

高密度聚乙烯高效催化剂

广 州 塑 料 厂
中山大学化学系高分子专业*

采用高效催化剂是改进高密度聚乙烯生产工艺和提高产品质量的重要途径。本文介绍高密度聚乙烯所用的GZ-1型Ti-Mg-Al-Si四组份催化剂的制备方法和具备高活性的基本条件,以及用于聚合后的结果。使用这种高效催化剂,催化效率高,工艺流程简化,聚合不粘釜壁,产品质量有显著提高。

高密度聚乙烯在常规法生产上,自50年代以来采用齐格勒(Ziegler)型催化剂。它的催化效率低,后处理工序长,以及聚合粘釜等问题,不同程度地影响到生产成本和产品质量。

为了解决上述问题,近年来陆续有高效催化剂出现。据一般报导,多数把一种过渡金属卤化物附在经特殊处理的载体上,其催化效率大为提高。如比利时索尔维(Solvay),荷兰斯他米卡邦(Stamicarbon),西德赫希斯特(Hoechst)公司等,在聚合压力为6-10kg/cm²及25-30kg/cm²条件下,催化效率分别为3-10万G.PE/gTi及30-60万G.PE/gTi。我国有关的工厂、学校和科研单位坚持独立自主、自力更生的方针,几年来,结合国内的特点,开展了对各种类型高效催化剂的研究,进展较快,并先后进行扩大试验,取得良好结果。

我们采用振动研磨法研制的GZ-1型Ti-Mg-Al-Si四组份高效催化剂,扩大试验已基本结束。对催化剂的制备、聚合条件、树脂性能、加工成型及应用等方面均进行了一系列的试验和鉴定工作,基本上具备了进行生产的条件。此型号高效催化剂,适应乙烯聚合压力的范围较宽,在4kg/cm²条件下,经反应3-4小时,催化效率稳定在10-15万G.PE/gTi,相对常规法催化剂的效率(800-1000G.PE/gTi)提高了100-150倍。如果压力增加到12kg/cm²,催化效率可达60万G.PE/gTi。树

* 1975年度有高分子专业部分72级工农兵学员参加。

脂分子量可用氢气调节。分子量分布较窄。灰分含量0.1%以下。聚乙烯的物理机械性能和耐老化性能均远优于常规法生产的聚乙烯。

GZ-1型高效催化剂制备方法简单,具有在低压下达到高效的特色。既适用于酒精发生乙烯的中、小厂在压力4-5kg/cm²条件下进行生产,还可供石油化工厂在乙烯压力较高条件下应用。与常规法生产相比,聚合时不粘釜壁,容易散热,高效聚化剂连续用于催合105批后,散热仍然良好,拆开人孔观察,釜壁无粘耙现象(同时用常规法生产,聚合不到15批,便出现散热困难、粘釜严重的情况,被迫进行刮釜,每清一次釜耽误生产24小时),省掉了清除催化剂的酯化、水洗两工序,简化了工艺流程。目前广州塑料厂已全面改用高效催化剂和采用新的工艺流程,生产高密度聚乙烯。

GZ-1型催化剂的制备

将MgCl₂-TiCl₄AlEt₃(或Al₂Et₃Cl₃)-SiR_{4-n}Cl_n(n=1~4)加进不锈钢振动罐中,内装铜球φ8mm、φ12mm两种,物料加入量为球间空隙的35-45%,进行研磨即得此型号的化剂。

我们初步认为,促使催化剂活性提高,需要具备以下条件:

首先,通过MgCl₂载体的物理分散作用,扩大了络合物催化剂活性表面,为乙烯聚合时增加催化剂的活性中心数目提供了条件。

其次,载体MgCl₂或第三、第四组份能与Ti原子起配位作用,从而改变了络合催化剂的化学结构,促进了Ti原子活性中心的催化活性并提高进行聚合时活性中心的稳定性,不易受外界条件影响而钝化或中毒。Mg原子可通过Mg...Cl...Ti的键合而提高Ti原子的催化效率。Al及Si原子也可通过Al...Cl...Ti及Si...Cl...Ti键合,而使Ti原子改性。同时Mg、Al、Si也会相互作用,并对Ti原子起协同作用。促使Ti原子有更大的催化活性。

