高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

Ziegler-Natta催化剂催化丙烯聚合的动力学——催化聚合扩散控制的影响机理

高文霄，赵远进，王燨卉，王人弘，贺爱华
（青岛科技大学高分子科学与工程学院，高性能有机光学聚合物与先进制造技术全国重点实验室，橡塑材料与工程教育部重点实验室，山东省高性能聚烯烃材料与循环利用重点实验室，青岛 266042）

摘要 研究了颗粒型Ziegler-Natta(Z-N)催化剂(Cat-P)及采用不同分散介质配制的Cat-P浆液催化剂(Cat-M1和Cat-M2)催化丙烯的聚合行为. 研究发现，Cat-P表现出最快的活性释放、最高的催化活性与聚丙烯(PP)等规度，且PP细粉含量最低(0.6%，质量分数)；而浆液催化剂Cat-M1催化活性最低，合成的PP细粉含量最高(10.7%)、等规度最低；通过调控M1的黏度与表面张力，制备了浆液催化剂Cat-M2，与Cat-M1相比，其催化活性高，制备的PP等规度提高且细粉含量降低. 研究发现，高黏度、高表面张力的分散介质会阻碍助催化剂、外给电子体及丙烯单体等向催化剂颗粒内部的扩散，扩散控制使得高立构规整性活性中心形成缓慢，同时由于活性中心附近单体供应不足，导致部分活性中心被烷基铝过度还原而失活，因此Cat-M1聚合初期活性降低、等规度下降并产生大量细粉. 颗粒型Cat-P及改性的Cat-M2催化剂有利于钛活性中心的快速引发与聚合，迅速形成的长聚合物链可有效发挥“卫兵效应”，保护活性中心，防止失活. 本文阐明了非均相Ziegler-Natta催化剂活化过程中的扩散控制效应，为工业烯烃聚合的稳定控制提供了理论依据.

关键词 浆液催化剂；Ziegler-Natta催化剂；丙烯；扩散控制；卫兵效应
中图分类号 O632 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20260074

Polymerization Kinetics of Propylene Catalyzed by Ziegler-Natta Catalysts ——The Influence Mechanism of Diffusion Control on Catalytic Polymerization

GAO Wenxiao, ZHAO Yuanjin, WANG Xihui, WANG Renhong, HE Aihua*
(*Shandong Key Laboratory of High Performance Polyolefin Materials and Recycling*, *Key Laboratory of Rubber & Plastics*, *Ministry of Education*, *State Key Laboratory of Advanced Optical Polymer and Manufacturing Technology*, *School of Polymer Science and Engineering*, *Qingdao University of Science and Technology*, *Qingdao* 266042, *China*)

Abstract This study investigated the propylene polymerization behaviors using particulate Ziegler-Natta (Z-N) catalyst (Cat-P) and slurry Z-N catalysts (Cat-M1 and Cat-M2) derived from Cat-P with different dispersion media. The results demonstrated that Cat-P exhibited the fastest activation, the highest catalytic activity and yielded polypropylene (PP) with the highest isotacticity and the lowest fine powder content (0.6%, mass fraction). In contrast, the slurry catalyst Cat-M1 showed the lowest catalytic activity and produced PP with the highest fine powder

收稿日期：2026-02-07. 网络首发日期：2026-05-14.
联系人简介：贺爱华，女，博士，教授，主要从事橡塑新材料的可控制备及结构与性能方面的研究. E-mail：ahhe@qust.edu.cn；aihuahe@iccas.ac.cn
基金项目：泰山学者工程、国家重点研发计划项目[批准号：2022YFB3704700(2022YFB3704702)]和山东省重大科技创新工程项目(批准号：2021CXGC010901)资助.
Supported by the Taishan Scholar Program, China, the National Key Research and Development Program of China[No. 2022YFB3704700 (2022YFB3704702)] and the Major Scientific and Technological Innovation Project of Shandong Province, China(No.2021CXGC010901).

