

负载型高效钛系催化剂进行乙烯、 α -烯 炔聚合与共聚合反应的研究

王海华 张启兴 林尚安
(高分子研究所)

摘要

研制了一系列负载型钛系高效催化剂: GZ、ZS、ZE、YJ、CP、STP、SN、HE 型等 8 类, 成功地用于乙烯、丙烯、丁烯-1、苯乙烯均聚合, 以及乙烯和 α -烯炔之间的共聚合反应。研究了催化剂组份、聚合条件、共聚单体配比等对催化活性及多种烯炔聚合反应的影响, 聚合反应动力学; 并测定了催化剂活性中心浓度及动力学参数等。

关键词 钛系催化剂, 乙烯, α -烯炔, 聚合反应, 共聚合反应

乙烯和 α -烯炔的聚合反应在石油化学工业中具有最重要的地位, 对聚合反应必需的催化剂的研究, 一直是高分子基本合成研究的热点, 本文是对多年来在这方面进行研究的综合阐述。

1 乙烯聚合高效催化剂及其聚合反应

采用共研磨法制备了基本组成为 $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ 的 GZ型负载钛催化剂, 能极有效地使乙烯聚合^[1]。当用 $Ti(O-n-Bu)_4$ 代替部份 $TiCl_4$ 时, 制得了乙烯聚合催化活性较GZ型更高的ZS型催化剂^[2]。这是由于丁氧基(BuO-)的给电子性, 促使活性中心钛上的电子密度增大, 减弱了Ti-C键强度, 并有利于单体的配位及增长作用, 促使催化活性明显提高(见表1)。GZ、ZS型催化剂均具有十分平稳的乙烯聚合动力学曲线

表1 GZ-1和ZS-2催化剂对乙烯的聚合作用

Tab. 1 Comparison of GZ-1 and ZS-2 catalysts for ethylene polymerization

聚合温度 ($^{\circ}C$)	催化活性 $\frac{(kg\ PE/g\ Ti \cdot h)}{GZ-1} \quad \frac{(kg\ PE/g\ Ti \cdot h)}{ZS-2}$		催化活性比值 (ZS-2/GZ-1)
60	5.0	15.0	3.0
45	6.2	9.0	1.4
35	4.1	5.7	1.4
25	2.6	3.9	1.5

聚合条件: $Cat[Ti] = 5 \sim 10 \times 10^{-3} mmol/dm^3$ (溶剂汽油)
 $Al/Ti = 150\ mol/mol$, $1.0799 \times 10^5 Pa$, 搅拌速度 = 520rpm

本文1989年12月9日收到

(图1)^[3]，它们的乙烯聚合动力学参数^[4]见表2。表中ZS-2的钛活性中心浓度 $[C^*]$ 较大，且乙烯聚合表观活化能比GZ型要小得多，说明了丁氧基对钛活性中心的促进作用。

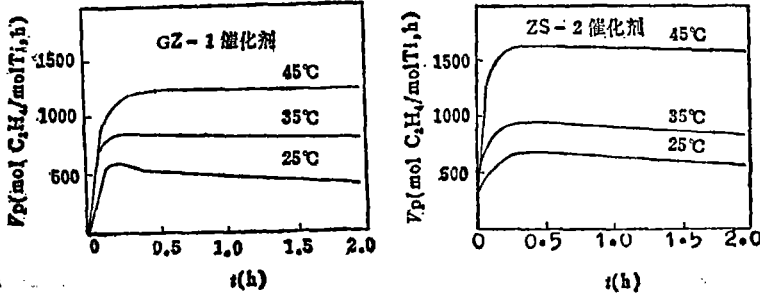


图1 GZ-1, ZS-2催化剂乙烯聚合动力学曲线(聚合条件同表1)

Fig.1 Ethylene polymerization kinetic curves with GZ-1 and ZS-2 catalysts

表2 各种催化剂的乙烯聚合动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters of various catalysts for ethylene polymerization

