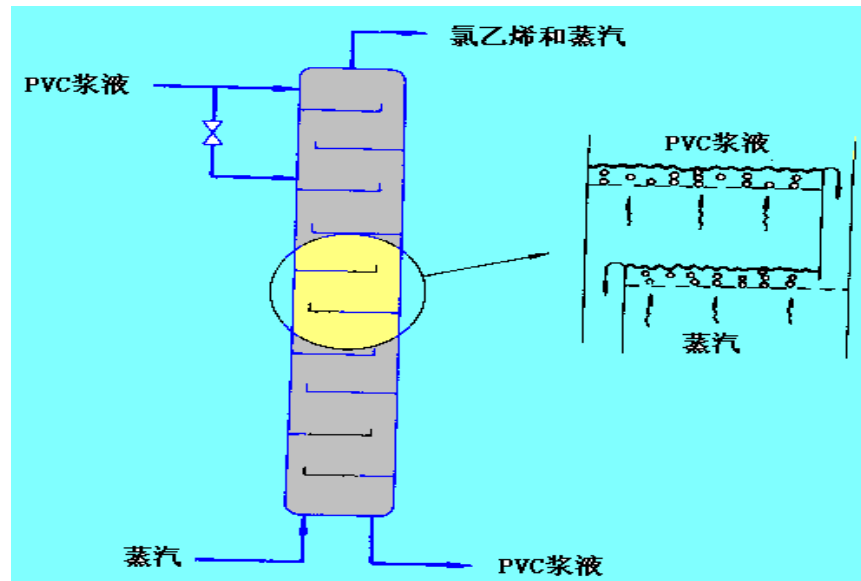
塔顶温度：100 ±5℃

塔低压力(表)：0 ±0.15kg/cm<sup>2</sup>

蒸气压力(表)：2.5~3.5 kg/cm<sup>2</sup>

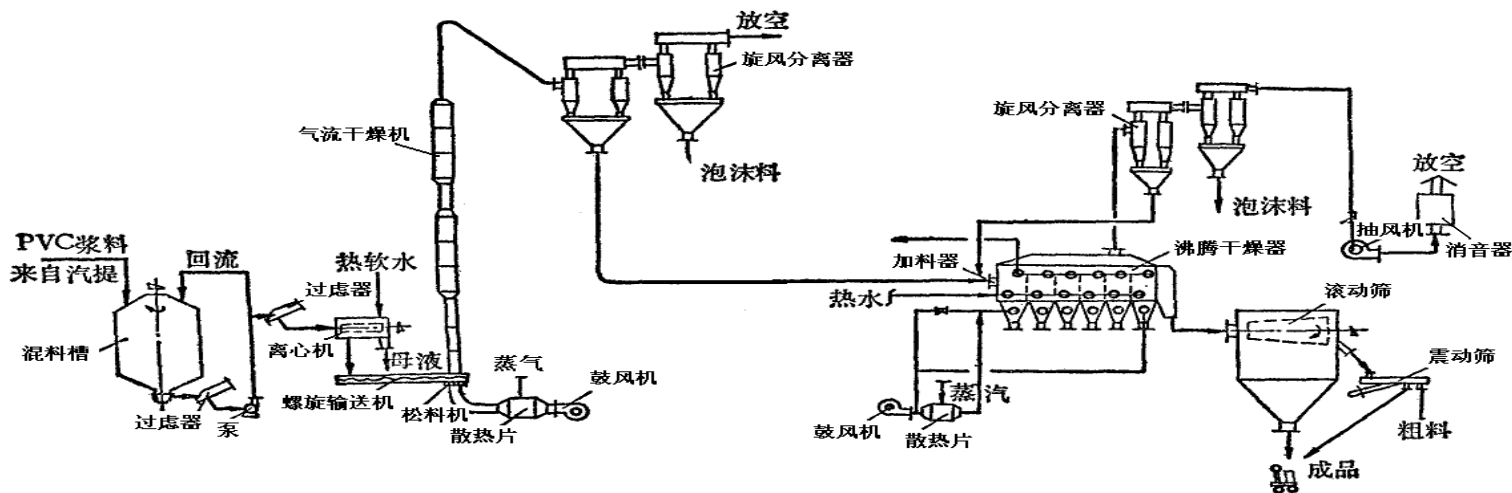
蒸气流量：1.5 ±0.25t/h

回收单体含氧量：<2%

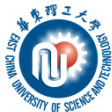


# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## ■ 氯乙烯悬浮聚合的生产工艺(后处理部分)



