

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.030

PVC-C 制备工艺进展及其应用

孙治忠¹, 张文学², 刘元戎², 裴英鸽², 李开存², 张宇琪²

(1. 金川集团公司镍冶炼厂, 甘肃金昌 737100; 2. 金川集团化工新材料有限责任公司, 甘肃金昌 737100)

摘要: 对制备氯化聚氯乙烯 (PVC-C) 树脂所用原料氯化专用 PVC 树脂情况进行了简介; 重点介绍了溶液法、水相法和气固相法三种 PVC-C 的制备工艺; 简述了 PVC-C 的主要应用领域, 尤其是在管材方面的应用, 并对比了 PVC-C 管材和其它塑料管材的主要性能; 总结了国内主要的 PVC-C 生产厂家、各自产能与主要牌号; 最后对 PVC-C 在我国未来的发展提出了一些建议。

关键词: 氯化聚氯乙烯; 制备工艺; 产能; 应用领域

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0157-06

Progress in Preparation Technology and Application of PVC-C

Sun Zhizhong¹, Zhang Wenxue², Liu Yuanrong², Pei Yingge², Li Kaicun², Zhang Yuqi²

(1. Nickel Smelter, Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, China; 2. Jinchuan Group Chemical New Material Co., Ltd., Jinchang 737100, China)

Abstract : Chlorinated polyvinyl chloride (PVC-C) is an important downstream product of polyvinyl chloride(PVC). The situation of chlorination special PVC resin used in preparing PVC-C resin was introduced. The preparation technology of PVC-C by solution method, water phase method and gas-solid phase method was introduced. As well as the manufacturing status of PVC-C in China, containing the manufacturing enterprise and their capacity. The main application fields of PVC-C was briefly described. The major properties of PVC-C pipes and other plastic pipes were compared. Finally, some suggestions on the development of PVC-C in China were put forward.

Keywords : chlorinated polyvinyl chloride ; preparation technology ; manufacturing status ; application fields

我国已经成为全球聚氯乙烯 (PVC) 第一生产大国。2018 年全国 PVC 产能达到 2446 万 t, 但相比 2017 年产能增加仅 33 万 t, 增幅明显放缓。国内 PVC 生产企业不再盲目追求扩大产能。开发高端树脂与高附加值产品, 延伸产业链成为新的发展方向。氯化聚氯乙烯 (PVC-C) 树脂已成为 PVC 产业链中研究的热点之一。国内外大型 PVC 生产企业均已将 PVC-C 作为支撑未来发展的重点产品之一。PVC-C 树脂是在 PVC 树脂的分子结构中, 通过氯化反应引入氯原子, 将氯含量由一般 PVC 的 56.7% 提高至 61%~75%^[1]。氯含量的提高, 改善了 PVC 树脂的各项性能, 使其具有了良好的耐化学腐蚀性、阻燃性与绝缘性, 耐热性更是大幅度的提高^[2], 使 PVC-C 树脂可以应用于化工、建材、冶金、造船、电器和粘合剂领域^[3]。我国已有部分企业可以生产 PVC-C 树

脂, 但产能、产品质量、制品加工工艺等和国外相比还存在较大差距, 每年仍需向国外进口大量 PVC-C 专用料与成型制品。因此, 对 PVC-C 树脂进行针对性的研发仍有重要的意义。

对制备 PVC-C 树脂所用原料氯化专用 PVC 树脂情况进行了简介, 重点介绍了溶液法、水相法和气固相法三种 PVC-C 树脂制备工艺。列举了 PVC-C 主要的国内生产厂家及应用领域; 对我国 PVC-C 树脂的发展前景进行了展望。

1 氯化专用 PVC 树脂

由于通用型 PVC 树脂本身的性能局限, 以通用型 PVC 树脂为原料生产得到的 PVC-C 树脂性能受到一定限制, 氯含量一般小于 68%, 且加工适应性很差^[4]。为了得到质量较好的 PVC-C 树脂, 国内外 PVC-C 生产厂家大多针对性地

通信作者: 张文学, 博士, 高级工程师, 从事氯碱产品开发工作 E-mail: suiyeijian@126.com

收稿日期: 2020-09-22

引用格式: 孙治忠, 张文学, 刘元戎, 等. PVC-C 制备工艺进展及其应用 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12): 157-162.

Sun Zhizhong, Zhang Wenxue, Liu Yuanrong, et al. Progress in Preparation Technology and Application of PVC-C[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 157-162.

