

· 研究简报 ·

高效催化剂中给电子体对乙烯聚合动力学行为的影响*

谢 光 华 王 圣 于 岗

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 催化剂、乙烯聚合、给电子体

人们发现在制备高效齐格勒-纳塔催化剂时, 加入适量的给电子体化合物, 可大大地改善催化剂的丙烯聚合定向能力和提高催化活性。最常用的、效果最佳的给电子体为芳香羧酸酯类化合物^[1-2]。然而, 催化剂中存在给电子体对乙烯聚合过程的影响文献报道尚少。本文研究了以反应法制备的氯化镁为载体的钛系齐格勒-纳塔催化剂在有(或无)邻苯二甲酸二丁酯(DBP)存在时的组成、结构及其用于乙烯聚合动力学行为的差别。不加DBP的催化剂称WY-1无酯催化剂, 加入DBP的称WY-2有酯催化剂。所用溶剂均经4A分子筛干燥, 含水<10ppm, 所有操作均在无氧无水的氮气氛中进行。

1. 催化剂制备

氯化镁的丁醇醇合物甲苯溶液, 必要时加入过量的酯类给子体DBP, 再与计算量的四氯化钛甲苯溶液反应, 析出固体催化剂经洗涤和干燥, 钛含量约4wt%。催化剂中酯含量约5—8wt%。

2. 催化剂的组成与结构

在东德产Speco R75红外光谱仪上测得红外光谱的结果表明, WY-1和WY-2两种催化剂在 650cm^{-1} 和 1030cm^{-1} 处均有明显的吸收峰, 它们分别为Ti—O和C—O的伸缩振动吸收峰^[3]。化学分析结果是催化剂中—OBu:Ti = 1.8 (摩尔比)。说明催化剂中的活性组份应是 $\text{Ti}(\text{OBu})_n\text{Cl}_{4-n}$, 其中以 $n = 2$ 为主。

在北京分析仪器厂ST-03型比表面孔径测定仪上测得氯化镁载体和催化剂的比表面积列于表1。

表1 MgCl_2 及催化剂的比表面

样 品	MgCl_2	WY-1 催化剂	WY-2 催化剂
比表面 ($\text{cm}^2/\text{cm}^3/\text{g}$)	4.4	270.5	160.1

以反应法制得的氯化镁载体型催化剂, 其比表面积比仅经研磨的氯化镁增大两个数量级, 酯的加入在氯化镁表面形成络合物, 可能堵塞了氯化镁表面的一些孔洞, 使测得的比表面积明显变小。

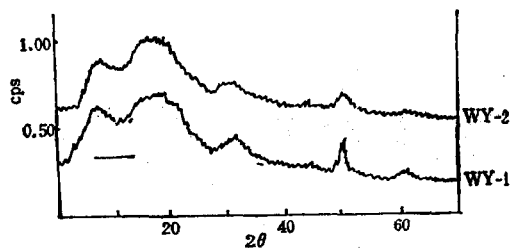


图1 催化剂的 X-射线衍射图

X-射线粉末衍射图谱表明(见图1), 所得催化剂与原来氯化镁的晶体结构完全不同, 催化剂中氯化镁各个晶面的衍射峰大部分消失, 取而代之的是几个弥散鼓包, 这表明反应法制得催化剂中的氯化镁载体晶粒极小, 近乎无定形态。比较有酯和无酯两种催化剂的图谱可见, 有酯催化剂(WY-2)比无酯催化剂(WY-1)在 2θ 为 32.5° 和 50.2° 的衍射峰更加弥散, 即催化剂内加酯后, 其晶体结构变得更加无序, 这对提高催化剂的活性是有利的。

3. 乙烯聚合动力学行为

乙烯聚合时所用助催化剂为三乙基铝, 聚合设备与方法参照文献[3]。WY-1和WY-2催化剂的乙烯聚合动力学曲线如图2a,b, 所示。从图中可见不含酯的WY-1催化剂的动力学曲线呈衰减型, 含酯的WY-2催化剂则呈增长型。两种催化剂在聚合反应15分钟后达到稳定状态, 恒速期较长, 聚合活性随温度升高而增大。

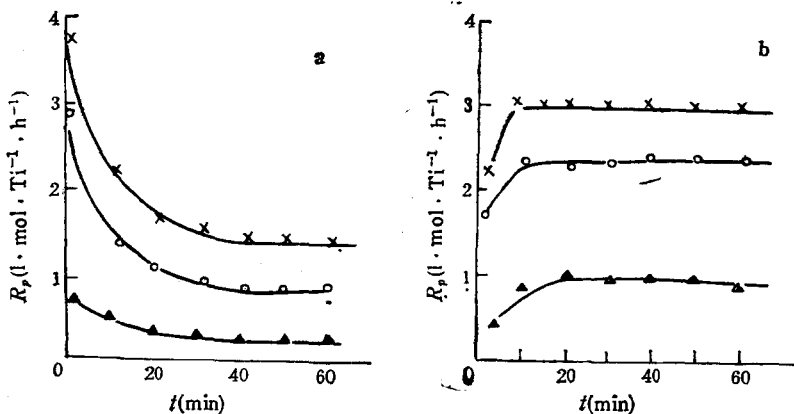


图2 (a)WY-1 无酯、(b) WY-2 有酯催化剂的乙烯聚合动力学曲线
聚合条件: Al:Ti = 90, 时间1小时, —▲—40°C, —○—50°C, —×—60°C。