PVC浆料后处理工艺流程图



## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

### 悬浮法聚氯乙烯生产后处理

#### ■ 悬浮法聚氯乙烯生产后处理目标

脱单—— $\text{VCM} < 5\text{ppm}$

去湿——水份 $< 0.3\%$

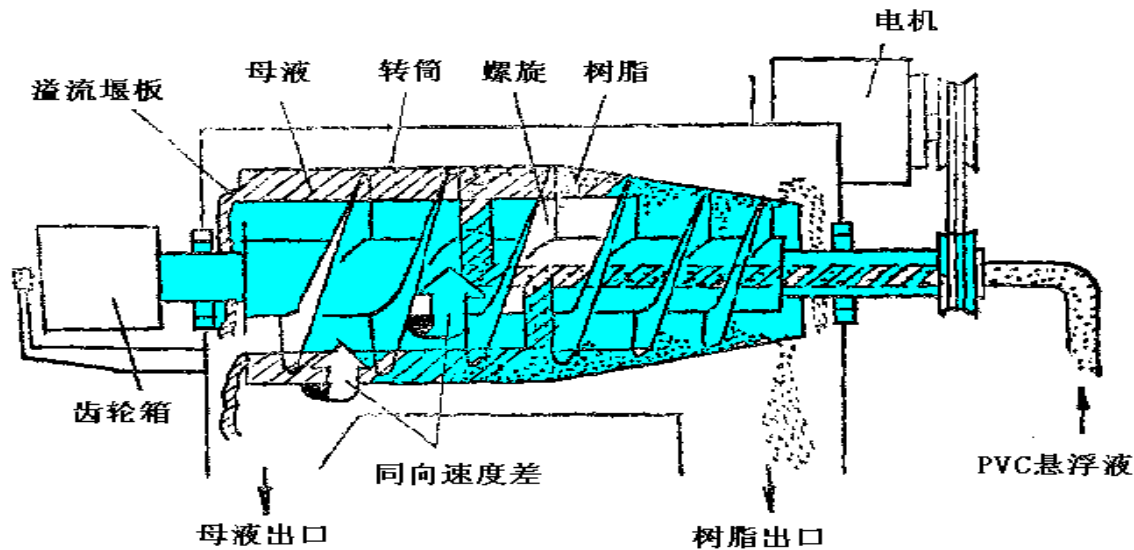
#### ■ 去湿的方法

机械去湿（离心机）——水份 $< 10 \sim 25\%$

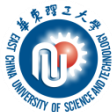
供热干燥（干燥器）——水份 $< 0.3\%$

## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

### ■ 悬浮法聚氯乙烯生产的主要设备——沉降式离心机



沉降式离心机结构示意图



## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

### ■ 悬浮法聚氯乙烯干燥的特点

#### ■ 进料湿含量

XJ型：15~20%

XS型：15~25%

#### ■ 树脂热敏感性

聚氯乙烯： $T_g = 75 \sim 85^\circ\text{C}$

干燥料层温度 $< 70^\circ\text{C}$

#### ■ 颗粒度分散性

决定干燥过程的气力输送和分离捕集

# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## 悬浮法聚氯乙烯干燥过程

- 悬浮法聚氯乙烯树脂颗粒的临界含水量

非结合水

$X_c$

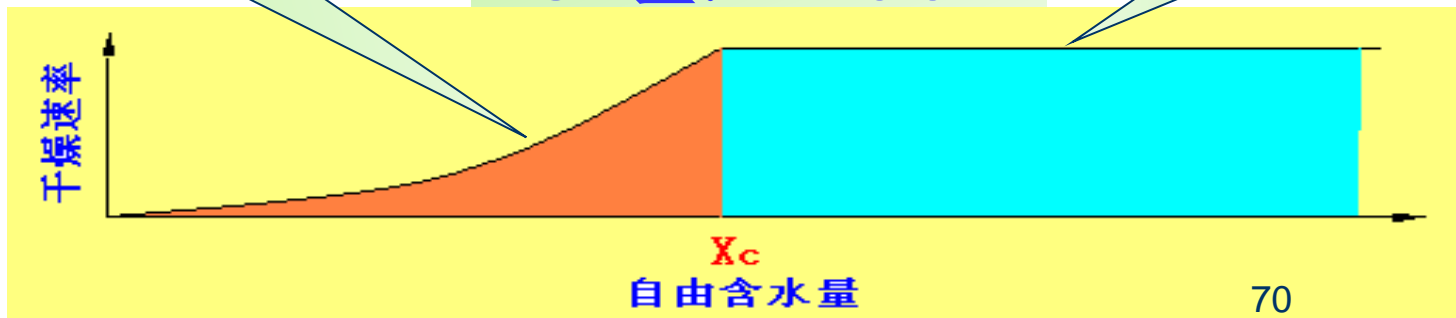
结合水

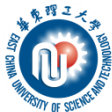
降速干燥阶段

XJ-2型: 1~1.5%

XS-2型: 2~3.5%

恒速干燥阶段





## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

### 悬浮法聚氯乙烯干燥过程

- 干燥操作对物料性状的影响
  - 恒速干燥阶段物料表面温度维持在湿球温度。因此即使聚氯乙烯是热敏性树脂，在较低的气流湿度条件下，仍然允许采用较高的气流温度，以提高干燥效率。

如：气流湿度：0.003kg/kg，      气流温度：159℃，  
树脂湿含量：11.6%，      树脂表面温度：46℃。
  - 降速干燥阶段物料温度逐渐升高，故干燥后期气流温度不应太高（<80℃）



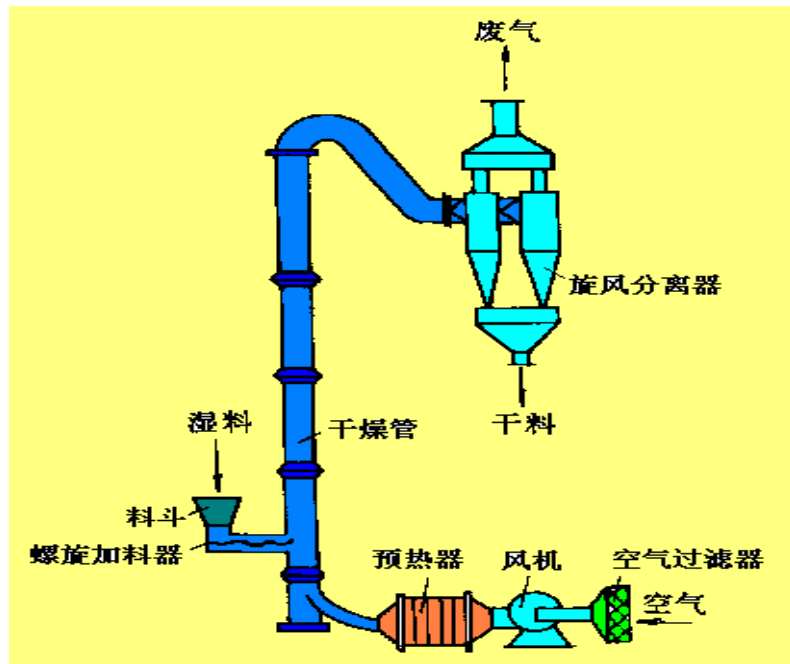
## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

