

丙烯聚合用 Ziegler-Natta 催化剂内、外给电子体研究的最新进展

李化毅, 胡友良*

(中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要:综述了丙烯聚合用 Ziegler-Natta 催化剂内、外给电子体的最新进展;内给电子体主要包括 1,3-二醚、二醇酯、琥珀酸酯和 1-醚-3-酮化合物;外给电子体主要包括复合外给电子体以及含氮硅烷化合物。消费者对聚丙烯材料的清洁性要求越来越高,因此聚丙烯催化剂内、外给电子体的发展不仅要求能够制备出更高性能的聚丙烯,同时还要求安全卫生。根据聚丙烯清洁性的要求,本文也论述了聚丙烯催化剂内、外给电子体的清洁度问题。

关键词:内给电子体;外给电子体;Ziegler-Natta 催化剂;聚丙烯;清洁

引言

上世纪 80 年代初期,第四代丙烯聚合用 Ziegler-Natta 催化剂产生,该类催化剂为 MgCl_2 负载的 TiCl_4 催化剂,含有邻苯二甲酸二酯内给电子体,以 AlR_3 为助催化剂,以烷氧基硅烷为外给电子体^[1~4]。第四代催化剂的活性高,制备的聚丙烯的性能可以通过聚合工艺和外给电子体调节,能够生产出绝大多数聚丙烯产品。因此,到目前为止,全世界聚丙烯工业还主要使用第四代聚丙烯催化剂。第四代催化剂发明后,人们深切认识到催化剂的内给电子体和外给电子体对催化剂的性能有非常重要的调节作用,Ziegler-Natta 催化剂的研究从催化剂制备工艺的研究重点转移到内、外给电子体的研究上来。

第四代聚丙烯催化剂使用时,聚合物不用脱灰,催化剂中的组分一般会残留在聚丙烯树脂中。由于催化剂活性很高,内给电子体和外给电子体残留在聚丙烯树脂中的含量很少,一般只有 ppm 数量级。第四代聚丙烯 Ziegler-Natta 催化剂中使用的邻苯二甲酸二酯一般为邻苯二甲酸二正丁酯和邻苯二甲酸二异丁酯,属于典型的“塑化剂”。目前,人们已经广泛关注并认识到“塑化剂”对人体的危害。聚丙烯大量应用于食品包装和医疗卫生领域,虽然其中残留的邻苯二甲酸二酯含量微小,但是随着人们对健康问题的密切关注,寻找邻苯二甲酸二酯内给电子体替代物的呼声越来越高,研究工作取得了长足的进步。另外,近年来在新的内给电子体不断涌现的同时,为了进一步调控聚合物的性能,新型外给电子体的研究也取得了很大的进展,尤其是复合外给电子体的研究取得了突破性进展,已进入了产业化阶段。

本文主要综述近年来丙烯聚合用 Ziegler-Natta 催化剂内、外给电子体的研究的最新进展。

1 内给电子体

在寻找第四代 Ziegler-Natta 催化剂用邻苯二甲酸二酯内给电子体的替代物方面,Basell 公司报道的 1,3-二醚结构内给电子体是一个重大的发明^[5,6]。该类催化剂的活性比原来第四代催化剂的高一倍,且可以不使用外给电子体。文献报道的二醚给电子体中有工业应用价值的主要有图 1 所示的两种结构^[7],其中 R 基团为体积位阻较大的烷基,如异丁基、异丙基、环戊基等。从文献报道来看,两种二醚给电子体催化剂制备的聚丙烯性能差异不大。这些化合物对人体的危害性还没有研究报告,但是第一种 1,3-二醚化合物的取代基为烷基,而第二种 1,3-二醚化合物的取代基中有苄基,苄基属于稠环芳烃,一般而言,稠

收稿:2011-08-14; 修回:2011-08-17;

基金项目:国家自然科学基金(NO. 50703044, NO. 20334030)资助项目;

作者简介:李化毅(1979-),男,中科院化学所副研究员,主要从事聚烯烃催化剂及新材料的研究;

