

庚 乙 庚

庚 乙 庚 庚 庚 庚

聚 乙 烯

上海人民教育出版社

内 容 提 要

本书系根据文献资料编写。全书共分四部分，内容包括聚乙烯树脂生产工艺、聚乙烯的性质、改性聚乙烯和乙烯同其它单体的共聚物以及聚乙烯塑料制品制造工艺等。可供从事聚乙烯树脂生产、塑料成型的工作人员参考。

本书根据上海科学技术出版社1966年6月第一版版本重印。

聚 乙 烯

(原上海科技版)

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海东方红印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 7.625 字数 172,000

1966年6月第1版 1970年11月新1版 1970年11月第1次印刷

书号: 15·4·64 定价: 0.45元

目 录

緒 論	1
第一章 聚乙烯树脂生产工艺	5
一、乙烯游离基聚合生产工艺	6
1. 乙烯游离基聚合机理	7
2. 乙烯在高压下游离基聚合工艺	9
3. 乙烯在低压力下游离基聚合工艺	28
二、乙烯离子聚合生产工艺	29
1. 乙烯中压聚合方法	30
2. 乙烯低压聚合方法	62
3. 乙烯低压辐射聚合	86
第二章 聚乙烯的性质	88
1. 聚乙烯的化学结构	88
2. 聚乙烯分子量的测定	92
3. 聚乙烯的结晶性能	96
4. 聚乙烯的化学稳定性	98
5. 聚乙烯的透气性	101
6. 聚乙烯的环繞应力破裂	104
7. 聚乙烯的氧化与老化	107
8. 聚乙烯的热性能	110
9. 聚乙烯的介电性能	112
10. 聚乙烯的物理-机械性能	118
第三章 改性聚乙烯和乙烯的共聚物	122
一、改性聚乙烯	123
1. 聚乙烯和其它树脂的混合物	123
2. 聚乙烯衍生物	126
3. 交联聚乙烯	130
4. 特高分子量高密度聚乙烯	141

二、乙烯与其它单体的共聚物	142
1. 乙烯-丙烯共聚物	143
2. 乙烯-丁烯共聚物	151
3. 乙烯-丙烯酸酯共聚物	153
4. 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	156
第四章 聚乙烯塑料及其制品的制造	163
一、聚乙烯塑料的制造	163
1. 聚乙烯塑料的各种组分	163
2. 混炼过程	169
3. 造粒	171
4. 聚乙烯泡沫塑料	172
二、聚乙烯塑料制品的制造	173
1. 聚乙烯挤塑制品的制造	175
2. 聚乙烯注塑制品的制造	205
3. 空心制品的制造	213
4. 聚乙烯涂层的制造	218
5. 聚乙烯纤维	227
6. 聚乙烯塑料制品的加工	230

結 論

聚乙烯是由乙烯聚合而得的高分子化合物。它具有优良的絕緣性能、耐化学腐蝕及耐低溫性能；質輕，有良好的熱塑性，易于成型加工成为各种形状的塑料制品。原料乙烯是石油炼制工业的主要副产品之一，由石油裂解分离精制而得，来源充沛。

乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) 是化学結構最簡單的不飽和烴类化合物，由于分子結構对称性的关系，在常溫下是气体，分子与分子之間的距离和分子运动大于液态的不飽和单体，所以乙烯的衍生物，例如苯乙烯、氯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等乙烯基单体，在游离基引发剂作用下容易发生聚合反应，而乙烯則較困难。这些单体的聚合物的发现早于聚乙烯，它們的工业生产历史較久。

1933年有人将乙烯与苯甲醛在高压下加热，以研究高压条件对于化学反应的影响，在乙烯压力为1400大气压，受熱温度为170°C的条件下，反应结束后，热压釜器壁上附着有蜡状固体物，这是第一次发现的固体状聚乙烯^[1]。后来单独用乙烯重复此試驗时，由于乙烯分解为氢、甲烷和碳发生爆炸而失敗。乙烯聚合时发生的爆炸是由于乙烯中含氧量过高所引起。經改进后，在高压条件下由乙烯聚合获得了聚乙烯，直至1939年才开始工业生产^[1]。生产方法是在1500~2000大气压的高压条件下，用氧作为催化剂，使乙烯聚合为聚乙烯。此法称为高压法。

