

内给电子体对 Ziegler-Natta 催化剂性能的影响^{*}

杨 渊¹ 姚军燕^{1**} 党小飞² 李化毅^{2**} 胡友良²

(¹西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

(²中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 中国科学院工程塑料重点实验室 北京 100190)

摘 要 研究了5种新型内给电子体对 Ziegler-Natta 催化剂结构和催化性能的影响. 结果表明,使用两种不同制备工艺制备的氯化镁载体均为 δ 晶型,而不同的内给电子体的加入使得催化剂的氯化镁载体具有不同的微晶结构和形态. 在催化剂制备阶段中,内给电子体的加入方式对催化剂的性能有很大的影响. 在5种内给电子体中,以 *cis*-1,2-环己二甲酸二异丁酯为内给电子体时,催化剂的聚合活性和 PP 等规度最高,性能与工业催化剂相当;当选用 *cis*-1,2-环己二甲酸二异丁酯为内给电子体,CMMS 为外给电子体,硅钛物质的量之比为 10 及铝钛物质的量之比为 100 时,催化剂的聚合活性和 PP 等规度达到最高.

关键词 内给电子体, 聚丙烯, Ziegler-Natta, 邻苯二甲酸二异丁酯, 环己二甲酸二异丁酯

聚丙烯(PP)树脂是热塑性树脂中需求增长速度最快的品种之一. 聚丙烯价格低廉,比重轻,容易加工,强度高,具有良好的刚性和抗冲击性的平衡,耐热、耐磨和耐化学药品性能优异,电绝缘性能也好. 通过共聚、共混、填充和增强等改性手段,可以得到高性能化的聚丙烯产品^[1]. 聚丙烯产品广泛应用于包装、家电、汽车、化工、建筑和农用材料等方面^[2,3]. 高活性的氯化镁负载型 Ziegler-Natta 催化剂在聚丙烯工业的发展中发挥了重要的作用,目前,它仍然是我国聚丙烯工业上最主要的催化剂. 在制备氯化镁负载型 Ziegler-Natta 催化剂时加入有机 Lewis 碱给电子体化合物后,催化剂具有高活性和高等规定向性^[4,5]. 不同种类的内给电子体对催化剂的立体选择性和催化活性都有重要的影响. 因此,内给电子体的研究和开发对于催化剂技术和聚丙烯工业的发展具有重要的意义^[6,7]. 目前应用最广泛的第四代 Ziegler-Natta 催化剂中,邻苯二甲酸二酯作为内给电子体,聚合时需要加入硅烷类化合物作为外给电子体^[8,9]. 虽然近年来出现了一些其他种类的 Lewis 碱化合物作为内给电子体,如二醚类化合物^[10,11]、琥珀酸酯类化合物^[12]和二醇酯化合物^[13,14]等,但是由于它们各自的局限性,未能在聚丙烯工业中普遍采用,因此,给电子体的设计和合成仍然是聚烯烃领域研究的热点^[15]. 邻苯二甲

酸二酯类化合物是典型的“塑化剂”,目前,人们已经认识并广泛关注“塑化剂”对人体的危害,寻找邻苯二甲酸二酯内给电子体替代物的呼声越来越高^[16]. 本文主要设计合成了几种新型的非邻苯二甲酸二酯类化合物,研究了作为内给电子体它们对 Z-N 催化剂的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

环己二甲酸酐、4-甲基环己二甲酸酐、1-环己烯二甲酸酐和 4-环己烯二甲酸酐(购自天津埃尔法埃沙试剂公司);无水氯化镁(购自天津埃尔法埃沙试剂公司);异辛醇(分析纯,北京化工厂生产,加入金属钠除水后蒸馏封装使用);正癸烷(分析纯,北京化工厂生产,氢化钙除水后蒸馏封装使用);四氯化钛(分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产);球形氯化镁载体(营口市向阳催化剂公司提供);三乙基铝(TEA,燕山石化提供);丙烯气体(聚合级,燕山石化提供);其它试剂均为分析纯,直接使用.