催化剂	T	V_p	$[C^*]$	$k_p \times 10^{-3}$	ΔE	$\bar{P}_n \times 10^{-3}$	\bar{L}
	($^{\circ}C$)	$\frac{mol C_2H_4}{mol Ti \cdot min}$ (stationary)	$\frac{[Ti] \text{ active}}{[Ti] \text{ total}}$ (mol%)	$\frac{dm^3}{mol \cdot min}$	(kJ/mol)		(min)
TiCl ₄ /MgCl ₂ / AlEt ₃ (GZ-1)	48	180	6.3	24.3	10.2	33.8	11.8
	35	114	3.8	22.4		45.3	15.1
	25	62	2.1	18.5		50.7	17.0
TiCl ₄ Ti (OBu) ₄ /MgCl ₂ / AlEt ₃ (ZS-2)	45	249	8.4	23.5	3.7	34.0	11.5
	35	154	4.2	23.0		43.3	12.0
	25	108	2.7	22.1		57.7	14.4
TiCl ₄ /MgCl ₂ / AlEt ₃ , PhMgCl (HE-1)Mg/ Ti=1	45	175	6.5	20.8	7.8	32.2	12.0
	35	97	3.5	19.3		43.5	15.7
	25	53	2.0	17.0		58.8	22.1
TiCl ₄ /MgCl ₂ / AlEt ₃ , ZnEt ₂ (ZE-2) Zn/ Ti=20	45	418	89	3.70	11.6	8.2	17.8
	35	268	58	3.16		10.4	22.5
	25	148	31	2.76		10.7	22.4
TiCl ₄ /NdCl ₃ / MgCl ₂ /AlEt ₃ (SN-1)	50	393	4.0	26.7	9.2	26.1	8.3
	40	303	4.5	23.8		37.9	11.8
	34	125	12.5	21.7		72.3	23.0

聚合条件: Cat[Ti]=5~10 mmol/dm³(汽油), Al/Ti=150 mol/mol, 1.0799×10⁵Pa, 2h, 搅拌速度=520 rpm

用少量的有机镁化合物如 C_6H_5MgCl 对GZ型和ZS型催化剂进行改性,得到含 $TiCl_4$ 、 $[Ti(O-n-Bu)_4]/MgCl_2/AlEt_3$ 、 C_6H_5MgCl 催化剂^[5],称为HE型催化剂,它具有更高的催化活性(表3),特别适用于制超高分子量聚乙烯,重均分子量 \bar{M}_w 可高达 500×10^4 ,这是一种价廉、性能优异具有高抗冲、耐磨的工程塑料^[6~8]。有机镁的促活作用机制是它能使催化剂疏松化暴露更多活性中心,并进一步使钛活性中心的电子密度增大,有利于单体配位和增长反应^[9~11]。

表3 有机镁 C_6H_5MgCl 对GZ和ZS催化剂提高催化活性的作用

Tab. 3 The promotive effect of C_6H_5MgCl on increasing catalytic efficiency of GZ and ZS type high active supported catalysts for ethylene polymerization

催化剂	Ti(O-n-Bu) ₄ / TiCl ₄ (mol/mol)	催化活性 (kg PE/g Ti·h)	活性增长值 (%)
GZ-1	0/100	5.0	—
GZ-1 + C_6H_5MgCl	0/100	11.5	110
ZS-1	5/95	9.0	—
ZS-1 + C_6H_5MgCl	5/95	14.0	56
ZS-2	10/90	15.0	—
ZS-2 + C_6H_5MgCl	10/90	17.5	17
ZS-5	20/80	7.5	—
ZS-5 + C_6H_5MgCl	20/80	9.5	27

聚合条件: $Cat[Ti] = 4.3 \times 10^{-2} \text{ mmol/dm}^3$ (溶剂汽油), $Al/Ti = 70 \text{ mol/mol}$,
 $Mg/Ti = 1 \text{ mol/mol}$, $1.0799 \times 10^5 \text{ Pa}$, 60°C

