

络合型催化剂丙烯聚合动力学研究*

唐士培 谈钟骏 王社民** 张爱容

(北京化工研究院)

摘 要

本工作对络合型(Solvay型) TiCl_3 催化剂— $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 体系丙烯聚合进行了活性中心浓度 C_p 、链增长速率常数 k_p 和链增长活化能 E_p 等的测定,并与常规 $\text{TiCl}_3 \cdot 0.33\text{AlCl}_3$ 进行了比较, C_p 以动力学方法求取,数均分子量以粘度法测定经分子量分布校正,结果表明,络合型催化剂活性比常规催化剂高,不仅是由 C_p 增高,在更大程度上是由于 k_p 提高。

在 Ziegler-Natta 聚合动力学研究中,尤其是出现了高效催化剂的情况下,对活性中心浓度 C_p 和链增长速率常数 k_p 的研究更有意义,因通常聚合实验中所得到的催化活性数据只是一种总括的相对比较。聚丙烯络合型(即Solvay型)催化剂具有高定向能力、较高等活性等特点,国内外均已投入工业生产^[1],但尚未见有其动力学的研究发表,Tait^[2]最近在一篇综述中给出了个别的动力学参数,国内仅有的一篇^[3]主要是研究了反应级数。

本文用动力学方法,首先建立了确保聚合处于动力学控制的条件,测定了数均分子量 $\bar{M}_n$,并求取了 C_p 、 k_p 、链增长活化能 E_p 等。通过与常规 $\text{TiCl}_3 \cdot 0.33\text{AlCl}_3$ 催化剂的对比,提出了络合型催化剂具有较高活性的本质原因。

实 验 部 分

原料

络合Ⅱ型催化剂:我院研制^[1] TiCl_3 : ~80%, TiCl_4 : ~8%, 正丁醚: 5~7%。比表面 98.9 平方米/克。

丙烯: 纯度 99.4%, CO : 0.06ppm, $\text{O}_2 < 2\text{ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 2\text{ppm}$ (以体积计)。

聚合装置及操作

500 毫升反应瓶装置,用氮气抽排后加己烷 300 毫升及丙烯,温度 $50 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 系统压力 850—870 ± 1 毫米汞柱。调节搅拌转速在 600 ± 10 转/分。然后依次加入 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 和催化剂干粉(300—600 毫克), $\text{Al/Ti} = 4$ (摩尔比)。聚合中用电磁阀自动控制补充丙烯来维持反应瓶恒定压力,定时记录丙烯计量缸压降。反应完毕用乙醇终止,聚合产物干燥后称重。

* 1981 年 9 月 25 日收到。

** 原系北京化工学院研究生,现在本院。

对少量样品等规度用红外法^[4]测定。分子量测定用粘度法, 135℃, 四氢萘, $[\eta] = 0.917 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.80}$ ^[5]。分子量分布用 Waters 200 型仪器测定, 135℃, 邻二氯苯。

结果与讨论

1. 动力学控制条件的建立

为考察外扩散的影响, 在上述规定条件下进行不同搅拌转速的试验(图1), 表明在 200—750 转/分范围内聚合速率无变化。在此基础上, 我们选定 600 转/分进行不同催化剂浓度的试验。(图2), 表明催化剂加入量在 200—650 毫克范围内对聚合速率无影响。

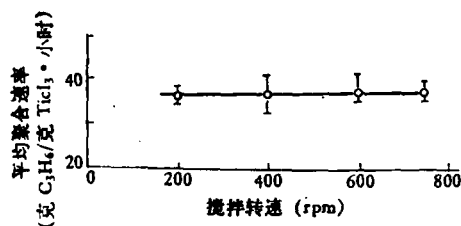


图1 搅拌转速对平均聚合速率的影响

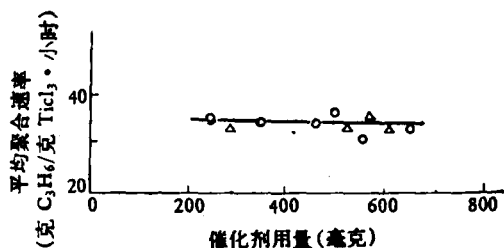


图2 催化剂用量对平均聚合速率的影响

—△—表示取样进行活性中心浓度测定的四次实验

我们还考察了已生成的聚合物是否会对单体的扩散起阻碍作用的问题。Chien^[6]曾利用聚合过程中的 Thiele 模数 α 作为判据:

