

用钛系载体高效催化剂进行乙烯-丙烯-1-丁烯 三元共聚合的研究

I. 聚合条件对共聚合反应的影响*

孙立新 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州)

摘 要

用多组份改性钛系载体催化剂 TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MgCl}_2/\text{Ethylbenzate}(\text{EB})/\phi_2\text{SiCl}_2/\text{AlEt}_3$ 进行了乙烯-丙烯-1-丁烯三元共聚合的研究。考察了单体进料比、聚合温度、烷基铝浓度和催化剂浓度等条件对共聚合的影响。发现本催化剂对乙丙丁三元共聚合有极高的催化效率, 聚合 1h 达 $8.6 \times 10^4 \text{g}$ 共聚物/g-Ti。共聚合速率衰减符合动力学方程: $R_t = R_i + (R_0 - R_i)e^{-\beta t}$ 。

关键词 钛催化剂、负载型催化剂、乙烯-丙烯-1-丁烯三元共聚合、动力学

用钛系载体高效催化剂合成乙丙共聚物弹性体具有重要的工业意义。但由于用钛系载体催化剂合成的乙丙共聚物往往因具有一定的乙烯链段嵌段结构, 结晶度较高, 溶解性差, 从而限制了其作为橡胶的应用。针对解决这个问题, 国内外都开展了一些研究工作^[1,2], 主要围绕对催化剂的改进。如 Soga^[1] 等提出通过控制活性中心钛的价态来获得乙丙无序共聚物。我们考虑如通过另一途径即加入第三共聚单体进行三元共聚合以进一步降低分子链结构的有序性和结晶性, 也可望达到上述目的。为此我们用通过改性的钛系载体催化剂进行了乙烯-丙烯-1-丁烯三元共聚合的研究。发现在适当组成时所得共聚物的结晶度和庚烷不溶物含量都可降至零。

本文着重考察了用钛系高效催化剂进行乙丙丁三元共聚合的催化效率、动力学衰减及产物的比浓对数粘度。

实 验 部 分

1. 试剂及催化剂

庚烷为化学纯试剂, 经 4A 分子筛脱水, 高纯氮鼓泡脱氧。乙烯、丙烯、1-丁烯均为聚合级单体, 使用前通过 4A 分子筛和三乙基铝溶液纯化。载体催化剂采用共研磨法制备。其组份为 TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MgCl}_2/\text{EB}/\phi_2\text{SiCl}_2$ 。含钛量 3.3wt%。使用前用 AlEt_3 活化。

2. 聚合方法

* 1988 年 11 月 15 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

250ml 三颈聚合瓶经干燥除氧后,通入计量的混合单体和庚烷,仔细调节体系中的单体比例至预定值并维持总压 810mmHg。然后用注射器加入烷基铝和经活化的催化剂。在机械搅拌下进行共聚合。聚合一定时间后用含 1% HCl 的乙醇终止反应。产物经洗涤、真空干燥、称重以计算催化效率。反应过程中每隔一定时间记录混合单体储瓶中的压力降以测算聚合速率。体系中单体比例用气相色谱鉴别。产物的比浓对数粘度用乌氏粘度计在 135°C,十氢萘中测定。

结 果 与 讨 论

1. 催化效率和产物比浓对数粘度

(1) 单体进料比的影响

在每次聚合前预先调节聚合体系中的单体比例,使产物的组成比与单体进料比相同。这样就能保持聚合过程中单体比例不随时间而变。表 1 是经过调节后共聚物组成比 E:P:B 与单体进料比 [E]:[P]:[B] 的关系。可见两者基本吻合。

表 1 经调节后单体进料比与共聚物组成比的相符程度^{a)}

单 体 进 料 比 [E]:[P]:[B] (mol%)	共 聚 物 组 成 ^{b)} E:P:B (mol%)
24:45:31	24:41:35
50:27:23	48:28:24
63:19:18	60:20:20
73:13:14	70:15:15

(a) 聚合条件: [Ti] = 0.035—0.08mmol/L; Al/Ti = 150; 50°C, 810mmHg; 1h.

