

研究简报

一步法络合型催化剂丙烯聚合反应动力学*

张翠菊 肖士镜

(中国科学院化学研究所, 北京)

丙烯聚合络合催化剂一般是由钛的氯化物和有机铝化合物及给电子体组成。Solvay型络合催化剂是用所谓三步法合成^[1,2]。我们采用烷基铝-醚络合物还原 $TiCl_4$ 的一步法合成催化剂, 不仅制备步骤简单, 而且其性能也有所不同。三步法络合催化剂丙烯聚合动力学研究国内外已有报道^[3-5]。本文报道一步法络合催化剂的丙烯聚合动力学、聚合速率方程和聚合物立体规整性等。

聚合实验是在常压装置中进行^[3]。聚合物等规度用沸腾正庚烷抽提法测定。

1. 聚合反应动力学曲线

催化剂制备方法不同, 聚合动力学曲线也有区别。一步法络合催化剂聚合反应动力学曲线在任何条件下都是衰减型动力学曲线(图1—4), 不同于典型 Natta 型催化剂体系的加速型动力学曲线。三步法合成的络合催化剂如 Solvay 型催化剂, 它的聚合动力学曲线是属于衰减型的^[4]。在本文实验条件下, Solvay 型催化剂聚合动力学曲线在 $50^\circ C$ 以下, 曲线形状逐渐趋向于加速型^[3]。说明了一步法络合催化剂聚合反应衰减速度受温度影响比 Solvay 型催化剂小。由图1—4可得出一步法络合催化剂聚合动力学曲线随条件变化规律性很强, 有利于工业生产上的条件选择和控制。

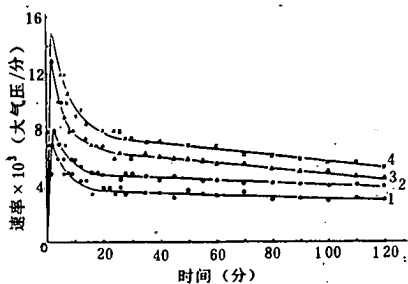


图1 不同催化剂浓度下的动力学曲线
聚合温度 $60^\circ C$; 丙烯分压为 $512 mmHg$; $AlEt_2Cl$ 浓度为 $6.19 \times 10^{-12} mmol/ml$; 催化剂浓度为 $1, 27, 1.72, 2.28, 2.78 mg/ml$ 。

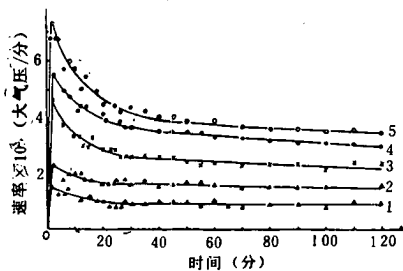


图2 不同聚合温度下的动力学曲线
聚合温度($^\circ C$): $-\triangle-30, -\square-40, -\times-50, -\bullet-60, -\circ-70$; 丙烯分压为 $712 mmHg$; $AlEt_2Cl$ 浓度为 $6.19 \times 10^{-2} mmol/ml$; 催化剂浓度为 $1.91 \pm 0.01 mg/ml$ 。

此外, 一步法络合催化剂聚合动力学曲线的特征是当 Al/Ti 克分子比在 0.3 以上时几

* 1983年11月3日收到。

乎不受催化剂浓度的影响,而典型 Natta 型催化剂随 Al/Ti 克分子比变化而改变^[6]。Solvay 型催化剂则在 Al/Ti 克分子比为 5 以上时^[8]基本上不受催化剂浓度的影响。载体型催化剂的变化更为复杂^[9]。由此可见,助催化剂在上述几种催化剂的丙烯聚合中所起的作用并非完全一致,也说明了它们之间的聚合机理可能存在一定的差别。