由此我们可以认为, 当催化剂中存在有“内酯”时, 提高乙烯聚合活性的原因主要是改变了聚合反应的动力学行为, 使之由衰减型转变为增长型。

4. 聚合活性中心浓度及稳态速率常数

本文采用较为简便的动力学分子量法测定两种不同催化剂的一些动力学参数。以十氢萘为溶剂、在 135°C 测定聚合物的特性粘度, 用下式计算数均分子量^[4]:

$$[\eta] = 2.3 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.82}$$

乙烯稳态聚合速率公式为:

$$R_p = k_p [C^*][M] \cdots \quad (1)$$

式中 $[M]$ 为乙烯在庚烷溶剂中的溶解度 (mol/l)。在时间 t 时, 聚乙烯催化产率为:

$$Y = R_p t = k_p [C^*][M]t \cdots \quad (2)$$

聚乙烯数均聚合度为:

$$\bar{P}_n = \frac{k_p [C^*][M]t}{[C^*] + \sum k_{tr} [C^*][X]t} \cdots \quad (3)$$

式中 k_{tr} 为链转移速率常数, $[X]$ 为链转移剂浓度。由(2)、(3)两式可得

$$\frac{Y}{\bar{P}_n} = [C^*] + [C^*] \sum k_{tr} [X]t \quad (4)$$

以 $\frac{Y}{\bar{P}_n} \sim t$ 作图, 便可求得 $[C^*]$, 通过(1)式可求得 k_p 。根据 Arrhenius 方程作图, 可求得它们的表观活化能 ΔE_a 。数据列于表 2 中。

表 2 不同催化剂的动力学参数比较

催化体系	温度 $T(^{\circ}\text{C})$	C_2H_4 (mol/l)	$R_p \times 10^{-3}$ (mol C_2H_4 /mol $\cdot$ Ti $\cdot$ hr)	$[C^*] \times 10^2$ (mol/mol $\cdot$ Ti)	k_p (l/mol $\cdot$ s)	活化能 ΔE_a (KJ/mol)
不含酯 WY-1	40	0.1295	1.29	7.5	37	49.7
	50	0.1180	4.01	11.5	84	
	60	0.1080	6.70	17.5	101	
含酯 WY-2	40	0.1295	5.19	8.5	132	24.3
	50	0.1180	9.21	12.8	169	
	60	0.1080	12.44	16.3	239	

从表 2 可知, 含酯催化剂的活性显著高于不含酯的催化剂活性。在我们的实验中发现, 酯含量在所试验的范围内波动变化, 对催化剂的活性无明显的影响。表 2 的数据表明, 两种催化剂的活性中心浓度虽无显著差别, 但含酯催化剂 WY-2 的 k_p 值比 WY-1 的 k_p 值大许多, 而 WY-2 的表观活化能 ΔE_a 则比 WY-1 的 ΔE_a 小 2 倍。这可能是由于催化剂中存在“内酯”, 改变了 Ti 离子的配位环境, 使活性中心的性质发生变化, 活性中心链增长速率加快, 并能在较长的时间内保持活性, 从而增加了催化剂的活性。这与文献报道^[5]的结论是一致的。从表 2 中还可看到, $[C^*]$ 和 k_p 值均随反应温度升高而增大, 但 WY-2 体系增大的幅度小些, 说明该体系对温度的敏感性相对较小。

参 考 文 献

- [1] Boor., J. J. *Polym. Sci.* 4-1, 1971. 9. 617.
- [2] Suzuki, E., Tamura, M., Doi, Y. and Keii, T., *Makromol. Chem.*, 1979, 180. 2235.
- [3] 谢光华、曹宪鹏、贺大为, 高分子学报, 1989, (5), 633.
- [4] 曹守镜、林瑞霞, 厦门大学学报(自然科学版), 1980, 19, 71.
- [5] HU, Youling and Chien, J.C.W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1988, 26, 2003.
- [6] Boucher, D. G., *Makromol. Chem.*, 1974, 175. 3461.

EFFECT OF THE DONOR IN THE HIGHLY ACTIVE CATALYST ON THE KINETIC BEHAVIOR OF ETHYLENE POLYMERIZATION

XIE Guanghua, WANG Sheng and YU Gang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

Two catalysts were prepared using reaction method with or without dibutylphthalate(DBP). The surface area, X-ray diffractions and kinetic behavior for ethylene polymerization of these catalysts have been compared. It was found that when the catalyst without DBP (WY-1 system), the kinetic curves for ethylene polymerization show decaying type; however, when the catalyst with DBP (WY-2 system), the kinetic curves are accelerating type. The specific number of active centers $[C^*]$ are almost same in the two systems. The value of k_p of WY-2 system was much greater than that of WY-1 system, but the apparent activation energy of WY-2 system was much lower than that of WY-1 system. It leads to that the catalytic activity of the catalyst with DBP increased greatly in comparison with that of the catalyst without DBP.

Key words Highly active catalyst, Ethylene polymerization, Donor, Dibutylphthalate