(b) 通过 ¹³C-NMR 方法计算。

图 1 是在保持丙烯单体和 1-丁烯单体之间比例基本恒定而改变乙烯在总单体中含量对共聚合催化效率和产物 η_{inh} 值的影响。可见在三元共聚条件下催化效率大幅度提高。最高时反应 1 小时达 8×10^4 g 共聚物/g-Ti 以上。在乙烯含量低于约 70% 时产物为半透明弹性体。在用同类催化剂进行乙丙共聚^[3]及乙丁共聚^[4]时我们也发现类似现象、即共聚合催化效率显著高于相应单体均聚合的催化效率。但丙丁共聚则不同,其催化效率介于两种单体均聚合催化效率之间。在用扫描电镜对乙丙共聚初生颗粒形态进行研究时我们发现乙丙共聚物的颗粒比相应均聚物的颗粒更为细碎疏松。据此曾提出在共聚条件下催化剂-聚合物颗粒更易分裂而产生较多活性中心的观点^[5]。此外亦可设想 α -烯烃单体配位于催化活性中心的两个空位中的一个空位时,由于其推电子性质,可促使活性中

表 2 1-丁烯含量对共聚合的影响

单 体 进 料 比 [E]:[P]:[B] (mol%)	催 化 效 率 (g共聚物/g-Ti)	共 聚 物 外 观	η_{inh} (dl/g)
55:45:0	45000	弹性体,夹杂许多不溶结晶性颗粒	1.5
56:41:3	53000	弹性体,夹杂少许不溶结晶性颗粒	1.4
52:39:9	52000	均匀半透明弹性体	1.5
55:32:13	56000	均匀半透明弹性体	1.6

心的电子密度增大,从而提高其催化乙烯单体(空间位阻最小)进行配位聚合的活性。

表 2 是在固定乙烯含量不变($\sim 55\text{mol}\%$)而逐渐加入 1-丁烯代替部分丙烯对共聚合的影响。可见随着 1-丁烯含量提高,催化效率逐渐提高且产物中结晶性颗粒逐渐消失。由于这些结晶性颗粒主要由乙烯链段形成(见文 II),而乙烯含量是基本固定的,说明加入第三共聚单体 1-丁烯后增大了分子链结构的无序性,使乙烯链段难于结晶。

从图 1 还可看到,随着乙烯含量提高,共聚物 η_{inh} 增大。其原因可能是乙烯聚合速率大且不易发生 β -H 链转移,因而乙烯含量高时产物分子量较大。此外乙烯含量高时分子链支链数减小,这也导致 η_{inh} 值上升。

(2) 聚合温度的影响

共聚合催化效率随聚合温度的变化出现一峰值(图 2)。当单体进料比为 $[E]:[P]:[B] = 46:33:21$ ($\text{mol}\%$) 时催化效率在 35°C — 40°C 最高,聚合 1h 达 8.6×10^4 g 共聚物/g-Ti。提高聚合温度对共聚合的影响是多方面的。一方面能引起聚合速率常数 k_p 值增

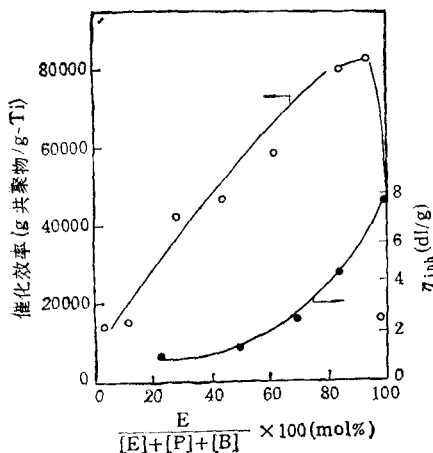


图 1 单体进料比对催化效率及产物 η_{inh} 值的影响
配合条件: $[P]:[B] \approx 1.2\text{mol/mol}$; $[Ti] = 0.035-0.08$
 mmol/L ; $Al/Ti = 150$; 50°C ; 810 mmHg ; 1h .