ZE型 $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$, $ZnEt_2$ 催化剂中,由于 $AlEt_3$ 中加进少量 $ZnEt_2$,不仅提高了乙烯催化活性,且能更有效地调节聚乙烯分子量(图2)。这和催化剂中 $ZnEt_2$ 能

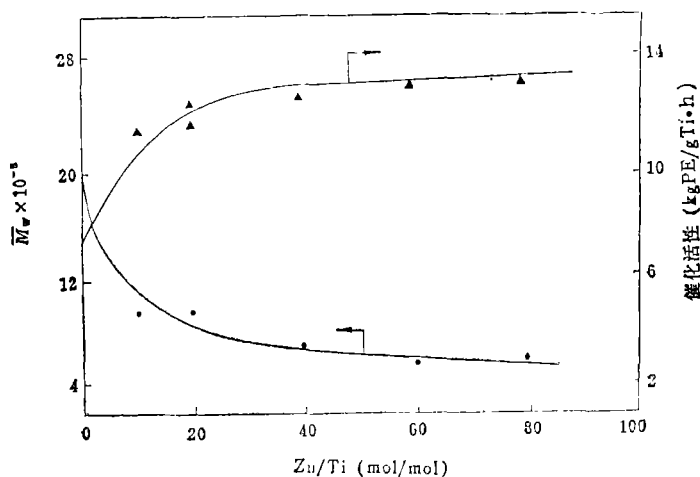


图2 ZE催化剂中Zn/Ti比对催化活性、分子量(\bar{M}_w)的影响

聚合条件: $Cat[Ti] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$ (溶剂汽油), $Al/Ti = 150 \text{ mol/mol}$, $1.0799 \times 10^5 \text{ Pa}$, 45°C

Fig. 2 Affection of Zn/Ti molar ratio on molecular weight(\bar{M}_w) and catalytic efficiency of ethylene polymerization with ZE catalyst

提高催化体系中钛活性中心浓度 $[C^*]$ (表 2)及二乙基锌有较大的链转移速率常数(表 4)直接相关^[12]。

表 4 GZ型、ZE型催化剂的链转移速率常数和表现活化能
Tab. 4 Chain transferring rate constants (k_{tr}) and apparent activation energies (ΔE_{tr}) for GZ and ZE catalysts

催化剂	T ($^{\circ}C$)	$k_{tr, AlEt_3}$ ($\frac{dm^3}{mol \cdot min}$)	$\Delta E_{tr, AlEt_3}$ ($\frac{kJ}{mol}$)	$k_{tr, ZnEt_2}$ ($\frac{dm^3}{mol \cdot min}$)	$\Delta E_{tr, ZnEt_2}$ ($\frac{kJ}{mol}$)
TiCl ₄ /MgCl ₂ / AlEt ₃ (GZ-1) Zn/Ti = 0	45	7.05		—	—
	35	3.50	51.8		
	25	2.08			
TiCl ₄ /MgCl ₂ / AlEt ₃ , ZnEt ₂ (ZE-2) Zn/Ti = 20	45	—	—	27.5	
	35			18.7	25.5
	25			14.7	

聚合条件同表 2

采用MgCl₂-ZnCl₂复合载体,组成为TiCl₄、Ti(O-n-Bu)₄/MgCl₂、ZnCl₂/AlEt₃,制备YJ型乙烯聚合高效催化剂,由于体系中ZnCl₂与AlEt₃反应能生成ZnEt₂,用于乙烯高效催化聚合,既能节省直接投用ZnEt₂,又能有效地调节聚乙烯分子量^[13](表 5)。

表 5 YJ催化剂中Zn/Ti比对催化活性、分子量(\bar{M}_w)的影响
Tab. 5 Affection of Zn/Ti molar ratio on catalytic efficiency and molecular weight (\bar{M}_w) of ethylene polymerization with YJ catalyst

