

二异丁基锌控制高密度聚乙烯 分子量的研究*

邱醒宇 王迺彬** 张凤菊*** 王翠珠

平学真 毛英杰** 石桂林 安如彬

(辽宁大学化学系)

关于 α -烯烃聚合反应中二乙基锌的调聚作用,在早期纳塔等人^[1-2]曾指出二乙基锌的烷基转移可使聚合链终止。布尔(Boor)等人^[3-6]认为,采用齐格勒-纳塔催化剂的烯烃聚合反应,二乙基锌起着链转移剂的作用。故二乙基锌等烷基锌可作为高密度聚乙烯分子量的调节剂,以控制产物的分子量。

目前聚乙烯分子量控制,大多用“氢调”方法;亦可改变催化剂组成或加助剂^[7-10]。本文探讨了二异丁基锌调节聚乙烯分子量的效能,着重考察其对聚合活性和产物分子量的影响。结果表明:在本文所述条件下,以二异丁基锌控制聚乙烯的分子量是有效的。

实 验 部 份

1. 原料

乙烯 深冷分离乙烯,聚合级。用前以活性炭、铜锌催化剂、固碱和分子筛精制。

120#汽油 向东化工厂聚乙烯车间提供。用前以分子筛干燥。

主催化剂 将四氯化钛、无水氯化镁和无水氯化铝置于振动磨中,在氮气下常温研磨48小时后出料待用。含钛量3%。

三异丁基铝 北京胜利化工厂工业品。活性铝49克/升。用前经乙烯处理。

二异丁基锌 由三异丁基铝和醋酸锌制备^[11]。馏程:59—65°C/4—5毫米Hg。

2. 实验操作

A. 聚合 常压聚合:将1升三口瓶置于恒温浴内,并安装冷凝器、搅拌器以及进气和出气管。待浴温到达要求温度后,加入含有1毫升三异丁基铝的400毫升汽油,并通入高纯氮气吹洗反应体系。同时,在盛有100毫升汽油的羊角瓶内,将一定量主催化剂和三异丁基铝进行络合,在室温下摇荡,络合一定时间后使用。

停止反应瓶的通氮处理。以乙烯气吹洗反应体系约5分钟后,在400—500转/分速度的搅拌下,相继加入二异丁基锌和催化剂,以约0.4升/分流速通入乙烯,聚合1小时。

* 1978年4月7日收到。

** 沈阳市化工研究所。

*** 沈阳市向东化工厂聚乙烯车间。

产物在真空烘箱中干燥后称重和测定分子量。

加压聚合: 在置于恒温油浴内容积为 2 升的高压釜内进行。实验操作与常压聚合相似: 以乙烯气排除釜内空气后, 加入 1 升汽油, 待到达要求温度后, 在强烈搅拌下, 相继加入二异丁基锌和催化剂, 并通入乙烯, 在 3 公斤/厘米²压力下聚合 1 小时。

B. 产物分子量测定 四氢萘为溶剂, 在 130°C 硅油恒温浴中, 以乌氏粘度计测定溶液粘度, 并按下式计算:

$$[\eta] = 5.1 \times 10^{-4} [M]^{0.725}$$

C. 二异丁基锌的分析 采用以硝酸分解的络合滴定法测定。

结果与讨论

本文考察了在常压下催化剂配制条件、聚合反应温度、二异丁基锌和三异丁基铝用量对产物的分子量和聚合活性的影响。在加压下进行了二异丁基锌浓度的影响试验。

1. 催化剂的配制

催化剂配制方法对产物的分子量和聚合活性的影响较大。故探讨了加料方式、络合时间和络合温度等条件。

i) 催化剂不同络合方式的试验 采用了以下几种不同的加料方式:

A. 将主催化剂与三异丁基铝在室温摇荡络合 10 分钟后, 加入二异丁基锌在室温络合 10 分钟后使用。

B. 将主催化剂与二异丁基锌在室温摇荡络合 10 分钟后, 加入三异丁基铝在室温络合 10 分钟后使用。

C. 将主催化剂与三异丁基铝在室温摇荡混匀后, 待二异丁基锌加入反应器后, 立即加入进行聚合。

D. 将主催化剂与三异丁基铝在室温摇荡络合 20 分钟后, 待二异丁基锌加入反应器后, 立即加入进行聚合。

E. 只用二异丁基锌与主催化剂络合, 在室温摇荡络合 20 分钟后使用。

F. 只用三异丁基铝与主催化剂络合, 在室温摇荡络合 20 分钟后使用。

结果表明(表 1): 在所述聚合条件下, 加料方式 A 比 B 有利于提高聚合活性。适当延

表 1 催化剂不同加料方式的试验

试验编号	加料方式	Al(i-Bu) ₃ (毫升)	Zn(i-Bu) ₂ (毫克分子/升)	催化剂效率 (克聚合物/克 钛)	$\bar{M}(\times 10^{-4})$
17	A	7.5	5.0	3800	28.0
19	B	7.5	5.0	2900	30.4
25	C	6.0	5.0	3400	46.5
12	D	6.0	5.0	4000	34.1
13	E	0.0	5.0	0	—
20	F	6.0	0.0	2400	96.7

主催化剂用量: 0.1500—0.1700 克; 聚合条件: 常压, 60°C 聚合 1 小时。

长络合时间,有助于提高聚合活性和降低分子量(C, D)。在使用同量的烷基铝而加入烷基锌时,其聚合活性增高,产物分子量降低(D, F)。如果单独使用二异丁基锌而不加烷基铝时,则没有聚合活性(E, F)。可以看出, D方式加料比较适宜。以下各试验除注明外一律按D方式加料。

ii) 络合温度的影响 较高的络合温度会导致聚合活性的降低和产物分子量的增大。

对于本聚合体系的催化剂配制,采用室温络合比较适宜。

iii) 络合时间*的影响 图2表明:增加催化剂络合时间,对聚合活性和产物分子量没有很大影响。络合初期催化剂的化学组成和物理形态可能不够稳定,随着络合完成和催化剂的陈化,其化学组成和形态趋于稳定。

有人^[2]在研究四氯化钛/三异丁基铝体系的乙烯聚合反应时指出:在氮气中催化剂活性随陈化时间的延长而迅速降低。本文结果表明,陈化1小时后聚合活性仍然较高,16小时后仍保持高的聚合活性。这是由于使用氯化镁载体,形成了负载型催化剂,使催化剂固相结构和表面状态稳定性增高的缘故。络合时间过短对聚合反应是不利的,以20分钟后使用比较适宜。

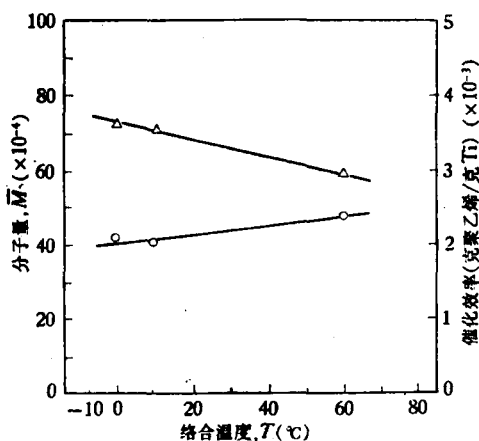


图1 催化剂络合温度的影响
主催化剂: 0.1400—0.1500 克
Al(i-Bu)₃: 6.0 毫升
Zn(i-Bu)₂: 5.0 毫克分子/升
常压, 60°C 聚合 1 小时
(○ 为分子量; △ 为催化效率)

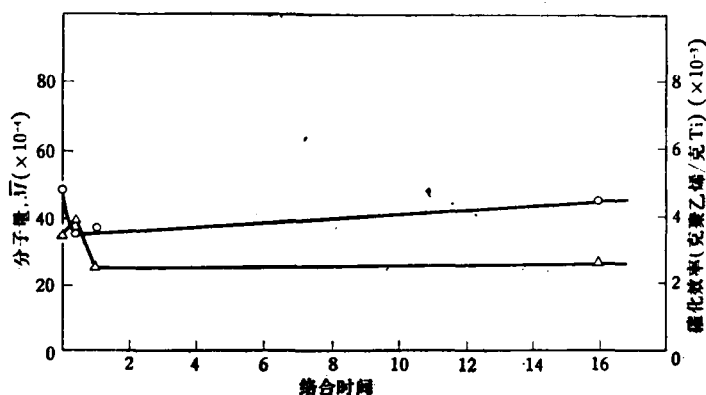


图2 催化剂络合时间的影响
主催化剂: 0.1500—0.1700 克
Al(i-Bu)₃: 6.0 毫升
Zn(i-Bu)₂: 5.0 毫克分子/升
常压, 60°C 聚合 1 小时 (○ 为分子量; △ 为催化效率)