$$\alpha = \left(\frac{R_p}{D_m \cdot [M]} \right)^{1/2} \cdot S_0 \quad (1)$$

认为 $\alpha \ll 1$ 则表明不是扩散控制。我们取本试验中较苛刻的条件, 并根据 Chien 所引数据计算了丙烯在聚合物中的扩散系数为 $D_m = 6.6 \times 10^{-6}$ 厘米²/秒, 由此计算得 $\alpha = 0.06 \ll 1$ 。这表明在前述条件下, 反应处于动力学控制。我们的后续试验均在此范围内进行。

2. 聚合速率-时间曲线:

为准确地测出聚合前期的速率变化, 我们将盛有催化剂干粉的安瓿瓶置入反应瓶内, 当系统达到平衡后打破安瓿瓶, 求得速率曲线, 并与常规催化剂进行了对比(图3)。由图3可见有两分钟左右的诱导期, 然后速率迅速上升, 达到最大值后逐渐下降。即使长达 12 小时的聚合, 其速率也连续下降而不出现“稳态速率”, 仍有相当高的活性, 这是络合型催化剂的特征之一。

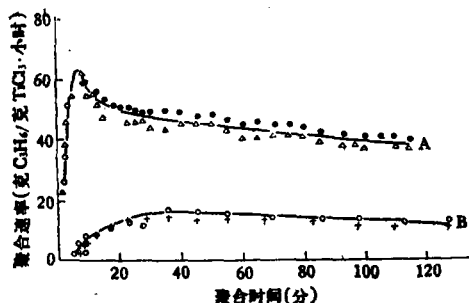


图3 络合催化剂与常规催化剂的聚合速率-时间曲线

A——络合催化剂 B——常规催化剂

图中每条曲线均为两次实验的平均值

关于速率衰减的反应级数。我们分别以 $\ln R_p$ 和 $1/R_p$ 对 t 作图, 用最小二乘法进行直线拟合, 求得衰减常数 k_{d1} 和 k_{d2} 以及线性相关系数 rc (表1)。由 rc 值可知, 按二级衰减处理的误差比一级衰减为小, 但相差不很大。可

表 1 不同温度下的聚合速率衰减常数

聚合温度 (°C)	$k_{d1} \times 10^3$ 秒 ⁻¹	相关系数 r_c	$k_{d2} \times 10^4$ 摩尔/摩尔	相关系数 r_c	备 注
40	2.94	-0.84	8.20	0.88	两次试验平均值
50	3.60	-0.93	9.98	0.96	四次试验平均值
60	4.36	-0.90	12.0	0.94	三次试验平均值

以认为本催化体系以二级衰减为主,同时也有一级衰减存在。

本实验处于动力学控制,且 k_p 不随时间变化,所以根据速率方程式 $R_p = k_p C_p [M]$, 速率的衰减可用 C_p 的下降(即活性中心的失活)来解释。

3. 聚合物等规度

聚合过程中等规度有无变化问题,庆伊^[8]使用 $TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3-Al(C_2H_5)_3$, 发现等规指数随时间而增高;而 Galli^[7] 使用载体型催化剂 $-Al(C_2H_5)_3$ 则等规度随时间而下降。我们的实验结果等规度在聚合过程中是基本不变的(图 4)。我们推测,与文献结果不同的原因是所用烷基铝不同所致。 $(C_2H_5)_2AlCl$ 与 $(C_2H_5)_3Al$ 对于等规和无规两种活性中心的吸附和络合情况会不相同。

在 20—60°C 范围内,等规指数不随温度而变化(图 5)。

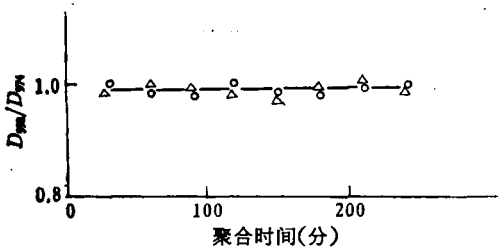


图 4 聚合物光密度比值与聚合时间的关系

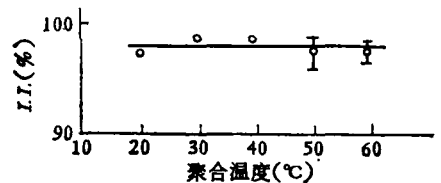


图 5 聚合产物等规度与聚合温度的关系

Haward^[9] 曾证明,等规活性中心在活性中心中所占比例小但 k_p 值高;而无规中心则相反。如果聚合过程中等规度有变化,将给 C_p 和 k_p 的测定更增添复杂性。在我们试验中等规度不变的事实为测定提供了有利的条件。

