

# 高分子与工业

## 聚烯烃催化剂的发展及我们的对策

朱博超<sup>1</sup>, 黄强<sup>2</sup>, 焦宁宁<sup>\*3</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 2. 中国石油化工与销售分公司, 北京 100724; 3. 中国石油兰州石化公司石化研究院, 兰州 730060)

摘要: 评述了聚烯烃催化剂的几个重要发展阶段, 讨论了 Ziegler-Natta 催化剂、茂金属催化剂及非茂有机金属催化剂的组成及特性, 提出了我国在聚烯烃催化剂开发方面的对策。

关键词: Ziegler-Natta 催化剂; 茂金属催化剂; 非茂催化剂; 聚烯烃

聚烯烃工业的发展是一个国家石化工业发展的重要标志, 90 年代以来, 世界聚烯烃生产能力大幅度增长, 世界市场面临着供大于求的形势, 在这种情况下, 只有加大技术开发力度, 掌握和采用先进技术, 才能降低成本, 提高产品附加值和市场竞争力。聚烯烃技术的关键在于催化剂, 聚烯烃树脂性能的改进与聚烯烃催化剂的开发有着极为密切的关系。所以研究和总结聚烯烃催化剂的发展历程对制定我国在聚烯烃工业中的中、长期战略目标具有十分重要的意义。

在各种聚烯烃催化剂中, 目前使用最广泛的仍是齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 催化剂, 它自 50 年代问世以来, 经过各国共同开发研究, 经历了由第一代至第四代的发展, 催化性能不断提高, 推动了聚烯烃工业的迅猛发展, 生产规模的不断扩大及高性能聚烯烃树脂 (如高等规聚丙烯) 的合成均可归因于齐格勒-纳塔催化剂的成熟和发展。目前对这类催化剂的研究和开发工作主要集中在高活性和高度立体定向催化剂的研制上。

1976 年德国汉堡大学的 Kaminsky 教授偶然发现向  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ /三甲基铝 (TMA) 体系中加入少量水, 催化剂活性会明显增大, 后来对产生这一现象的原因进行了深入研究, 结果发现, 少量水的引入使 TMA 变成了甲基铝氧烷 (MAO), 由此揭开了烯烃聚合催化剂又一个新的篇章。茂金属催化剂由于具有理想的单活性中心, 通过变换其配位基团又可以改变活性中心的电负性和空间环境, 从而能精密地控制分子量、分子量分布、共聚单体含量和在主链上的分布及结晶构造。因而茂金属催化剂在聚合物品种的开发上显示出了明显的优势, 用齐格勒-纳塔催化剂很难实现的聚烯烃树脂的功能化在茂金属催化剂作用下则很快得到了解决。正是由于茂金属聚烯烃所具备的优异性能, 才使得茂金属催化剂自 80 年代中期逐步成为聚烯烃工业中的研究热点, 世界各大聚烯烃生产厂家都纷纷投入到茂金属催化剂技术开发和应用大潮之中, 相继在不同品种上达到了商业化规模。

随着茂金属催化剂的开发应用, 90 年代中后期, 在聚烯烃领域里又出现了非茂有机金属烯烃聚合催化剂, 它与茂金属催化剂和齐格勒-纳塔催化剂的不同之处在于其主催化剂的中心原子不光

作者简介: 朱博超 (1963—), 男, 高级工程师, 博士生, 主要从事聚烯烃催化剂的研究和开发工作, 已发表论文多篇;

\* 通讯联系人。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

是第四副族元素,而是包括了几乎所有过渡金属元素,尤其是第八副族元素(如铁、钴、镍、钨等)。这类催化剂也是单活性中心均相催化剂,因此可以按照预定的目的极精确地控制聚合物的链结构。近几年来,非茂型催化剂的研究十分活跃,尽管目前还没有工业化应用,但对试验样品的分析和表征表明,这类催化剂所得的聚烯烃产品性能优良,而且成本也较低。

1 齐格勒-纳塔催化剂

1.1 国外齐格勒-纳塔催化剂的发展状况

1.1.1 聚乙烯用催化剂 聚乙烯的基本品种可分为线性低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)。

生产 LDPE 的工艺,主要是采用高压釜式法和高压管式法,使用有机过氧化物为引发剂,进行自由基聚合;生产 LLDPE 和 HDPE 的工艺主要有气相法、溶液法、淤浆法。对于气相法工艺,目前普遍使用美国 UCC 公司的 Unipol 工艺及英国 BP 公司的 BP 气相法;采用溶液法聚合工艺的公司以美国 DOW 公司、荷兰 DSM 公司以及加拿大杜邦公司为代表;而淤浆法又分为搅拌釜淤浆法和环管反应器淤浆法,搅拌釜淤浆法工业化较早,发展比较成熟,很多公司都拥有这种工艺,目前世界上的 HDPE 大部分是用此工艺生产出来的,而采用环管反应器的主要是 Phillips 公司,可用于 LLDPE、HDPE 等的生产。表 1 归纳出世界上一些著名石化公司 PE 催化剂概况。

