

高
分
子
译
丛

聚 烯 炔

华东化工学院 李世瑋 趙德仁主編



上海市科学技术编译馆

高分子译丛
聚 烯 烃

华东化工学院 李世瑁 赵德仁 主编

*

上海市科学技术翻译馆出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售

上海市印刷四厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 5 3/4 字数 165,000

1963年3月第1版 1963年3月第1次印刷

印数 1—1,300

编 号：6031·75

定 价：0.95 元

00101

598.6

10

2

前 言

近年来以烯烃为原料的聚合物——聚乙烯、聚丙烯以及其共聚物等聚烯烃类树脂与塑料获得迅速发展，已成为世界塑料工业范围内产量最大的品种。国外发表的有关聚烯烃文献资料非常众多，其中包括生产方法、聚合理论、成型方法以及其在各部门的应用等方面的研究成果。为了有利于我国塑料工业的发展，我们选译了1960~1961年间若干较有价值的文献编成专辑，供国内塑料工厂技术人员、有关科研工作者及高等学校有关专业师生参考。因限于水平，错误之处，请读者指正。

编 者

1963.1.

目 錄

1. 当前的聚烯烃生产方法.....	1
2. 用于 α -烯烃聚合的高效定向作用催化系統.....	27
3. 乙烯-丙烯共聚动力学.....	39
4. 聚丙烯的制造过程.....	69
5. 高分子量烯烃共聚物 ——应用 Ziegler 混合催化剂制取——.....	87
6. 用化学方法交联聚乙烯.....	115
7. 聚丙烯的分子结构与物理性能的关系.....	130
8. 特高分子量高密度聚乙烯的性质和用途.....	143
9. 高密度聚乙烯的吹塑模塑.....	152
10. 包装用的高密度聚乙烯.....	158
11. 高密度聚烯烃在防腐蚀工程中的应用.....	166

当前的聚烯烃生产方法

M. Sittig

引 言

目前聚烯烃塑料年产量已超过数十万吨。因为聚烯烃主要以石油炼制气中分离得到的烯烃为原料，所以有丰富的原料来源。重要的聚烯烃品种有聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1，以及低级烯烃的共聚物等。

聚乙烯是聚烯烃中产量最大投入生产最早的品种。1933年英国 I.C.I. 公司发明，当时有人研究乙烯在高压下同苯甲醛的反应时，发现热压釜釜壁附着一层蜡状固体物，由此首先发现了高压聚乙烯。数年后，M. Fisher 用铝粉和四氯化钛作催化剂，由乙烯合成润滑油时，获得一种白色固体状副产物，此即第一次发现的低压聚乙烯。差不多同时 Phillips 石油公司和 Standard Oil 公司用乙烯合成柴油和润滑油时，都发现了固体状的聚烯烃树脂，由此而发现以相应的公司名称来命名的中压聚乙烯生产方法。另外 K. Ziegler 应用三乙基铝和四氯化钛使乙烯在常压下聚合为聚乙烯，由此进一步发展了低压聚乙烯。

原始的高压聚乙烯生产方法是在 500~3,000 大气压下去进行的，所得聚乙烯密度为 0.92 左右。后来发展的 Phillips 法是在 30~40 大气压下去进行，Standard Oil 法则在 60~100 大气压下去进行，因此称为中压聚乙烯生产方法，产品密度为 0.96 左右。Ziegler 低压法是在常压或数个大气压下去使乙烯聚合为聚乙烯，产品密度为 0.95。聚乙烯性能受密度的影响甚大，见表 1。

聚丙烯是近年来所发展的塑料新品种之一。应用 Natta 催化剂(三乙基铝加三氯化钛)使丙烯定向聚合得到的聚丙烯与聚乙烯比较，具有较高的熔点和较好的机械强度，并且可用于制合成纤维。

