

乙烯高效催化聚合动力学 及初生态聚乙烯的形态

陆耘 吕增兴 陈锦波 林尚安
(高分子研究所)

摘 要

本文研究了用GZ-1型($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$)高效催化剂和ZS型($\text{TiCl}_4 + \text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$)/ MgCl_2 两种高效催化剂在常压下进行的乙烯聚合动力学。用动力学方法测定了它们的活性中心浓度及有关动力学参数。发现这两种催化剂在催化乙烯聚合时的活性中心浓度、链增长速率常数都比普通的齐格勒催化剂大,而表观活化能 ΔE 值则都比后者低,尤其是ZS型的 ΔE 值仅为普通齐格勒催化剂的四分之一。提出催化剂活性中心的可能结构并阐述两种催化剂获得高效的原因。

本文还研究了初生聚乙烯分子量和熔点随聚合时间而增大的变化。用扫描电子显微镜研究不同聚合时间产生的初生态聚乙烯的形态,观察到从球状变化为珊瑚状的过程并加以讨论。

齐格勒型催化剂乙烯聚合动力学的研究过去已有文献报导⁽¹⁾。对高效催化剂的乙烯聚合动力学的研究则报导得不多⁽²⁾,而且由于所用的催化剂、聚合条件和研究方法不同⁽³⁾结果亦有差异。

GZ-1型 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ 高效催化剂⁽⁴⁾,是国内已用于生产低压聚乙烯的载体高效催化剂。ZS-2型 $\text{TiCl}_4 + \text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4/\text{MgCl}_2$ 高效催化剂是催化效率更高的复合型载体催化剂⁽⁵⁾,并已用于生产聚乙烯。深入研究这两种高效催化剂,测定其活性中心浓度和有关动力学数据,阐明其获得高效的原因,无疑是很有意义的。

实 验 部 份

乙烯为北京前进化工厂聚合级,使用前再经烷基铝汽油溶液纯化。三乙基铝为广州塑料厂生产,配成8.8%(W/V)汽油溶液。溶剂为加氢汽油,符合聚合标准,使用前经 5 \AA 分子筛脱水。GZ-1型与ZS-2型催化剂均用振磨法自制,载钛量均为3%(W/W),比表面积分别为 $31.2 \text{ M}^2/\text{g}$ 、 $40.9 \text{ M}^2/\text{g}$ (用ST-03型比表面测定仪测定)。

本文采用自行设计的乙烯常压聚合动力学测定装置。乙烯聚合反应在250ml三口

1983年1月收到,参加本文部份工作的尚有卢泽俭同志。

烧瓶内进行,在恒压、恒流下通入乙烯。乙烯在汽油中溶解度用溴加成法⁽⁸⁾分析测定。

经过消除扩散控制因素的实验,找出动力学控制的最佳实验条件。反应温度在25—45℃以下,聚合压力810mm Hg,搅拌速度 $w=520\text{rpm}$, $[\text{Ti}] = 5\sim 13 \times 10^{-5}\text{mol/l}$, $\text{Al/Ti} = 150\text{mol/mol}$,聚合两小时。在相同条件下分别测定了两种催化剂的乙烯聚合速率,作出动力学曲线。(本文各图表均按此实验条件)并在不同聚合时间从反应体系中取出少量初生态聚乙烯样品,供分子量测定,扫描电镜观察和熔点测定。

样品的相对粘度用乌氏粘度计测定。以十氢萘为溶剂(溶液浓度为 $0.01\sim 0.02\text{g/dl}$)加0.5%抗氧化剂2,6-二叔丁基4-甲基苯酚。分子量用下列公式计算⁽⁷⁾。

$$[\eta] = \frac{(\eta_s + 51n\eta_r)}{6c} \quad (7)$$

$$[\eta] = 2.30 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.82} \quad (8)$$

$$[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.87} \quad (9)$$

用于电镜观察初生态聚乙烯样品经两次真空喷涂镀膜(碳膜、金膜)在低电压低电流的工作条件下用HU—12A型扫描电镜观察。样品聚乙烯的熔点 T_m 用DTA法在升温速度为 10°C/min 的条件下测定。