1.2 内给电子体化合物的合成

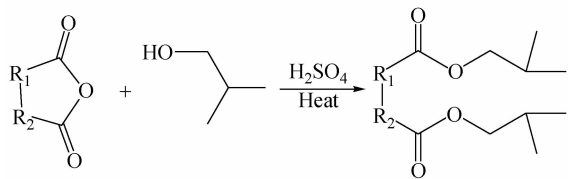
几种内给电子体化合物均由相对应的酸酐和异丁醇通过酯化反应制备,反应见示意式 1,称取 0.05 mol 的相应酸酐(环己二甲酸酐、4-甲基环己二甲酸酐、1-环己烯二甲酸酐和 4-环己烯二甲酸

* 2012-08-27 收稿,2012-10-08 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: yaojunyan@nwpu.edu.cn; lihuayi@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12268

酐), 30 mL 异丁醇和浓硫酸 0.5 mL, 搅拌并加热, 直到分水器中出现水层, 在该温度下继续搅拌反应 2 h. 反应结束后依次用蒸馏水, 5% 的碳酸钠溶液, 饱和氯化钠溶液进行洗涤, 再经氢化钙除水后减压蒸馏, 经气相色谱分析, 得到纯度大于 98% 的相应二酯类内给电子体化合物.



Scheme 1 The preparation of diesters as the internal electron donor

1.3 催化剂的制备

含有新型内给电子体的 Ziegler-Natta 催化剂使用两种催化剂制备工艺制备. 催化剂制备工艺 A 是将 4.94 g 无水氯化镁, 18.9 g 异辛醇和 30 mL 正癸烷加入到干燥并用氮气置换好的三口烧瓶中, 搅拌并升温到 130 °C, 并在该温度下持续搅拌反应 2 h. 与此同时将钛酸四丁酯和内给电子体化合物配成甲苯溶液并在常温下搅拌 30 min, 然后将甲苯溶液加入到氯化镁醇合物的溶液中, 保持 130 °C 继续反应 1 h 得到含有氯化镁的混合溶液. 将混合溶液降温并缓慢滴加入到 -20 °C 的 200 mL 四氯化钛中, 滴加过程中保持机械搅拌. 滴加完之后, 4 h 内缓慢升温到 110 °C, 再加入一定量的内给电子体化合物, 持续反应 2 h, 滤去液相并加入等量的四氯化钛继续反应 2 h. 反应结束后用己烷充分洗涤, 真空干燥催化剂, 在氮气氛围下封装并置于干燥器中保存. 催化剂制备工艺 B 是将球形氯化镁载体缓慢加入 -20 °C 的 200 mL 四氯化钛中, 缓慢升温到 110 °C, 加入一定量的内给电子体化合物, 保持温度继续反应 2 h, 滤去液相并加入等量的四氯化钛继续反应 2 h. 反应结束后用己烷充分洗涤, 真空干燥催化剂, 在氮气氛围下封装并置于干燥器中保存.

1.4 催化剂的评价

采用常压淤浆聚合评价催化剂, 将 500 mL 三口烧瓶干燥后用高纯氮气充分置换, 再用丙烯气体置换, 加入 100 mL 己烷和助催化剂三乙基铝 (TEA), 搅拌升温到 45 °C, 加入外给电子体和主催化剂 (50 mg), 45 °C 搅拌反应 1 h, 反应结束后用 10% 的酸醇终止, 再用酒精淋洗丙烯聚合产物

若干次并过滤, 真空干燥 12 h 称重.