开发了氯化专用 PVC 树脂。美国 BF Goodrich 公司认为,氯化专用 PVC 树脂应具备以下几个特点^[5]:PVC 粒径控制在 100~300 μm ;聚合度一般控制在 300~1300 范围之内;孔隙率 10%~40%,比表面积 3~10 m^2/g ;皮膜尽可能薄,或者无皮膜。河北盛华化工公司经过研究认为,PVC-C 专用 PVC 树脂粒径应处在 100~300 μm 范围内、孔隙率 25%~41%、比表面积 5~8.5 m^2/g ^[6]。可见,为了得到高氯含量的 PVC-C 树脂,其原料 PVC 树脂必须具备大粒径、高孔隙率、高比表面积的特点,以利于氯气和 PVC 树脂的充分结合,从而提高氯含量,保证氯化均匀程度。

目前国内可以生产氯化专用 PVC 树脂的企业主要有齐鲁石化和台塑。齐鲁石化开发了 QS-C60, QS-C62, QS-C65 三个牌号的氯化专用 PVC 树脂。台塑的氯化专用 PVC 树脂牌号为 B65-C 和 B57-C。齐鲁石化的生产方法为悬浮法,台塑的生产方法是本体法。表 1 为齐鲁石化和台塑氯化专用 PVC 树脂关键指标对比。由表 1 可以看出,在氯化专用 PVC 树脂粒径分布方面,本体法生产的氯化专用 PVC 树脂粒径分布范围要远优于悬浮法的指标。粒径分布范围较宽,会影响到生产的 PVC-C 树脂的氯化均匀性,进而影响到 PVC-C 树脂的热稳定性,限制 PVC-C 树脂的应用领域。但国内 PVC 生产装置 80% 为悬浮法,故如何采用悬浮法生产性能较好的氯化专用 PVC 树脂成为国内 PVC 生产厂家研究的课题之一。

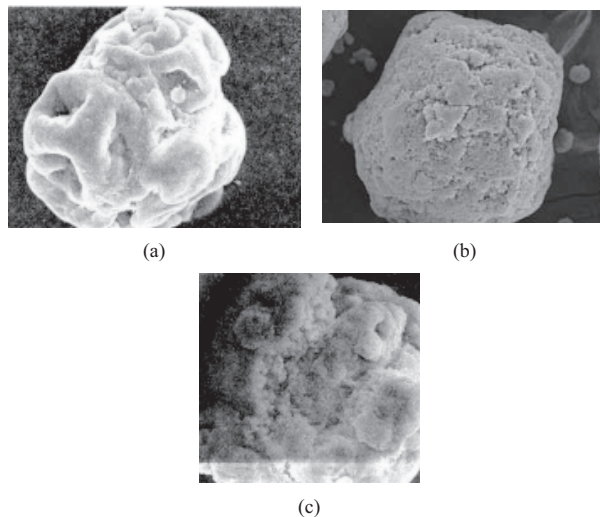
表 1 齐鲁石化和台塑氯化专用 PVC 树脂关键指标对比

项目	牌号				
	QS-C60	QS-C62	QS-C65	B57-C	B65-C
聚合度	720~630	850~750	1050~960	590~650	1000~1060
100 g 树脂增塑剂吸收量/g	≥ 18	≥ 21	≥ 25	≥ 18	≥ 25
表观密度/ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.54~0.60	0.51~0.60	0.50~0.58	0.58~0.62	0.55~0.59
挥发物/% (包括水)	≤ 0.3	≤ 0.3	≤ 0.3	≤ 0.3	≤ 0.3

杨秀玲等^[7]针对如何改善 PVC 树脂表面皮膜结构、内部孔隙分布及初级离子和聚集体结构形态进行了研究。分别研究了引发剂、主分散剂、助分散剂对 PVC 树脂颗粒特性的影响。引发剂的种类和用量可以影响聚合反应速率,同时影响悬浮液滴内初级粒子的数量和大小。作者发现分别使用过氧化二碳酸双(2-乙基酯)(EHP)和过氧化新癸酸叔丁酯(BNP)作为主引发剂、过氧化双(3,5,5-三甲基己酰)(TMHP)作为辅助引发剂时,在同等用量的情形下,使用 BNP 制得的 PVC 树脂吸油率更高。但对于平均粒径和鱼眼的影响,两者相差不大。在增加主引发剂用量时,不论是 EHP,还是 BNP,都使得 PVC 树脂“鱼眼”数目增加。使用醇解度 78.5%~80.5% 的聚乙烯醇(W-24N)、醇解度为