* 通讯联系人:E-mail:huyi@iccas.ac.cn

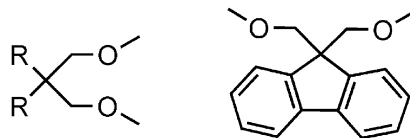


图 1 Ziegler-Natta 催化剂用 1,3-二醚内给电子体

Figure 1 1,3-diether as internal donors of Ziegler-Natta catalyst

环芳烃对人体有危害。因此,前一种二醚化合物更清洁一些。

另一种可用于替代邻苯二甲酸二酯作为内给电子体的二酯化合物是 Basell 公司报道的琥珀酸二酯^[8],如图 2(a)所示。其中要求 R_1 和 R_2 为具有一定体积位阻的烷基, R_3 和 R_4 一般是正丁基或异丁基。从专利文献看,琥珀酸二酯作为内给电子体制备的 Ziegler-Natta 催化剂和邻苯二甲酸二酯型催化剂的性能接近,催化活性和聚丙烯等规度性能接近,而分子量分布略宽。关于琥珀酸二酯型 Ziegler-Natta 催化剂的催化性能和制备的聚丙烯的性能报道还较少,但是该类二酯化合物不含有苯环,应对人体危害小,有望在清洁性方面获得突破。由于该类给电子体的合成较复杂,制备的催化剂成本偏高。

对琥珀酸二酯的进一步改进是具有螺环取代基的琥珀酸二酯,结构如图 2(b)所示^[9],专利为中国石油所有。该化合物由环戊二烯和马来酸酐加成,而后经过酯化反应,制备方法简单。从文献报道看,该化合物制备的催化剂性能不低于图 2(a)所制备的催化剂的性能。该化合物也不含苯环,对人体危害小,有望在清洁性方面获得突破。

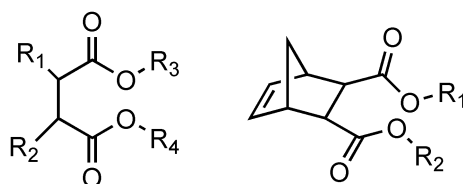


图 2 Ziegler-Natta 催化剂用内给电子体(a)琥珀酸二酯和(b)螺环取代琥珀酸二酯

Figure 2 (a) butanedioic diester and (b) spirocyclic butanedioic diester as internal donors of Ziegler-Natta catalysts

高明志等报道了如图 3 所示的二醇酯作为内给电子体制备的 Ziegler-Natta 催化剂^[10]。与邻苯二甲酸二酯型催化剂相比,该化合物制备的催化剂的活性高出约 30%,制备的聚丙烯等规度和氢调性能相当,而分子量分布更宽,约在 10 左右。该催化剂的聚合动力学为典型的衰减型动力学,和邻苯二甲酸二酯型催化剂的相当。最近,BASF 催化剂公司报道了二酚酯内给电子体^[11],该化合物制备的聚丙烯催化剂活性高,制备的聚丙烯等规度和邻苯二甲酸二酯型催化剂相当。二醇酯和二酚酯化合物对人体的危害还未见报道,但是其含有苯环,有潜在危害性。

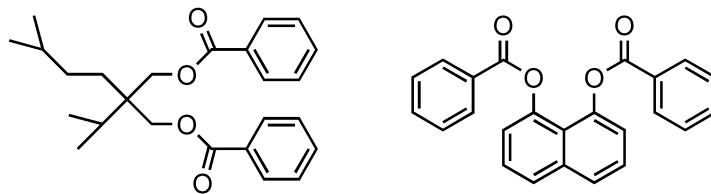


图 3 Ziegler-Natta 催化剂用内给电子体二醇酯

Figure 3 diol ester as internal donors of Ziegler-Natta catalysts

BASF 公司近期报道了如图 4 所示的 1-醚 3-酮型内给电子体^[12],该化合物制备的聚丙烯催化剂的活性比邻苯二甲酸二酯型催化剂的略高,等规定向性相近。该化合物的合成难度比上述的茚二醚要难,因此成本会更高。因为含有茚环,因此对人体也有潜在危害。