烯烃共聚物：乙烯-丙烯、乙烯-丁烯、乙烯-环戊烯、丙烯-丁烯共聚物等都得到发展。乙烯-丙烯共聚物不仅可用作塑料，调节二者比例还可得弹

表 1 低密度和高密度聚乙烯性能比較

性 能	低密度聚乙烯	高密度聚乙烯
抗張强度	中等	較高
强度极限	低	較高
揉曲性	較高	低
加工温度	低	較高
顏色(原始)	优良	好
电性能	优良	优良
透明性	好	差
抗冲强度	很高	好

性体,它是合成橡胶新品种之一。

近年来,对于高级烯烃的聚合也进行了研究,各种生产方法处理的单体范围見表 2。

表 2 各种生产方法所处理單体的范围

生 产 方 法	催 化 剂	單 体 范 围
I.C.I. Ziegler Indiana Phillips Montecatini Eastman	O_3 $TiCl_4/AlR_3$ 还原的 MoO_3/Al_2O_3 $Cr_2O_3/Al_2O_3 \cdot SiO_2$ $TiCl_3/AlR_3$ $MoO_3/Al_2O_3 + RNa$	C_2 $C_2 \sim C_{16}$ $C_3 \sim C_4$ $C_3 \sim C_3$ $C_3 \sim C_{18}$ $C_2 \sim C_{10}$

原 料

烯烃的原料虽有多种来源,但最重要的原料是石油气。石油气中含有乙烯、丙烯、丁烯等烯烃,須經精制提純后方可用于聚合。用于聚合的純烯烃分析結果見表 3。

乙烯純度对于聚乙烯性能影响很大。生产聚乙烯时要求純度 达 99% 以上的乙烯。一般的乙烯中含氧量約 1,500 ppm (0.15%),不适用于聚合,应进行脫氧处理。其方法是将乙烯通过具有还原能力的銅催化剂或进行分

表 3 用于聚合的純烯烴分析結果

組 分	乙 烯	丙 烯	丁 烯-1
乙烯	99.6%	0.0%	
丙烯	<0.02%	99.5%	
丁烯-1			98.0%
甲烷	0.1%		
乙烷		100 ppm	
丙烷		0.5%	
正-丁烷			0.6%
異丁烷			
丁烯-2			0.8%
異丁烯			0.6%
乙炔和二烯烴	15 ppm		5 ppm
氧	4 ppm	6 ppm	1 ppm
二氧化碳	12 ppm	6 ppm	10 ppm
一氧化碳	<1 ppm		5 ppm
水	2 ppm	25 ppm	20 ppm
硫	1 ppm	4 ppm	5 ppm
氮		10 ppm	

級精溜。經脫氧处理后的乙炔中含氧量可降低至 10~20 ppm, 最好条件下可降至 5 ppm。

在压力下用熔融的金属鈉于 150°C 下处理乙炔, 其含氧量可降至 十分之一以下。

将乙炔通过由氧化銅还原得到的銅粒, 然后再通过高吸附效能的硅胶或其他固体吸附剂脫去乙炔中的水分和氧气, 可使含水量小于 0.1%, 含氧量小于 10 ppm。

应用 Ziegler 型金属有机物催化剂时, 因它易与氧、二氧化碳、水分等作用而分解, 所以应除去乙炔中的上述杂质。精制的方法是将乙炔通过金属有机化合物进行預处理, 例如将乙炔通过热的 0.5~1.0% 三乙基鋁溶液, 或用烷基鋅进行处理, 以除去除二氧化碳以外的其他杂质。

乙炔中的可揮发性含氧化合物可用下法处理以除去之:

1. 通过硅胶、鋁胶等吸附剂。
2. 用适当的烴类溶剂, 如苯、二甲苯或高沸点芳香族或脂肪族溶剂

(沸点范围在 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$) 于 $15\sim 100^{\circ}\text{C}$, $1\sim 140$ 大气压下处理。

