

· 研究简报 ·

## 高活性载体 Ziegler-Natta 催化剂的研究\*

胡友良 韩世敏 刘焕勤 张书清

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

**关键词** Ziegler-Natta 催化剂、反应法、醇合物添加剂、苯二甲酸酐、钛酸丁酯

用反应法 ( $\text{MgCl}_2/\text{ROH}/\text{TiCl}_4$ ) 合成  $\text{MgCl}_2$  载体 Ziegler-Natta 催化剂已被聚烯烃工业越来越广泛的接受。这不仅是因为这种催化剂体系具有高活性, 用于  $\alpha$ -烯烃聚合能得到高等规度的聚合物; 而且比用研磨法制备催化剂易于控制操作条件。合成这种催化剂的关键步骤是醇溶解  $\text{MgCl}_2$ , 再在低温下与  $\text{TiCl}_4$  反应。放出  $\text{HCl}$  和形成  $\text{Ti}(\text{OR})\text{Cl}_3$  的同时,  $\text{MgCl}_2$  再次从溶液中沉淀出来而得到很好的载体。过去, 曾从不同的制备条件入手, 研究了生成的载体  $\text{MgCl}_2$  晶体结构与催化性能的关系<sup>[1,2]</sup>, 从而选择了最佳的合成条件。本文的目的是从不同组分的醇合物入手, 进一步研究它们的合成化学。我们分别用邻苯二甲酸酐、钛酸丁酯以及它们的混合物作为  $\text{MgCl}_2$  醇解物的添加剂, 以探讨这些添加剂在催化剂中的作用机理。由于邻苯二甲酸酐与醇反应不完全, 其中部分产物是带有羧基的“单酯”, 它吸附于脱醇反应新生成的  $\text{MgCl}_2$  固体表面, 阻止了  $\text{MgCl}_2$  固体表面可能全部被  $\text{TiCl}_4$  占据的倾向, 最后又易被随后加入的另一给电子体所取代。由此形成的  $\text{MgCl}_2$  载体催化剂活性和聚合物等规度都很高。酸酐也能用钛酸丁酯替代。由于丁氧基比异辛氧基体积小, 对活性中心的屏障作用就小, 使单体更易接近活性中心, 但却不利于单体的排列有序。因此, 加入钛酸丁酯可使催化活性增加而等规度略降。

本文使用的四种催化剂均为反应法制备。首先制备四种含不同组份的醇合物, 然后在同样条件下分别与  $\text{TiCl}_4$  反应而得。

催化剂 A: 醇合物 A<sup>[3]</sup>( $\text{MgCl}_2$ /异辛醇/邻苯二甲酸酐)/ $\text{TiCl}_4$ 。

催化剂 B: 醇合物 B<sup>[4]</sup>( $\text{MgCl}_2$ /异辛醇/钛酸酯)/ $\text{TiCl}_4$ 。

催化剂 C: 醇合物 C( $\text{MgCl}_2$ /异辛醇/邻苯二甲酸酐)/钛酸酯/ $\text{TiCl}_4$ 。

催化剂 D: 醇合物 D( $\text{MgCl}_2$ /异辛醇)/ $\text{TiCl}_4$ 。

醇合物和催化剂分别用 Specord 75 IR 仪和理学  $\text{D}_{\text{max}}-3\text{B}$  X-射线衍射仪表征。

聚合反应是在 2 升高压釜中进行。助催化剂为三乙基铝, 添加剂为二苯基二甲氧基硅烷。聚合物等规度用沸腾正庚烷抽提测得。

由四种醇合物合成的催化剂, 聚合结果列于表 1。从表 1 可见, 由于在制备醇合物 B 时用钛酸酯取代了醇合物 A 中的酸酐, 催化剂 B 的活性比催化剂 A 增加了约 60%, 而聚合物等规度略有下降。醇合物 C 是既加酸酐又加钛酸酯, 其结果是催化剂 C 的活性比催

