中山大学学报（自然科学版）
第32卷 第4期 ACTA SCIENTIARUM NATURALIUM Vol.32 №.4
1993年 UNIVERSITATIS SUNYATSENI 1993

钛系负载型催化剂丙烯聚合动力学研究

张启兴 王海华 林尚安
（中山大学高分子研究所）

摘 要 研究了常压下采用含苯甲酸乙酯的钛系负载型催化剂的丙烯聚合动力学，并用动力学方法测定了这一催化体系聚合加氢和不加氢的活性中心比浓度[C^*]、聚合速率常数K_p，链增长活化能ΔE。结果是加氢聚合在30～50℃温度下[C^*]值为5×10^{-3}～15×10^{-3}mol/mol Ti，K_p值为65～94 L/mol·s，ΔE为19.2kJ/mol；不加氢聚合[C^*]值为1×10^{-3}～3.5×10^{-3}mol/molTi，K_p值为527—766 L/mol·s，ΔE为16.7kJ/mol。讨论了聚合加氢对丙烯聚合的影响。

关键词 载体催化剂，齐格勒-钠塔催化剂，丙烯聚合，动力学

在Ziegler—Natta催化剂的烯烃配位聚合中，用动力学方法测定催化剂的活性中心数及动力学参数是一种较简易可行的方法。唐仕培[1]采用动力学方法测定了$TiCl_3$-Et_2AlCl催化体系的丙烯聚合活性中心数及动力学参数。林尚安[2]谢光华[3]用动力学方法测定负载型催化剂的乙烯聚合活性中心数及动力学参数。Keii[4]和Kashiwa[5]用动力学方法测定了负载型催化剂的丙烯聚合活性中心数及动力学参数。但是他们只对极短聚合时间的过程进行研究。本文研究了含苯甲酸乙酯的钛系负载型催化剂丙烯聚合动力学，测定了这一催化剂的活性中心数及动力学参数，并论讨了氢对丙烯聚合的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

无水氯化镁：工业品，抚顺炼铝厂；四氯化钛：C·P.；苯甲酸乙酯（EB），C·P.；苯甲酸甲酯(MB)：C·P.；三异丁基铝（Ali—Bu_3）：北京胜利化工厂；庚烷 C·P.；丙烯：常州石油化工厂，聚合级，使用前经净化。

1.2 催化剂的制备

将计量的$TiCl_4$、$MgCl_2$、有机硅化合物、EB，以一定的次序，在氮保护下加入体积500ml内装不锈钢球的不锈钢罐中，研磨25h。

1.3 聚合反应

250ml 三颈瓶经加热烘烤，抽真空，严格置换瓶内空气后，加入庚烷溶剂，

本文1992年4月15日收到

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$Al(i\text{-}Bu)_3$，MB及配制好的催化剂悬浮液。用电磁阀控制反应压力，水浴恒定聚合温度。单位时间内测量罐压力降计算聚合速率。聚合物经过滤、洗涤、干燥、称重、计算产率。

1.4 分子量的测定

以四氢萘作溶剂，在135±0.2℃硅油浴中，以乌氏粘度计测定聚合物的粘度。四氢萘中加入0.1%2,6-二特丁基4-甲基苯酚作抗氧剂，防止聚合物降解，以下式计算特性粘度及粘均分子量[6,7]：

$$[\eta]=\sqrt{2(\eta_{sp}-\ln\eta_r)/C}$$

$$[\eta]=0.917\times10^{-4}M^{0.8}$$

1.5 分子量分布的测定

用Waters 150C仪器测定，135℃，邻二氯苯为溶剂。

1.6 等规度测定

将1.000g恒重干燥聚丙烯样品，在沸腾庚烷中抽提6 h，不溶物百分数作为产物等规度。

2 结果与讨论

2.1 搅拌速度和催化剂钛浓度对聚合反应速率的影响

为了测定催化剂活性中心数及动力学参数，必须确保聚合实验是在动力学条件下进行，应该消除扩散因素的影响。为此做了搅拌速度(ω)、催化剂钛浓度([Ti])对聚合反应速率(V_p)的影响。实验结果见图1，聚合条件：[Ti]=0.278mmol/L，[$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$]=8.42mmol/L，[MB]=2.55mmol/L，$T=50^0C$，$P=105.32kPa$，$t=1.5h$；图2，聚合条件：[$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$]=7.1mmol/L，[MB]=1.87mmol/L，$P=105.32kPa$，$T=60^0C$，$t=1.5h$。

