

塑膠材料叢書①

聚乙烯塑膠

(Polyethylene Resin)

岡 觀 太 郎 著
山 形 隆 京 編 譯
彦 明 隆 編 譯

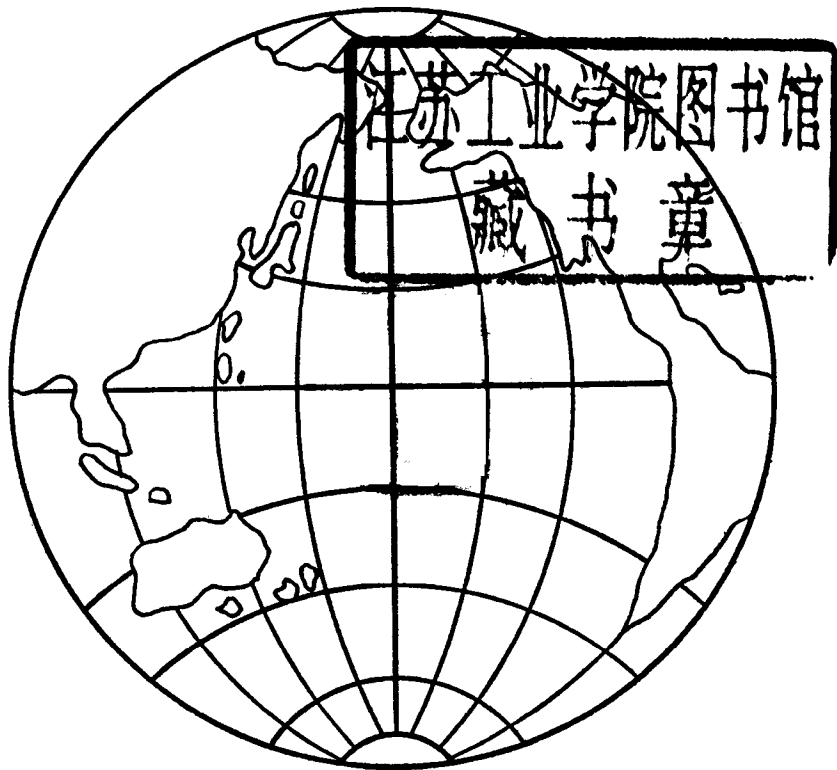
台灣文源書局有限公司印行

塑膠材料叢書①

聚乙烯塑膠

(Polyethylene Resin)

岡 叡 太 郎 著
山 形 京 著
廖 明 隆 編 譯



台灣文源書局印行

中華民國六十八年五月再版
行政院新聞局局版台業字第一〇九九號

聚乙炔塑膠

實售新台幣
平裝八元
精裝一〇元

版權所有
翻印必究

編譯者：廖明隆

發行人：陳錦芳

發行者：台灣文源書局有限公司

台北市重慶南路一段七十八號
郵政劃撥儲金戶第一八〇五號

印刷者：遠大印刷廠

經銷處：全省各大書局

前 言

目前國內的石油化學工業正處於突飛猛進的發展趨勢之中，尤其是針對中油第三輕油裂解計劃之進行，許多大規模的企業均紛紛擬定計劃，期望配合中油的建設之進行發展石油化學下游工業。其中以PE塑膠工廠的設立為最受嚮往的一種石油化學工業，目前正積極建設中的有亞州聚合化學公司在林園石油化學工業區的LDPE（低密度聚乙烯）工廠，除此之外台灣聚合化學公司也正推動其高雄仁武LDPE工廠的擴建工程，全國最大的企業台塑關係企業也正擬定HDPE（高密度聚乙烯）生產工廠的設立計劃。由於PE塑膠製品具有大衆化實用性，不但價格低廉又具有充分的強度，在食品及其他物品的包裝應用方面亦具有無毒性及不受侵蝕性。最重要的因素之一則是具有較低的密度，特別是在PE塑膠薄膜製品的製造方面可以獲得份量較多的加工成品，尤其是HDPE（高密度聚乙烯）塑膠具有高強度能夠被加工製成份量多而又較薄的包裝袋。其於以上的種種特性，吾人不難發現為何PE塑膠製品可以輕易地取代其他種種塑膠製品的理由。本人有感於國內PE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PE塑膠生產工廠的工作人員及加工業者共同探討研究，相互勉勵以促進新種類的PE塑膠粒和加工製品之開發。不同因為本人才疏學淺，在此書中如有任何疏漏之處尚祈多予指教。最後特別感謝以往本人所服務的塑膠聚合公司的長官及上司們在實際工作經驗上不斷地給予指導及勉勵，使我在編譯這一本書的過程之中增加不少信心。