Zn/Ti (mol/mol)	催化活性 (kg PE/g Ti·h)	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$
0	131	465
2	137	356
4	140	331
6	136	312
8	139	280

聚合条件: Cat[Ti] = 15×10^{-3} mmol/dm³ (溶剂汽油),
[AlEt₃] = 8 mmol/dm³, 4.053×10^5 Pa, 75 $^{\circ}C$

上述各类催化剂的乙烯聚合动力学参数见表 2、表 4。

2 丙烯聚合高效催化剂及其聚合反应

采用共研磨法制成一类 CP 型 丙烯聚合新型复合高效催化剂,组份含TiCl₄、

TiCl₃/MgCl₂/EB/有机硅化合物/Al(i-Bu)₃。特点是有高的产品等规度、较平稳的催化反应速率和长寿命的催化作用^[14]。它和通常采用的负载型TiCl₄/MgCl₂/EB/Al(i-Bu)₃催化剂和Solvay型TiCl₃(γ 型)/丁醚/AlEt₂Cl催化剂的丙烯聚合的性能比较见表6。

表6 几种丙烯聚合催化剂的性能

Tab. 6 Performance of various catalysts for propylene polymerization

催化剂	钛化物特征	Al/Ti (mol.r)	催化效率 (gPP/gTi)	产品等规度 (%)
CP型	Ti ⁺³ Ti ⁺⁴ (一定比例)	25/1	2500	97.2
		30/1	3000	96.5
		30/1	3500	96.3
		40/1	3900	94.1
		40/1	4200	94.1
CM-T型 (负载型)	Ti ⁺⁴	30/1	5000	96.8
			6400	96.0
Solvay型 (络合型)	Ti ⁺³ (少量Ti ⁺⁴)	采用 AlEt ₂ Cl 12/1	300	97.5

聚合条件: t : 1.5; T : 60°C; 1.0799×10^5 Pa; 催化剂浓度
0.31 mmol Ti/dm³庚烷, Al/EB = 3.7/1

将CP型催化剂进一步和有机镁、TiCl₄、SiCl₄、酯、醚改性反应,可制得另一种性能优越的STP型催化剂^[15],它具有更平稳的聚合反应速率,更好的产品等规度;由于有较高的含钛量(6~7.0%),对于原料丙烯适应性也更好(表7)。

表7 STP型催化剂催化丙烯聚合化结果

Tab. 7 Experimental results of propylene polymerization with STP catalyst

实验编号	反应添加物	催化效率(gPP/gTi)	等规度(%)
24-1	硅化合物	6000	95.3
24E-1	有机镁	8000	92.2
24E-3	有机镁	7200	92.7
24R-5	硅化合物、EB、醚	4400	94.4
28R	硅化合物、酯	3700	97.8
CP型	—	5500	92.4

聚合条件: Al/Ti = 40, EB/Ti = 8, Ti = 0.20~0.25 mmol/dm³,
 $P = 1.0532 \times 10^5$ Pa, $T = 60^\circ\text{C}$, 1.5h

CP型和STP型催化剂的丙烯聚合速率都属衰减型,反应动力学的研究结果表明,它们的聚合衰减动力学行为均符合下列聚合速率方程

$$V_p = V_\infty + (V_0 - V_\infty)e^{-\beta t}$$

$$\text{或} \ln(V_p - V_\infty) = \ln(V_0 - V_\infty) - \beta t$$

其中 V_0 、 V_p 分别为衰减时间 $t=0$ 和 $t=t$ 的聚合速率， V_∞ 是聚合速率在后期趋近的稳定值， V_0 、 V_p 、 V_∞ 都是实验值， β 是活性中心衰减系数。图3是这两种型号催化剂在相同聚合条件下丙烯聚合反应的 $\ln(V_p - V_\infty)$ 值对时间 t 作图，均呈现良好线性关系。由此求得CP型催化剂的 $\beta=0.032$ ， $V_\infty=0.06$ ，聚合速率衰减率 $(V_0 - V_\infty)/V_0=95.7\%$ ；而STP型催化剂为 $\beta=0.018$ ， $V_\infty=0.25$ ， $(V_0 - V_\infty)/V_0=85.6\%$ 。后者的聚合速率衰减率和 β 值均比前者要小得多。各例中计算出的 V_p 和 V_∞ 值与实验值完全符合。

