



谁最先合成了高密度聚乙烯

——兼谈科技史实在高分子化学教学中的作用

李延报*

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要:高密度聚乙烯(HDPE)的合成成为高分子合成提供了一种全新的配位聚合机理。一般认为,Ziegler 在 1953 年最先合成了 HDPE,而历史事实是却并非如此。本文基于历史事实给出了谁最先合成了 HDPE 的答案,并调研了现有国内外高分子化学教科书中关于 HDPE 合成技术的描述,发现多数教材没有如实记录真实情况,忽略了其他人(尤其是 Hogan 和 Banks 等人)对合成 HDPE 的贡献。最后,讨论了科技史实在高分子化学教学中具有促进学生理解基本概念、培养创新思想和激发学习热情等作用。

关键词:高密度聚乙烯;科技史实;高分子化学;课程教学

自 1939 年英国帝国化学公司(ICI)合成了低密度聚乙烯以来,聚乙烯已经成为产量最大的通用高分子材料。20 世纪 50 年代,由三个研究小组分别利用不同催化剂独立合成出了高密度聚乙烯(HDPE)。目前,用于合成 HDPE 的催化剂主要分为 3 类,分别为 Ziegler-Natta(Z-N)催化剂、铬系菲利普(Phillips)催化剂和茂金属催化剂。其中,使用最广泛的是铬系菲利普催化剂和 Z-N 催化剂,由铬系菲利普催化剂生产的 HDPE 占其世界总产量的 40%以上^[1]。

HDPE 的合成(其独特的催化体系)为高分子合成提供了一种全新的聚合机理——配位聚合。通过配位聚合可以合成聚乙烯、聚丙烯(PP)、聚丁二烯等聚烯烃,丰富了高分子材料的种类,使丙烯等无法通过自由基和离子聚合的单体实现聚合。由此可见,聚乙烯的合成在分子合成化学中具有十分重要的地位。在分子化学课程中乙烯的聚合涉及自由基聚合和配位聚合等聚合机理,它非常适合作为分子合成案例来讲授聚合反应,也是一个通过分子结构设计调控材料性能的理想实例,能体现出高分子材料不同于小分子材料的分子结构可设计特性。

何平笙等认为,教学是需要研究的^[2]。我们在讲授分子化学课程时发现将分子学科的发展简史(特别是分子科学家的传奇故事和科学贡献)融入课堂教学中,有助于初学者学习分子专业课程,也有助于激发初学者的学习热情。因此,我们将分子学科发展的科技史实引入分子化学课程的教学过程中,以 HDPE 的发现过程为例,探讨科技史实在课堂教学中的作用。

1 谁最先合成了高密度聚乙烯

表 1 给出了 20 世纪 50 年代三个研究小组利用不同催化剂独立合成 HDPE 的情况。从时间上看,Zletz 在 1950 年下半年率先合成出了密度为 $0.96\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的 HDPE。但是,该聚合体系于 1961 年在日本建立过一个商业化项目后,由于公司的管理问题而被终止,现在已经被废弃^[3]。接着,Hogan 和 Banks 在 1951 年 6 月发现,利用 Cr/SiO_2 体系可以催化乙烯聚合获得 HDPE,后来又发现该体系还可以催化丙烯

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.12.012

收稿:2019-05-05;修回:2019-11-12;

基金项目:江苏高校品牌专业建设工程资助项目(PPZY2015B128);

* 通讯联系人:李延报,男,博士,副教授,主讲《分子化学》、《分子材料基础》等课程。E-mail: lyabao@163.com, ybli@njtech.edu.cn.

