

线性低密度聚乙烯的合成研究*

——乙烯-1-丁烯共聚反应促进剂的作用

卢泽俭 王国强 孙立新 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州, 邮政编码: 510275)

摘 要

本文研究乙烯与1-丁烯共聚反应时, 添加硅化合物、苯基氯化镁、苯乙烯等促进剂对共聚作用的影响。考察乙烯与1-丁烯共聚衰减动力学行为, 并用 ^{13}C -NMR测定共聚物组成、竞聚率及序列分布。

关键词 线性低密度聚乙烯、乙烯与1-丁烯共聚、促进剂、动力学。

我们^[1,2]曾报道用载体高效催化剂进行不同比例的乙烯与1-丁烯单体共聚反应, 并考察过线性低密度聚乙烯制备中的一些影响因素, 乙烯与1-丁烯共聚时, 两种单体比例中丁烯达7mol%后, 可制得线性低密度聚乙烯LLDPE。为了进一步研究LLDPE的合成条件, 本文探讨在丁烯单体含量固定在7mol%时, 乙烯与丁烯共聚时各种促进剂的作用及其协同效应。考察共聚反应动力学行为, 并测定竞聚率及产物序列分布。

实 验 部 分

催化剂 本文使用两种催化剂, 均用研磨法制备, 其组成为

ZC-1: TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2/\text{AlEt}_3$

ZC-2: TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4/(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2/\text{EB}/\text{AlEt}_3$

促进剂及其加料方式 促进剂 SiCl_4 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OEt})$ 为分析纯试剂再经分子筛干燥后使用; $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 自制; 苯乙烯用常规方法提纯并经分子筛干燥使用。其加料方式为, 在聚合开始前, 用微型注射器将计量的促进剂加入聚合反应瓶, 然后再加入催化剂开始聚合反应。

聚合 250ml 三口瓶, 经加热抽真空通氮处理后, 加入计量的庚烷、烷基铝及促进剂(需要时)。升温至反应聚合温度时, 加入催化剂, 并随即连续通入按比例预先混合的乙烯丁烯单体, 维持114.7KPa压力下反应90分钟。做竞聚率及序列分布测定时, 聚合只进行10分钟。反应速率测定从混合单体计量瓶压力随聚合时间下降值换算。

共聚物的分子量测定 由于共聚物中1-丁烯含量低, 共聚物的分子量用粘度法求测, 引用聚乙烯关系式估算^[3]。

* 1990年1月8日收到; 国家自然科学基金资助项目。

$$\eta_{sp/C} = [\eta] + 0.07[\eta]^2 \quad (135^\circ\text{C}, +\text{氢苯})$$

$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.67}$$

^{13}C -NMR 用日本 JEOL FX-90Q NMR 仪, 观察频率 22.49 MHz, 脉冲宽度 $5\mu\text{s}$ ($25^\circ\text{flip angle}$), 重复时间 1s, 累加次数 7200, 溶剂邻二氯苯, 溶液浓度 20wt%, 测定温度 110°C .

共聚物密度测定 用标准密度梯度管测定(25°C).

结果与讨论

1. 促进剂对乙烯与 1-丁烯共聚的影响

在固定单体比例、催化剂浓度、反应温度等条件下, 在共聚合开始时, 向反应系统加入各种促进剂, 考察它们对共聚合催化活性等的影响。结果发现, 加入促进剂后, 对共聚物中 1-丁烯链节含量没有什么影响, 均在 6.5—6.9%mol 范围。共聚物的密度在 0.920—0.924 之间, 均属线性低密度聚乙烯。不同促进剂及其用量对共聚催化活性、动力学及产物分子量影响, 分述如下。