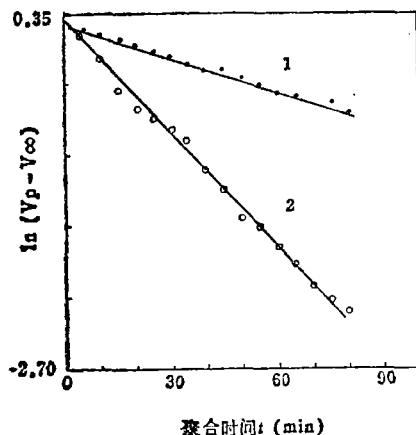


图3 衰减型丙烯聚合反应中 $\ln(V_p - V_\infty)$ 与 t 的线性关系
Fig.3 Dependence of $\ln(V_p - V_\infty)$ on time for propylene polymerization with STP(1) and CP(2) catalysts

3 乙烯与丙烯、丁烯-1、苯乙烯的共聚反应

ZS型催化剂用于乙烯/丙烯、乙烯/丁烯-1 共聚反应，1.5h的催化效率明显地比乙烯、丙烯、丁烯-1各自均聚时为高^[16,17]，结果分别见图4和图5。

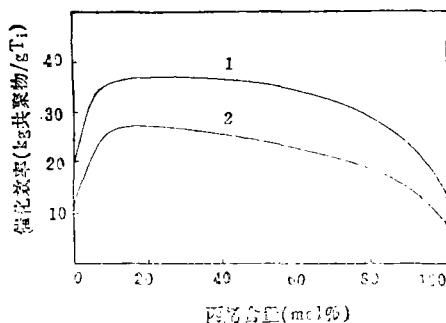


图4 乙烯/丙烯单体比例与共聚催化效率关系
Fig.4 Affection of ethylene/propylene molar ratio on catalytic efficiency of copolymerization of ethylene with propylene

共聚条件： P_1 ： $1.1466 \times 10^5 \text{Pa}$ ， t_1 ：1.5h， $[Al]/[Ti]=150(\text{mol/mol})$
1. 60°C ， $[Ti]=0.10\text{mmol/dm}^3$
2. 60°C ， $[Ti]=0.15\text{mmol/dm}^3$

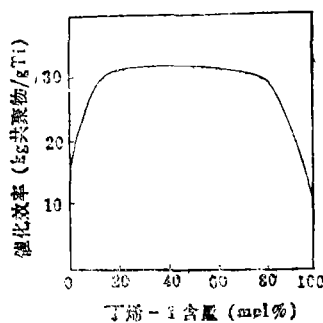


图5 乙烯/丁烯-1单体比例与共聚催化效率关系
Fig.5 Affection of ethylene/butene-1 molar ratio on catalytic efficiency of copolymerization of ethylene with butene-1

共聚条件：催化剂 $[Ti]=0.1\text{mmol/dm}^3$ ， $[Al]/[Ti](\text{mol/mol})=150$
 T ： 55°C ， t ：1.5h
 P_1 ： $1.1466 \times 10^5 \text{Pa}$

组成为 $TiCl_4$ 、 $NdCl_3/MgCl_2/AlEt_3$ 的催化剂称为SN型催化剂,对苯乙烯等规聚合具有很高的催化活性。2 h的催化效率最高可达 $2400gi-PS/gTi$,较之文献值高1~2个数量级^[18]。SN-1催化剂对乙烯与苯乙烯共聚时,也具有很高的催化活性^[19]。调整乙烯和苯乙烯两种单体比例,可制得一系列苯乙烯链节含量从4~85mol%变化的共聚产物,它们具有优良的综合机械性能^[19]。

