

聚丁烯-1的制备和性质

[美] I.D. 鲁 宾 著

燃料化学工业出版社

聚丁烯-1的制备和性质

I. D. 鲁宾 著

天津市合成材料工业研究所 译

燃料化学工业出版社

全书共分八章。第一章为聚丁烯-1 单体的来源及制备方法；第二章为聚合反应机理及聚合反应，其中包括齐格勒-纳塔聚合反应及其它聚合反应，催化体系的研究，各种催化剂组份的选用(二组份及三组份)及对聚合反应的影响；第三章为聚丁烯-1 晶体结构的转变，其中包括多晶型物的制取和鉴别，由晶型 I 到晶型 II 的转变，其它类型结构转化作用，多晶型物的相对稳定；第四章为无定型相中的转化；第五章为溶液性质；第六章为机械性能；第七章为聚丁烯-1 的过氧化、卤化、卤磺化反应，交联及降解；第八章为丁烯-1 的共聚物，包括与各种烃类的共聚物及其它类型共聚反应，嵌段共聚物和接枝共聚物。

本书系由天津市合成材料工业研究所译，徐俊培同志审校。可供科研及生产单位技术人员参考。

I. D. Rubin

POLY(1-BUTENE)

—its preparation and properties

GORDON AND BREACH Science Publishers

(New York·1968)

聚丁烯-1 的制备和性质

天津市合成材料工业研究所 译

*

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路 16 号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 787×1092¹/₃₂ 印张 3¹/₂

字数 74 千字 印数 1—6,200

1974 年 10 月第 1 版 1974 年 10 月第 1 次印刷

书号 15063·2124(化-197) 定价 0.30 元

毛主席语录

一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸取其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

FC02/10

译 者 的 话

聚丁烯-1是一种新型的聚烯烃树脂。它除了具有与聚乙烯和聚丙烯类似的物理化学性能外，最突出的一点是其耐蠕变性和耐环境应力开裂性能特别优良。

聚丁烯-1在国外研制了很长一段时间，目前西德的Hüels公司等已有万吨规模的生产。

在毛主席的“自力更生”和“工业学大庆”的方针指引下，我国石油工业迅速发展，石油化工的原料日趋增多。在这一形势下，我国聚丁烯-1的研究和利用也正在进行，为了把有关聚丁烯-1的国外情况作一介绍，我们翻译了这本书。虽然篇幅较短，但是较全面地概述了聚丁烯-1树脂的单体、聚合及其性能。希望本书能对大家了解聚丁烯-1有所帮助。

本书由张琪同志译出，后经我所有关同志进行审改。由于我们的水平有限，难免有谬误之处，敬希读者批评指正。

目 录

译者的话

第一章 单体	1
第二章 聚合反应	8
一、引言	8
二、齐格勒-纳塔聚合反应	10
引发剂和聚合过程	10
聚合反应中各种可变因素的影响	15
三组份催化剂体系	19
反应机理的探讨	25
三、其它聚合反应	31
第三章 晶体的结构和转变	39
一、多晶型物的制取和鉴别	39
二、由晶型 II 到晶型 I 的转变	45
三、其它类型的结晶转化作用	49
四、多晶型物的相对稳定性	53
第四章 无定形相中的转化	58
第五章 溶液性质	65
第六章 机械性能	75
第七章 聚丁烯-1 的反应	81
一、过氧化、卤化和卤磺化反应	81
二、交联和降解	87
第八章 丁烯-1 的共聚物	92
一、统计共聚物	92
二、嵌段共聚物和接枝共聚物	100

第一章 单 体

聚丁烯-1 通常由丁烯-1 合成而得,但也可以由顺式或反式丁烯-2 来直接制取。本章的目的是介绍这些单体的一些基础知识,并就其一切可能有助于聚合反应研究工作的性能作一扼要的评述。

丁烯的主要来源是石油工业。当尚未从原油或天然气中获得丁烯时,它们则是催化裂化和热裂化过程的重要副产物。其它一些可行的丁烯单体的工业制法有:丁烷催化脱氢、乙烯二聚和丁醇的脱水。长期以来使用得最普遍的裂化催化剂是硅铝胶和活性粘土^[1];现在这些催化剂已为沸石所代替^[2]。丁烷能够在与氧化铝混合的三氧化二铬上进行脱氢^[3]。适用于乙烯二聚的催化剂由钴-炭混合物所组成,其产物得率高,并且不会生成异丁烯^[4]。

