

用一氧化碳阻聚法对丙烯气相聚合 动力学的研究*

李于飞 唐士培

(北京化工研究院,北京)

摘 要

本文研究了一种新的烯烃聚合活性中心浓度测定方法,即CO阻聚法,并在此基础上测定了络合型催化剂丙烯气相聚合的活性中心浓度、链增长速度常数及活化能;证实了该方法用于丙烯气相聚合的可靠性及其主要影响因素是CO对活性中心的“多次阻聚”,同时从实验上证明丙烯聚合速度衰减是由于活性中心浓度降低。

在 Ziegler-Natta 聚合动力学研究领域里,活性中心浓度 C^* 的测定方法目前仍不十分完善。最近, Tait^[1] 设计出一种“动力学-吸附法”,庆伊^[2] 在实验中采用了与之原理类似的“阻聚法”。这种新的方法中仍有若干问题不清楚,此外,从工艺上看,气相聚合法具有流程短、催化剂效率高、经济安全等优点及较大的工业意义,使用络合型催化剂的气相聚合未见报道。

本文在前一工作基础上^[3],用该催化剂进行了对CO阻聚法及丙烯气相聚合两个方面的研究,指出了本方法的主要影响因素及其应用于丙烯气相聚合的可靠性,同时测定了 C^* 、链增长速度常数 k_p 及活化能,与溶剂聚合的动力学参数进行了比较。

实 验 部 分

原料

催化剂: 络合 II 型^[3], 简称为 $TiCl_3/TiCl_4/Bu_2O$ 。丙烯: 纯度 99.2%, $CO < 1ppm$, $O_2 < 2ppm$, $H_2O < 2ppm$ 。一氧化碳: 北京分析仪器厂产品, 纯度 99.14%。

聚合装置及操作

实验采用 500 毫升反应瓶, 常压聚合, 瓶内温度的波动范围控制在 $\pm 0.5^\circ C$, 压力的波动范围 $< \pm 3mmHg$ 。为防止催化剂粘结, 加入 15ml 直径 2.0—2.2mm 干燥玻璃珠。搅拌转速 $300 \pm 10 r. p. m.$, $Al/Ti = 4$, 聚合速度由连接在丙烯计量罐上的单管汞计水压银柱下降速度来测量, 测得的聚合收率与丙烯实际消耗量之间的相对误差 $< \pm 2\%$ 。

* 1983年12月30日收到;本文曾在全国高分子学术论文报告会(1983,杭州)上宣读。

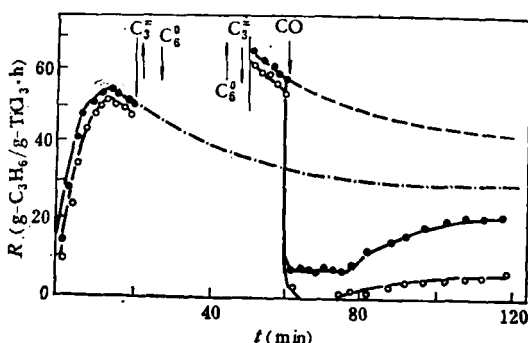


图3 溶洗游离烷基铝后加入CO对聚合速度的影响(50°C)
 —●— CO加入量 0.02 mol/mol-Ti, 溶洗液中铝为加入量的 59.4%, 醚为加入量的 80.5%; —○— CO加入量 0.03 mol/mol-Ti, 溶洗液中铝为加入量的 47.8%, 醚为加入量的 79.3%

显减弱,活性中心不能很快再生,因此速度不能迅速回复。只有当这种弱转移作用经过一段时间累积,活性中心部分地再生,速度才又逐渐回复。不能回到原有值的现象可以认为是剩余烷基铝的量不足以使被阻聚的活性中心全部再生所致。