(1) 硅化合物的影响

四种不同硅化合物对共聚催化活性、共聚物分子量的影响列在表 1。从表可见, 硅化合物一般都能提高催化活性。提高幅度的大小顺序为 $\text{SiCl}_4 > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, 以 SiCl_4 最好。但是对于含有给电子基团的硅化合物, 如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OEt})_2$, 非但不能提高共聚反应的催化活性, 反而与羧酸酯类化合物一样使催化活性降低。这可能是给电子基团—OEt 与催化活性中心络合, 封堵活性中心的空位, 妨碍单体配位。硅化合物能使共聚物的分子量增大, 而共聚物中丁烯链节含量并没有变化。硅化合物引起共聚物分子量的提高, 可能是活性中心的配位环境改变使链转移作用减少所致。

表 1 硅化合物对共聚反应的影响

硅化合物	Si/Ti (mol/mol)	催化活性(kg 产物/gTi, h)		$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	
		ZC-1	ZC-2	ZC-1	ZC-2
无	—	43	53	40	41
SiCl_4	8	54	65	52	48
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	8	47	57	55	59
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	8	45	56	51	47
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OEt})_2$	8	37	43	61	73

聚合条件: 乙烯/1-丁烯=93/7mol; [催化剂 Ti] = 0.05mmol/dm³ Al/Ti = 150 mol; 反应温度 60°C ; 反应压力 114.7KPa; 反应时间 1.5 小时。

(2) 苯基氯化镁的影响

苯基氯化镁 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 是乙烯均聚时很有效的促进剂^[4]。对于乙烯与 1-丁烯共聚, 它也有明显的促活效果, 如表 2。少量的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 能有效地提高共聚时的催化活性, 但用量稍多, 例如 Mg/Ti mol 比超过 1.0, 催化活性反下降。在本文实验条件下, 最合适的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 用量为 Mg/Ti = 0.5mol 比。此时对于 ZC-1 催化剂, 催化活性可

表 2 C_6H_5MgCl 对共聚合的影响

Mg/Ti (mol/mol)	催化活性(kg 产物/gTi,h)		催化活性提高(%)		$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	
	ZC-1	ZC-2	ZC-1	ZC-2	ZC-1	ZC-2
0	43	54	—	—	40	41
0.25	45	61	4.9	14.0	50	54
0.5	53	63	24.5	17.3	49	53
1.0	42	52	-0.7	-3.4	50	51
1.5	40	51	-5.4	-3.9	45	53

聚合条件同表 1.

表 3 $SiCl_4$ 和 C_6H_5MgCl 协同提高共聚合催化活性

Si/Ti (mol/mol)	Mg/Ti (mol/mol)	催化活性(kg 产物/gTi,h)		催化活性提高(%)		$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	
		ZC-1	ZC-2	ZC-1	ZC-2	ZC-1	ZC-2
0	0	42	54	—	—	40	41
8	0	52	65	23.8	20.4	44	48
0	0.5	53	63	26.2	16.7	49	48
8	0.5	68	75	61.9	38.9	51	53
8	0.75	61	66	45.2	22.2	48	48
8	1.0	50	65	19.0	20.4	48	49

聚合条件同表 1.

提高 24.5%；对 ZC-2 催化剂提高 17.3%。 C_6H_5MgCl 也能提高共聚物的分子量。

(3) $SiCl_4$ 、 $(C_6H_5)_2SiCl_2$ 与 C_6H_5MgCl 协同提高催化活性

$SiCl_4$ 和 C_6H_5MgCl 有协同提高催化活性的作用,结果如表 3。例如对于 ZC-1 催化剂来说,空白对照的催化活性(表中第 1 列)为 42kg 产物/gTi,h;单独加入 $SiCl_4$ 时(表中第 2 列)活性为 52kg/gTi,h,活性只提高 24%;单独加入 C_6H_5MgCl 时(第 3 列)活性为 53kg/gTi,h,活性也只提高 26%;如果两种促进剂同时加入,能使 ZC-1 催化活性提高至 62%(第 4 列),超过两种单独促进效应的叠加。协同提高活性的 C_6H_5MgCl 用量仍以 $Mg/Ti = 0.5mol$ 时效果最好。