由裂化过程和乙烯二聚方法所产生的 C_4 烃可通过分馏从产物的混合物中分离出来。如有异丁烯生成,则由硫酸吸收全部除去。用分馏可使丁烯-2 从丁烯-1 中分离出来,然后用含水糠醛、丙酮或乙腈萃取蒸馏法从丁烯中除去存在于分馏混合物中的饱和烃类^[5]。有大量能影响各种烃类相对挥发度的溶剂存在时,饱和 C_4 烃将从塔顶蒸出,而丁烯则留在底部溶剂中。最近出现了一种利用萃取蒸馏从 C_4 烃馏份中直接制取丁烯-1 的工艺^[6]。由于丁烯-1 在特定条件下能与硝酸银生成络合物,而丁烯-2 则不能与硝酸银发生作用,从而把丁烯-1 与丁烯-2 分离开来^[7]。通过顺式化合物在分子筛上的选择吸附也可以分离异构体丁烯-2^[8]。采用色层分离技术

可容易地使丁烯的所有异构物进行小规模的分[8~10]。

丁烯的三种异构体在室温和常压下都是无色气体。虽然丁烯在中等浓度时没有毒性,但是在浓度较高时,却具有麻醉和窒息作用。丁烯没有腐蚀性。处理丁烯的最大危险性主要在于它们极为易燃。表 1-1 是丁烯的某些比较重要的物理常数。其蒸气压与温度的关系示于图 1-1 和图 1-2。由参考文献 11~13 中还可以得到有关丁烯-1 的其它数据。

表 1-1 丁烯的物理常数

	丁烯-1	顺式丁烯-2	反式丁烯-2
冰点(°C)	-185.35	-138.9	-105.55
沸点(°C)	-6.3	3.72	0.89
比重(d_4^{25})	0.5888	0.6154	0.6154
临界温度(°C)	146.4	160.0	155.0
临界压力(大气压)	39.7	41.5	40.5
临界密度(克/厘米 ³)	0.234	0.239	0.238
沸点时的汽化热(卡/克)	93.36	99.46	96.94
熔化热(卡/克)	16.40	31.14	41.56
折射指数, n_D^{20}	1.3777	—	—

丁烯-1 的主要杂质是其它的烃类。人们可以通过若干方法来鉴定这些杂质并测定它们的浓度。Stanerson 和 Levin 利用在冰醋酸中的溴化作用来测定 $C_3=C_5$ 中含有的乙烯和链烷烃^[14]。在仪器分析中,气体色谱法大概是目前所采用的一种最简单和最精确的方法。这种方法已被普遍用来分析含有丁烯异构体的复杂烃类混合物,并且适于鉴定微量(ppm 范围内)的物质^[9,15~18]。红外光谱法^[19~24]和质谱法^[24~27]虽然精确度较差,但仍可采用。Perry 和 Bain^[22]以及 Brattain 等人^[23]都曾描述过由丁烯-1、顺式和反式丁烯-2、异丁烯、丁烷和异丁烷组成的混合物的红外分析方法。质谱法通常可以用