4. 聚合物的数均分子量 $\bar{M}_n$

$\bar{M}_n$ 是动力学方法测定 C_p 的重要数据。我们不加氢的试验所得聚丙烯分子量和等规度都很高,不能用 GPC 来测得 $\bar{M}_n$ 值,故使用粘度法。Haward^[9] 直接用前述的经验式计算 $\bar{M}_n$, 未考虑分子量分布的影响,而且用十氢萘为溶剂,所以可以认为其 $\bar{M}_n$ 值误差较大。我们加氢聚合的样品分子量分布用 GPC 测出属于对数正态分布,即 Wesslau 分布。这样就可以按照 $K_n = K(\bar{M}_w/\bar{M}_n)^{0.5n(n+1)}$ 来对粘度法测出的 $\bar{M}_n$ 进行校正^[10]。

由图 6 可见,聚合过程中产物的 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值基本上无变化。加氢量增大即分子量变小时,分子量分布变宽。我们对国内外若干聚丙烯产品的数据进行考察也证实了这一规律。因此取加氢量少时的 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值(5.4)作为近似值来校正 $\bar{M}_n$ 。由于粘度法经验式中所用样品的 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.205^{[5]}$, 所以得到下式来计算 $\bar{M}_n$:

$$[\eta] = 5.4^{0.72} K \bar{M}_n^{0.80} = 1.205^{0.72} K \bar{M}'_n^{0.80}$$

$$\bar{M}_n = \sqrt[0.8]{\left(\frac{1.205}{5.4}\right)^{0.72}} \cdot \bar{M}'_n = 0.26 \bar{M}'_n \quad (2)$$

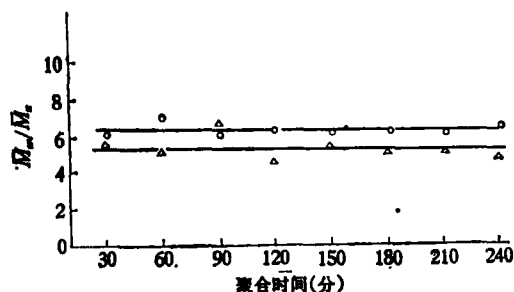


图6 加氢聚合中产物分子量分布与时间关系
加氢量: —O—4.23 毫克分子; —Δ—3.38 毫克分子

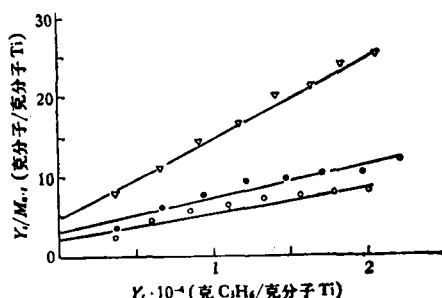


图7 不同聚合温度下 $Y_i/\bar{M}_{n,i}$ 与 Y_i 的关系
—Δ—60°C, —●—50°C, —O—40°C

5. C_p 和 k_p 的测定

Natta^[11] 首创的方法可以避开聚合初期非稳态阶段的影响,但对于不存在稳态的本体系则不适用。Giannini^[12] 用 $\sigma(t) = At^B$ 函数对收率-时间曲线进行拟合来求 k_p 和 C_p ,我们也用几种函数进行了拟合,但结果偏差较大。庆伊^[13] 的方法只适用于 $\bar{M}_n$ 在较短的时间后即维持不变的场合。Haward^[9] 导出公式:

$$Y_i/\bar{M}_{n,i} = C_p(1 + k_{tr}[x]t) = C_p, \text{ (当 } t = 0 \text{ 时)} \quad (3)$$

式中 Y_i 为聚合收率, $[x]$ 为链转移剂浓度。我们以 $Y_i/\bar{M}_{n,i}$ 对 Y_i 作图,用最小二乘法进行直线回归,通过外推法从截距求得 C_p (表 2, 图 7)。

