

醋酸乙烯系塑胶

(Vinyl Acetate Resin)

井本三郎著
廖明隆编

5.5

台湾文源书局有限公司

醋酸乙烯系塑膠

(Vinyl Acetate Resin)

井本三郎著

廖明隆編譯

台灣文源書局有限公司印行

前 言

目前國內的石油化學工業正處於蓬勃發展趨勢之中，在中油第三輕油裂解計劃的建設工程全部完成之際，第四輕油裂解計劃又在全國石化工業者的殷殷期望及政府首長的鼓勵之下，即將邁向一個新的建設里程。爲了配合中油的新計劃，許多大規模的企業亦紛紛擬定石油化學工業下游計劃，其中如中國石油化學開發公司則積極準備醋酸和甲醇的生產工廠之建設計劃，其主要目的是在供應國內龐大的合板製造工業及接着劑、塗料、綠藻工業所需的原料。合板工業每年均輸出大量的產品至國外，爲國家賺取巨額的外匯，製造合板所需用於接着、積層的黏着劑則多屬於PVA。（聚醋酸乙烯塑膠）製品，而PVA。的聚合製造上則與醋酸原料不可分離。此乃是因爲由乙烯製成醋酸，再由醋酸和乙烯反應生成醋酸乙烯，最後進一步聚合成聚醋酸乙烯的過程中，醋酸係屬於不可欠缺的基本原料。至於PVA。的鹼化製品

PVA（聚乙烯醇）方面則以加工成爲Vinylon 纖維，而廣泛受到工業界的愛用。此外經由醋酸乙烯單體（VA。）與氯化乙烯單體（VCM）的共聚合反應，也製出許多非常實用的接着劑。本人有感於國內PVA。（聚醋酸乙烯）和PVA（聚乙烯醇）塑膠工業的發展之重要性，特着手編譯此書，希望藉此書能與國內合板及接着劑工業生產工廠的工作人員及應用加工業者共同探討研究，相互勉勵以促進新種類的接着劑之開發。特別感謝讀者對以往拙譯著的“接着化學”和“界面化學與界面活性劑”二書及其他拙譯書籍的給予批評、指教，使我在編譯這一本書的過程之中增加不少信心。

目 錄

1	總論.....	1
2	醋酸乙 烯的合成.....	2
2 - 1	Acetylene (乙炔) 氣相法	2
2 - 1 - 1	原料Acetylene (乙炔)	3
2 - 1 - 2	醋酸.....	7
2 - 1 - 3	VAc 的合成	9
2 - 2	ethylene (乙 烯) 法.....	13
2 - 2 - 1	液相法.....	13
2 - 2 - 2	氣相法.....	17
2 - 3	醋酸乙 烯的性質.....	19
2 - 3 - 1	VAc 的物理性質	19
2 - 3 - 2	VAc 的品質	21
3	聚醋酸乙 烯的製造	22
3 - 1	醋酸乙 烯的聚合.....	22
3 - 2	影響聚合反應的不純物.....	23
3 - 3	溶液聚合.....	24
3 - 4	乳化聚合.....	30
3 - 4 - 1	乳化劑和保護 Colloid (膠體)	31
3 - 4 - 2	聚合法.....	35