后来有人研究用石油廢气中分离得到的乙烯，在催化剂作用下制造合成汽油。从而发现乙烯在某些催化剂存在的情

緒 論

聚乙烯是由乙烯聚合而得的高分子化合物。它具有優良的絕緣性能、耐化學腐蝕及耐低溫性能；質輕，有良好的熱塑性，易于成型加工成為各種形狀的塑料制品。原料乙烯是石油煉制工業的主要副產品之一，由石油裂解分離精制而得，來源充沛。

乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)是化學結構最簡單的不飽和烴類化合物，由于分子結構對稱性的關係，在常溫下是氣體，分子與分子之間的距離和分子運動大於液態的不飽和單體，所以乙烯的衍生物，例如苯乙烯、氯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等乙烯基單體，在游離基引發劑作用下容易發生聚合反應，而乙烯則較困難。這些單體的聚合物的發現早於聚乙烯，它們的工業生產歷史較久。

1933年有人將乙烯與苯甲醛在高压下加熱，以研究高压條件對於化學反應的影響，在乙烯壓力為1400大氣壓，受熱溫度為 170°C 的條件下，反應結束後，熱壓釜器壁上附着有蠟狀固體物，這是第一次發現的固體狀聚乙烯^[1]。後來單獨用乙烯重復此試驗時，由于乙烯分解為氫、甲烷和碳發生爆炸而失敗。乙烯聚合時發生的爆炸是由于乙烯中含氧量過高所引起。經改進後，在高压條件下由乙烯聚合獲得了聚乙烯，直至1939年才開始工業生產^[1]。生產方法是在1500~2000大氣壓的高压條件下，用氧作為催化劑，使乙烯聚合為聚乙烯。此法稱為高压法。

後來有人研究用石油廢氣中分離得到的乙烯，在催化劑作用下製造合成汽油。從而發現乙烯在某些催化劑存在的情

况,可以在相当低的压力下,不需要高压条件即可获得固体状聚乙烯。

有人发现在镍-活性炭催化剂和用氧化铝为载体的氧化铝催化剂存在下,乙烯在惰性有机溶剂中,于70大气压左右可聚合为高分子量固体状聚乙烯。本法为最早的中压法^[2~6]。

1956年有人用氧化铬为催化剂,氧化硅-氧化铝为载体,在惰性溶剂中于30~50大气压下,乙烯聚合为高分子量固体状聚乙烯,所得聚乙烯的密度高达0.96以上,此法为工业上常用的中压法^[7~10]。

有人研究用烷基铝作为催化剂,使乙烯在压力下聚合为己烯、辛烯,再经氢化以制造合成汽油时,发现某些过渡元素的卤化物,特别是四氯化钛具有显著的助催化作用,用烷基铝、四氯化钛组成的催化系统在惰性溶剂中,可使乙烯在常压和较低的压力下聚合为高分子量聚乙烯树脂^[11]。本法称为低压法或常压法。

上述各种生产方法所得聚乙烯不仅密度不同,而且物理-机械性能也有不同,所以各种生产方法所得的聚乙烯又分别按生产方法命名为高压聚乙烯、中压聚乙烯或低压聚乙烯。

此外,乙烯在过氧酸银或硝酸银水溶液中,用过酸盐,如过硫酸钾作为引发剂,在1~100大气压范围内,可以聚合为高分子量固体状聚乙烯^[12]。在此方法中,乙烯聚合压力范围虽与上述中压法和低压法的压力范围相同,但它是按照游离基聚合机理进行聚合的。这是新型的乙烯低压聚合方法,可称为游离基型低压法,所得聚乙烯则称为银盐法聚乙烯。