content (10.7%) and the lowest isotacticity. The slurry catalyst Cat-M2, prepared by modifying the viscosity and surface tension of dispersion medium M1, exhibited higher catalytic activity, improved isotacticity, and reduced fine powder content compared to Cat-M1. The study elucidated that the dispersion medium with high viscosity and surface tension impeded the diffusion of co-catalyst, external donor, and propylene monomer into the catalyst particles. Diffusion control slowed the formation of highly stereospecific active sites, while also leading to insufficient monomer supply locally, which in turn facilitated the deactivation of some active sites *via* further reduction by alkylaluminum. Consequently, Cat-M1 exhibited lower initial activity, decreased isotacticity, and increased fine powder generation during the early polymerization stage. The particulate Cat-P and modified Cat-M2 catalysts allowed for rapid initiation and polymerization at the Ti active sites. The rapidly growing polymer chains effectively exerted a "guard effect" to protect the active sites from deactivation. This work clarified the diffusion-controlled effects during the activation and chain propagation of heterogeneous Z-N catalysts, providing a theoretical basis for the stable control of industrial olefin polymerization.

Keywords Slurry catalyst; Ziegler-Natta catalyst; Propylene; Diffusion control; Guard effect

由$TiCl_4/MgCl_2$/内给电子体(ID)-烷基铝(AlR_3)-外给电子体(ED)组成的第四代非均相Ziegler-Natta(Z-N)催化体系因具有高活性和高立构选择性，已成为聚烯烃工业中最重要的催化剂之一[1,2]. 为配合连续聚合要求和节省成本，工业上常将固体颗粒型催化剂引入分散介质配制成浆液催化剂，便于向聚合反应器内实施连续与计量输送. 分散介质的性质(如黏度、表面张力及化学组成等)可改变催化剂颗粒的润湿性、聚集状态以及活性中心周围的微环境，从而深刻影响其催化与聚合行为[3~5].

多组分的非均相Z-N催化体系需经过一系列的物理化学反应形成高等规活性中心并引发单体链增长：(1) 负载于$MgCl_2$载体的$TiCl_4$与AlR_3发生烷基化反应和还原反应，形成Ti^{3+}活性中心[6~8]；(2) 烷基铝与$TiCl_4$反应形成的副产物AlR_2Cl及ED(如邻苯二甲酸酯、二醚或烷氧基硅烷类)协同吸附于与活性中心钛相邻的Mg上，显著增强了活性中心周围的空间位阻与电子云密度，从而促进活性中心由低立构选择性向高立构选择性演变[9~13]；Busico等[14]提出的"three-sites"活性中心模型表明非均相Z-N催化剂活性中心的立体选择性可通过配体的动态交换而改变，从而实现其定向聚合能力的转变；(3) 活性中心一旦形成，即可引发配位单体快速聚合，Terano等[15]通过"stopped-flow"技术将催化剂与助催化剂瞬时混合，形成的活性中心可在0.2 s内完成引发与链增长；(4) 聚合物链增长产生的液压力导致催化剂颗粒发生破碎，释放出更多的活性中心[16~23]. He等[24]发现，丙烯和丁烯-1序贯聚合过程中，延长一段丙烯聚合时间有利于催化剂颗粒的破碎，但一段丙烯聚合时间过长反而会导致二段丁烯聚合活性下降、分子量和等规度下降.

非均相催化剂催化烯烃单体聚合反应过程中，扩散控制是影响聚合动力学的关键因素. 聚合初期，单体进入催化剂孔隙内部与活性中心接触发生聚合反应. 随着聚合持续进行，新生成的聚合物在活性中心表面不断沉积并形成包裹层，形成"核-壳"结构，单体必须穿过包裹层才能与活性位点接触，随聚合物膜厚度的增加，扩散路径延长，阻力增大，反应由动力学控制转为扩散控制，催化剂活性显著下降甚至消失[24~26]. Terano等[27,28]发现单体和初始链对活性中心也存在重要作用，活性中心可引发单体迅速聚合形成链活性中心，链活性中心的长链对活性中心起到"卫兵效应"，有效防止活性中心被烷基铝过度还原而失活[9,29]. 上述机理研究通常采用固体颗粒型催化剂，而工业通常采用浆液型催化剂实施烯烃聚合. 目前，关于浆液催化剂的研究多集中于工业应用与性能评价[3~5]，然而，其分散介质的物理性质对催化剂初始活性中心的结构及催化行为等的影响机制尚不明确，相关规律与机理仍需深入系统研究.