结果与讨论

1、聚合动力学曲线特征

GZ—1和ZS—2高效催化剂的乙烯常压聚合动力学曲线都属速升平稳型。从图1所示实验结果可以得出聚合速率的公式 $V_p = k_p[C^*][M]$,并与文献结果一致⁽¹⁰⁾。从图2(a)(b)动力学曲线看出,ZS—2型催化剂的活性比GZ—1型更高,两者都有一个很长的恒速期。

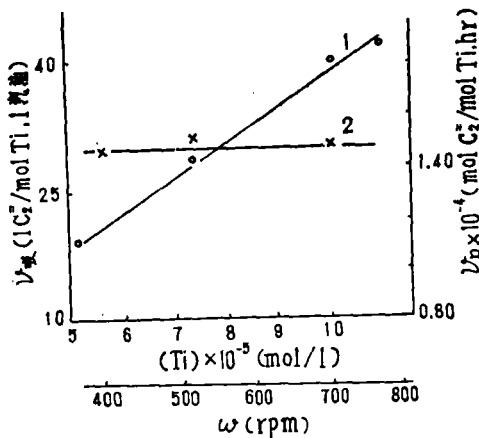


图1 $V_{吸} \sim [\text{Ti}]$ 关系 $w = 520\text{rpm}$
 $V_p \sim \omega$ 关系 $[\text{Ti}] = 10 \times 10^{-5}\text{mol/l}$ 。

2、活性中心比浓度 $[C^*]$ 的测定

上述乙烯稳态聚合公式

$$V_p = k_p[C^*][M](\text{ml } C_2 / \text{mol Ti hr.}) \dots\dots(1)$$

式中 $[C^*]$ 为活性中心比浓度,其定义为:

$$[C^*] = \frac{[\text{Ti}^*]}{[\text{Ti}]} (\text{mol/mol Ti})$$

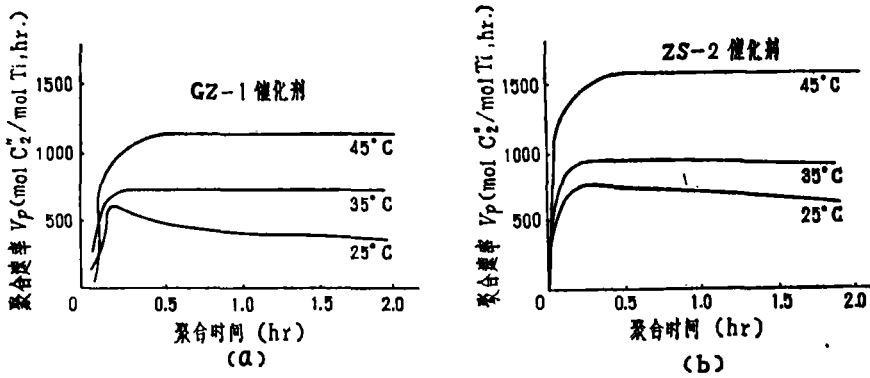


图2 乙烯聚合动力学曲线

$[Ti^*]$ 为活性中心Ti的浓度, $[Ti]$ 为聚合体系中催化剂总Ti浓度。 $[M]$ 为乙烯在汽油中的浓度(mol/l), k_p 为聚合速率常数(1/mol Ti, hr)。

在时间(单位为小时) t 内聚乙烯的催化产率

$$Y = v_p \cdot t = k_p [C^*] [M] \cdot t \quad (\text{mol } c_2^- / \text{mol Ti}) \dots\dots\dots (2)$$