表 1 世界主要石化公司 PE 催化剂概况

| 公司名称     | 催化剂组成及制备                                                                                                                             | 催化剂或产品特征                                                        | 工艺类型                  |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Phillips | 早期采用 CrO <sub>3</sub> 催化剂,现在已向钛系催化剂过渡,例:有机镁氯化物加入到烷基卤化物和烷基铝化合物中,再加入 TiCl <sub>4</sub> ,助催化剂为 AlEt <sub>3</sub>                        | 300~600kgPE/gTi                                                 | 环形反应器                 |
| Du Pont  | 催化剂为 TiCl <sub>4</sub> +VOCl <sub>3</sub> 掺合物,助催化剂为 Al( <i>i</i> Bu) <sub>3</sub> +AlEt <sub>3</sub>                                 | MI: 0.2~100g/10min; ρ: 0.915~0.965g/cm <sup>3</sup> ; 分子量分布窄    | 溶液,中压                 |
| Dow      | ( <i>n</i> Bu) <sub>2</sub> Mg, AlEt <sub>3</sub> 配合物溶于 IsoparE 溶剂,再与 Et <sub>2</sub> AlCl 反应,向反应物加入四异丙基钛酸酯,制得固体催化剂                  | MI: 2.5~12g/10min; 催化效率 172kgPE/gTi·h; 分子量分布窄                   | 溶液,低压 (98.1kPa)       |
| UCC      | 用铬茂和四异丙基钛酸酯浸渍干燥的 SiO <sub>2</sub> ,干燥后用 0.3%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 处理,然后在 300~800℃活化                       | ρ: 0.920g/cm <sup>3</sup> ; 催化效率: 4900kgPE/gCr                  | 气相流化床 (84℃, 1.96MPa)  |
| UCC      | TiCl <sub>4</sub> 和 MgCl <sub>2</sub> 在 THF 中混合,将此催化剂混合物负载于经 AlEt <sub>3</sub> 处理的 SiO <sub>2</sub> 上,在附加的 AlEt <sub>3</sub> 存在下进行聚合 | ρ: 0.917~0.935g/cm <sup>3</sup> ; 催化效率: 500kgPE/gTi             | 气相流化床 (85℃, 1.96MPa)  |
| 三井       | TiCl <sub>4</sub> 和 MgCl <sub>2</sub> 球磨,在 130℃用 TiCl <sub>4</sub> 处理 2h,此固体催化剂与 AlEt <sub>3</sub> 一起使用                              | 催化效率: 573kgPE/gTi                                               | 浆液,己烷 (80℃, 0.785MPa) |
| BP       | MgCl <sub>2</sub> /二异戊醚/Et <sub>2</sub> AlCl/Cl <sub>2</sub> Ti(OPr) <sub>2</sub> /三正辛基铝                                             | MI: 1.5~6g/10min; ρ: 0.910g/cm <sup>3</sup> ; 催化效率: 100kgPE/gTi | 气相流化床                 |

1.1.2 聚丙烯用催化剂 表 2 归纳出世界上一些著名石化公司 PP 催化剂概况。

表 2 世界主要石化公司 PP 催化剂概况

| 公司名称      | 催化剂组成及制备                                                                                                                                   | 催化剂或产品特征                                     | 工艺类型                  |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|
| BASF      | 用氯化苯甲酰处理 $\text{TiCl}_4$ , 然后与乙氧基镁一起加热, 并与 $\text{AlEt}_3$ 和对茴香酸乙酯一起使用                                                                     | 高产率, 聚合物等规指数: 97%~99%                        | 气相                    |
| Phillips  | 研磨 $\text{MgCl}_2$ 或 $\text{MnCl}_2$ 与一种添加剂(如亚磷酸酯、硅烷醇、酚、酮等)而制成载体, 然后用 $\text{TiCl}_4$ 处理 并与 $\text{AlEt}_3$ 和对茴香酸乙酯一起使用                    | 催化效率: 700 kgPP/gTi·h (70℃/1.0h); 等规指数: 93.7% | 液体丙烯浆液法               |
| 三井        | 无水 $\text{MgCl}_2$ 与庚烷、2-乙基己醇在 120℃下加热, 然后在 120℃用苯甲酸乙酯处理, 0℃下用 $\text{TiCl}_4$ 处理。此催化剂与助催化剂三正辛基铝、 $\text{Et}_2\text{AlCl}$ 的混合物、对二甲苯一起用于聚合 | 催化效率: 428 kgPP/gTi·h; 等规指数: 98.4%            | 浆液, 己烷 (70℃, 0.68MPa) |
| UCC/Shell | 苯甲酸乙酯与 $\text{MgCl}_2$ 先混合, 然后与 $\text{TiCl}_4$ 共研磨, 异辛烷洗去副产物后, 用 $\text{CCl}_4$ 处理, 洗涤, 然后用更多的 $\text{TiCl}_4$ 处理, 再洗涤以改进其性能              | 催化效率: 500kgPP/gTi·h; 等规指数: 94.6%             | 气相流化床                 |

1.2 国内齐格勒-纳塔催化剂的发展状况

国内对齐格勒-纳塔催化剂用于乙烯聚合的研究主要集中在对气相工艺和淤浆工艺所需催化剂的研究上, 研究单位有北京化工研究院、中科院化学所、中山大学高分子研究所、厦门大学化学系等。

国内 70 年代初开始研究聚丙烯催化剂, 其中最有成效的是北京化工研究院等单位研制的络合 I 型和络合 II 型催化剂。络合 II 型催化剂已在国内间歇液相本体法聚丙烯装置上普遍使用。该催化剂活性较高(40~50kgPP/gTi), 定向能力也较高(等规指数可达 97%)。但络合 II 型催化剂仍然属于第二代催代剂。