本文研究了颗粒型Z-N催化剂(Cat-P)及其采用不同分散介质配制的浆液催化剂(Cat-M1和Cat-M2)催化丙烯聚合行为，对不同催化剂的催化性能，特别是催化活性、合成聚丙烯(PP)的等规度、细粉含量等进行了对比研究，发现浆液催化剂的分散介质会对其催化行为产生极大影响，高黏度、高表面张力的分散介质配制的浆液催化剂Cat-M1的催化活性低，合成的PP细粉含量高、等规度低，调控

分散介质的性质可有效改善其催化行为；探讨了浆液催化剂活化过程中扩散控制的影响及机制，为工业烯烃聚合的稳定控制提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

通过化学活化法[30]制备颗粒型Z-N催化剂，命名为Cat-P；正庚烷，纯度99.5%，莱阳铁塔化工制品有限公司，经溶剂纯化系统纯化后使用；甲苯，纯度99.5%，国药集团化学试剂有限公司，使用前加入金属钠加热回流精制，以二苯甲酮为显色剂，当溶液颜色为蓝黑色时，收集馏分并在N_2气保护下储存备用；分散介质1(M1)，宁波汉圣化工有限公司，主要成分为白油，水含量1.97 mmol/L；分散介质2(M2)，实验室配制，成分(质量分数)为M1 83.6%，甲苯4.9%，庚烷11.5%；二甲苯，纯度99.0%，烟台远东精细化工有限公司；外给电子体(ED)为二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)，纯度98%，上海泰坦科技股份有限公司，使用前用新活化的分子筛浸泡24 h；丙烯(C_3H_6)，纯度99.0%，青岛鲁东气体有限公司；三乙基铝($AlEt_3$)，浓度为3.77 mol/L，中国燕山石化有限公司；无水乙醇，纯度99.7%，天津科密欧化学试剂有限公司；氮气(N_2)和氢气(H_2)，纯度99.99%，青岛德海气体有限公司.

Spectrumlab 725S型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计，上海棱光技术有限公司；Waters GPC 2000型凝胶渗透色谱仪(GPC)，美国Waters公司；JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM)，日本电子公司；Bettersize 2600型激光粒度仪，丹东百特仪器有限公司；TX600型全量程旋转滴表界面张力仪，美国CNG公司；Brookfield型旋转黏度计，美国Ametek公司；Autosorb-iQ型全自动比表面和孔径分布分析仪，美国Quantachrome公司；Bruker Tensor II型红外光谱仪(FTIR)，德国Bruker公司；Autopore V 9600型高性能全自动压汞仪，美国麦克Micromeritics公司；Avance III型核磁共振波谱仪(^{1}H NMR)，德国Bruker公司；FL-MD-3型溶剂纯化系统，北京逸峰科技有限公司；1 L Büchi不锈钢反应釜，瑞士Büchiglasuster公司.

1.2 Zieger-Natta浆液催化剂的配制

将100 mL圆底烧瓶用N_2气抽排3次，在N_2气氛围下将一定量Cat-P粉末加入烧瓶中，加入适量M1，在室温下以500 r/min的速度搅拌1 h，得到固含量为21.4%(质量分数)的浆液催化剂Cat-M1；采用同样的方法，用M2代替M1，得到固含量为16.2%(质量分数)的浆液催化剂Cat-M2.

1.3 丙烯聚合与动力学研究

将1 L Büchi不锈钢反应釜清理干净，于80 ℃下用N_2气抽排3次；在20 ℃下依次向反应釜中加入200 mL正庚烷、三乙基铝[n(Al)/n(Ti)=300]、ED[n(ED)/n(Ti)=15]、0.1 g催化剂(粉末催化剂Cat-P、根据固含量换算含有相同Cat-P质量的Cat-M1或Cat-M2)，通入定量的氢气[n(C_3H_6)/n(H_2)=400]，再通入丙烯单体并保持压力为0.4 MPa；在30 min内升温到70 ℃，转速恒定为200 r/min，恒温聚合反应特定时间(10，30，60，120和180 min)后，加入5 mL无水乙醇终止反应，取出样品晾干后于45 ℃真空干燥24 h至产物恒重.