$(C_6H_5)_2SiCl_2$ 与 C_6H_5MgCl 亦有协同提高催化活性的作用。例如单独加入 $Si/Ti = 8mol$ 的 $(C_6H_5)_2SiCl_2$ 及 $Mg/Ti = 0.5mol$ 的 C_6H_5MgCl 时,对 ZC-1 催化剂的催化活性分别比未加任何促进剂时提高 15% 和 25%;对 ZC-2 催化剂的活性分别提高 7% 和 17%。而当 $(C_6H_5)_2SiCl_2$ 和 C_6H_5MgCl 同时加入时,对 ZC-1 催化剂和 ZC-2 催化剂的活性分别提高 45% 和 24%,超过或等于两者单独促进效应的叠加。

(4) 苯乙烯的稳定聚合速率作用

乙烯与 1-丁烯共聚合时,加入极少量苯乙烯,可以有效地降低聚合放热峰,使整个反应趋于较平稳。其动力学曲线举例如图 1。从图可见,加入苯乙烯后的动力学曲线,峰高下降,而 90 分钟时的速率相对较大一些,使整条曲线变得较为平缓。以 V_{max} 代表最大

表 4 苯乙烯的稳定聚合速率作用

催化剂	苯乙烯/Ti (mol/mol)	催化活性 (kg 产物/gTi, h)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	V_{90}/V_{max}^*
ZC-1	0	43	47	0.196
	10.2	41	49	0.455
	21.8	40	47	0.455
	46.2	40	51	0.435
	74.6	40	48	0.455
ZC-2	0	53	47	0.167
	12.4	52	51	0.313
	36.8	48	47	0.417
	52.2	47	53	0.430

* 表示 90 分钟时的聚合速率与最大聚合速率之比; 聚合条件同表 1。

聚合速率, V_{90} 代表反应 90 分钟时的速率, 则 V_{90}/V_{max} 的数值愈大, 聚合反应愈平稳。两种催化剂加入苯乙烯时的聚合结果列在表 4 中。从表可见, 加入苯乙烯后对催化活性影响很小, 但它有明显的稳定聚合速率作用。这也属另一类促进剂。苯乙烯的这种作用, 对于工业生产中的生产控制及安全生产很有实际意义。

苯乙烯带有一个体积较大的苯环, 当它与活性中心配位时, 由于其空间位阻及共轭效应, 妨碍了乙烯、丁烯两单体聚合, 因而使初期聚合峰值下降。但苯乙烯毕竟是可聚合单体, 并可发生脱络作用。随着它的消耗或离开活性中心, 乙烯、丁烯两单体恢复正常的共聚合反应。苯乙烯的这种阻碍单体聚合作用, 也可能会阻碍有害杂质对活性中心的毒化效能。故此, 苯乙烯的加入不仅降低初期聚合时放热峰值, 而且可稍稍提高聚合后期的速率, 使整个聚合过程变得较为平稳。

