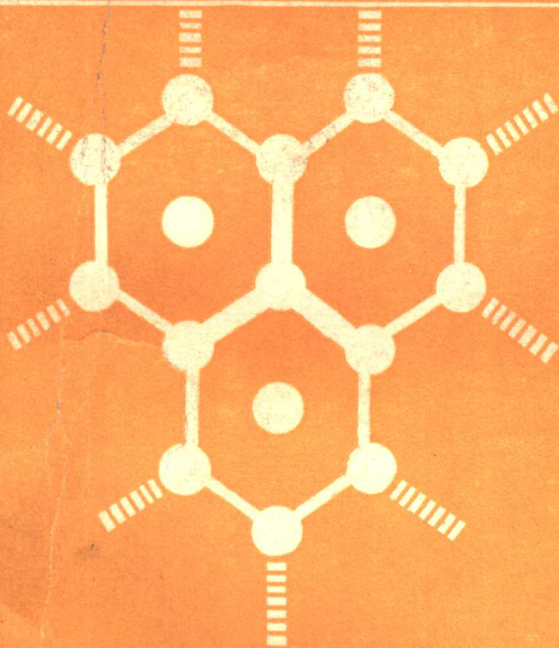


配位聚合

林尚安 于同隐 杨士林 焦书科 等编著

gfz

高分子科技丛书



上海科学技术出版社

高分子科技丛书

配位聚合

林尚安 于同隐 杨士林 焦书科 等 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷十二厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 15.75 字数 417,000

1988年5月第1版 1988年5月第1次印刷

印数 1—2,090

ISBN 7-5323-0845-6/O·104

定价: 6.55元

内 容 提 要

本书共分五章,分别介绍乙烯、丙烯配位聚合;乙烯-丙烯配位共聚;二烯烃、环烯烃配位聚合。各章主要内容是基本概念和基础理论,但也与生产应用的实际紧密结合。强调了配位聚合条件、催化聚合理论等等。本书适合作高等院校高分子专业研究生和高年级学生教学参考书。也可供从事高分子化学与高分子材料科学的研究工作者和生产部门的科技人员参考。

《高分子科技丛书》编辑委员会

主任委员

王葆仁

副主任委员

钱保功

钱宝钧

钱人元

委员

冯新德

何炳林

夏炎

孙君立

林尚安

黄葆同

于同隐

徐 儒

序

高分子科学是近代科学中发展比较迅速的一门综合性学科。随着科学研究和生产的不断发展，高分子科学逐渐形成了四个主要的分支，即高分子化学、高分子物理化学、高分子物理及高分子工艺与应用。主要研究天然高分子(天然橡胶、纤维素)及合成高分子(合成橡胶、塑料、合成纤维)的化学性能结构，物理机械性能，加工成型的技术与理论等。作为高分子化学重要组成部分的功能高分子，是近期国内外研究得最为活跃的领域。

高分子科学在国民经济和科学技术领域中占有极其重要的地位。人们的衣、食、住、行都离不开高分子，就是人们的肌体也是由大量高分子组成的。更重要的是在化工、轻纺、电气、机械、建筑、医疗等各行各业都发挥了它独特的优势。它们在新技术，如航空航天、遥控、电子中作为特种材料，如绝缘隔热等是无可代替的。

只有科学技术迅速发展，才能实现社会主义四个现代化。为了使高分子科学赶上和超过国外的先进水平，适应高等院校的基础理论教学与科研，以及高分子科学研究工作者的需要，我们组织编写了《高分子科技丛书》。

该《丛书》注意理论联系实际，结合教学和科研工作，反映高分子科学的最新成就，以供高等院校有关专业高年级学生、教师、研究生及科研人员参考。

王郁仁

一九八五年一月

前 言

烯烃(包括乙烯、丙烯、丁烯、苯乙烯和双烯烃,如异戊二烯、丁二烯等)是石油化工中的主要原料,它们的配位聚合是用过渡金属元素化合物、有机金属化合物组成的催化体系(齐格勒-纳塔催化剂)进行的。这些催化剂具有立体定向性、能制备出各种规整性链结构的高分子。因此这类配位聚合又称为定向聚合。五十年代初齐格勒-纳塔催化剂及配位聚合的出现开拓了高分子合成的新领域,促进了乙烯低压聚合和丙烯定向聚合工业的建立和发展。在此基础上,七十年代初,工业中出现了高效催化剂,给乙烯的低压聚合工艺带来了一场巨大的变革,大大地降低了聚乙烯生产成本和生产投资。其后又出现了气相聚合工艺,省去了低压聚合时采用的溶剂,进一步降低了生产成本,简化了生产工序。七十年代中期又出现了丙烯聚合高效催化剂和丙烯本体聚合新工艺。这些新型的高效催化剂和聚合工艺的出现推动了聚乙烯和聚丙烯合成工业的迅猛发展。当今聚乙烯和聚丙烯的总产量已占居世界塑料生产的首位,足见其作用的重大。六十年代建立和发展起来的优质橡胶——顺丁橡胶也是采用配位聚合生产的。作为合成橡胶的新秀——乙丙橡胶是乙烯和丙烯配位共聚合反应的产物。异戊二烯配位聚合可生产合成天然橡胶。