1.4 测试与表征

1.4.1 钛含量测试 采用紫外-可见分光光度计测定催化剂硫酸溶液的吸光度，并用已知的标准曲线计算催化剂的钛含量[31].

1.4.2 介孔表征 采用气体吸附仪，通过低温N_2气吸附法表征催化剂样品的比表面积与介孔(2~50 nm)结构. 将0.1 g Cat-P样品在80 ℃下真空脱气处理3 h以去除表面吸附物；在液氮温度(77 K)下测定样品的氮气吸附-脱附等温线. 采用Brunauer Emmett Teller (BET)方法计算样品的比表面积；运用Barrett Joyner Halenda (BJH)模型计算介孔部分的累积孔体积和平均孔径[32,33].

1.4.3 大孔表征 采用压汞法对催化剂的大孔(>50 nm)进行表征. 取0.2克Cat-P样品装入膨胀计管，其中表面张力为0.480 N/m，最大压力约230 MPa，接触角设置为141.3°. 根据Washburn方程，计算孔隙率、总孔体积及平均孔径[34].

1.4.4 内给电子体含量测试 在N_2气保护下，取5 mg催化剂，以氘代二甲基亚砜(DMSO-d_6)为溶剂，5 mg 1,1,2,2-四氯乙烷(TeCA)为内标，在25 ℃下测试催化剂Cat-P的核磁共振氢谱并以此计算催化剂中内给电子体含量[35].

1.4.5 表面张力测试 采用全量程旋转滴表界面张力仪，依据旋滴法原理测定分散介质的表面张力.将样品注入石英毛细管并形成封闭空气段，于控温系统中分别在25 ℃和70 ℃下平衡.在10000 r/min的转速下旋转，待体系稳定后通过视频光学系统分析气泡形态，并自动计算其表面张力(γ, mN/m).

1.4.6 黏度测试 使用旋转黏度计(配备SC4-18型小量样品适配器系统)，在18 r/min的转速下，测定分散介质在25 ℃与70 ℃下的黏度(η, mPa·s).每个温度点测试前均经循环水浴恒温平衡15 min以上.

1.4.7 红外表征 将样品M1滴加在干燥的KBr窗片上，随后覆盖另一片KBr窗片以形成均匀液膜.首先在相同条件下通过透射模式扫描洁净的KBr窗片作为背景，然后扫描样品.

1.4.8 聚丙烯细粉含量测试 采用标准筛对聚丙烯样品进行过筛分离，准确称量筛分前总样品的质量，将聚丙烯粉料样品置于75 μm孔径的筛网上，准确称量通过筛网的细粉质量，计算细粉含量(Fines, %, 质量分数).

1.4.9 颗粒形貌观察 采用扫描电子显微镜(SEM)对催化剂及聚丙烯样品的微观形貌进行表征.样品经导电胶固定、铂金溅射喷涂处理后，使用扫描电子显微镜进行形貌观察.

1.4.10 粒径及粒径分布测试 采用激光粒度仪测定催化剂及聚丙烯样品的粒径分布.测试前，分别将催化剂和聚丙烯样品分散于正庚烷和无水乙醇介质中，并进行超声处理以确保颗粒充分分散、无团聚.室温下，以正庚烷或无水乙醇为光学背景，测得样品累积体积分数分别达到10%，50%及90%所对应的粒径值D_{10}，D_{50}及D_{90}值.跨度(Span)[36]用来表示粒径分布，Span值越接近0，代表粒度越均匀、尺寸一致性高，根据式(1)计算Span：

$$\mathrm{Span}=\frac{D_{90}-D_{10}}{D_{50}} \tag{1}$$

1.4.11 分子量及分布测试 采用凝胶渗透色谱仪(GPC)表征聚合物的重均分子量(M_w)和分子量分布(PD).在150 ℃下将样品完全溶解于1,2,4-三氯苯中，样品浓度为1 mg/mL，在(150±0.05) ℃下对聚合物滤液进行测试，并用标准聚苯乙烯校准.