以上各种聚乙烯主要生产方法的工艺条件具有显著的差别,例如高压法生产中不仅需要耐2000大气压以上的反应设备,还需要具备能够将乙烯压缩到这样的高压力的压缩机和一些耐高压的辅助设备,因此其设备条件要求甚高。低压法

可以用一般的罐式反应器組織生产。而中压法則要求在数十大气压条件下操作,虽較低压法为复杂,但远較高压法的要求为低。在生产过程中,高压法不需要反应介质就可以直接制得高純度的聚乙烯。其它方法則生产工序較多,需在反应介质存在下使乙烯聚合,所得聚乙烯需要进行溶剂分离、精制、干燥等过程,并且要增加溶剂回收設備、催化剂制造設備等。

由于不同生产方法所得的聚乙烯密度不同,其性能也不相同。例如:高压法所得的聚乙烯,性质較柔軟,机械强度較低,熔点也較低。低压法和中压法所得聚乙烯密度較高,剛性較大,机械强度較高,熔点也較高。高压聚乙烯适合于制造薄膜和电纜絕緣层,而中压与低压法聚乙烯則适合于制造空心容器、注塑制品等。

聚乙烯的工业生产,在世界塑料品种的产量上現仅次于聚氯乙烯,并有超过聚氯乙烯而居首位的趋势。如表所示,世界塑料总产量及主要品种聚氯乙烯、聚烯烴、聚苯乙烯的年产量,以聚乙烯为主的聚烯烴其增长速度最快。

世界塑料总产量及主要品种的产量^[13] 单位:万吨

年 份	世界总产量	聚氯乙烯①	聚 烯 烴②	聚苯乙烯③
1950	150	20.2	2.4	13.8
1960	620	130.0	98.0	75.5
1963	950	194.0	187	95

① 包括氯乙烯同其它单体的共聚物。

② 以聚乙烯为主,包括少量聚丙烯和 α -烯烴的共聚物。

③ 包括苯乙烯与其它单体的共聚物。

当前聚烯烴产量中絕大多数是聚乙烯,其次是聚丙烯。聚乙烯主要的生产方法是高压法、中压法和低压法。因为高压法所得聚乙烯具有一定特点,所以当前世界范围内仍以高

压法为主要的生产方法。但在各国則根据具体資源情况及工业条件而有所不同。

第一章 聚乙烯树脂生产工艺

乙烯在常温下是气体,它在一般条件下不易聚合,但在压力下,受热、受高能射线辐照以及某些催化剂的作用,可发生聚合反应。由于反应条件的不同,会影响所得聚合物的分子量大小,并表现为不同形态的产物。低分子量的乙烯聚合物是液体、油脂状物或蜡状固体。高分子量的乙烯聚合物,一般称为聚乙烯树脂或简称为聚乙烯,是柔韧或坚硬的固体物,可制成性能优良的聚乙烯塑料。低分子量的乙烯聚合物虽可用作燃料、润滑剂或石蜡代用品,但实际应用价值不大。因此,一般所述及的聚乙烯生产工艺,限于讨论高分子量的用于塑料工业的聚乙烯树脂生产工艺。

工业生产的聚乙烯树脂是以纯乙烯为原料,在某些催化剂存在下,使乙烯在常压或数个大气压的低压、数十个大气压的中等压力下以及一千多大气压的高压下进行聚合而得。由于反应条件的不同,所得聚乙烯性能也不完全相同,主要是物理-机械性能稍有差别。例如密度不相同,用氧作催化剂、在高压条件下制得的聚乙烯,其密度为0.92;用某些金属氧化物为催化剂,在数十大气压的中等压力下制得的聚乙烯,其密度为0.95左右。用烷基铝和四氯化钛为催化剂,在常压或数个大气压的低压条件下制得的聚乙烯其密度为0.94左右。工业上除用生产聚乙烯时的压力范围而分为高压法、中压法和低压法外,根据聚乙烯密度的不同,又有高密度聚乙烯和低密度聚乙烯之分。