1.5 表征

催化剂中的给电子体化合物含量使用 PE 公司的 Clarus580 型气相色谱仪, 用内标法测定. 催化剂的颗粒形态使用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (SEM) 分析. 催化剂的孔隙率使用 TriStar II 3020 型全自动比表面及孔隙度测试仪 (美国 Micromeritics 公司) 测试, 以 N₂ 为吸附质, 在液氮温度 (-196 °C) 下测定催化剂样品的比表面积和孔结构. 使用 X'Pert Pro 粉末衍射仪 (荷兰 PANalytical 公司) 对样品进行 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析, CoKα 射线源 ($\lambda = 0.1790$ nm), 扫描速率 0.25 (°)/s. 催化剂的钛含量使用上海菁华科技仪器有限公司的 721 型分光光度仪测定, 称取 0.2 g 的催化剂, 加入 20 mL 1:4 的硫酸溶液, 用 9 mL 庚烷萃取其中有有机相, 并将有机相置于 10 mL 容量瓶中用庚烷定容 (供测给电子体化合物含量用), 无机相定容至 50 mL 容量瓶中, 取 2 mL 无机相至 25 mL 容量瓶中, 加入 3% 的 H₂O₂ 溶液生成的黄色络合物并定容, 测定其在波长 410 nm 时的最大吸光值. 聚合物的分子量分布使用 Waters alliance 2000 型高温凝胶色谱仪测定, 浓度检测器为示差折光仪, 色谱柱为 HT-3, HT-4 和 HT-5 3 根串联, 溶剂为 1,2,4-三氯苯, 温度 150 °C, 流速为 0.95 mL/min, 标样为窄分布聚苯乙烯. 聚合物的熔点、熔融焓的测定: 使用 PE 公司的 diamond DSC 仪器测试, 在氮气保护下, 在 10 K/min 的变温速率下由 50 °C 升高到 200 °C, 再由 200 °C 降温到 50 °C, 聚合物的结晶温度和结晶焓从第一条降温曲线得到, 聚合物的熔点和熔融焓从第二条升温曲线得到; PP 等规度测量方法采用测定沸腾庚烷萃取 6 h 后 PP 中不溶物的质量百分比的方法.

2 结果与讨论

设计的内给电子体化合物为环己二酸二酯和环己烯二酸二酯, 从结构上看可以看作是邻苯二甲酸二酯苯环加氢的产物. 几种不同结构的内给电子体化合物的分子结构如图 1 所示.

2.1 催化剂的形貌和晶型

图 2 显示了当以顺式环己二甲酸二异丁酯 (diisobutyl *cis*-1,2-cyclohexane dicarboxylate) 为内给电子体, 分别通过 A、B 两种制备工艺制备的催化剂的 SEM 照片, 图 2(a) 为通过工艺 A 制备的

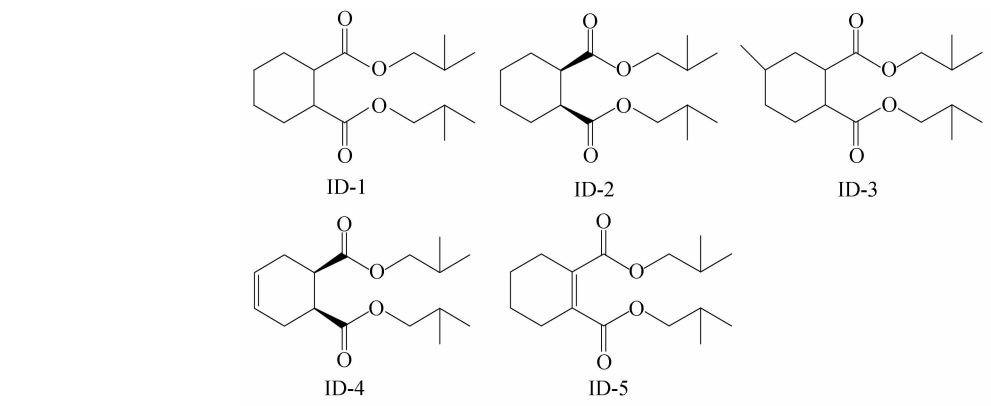


Fig. 1 The structures of the internal donors
ID-1: diisobutylcis + *trans*-1, 2-cyclohexane dicarboxylate; ID-2: diisobutyl *cis*-1, 2-cyclohexane dicarboxylate; ID-3: diisobutyl *cis* + *trans*-4-methyl-1, 2-cyclohexane dicarboxylate; ID-4: diisobutyl *cis*-4-cyclohexene-1, 2-dicarboxylate; ID-5: Diisobutyl 1-cyclohexene-1, 2-dicarboxylate

催化剂的典型形貌,图 2(b)为通过工艺 B 制备的催化剂的形貌. 由图 2 可以看出,通过工艺 A

和工艺 B 制备的催化剂分别呈现为类球形和球形.

