

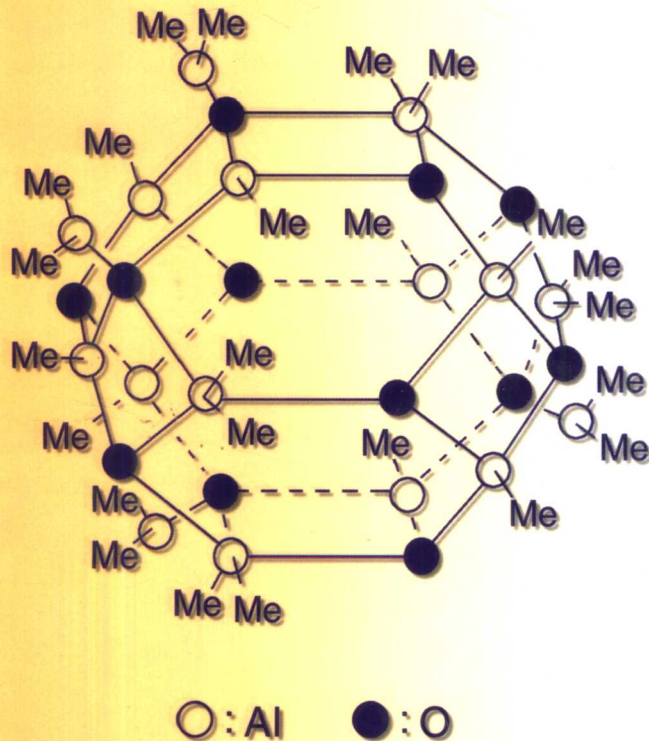
Cornelia Vasile 主编

**Handbook of Polyolefins**  
**(Second Edition)**



# 聚烯烃手册

(第二版)



李 杨  
乔金梁  
陈 伟    等译  
王玉林  
吕立新    审核

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书在第一版的基础上进行了修订和增补。全书 31 章,涉及聚烯烃诸多方面的最新进展:新技术、新催化剂,结构,形态学,玻璃化转变,结晶,单体和聚合物性质预测,力学、电学、光学及流变学性质,聚烯烃溶液表征与热力学性质,降解与分解,生物相容性与生物降解性,聚烯烃添加剂,共混物及增容,官能化聚烯烃,聚烯烃纤维等。书中列有大量的图表和文献,并附有聚烯烃及其添加剂生产商和供应商。

本书可供石油化工、化工、塑料加工专业的各类科技人员和有关高校师生阅读参考。

著作权合同登记 图字:01-2001-3969 号

Handbook of Polyolefines

By Cornelia Vasile

Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York, New York 10016

中文版权为中国石化出版社所有。版权所有,不得翻印。

### 图书在版编目(CIP)数据

聚烯烃手册:第 2 版/(罗马尼亚)瓦塞尔(Vasile, C.)主编;李杨等译.  
—北京:中国石化出版社,2004  
ISBN 7-80164-550-2

I. 聚… II. ①瓦…②李… III. 聚烯烃-手册  
IV. TQ325.1-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 128740 号

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: [press@sinopec.com.cn](mailto:press@sinopec.com.cn)

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

787 × 1092 毫米 16 开本 63 印张 1598 千字

2005 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

定价:158.00 元

## 第一版序言

本《聚烯烃手册》深受读者青睐，的确，本书将使极为重要且实用的聚合材料的现有文献得以必要充实。

第一版是由罗马尼亚的 Cornelia Vasile 博士和美国南密西西比大学的已故 Raymond B. Seymour 教授共同编著。Seymour 教授乃是一位备受推崇的著名专家，正是他力促第一流的科学家与工程师撰写了各自研究领域的专题综述。

在这本新手册中，Seymour 教授再次展现出其作为主编与组织者的领导才华。这些卓有名望的撰稿人概论了自 20 世纪 50 年代中期聚合物成为合成材料前沿以来对聚烯烃科学与技术的重要贡献。

从聚烯烃的历史到其各种重要应用，每一重大进展与发明悉数收入本书。当今，聚烯烃已成为重要且愈显必要的材料，毫无疑问，这本《聚烯烃手册》将大幅扩充有关这些材料的科学文献。

Herman F. Mark

# 序 言

人们对于聚烯烃的持久兴趣以及聚烯烃本身的重要进展促成了本书的再版。聚烯烃合成与添加剂领域的最新发展确实是值得大书一笔的，事实上，大批新材料及其生产工艺业已付诸应用。专用新型聚烯烃和添加剂(如稳定剂、成核剂、澄清剂、填充剂、增强剂、偶联剂等)的品种、数量以及采用多种添加剂的复合工艺亦同样得以快速增长。

世上本无一成不变之事，读者将会发现本书中有别于前版的诸多改进与修订。前版作者中有几位已另谋高就或者退休，所幸又邀得几位颇具资历的作者撰写了新增章节或修订了原有内容。基于首版的所有章节均已得到更新或部分重写。在首版中出现过的一些论题未收入本版，旨在涵盖更多重要专论。

大多数制品的生产涉及多相和均相催化以及某种相关工艺。最近，在催化活性表面与催化剂，特别是茂金属领域中的建模工作已经取得重要进展。由于这些茂金属直接引起的革命性进步，聚烯烃工业的发展当前正处于一个十字路口。茂金属受限几何催化剂可使聚烯烃的结构与分子量实现可控，这的确是前所未有的进步。由聚烯烃材料制成的塑料和高强度复合材料不断地得到改进并进入了更广阔的应用领域。共聚、合金化和采用低污染工艺方法的特殊复合使通用聚烯烃实现了多样化，每年出现的新品种、优良材料的技术与商业开发以及加工与应用领域的高技术方法变得日益重要。本书各章节论述了最新趋势与综合知识，内容涉及从一般概念与参考文献，到聚烯烃的合成、性能、复合、加工和制造，再到各领域的详细描述。工程参数的最佳化需要一种理论体系，以便从设计语言转变成一种特定变量或者形状、尺寸的现象学参数，最后形成函数关系。如果一种拟设计的材料满足于具体工程的要求，这种理论体系应该不仅包括该工程与现象学参数之间的关系，还要包括对材料的化学组成、结构与键合如何同特定性质相关联的研究。