丙烯与其他烯烃的精制方法和乙烯相同。

生产过程影响因素

聚烯烃生产过程中主要的影响因素有：温度、压力、反应时间、反应介质等；此外，催化剂的选择也具有重大影响。除催化剂将于生产工艺部分讨论外，其他影响因素分述如下：

一、温度

聚合温度升高则所得聚合物的分子量降低，因温度升高后链终止的速率和聚合速率的比值上升，因此聚合物的平均链长降低。所以控制反应温度的高低，就能控制产物的分子量。

聚合温度还可影响所得聚合物的结构。有人发现聚合温度对于无规立构聚合物的生成速率影响较小，但对顺式立构体的生成速率影响较大，在 80°C 以下它的生成速率较慢，超过此温度即很快的增加。在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 范围内聚合，顺式立构体聚合物的生成速率较低而且不经济，但所得聚合物呈颗粒状自溶液中析出，易于处理。聚合温度超过 80°C ，顺式立构体生成速率进一步增加，但所得聚合物呈纤维状并具粘性。

但也有人报告在较低温度 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 聚合时，定向聚合物含量最高。

二、压力

聚合速度随压力的增高或多或少的呈直线关系而增加。聚合物的分子量也随压力增高而加大。

但烯烃的低压聚合过程与高压聚合过程比较，具有下列优点：

- (1) 设备投资较低。
- (2) 操作安全。
- (3) 适合于连续操作。

三、反应时间

各种烯烃的聚合时间变化较大，可为数秒钟或数小时，与所采用的过程

是连续操作还是間歇操作有关。反应時間或空間速度与聚合温度、催化劑性能以及轉化率等因素有关。

四、反应介质

在高压聚乙烯生产方法中，乙烯聚合主要是在气密相或液相状态下进行。但近年来高压法也使用了液状反应介质，其作用是作为单体与聚合物的溶剂，同时还用作催化劑的悬浮剂。据报导为了改进聚乙烯的透明性、强度和塑性可应用过氧化物、氧、胂类、或N-氯代芳磺酰胺等催化劑，在叔丁醇中于20~400℃和50~3,000大气压条件下使乙烯聚合。此外，还可利用二甲基新戊基甲醇作为高压法的反应介质。

乙烯于高压下用过氧化物引发聚合时，也可采用乳液聚合方法，但具有若干困难，因为乳液中乙烯浓度較低，乳液不太稳定，并且大多数催化劑难溶于水，降低了乙烯同催化劑接触的机会。

乙烯于中压或低压条件下聚合时，采用固体催化劑，所以一般需在适当溶剂中进行——即进行溶液聚合方法。溶剂具有下列作用：

1. 作为单体烯烃的溶剂，使单体与催化劑或增长鏈充分接触。
2. 对于催化劑和增长鏈发生保护作用，以避免与杂质接触。
3. 降低反应系统的粘度。
4. 将附着于催化劑表面的聚合物溶解，以增加单体与催化劑接触的机会。
5. 使催化劑保持一定有效的催化状态。
6. 促进聚合反应的进行，因为可生成气-液相界面，以利于反应进行并且有利于增长鏈的取向。

选择溶剂的主要原则是易于溶解反应生成的聚乙烯，而不会降低催化劑活性。可用的溶剂包括芳香族与脂肪族化合物，如己烷、辛烷、柴油、环己烷、四氢萘、十氢萘、苯、邻-二氯苯等，有些情况下还可利用含氧有机物，如二-正丁基醚、二氧六圆及四氢呋喃等。

Phillips方法中不适宜用芳烃作溶剂，因它会降低催化劑活性。

Indiana法鉬催化劑采用芳烃作溶剂时，对于催化劑活性虽无影响，但会引起烷基化反应，因此应采用不易烷基化的十氢萘作为溶剂。

溶剂应当用下列方法之一进行预处理:

1. 用对甲苯磺酸、硫酸或磷酸进行处理。
2. 用无水三氯化铝或其他 Friedel-Craft 催化剂处理。
3. 用顺丁烯二酸酐处理。
4. 用碱金属或碱土金属、以及其氢化物或氢化铝进行处理。
5. 氢化。
6. 通过用铜粒或第八族金属元素制成的过滤柱进行过滤。
7. 不通入烯烃的情况下用烯烃聚合催化剂进行预处理。
8. 用上述方法中二种或多种方法相结合以进行预处理。

溶剂使用一次后在循环使用前,应当再进行处理,其作用在于去除残存的催化剂,或含氧的化合物。方法是首先用 HCl 处理,再经洗涤、干燥;或用蒸汽处理,再经干燥;或经蒸馏提纯。Ziegler 低压法使用的溶剂在循环使用前应当用空气、水、酸或碱进行处理。再生过的溶剂优于新蒸馏者。

五、分子量调节剂

某些物质加于烯烃聚合釜中可改变聚合物分子量。这类物质包括氧、氢、醇类和卤烷等。

氧:用水溶性过氧化物作催化剂,使乙烯聚合时,原料乙烯中氧含量增加则聚合速度和收率降低,聚合物粘度降低,并且催化剂需要量增加。

Ziegler 法乙烯聚合时,可根据氧含量及反应时间来控制所得聚合物的熔融指数。

氢:应用 Ziegler 法使乙烯聚合时,乙烯中氢含量对于聚合物分子量的影响如表 4。

表 4 Ziegler 法乙烯中氢含量对聚合物特性粘度的影响

含氢克分子 %	聚合物的特性粘度
0.0	34.4
0.3	33.3
0.9	25.4
2.5	20.9

有人曾报导高压聚合时乙烯中氩含量所发生的影响。如果乙烯中氩含量为 0.5~2.5%，则所得聚乙烯为软膏状物；如乙烯中无氩存在，则所得聚乙烯为坚韧的固体物。

某专利报导，乙烯高压聚合时，氩气与偶氮催化剂共同使用可制得密度超过 0.93 的聚乙烯。

丙烯聚合时，氩气的影响十倍于乙烯聚合时的影响。氩气存在大大降低聚丙烯及高级烯烃聚合物的分子量。

烃和卤代烃：含有溴或氯的卤代烃可以降低 Ziegler 法聚乙烯的分子量。典型的卤烃用量为 1%。

高压聚乙烯生产中可用环己烷作为链转移剂，以控制聚乙烯的密度，但与熔融粘度无关。环己烷用量为乙烯量的 0.05% 至 15%。在水或惰性溶剂如氯苯和叔丁醇存在时，此反应更为有利。反应条件为 150~200℃，1,200~2,000 大气压。环己烷可控制链增长以获得高密度 (0.925~0.950) 高刚性的聚合物，但其熔融粘度仍较低，便于注塑。

当乙烯进行游离基聚合，无溶剂存在时，可用氩、四氯化碳或三氯甲烷等作为链转移剂(用量为 0.01~5.0%)，得密度为 0.925~0.950 的聚合物。

一氧化碳和羰基化合物：每克分子乙烯中加有 0.05~5.0 克分子脂肪族酮时，所获得的聚乙烯可制成透明的薄膜，并且特别适合于模塑。

高压聚乙烯方法中，用偶氮或过氧化物催化剂时，乙烯中加入 0.005~5.0% 醛，所得聚乙烯密度为 0.93~0.95。无醛存在时，聚乙烯密度则为 0.91~0.92，醛用量过多时，聚乙烯为蜡状物，熔点甚低。

生 产 工 艺

在催化剂存在下，烯烃可聚合为液态、油脂状或蜡状物，或可作为塑料的坚韧固体物。

根据催化剂作用的机理可以分为两大类：

游离基型催化剂：可以产生游离基，从而使烯烃聚合，属于此类的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：产生的离子可使烯烃聚合，属于此类的主要是含金属的化合物，例如：三乙基铝加四氯化钛、氧化铬、氧化钨、氧化镍等。