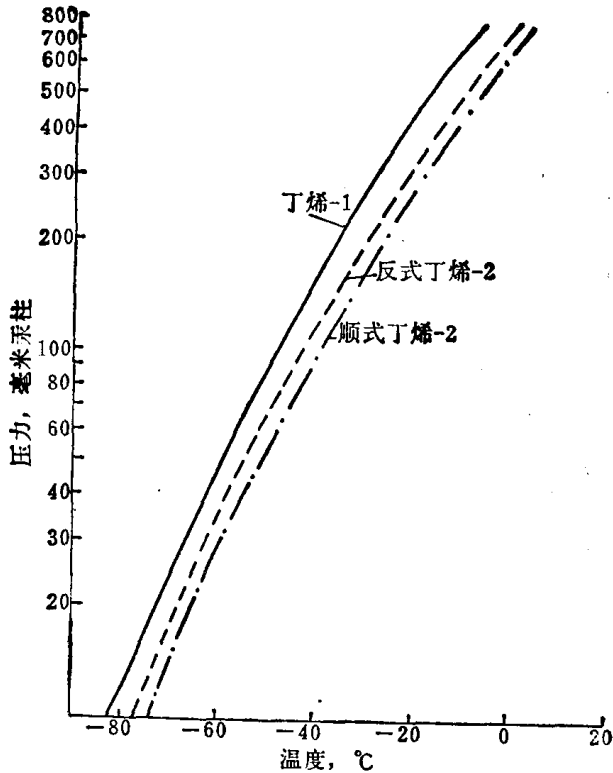


图 1-1 丁烯在温度低于它们正常沸点时的蒸气压

来测定存在于烃类混合物中浓度按体积计低至 0.1% 的各种组份。质谱法与红外光谱法结合使用能够提高质谱法测定的精确度^[26,27]。采用这些技术所得到的数据的精确度为 0.5~1.0%。

烃类以外的杂质,最宜于用气体色谱法来测定。据报导, Zimina 等人提出了一种测定微量氧、氮、一氧化碳和二氧化碳的方法^[28]。Nodop^[29]介绍了一种测定以乙烯为主兼含有某些饱和的和不饱和的 C_3-C_4 烃类混合物中含量为 ppm 级的

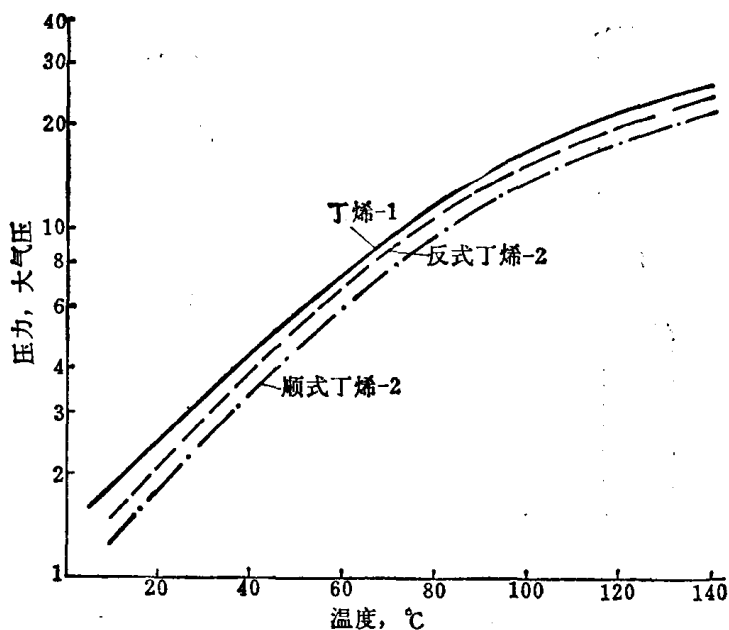


图 1-2 丁烯在温度高于它们正常沸点时的蒸气压

氧、氮、一氧化碳、二氧化碳、氢和甲烷的方法。这一方法似乎也可用于测定以丁烯为主要组份的混合物。光谱法可用来分析含丁烯的复杂的烃类混合物，其中杂质为氢、氮、氧、二氧化碳和水^[30]（它们的浓度按体积计分别约为 0.01~12% 不等）。基于极谱法和磁感应法测定气体中痕量氧的仪器市场上已有供应。表 1-2 所列的是一种含 98% 丁烯-1 的市售试

表 1-2 丁烯-1 的组成^[31]

丁烯-1.....98%	氧.....1ppm
丁烷.....0.6%	二氧化碳.....10ppm
丁烯-2.....0.8%	一氧化碳.....5ppm
异丁烯.....0.6%	水.....20ppm
乙炔和二烯烃.....5ppm	硫.....5ppm

样的分析结果。

进行聚合反应之前，往往需要除掉存在于单体中的某些杂质。水、甲醇、二氧化碳和 C_2-C_3 烃类等可以由 4A 型分子筛吸附除去^[32]。那些能与催化剂反应从而妨碍聚合作用的化合物，可以通过使单体鼓泡经过烷基铝的烷烃溶液加以除去。此外，由于丁烯的挥发性较大，利用这一点，可使各种低沸点烃类及大多数的非烃类杂质与丁烯分离，单体中的水分可使用普通的干燥剂加以除去。