具有重要意义的优良材料的种类包括：功能聚烯烃、催化剂、共混物和复合物。以聚烯烃为基础的材料其品种之繁多确实令人瞠目。并非所有的材料都是结晶性的、单相的或由单组分构成的。有些材料是无定形的，还有一些是薄膜

形式的，其他则是几种组分或几相的复杂混合物。当今，作为高性能聚烯烃材料的复合物与共混物占有主要地位。因此，本手册涵盖了下列论题的最近进展：主要的工业和新型合成路线、新材料、聚烯烃溶液的热力学性质、表面处理、复合材料中的相互作用、功能化聚烯烃、生物适应性和生物腐蚀。

在改进和表征材料的努力中，专家们利用了各种各样的物理技术，获得了有关体相性质以及固体表面的精确信息。将这种信息与计算机图形及模拟的应用相结合，就可以设计、生产新的材料种类，其应具有新的结构以及化学的、电的、磁的或力学的优良性能。在过去数年间，材料表征技术经历了引人注目的变化。当今的电子显微镜具备了原子级的分辨能力，能够在真实条件下(空气、液体界面、真空中)在原子水平上对材料进行研究。因此，人们有理由重新认识材料的结构-形态-性能之间的关系。

近几年来，由于交叉学科的发展，我们对聚合物表面的基本认识的确前进了一大步且日臻完善。鉴于界面与表面现象的问题逐渐为研究人员与工程师们所关注，本手册特意增加两章就此题目加以论述。

我们十分感谢所有撰稿人的极有价值的佳作。没有他们的奉献、专门知识以及艰苦工作，要及时出版本《手册》几乎是不可能的。我们也愿就此机会对 Marcel Dekker 有限公司全体职员对本书提供的技术支持表示衷心的感谢。

Cornelia Vasile

# 撰稿人

- A. A. Adamyan** 俄罗斯,莫斯科,俄罗斯化学科学院 A. A. Vishnevskii 外科研究所
- M. Avella** 意大利,Arco 菲利斯 (NA),CNR,塑料工艺研究院
- Vasile Blascu** 罗马尼亚,雅西,“Gh. Asachi”科技大学针织品和服装系
- Bogdan Georgiev Bogdanov** 保加利亚,布尔加斯,布尔加斯科技大学
- Mihaela – Emilia Chiriac** 罗马尼亚,布加勒斯特,SC INCERPLAST SA—塑料加工研究院研究部
- Cheng – Hsiang Chuang** 美国,马萨诸塞州,洛厄尔,马萨诸塞大学工程塑料部
- Sossio Cimmino** 意大利,Arco 菲利斯(NA),CNR,塑料工艺研究院
- Rudolph D. Deanin** 美国,马萨诸塞州,洛厄尔,马萨诸塞大学工程塑料部
- Maria Laura Di Lorenzo** 意大利,Arco 菲利斯(NA),CNR,塑料工艺研究院
- Emilia Di Pace** 意大利,Arco 菲利斯 (NA),CNR,塑料工艺研究院
- Danica Doskočilová** 捷克共和国,布拉格,捷克共和国科学院大分子化学研究所震动和 NMR 光谱部
- Ileana Drăgutan** 罗马尼亚,布加勒斯特,罗马尼亚科学院有机化学研究所
- Valerian Drăgutan** 罗马尼亚,布加勒斯特,罗马尼亚科学院有机化学研究所
- Charles H. Fisher** 美国,弗吉尼亚,塞勒姆,洛诺克学院化学部
- Mariana Gheorghiu** 罗马尼亚,雅西,“Al. I. Cuza”大学物理学院
- Aurelia Grigoriu** 罗马尼亚,雅西,“Gh. Asachi”技术大学化工纺织工艺系
- George Ervant Grigoriu** 罗马尼亚,雅西,罗马尼亚科学院,“P. Poni”大分子化学研究所聚合物结构和物理部
- K. Z. Gumargalieva** 俄罗斯,莫斯科,俄罗斯科学院 N. N. Semennov 化学物理研究所
- Jun – ichi Imuta** 日本,东京,三菱化学公司
- Gheorghe Ivan** 罗马尼亚,布加勒斯特,Tofan 集团
- Silviu Jipa** 罗马尼亚,布加勒斯特,电气工程研究院高新研究中心
- Norio Kashiwa** 日本,东京,三菱化学公司
- Ronald Koningsveld** 德国,美因兹,马克思普朗克聚合物研究院
- Anand Kumar Kulshreshtha** 印度,Vadodara,Gujarat,印度石油化工有限公司研究中心
- P. Laurienzo** 意大利,Arco 菲利斯 (NA),CNR,塑料工艺研究院
- M. Malinconico** 意大利,Arco 菲利斯 (NA),CNR,塑料工艺研究院
- Margaret A. Manion** 美国,马萨诸塞州,洛厄尔,马萨诸塞大学图书馆
- E. Martuscelli** 意大利,Arco 菲利斯 (NA),CNR,塑料工艺研究院