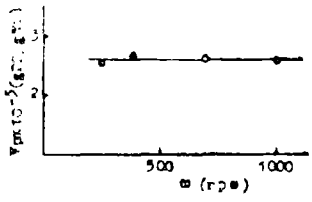

图1 聚合速率(V_p)与(W)的关系
Fig.1 The relation between polymerization rate (V_p) and rotation rate (W)

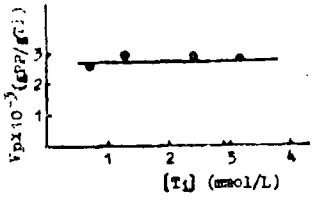

图2 聚合速率(V_p)与[Ti]关系
Fig.2 The relation between polymerization rate (V_p) and [Ti]

搅拌速度在250～1000rpm，催化剂钛浓度在0.071～0.313mmol/L范围内对聚合反应速率无影响。所以我们选择了搅拌速度380rpm，催化剂钛浓度0.278mmol/L下进行动力学实验。

2.2 丙烯聚合动力学曲线的特征

用研磨法制备的$TiCl_4$-EB-$MgCl_2$催化剂，常压下加氢和不加氢的丙烯聚合动力学

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

曲线见图3、4．其聚合条件为〔Ti〕=0.278mmol/L，〔Al(i－C_4H_9)$_3$〕=8.42mmol/L，〔MB〕=2.55mmol/k，P=105.32kPa，其中图3为加氢，H_2=2.23mmol，图4不加氢．在所述的实验条件下，动力学曲线衰减慢，比较接近稳态，特别是在反应开始20～60 min，反应速度比较平稳．因此可以用动力学方程(1)来描述其反应速度．

$$V_p = K_p[C^*][M] \tag{1}$$

式中，V_p聚合反应速度　molp/molTi·s；

K_p聚合速率常数　L/mol·s，

〔C^*〕活性中心钛比浓度　mol/mol Ti，

〔M〕单体丙烯在庚烷中的溶解度mol p/L．

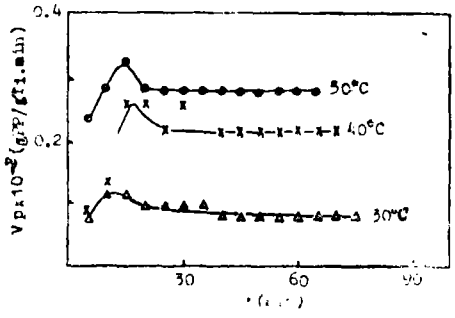

图3　丙烯聚合动力学曲线（加氢）

Fig.3 Kinetic curves of propylene polymerization in the presence of H_2

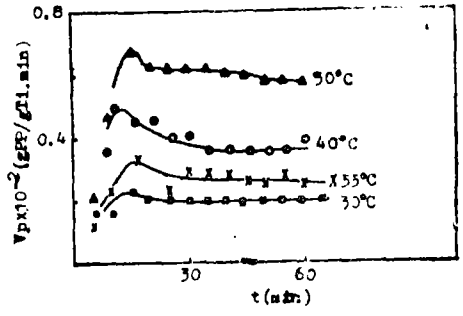

图4　丙烯聚合动力学曲线（不加氢）

Fig.4 Kinetic curves of propylene polymerization in the absence of H_2

2.3　活性中心钛比浓度〔C^*〕、聚合速率常数K_p、链增长活化能ΔE的测定

在稳态的丙烯聚合过程中，时间t时的聚合产率为

$$Y = V_p t = K_p[C^*][M]t \tag{2}$$

聚丙烯的数均聚合度为

$$P_n = \frac{K_p[C^*][M]t}{[C^*] + \sum K_{tr.}[C^*][x]t} \tag{3}$$

或　$Y/\overline{M}_n = [C^*] + [C^*]\sum K_{tr.}[x]t$　(4)