### 悬浮法聚氯乙烯的干燥器

#### ■ 气流干燥器

利用高速的热气流使泥状、粉粒状的物料悬浮于其中，在气流输送过程中进行干燥。

特点：结构简单，干燥强度高，时间短，适应性广。



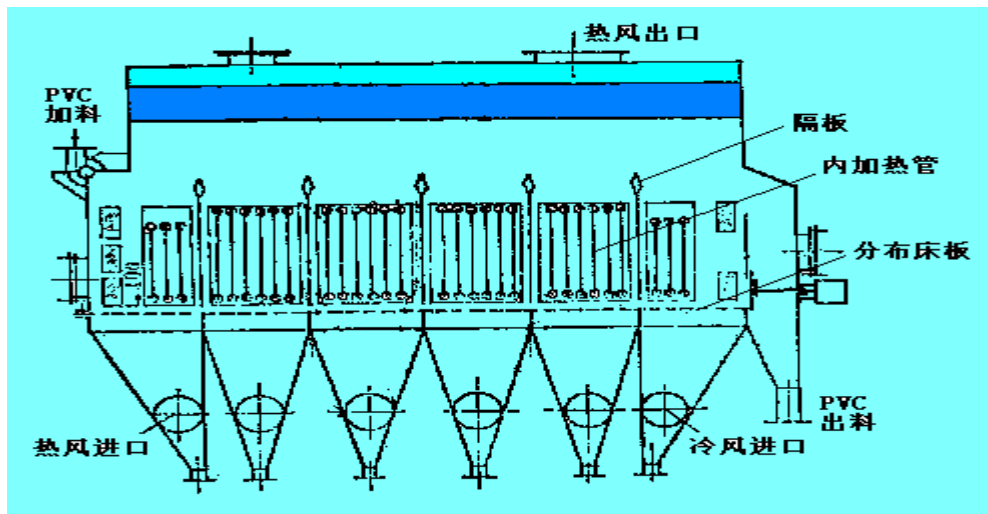
气流干燥器示意图

## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

### 悬浮法聚氯乙烯的干燥器

#### ■ 沸腾床干燥器

又名流化干燥器，气流速度保持在散粒状物料颗粒的临界流化速度和带出速度（颗粒沉降速度）之间，颗粒在沸腾床内形成流化，在热气流中上下翻动，与热气流进行传热和传质达到干燥目的。

