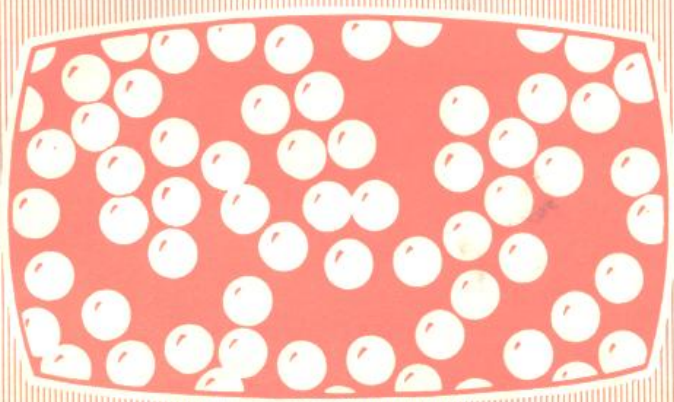




齐格勒-纳塔聚合动力学

〔日〕 慶伊富長 著

化学工业出版社

齐格勒-纳塔聚合动力学

〔日〕慶伊富長 著

王 杰 译

化学工业出版社

齐格勒-纳塔 催化剂 是一类新型的催化剂,借助于它的作用——立体定向催化作用,使我们通过定向聚合能够得到立規聚合物,这对聚乙烯和聚丙烯的发展提供了广闊的前景。

本书在齐格勒-纳塔多相催化动力学的基础上对实验数据进行了全面的讨论,考察了烷基化、氢交换、体系的电子自旋共振谱、催化剂的研磨效应和单体的扩散效应等,并为反应机理提出的模型做了精确的评述,可供从事合成材料方面工作的科研、生产人员参考。

全稿经北京化工研究院唐士培同志校订。

Tominaga Kei

Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization

Kodansha (Tokyo 1972)

齐格勒-纳塔聚合动力学

王 杰 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $7^{1/2}$ 字数164千字 印数1—8,950

1979年7月北京第1版 1979年7月北京第1次印刷

书号15063·3004 定价1.15元

6.73

序 言

1963年，齐格勒(Ziegler)和纳塔(Natta)教授由于发现了一类新型催化作用(目前被公认为齐格勒-纳塔催化作用)而获得诺贝尔奖金。在这之前，催化领域中的其他三名学者也获得了同一奖金：奥斯特瓦德(Ostwald)关于催化作用的研究(1909)、萨巴梯埃(Sabatier)以金属粉末进行有机化合物的加氢研究(1912)和哈伯(Haber)关于合成氨的研究(1918)。这些学者的成就对催化科学的发展有深远的影响。同样，齐格勒-纳塔催化剂的发现对基础催化和应用催化发展也有很大影响。该发现揭示出一类新型催化作用——立体定向催化作用、一类新聚合物——立规聚合物和一类新催化剂材料——有机金属络合催化剂。这样，高密度聚乙烯和等规聚丙烯的发展对世界塑料工业造成了很大的冲击。

齐格勒-纳塔催化作用的成就，使许多化学家和化学工程师的观点和想法发生了重要变化。这种特殊而高度不稳定的催化剂的工业应用，推翻了一向认为工业催化剂必须具有一定机械强度和较长使用期的传统观念。化学研究者现在相信，由有机物可制得一系列新型催化体系，而以前总认为这些物质太不稳定以致没有任何实际应用价值。

对于这类新型催化体系的研究进展有许多批评意见。诸如“尽管做了大量工作，但在齐格勒-纳塔聚合领域中科学知识仍落后于工业技术的巨大发展”〔拉希(Reich)和兴德勒(Schindler)：“以有机金属化合物进行的聚合”〕和“该反

应机理仍是一个需要进行广泛的研究和推断并经常修正的课题”〔派恩斯(Pines):《催化作用进展》,第19卷〕。然而,与烯烃加氢和合成氨的研究历史相比,事实上齐格勒-纳塔催化作用研究的进展还是比较快的。目前研究的重要特点是着重于齐格勒-纳塔体系的纯有机化学方面。但是对于这类复杂的多相催化体系,动力学数据可以给我们提供相当丰富的知识。掌握速率定律、活化能和有关数据对提出这类反应的模型和机理是最重要的,而且从工业过程设计的观点来看也是必需的。