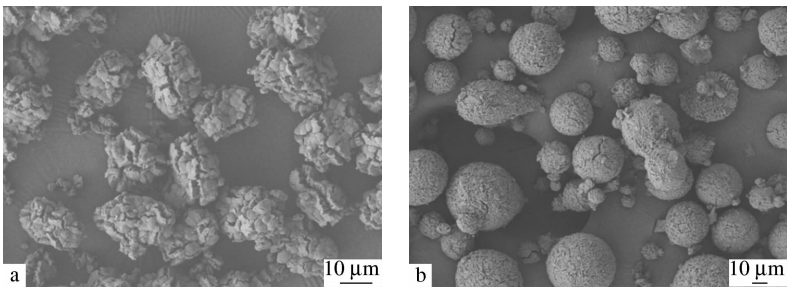


Fig. 2 SEM images of the catalysts
a) Catalyst prepared by process A; b) Catalyst prepared by process B

我们对催化剂颗粒进行了 XRD 表征,如图 3 所示,催化剂的 X 射线粉末衍射图表明,通过工艺 A 和工艺 B 制备的载体催化剂均为典型的 δ 晶型,符合一般 Ziegler-Natta 催化剂对氯化镁晶型的要求.

2.2 催化剂的组分和结构

催化剂的载钛量和酯含量见表 1,与工业 CS-I 催化剂(以邻苯二甲酸二酯为内给电子体,采用工艺 A 制备)相比,几种新的内给电子体制备的催化剂的载钛量均偏高,而酯含量偏低,载钛量最高达到 5.4%,酯含量最高不到 5%,而工业 CS-I 的载钛量为 2.7%,酯含量为 8.7%,说明内给电子体的结构对 Ziegler-Natta 催化剂的载钛量有重要影响^[17]. 因为苯环能够与 C=O 键形成共轭结构,加强了 C=O 与镁离子的配位,而环烷基以及环己烯基对于 C=O 键的这种共轭效应较弱,所以这几

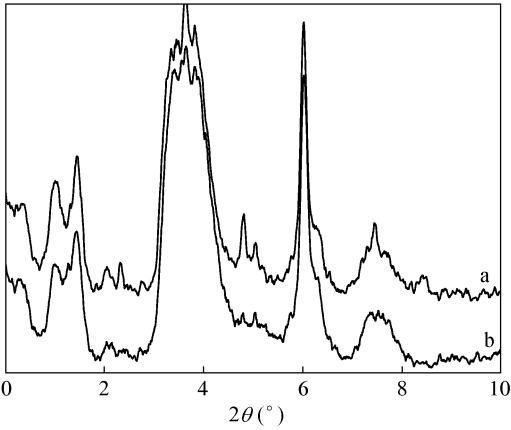


Fig. 3 XRD curves of the catalysts prepared by different processes: (a) process A and (b) process B

种新型内给电子体化合物在氯化镁上的结合力较弱,使得更多的 Ti 原子与镁原子结合,导致在这几种催化剂中的酯含量较低,钛含量较高.

表 1 对比了不同的催化剂制备方法造成的比表面积大小的差异,使用工艺 B 制备的各个催化剂比表面积、孔容和孔径的数据比较接近,而使用工艺 A 制备的催化剂的比表面积、孔容和孔径的变化比较大,这是因为在使用工艺 A 制备催化剂的过程中存在氯化镁重结晶的过程,而酯类化合物能够影响氯化镁醇合物在四氯化钛溶液中的分解和氯化镁的重结晶速度,从而会影响氯化镁载体的微晶结构和形态^[17]. 而在使用工艺 B 制备催

化剂的过程中,直接将球形氯化镁载体加入到四氯化钛中,这个过程中几乎不存在氯化镁重结晶的发生,催化剂的孔结构和形态取决于载体的孔结构和形态,而这几种催化剂使用的球形氯化镁载体相同,所以几种通过工艺 B 制备的催化剂的比表面积数据比较接近. 从表 1 也可以看出, CAT-1 和 CAT-2 的酯含量相近,说明内给电子体的立体异构对其在 MgCl_2 晶体表面的负载量没有太大的影响.

Table 1 Effects of the different internal donors on the component and pore structures of the catalysts

Catalyst	Internal donor	Cat. pre. process	Ti content (wt%)	Diester content (wt%)	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (nm)
CAT-1A	ID-1	A	4. 2	1. 2	256	0. 319	5. 0
CAT-1B	ID-1	B	3. 6	2. 6	369	0. 526	5. 7
CAT-2A	ID-2	A	5. 0	1. 5	213	0. 206	3. 9
CAT-2B	ID-2	B	3. 5	1. 1	326	0. 448	5. 5
CAT-3A	ID-3	A	3. 8	0. 8	334	0. 485	5. 8
CAT-3B	ID-3	B	3. 1	1. 4	416	0. 562	5. 4
CAT-4A	ID-4	A	3. 4	0. 9	217	0. 396	7. 3
CAT-4B	ID-4	B	3. 3	2. 4	338	0. 370	4. 4
CAT-5A	ID-5	A	4. 7	0. 5	310	0. 470	6. 1
CAT-5B	ID-5	B	3. 0	0. 8	354	0. 436	4. 9
CS-1	DIBP	A	2. 7	8. 7	150	0. 185	4. 9