2. 聚合速率方程

本实验采用了一般积分反应器,把所得到的数据进行微分或积分处理,从而求取动力学参数及幂式动力学方程。

根据多相催化反应理论和反应动力学的质量作用定律,提出一步法络合催化剂的丙烯聚合速率方程符合如下的幂式方程:

$$r = kG^aP^b[A]^c$$

式中 r 为聚合速率, k 为速率常数, G 为催化剂浓度, P 为丙烯浓度(即丙烯分压), $[A]$ 为助催化剂浓度, a 、 b 和 c 为指数。实验是在一定温度,丙烯分压和催化剂浓度下进行不同助催化剂浓度的丙烯聚合,发现助催化剂浓度在 5×10^{-3} 毫克分子/毫升以上(即 Al/Ti = 0.3)时,聚合速率与助催化剂浓度无关,且通常丙烯聚合其 Al/Ti 均控制在 1 以上,故可把指数 c 视为零。上述聚合速率方程写成:

$$r = kG^aP^b$$

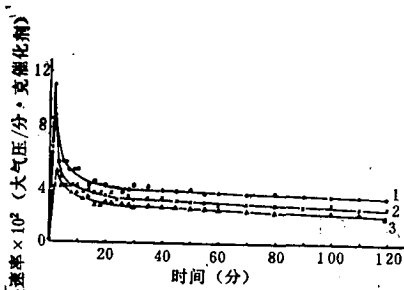


图3 不同丙烯分压下的动力学曲线
聚合温度为 60°C; 丙烯分压为—▲、×、●—分别为 512、632、782mmHg; 其它条件同图 2。

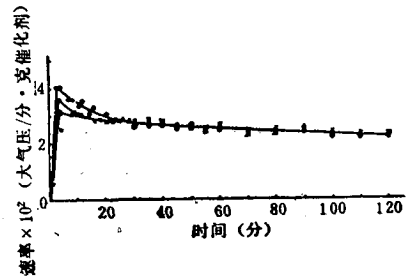


图4 不同 AlEt₂Cl 浓度的动力学曲线
丙烯分压为 527 mmHg; Al 浓度为 —●、▲、×—分别为 0.95×10^{-2} 、 3.8×10^{-2} 、 7.62×10^{-2} mmol/ml; 其它条件同图 3。

表 1 反应速度常数

反应温度 (°C)	速度常数 (l/atm·h)	反应温度 (°C)	速度常数 (l/atm·h)
30	3.07	50	8.57
40	5.55	60	11.98

然后分别改变一个变量,固定另一个变量,对所获得的实验数据进行线性回归,求得回归系数 $a = 1.005 \approx 1$, $b = 0.980 \approx 1$ 。因此一步法络合催化剂的丙烯聚合速率方程式为:

$$r = kGP$$

即聚合速率同时与催化剂浓度,单体浓度的一次方成正比。采用该速率方程计算的计算值与实验值均吻合,误差为 $\pm 3.0\%$ 。

测定了几种温度的 k 值, 列于表 1. 用阿罗尼乌斯法(图 5)求得 30—60°C 的表观活化能为 9.1 千卡/克分子. 用速率求得表观活化能为 8.9 千卡/克分子. 略低于 Natta 型^[9] 和 Solvay 型^[3] 催化剂的表观活化能.

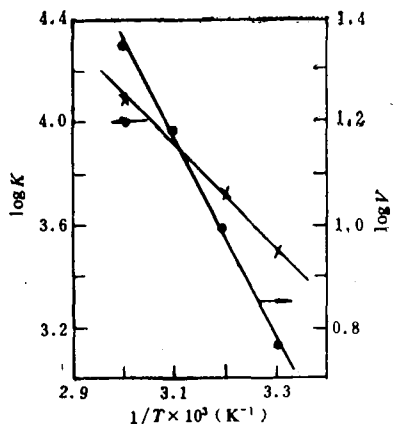


图 5 速率常数和平均速率的对数与 $1/T$ 的关系

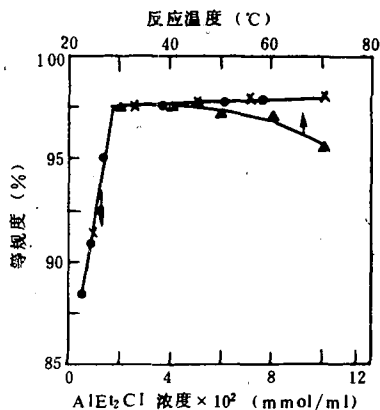


图 6 聚合温度和 $AlEt_2Cl$ 浓度对等规度的影响
 催化剂浓度 (mg/ml): —●— 1.93 ± 0.02 ,
 —×— 1.46 ± 0.02 .