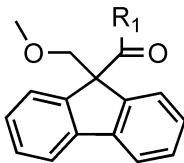


图 4 Ziegler-Natta 催化剂用 1-醚-3-酮型内给电子体

Figure 4 1-Ether3-ketone compound as internal donor of Ziegler-Natta catalyst

2 外给电子体

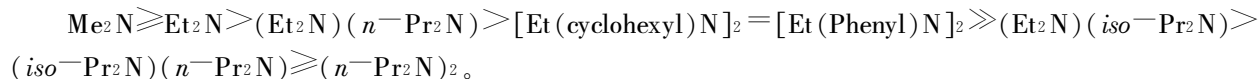
邻苯二甲酸二酯型催化剂必须配合使用硅烷类外给电子体,使用最多的外给电子体是二烷基二甲氧基硅烷^[13,14]。烷基体积位阻要求较大,如环戊基、环己基、异丙基和异丁基。外给电子影响催化剂的活性、等规定向性和氢调敏感性。Ziegler-Natta 催化剂以氢气作为分子量调节剂,氢调敏感性好,则在一定量氢气条件下,聚丙烯的分子量更低,熔融指数更高。

单一及复合型硅烷类外给电子体对丙烯聚合催化剂的影响研究得较多,使用复合硅烷外给电子体能够制备出一些单一外给电子体所不能制备出来的高性能聚丙烯,为聚丙烯新材料的研发提供了一种新的思路^[15]。上述除了 1,3-二醚型内给电子体外,其它内给电子体制备的催化剂都需要配合硅烷类外给电子体使用。

2.1 单一外给电子体系

硅烷类外给电子体系中有一种是二苯基二甲氧基硅烷,该化合物含有苯环,对人体有害,发达国家已经使用环己基甲基二甲氧基硅烷取代了该化合物,我国绝大部分聚丙烯生产商也使用环己基甲基二甲氧基硅烷,但是还有少量聚丙烯生产商使用它,并且用于制备无纺布等医疗卫生用品。其它不含苯环的烷基硅氧烷被认为对人体危害很小,可以安全使用。

Ikeuchi 等^[16]报道了二胺基二甲氧基硅烷作为外给电子体对邻苯二甲酸二酯型催化剂的影响。聚合物的等规度和氨基的体积有关,对于 $(R_2N)_2Si(OC_2H_5)_2$ 结构的胺基硅烷而言,聚合物的等规度按以下顺序降低:



在所有双胺基硅烷中, $(Me_2N)_2Si(OC_2H_5)_2$ 可以得到最高等规度的聚合物,和工业上常用的二异丙基二甲氧基硅烷的等规定向性几乎相同,而双甲基氨基和异丙基的结构在几何学上相近。

与二异丙基二甲氧基硅烷相比,胺基硅烷表现出较低的活性,双胺基硅烷和具有较大胺基的单胺硅烷得到的聚合物分子量分布较宽。研究还发现,与相似结构的环己基二甲氧基硅烷相比,哌啶基二甲氧基硅烷得到的聚合物等规度更高,而反应活性和平均分子量没有明显的变化。可能是因为哌啶基上的氮原子与活性种上的铝原子结合,对丙烯的插入产生了更为严格的立体控制。

与烷基硅氧基硅烷相比,胺基硅烷中富电子的氮原子也可以参与到与活性中心的配位过程中,这就给反应体系中活性中心的种类和分布带来更多的影响,可能制备得到具有独特性能的聚丙烯,比如宽分布聚丙烯。对胺基硅烷的研究对开发聚丙烯新产品具有重大的意义。

胺基硅烷化合物中最重要的一类是二全氢异喹啉二甲氧基硅烷(见图 5(a)),该外给电子体和邻苯二甲酸二酯型催化剂配合,其催化剂活性和等规度与一般的烷基硅氧烷化合物的性能相当,而制备出的聚丙烯的分子量分布大于 15^[17],对单釜制备宽分布聚丙烯有重要意义。

Fang 等^[18]报道了如图 5(b)所示的外给电子体,其含有噁唑硅环,其取代基可以是芳基,可以是烷基(如异丁基),该外给电子体和一般的烷基硅氧烷外给电子体的性能相当。含 N 硅烷对人体的毒害作用还未见报道,但是从结构稳定性以及普通胺化合物的危害性考虑,含 N 硅烷对人体的危害应该比烷基硅氧烷大一些。