本书的目的是在多相动力学基础上对实验数据进行全面讨论。对于如烷基化、氢交换、体系的电子自旋共振谱、催化剂的研磨效应以及单体扩散效应等与齐格勒-纳塔催化体系有关的种种问题,也予以考察。为反应机理提出的模型作了精密地评述。本书作为对复杂反应进行动力学处理的一个典型实例,对化学家、化学工程师和化学、化工系的师生将有一定参考价值。

慶伊富長 (东京工业大学)

目 录

第一章 绪论	1
1.1 多相体系的齐格勒-纳塔催化剂	1
1.2 反应系统和影响因素.....	2
1.3 齐格勒-纳塔聚合中的物理过程	6
第二章 丙烯聚合动力学	14
2.1 TiCl_3 和有机金属化合物的一般动力学行为	14
2.2 增长期.....	15
2.3 衰减期.....	25
2.4 稳定期.....	29
2.5 TiCl_3 对聚合动力学的影响	43
第三章 丙烯聚合的动力学模型	58
3.1 稳态聚合的动力学模型.....	58
3.2 稳态聚合速率的统计力学理论.....	64
3.3 增长期的动力学模型.....	72
3.4 衰减型聚合中的衰减期.....	77
第四章 齐格勒-纳塔 聚合物的等规度和分子量	85
4.1 立规性.....	85
4.2 两组份齐格勒-纳塔催化剂体系的立体 定向性和动力学行为.....	88
4.3 分子量和聚合条件.....	100
第五章 乙烯的聚合	124
5.1 用 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 和 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 催化剂的 乙烯聚合动力学.....	124
5.2 氢对聚合速率和分子量的影响.....	136

5.3 使用齐格勒催化剂进行的乙烯聚合·····	144
第六章 给电子体和表面多相性的影响 ·····	154
6.1 给电子体同催化剂和助催化剂的相互作用·····	154
6.2 给电子体对 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 体系的影响·····	155
6.3 给电子体对 $\text{TiCl}_3\text{-AlEtCl}_2$ 的影响·····	163
6.4 表面多相性的影响·····	163
第七章 与齐格勒-纳塔催化剂有关的某些反应 ·····	176
7.1 用 $\text{TiCl}_3\text{-烷基铝}$ 进行气相聚合·····	176
7.2 以 TiCl_3 进行芳烃溶剂的烷基化·····	186
7.3 用齐格勒-纳塔 催化剂进行氢交换和加氢·····	189
7.4 均相催化剂的有关基元反应·····	201
第八章 齐格勒-纳塔催化体系的电子自旋共振光谱 ·····	208
8.1 多相齐格勒-纳塔 体系·····	208
8.2 聚合过程中 $\text{TiCl}_3\text{-烷基铝}$ 的电子自旋共振光谱·····	212
8.3 均相齐格勒-纳塔 体系·····	213
第九章 应用齐格勒-纳塔催化剂的聚合机理 ·····	218
9.1 TiCl_3 表面的作用·····	218
9.2 聚合机理的早期工作·····	221
9.3 双金属机理·····	224
9.4 单金属机理·····	227
9.5 科西的单金属机理·····	228

第一章 绪 论

齐格勒-纳塔催化剂是两类不同金属化合物相互反应所得的产物：以Ⅳ到Ⅷ族过渡元素化合物为催化剂，Ⅰ到Ⅳ族元素的氢化物、烷基或芳基化合物为助催化剂^[1]。齐格勒-纳塔催化剂的重要特点是用它能够生产立体规整聚合物，即由乙烯生产无支链的聚合物和由 α -烯烃，如丙烯，生产等规聚丙烯。这种立体定向性赋予齐格勒-纳塔催化剂相当大的科学重要性和工业重要性。

鉴于齐格勒-纳塔催化剂的复杂特性，几乎所有的研究，除纳塔和帕斯坤(Pasquon)^[2]的开创工作外，皆着眼于这些化合物的纯有机化学方面，而对动力学效应很少考虑。尽管这种办法对均相催化剂可能有效，但对于许多齐格勒-纳塔体系的多相催化剂来说，动力学研究则必不可少。根据动力学数据，我们可以确定速率定律、活化能、聚合中心数目、增长聚合链的平均寿命和其他数据，这些数据对于导出反应模型或机理极为重要。这种模型可通过其他技术像光谱和有机化学的研究以取得进一步完善。从实践观点看，动力学数据为过程工程（过程设计、反应器设计等等）提供了重要的基础知识。