聚合制得 PP^[3]。最为著名的是,Ziegler 在 1953 年 10 月利用四氯化钛/三乙基铝催化体系合成出了 HDPE,并获得了巨大商业成功^[3]。这使他在 1963 年和 Natta 一起获得了诺贝尔化学奖。

表 1 20 世纪 50 年代独立合成 HDPE 的三个催化体系^[3,4]
Table 1 Discovery of HDPE in early 1950s^[3,4]

序号	催化体系	时间	研究者	公司	专利 申请日	密度/ (g·cm ⁻³)	商业化 时间	现状
1	Mo/Al ₂ O ₃	1950 下半年	A. Zletz	Standard Oil of Indiana	1951. 4. 28	0. 96	1961	被废弃
2	Cr/SiO ₂	1951. 6	J. P. Hogan R. L. Banks	Phillips Petroleum Company	1953. 1. 27	0. 95~0. 97	1954	占 40~50% 份额
3	TiCl ₄ +Al(Et) ₃	1953. 10	K. Ziegler	Max-Planck Institute	1953. 10. 17	0. 94	1956	占近一半份额

由上述可知,从时间上看,Zletz 最早合成 HDPE,然而却没有获得商业成功;从工业化角度看,Hogan 和 Banks 开发的铬系菲利普催化剂是最早实现商业化的;从学术影响和商业化角度看,Ziegler 开发的 Ziegler-Natta 催化体系无疑是最成功的。在相当长时间内,人们认为 HDPE 是最先由 Ziegler 合成的。虽然 Hogan 和 Banks 没有获得诺贝尔化学奖,但是他们在 1987 年获得了美国化学工业协会[Society of Chemical Industry (American Section)]颁发的 Perkin 奖章(见图 1a,诺贝尔化学奖获得者 Paul J Flory 和美国著名高分子教育家 Herman F Mark 分别在 1977 年和 1980 年获得该奖章)以表彰他们在高分子合成方面的贡献。美国邮政总局(USPS)曾以他们的肖像为背景发行了”塑料先驱”的主题邮票(见图 1b)。1999 年 11 月 12 日,美国化学会向 Hogan 和 Banks 合成 HDPE 和 PP 的实验研究大楼授予化学史里程碑(National Historic Chemical Landmark)牌匾(见图 2,高分子之父、诺贝尔化学奖获得者 Staudinger 在德国的工作场所也获得此牌匾),以彰显他们发现 PP 和开发 HDPE 的贡献。自此开始,他们的贡献在学术界和工业界受到愈来愈多的关注。



图 1 (a) Hogan 和 Banks 于 1987 年获得美国化学工业协会颁发的 Perkin 奖章^[5],
(b) 美国邮政总局以 Hogan 和 Banks 肖像为背景发行的”塑料先驱”主题邮票^[6]
Figure 1 (a) Hogan and Banks receiving the Perkin Medal in 1987 ^[5],
(b) US postal service stamp commemorating Banks and Hogan ^[6]

2 教材中关于 HDPE 合成的描述

教材是大学专业教育的基石,是初学者最先接触到的学习材料,对学生和从业人员的影响至关重要。HDPE 的合成技术对高分子材料的合成和高分子学科的发展均具有重要影响。上述 HDPE 的催化体系可以拓展至其它 α -烯烃(尤其是丙烯)的配位聚合。因此,国内外出版的各类高分子化学教材均涉及到 HDPE 的合成。表 2 给出了国内外经典高分子化学教材中对合成 HDPE 的催化体系的描述。由表 2 可

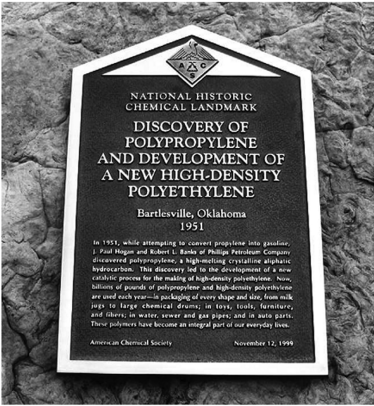


图 2 Hogan 和 Banks 合成 HDPE 和 PP 的研究大楼里悬挂的美国化学会颁发的国家化学史里程碑照片^[3]
Figure 2 Plaque from the American Chemical Society designating the small research building in which the chromium catalyst discovery took place as a National Historic Chemical Landmark^[3]

表 2 国内外经典教材中关于 HDPE 发明者的描述
Table 2 HDPE inventors described in the classical textbooks