由上可见,烯烃的配位聚合和共聚合的研究关系到塑料及合成橡胶工业中重大品种的发展。世界上乙烯、丙烯高效催化剂及配位聚合近十多年来虽然在生产上发展很快,然而基础研究尚感不足。一些基本的问题诸如催化活性中心的结构、定向机理、配位基的影响、助催化剂和载体的作用以及聚合反应机理及影响因素等,到目前仅有定性的描述,亟待深入地研究。这些问题的研究涉及

到聚合理论、金属有机化学、立体化学、络合物化学、过渡元素及稀土化学、催化理论、表面化学和化工原理等领域。因此, 烯烃高效催化配位聚合及共聚理论的深入研究, 不但可以促使生产的进一步发展, 且必将有助于推动上述几个化学领域的研究, 这在学术和理论上是很有意义的。

值得注意的是: 高效催化剂目前国内外仅在乙烯、丙烯聚合中使用, 至于丁二烯聚合及其他二烯烃聚合物和乙丙橡胶的生产至今仍使用常规的催化剂。可以预言, 世界上在不久的将来高效催化剂必将会在这些部门中得到推广应用。因此, 开展二烯烃聚合与共聚和乙丙橡胶的高效催化剂的研究是当务之急。目前配位聚合高效催化剂的配制有使用两种过渡金属化合物的趋势, 例如使用钛-钒, 钛-铬等复合主催化剂。这种复合主催化剂的使用往往能获得特殊的效果。因此, 研究多组份过渡金属化合物或过渡金属与稀土化合物的复合催化剂在烯烃聚合中的协同作用, 将有可能制得催化效率高并且具有立体选择特性的新型高效催化剂。此外, 国外生产的多品种牌号的聚烯烃多属共聚物, 而我国则多半只能生产单一品种的均聚物, 不能满足各个使用部门日益增长的对多品种树脂的要求, 故这方面的研究工作也有待进一步努力。

我国从五十年代末建立低压聚乙烯生产装置以来, 廿多年间在烯烃配位聚合的科研和工业生产方面取得了很大的进展, 目前已初步建立低压聚乙烯、聚丙烯、顺丁橡胶和乙丙橡胶的工业生产基地。乙烯低压聚合高效催化剂在国际上是六十年代末出现的, 而我国则从七十年代初就开展了这方面的研究。至今生产低压聚乙烯的工厂几乎全部都使用了高效催化剂。此外, 乙烯的气相聚合, 丙烯的本体聚合都是七十年代相继出现的新工艺, 而我国则依靠自己的技术力量进行研制并取得一定成效。但是从技术水平来看, 与国际先进水平尚有相当差距。

聚烯烃是涉及塑料、纤维和橡胶三大类合成材料, 它的原料基础是石油化工。目前我国石油化工的发展方兴未艾, 聚烯烃工业将会得到迅速发展。因为它能为国民经济的许多部门提供价廉物

美的材料,包括塑料、纤维、橡胶、各种工交、建筑材料和包装材料等。所以在“四化”建设中占有重要地位。“六五”期间,我国由国外引进了几套 30 万吨规模的石油化工设备,包括年产十万吨级的低压聚乙烯装置和引进高效催化剂,将相继于今后几年内投产。但是我们不能长期停留在依靠引进别人的东西。因此对这方面的研究,包括国外催化剂的消化、创新和赶超的研究工作将是刻不容缓、迫在眉睫的。否则我们将始终仰息于人、不能开创自己的道路。后者的关键之一就在于重视积极进行基础研究工作。

目前我国对高效催化烯烃研究是有一定技术力量的,但和将来的发展要求很不相称。在基础研究方面尚缺乏深入系统的工作,未能全面掌握规律。因此要进一步提高水平,必须组织力量,订好规划,全力开展烯烃高效催化剂及配位聚合和共聚合的基础研究,并培养更多这方面的科学技术干部。