值得提出的是,溶洗游离烷基铝使聚合速度不仅不降低反而增高。聚合中加入少量己烷的实验结果排除了残留溶剂使速度增高的可能,我们推想其原因是溶洗过程洗去了聚合中产生的部分催化剂毒物 AlEtCl₂ 及堵塞活性中心的醚。

对CO阻聚法可靠性的考察

阻聚法是一种用阻聚剂“滴定”活性中心,以聚合速度降为零指示“终点”求得 C* 的方法,故其是否可靠的关键在于作为“标准物”的CO分子与被测的活性中心之间是否有一个固定的化学反应计量数。我们从三方面讨论这个问题:

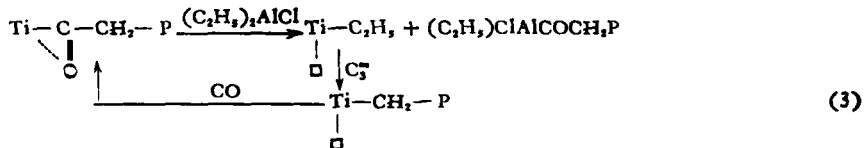
1. “一次阻聚”情况下CO与活性中心作用的化学计量数

Yermakov 等^[5]曾证明,CO插入 Ti-P 键经过一个预先配位(即化学吸附)阶段。显然,一个活性中心一次受阻时与之作用的CO分子数取决于CO在活性中心上配位时的吸附计量数。根据文献中对CO的吸附研究及我们就 δ-TiCl₃ 晶体结构的分析、计算^[6],可推断CO在 δ-TiCl₃ 上主要采取线式 (M ← C≡O) 配位,即一个CO分子插入一个活性中心。

2. “多次阻聚”现象对CO与活性中心作用的化学计量数的影响

实验发现,即使CO加入量高达 20%,反应后期气相中剩余CO含量也小于原料丙烯中的CO含量,换言之,加入的CO全部反应掉了。此外,当CO加入量接近或超过 [C*]₁ 时,速度下降后不再迅速回复,曲线出现“平台”阶段,却不降到零。在“平台”不同时刻取样分析,气相中CO剩余含量逐渐减少,直至小于原料中的含量(图4)。

我们认为这些现象是由于CO对活性中心的“多次阻聚”造成的,如下式所示:



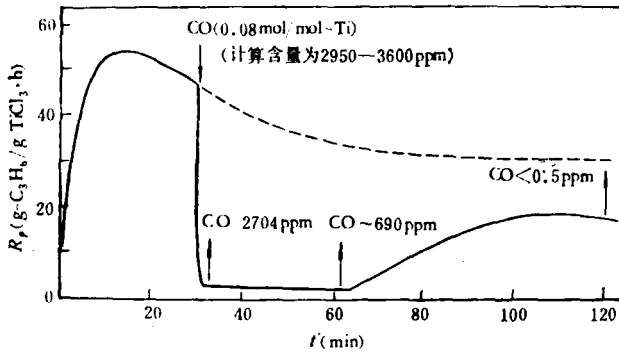


图 4 加入过量 CO 时聚合气相中剩余 CO 含量的变化 (50°C)

对加入不同 CO 量时速度回复过程中气相 CO 剩余量的分析表明,凡 CO 加入量小于 $[C^*]$, 速度下降后迅速回复的实验,回复过程中气相 CO 剩余量不超过加入量的 1% (如图 5a), 可认为在速度下降阶段,反应以 CO 插入 Ti-P 键为主,速度回复阶段反应以 Ti-C-P 向 $AlEt_2Cl$ 转移为主. 凡 CO 加入量接近或大于 $[C^*]$, 则速度下降后不迅

速回复,出现“平台”且此时 CO 剩余量增大(如图 5b),我们认为这种情况下“多次阻聚”影响变得显著,这些实验值不予采用,“滴定终点”靠外推得到(见图 6、7).