- Jimmy W. Mays** 美国,阿拉巴马州,伯明翰,伯明翰阿拉巴马大学化学部  
**Marin Michailov(已故)** 保加利亚,索非亚,保加利亚科学院  
**Mihaela Mihaies** 罗马尼亚, Iasi, SC Ceproplast SA, 塑料加工设计和生产研究中心研究部
- Erik Nies** 荷兰, Eindhoven 科技大学聚合物和复合材料中心  
**Anton Olaru** 罗马尼亚, Iasi, SC Ceproplast SA, 塑料加工设计和生产研究中心研究部
- Mihalea Cristina Pascu** 罗马尼亚, Iasi, “Gr. T. Popa” 医药大学生物物理部  
**A. Ya. Polishchuk** 俄罗斯, 莫斯科, 俄罗斯科学院 N. M. 伊曼纽尔生物化学物理研究所化学和生物动力学部
- Gheorghe Popa** 罗马尼亚, 雅西, “Al. Cuza” 大学物理部  
**Aaron D. Puckett** 美国, 杰克逊, 密西西比大学医学中心牙科/生物材料学院  
**Béla Pukánszky** 匈牙利, 布达佩斯, 布达佩斯科技大学塑料和橡胶工艺部; 匈牙利科学院化学研究所化学研究中心应用聚合物化学和物理部
- Mihai Rusu** 罗马尼亚, 雅西, “Gh. Asachi” 科技大学大分子系  
**Bohdan Schneider** 捷克共和国, 布拉格, 捷克共和国科学院大分子化学研究所震动 NMR 光谱部
- Hans Adam Schneider** 德国, 弗赖堡, 弗赖堡“艾伯特-路德维希-大学” FMF 弗赖堡材料成型加工部 (forschungszentrum)
- Radu Setnescu** 罗马尼亚, 布加勒斯特, 电气工程研究院高新研究中心  
**Clara Silvestre** 意大利, Arco 菲利斯 (NA), CNR, 塑料工艺研究院  
**Roland Streck(退休)** 德国, Marl, Huls AG 公司  
**Subhasis Talapatra** 印度, Vadodara, Gujarat, 印度石油化工有限公司研究中心  
**Krishnaraj N. Tejeswi** 美国, 马萨诸塞州, 洛厄尔, 马萨诸塞大学工程塑料部  
**Luc van Opstal** 比利时, Antwerpen, BASF Antwerpen  
**Cornelia Vasile** 罗马尼亚, 雅西, 罗马尼亚科学院, “P. Poni” 大分子化学研究所  
**T. I. Vinokurova** 俄罗斯, 莫斯科, 俄罗斯化学科学院 A. A. Vishnevskii 外科研究所
- M. G. Volpe** 意大利, Arco 菲利斯 (NA), CNR, 塑料工艺研究院  
**Traian Zaharescu** 罗马尼亚, 布加勒斯特, 电气工程研究院高新研究中心  
**G. E. Zaikov** 俄罗斯, 莫斯科, 俄罗斯科学院 N. M. 伊曼纽尔生物化学物理研究所化学和生物动力学部

## 译 序

《聚烯烃手册》确系一部值得向读者推荐之佳作。该书作者尽为当今本领域内一流科学家与工程师,全书囊括这些资深撰稿人于近年对聚烯烃科学与技术之主要贡献,内容则涵盖本领域基础理论、聚烯烃的合成、加工与制造、性能表征以及最新发展趋势。书中重点论述了主要的工业或新型合成路线、新材料品种开发、聚烯烃溶液的热力学性质、表面处理、复合材料中的相互作用、聚烯烃功能化、生物适应性和生物腐蚀等。

本书还阐述了材料表征技术所经历的引人注目的变化。现代的电子显微术具备了原子级的分辨能力,能够在真实条件下在原子水平上对材料进行研究,从而使人们得以重新探索聚烯烃材料的结构、形态与性能之间的相关性,对于聚合物形态结构的基本认识更为深入而全面。由于各种新技术的涌现与广泛采用,科研工作者能够获得有关聚烯烃体相性质以及固体表面的精确信息。将这种信息与计算机图形及模拟的应用相结合,使研发人员有可能设计、生产新的材料种类,其应具有新的结构以及优良的化学的、电的、磁的或力学的性能。有关这方面的最新成就与进展基本概述于本书之中。

本书由李杨、乔金梁和陈伟组织并参与翻译,由王玉林和吕立新审核。此外,还有下列人员参加了相关章节的翻译工作,按姓氏笔画排序:尹华、王少武、王良师、王超先、李平凡、李金树、吕荣先、刘轶群、刘容梅、任强、杨力、杨迪安、宋玉春、张宇东、张雪芹、张曼莉、郭子方、郭梅芳、高建明、高彦杰、徐歆、黄晓维、蒋燕、稽相阳、戴长华。

限于译校者的水平,曲译、不妥和错误之处在所难免,敬请读者指正。

译 者



# 目 录

第一章	聚烯烃合成和材料中的竞争性新技术	( 1 )
第二章	单活性中心催化剂的新进展	( 75 )
第三章	通过烯烃复分解作用合成单体	( 95 )
第四章	环烯烃聚合进展	( 105 )
第五章	环烯共聚物的合成	( 150 )
第六章	聚烯烃结构	( 178 )
第七章	聚烯烃形态学	( 192 )
第八章	聚烯烃的玻璃化转变	( 223 )
第九章	聚烯烃的结晶	( 240 )
第十章	烯烃单体和烯烃聚合物性质的预测	( 266 )
第十一章	聚烯烃的力学性能和参数	( 289 )
第十二章	电性能	( 328 )
第十三章	流变学及光学性质与参数	( 340 )
第十四章	聚烯烃溶液表征	( 373 )
第十五章	聚烯烃溶液的热力学性质	( 392 )
第十六章	聚烯烃性质综述	( 412 )
第十七章	降解和分解	( 423 )
第十八章	聚烯烃的生物相容性和生物降解性	( 495 )
第十九章	寿命可控的聚烯烃材料	( 509 )
第二十章	聚烯烃添加剂	( 532 )
第二十一章	专用助剂:发泡剂,阻燃剂,颜料,填充剂和增强剂	( 578 )
第二十二章	聚烯烃共混物	( 624 )
第二十三章	聚烯烃类共混物的增容	( 644 )
第二十四章	气相法聚烯烃表面改性	( 660 )
第二十五章	聚烯烃复合材料界面现象和性能	( 700 )
第二十六章	官能化的聚烯烃:合成及在共混物和复合材料中的应用	( 734 )
第二十七章	聚烯烃纤维	( 777 )
第二十八章	聚烯烃纤维生产中助剂使用的技术问题	( 828 )
第二十九章	热塑性和弹性聚烯烃添加剂使用的技术现状	( 842 )
第三十章	热塑性聚烯烃加工产品的质量检验	( 897 )
第三十一章	茂金属聚烯烃加工性加工行为及市场性间的平衡	( 917 )
附录 1	聚烯烃和聚烯烃产品供应商及生产厂家	( 926 )
附录 2	聚烯烃添加剂的供应商和制造商	( 950 )

