

doi: 10.3969/j.issn.1001-3539.2012.10.022

新一代聚丙烯催化剂内给电子体的研究

张宇婷¹, 王雄², 徐人威², 贾军纪², 朱博超²

(1. 兰州交通大学化学与生物工程学院, 兰州 730030; 2. 中国石油兰州化工研究中心, 兰州 730060)

摘要: 综述了丙烯聚合物 Z-N 催化剂内给电子体的研究进展, 讨论了内给电子体在丙烯聚合中的作用及机理。介绍了最新的内给电子体, 通过对内给电子体在近年来发展的分析, 对丙烯聚合物 Z-N 催化剂的发展进行了展望。

关键词: Z-N 催化剂; 聚丙烯; 内给电子体

中图分类号: TQ320.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)10-0087-04

Study on Internal Electron Donor in The New Generation of Polypropylene Catalyst

Zhang Yuting¹, Wang Xiong², Xu Renwei², Jia Junji², Zhu Bochao²

Abstract: The research progress of internal electron donors of Ziegler-Natta catalyst was reviewed. The reacting mechanism of internal electron donors in the polymerization of propylene was discussed. The latest internal donors were introduced, and the prospect of internal electron donors was made by analysing the recent development of internal donors.

Keywords: Z-N catalyst; polypropylene; internal donors

聚丙烯 (PP) 是近年来各种聚烯烃树脂中发展最快、产量最大、牌号最多、用途最广的合成树脂品种之一^[1]。2011 年 PP 的生产能力和产量分别为 60.958 Mt/a 和 54.900 Mt/a。2003 年, 我国 PP 自给率 61%, 预计到 2015 年自给率可以达到 88% 左右^[2]。PP 发展的关键在于催化剂技术的发展, 催化剂对于 PP 产品的微观结构及宏观性能都有很大的影响。

现在工业用 Ziegler-Natta (Z-N) 型催化剂, 通式为 $MgCl_2 \cdot ID \cdot TiCl_4$, 其中 ID 即为催化剂制备过程中加入的内给电子体^[3]。内给电子体的结构是催化性能好坏的关键影响因素, 内给电子体不仅可以提高催化剂的催化活性、控制 PP 的等规度, 而且还决定 PP 的力学性能。因此, 寻找合适的内给电子体化合物是催化剂研究的重点。

笔者主要讲述了 PP 催化剂内给电子体的作用机理以及内给电子体化合物的研究进展。

1 内给电子体的作用及机理

自 20 世纪 60 年代以来, 由于 PP 催化剂组成和结构的复杂性, 关于内给电子体的作用及机理仍然没有完全确定。

Cui Nannan 等^[4]采用红外光谱 (IR) 研究了二醚型丙烯聚合催化剂, 发现内给电子体只与 Mg 配位, 不与 Ti 配位。薛军等^[5]也认为内给电子体不与 Ti 直接作用, 而是直接作用在 $MgCl_2$, 以 $MgCl_2$ 为媒介向 Ti 发生电荷转移。然而, L.Cavallo 等^[6]研究了以苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、二乙基-2,3-二异丙基琥珀酸、四氢呋喃、二甲氧基丙烷等为内给电子体的异相 Z-N 催化剂各组分之间的相互作用, 结果

表明, 内给电子体可同时与 $MgCl_2$ 、 $TiCl_4$ 作用, 且与 $TiCl_4$ 形成一定的配合物。

不同种类、不同结构以及不同体系中的内给电子体的表现形式及作用机理不尽相同, 足以说明内给电子体研究的复杂性。随着对内给电子体研究的不断深入, 人们定将揭开内给电子体作用机理的神秘“面纱”。

2 内给电子体主要种类

在 Z-N 型催化剂发展过程中, 内给电子体起了关键性的作用^[7]。到目前为止, 已经研究和应用过的内给电子体主要有二醚类、二酯类、二酮类等^[8]。

2.1 二醚类内给电子体化合物

20 世纪 90 年代, Himont 公司开发了一类新的内给电子体 1,3-二醚类化合物^[9-10], 二醚类化合物由于 R_1 、 R_2 取代基的不同, 可分为烷基取代二醚和芳基取代二醚, 其中苄二醚也是芳基取代二醚的一种。化合物的结构如图 1 所示。