基于上述情况,上海科技出版社建议我们出版这本书,由中山大学、复旦大学、浙江大学、北京化工学院的代表共同研讨分别撰写,并推余担任主编工作。第一章作者为林尚安、卢泽俭,第二章作者为于同隐、李文俊,第三章作者为杨士林、封麟先,第四章作者为焦书科、范治群,第五章作者为焦书科。为保持各章内容的系统性,章与章之间有部分地方会略有重复之处,这是有必要的。各章内容着重基本概念和基础理论的介绍,但也与生产应用的实践紧密结合,以供高等院校高分子专业的教学参考书也可供从事高分子化学与高分子材料科学的研究工作者和生产部门的科技人员参考。愿有关方面同志们多进行学术交流,并希望对书中不足之处给予指正。

林尚安

1985 年 10 月于中山大学

目 录

第一章 乙烯配位聚合	1
第一节 概述	1
第二节 配位聚合催化剂与聚合机理	12
第三节 乙烯配位聚合的影响因素	53
第四节 活性中心浓度的测定方法与聚合反应动力学	84
第五节 聚乙烯的结构、改性、老化及新型乙烯共聚场	103
参考文献	115
第二章 丙烯配位聚合	121
第一节 概述	122
第二节 Ziegler-Natta 催化剂	138
第三节 丙烯配位聚合的催化机理	157
第四节 聚合反应动力学	188
第五节 活性中心浓度的测定	203
第六节 聚丙烯的结构、性能、加工及应用	213
参考文献	220
第三章 乙烯-丙烯配位共聚	226
第一节 概述	226
第二节 乙丙弹性体	228
第三节 乙烯-丙烯嵌段共聚物	274
第四节 乙烯和其它 α -烯烃的共聚	283
第五节 乙烯和极性单体的共聚	289
参考文献	293

第四章 二烯烃配位聚合	297
第一节 概述	297
第二节 二烯烃用 Ziegler-Natta 催化剂聚合	314
第三节 二烯烃用 π -烯丙基型催化剂聚合	372
第四节 二烯烃用锂系催化剂聚合	395
参考文献	421
 第五章 环烯烃配位聚合	 428
第一节 引言	428
第二节 环烯烃单体	429
第三节 环烯烃聚合的可能性和途径	431
第四节 催化剂和聚合反应	435
第五节 配位开环机理	456
第六节 易位反应的应用	467
第七节 聚环烯烃的结构和物性	472
第八节 聚环烯烃弹性体	485
参考文献	488

第一章 乙烯配位聚合

第一节 概 述

1. 聚乙烯的类型与一般制备方法

(1) 聚乙烯的化学结构 聚乙烯是由乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)聚合而成的高分子化合物, 其通式为 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ 。这通式仅表示聚乙烯的基本组成。实际上聚乙烯的化学结构并不是这样简单, 它的分子主链上含有不同程度的甲基支链或较长的烷基支链, 还存在双键。根据双键位置的不同, 又可分为 $\text{ROH}=\text{CH}_2$ 型乙烯基

端基双键、 $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$ 型亚乙烯基双键和 $\text{ROH}=\text{CHR}$ 型次亚乙烯基双键。

生产方法不同, 所得聚乙烯分子支链数目和双键数目都不同。如表 1-1 和表 1-2 的例子。由表 1-1 可知, 高压法聚乙烯(图 1-1)与低、中压法聚乙烯比较, 其支链数目较多, 且还有长

表 1-1 聚乙烯每 1000 个碳原子所含甲基数目^[1, 2]

聚 乙 烯	端 基	纯 甲 基	乙 基	总 计
高压法聚乙烯	4.5	2.5	14	21
低压法聚乙烯	约 2		小于 1	3
中压法聚乙烯	约 1.5		(0.5)	1.5

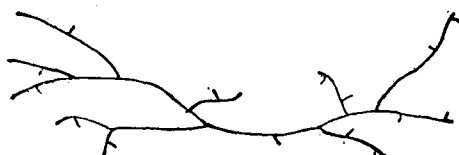


图 1-1 高压法聚乙烯大分子形象

表 1-2 聚乙烯每 1000 个碳原子所含双键数目及类型^[1]

