

# 在载体催化体系下二乙基锌对乙烯聚合催化效率的影响及调节分子量的动力学研究\*

林尚安 陈锦波 陆耘

(中山大学高分子研究所, 广州)

## 摘 要

本文对比研究了用 (I):  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  和 (II):  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  两种载体催化体系在常压下进行乙烯配位聚合的动力学行为, 测定了聚合速率  $V_p$ 、 $T_i$  活性中心比浓度  $[\text{C}^*]$ 、聚合活化能  $\Delta E$ 、聚合速率常数  $k_p$  及链增长寿期  $L$  值。并分别测定以  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  与  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  为链转移剂的链转移速度常数  $k_{tr,Al}$  与  $k_{tr,Zn}$  以及链转移活化能  $\Delta E_{tr,Al}$  与  $\Delta E_{tr,Zn}$ 。表明  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  能有效地进一步提高催化效率和降低聚乙烯的分子量并进行讨论。

对于 Ziegler-Natta 型催化剂的乙烯聚合动力学研究, 过去已有不少报道<sup>[1]</sup>。七十年代以来出现的载体高效催化剂的乙烯聚合在控制分子量方面多用  $\text{H}_2$  调节。本文试用  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  作调节剂, 对共研磨法制备的  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  高效催化剂<sup>[2]</sup> 进行改性, 比较其使用效果, 期望能进一步提高催化效率又可调节聚乙烯的分子量。国内有人<sup>[3]</sup> 曾有这方面的研究报道, 但没有进行动力学研究, 且所用的催化剂体系与本文有所不同。

## 实 验 部 分

### 1. 聚合反应

经干燥安装好的反应瓶, 再在真空下用红外灯加热 1 小时。然后用 Ar 气、乙烯置换瓶中可能残存的空气。加入经分子筛干燥经计量的 120\* 溶剂汽油, 并用乙烯饱和。加热并升温到所需温度。顺序加入计量的  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、载体催化剂。在指定温度压力下通入乙烯, 在总压保持恒定下反应 2 小时。乙烯浓度  $[\text{M}]$  用分析方法测定。

### 2. 聚乙烯分子量测定

用十氢萘作溶剂, 在  $135 \pm 0.1^\circ\text{C}$  下测定。用下式计算特性粘数和分子量。

$$[\eta] = (\eta_{sp} + 5 \ln \eta_r) / 6C \quad (\text{化工部颁布标准, 1978 年。})$$

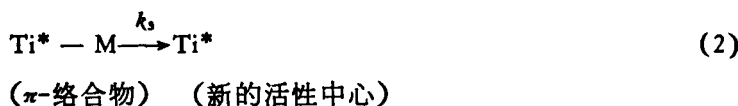
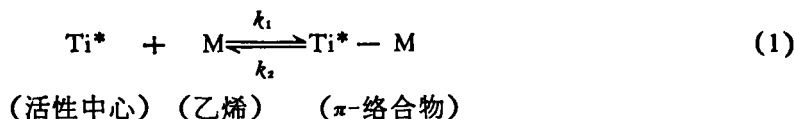
\* 1984 年 7 月 4 日收到。

$$[\eta] = 2.3 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.82} \quad (\text{Haward})^{[3]}$$

## 结果与讨论

### 1. 动力学方程

为简便起见,把链增长机理写成下面的方程式:



设  $k_1 \gg k_2[M]$ ,  $k_2 \gg k_3$ , 可推导出动力学方程:

$$V_p = k_p [C^*][M] \quad (k_p = k_1 \cdot k_3 / k_2) \quad (3)$$

式中  $V_p$  为比聚合速率,单位是  $\text{mol C}_2\text{H}_4/\text{mol Ti} \cdot \text{t}$ ;  $[C^*]$  为活性中心数比值,单位是  $\text{mol}/\text{mol Ti}$ ;  $k_p$  为聚合速率常数,  $1/\text{mol} \cdot \text{t}$ ;  $[M]$  为乙烯单体浓度,  $\text{mol C}_2\text{H}_4/\text{l}$ . 为保证聚合是在动力学控制条件下进行,本实验采取低聚合温度  $25-45^\circ\text{C}$ 、高搅拌速度(520 rpm)和低催化浓度 ( $10 \times 10^{-5} \text{mol Ti}/\text{l}$ ). 实验证明,在上述条件下(3)式成立.

