

聚丙烯催化剂的给电子体作用机理研究进展

姜柏羽, 傅智盛, 范志强*

(浙江大学高分子科学与工程学系, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027)

摘要:给电子体是 MgCl_2 负载 Ziegler-Natta 催化剂的 α -烯烃聚合反应中提高立构选择性的关键组分。本文介绍了研究丙烯聚合的负载型催化剂中内、外给电子体作用机理的最新进展, 重点介绍和评述了从光谱学、模型催化剂、分子模拟和聚合反应动力学等角度研究给电子体作用机理的典型实例及其成果。该研究领域在近十多年内取得了多方面的重要进展, 为完全掌握聚丙烯催化剂的给电子体作用机理奠定了坚实的基础, 并将显著促进聚丙烯催化剂的研究和开发。

关键词:Z-N 催化剂; 丙烯聚合; 给电子体; 作用机理

引言

Ziegler-Natta 催化剂(以下简称 Z-N 催化剂)在聚烯烃的生产中占主导地位, 近几年全球每年用这类催化剂生产聚烯烃树脂约 1.3 亿吨, 其中每年 7000 万吨以上聚丙烯产量的 95% 以上用 Z-N 催化剂生产。经过 50 余年来的不断研究改进, 当前占据主导地位的 MgCl_2 负载 TiCl_4 系 Z-N 催化剂表现出高聚合活性、产物颗粒形态好、低成本、高稳定性、产物加工性能良好、适于大规模连续生产等优良性能^[1,2], 因而并未被 20 世纪 90 年代发展起来的茂金属催化剂所大量替代。

用于聚丙烯合成的负载型钛系 Z-N 催化体系通常由主催化剂 $\text{TiCl}_4/\text{ID}/\text{MgCl}_2$ (ID 是内给电子体的缩写)、助催化剂(通常是三烷基铝 AlR_3) 和外给电子体(ED) 组成。内给电子体在催化剂制备过程中加入, 是催化剂的一个重要组分, 外给电子体在丙烯聚合时加入。这类催化体系中的给电子体不仅在提高聚丙烯等规度上起关键作用, 还影响到催化剂的氢调敏感性(聚合物分子量的调节能力)、催化活性和催化剂颗粒形貌等^[3-11]。因此, 近四十年来工业界和学术界一直致力于聚丙烯催化剂内、外给电子体的优化和创新。胡友良等^[12,13]对内、外给电子体的结构类型及其影响丙烯聚合的规律作了详细的综述。这一领域虽已积累了大量实验规律, 但对于给电子体结构与催化剂结构、催化活性中心的结构及其催化特性之间的关系依然没有捋清, 新型给电子体的发现和优化主要依赖实验积累及经验规律。近十多年来, 国内外研究者研究负载型 Z-N 催化剂的给电子体作用机理取得了长足进展。本文将选择其中的代表性成果作重点介绍。

1 给电子体作用机理的谱学研究

20 世纪 80 年代以来, 在聚丙烯生产上实现应用的主要有含苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二烷基酯、2,2-二烷基-1,3-二甲氧基丙烷和琥珀酸二烷基酯等四类内给电子体的 Z-N 催化剂, 其丙烯聚合特性见表 1^[14]。对内给电子体作用机理的研究主要以这几类催化剂为对象, 其中含邻苯二甲酸酯类 ID 的催化剂工业应用规模最大, 因而成为多数机理研究的目标。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.006

收稿:2021-01-04;修回:2021-02-17;庆祝胡友良研究员 80 华诞专辑;

基金项目:国家自然科学基金(资助号 51773178)资助;

作者简介:姜柏羽(1989-),男,博士后研究员,从事烯烃配位聚合研究;

* 通讯联系人:范志强, E-mail: fanzq@zju.edu.cn.

表 1 MgCl₂ 负载 Z-N 催化剂的典型给电子体种类及其丙烯聚合特性Table 1 Typical electron donors and performance ranges of MgCl₂-supported Z-N catalysts for *i*PP production

内给电子体	外给电子体	聚合活性 ^①	XS (% , wt) ^②	M _w /M _n
苯甲酸乙酯	芳香单酯	0.5~0.8	3~5	6~9
邻苯二甲酸二烷基酯	烷氧基硅烷	1~2	1~5	6~8
2,2-二烷基-1,3-二甲氧基丙烷	烷氧基硅烷(或不加)	>2	2~5	4~6
琥珀酸二烷基酯	烷氧基硅烷	1~2	1~5	>8

注:①10³ kg PP/g Ti;②二甲苯可溶物。

早期对负载型 Z-N 催化剂的给电子体机理研究主要采用红外光谱、XPS 等谱学方法,由此发现了催化剂制备的过程中加入的内给电子体通过其羰基氧或醚基氧吸附在 MgCl₂ 载体表面,从而改变载体的结构^[15~17]。对催化剂上钛物种的 XPS 分析显示,催化剂上并不存在 TiCl₄·ID 络合物,内给电子体只吸附在镁原子上,间接地影响 TiCl₄ 在 MgCl₂ 载体上的吸附,进而影响活性中心的催化特性^[18]。D. V. Stukalov 等^[19]用傅里叶漫反射红外光谱(DRIFT)研究二酯类 ID 在 MgCl₂ 载体上的吸附及其与 TiCl₄ 的竞争吸附,发现 ID 在相对更缺电子的 MgCl₂(110)侧面上的吸附比在缺电子程度较低的(104)侧面上更为牢固。TiCl₄ 的吸附能力远弱于 ID,因而对后者的吸附作用影响较小。在含有 ID 的催化剂表面,TiCl₄ 吸附在 ID 不能接近的载体表面部位。V. K. Gupta 等^[17]通过分析催化剂的 WAXD 谱发现,在 Mg(OEt)₂ 与 TiCl₄ 反应时加入邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)使得载体中 α-晶型的 MgCl₂ 比例增大,以苯甲酸乙酯(EB)为 ID 时 MgCl₂ 的晶型则以 α-型为主。他们推测 DIBP 在相邻的 MgCl₂ 晶片之间形成桥连结构(见图 1),认为这是导致含 DIBP 的催化剂活性更高的重要原因。

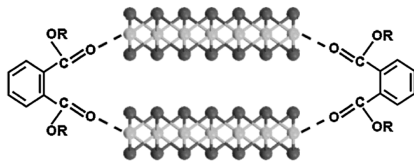


图 1 DIBP 以桥联形式吸附在两个相邻 MgCl₂ 晶片侧面的模型(深色和浅色圆球分别代表氯离子和镁离子)。

Figure 1 Zip coordination mode of DIBP on lateral cuts of two adjacent MgCl₂ crystallites.