目 錄

1、製造方法

1 - 1 乙烯的製造方法	1
1 - 1 - 1 分解	2
1 - 1 - 2 壓縮精製	3
1 - 1 - 3 精餾	3
1 - 2 應用高壓法製造聚乙烯 (PE) 的方法	4
1 - 2 - 1 乙烯的游離基聚合	4
1 - 2 - 2 聚合技術	5
1 - 3 應用中壓法的製造方法	18
1 - 3 - 1 原料	20
1 - 3 - 2 觸媒	20
1 - 3 - 3 溶媒	24
1 - 3 - 4 聚合	25
1 - 3 - 5 脫除觸媒	27
1 - 3 - 6 製粒化	27
1 - 4 採用低壓法的製造方法	28
1 - 4 - 1 原料	29
1 - 4 - 2 觸媒	29
1 - 4 - 3 溶媒	33
1 - 4 - 4 聚合	33
1 - 4 - 5 觸媒的脫除	34

1 - 4 - 6	製粒化工程	34
-----------	-------	----

2、物 性

2 - 1	物性	35
2 - 2	熔融物性	39
2 - 2 - 1	熔融指數	40
2 - 2 - 2	分子量、分子量分布、長鏈分枝	41
2 - 2 - 3	熔融彈性	47
2 - 2 - 4	熔融張力和熔融延伸率	49
2 - 2 - 5	熔融物性與加工性之關係	51
2 - 3	材質	58
2 - 3 - 1	表面特性	58
2 - 3 - 2	力學性質	65
2 - 3 - 3	劣化、耐候性	80
2 - 3 - 4	燃燒性	85
2 - 3 - 5	PE的改質	85

3、成形加工方法

3 - 1	低密度PE的成形加工方法	91
3 - 1 - 1	押出機	91
3 - 1 - 2	inflation (吹膜成形)法製出的薄膜	99
3 - 1 - 3	T - die (模頭)製出的薄膜	116
3 - 1 - 4	extrusion coating (擠壓塗膠)	117
3 - 1 - 5	電線被覆	132
3 - 1 - 6	射出成形	142
3 - 2	高密度PE的成形加工方法	144
3 - 2 - 1	射出成形	144

3 - 2 - 2	中空成形	151
3 - 2 - 3	inflation film (吹膜成形加工)	158
3 - 2 - 4	T - die (模頭) 製出的薄膜	161
3 - 2 - 5	延伸 tape (膠帶)	162
3 - 2 - 6	monofilament (單絲)	164
3 - 2 - 7	Sheet (平板)	167
3 - 2 - 8	pipe (PE管)	169
3 - 2 - 9	電線被覆	172
3 - 2 - 10	壓縮成形	173
3 - 3	其他的成形加工方法	173
3 - 3 - 1	發泡	173
3 - 3 - 2	粉末加工	178
3 - 4	配合劑	182
3 - 4 - 1	安定劑	183
3 - 4 - 2	着色劑	184
3 - 4 - 3	充填劑	184
3 - 4 - 4	帶電防止劑	185
3 - 4 - 5	難燃劑	185

4、應用高壓法所製出的乙烯之共聚合體

4 - 1	乙烯共聚合體的製造	185
4 - 2	乙烯共聚合體的物性	186
4 - 3	乙烯—醋酸乙烯共聚合體 (EVA), 乙烯—丙烯 酸乙酯共聚合體 (EEA)	188
4 - 3 - 1	結晶性、密度	188
4 - 3 - 2	機械的性質	191
4 - 3 - 3	熔融特性	194

4 - 3 - 4	其他的性質	194
4 - 4	乙烯系共聚合體之用途	194
4 - 4 - 1	作為化學原料之使用	194
4 - 4 - 2	Hot melts (熱溶膠)	202
4 - 4 - 3	電線被覆	203
4 - 4 - 4	薄膜與 Sheet (平板)	204