2.3 催化剂催化丙烯聚合的性能

表 2 为不同内给电子体制备的催化剂催化丙烯聚合的条件和结果. 从表 2 可以看出,这一系列的催化剂制备的聚丙烯等规度从 94% 到 98. 5% 不等,达到了较好的效果,其中 CAT-2 和 CAT-5 的 PP 等规度比其他催化剂的 PP 等规度高,接近 CS-1 催化剂的 PP 等规度,从这几种内给电子体的结构分析,ID-2 和 ID-5 的分子对称性比较好,能够形成高等规度的活性中心. 另外,ID-5 的分子中的双键对配位氧原子有共轭作用,提高了化合物的给电子能力,其催化剂的聚合物等规度最高,ID-3 分子中的甲基侧基影响了其分子的对称性,以其为内给电子体的催化剂的聚合产物等规度最低,说明内给电子体分子结构的对称性对催化剂的等规度有重要的影响.

我们还可以在表 2 中看到,CAT-1A/B 的 PP 分子量分布比 CAT-2A/B 的 PP 分子量分布宽,这和 ID-1 和 ID-2 的分子立体异构有关. ID-1 为顺反异构的二酯混合物,ID-2 为顺式构型. 而二酯的顺式结构和反式结构的配位氧原子的距离不同,所以 ID-1 的配位氧原子的距离有 2 种. 已知 Lewis

碱主要是在 MgCl_2 载体晶面的 100 面和 110 面形成桥键配位或螯合配位,Lewis 碱分子中配位氧原子的距离大小决定了其在晶面上的配位方式,比如 1,3-二醚分子中的氧原子距离比较小,在 MgCl_2 载体晶面的 110 面与 4 配位的 Mg 原子进行螯合配位. 二酯类化合物的配位氧原子距离较大,可以同时 在 110 面和 100 面分别和 Mg 原子通过螯合键和桥键进行配位,这种配位方式的变化决定了催化剂具有不同的活性中心,所以当分别用二酯类化合物和二醚类化合物作为内给电子体时,前者制备的催化剂聚合产物 PP 的分子量分布更宽^[18]. 所以不同的配位氧原子的距离决定了 CAT1A/B 的聚合产物有较宽的分子量分布. ID-3 也是顺反异构的混合物,所以 ID-3 和 ID-1 一样在 MgCl_2 载体晶面具有比 ID-2, ID-4 和 ID-5 更多的配位方式,使得其催化剂具有更多样的聚合活性中心,制备的 PP 分子量分布也较其它几种催化剂制备的 PP 的分子量分布宽. 从表 2 数据我们可以看出,CAT-1A/B 和 CAT2A/B 的活性及等规度均比较高,CAT-1A/B 适合制备分子量分布较宽的 PP,CAT-2A/B 适合制备分子量分布较窄的 PP.

Table 2 Effects of the different internal donors on the performance in propylene polymerization of the catalysts

Catalyst	Activity (gPP/gCat.)	Isotactic index (%)	M_w^a $\times 10^{-5}$	M_w/M_n^a
CAT-1A	138	95.3	4.5	7.3
CAT-1B	120	96.7	5.9	8.5
CAT-2A	160	96.8	7.4	4.7
CAT-2B	129	98.5	6.0	6.1
CAT-3A	117	94.0	4.8	7.4
CAT-3B	99	97.2	6.2	5.7
CAT-4A	80	94.2	6.0	4.0
CAT-4B	84	98.6	5.3	4.4
CAT-5A	120	97.1	6.4	4.3
CAT-5B	50	98.3	4.6	4.3
CS-I	136	98.2	6.0	5.5

Polymerization conditions: 50 mg catalyst, propylene pressure 0.1 MPa, 45 ℃, Al/Ti = 100, external donor: CMMS, Si: Ti = 10, polymerization, 1 h, the total volume of the liquid phase was 100 mL.