在乙烯聚合过程中,可由所用催化剂确定反应条件,主要是压力条件。典型的催化剂,一般只是影响反应速度,催化剂

本身不发生化学变化；但在聚合过程中所用催化剂则不同，它的作用是引发单体发生链锁反应而聚合，并且大多数的催化剂构成聚合物的一部分。由于聚合物分子量甚大，即使少量的催化剂存在于大分子中，对于产品性能的影响不显著，甚至可忽略不计。

根据乙烯聚合过程中所用催化剂作用机理的不同可以分为两类：

游离基型催化剂：在反应条件下，可以产生游离基，从而引发乙烯产生聚合反应，属于此类的催化剂主要是非金属催化剂，如氧、偶氮化合物、过氧化物等。

离子型催化剂：产生的离子可使乙烯发生聚合反应，此类催化剂主要是含有金属原子的化合物，如氧化铬、氧化钨、氧化镍以及金属有机化合物如三乙基铝加四氯化钛等。

采用游离基型催化剂，则乙烯以游离基型聚合过程转变为聚乙烯。当前的工业生产主要是在1500大气压以上的高压条件下进行。1962年有人发现乙烯在过氯酸银或硝酸银水溶液中，于1~100大气压的低压条件下，也可被游离型催化剂如过硫酸盐引发而聚合，从而开辟了低压聚合的新方法。

采用离子型催化剂，则乙烯以离子聚合过程转变为聚乙烯。此工业生产方法所采用的压力仅为数十大气压或常压。

一、乙烯游离基聚合生产工艺

乙烯在微量氧存在下，于1500大气压以上和200°C左右时生成游离基而引发聚合为聚乙烯，这种最早的聚乙烯工业生产方法，目前在世界范围内仍然是最主要的生产方法。另有用过氧化物、偶氮化合物等引发剂在溶剂存在下的高压聚合方法。

1. 乙烯游离基聚合机理

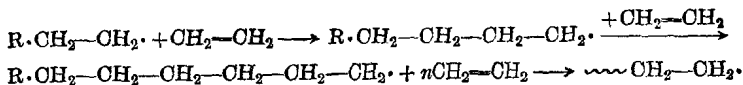
乙烯的沸点为 -103.8°C 。在常温条件下单独加压，即使超过 1000 大气压，乙烯也不会发生聚合反应。乙烯受热超过 350°C ，则由于热裂而分解为碳、甲烷和氢气。如果受热的温度不过高，在压力下乙烯可聚合为低分子量的油状物或半固体，但不能得高分子量的柔韧固体状的聚乙烯树脂。在微量氧存在下，乙烯压力超过 1400 大气压，温度超过 170°C ，则可获得能够用作热塑性塑料的聚乙烯树脂。在游离基引发剂存在下，反应压力可降为数百大气压。乙烯溶解于某些盐类溶液如硝酸银溶液中，可生成银盐络合物，在此情况下，于 100 大气压以下，甚至在常压下也可被游离基引发剂所引发而聚合为高分子量聚乙烯树脂。以上所述乙烯聚合过程都属于游离基聚合机理。

乙烯按照游离基聚合机理生成聚乙烯大分子的过程与一般乙烯基型单体所进行的游离基聚合过程相同，即主要经过链引发、链增长、链终止以及链转移等过程。

(一) 链引发 游离基引发剂分解生成的游离基 $\text{R}\cdot$ ，或由于乙烯与氧在高温下作用生成的过氧化物分解而得的游离基 $\text{R}\cdot$ 与乙烯分子作用生成活性游离基而使链引发。