3 - 5	共聚合	36
3 - 5 - 1	與 VCM (氯化乙烯單體) 的共聚合	36
3 - 5 - 2	與 Acrylonitrile (丙烯腈) 的共聚合	37
3 - 5 - 3	與 Acrylic acid (丙烯酸) 、 maleic acid (順丁烯二酸) 、 fumaric acid (反丁烯二酸) 、 Crotonic acid (丁烯酸) 和其有關的酯之共聚合	37
3 - 5 - 4	與 乙 烯 的 共 聚 合	38
3 - 5 - 5	graft (接枝) 共聚合	43
4	Polyvinylalcohol (聚乙 烯 醇) 之 製 造	44
4 - 1	Polyvinylacetate (聚 酯 酸 乙 烯) 之 鹼 化	44
4 - 1 - 1	鹼 的 鹼 化 法	44
4 - 1 - 2	鹼 化 反 應 速 度	46
4 - 1 - 3	PVA 的 工 業 生 產	47
4 - 2	鹼 化 廢 液 的 回 收	48
5	Polyvinylacetate (聚 酯 酸 乙 烯) 的 性 質 與 應 用 及 Polyvinylacetate (聚 酯 酸 乙 烯) 系 emulsion (乳 濁 液)	50
5 - 1	Polyvinylacetate (聚 酯 酸 乙 烯) 的 性 質	51
5 - 1 - 1	聚 酯 酸 乙 烯 的 性 質	51
5 - 1 - 2	固 體 的 性 質	54
5 - 1 - 3	共 聚 合 物 的 性 質	58
5 - 2	Polyvinyl acetate (聚 酯 酸 乙 烯) 的 應 用	62
5 - 2 - 1	聚 酯 酸 乙 烯 的 應 用	62
5 - 2 - 2	乙 烯 - VAc 共 聚 合 物 的 應 用	63

5 - 3	PVAc系 emulsion (乳濁液)	68
5 - 3 - 1	emulsion (乳濁液) 的性質	68
5 - 3 - 2	emulsion (乳濁液) 的應用	71
6	Polyvinyl alcohol (聚乙 烯醇) 的分子構造和性質	77
6 - 1	Polyvinyl alcohol (聚乙 烯醇) 的分子構造	77
6 - 1 - 1	末端基	78
6 - 1 - 2	異種結合	80
6 - 1 - 3	分歧	80
6 - 1 - 4	結晶性	81
6 - 1 - 5	立體特異性	83
6 - 2	Polyvinyl alcohol (聚乙 烯醇) 的性質	91
6 - 2 - 1	對水的溶解性	92
6 - 2 - 2	水溶液的性質	94
6 - 2 - 3	固體的性質	107
6 - 2 - 4	PVA 的反應	110
7	Vinyon (PVA 纖維)	126
7 - 1	概說	126
7 - 2	Vinyon (PVA 纖維) 的製造	126
7 - 2 - 1	原料 PVA	128
7 - 2 - 2	紡絲原液	129
7 - 2 - 3	紡絲	130
7 - 2 - 4	熱處理	133
7 - 2 - 5	Acetal (縮醛) 化	134
7 - 3	Vinyon (PVA 纖維) 的性質與用途	134

7 - 3 - 1	P V A 纖維的性質	134
7 - 3 - 2	用途	134
7 - 4	製紙用 Vinylon	136
7 - 4 - 1	P V A 的纖維狀 binder (黏合劑)	137
8	Polyvinylalcohol film (聚乙烯醇薄膜) 和成形物	138
8 - 1	Polyvinylalcohol film (聚乙烯醇薄膜) 的製造	138
8 - 1 - 1	原料之 P V A	138
8 - 1 - 2	製膜	139
8 - 2	Polyvinylalcohol film (聚乙烯醇薄膜) 的性質	141
8 - 3	Polyvinylalcohol (聚乙烯醇) 薄膜的用途	146
8 - 4	Polyvinylalcohol sheet (聚乙烯醇薄片) 和 belt (帶)	148
9	Polyvinylalcohol (聚乙烯醇) 的應用	149
9 - 1	纖維加工劑	152
9 - 1 - 1	經絲糊劑	153
9 - 1 - 2	表面處理劑	161
9 - 2	紙加工劑	162
9 - 2 - 1	表面 sizing (上膠處理) 劑	162
9 - 2 - 2	Clay coating (黏土塗着) 用 binder (黏合劑)	166
9 - 2 - 3	Vitar 添加劑	169
9 - 3	接着劑	169
9 - 4	乳化安定劑	173

9 - 4 - 1	VAc 乳化聚合用.....	174
9 - 4 - 2	Vinyl Chloride (氯化乙烯) 懸濁聚合用	176
9 - 5	其他用途.....	177
9 - 5 - 1	感光性塑膠.....	177
9 - 5 - 2	高電容率 (介電率) 塑膠.....	178
10.	Polyvinylacetal (聚乙烯醇縮醛) 塑膠.....	180
10-1	Polyvinylacetal (聚乙烯醇縮醛) 的製造.....	180
10-1-1	採用PVA作為原料之方法.....	180
10-1-2	採用PVAc 作為原料之方法.....	181
10-2	Polyvinylformal (聚乙烯醇縮甲醛) 塑膠.....	181
10-3	Butyral (聚乙烯醇縮丁醛) 塑膠.....	183