^aDetermined by GPC with polystyrene as a standard

2.4 内给电子体加入方式对 CAT-2A 催化剂催化丙烯聚合的影响

表 3 以催化剂 CAT-2A 为例,研究了催化剂制备工艺 A 过程中,内给电子体在不同阶段加入量的变化对催化剂性能的影响. 内给电子体二酯分两阶段加入,第一阶段为制备氯化镁醇合物的时候加入,第二阶段是制备催化剂时升温到 110 ℃ 时加入. 由表 3 可以看出,随着二酯的加入方式的改变,催化剂的性能变化很明显. 所以,内给电子

体较优的加入方式为:第一阶段加入二酯总量的 60%,第二阶段加入二酯总量的 40%.

Table 3 Effects of the catalyst preparation processes on the performance of CAT-2A in the propylene polymerization

No.	The diester in step 1 (%)	The diester in step 2 (%)	Activity (gPP/gCat.)	Isotactic index(%)
1	0	100	80	90.4
2	40	60	101	95.0
3	60	40	160	96.8
4	100	0	118	93.6

Polymerization conditions were same as Table 2.

2.5 不同外给电子体对 CAT-2A 催化剂催化丙烯聚合的影响

以 CAT-2A 催化剂进行丙烯常压聚合,分别研究了二异丁基二甲氧基硅烷(DIBDMS),环己基甲基二甲氧基硅烷(CMMS),二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS),正丙基三乙氧基硅烷(NPTES),二异丙基二甲氧基硅烷(DIPDMS)和四乙氧基硅烷(TEOS)的加入对催化剂的聚合性能的影响,聚合结果见表 4. 从表 4 可以看出,使用 CMMS 和 DIPDMS 作为外给电子体的聚合物等规度高于其他外给电子体,其 PP 结晶温度均较低,其中当外给电子体为 CMMS 时,CAT-2A 催化剂的聚合活性和聚合物的等规度最高.

Table 4 Effects of external types on the performances of CAT-2A catalyst

External donor	DIBDMS	CMMS	DCPDMS	NPTES	DIPDMS	TEOS
Activity (gPP/gCat.)	165	160	150	110	140	105
Isotactic index(%)	95.8	96.8	94.8	95.4	96.0	94.8
T_m (℃)	158.8	160.2	159.3	158.0	158.3	160
ΔH_m (J/g)	80.5	91.6	82.4	85.1	81.5	82.3
T_c (℃)	113.6	113.3	114.3	113.4	112.5	114.9
ΔH_c (J/g)	-90.2	-86.6	-90.7	-91.1	-89.2	-89.3

Polymerization conditions: 50 mg catalyst, propylene pressure 0.1 MPa, 45 ℃, Al/Ti = 100, Si: Ti = 10, polymerization, 1 h, the total volume of the liquid phase was 100 mL.

2.6 Si/Ti 值对 CAT-2A 催化剂催化丙烯聚合的影响

在丙烯聚合过程中,外给电子体的作用是提高聚合物的等规度,但是随着外给电子体用量的增加,催化剂的催化活性降低,这是因为外给电子体会毒化催化剂的活性中心^[19]. 实验比较了以 CAT-2A 为主催化剂,CMMS 为外给电子体时,不同的硅钛物质的量之比值对丙烯聚合的影响,实验结果见表 5,在硅钛比值为 10 时,聚合活性和聚合物等规度达最高,当 Si/Ti 值继续增加,聚合

Table 5 Effects of the ratios of Si to Ti on the performances of the CAT-2A catalyst

Si/Ti	5	10	20	30	40
Activity(gPP/gCat.)	154	160	145	104	106
Isotactic index(%)	95.1	96.8	96.2	95.8	96.8
T_m (℃)	158.1	160.2	159.5	159.5	159.3
ΔH_m (J/g)	75.8	91.6	76.5	77.2	80.9
T_c (℃)	114.2	113.3	113.8	113.5	113.2
ΔH_c (J/g)	-85.5	-86.6	-85.6	-85.9	-90.9

Polymerization conditions: 50 mg catalyst, propylene pressure 0.1 MPa, 45 ℃, Al/Ti = 100, external donor: CMMS, polymerization, 1 h, the total volume of the liquid phase was 100 mL.