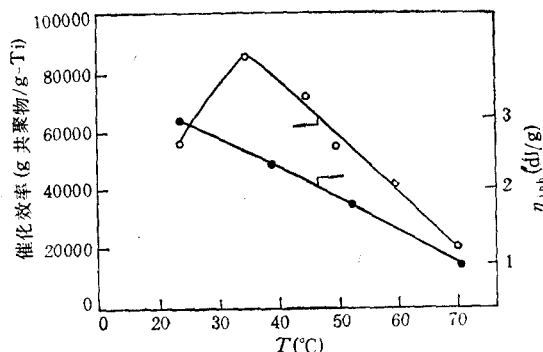


图 2 聚合温度对催化效率及产物 η_{inh} 值的影响
 $[E]:[P]:[B] = 46:33:21$ ($\text{mol}\%$)
其余条件同图 1.

大,另一方面则使溶液中单体浓度相对下降。此外活性中心的衰减失活过程也强烈依赖于温度条件。由于上述诸因素随温度的变化对催化效率的影响不尽一致,因而必然存在一个最佳的温度条件。从图中还可看到,共聚物的 η_{inh} 值随着聚合温度提高而下降。原因是链转移反应的活化能较大,随聚合温度升高,链转移速率的增长幅度大于链增长速率的增长幅度,故导致产物的分子量及 η_{inh} 值下降。

(3) 三乙基铝浓度的影响

图 3 表明,在铝钛比低于 50mol/mol 时,催化剂活性很低。随着铝钛比增大,催化效率迅速提高,至铝钛比达 150mol/mol 左右时催化效率达最高值。继续提高铝钛比,催化效率又渐有下降趋势。由于三乙基铝是形成活性中心的必要组分,且对杂质十分敏感。故当其浓度太小时,被杂质消耗一部分后,可能不足以形成足够多的活性中心而造成活性低。但三乙基铝浓度过高也可能会把部分三价活性中心钛还原成二价钛而降低其活

性。此外,随着三乙基铝浓度提高,产物的 η_{inh} 值下降,这是因为三乙基铝本身在聚合体系中是一种主要的链转移剂。

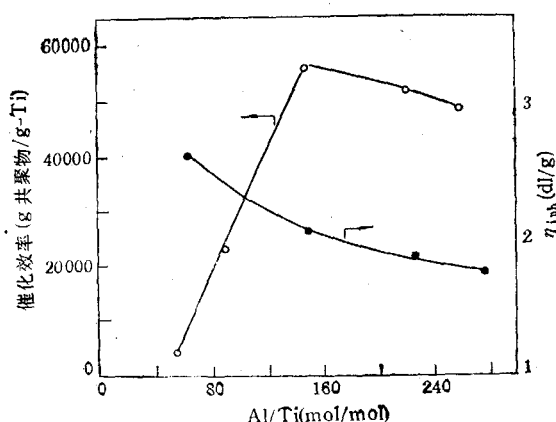


图3 三乙基铝浓度对催化效率及产物 η_{inh} 值的影响
[E]:[P]:[B] = 46:33:21 (mol%) 其余条件见图1。

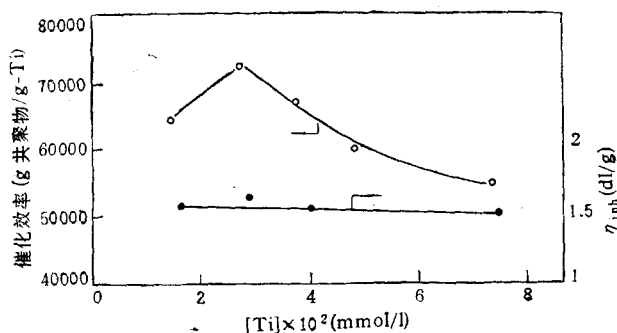


图4 催化剂浓度对催化效率及产物 η_{inh} 值的影响
[E]:[P]:[B] = 46:33:21 (mol%); $T = 40^\circ\text{C}$; 其余条件见图1。