\* 1991 年 10 月 21 日收到

Table 1 Results of propylene polymerization

| Catalyst                     | Productivity Kg-PP (g-Cat.) <sup>-1</sup> | I.I.(%) |
|------------------------------|-------------------------------------------|---------|
| Adduct A + TiCl <sub>4</sub> | 8.3                                       | 98      |
| Adduct B + TiCl <sub>4</sub> | 13.5                                      | 96      |
| Adduct C + TiCl <sub>4</sub> | 10.0                                      | 98      |
| Adduct D + TiCl <sub>4</sub> | 2.1                                       | 90      |

Polymerization conditions: temperature = 70°C, time=2h., P(C<sub>3</sub>)=0.7Mp, Al/Ti = 100, Al/Si = 10

化剂A略有增加,而聚合物等规度两者相同。由于醇合物D中既无酸酐,也无钛酸酯,催化剂D的活性只有催化剂A的四分之一左右,而且聚合物等规度仅为90%。由此可见,在制备醇合物时,酸酐或钛酸酯是必不可少的添加剂。它们不仅影响催化剂的活性,也影响催化剂的等规度。

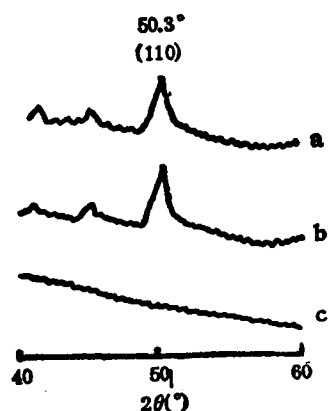


Fig. 1 Powder X-ray diffraction pattern of catalysts

a. prepared from adduct A; b. prepared from adduct B; c. polyester film

结构的影响是相同的。

为了进一步弄清这两种添加剂的作用,我们用 IR 谱仪测定了它们反应混合物的谱图。图2是异辛醇、邻苯二甲酸酐、钛酸丁酯和它们 MgCl<sub>2</sub> 醇合物 IR 谱图。在醇合物中,  $\nu(\text{O—H})$  和  $\nu(\text{C—O})$  都发生了低频位移,振动频率分别降低 20cm<sup>-1</sup> 和 10cm<sup>-1</sup> (表2)。这表明,在醇合物中醇和添加剂通过氧原子与 MgCl<sub>2</sub> 络合<sup>[7]</sup>, 我们可以用结构式 I

Table 2  $\nu(\text{O—H})$ ,  $\nu(\text{C—O})$  and  $\nu(\text{C} \ll \text{M})$ 

| System                                                         | $\nu(\text{O—H})$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu(\text{C—O})$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\nu(\text{C} \ll \text{M})$ (cm <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------|
| a. 2-ethylhexanol + phthalic anhydride                         | 3320                                  | 1037                                  |                                                  |
| b. MgCl <sub>2</sub> + 2-ethyl-hexanol + phthalic anhydride    | 3300                                  | 1027                                  |                                                  |
| c. 2-ethylhexanol + tetrabutoxyl titanium                      | 3320                                  | 1037                                  |                                                  |
| d. MgCl <sub>2</sub> + 2-ethyl-hexanol + tetrabutoxyl titanium | 3300                                  | 1027                                  |                                                  |
| e. 2-ethylhexanol + phthalic anhydride + tetrabutoxyl titanium |                                       |                                       | 1540<br>1400                                     |

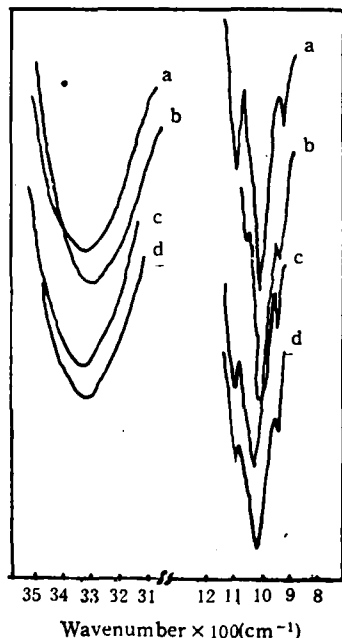


Fig. 2 IR spectra of alcohols and their adducts

- a. 2-ethylhexanol + phthalic anhydride b.  $\text{MgCl}_2$  + 2-ethylhexanol + phthalic anhydride c. 2-ethylhexanol + tetrabutoxy titanium d.  $\text{MgCl}_2$  + 2-ethylhexanol + tetrabutoxy titanium