1. 總論

醋酸乙烯 (Vinyl acetate) 係 1912 年經由 Mylc 、 Wohl 二氏的研究所發現的化學物質。其後在德國則自 1924 年起由 Consortium fur Elektro Chemische Industrie 開始製造這種產品，到 1933 年左右才正式達到工業化的生產階段。至於美國方面則在 1928 年才經由 Shawinigan Chem. 公司進行生產；日本方面則自 1936 年起才開始生產。另一方面，在 1924 年內德國的 Willy O. Herrmann 和 Wolfram Haehnel 二氏也發明了 Polyvinyl alcohol (聚乙烯醇)。屬於 Polyvinyl alcohol (聚乙烯醇，以下均簡稱為 PVA) 的單量體之 Vinyl alcohol (乙烯醇) 方面，由於其在常態下並不存在之緣故，因而經由將醋酸乙烯單量體聚合成 Polyvinyl acetate (聚醋酸乙烯) 之後，再對這種生成物實施鹼化處理以製出 PVA 的方法乃是一般場合內常用的最簡單之製造方法。因此 Polyvinyl acetate (聚醋酸乙烯) 和 PVA 係具有不可分離的密切關係之塑膠。

2. 醋酸乙烯的合成

關於醋酸乙烯 (VA) 的合成法方面係遵循以下的過程進行變遷。

Acetylene (乙炔) (液相法) → Acetylene (乙炔) (氣相法) → ethylene (乙烯) (液相法) → ethylene (乙烯) (氣相法)。
也就是經由 Acetylene (乙炔) 和醋酸等合成製出 VA 的方法已可以應用於工業的生產。但是由於石油化學工業的顯著的發展與進步，以往採用 acetylene (乙炔) 作為原料的化學製品的大部分均轉換成採用 ethylene (乙烯)、propylene (丙烯) 作為出發原料的合成法。

以 acetylene (乙炔) 作為原料的方式目前尚存在於 VA 的一般工業製造法內；今後由於不能期待 acetylene (乙炔) 的價格的大幅度之降低，相反地對於 ethylene (乙烯) 的價格方面，經由 plant (工廠) 的大型化可以期待其更進一步地降低，因而今後有關 VA 製造工廠的設立上則有採用 ethylene (乙烯) 法的趨勢。

根據以上的敘述中可以看出當今大規模的工業生產方面係以 acetylene (乙炔) 氣相法和 ethylene (乙烯) 法為主流。

2-1 acetylene (乙炔) 氣相法

在醋酸乙烯的工業化生產的初期中主要係採用 acetylene (乙炔) 液相法進行 VA 的製造。這個 process (製程) 係在醋酸中加入氧化亞汞、無水硫酸，在 60°C 以下一面吹進 acetylene (乙炔) 氣體，一邊進行反應便可製得 VA。但是這種反應會產生較多的

ethylidene diacetate (二醋酸乙叉) 及 acetaldehyde (乙醛) 等物質，而且在實施水銀觸媒的回收時，由於反應生成物形成泥狀的物質之緣故，因而在過濾分離的操作上具有許多問題點；由此可以看出這種方法並不是廉價的 VA 之製造法。

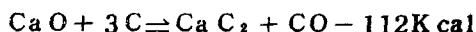
因此，目前工業場合內之完全轉換成副產物甚少而反應收率較佳的氣相法，即採用醋酸蒸氣和 acetylene (乙炔) 在氣體狀態下進行反應的方式。此處，關於經由乙炔製造 VA 的方法方面將在氣相法中加以介紹。