(5) 苯乙烯与硅化合物或 C_6H_5MgCl 的协同作用

苯乙烯可使共聚合反应的速率变得较为平稳, 而催化活性稍有下降。前述 $SiCl_4$ 或

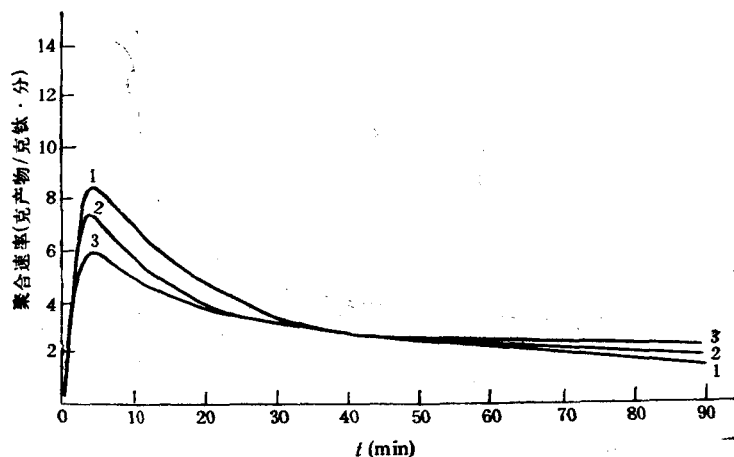


图 1 苯乙烯对乙烯-丁烯聚合速率的稳定作用

1—苯乙烯/Ti = 0 mol 2—苯乙烯/Ti = 10.2 mol 3—苯乙烯/Ti = 21.8 mol

纵座标为聚合速率 $\times 10^{-2}$ (克产物/克钛·分)

表 5 SiCl_4 和苯乙烯的协同作用

Si/Ti (mol/mol)	苯乙烯/Ti (mol/mol)	催化活性 (kg 产物/gTi, h)	催化活性提高 (%)	$V_{90}/V_{\max}$
0	0	43	—	0.196
8	0	53	23.3	0.203
8	18.8	53	23.4	0.517
8	31.8	56	30.2	0.566
8	40.4	49	14.0	0.427
8	53.3	49	14.0	0.416

ZC-1 催化剂,其余条件同表 1.

表 6 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 与苯乙烯的协同作用

Mg/Ti (mol/mol)	苯乙烯/Ti (mol/mol)	催化活性 (kg 产物/gTi, h)	催化活性提高 (%)	$V_{90}/V_{\max}$
0	0	53	—	0.167
0.5	0	74	39.6	0.245
0.5	22.2	74	39.6	0.472
0.5	30.2	71	34.0	0.418
0.5	40.1	68	28.3	0.468
0.5	50.0	66	24.5	0.487

ZC-2 催化剂,其余条件同表 1.

表 7 SiCl_4 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 和苯乙烯的协同作用

Si/Ti (mol/mol)	Mg/Ti (mol/mol)	苯乙烯/Ti (mol/mol)	催化活性 (kg 产物/gTi, h)	催化活性提高 (%)	$V_{90}/V_{\max}$
0	0	0	43	—	0.196
8	0.5	0	68	58.1	0.241
8	0.5	16.6	65	51.2	0.380
8	0.5	27.3	66	53.5	0.426
8	0.5	42.2	61	41.9	0.467
8	0.5	49.3	58	34.9	0.421

ZC-1 催化剂,其余条件同表 1.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 可显著提高催化活性,而对动力学行为没有什么影响。能否这两类促进剂适当地结合起来,使乙烯与丁烯共聚合的速率得到提高而又变得平稳呢? 表 5、6、7 的结果,分别表明 SiCl_4 与苯乙烯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 与苯乙烯, SiCl_4 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 、苯乙烯三者适当结合,都有协同效果,使催化活性及 $V_{90}/V_{\max}$ 值都得到提高。

2. 乙烯与 1-丁烯共聚衰减动力学

在本实验条件下,乙烯与丁烯共聚动力学行为属衰减型(参见图 2),可用动力学方程式(1)描述。

$$R_t - R_i = (R_0 - R_i)e^{-\beta t} \quad (1)$$

$$\ln(R_t - R_i) = \ln(R_0 - R_i) - \beta t \quad (2)$$

式中 R_0 和 R_i 分别为聚合开始衰减时 ($t = 0$) 与 t 时间的聚合速率,均为实验值。 R_s 为共聚反应后期趋于平稳的聚合速率, β 为聚合速率衰减系数, R_i 和 β 可通过数学模拟

表 8 外加 SiCl_4 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ 和苯乙烯的乙-丁共聚动力学数据

苯乙烯/Ti (mol/mol)	催化活性 (kg 产物/gTi, h)	$\beta \times 10^2$	R_0 (g 产物/gTi, min)	R_s (g 产物/gTi, min)	R_s/R_0
0	68	5.66	16.3	3.1	0.19
16.6	65	3.03	10.9	3.7	0.34
27.3	66	5.20	13.2	5.8	0.44
42.2	61	5.73	12.9	6.2	0.48
49.3	58	4.71	12.0	4.7	0.39

聚合条件: ZC-1 催化剂, $\text{Si/Ti} = 8\text{mol}$, $\text{Mg/Ti} = 0.5\text{mol}$, 其余同表 1.

