

高
分
子
译
丛

取 烯 炔

华东化工学院 李世璠 趙德仁主编

第 二 輯

上海市科学技术编译馆

高分子译丛

聚 烯 烃

第二輯

华东化工学院 李世璿 赵德仁 主編

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

商务印书館上海厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印張 4 3/4 字数 134,000

1964年7月第1版 1964年7月第1次印刷

印数 1—3,300

編 号：66 · 195

定 价：0.65 元

內 容 提 要

本輯选譯了有关聚烯烴方面的国外若干最新成就,共十一篇,包括新型的乙烯低压聚合方法、乙烯聚合及共聚方面的动力学研究,新型共聚物的性能以及氧化分解理論研究等等。本輯同第一輯一样,可供有关的科研单位、工厂以及高等院校有关专业师生参考。

目 录

乙烯低压聚合新方法	(1)
乙烯的多相游离基聚合	(19)
四氯化钛存在下乙烯于 γ -射线作用下的聚合	(37)
乙烯低温聚合	(43)
高分子饱和烃的自氧化	(68)
新塑料：聚异质同晶物	(83)
用可溶性催化剂生产的乙烯-丙烯共聚物	(94)
乙烯的自由基型高压聚合。引发剂浓度、单体浓度 和压力对聚合速度的影响	(110)
α -烯烃与乙烯的游离基共聚合	(124)
烯烃在氧化铬催化剂上的聚合。丙烯聚合	(130)
低压聚乙烯的氯化	(141)

乙烯低压聚合新方法

G. Bier 等

乙烯在銀盐水溶液中,在 1~100 大气压下生成的絡合物量增加,在此形态下,可进行游离基聚合。可用过硫酸盐、过氧化二乙酰和过碳酸酯作为引发剂,还可利用高能射线引发聚合。聚合反应的容积-时间收率和产品分子量与已知的乙烯低压聚合方法相似。每一个銀离子与 1~2 个分子的乙烯相結合时,反应条件最为适当。在較低的单体濃度下,乙烯与銀离子克分子比相当于 1:1 时,聚合反应进行得較慢。大量未生成絡合物的乙烯对于聚合反应也发生影响。

一、引言

游离基引发的乙烯聚合过程,大多在高压(大于 1500 大气压)和較高温(高于 150°C)下进行。高压(单体高濃度)条件是为制取高分子量的产物。在低于乙烯临界温度(+9.6°C)的条件下,較低压力也能制得高分子量的产物,但是容积-时间收率很低。

应用特殊的催化剂系統(混合催化剂和絡合催化剂等),在低压下也可制取高分子量、高密度的聚乙烯,但是其聚合机理不是游离基型聚合。

本文报道在相当低的压力下,能在水相中使乙烯进行游离基聚合的新方法*。

二、金属盐溶液中的乙烯絡合物

金属离子在水溶液中可以同烯烴形成絡合物^[1]。已知乙烯同 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Hg^{+2} 、 Pd^{+2} 、 Pt^{+2} 离子形成 π -絡合物。可以設想, Au^+ 、 Rh^+ 和 Ir^{+2} 离子,具有相似的生成絡合物的能力。金盐在水溶液中可被乙烯还原^[2],至今为止,我們仅知道 Rh^+ 可同 1, 5-环辛二烯、二环戊二烯或环

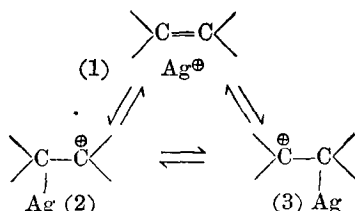
* Belg. Pat. 602153(4, Okt. 1961) Farbwerke Hoechst AG

辛四烯組成 (Dien)₂Rh₂Cl₂ 型二烯絡合物^[3]。Ir⁺²-乙炔絡合物, 可由氯化銨和乙醇作用制得^[4], 由銨盐和乙炔进行合成的研究, 至今尚未成功。

只有烯烴-Cu⁺絡合物和烯烴-Ag⁺絡合物, 在水溶液中形成可逆反应。在非水介质中生成的 PdCl₂-乙炔絡合物的二聚物^[5], 与水作用分解为乙醛、鉍和盐酸。由鉍氯酸鉀和乙炔生成的水解灵敏度較小的絡合盐^[6], 在水溶液中受热后进行分解。乙炔可使 IrCl₄、IrCl₃、RuCl₃ 和 RhCl₃ 在盐酸水溶液中还原^[7], 而乙炔則轉化为乙醛。