69.5%~73.5% 的聚乙烯醇(MP-10R)和羟丙基甲基纤维素(60RT50)作为主分散剂时,随着主分散剂用量的增加,PVC 树脂的平均粒径逐渐减小,使用 60RT50 下降幅度最大;增塑剂吸收量则逐渐增加,使用 60RT50 的增加幅度更大。即 60RT50 对 PVC 颗粒孔隙率、粒径大小的影响更强。主分散剂和助分散剂配合使用,往往可以提高 PVC 树脂的孔隙率。助分散剂一般需要具有较低的分子量和较高的界面活性。对助分散剂低醇解度悬浮剂(ALCOTEX55)和司盘-60(SP-60)进行对比研究后,发现两者用量的增加都可以提高 PVC 树脂的平均粒径,且使用 SP-60 制备的粒径更大,而对于增塑剂吸油率的增加趋势,则两者相当。

新疆天业开发了专门针对气固相法生产 PVC-C 树脂所使用的氯化专用 PVC 树脂^[8]。PVC-C 气固相法生产工艺不同于水相法生产工艺,对氯化专用 PVC 树脂的要求也不相同。当氯化反应过程中反应体系的物料循环时,小粒径的 PVC 树脂质量较轻,可能会被粉尘吸收装置剥离,造成原料利用率下降;过大粒径的 PVC 树脂则会使氯化延缓,最终导致产品的氯化均匀性变差。图 1 为氯化专用 PVC 树脂扫描电子显微镜(SEM)照片。与水相法生产工艺所使用的氯化专用 PVC 树脂相比,该公司开发的气固相法氯化专用 PVC 树脂,平均粒径更大为 153 μm ,接近 B-65C 平均粒径为 160 μm ,而 QS-C65 平均粒径为 128 μm 。使用自主开发的氯化专用 PVC 树脂,新疆天业实现了千吨级 PVC-C 树脂的生产。



a—QS-C65 ; b—B65-C ; c—新疆天业

图 1 氯化专用 PVC 树脂 SEM 照片

2 PVC-C 树脂制备工艺

2.1 溶液法

PVC-C 树脂的制备技术主要有三种:溶液法、水相法和气固相法^[9]。20 世纪 30 年代,德国 IG 公司最早使用溶液法生产 PVC-C 树脂^[10]。图 2 为溶液法工艺简图。溶液法

制备 PVC-C 树脂是将 PVC 树脂溶解到良溶剂,如四氯化碳、氯乙烷、氯苯中,形成均相溶液,再加入引发剂、通入氯气。引发剂引发氯气产生自由基,氯自由基再和 PVC 树脂发生反应,实现氯化反应得到 PVC-C 树脂。溶液法制备 PVC-C 树脂时,PVC 在溶剂中的浓度非常重要,浓度会影响氯含量和氯化的均匀程度,也会生成不同组成的副产物。溶液法制备的 PVC-C 树脂产品在有机溶剂中溶解性较好,但力学性能、耐热性、热稳定性不佳,应用领域受到一定限制^[11],且生产过程中使用的氯代烃溶剂对环境有害^[9]。国内 PVC-C 树脂生产厂家最初也使用溶液法。1989 年 1 月 1 日生效的蒙特利尔议定书对四氯化碳、氯乙烷等的生产与使用做出了严格限定。因此该生产工艺已被逐步淘汰^[12]。

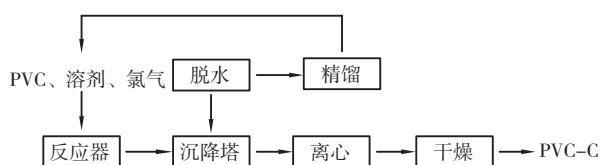


图2 溶液法工艺简图

2.2 水相法

PVC-C 树脂目前主流生产工艺是水相法。将原料 PVC 树脂和助剂加入水相或者盐酸相中,通过搅拌,配置成一定浓度的 PVC 悬浮液,经过除氧操作后,再送入氯化反应器中,通入氯气,进行氯化反应。氯化反应完成后,经过脱酸与中和操作后,再经离心干燥分离出 PVC-C 树脂。图 3 为水相法工艺简图。