活性明显下降,聚合物的等规度变化不大. 因此,对于 CAT-2A 最佳的 Si/Ti 值为 10. 另外,随着硅钛比的增加,PP 的熔点和结晶温度呈现先略有下降后趋于稳定.

2.7 Al/Ti 值的变化对 CAT-2A 催化剂催化丙烯聚合的影响

实验研究了不同的铝钛物质的量之比对 CAT-2A 催化剂聚合性能的影响,结果如表 6 所示,铝钛比为 100 时催化剂的聚合活性和等规度均较高,当铝钛物质的量之比在 25 到 100 之间变化时,聚合活性较高,当将铝钛物质的量之比增高到 200 之上时,聚合活性明显下降,这是因为过量的三乙基铝将 Ti^{3+} 活性中心还原为没有聚合活性的 Ti^{2+} ,导致聚合活性降低,所以铝钛物质的量之比控制在 100 左右比较合适. 当铝钛比为 25 时,聚丙烯的等规度最低,只有 90%,但是其熔融温度较高,达到 159.5 $^{\circ}C$,这可能是由于烷基铝是较强的链转移剂^[20],TEA 的含量降低导致聚合过

Table 6 Effects of the ratios of Al to Ti on the performances of the CAT-2A catalyst

Al/Ti	25	50	100	200	300	400
Activity(gPP/gCat.)	166	168	160	137	133	127
Isotactic index(%)	90	96.3	96.8	95.0	96.4	96.2
$T_m(^{\circ}C)$	159.5	156.6	160.2	157.2	158.3	158.2
$\Delta H_m(J/g)$	72.2	75.0	91.6	75.1	82.5	83.7
$T_c(^{\circ}C)$	113.3	111.9	113.3	113.4	113.1	113.7
$\Delta H_c(J/g)$	-85.4	-87.6	-86.6	-86.4	-91.8	-92.8

Polymerization conditions: 50 mg catalyst, propylene pressure 0.1 MPa,45 $^{\circ}C$, external donor: CMMS, Si: Ti = 10, polymerization, 1 h, the total volume of the liquid phase was 100 mL.

程中的链转移作用减弱,从而使得聚合物中高分子量的部分含量较高,高分子量的部分导致了聚合物熔融温度向高温偏移^[21].

3 结论

采用两种工艺合成了含有 5 种不同内给电子体的催化剂,其对丙烯聚合均表现出较优异的性能. 催化剂的形貌主要受制备工艺的影响. 对于催化剂制备工艺 A 而言,催化剂的比表面积、孔容和孔径等结构参数主要受到内给电子体结构的影响,这是因为酯类内给电子体能够影响氯化镁醇合物在四氯化钛溶液中的分解和氯化镁的重结晶速度,从而会影响氯化镁载体的形态. 对于催化剂制备工艺 B 而言,催化剂的结构受到内给电子体结构的影响较少. 内给电子体对催化剂的催化活性和聚丙烯等规度有显著影响,这与内给电子体分子结构的对称性有重要的关系,当内给电子体有较好的分子对称性时,有利于提高催化剂的催化活性和聚合物的等规度. 以 *cis*-环己二甲酸二异丁酯为内给电子体制备的催化剂 CAT-2A 为例,其聚合活性和聚合物等规度均与工业 CS-1 催化剂相近,有望替代邻苯二甲酸二酯类化合物为内给电子体的工业 Ziegler-Natta 催化剂. 在催化剂制备阶段,内给电子体加入方式对催化剂的性能有重要的影响. 当选用 CMMS 为外给电子体,硅钛物质的量之比为 10 及铝钛物质的量之比为 100 时,CAT-2A 催化剂的催化活性和聚合物等规度达到最高.