参 考 文 献

- [1] 林尚安等,中山大学学报(自然科学版),1976,2,64
- [2] 王海华等,塑料工业,1983,3,9
- [3] 陆耘等,中山大学学报(自然科学版),1983,4,1
- [4] Shangan Lin et al., *Catalytic Polymerization of Olefins*, T. Keii, K. Soga Elsevier, 1986, 91
- [5] 陆耘等,塑料工业,1983,5,1
- [6] S. Lin et al., *Proceedings of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics*, Science Press, Beijing, 1981, 417
- [7] 梁癸铭等,高等学校化学学报,1985,3,275
- [8] 廖凯荣等,中山大学学报(自然科学版),1985,1,131
- [9] 王海华等,高等学校化学学报,1985,5,585
- [10] Duck E W et al., *Europ. Polym. J.*, 10 (1974), 77
- [11] Petkov L et al., *Polymer*, 19 (1978), 567
- [12] 林尚安等,高分子通讯,1986,5,326
- [13] 王海华等,石油化工,1984,1,324
- [14] 王海华等,合成树脂及塑料,1985,2,7
- [15] 王海华等,高分子学术论文报告会预印集,成都,1989,114
- [16] 卢泽俭等,合成树脂及塑料,1985,3,25
- [17] 卢泽俭等,高分子材料科学与工程,1987,5,33
- [18] (1) S. Lin et al., *China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis Materials Science of Polymers, Preprints*, Beijing, 1984, ii 1~4
(2) 周新华等,高分子学报,1987,4,265
- [19] 卢泽俭等,高分子学报,1988,4,268

Polymerization and Copolymerization of Ethylene and α -Olefines with Supported Titanium Catalysts

Wang Haihua* Zhang Qixing Lin Shangan

Abstract

Slurry polymerization of ethylene giving high yields of polyethylene under ambient or enhanced pressure with catalyst of $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ (named "GZ-Catalyst") prepared by comilling method has been studied.

With modified catalyst comprising TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O-n-Bu})_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ (named "ZS-Catalyst"), the yield of ethylene polymerization or ethylene/propylene copolymerization are raised up quite distinctly. For preparation of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), a modified catalyst of $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$, RMgCl (named "HE-Catalyst") was found to be especially highly active. With catalyst comprising TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O-n-Bu})_4/\text{MgCl}_2$, $\text{ZnCl}_2/\text{AlEt}_3$ (named "YJ-Catalyst") or with catalyst comprising $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$, ZnEt_2 (named "ZE-Catalyst"), ethylene polymerization in absence of hydrogen gives lower molecular weight polymer. A novel modified catalyst of TiCl_4 , $\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ (named "SN-Catalysts") is highly active for polymerization of ethylene as well as stereospecific polymerization of styrene and copolymerization of these two monomers.

The effects of polymerization conditions and kinetics of ethylene polymerization with each of the above catalysts have been studied.

A novel catalyst of TiCl_4 , $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{Ph}_2\text{SiCl}_2/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (named "CP-Catalyst") is highly active as well as stereospecific for polymerization of propylene. It can be further improved by chemical modification with addition of TiCl_4 , aluminum trialkyl, organomagnesium, SiCl_4 and Lewis base to get the "STP-Catalyst" while maintaining highly catalytic activity and high tacticity for polymerization of propylene. The kinetics of propylene polymerization with "CP-Catalyst" and "STP-Catalyst" have been studied. The decay polymerization rate equation derived in good experimental accordance is expressed as :

$$V_p = V_\infty + (V_0 - V_\infty) e^{-\beta t}$$

$$\text{or } \ln(V_p - V_\infty) = \ln(V_0 - V_\infty) - \beta t.$$

Keywords titanium catalyst, ethylene, α -olefin, polymerization, copolymerization

• Institute of Polymer Science