

# 索尔维型催化剂的丙烯聚合 动力学的研究\*

张翠菊 余 陶

(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

用封闭和开放体系测定了索尔维 (Solvay) 型催化剂- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  体系丙烯聚合时温度对聚合速度的影响,测定了反应级数和速度常数,采用下式:

$$E = 2.303R \log \frac{K_2}{K_1} \left[ \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right]$$

$$E = 2.303R \log \frac{V_2}{V_1} \left[ \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right]$$

分别求得了活化能。

Solvay 型丙烯聚合催化剂是以  $\delta\text{-TiCl}_3$  为主,含有少量醚、烷基铝化合物的催化络合物。它比表面大,具有微孔海绵状结构,催化活性高,定向性好(等规度在 95% 以上)<sup>[1]</sup>。

丙烯聚合动力学研究的文献报道大多采用 Ziegler-Natta 型催化剂<sup>[2-7]</sup>。本文的目的在于研究 Solvay 型催化剂丙烯聚合动力学行为,进一步探讨其动力学特征和性质。

丙烯聚合动力学研究大多采用开放体系(即单体浓度在聚合过程中保持不变)<sup>[2-4,6,7]</sup>。活化能计算用近似式

$$E = 2.303R \log \frac{V_2}{V_1} \left[ \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right] \quad (1)$$

式中  $V$  为聚合速度。Buls 采用高压釜和液态丙烯的封闭体系(单体一次加入,聚合过程中单体浓度不断下降)<sup>[5]</sup>,本实验采用开放和封闭体系,测定了丙烯聚合反应级数和速度常数,用近似式和活化能公式求得活化能。

$$E = 2.303R \log \frac{K_2}{K_1} \left[ \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right] \quad (2)$$

式中  $K$  为反应速度常数。

## 实 验 部 分

### 1. 原料

催化剂: 自制 Solvay 型催化剂; 丙烯: 向阳化工厂聚合级; 正庚烷: 北京化工厂三

\* 1979年6月15日收到。

级品,含水 < 10ppm; 一氯二乙基铝: 向阳化工厂产品。

## 2. 聚合方法

反应在 500 毫升三口瓶中进行,用氮气冲洗 2—3 次,在丙烯气氛中加入 100 毫升正庚烷和一定量的  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,充丙烯至系统压力为 1166 毫米汞柱,随即封闭(开放系统则由自动控制器补充丙烯),然后加入催化剂(约 0.2 克,  $\text{Al/Ti} = 5$ ),记录压力随时间变化。

# 结果与讨论

## 1. 反应速度对时间的动力学曲线

分别用开放和封闭体系测定了反应速度  $V$  对时间  $t$  的动力学曲线,其结果如图 1、2 所示。可见开放和封闭体系的动力学曲线基本相同,聚合反应开始,速度迅速增加,约 10 分钟达到最大值,以后随时间而下降。温度低的下降缓慢,40℃ 时速度似乎不下降,反之,温度高时速度下降较快。

## 2. 聚合反应级数和速度常数

根据封闭体系实验所得数据作  $\log P_t - t$  和  $1/P_t - t$  图( $P_t$  为  $t$  时间的丙烯分压)分别表示为图 3、图 4。可见开始反应为一级,10 分钟后转为二级反应。这与 Buls<sup>[5]</sup> 结果相同。