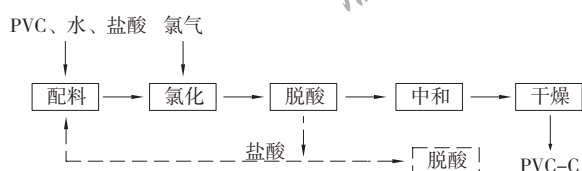


图3 水相法工艺简图

水相法制备 PVC-C 工艺中,氯气通入量、氯气通入速率和反应温度对树脂的性能具有重要影响^[13]。PVC 在悬浮液中的浓度对氯化反应有重要影响,浓度太高,搅拌不畅散热不利;浓度太低,氯化效率低下。一般选择 PVC 浓度为 15%~30%^[14]。水相法通过控制氯气通入量和氯气通入速度可以较为精确地控制产品的氯含量,满足 PVC-C 树脂不同应用情景下的性能需求。为了保证获得更高的氯含量和更好的氯化均匀度,氯气在反应过程中,一般是在不同的温度下分阶段通入。因此,每一阶段的反应温度和氯气通入量对氯化反应有着重要影响。水相法工艺操作简单,灵活性较大。该法最大的缺点是每生产 1 t PVC-C 树脂,约产生 20 t 的酸性废水^[15],需要处理大量的废水。相比溶液法制备工艺,水相法制备的 PVC-C 树脂应用领域更为广泛,尤其是可以

用来制备硬质管材和管件^[16]。国内水相法制备工艺大多由水相聚氯聚乙烯 (PE-C) 制备工艺改进而来,加之氯化专用 PVC 树脂开发滞后,因此国产 PVC-C 树脂氯含量偏低、氯化均匀度差,和国外产品存在较大的质量差距^[17]。

水相法生产 PVC-C 树脂过程中,会产生高浓度的盐酸,同时反应温度最高会超过 100℃。这对于反应釜的材质提出了很高的要求。目前一般使用搪瓷反应釜。因此,如何延长搪瓷反应釜的使用寿命,关系到水相法经济性,同时关系到 PVC-C 树脂的质量。余敏贤^[18] 针对 PVC-C 树脂生产过程中可能对搪瓷反应釜使用寿命带来影响的七种影响因素进行了研究。发现通过控制氯化反应工艺可延长搪瓷釜使用寿命。具体措施主要有:(1) 对热脱盐水、纯碱、氯气、稀盐酸实行双计量,避免物料计量不准导致的反应指标失控对搪瓷反应釜带来的影响。(2) 消除氯化反应过程后期通氯压力波动的影响。在氯化反应后期,会出现反应釜压力增大,必须减少通氯量的情形,此时会出现通氯压力波动,若控制不稳,会导致反应指标失控,对搪瓷反应釜带来影响。对此,作者采用保证氯气原料质量、保证配料槽和氯化反应釜氯气吹扫时间、延长反应前反应釜吹扫时间、降低前期反应温度等予以解决。(3) 改进搪瓷反应釜温度套管、改善导热油加入方式及对夹套水采取低温差、大流量设计等,减少了氯化反应对搪瓷反应釜的损伤,延长了其使用寿命。

2.3 气固相法

气固相法是将原料 PVC 树脂经过预处理后,通入流化床或特制反应器中,氯气和 PVC 树脂逆向运动,保证氯气和 PVC 树脂充分混合,然后在紫外线^[19-20]、温度^[21]、等离子体等条件的引发下进行氯化反应^[22-23],得到 PVC-C 树脂。图 4 为气固相法工艺简图。反应温度、反应压力、反应时间、氯气通入量以及物料在反应器内的分布状态是需要关注的关键因素^[24]。相比溶液法和水相法,气固相法不使用有机溶剂或水,无反应介质,不带来四氯化碳等污染物。气固相法产生的尾气主要有两种,一种以氯气为主,几乎不含氯化氢;一种以氯化氢为主,混有部分氯气,经过处理后,均可实现大部分回用,环保性佳。另外相比水相法,电能消耗可减少约 40%,蒸汽消耗可减少约 60%,节能效果显著^[25]。但气固相法存在反应器结构复杂、关键设备依靠进口、反应过程中热量不易传递、物料分散度低、产品容易结块、氯化过程较难控制、产品氯化度分布不均等缺点^[25]。