### 2. 活性中心数比值等动力学参数的测定

聚乙烯产物的数均聚合度  $\bar{P}_n$  可表达如下<sup>[4]</sup>:

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

取其倒数:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{[C^*]}{V_p} \cdot \frac{1}{t} + \frac{\sum k_{tr}[C^*][S]}{V_p} \quad (5)$$

式中,  $k_{tr}$  为各种链转移速率常数, ( $1/\text{mol} \cdot \text{t}$ );  $[S]$  为各种链转移剂的浓度,  $[\text{mol}/\text{l}]$ ;  $V_p$  由实验测定,见图 1、2. 用  $1/\bar{P}_n$  对  $1/t$  作图 3、4, 各得斜率  $[C^*]/V_p$ , 则活性中心数比值  $[C^*]$  可求. 链增长速率常数  $k_p$  可用公式  $V_p = k_p [C^*][M]$  求得, 利用公式

$$\ln k_p = \ln A_p - (\Delta E_p/R) \cdot (1/T) \quad (6)$$

以  $\ln k_p$  对  $1/T$  作图 5, 从斜率 ( $-\Delta E_p/R$ ) 算出链增长活化能  $\Delta E_p$ .

增长链平均寿命  $L$  可利用 Grievson<sup>[5]</sup> 所引用过的公式计算:

$$L = \bar{P}_n \cdot [C^*]/V_p \quad (7)$$

### 3. 链转移速率常数 $k_{tr}$ 和链转移活化能 $\Delta E_{tr}$

在没有加  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  的情况下,又忽略向单体链转移和  $\beta$ -脱氢自身链终止,式(5)可写成:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{[C^*]}{V_p} \cdot \frac{1}{t} + \frac{k_{tr,Al}[C^*][Al]}{V_p} \quad (8)$$

从图 3 中得到截距,随后可按下式算得向  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  的链转移速率常数  $k_{tr,Al}$ :

$$\text{截距}_{Al} = k_{tr,Al}[C^*][Al]/V_p \quad (9)$$

式中[Al]是  $Al(C_2H_5)_3$  浓度 mol/l。在加有  $Zn(C_2H_5)_2$  的情况下，因  $k_{tr,Al}$  已先从(9)式中求得，故向  $Zn(C_2H_5)_2$  的链转移速率常数  $k_{tr,Zn}$  可从图4及下式求得：

$$\text{截距}_{Zn} = (k_{tr,Al}[C^*][Al] + k_{tr,Zn}[C^*][Zn])/V_p \quad (10)$$

式中截距  $Zn$  从图4求得，[Zn]是  $Zn(C_2H_5)_2$  浓度 mol/l。求出链转移速率常数  $k_t$  后，按 Arrhenius 公式作图6，求得链转移活化能  $\Delta E_{tr}$ ，其结果见表1。

4. 讨论

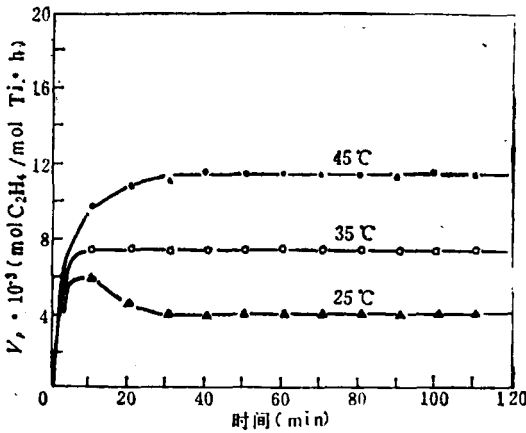


图1 催化体系(I)不同温度下的动力学曲线  
聚合条件:  $[Ti] = 10 \times 10^{-3}$  mol Ti/l;  $P_M = 815$  mmHg;  $\omega = 520$  rpm; 溶剂 = 120 ml; Al/Ti = 150 mol/mol; 2h.