我們研究了乙炔溶解度比較高的、可用于乙炔聚合的某些金属盐水溶液。初步研究得知, 銀盐溶液特別适合, 所以下面单独討論一下乙炔-銀盐溶液系統。

依照 Winstein 和 Lucas^[8] 的报告, Ag⁺-烯烴絡合物的极限結構可描繪为(1)~(3),



Ag⁺ 离子的 4d-电子和烯烴的 π -电子的交换作用, 生成了絡合物^[9], 而烯烴的双鍵仍旧保留着。虽然由紅外光譜測知 Pt⁺²-烯烴絡合物和 Ag⁺-絡合物相比較时, 具有明显的更强的金属烯烴鍵, 但 Chatt 和 Duncanson^[10] 仍认为 Pt⁺²-烯烴絡合物与 Ag⁺-絡合物具有相似的結合状态。

在正常情況下, 一个乙炔分子同一个 Ag⁺-离子借助于同一个二水合銀离子的双分子轉化而結合为一水-单乙炔-Ag⁺-离子^[11]。这种絡合物的形成与压力和温度有关, 并且是可逆的。这种絡合物在水介质中是一种很弱的酸, 它同相似的 Hg⁺²-絡合物的区别是, Hg⁺²-絡合物的稳定性与压力和温度无关, 并且由于烯烴双鍵的消失, 可以看作金属有机化合物。

AgClO₄-溶液和 AgNO₃-溶液在 30°C, 而乙炔压力为 20 大气压时,

每1克分子銀鹽可吸收乙烯近于1克分子。在較低压力下，則溶液的吸收集量減少。提高压力或加入某些酸和盐，例如 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2 + \text{AgBF}_4$ 、 $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$ 或 $\text{HBF}_4 + \text{AgBF}_4$ ，則每1克分子銀鹽的乙烯吸收集量可超过1克分子。加入溶剂，如冰醋酸、丙酮、二氧六環或四氫呋喃，可使乙烯的溶解度加大。吸收乙烯的速度与两相混合的攪拌器轉速有关，并且有显著的放热現象。

三、乙烯在銀鹽水溶液中进行聚合的活化过程

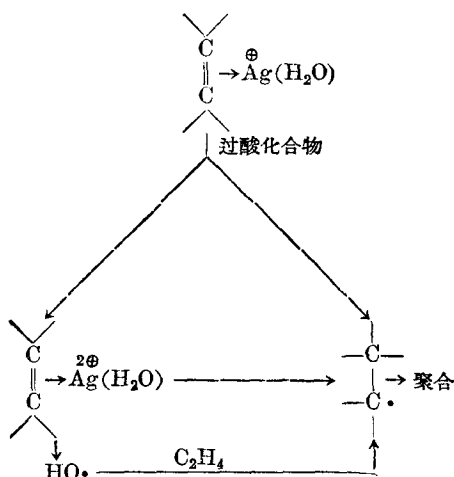
某些金属盐在較低的濃度下可加速不饱和化合物的游离基聚合反应^[13]。銀鹽還可在某些情況下，使不饱和化合物甚至在不存在游离基引发剂的条件下进行聚合^[14,15]。人們认为，苯乙烯和2-乙基-己基乙烯基醚的聚合反应是离子聚合过程^[16,17]。Salomon 設想，当用 AgNO_3 使丙烯酸进行聚合时，有两价銀离子出現。相反，苯乙烯、异戊二烯或二甲基丁二烯同 AgNO_3 生成的絡合物，不能进行聚合^[18]。使氯化亚銅乙烯絡合物中結合的乙烯，在65~80大气压(乙烯压力)和100~200°C下进行聚合的努力，同样沒有成功^[19]。

我們发现，乙烯在銀鹽水溶液中，以中等和較高濃度是很易被游离基引发剂引发而聚合的。30°C 下，在乙烯压力为10~20大气压和銀鹽濃度为25~40% (重量)时，如用过硫酸盐引发聚合，則所得的聚合物具有很高的分子量(由0.1% 十氫萘溶液于135°C 下測定的 η_{sp}/c 值为1~4)，容积-時間收率約为20~50克/升·小时。当乙烯压力为50~100大气压，銀鹽溶液濃度較低(重量濃度10% 以下)时，也可进行聚合；但銀鹽水溶液濃度低于5%，在上述压力范围内进行聚合时，則結果不够滿意。