国内从 70 年代末开始研究第三代聚丙烯高效催化剂。到目前为止, 比较有成效的是北京化工研究院研制的 N 型催化剂、中科院化学所研制的 CS-1 型催化剂以及中山大学研制的 STP 型催化剂, 这几种催化剂均进行了成功的工业应用试验, 现已应用于部分聚丙烯装置上, 它们的性能对比见表 3<sup>[1]</sup>。

2 茂金属催化剂的特点及其应用

综上所述, 我们可以看出, 茂金属催化剂与传统的齐格勒-纳塔催化剂相比有以下 4 个特点<sup>[2]</sup>: (1)具有单一催化活性中心, 这也是茂金属催化剂和传统齐格勒-纳塔催化剂的主要区别也是最根本的区别。齐格勒-纳塔催化剂有许多活性中心, 但其中只有一部分活性中心有立体选择性, 因此得到的聚合物支链多, 分子量分布宽。而茂金属催化剂具有单一活性中心, 且 100%的活性中心都有活性, 每一个活性中心生成的分子链长度和共聚单体含量几乎相同, 因而能精确地控制分子量、分子量分布、共聚单体含量和在主链上的分布及结晶构造等。单活性中心催化剂给聚合物带来三个主要特性: 一是所得聚合物分子量分布较为均一, 分布指数 MWD 等于 2 左右, 而常规催化剂则高达 5 左右; 特性之二是共聚物中共聚单体分布均匀, 这可提高共聚单体的利用率, 仅在反应器中保持较低共聚单体浓度时, 聚合物仍能达到原有性能, 从而可节省共聚单体的用量, 这是传统的齐格勒-纳塔催化剂所不能做到的; 特性之三是所得聚合物分子量分布窄, 从而赋予聚合物以较低的结晶度, 较高的强度及优良的透明性, 但也同时给树脂的加工性带来了不利的影响; (2)能催化烯烃聚合生成间规聚合物, 这在以往是无法实现的。这些间规聚合物大都具有独特的力学和物理性能;

(3)几乎能使所有含乙烯基的单体包括极性单体参与聚合及共聚; (4)茂金属聚合物常含有较多的末端乙烯基, 这对实现产品的官能化, 改进树脂的湿润性、可镀性、可涂饰性、粘着性和相溶性提供了十分便利的条件。

表 3 N 型、CS-1 型、STP 型、络合 II 型催化剂性能对比

| 催化剂种类 |                                                                             | N 型               | CS-1 型            | STP 型                          | 络合 II 型              |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------|
| 催化体系  | 主催化剂                                                                        | N                 | CS-1              | STP                            | TiCl <sub>3</sub>    |
|       | 助催化剂                                                                        | AlEt <sub>3</sub> | AlEt <sub>3</sub> | Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> | AlEt <sub>2</sub> Cl |
|       | 第三组分                                                                        | DDS               | DDS               | MB                             |                      |
| 工艺条件  | 温度(℃)                                                                       | 80                | 70—80             | 80—90                          | 75—78                |
|       | 时间(h)                                                                       | 2.5—3.0           | 3.5—4.0           | 2—4                            | 4—6                  |
| 原料要求  | C <sub>3</sub> = (%)                                                        | 99                | 99                | 99                             | 97                   |
|       | H <sub>2</sub> O(10 <sup>-6</sup> )                                         | 2                 | 10                | 20                             | 20                   |
|       | S(10 <sup>-6</sup> )                                                        | 1                 | 2                 | 5                              | 5                    |
|       | COS(10 <sup>-6</sup> )                                                      | 0.1               |                   |                                |                      |
|       | O <sub>2</sub> (10 <sup>-6</sup> )                                          | 2                 | 10                | 10                             | 10                   |
|       | CO(10 <sup>-6</sup> )                                                       | 0.2               | 5                 | 5                              | 10                   |
|       | CO <sub>2</sub> (10 <sup>-6</sup> )                                         | 5                 | 10                | 20                             | 10                   |
|       | C <sub>3</sub> <sup>≡</sup> C <sub>2</sub> <sup>≡</sup> (10 <sup>-6</sup> ) | 2                 | 5                 | 10                             | 5                    |
|       | C <sub>3</sub> =, C <sub>4</sub> = (10 <sup>-6</sup> )                      | 2                 | 5                 | 10                             | 5                    |
| 催化剂   | 万 gPP/gcat                                                                  | 3~4               | 2.5~3.5           |                                | 1.2~1.5              |
|       | 万 gPP/gTi                                                                   | 150~200           | 100~200           | 10~18                          | 4~5                  |
| PP 质量 | 等规度(%)                                                                      | 98                | 98                | 90~96                          | 96                   |
|       | MFR(g/10min)                                                                | 可调                | 可调                |                                |                      |
|       | 表观密度(g/cm <sup>3</sup> )                                                    | > 0.45            | > 0.45            |                                | > 0.45               |
|       | Ti(10 <sup>-6</sup> )                                                       | < 1               | < 2               | 20~40                          | 20~40                |
|       | Cl(10 <sup>-6</sup> )                                                       | 15~20             | 20~30             | 200~300                        | 200~300              |
|       | 灰分(10 <sup>-6</sup> )                                                       | 90~130            | 150~250           | 200~400                        | 200~400              |
|       | 挥发份(%)                                                                      | < 0.3             | < 0.3             | < 0.3                          | < 0.3                |
|       | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>                                              | 4~5               | 4~5               |                                | 6~8                  |