3. 聚合物的立体规整性

无论从实用观点还是从基础研究来看, 丙烯聚合的立体规整性是人们所关注的方面. 有关这方面的研究, 前人已做了大量工作. 采用不同催化剂或催化剂的制备方法不同, 聚合物的立体规整性均有所不同.

一步法络合催化剂丙烯聚合物的立体规整性不受催化剂浓度和丙烯分压的影响而随着聚合时间增长而增加(表 2), 随着聚合温度的增加而降低(图 6), 与采用三步法制备的络合型催化剂的立体规整性的变化规律不同^[4]. 本催化剂又一个特征是聚合物等规度与 $AlEt_2Cl$ 浓度的关系(图 6), 当 $AlEt_2Cl$ 浓度为 $2 \times 10^{-2} mmol/ml$ 时, 聚合物等规度与 $AlEt_2Cl$ 浓度关系出现一个转折点. 大于此值, 聚合物等规度几乎不受影响. 小于此值, 等规度与 $AlEt_2Cl$ 浓度关系根据最小二乘法计算呈 $I = 0.8 + 6.6[A]$ 直线关系 (I 为聚合物等规度).

表 2 等规度与聚合条件的关系

催化剂浓度 (mg/ml)	1.26	1.72	2.12	3.33								
丙烯分压 (atm)					0.67	0.83	0.94	1.30				
聚合时间 (min)									10	30	60	120
等规度 (%)	98.2	97.7	97.8	97.8	97.8	97.3	97.2	97.4	96.5	97.9	98.5	98.7

聚合物等规度随着助催化剂浓度的增加而直线增加, 在相当大的 $AlEt_2Cl$ 浓度范围

内, 聚合物等规度保持不变, 这一规律不同于其它催化剂的丙烯聚合^[10,11], 进一步说明助催化剂在一步法络合催化剂的丙烯聚合中所起作用不同, 其聚合机理有一定区别, 关于这方面理论有待于进一步探讨研究。

参 考 文 献

- [1] Jean, P. Hermans and Paul Heniouille, U. S., *Pat.*, 1980, 4, 210, 738.
- [2] 中国科学院化学研究所四室六组, 化学研究, 1977, (1).
- [3] 张翠菊、余珣, 高分子通讯, 1980, (4), 214.
- [4] 唐士培、谈钟骏、王社民、张爱容, 高分子通讯, 1982, (4), 291.
- [5] Tait, P. J. T., Kinetic Consideration and Active Center Determination in Ziegler Natta Polymn., "Preparation and Properties of Stereoregular Polymers" (Lenz. R. W. Editor), D. Reidel Publishing Co., 1978, p. 85.
- [6] Keii, T., "Kinetics of Ziegler Natta Polymerization", Tokyo, 1972, p. 29.
- [7] Keii, T., Soga, K. and Saiki, N., *J. Polym. Sci.*, 1967, C16, 1507.
- [8] 张翠菊、谢光华, 中国化学会“第一届全国催化与动力学交流会”, 1981.
- [9] Natta, C. and Pasquon, I., *Advan. Catalysis*, 1959, 1, 11.
- [10] Keii, T., Soga, K., Go, S., Takahashi, A. and Kojima, A., *J. Polym. Sci.*, 1968, C23, 453.
- [11] Ingberman, A. K., Levine, I. J. and Turbett, R. J., *J. Polym. Sci., Part A1*, 1966, 4, 2781.

KINETICS OF PROPYLENE POLYMERIZATION ON COMPLEX-CATALYSTS

ZHANG Cuiju and XIAO Shijing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

We presented the results of propylene polymerization-kinetics on complex-catalysts obtained from reduced $TiCl_4$ by complexation of $AlEt_2Cl$ and isoamyl ether. The characteristics of reacting kinetic curves of polymerization were measured in the normal pressure. The rate constant, reaction order and activation energy were measured and rate equation, $r=KGP$, was developed. Experimental data of the stereoregularity of polymer was discussed in the light of the kinetic behavior of the catalyst system.