聚乙烯数均聚合度

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

式中 $[x]$ 为单体 $AlEt_3$ 等各种链转移剂的浓度, k_{tr} 为相应链转移剂的链转移常数。

经整理

$$Y / \bar{P}_n = [C^*] + \sum k_{tr} [C^*] [x] \cdot t \dots\dots\dots (4)$$

由(4)式通过 $Y / \bar{P}_n - t$ 作图可求得 $[C^*]$ 。

通过实验测得 Y 、 \bar{P}_n 值, 并根据(4)式作的图3。

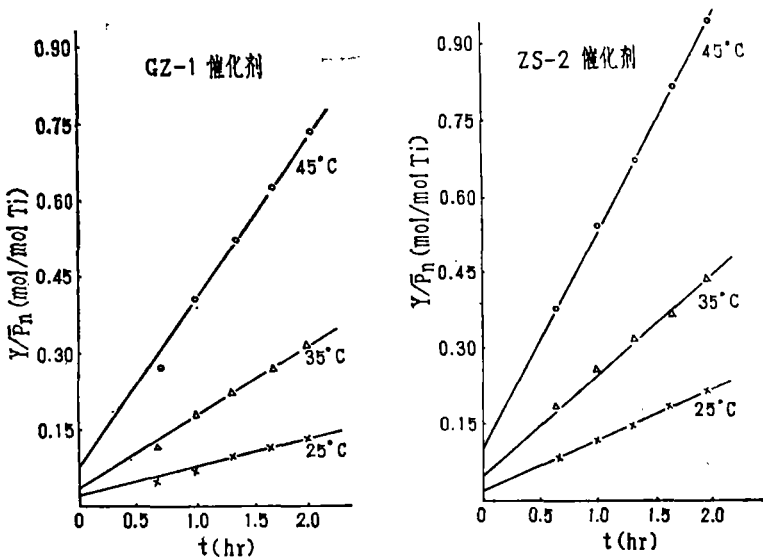


图3 GZ-1和ZS-2 催化剂催化乙烯聚合的 $Y/\bar{P}_n \sim t$ 关系图

结果求出的 $[C^*]$ 值见表1。可看出这两种催化剂的活性中心比浓度 $[C^*]$ 都比通常的 $TiCl_4 + AlR_3$ 活性中心比浓度为高^[11]。其值随聚合温度上升而增大。其中ZS-2型催化剂的 $[C^*]$ 值较GZ-1型略高。除了前者有较大的比表面积外,可能还与ZS-2型催化剂含有复合主催化剂有关。由于 $TiCl_4 + Ti(O-nC_4H_9)_4$ 之间的交换反应,生成氯化正丁氧基钛 $Ti(O-nC_4H_9)_xCl_{4-x}$,经烷基铝还原及烷基化后得到的三价钛化合物将是结构不规整的非晶体。因此有利于钛化合物在载体上的分散载负和生成更多的活性中心来。

表1、两种高效催化剂在催化乙烯常压聚合时的 $[C^*]$ 值($\times 10^2$ mol/mol Ti)

聚合温度 (°C)	GZ-1+AlEt ₃	ZS-2+AlEt ₃	普通的催化剂 TiCl ₄ +AlR ₃ ^[11]
45	6.30	8.40	
35	3.80	4.25	1.1(69°C)
25	2.15	2.70	

3、稳态速率常数 k_p 和表现活化能 ΔE

表2列出的聚合速率常数 k_p 值是由实验测出的数据 v_p 、 $[M]$ 和表1的 $[C^*]$ 值,根据聚合速率公式(1)求出的。两组数据均比普通的Ziegler催化剂大许多。而ZS-2催化剂的 k_p 值略大于GZ-1催化剂,并且它们都随聚合温度的上升而增大。

表中列出的表现活化能 ΔE 的数据是求出 k_p 值后按Arrhenius公式作图所得(见图3)。ZS-2型催化剂的表现活化能 ΔE 仅为GZ-1催化剂的 $\frac{1}{3}$,而它们都比文献报导的普通催化剂的 ΔE 值低得多。