由于催化剂种类的不同,聚合条件和生产工艺也有所不同,根据催化剂种类叙述生产工艺如下:

I 应用非金属催化剂的烯烃聚合生产工艺

应用过氧化物、偶氮化合物等非金属催化剂,主要依靠催化剂受热分解生成游离基以引发烯烃进行聚合。因为催化剂分解温度高于乙烯的临界温度,所以需要很高的压力使乙烯存在于“假液体”状态,保证游离基在它很短的活性期内能够同乙烯分子发生碰撞,同时也保证活化的乙烯分子同未活化的乙烯发生碰撞以生成聚合物。但在适当活性的过氧化物存在下,于常压条件下也可进行聚合。

丙烯在高压下虽然也可聚合,但由于其甲基发生反应生成交联,所以高压法所得聚丙烯难于进行成型,因此高压法仅适用于乙烯聚合过程。

近来报导游离基型催化剂也可产生定向结构的聚合物。

以氧和过氧化物为催化剂的生产工艺

乙烯最初聚合为树脂状产物是在高压和少量分子态氧作为催化剂情况下实现的。

以后得到很大的发展与改进,除氧以外还可应用有机过氧化物、无机过酸盐等为催化剂。而乙烯的聚合工艺过程发展为气相、水相和溶液相等不同方法。

过氧化物引发过程中催化剂效率,当应用过氧化二叔丁基时,每份催化剂得 30~200 份聚合物,当应用过氧化二碳酸酯时,每份催化剂可得 100~4,500 份聚合物。

乙烯在水相中用过氧化物引发聚合时,乙烯中氧含量愈高,则反应速度和收率愈低,聚合物的特性粘度降低,并且催化剂消耗量增加。所以乙烯应进行脱氧处理使其含氧量小于 400 ppm,通常须小于 50 ppm,最好小于 5 ppm。

I. C. I. 法

1. 不含氧的乙烯受热到 200℃,通入不锈钢反应器中,于 200℃ 反应 4 小时,反应结束后;降低压力,即得聚乙烯。聚乙烯的分子量受反应温度

的影响较小,但受反应压力影响较大,见表 5。乙烯转化率高达 90%。

表 5 反应压力对聚乙烯分子量的影响

操作压力, 大气压	分 子 量
500	2,000
1,500	6,000~12,000
3,000	12,000~24,000

2. 氧含量为 600 ppm (0.06%) 的乙烯加压到 1,500 大气压, 送入不锈鋼反应器中, 保持 190℃ 进行聚合。反应数秒钟, 转化率即达 25%。反应物自聚合釜进入分离器, 未反应的乙烯再經压缩后循环使用。自分离器所得液态的聚乙烯树脂为无色粘稠物, 分子量为 6,000~12,000。經冷却制粒得粒状树脂。

改进的 I. C. I. 法可获得密度大于 0.925 的聚乙烯, 其方法是在游离基型催化剂(如过氧化二碳酸酯)和链转移剂(如氢、四氯化碳、三氯甲烷等)存在下, 使乙烯于較低的温度 55~110℃ 和压力約 500 大气压条件下进行聚合, 每份乙烯的催化剂用量为 5~100 ppm。