2.2 复合型外给电子体系

单一硅烷类外给电子体的性能与其结构有关,由于结构不同的硅烷外给电子体的性能不同,因此,如

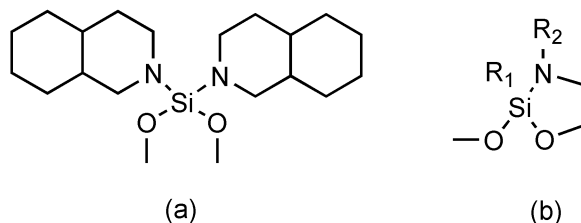


图5 Ziegler-Natta 催化剂用外给电子体

(a)二全氢异喹啉二甲氧基硅烷和(b)含有噁唑硅环的硅烷化合物

果将两种外给电子体复合使用,则往往能够综合两种外给电子体的性能,制备出更高性能的聚丙烯材料。

根据专利报道^[19],使用 Donor C(环己基甲基二甲氧基硅烷)和 Donor D(双环戊基二甲氧基硅烷)为外给电子体,制备的聚丙烯具有高的等规度($>95\%$)和较窄的分子量分布(3.5~5),而使用乙醚、四氢呋喃、甲基叔丁基醚等醚类化合物,或三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷为外给电子体,制备的聚丙烯具有较低的等规度($<75\%$)和较宽的分子量分布(15~73)。将以上两类不同的外给电子体以合适比例组合,可以制备出高等规度($>95\%$)和中等分子量分布(5~14)的聚丙烯。

在一定条件下,使用 Donor D 制备的聚丙烯分子量分布为 4.08,乙烯基三乙氧基硅烷制备的聚丙烯分子量分布为 3.99,将两者组合后制备的聚丙烯的分子量分布为 8.25,分子量分布显著加宽^[20]。在一定条件下,使用 Donor D 制备的聚丙烯的熔融指数为 $3.43\text{g}/10\text{min}$,而使用 Donor C、丙基三乙氧基硅烷(PTES)和四乙氧基硅烷(TEOS)制备的聚丙烯的熔融指数分别为 19.5、59.2 和 229.9。将 Donor D 和 TEOS 复配后,再加以合适的氢调,能制备出高等规度 PP,并在较宽范围内调节 MFR 值($3.59\sim 162$)^[21]。Exxon 公司在两段聚合上,第一段使用四乙氧基硅烷作为外给电子体,制备的聚丙烯的熔融指数为 $70\text{g}/10\text{min}$,第二段使用四乙氧基硅烷/双环戊基二甲氧基硅烷混合给电子体,制备的聚丙烯的熔融指数为 $7\text{g}/10\text{min}$,最终得到了熔融指数为 $44.7\text{g}/10\text{min}$ 的 PP^[20]。

在一定条件下,以双全氢异喹啉二甲氧基硅烷(BPIQ)为外给电子体制备的聚丙烯的熔融指数小于 3,将 BPIQ 与 PTES 按 7/3 比例混合后制备的聚丙烯的熔融指数在 3~170 之间可调,而聚丙烯的热性能和力学性能基本保持不变^[23]。

复合外给电子体除了能够高效调节聚丙烯的分子量分布以及熔融指数外,也改变聚丙烯的其它一些性能。单独使用 1,1-二甲基异丁基三甲氧基硅烷为外给电子体时,制备的聚丙烯的弯曲模量在 1700MPa 以下,如果与 2,3-二甲基丁基三甲氧基硅烷组合,则能减少聚丙烯中的小分子量部分(丙酮可溶),提高聚合物的刚性,弯曲模量达到 1800MPa^[24]。单独使用环己基乙基二甲氧基硅烷制备的薄膜拉伸后易断裂,单独使用正丙基甲基二甲氧基硅烷制备的薄膜虽不易撕裂,但薄膜的模量低。使用两者的复合体系制备的 BOPP,薄膜具有更好的强度、透明性和抗撕裂性能^[25]。

从以上报道的数据可以看出,复合体系中的外给电子体可以分为两类,第一类制备的聚丙烯具有高的等规度和较低的熔融指数,第二类制备的聚丙烯具有较低的等规度和高的熔融指数。第一类一般为二烷基二甲氧基硅烷,第二类一般为醚类化合物,三乙氧基硅烷和四乙氧基硅烷。将两类给电子体组合后能制备出高等规度、中等到高熔融指数的聚丙烯。

外给电子体的另一个研究思路是使用单酯化合物和硅烷类外给电子体组成复合外给电子体系^[26]。据称,单酯化合物作为外给电子体时,可以使催化剂在高温下活性降低,这可以降低工业生产中聚合反应发生“暴聚”的风险。