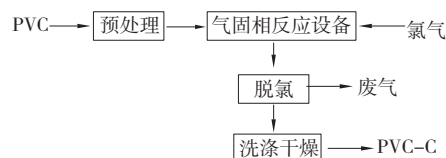


图4 气固相法工艺简图

气固相法制备工艺技术目前成熟的代表工艺为法国的 Aekema 公司,该公司拥有 0.5 万 t/a 气固相法生产装置。杭州电化新材料有限公司和青海盐湖海纳化工集团有限公司分别引进了 Aekema 公司气固相法生产工艺,引进产能均为 0.5 万 t/a。青海盐湖海纳化工集团有限公司对尾气处理部分进行了改进,避免了大量次氯酸钠和低纯度盐酸的处理问题^[17]。鉴于气固相法的突出优点,国内外研究者们针对气固相法制备 PVC-C 进行了大量的研究。气固相法制备 PVC-C 目前仍在不断研究完善中。

Mao Ding 等^[19]研究了三种不同模式下紫外线引发对于制备 PVC-C 反应速率的影响。(1) 紫外线单次照射一定时间。在相同照射时间下,反应温度为 42,54,61,72℃ 下的反应速率依次增加,在 72℃ 达到最高。当反应温度为 72℃,紫外线照射 40 s 后,反应速率迅速增加至 6 mol/(kg·h);当紫外线照射停止后,反应速率则在数分钟内降低并趋近于零。(2) 紫外线连续照射一定时间;在 55,68,74℃ 等不同温度下紫外线连续照射 60 min。在大约 14 min 左右,出现反应速率峰值,且随着温度升高依次增加。最高为 16 mol/(kg·h)。但随着时间的延长,反应速率急剧下降。(3) 紫外线间歇照射。作者考察了在不同温度条件下,间隔 50 s 和 350 s,紫外线照射 10 s 的反应模式。当间隔时间为 350 s 时,在 60 min 反应时间内,反应速率呈现有规律的波动,且峰值与低谷之间相差较小,可以获得几乎恒定反应速率的稳定的氯化反应,这应该是在前一个紫外线照射效应未消失的情况下继续施加引发,从而导致重叠效应保持反应速率稳定。由于氯化反应是放热反应,反应速率过快会引起温度失控。该模式可以避免反应速率的高峰值引起的温度剧烈波动,对氯化反应过程控制具有指导意义。

中国科学院等离子体物理研究所采用低温等离子体引发氯化反应^[26],避免了常规气固相法反应时间长,设备复杂和氯化反应时热量转移困难、产品发黄的问题。在低温放电环境中,将 PVC 树脂与氯气与非聚合气体混合,进行低温等离子氯化反应,然后脱除反应产物内的参与气体,得到 PVC-C 树脂。该技术的优点:(1) 不采用氯化专用 PVC 树脂,直接使用通用型 PVC 树脂即可生产;(2) 氯化时间比现有水相法技术缩短三分之一,吨产品用水量仅 1~2 t,吨产品产生废水量≤5 t,对于环境友好性具有重要意义。该技术已经在中国平煤神马能源化工集团进行了中试试验。

为解决氯化反应过程的传热问题,气固相法一般采用流化床反应器。但流化床反应器反应过程中存在颗粒返混、团聚的情形,从而会导致反应过程中局部温度超标,且最终 PVC-C 树脂氯化均匀度下降,产品发黄。新疆天业公司与新疆兵团现代绿色氯碱化工工程研究中心联合开发了具有

我国自主知识产权的气固相法循环流化床制备 PVC-C 反应器^[27]。该反应器包含一次连接的流化床反应器、提升管、调压装置、真空装置、气体除杂装置和加热系统。用提升管顺序连接两台或两台以上的流化床反应器,在氯化专用 PVC 树脂通过提升管时,能有效地调节反应温度,使气体与氯化专用 PVC 树脂充分混合。氯化专用 PVC 树脂从一台流化床反应器流向另一台流化床反应器时,确保在第一台流化床反应器中无残留,从而避免了返混,且反应时间尽可能接近。调压装置和真空装置则连接在流化床反应器上,调压装置用于调节流化床的反应压力,真空装置则用于给流化床反应器提供负压。气体除杂装置连接在氯化专用 PVC 树脂进入端,用于气体净化和除氧。该反应器的设计避免了单一流化床反应器存在的返混、氯化均匀性差、局部高温等缺点,已在新疆天业得到成功应用。