# 第一章 聚烯烃合成和材料中的竞争性新技术

Anand Kumar Kulshreshtha 和 Subhasis Talapatra

## I. 聚烯烃聚合方法发展史

20世纪50年代早期, Karl Ziegler 在研究新型三乙基铝催化体系合成高级烯烃的同时, 发现了由于胶态的镍污染物导致的“镍效应”现象。为了寻找其他替代催化剂, Ziegler 与其合作者考察了三乙基铝和多种过渡金属化合物的相互作用, 并获得了新的突破, 即: 以乙酰丙酮钴作为催化剂, 可以使乙烯在低压下合成高分子量(重均)的聚乙烯。此外, Ziegler 等还发现  $TiCl_4$  也是一种具较高活性的过渡金属盐, 并且在 1953 年就已开发出了用于生产高密度聚乙烯的( $TiCl_4 + AlEt_3$ )催化剂。

在意大利, Giulio Natta 小组独立进行了同样的聚烯烃研究。在 1954 年初, Natta 成功地对具有相同构型的一系列单体单元的结晶状聚丙烯进行分离。此外, Natta 也认识到了催化剂晶粒表面在决定聚合物全同立构性中的重要性<sup>[2]</sup>。

有机金属配合物, 如 Ziegler 催化剂, 每年产量都可达数千吨。1954 年 3 月, Natta 实现了丙烯、丁烯和苯乙烯的立构规整性聚合反应。Natta 的发现打破了自然界只有酶才能合成具有规整结构大分子的观点。

高压工艺是聚烯烃工业的“鼻祖”, 并能够生产传统的低密度聚乙烯(LDPE)树脂, 但这些自由基工艺不能生产高密度聚乙烯(HDPE)。世界上只有一小部分工厂采用了高压 Ziegler

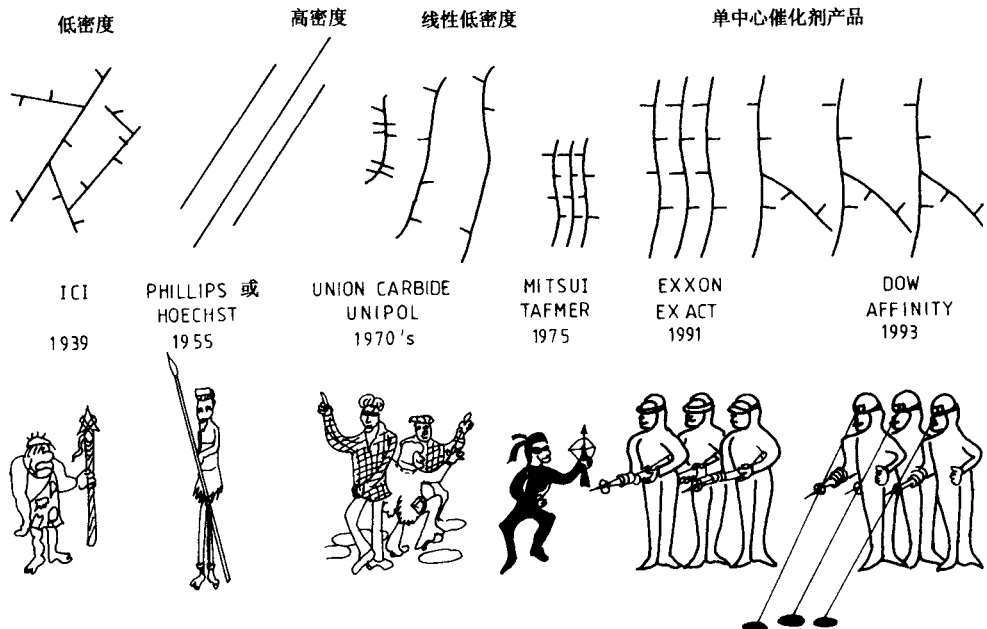


图 1-1 聚乙烯/乙烯共聚物发展历程<sup>[1]</sup>

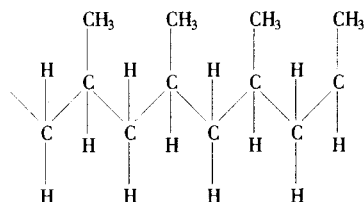
催化工艺。这一工艺中所使用的 Ziegler 催化剂具有多活性中心，会产生低分子量的低聚物和二聚物副产品，且副产品会在循环物料中累积。这些副产物会以短支链形式重新进入聚合物分子链，降低产品的密度。Ziegler 催化工艺也用于生产极低密度聚乙烯(VLDPE)树脂。

首次工业化生产聚丙烯是 1957 年由意大利 Ferrara 的 Montedison 公司实现的，该工艺采用的是 MOPLIN 间歇淤浆工艺。

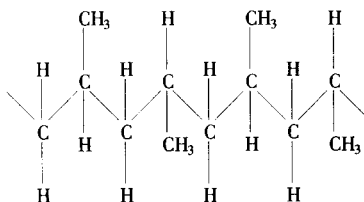
20 世纪 70 年代，催化剂发展取得了更大的突破，一些生产厂开发了负载在活性  $MgCl_2$  上的第三代催化剂。该催化剂能够控制聚合物的无规度，并且这种工艺省去了脱除价格昂贵的催化剂和聚合物分离的工序。

当使用第四代催化剂时，每磅(lb)催化剂可生产出 25000lb(lb = 0.4536kg)聚合物。这样，不仅降低了催化剂费用，而且由于聚合物中残留的催化剂量很少而无须进行脱灰操作，从而又减少了操作费用。无规聚合物的含量亦很少，无须进行分离。聚合物产品呈球型颗粒状，而不再需要后反应器挤出造粒。

I. 全同立构(等规)聚丙烯



II. 间同立构(间规)聚丙烯



III. 催化剂的制备

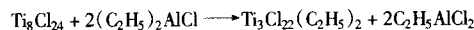


图 1-2 聚丙烯聚合反应

各生产商之间日益激烈的竞争促使降低聚丙烯的生产成本成为必需。由于催化剂的活性、立构选择性以及颗粒形态都会对生产利润和聚合物性能产生影响，因此研究的重点主要集中在催化剂上。催化体系的改进见表 1-1。