式中：Y聚合产率，P_n数均聚合度，$\overline{M}_n$数均分子量，$K_{tr.}$链转移常数，〔x〕链转移剂浓度．

按式(4)$Y/\overline{M}_n$对t作图，外推至聚合时间t为0时可求得〔C^*〕值．

根据文献，丙烯聚合过程中分子量分布基本不变，且属于对数正态分布．因此可按$K_n = K(\overline{M}_w/\overline{M}_n)^{0.5a(a+1)}$[8]关系式来校正粘度法测得的数均分子量$\overline{M}_n$．本实验样品测得的$\overline{M}_w/\overline{M}_n$=11.3．而粘度法计算$\overline{M}_n$的经验式〔$\eta$〕=0.917×$10^{-4}\overline{M}_n^{0.8}$中所用样品$\overline{M}_w/\overline{M}_n$=1.205，所以得到下式校正粘度法测得的数均分子量关系式

$$[\eta] = 1.205^{0.72} K \overline{M}_n'^{0.8} = 11.3^{0.72} K \overline{M}_n^{0.8}$$

$$\overline{M}_n = 0.13\overline{M}_n'$$

用粘度法测得加氢与不加氢聚合样品的分子量，经校正后的$\overline{M}_n$列于表1．

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 加氢与不加氢的丙烯聚合动力学参数

Tab.1 Kinetic parameters for propylene polymerization in the presencn of H_2 and in the absence of H_2

处理	No	T (℃)	M (mol/L)	V_p (molp/mol Ti·s)	$C^* \times 10^3$ (mol/mol Ti)	k_p (L/mol·s)	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	ΔE (kJ/mol)
加氢	11310	30	0.518	0.168	5	65	1.15	
	32100	35	0.485	0.269	7	78	1.14	19.2
	19700	40	0.448	0.384	10	85	0.976	
	17500	50	0.370	0.578	15	94	0.928	
未加氢	2275	30	0.518	0.274	1.0	527	6.59	
	2286	35	0.485	0.399	1.5	543	6.29	16.7
	1241	40	0.448	0.708	2.5	628	6.10	
	1242	50	0.370	0.992	3.5	766	5.93	

我们在聚合过程中每间隔10min取1样品，并对其测定数均分子量。按式(4)$Y/\overline{M}$对t作图，实验结果见图5，6。在不同温度下加氢与不加氢的丙烯聚合所测定的活性中心比浓度列于表1。这一结果与Kashiwa[5]的实验结果接近。活性中心比浓度随温度升高而增大。

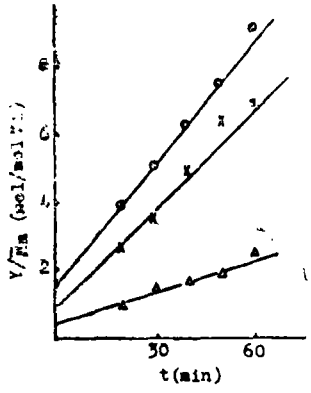

图5 $Y/\overline{M}_n$与聚合时间t关系（加氢）

Fig.5 The relation between $Y/\overline{M}_n$ and t in the presence of H_2

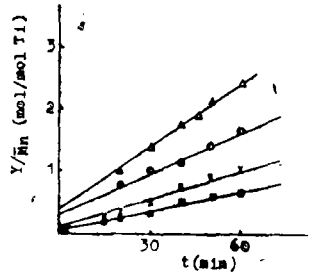

图6 $Y/\overline{M}_n$与聚合时间关系（不加氢）

Fig.6 The relation between $Y/\overline{M}_n$ and t in the absence of H_2

在求出$[C^*]$值后，由方程(1)可计算出K_p值。根据不同温度下的K_p值，按Arrhenius方程

$$K_p = A \cdot e^{-\Delta E/RT}$$

$\lg K_p$对$1/T$作图可求得链增长活化能ΔE。$\lg K_p$对$1/T$关系见图7。加氢与不加氢的聚合动力学参数实验结果见表1。从表1可知温度升高，活性中心比浓度$[C^*]$、速率常数K_p都增大。