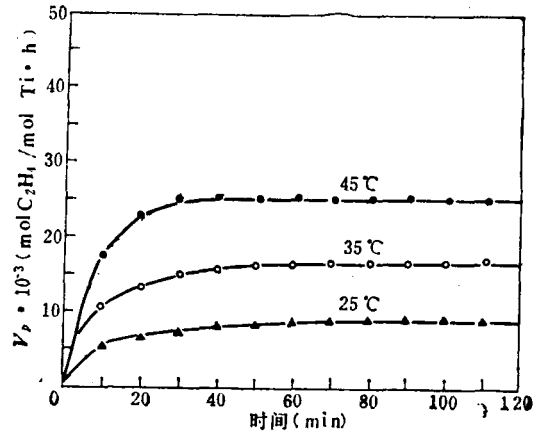


图2 催化体系(II)不同温度下的动力学曲线  
 $Zn/Ti = 20$  (克分子比); 聚合条件与图1相同.

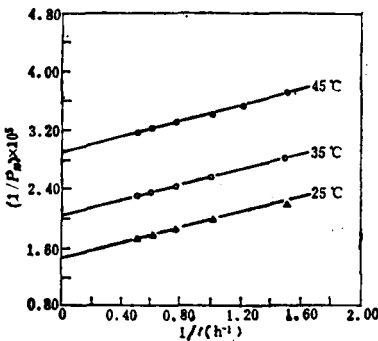


图3 催化体系(I)  $1/\bar{P}_n - 1/z$  关系图  
其它条件与图1相同.

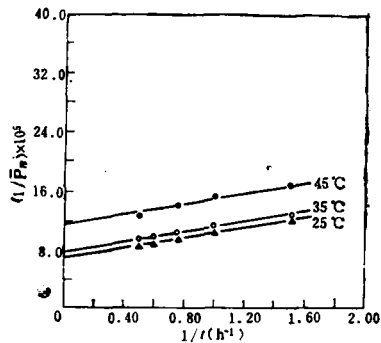


图4 催化体系(II)  $1/\bar{P}_n - 1/z$  关系图  
条件与图2相同.

从表中看出，不论哪个体系活性中心数比值  $[C^*]$  都随温度上升而增加。加有  $Zn(C_2H_5)_2$  组份的催化体系(II)其活性中心数比值  $[C^*]$  较无  $Zn(C_2H_5)_2$  的催化体系(I)大得多。催化体系(II)的  $k_p$  值较体系(I)的为小，但由于其活性中心数比值  $[C^*]$

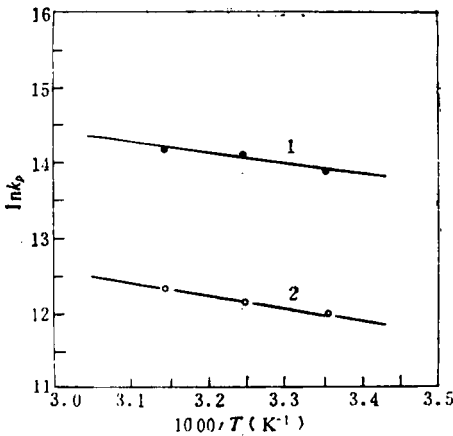


图5  $\ln k_p - 1/T$  关系图

催化体系与聚合条件：1 线同图 1；2 线同图 2

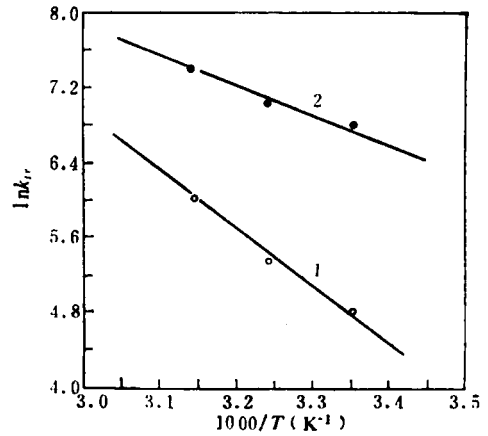
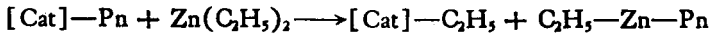