3 PVC-C 国内生产厂家

2011 年之前, PVC-C 树脂基本处于国外厂家绝对垄断状态,主要集中在美国、日本、德国和法国等公司。美国和日本两国的 PVC-C 树脂产能一度占到世界总产量的 80%^[28]。上海氯碱是我国第一家具有自主水相法制备工艺的 PVC-C 树脂生产企业,由于环保原因,目前该公司 PVC-C 生产装置已停工。2011 年之后,我国 PVC-C 树脂进入快速发展期,规划产能在不断增加。已有多家企业可以生产挤出级和注塑级 PVC-C 树脂,我国 PVC-C 树脂主要生产企业见表 2。

表 2 我国 PVC-C 树脂主要生产企业

编号	厂家	产能 / (万 t·a ⁻¹)	主要牌号
1	杭州电化新材料有限公司	1.0	RZ5767, RJ6767, RJ6567
2	山东祥生新材料科技股份有限公司	4	XSZ-500, XSJ-700, XSJ-110
3	江苏天腾化工有限公司	0.5	J-1000, J-8000, Z-600
4	山东高信化学股份有限公司	2	R-207, R-217, R-227, R-309, R-317, R-327, R-339, R-347
5	山东旭业新材料股份有限公司	5.0	J-700, Z-500
6	河北盛华化工有限公司	0.5	
7	锦化化工有限责任公司	1	
8	青海盐湖海纳化工有限公司	0.5	

注:山东高信化学股份有限公司新增 5 万 t/a PVC-C 树脂扩能计划,截止 2020 年 5 月已完成环评。

除以上生产企业外,内蒙古晨宏力新材料有限责任公司规划新建 10 万 t/a PVC-C 树脂生产线,首期 2 万 t/a 生产线已建成投产。陕西金泰氯碱神木化工有限公司规划新建 4 万 t/a PVC-C 树脂生产线。陕西北元化工集团有限公司规划新建 2 万 t/a PVC-C 树脂生产线,山东日科橡塑科技有限公司规划新建 1 万 t/a PVC-C 树脂生产线。若以上

项目全部顺利投产,预计 2025 年,我国 PVC-C 树脂产能将超过 30 万 t/a。

4 应用领域

随着氯含量的提高,PVC-C 树脂表现出和 PVC 树脂不同的性能,分子链和密度增大,极性增强,耐酸碱性提升,软化点升高,刚性增加,并具有极好的阻燃性能^[29]。PVC-C 树脂目前主要应用于管材、涂料和粘合剂、泡沫材料和塑料改性剂领域。由于 PVC-C 树脂具有良好的耐热性、阻燃性、耐化学稳定性、抗老化性、卫生性和可回收使用等性能,其在管材方面的应用尤为突出^[30-32]。1960 年,美国 BF Goodrich 公司在全球首次实现了 PVC-C 冷热水管道系统的商业应用,自此 PVC-C 管道在全球开始得到广泛应用。PVC-C 管材可以作为低压、中压、高压不同条件下的油田原油输送管材;作为长期使用温度达到 100℃的化工用耐温、耐酸、耐腐蚀性管材,有效解决渗露现象;作为具有良好阻燃性和低烟雾特性,不受点蚀和腐蚀影响的消防管材^[33],是目前唯一经过美国 UL,FM 和英国 LPCB 消防系统机构认证的,可适用于消防喷淋管道系统的塑料材料,作为满足良好耐热性、绝缘性、易铺设性和阻燃性要求的高压、超高压电缆输送管材,作为矿山、建筑、电力等行业输送热水的大口径管材^[34]。用作生活用水管道时,由于其内壁光滑,微生物和细菌不易附着和繁殖,其细菌增长率约为 PP-R 管的 1/45,交联聚乙烯(PE-X)管的 1/60,卫生性能优越。PVC-C 管道产品可回收制成门窗型材,也可磨成颗粒,用于地板填料或涂料、减速路障以及汽车衬垫等多种产品,从而延长产品生命周期,满足环保要求^[35]。表 3 为 PVC-C 管材和其它塑料管材的部分性能对比。