* 络合时间系指主催化剂与烷基铝接触后到乙烯通入反应体系开始聚合以前的时间。

2. 聚合反应温度的影响

聚合温度的影响是十分显著的。由图 3 可知,低温聚合时催化活性较低,随着聚合温度升高,催化活性迅速提高,而后曲线趋于平缓;产物分子量则随聚合温度升高而迅速降低。

提高反应温度有利于络合催化剂和乙烯分子的活化,使聚合速度增大;然而单体乙烯在汽油中的溶解度则随之降低,导致降低聚合速度。所以聚合活性随反应温度升高而增大,在一定温度后则不再增加。产物分子量随着反应温度升高而下降,是由于聚合反应的链终止反应速度和链增长反应速度的比值随温度升高而增大的缘故。

3. 二异丁基锌用量的影响

作为控制产物分子量的二异丁基锌,其用量和加料方式是很重要的;在不同反应温度下,其调聚效果也显然不同。

i) 反应温度为 60°C 时二异丁基锌用量及其加料方式的影响

聚合温度为 60°C 时,采用上述 D 方式加料,进行二异丁基锌用量的试验。结果列于表 2;可以看出,增大二异丁基锌浓度,产物分子量迅速降低,但大于 5 毫克分子/升时则不再下降,表明其调聚能力尚有一定限度。采用 A 方式加料,不同烷基锌浓度对产物分子量也有相似的影响;而其聚合活性随着二异丁基锌浓度的增大而增高。但是当浓度大于 9 毫克分子/升时,活性又趋于降低。图 4 和图 5 表明,此两种不同的加料方式以及反应

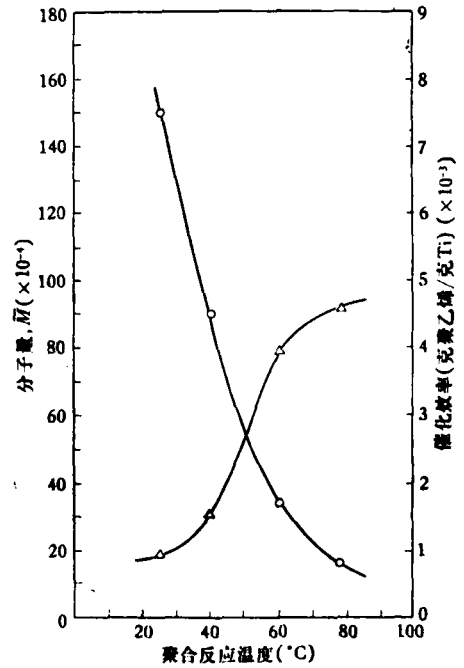


图 3 聚合反应温度的影响

主催化剂: 0.1400—0.1700 克

Al(i-Bu)₃: 6.0 毫升

Zn(i-Bu)₂: 5.0 毫克分子/升

常压, 聚合 1 小时 (O 为分子量; Δ 为催化效率)

表 2 不同反应温度和不同加料方式时二异丁基锌浓度的影响

Zn(i-Bu) ₂ (毫克分子/升)	60°C (A 方式)①		78°C (D 方式)②		60°C (D 方式)③
	$\bar{M}(\times 10^{-4})$	催化效率 ($\times 10^{-3}$) (克聚合物/克Zn)	$\bar{M}(\times 10^{-4})$	催化效率 ($\times 10^{-3}$) (克聚合物/克Zn)	$\bar{M}(\times 10^{-4})$
0	—	—	56.3	4.0	96.7
1.0	76.6	3.0	—	—	—
3.0	50.1	2.9	24.1	4.3	—
5.0	52.1	3.3	16.9	4.9	39.4
9.0	48.0	3.8	16.4	4.7	40.3
12.0	39.0	2.7	18.7	4.0	33.7

主催化剂用量: 0.1400—0.1700 克; ① Al(i-Bu)₃ 用量 7.5 毫升; ② Al(i-Bu)₃ 用量 6.0 毫升; 聚合条件: 常压, 聚合 1 小时。