銀鹽离子可能有下述两种作用：

1. 作为烯烴载体。它必須在較高的濃度下方为有效。在較高的乙烯濃度而較低的乙烯压力下，仍可作为载体。重要的是应当很快的釋出单体。

2. 作为电子轉移剂。作为鏈引发剂的氧化剂，将 Ag^+ 氧化为 Ag^{+2} ，可是在水溶液中容易再轉变为一价状态。尚未解决的問題是聚合鏈是否由 Ag^{+2} 离子引发，还是由于反应生成的 $\text{HO}^\cdot$ 游离基所引发。



如果假定銀离子的作用属于电子轉移剂，則仅有能将一价銀离子在水溶液中氧化为 Ag^{+2} 离子的引发剂，方可以引起聚合反应，这是符合事实的。

在吡啶存在下 Ag^{+2} 离子可由生成的橙色四吡啶- Ag^{+2} 离子而被证实。应用这种颜色試驗很容易找到适当的氧化剂：室温下于銀盐水溶液上加少量醋酸乙酯和吡啶，然后加入試样。由此試驗所求得并可用于乙炔銀盐水溶液中进行聚合的最好化合物，是过硫酸盐、过碳酸二异丙酯、过氧化二乙酰、过氧化 00'-二氯苯甲酰和过氧化 2,4,2',4'-四氯苯甲酰等。过氧化氢、偶氮异丁腈、叔-丁基过氧化氢、过氧化甲基乙基酮、过氧化环己酮、过氧化二苯甲酰、过氧化二[十二酰]、过氧化乙酰苯甲酰和过氧化 P、P'-二氯苯甲酰等，則不适于应用。因为这些化合物的颜色反应非常弱。过氧化丁烯酰虽能呈现颜色，但聚合試驗結果不好，这可能是丁烯酸的构型产生阻聚作用所致。

引发剂在水相中的溶解度，对于引发剂的选择并不起主要作用。例如，将过碳酸二异丙酯的己烷溶液加于水相中，也可进行聚合反应。

除已知的化合物外，还有利用紫外綫，加或不加敏化剂都可使聚合反应进行。来自鈷⁶⁰的高能射綫，也具有同样作用。

四、聚合条件的研究

影响聚合速度和比濃粘度的因素,研究結果如下。

(一) 单体濃度

聚合时,液相中单体濃度与銀盐濃度及乙烯压力和攪拌速度有关。如图1所示(过硫酸鉀当 30°C 、在3小时内加于250毫升銀盐溶液中)所得聚合物的产量,随单体濃度的增加以綫性关系而上升,同时,单体濃度随銀盐溶液的濃度而变化。如銀盐溶液的濃度为一定,則单体濃度又随压力的变化而变化。因此,聚乙烯的产量与乙烯的濃度有很大关系,詳見图2。决定聚合速度的因素,不仅是乙烯的绝对濃度,还有乙烯和銀盐的

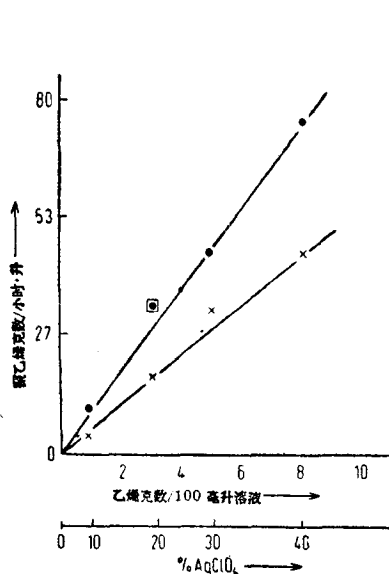


图1 引发剂用量一定时,聚合物产量同 AgClO_4 濃度的关系
乙烯压力为 13.5 大气压

● = 0.25 克 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; × = 0.05 克 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