第三,用振动研磨法制备的催化剂,Ti原子的络合物结构除结合在MgCl₂载体表面之外,还有相当部分包结在MgCl₂载体催化剂之内,在乙烯聚合过程中,聚合颗粒及络合催化剂尚能不断再分裂,将包结在催化剂内部的Ti原子进一步暴露和活化,从而产生更多新的活性中心,以利于保持或增加反应体系催化活性中心的浓度。至于催化剂各组分的选择、制备方法和使用过程中的外界条件都能影响催化剂效率。

乙烯聚合情况

一、原料的规格

乙烯:广州塑料厂用乙醇脱水法生产,纯度99%,其杂质含量见表1。

表1 乙烯杂质含量

名称	杂质含量(PPM)V/V	名称	杂质含量(PPM)V/V	名称	杂质含量(PPM)V/V
H ₂	800-1000	O ₂	110-200	丙烷	700
CO	0-10	H ₂ O	露点-60°C	丁烯-1	2000
CO ₂	0-10	乙烷	2000-5000	丁烯-2	30
甲烷	25	乙醚	无	乙醛	无

稀释剂：80-120°C 馏份的溶剂汽油，经净化干燥后含杂质：H₂O < 20PPM，无醇，碘值 < 0.15。

氢：广州化工厂工业产品，纯度98%，经硅胶、分子筛净化后含杂质：H₂O的露点 < -50°C，O₂ < 0.2%，CO₂没有。

二、聚合工艺条件和结果

聚合压力为4kg/cm²，H₂分压1-2kg/cm²，聚合温度85-90°C，聚合时间3-4小时。聚合时用H₂调节分子量，通过改进设备，增加气体在釜内液层物料中的传质和扩散，提高H₂的调节效果。

三乙基铝是广州塑料厂自制的，配成稀溶液使用。

乙烯进入聚合釜，采用釜面进气及釜底进气两种方式。

催化剂浓度：23-65 × 10⁻³g醇催化剂/l汽油，0.4-0.6gAlEt₃/l汽油。

聚合结果见表2。

三、讨论

1、从表2可见，乙烯从釜底进入相对于釜面进入对催化剂效率和聚乙烯产量均有显著提高。这是由于气从釜底进入时较易扩散传质，能增大乙烯的浓度，比较充分地发挥了催化作用。

2、催化剂用量少，Al/Ti比值大，则催化效率也高（见图1）。

烷基铝的作用，主要是对Ti原子烷基化和组成活性中心络合物结构，其次是清除反应体系中有害杂质。因此，烷基铝的用量不能少于某一最低限度，必须保持在一定比值之上。

3、当催化剂浓度小时，催化剂效率可提高，但聚乙烯产量相应降低（见图2）。

聚乙烯产量和催化效率都同每批聚合所用催化剂的总量和浓度有关。此外，聚乙烯产量也同催化剂活性中心的总数有关。而催化效率则和催化剂中钛活性中心数目对总钛量之比有关。乙烯在聚合体系中的扩散传质效果，以及催化剂的再分裂的难易程度，都受聚合时浆液浓度及搅拌情况的影响，并转而影响到聚乙烯产量和催化效率。

表 2. 乙 烯 聚 合 试 验 结 果

试 验 编 号	GZ-1型 催化剂 批 号	催 化 剂 浓 度		乙 烯 进 入 聚 合 釜 方 式	聚 乙 烯 产 量 (gPE/l 汽油)	催 化 剂 效 率		平 均 分 子 量 \bar{M} (万)	熔 融 指 数 MI (g/10')
		g 催 化 剂 / l 汽 油	AlEt ₃ / TiCl ₄			gPE/g Ti	g PE/g AlEt ₃		
4008	1 B	0.067	60	釜面	112	56000	233	9.2	0.27
4017	1 A	0.044	91	釜面	92	66000	182	10.0	0.31
4018	1 A	0.049	69	釜面	96	63000	183	8.6	0.59
4021	1 A	0.049	100	釜面	122	78000	195	9.9	0.44
4026	0 A	0.044	89	釜面	122	87000	242	9.0	0.37
4036	2 A	0.060	67	釜面	106	56000	211	10.0	0.32
9020	14 B	0.061	68	釜底	175	95000	350	9.3	0.53
9031	14 B	0.044	100	釜底	193	143000	375	10.1	0.76
9035	14 B	0.048	93	釜底	212	149000	400	8.2	0.72
9036	14 A	0.047	94	釜底	180	120000	335	6.7	1.1
9038	14 A	0.062	71	釜底	270	134000	475	7.3	1.9
9039	15 B	0.044	125	釜底	200	150000	300	11.1	0.31
9041	15 B	0.051	83	釜底	223	146000	400	9.4	0.52
1003	15 B	0.043	103	釜底	211	164000	400	8.2	0.72
1004	14 B	0.043	104	釜底	230	167000	400	10.9	0.30
1005	15 B	0.050	59	釜底	177	116000	493	12.2	0.23
1006	15 B	0.062	59	釜底	187	110000	425	9.8	0.31
1010	15 B	0.065	79	釜底	223	115000	516	12.1	0.47