温度为 78°C 时,二异丁基锌用量影响的曲线形状及其趋势是相似的。

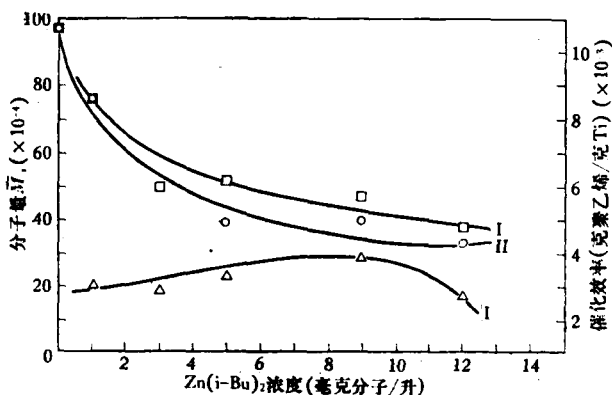


图 4 不同加料方式的二异丁基锌浓度的影响

主催化剂: 0.1400—0.1700 克

聚合条件: 常压, 60°C 聚合 1 小时

I—A 方式加料; II—D 方式加料

(O, □ 为分子量; △ 为催化效率)

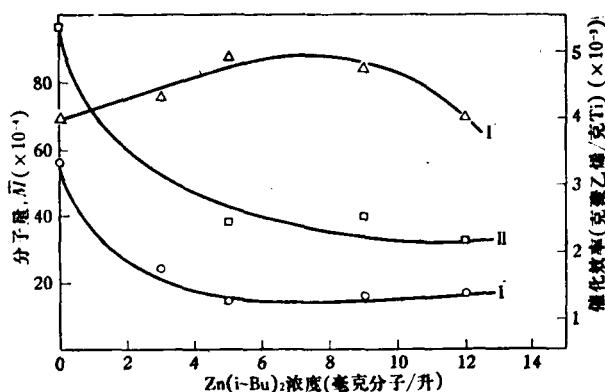


图 5 不同反应温度时,二异丁基锌浓度的影响

聚合条件: (见表 5) I—78°C; II—60°C

(O, □ 为分子量; △ 为催化效率)

ii) 不同反应温度下改变二异丁基锌的用量

在不同反应温度下,二异丁基锌浓度对产物分子量的影响显然不同(图 5)。提高反应温度,产物分子量降低,有利于分子量的控制。在反应温度为 78°C、二异丁基锌浓度为 5 毫克分子/升时,可以调节产物分子量在 20 万以下。反应温度过低,二异丁基锌调节分子量是比较困难的。然而不同的反应温度下二异丁基锌浓度影响的基本趋势相似。

将反应温度 60°C 和 78°C 所得结果相比较(图 7 和图 6),则可看到,无论是采用上述那一种加料方式,当烷基锌浓度相同时,升高温度则产物分子量降低,而在反应温度相同时,增大烷基锌浓度则产物分子量降低。当烷基锌达到一定浓度后继续增大用量,则产物分子量大小趋于不变。

表 3

Zn(i-Bu) ₂ (毫克分子/升)	60°C(A方式)① $\bar{M}(\times 10^{-4})$	60°C(D方式)② $\bar{M}(\times 10^{-4})$	78°C(D方式)② $\bar{M}(\times 10^{-4})$
0.0	85.0	96.7	43.0
3.0	63.0	59.0	24.0
5.0	52.0	45.0	16.9
9.0	41.0	40.3	16.4
12.0	39.0	33.7	18.7

主催化剂: 0.1400—0.1700 克; ① Al(i-Bu)₃ 用量 7.5 毫升; ② Al(i-Bu)₃ 用量 6.0 毫升; 聚合条件: 常压, 聚合 1 小时。

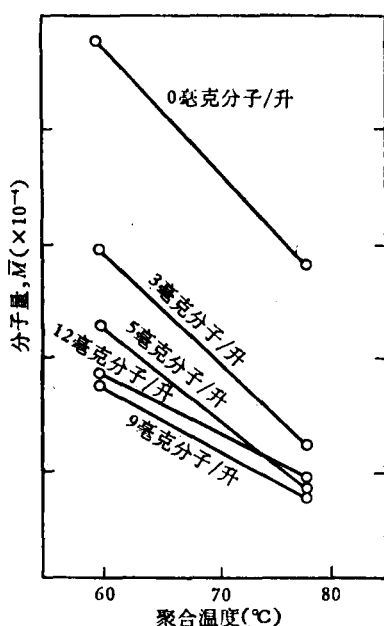


图 6 二异丁基锌浓度、反应温度 [60°C(A方式) —78°C] 与产物分子量的关系
聚合条件: (见表 6)(图中数字为 Zn(i-Bu)₂ 浓度)