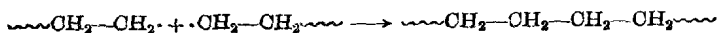


(二) 链增长 新生成的乙烯游离基进一步与乙烯作用生成活性增长链。

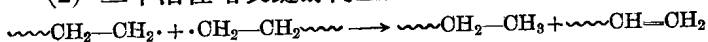


(三) 链终止

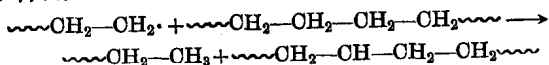
(1) 二个活性增长链游离基发生偶合反应而链终止。



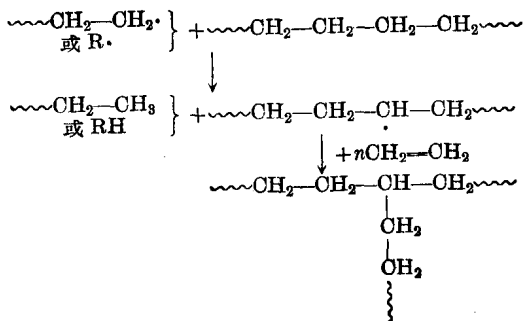
(2) 二个活性增长链游离基发生歧化反应而链终止。



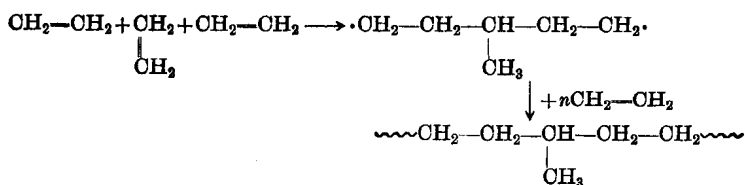
(四) 链转移 活性增长链的游离基与单体或大分子中的氢原子作用而生成新游离基。



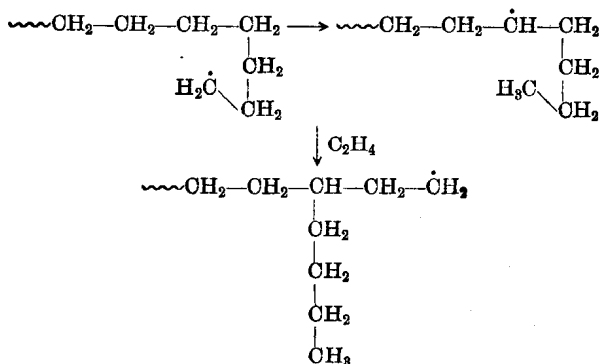
乙烯游离基聚合的工业生产方法，主要是用氧作为催化剂，在高压、高温条件下使乙烯聚合为聚乙烯。聚乙烯大分子的生成过程虽与上述反应机理相同，但还具有某些特点，首先是催化剂氧分子不是游离基引发剂，而是在近 200°C 的高温条件下，氧与乙烯作用生成过氧化物，然后再分解为游离基而引发乙烯单体，使聚合为聚乙烯。其次，在高压条件下乙烯被压缩为气密相状态，近似于不能被压缩的流体，在此情况下乙烯分子之间的距离显著缩短，增加了游离基与乙烯分子或活性增长链与乙烯分子的碰撞机会，因而易于发生聚合反应。第三，在高温条件下，增长链游离基活性大，容易发生链转移反应，而在高压聚合时反应系统中通常不存在有溶剂或链转移剂，仅有单体和已生成的聚乙烯大分子存在，因而向聚乙烯大分子或增长链进行链转移的反应占有重要地位。其反应如下：



还可能由于以下反应，聚乙烯分子中含有短的甲基支链^[1]，



或由于分子内链转移而产生短支链^[2]。



所以用氧为催化剂的乙烯本体高压聚合制得的聚乙烯，其分子结构是具有较多支链的线型大分子，因而其密度最低，仅为 0.92 左右。

乙烯游离基聚合过程中，反应温度降低或加有链转移剂时，减少了向已生成的聚乙烯大分子或增长链进行链转移的机会，所得聚乙烯分子的支链数目大为减少，因此聚乙烯的密度增加，即乙烯高压法游离基聚合也可获得密度超过 0.92 的高密度聚乙烯。