(Dark gray and light gray spheres correspond to the chlorine and magnesium ions, respectively.)

L. Brambilla 等^[20]研究了含二醚类给电子体 9,9-bis(methoxymethyl)-fluorene(BMF)的负载型 Z-N 催化剂的 FTIR 谱,通过与理论计算的谱图进行对比,确定了 BMF 仅仅吸附在 MgCl₂ 的(110)侧面上,在(100)侧面则不能稳定吸附。他们据此提出,二醚类 ID 在 MgCl₂(110)侧面的优先吸附使得这种热力学稳定性相对较低的晶体表面得以稳定并占据优势,而热力学稳定性相对较高的(100)或(104)侧面则相应减少。这一观点也是许多研究者对 ID 作用的共识,即:ID 在 MgCl₂ 微晶体表面的选择性吸附会改变载体表面两类主要晶面((110)和(104)面)的相对比例,进而影响活性中心的结构及其分布,改变催化剂的烯炔聚合特性。

随着催化剂表征技术的发展,Z-N 催化剂的表征手段在近年来更趋丰富。E. Groppo 课题组^[21]利用粉末 X 射线衍射、X 射线吸收光谱、X 射线发射光谱、漫反射紫外可见光谱和红外光谱等技术,在分子尺度上详细表征了负载型 Z-N 催化剂中催化剂制备和活化的各个步骤,还利用 CO 作为分子探针研究 MgCl₂ 晶体表面结构。如图 2 所示,吸附在 MgCl₂ 表面的 CO 的红外光谱呈现两个吸收峰,其中低波数的峰归属为吸附在五配位的 Mg²⁺ [(104)晶面]上的 CO,而高波数的峰归属为四配位的 Mg²⁺ [(110)晶面]上的 CO,两个峰可以清楚地区分开来。这一现象为研究给电子体作用提供了有效的新途径。

此后,D' Amore 和 E. Groppo 等利用该方法详细研究了 MgCl₂ 负载 Z-N 催化剂的给电子体作

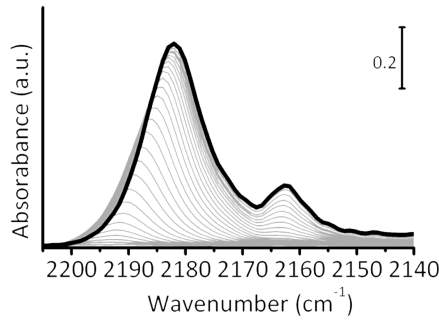


图 2 吸附在 MgCl₂ 表面的 CO 的红外光谱随吸附率的变化

Figure 2 FTIR spectrum of CO adsorbed on MgCl₂ as a function of the CO coverage

用^[22]。以 EB 为内给电子体,分别制备了 MgCl₂/EB/TiCl₄ (先负载 EB,再负载 TiCl₄)和 MgCl₂/TiCl₄/EB(先负载 TiCl₄,再负载 EB)两种催化剂。如图 3(a)所示,EB 的 C=O 红外特征峰位于 1713cm⁻¹。当 EB 负载在 MgCl₂ 上后该峰变宽并移动到高波数。CO 吸附在 MgCl₂/EB 上以后,并没有出现位于高波数的 CO→强酸性 Mg²⁺ 特征峰,说明强酸性的(110)晶面 Mg²⁺ 已被 EB 完全占据。而位于低波数的 CO→弱酸性的 Mg²⁺ 特征峰强度变弱,说明 EB 并未完全占据 MgCl₂ 晶体的(104)表面。当负载 TiCl₄ 之后,出现了 TiCl₄-EB 络合物的特征峰[见图 3(a)],其吸附 CO 后的红外谱中则重新出现了(110)晶面的 CO 特征峰,且(104)晶面的 CO 特征峰也相应增强[见图 3(b)]。交换 ID 和 TiCl₄ 加入顺序的催化剂中也发现了类似现象。这些结果说明,TiCl₄ 存在下 EB 在(110)晶面的吸附覆盖率有所降低。这一现象不同于二酯类内给电子体在(110)晶面吸附的高度稳定性,说明单酯类 ID 在 MgCl₂ 晶体表面的吸附相对较不稳定。这可能是含 EB 的负载型催化剂立体定向性不如含二酯类 ID 的催化剂的重要原因。

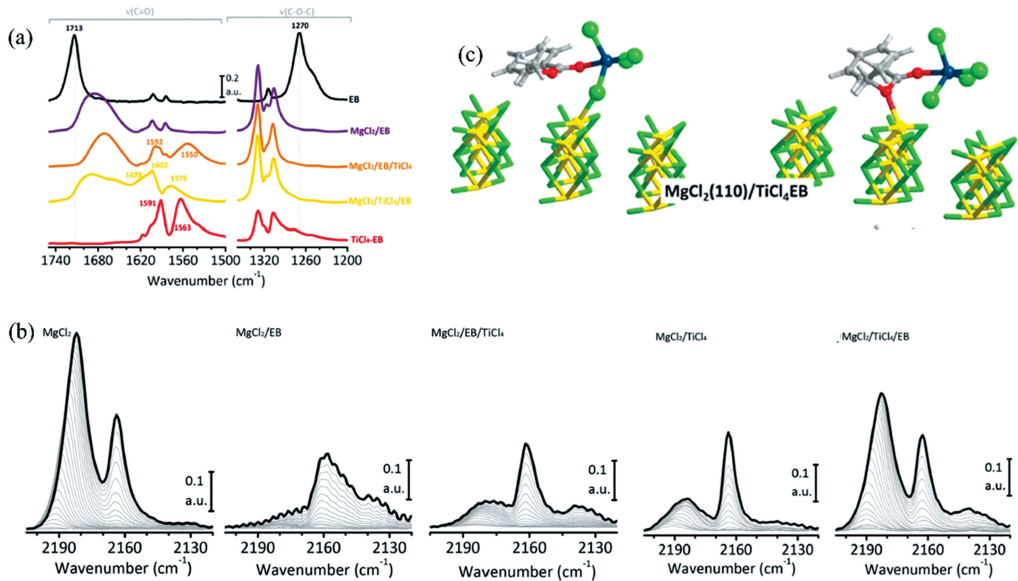


图 3 (a) MgCl₂/EB,MgCl₂/EB/TiCl₄、MgCl₂/TiCl₄/EB、EB 和 TiCl₄-EB 复合物的红外光谱;

(b) CO 吸附后的红外光谱;(c) TiCl₄/EB 复合物吸附在 MgCl₂(110) 晶面的模型

Figure 3 (a) FTIR spectra of MgCl₂/EB, MgCl₂/EB/TiCl₄, MgCl₂/TiCl₄/EB, EB and TiCl₄-EB complex;