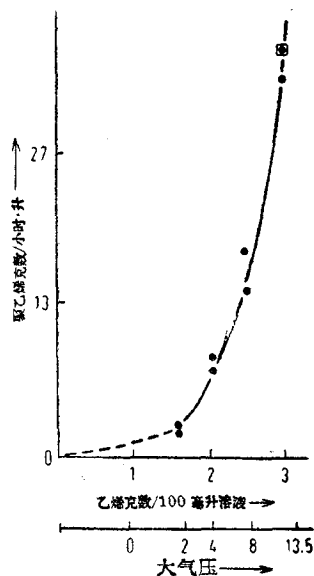


图2 AgClO_4 濃度一定时 (20%), 聚合物产量与 乙烯压力的关系

引发剂量: 0.25 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 克

克分子比。因为在銀盐溶液中的乙烯含量較低时,应当考虑到过硫酸钾同銀盐溶液反应时放出氧(反应式 a)而不是进行聚合的引发过程(反应式 b):

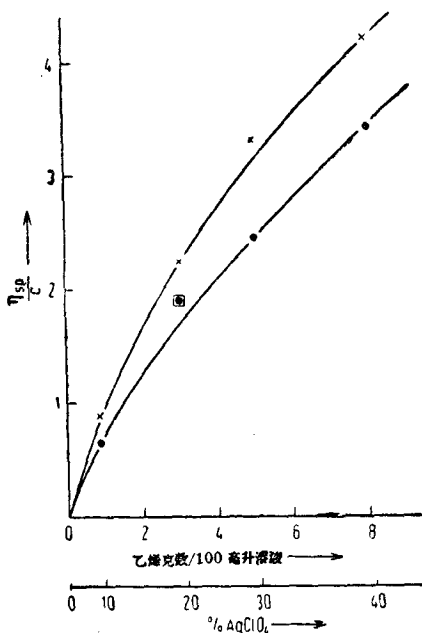
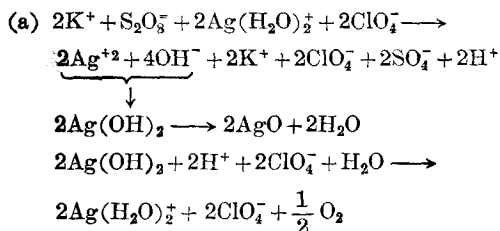
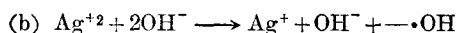


图3 引发剂用量一定时,聚乙烯比濃粘度 η_{sp}/c 值同 AgClO_4 濃度的关系

● = 0.25 克 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; × = 0.05 克 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$



从反应式(a)所放出的氧,起了终止链的作用。此外,引发剂的消耗量也要增加。

搅拌可以增加两相间的混合效率,因而足以影响聚合反应速度。搅拌速度由每分钟 50 轉提高到 300 轉时,可使聚合物的产量增加,但超过此范围后如进一步提高轉速时,则不再发生影响。

我們曾研究压力、銀盐濃度和搅拌速度对聚乙烯分子量的影响(用 η_{sp}/c 值測定),发现以下关系:增加銀盐的濃度时(图 3),就象乙烯压力从 13.5 大气压再提高一样,使 η_{sp}/c 值增高。可是,意外問題是在 50~100 大气压范围内,聚乙烯的粘度将随着压力的增高而降低。因为游离存在的乙烯分子发生链轉移反应而使链终止(見第四、五节)。它由下列事实可得到解釋:在 50~100 大气压范围内升高压力时,聚合物产量近于恒定,但在 0~50 大气压范围内,則随压力的提高而增加。

在乙烯压力为 13.5 大气压、 AgClO_4 溶液濃度为 20%、温度为 30°C 时,搅拌速度对于 η_{sp}/c 值的影响比較明显;但显著程度不如压力变化的影响。

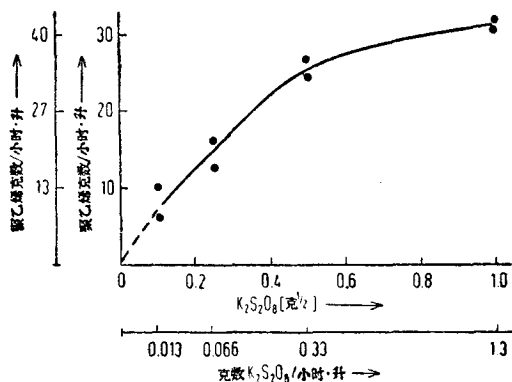


图 4 聚合物产量与引发剂濃度平方根的关系

反应条件: 乙烯压力为 13.5 大气压; 30°C ; 250 毫升濃度为 20% 的 AgClO_4 溶液, 引发剂在三小时内逐渐加入

(二) 引发剂用量

轉化率同引发剂用量的关系见图4。它說明由两个增长鏈偶合而引起鏈的終止。在低压下, η_{sp}/c 值随引发剂用量的增加而降低(见图5)。在較高的乙烯用量下, η_{sp}/c 值与引发剂的用量关系不大(见图6)。在此条件下, 增长鏈的偶合反应, 除决定聚合度外, 还有其他反应, 这可設想为与单体发生鏈轉移而使聚合鏈終止。