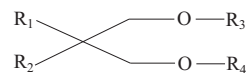


图 1 1,3-二醚类化合物的结构

董庆鑫等^[12]合成了 9,9-双(甲氧基甲基)苄 (BMF) 为代表的二醚类化合物做为内给电子体的丙烯聚合催化剂, 活性一般可达 80~130 kg PP/g Cat, PP 的等规度可达 95%~98%。高明智等^[13]研究了以 BMF 为内给电子体的丙烯聚合 Z-N 催化剂。结果表明, 用二醚催化剂可制得具有

联系人: 张宇婷, 硕士, 主要从事聚丙烯催化剂研究

收稿日期: 2012-08-02

不同等规度的相对分子质量分布较窄的聚合物,并具有良好的力学性能和加工性能。营口市向阳催化剂有限责任公司^[14]研制了CS-3系列催化剂(二醚类给电子体催化剂),合成了1,4-二醚化合物。其相应催化剂的活性可达58 kg PP/(g cat · 1.5 h)。催化剂具有较高的催化活性,还能用于生产具有良好流动性、较高的聚合物表观密度和良好形态的丙烯聚合物。

M.C. Sacchi等^[11]对二醚类给电子体进行了研究。结果表明,二醚化合物兼具有内、外给电子体的双重作用。许招会等^[15-16]合成环丁基-1,1-二甲氧二甲醚和环戊基-1,1-二甲氧二甲醚。刘敏等^[17]以苯甲酮为起始原料,合成了2,2-二苯基-1,3-丙二醇二甲醚,并通过对关键影响因素的优化,获得了较优的合成反应条件。这也表明,二醚类化合物的研究将会有很大的进步,可提早进行工业试验,并且被大量应用。

目前,二醚类化合物进行了大量的实验,在不加外给电子体情况下,也可以得到高等规度PP。其丙烯聚合物有较高的活性,有很好的应用前景。

2.2 脂肪族二酯类内给电子体化合物

目前工业上主要应用的催化剂仍旧是以二酯类为内给电子体的催化剂^[18],因此研究二酯类催化剂并开发出新产品对于目前的工业生产具有重要的指导意义。二酯类分为芳香族二酯和脂肪族二酯,但是芳香族二酯类催化剂的活性、聚合产物、等规度还远没有达到人们期望的水平,仍需要脱灰。所以近年来脂肪族二酯类内给电子体引起了人们极大的兴趣。脂肪族二酯类内给电子体化合物有丙二酸酯类、马来酸二酯类、琥珀酸酯类、戊二酸酯类等。典型化合物的结构如图2所示。

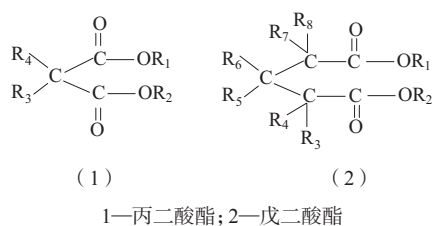


图2 脂肪族二酯类化合物分子结构

20世纪80年代初人们发现了丙二酸酯类内给电子体,但是至今还是很少见其用于工业化。大量报道^[19-21]表明,丙二酸酯类化合物给电子体所得催化剂的活性和聚合物的等规度都不太令人满意。G. Morini^[22]报道了一系列2位取代的马来酸二酯类化合物为内给电子体的Z-N催化剂在丙烯聚合中的应用。研究表明,当2位上的取代基团体积较大时,不仅能产生较强的空间效应,而且还可以提高其给电子能力、活性和聚合物的等规度。21世纪初, Basell公司^[23]