3 结论与展望

近年来,聚丙烯 Ziegler-Natta 催化剂内、外给电子体的研究越来越深入,不仅要求它们使催化剂具有优异的性能,还要求它们在树脂中的残留物对人体无害或危害很小,即要求其具有清洁性。这是对催化剂的研究提出了更高的要求,科研人员面临着新的挑战。目前,Basell 公司的琥珀酸二酯型催化剂和

二醚型催化剂都已经有了工业化产品, Dow 化学公司和 BASF 公司也在积极研发可工业化的新型聚丙烯催化剂。我国在该方面的研究起步较晚, 还需要加大投入。近期, 我国在复合外给电子体研究和工业化方面取得了一些进展, 如燕山石化采用复合外给电子体制备出了高熔指的聚丙烯, 替代了过氧化物降解法。当然, 复合外给电子体的研究之路还很长, 需要研究单位与工业界密切合作, 才能取得突破进展。

参考文献:

- [1] Mamoru Kioka O, Kashiwa I. 1990, US 4952649.
- [2] 肖士镜, 谢光华, 王惠芳, 周利蓉, 贺大为. 1997, CN1034736.
- [3] Hu Y L, Chien J C W. J Polym Sci A 1988, 26; 2003
- [4] 帕斯奎尼 N 主编, 聚丙烯手册(第二版). 胡友良等译. 北京: 化学工业出版社, 2008, 12
- [5] Albizzati E, Barbe P C, Noristi L, Scordamaglia R, Barino L, Giannini U, Morini G, Scordamaglia R. 1990, EP 361494.
- [6] 莫里尼 G, 阿尔比扎蒂 E, 巴尔邦廷 G, 巴卢齐 G, 克里斯托福里 A. 1996, CN1092670.
- [7] 李振昊, 李化毅, 胡友良. 高分子通报, 2009, (5); 30~35.
- [8] 莫里尼 G, 巴尔邦廷 G, 古列维奇 Y V, 科尔德 R T. 2000, CN 00801123.0.
- [9] 杨战军, 赵旭涛, 韦少义, 朱博超, 胡友良. 2007, CN 200710176666.2.
- [10] Gao M Z, Liu H T, Wang J, Li C X, Ma J. Polymer, 2004, 45(7); 2175~2180.
- [11] Chang M. 2010, USP 2010029870.
- [12] Chang M. 2009, USP 2009286672.
- [13] Harkonen M, Seppala J V, Vaananen T. Makrom Chem Macromol Chem Phys, 1991, 192(3); 721~734.
- [14] Noristi L, Barbe P C. Makrom Chem Macromol Chem Phys, 1991, 192(5); 1115~1127.
- [15] 袁春海, 李化毅, 胡友良. 高分子通报, 2009, (10); 38~43.
- [16] Ikeuchi H, Yano T, Ikai S, Sato H. J Mol Catal A-Chem, 2003, 193(1-2); 207~215.
- [17] Shigeru I, Hiroyuki I, Hiroshi S, Tokuji I, Hideo S. 2003, EP 0841348.
- [18] Fang Y Q, Lu H L, 2009, USP 7619049.
- [19] Duranel L, Spitz R, Soto T. 1993, USP 5192732.
- [20] Ishimaru N, Kioka M, Toyota A. 1997, USP 5652303.
- [21] Miro N D, Ohkura M. 2000, USP 6087459.
- [22] Miro N D, Georgellis G B, Sewi H. 2000, USP 6111039.
- [23] Li R T, Lawson K W, Mehta A K, Meka P. 2006, USP 7183234.
- [24] Fushimi M, Kuroda Y, Inazawa S. 2000, USP 6096844.
- [25] Ebara T, Mizunuma K, Sasaki T, Wakamatsu K. 2002, USP 6337377.
- [26] Chen L F, Campbell R E. 2009, USP 7491670.

Progress of Internal and External Donors Used in the Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization

LI Hua-yi, HU You-liang*

(Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: This article reviews the progress of internal and external donors used in the Ziegler-Natta catalysts for propylene polymerization. The internal donors include 1, 3-diether, diol ester, butanedioic diester and 1-ether3-ketone compound. The external donors include mixture of external donors and silane containing N atoms. The requirement for cleanness of polypropylene is becoming higher and higher. The internal and external donors are not only required to prepare high performance Ziegler-Natta catalysts, but also are clean. Thus, this article also discusses the cleanness of the internal and external donors.

Key words: Internal donor; External donor; Ziegler-Natta catalysts; Polypropylene; Cleanness