表 1-1 聚丙烯催化剂

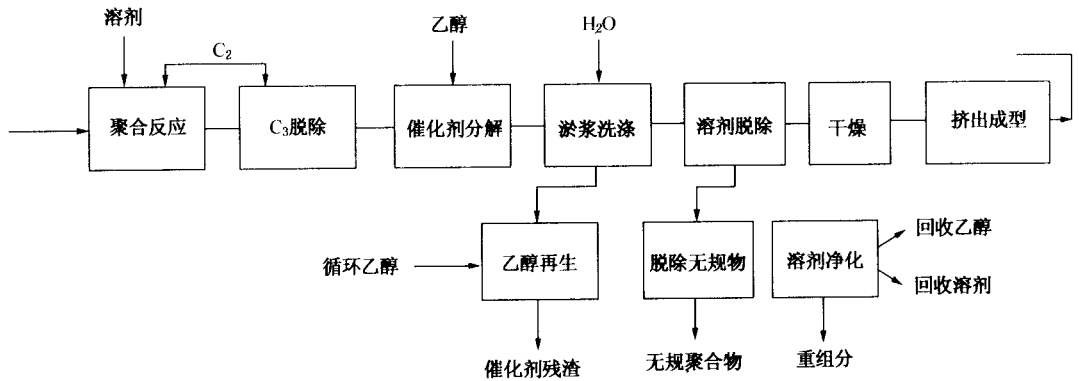
催化剂类型	产率/(kg/g)	等规度/%	催化剂残留/ $10^{-6}$
$TiCl_4 + AlEt_3$	0.2	40	10000
第一代	0.8 ~ 1.5	90	4000
第二代	1.5 ~ 5.0	93 +	1000
第三代	10 ~ 25	96 +	100 ~ 300
第四代	25 ~ 30	97	100 ~ 300

自从 1954 年首次使用以来，Ziegler-Natta(ZN)催化剂在催化活性和选择性上都得到了极大的提高。活性从 0.2kg 聚合物/g 催化剂提高到了 30kg 聚合物/g 催化剂，全同立构选择性

也从 86% 提高到了 96% 以上。

最初的聚丙烯工业生产工艺在反应器中加入烷烃作为溶剂；催化剂的立构选择性可达到生产等规度为 90% 的聚丙烯时的水平；催化剂效率低下；需要洗涤装置对聚合物中残留的催化剂进行脱灰处理。随着第三代高效催化剂的产生，聚丙烯生产工艺中不再需要脱灰工序。图 1-3 所示为均聚物的早期和现代生产工艺流程图。

20世纪60年代典型工艺流程图



20世纪80年代典型工艺流程图

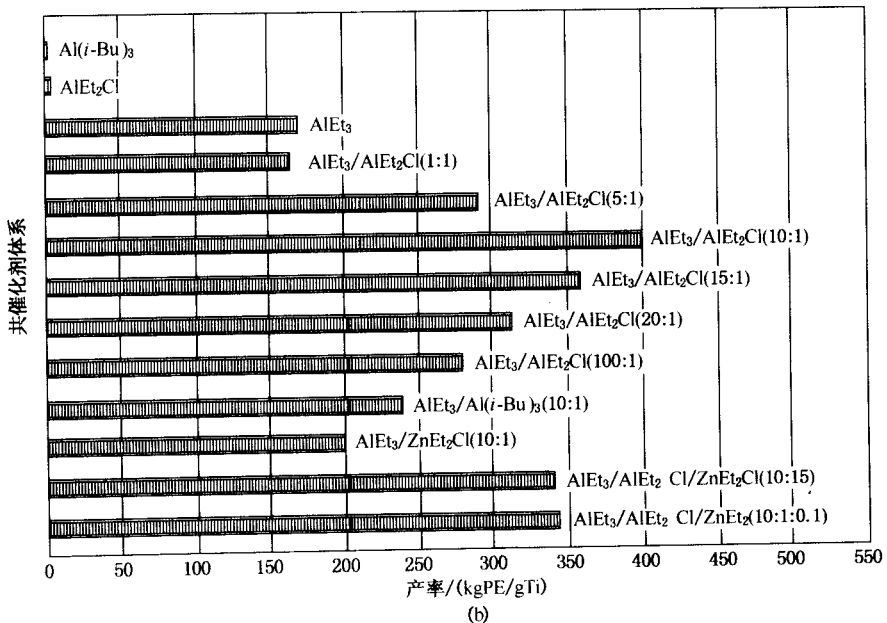
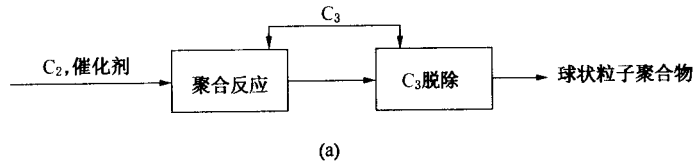


图 1-3 (a) 使用第四代催化剂引起的聚丙烯生产工艺的改变；  
(b) 温度为 50°C 条件下，聚合反应进行 2h 后不同共催化体系的产率

对 ZN 催化剂所进行的深入研发，使聚烯烃生产技术得到了极大提高。下文将进一步介绍下列几方面的改进：

- 催化剂的更新换代；
- 使催化剂性能最优化的聚合工艺过程；
- 产品范围的扩展。

由于不同应用领域(比如：注塑、吹塑和挤塑等)需要不同级别的聚乙烯，因此一种聚合工艺应可以用于制备多种聚合级的聚乙烯。图 1-4 表示的是聚烯烃聚合工艺的发展历程。