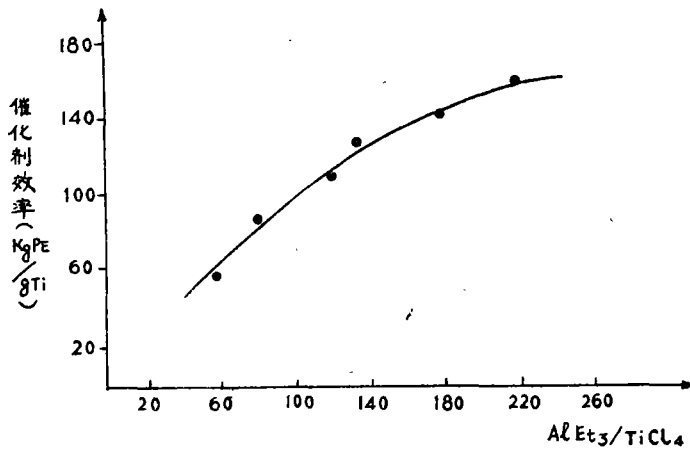


图1 Al/Ti比对催化剂效率的影响(釜面进乙烯)

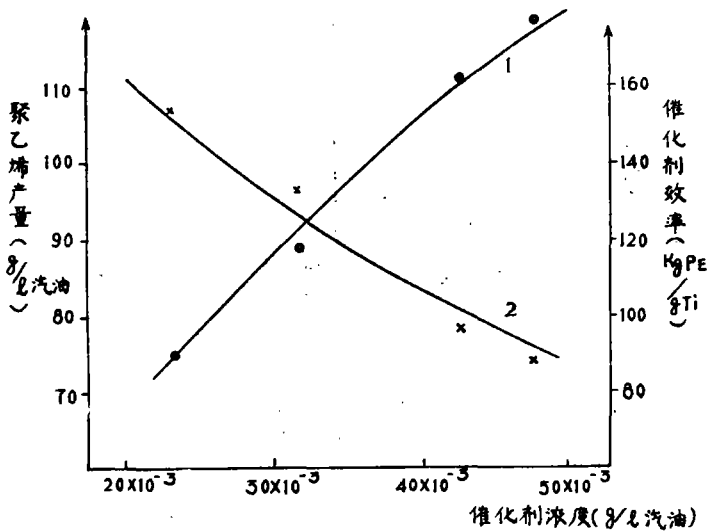


图2 催化剂浓度与催化剂效率的关系(曲线2)
催化剂浓度与聚乙烯产量的关系(曲线1)(釜面进乙烯)

4、乙烯中的一氧化碳对高效催化剂有显著影响,当乙烯中的一氧化碳含量<10PPM时,催化效率较高,约在10万倍,而随着一氧化碳含量增高,催化效率明显下降(见图3)。

5、聚合反应过程表现有如下的动力学特征:

从吸气过程看,图4曲线表明,在第一小时内吸收乙烯较快,曲线基本趋于直线上升,到2-2.5小时完成了总吸气量的80%左右,以后逐渐减慢。

从聚合反应的速度看,图5曲线表明在第一小时,聚合反应速率很快,催化活性处于高峰状态。到第三小时以后,曲线趋于平坦,反应速率缓慢。

在图4和图5中,曲线1表示试验编号1017, $AlEt_3/TiCl_4 = 65$, 催化剂(15A)浓度为 $57 \times 10^{-3}g/l$ 汽油。曲线2表示试验编号9005, $AlEt_3/TiCl_4 = 89$, 催化剂(13A)浓度为 $59 \times 10^{-3}g/l$ 汽油。这两批试验的聚合条件是,总压、 $4Kg/cm^2$, H_2 分压 $2Kg/cm^2$, 温度 $85-90^\circ C$, 反应4小时。