聚 乙 烯	双 键 总 数	其 中 所 占 %		
		$R-CH=CH_2$	$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C-CH_2 \\ \diagdown \\ R \end{array}$	$\begin{array}{cc} R & R \\ & \\ CH & =CH \end{array}$
高压法聚乙烯	0.6	15	68	17
低压法聚乙烯	0.7	45	30	25
中压法聚乙烯	1.5	95	1	4

支链结构,可描绘为树枝状。而低、中压法聚乙烯则为线型结构。

(2) 聚乙烯的类型 如上所述,由于生产方法不同,所得聚乙烯的结构不同,其密度也有差别。高压法聚乙烯的分子支链较多,密度较低;低压法和中压法聚乙烯的分子支链较少,故密度较高。

世界各国通常按聚乙烯的密度(克/厘米³)分类:密度为 0.910~0.925 并用高压法生产的聚乙烯称为低密度聚乙烯;密度为 0.941~0.970 并用低压(或中压)法生产的聚乙烯称为高密度聚乙烯;密度在 0.926~0.940 之间的聚乙烯称为中密度聚乙烯。

聚乙烯以密度分类,是因为高压法低密度聚乙烯与低压法高密度聚乙烯的结构、性能与用途都有所不同。随着聚乙烯制造工业的发展,具有各种性质与用途的聚乙烯新品种不断出现,单以密度区分聚乙烯的类型已不能完全体现聚乙烯的本质了。例如,近年来发展很快的线性低密度聚乙烯,按照习惯分类法,把它归在那一类都不大合适,故把它称作线性低密度聚乙烯(LLDPE)。超高分子量聚乙烯(UHMWPE)与低压高密度聚乙烯相比,其生产方法和密度都相似,但性质差别很大。另外,就生产方法而论,高压法不仅生产低密度聚乙烯,而且可以生产高密度聚乙烯;而低压法不仅生产高密度聚乙烯,也可生产低密度聚乙烯。这些在下面详细论及。

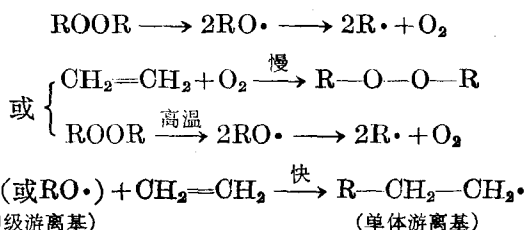
因此,聚乙烯的类型按其结构性能区分,目前至少可分为四大类:低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、超高分子量

聚乙烯(UHMWPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)。

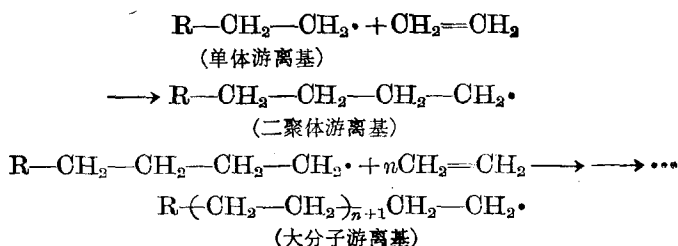
(3) 聚乙烯的制备方法

(i) 高压法: 高压法是工业上生产聚乙烯的第一种方法, 至今仍然是生产低密度聚乙烯的主要方法。该法操作压力在 100~250 兆巴, 反应温度在 150~330°C 之间, 用氧、有机过氧化物或偶氮化合物作引发剂。反应机理为游离基聚合反应。主要经过链引发、链增长、链终止和链转移四个基本步骤。

① 链引发 引发剂本身或乙烯与氧在高温下作用产生初级游离基 R·(或 RO·), 它能与乙烯分子作用, 进行链的引发生成单体游离基,



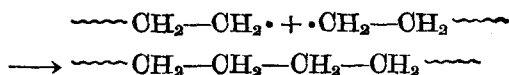
② 链增长 链引发产生的单体游离基具有高度反应活性, 与乙烯作用产生二聚体游离基, 它仍具活性, 便再与乙烯作用。这样反复多次地进行链反应, 便增长为大分子链游离基,



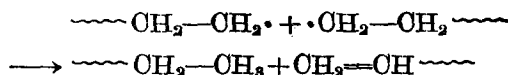
③ 链终止 反应体系中链引发所产生的游离基数目远比乙烯分子的数目为少(因引发剂用量一般不超过 0.05%), 故游离基之间相碰撞机会很小, 这就保证链增长反应是主要的。当增长到一定程度后, 链游离基之间相碰便可能发生链终止反应。按其机