2.4 氢对丙烯聚合的影响

加氢对丙烯聚合产率(E)、等规度($I.I$)、产物分子量($\overline{M}_n$)的影响见表2。氢作为

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

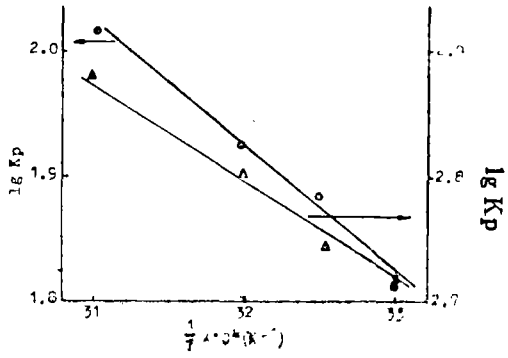

图7　lg$K$p与1/T关系图（○加氢，△未加氢）

Fig.7　Plots for lg$K$p and 1/T

链转移剂，对聚合物$\overline{M}_\eta$起到很好的调节作用。在所述的实验条件下不加氢时，聚合物$\overline{M}_\eta$是46.16×10⁴，随着加入氢量的增加，聚合物$\overline{M}_\eta$不断减小，直至降到8.0×10⁴。因此氢是一种价廉、有效的链转移剂。加氢使得聚合物等规度明显减小。这一结果与文献〔9，10〕的结果一致。关于氢对产物等规度的影响文献〔9〕认为氢调使分子量降低，这时用沸腾庚烷抽提法测定等规度，一些分子量较小的等规物也会溶解在沸腾庚烷中，这样导致等规度减小。当采用红外光谱法测定等规度时，氢调使等规度增加。加氢对聚合产率的影响较大。当加氢量为2.232mmol时，聚合产率只有不加氢时的50%。根据文献〔11，12〕氢调使反应产率降低的原因是氢在催化剂表面的吸附使部分单体从催化剂表面排挤掉或催化剂氢化物的中心积累使得单体难于扦入。从表1动力学数据可以看出，聚合时不加氢K_p值大、ΔE小，加氢K_p值小、ΔE大。这样导致单体扦入到催化剂氢化物键上比扦入到催化剂烷基键上更困难些。因此从动力学数据可认为加氢后K_p值明显减小、ΔE增大导致聚合产率降低。

表2　氢对丙烯聚合的影响

Tab.2　The effect of hydrogen on the polymerization of propylene

No	H_2 (m·mol)	$\overline{M}\eta\times10^{-4}$	II (%)	E (gpp/gTi)
12420	0	46.16	95.4	4450
11412	0.536	19.18	88.2	2800
01620	1.116	12.17	86.9	2450
12870	2.232	3.16	85.3	2060
11413	3.348	8.00	83.8	1220

聚合条件：50℃，反应1.5h，其它同图3

氢调对聚合反应的影响是一个复杂问题，不同的催化体系、不同的实验条件会得出不同的结果。有待进一步深入研究。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参 考 文 献

1 唐仕培等。高分子通讯，1982(4):291
2 林尚安等。高分子通讯，1986(5):326
3 谢光华等。高分子通讯，1991(6):743
4 Keii T *et al*. Makromol Chem, Rapid Commun, 1987, 8:583
5 Kashiwa N *et al*. Polymer Bulletin, 1984, 11:479
6 程镕时。高分子通讯，1960(3):159
7 Parrini P *et al*. Makromol Chem, 1960, 27
8 Kurata M *et al*. Polymer Handbood, second Edition, Wiley Interscience Publication, 1974. 2
9 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。北京：科学出版社，1979. 21
10 Chien J C W *et al*. J Polym Sci, Polym Chem Ed., 1991, 29:505
11 Berger M N *et al*. Adran Catal, 1969, 19:211
12 Mason C D *et al*. J Polym Sci, 1971, B9:661

The Kinetic Study of Propylene Polymerization with Supported Titanium Catalyst

Zhang Qixing• *Wang Haihua* *Lin Shangan*

Abstract The kinetics of propylene polymerization with suppoted titanium catalyst at normal pressure has been studied. The number of active site $[C^*]$, reaction rate constant K_p, and activation energy ΔE of the above polymerization processes were determined by kinetic method. The values of $[C^*]$, K_p, and ΔE were found to be $5\times10^{-3}\sim15\times10^{-3}$mol/mol Ti, 65～94 L/mol·sec, and 19.2 kJ/mol respectively, in the presence of H_2, and $1\times10^{-3}\sim3.5\times10^{-3}$ mol/mol Ti, 527～766 L/mol·sec, and 16.7 kJ/mol respectively, in the absence of H_2. The effects of hydrogen on the polymerization of propylene with supported titanium catalyst were discussed.

Keywords suported catalyst, Ziegler-Natta catalyst, propylene polymerization, kinetics

• Institute of Polymer Science, Zhongshan University

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net