REFERENCES

1 Cai Hongguang(蔡洪光),Zhang Chunyu(张春雨),Qiu Guangnan(邱光南),Li Haidong(李海东),Chen Bin(陈斌),Zhang Xuequan(张学全). Plastic Science and Technology(塑料科技),2006,34(5):44~47

2 Li Changxiu(李昌秀),Gao Mingzhi(高明智),Liu Haitao(刘海涛). Petrochemical Technology(石油化工),2005,34:545~547

3 Marques M D V,Cardoso R D,Silva M G. Appl Catal A,2010,374:65~70

4 Cui N N,Ke Y C,Li H Y,Zhang Z C,Guo C Y,Lv Z X,Hu Y L. J Appl Polym Sci,2006,99:1399~1404

5 Brambilla L,Zerbi G,Piemontesi F,Nascetti S,Morini G. J Phys Chem C,2010,114:11475~11484

6 Nello Pasquini. Polypropylene Handbook. 2nd ed. Translate by Hu Youliang. Beijing:Chem Ind Press,2008. 12~45

7 Song Yang(宋阳),Gao Mingzhi(高明智),Mao Bingquan(毛炳权). Petrochemical Technology(石油化工),2007,36:146~150

8 Zhang H X, Lee Y J, Park J R, Lee D H, Yoon K B. Macromol Res,2011,19(6):622~628

9 Makwana U C, Singala K J, Patankar R B, Singh S C, Gupta V K. J Appl Polym Sci,2012,125:896~901

10 Morini G, Albizzati E, Balbontin G, Mingozzi I. Macromolecules,1996,29:5770~5776

11 Albizzati E, Barbe P C, Noristi L, Scordamaglia R, Barino L, Glannini U, Morini G. EP patent, C08f,0361494A2. 1990-04-04

12 Morini G, Albizzati E, Balbontin G. CN patent, C08f,00801123. 2001-9-19

13 Sun Zhaona(孙赵娜),Liu Haitao(刘海涛),Gao Mingzhi(高明智). Petrochemical Technology(石油化工),2010,39,(11):1236~1240

14 Liu Kunzheng(刘昆正),Ding Chunmin(丁春敏),Gao Mingzhi(高明智). Petrochemical Technology(石油化工),2008,37(5):470 ~ 475

15 Jia Xiaolong(贾晓珑), Gao Zhanxian(高占先),Gao Bin(高彬). Petrochemical Technology(石油化工),2005,34,(6):595 ~ 600

16 Li Huayi(李化毅),Hu Youliang(胡友良). Polymer Bulletin(高分子通报),2011,(10):94 ~ 98

17 Coordination Catalysts for Polyolefin(烯烃配位聚合催化剂). Beijing(北京):Beijing University of Technology Press(北京工业大学出版社),2002. 77 ~ 79

18 Correa A,Piemontesi F,Morini G,Cavallo L. Macromolecules,2007,40:9181 ~ 9189

19 Lim S Y,Choung S J. J Appl Polym Sci,1998,67,(10):1779 ~ 1787

20 Li G L,Ren C Y,Dong W M,Jiang L S,Zhang X Q,Wang F S. Chinese J Polym Sci,2010,28(2):157 ~ 164

21 Guo Meifang(郭梅芳),Song Wenbo(宋文波),Sheng Jianfang(盛建方),Hou Liping(侯丽萍),Li Qianshu(李前树). Petrochemical Technology(石油化工),2005,34,(10):994 ~ 997

ZIEGLER-NATTA CATALYSTS WITH INTERNAL ELECTRON DONORS

Yuan Yang¹, Xiao-fei Dang², Jun-yan Yao¹, Hua-yi Li², You-liang Hu²

(¹ Department of Applied Chemistry, School of Natrual and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'An 710072)
(² Beijing National Laboratory for Molecular Science, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190)

Abstract Several diesters were developed as internal donors of the Ziegler-Natta catalysts, the molecular structures of the diesters are close to that of diisobutyl phthalate. Furthermore, the effects on the performance of the catalysts were studied. Results showed that the catalysts prepared by different preparation processes have the same MgCl₂ lattice style (δ). The changing of diesters have notable influences on the porosity and the specific surface areas of the catalysts, and the polymerization performance and the PP isotactic index vary with different addition ways of the diesters in the preparation processes of the catalysts. When the internal donor is diisobutyl *cis*-cyclohexane dicarboxylate, the polymerization activity of the catalyst and the PP index are the highest, reaching the level of the industry catalyst. In the polymerization of CAT-2A, using CMMS as the external electron donor, the ratio of Si to Ti is 10 and the ratio of Al to Ti is 100, the polymerization activity and PP isotactic index reach the highest level.

Keywords Internal electron donor, Polypropylene, Ziegler-Natta, Diisobutyl phthalate, Diisobutyl cyclohexane dicarboxylate