C<sub>3</sub><sup>≡</sup> 为丙烯; C<sub>3</sub><sup>≡</sup> 为丙炔; C<sub>2</sub><sup>≡</sup> 为乙炔; C<sub>4</sub><sup>≡</sup> 为丁二烯; C<sub>3</sub><sup>≡</sup> 为丙烯。

上述特点使得茂金属催化剂成为设计制造各种均聚物和共聚物的一种多变手段。因此它的应用范围十分广阔, 可应用于 HDPE、LDPE、LLDPE、超低密度聚乙烯(ULDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)、乙丙橡胶、乙烯与环烯烃共聚物、全同立构、间同立构和半等规聚丙烯、间规聚苯乙烯等的烯烃聚合的各种领域。

目前, 世界上许多有实力的聚烯烃生产厂家都在加速开发茂金属催化剂技术并使之工业化。其中 Exxon、三井石化、Dow 公司是申请专利最多的公司。从 1991 年起, 在改进的已有聚烯烃工业装置上生产茂金属聚烯烃树脂的工业化技术不断涌现。Exxon 将其 Exxpol 茂金属催化剂技术与三井石化的高压法工艺技术相结合, 在一套 15kt/a 的生产装置上生产多种牌号茂金属聚乙烯, 称之为 Exact 树脂, 该树脂分子量分布窄, 共聚单体组成分布均匀, 薄膜强度、热封性、己烷萃取率都比一般

的聚乙烯树脂有大幅度的改进。1993年, DOW 公司首先成功地使用限定几何构型茂金属催化剂在溶液法装置上生产 LLDPE 和 HDPE, 称之为 Insite 树脂。另外, 三井石化、BASF、Fina、Nova、Phillips 等大公司相继开发了自己的茂金属聚乙烯树脂。

我国也有十几家单位不同程度地介入了茂金属催化剂的研究领域, 如中石化北京石油化工科学研究院、北京化工研究院、兰州石化公司研究院、中科院化学所、中山大学、浙江大学等, 研究的方向主要集中在茂金属聚乙烯、聚丙烯、茂金属间规聚苯乙烯等领域, 已有单位开始了中试研究, 但目前尚未实现工业化应用。

### 3 非茂有机金属烯烃聚合催化剂

尽管茂金属催化剂已发展了十几年, 但仍然留下一个问题, 就是环戊二烯基团是不是形成单催化活性中心的必要条件。要回答这个问题, 先要了解环戊二烯基团在整个催化过程中所起的作用: (1)控制催化活性中心的立体性和电负性; (2)防止形成会加宽聚合物分子量分布的第二个活性中心。了解环戊二烯基团作用后, 就会发现其实许多有机基团都能起到这个作用, 由此便衍生出非茂有机金属烯烃聚合催化体系。

其实非茂类烯烃聚合催化剂不是现在才有, 早在 50 年代初期人们曾将一些烷基钛(或锆)配合物, 如  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  在烷基铝助催化剂下使烯烃聚合。但相对于 Ziegler-Natta 催化剂其催化活性太低。因此对其研究较少。随着 MAO 高效助催化剂的发现及近年来烯烃均相聚合催化剂的不断发展<sup>[3]</sup>, 人们逐渐开始对非茂有机金属配合物用于烯烃聚合进行了研究。

#### 3.1 非茂有机金属烯烃聚合催化剂的定义

非茂有机金属烯烃聚合催化剂是指不含有环戊二烯基团, 配位原子为氧、氮、硫和碳, 金属中心包括所有过渡金属元素和部分主族金属元素的有机金属配合物, 且能催化烯烃聚合。

非茂有机金属配合物要成为具有良好的烯烃聚合催化剂应具备以下条件: (1)中心离子应有较强的亲电性, 且具有顺式二烷基或二卤素金属中心结构, 使之容易进行烯烃插入和  $\sigma$ -键转移; (2)金属易烷基化, 使之有利于阳离子的生成; (3)形成的配合物具有限定的几何构型, 立体选择性, 电负性及手性可调节性; (4)形成的  $\text{M}-\text{C}$  键容易极化。

#### 3.2 非茂有机金属烯烃聚合催化剂的分类

##### 3.2.1 中心原子为钛、锆的配合物

3.2.1.1 聚二酚为配体的配合物 Kakugo 等<sup>[4]</sup>用  $\text{TiCl}_4$  与等量的 2, 2'-硫代二(6-叔丁基-4-甲基酚)(TBP)在乙醚中反应, 得到第一个高活性非茂类烯烃聚合催化剂,  $(\text{TBP})\text{TiCl}_2$  所得聚烯烃具有超高分子量。

又有人进一步发现联二酚-锆的配合物对烯烃聚合几乎没有催化活性<sup>[9]</sup>。在考查不同取代基存在下对烯烃聚合的影响时发现只有硫桥基的联二酚-钛配合物(图 1)具有高的催化活性, 而其它桥基或非桥联的联二酚则显示出较低的催化活性。该类催化体系对长链烯烃及二烯烃的聚合也有很好的催化活性。