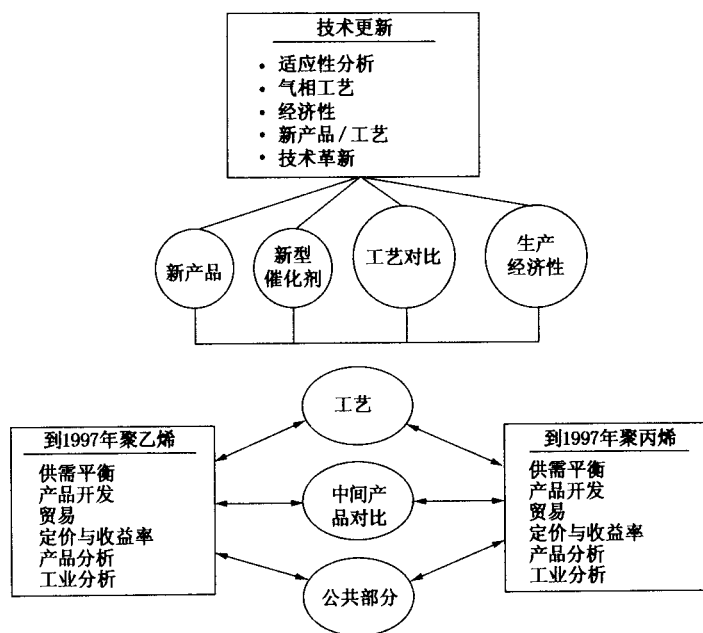


图 1-4 持续演变结构图<sup>[3]</sup>

### A. 高活性催化剂

由于高活性催化剂的发现，使繁琐的聚合物脱灰工序得以免除。这些催化物质必须与三乙基铝共同使用。它们具有表面积大、晶体颗粒小和无序的晶体结构。由于具有上述结构特点，使得大量不饱和  $Mg^{2+}$  得以存在。在这些位置上， $TiCl_4$  可以容易地被吸附和发生相互作用。由于具有相似的层状晶格结构和离子半径， $MgCl_2$  和  $TiCl_4$  能够形成固体溶液。这极大地提高了催化剂的活性： $Mg$  原子的供电性可以激活  $Ti$  离子，从而提高了聚合链增长反应的速率常数。

图 1-5 的左边所示为典型的  $MgCl_2$  和  $TiCl_4$  相接触之后，生成高产催化剂的过程<sup>[4]</sup>。图 1-5 的右边，表明  $MgCl_2$ 、 $TiCl_4$  和电子给予体间的相互作用使得双金属卤化物的合成成为可能。这些模型配合物只是真正高效催化剂的前身，这些配合物可以被认为是  $MgCl_2$  表面  $Mg$  和  $Ti$  原子之间相互作用的模型。

### B. $MgCl_2$ 的结构

$MgCl_2$  是一种理想的载体，其主晶格结构可以负载手性  $Ti$  活性中心。这可能是与  $MgCl_2$  和  $TiCl_3$  晶体晶型结构相近有关， $TiCl_3$  和  $MgCl_2$  的晶体结构都是两层  $Cl$  原子中间夹一层金属

原子；Ti 原子占据了  $TiCl_3$  八面体  $2/3$  的位置，而 Mg 占据了  $MgCl_2$  中所有的位置。 $MgCl_2$  具备了作为载体所需的结构和形态：它是一种多孔多晶物质，不易破碎且具有化学惰性。多孔的结构可以使单体扩散到催化剂粒子的内部，也能起到控制聚合物形态的作用。此外，由于  $MgCl_2$  比  $TiCl_3$  具有更低的电负性，因此能够提高烯烃聚合的产率。目前尚未明确的是催化剂中的  $TiCl_3$  是仅仅吸附在  $MgCl_2$  的表面，还是进入  $MgCl_2$  晶体结构中形成一种固体溶液。较小的  $MgCl_2$  晶粒和乙醇通过氢键作用聚集在一起形成层状堆积。用苯甲酸乙酯处理  $MgCl_2 \cdot$  乙醇配合物可以进一步破坏  $MgCl_2$  结构。

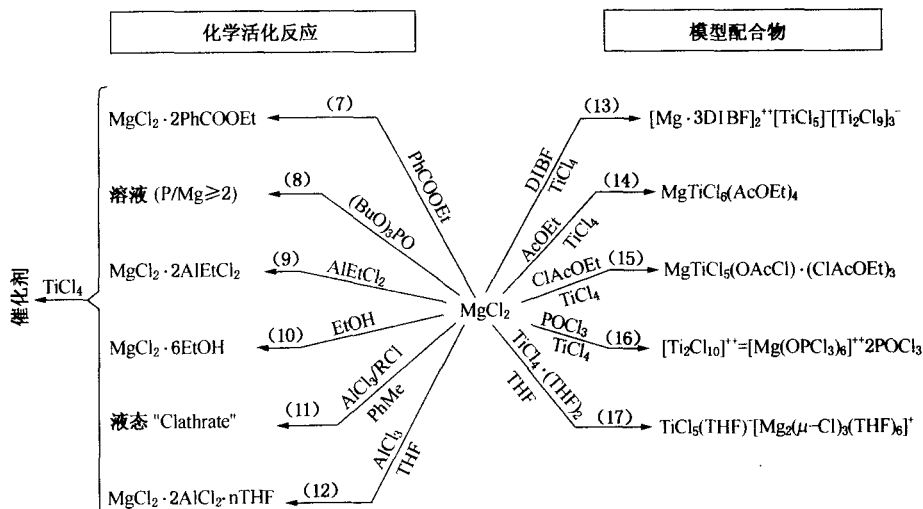


图 1-5 某些  $MgCl_2$  活化反应与模型配合物的合成<sup>[4]</sup>

### C. 催化剂结构

ZN 催化剂由初级晶粒(5~20nm)构成，这些晶粒聚集在一起形成粒径 1~50 $\mu m$  的粒子。催化剂的内部结构是多孔结构，通过这些孔，单体和助催化剂可以到达最内部的微晶(见图 1-6)，并在这些微晶的表面发生聚合反应。非均相 ZN 催化剂能够在所合成的聚合物颗粒的结构中复现其原有形态，催化剂颗粒形态是决定工艺经济性的关键因素。Himont 的 Spheripol 工艺可以生产粒径大小 0~1mm 的聚合物粒子，从而省去了高耗能的挤出工序。反应得到的聚合物粒子是所用催化剂粒子放大的复现物。