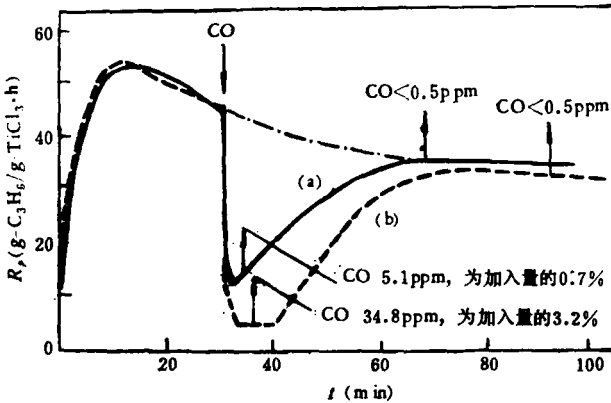


图 5 CO 加入量小于或在 $[C^*]$, 附近时气相中 CO 剩余量的变化 (50°C)

——加入 CO 0.02mol/mol-Ti, 计算含量为 948—1058ppm;
 ----加入 CO 0.03mol/mol-Ti, 计算含量为 1358—1722ppm

加入过量 CO 后,速度在 2 分钟内降到最低点,降低 98% 以上,故我们可假定 2.5 分钟时活性中心已全部被阻聚,将此时气相色谱实测的 CO 剩余量与按 $[C^*]$ 计算的理论剩余量进行比较(表 1),其相对误差较小. 假如将测得的 $[C^*]$ 表示为活性 Ti^{3+} 浓度 $[Ti^*]$, 此时实际消耗的 CO 摩尔数与 Ti^* 摩尔数大致吻合,比值为 0.93—0.94 \approx 1, 进一步说明本测定过程中“多次阻聚”可以忽略,CO 与活性中心以 1:1 作用的化学计量关系是基本成立的.

表 1 实测 CO 剩余量与按 $[C^*]$ 计算的 CO 剩余量的比较

实验编号	CO 加入量			加入 CO 后 取样分析 时间 (min.)	实测 CO 剩余量 (ml)	按 $[C^*]$ 计算 的 CO 剩余量 (ml)	实测值与 计算值的 相对误差 (%)	$\frac{[CO]_{t_2}}{[Ti^*]_t}$ (mol/mol)
	$\frac{[CO]}{[TiCl_3]}$ (mol/mol)	ml	p. p. m. (计算值)					
GA-77	0.08	2.87	3622	2.5	1.68	1.62	3.6	0.93
GA-83	0.08	2.44	3412	2.5	1.43	1.38	3.5	0.94

CO 于聚合 30 分钟时加入, 相应的 $[C^*]_t = 0.0289 \text{ mol/mol-Ti}$

3. 其他有关因素的分析

(i). 由红外光谱法证明烷基铝与 CO 无反应; (ii). 在 $40-60^\circ\text{C}$ 范围内, 实验证实测定不受温度影响; (iii). 从图 4 结果, 溶洗 $AlEt_2Cl$ 后, 加入过量 CO 则聚合终止 12 分钟, 可认为不存在 Caunt^[7] 提出的共聚问题。

综上所述, 我们认为本方法用于丙烯气相聚合是可靠的, 其主要影响因素是 CO 对活性中心的“多次阻聚”。本方法的优点是可测定聚合中不同时刻的 C^* , 装置简单, 操作方便。

络合型催化剂丙烯气相聚合 C^* 、 k_p 的测定

如图 2 所示, 对速度回复前期作直线回归, 取 CO 加入时刻的回归速度为由该 CO 量引起的聚合速度剩余值 $R_{t(t)}$ (起始速度 $R_{t(0)}$ 与降低的速度之差)。

图 6、7 表示聚合速度剩余值 R_t 与 CO 加入量的关系, 将其按非线性方程 $y = a + be^{-x}$ 进行回归, 定 $R_t = 0$ 时的 CO 回归量为终止聚合所需的 CO 最小量, 即体系该时刻的 C^* 。