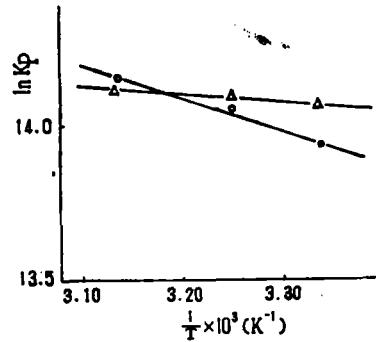


图4 $\ln K_p$ 与温度 T 的关系图
(\circ GZ-1, Δ ZS-2)

表2、两种高效催化剂用于乙烯聚合时的 k_p 及 ΔE 值

	聚合温度 °C	GZ-1+AlEt ₃	ZS-2+A	普通催化剂 TiCl ₄ +AlEt ₃
k_p (1/mol·sec)	45	381	392	
	35	373	383	232(70°C) ^[12]
	25	308	364	
ΔE (kcal/mol Ti)		2.45	0.88	3.5 ^[13]

综上所述,这两种高效催化剂具有活性中心比浓度 $[C^*]$ 高,催化乙烯聚合速率常

数 k_p 大, 表观活化能 ΔE 低和长效四个特点。

GZ—1型和ZS—2型催化剂催化乙烯聚合的 k_p 值提高和 ΔE 下降可以从活性中心结构特征(图5)加以解释。

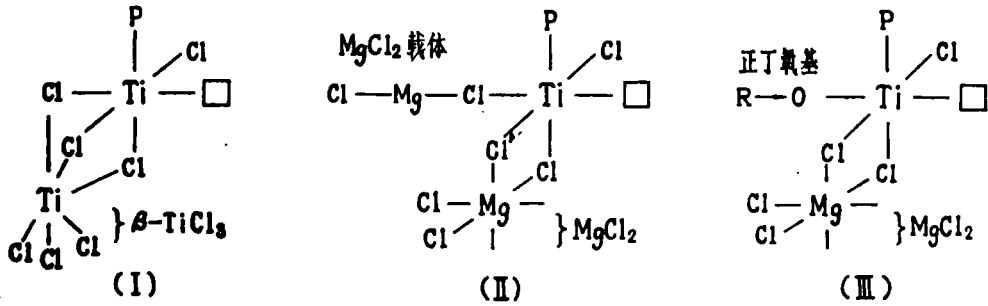


图5 各种催化剂活性中心结构示意图

(I) 为普通的 $TiCl_4 + AlEt_3$ 催化剂。(II) 为GZ—1 + $AlEt_3$ 催化剂,(III) 为ZS—2 + $AlEt_3$ 催化剂, P—是增长着的大分子碳链。

由于普通的 $TiCl_4 + AlEt_3$ 催化活性中心 Ti^{+3} 与其它基团仅以 $Ti-Cl-Ti$ 键相接, 而GZ—1型催化剂中载体 $MgCl_2$ 则能与活性中心 Ti^{+3} 构成 $Mg-Cl-Ti$ 键。由于 Mg^{+2} 的负电性较 Ti^{+3} 小, 故使得活性中心 Ti^{+3} 上的电荷密度增大, 从而有利于 $Ti-C$ 键的极化和乙烯在空轨道上的配位及随后的插入链增长反应。因此 k_p 值提高, ΔE 值下降。至于ZS—2型催化剂除了载体 $MgCl_2$ 的影响外, 活性中心 Ti^{+3} 直接与推电子的正丁氧基相连, 增大了 Ti^{+3} 上的电荷密度, 使 $Ti-C$ 键削弱, 有利于乙烯的插入反应, 故催化活性比GZ—1催化剂更高, k_p 值更大, ΔE 值更低。