(b) FTIR spectra of CO adsorption as a function of the CO coverage; (c) Model of TiCl₄/EB complex adsorbed at (110) surface

近年来,采用固体核磁^[23,24]、多频连续波与脉冲电子顺磁共振^[25]等谱学技术在分子尺度上开展了

MgCl_2 负载 Z-N 催化剂的研究。Kentgens 等^[24]采用固体核磁技术发现 1,3-二醚类内给电子体主要吸附在 MgCl_2 的 (110) 晶面上,而邻苯二甲酸二酯类内给电子体的吸附则没有显著的选择性,在 (104) 和 (110) 晶面上都有较强的吸附能力。

对 $\text{TiCl}_4/\text{ID}/\text{MgCl}_2\text{-AlR}_3/\text{ED}$ 催化丙烯聚合体系的外给电子体作用机理的早期研究中,最重要的发现是硅氧烷类或二醚类 ED 会将二酯类 ID 从催化剂中置换出来^[26,27]。然而,由于加入到聚合体系的烷基铝助催化剂 (AlR_3) 会与酯类 ID 发生配位络合甚至化学反应,同时也与 ED 发生络合作用,使催化剂表面的化学结构更加复杂化,用谱学方法研究外给电子体作用机理的工作尚未取得显著进展。

2 基于催化剂形貌分析的给电子体作用机理研究

由于按常规方法制备的负载型 Z-N 催化剂中氯化镁微晶体的平均尺寸仅有 5~10nm^[28],因此难以直接观察到其纳米级初级粒子的形貌。P. C. Thüne 等^[29]通过将 MgCl_2 的乙醇溶液旋涂在覆有 SiN_x 薄膜的 TEM 样品网表面、继而脱除乙醇的方法制备了适于高分辨率透射电镜观察的模型载体。对比含有及不含内给电子体 DIBP 的模型载体的 TEM 照片发现,含 DIBP 的模型载体的 MgCl_2 微晶体尺寸小于不含 DIBP 的载体(见图 4),说明内给电子体在 MgCl_2 微晶体表面的吸附使其生长受到了阻碍。这一结论得到了模型载体 FTIR 分析的支持。

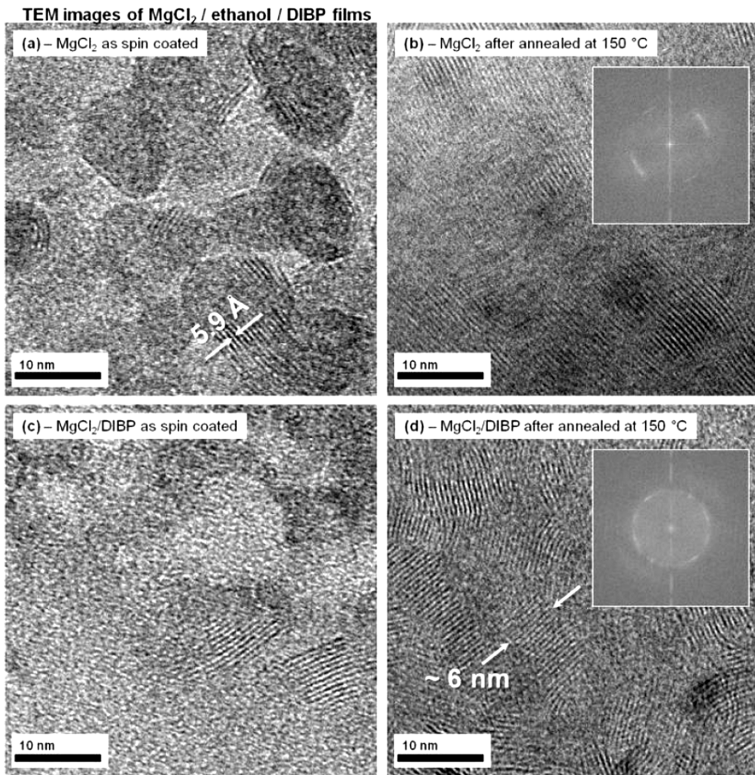


图 4 MgCl_2 和 $\text{MgCl}_2/\text{DIBP}$ 薄膜的透射电镜照片:(a) 30℃的 MgCl_2 膜;(b) 150℃ 退火 1h 的 MgCl_2 膜;
(c) 30℃的 $\text{MgCl}_2/\text{DIBP}$ 膜;(d) 150℃ 退火 1h 的 $\text{MgCl}_2/\text{DIBP}$ 膜

Figure 4 TEM images of MgCl_2 and $\text{MgCl}_2/\text{DIBP}$ films: (a) MgCl_2 film at 30℃; (b) MgCl_2 film after annealing at 150℃ for 1h; (c) $\text{MgCl}_2/\text{DIBP}$ film at 30℃; (d) $\text{MgCl}_2/\text{DIBP}$ film after annealing at 150℃ for 1h

P. C. Thüne 等^[30]用类似的方法制备了附着在硅片表面的微米尺寸 MgCl_2 微晶体,将 TiCl_4 负载于其上得到了能催化丙烯聚合的模型催化剂。扫描电镜和原子力显微镜观察发现,聚合物生长在多边形 MgCl_2 微晶体的侧边,即 MgCl_2 的(110)或(104)侧边(见图 5)。含有二醚类 ID(BMF)的模型催化剂载

体各条棱边之间均互成 120° 角,而含有二酯类 ID(DIBP)的催化剂棱边夹角既有 120° ,也有 90° 。由于互成 90° 夹角的两条棱边不可能具有相同的晶面指数,因此断定二酯类 ID 只能选择性地稳定 MgCl_2 的某一种特定晶面[(110)或(104)],而二酯类 ID 能使(110)和(104)两类晶面均得到稳定。这些结果与谱学方法的研究相互印证,显著深化了对于内给电子体影响载体及催化剂表面结构的认识。值得注意的是,模型催化剂互成 90° 夹角的两条棱边上均有聚合物生成[见图 5 (b)的高亮部分],说明(110)和(104)两类晶面上都能吸附 TiCl_4 并形成活性中心。这一现象促使 L. Cavallo 等^[31]提出了位于(104)晶面上的台阶型缺陷是有利于 TiCl_4 吸附的活性中心位点,并通过 DFT 分子模拟计算论证了相应的活性中心模型。