序号	作者	教材名称	出版时间	HDPE 发明者	备注
1	C. E. Carraher, Jr.	<i>Introduction to Polymer Chemistry</i> , 4 th Edition	2017	Hogan and Banks	简述了发明过程和 PP 专利权的归属争议
2	C. E. Carraher, Jr.	<i>Carraher's Polymer Chemistry</i> , 10 th Edition	2018	Hogan and Banks	简述了发明过程和 PP 专利权的归属争议
3	F. Rodriguez C. Cohen C. K. Ober L. A. Archer	<i>Principles of Polymer Systems</i> , 6 th Edition	2015	Hogan and Banks	简述了 PP 专利权的归属
4	George Odian	<i>Principles of Polymerization</i> , 4 th Edition	2004	Ziegler	未提及 Hogan、Banks 和菲利普催化体系
5	M. P. Stevens	<i>Polymer Chemistry: An Introduction</i> , 3 rd Edition	1998	Ziegler	未提及 Hogan、Banks 和菲利普催化体系
6	H. R. Allcock F. W. Lampe J. E. Mark	<i>Contemporary Polymer Chemistry</i> , 3 rd Edition	2003	Ziegler	未提及 Hogan、Banks 和菲利普催化体系
7	张兴英,程珏,赵京波,鲁建民	高分子化学,第二版	2012	Ziegler	未提及 Hogan、Banks 和菲利普催化体系
8	潘祖仁	高分子化学,第五版	2011	Ziegler	未提及 Hogan、Banks 和菲利普催化体系
9	王槐三,王亚宁,寇晓康	高分子化学教程,第四版	2011	Ziegler	未提及 Hogan、Banks 和菲利普催化体系

以看出,多数教材会提及 Ziegler-Natta 催化体系,但很少提及 Hogan 和 Banks 开发的铬系菲利普催化体系,几乎没有提及 Zletz。这个现象可能与这个三个催化体系对高分子材料合成技术的影响有关。Zletz 开发的 Mo/Al₂O₃ 体系没有获得最后的商业化,昙花一现,影响很小;铬系菲利普催化体系虽然最早获得商业化生产,并且生产的 HDPE 占总产量 40%~50%,但是对其相关的聚合机理,尤其是引发机理,研究不够深入,直到现在仍然存在较大争议,学术影响较小;而 Ziegler-Natta 催化体系不仅在商业上非常成

功,在学术领域的影响也是非常大。特别是,Natta 首先提出了配位聚合和等规聚合物等的概念。Ziegler 和 Natta 获得诺贝尔化学奖后,Ziegler-Natta 催化体系在配位聚合方面的影响巨大。因此,在很多教材中忽略了其他人(尤其是 Hogan 和 Banks 等人)的贡献。

3 科技史实在高分子化学教学中的作用

高分子学科是以 Baekeland 发明的酚醛树脂、Staudinger 提出大分子化合物的概念和 Carothers 发明尼龙等为基础逐步建立起来的。众多科学家和研究者为高分子学科的建立和发展做出了贡献。因此,在学习高分子专业知识过程中,了解和熟悉高分子学科的发展过程,对初学者具有十分重要的意义。我们在高分子化学教学过程中发现,将高分子学科的发展简史融入教学过程中能起到以下几方面的作用。

(1)有助于理解基本概念。高分子化学课程中概念众多,如高分子、聚合反应等。高分子是高相对分子质量的分子,其结构主要是由低相对分子质量的分子按实际上或概念上衍生的单元通过共价键连接的方式多重重复组成的。很多初学者不太能理解这个概念为何要强调共价键连接。这与 Staudinger 当时提出高分子概念受到物理化学家提出的挑战有关。20 世纪 20 年代初,科学界普遍认为高分子是由小分子构成的聚集体——胶体。构成胶体的小分子之间是分子间作用力,不是化学键,而 Staudinger 首先提出高分子不是胶体,而是通过聚合反应获得的由共价键连接的相对分子质量很大的物质。共价键连接是高分子区别于胶体的本质特征。一个高分子链是单个分子,而不是若干个小分子的集合体;其次,Staudinger 时代高分子的相对分子质量测定技术不成熟,而且本身高分子的相对分子质量就不是像小分子一样有准确值。这都不利于当时科学家们接受高分子概念。知道这些历史情况,有助于理解高分子这个概念的基本含义。