3.2.1.2  $\text{Ti}$ - $\beta$ -二酮配合物的制备 许学翔等<sup>[9]</sup>用  $\text{TiCl}_4$  与不同摩尔比的 $\beta$ -二酮衍生物在乙醚中反应, 得到产率高达 98%的 $\beta$ -二酮-钛配合物(图 2)。此类催化剂在 MAO 助催化下对苯乙烯

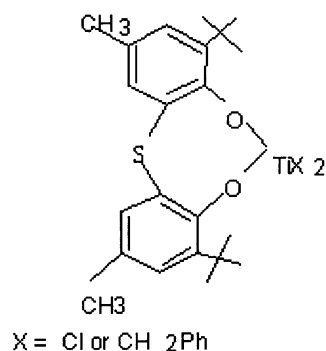
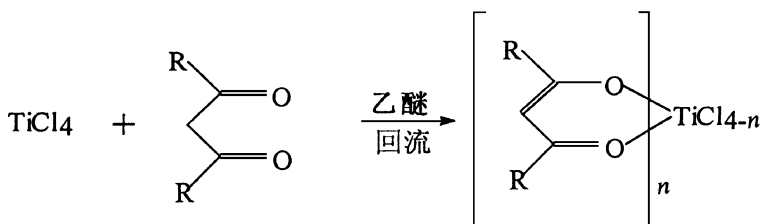


图 1 联二酚类配合物  $(\text{TBP})\text{TiX}_2$

间规聚合显示出良好的催化活性, 所得聚合物的间规度达 95% 以上。其催化性能已达到单茂钛 ( $C_pTiCl_3$ ) 的水平。



R 为  $CH_3$ , Ph;  $n = 1 \sim 4$

图 2  $\beta$ -二酮类钛配合物

$\beta$ -二酮-锆配合物的合成也可用此方法, 但产率只有 30% 左右。

3.2.1.3 与二胺配位的 (Ti, Zr) 烯烃聚合催化剂 加拿大的 McConville 等<sup>[7]</sup> 用  $TiCl_4$  与三甲基硅烷取代的二胺在二甲苯中反应获得高产率的二胺-Ti 烯烃聚合催化剂 (图 3)。二胺氮上的不同取代基对催化效应有很大的影响, 由于芳基取代基是垂直于  $N-Ti-N$  平面的, 对 Ti 原子起到一定的保护作用, 因此具有较好的催化活性。

二胺-钛配合物对烯烃有着很好的催化活性, 尤其对长链  $\alpha$ -烯烃, 其活性达  $490 kg / (mol Ti \cdot h)$ , 并且在室温下就呈现活性聚合的特性。

但二胺-锆配合物对烯烃聚合的催化活性较钛的配合物要低, 如对 1-己烯只有  $50 kg / (mol Zr \cdot h)$  的活性, 而且在 MAO 助催化下呈现多活性中心的特性, 所得聚合物既有高聚物也有低聚物, 分子量分布很宽。

3.2.2 中心原子为后过渡金属的配合物 最近几年非茂有机金属烯烃聚合催化剂的研究已从金属中心为前过渡金属 (第四副族) 转移到后过渡金属如镍 (II), 钯 (II), 铁 (II), 钴 (II) 和钇 (II) 等 (如图 4)。相对前过渡金属而言, 后过渡金属具有较低的亲氧性, 易与一些含有官能团的有机化合物配位, 如含氮、磷元素的有机化合物。

在早期, 后过渡金属催化剂主要用于烯烃的二聚或齐聚, 如采用 SHOP 法来制备长链线性  $\alpha$ -烯烃。直至 1995 年 Brookhart 等<sup>[8]</sup> 发现含有大体积的  $\alpha$ -二亚胺的镍、钯的配合物对烯烃聚合具有良好的催化作用, 才使得后过渡金属催化剂得到重视。

图 5 为吡啶二亚胺铁系催化剂的结构, 该催化剂是一种很好的乙烯齐聚催化剂。

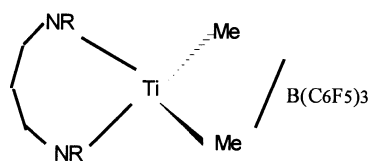


图 3 二胺类-钛配合物

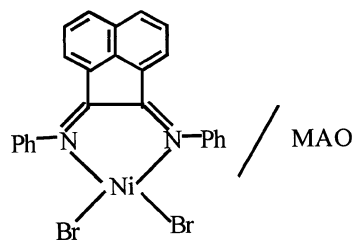
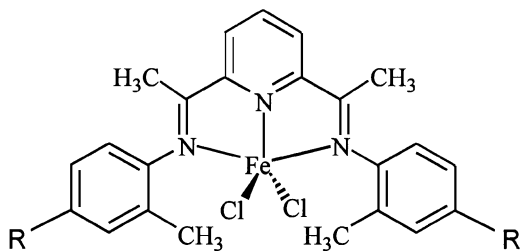


图 4 二亚胺类配合物



1a R = H

1b R =  $OCH_3$

1c R =  $CH_3$

图 5 吡啶二亚胺铁系催化剂的结构

在这类催化剂中苯胺上取代基的大小对催化活性及聚合物的分子量有很大的影响, 由于大体积的取代基对配合物的轴面有屏蔽作用, 能阻止限制链生长的副反应发生, 因此具有较大的催化活性, 并能获得较高分子量的聚合物。实际上当取代基为氢时几乎没有催化活性。