2.1.1 原料 acetylene (乙炔)

acetylene (乙炔) 的原料方面以往係採用 carbide (碳化鈣)；今後足以作為 carbide (碳化鈣) 的主要原料之石灰石、coke (焦炭)、電力等均顯示出不能期待其變得較廉價。尤其是這種場合內有必要使用多量的電力，幾乎不能期待電力能夠廉價。因此對於其他應用較廉價的 methane (甲烷) (天然氣) 的分解，石油和石油裂氣的分解以進行工業化的生產，以及這一類氣體較廉價的地方等均可以作為 acetylene (乙炔) 的來源。

(i) 經由使用 carbide (碳化鈣) 所實施的 acetylene (乙炔) 之製造

目前，acetylene (乙炔) 原料方面多數尚仰賴經由 carbide (碳化鈣) 的製造。至於 carbide (碳化鈣) 方面係以石灰石和無煙炭或 coke (焦炭) 的炭素材作為原料，再將此二者投入電氣爐中，加熱至 2500°C 程度達到熔融之後便可以製造出來。



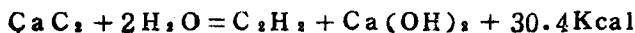
為了降低 carbide (碳化鈣) 的生產費用，已有種種的努力被付出，例出有關於上式中進行一氧化碳的回收，而且為了節約熱量採用密閉式的連續型之電氣爐。

表 2.1 上係表示密閉爐和開放型電氣爐的 carbide (碳化鈣)

表 2.1 Carbide (碳化鈣) 生產原單位 (相當於噸)

			開放型電氣爐	密閉爐
生	石	灰	950 kg	920 kg
炭	素	材	615 kg	580 kg
電		力	3248 kWh	3000 kWh
電		極	25 kg	18 kg

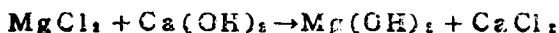
生產原單位之比較。所製出的 carbide (碳化鈣) 之品質方面在 VA。的合成應用上係採用 2 級品以上。carbide (碳化鈣) 與水反應之後便可以製出 acetylene (乙炔)。



實際的工業乙炔的發生方式有濕式法和乾式法。濕式法係屬於在大量的水內投入 carbide (碳化鈣) 的方式，也就是在含有乙炔的約 10 倍量的循環水中連續投入 carbide (碳化鈣) 塊的方法。至於乾式法方面則係添加少量的水即通常理論值的約 2 倍左右的水至粒狀的 carbide (碳化鈣) 內，由於 carbide (碳化鈣) 並不浸漬於水中之緣故，其發生氣體後所產生的石灰滓係呈粉末狀，易於實施處理；但另一方面則由於反應溫度的上昇導致所生成的 acetylene (乙炔) 的純度較差。

濕式法方面係自古以來就有採用的方式，與乾式法比較起來，則具有裝置簡單，處理上較簡便，可以獲得純度較高的乙炔等等的優點，日本國內則多採用這一種方式。

但是由於這種方法係將 carbide (碳化鈣) 投入大量的水中之緣故，會產生大容量的石灰泥，其有關的處理上就具有大的問題點存在。但是目前已有採取將石灰泥投入海水中，以產生以下的反應：



再將以上的反應所生成的氫氧化鎂，燒成鎂的 clinker (燒塊)

之製造工廠係與這種方法具有關連存在，經由濕式法的優點才能開發出更引人注意的用途。

(ii) 應用天然氣所實施的乙炔之製造

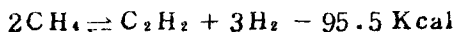
關於 VA。的製造方面，其目前工業化生產的乙炔之來源的另一種則是天然氣。經由 naphtha(石腦油) 的熱分解所進行乙炔的製造方面已有進行種種的檢討，但目前尚沒有被 VA。maker (製造商) 採用之例子。天然氣係以氣體狀的碳化氫為主要成分，其中以 methane (甲烷) 佔較大部分。表 2 . 2 上係表示新潟地區的天然氣之組成分析表。

表 2 . 2 天然氣的組成 (體積%)

	methane (甲烷)	ethane (乙烷)	Propane (丙烷)	butane (丁烷) 以上	CO ₂	O ₂	N ₂
乾性氣體	94.6	—	—	—	3.4	0.1	1.9
濕性氣體	96.3	2.9	0.1	0.4	0.3	—	—