表 2 C_p 和 k_p 的测定

试验编号	催化剂	聚合温度 (°C)	[M] 摩尔/升	$R_{p,max}$ 克丙烯/克 TiCl ₄ ·时	计 算 值			
					$C_p \cdot 10^2$ 摩尔/摩尔 Ti		k_p 升/摩尔·秒	
CA-15	络合型 催化 剂	40	0.4333	53.5	2.62	2.42	4.84	5.00
CA-16				49.2	2.24		5.16	
CA-8		50	0.2835	60.0	3.36	3.01	6.42	6.27
CA-9				52.4	2.91		6.45	
CA-10				45.6	2.75		5.95	
CA-11		60	0.1457	58.8	5.01	5.17	8.19	8.18
CA-31				65.4	5.32		8.18	
CA-20	常规 催化 剂	50	0.2835	13.9	1.73	2.06	2.88	2.55
CA-21				14.8	2.39		2.22	

$$\frac{C_{p, \text{络合}}}{C_{p, \text{常规}}} \cong 1.5; \quad \frac{k_{p, \text{络合}}}{k_{p, \text{常规}}} \cong 2.5$$

Tait^[14] 用他新研究成功的丙二烯吸附法测定了两批 Solvay 催化剂的 C_p 和 k_p 值,与我们的结果接近。

可以看到, C_p 随聚合温度的升高而增大. 文献上使用其它催化体系时有相同或相反的结论. 我们认为由于催化剂表面具有非均一性, 当温度升高时, 应有更多的潜在活性位转化为活性中心, 使 C_p 增大.

络合型催化剂的 C_p 和 k_p 都高于常规催化剂可以解释如下: (1) 络合型催化剂为多孔性高比表面, 暴露在表面的 Ti 原子相应地多, 使 C_p 增高. (2) 催化剂中含有的醚可以和聚合时生成的毒物 $C_2H_5AlCl_2$ 络合而减少活性中心的失活^[14]; (3) 醚与催化剂中的无规中心结合而使之失活, 从而提高了全部活性中心中等规中心的比例. 已有人证明等规中心的 k_p 比无规中心高得多^[9], 所以就提高了整个催化剂的 k_p .

对于高效催化剂活性高的原因有不同的看法, 有人认为主要是 C_p 的增高^[15], 也有人认为是 k_p 的增高^{[16][17]}. 我们的结果揭示了这样的结论, 即络合型催化剂的活性高于常规催化剂不仅是由于 C_p 的增高, 而在更大程度上是由于具有较高的 k_p .

6. 聚合反应的活化能

我们以 $\ln(\bar{R}_p/[M])$ 对 T^{-1} 作图, 求得表观活化能 $E_a = 11.3$ 千卡/摩尔. 而以表 2 数据取 $\ln k_p$ 对 T^{-1} 作图 (图 8), 测得链增长活化能 $E_p = 5.10$ 千卡/摩尔, 指前因子 $A_p = 1.8 \times 10^4$ 升/摩尔·秒. $\Delta E = E_a - E_p = 6.2$ 千卡/摩尔. ΔE 值实际上反映了 C_p 随温度变化的大小. Zakharov^[16] 用 $TiCl_3 \cdot 0.33AlCl_3 - (C_2H_5)_2AlCl$ 体系测得 $E_a = 11$ 千卡/摩尔, $E_p = 5.5$ 千卡/摩尔, 与我们结果甚相近.

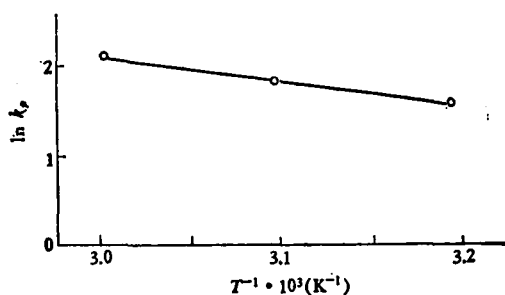


图 8 络合型催化剂丙烯聚合增长反应活化能测定

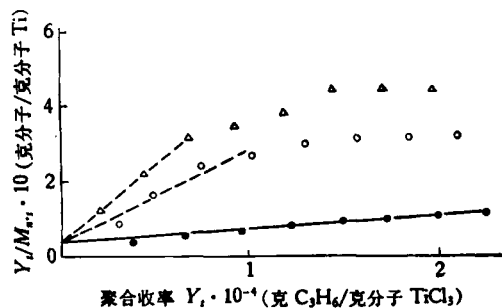


图 9 加氢与不加氢聚合的 $Y_i/\bar{M}_{n,i} \sim Y_i$ 关系比较
加氢量: —●—○毫克分子; —○—3.38 毫克分子; —△—4.23 毫克分子