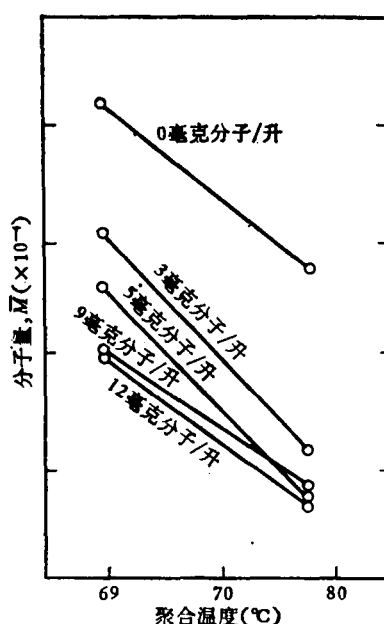


图 7 二异丁基锌、反应温度 [60°C(D方式) —78°C] 与产物分子量的关系
聚合条件: (见表 6)(图中数字为 Zn(i-Bu)₂ 浓度)

4. 三异丁基铝用量的影响

烷基铝用量也有较大的影响(图 8)。聚合活性随烷基铝用量增大而提高, 在到达一定量后, 曲线趋于平缓。产物分子量随着烷基铝用量增大而缓慢降低。

我们注意到, 若不加烷基铝则催化剂没有活性, 表明在本聚合条件下, 单独二异丁基锌不适于作为主催化剂的活化剂。

5. 加压聚合实验

在加压下进行了二异丁基锌浓度影响的试验。结果表明(图 9): 在试验条件下, 加压对于产物分子量的影响不显著。

6. 本聚合反应中二异丁基锌的作用

从上述的结果, 我们认为存在二异丁基锌的乙烯聚合反应, 分子量的降低是由于烷

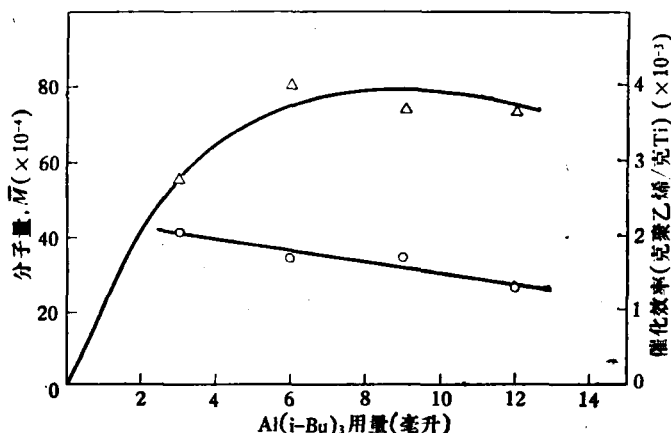
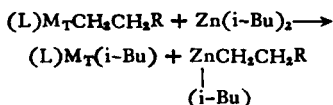


图 8 烷基铝用量的影响

主催化剂: 0.1700—0.1900 克
 $Zn(i-Bu)_2$: 5.0 毫克分子/升
 聚合条件: 常压, 60°C 聚合 1 小时
 (O 为分子量; Δ 为催化效率)

基链转移强烈地影响产物分子量。大概发生了二异丁基锌的链终止反应:



其中 $(L)M_T(i-Bu)$ 仍具有催化活性。故产物分子量随二异丁基锌浓度增大而降低, 可用以调节分子量。二异丁基锌主要是起着链转移剂的作用。

二乙基锌等也是齐格勒催化剂有效的活化剂。前已指出, 适量的二异丁基锌可提高聚合活性, 故在本反应体系中还起着其他作用。有人^[13,14] 在研究四氯化钛-二丁基锌体系的乙烯聚合时, 发现 Zn/Ti 克分子比对聚合速度有异常影响。当 Zn/Ti 比大于 1:1 时, 其与产物分子量无依赖关系; Zn/Ti 比为 80:1 到 160:1 时, 则出现阻聚现象。本文结果也表明: 单独加入二异丁基锌 (Zn/Ti 比大于 25:1) 的催化剂没有聚合活性; 但同时加入烷基铝, 则所得催化剂具有高效活性; 若烷基锌过量则聚合活性降低。这表明二异丁