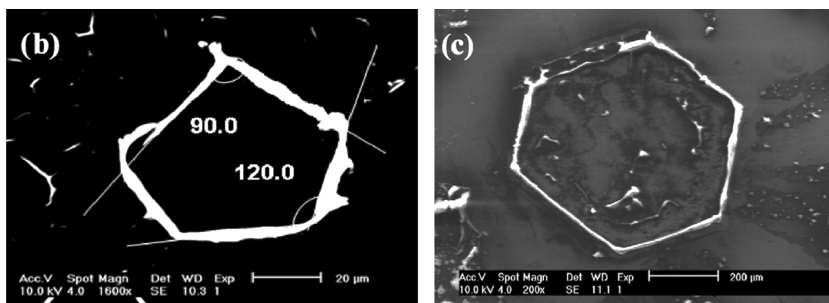


图 5 硅片表面的模型催化剂进行丙烯聚合后的 SEM 照片:(b) $\text{MgCl}_2/\text{DIBP}/\text{TiCl}_4$;(c) $\text{MgCl}_2/\text{BMF}/\text{TiCl}_4$

Figure 5 SEM images of flat model catalysts after propylene polymerization:

(b) $\text{MgCl}_2/\text{DIBP}/\text{TiCl}_4$; (c) $\text{MgCl}_2/\text{BMF}/\text{TiCl}_4$

3 基于分子模拟的给电子体作用机理研究

现有实验研究方法尚不能对给电子体在催化剂表面的作用方式及其立体化学细节进行直接的分析或观察。为克服这一难题,自 20 世纪 90 年代起,许多研究者尝试通过设计催化剂表面结构模型并对其进行基于密度函数理论(DFT)的量子力学计算来了解给电子体作用机理。Cavallo 等^[32]用 DFT 方法计算了四类给电子体(1,3-二醚、烷氧基硅烷、邻苯二甲酸酯、琥珀酸酯)在 $(\text{MgCl}_2)_n$ ($n=6\sim 10$)模型载体表面的吸附情况。如图 6 所示,给电子体可以按照桥连配位和螯合配位两种方式吸附在(110)面侧边,但只能以桥连配位吸附在(100)晶面侧边。计算结果显示,由于 1,3-二醚和烷氧基硅烷的两个氧原子之间的距离太短,二者均只能以螯合配位方式吸附在(110)面。邻苯二甲酸酯和琥珀酸酯则能以桥连配位方式吸附在(110)面和(100)面[也即(104)面]。这些结果验证了 Thüne 等^[30]观察平板模型催化剂形貌得出的结论,即:1,3-二醚只吸附在(100)面,而邻苯二甲酸酯能同时吸附在(110)面和(100)面。Cavallo 等人还发现,吸附在(110)晶面上的孤立 TiCl_4 形成的活性中心没有立构选择性,而琥珀酸酯桥连吸附在 TiCl_4 的旁边可将其转变成等规活性中心。

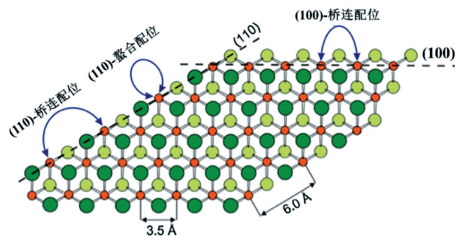


图 6 给电子体在单层 MgCl_2 晶体的(110)和(100)侧面吸附的模型

Figure 6 Adsorption models of the donors on (110) and (100) facets of MgCl_2 single layer

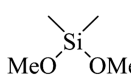
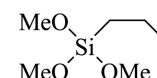
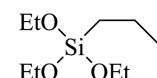
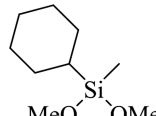
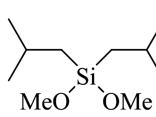
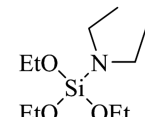
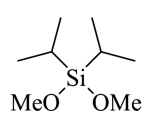
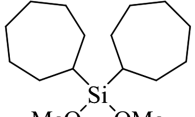
对给电子体在 MgCl_2 上配位吸附的分子模拟研究还涉及给电子体在(110)或(104)晶面的覆盖程度^[33,34],以及硅烷类外给电子体在 MgCl_2 表面的迁移规律^[35]。M. Linnolahti 等^[36]则计算了单齿类和

双齿类给电子体在 $MgCl_2$ 晶体上多种缺陷部位(台阶,转角等)的吸附规律。由于工业催化剂的制备条件(高温,加入过量 $TiCl_4$ 等)十分有利于形成有缺陷的 $MgCl_2$ 晶体,把载体及催化剂模型拓展到有缺陷的体系可以得到更接近实际的模拟结果。

除了计算单一的给电子体在 $MgCl_2$ 上的吸附,考察 $TiCl_4$ 与给电子体共存时二者在 $MgCl_2$ 载体表面的竞争吸附更有意义,因为多数负载型 Z-N 催化剂的制备过程涉及向载体同时添加给电子体和 $TiCl_4$ 的步骤。T. Taniike 等^[37] 计算了 $TiCl_4$ 与苯甲酸乙酯在(110)和(104)两种 $MgCl_2$ 晶面的竞争吸附,发现二者同时吸附于(110)晶面在能量上是有利的。V. Busico 和 R. Cipullo 等^[38] 则进一步计算了二醚类给电子体和三乙基铝(助催化剂)同时存在下负载型 Z-N 催化剂表面 $TiCl_4$ 附近的状况。在设计活性中心模型前,他们首先对比了四种含有不同类型内给电子体的负载型 Z-N 催化剂分别在三乙基铝及如表 2 所示的 8 种硅氧烷类外给电子体存在下催化丙烯聚合反应的规律,发现主催化剂含有二酯类 ID 时,添加小位阻的外给电子体 ED1 并不能提高聚丙烯的等规度。由此现象推测:硅氧烷类外给电子体以及二醚类给电子体必须与催化体系中的 $AlEt_2Cl$ 协同配合才能起到提高活性中心立体定向性的作用。 $AlEt_2Cl$ 是主催化剂与 $AlEt_3$ 发生烷基化和还原反应的副产物,此前的研究表明其在 $MgCl_2$ 上能较稳定地吸附^[39],而且额外添加到催化体系的 $AlEt_2Cl$ 也表现出类似外给电子体的作用^[40]。于是作者建立了如图 7 所示的 $TiCl_4$ 、1,3-二甲氧基丙烷(二醚类 ED)以及 $AlEt_2Cl$ 在 $MgCl_2$ (110) 面上竞争吸附的活性中心前体模型。经 DFT 计算发现,由于 1,3-二甲氧基丙烷中间碳原子上两个异丁基产生很强的空间位阻,ED 与 $TiCl_4$ 在 (110) 面竞争吸附时,并不能吸附在紧邻 $TiCl_4$ 的镁原子上,只能吸附在距离更远的镁上[见图 7(A)]。这种在距 $TiCl_4$ 较远处吸附的 ED 并不能使该活性中心产生立体定向性,因为按照 P. Corradini 提出并经大量实验和计算结果验证的 Z-N 催化剂立体定向性机理,只有与活性中心 Ti 原子第二层配位圈上 Mg 相连的 Cl 才能起到导向等规聚合的空间定位作用^[41]。而当 $TiCl_4$ 、ED 与 $AlEt_2Cl$ 三者共吸附在(110) 面上时,计算得到了如图 7(B)所示的稳定结构,其中 $AlEt_2Cl$ 的 Cl 原子连接在 Ti 原子第二配位圈的 Mg 上,起到空间定位作用,吸附在更远处 Mg 上的 ED 则利用其大位阻的取代基对 $AlEt_2Cl$ 产生空间屏蔽作用,阻止吸附能力较弱的 $AlEt_2Cl$ 离开载体表面。因此,ED 是通过与 $AlEt_2Cl$ 的协同作用来提高活性中心的立体选择性。当硅氧烷或二醚类 ED 的烷基尺寸过小时(如表 2 的 ED1),其对 $AlEt_2Cl$ 的空间屏蔽作用变得太弱,不足以阻止 $AlEt_2Cl$ 离开载体表面,因而催化体系显示出很低的立构选择性。这一模型很好地解释了实验规律,建立了迄今最有说服力的给电子体提高 $MgCl_2$ (110) 晶面上 Ti(III)活性中心立体选择性的机理。