4、活性增长链的平均寿命 \bar{L}

$V_p/[C^*]$ 值代表每一个活性中心 Ti^{+3} 在单位时间内进行链增长的聚乙烯链节数。故在一个活性中心 Ti^{+3} 上长成一个聚合度为 \bar{P}_n 的聚乙烯分子所需要的时间即活性增长链的平均寿命 \bar{L} 为

$$\bar{L} = \frac{\bar{P}_n [C^*]}{V_p}$$

由表3看出, 两种高效催化剂的 \bar{L} 值都随温度上升而下降, 这和产物分子量随聚合温度上升而下降相一致。这两种高效催化剂的 \bar{L} 值都略大于普通的 $TiCl_4 + AlEt_3$ 催化剂, 都处于同一数量级。但高效催化剂所生成的聚乙烯数均聚合度 \bar{P}_n 却要大两个数量级。这说明高效催化剂的链增长速率要快得多。同时也解释了用高效催化剂能生产超高分子量聚乙烯的原因。

表3、各种催化剂的 \bar{P}_n 、 $\frac{V_p}{[C^*]}$ 和 \bar{L} 值

催化剂	聚合温度 °C	$\bar{P}_n \times 10^{-4}$	$V_p/[C^*] \times 10^{-5} (\text{hr})^{-1}$	$\bar{L} (\text{min})$
GZ-1 +	45	3.38	1.72	12
	35	4.53	1.80	15
	AlEt ₃	25	5.07	1.74
ZS-2 +	45	3.40	1.77	11.5
	35	4.33	2.17	11.4
	AlEt ₃	25	5.77	2.40
普通 催化剂 TiCl ₄ + AlEt ₃ (11)	40	0.03		10

5、初生态聚乙烯的分子量

由GZ-1和ZS-2两种催化剂制得的初生态聚乙烯的分子量 \bar{M}_w 都随聚合时间而增大, (图6) 在开始聚合10分钟内 \bar{M}_w 增大很快, 10分钟后增长速度渐渐减缓。但在聚合时间达两小时后仍保持一定的增长趋势。聚合开始两分钟时, 由两种高效催化剂制得的聚乙烯 \bar{M}_w 均达到100万左右, 这是因为反应初期催化剂活性中心的活性特别大的缘故。

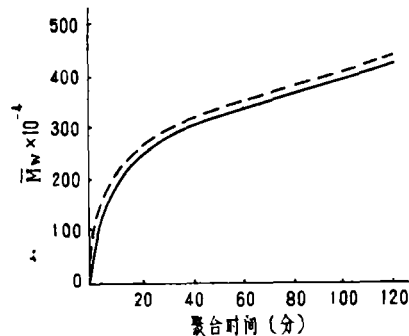


图6 聚乙烯 \bar{M}_w 与聚合时间的关系(45°C)
(虚线为ZS-2, 实线为GZ-1)

6、超高分子量初生态聚乙烯的形态与熔融温度 T_m 。

用扫描电镜观察初生态的超高分子量聚乙烯的形态, 发现其随聚合时间的变化是: 聚合2—4分钟时, 生成表面带有毛茸纤维的球状体, 6~8分钟时出现瘤突物及蛛丝状物, 10分钟到40分钟出现珊瑚状的稳定形态(见图7)。

球状体是由于聚合初期反应主要发生于催化剂微粒簇表面, 受到催化剂微粒簇外形的制约。蛛丝形态则产生于聚合物与催化剂微粒簇之间产生内应力而分裂, 同时受到高速搅拌的剪切拉伸应力作用的结果, 这与Wanderlich^[14]等人的看法大致相似。瘤突物则可能是聚合一定时间后, 聚乙烯增长链不再受催化剂外形制约而自由生长的初期形态