### D. 负载型催化剂

对于负载在特殊处理过的  $MgCl_2$  载体上的  $TiCl_4$  催化剂，在  $MgCl_2$  载体上含有各种类型的电子给予体，并被用作“选择性控制剂”。电子给予体主要是芳香族酯类。第一种负载型  $TiCl_4$  催化剂早在 1955 年就制备出来了。

### E. $MgCl_2$ 的活性

Montedison 公司公布的一项专利中，“活化态” $MgCl_2$  被用作催化剂载体。Kaminsky<sup>[10]</sup> 描述了多种制备“活化  $MgCl_2$ ”的方法，包括：用电子给予体(酯或醇)处理  $MgCl_2$ ；球磨工业用  $MgCl_2$ ；格氏试剂氯化  $MgCl_2$ ；将  $MgCl_2$  与  $TiCl_4$ -给电子体配合物(比如  $TiCl_4$ -苯甲酸乙酯)共磨。

在球磨过程中  $MgCl_2$  晶粒被破坏，破裂形成的新表面被苯甲酸乙酯络合。因此，球磨过程中阻止重新聚集的剪切力会导致 Cl-Mg-Cl 双层之间发生相对滑动，产生只有几个原子层厚的六方晶型  $MgCl_2$  初级微晶。

工业用无水  $MgCl_2$  和经(与苯甲酸乙酯一起)球磨得到的  $MgCl_2$  晶粒如图 1-7 所示。

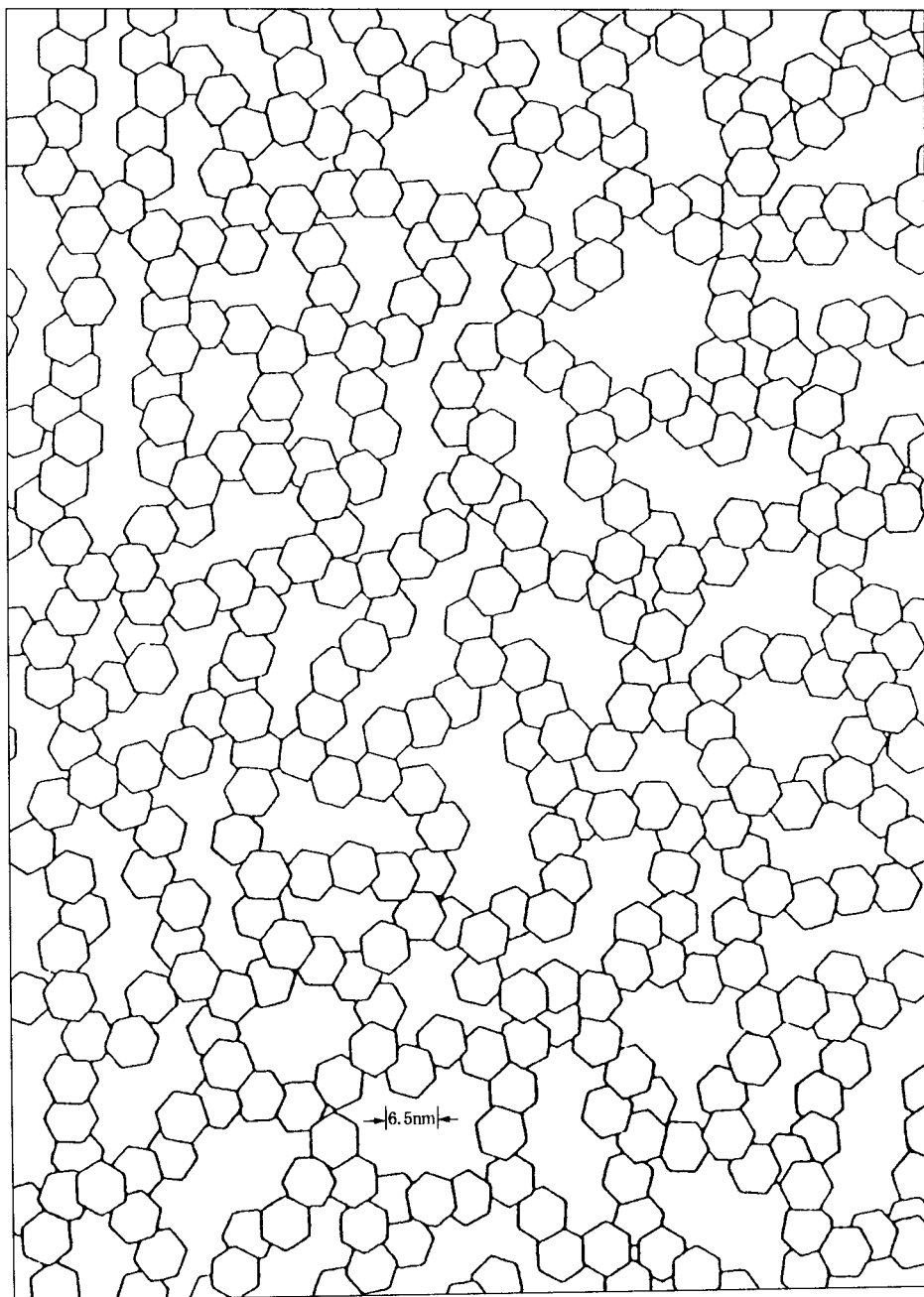


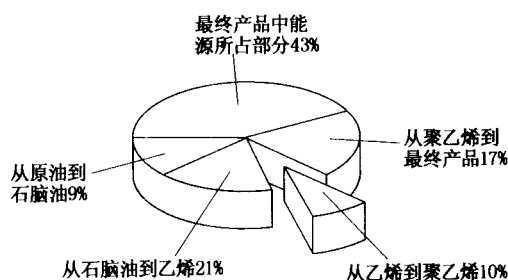
图 1-6 催化剂的内部结构(Harwood 学术出版社授权)<sup>[2]</sup>

催化剂制备的下一步是把  $TiCl_4$  加入到经过球磨的载体中, 这可以通过以下方法完成: 在  $TiCl_4$  存在的条件下进一步球磨催化剂载体; 或者把催化剂载体悬浮在热的未稀释的  $TiCl_4$  中,  $TiCl_4$  会吸附在  $MgCl_2$  表面的自由空隙中, 其体结构如图 1-8(a)、8(b)所示。 $MgCl_2$  和  $TiCl_3$  的晶格结构和分层如图中[110]方向所示。