我们认为一级反应转为二级反应是因为聚合开始时,活性中心周围的单体浓度相当大,以致链引发反应速度快到可忽略不计,这时聚合反应速度只决定于链生成反

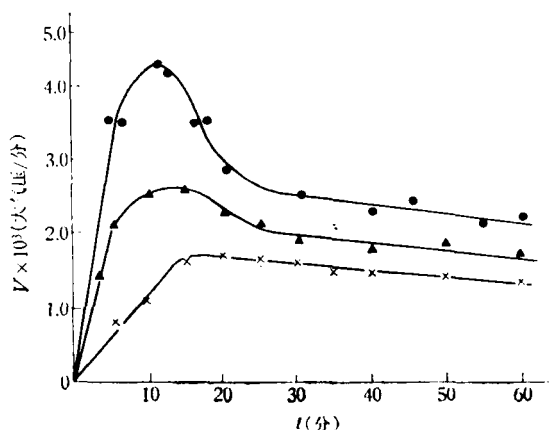


图 1 开放体系的  $V-t$  图

丙烯分压 728 毫米汞柱,催化剂浓度 12 毫克分子/升  
● 60℃; ▲ 50℃; × 40℃

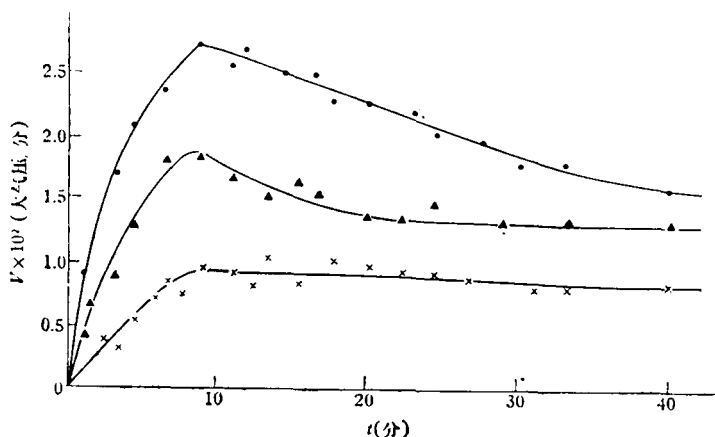


图 2 封闭体系的  $V-t$  图

反应初始压力 1166 毫米汞柱,催化剂浓度 12 毫克分子/升  
● 60℃; ▲ 50℃; × 40℃

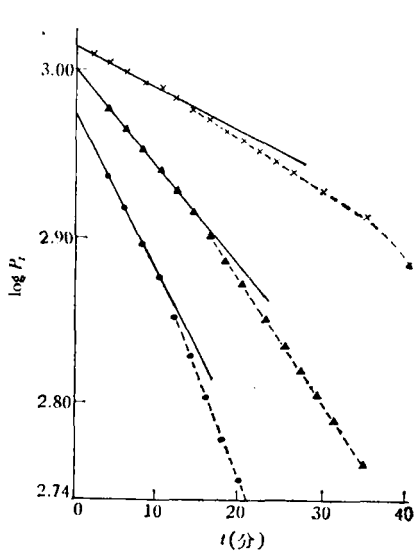


图 3 丙烯分压对时间的关系(一级反应)  
实验条件同图 2

● 60℃; ▲ 50℃; × 40℃

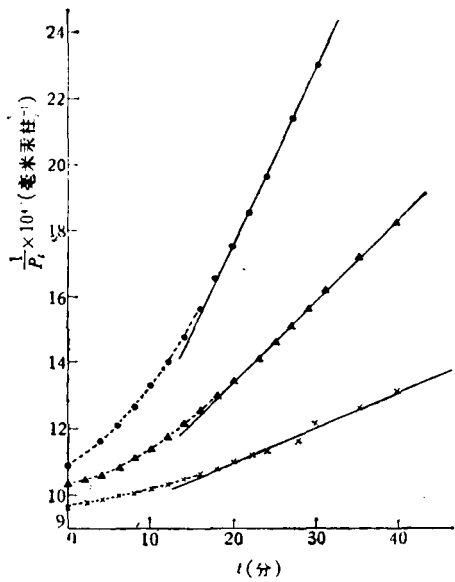


图 4 丙烯分压对时间的关系(二级反应)  
实验条件同图 2

● 60℃; ▲ 50℃; × 40℃

应, 因此聚合速度与单体浓度一次方成正比。约 10 分钟后, 活性中心周围的单体浓度减少, 此时链引发反应也成为决定步骤, 故聚合速度与单体浓度的二次方成正比。即为二级反应。

根据图 3 和图 4, 分别按一、二级反应速度常数计算式

$$k_1 = 2.303 \frac{\log P_{t_1} - \log P_{t_2}}{t_2 - t_1}$$

$$k_2 = \frac{1/P_{t_2} - 1/P_{t_1}}{K_r(t_2 - t_1)}$$

$K_r$  为亨利常数(单位: 克分子/毫米汞柱·升), 求得聚合反应速度常数列于表 1。

表 1 聚合速度常数\*

| 温度(℃)                   | 40    | 50    | 60    |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| 聚合速度常数                  |       |       |       |
| 一级反应 (分 <sup>-1</sup> ) | 0.006 | 0.013 | 0.024 |
| 二级反应 (升/克分子·分)          | 0.20  | 0.41  | 0.83  |

\* 实验条件同图 2。

3. 活化能测定

测定丙烯聚合活化能大多采用开放体系, 通过测定反应速度与温度关系而获得。根据本实验结果(图 1)作  $\log V-1/T$  图(如图 5a), 用式(1)计算活化能为 10 千卡/克分