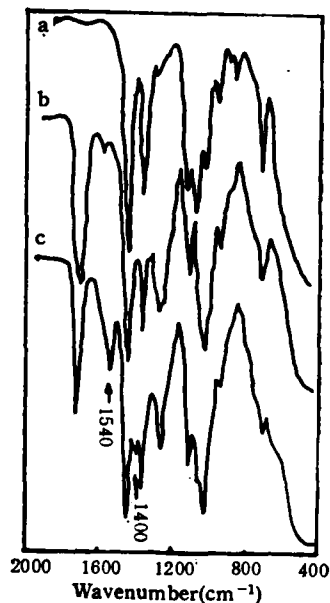
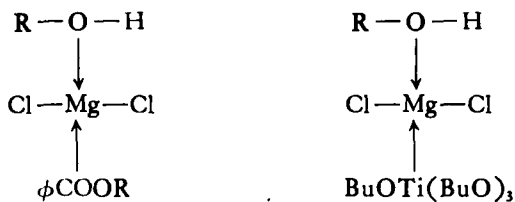


Fig. 3 IR spectra of alcohols and additions

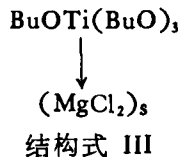
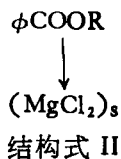
- a. tetrabutoxy titanium (in decane) b. 2-ethylhexanol + phthalic anhydride c. 2-ethylhexanol + phthalic anhydride + tetrabutoxy titanium

来表示它们的络合情况:



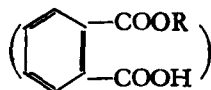
结构式 I

因此我们认为, 当用  $\text{TiCl}_4$  脱醇形成固体  $\text{MgCl}_2$  载体时, 醇合物 A 中含有的异辛酯和醇合物 B 中含有的钛酸丁酯就分别通过氧原子与固体  $\text{MgCl}_2$  相联接。这时, 我们可以用结构式 II 和结构式 III 分别表示这两种  $\text{MgCl}_2$  载体的情况。结构式 III 中的丁氧基比结构式 II 中的异辛氧基体积小, 它对活性中心的屏障作用就小。因此催化剂用于丙烯聚合时, 含有丁氧



基的催化剂 B 就有利于单体靠近活性中心, 宏观表现就是催化剂 B 的活性比催化剂 A 的高些。当然, 屏障作用大的异辛氧基却有利于单体的排列有序, 宏观表现就是催化剂 A 使得聚丙烯等规度略高。表 1 的丙烯聚合结果也体现了这种变化, 它们与文献[3]和[4]的结果也是一致的。

如果将醇、酸酐和钛酸酯加在一起, 其 IR 谱图上出现了明显的羧酸盐的振动谱带(图 3)  $\nu(\text{C} \ll \text{M}) 1540\text{cm}^{-1}$  和  $1400\text{cm}^{-1}$ (表 2)。由此可见, 邻苯二甲酸酐和异辛醇的反应是不完全的, 产物中有“单酯”的形式