5、經由使用中、低壓法所製出的乙烯共聚合體

5 - 1	與其他種(烯)的共聚合	204
5 - 2	與 di-olefine (二烯類)的共聚合	206
5 - 3	與(正-乙烯基吡吡)的共聚合	206

塑膠材料

第一部 聚乙烯 (PE)

1、製造方法

1-1 乙烯的製造方法

關於PE的製造原料乙烯方面，主要係應用以下的三種方法加以製出。(1)煉油廠內有關氣體中的乙烯之回收和乙烷、丙烷的熱分解反應，(2)將天然氣中的乙烷、丙烷萃取出來並進行熱分解反應，(3)輕質油、重質油的熱分解反應；在日本方面一般都採行重質 naphtha(粗汽油)或輕質汽油的熱分解方法。乙烯的製造程序方面，係屬於由在碳化氫內混合入蒸氣以進行熱分解反應而作出混合氣體的程序，再將這種混合氣體壓縮以脫除氣體中的不純物加以精製，然後加以液化而分離其中的組成以進行精餾操作等三個階段所構成的一種製造程序。

圖 1 - 1 係表示以上的這種製造工程。

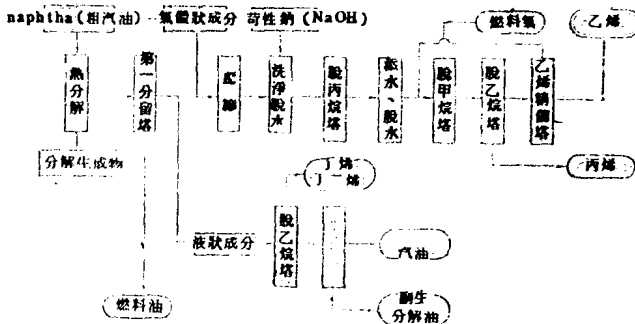


圖 1 - 1 乙炔的製造工程

1 - 1 - 1 分解

關於分解反應方面，有屬於接觸分解的例子，其中大部分都是熱分解反應。至於熱分解反應的方式則包含 Coil（旋管）分解、水蒸氣分解、部分氧化、火焰分解、流體化床（移動床）、蓄熱爐式等，通常都採用 Coil（旋管）分解、水蒸氣分解方式。

Coil（旋管）分解方式係屬於在旋管內通入原料和水蒸氣的混合物，再使用側壁或下層位置以瓦斯或油作為燃料進行加熱促進熱分解反應的外界加熱方式 Coil Cracker（旋管裂解器）裝置；關於水蒸氣分解方式則是在砂或其他有關的熱媒體內使原料與水蒸氣直接接觸以進行熱分解反應的方法，由於碳素自砂表面上析出，其在空氣中焙燒時，同時會昇高熱媒體的溫度，這一種方式係使用不斷循環的內部加熱方式之 Sand cracker（砂裂解器）。

關於以上的分解溫度方面則隨原料的不同而有變化，輕質油的場內約為 700 ~ 800°C。由於分解反應的生成物中之乙炔係接近於

平衡的狀態，因此有必要在裂解爐的出口實施急冷卻的操作。同時也需要使用油或水進行分解生成物的洗滌處理以脫除重質餾分。

1 - 1 - 2 壓縮精製

分解氣體經過三段或四段的壓縮之後，約可壓縮至 35 kg/cm^2 ，由各階段內對高級碳化氫和不純物的分離操作而加以精製。至於二氧化碳、硫化氫等成分方面，可以用鹼性溶液加以洗淨；再者有關乙炔成分方面則可以在添加氫氣的情況下應用丙酮、dimethyl formamide（二甲基甲醯胺）等進行吸收加以脫除。

關於脫水處理方面則可以應用三氧化二鋁、Silica gel（矽膠）等等的脫水劑進行處理

1 - 1 - 3 精餾

一般場合內都採用深冷分離（低溫分餾）或併用這種低溫分餾與吸收法進行乙炔的精餾。除此之外，也有應用吸着法進行分離的方法。應用吸收法的場合方面則具有以下兩種，一場合為在進入低溫分餾的階段以前用於脫除碳原子數 4 以上的高級碳化氫以提高乙炔的濃度之場合；另一者則係在低溫的狀況下進行脫除甲烷的工程中將乙炔以上的高級碳化氫吸收的場合。