报道了一种新型的内给电子体——琥珀酸酯类化合物。G. Morini等^[24]开发了一系列采用琥珀酸酯类为内给电子体化合物的催化剂。结果表明,活性和等规度最好的是2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯。很多研究者把碳上的取代基连接成环,如中国石油最近申请的专利^[25-26]中把琥珀酸酯中2,3位的取代基连接成稠环化合物,其活性很高,效果很好。以琥珀酸酯类化合物为内给电子体的催化剂具有等规度高、高立体定向性能,而其最大的特点是制得的PP具有很宽的相对分子质量分布。据文献27-28报道,以戊二酸酯类化合物为内给电子体制备的Z-N催化剂,其催化活性和聚合物的等规度均不高。

二酯类催化剂的主要特点是成本低廉,生成的聚合产物性能优异。近期内,PP的生产仍将以二酯催化剂为主导。

2.3 二醇酯类内给电子体化合物

1,3-二醇酯类化合物是近年来发展起来的另一种新型内给电子体,该类内给电子体的特点是具有较高的催化活性,较好的立体定向性,所得聚合产物具有较宽的相对分子质量分布,力学性能更优良。

中国石化北京化工研究院开发出了一类以二醇酯为内给电子体的催化剂^[29]。该类催化剂用于丙烯聚合活性高、定向能力高,适用于生产薄膜和管材等制品。目前,该催化剂正处于工业应用和推广之中。

孙赵娜等^[30-31]分别以2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2,4-戊二醇二环己基甲酸酯、2,4-戊二醇苯甲酸环己基甲酸酯为内给电子体制备了MgCl₂负载型Z-N催化剂,并研究了催化剂的性能。结果表明,对于二醇酯类内给电子体,在一定程度上键中的供电子能力越强,催化剂活性越高,催化剂的氢调敏感性越差,但活性的衰减速率与二醇酯的结构关系不大:键中O的供电子能力越强则与键相连的基团位阻效应越大,催化剂的定向能力越强则内给电子体与镁离子的配位能力越弱,内给电子体越易从活性中心脱落,因此催化剂的定向能力的可调性越好。孙文娇等^[32]采用异丁醛和不同取代的苯甲酰氯为原料合成了2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇双苯甲酸酯。该内给电子体用于丙烯聚合时催化剂催化活性可达到52 kg PP/g cat,同时PP的等规度为96.50,熔体流动速率(MFR)为18.24 g/10 min。

以1,3-二醇酯类为内给电子体的Z-N催化剂体系,虽然有了很大程度的发展,但是其基本工作原理尚不清楚,有待于进一步研究。

2.4 二酮类内给电子体化合物

蒙特尔公司^[33]报道了一种1,3-二酮类化合物可用作Z-N催化剂的内给电子体,其结构如图3所示。

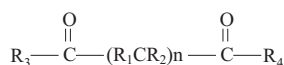


图3 二酮类化合物

G. 莫里尼等^[34]研究了二酮类和取代二酮类化合物作为内给电子体的 Z-N 催化剂。此类给电子体化合物中与金属配位的只能是羰基氧原子,由于碳氧双键的作用使得氧原子上的电荷密度降低,削弱了内给电子体的给电子作用,使得催化剂的活性较低。

曲广森等^[35]制备了四种含有不同内给电子体(1,1,1-三氟-5,5-(二甲基)-2,4-己二酮、3-乙基-2,5-戊二酮、1,1,1-三氟-4-苯基-2,4-丁二酮、1,3-二苯基丙二酮)的 MgCl_2 负载型丙烯聚合 Z-N 催化剂。结果表明,内给电子体的结构对聚合物立构规整度有较大的影响。

3 其它新型内给电子体化合物

除上述研究较多、较广的醚类和酯类内给电子体,近年来许多研究者研究报道了其它新型的内给电子体,主要包括二胺类、磺酰基亚胺类、氨基酯类、磷酸酯类内给电子体化合物。

3.1 二胺类内给电子体化合物

早在 20 世纪 70 年代, D R Burfield 等^[36]报道了以三乙胺为内给电子体的 Z-N 催化剂,但催化剂的活性不高。G Morini 等^[37]采用二胺类化合物为内给电子体,由于二胺分子中与催化剂体系内金属配位的氮原子电负性较弱,周围电子云密度偏低,给电子能力较差,丙烯聚合实验结果表明催化剂的活性普遍偏低。