表 3 各种塑料管材性能对比

项目	PE-X	高密度聚 乙烯	无规聚丙 烯	PVC	PVC-C
密度/(g·cm ⁻³)	0.945	0.94~0.96	0.9	1.38~1.45	1.45~1.58
热膨胀系数/ (×10 ⁻⁴ ·K ⁻¹)+	1.5	1.4	1.5	0.7	0.7
热传导率/ [W·(m·K) ⁻¹]	0.41	0.42	0.24	0.14	0.14
透氧率(70℃,0.1 MPa)/ [cm ³ ·(m ² ·d ⁻¹) ⁻¹]	13	13	13~16	<1	<1
热变形温度/℃	95	60	75	85	100
极限氧指数/%	17	18	18	45	60
游离氯	敏感	敏感	敏感	不敏感	不敏感

但由于国外原材料垄断,价格较高,国内产品质量尚有提升空间等因素影响,PVC-C 管材在我国民用市场所占份额较少。PVC-C 在我国整体市场估计规模较小,发展较为缓慢;在国外则快速发展。美国 BCC Research 公司 2018 年发布的《氯化聚氯乙烯:2023 年全球市场》,预计 PVC-C 在 2018 到 2023 年之间年增长率为 10.3%,市场规模将由 2018

年的 21 亿美元增长到 2023 年的 34 亿美元。

除了应用于管道领域外,PVC-C 还可应用涂料和粘合剂领域^[36-37]。我国早期溶液法制备的 PVC-C 就主要应用于涂料和粘合剂领域。如利用其高阻燃性,可以应用于防火涂料;利用其耐酸碱性,可应用于防腐涂料;利用其粘结强度高特点,可以应用于 PVC 与聚氨酯、乙烯-乙酸乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、纸张、橡胶等材料的自粘和互粘。PVC-C 还可替代金属材料应用于化工腐蚀设备,如各种形式的管件、反应器、阀门、填料花环等。

5 我国 PVC-C 树脂的发展前景

我国 PVC-C 产能虽然增长较快,但无论是氯化专用 PVC 树脂的开发、PVC-C 制备工艺的开发以及 PVC-C 树脂的质量,和国外均还存在着较大差距。一些 PVC-C 产品加工厂家存在着和国外产品掺混使用,或直接使用普通 PVC 产品冒充 PVC-C 产品的情形。这对于在消费者心中树立 PVC-C 的良好形象都有不利作用。为了规范 PVC-C 的性能标准,2017 年,中国国家标准化管理委员会发布了 GB/T 34693-2017“塑料氯化聚氯乙烯树脂”。该标准对 PVC-C 的性能要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存等做了详细的要求。未来一方面国内生产企业需要开发出质量和国外媲美的 PVC-C 树脂,并发展新型加工工艺,一方面需要建立行业内共识,加强对 PVC-C 产品的普及与推广。和国外相比,我国 PVC-C 市场发展时间短、生产工艺落后,产品认知度较低,导致 PVC-C 产品在我国市场规模仍然较小,目前主要使用在工业领域。在全球 PVC-C 市场高速增长的大环境下,一旦生产技术取得重大突破,结合市场推广不断提高产品形象,PVC-C 树脂未来在我国发展潜力巨大,将具有良好的市场前景。

参考文献

- [1] 韩正,等. 聚氯乙烯,2011,39(2):1-4.
Han Zheng, et al. Polyvinyl Chloride, 2011, 39(2):1-4.
- [2] Elakesh E O, et al. Polym Degrad Stab, 2005, 88:41-45.
- [3] 孙丽丽,等. 齐鲁石油化工, 2014, 42(4):336-340.
Sun Lili, et al. Qilu Petrochemical Technology, 2014, 42(4):336-340.
- [4] 白海丹. 精细与专用化学品, 2013(5):1-4.
Bai Haidan. Fine and Specialty Chemicals, 2013(5):1-4.
- [5] 张智永. 聚氯乙烯, 2011, 39(8):45.
Zhang Zhiyong. Polyvinyl Chloride, 2011, 39(8):45.
- [6] 魏镇. 中小企业管理与科技, 2010(24):254.
Wei Zhen. Management & Technology of SME, 2010(24):254.
- [7] 杨秀玲,等. 聚氯乙烯, 2019, 47(1):1-5.
Yang Xiuling, et al. Polyvinyl Chloride, 2019, 47(1):1-5.
- [8] 熊新阳,等. 中国氯碱, 2020(4):17-20.