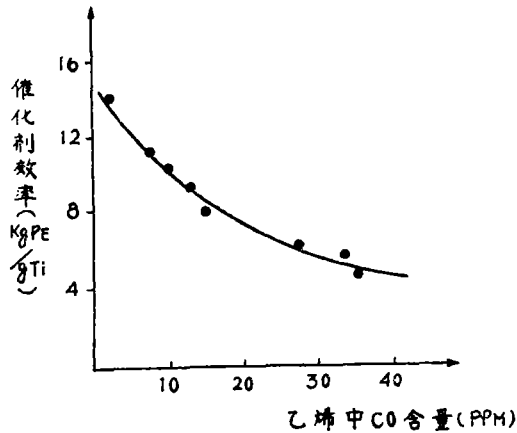


图3 乙烯中CO含量对催化剂效率影响(釜面进气)

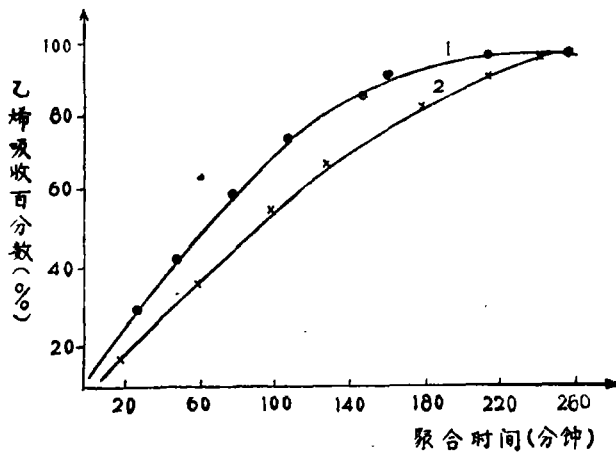


图4 乙烯吸收百分数与聚合时间的关系(釜底进乙烯)

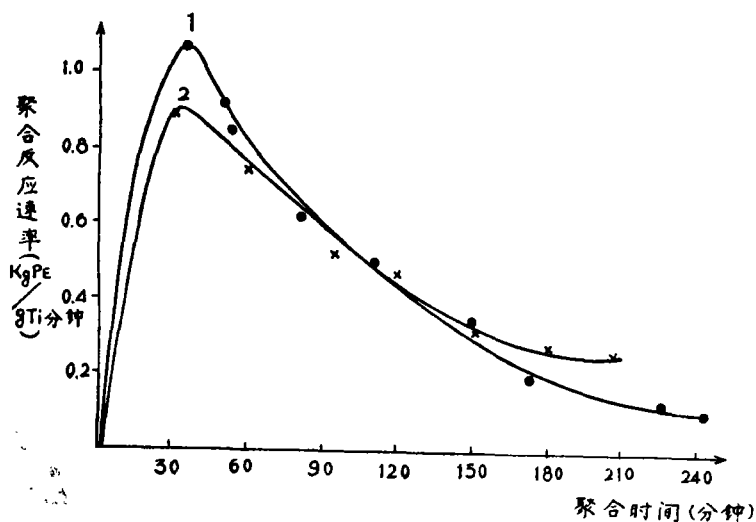


图5 聚合反应速率(催化活性)与时间的关系(釜底进乙烯)

聚乙烯的质量和和应用情况

1、物理机械性能和耐老化性能

表3记录的试验数据表明,用GZ—1型高效催化剂生产的聚乙烯,其物理机械性能,除表面电阻率一项与常规法生产的聚乙烯相同外,其它物理性能均优于常规法生产的聚乙烯,例如击穿电压提高了2.3—2.5倍,抗张强度、断裂伸长率分别提高了1.3—1.5倍和2.7—3倍;它的耐老化性能更是优于常规法生产的聚乙烯,耐大气老化性能提高达4.2—5.6倍,耐热氧老化性能提高了1.6—2.5倍。