在丁烯的许多反应中，异构化可能使人们最感兴趣。异构化不仅与阳离子诱导的聚合反应同时发生，而且它在络合有机金属催化剂所引发的许多反应中都起着重要的作用。因为在有酸性或碱性催化剂存在下，丁烯都非常容易异构化，所以可以想象到，在单体进行色层分离和提纯的过程中会发生一些异构化作用。中等温度有利于涉及双键位移的异构化；而在 $250^{\circ}C$ 以上，则以主链重排为主。能够促进丁烯异构化的物质特别多。一些具有代表性的催化剂是：载在氧化铝上的钴^[33]、硅胶^[34]、活性粘土^[34]、无水硫酸铝^[34]、载在浮石上的磷酸^[34]、用硫酸浸渍的二氧化硅^[35]、硅铝胶土^[36]、钠^[37]、蒽基钠、碳酸钠^[37]、叔丁醇钾^[38]和三氯化铬—三乙基铝^[39]。

参 考 文 献

1. A. G. Oblad, T. H. Milliken and G. A. Mills in *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, vol. 2, Eds., B. T. Brooks, S. S. Kurz, Jr., C. E. Boord and L. Schmerling, Reinhold, New York, N.Y., 1955
2. W. A. Bailey, Jr. and N. L. Morse, *Oil and Gas J.*, **64** (11), 110 (1966)
3. K. Kearby in *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, vol. 2, Eds., B. T. Brooks, S. S. Kurz, Jr., C. E. Boord and L. Schmerling, Reinhold, New York, N.Y., 1955
4. H. A. Cheney, S. H. McAllister, E. B. Fountain, J. Anderson and W. H. Peterson, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2580 (1950)
5. R. E. Kirk and D. F. Othmer, Eds., *Encyclopedia of Chemical Tech-*

- nology, 2nd Ed., vol. 3, Interscience Publishers, New York, N.Y., p. 833
6. H. A. Clay, U.S. Patent 3,235,741, Phillips Petroleum Co., February 15, 1965
 7. A. W. Francis, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3709 (1951)
 8. T. A. McKenna, Jr. and J. A. Idleman, *Anal. Chem.*, **31**, 2000 (1959)
 9. G. G. Devyatikh, A. D. Zorin, A. E. Ezheleva, N. T. Karabanov, V. Ya. Dudorov and N. D. Demina, *Razdelenie i Analiz. Uglevodorodnykh Gazov, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Neftekhim. Sinteza, Sb. Statei*, 1963, 162; *C.A.*, **61**, 2877f (1964)
 10. C. E. Higgins and W. H. Baldwin, *Anal. Chem.*, **36**, 473 (1964)
 11. J. E. Kilpatrick and K. S. Pitzer, *J. Res. NBS*, **37**, 163 (1946)
 12. L. Guttman and K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 324 (1945)
 13. P. F. Wacker, R. K. Cheney and R. Scott, *J. Res. NBS*, **38**, 651 (1947)
 14. B. R. Stanerson and H. Levin, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **14**, 782 (1942)
 15. A. G. Polgar, J. J. Holst and S. Groennings, *Anal. Chem.*, **34**, 1226 (1962)
 16. G. R. List, R. L. Hoffman and C. D. Evans, *J. Am. Oil Chemists Soc.*, **42**, 1058 (1965)
 17. E. M. Fredericks and F. R. Brooks, *Anal. Chem.*, **28**, 297 (1956)
 18. E. S. Jacobs, *Am. Chem. Soc. Div. Petroleum Chem. Preprints*, **10**, #2, B65 (1965)
 19. R. M. Guedin, M. C. Harvey and R. C. Wilkerson, *Anal. Chem.*, **30**, 155 (1958)
 20. L. R. Kiley, *Anal. Chem.*, **30**, 155 (1958)
 21. R. M. Guedin, M. C. Harvey and R. C. Wilkerson, *Anal. Chem.*, **30**, 454 (1958)
 22. J. A. Perry and G. H. Bain, *Anal. Chem.*, **29**, 1123 (1957)
 23. R. R. Brattain, R. S. Rasmussen and A. M. Cravath, *J. Appl. Phys.*, **14**, 418 (1943)
 24. C. E. Starr, Jr. and T. Lane, *Anal. Chem.*, **21**, 572 (1949)
 25. A. K. Brewer and V. H. Dibeler, *J. Res. NBS*, **35**, 125 (1945)
 26. D. Milsom, W. R. Jacoby and A. R. Rescorla, *Anal. Chem.*, **21**, 547 (1949)
 27. M. J. O'Neal, Jr., *Anal. Chem.*, **22**, 991 (1950)
 28. K. I. Zimina, A. A. Polyakova and R. A. Khmel'nitskii, *Razdelenie i Analiz. Uglevodorodnykh Gazov, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Neftekhim. Sinteza, Sb. Statei*, 1963, 214; *C.A.*, **61**, 2878a (1964)
 29. G. Nodop, *Z. Anal. Chem.*, **164**, 121 (1958)
 30. J. van Katwijk, *Z. Anal. Chem.*, **164**, 73 (1958)
 31. M. Sittig, *Petrol. Refiner*, **39** (11), 162 (1960)
 32. G. J. Griesmer, R. A. Jones and H. Lautensack, *Chem. Eng. Progress Symposium Series*, **55** (24), 45 (1959)
 33. J. J. Phillipson and P. B. Wells, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 222
 34. V. Zbarkova and B. Moldavsky, *J. Gen. Chem. S.S.S.R.*, **17**, 1268 (1947)
 35. W. A. Schulze and J. C. Hillyer, U.S. Patent 2,386,983, Phillips Petroleum