一般說來，脫除甲烷的處理係在 $30 \sim 35 \text{ kg/cm}^2$ 的壓力下進行，由氫、甲烷所形成的塔頂餾分如冷卻至 -90°C 程度時可以減小乙炔的損失，這種冷卻操作則係在乙炔冷媒中進行，殘餘的氣體則與分解氣體接觸進行熱交換而加以冷卻。脫除甲烷的工程係屬於在 5 kg/cm^2 ， -130°C 程度的低壓、低溫下進行的處理方法，這種場合內則使用甲烷冷媒。

脫除甲烷的塔底分餾成分係在脫除乙炔的塔內與 C_2 餾分及丙炔以上的碳化氫分離出來的物質。至於塔頂分餾方面則可以在 28 kg/cm^2 ， -10°C 程度的狀況下採用丙炔冷媒進行操作。對於脫除乙炔後的塔底餾分方面，在實施脫除丙炔、脫除丁炔的處理之後可以形成

丙烯、B - B 餾分、分解汽油等等的製品。至於塔頂餾分方面則係在乙烯塔內與乙烯和乙烷分離所得出的產物。這種分離操作由於比揮發度甚小的緣故較難進行，如在塔頂 20 kg/cm^2 ， -30°C 的情況下使用丙烷冷媒進行冷卻，並應用 60 ~ 100 的段數，回流比 (reflux ratio) 4 ~ 5 時可以製出高純度的乙烯。將塔底的乙烷進行熱分解之後可以提高乙烯的收率。經由以上的操作所製出的乙烯方面，在充分脫除其中所含的氫、氧化合物、硫化合物、乙炔、丁二烯等的不純物之後，即可以作為製造 PE 塑膠的原料。

1 - 2 應用高壓法製造聚乙烯 (PE) 的方法

1 - 2 - 1 乙烯的游離基聚合

(i) 乙烯的游離基聚合概論

關於游離基聚合反應方面，一般係區分為均一相的游離基聚合反應與不均一相的游離基聚合反應，前者具有塊狀聚合、溶液聚合等二種類；後者則具有乳化聚合、懸濁聚合兩種。

乙烯的高壓游離基聚合反應方面，除了一部分的場合中有乳化、懸濁聚合的方法存在以外，大部分的場合內均採用均一相的游離基聚合方法。但是在聚合的過程內由於使用條件的不同，也有進行不均一相的游離基聚合反應之場合存在。

一般說來，在引發游離基聚合反應的場合內有必要在單體系內獲得游離基源（一次游離基）。經由乙烯的場合熱或電子線的照射可以直接促使作為一次游離基的乙烯游離基發生。

這一類乙烯一次游離基的生成反應係可以在受控制的狀態下進行，再者所生成的游離基之濃度在進行以下的成長反應之場合內如具有充分的含量尺度時，就具有無觸媒游離基聚合技術的意義。

但是通常都採用作為這一種一次游離基源的開始劑 (initiator)。在聚合條件下所生成的一次游離基（開始劑的分解游離基）

由攻擊周圍的乙烯分子可以連鎖地促使游離基成長而形成鏈狀分子。實際上這種分子鏈並不是無限地成長，而是中止於有限的長度。

乙烯的聚合反應場合係和一般的游離基聚合反應場合一樣，也是經由各式各樣的併發反應及附屬反應所構成的結果，係在各反應內所獲得的條件下保持其各自的平衡狀態。因此經由控制這種條件的狀況下可以製出具有各式各樣的分子鏈形狀的高分子物質。