也就是天然氣的主要成分為 Methane (甲烷)，在高溫下對這種氣體實施熱分解便能夠生成 acetylene (乙炔)。

有關於 1500°C 的狀況下 acetylene (乙炔) 生成的平衡式方面，由於根據下式可以看出其係屬於吸熱反應之緣故，如要在高溫的狀況下實施天然氣的分解作用以促使 acetylene (乙炔) 的生成時則有必要供給多量的熱量至系統內。



目前工業化的天然氣 cracking (熱裂解) 的製造法方面則具有電弧分解法、部分燃燒法等。此二法之任一種均是在高溫的狀況下實施 methane (甲烷) 的分解，然後再將分解生成物急速冷卻至不會引起 acetylene (乙炔) 的分解反應之一類低溫度，由此便可以自分解氣體中分離出 acetylene (乙炔)，結果可以看出在 methane (

甲烷)的分解過程中有必要供給多量的熱量之作法乃是這一種方法的特徵。

表 2 . 3 上係表示天然氣的熱分解生成氣體的分析例。

表 2 . 3 天然氣的熱分解生成氣體的分析例

	部分燃燒法 (使用 O ₂)	電 弧 法
C ₂ H ₂	8 ~ 9 %	13.3 %
CO ₂	3 ~ 4 %	--
CO	24 ~ 26 %	2.9 %
H ₂	54 ~ 56 %	46.0 %
CH ₄	4 ~ 6 %	27.8 %
O ₂	0 ~ 0.4 %	0.9 %

在這種反應中與 acetylene (乙炔) 同時會有氫氣、一氧化碳等的生成，這一類副產氣體的有效利用方面則會構成問題而影響到 acetylene (乙炔) 的生產費用。

(a) 部分燃燒法

部分燃燒法係將天然氣和氧氣同時送入反應爐內，在 1600°C 左右的高溫下使天然氣的一部分引起燃燒的作用，經由此際所發生的多量燃燒熱，便可以將殘餘的天然氣分解而製出 acetylene (乙炔) 氣體。將乙炔分離後的殘餘氣體方面則因含有多量的一氧化碳和氫氣之緣故 (參照表 2 . 3)，探討其有關的利用法方面則最適合應用於 methanol (甲醇) 或 ammonia (氨) 的合成原料場合。

這種方法係德國 BASF 公司所開發出的方法，因而稱為 BASF 法，在日本則有協和氣體化學 (中條) 加以企業化。BASF 法係使用 dimethylformamide (二甲替甲醯胺)、butyrolactone (丁內酯) 等的有機溶劑自反應氣體實施吸收的操作以分離出 acetylene (乙炔) 氣體。

義大利的Montecatini 公司則提出作為Fauser 法之改良法，其係使用冷的 methanol (甲醇)，以進行 acetylene (乙炔) 的分離，在日本國內則有信越化學 (直江津) 加以企業化。

(b) 電弧法

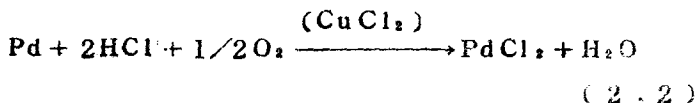
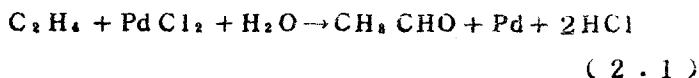
使天然氣在直流電弧中通過以進行分解，由此可以獲得 10~20 %濃度的 acetylene (乙炔)，然後再使用加壓水加以洗淨以分離出乙炔氣體。將這種方法企業化的公司也僅有Huls 公司一家，係採用夜間的剩餘電力，已經能進行設備的回償。由於一 kg 的粗製 acetylene (乙炔) 相當於需要使用 10.7 kWh 的電力，因而設備費用較高，一般場合內較難實施。

2.1.2 醋酸

以往，醋酸係經由 acetylene (乙炔) 合成出 acetaldehyde (乙醛)，再將乙醛氧化即可以合成製出醋酸。但是最近已變換成經由 ethylene (乙烯) 合成出 acetaldehyde (乙醛) 的方法 (Smidt 法) 或經由碳化氫直接合成製出醋酸的方法，由此可以看出有關醋酸的製造方面已經完全地變成石油化學工業的一環。