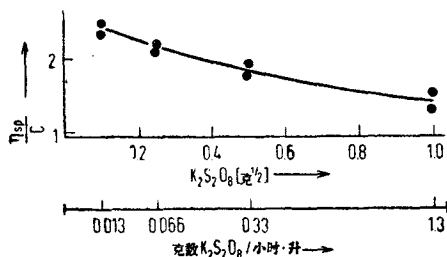


图5 聚乙烯比濃粘度 η_{sp}/c 与引发剂濃度平方根的关系
反应条件: 乙烯压力为 13.5 大气压; 30°C; 20% $AgClO_4$ 溶液

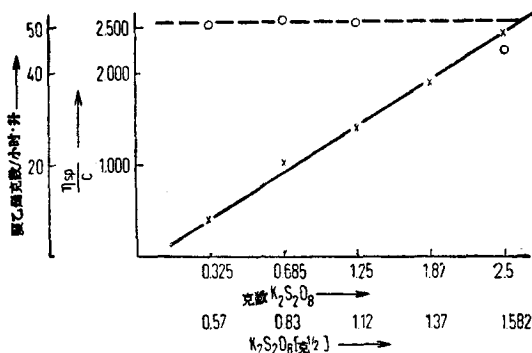


图6 聚合物产量和聚合物比濃粘度 η_{sp}/c 与
引发剂濃度平方根的关系

反应条件: 30°C; 乙烯压力为 50 大气压; 20% $AgClO_4$ 溶液
○ = η_{sp}/c ; × = 聚乙烯克数/小时·升

与氧化-还原系统引发聚合过程所常见的情况一样,在反应过程中均匀地以适当剂量逐渐加入引发剂,则引发剂可以充分利用。图7曲线显示过硫酸盐的剂量速度有明显的最大值。应用2000毫升10%的 AgClO_4 溶液时,由于单体浓度较低,聚合曲线的最大值要在反应8小时以后方可得到。相应的 η_{sp}/c 值(见图7)没有明显的特征。

令人惊奇的是引发剂消耗量比较高。例如,乙烯用过硫酸钾引发聚合时,乙烯转化1克分子,需要引发剂0.005~0.0001克分子。

乙烯在银盐水溶液中以辐射引发聚合时,均匀的加入引发剂即可保

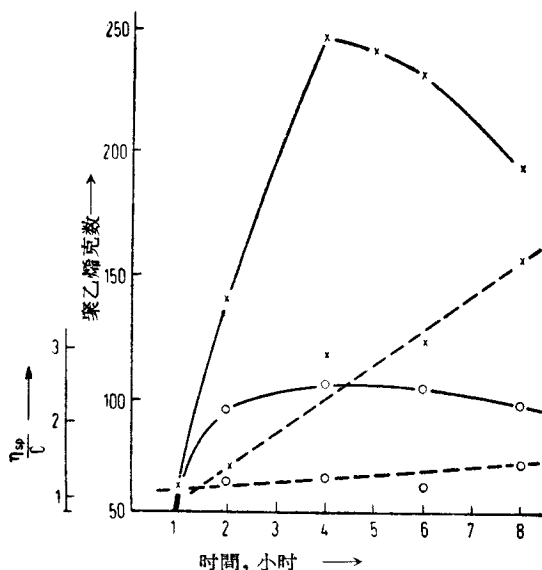


图7 聚合物产量与聚合物比濃粘度 η_{sp}/c 和加入引发剂(0.5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 500 毫升)的时间的关系。乙烯压力为 50 大气压; 30°C