2. 乙烯在高压下游离基聚合工艺

乙烯游离基聚合过程通常在高压条件下用氧作为催化

剂,于 200°C 左右进行聚合,所得聚乙烯的密度为 0.92,分子量約在 15,000~40,000 范围,有些产品則更高。近年来发展了用过氧化物、无机过酸盐或偶氮化合物等游离基引发剂于較低的温度使乙烯在高压下进行聚合的改良高压法,有时还用有机溶剂或水作为反应介质。改良的高压法反应温度較低,所得聚乙烯的支鏈少于一般高压法,所以其密度可高达 0.94。乙烯在 10,000 大气压的超高压条件下聚合則所得聚乙烯的密度更高,可为 0.96^[8],但此法所需压力过高,不适用于工业生产。

(一)原料 高压法采用的乙烯原料純度要求超过 99%,二氧化碳含量小于 0.02%,乙炔含量小于 0.1%,氧含量最好低于十万分之五。氧含量过高时会影响催化剂用量而使反应急剧进行,甚至由于反应过于激烈而发生爆炸事故。

(二)生产工艺条件及影响生产过程的因素

工艺条件: 乙烯的聚合过程不仅可在高压下的气密相中进行,也可在水相中或溶液相中进行。根据工业上乙烯高压聚合实施方法的不同,其生产工艺主要可分为两种类型。

(1) 无反应介质存在的乙烯本体聚合。一般反应条件是: 压力为 1500~2000 大气压,温度为 190~200°C 左右,采用氧或可揮发性过氧化物为催化剂,在高温下氧可氧化乙烯或氧化已生成的聚合物使生成过氧化物,再分解为游离基从而引发乙烯使聚合为聚乙烯。

在高压条件下,乙烯密度約为 0.5 克/毫升,再予加压其密度变化甚小,成为不能压缩的流体,因此称为气密相状态,并且可看作为聚乙烯的溶剂。

(2) 水或有机溶剂等反应介质存在下的高压聚合。根据所用反应介质的不同又可分为下列情况:

1) 水为反应介质;

- 2) 有机溶剂作为反应介质；
- 3) 水和有机溶剂共同作为反应介质。

其反应条件与上述条件相似或者較緩和，即压力与温度可低于上述条件。所用催化剂种类很多，除氧外，过氧化物、偶氮化合物、臭氧化合物、胍等都可应用。

影响生产过程的因素^[4~6]：乙烯高压聚合过程中催化剂种类的选择和用量对于产品的性能和反应条件具有重大影响。反应条件，如压力、温度、反应时间、反应介质、分子量调节剂等的变化对于产品性能和生产过程也有不同程度的影响。将生产过程受影响的因素讨论如下：

(1) 催化剂种类和用量：乙烯在高压下进行的游离基聚合反应，主要是用氧为催化剂，氧的用量一般为乙烯量的0.003~0.007%范围，也有用量高达0.06%的，但不能超过0.2%，否则由于反应过于激烈，易发生爆炸。

氧的用量增加，所得聚乙烯分子量降低，聚乙烯大分子中氧含量增加，并且乙烯转化率增高。

用氧作为催化剂时，反应温度须高达200°C，在此条件下易发生向大分子进行的链转移反应，所得聚乙烯支链较多，因而其密度较低。如果应用其它类型的游离基引发剂，例如偶氮化合物、有机过氧化物等，聚合反应温度较低，因而链转移反应可以避免或减弱，则所得聚乙烯的支链较少，其密度高于0.92，甚至可高达0.95左右。

(2) 压力：純乙烯在一定压力和温度范围内无催化剂存在时，不会发生聚合反应。例如在200大气压，温度低于100°C，以及在500大气压，温度低于250°C时，都不会聚合。如有杂质存在，因而引发聚合时，则在上述条件下，聚合进行甚为迅速。所以純乙烯须在一定极限范围内，才不致发生偶然引发聚合的危险。不同压力下的安全温度范围见表1-1。