2、杂质元素

用GZ—1型高效催化剂生产的聚乙烯,树脂色泽比较洁白,其中的总灰分和杂质元素钛、氯的含量,都比常规法生产并经后处理的聚乙烯为低,但元素铝的含量则较高(见表4)。

3、分子量分布

用GZ—1型高效催化剂生产的聚乙烯,由于分子链结构特征改变,其分子量分布较常规法生产的聚乙烯为窄。比较宽窄的方法是这样的:先分别测定每类型聚乙烯在砝码重量为10公斤和2.16公斤时的熔融指数,求出这两个指数的比值,然后比较各比值的大小。比值 $\frac{MI_{10}}{MI_{2.16}}$ 愈小,表明分子量分布愈窄。试验结果,用GZ—1型

催化剂生产的高密度聚乙烯, $\frac{MI_{10}}{MI_{2.16}}$ 为 9.7—10.6, 而常规聚乙烯的 $\frac{MI_{10}}{MI_{2.16}}$ 为 29.4—35.8。详细数据见表 5 和图 6。

表 3 GZ—1 型催化剂生产的聚乙烯物理机械性能和老化试验结果

结 果		名 称	高 效 催 化 剂 生 产 的 聚 乙 烯	常 规 法 生 产 的 聚 乙 烯
催 化 剂 效 率 (gPE/gTi)			10—15万	800—1000
灰 分 (%)			≤ 0.1	0.1~0.3
含 Ti (PPM)			6~11	约200 波动大
密 度 (g/Cm ³)			0.95	0.945
熔 融 指 数 (g / 10')			可稳定在0.2—0.8	难控制 波动大
平 均 分 子 重 (万)			7~12	难控制 波动大
分 子 重 量 分 布 $\frac{MI_{10}}{MI_{2.16}}$			10~14	30~35
电 性 能	体 积 电 阻 率 (Ω-cm)		4×10^{17} — 6.8×10^{17}	5×10^{16}
	表 面 电 阻 率 (Ω)		9.3×10^{14} — 1.3×10^{15}	9.3×10^{14} ~ 1.3×10^{15}
	击 穿 电 压 (kv/mm)		80~89	35
机 械 性 能	抗 张 强 度 (kg/cm ²)		270~305	210
	断 裂 伸 长 率 (%)		540~600	200
老 化 试 验 (未加稳定剂)	诱 导 期 200°C (分钟)		10	/
	鎊 灯 KV (小时)		63.9	/
	110°C烘箱热氧老化脆化时间(小时)		64~99	40
	大气曝露脆化时间(天)		105~140	25

注：电性能、机械性能和老化试验均由广州合成材料老化研究所测定。

表4 GZ—1型催化剂生产的聚乙烯中杂质元素分析

試驗編号		8001	9004	9005	9007	9611	9012
催化剂效率	g PE/g Ti	100000	111000	112000	122000	100000	144000
	g PE/g AlEt ₃	264	306	316	329	285	433
	g PE/g 催化剂	3280	3330	3360	3670	3032	4287
总灰分 (%)		0.12	0.09	0.07	0.07	0.04	0.07
Ti (PPM)		15.7	11.25	11.75	9.74	—	8.58
Al (PPM)		397.82	325.11	258.23	175.75	—	194.71
Fe (PPM)		29.43	13.66	27.67	24.64	—	27.89
Mg (PPM)		70.68	67.0	32.15	32.15	—	32.15
Cl (PPM)		—	158	142	150	138	134
腐蚀試驗 (級)		2	1	1	0+	0+	1

注: 1. 同时期生产的常规聚乙烯 Ti, Al, Fe, Cl 含量分别为488.47, 126.87, 25.87, 580PPM, 灰分为0.134%, 腐蚀为2+。

2. 聚乙烯中杂质元素分析和腐蚀試驗由北京化工研究院代测。

表5 聚乙烯的分子量分布测试结果

催化剂类型	曲线	試驗編号	平均分子量 \bar{M} (万)	熔融指数 (g/10')		$\frac{MI_{10}}{MI_{2.16}}$
				MI _{2.16}	MI ₁₀	
GZ—1型 高效催化剂	1	3008	12.1	0.33	3.37	10.6
	2	3003	7.0	1.3	12.6	9.7
常规生产的齐 格勒催化剂	3	3095	10.5	0.14	5.0	35.8
	4	3097	13.3	0.36	10.6	29.4

4. 制品性能

用GZ—1型催化剂生产的高密度聚乙烯, 经拉伸鱼丝并进行单丝性能测试表明, 它的断头率低, 容易加工, 色泽好, 主要性能(抗张强度, 结节强度)优于意大利莫普兰—RO聚乙烯。测试结果见表6。