—— 用 20% AgClO_4 溶液 1000 毫升

----- 用 10% AgClO_4 溶液 2000 毫升

○ = η_{sp}/c ; × = 聚乙炔克数

横坐标小时数是指引发剂全部加入后的时间

酞反应的进行。加入引发剂可得到以下结果：辐射剂量一定时，最大的容积-时间收率与络合物中结合的乙烯浓度有关。

(三) 反应温度

反应温度对于聚合速度和分子量的影响见图8。由图可知，在20~35°C范围内具有最大值。在0~50°C范围内，乙烯在银盐水溶液中的溶解度将随温度的升高而降低；但反应速度则加快。由于两种相反作用相互影响的结果，出现了最大值。

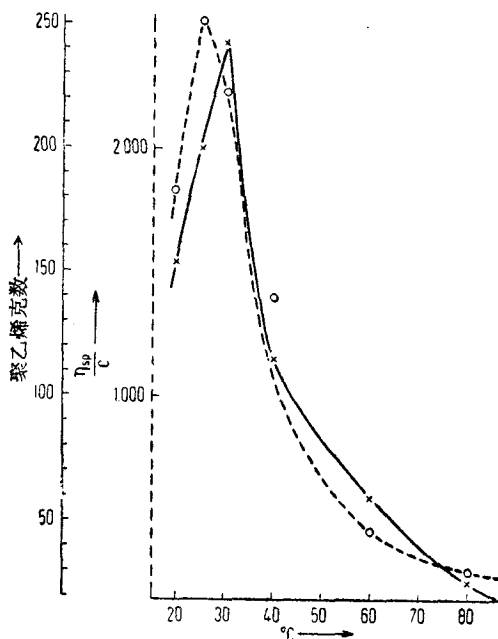


图8 聚合物产量和聚合物比濃粘度 η_{sp}/c 与温度的关系

反应条件：20% AgClO_4 溶液 1000 毫升；5 小时内加入；

0.5% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 500 毫升；乙烯压力为 50 大气压

○ = η_{sp}/c ； × = 聚乙烯

(四) 反应时间

当过氧化物的加料速度均匀而适当时，反应时间与聚合物产量之间

存在着线性关系。无论是引发剂引发聚合或是辐射引发聚合，聚合物的 η_{sp}/c 值将随时间而递增。随着聚合反应的进行，聚乙烯的支链增加，这可以从以下现象加以说明：

第一、应用几种 Ziegler 催化剂使烯烃聚合时，分子量的增高决定于聚合过程中增长链活性期的长短^[20]；但在银盐水溶液中进行乙烯氧化-还原系统的引发聚合时却不能这样解释，因为如不继续补加引发剂，聚合反应即会停止进行。

第二、加入调节剂后，随反应时间的增加， η_{sp}/c 值受到抑制。

(五) 调节剂

在银盐水溶液中进行乙烯聚合反应，可能受到调节剂的影响。分子态银与含有活性 H-原子的有机化合物，相对而言不发生作用。含有活性氢原子的化合物可使聚合物的 η_{sp}/c 值降低，在许多情况下，还会使收率降低，它使链终止或者消耗引发剂（见表 1）。

表 1 各种调节剂(用量 2%)对聚乙烯收率与比浓粘度的影响

调 节 剂	η_{sp}/c 值	聚乙烯产量, 克
氯 乙 酸	0.05	3
丙 酮	0.27	10
丙 酸	0.27	11
丙 二 酸	0.31	11
氯 代 丙 酸	0.53	16
醋 酸	0.71	13
二甲基甲酰胺	0.73	16
苯 磺 酸	0.83	13
乙 酰 胺	0.96	17
氨 基 磺 酸	1.24	17
无 调 节 剂	1.46	16

醋酸对聚乙烯收率、分子量(用 η_{sp}/c 表示)和制件断裂伸长率的影响见图 9。收率和 η_{sp}/c 值随调节剂用量的增加而降低，而断裂伸长率则在醋酸用量为 3% 时出现最大值。丙二酸二乙酯的调节作用最为显著(见

* 疑为 2% 之误——译者注

图10)。调节剂用量极少时,聚合物的 η_{sp}/c 值和断裂伸长率即显著下降。随调节剂用量的增加,聚合物收率则出现最大值。还可进一步确定,如未加调节剂而进行聚合时,则所得聚合物中存在醚键;当调节剂用量增加时,醚键则消失或减少。