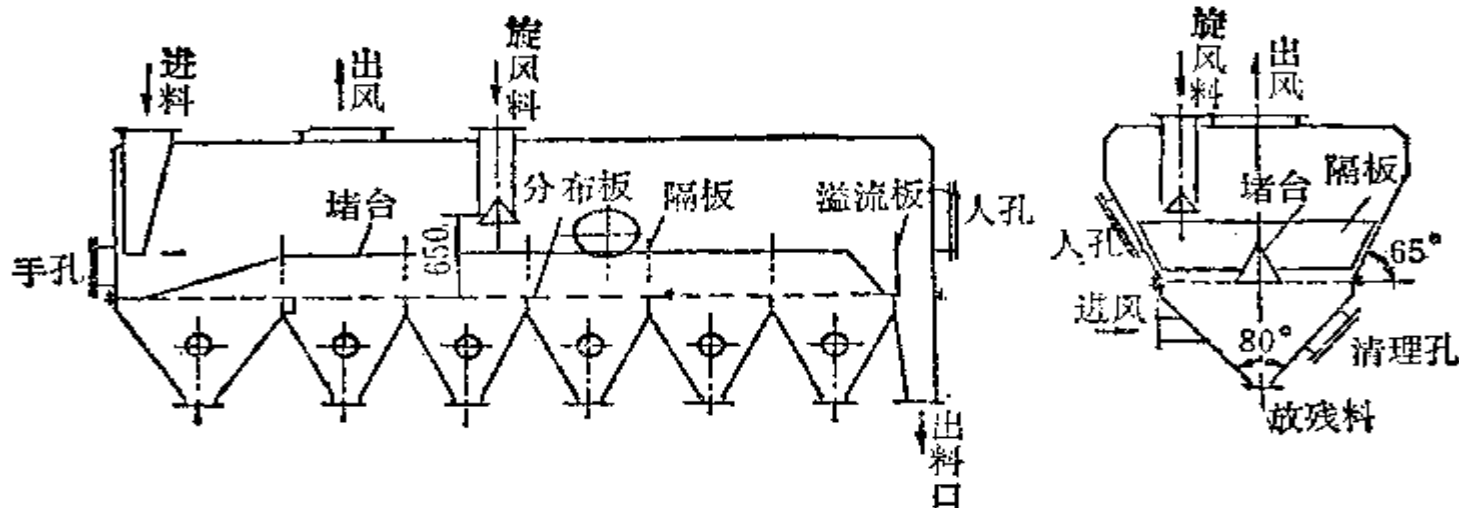


有内加热管的卧式多室沸腾床干燥器

# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## 悬浮法聚氯乙烯的干燥器

### ■ 沸腾床干燥器（2）



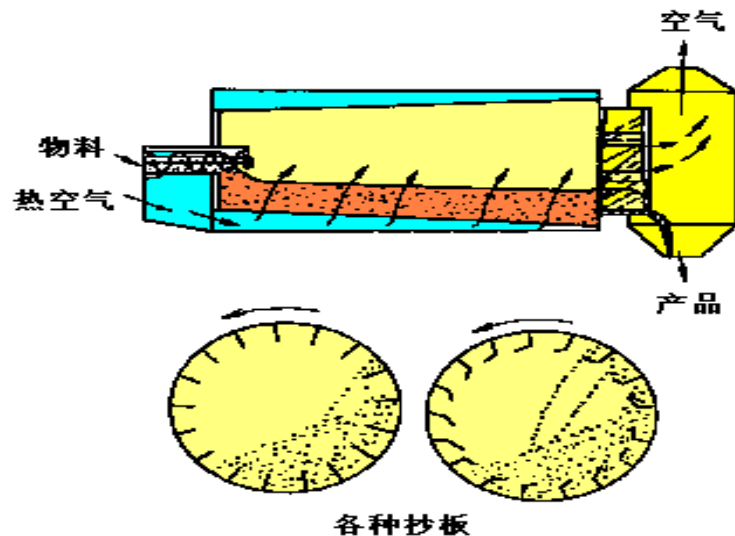
沸腾干燥器结构示意图

## 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

### ■ 悬浮法聚氯乙烯的干燥器

#### ■ 转筒干燥器

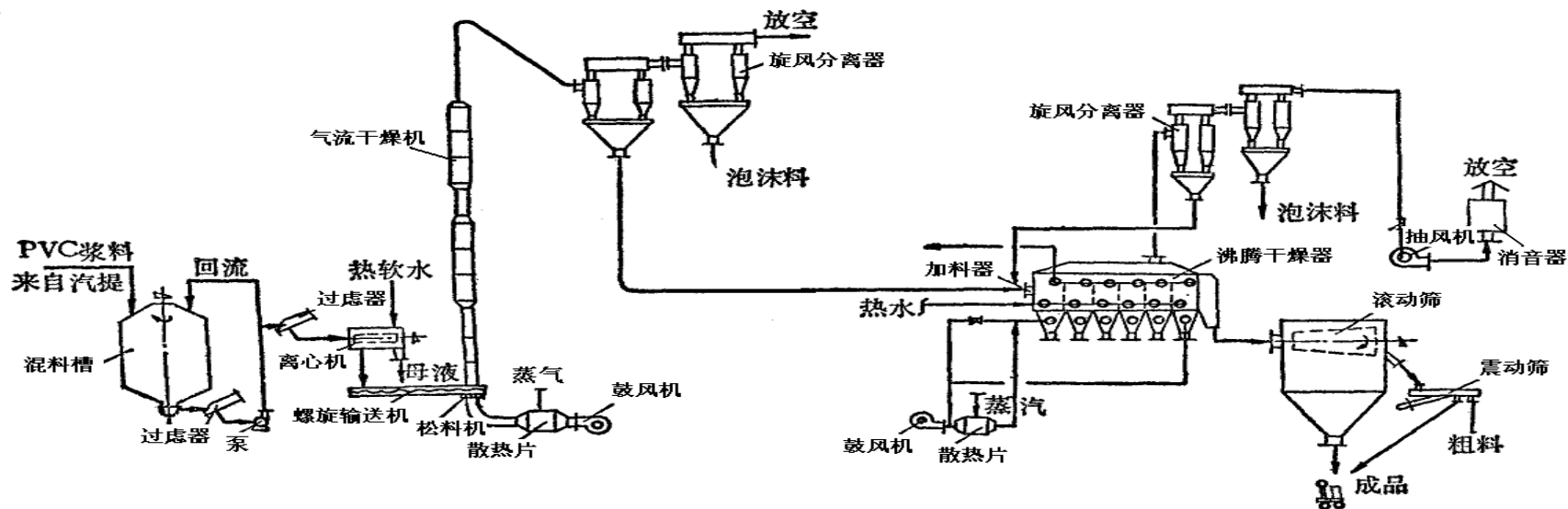
干燥器是一个与水平线略成倾斜的旋转圆筒，物料从上端加入，热空气从下而上或自上而下与物料成顺流或逆流接触，随着圆筒的转动，物料被圆筒壁抄板翻动，从高到低被干燥送出。



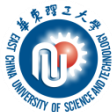
转筒干燥器示意图

# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## 悬浮法聚氯乙烯干燥工艺流程



PVC浆料后处理工艺流程图



# 5. 典型的悬浮聚合生产工艺——悬浮法聚氯乙烯

## 悬浮法聚氯乙烯的干燥装置

### ■ 国内外常采用的悬浮法聚氯乙烯干燥装置

#### (1) 回转圆筒式干燥器

欧美国家普遍采用，主要缺点是干燥效率低，粘壁。

#### (2) 气流干燥器

小规模工厂使用，采用“气流-气流”双级干燥。

#### (3) 气流-沸腾干燥器

我国、欧洲及日本早期采用较多，适于同时生产“xj”和“xs”型树脂。

#### (4) 单段内热式沸腾干燥器

日本等国普遍应用，处理量大、热效率高、动力能耗低。