1.4.12 二甲苯可溶物含量测试 参照GB/T 24282-2021测定PP中二甲苯不溶物(xyl-ins)含量.将2.0 g聚丙烯样品完全溶解于200 mL含抗氧剂(浓度0.02 g/L)的沸腾二甲苯中，待溶解完全后，将溶液在空气中自然冷却12~15 min至溶液温度约为100 ℃，随后转移至25 ℃恒温水浴中静置30 min，使样品充分结晶析出，过滤，分离出二甲苯不溶物，于60 ℃下真空干燥12 h至恒重并称量.计算二甲苯不溶物含量用来表示聚丙烯等规度(II, %, 质量分数).

2 结果与讨论

2.1 Cat-P催化剂的组成及颗粒形貌表征

对实验室采用化学活化法制备的Cat-P催化剂进行组成与颗粒形貌的表征.采用紫外-可见分光光度计测试得到催化剂主金属钛元素的质量分数为1.65%.

在^{1}H NMR谱[图1(A)]中，δ 4.31~4.28处的信号峰归属于催化剂内给电子体(ID)邻苯二甲酸二正丁酯(DNBP)的—O—C**H**$_2$结构；δ 1.69~1.61，1.43~1.36和0.94~0.91处的信号峰分别归属于DNBP的—O—CH$_2$—C**H**$_2$，—O—CH$_2$—CH$_2$—C**H**$_2$和—C**H**$_3$结构；δ 7.00处的信号峰归属于内标1,1,2,2-四氯乙烷(TeCA)的—C**H**Cl$_2$，其积分面积A_{TeCA}用于定量计算催化剂的有机组分含量，DNBP中—O—CH$_2$—C**H**$_2$化学位移的积分面积用A_{DNBP}表示，根据式(2)计算得到催化剂中DNBP的质量分数(w_{DNBP})为12.4%[35]：

$$w_{\mathrm{DNBP}}=\frac{A_{\mathrm{DNBP}}}{4(A_{\mathrm{TeCA}}\div 2n_{\mathrm{TeCA}})\times 240}\div m_{\mathrm{Cat\text{-}P}} \tag{2}$$

式中：n_{TeCA}(mol)为内标TeCA的物质的量；$m_{\mathrm{Cat\text{-}P}}$(g)为催化剂质量.