(2)有助于培养创新思想。高分子学科的建立是 Staudinger 打破传统观念的束缚而提出的一个大胆设想,并在后来的科技发展中不断被证实的一个过程,是科技发展的一个必然。另外,很多重大发现和理论突破又具有一定偶然性。Hogan 和 Banks 原本想把乙烯和丙烯两种气体催化合成液态短链分子,却意外发现,铬系催化剂能催化合成白色的结晶性高分子——HDPE 和 PP^[5]。白川英树指导学生在合成聚乙炔时,误加了过量催化剂,意外发现了导电高分子^[7]。创新意识和创新思维是当今大学生培养的一个重要目标,通过学习高分子科学家在建立高分子学科的过程中出现的一个个创新实例,增加学生的创新意识。此外,历经多年的诉讼后,Hogan 和 Banks(他们所在的菲利普公司)在 1983 年才获得 PP 的合成技术专利权^[5]。这也是在创新过程中要注意保护知识产权的生动案例。

(3)有助于激发学习热情。高分子学科建立初期,Staudinger 为了坚持自己的真理,与当时主流的学术权威不懈争辩近十年,这是一种追求真理的科学精神。我国高分子学科和高分子工业从解放初期的空白,到改革开放的不断完善与发展,乃至当前的蓬勃发展,历经了几代人的努力和付出,尤其是在改革开放前,老一辈科学家在艰苦条件下的不懈坚持和持续奋斗,这体现了中国高分子科学家的甘于奉献、锲而不舍和勇于探索的科学精神。在 高分子化学教学过程中,利用高分子学科发展过程中出现的人物、故事和科学精神鼓舞学生,激发他们的学习热情、提高的学习兴趣,有利于培养他们的专业归属感。

4 总结

本文讨论了 HDPE 合成技术发展过程的真实情况,发现国内外高分子化学教材中关于 HDPE 合成技术的发展表述不够合理,建议教师在讲授相关内容时作适当补充,保证讲授内容能客观、公正地记述科技史实。我们在高分子化学课程教学过程中采用课堂讲授、课外阅读相关材料和专题讨论等方式,把相关的高分子学科的科技史融入课堂教学中,促进了学生对相关内容的理解,培养了他们的学习热情和创新思维,取得了不错的教学效果。

参考文献:

- [1] 魏静,梁川,沈晓辉. 化工进展,2016, 35(增刊 1):174~178.
- [2] 何平笙,朱海洋,朱平平. 高分子通报,2018, 7:1~7.
- [3] McDaniel M P. Adv Catal, 2010, 53:123~606.
- [4] Sailors H R, Hogan J P. J Macromol Sci Chem, 1981, A15:1377~1402
- [5] <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/polypropylene.html>,2019-06-08.
- [6] AlMa'adored M A, Krupa A. Polyolefin Compounds and Materials: Fundamentals and Industrial Applications. New York: Springer International Publishing, 2016, 13~50.
- [7] Shirakawa T. Angew Chem Int Ed, 2001, 40: 2574~2580.

Who Synthesized High Density Polyethylene Firstly? The Role of Science and Technology History in Polymer Chemistry Teaching

LI Yan-bao*

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: High density polyethylene (HDPE) synthesis provides a new coordination polymerization mechanism for polymer chemistry. Ziegler was regarded as the first person to synthesize HDPE in 1953, but the historical truth is that it was not. In this paper, based on the historical facts, we discussed who first synthesized HDPE and investigated synthesis technology of HDPE described in the existing polymer chemistry textbooks at home and abroad. It was found that most textbooks did not accurately record the real situation and ignored the contributions of others (especially Hogan and Banks, etc.) to synthesis of HDPE. Finally, the history of science and technology, which was discussed in polymer chemistry course, can promote students' understanding of basic concepts, cultivate innovative ideas and stimulate their learning enthusiasm.

Key words: High density polyethylene; Science and technology history; Polymer chemistry; Course teaching