1.1 多相体系的齐格勒-纳塔催化剂

以往对典型的齐格勒-纳塔催化剂的多数研究工作均集中于三乙基铝（ AlEt_3 ）或一氯二乙基铝（ AlEt_2Cl ）与四氯

化钛(TiCl_4)或三氯化钛(TiCl_3)的组合, 尽管已经发现许多过渡金属如V、Cr、Zr的氯化物与Li、Be、Mg、Tl和In的有机金属化合物的组合也有一些应用。这类催化剂属多相体系催化剂, 具有与液相共存的固相。将其分类列入多相催化剂的进一步的论据, 是发现聚合作用主要在固相表面上进行, 即反应场所位于固体表面上。

然而, 齐格勒-纳塔催化剂比无机多相催化剂如金属和金属氧化物更加复杂。正如安布罗兹(Ambroz)等^[3]指出的那样, 采用 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 进行丙烯聚合时, 从 TiCl_3 中释放出相当数量的氯。催化剂的这类变化, 在无机多相催化剂领域内是没有的。历史上首先研究的是以 TiCl_4 为基础的齐格勒催化剂。在一段时期里曾把它当作均相催化剂来处理。基于上述两个原因, 许多研究者不把齐格勒-纳塔催化剂作为多相催化剂来处理。现在认识了它们的多相性质, 沿着传统的研究道路促进了阐明反应机理的动力学模型的发展。

1.2 反应系统和影响因素

实验室常用的聚合系统分密闭系统和开放系统两类。在恒定容积下于膨胀计或密闭釜中进行的聚合称为密闭系统, 而在恒压下进行聚合的装置, 称为开放系统。库帕(Cooper)等^[4]使用的膨胀计(图1-1)及键谷等^[5]使用的压力釜, 均系密闭系统中进行聚合的典型例子; 纳塔和帕斯坤^[2]使用的恒压釜(图1-2)以及慶伊等^[6](图1-3)和英格波曼(Ingberman)等(图1-4)^[7]使用的烧瓶与烯烃气体贮罐联结在一起的聚合装置, 是开放系统的例子。

在密闭系统的情况下, 反应速率, 可用测定单体浓度随时间而变化的方法, 或测定反应混合物相应的体积变化等方

法来确定。聚合物生成速率 R ，在没有诸如溶剂被单体烷基化副反应的情况下，可由方程1.1计算：

$$R = \frac{dm}{dt} = V \left(- \frac{d[M]}{dt} \right) \quad (1.1)$$

式中， m 是时间 t 时生成的聚合物量， V 为反应混合物体积， $[M]$ 为单体浓度。在密闭系统中，常常应用“转化率” Q 这个概念，其定义是

$$Q = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad (1.2)$$

式中， $[M]_0$ 为单体起始浓度。许多研究工作者用聚合一定时间（如一小时）后的 Q 值来比较催化剂的活性。然而，使用积分速率型式则不一定恰当。例如，仅当 Q 值小于 0.1 时使用 Q 才有意义，这时 $Q \propto t^*$ ，一般来说，最好使用微分速率或速率常数来表示。特别是对于有诱导期或反应期间会发生失活反应的情况下，催化剂活性不能用积分速率进行比较，而必须采用微分速率。应该注意，这里指的是用齐格勒-纳塔催化剂进行聚合的情况。

经时间 t 后开放系统中的聚合速率 R ，是指在该时间生成的聚合物数量增加的速率：

$$R = \frac{dm}{dt} \quad (1.3)$$

* 低转化率 ($Q \ll 1$) 时， n 级速率方程可近似表达为

$$- \frac{d[M]}{dt} = k[M]^n$$

$$\therefore \frac{dQ}{dt} = \frac{k}{[M]_0^{1-n}} (1-Q)^n \approx \frac{k}{[M]_0^{1-n}}$$