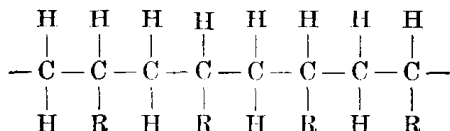
Co., October 16, 1945.

36. H. R. Gerberich and W. Keith Hall, *J. Catalysis*, **5**, 99 (1966)
37. W. O. Haag and H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 387, (1960)
38. A. Schriesheim, J. E. Hofmann and C. A. Rowe, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3731 (1961)
39. E. L. Erasova, B. A. Krentsel, N. A. Pokatilo and A. V. Topchev, *Vysokomolekul. Soedin.*, **4**, 1796 (1962)

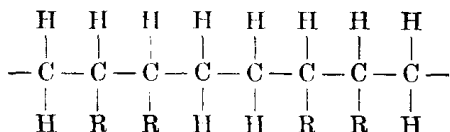
第二章 聚合反应

一、引言

在 1955 年, 齐格勒等人^[1]发表了一种在低温低压下将乙烯转化为高线型聚合物的方法。接着, 纳塔^[2-4]发现, 采用类似齐格勒所用的络合有机金属化合物还可以制备高结晶度高分子量的聚 α -烯烃。人们几乎立刻就了解到这些材料的高结晶度是由于取代基沿着主链作有次序的排列的结果。

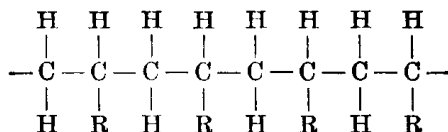


头-尾联接结构

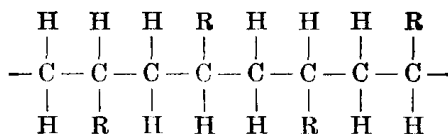


头-头联接、尾-尾联接结构

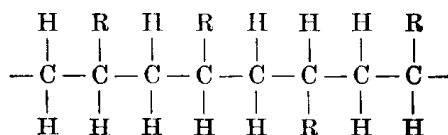
对于单基取代的线型聚烯烃(如聚丙烯或聚丁烯-1)的构型, 显然首先考虑链中的链节或为头-尾联接或为头-头与尾-尾联接。在以头-尾顺序组成的链上, 如果取代基作有规则排列时, 将得到具有等规或间规结构的聚合物; 而任意排列时, 则形成无规聚合物。当链节在一个平面内以曲折形态延伸时, 如果所有的取代基都在链的一侧, 则聚合物是等规的; 当取代基在链的两侧交错排列时, 则聚合物是间规的。



等规链



间规链



无规链

当然实际上不可能制备出一种链中所有的链节都是以等规或间规顺序排列的聚烯烃。而我们提到等规或间规材料时，仅仅是指其中大多数重复单位是以那种特定方式排列的聚合物而言。

在纳塔发现立体定向聚合反应之前，人们只知道无规聚丁烯-1。低分子量的无规聚丁烯-1是一种粘稠的油状物，随着分子量的提高，聚合物便成为橡胶状材料。使用普通的阳离子和游离基引发剂只能得到无定形的无规聚合物。

虽然有人已经制出了间规的聚丙烯^[5~7]，但是迄今还没有人能够成功地直接合成出间规的聚丁烯-1。人们由间规聚丁二烯-1,2氢化制得了具有这种构型的聚丁烯-1。与等规的材料不同，这种间规聚合物是无定形的。