钼催化剂对乙烯的催化活性较之镍的要低, 但对乙烯与极性单体共聚具有很好的催化活性。

镍系催化剂的特点是(1)活性聚合; (2)可以通过改变催化反应条件及催化剂结构来调控聚合物的微观结构; (3)制备聚乙烯弹性体及乙烯/1-己烯多嵌段聚合物。

Sealed Air 公司<sup>[9]</sup>开发了一种新型单活性中心后过渡金属烯烃聚合催化剂, 这种催化剂是以水杨醛-苯胺西佛碱为配体, 以镍和钼为中心原子。合成方法见图6。

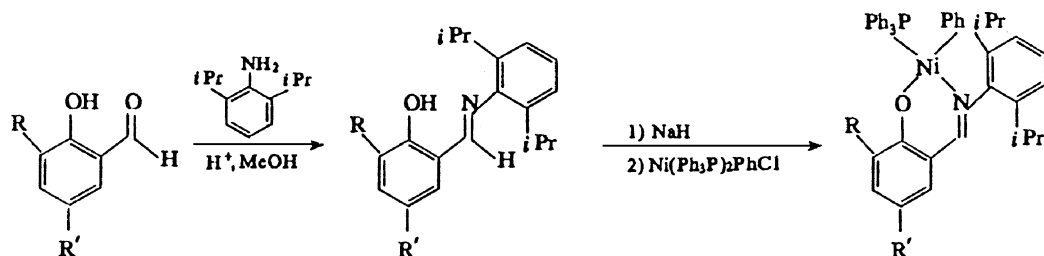


图6 西佛碱类-镍、钼配合物的合成

这类配合物通常呈酸性, 在催化乙烯聚合中显示出较高的催化活性, 且活性中心存活时间长。这类配合物中取代基对催化活性有着很大的影响, 无取代基水杨醛亚胺-Ni(II)配合物的催化活性寿命很短, 这是因为配合物发生了歧化或二聚反应。为避免这些副反应, 水杨醛上3位上引入大体积取代基是必要的。

### 3.3 非茂有机金属催化剂的聚合特性

非茂有机金属烯烃聚合催化剂除了具备茂金属催化剂已有的特性, 如单活性中心, 所得聚合物分子量分布窄, 组成均一等优点外, 还有自己独特的性质。

**3.3.1 活性聚合** 所谓活性聚合就是活性中心不随单体耗尽而失活, 其特征是聚合物的分子量与聚合时间呈线性增长关系, 这种活性聚合技术能够调控聚合物的分子量, 合成具有窄分子量分布, 端基功能化的聚合物以及具有限定结构的嵌段共聚物。

**3.3.2 合成具有高支化度的低密度烯烃均聚物** 提高聚烯烃的支化度, 降低其密度的常用方法是用乙烯或丙烯与长链 $\alpha$ -烯烃(如1-己烯, 1-辛烯等)共聚。这种方法是十分有效的, 尤其采用茂金属催化剂后, 能大大提高长链 $\alpha$ -烯烃的插入率, 极大地降低聚合物的密度。但由于需用昂贵的长链 $\alpha$ -烯烃, 所以聚合物的成本比较高。非茂类催化剂在提高聚合物的支化度, 降低聚合物密度方面有其自己独特的特性, 无需共聚单体就能产生高支化度低密度聚烯烃, 而且分子量分布保持在2.0左右。

### 3.4 非茂有机金属烯烃聚合催化剂的应用

**3.4.1 催化乙烯聚合** 在乙烯聚合中, 几乎所有的非茂有机金属催化剂均有一定的催化活性, 同时也可实现乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚。许多非茂类烯烃聚合催化剂对乙烯聚合呈现出非常高的催化活性, 而且所得聚合物分子量分布更窄。这些催化剂除了保持茂金属催化剂所有的特点外, 还有自己独特的特性。如二亚胺-镍、钼催化体系在无需共聚单体存在下就能生成高支化低密度聚乙烯, 并呈现活性聚合的特性。利用这种特性可合成出替代EVA的高分子量聚乙烯弹性体。但还要注意后过渡金属催化剂常常使得烯烃成为二聚体或多聚体, 而不是形成高分子量聚合物, 这也是它不利的一面。

3.4.2 催化丙烯聚合 非茂有机金属催化剂催化丙烯聚合的研究报道还不多。而且所得聚丙烯大多为无规聚丙烯。

3.4.3 催化苯乙烯聚合 间规聚苯乙烯(sPS)是 Ishihara<sup>[19]</sup> 于 1986 年用  $CpTiCl_3$  MAO 首次制得的。其后相继报道了各种单茂钛衍生物催化体系用于苯乙烯的间规聚合。

非茂烯烃聚合催化剂用于苯乙烯间规聚合的研究相对于乙烯及其它  $\alpha$ -烯烃聚合要少,而且大多数催化剂的催化活性较低,或者所得产物为无规聚苯乙烯。

3.4.4 催化乙烯与极性单体共聚 由于  $\alpha$ -烯烃与极性单体如丙烯酸酯类的共聚物具有新型结构,因而引起人们极大的兴趣。传统上制备这种共聚物的方法是在高压下通过自由基聚合得到。因此寻找在低压和较低温度下制备这种共聚物的方法是当前烯烃聚合催化剂研究的一个重要方面。由于后过渡金属具有较低的亲氧性,所以以它为烯烃聚合催化剂的金属中心受到极大关注。