这种情况下，给定时间内的转化率 Q ，可视为速率常数或活性的量度。

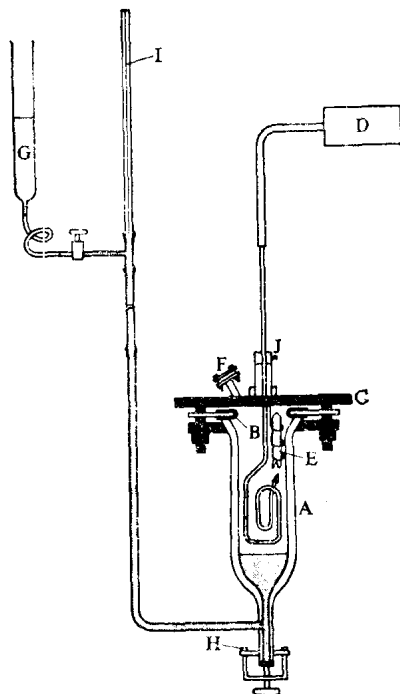


图 1-1 库帕等使用的聚合膨胀计^[4]

A— $\frac{1}{2}$ 英寸管；B—用聚四氟乙烯垫密封；C—软钢板；D—带软传动轴的马达；E—安瓿瓶 (VCl_3)；F—插注射器的孔；G—汞贮瓶；H—液面调节器；I—汞液面；J—200转/分不锈钢搅拌棒的转动密封。反应物总体积为175毫升

在无副反应情况下，该速率等于单体消耗速率。多相催化剂的静态反应速率应与催化剂的用量成正比。由于反应在催化剂表面上发生，温度、单体浓度（或分压）和助催化剂浓度对速率也有影响。诱导期或失活期的反应速率 R ，与聚合时间 t 的关系可用下列函数式的动力学曲线表示；

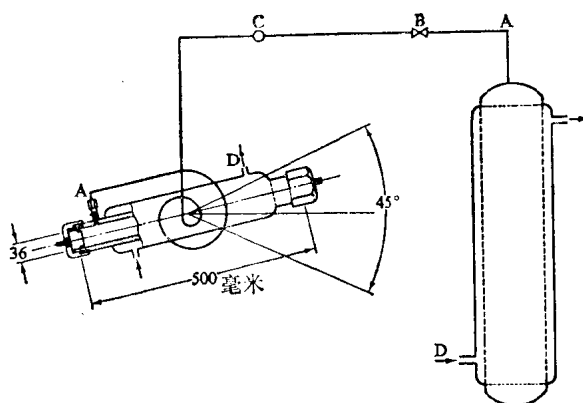


图 1-2 纳塔等使用的仪器⁽²⁾

(反应器每分钟以 45° 角摆动45次)

A—压力表；B—压力控制阀；C—流量计；D—温度控制

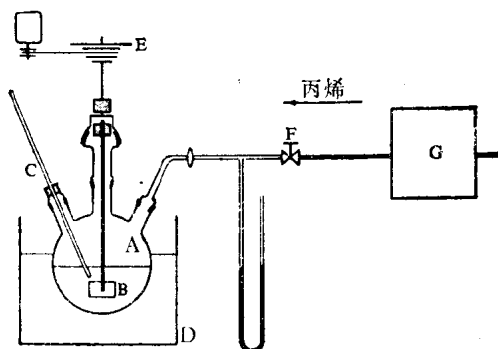


图 1-3 震伊等使用的聚合仪器⁽⁶⁾

A—500毫升烧瓶；B—搅拌器；C—温度计；D—恒温槽；
E—搅拌变速器；F—针形阀；G—气体流量计

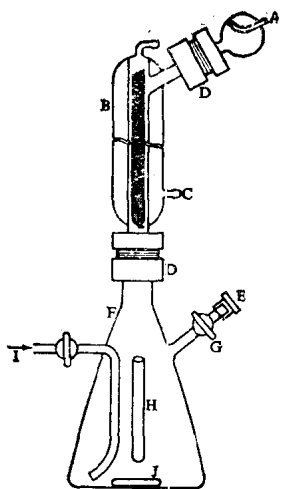


图 1-4 英格波曼等^[7]使用的聚合瓶

A—接压力表和流量计的口；
B—冷凝器；C—水；D—1
英寸“Pyrex”管法兰接头；
E—注射口；F—改进的2升
烧瓶；G—考克；H—温度计
管；I—气体入口；J—电磁
搅拌棒

$$R = R(t) \quad (1.4)$$

齐格勒-纳塔催化剂中助催化剂的总克分子数是一个广延量，但由于溶质对反应速率的影响，取决于强度量，如浓度或活性，所以单单标出任意系统中助催化剂的量是不够的。同样，对于 AlEt_3 和 TiCl_3 体系，只给出助催化剂和催化剂的克分子比， $[\text{A}]/[\text{Ti}]$ ，是不够的，除非还给出反应混合物的体积。