最小二乘法求得.

式(2)为式(1)的对数式. 若以 $\ln(R_0 - R_s)$ 对聚合时间 t 作图, 应为直线关系. 图 3 为从图 2 的曲线上取得实验数据, 通过方程式(2)所作图形. 可见实验点与直线相当一致. 这表示, 乙烯与丁烯共聚衰减动力学行为是符方程(1)之关系.

通过方程式(1)和(2)求得的动力学参数举例如表 8. R_s/R_0 代表稳态时的速率与开始衰减时的速率(最大速率)之比值. 此数值愈大, 表示聚合反应愈平稳. 从表 8 中此项数据可见, 共聚时加入少量苯乙烯后可使聚合速率变得较为平稳, 这与实验结果是相符的.

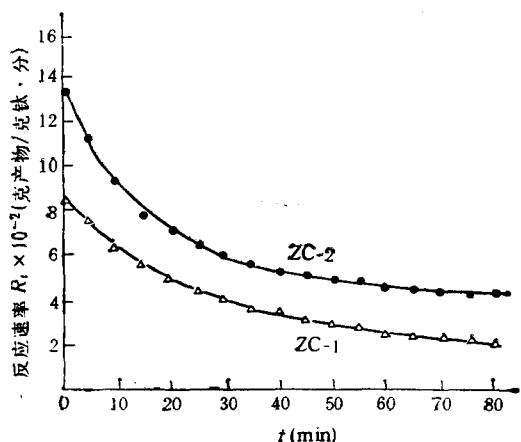
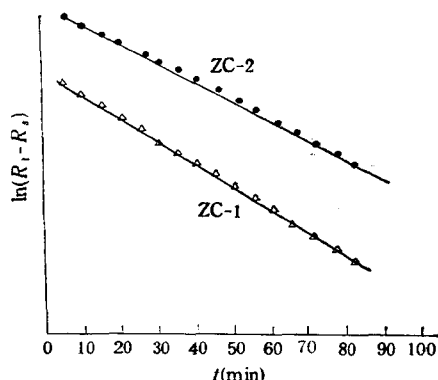