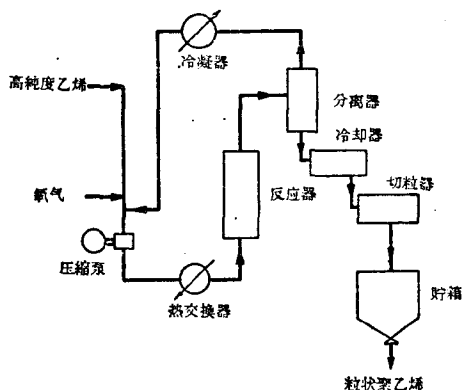


图 1 I. C. I. 法聚乙烯生产流程图

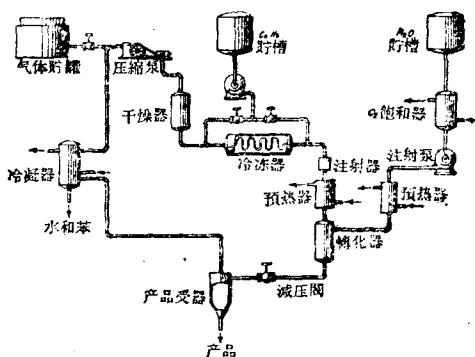
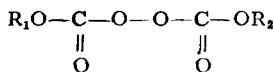


图 2 Du Pont 法高压聚乙烯生产流程图

Du Pont 法 首先将乙烯压缩至 20~150 大气压，冷却至 -37°C ~ -15°C ，乙烯即液化。然后加苯，每份乙烯加 0.05~2.0 份苯。压力增为 800~1,500 大气压，物料在进入反应器前预热至 50°C ~ 400°C ，加料的同时，向反应器中注入水，每份乙烯加水 0.1~10.0 份。反应物料中氧含量(以元素氧计算或折算为相当的过氧化物)为 20~2,000 ppm(以乙烯量为基准)。

Indiana 法 Standard Oil 公司应用下列结构的过氧化物作为催化剂用于乙烯聚合：



乙烯于 280~700 大气压和低于聚乙烯软化点的温度 35°C ~ 65°C 时进行聚合。催化剂过氧化物用量为乙烯量的 0.01~10.0%。反应时间则根据反应条件和产品性能要求而变化，其范围为 1~100 小时，一般为 1~5 小时。

Indiana 法气相聚合流程见图 3。

反应器为直立的圆筒，内壁用含有表面活性剂的水喷淋，以防止聚合物粘结于反应器壁上。表面活性剂浓度为 0.001~3%，反应所得聚合物为分散于水中或呈浆状的固体颗粒。反应器内喷淋水还可以吸收聚合产生的热量。不用水而用有机溶剂如季戊烷的生产流程见图 4。

乙烯呈密气相状态分散于水相中进行聚合的流程见图 5。

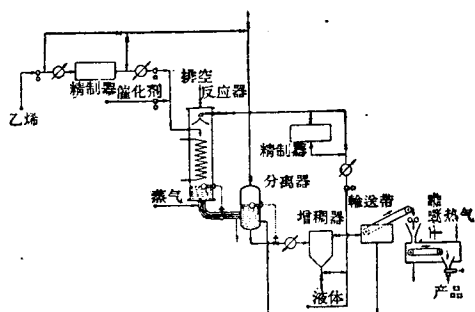


图 3 Indiana 法用过氧化物催化剂气相聚合乙烯流程图

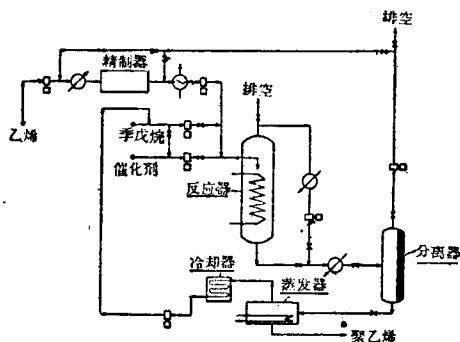


图 4 Indiana 法用过氧化物催化剂溶液生产聚乙烯流程图

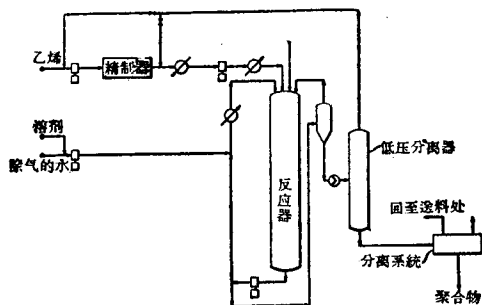


图 5 Indiana 法高压聚乙烯生产流程图之一 (水为分散相)