存在。这种在脱醇反应时吸附在  $\text{MgCl}_2$  固体表面上代有羧基的“单酯”, 就易被后加入的电子给予体邻苯二甲酸异丁酯所取代<sup>[4]</sup>, 后者是催化剂重要的改进剂。相反, 如果没有酸酐的加入(如催化剂 D 那样), 脱醇反应后生成的  $\text{MgCl}_2$  表面都被  $\text{TiCl}_4$  占据了, 后加入的给电子体邻苯二甲酸异丁酯就很难络合到  $\text{MgCl}_2$  载体的表面。此时的活性中心无规的居多, 在丙烯聚合时外加的硅烷就易封闭住无规活性中心<sup>[9]</sup>, 宏观表现就是催化剂 D 的活性和聚合物等规度都低。而催化剂 A 由于酸酐的作用, 不仅增加了催化剂活性, 还提高了聚合物的等规度。因此, 用反应法合成高效  $\text{MgCl}_2$  载体催化剂时, 酸酐是必须要加入的非常重要的添加剂。当然, 钛酸丁酯能替代邻苯二甲酸酐(如催化剂 B 那样), 仅是聚合物等规度略有下降。如果酸酐和钛酸丁酯同时加入到醇合物中(如催化剂 C), 那么催化剂活性和聚合物等规度都能达到满意的结果。

## 参 考 文 献

- [1] Hu, Youliang, Chien, J. C. W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1988, 26, 2003
- [2] Chien, J. C. W., Hu, Youliang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1988, 26, 2973
- [3] Kioka, Mamoru, Kashiwa, Norio, *GB 2111066 A*
- [4] Terano, Minoru, Soga, Hirokazu, Inoue, Masuo, *JP 63, 308, 004*
- [5] 谢光华、贺大为、蒋曼、胡友良、沈慧苗, 高分子通讯, 1980, (2), 89
- [6] 胡友良、王惠方、周丽蓉、谢光华, 高分子通讯, 1985, (1), 54
- [7] 曹守镜、林瑞霞、曾金龙、许翩翩、陈德安, 厦门大学学报, 1980, (1), 71
- [8] Chien, J. C. W., Hu, Youliang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1990, 28, 273
- [9] Soga, Kazuo, Shiono, Takeshi, Doi, Yoshiharu, *Makromol. Chem.*, 1988, 189(7), 1531

## THE STUDY OF SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYSTS FOR POLYPROPYLENE

HU Youliang, HAN Shimin, LIU Huanqin, ZHANG Shuqing

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post Code: 100080*)

### ABSTRACT

The purpose of this paper is to study the synthesis chemistry of supported Ziegler-Natta catalysts for polypropylene. Four kinds of catalysts were made, the first one (catalyst-A) from  $\text{MgCl}_2$ -A solution containing  $\text{MgCl}_2$ , EH (2-ethylhexanol) and PA (phthalic anhydride) dissolved in decane; the second one (catalyst-B) from  $\text{MgCl}_2$ -B solution containing  $\text{MgCl}_2$ , EH and TBT (tetrabutoxy titanium); the third one (catalyst-C) from  $\text{MgCl}_2$ -C solution containing  $\text{MgCl}_2$ , EH, PA and TBT; the fourth one (catalyst-D) from  $\text{MgCl}_2$ -D solution containing  $\text{MgCl}_2$  and EH. The activity of catalysts varied in the order;  $B > C > A > D$ . Both activity and stereospecificity of catalyst-D are very low. Catalyst-A and Catalyst-B have the same structures characterized by X-ray diffraction. A mechanistic scheme for the variety of reactions that occur during the preparation of the final catalyst is proposed by analysis of IR spectra. The catalyst-B has about 60% more activity and 2% less stereospecificity as catalyst-A. The presence of BuO-group which has a less hindrance for monomer inserting has been identified as an improver of catalyst activity. The role of phthalic anhydride has been discussed in detail. Some "mono-esters" generated from the reaction between PA and ROH improved catalyst properties. When PA was added during the preparation of catalysts, the finished catalyst produces polypropylene not only in high activity, but also in much better stereospecificity.

**Key words** Ziegler-Natta catalyst, The catalyst synthesis of  $\text{MgCl}_2/\text{ROH}/\text{TiCl}_4$ , Addition agent of adducts, Phthalic anhydride, Tetra-butoxyl titanium