3.2 磺酰基亚胺类内给电子体化合物

最近,我国新开发一种含苯环的二(三氟甲基磺酰基)亚胺类化合物,用它作为内给电子体合成了一种新型的 Z-N 催化剂^[38]。

王凡等^[39-41]研制了以 N-(3-氯苯)-二(三氟甲基磺酰基)亚胺为内给电子体的 PP 催化剂,其具有较好的氢调敏感性,随着加氢量的增加,PP 的 MFR 较大幅度地增加。实验表明,该催化剂还具有较好的丙烯共聚性能。所得共聚 PP 非常符合工业上作为汽车保险杠专用树脂的使用要求。

2012 年,中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院自主研发了高效球形 PP 催化剂 PSP-01。通过研究,其中的磺酰基内给电子体技术和球形载体制造技术达到国际领先水平^[42]。PSP-01 具有活性高、氢调敏感性及其共聚性能好、聚合物细粉含量低等特点,可生产当前市场青睐的高附加值 PP 产品。这项技术不仅填补了中国石油的技术空白,而且整体达到国际先进水平。

3.3 氨基酯类内给电子体化合物

G Morini 等^[43]发现以氰基酯为内给电子体可改善催化

剂的氢调敏感性,并得到宽分子量分布的丙烯聚合物,但是活性和等规度明显不令人满意。

G Morini 等^[43]对氰基酯类化合物为内给电子体的 Z-N 催化剂进行丙烯聚合研究,结果表明,催化剂对氢调敏感性较好,并且能产生较宽相对分子量分布的聚合物。单取代氰基酯中,当取代基为支化度较高的叔丁基时,更容易产生空间效应,提高催化剂的活性。双取代氰基酯为丙烯聚合催化剂的内给电子体时,催化剂的活性和立体选择性较高。取代基越多,供电子能力越强,空间效应越强。同时,高支化度的取代基能提高聚合物的等规度。

3.4 磷酸酯类内给电子体化合物

中国科学院长春应用化学研究所合成了磷酸酯类化合物^[44],相应的催化剂虽然活性不高,但可得到分子量分布宽的丙烯均聚物或共聚物。

赵增辉^[45]用磷酸酯类作为内给电子体, MgCl_2 做载体, TiCl_4 为活性组分,制备高效球形 Z-N 催化剂。该长效型催化剂体系可使聚合反应速率随着时间的延长依然较大并趋于稳定,有利于降低生产成本和开发新产品。与国产催化剂相比,该催化体系的氢调敏感性较好,催化剂活性高、聚合物等规指数高、细粉少。

4 结语与展望

Z-N 催化剂内给电子体在改进催化剂性能方面起着至关重要的作用。目前,人们研究的二醚类和二酯类内给电子体化合物都生成性能优异的聚合产物,研究最广,这两类内给电子体有很好的应用前景,其新产品对于目前的工业生产具有重要的指导意义。磺酰基内给电子体也因其具有良好的特性,受到了人们的青睐,在国内也得到了很好的应用,并且达到了国际先进水平。

Z-N PP 催化剂新型内给电子体化合物的开发已成为国内外重视的研究项目。内给电子体化合物在进行深入的研究之后,也将逐渐形成高活性、高定向性的丙烯催化剂。在其基础上向系列化、高性能化、专用化方向发展,不断开发出性能更好的新产品。

参考文献

- [1] 洪定一. 聚丙烯——原理、工艺与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
- [2] 徐秀东, 等. 化工进展, 2011, 30(1): 155-159.
- [3] 李昌秀, 等. 化工进展. 2009, 28(5): 793-804.
- [4] Cui Nannan, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 99(4): 1399-1404.
- [5] 薛军, 等. 高分子学报, 2006(7): 927-930.
- [6] Cavallo L, et al. J Phys Chem, 2007, 111(11): 4412-4419.
- [7] Soga K, et al. Prog Polym Sci, 1997, 22(7): 153-154.
- [8] 丁伟, 等. 有机化工与催化, 2006, 14(2): 42-45.
- [9] 莫里尼 G, 等. 用于烯烃共聚的组分和催化剂: 中国,