(4) 催化剂浓度的影响

从图4可见,催化剂浓度对于催化效率也存在一个最佳值,约在 $[\text{Ti}] = 0.03\text{mmol/L}$ 左右。过高或过低时都会使催化效率降低。其原因可能是催化剂浓度高时,聚合体系中产物较粘稠,不利于单体扩散。催化剂浓度太低时则受杂质的影响较大。因此采用适中的催化剂浓度有利于得到最好的催化效果。

催化剂浓度对产物 η_{inh} 值的影响不甚明显。

2. 共聚合速率衰减动力学

图5为用本文催化剂进行乙丙丁三元共聚合的动力学曲线,可见为衰减型。我们发现其衰减部分(图6A)符合下述动力学方程:

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

$$\text{或 } \ln(R_t - R_s) = \ln(R_0 - R_s) - \beta t \quad (2)$$

式中 R_0 , R_t 分别为衰减时间 $t = 0$ 和 $t = t$ 时的聚合速率实验值, R_s 为在聚合时间内相对稳定不衰减的活性中心所贡献的聚合速率, β 为衰减常数, R_s 和 β 可通过计算机拟合方法求出. 图 6B 为对图 6A 的实验点按方程(2)处理得到的 $\ln(R_t - R_s) \sim t$ 关系, 可见确存在很好的直线关系. 说明(1)、(2)式完全适于描述乙丙丁三元共聚合的动力学衰减行为.

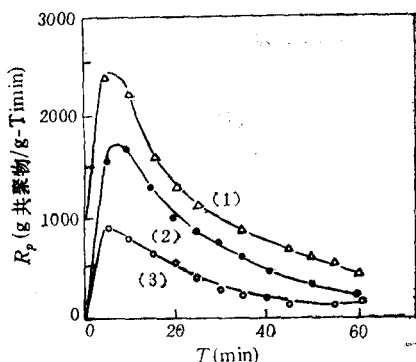


图 5 乙丙丁三元共聚合动力学曲线

(1) $[E]:[P]:[B] = 72:14:14$;

(2) $[E]:[P]:[B] = 44:31:25$;

(3) $[E]:[P]:[B] = 12:51:37$ (mol%)

聚合条件同图 1.

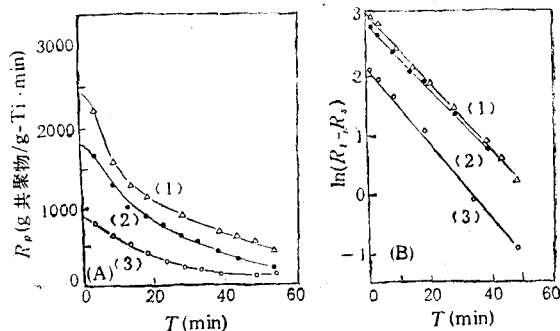


图 6 动力学衰减曲线(A)及 $\ln(R_t - R_s) \sim t$ 关系图(B)图注同图 5.

(1)、(2)式通过下述推导得到. 假设总的活性中心 $[Ti^*]_t$, 包含衰减快慢两部分. 一部分为随聚合时间而先后衰减的部分 $[Ti^*]_d$, 另一部分是在聚合时间内相对稳定不衰减的部分 $[Ti^*]_s$, 即:

$$[Ti^*]_t = [Ti^*]_d + [Ti^*]_s \quad (3)$$

又假设可衰减的活性中心 $[Ti^*]_d$ 为一级衰减:

$$-\frac{d[Ti^*]_d}{dt} = \beta[Ti^*]_d \quad (4)$$

积分得:

$$[Ti^*]_{d,t} = [Ti^*]_{d,0} e^{-\beta t} \quad (5)$$

表 3 乙丙丁三元共聚合动力学数据

$[E]:[P]:[B]$ (mol%)	$[Ti] \times 10^2$ (mmol/l)	$[Al]$ (mmol/l)	Temp (°C)	催化效率 ^{a)} (g/g-Ti)	R_0 (g/g-Ti·min)	R_s (g/g-Ti·min)	R_s/R_0	β
12:51:37	8.0	7.4	50	14000	960	100	0.10	0.066
44:31:25	6.9	7.4	50	46700	1800	230	0.13	0.053
73:14:14	3.2	7.4	50	60000	2430	440	0.18	0.055
46:33:21	3.6	7.4	70	22000	840	130	0.15	0.067
46:33:21	3.6	14	50	46800	1800	250	0.14	0.058
46:33:21	2.8	7.4	40	73000	2150	434	0.20	0.043
46:33:21	7.5	7.4	40	54300	2070	100	0.05	0.057

(a) 总压 810mmHg; 反应 1h.

将(3)式经变换后代入(5),得

$$[\text{Ti}^*]_{t,t} - [\text{Ti}^*]_t = ([\text{Ti}^*]_{t,0} - [\text{Ti}^*]_t)e^{-\beta t} \quad (6)$$

再假设本催化体系中各种活性中心的表观聚合速率常数 k_p 相同, 将(6)式两边乘以 $k_p[M]$, 并以 $k_p[M][\text{Ti}^*] = R$ (相应的聚合速率)代入后, 即得式(1)与(2)。

β 值越小且 R_t/R_0 值越趋于 1 时, 动力学曲线越平稳。这种平稳性对实际生产工艺具有重要意义。综合 R_0 , R_t/R_0 和 β 三个参数还可衡量催化效率。即 R_0 值越大, 且 β 值越小和 R_t/R_0 越趋于 1 时催化效率越高。表 3 列出了在不同条件下进行三元共聚合得到的一些动力学参数。从中可看到聚合条件对三元共聚合的动力学衰减有明显影响。例如在一定程度上降低聚合温度、降低催化剂浓度或提高乙烯含量均使动力学曲线趋于平稳。

参 考 文 献

- [1] Soga, K., Sano, T. and Ohnishi, R., *Polym. Bull.*, **1981**, 4, 157.
- [2] Kashiwa, N., Mizuno, A. and Minami, S., *Polym. Bull.*, **1984**, 12(2), 105.
- [3] 卢泽俭、廖爱德、林尚安, China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis and Materials Science of Polymers, October, **1984**, 19—20; 合成树脂及塑料, **1985**, (3), 25; **1986**, (3), 11.
- [4] 卢泽俭、陈学信、王海华、张启兴、林尚安, 塑料工业, **1987**, 4, 24.
- [5] 卢泽俭、廖爱德、梁葵铭、陆耘、林尚安, 合成树脂及塑料, **1985**, 3, 25.
- [6] 林尚安、翁恒信, 合成树脂及塑料, **1980**, 3, 40.

TERPOLYMERIZATION OF ETHYLENE, PROPYLENE AND 1-BUTENE WITH HIGHLY ACTIVE SUPPORTED TITANIUM CATALYST

I. The Influences of Reaction Conditions on the Terpolymerization

SUN Lixin and LIN Shangan

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

Terpolymerization of ethylene, propylene and 1-butene were carried out with TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MgCl}_2/\text{ethylbenzoate}/\phi_2\text{SiCl}_2/\text{AlEt}_3$ catalyst which was developed in this laboratory. The influences of various conditions such as monomer composition, temperature, triethylaluminum concentration and catalyst concentration on the catalytic efficiency, decay of polymerization rate and the η_{inh} value of resulting products were studied in detail. It was found that the catalytic efficiency was much higher than that of the homopolymerization of the three monomers, i.e. $8.6 \times 10^4 \text{ g terpolymer/g-Ti}$ in one hour under the optimum conditions. The decay of polymerization rate with time fulfills the equation: $R_t = R_i + (R_0 - R_i)e^{-\beta t}$.

Key words Titanium catalyst, Ethylene-propylene-1-butene terpolymerization, Supported catalyst, Kinetics