表 2 八种硅氧烷类外给电子体

Table 2 Set of eight alkoxy silane type external donors

ED1	ED2	ED3	ED4
			
ED5	ED6	ED7	ED8
			

K. Vanda 等^[42] 研究了给电子体对烷基铝活化负载型 Z-N 催化剂过程的影响,计算的给电子体包括苯甲酸乙酯、二醚、和邻苯二甲酸酯。经计算发现, $TiCl_4$ 被烷基化(钛上的 Cl 与铝上的烷基交换)的步骤

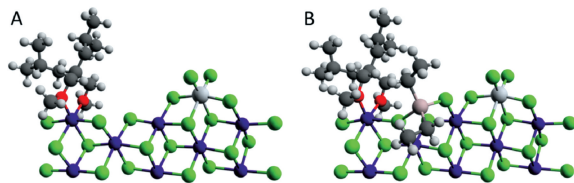


图 7 (A) TiCl_4 和 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷在 (110) 晶面上的共吸附模型;
(B) TiCl_4 、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷和 AlEt_2Cl 在 (110) 晶面上的共吸附模型

Figure 7 (A) Coadsorption model of TiCl_4 and 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane on (110) surface;
(B) Coadsorption model of TiCl_4 , 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane and AlEt_2Cl on (110) surface

在无含给电子体以及有苯甲酸乙酯或二醚类给电子体存在时都相对快速,但是当有邻苯二甲酸酯存在时,由于烷基转移受到了空间位阻而变得非常缓慢。这一结果解释了以邻苯二甲酸酯为内给电子体的催化剂在聚合初期出现诱导期的现象。邻苯二甲酸酯对 TiCl_4 的烷基化产生位阻影响是由于其一个酯基能吸附在邻近 TiCl_4 的 Mg 上。对于目前聚丙烯生产常用的 $\text{MgCl}_2/\text{DIBP}/\text{TiCl}_4$ -烷基铝/硅氧烷类催化体系,由于聚合反应时催化剂上吸附的邻苯二甲酸酯会被快速地置换成硅氧烷,硅氧烷外给电子体对活性中心立体选择性的影响应该占据主导地位。

4 基于活性中心数测定和聚合反应动力学的机理研究

通过测定给电子体对催化体系活性中心数(活性中心占钛的摩尔比)的影响,可以获得给电子体作用的直接证据,为阐明其作用机理发挥关键作用。M. Terano 等^[43]运用停流技术(Stopped-flow)研究了内、外给电子体对丙烯聚合动力学的影响。用 Stopped-Flow 装置[见图 8(a)]进行极短时间($<0.2\text{s}$)的丙烯聚合,期间发生的极少量链转移和链终止可以忽略,因此可以由聚合物产量和分子量数据计算得到聚合初期的活性中心数。对聚丙烯产物的升温淋洗分级曲线及分子量分布曲线进行分峰处理,分别得到立构选择性不同的三种活性中心的浓度随聚合时间变化的规律。他们发现,用不含内给电子体的 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 催化剂进行丙烯聚合时,随着聚合时间延长,高立构选择性的活性中心(a)和中等选择性活性中心(b)的数量基本不变,而非立构选择性活性中心(c)的数量迅速降低[见图 8(b)]。加入外给电子体苯甲酸乙酯(ED)之后,三种活性中心数都减少,但是非立构选择性中心(c)减少的幅度最大[见图 8(c)]。当催化体系改成 $\text{TiCl}_4/\text{PPDMP}/\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3/\text{EB}$ (PPDMP=2-丙基-2-戊基-1,3-二甲氧基丙烷)时,发现 a、b 两类活性中心的比例并未明显改变,但是非定向性的 c 类活性中心数明显减少,且其数量不随聚合时间而变[见图 8(d)]。这些结果表明,给电子体主要影响非定向性的活性中心,对具有立构选择性的活性中心影响较小。

本文作者课题组^[44]建立了以噻吩-2-甲酰氯(TPCC)为淬灭-标记试剂的活性中心浓度测定方法,为研究常规反应时长(0~60min)的烯炔聚合过程中活性中心数的变化创造了条件。采用该方法研究了外给电子体加入量对 $\text{TiCl}_4/\text{ID}/\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3$ 催化丙烯聚合体系的三类活性中心(生成高等规聚丙烯 *i*PP、低等规聚丙烯 *mi*PP 和无规聚丙烯 α PP 的中心)的影响^[45],结果如图 9 所示。三类活性中心的数量都随着外给电子体环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMDMS)加入量增大而降低,但 $[\text{C}^*]/[\text{Ti}]$ 降低的幅度随 Si/Ti 摩尔比增大而减小, $[\text{C}^*]/[\text{Ti}]$ 在高 Si/Ti 比时趋近于平衡值。为解释此现象,提出了 De 吸附在活性中心的空配位点(造成失活)与吸附在活性中心附近的 Mg 上(保持活性并改变立构选择性)之间存在可逆的动态平衡(见式 1),其中 $\text{De}\cdot\text{C}_1^*$ 是外给电子体占据活性中心的空位使之失活的状态, $\text{De}\cdot\text{C}_2^*$ 是外给电子体配位在活性中心邻近部位的状态。根据这一对竞争的平衡式推导出 $[\text{C}^*]_0$ (Si/Ti=0 时的活性中心浓度)、 $[\text{C}^*]_{\infty}$ (Si/Ti 大于 10 时的平衡活性中心浓度)与给电子体浓度 $[\text{De}]$ 之间的定量关系(2)。用该式拟合实验得到的 $[\text{C}^*] \sim [\text{De}]$ 数值[见图 9(a)的实线]可确定给电子体配位在活性中心上的平衡常

