

氢对低压法聚乙烯分子量的调节作用

任守经

(中国科学院应用化学研究所)

低压法聚乙烯是分枝少、结晶性高的高聚物，其平均分子量可以在很大的幅度内改变。高压法聚乙烯的平均分子量一般在 18,000—25,000 左右，最高者也不超过 50,000。低压法聚乙烯的平均分子量却可以在 10,000—2,000,000 之間任意改变。低压法聚乙烯的制品要求平均分子量在 50,000—120,000 之間。可以通过不同的三乙基铝与四氯化钛的克分子比来控制低压法聚乙烯的分子量，近来也有人试图添加卤化烃来调节低压法聚乙烯的分子量^[1]。G. Natta^[2] 提出用氢可以调节聚乙烯的分子量。因考虑到此方法的实用意义，遂进行了氢对聚乙烯分子量调节作用的可能性的探索试验。

聚合反应在 500 毫升的广口瓶中进行。瓶盖上有攪拌棒、入气管、冷凝管、加料管与温度计。聚合试验前，先以经活性铜脱氧与用五氧化二磷干燥过的氮气排除瓶内的空气。加入经金属钠脱水的定量二甲苯。加完三乙基铝后，加入四氯化钛。这些操作都是在氮气中进行的。攪拌五分钟后，通入经氯化钙、硅胶、五氧化二磷以及三乙基铝的二甲苯溶液干燥过的乙烯与氢的混合气体。一面徐徐加热到反应温度。最后加入酒精终止聚合反应。聚合物用酒精洗涤后，在 80°C 烘到恒重。

聚乙烯的平均分子量的测定，采用十氢萘做溶剂。测定的温度在 135°C。因为低压法聚

乙烯須要在加温下溶解与过滤,我們参考了 Schulken 的装置^[3],将烏倍罗特气承悬液柱式的稀释粘度計改装成适合于在加温下溶解試样和过滤溶液的式样(见图 1)。按下列公式^[4]計算聚乙烯的平均分子量:

$$\log [\eta] = 0.63 \log \bar{M}_v - 3.01$$

所得的結果如图 2 和表 1:

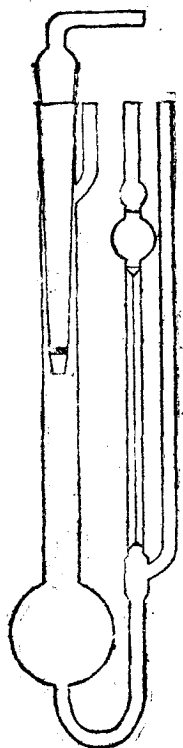


图 1 粘度計

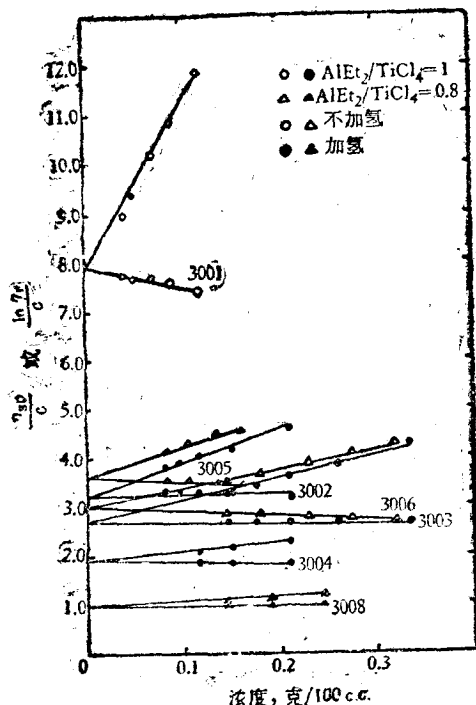


图 2 聚乙烯的十氢萘溶液的比浓粘度和对数比浓粘度

表 1 氢对低压法聚乙烯的平均分子量的影响

編 号	三乙基鋁 (克)	四氯化鋇 (克)	三乙基鋁/四氯化鋇 (克分子比)	氢*	二甲苯 (c.c.)	聚合溫度 (°C)	$[\eta]$	\bar{M}_v
3001	1.1531	1.8506	1.03	-	350	50	7.90	1,594,000
3002	0.8837	1.4595	1.00	+	300	30	3.20	379,000
3003	0.9253	1.4534	1.05	+	350	50	2.68	286,700
3004	1.1597	2.0094	1.00	+	350	70	1.90	166,000
3005	0.4785	0.9625	0.85	-	319	50	3.62	452,000
3006	0.4427	0.9133	0.80	-	294	70	2.98	339,300
3007	0.5484	1.1522	0.79	+	365	30	1.05	64,800
3008	0.4903	1.0406	0.78	+	326	50	1.05	64,800
3009	0.5301	1.1076	0.80	+	364	70	1.14	73,800

* { -不加氢
+加氢, 乙烯二氢 = 19:1 (容量比)

从图 2 及表 1 的初步結果可以看出,在同样条件下,加氢可以使聚乙烯的特性粘度显著地降低,并且在不同的温度时,氢的调节作用具有不同的活性。

參 考 文 獻

- [1] Hercules Powder Co., Brit. 790,399, (Feb. 5, 1958).
- [2] Natta, G., Chem. & Ind., 298 (Mar. 9, 1957).
- [3] Schulken, R. M. and Sparks, M. L., J. Polymer Sci., **26**, 227 (1957).
- [4] Wesslan, H., Die Makrom. Chem., **20**, 111 (1956).