分散介质水中含有 10~25% 的甲醇或叔丁醇。水量占总物料量的 25~90%。反应条件为：30~100℃，压力 280~1,400 大气压，催化剂过氧化二碳酸酯用量为乙烯量的 0.001~1.0%。反应物料应进行搅拌，并用泵以每分钟流量为 1.2~2.0 倍反应器容积的速度将反应物料进行强制循环。生成的聚合物分散于水中呈浆状，聚乙烯含量不超过 30%，最好低于 15% 以便于流动。反应好的物料进入低压分离器，残存的乙烯挥发后，经过滤洗涤和干燥，即得聚乙烯。

流程图 5 生产过程中乙烯-叔丁醇为连续相，水为分散相。

另一流程见图 6，与上述流程的差别在于乙烯为分散相，水为连续相。

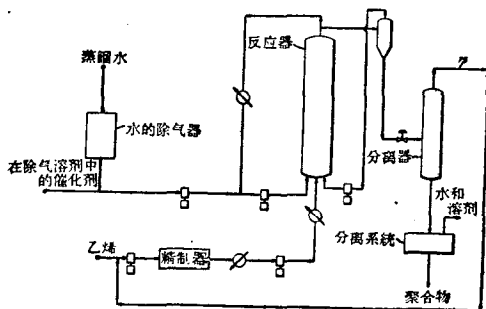


图 6 Indiana 法高压聚乙烯生产流程图之二
(乙烯为分散相，水为连续相)

含氮化合物催化剂

某专利报导，应用偶氮化合物，氧化叔胺、胍类等化合物作催化剂，在高达 5,000~20,000 大气压条件下于 45~100℃ 可制得高密度的线型聚乙烯（密度为 0.95~0.97）。

应用偶氮化合物作为催化剂的生产实例如下：偶氮异丁腈作为催化剂，用量为 0.0002~5%，使乙烯于 900 大气压，50~100℃ 下进行聚合 13~14 小时。还可使用波长为 3,100~4,500 Å 的光线照射，以增加聚合速度，并可使聚合温度降低为 +35~-20℃。

应用偶氮化合物作为催化剂具有下列优点：

1. 偶氮化合物可在較高或較低的溫度範圍內選擇使用；
2. 誘導期較短；
3. 操作安全；
4. 不象過氧化物那樣易產生交聯；
5. 不易中毒；
6. 所得聚合物無顏色；
7. 不會和聚合時加入的顏料或染料起作用。

輻射聚合

利用鈷-60 放出的 γ 射線輻照烯烴可使之引發聚合。

在 350 大氣壓下用 γ 射線輻照乙烯，雖可進行聚合，但易產生交聯，所得聚合物不能進行成型。如果用芳烴和氯代芳烴改進聚合過程，則能制得可成型的聚合物。

在鹵化鈦存在下，用 γ 射線輻照乙烯以制取高密度(0.96 以上)的聚乙烯，其流程見圖 7。

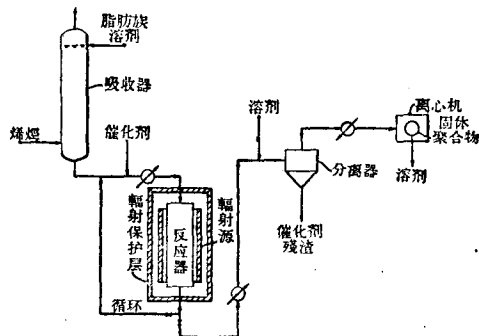


圖 7 在鹵化鈦存在下用 γ 射線輻照乙烯制取高密度聚乙烯的流程圖

II 應用金屬化合物為催化劑的烯烴聚合生產工藝

近來在聚烯烴領域中發展最大的是用含有金屬的催化劑進行聚合，又叫做低壓法，所得產物是分枝甚少的綫型結構聚合物。