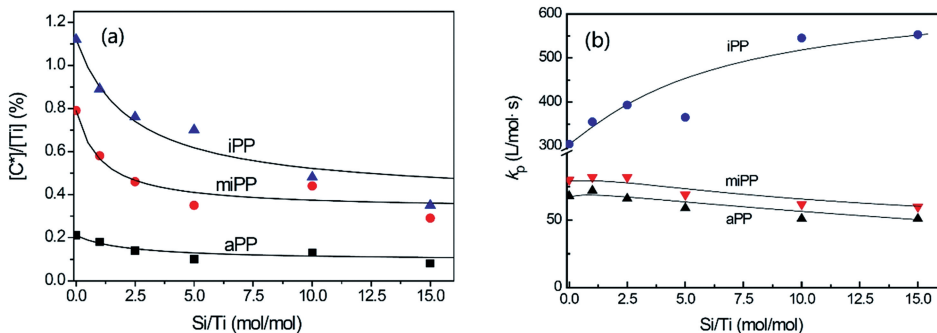


图 9 (a) CHMDMS 对三类活性中心数的影响; (b) CHMDMS 对三类活性中心表观链增长速率常数的影响
Figure 9 (a) Influence of CHMDMS on the number of three groups of active centers;
(b) Influence of CHMDMS on chain propagation rate constants of three groups of active centers

心数仅为 $MgCl_2/TiCl_4$ 的 35%，但是其生成等规聚丙烯(C7-ins 级分)的活性中心比例小幅度增大，低、中、高立体定向性的三类活性中心的链增长速率常数也仅有小幅度变动。在 $MgCl_2/TiCl_4$ 催化丙烯聚合体系加入外给电子体时，总的活性中心数降低了 63%，高定向性中心的比例小幅度增大，同时其链增长速率常数显著增大。当向 $MgCl_2/ID/TiCl_4$ 体系添加外给电子体时，总的活性中心数并未降低，高定向性中心的比例和链增长速率常数均显著增大，同时两类低定向性中心(生成沸腾庚烷可溶物 C7-sol 和室温可溶物 C8-sol)的链增长速率常数显著降低。因此，邻苯二甲酸酯类 ID 的作用主要是减少不会被外给电子体灭活的低定向性中心的数量，其本身不能通过吸附在活性中心旁来提高其定向能力，原因可能是这类内给电子体在聚合体系中容易与烷基铝络合而从载体表面解吸附。在聚合时添加吸附能力更强且不

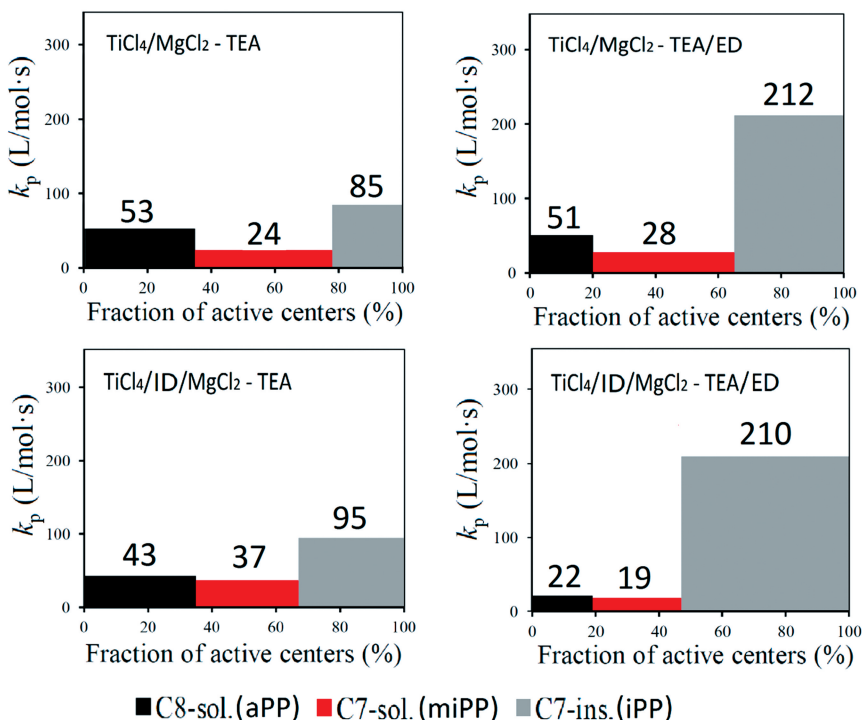


图 10 三类活性中心在全部中心中所占比例及其丙烯聚合链增长速率常数(三乙基铝为助催化剂)
Figure 10 Fractions of three groups of active centers and their chain propagation rate constants for propylene polymerization (triethylaluminum was used as cocatalyst)

易与烷基铝反应的硅氧烷外给电子体可以弥补酯类给电子体的缺陷,其通过与 $AlEt_2Cl$ 共吸附在活性中心旁来提高其定向能力。由活性中心分布的变化判断,添加外给电子体使得 $MgCl_2/ID/TiCl_4$ 催化剂的一部分立构选择性较弱的活性中心转变成了高定向能力的活性中心。

进一步利用模型催化剂对比了载钛量极低的 Cat-1 ($Ti = 0.1\%$, wt) 和常规载钛量的 Cat-2 ($Ti = 1.0\%$, wt) 两种 $MgCl_2/TiCl_4$ 催化剂,研究了外给电子体(二环戊基二甲氧基硅烷, De)对丙烯聚合体系活性中心分布的影响^[48]。如图 11(a)所示,在加入 De 之后,两种催化剂的活性均随 $[De]/[Ti]$ 增大而下降,但是 Cat-1 的活性在 $[De]/[Ti] = 5 \sim 10$ 区间仍在降低,而 Cat-2 的活性在此区间已达到稳定。随着 $[De]/[Ti]$ 增大,两种催化剂的聚丙烯产物等规度(C7-ins 级分含量)逐渐提高,但是 Cat-2 对于 De 的加入更加敏感,在 $[De]/[Ti] \geq 1$ 时其 C7-ins 含量即可达最高值,而 Cat-1 的 C7-ins 含量在 $[De]/[Ti] \geq 5$ 时才达到最高值。对此现象提出了如图 11(d)所示的机理模型。按照 Busico 等^[38]提出的给电子体与 $AlEt_2Cl$ 协同吸附提高(110)面单钛活性中心立构选择性的机理, Ti 含量极低 Cat-1 由于相邻的 Ti 中心之间距离较远,吸附在其附近 Mg 上的 De 之间空隙较大(如图 11(d)中箭头所示),很容易受到 $AlEt_3$ 或 $AlEt_2Cl$ 的进攻而导致 De 解吸附,进而导致失去 De 保护的 $AlEt_2Cl$ 从 $MgCl_2$ 表面解吸附,降低 Ti 中心的立构选择性。只有当 De 浓度较高时,其对表面 $AlEt_2Cl$ 的保护作用才能最大化。对于 Cat-2,由于其(110)面上 Ti 中心的空间排布较紧密,只需少量的 De 就可以有效地稳定 $AlEt_2Cl$ 的吸附。这一研究结果从一个侧面验证了给电子体与 $AlEt_2Cl$ 协同吸附提高活性中心立构选择性的机理模型。