(见图 7, c、d), 在高速搅拌等条件影响下, 最终发展成珊瑚状。

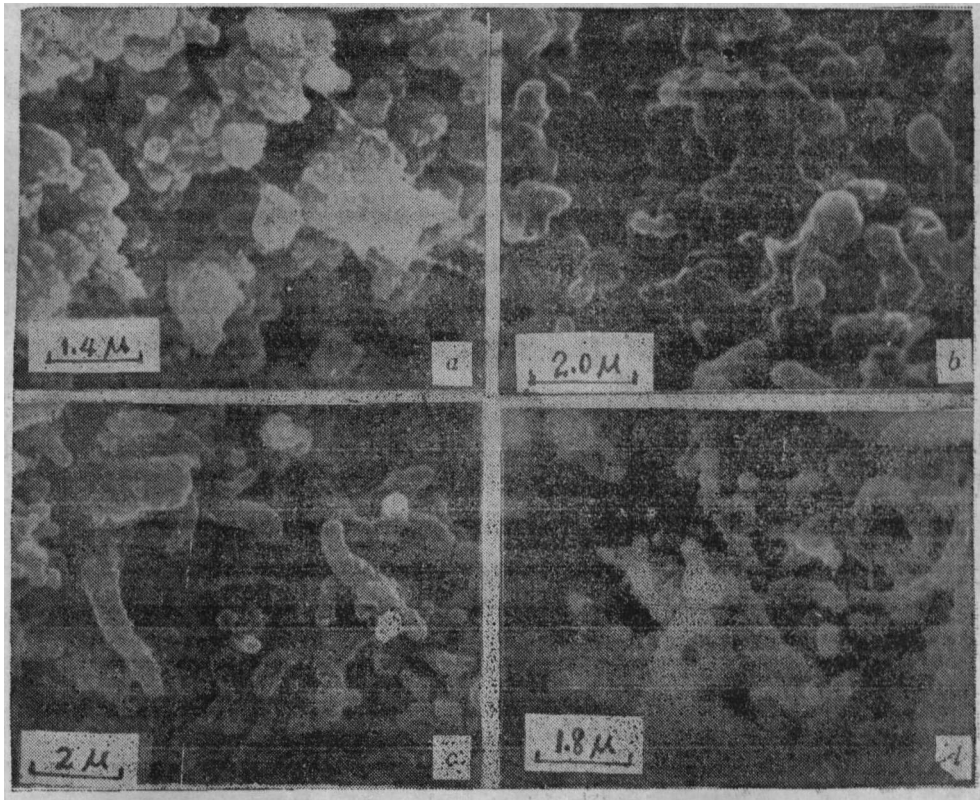


图7 初生态聚乙烯的形态随聚合时间的变化
 a. 聚合2分钟 b. 聚合6分钟
 c. 聚合20分钟 d. 聚合40分钟

由图 8 可见聚合两分钟后初生态超高分子量聚乙烯的 T_m 可达 138°C , 并且随着聚合时间的延长和 \overline{M}_w 的增长, \overline{T}_m 迅速提高, 约10分钟后达到 143°C , 聚合40分钟后 T_m 基本稳定在 144°C .

有趣的是, 聚合初期初生态超高分子量聚乙烯 \overline{M}_w 较低, T_m 也较低, 其形态为球状体或瘤状物, 而当聚合约10分钟时, $\overline{M}_w > 200 \times 10^4$, T_m 则趋于稳定值, 形态也稳定在珊瑚状。珊瑚状形态和稳定的高 T_m 值几乎同时出现。

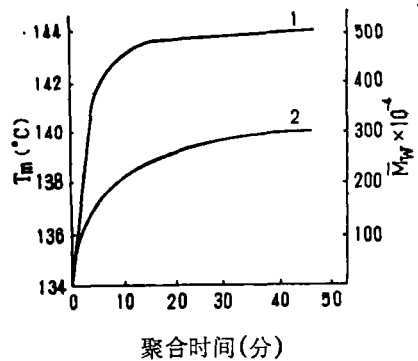


图 8 聚乙烯的 T_m 和 \overline{M}_w 与聚合时间的关系。(聚合温度 45°C , 催化剂的ZS-2型)

(1) $T_m \sim t$, (2) $\overline{M}_w \sim t$.