子,与 Natta<sup>[3]</sup> 结果一致。

根据封闭体系实验数据,作  $\log K-1/T$  图(如图 5b) 用式 (2) 计算活化能为 14 千卡/克分子,这与 Buls 用封闭体系的结果相一致。

两种方法求出的活化能数值不同,主要是前者用了近似式,即式 (1)。它是假定  $C_1 = C_2$  (反应物浓度)即

$$E = 2.303R \log \frac{K_2}{K_1} \left[ \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right] = 2.303R \log \frac{V_2/C_2}{V_1/C_1} \left[ \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right]$$

$$\approx 2.303R \log \frac{V_2}{V_1} \left[ \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right]$$

由于不同温度下丙烯在庚烷中溶解度不一样,温度愈高,溶解度愈小,故所求得的活化能偏低。这点可通过封闭体系的实验数据用式 (1) 计算进一步说明。根据图 2 作  $\log V-1/T$  图(如图 5c),求得活化能为 11 千卡/克分子。显然比用式 (2) 的 14 千卡/克分子低。

此外还用开放体系测定了 Solvay 型催化剂- $\text{AlEt}_3$  体系的活化能为 8.3 千卡/克分子,此络合催化剂其聚合物的等规度不好,本文不作进一步研究。

现将活化能数据综合于表 2。

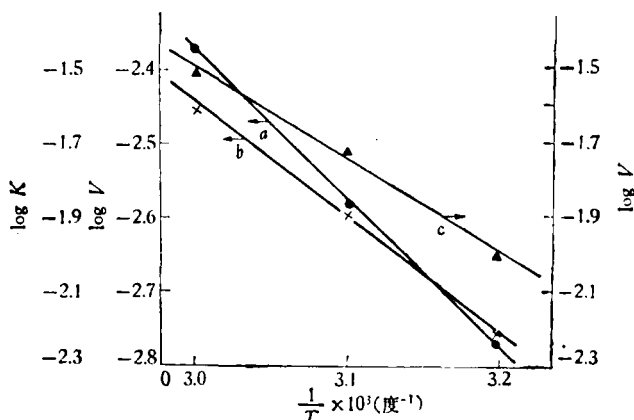


图 5 聚合速度与温度关系

- a 开放体系的  $\log V-1/T$ ;  
b 封闭体系的  $\log K-1/T$ ;  
c 封闭体系的  $\log V-1/T$ 。

表 2 活 化 能 数 据

| 体 系                                    | 实验方式 | 计 算 式    | 活化能 (千卡/克分子) |
|----------------------------------------|------|----------|--------------|
| $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ | 开 放  | 近似式(式 1) | 10           |
| $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ | 封 闭  | 近似式(式 1) | 11           |
| $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ | 封 闭  | 公式(式 2)  | 14           |
| $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$          | 开 放  | 近似式(式 1) | 8.3          |

致谢: 谢光华、贺大为同志提供了 Solvay 型催化剂,刘淑卿同志测定了庚烷的水含量,齐齐哈尔轻工学院王日华教师参加了部份工作,在此一并感谢。

## 参 考 文 献

- [1] 中国科学院化学研究所四室六组,未发表工作。  
[2] Keii, T., "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Tokyo, 1972.  
[3] Natta, G., Pasquon, I., *Advan. Catalysis*, **11**, 1(1959).  
[4] Ingberman, A. K., Leina, I. J., et al., *J. Polym. Sci.*, A-1, **4**, 2781(1966).

- [ 5 ] Buls, V. W., Higgins, T. L., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 925(1973).  
[ 6 ] Reich, L. and Stivala, S. S., *J. Polym. Sci.*, part A. **1**, 203(1963).  
[ 7 ] Чирков, Н. М., и др., Полимер. на Комплексных Металлоорган. Катализаторах Москва, 1976.

## STUDY OF KINETICS OF POLYMERIZATION OF PROPYLENE BY SOLVAY CATALYST

Zhang Cuiju and Yu Xun

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

The effects of temperature on polymerization rate of propylene were determined with diethyl aluminum chloride catalyst system in both open and closed operation systems. The order and the rate constant of the reaction were determined. The energy of activation is calculated from the following equations:

$$E = 2.303R \log \frac{K_2}{K_1} \left[ \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right]$$

$$E = 2.303R \log \frac{V_2}{V_1} \left[ \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right].$$