(ii) 構成乙烯的游離基聚合反應的基本反應

乙烯的游離基聚合反應方面係與一般的游離基聚合反應一樣，也是經由以下所表示的各種基本反應所形成的組合反應。

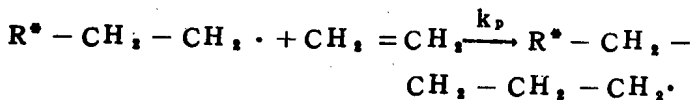
(a) 開始反應



R^{\cdot} 開始劑的游離基

k_1 開始劑的分解速度常數

(b) 成長反應

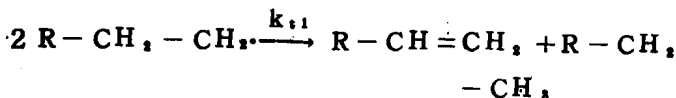


(纏結成 $R - CH_2 - CH_2 \cdot$)

k_p 成長速度常數

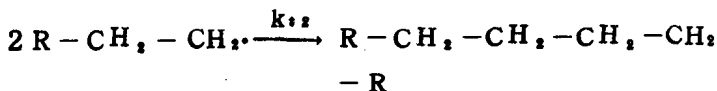
(c) 停止反應

(1) 不均化停止



k_{t1} 不均化停止速度常數

(2) Coupling (連結) 停止

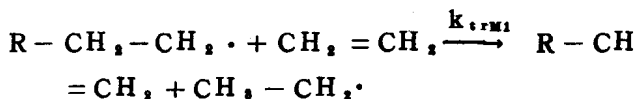


k_{t2} Coupling (連結) 停止速度常數

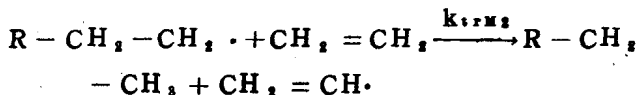
(d) 連鎖移動反應

(1) 單體內的連鎖移動

經由脫氫反應所產生的作用

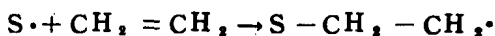
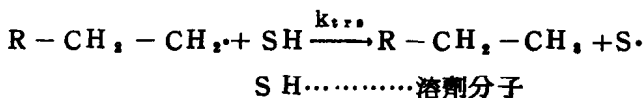


經由不均化反應所引起的作用，



k_{trM1} , k_{trM2} 連鎖移動速度常數

(2) 溶劑 (或連鎖移動劑) 內的連鎖移動



k_{trS} 連鎖移動速度常數

以下係表示上面各基本反應的速度式：

開始反應：

$$R_i = k [I] \dots\dots\dots (1-1)$$

成長反應：

$$R_p = k_p [R \cdot] [M] \dots\dots\dots (1-2)$$

停止反應：

$$\text{定常狀態下, } R_i = R_t = k_t [R\cdot]^2 \dots\dots\dots (1-3)$$

連鎖移動反應，

$$R_{t,rm} = k_{t,rm} [R\cdot][M] \dots\dots\dots (1-4)$$

$$R_{t,rs} = k_{t,rs} [R\cdot][S] \dots\dots\dots (1-5)$$

$R_i, R_p, R_{t,r}$ 係以上各種反應的反應速度

[M] 係表示單體的濃度 (乙烯的分壓，正確地說來應為 fugacity (逸度，有效壓力)) 。

[S] 為溶劑濃度

聚合度 (\overline{DP}) 則表示 (聚合速度) / (停止速度)

經由 (1 - 1) , (1 - 2) , (1 - 3) 式可以得出：

$$R_p = \frac{k_i^{1/2}}{k_t} k_p [I]^{1/2} [M] \dots\dots\dots (1-6)$$

經由 (1 - 4) (1 - 5) (1 - 6) 式和 $[R\cdot] = R_p / k_p [M]$

可以得出：

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{k_{t,rm}}{k_p} + \frac{k_{t,rs} [S]}{k_p [M]} + \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} \dots\dots\dots (1-7)$$

$k_{t,rm} / k_p$ 單體連鎖移動常數 (C_m)

$k_{t,rs} / k_p$ 溶劑連鎖移動常數 (C_s)

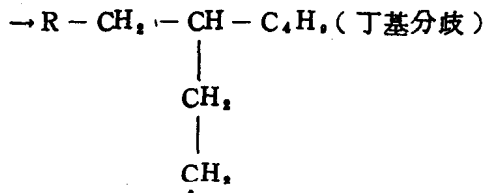
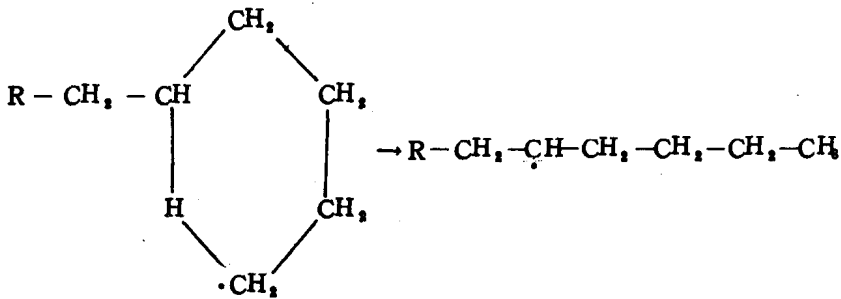
將上式改寫之後，可以得出