- CN1463274[P].2003-12-24.
- [10] 维塔勒 G,等.制备二醚基催化剂组分的方法:中国,CN1553921[P].2004-12-08.
- [11] Sacchi M C, et al. *Macromolecules*, 1996, 29 : 3 341-3 345.
- [12] 董庆鑫,等.辽宁化工,2001,8 : 335-337.
- [13] 高明智,等.石油化工,2004,33 (8) : 703-708.
- [14] 王井庄,等.上海化工.2008,33 (1) : 17-19.
- [15] 许招会,等.石油炼制与化工,2011,42 (9) : 19-22.
- [16] 李小明,等.现代化工,2011,31 (增刊 1) : 279-283.
- [17] 刘敏,等.化学试剂,2011,33 (5) : 420-422.
- [18] 李振昊,等.高分子通报,2009,22 (5) : 30-35.
- [19] Kashiwa N. Catalyst composition and process for polymerizing olefins : EP 0086644 [P].1983.
- [20] 莫里尼 G,等.关于烯烃聚合的组分和催化剂:中国,CN 1236374A [P].1999.
- [21] 莫里尼 G,等.用于烯烃聚合的催化剂组分和催化剂:中国,CN1292800 [P].2001.
- [22] Morini G. Components and catalysts for the (co) polymerization of olefins : EP 1395617 [P].2003.
- [23] Basell Technology company bv. components and catalysts for the polymerization of olefins : US 6313238 [P].2001.
- [24] 莫里尼 G,等.用于烯烃聚合的组分和催化剂:中国,CN1313869 [P].2001.
- [25] 冀棉,等.一种烯烃聚合用负载型催化剂及其制备方法:中国,CN101195666 [P].2008-06-11.
- [26] 董金勇,等.丙烯聚合用负载型主催化剂及其制备方法:中国,CN101195668 [P].2008-06-11.
- [27] Montedison SPA. Components and catalysts for the polymerization of olefins : EP 0045977 [P].1982-02-17.
- [28] Mtsui Petrochemical IND. Process for production of olefin polymer or copolymer : EP 0125911 [P].1984-11-21.
- [29] 高明智,等.用于烯烃聚合反应的催化剂组分及其催化剂:中国,CN 1453298 [P].2003-11-05.
- [30] 孙赵娜,等.石油化工,2010,39 (11) : 1 236-1 239.
- [31] Kissin Y V, et al. *J Polym Sci, Part A : Polym Chem*, 2002, 40 (9) : 1 353-1 365.
- [32] 孙文娇,等.化学试剂,2011,33 (1) : 65-68.
- [33] 莫里尼 G,等.用于烯烃聚合物反应的组分和催化剂:中国,CN1105671 [P].1995-07-26.
- [34] 莫里尼 G,等.1,3-二酮化合物:中国,CN 1257061 [P].2000-06-21.
- [35] 曲广森,等.科学技术与工程,2010,10 (30) : 7 457-7 461.
- [36] Burfield D R, et al. *Polymer*, 1974, 15 (2) : 87-96.
- [37] Morini G, et al. *J Mol Catal A : Chem* 1997, 120 (1) : 293-299.
- [38] 义建军,等.一种烯烃聚合催化剂及其制备方法和应用:中国,CN 200710118854.X [P].2008-12-17.
- [39] 王凡,等.高分子通报.2010,12 (12) : 43-46.
- [40] 高明智,等.石油化工,2007,36 (6) : 535-546.
- [41] Li H S, et al. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2008, 9 (3) : 51-54.
- [42] 孟紫.中国石油聚丙烯催化剂实现零突破 [N]. 中国石油报,2012-06-05.
- [43] 莫里尼 G,等.用于烯烃聚合的组分和催化剂:中国,CN1242780 [P].2000-01-26.
- [44] 张春雨,等.磷酸酯类化合物的应用:中国,CN1974612 [P].2007-06-06.
- [45] 赵增辉.合成树脂及塑料,2011,28 (1) : 33-35.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大,可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编:250031

联系电话:0531-85878057