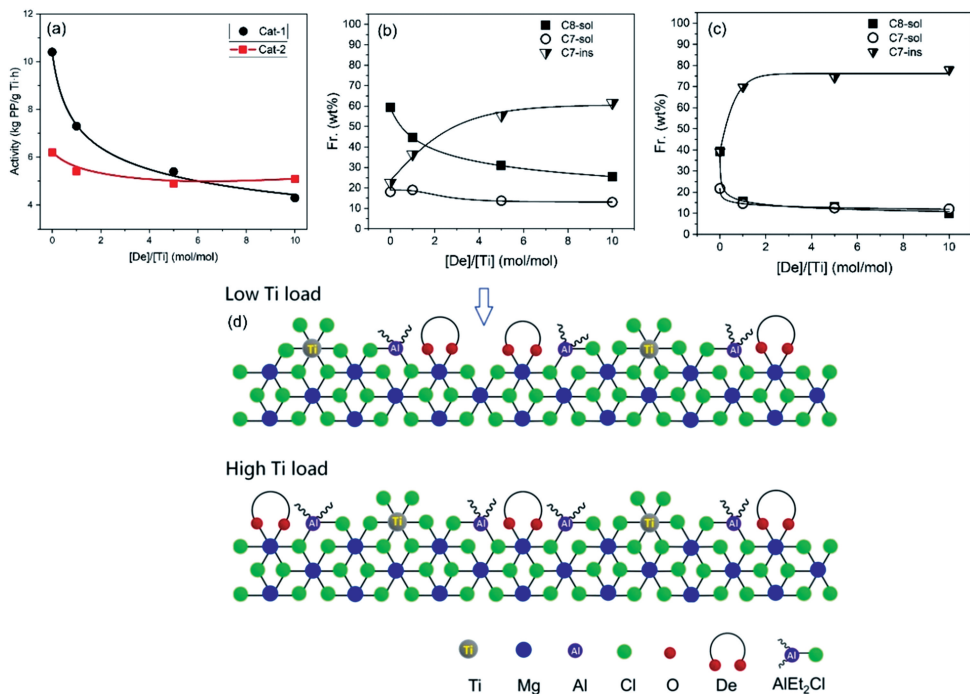


图 11 (a) 外给电子体浓度对聚合活性的影响; (b) 外给电子体浓度对 Cat-1 级分分布的影响; (c) 外给电子体对 Cat-2 级分分布的影响; (d) 外给电子体和烷基铝在 (110) 晶面的吸附模型

Figure 11 (a) Influence of De on activity of the PP; (b) Influence of De on fraction distribution of the PP produced by Cat-1; (c) Influence of De on fraction distribution of the PP produced by Cat-2; (d) Coordination of De and Al-alkyl species on (110) surface of $MgCl_2$

由以上介绍的研究进展,我们可以总结出目前较为明确或已有共识的关于给电子体作用机理的认识:

(1) 在催化剂的制备过程中加入的酯类或醚类给电子体均会吸附在氯化镁晶体表面,改变其晶体尺

寸和结构(包括晶面类型及表面缺陷),并影响 TiCl_4 吸附在载体表面的数量及部位;

(2)在聚合反应中,烷基铝与酯类内给电子体发生配位络合,使其从催化剂上解吸附,因此酯类内给电子体不能起到提高活性中心立构选择性的作用;二醚类内给电子体不易从催化剂上解吸附,在没有外给电子体存在下即能提高活性中心的立构选择性;

(3)硅氧烷类和二醚类外给电子体均可以吸附在氯化镁(110)晶面上的单个 TiCl_4 附近,对吸附在 TiCl_4 旁的 AlEt_2Cl 产生空间屏蔽,稳定后者对 TiCl_4 提供定位基团的作用,提高活性中心的立构选择性。

5 结语

通过发展新的实验研究方法及利用精度更高的 DFT 计算技术,近十多年来国内外研究者开展的 Z-N 催化剂给电子体作用机理研究取得了显著进展,获得了关于内给电子体影响催化剂微观结构的重要证据和线索,基于实验研究和分子模拟的结果合理解释了外给电子体提高立构选择性的机理,对同时含有内、外给电子体的催化体系中二者的作用及相互联系也形成了合理的认识。这些基础研究成果为完全掌握聚丙烯催化剂的给电子体作用机理奠定了坚实基础,将对高性能 Z-N 催化剂的研发和聚丙烯生产中给电子体的优化及创新发挥重要的指导作用。该领域仍待解决的重要课题有:内给电子体调节氯化镁载体及 Z-N 催化剂结构的精确知识及量化规律,以及对给电子体结构与其作用效果间关系的准确认识。

参考文献:

- [1] Qiao J, Guo M, Wang L, Liu D, Zhang X, Yu L, Song W, Liu Y. *Polym Chem*, 2011, 2(8): 1611~1623.
- [2] Busico V. *Dalton Trans*, 2009, 41(41): 8791~8802.
- [3] Zahedi R, Afshar Taromi F, Mirjahanmardi S H, Nekoomanesh Haghighi M, Jadidi K, Jamjah R. *Adv Polym Tech*, 2018, 37(1): 144~153.
- [4] Zhou Q, Xu H, Wang A, Ma Z, Li H, Zhang L, Hu Y. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(15): 44704.
- [5] Zhou Q, Wang A, Li H, Luo Z, Zheng T, Zhang L, Hu Y. *RSC Adv*, 2016, 6(79): 75023~75031.
- [6] Zahedi R, Taromi F A, Mirjahanmardi S H, Haghighi M N, Jadidi K, Jamjah R. *Chin J Polym Sci*, 2016, 34(3): 268~279.
- [7] Zhou Q, Zheng T, Li H, Li Q, Zhang Y, Zhang L, Hu Y. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(46): 17929~17936.
- [8] Li P, Tu S, Xu T, Fu Z, Fan Z. *J Appl Polym Sci*, 2014, 132(12): 41689.
- [9] Chang H, Ren S, Dang X, Zhang L, Li H, Hu Y. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129(3): 1026~1035.
- [10] 杨渊,姚军燕,党小飞,李化毅,胡友良. *高分子学报*, 2013(4): 511~517.
- [11] Zhang J, Nan F, Yu H, Zhang S, Xia X, Huang Q, Yi J, Li H, Zhao Z. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(19): 8995~9003.
- [12] 胡友良,常贺飞,李化毅,张辽云. *石油化工*, 2013, 42(11): 1189~1196.
- [13] 胡友良,常贺飞,李化毅,张辽云. *石油化工*, 2013, 42(12): 1305~1311.
- [14] Vittoria A, Meppelder A, Friederichs N, Busico V, Cipullo R. *ACS Catal*, 2017, 7(7): 4509~4518.
- [15] Ribour D, Monteil V, Spitz R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 5461~5470.
- [16] Kissin Y V, Liu X S, Pollick D J, Brungard N L, Chang M. *J Mol Catal A: Chem*, 2008, 287(1/2): 45~52.
- [17] Singh G, Kaur S, Makwana U, Patankar R B, Gupta V K. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210: 69~76.
- [18] Mori H, Hasebe K, Terano M. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 140: 165~172.
- [19] Stukalov D V, Zakharov V A, Potapov A G, Bukatov G D. *J Catal*, 2009, 266(1): 39~49.
- [20] Brambilla L, Zerbi G, Piemontesi F, Nascetti S, Morini G. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 11475~11484.
- [21] Groppo E, Seenivasan K, Gallo E, Sommazzi A, Lamberti C, Bordiga S. *ACS Catal*, 2015, 5(9): 5586~5595.
- [22] Piovano A, D'Amore M, Thushara K S, Groppo E. *J Phys Chem C*, 2018, 122(10): 5615~5626.
- [23] Blaakmeer M, Antinucci G, Busico V, van Eck E R H, Kentgens A P M. *J Phys Chem C*, 2016, 120(11): 6063~6074.
- [24] Blaakmeer M, Antinucci G, Correa A, Busico V, van Eck E R H, Kentgens A P M. *J Phys Chem C*, 2018, 122(10): 5525~5536.
- [25] Morra E, Giamello E, van Doorslaer S, Antinucci G, D'Amore M, Busico V, Chiesa M. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(16): 4857~4860.
- [26] Noristi L, Barbe P C, Baruzzi G. *Makromol Chem*, 1991, 192: 1115~1127.

- [27] Sacchi M C, Forlini F, Tritto I, Locatelli P. *Macromolecules* 1996, 29: 3341~3345.
- [28] Redzic E, Garoff T, Mardare C C, List M, Hesser G, Mayrhofer L, Hassel A W, Paulik C. *Iran Polym J*, 2016, 25: 321~337.
- [29] Cheruvathur A V, Langner E H G, Niemantsverdriet J W, Thüne P C. *Langmuir*, 2012, 28: 2643~2651.
- [30] Andoni A, Chadwick J C, Niemantsverdriet H J W, Thüne P C. *J Catal*, 2008, 257: 81~86.
- [31] Credendino R, Liguori D, Fan Z, Morini G, Cavallo L. *ACS Catal*, 2015, 5: 5431~5435.
- [32] Correa A, Piemontesi F, Morini G, Cavallo L. *Macromolecules*, 2007, 40(25): 9181~9189.
- [33] Capone F, Rongo L, D'Amore M, Budzelaar PHM, Busico V. *J Phys Chem C*, 2013, 117(46): 24345~24353.
- [34] Credendino R, Liguori D, Morini G, Cavallo L. *J Phys Chem C*, 2014, 118(15): 8050~8058.
- [35] Credendino R, Pater J T M, Liguori D, Morini G, Cavallo L. *J Phys Chem C*, 2012, 116(43): 22980~22986.
- [36] Kuklin M S, Bazhenov A S, Denifl P, Leinonen T, Linnolahti M, Pakkanen T A. *Surf Sci*, 2015, 635: 5~10.
- [37] Taniike T, Terano M. *J Catal*, 2012, 293: 39~50.
- [38] Vittoria A, Meppelder A, Friederichs N, Busico V, Cipullo R. *ACS Catal*, 2017, 7(7): 4509~4518.
- [39] Potapov A G, Terskikh V V, Bukatov G D, Zakharov V A. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, 158: 457~460.
- [40] Hu J, Han B, Shen X R, Fu Z S, Fan Z Q. *Chinese J Polym Sci*, 2013, 31(4): 583~590.
- [41] Corradini P, Busico V, Cavallo L, Guerra G, Vacatello M, Venditto V. *J Mol Catal*, 1992, 74: 433~442.
- [42] Jugal Kumawat V K G, Vanka K. *ChemCatChem*, 2016, 8(10): 1809~1818.
- [43] Wang Q, Murayama N, Liu B, Terano M. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206(9): 961~966.
- [44] Shen X, Hu J, Fu Z, Lou J, Fan Z. *Catal Commun*, 2013, 30: 66~69.
- [45] Shen X, Fu Z, Hu J, Wang Q, Fan Z. *J Phys Chem C*, 2013, 117(29): 15174~15182.
- [46] Fan Z, Zhang L, Xia S, Fu Z. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, 351: 93~99.
- [47] Weng Y, Jiang B, Fu Z, Fan Z. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135(32): 46605.
- [48] Jiang B, He F, Yang P, Zhang Z, Weng Y, Cheng Z, Fu Z, Fan Z. *Catal Commun*, 2019, 121: 38~42.

Research Progress in Mechanistic Studies on Electron Donor Effects of Polypropylene Catalysts

JIANG Bai-yu, FU Zhi-sheng, FAN Zhi-qiang*

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Electron donors are key components of $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalyst that enhance stereoselectivity of α -olefin polymerization. This article introduced recent progresses in mechanistic studies on the effects of internal and external electron donors in $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalyst for propylene polymerization, especially typical research cases and achievements based on spectroscopic analysis, model catalyst studies, molecular modeling and kinetic studies. It shows that remarkable progresses have been made in this research field in the last 1—2 decades, which have formed a solid foundation for completely disclose the mechanism of electron donor effects in polypropylene catalysts in the future, and will greatly promote the research and development of Z-N catalysts for polypropylene.

Key words: Ziegler-Natta catalyst; Propylene polymerization; Electron donor; Mechanism