稳态反应速率对催化剂的比表面或数量的线性依赖关系为动力学控制提供了有力的证明，并且一般认为反应仅在催化剂表面上发生。然而，在齐格勒-纳塔催化剂的许多气-液-固相系统中，可能存在气体为液相吸收或溶质向固相表面扩散等物理过程。这些物理过程

有可能影响反应速率，在这种情况下，反应部分地受动力学控制，部分地受物理过程控制，反应速率和催化剂用量之间的线性关系不再存在。这种情况将在下节讨论。

1.3 齐格勒-纳塔聚合中的物理过程

在开放系统中，气态单体的聚合反应要求有效的传质系

统，以避免在溶液中形成单体的浓度梯度。通常在溶液中加入机械搅拌的目的就在于此。动力学测量，一般是对平衡时的气相和液相进行的，在较低温度和反应速率下进行这类测量较为方便。这种情况下反应速率和催化剂用量之间能保持一定的比例关系，并且表现活化能可能与化学反应的活化能同样高。因而，自从纳塔和帕斯坤^[2]早期研究中发现反应速率与催化剂用量之间有线性关系和用 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 进行丙烯聚合的活化能很高（10千卡/克分子）以来，大都很少考察物理过程在反应中的作用了。

在相同催化体系中溶质吸收丙烯的重要性首先是由慶伊等使用恒压反应器（图1-3）发现的^[6]。采用的催化剂体系为 TiCl_3 〔AA-级，斯托费（Stauffer）化学公司生产〕- AlEt_3 -正庚烷。图1-5表明在各种搅拌转速下获得的动力学曲线，并说明由于搅拌转速的突然改变发生的过渡现象。对此可解释如下。令溶液中丙烯单体浓度为 $[M]$ ，气液表面单体浓度为 $[M]_0$ （假定与气态丙烯平衡），若 k 代表聚合速率常数， β 为丙烯的传质系数，则在时间 t 溶液内部丙烯浓度变化速率可表示为

$$\frac{d[M]}{dt} = \beta([M]_0 - [M]) - kG[M] \quad (1.5)$$

等式右边第一项代表供给的新鲜单体量，第二项为单位时间、单位体积内当催化剂用量为 G 时聚合消耗的单体量。若与不同搅拌转速之间的过渡期做一对比，假定在给定搅拌转速下的聚合速率对时间的依赖关系可以忽略不计*，则稳态方程

$$\left(\frac{d[M]}{dt} = 0 \right) \text{ 可用于每条动力学曲线。当搅拌转速为 } a \text{ 时}$$

* 动力学曲线的松弛时间是1.5~2.0小时，而过渡曲线者小于10分钟。

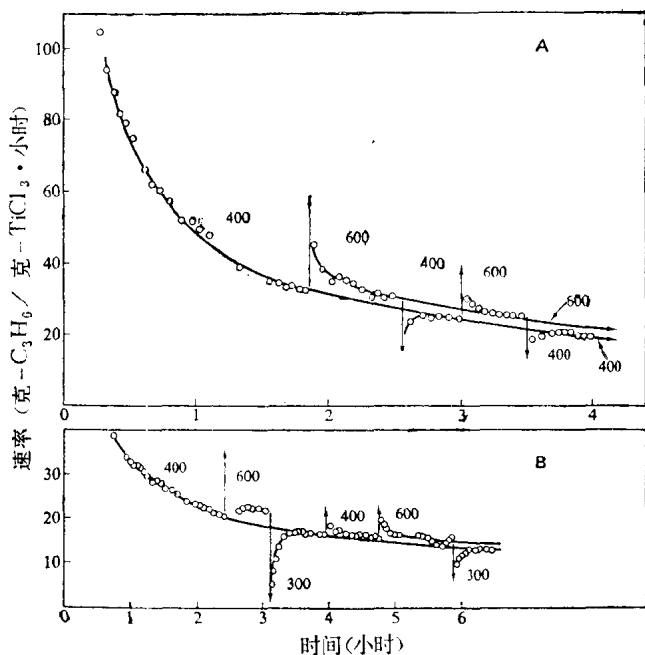


图 1-5 聚合速率与搅拌转速的关系^[6]

A—0.505克-TiCl₃, 250毫升正庚烷,

44℃, $P=650$ 毫米汞柱, $[A]/[Ti]=1.0$;