- Xiong Xinyang, et al. China Chlor-Alkali, 2020(4):17-20.
- [9] Qian Yanghui, et al. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(23):6 562-6 571.
- [10] 孙泽. 水相法氯化聚氯乙烯装置自动控制系统的设计与实施 [D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- Sun Ze. Designing and implementation of vinyl chloride in the water phase of the plant control system [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [11] 李飞. 上海化工, 2015, 40(2):29-31.
- Li Fei. Shanghai Chemical Industry, 2015, 40(2):29-31.
- [12] Cao Chenxi, et al. Chem Eng Sci, 2016, 151:64-78.
- [13] 陈国文. 水相悬浮法制备氯化聚氯乙烯工艺研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- Chen Guowen. Study of the Pprocess of preparing chlorinated polyvinyl chloride by aqueous suspension method [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [14] 徐超. 高强度高软化点改性 PVC-C 的合成、表征及性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
- Xu Chao. Synthesis, characterization and properties of modified chlorinated polyvinyl chloride with higher strength and softening point [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2011.
- [15] Bai Lin, et al. AIChE J, 2014, 60(6):2 235-2 243.
- [16] 冉亮. 氯碱工业, 2003(9):32-33.
- Ran Liang. Chlor-Alkali Industry, 2003(9):32-33.
- [17] 葛建明, 等. 聚氯乙烯, 2014, 42(8):5-8.
- Ge Jianming, et al. Polyvinyl Chloride, 2014, 42(8):5-8.
- [18] 余敏贤. 聚氯乙烯, 2019, 47(7):34-37.
- Yu Minxian. Polyvinyl Chloride, 2019, 47(7):34-37.
- [19] Mao Ding, et al. Chem Eng Technol, 2016, 39(5):934-840.
- [20] 张向京, 等. 中国塑料, 2010, 24(8):13-16.
- Zhang Xiangjing, et al. China Plastics, 2010, 24(8):13-16.
- [21] 杨金平, 等. 塑料, 2001, 30(6):26-29.
- Yang Jinping, et al. Plastics, 2001, 30(6):26-29.
- [22] Yang Qianli, et al. Plasma Process Polym, 2016(13):387-396.
- [23] Lu Wei, et al. Plasma Process Polym, 2011(8):94-99.
- [24] 葛建明, 等. 气固相法 PVC-C 生产工艺的研究 [C] // 第 36 届全国聚氯乙烯行业技术年会. 葫芦岛:《聚氯乙烯》编辑部, 2014:93-99.
- Ge Jianming, et al. Research on the production processes of PVC-C by gas-solid phase method [C] // The 36th national PVC industry technology annual meeting. Huludao: The editorial office of《Polyvinyl Chloride》, 2014:93-99.
- [25] 李玉芳, 等. 中国氯碱, 2009(6):1-5.
- Li Yufang, et al. China Chlor-Alkali, 2009(6):1-5.
- [26] 孟月东, 等. CN100340581C [P]. 2007-10-03.
- Meng Yuedong, et al. CN100340581C [P]. 2007-10-03.
- [27] 刘军, 等. CN10467114A [P]. 2015-05-13.
- Liu Jun, et al. CN10467114A [P]. 2015-05-13.
- [28] 宫岐山. PVC-C 的热稳定性与加工性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- Gong Qishan. Study on the thermal stability and processability of PVC-C [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2012.
- [29] Zhang Zhenxiu, et al. Macromol Mater Eng, 2019, 304(8). DOI:10.1002/mame.201900145.
- [30] 马建华, 等. 聚氯乙烯, 2018, 46(6):1-4.
- Ma Jianhua, et al. Polyvinyl Chloride, 2018, 46(6):1-4.
- [31] Nookala S, et al. Int J Pharm Pharm Sci, 2017, 10(4):89-115.
- [32] John S, et al. WO2017155713 [P]. 2017-09-14.
- [33] Nam S. Fir Saf J, 2005, 40(7):595-609.
- [34] 马玫. 氯化聚氯乙烯树脂 (PVC-C) 加工稳定化的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2009.
- Ma Mei. Study on process stabilization of chlorinated polyvinyl chloride (PVC-C) resin [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2009.
- [35] 杨璐. 粘合剂用氯化聚氯乙烯的制备、表征及性能 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- Yang Lu. Preparation, characterization and properties of chlorinated polyvinyl chloride for adhesives [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2018.
- [36] Jaime F-V, et al. WO2020123345 [P]. 2020-06-18.
- [37] Mark L, et al. Dispersant technologies for more durable economy paints [C] // Philadelphia: 252nd ACS National Meeting & Exposition, Washington D.C: American Chemical Society, 2016:65.