(i) 經由 ethylene (乙烯) 的合成

經由 ethylene (乙烯) 和水作為反應物，以氯化鉀作為觸媒，以合成 acetaldehyde (乙醛) (Smidt 法) 的場合係可以將所生成的乙醛氧化製成醋酸。



Smidt 法係經由Hochst 公司和Wacker 公司加以工業化而被

稱為Höchst-Wacker法。Höchst法係在水溶液中以一段的方式進行(2.1)及(2.2)式的反應；至於Wacker法方面則是將此二種反應分成兩段進行。以上兩種方法之任意一種均具有良好的反應收率(對乙烯為90%)，因而均屬於工業上較有利之方法。

表 2.4 經由乙烯合成 acetaldehyde (乙醛) 的原單位
(相當於MT)

		Höchst 法 (氧氣 1 段氧化法)	Wacker 法 (空氣 2 段氧化法)
乙 烯		670 kg	670 kg
氧 氣		290 m ³	—
電 氣		210 kWh (千瓩小時)	370 kWh (千瓩小時)
蒸 氣		1.6 t	1.2 t
水		300 m ³	200 m ³

表 2.5 醋酸合成的原單位

Acetaldehyde (乙醛)	770 kg
氧 氣	260 m ³
醋 酸	1.5 kg
電 力	360 kWh
煤 碳	670 kg

乙醛在醋酸錳的存在下能被氧氣氧化。日本國內有Chisso石油化學、德山石油化學、水島合成化學、大協和石油化學等加以企業化。

(ii) 經由碳化氫直接合成醋酸

經由石油、碳化氫等受到空氣或氧氣的直接氧化可以製得醋酸。對於Distillers公司的方法方面，其係使用沸點100°C以下的C₁~C₆ parafin (鏈烷烴)系碳化氫作為原料；至於Celanese公司的方法方面則係採用butane (丁烷)或LPG等作為原料(即屬於丁烷的液相氧化和LPG的氣相氧化法)。

表 2 . 6 Distillers 法生成物收量之一例

醋	酸	80 (重量%)
甲	酸	6.5
丙	酸	10
succinic acid (丁二酸)		2

表 2 . 6 上係表示應用 Distillers 法所產生的生成物之一例；關於這種方法方面，則有必要考慮有關於副產品的市場性之問題。日本國內目前只有 Diesel (大竹) 採用 Distillers 法。

2 . 1 . 3 VA. 的合成

VA. 的製造工程方面大體上可以分爲 acetylene (乙炔) 的精製、VA. 的合成、合成反應液的蒸餾等三過程。

(i) acetylene (乙炔) 的精製

如 acetylene (乙炔) 中含含有不純物時，觸媒的表面將會因此而引起老化變質，導致壽命的縮短；以上所說的不純物如帶進 VA. 中則將促使聚合反應受到不良影響；因而有必要除去乙炔中的不純物以實施精製。圖 2 . 1 上係表示以 carbide acetylene (碳化鈣乙炔) 作為原料之精製工程。

一般說來，首先係應用硫酸除去 acetylene gas (乙炔氣) 中所含有的氨，其後再用氯水或次氯酸水溶液加以洗淨以除去此種氣體中所含有的硫化氫、磷化氫。其次再將此種氣體送入 alkali (鹼)

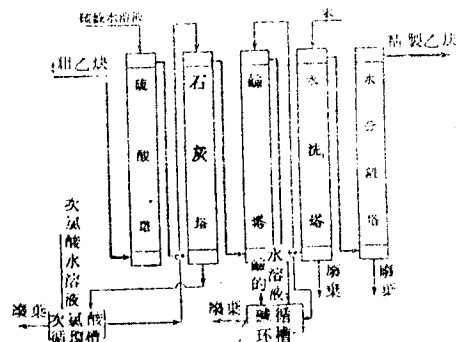


圖 2 . 1 Carbide acetylene (碳化鈣乙炔) 的精製工程