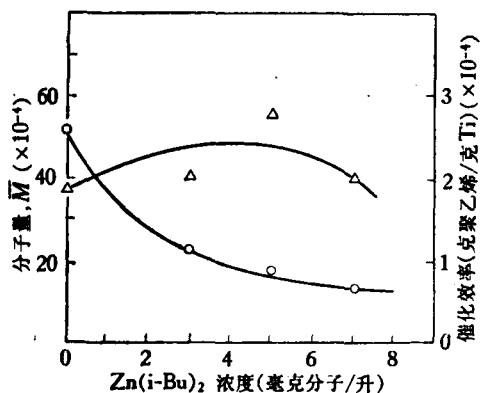


图 9 加压下二异丁基锌浓度的影响

主催化剂: 0.0600—0.1000 克
 $Al(i-Bu)_3$: 6.0 毫升
 聚合条件: 3 公斤/平方厘米,
 90°C (浴温), 聚合 1 小时
 (O 为分子量; Δ 为催化效率)

基锌络合能力较弱, 以致未能生成具有强聚合能力的活性中心。

烷基锌易受光、热等影响而分解, 含有烷基锌的络合催化剂比含烷基铝的催化剂更不

稳定^[15], 显然这对本聚合反应也会有影响。

致谢: 承蒙沈阳市向东化工厂王同文、王荣华等同志的许多帮助。谨此致谢。

摘 要

本文报告了 $\text{TiCl}_4\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Zn}(\text{i-Bu})_2$ 催化体系的乙烯聚合反应中, 二异丁基锌对产物分子量和聚合活性的影响。结果表明: 在适宜的聚合条件下, 二异丁基锌可以有效地控制产物的分子量。

参 考 文 献

- [1] G. Natta, *Chim. Ind. (Milan)*, **42**, 1091 (1960).
- [2] G. Natta, *Chim. Ind. (Milan)*, **43**, 871 (1961).
- [3] J. Boor, Jr. et al., *J. Polym. Sci., C*, **1**, 237 (1963).
- [4] A. B. Deshpande, et al., *J. Polym. Sci., A-1*, **4**, 1799 (1966).
- [5] A. B. Deshpande, et al., *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 3437 (1969).
- [6] I. Pasquon, et al., *J. Polym. Sci.*, **60**, 847 (1962).
- [7] Japan Pat. 70 38, 259 (1970).
- [8] Japan Pat. 68 26,181 (1968).
- [9] Japan Pat. 74 34,758 (1974).
- [10] U. S. S. R. 404,831 (1973).
- [11] T. Mole, "Organometallic Reactions", Vol. 1, Ernest, I. Becker and Minoru Tsutsui Eds., Wiley, New York, 1970, p. 28.
- [12] O. Ozechowshi, *J. Polym. Sci.*, **34**, 65 (1959).
- [13] J. C. McGowan, et al., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1149.
- [14] A. Gilchist, *J. Polym. Sci.*, **34**, 49 (1959).
- [15] G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **34**, 531 (1959).

STUDY OF THE MOLECULAR WEIGHT OF HDPE CONTROLLED BY DIISOBUTYLZINC

Chiou Hsing-yu, Wang Nai-pin*, Chang Feng-chu**, Wang Tsui-chu,
Ping Hsueh-cheng, Mao Ying-chieh*,
Shih Kuei-lin and An Ju-pin

(Department of Chemistry, Liaoning University)

ABSTRACT

In the polymerization of ethylene by $\text{TiCl}_4\text{-MgCl}_2\text{-AlCl}_3/\text{Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Zn}(\text{i-Bu})_2$ catalyst system, the influences of $\text{Zn}(\text{i-Bu})_2$ on the catalytic activity and the molecular weight of polyethylene has been studied. It is concluded that the molecular weight of polyethylene may be effectively controlled by $\text{Zn}(\text{i-Bu})_2$ at proper conditions of polymerization.

* Chemical Engineering Institute of Shenyang.

** Shangtong Chemical Plant of Shenyang.