7. 加氢下的聚合反应

根据式 (3) 可以认为聚合中加氢应该对 $\bar{G}_p$ 测定无影响. 加氢与不加氢测定 C_p 的比较见图 9. 我们发现加氢条件下所得 $Y_i/\bar{M}_{n,i} \sim Y_i$ 关系不是直线, 如以前期数据外推求 C_p , 其数值与不加氢试验所得 C_p 值很吻合; 但后期曲线明显下降, 无法求取. 其原因还不清楚. 我们推测, 由于氢是在聚合开始时一次加入, 其浓度因消耗而不断下降, 即 $k_{tr}[x]$ 值下降从而导致 $Y_i/\bar{M}_{n,i}$ 下降, 造成曲线向下弯曲.

致谢 杨淑英同志参加部分实验, 六室 GPC 组和三室分析组协助进行分析工作, 谨此致谢.

参 考 文 献

- [1] 北京化工研究院, 塑料工业, 1982(1), 24.
- [2] Tait, P. J. T., Kinetic Consideration and active center determination in Ziegler Natta Polymn., "Preparation and Properties of Stereoregular polymers" (Lenz, R. W. Editor) Reidel Publishing Co. (1978).
- [3] 张翠菊等, 高分子通讯, 1980(4), 214.
- [4] Hughs, R. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 417 (1969).
- [5] Parrini, P. et al., *Makromol. Chem.* 38, 27 (1960).
- [6] Chien, J. C. W., *J. Polym. Sci. Polymer Chem. Ed.* 8, 2555 (1979).
- [7] Galli, P., et al., Advances in the Polymn. of Polyolefin with Coordination Catalysts (1980) Montedison.
- [8] 庆伊富长, "齐格勒-纳塔聚合动力学" (中译本), 化学工业出版社, (1979).
- [9] Haward, R. N., et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16, 1683 (1978).
- [10] Kurata, M., et al., "Polymer Handbook" 2d. Ed. (Brandrup Ed.). Wiley Interscience Publication, (1974).
- [11] Natta, G., et al., *J. Polym. Sci.*, 34, 21 (1959).
- [12] Giannini, U., et al., IUPAC Intern. Symp. on Macromolecules Florence. *Makromol. Chem. Suppl.* 5, 216—229 (1981) Sept. 1980 Preprints vol. 2.
- [13] Doi, Y., Keii, T., *Makromol. Chem.*, 180, 2235 (1979).
- [14] Caunt, A. D., *J. Polym. Sci.*, Part C, 4, 49 (1963).
- [15] Zakharov, V. A., et al., *Makromol. Chem.*, 177, 747 (1976).
- [16] Zakharov, V. A., Intern. Symp. on Macromolecules, Florence Sept, 1980 Preprints Vol. 1.
- [17] Yermakov, Y., *ibid.* Preprints Vol. 1.

KINETIC STUDY OF PROPYLENE POLYMERIZATION WITH COMPLEX-TYPE TiCl_3 (SOLVAY) CATALYST

Tang Shiwei, Tan Zhongzun, Wang Shemin and Zhang Airong

(Beijing Research Institute of Chemical Industry)

ABSTRACT

The active center concentration C_p , the rate constant K_p , and the activation energy of chain propagation E_p , etc. in the polymerization of propylene with complex-type TiCl_3 - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ catalyst system were determined.

The value obtained for C_p , K_p and E_p at 50°C are 3.01 mol/mol Ti, 6.27 l/mod. sec. and 5.10 Kcal/mol respectively.

The kinetic parameters are compared with the data obtained from the conventional TiCl_3 . 0.33 AlCl_3 , showing that the higher activity of the complex-type catalyst over the conventional catalyst is not only due to the higher C_p value of the former, but to a greater extent, due to the increase of the k_p value.