图6  $\ln k_{tr} - 1/T$  关系图

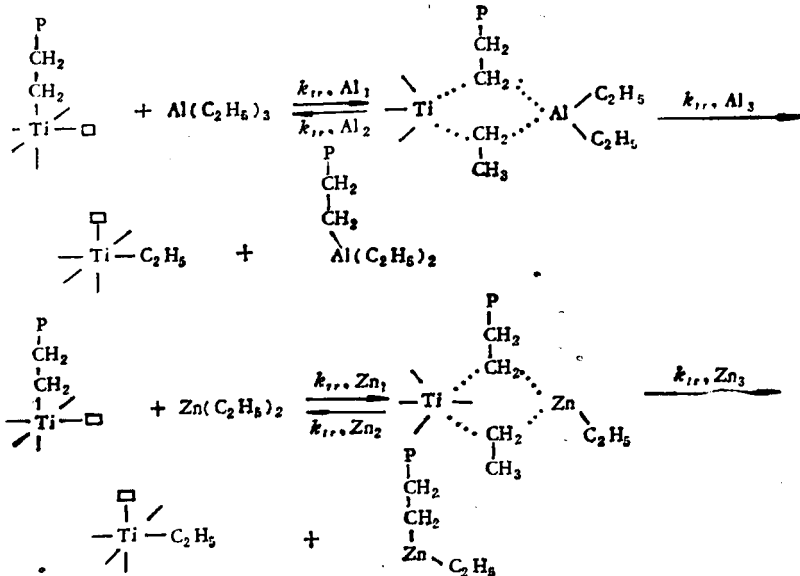
催化体系与聚合条件：1 线同图 1；2 线同图 2

很大，所以其催化效率仍较体系 (I) 的催化效率高一倍多。

关于链转移，Natta<sup>[4]</sup> 首先发现  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  有链转移作用，随后他们又发现  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  是更有效的链转移剂<sup>[5]</sup>，并且证明链转移是  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  的乙基与活性中心上的增长链交换的结果：



链交换速度与  $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  一次方成线性关系而与乙烯的压力无关，链转移机理是：



Boor<sup>[6]</sup> 也证明  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  有链转移作用。中国科学院大连化学物理研究所<sup>[7]</sup> 报道了  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{C}_2\text{H}_4$  体系，在一定浓度范围内随着  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  浓度的增加，催化活性和聚乙烯的熔融指数也相应提高；并证明了  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  的加入不影响所得聚乙烯的物理性能。本文分别测定了  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  和  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  的链转移速率常数  $k_{tr}$  和链

表 1 乙烯配位聚合动力学数据

| 催化体系   | (I) TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> /Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> |       |       | (II) TiCl <sub>4</sub> /Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> /Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub><br>Zn/Ti = 20(克分子比) |       |       |
|--|---|-------|-------|--|-------|-------|
|  | 45  | 35    | 25    | 45   | 35    | 25    |
| 聚合温度(°C)   | 45  | 35    | 25    | 45   | 35    | 25    |
| [M] $\left(\frac{\text{mol C}_2\text{H}_4}{\text{l}}\right)$                       | 0.127   | 0.146 | 0.172 | 0.127  | 0.146 | 0.172 |
| $V_p \times 10^{-4} \left(\frac{\text{mol C}_2\text{H}_4}{\text{mol Ti h}}\right)$ | 1.08  | 0.70  | 0.38  | 2.51   | 1.61  | 0.89  |
| $k_p \times 10^{-3} \left(\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{h}}\right)$       | 14.60   | 13.25 | 11.24 | 2.22   | 1.90  | 1.66  |
| [C*] $\left(\frac{\text{mol}}{\text{mol Ti}}\right)$                               | 0.060   | 0.037 | 0.020 | 0.89   | 0.58  | 0.31  |
| $\Delta E_p(\text{KCal/m} \cdot \text{l})$   | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 2.7  | 2.7   | 2.7   |
| $\bar{M}_n \times 10^{-3}$   | 9.3   | 12.7  | 15.9  | 2.3  | 2.9   | 3.0   |
| $L(\text{min})^*$  | 8   | 15    | 18    | 18   | 24    | 23    |
| $10^{-3}k_{tr,Al} \left(\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{h}}\right)$         | 4.23  | 2.10  | 1.25  |  |       |       |
| $10^{-3}k_{tr,Zn} \left(\frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{h}}\right)$         |   |       |       | 16.5   | 11.2  | 8.8   |
| $\Delta E_{tr,Al} \left(\frac{\text{KCal}}{\text{mol}}\right)$                     | 12.4  | 12.4  | 12.4  |  |       |       |
| $\Delta E_{tr,Zn} \left(\frac{\text{KCal}}{\text{mol}}\right)$                     |   |       |       | 6.1  | 6.1   | 6.1   |
| 催化效率<br>$10^{-4} \times \left(\frac{\text{gPP}}{\text{gTi}}\right)$                | 1.23  | 0.81  | 0.51  | 2.80   | 1.87  | 0.96  |