Brookhart 等发现基于 Ni(II)和 Pb(II)的二亚胺催化剂不仅对非极性  $\alpha$ -烯烃聚合有着极大的催化活性,而且对极性单体共聚也显示出非常好的催化活性。这种催化剂的活性中心是一种阳离子型的配合物。由于钯的亲氧性要比镍弱,因此钯的催化活性要大于镍。

3.4.5 催化乙烯齐聚反应 非茂有机金属烯烃聚合催化剂不仅在催化烯烃聚合方面有着非常好的催化性能,而且在烯烃齐聚方面也显示出优良的催化性能。

在乙烯齐聚方面,此类催化剂表现出以下特点:(1)具有较高的热稳定性;(2)在温和的乙烯压力和温度条件下,催化活性远远高于 SHOP 法和烷基铝生产方法,而后者所需的反应条件也十分苛刻;(3)Schulz-Flory K 值比较容易控制在理想的范围之内;(4) $\alpha$ -烯烃的选择性极高,已超出商业用乙烯齐聚催化剂。

## 4 我们的对策

### 4.1 加速国产齐格勒-纳塔催化剂全面替代进口催化剂的进程

我国聚丙烯用高效齐格勒-纳塔催化剂经过多年的研制和试验,技术基本成熟,中科院化学所及北京化工研究院的 Ziegler-Natta 催化剂已在国内许多生产装置上得到了应用,为国产催化剂的广泛应用提供了典范。“八五”至“九五”期间,中山大学、上海化工研究院、北京化工研究院、中科院化学所、北京石科院均对齐格勒-纳塔催化剂组织了集中攻关,其中有几项乙烯齐聚催化剂完成了项目鉴定。

尽管如此,到目前为止,我国大多数聚烯烃生产装置所需催化剂仍被国外所控制,国外公司只给我们催化剂使用权而不转让催化剂制备技术,催化剂或制备催化剂的绝大多数原料也是从国外进口的。所以,除了技术开发单位要尽快解决产业化过程中现已暴露出的几个问题之外,各企业的管理部门和生产厂都要为国产 Ziegler-Natta 催化剂取代进口催化剂创造条件,并要制定必要的实施措施,只有这样,全面替代进口催化剂才可得以实现。

### 4.2 加速茂金属催化剂的工业化进程

在当今世界聚烯烃工业中,茂金属催化剂及聚烯烃的研究与开发工作异常活跃,能不能抓住这一机遇,这是我国聚烯烃工业能不能在 21 世纪初赶上世界先进水平的关键问题之一。对此,应该着重在以下几方面采取有效措施。

4.2.1 确定开发重点 根据我国国情及国际茂金属催化剂的开发及产业化现状,当前应重点抓好聚乙炔用茂金属催化剂的开发,力争在较短的时间内实现工业化应用。而茂金属催化剂在成本上

比现在的钛系催化剂要高,因此若只开发通过牌号的聚乙烯,茂金属催化剂则不占上风,其优势也无法显现出来,所以应在茂金属催化剂用于乙烯与长链 $\alpha$ -烯烃共聚以及双峰分布聚乙烯用茂金属催化剂的研究等方面集中攻关。尽管国外已在茂金属催化剂开发方面申请了大量的专利,给试图涉足这一领域的研究人员设置不可逾越的障碍,但我国在不到10年的时间里,已在茂金属催化剂方面申请专利达100多篇,其中已授权的专利已有20多项,这为我国加速实现茂金属催化剂的国产化提供了较为便利的活动空间。尽管20世纪90年代末,又出现了“非茂有机金属烯烃聚合催化剂”,但目前尚处在研究阶段,离工业化还有相当一段距离,我们不应提倡放弃茂金属催化剂的研究而去追逐“非茂”,应该在组织一部分人研究“非茂”的同时,将茂金属催化剂的研究工作坚定地开展下去,使其早出成果。

4.2.2 主、助催化剂应做好工业化的准备 聚合单体不同,所需的主催化剂也不相同,而主催化剂的合成及其产业化往往不是一步就能实现的,虽然目前国内从事茂金属催化剂研制工作的单位所采用的主催化剂多为自己合成的,具有工业化基础,但研究单位往往不重视工业化问题,过分强调了工作的新颖性,忽略了成本问题。可用于产业化的茂金属化合物必须满足如下两个条件:第一,催化聚合活性及共聚性能要好;第二,合成步骤要简单。这就需要管理部门从战略的角度来考虑,选定最重要的几个茂金属化合物,选定一到两家专门从事主催化剂合成及生产的单位,这样一方面可以节省在主催化剂研究开发方面投入的财力和物力,另一方面也可以为将来的工业化做好准备。

最理想的茂金属催化剂的助催化剂是MAO,而国内目前还没有TMA和MAO的生产装置,研究单位所使用的MAO多采用进口,即使自己合成,也要先进口TMA才行,MAO和TMA本身成本很高(这也是茂金属催化剂成本较高的主要原因),国产茂金属聚烯烃将在价格上无法与国外产品竞争。令人欣慰的是,中国石油兰州石化公司研究院已于2001年12月建成了TMA及MAO中试装置,目前,装置已进入全面的试车阶段,这为助催化剂的国产化奠定了基础。