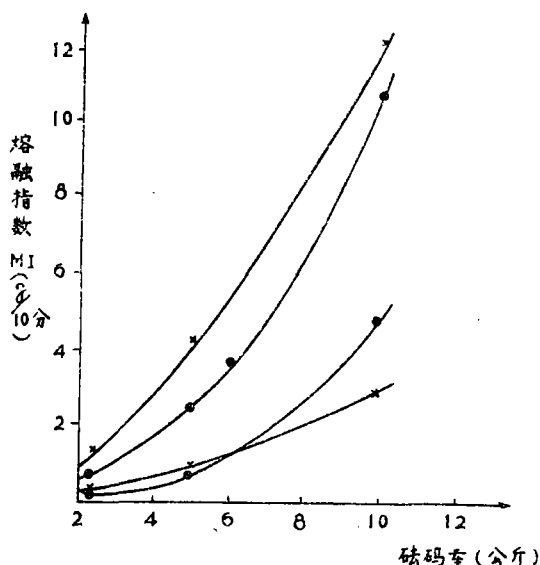


图6 高效催化剂生产的聚乙烯熔融指数与砝码荷重的关系

表6 单丝性能测试结果

名称	纤度 (紫)	抗张强度 (g/紫)	结节强度 (g/紫)	伸长度 (%)	结节伸长度 (%)	拉伸比
GZ-1型 高效催化剂生产的聚乙烯	408	5.54	4.02	11.25	8.8	11
意大利莫普兰-RO牌号聚乙烯	355.4	4.14	3.84	8.3	6.8	11

此外，经用GZ-1型催化剂生产的不同批号的聚乙烯进行注塑成型各种制品和吹塑中空制品（5立升容积的油罐）等试验，制品的质量超过普通聚乙烯，符合生产和使用要求。

结 论

1、以无水 $MgCl_2$ 为载体，吸附 $TiCl_4$ ，加上第三和第四组分，用振动研磨法制成的GZ-1型Ti-Mg-Al-Si四组份离效催化剂，在压力 $4kg/cm^2$ ，温度 $85-90^{\circ}C$ 条件下，经反应3-4小时，催化效率稳定在 $10-15万gPE/gTi$ ，随着反应压力增加到 $12kg/cm^2$ ，催化效率可达 $60万gPE/gTi$ 相对常规法生产的齐格勒催化剂，催化效

率有大幅度的提高。

2、用这种高效催化剂进行聚合时，原料乙烯和汽油质量要符合一定的规格。根据原料质量不同，可改变 H_2 分压以调节分子量。产品聚乙烯分子量为7—12万，熔融指数基本稳定在0.1—1.0之间，大多数为0.3—0.8g/10'(190°C, 2.16kg)。

分子量分布以 $\frac{MI_{1.0}}{MI_{2.16}}$ 作为参考指标，其比值为10—14，较常规法生产的聚乙烯为窄。

3、聚合物料可省去常规法生产的清除催化剂的酯化、水洗两工序和设备，简化了工艺流程。树脂灰分可低于0.1%，堆积密度(假比重)0.4左右。

4、聚合时不粘釜，散热良好，解决了常规法聚乙烯生产的粘釜问题，从而提高了设备利用率，节省了劳动力和减轻了劳动强度。

5、用GZ—1型高效催化剂制备的聚乙烯产品，由于分子量分布较窄，经加工试验表明，适应于拉伸制品(渔丝等)，注塑和吹塑中空制品，并有良好的机械性能，质量均超过常规法生产的聚乙烯。

6、试验结果表明，这种型号高效催化剂生产的聚乙烯灰分及杂质元素钛、氯的含量较低，分子链结构和分子量分布的特征都有利于提高产品耐老化性能，并远优于常规法生产的聚乙烯。

7、通过一系列的试验工作，比较了解和掌握了催化剂的制备技术，聚合条件，产品性能和加工工艺。为进一步研究打下了良好的基础。

参 考 文 献

- [1] 佐伯·康始, ポリマー製造プロセス工業調査会 p80—82(1971).
- [2] Chem. & Eng. News, May 10, p.38 (1971).
- [3] Высокомолек. соед., A12, 2688—2694 (1974).
- [4] Пласт. массы., 5, 3—4 (1973).
- [5] Chem. Eng., AUGUST 5, P.62—63 (1974).