至今尚未有过关于头—头、尾—尾联接的聚丁烯-1的报导。但是由纳塔等人^[8~10]成功地合成了头—头、尾—尾联接的聚丙烯这一事实，可以断定制备具有这种排列方式的聚丁

烯-1 是可能的。这一点已由采用立体定向引发剂使乙烯与丁烯-2 进行共聚而得到了证实。

到目前为止所制备的丁烯-1 聚合物可相当准确地描述为: 分子链基本上是线型的, 其中的链节以头—尾相联接, 这些链节可能全部按无规次序排列, 也可能部分链节以一定的顺序并入到大分子之中。目前还不知道是否所有链节都彼此是头—尾联接。然而可以想象到少数链节是以头—头、尾—尾方式联接的, 但是, 这一方面至今未见有明确的结论。

二、齐格勒-纳塔聚合反应

引发剂和聚合过程

齐格勒和纳塔最初的发现引起了许多与此紧密相关的引发剂体系的迅速发展。其中大多数是以周期表 I 到 III 族的金属化合物同 IV 到 VII 族过渡金属的衍生物组成的络合物为基础的。这些催化剂有各种各样的名称, 为了统一起见, 将它们统称为齐格勒-纳塔引发剂。已研究过的可作为齐格勒-纳塔催化剂使用的化合物种类的总数多的惊人, 只要稍一翻阅文献, 就足以使任何人相信这一点。

在丁烯-1 的聚合反应中最常用的过渡金属化合物是钛和钒的化合物。其中尤以卤化物为最常用; 有时也使用它们的烷氧基和卤氧化衍生物。在周期表的前三族金属中, 铝是最重要的一种金属。其典型的化合物包括三烷基化合物和各种烷基卤化物。应该指出, 助催化剂并不一定非要以 I 到 III 族的金属为基础不可。例如 Tajima 和 Yugichi^[11] 就曾成功地采用由过渡金属卤化物与羧酸酯、酰氯或醛类组成的络合物来引发 α -烯烃使其聚合。但是采用这种催化体系制备的聚丁烯的得率和立体定向度都非常低。

在这本简单的调查文献中，我们不可能分别讨论这么多能够引发丁烯-1 聚合反应的催化体系。表 2-1 搜集了一些典型的两组份体系催化剂。表 2-5 中列举了一些含有三组份的引发剂，对于这类三组份催化体系将在本章末再进行讨论。表中的实例选自专利文献，它们明显地反映出了在合成性能极不相同的聚丁烯中被认为有效的那些催化剂类型。

引发丁烯-1 聚合的催化体系，与那些能使丙烯聚合成为具有等规排列结构的各种性能的聚合物时所用的催化体系大体相同。但是那些对于乙烯聚合有效的引发剂就未必都适用于丁烯-1，这方面的典型例子是二氯双茂基钛与烷基铝衍生物的可溶性络合物。这些化合物很容易使乙烯聚合，但是却不能聚合高级 α -烯烃^[12,13]。同样，可用来引发乙烯聚合的 CrCl_3 与 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 的混合物会使大多数丁烯-1 单体转化成为顺式和反式丁烯-2；于 $30\sim 80^\circ\text{C}$ 之间进行聚合反应时，仅仅生成5%的聚合物^[14]。

用齐格勒-纳塔催化剂来使丁烯-1 聚合的方法与聚合其它烯烃的方法相同。反应一般是在惰性的烃类溶剂中，在常压或接近于常压下进行的。比较常用的聚合介质有正庚烷、正辛烷、环己烷、石蜡油、石油醚和苯。为了获得最高的得率，烷基金属用量与过渡金属化合物用量的比例应该大于1，克分子比通常为5:1到2:1。虽然也曾有人使用过较低或较高的聚合温度，但一般应在 $20\sim 100^\circ\text{C}$ 范围内。在反应终点，向反应器中加入醇或醇-盐酸的混合物以使催化剂失去活性。水也能够使催化剂失去活性，因此所有物料都必须严格地进行干燥。此外，因为氧也同样会干扰聚合反应，所以还必须注意控制氧的含量。在实验室中，聚合反应可以方便地在瓶子、三口烧瓶或小型耐压瓶(Pressure bombs)中进行。在表 2-1