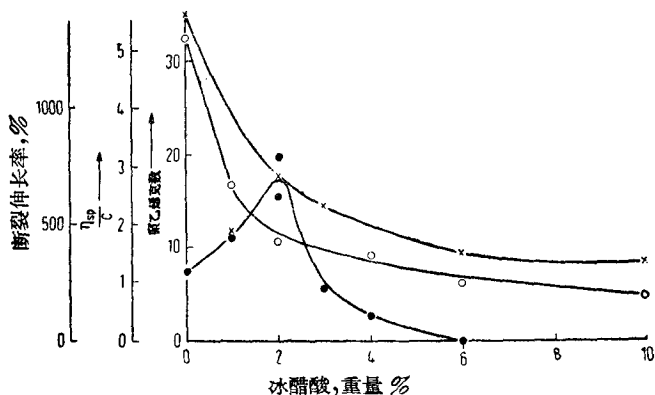


图9 聚合物产量、比浓粘度 η_{sp}/c 和断裂伸长率与醋酸用量的关系

反应条件: 650 毫升 40% AgClO_4 溶液; 50 毫克 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶于 60 毫升水中, 并在三小时内加入; 乙烯压力为 13 大气压; 20°C

○ = η_{sp}/c ; × = 聚乙烯克数; ● = 断裂伸长率

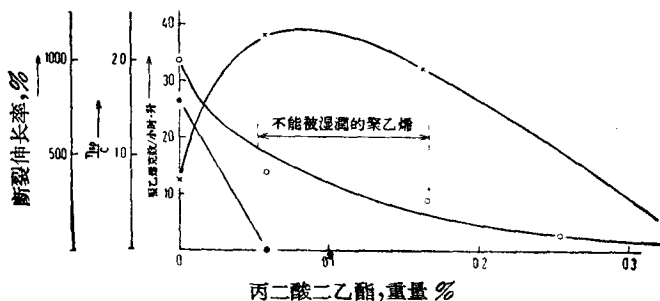


图10 聚合物产量、比浓粘度 η_{sp}/c 和断裂伸长率与丙二酸二乙酯用量的关系

30% AgNO_3 溶液; 乙烯压力为 20 大气压; 30°C

○ = η_{sp}/c ; × = 聚乙烯克数; ● = 断裂伸长率

按图 10 中間部位所示反应条件制得的聚合物,以不能被湿润的形态析出;在乙烯压力为 50 大气压,搅拌强度适当时进行聚合,则所得产物可被銀盐水溶液湿润。聚合过程中加入低级烃类如戊烷和己烷等,则同样可得到不能被湿润的聚乙烯。聚合过程中,乙烯压力为 50 大气压,于水相中通入强烈的乙烯气流可得同样效果。例如,乙烯压力为 9 大气压下,在 AgNO_3 溶液中(銀盐浓度为 20%)用过硫酸钾引发聚合。当搅拌轉速超过每分钟 800 轉时,所得聚合物是疏水物。它的粘度小于用中等搅拌轉速所制得聚合物的粘度。实验条件中排除了氧所引起的影响,所以高轉速下聚合物粘度的下降,是由于未絡合的乙烯进入了反应所引起。而在 30°C 、乙烯压力超过 50 大气压时,各种条件下制得的聚乙烯都是不能被湿润的。

不能被湿润的聚乙烯,其特殊优点是以粉末状沉淀析出,容易同反应介质分离,并且可能是不带杂质的。

(六) 聚合过程中氧的阻聚作用

分子态氧对于乙烯在銀盐水溶液中进行的聚合反应,发生阻聚作用,氧含量较少时,則出現誘導期。乙烯中氧含量增加时,聚乙烯紅外光譜中出現的羰基吸收帶就显著增强。

(七) 共聚反应

研究乙烯同其他不饱和化合物在銀盐水溶液中用游离基引发的共聚反应后,发现当加有大量的第二种组分时,若与顺利进行的乙烯均聚反应相比則并不满意。所說第二种组分,是指丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯。

丙烯同乙烯共聚时,共聚物組成中仅有少量丙烯组分,加有少量丙烯可使乙烯聚合反应受到阻緩,聚合物的收率和 η_{sp}/c 值都比乙烯均聚反应所得的数值为低。单独用丙烯,或用过量丙烯与乙烯混合物,在銀盐水溶液中用游离基引发聚合时,仅能得到油状或半固体状的低分子量产物。

五、聚乙烯的結構研究

(一) 紅外光譜(端基測定)

1) 甲基含量: 通常,每 1000 个碳原子含有 3~12 个甲基。若与