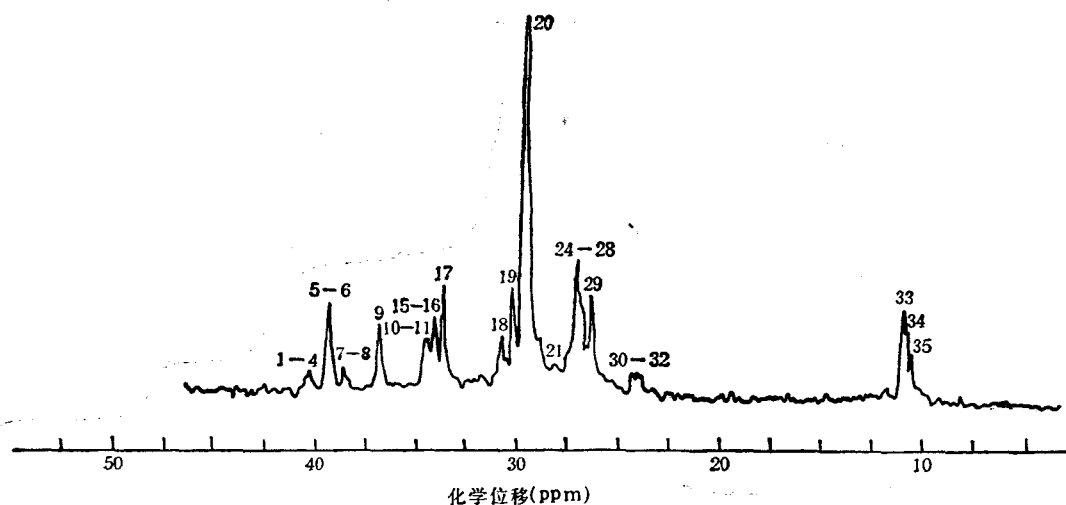
图 2 乙烯-丁烯共聚衰减期动力学曲线

图 3 $\ln(R_0 - R_s) \sim t$ 关系

3. 竞聚率及序列分布

图 4 是乙烯与 1-丁烯共聚物的 ^{13}C -NMR 谱, 没有观察到由于丁烯链节倒置所产生的共振吸收 (如 31.7ppm). 这样可以用二元共聚合分析处理. 由于存在一些谱线的交迭, 难以对谱图上每一个吸收峰的强度进行直接测量. 参照 Randall^[5]等人的结果, 我们采用的方法是: 对于谱图上能独立分辨的峰进行直接测量, 这样可以大约得到一半的三元序列结构和四元序列结构的吸收强度, 剩下一半不便直接测量的序列结构峰, 可利用它们与已测序列结构之间的统计关系推算出.

对于单体比中丁烯占 7mol% 所得共聚物的序列分布如表 9 所示. 可见, 二元序列与一级 Markovian 计算值相符, 而三元、四元序列则有偏离. 认为这是催化体系中存在多

图 4 乙丁共聚物的 ^{13}C -NMR 谱

种活性中心所致。

在本实验条件下,测得竞聚率为 $r_1 = 20$, $r_2 = 0.11$, $r_1 \cdot r_2 = 2.2$ 。乙烯的聚合活性远大于丁烯。竞聚率之积大于1,表明共聚趋向于嵌段共聚。

表 9 乙丁共聚物的序列分布

序列结构	实 验 值	一级 Markovian 计算值
B	0.068	0.067
E	0.932	0.933
BB	0.016	0.016
BE	0.104	0.103
EE	0.880	0.881
BBB	0.008	0.010
BBE	0.017	0.018
EBE	0.043	0.040
BEB	0.028	0.032
EEB	0.165	0.170
EEE	0.739	0.730
BBBB	0.003	0.005
BBBE	0.007	0.005
EBBE	0.010	0.012
BBEB	0.005	0.003
BBEE	0.020	0.018
EBEB	0.022	0.024
EBEE	0.072	0.070
BEEB	0.012	0.014
BEEE	0.070	0.068
EEEE	0.779	0.781

参 考 文 献

- [1] 卢泽俭、陈学信、廖爱德、林尚安, 高分子材料科学与工程, 1987, 3(5), 33.
[2] 卢泽俭、陈学信、林尚安, 塑料工业, 1987, 4, 24.
[3] Francis, P. S. JR., Cooke, R. C. and Elliott, J. N., *J. Polymer Sci.*, 1958, 31, 453.
[4] WANG Haihua, CHANG Qixing, XU Jiarui, LU Yun and LIN Shangan, *Chem. J. Chinese Univ. (English Edition)* 1985, 1, 129.
[5] Randall, J. C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1973, 11, 275.

SYNTHESIS OF LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE

——The Influence of Promoters on the Copolymerization of Ethylene with Butene

LU Zejian, WANG Guoqing, SUN Lixin and LIN Shangan

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, Post code 510275)

ABSTRACT

The influence of various promoters such as silicon compounds and C_6H_5MgCl on the copolymerization of ethylene with butene has been described. The kinetics of copolymerization with $MgCl_2$ -supported $TiCl_4$ catalyst has been investigated. The results show that rate of the copolymerization can be expressed as

$$R_t - R_e = (R_0 - R_e)e^{-kt}$$

Monomer reactivity ratio, sequence distribution and composition of the copolymer were determined by ^{13}C -NMR spectra.

Key words Linear low density polyethylene, Copolymerization of ethylene with butene, Promotor, Kinetics