聚合条件: [Ti] =  $10 \times 10^{-4}$  mol/l;  $P_{\text{总}} = 815$  mmHg;  $\omega = 520$  rpm; Al/Ti = 150 mol/mol; 聚合时间 = 2h; 120ml 溶剂。

转移活化能  $\Delta E_{tr}$ 。从表 1 中看出,采用 (I) 和 (II) 催化体系进行聚合,不管有无  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  存在,分子量都随温度升高而下降。这是因为温度上升链转移速度常数  $k_{tr}$  成指数上升,虽然链增长速率常数  $k_p$  也上升,但由于其活化能  $\Delta E_p$  较  $\Delta E_{tr}$  小,对温度不及  $k_{tr}$  敏感,所以分子量随温度升高而下降。

同一温度下有  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  时比无  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  时聚乙烯分子量显著降低。其原因,第一,是增加了总的链转移剂浓度。第二,与  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  相比,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  的链转移活化能较小(见表 1)。

$$\Delta E_{tr,Zn}(6.1 \text{ KCal/mol}) < \Delta E_{tr,Al}(12.4 \text{ KCal/mol})$$

即向  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  链转移较易,因而加  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  后降低分子量的作用较大。

聚乙烯分子量随 Zn/Ti 克分子比增加而降低,至 Zn/Ti = 30 时趋于平缓;催化效率则随 Zn/Ti 增加而增加,至 Zn/Ti = 30 时也趋于平缓。由表 1 看出在 45°C 时加  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  催化效率由不加  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  时的  $1.2 \times 10^4$  g PE/g Ti 增加至  $2.8 \times 10^4$  g PE/g Ti, 等于原来的二倍多。可见加入适量的  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  能收到降低分子量和提高催化

效率的双重效果。

### 参 考 文 献

- [1] Keii, T., "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization," Kodansha Ltd., Tokyo, 1972.
- [2] 广州塑料厂, 中山大学化学系高分子专业, 中山大学学报, (自然科学版), 1976, 2, 64.
- [3] Boucher, D. G., Parsons, L. W. and Haward, R. N., *Makromole. Chem.*, 1974 175, 3461—3473.
- [4] Natta, G., *J. Polym. Sci.*, 1958, 34, 21—48.
- [5] Natta, G., Giachetti, E., Pasquon, I. and Pajaro, G., *Chim. Ind. (Milan)*, 1960, 42(10), 1091.
- [6] Boor, J., *J. Polym. Sci.*, 1963 C1, 237.
- [7] 中国科学院大连化学物理研究所聚烯烃组, 烯烃聚合的催化剂与工艺研究报告集, 1979, p. 83.
- [8] Grievesson, B. M., *Makromole. Chem.*, 1965, 84, 93—107.

## THE KINETIC STUDY OF THE SUPPORTED-CATALYTIC ETHYLENE POLYMERIZATION WITH THE EFFECT OF ZINE DIETHYL ON THE CATALYST EFFICIENCY AND REGULATION OF MOLECULAR WEIGHT

LIN Shangan, CHEN Jinbo and LU Yun

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou)

### ABSTRACT

In this paper, the kinetics of the coordination polymerization of ethylene have been studied at normal pressure with the highly active catalyst system  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (I) in comparison with the highly active catalyst system  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (II). The specific number of active centers  $[\text{C}^*]$  and the propagation rate constants ( $k_p$ ) were determined by kinetics method for the ethylene polymerization. The value of  $[\text{C}^*]$  for the ethylene polymerization with system (I) was found to be 0.02 to 0.06 mole/mole Ti in the range of polymerization temperature 25 to 45°C, and the apparent activation energy to be 2.45 kcal/mole. The kinetics behaviour of the system (II) was similar to the system (I), but the value of  $[\text{C}^*]$  of the system (II) was much greater than that of system (I), which leads to that the catalytic efficiency increases greatly in comparison with that of the system (I). The chain transfer constants were also determined. Zine diethyl is more effective chain transfer agent that causes the great decrease in the molecular weight of polyethylene.