理可分两种, 都叫双基终止:

i 双基结合终止,

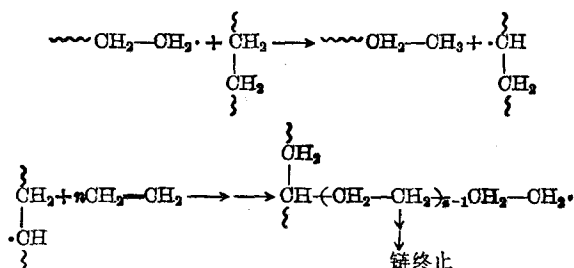


ii 双基歧化终止,

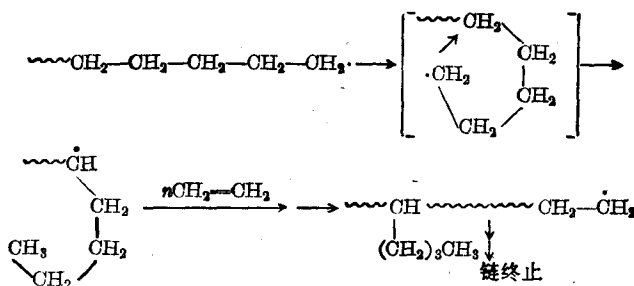


④ 链转移 链转移反应分为向大分子转移、链游离基内转移以及向小分子转移三种方式:

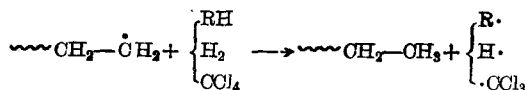
i 向大分子转移, 产生支链大分子,



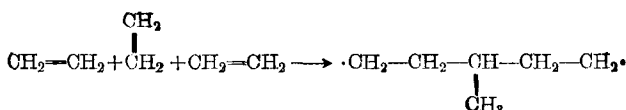
ii 链游离基内转移, 产生短支链大分子,



iii 向小分子转移, 例如向氢、烷烃、卤代烃等小分子转移, 产生无支链大分子,



此外, 乙烯还可能由于以下反应, 生成含有甲基的支链大分子,



由以上链转移反应可知,前两种链转移方式(i和ii)是产生支链的原因。反应温度愈高,支化程度愈大。工业上主要是用氧作催化剂,反应温度须高达200°C,因此用高压法制得的聚乙烯含支链较多,因而其密度最低,约为0.92左右,称为低密度聚乙烯。

在乙烯高压聚合时加入链转移剂,则链转移反应主要按后一种方式(iii)进行,所得聚乙烯的支链数目大为减少,其密度增加。有专利报道,以氢为链转移剂,用量为乙烯体积的0.5~2.5%,可得密度为0.941~0.960的高密度聚乙烯。法国煤管局化学公司用高压法生产高密度聚乙烯已成功,用于3.5万吨/年装置,所得聚乙烯密度为0.936~0.965。

如果用特高压(大于 6.86×10^3 兆巴)并且在低温下聚合,得到几乎是线型结构的聚乙烯产品。

(ii) 低压法和中压法: 乙烯聚合操作压力在2兆巴以下的称为低压法,在2~7兆巴的称为中压法。它们同属于配位聚合机理(将在下一节详细讨论)。所得聚乙烯分子支链少、结晶度高(可达90%)、比重(0.94~0.97),称之为高密度聚乙烯。低压法和中压法是生产高密度聚乙烯广泛使用的方法。

按照聚合反应的实施方法,又可分为溶液聚合、淤浆聚合和气相聚合三类。表1-3列出几种乙烯配位聚合示例。

从表中数据可知,溶液法需要在高温(高于聚乙烯熔点)和中压下进行,以保证产物聚乙烯完全溶解在溶剂中,并使乙烯具有一定的溶解度。相比之下,淤浆法所需聚合温度和压力都较低。因此,就聚合工艺来说,淤浆法较溶液法先进合理。事实上,中压溶液法的创始者美国菲利普(Phillips)石油公司已于1971年改为淤浆法生产。但是溶液法也有其优点,其中之一是能够很容易控制分子量和分子量分布,制备适于注塑用的分子量低、分布窄的聚乙烯,而淤浆法适于生产高分子量聚乙烯,用于挤出和吹塑制品。因