可以设想表面镁离子的产生形成了能够吸附苯甲酸乙酯和  $TiCl_4$  的中心, 有三种不同类

型的表面镁离子存在于  $MgCl_2$  晶格中：

- 类型 1：平面单空位 Mg 离子
- 类型 2：角边单空位 Mg 离子
- 类型 3：角边双空位 Mg 离子



I. BOUSTED, G. HANCOCK 工业能源分析手册

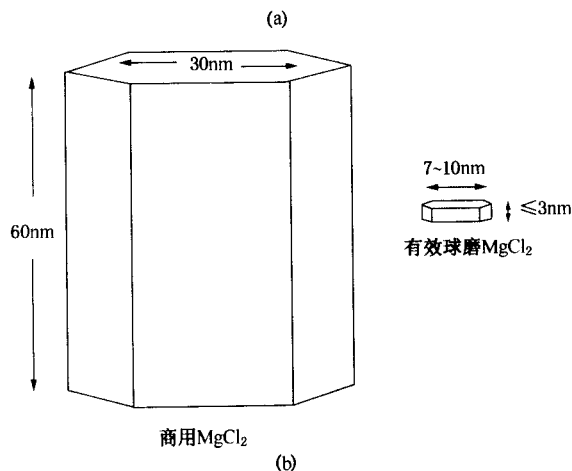


图 1-7 (a)从原油到最终产品的能量需求<sup>[5a]</sup>；(b)  $MgCl_2$  基本晶粒尺寸 (Harwood 学术出版社授权)<sup>[2]</sup>

$MgCl_2$ /苯甲酸乙酯球磨后样品的红外光谱表明，苯甲酸乙酯是通过羰基作用配位在  $MgCl_2$  表面。吸附在晶粒底面边缘和角边的酯类分子的吸收峰在  $1680cm^{-1}$  附近，宽吸收印证了催化剂表面不均一性(图 1-9)。

在球磨  $MgCl_2$ /苯甲酸乙酯样品中，苯甲酸乙酯吸附在几乎所有的表面位置上， $TiCl_4$  通过取代苯甲酸乙酯分子而与这些位置配位。 $Zr$  系催化剂活性比  $Ti$  系催化剂高出 3 个数量级，是未来工艺的竞争者。

Doi<sup>[5c]</sup>提出了一种钛原子与铝化合物配合的活性中心模型，这种双金属活性中心如图 1-10所示。这种模型能够解释聚合反应当中(在不考虑电子给予体的情况下)观察到的很多现象。

## II. 酯类化合物的作用

在芳香族酯化合物存在下，使用  $MgCl_2$  基催化剂可以获得很高的立构选择性。酯的作用是



提高立构选择性，但同时降低了催化剂的活性。在预催化剂( $MgCl_2 - TiCl_4 - 酯$ )和助催化剂的制备过程中都有酯存在。在预催化剂的制备过程中，酯对  $MgCl_2$  六方晶形的微晶上  $TiCl_4$  的分散状态起了关键的作用。分析表明，酯是通过羰基氧原子与  $Mg$  成键，而不与  $Ti$  成键。为了获得高的全同立构性，这种酯必须包括在助催化剂中。三乙基铝(TEA)与苯甲酸乙酯形成的一种

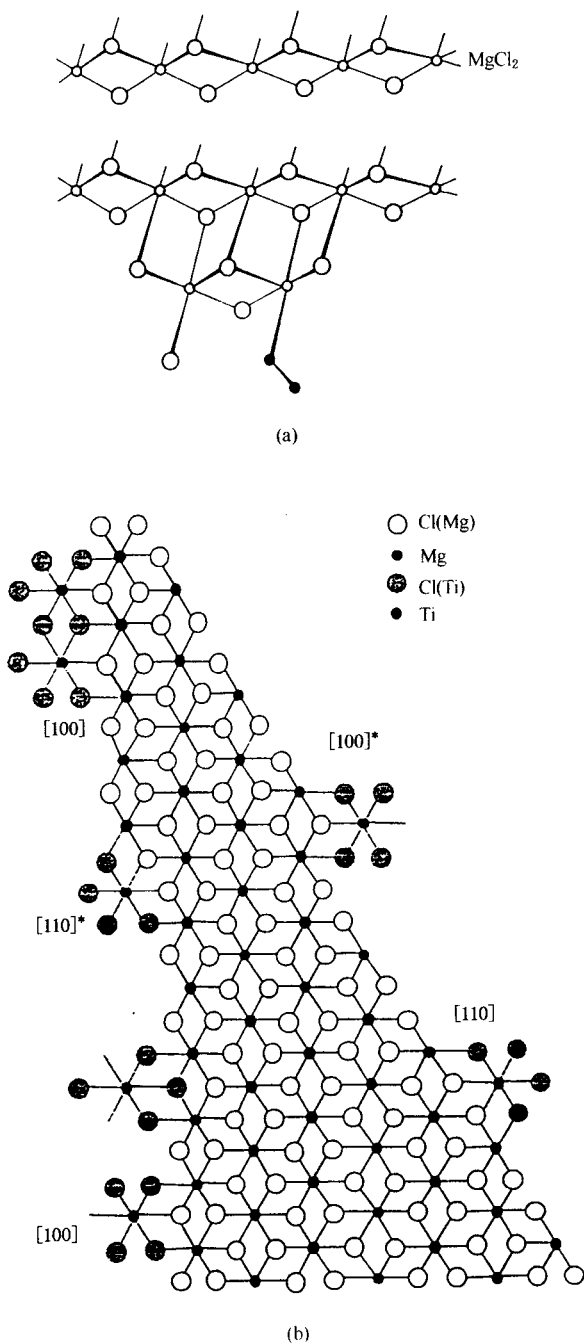


图 1-8 单层  $MgCl_2$  边缘上的  $TiCl_4$  二聚体(a)<sup>[5]</sup> 和在不同表面上的  $TiCl_4$  与  $MgCl_2$  间的相互作用模式(b)<sup>[5]</sup>