B—0.480克-TiCl₃, 542毫升正庚烷, 27℃,

$P=710$ 毫米汞柱, $[A]/[Ti]=1.0$

$$R_a = \beta_a ([M]_0 - [M]_a) = kG[M]_a \quad (1.6a)$$

在搅拌转速为 b 时

$$R_b = \beta_b ([M]_0 - [M]_b) = kG[M]_b \quad (1.6b)$$

式中 R 为聚合速率。方程 1.6a 和 1.6b 可以表示为 $[M]_0$ 的一级速率方程:

$$R_a = \frac{\beta_a kG}{\beta_a + kG} [M]_0 \quad (1.7a)$$

$$R_b = \frac{\beta_b kG}{\beta_b + kG} [M]_0 \quad (1.7b)$$

当 $\beta \gg kG$, 反应为动力学所控制, 可把速率方程简化为

$$R = kG[M] \quad (1.8a)$$

而当 $\beta \ll kG$, 聚合过程为扩散所决定, 则

$$R = \beta [M] \quad (1.8b)$$

现在我们考虑搅拌转速突然由 a 变成 b ($a > b$) 造成的影响, 则方程1.5可应用于过渡状态

$$\frac{d[M]}{dt} = \beta_b([M]_0 - [M]) - kG[M]$$

$$\text{在 } t = 0 \text{ 时 } [M] = [M]_0 = \frac{\beta_a}{\beta_a + kG} [M]_0$$

$$\text{在 } t = \infty \text{ 时 } [M] = [M]_b = \frac{\beta_b}{\beta_b + kG} [M]_0 \quad (1.9)$$

搅拌转速变化时(即 $t = 0$)丙烯吸收速率的增加则可计算如下:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_0 &= \beta_b([M]_0 - [M]_0) - kG[M]_0 \\ &= (\beta_b - \beta_a)([M]_0 - [M]_a) > 0 \end{aligned} \quad (1.9a)$$

同样, 在 $t = \infty$ 时吸收速率的增加为

$$\begin{aligned} \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_\infty &= \beta_b([M]_0 - [M]_b) - kG[M]_b \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.9b)$$

t 时的单体浓度 $[M]$ 可由方程1.9导出:

$$[M] = [M]_a e^{-at} + [M]_b (1 - e^{-at})$$

$$\text{式中 } a = \beta_b + kG \quad (1.9c)$$

因此,在过渡态下的吸收速率的变化情况可由方程1.9和1.9c求出

$$\frac{d[M]}{dt} = \alpha([M]_b - [M]_a)e^{-\alpha t} \quad (1.9d)$$

方程1.9d的形式表明吸收速率的增量从相当于方程1.9b的最大值按指数降至零。在降低搅拌转速情况下(例如 $b \rightarrow a$),吸收速率的变化将为负数。尽管在正常聚合条件下传质影响不太明显,而使用搅拌转速跳跃变化技术则能显示出传质对总聚合速率的影响。廖伊等采用图 1-6 的反应器对传质效应

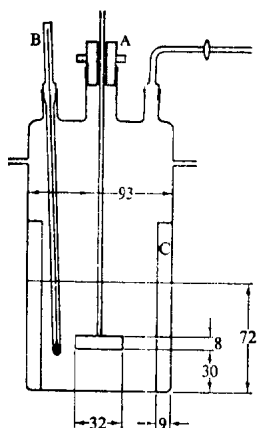


图 1-6 廖伊等研究扩散动力学时使用的反应器⁽⁸⁾

A—聚四氟乙烯塞;
B—温度计; C—挡板

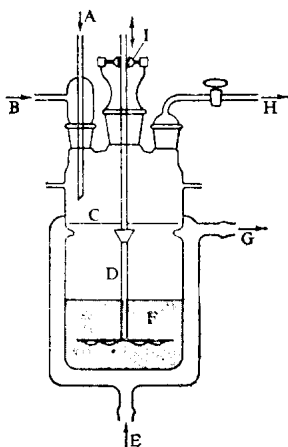


图 1-7 伯杰和格瑞夫逊用的聚合反应器⁽⁹⁾

A—液体原料入口; B—气体原料入口; C—不锈钢盖; D—搅拌器;
E—恒温液入口; F—反应体积(200毫升); G—液体出口; H—放空;
I—氯丁橡胶塞