结 论

1、GZ—1和ZS—2型高效催化剂乙烯常压聚合动力学曲线属于速升平稳型，与通常 $TiCl_4 + AlEt_3$ 催化剂相比，高效催化剂的活性中心浓度及稳态聚合速率常数均较高，表观活化能则低三分之一到三倍，而且催化活性是长效的。这是GZ—1与ZS—2型两种催化剂成为高效催化剂的主要原因。

2、高效催化剂活性中心浓度大，主要是由于 $MgCl_2$ 载体的化学—物理分散 Ti^{+3} 的作用所引起的。而稳态聚合速率常数 k_p 的增大和表观活化能 ΔE 的降低，则可能是活性中心 Ti^{+3} 离子有推电子配位基 $RO-$ 及载体 $MgCl_2$ 在化学结构上起到改性促进作用的结果。

3、初生态超高分子量聚乙烯的熔点 T_m 及 \overline{M}_w 都随聚合时间的增加而提高，其形态则由球体经过瘤突物（并伴有蛛丝状物）发展到珊瑚状形态，这种形态和高 T_m 值几乎同时出现。

参 考 文 献

- [1] Keii T. *Kinetics of Ziegler-Natta polymerization*. Tokyo, 1972
- [2] a/ Bohm L.L., *polymer*, 19,(1978) 5, 533.
b/ *ibid*, 19,(1978) 5, 545.
c/ *ibid*, 19 (1978) 5, 562.
- [3] Baulin, A.A., Rodinov, A.G., Ivanchev, S.S., and Donareva, N.M., *European polymer J.*, 16 (1980) 937
- [4] 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.
- [5] 王海华、林尚安等, 用复合型高效催化剂进行乙烯配位聚合(待发表)。
- [6] 兰州大学化学系, 中国科学院上海药物研究所, 有机微量定量分析, 科学出版社, 1978, p 245.
- [7] 化工部部颁标准, 超高分子量聚乙烯分子量测定方法, 1978.
- [8] Dela Duesla, M.O., Billmeyer, F.W., *J.Polymer Sci.*, A1 1721 (1963).
- [9] Francis, P.S., Cooke, R.C.JR., and Ellioff, J.H.. *J. Polymer Sci.*, 31(1958), 453.
- [10] Doi, Y., Keii, T., et al., *Makromol. Chem.*, 180 (1979), 2235.
- [11] Feldman, C. F., and Perry, E., *J.Polymer Sci.*, 46 (1960), 217.
- [12] Баулин, А.А., Будапова, М.А., Иванчев, С.С., Соколов, В.Н., Ерофеев, Б.В., *Высокомол. Соед., Том(А) XXII* (1980), 1654.
- [13] Мемехова, М.И., Бакова, Т.м., Цветкова, В.И., Чирков, Н.М., *Высокомол. Соед., Том(А) IV*, (1961) 10, 1514
- [14] Wunderlich, B.. *Macromolecular Physics* Vol. 2, 292-293, New Yerk(1976).

Studies on Kinetics of Ethylene Polymerization with Highly Active Catalyst and the Morphology of Nascent Polyethylene

Lin Shangan Liu Zengxin Chen Jinbo Lu Yun

Abstract

The kinetics of ethylene polymerization with type GZ-1 and ZS-type highly active supported catalysts in the absence of hydrogen were studied. It was found that the kinetic curves of ethylene polymerization are of quick stationary type. The specific active center concentration $[C^*]$, the propagation rate constants k_p , apparent activation energies ΔE and life time of chain growing were determined by the kinetic-calculation method. Comparing with the ordinary $TiCl_4 + AlR_3$ catalyst, the values of these highly active catalysts are much more greater, the propagation rate constant k_p is 1-2 times greater, and the apparent activation energie ΔE is much lower.

The change of the morphology of nascent polyethylene with polymerization time was studied with electron scanning microscope (ESM). The morphology changed from globular to coral-like shape within 40 minutes from the starting of ethylene polymerization. The change of melting temperature of nascent polyethylene was studied by means of thermal analysis. It was observed the both molecular weight and melting temperature of nascent polyethylene increase with polymerization time.