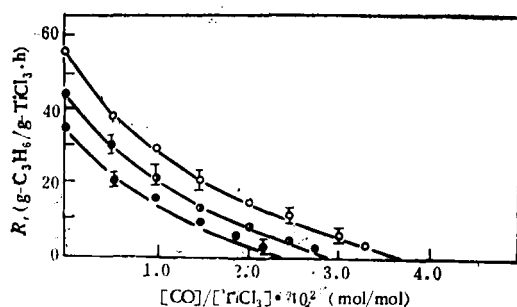


图 6 不同时刻聚合速度剩余值与 CO 加入量的关系

助催化剂: $AlEt_2Cl$, 聚合温度: 50°C ,
测定时间: —○—15 分, —●—30 分,
—●—60 分

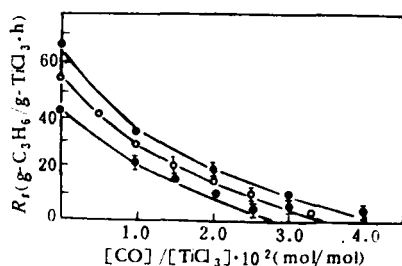


图 7 不同温度下聚合速度剩余值与 CO 加入量的关系

助催化剂: $AlEt_2Cl$; CO 于聚合 15 分钟时加入;
聚合温度: —●— 60°C , —○— 50°C , —●— 40°C

对 C^* 、 k_p 的测定得到以下结果:

1. 图 6、7 中所有曲线形式在不同温度、不同时刻均相同, 而催化体系改变则随之改变, 如助催化剂改用 $AlEt_3$ 时 (图 8) 有明显区别, 体现了 Tait^[1] 提出的“指纹型”特征。曲线弯曲程度实际反映了活性中心活性分布情况, 与催化剂表面结构的非均一性, 也可能与

表 2 络合型催化剂丙烯气相聚合 C^* 、 k_p 的测定

催化体系	聚合温度 (°C)	$[\bar{M}]$ (mol/l)	$R_{p(t)}$ ($g-C_3H_6/g-TiCl_3 \cdot hr$)	阻聚时间 (min.)	$[C^*] \cdot 10^2$ (mol/mol-Ti)	k_p (l/mol·s)
TiCl ₃ /TiCl ₄ /Bu ₂ O -AlEt ₂ Cl	40	0.04453	42.70	15	2.95	32.10
	50	0.04308	53.88	15	3.56	35.78
		0.04285	43.58	30	2.89	35.84
		0.04281	36.35	60	2.41	35.88
	60	0.04167	65.47	15	4.08	39.21
TiCl ₃ /TiCl ₄ /Bu ₂ O -AlEt ₃	50	0.04272	44.25	20	13.01	8.11

存在二种活性中心有关。

2. 在同一聚合温度 (50°C) 下, 衰减期 C^* 随时间延长逐渐降低, 而 k_p 值恒定 (表 2)。图 9 更清楚地表明在同一衰减期 (15—60 分钟) 内, 聚合速度 R_p 与 C^* 的衰减幅度十分一致, 同时计算得知它们都属于二级衰减, 换言之, R_p 与 C^* 服从相同的衰减规律, 从实验 2 有力地证明速度衰减归因于 C^* 降低。