4.2.3 加速建设气相法、淤浆法中试试验装置 目前国内有些研究单位在茂金属催化剂的研究方面已达到了国际先进水平,但是由于中试放大这一关键环节的不完善,影响了聚合工艺与工程研究方面关键问题的解决,而国内现有的中试装置由于当初建设时的经费问题,在加料系统、控制系统上存在很大缺陷,很难满足中试试验的需要。因此建设气相法、淤浆法中试试验装置意义十分重大。

作者认为,可以在国内选择一家拥有聚乙烯、聚丙烯生产装置,生产规模相对较小,公用工程较为齐全的生产厂,在该厂区内选择一块地皮,建设一套同时具有淤浆聚合及气相聚聚合反应器,且二者可以串联使用,从而既满足淤浆聚合,又满足气相聚聚合,并可生产双峰聚烯烃树脂的多功能聚烯烃中试装置。凭借我国在茂金属催化剂研究方面现已取得的成绩,相信,这一多功能聚烯烃中试装置的建成必将为推动新型催化剂的产业化起到十分重要的作用。

4.2.4 加强茂金属树脂的加工应用研究,使现有的加工设备能适应新型树脂的特性 茂金属聚烯烃树脂与传统聚烯烃树脂相比,的确具有许多突出的性能,但由于分子量分布相对较窄,由此带来的加工问题在很大程度上制约了茂金属聚烯烃树脂的广泛应用,除了考虑现有加工设备螺杆结构、口膜间隙、风环直径的大小以外,还要在加工助剂的选择、加工工艺方面开展大量的工作。每个从事茂金属聚烯烃开发的单位,都应重视这一问题。

4.2.5 加强知识产权保护,尽快形成自己的专利、专有技术 在引进茂金属催化剂技术及其相关技术时,管理部门应注意防止在合同中写入限制使用国产化茂金属催化剂的条款,以利于开展引进茂金属催化剂的国产化工作。此外要加强茂金属催化剂的专利跟踪、管理和申请工作,一旦开发出有特色的技术,应尽快申请专利,用以保护自己的技术。近年来,国外各大公司已开始在我国申请此类专利,

这是他们将茂金属催化技术打进我国石油化工市场所做的前期准备工作,应引起高度重视。

#### 4.3 加强非茂有机金属烯烃聚合催化剂的研究工作

非茂有机金属烯烃催化剂的研究工作属于目前聚烯烃领域中非常前沿的研究课题,应尽早组织一定的技术力量跟踪国际研究前沿,并形成自己的知识产权。尤其应在不用共聚单体,在较为温和的条件下即可获得高支化度聚合物方面予以重视。由于这类催化剂的工业化前景目前尚不明朗,不应投入太多的人力、物力和财力。

#### 4.4 加快长链 $\alpha$ -烯烃的工业化

近年来在 LLDPE 的生产中,作为共聚单体的 1-己烯和 1-辛烯的年需求量的增长速度很快,正以每年 60% 的速度递增。与通常使用的 1-丁烯相比,1-己烯和 1-辛烯作为共聚单体生产的 LLDPE 具有更为优良的性能。由于 LLDPE 树脂的最大用途在于薄膜的生产,长链 $\alpha$ -烯烃(如 1-己烯、1-辛烯)作为共聚单体生产的 LLDPE 树脂制成的薄膜及制品在拉伸强度、冲击强度、撕裂强度、耐穿刺性、耐环境应力开裂性等许多方面均远远优于用 1-丁烯作为共聚单体生产的 LLDPE 树脂。

为了能够在现有的生产装置上,通过对装置尽可能小的改动,生产出高质量的聚乙烯树脂,缩小与国外先进技术之间的差距,加速实现 1-己烯、1-辛烯的国产化已显得十分迫切。

#### 参考文献:

- [1] 李凤琴. 合成树脂及塑料, 1992, 2: 37.
- [2] 黄葆同, 陈伟, 焦宁宁, 等. 茂金属催化剂及其烯烃聚合物. 北京: 化学工业出版社, 2000, 1~4.
- [3] Sim H, Kaminsky W. 1980, 18: 99.
- [4] Kakugo M. WO 87/2370/A1, 1987.
- [5] Linden A, Schaverien C J, Meijboom N, et al. 1995, 117: 3008.
- [6] 许学翔, 谢光华. 高分子学报, 1997, 2: 253.
- [7] Scollard J D, McConville D H. 1996, 118: 10008.
- [8] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. 1995, 117: 6414.
- [9] Banisheh D A, Grubbs R H, Wang C, et al. MetCon' 98. Houston USA; 1998.
- [10] Ishihara N., Seimiya T, Karamoto M. 1986, 19: 2464.

## Development of Polyolefin Catalyst and our Countermeasures

ZHU Bo-chao<sup>1</sup>, HUANG Qiang<sup>2</sup>, JIAO Ning-ning<sup>3</sup>

(1. Institute of Lanzhou Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Chemical and Sales Corporation, Petrochina, Beijing 100724, China;

3. Petrochemical Research Institute of Lanzhou Petrochemical Corporation, Petrochina, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** Several important development stages of polyolefin catalyst near fifty years were reviewed with 10 references. The components and characters of Ziegler-Natta catalyst, metallocene catalyst and non-metallocene complex catalyst were discussed. The countermeasures for developing polyolefin catalyst in China were proposed.

**Key words:** Ziegler-Natta catalyst; Metallocene catalyst; Non-metallocene catalyst; Polyolefins; Countermeasures