$$\frac{1}{\overline{DP}} = C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} \dots\dots\dots (1-8)$$

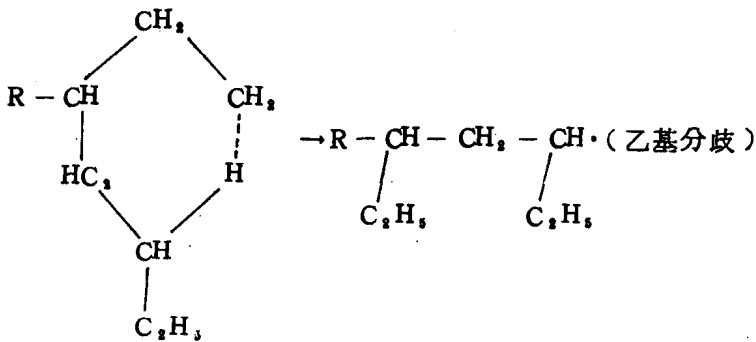
(1 - 8) 式係代表乙烯的游離基聚合反應的動力學之基本式。

在乙烯的高壓游離基聚合場合內往往會伴隨以下所敘述的一類分歧的生成而引發特殊的連鎖移動反應。其中一個為高分子游離基的分子內連鎖移動反應，經由這種反應會生成短的分歧。關於這種反應方面，根據以下所表示的反應機構可以看出，其高分子的游離基係由 6 員

環的中間生成物所構成，而末端的游離基則經由末端移動至第 5 個碳原子上，由此而開始逐漸成長。

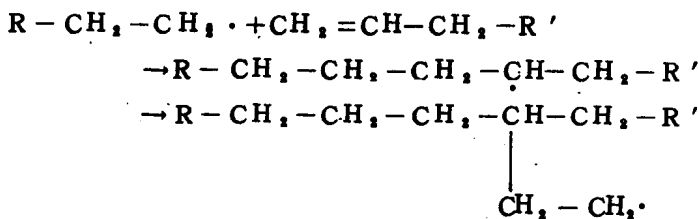


再者，這種分子也有一度經由 6 員環中間生成物引起脫氫反應。



經由這一類分子內連鎖移動機構 (intra molecular chain transfer mechanism) 中可以看出其在高分子聚合物的分子內會產生短的分枝 (Short chain branch, SCB)。另一方面，在反

應所生成的聚合物分子與高分子游離基之間所引起的連鎖移動 (Intermolecular chain transfer) 則會產生長的分枝 (Long Chain branch, LCB)。即 free radical (自由基) 對所形成的聚合物分子進行攻擊的結果則會引發脫氫反應，經由在聚合物分子的分子鏈上新近生成的自由基開始以接枝聚合的方式進行新分子鏈的成長。再者，在聚合物末端的乙烯基也會逐漸參與聚合而依照以下所表示的機構生成 LCB。



以上所表示的各種基本反應方面，其聚合的過程則是競爭的方式下或則是附屬的方式下所引起的結果，在其各自獲得的條件保持平衡的狀態。因此經由正確地掌握以上這些基本反應的舉動，就有可能控制全部的聚合過程。實際的聚合工程內有關的程序控制方面也是根據這種基礎加以進行的。

(iii) 各種基本反應

以下將簡單地說明各種基本反應與聚合條件之關連性。

(a) 開始反應

關於開始劑方面，通常都使用氧氣、有機過氧化物或偶氮化合物等。開始劑的性能方面則係依據其本身的分解溫度和分解速度加以估價，一般場合內往往比較其開始效率。不同種類的開始劑對聚合速度均具有重要的影響力。

$$\text{開始效率} = \frac{\text{〔開始速度〕}}{nk_1 [I]}$$