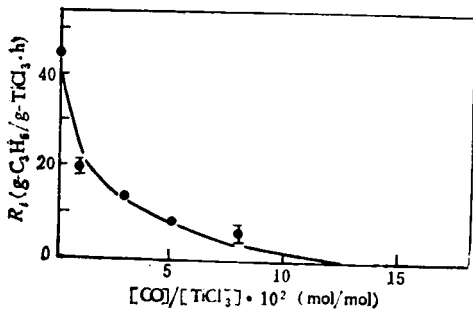


图 8 AlEt₃ 为助催化剂时聚合速度剩余值与 CO 加入量的关系
聚合温度: 50°C, CO 于聚合 20 分钟时加入

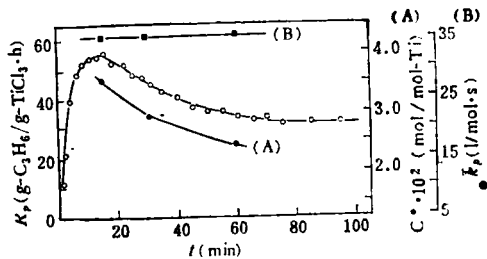


图 9 聚合速度 R_p 、 C^* 、 k_p 随时间变化的情况

3. 以 AlEt₂Cl 为助催化剂时, 聚合速度一般在 12—18 分钟达到最大值, 故 15 分钟测定的 $[C^*]$ 相当于体系活性中心最大浓度 C^*_{max} , 它随温度升高而增大 (表 2), 可以从温度升高时, 有更多潜在位转化成活性中心来解释。

4. 本工作 C^* 测定值与文献中络合型催化剂的结果^[1,3,10]数量级相同, AlEt₃ 体系 C^* 在 $10 \cdot 10^{-2}$ mol/mol-Ti 以上, AlEt₂Cl 体系 C^* 均在 $2 \cdot 10^{-2}$ mol/mol-Ti ~ $5 \cdot 10^{-2}$ mol/mol-Ti。

5. 气相聚合 C^* 与溶剂聚合者相近, 但 k_p 是溶剂聚合的 5—7 倍。可以设想, 若气相聚合在单体浓度与溶剂聚合相等的情况下进行, 催化剂的活性将会提高。

络合型催化剂丙烯气相聚合的活化能

求得表观活化能 E_a (5.5 kcal/mol) 为溶剂聚合^[3]的 1/2 左右, 与 Григорьев^[8] 和 庆伊^[9]得出的变化规律、相对比值都一致, 增长活化能 E_p (2.1 kcal/mol) 与指前因子 A_p (9.0 ·

$10^{21}/\text{mol}\cdot\text{s}$) 都低于溶剂聚合中的值。我们把 E_a 降低归因于 E_p 与 ΔE 同时降低, 解释为: E_p 下降是由于不存在溶剂分子阻力; 气相聚合中烷基铝没有介质传递, 限制了潜在位随温度升高转化为活性中心的程度, 致使 ΔE 降低。

致谢 本院三室分析组及饶国英, 李能基同志协助进行有关分析, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Tait, P. J. T., "Preparation and Properties of Stereoregular Polymers", Ed. by R. W. Lenz, D. Reidel Publ. Co., 1979, 94.
- [2] Doi, Y., Keii, T., et al., *Ind. Eng. Chem. Rapid. Commun.*, 1982, 21(4), 581.
- [3] 唐士培、谈钟骏、王社民、张爱容, 高分子通讯, 1982(4), 291.
- [4] 土肥义治, 庆伊富长, "旭硝子工业技术奖励会研究报告", 1976, 29, 95.
- [5] Yermakov, Y. I., et al., "Coordination Polymerization", Chien, J. C. W., Ed., Academic Press. Inc., 1975, 91.
- [6] 李于飞, 北京化工研究院研究生学位论文, 1983.
- [7] Saunt, A. D., *Br. Polym. J.*, 1981, 13, 22.
- [8] Григорьев, В. А., и др., *Пласт. Массы*, 1974, 3. 6.
- [9] Keii, T., et al., *Makromol. Chem.*, 1982, 183, 2285.

KINETIC STUDY OF GAS-PHASE POLYMERIZATION OF PROPENE BY THE INHIBITION METHOD USING CARBON MONOXIDE

LI Yufei and TANG Shippei

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing)

ABSTRACT

The inhibition method using CO to determine the active center concentration C^* in gas-phase polymerization of propene were studied. The method is found to be also reliable when used in gas-phase polymerization and mainly affected by the "repeating inhibition" of CO to the active centers. It is proved experimentally that polymerization rate decay coincides with the decrease of C^* .