此溶液法至今还在使用。

表 1-3 乙烯配位聚合示例

方法	催 化 剂	反应压力 ($\times 9.8 \times 10^4$ 巴)	反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	聚合方式	催化效率 (克/克)	反应时间 (小时)
菲利普 “溶液法”	$\text{CrO}_3\text{-SiO}_2$ $\text{-Al}_2\text{O}_3$	20~40	125~175	溶液	5千~5万 /Cr	1/4~4
菲利普 “淤浆法”	$\text{CrO}_3\text{-SiO}_2$	20~40	<100	淤浆	50万/Cr	~4
索尔维	$\text{TiX}_n\text{-AlR}_3$ -Mg 盐	20~35 (2~10)	60~90 (80~85)	淤浆	30~60万 /Ti	2.5~3
蒙埃	$\text{TiX}_n\text{-AlR}_3$ -Mg 盐	5~10	80~90	淤浆	15~30万 /Ti	1~2
赫希斯特	$\text{TiX}_n\text{-AlR}_3$ -Mg 盐	3~5	80~85	淤浆	2~7万 /Ti	~7
新三菱 化成	$\text{CrO}_3\text{-有机硅}$ (Al_2O_3) -SiO_2	10~15	75~90	淤浆	10~50万 /Cr	4~6
荷兰国 家矿山	$\text{TiX}_n\text{-AlR}_3$ -有机镁	30~60	180	溶液	5~12万 /Ti	< $\frac{1}{6}$
联合碳 化物	有机铬 $\text{-AlR}_3\text{-SiO}_2$	7~20	85~100	气相	60万/Cr	6
齐格勒	$\text{TiX}_n\text{-AlR}_3$	1~10	50~90	淤浆	3千~2万 /Ti	~2
阿莫科	$\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	60~70	230~270	溶液	4万/Mo	5~6

与溶液法和淤浆法不同,气相法不用溶剂,完全革除了后处理工序,工艺更为先进,获得较好的评价,为发展较快的一种聚合方法。但它的气体循环量大、压缩能耗大、费用高,而且变换品种的灵活性也不如液相法。如菲利普公司液相法可生产 25~29 个品种,而联合碳化物公司(UCC)只能生产 10 个牌号。因此,HDPE 生产的焦点是气相法与液相法竞争。

低压法生产 HDPE,通常用氢作分子量调节剂,以制备具有一定熔融指数产品。如果不用氢调节分子量,采用高效催化剂可制得超高分子量聚乙烯。

(iii) 线性低密度聚乙烯(LLDPE)的制备方法:美国联碳(UC)和道(Dow)化学公司开展的低压低密度聚乙烯(即线性低密度聚乙烯)是一项技术性突破。与高压法相比,它节能 75%,

成本可降低 6%，同一套设备可生产 LLDPE 又可生产 HDPE，故它发展很快。1982 年美国低密度聚乙烯的 25% 已由低压法生产。

LLDPE 主要用低压配位聚合法生产。在乙烯聚合中加入不同比例的 α -烯烃共聚单体，可制得不同密度的产物。下面是几个公司的生产示例：

生产厂家	聚合方法	共聚烯烃
Du Pont	溶液法	C ₅ 及以上
Union Carbide	气相法	丁烯
Dow	溶液法	辛烯或 C ₇ ~C ₁₀

2. 聚乙烯的性质与用途

聚乙烯具有卓越的电绝缘性、优良的耐寒性和耐化学腐蚀性以及很低的吸水性等一系列优异的性能(见表 1-4)，在国民经济中获得广泛的应用。农业、化工、轻工、纺织、机械、国防、医药、交通等各个领域都使用聚乙烯制品。主要成品有：电线电缆绝缘层、薄膜、管材、板材、中空制品、注射成型制品、滚塑成型制品、单线、涂布和涂层等。

聚乙烯的物理机械性质主要由其结构、结晶度、分子量和分子量分布决定。一般规律为，当聚乙烯的结晶度增加时，其熔点、屈服强度、弹性模量、硬度和劲度等都有所提高，耐断裂伸长率与透气率等则下降。当分子量提高时，聚乙烯的断裂强度、硬度、韧性、耐磨性、耐长期负荷变形性、耐老化和耐化学药品稳定性、耐低温脆折性、熔融粘度、缺口抗冲击强度和抗环绕应力破裂等都有所提高，耐断裂伸长率则下降，容易形成表面龟裂。

加工时选择适当的熔融指数非常重要。注塑品要求树脂熔融指数要高，而分子量分布要窄，长支链度相当小，以便提高制品的机械性能。吹塑成型的大容器，则要求熔融指数低，分子量分布要宽些，以便使流动性好和表面光滑。

分子量分布对树脂质量关系极大。分子量分布窄，对抗冲击强度、耐低温脆折性有所提高，而耐长期荷载变形性则下降，容易