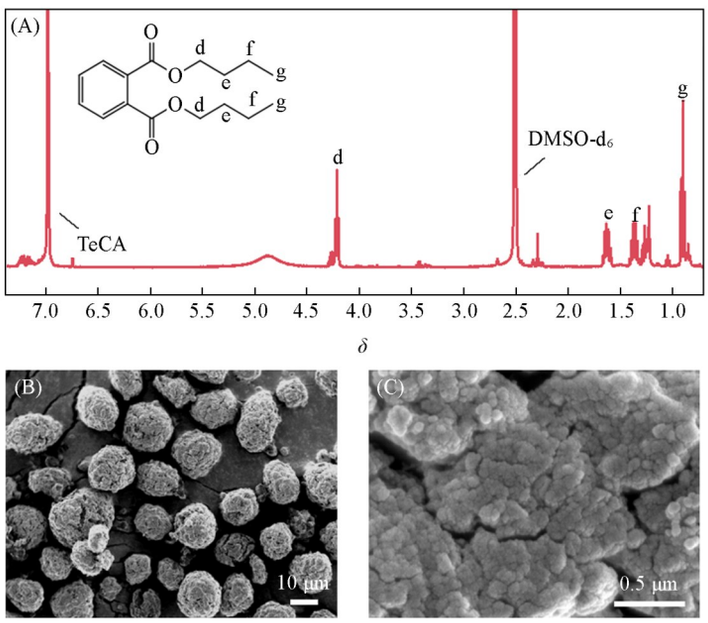


Fig.1 ^{1}H NMR spectrum(A) and SEM images(B, C) of Cat-P

SEM表征发现Cat-P颗粒呈类球形[图1(B)]，大小较均一，无明显颗粒团聚或细粉颗粒，这种颗粒形貌表明Cat-P颗粒具有良好的流动性；在高倍镜下可以看出，催化剂颗粒是由初级粒子堆砌成的次级粒子叠加而成的，表面呈现明显的微裂纹与孔隙结构，催化剂颗粒大小为14~22 μm[图1(C)]. 通过激光粒度仪表征了催化剂Cat-P颗粒的粒径大小与分布，结果显示Cat-P的D_{50}为13 μm，Span为1.5，表明催化剂颗粒尺寸分布集中，有利于聚合反应过程中传质与传热的均匀性.

N_2吸附-脱附实验与压汞法测试结果表明，Cat-P颗粒呈现典型的多级孔特征，平均介孔直径为4.4 nm，适合小分子反应物(如H_2和丙烯等)的扩散和聚合物链的生长；比表面积为317 m^2/g，介孔容积为0.45 cm^3/g，表明Cat-P具有丰富的介孔孔隙网络结构，为活性组分的分散及催化反应提供充足的活性位点. Cat-P大孔平均直径为77 nm，孔隙率为55 %，大孔容积为1.2 cm^3/g，大孔结构的存在将有利于三乙基铝、外给电子体及丙烯单体等在催化剂孔隙通道的快速扩散及反应，降低内扩散阻力，同时促进催化剂颗粒在聚合物中分散[14,16,20].

2.2 丙烯聚合的动力学

鉴于工业操作需要连续稳定地向聚合釜内加入催化剂，催化剂固体颗粒一般需配制成浆液催化剂. 本实验利用催化剂Cat-P颗粒与分散介质M1配制了浆液催化剂(Cat-M1)，研究了Cat-P和Cat-M1催化丙烯聚合动力学的差异，制备了一系列PP，并对其进行表征，结果见表1.

Table 1 Comparative kinetics of propylene polymerization with Cat-P and Cat-M1[a]

Entry	Catalyst	t_p/min	CA/($kg_P \cdot g_{Ti}^{-1} \cdot h^{-1}$)	$10^{-4}M_w$[b]	PD[b]	II(%)[c]	Fines(%)	Particle size/μm[d]			Span[d]
								D_{10}	D_{50}	D_{90}	
1	Cat-P	10	568	21	4.5	99.6	1.6	129	192	283	0.8
2		30	292	18	4.0	96.1	1.9	147	218	330	0.8
3		60	222	20	4.9	99.2	0.6	166	252	384	0.9
4		120	102	18	3.2	99.1	2.6	163	256	473	1.2
5		180	76	28	4.1	98.3	1.7	164	250	393	0.9
6	Cat-M1	10	471	26	4.7	93.8	9.7	28	156	310	1.8
7		30	267	25	3.7	94.5	14.8	56	191	340	1.5
8		60	153	19	4.6	96.3	10.7	65	215	381	1.5
9		120	128	29	3.8	96.9	15.7	23	175	353	1.9
10		180	76	22	3.4	96.1	15.7	46	223	413	1.6

a. T=70 ℃, n(D)/n(Ti)=15, n(Al)/n(Ti)=300, 200 r/min, $n(C_3)/n(H_2)$=400, the solvent is 200 mL *n*-heptane, the propylene pressure is 0.4 MPa; *b*. from GPC; *c*. represented by xyl-ins; *d*. from laser particle size analyzer.

由表1与图2可知，Cat-P与Cat-M1催化丙烯聚合反应的动力学曲线均为衰减型动力学曲线[37]，Cat-P反应初期的催化活性(CA)(568 $kg_P \cdot g_{Ti}^{-1} \cdot h^{-1}$)高于Cat-M1(471 $kg_P \cdot g_{Ti}^{-1} \cdot h^{-1}$)[图2(A)]，当聚合时间达到100 min时，两种催化剂的催化活性趋于一致．Cat-P催化剂较高的催化活性使得其PP产物的D_{50}大于Cat-M1的[图2(B)]．

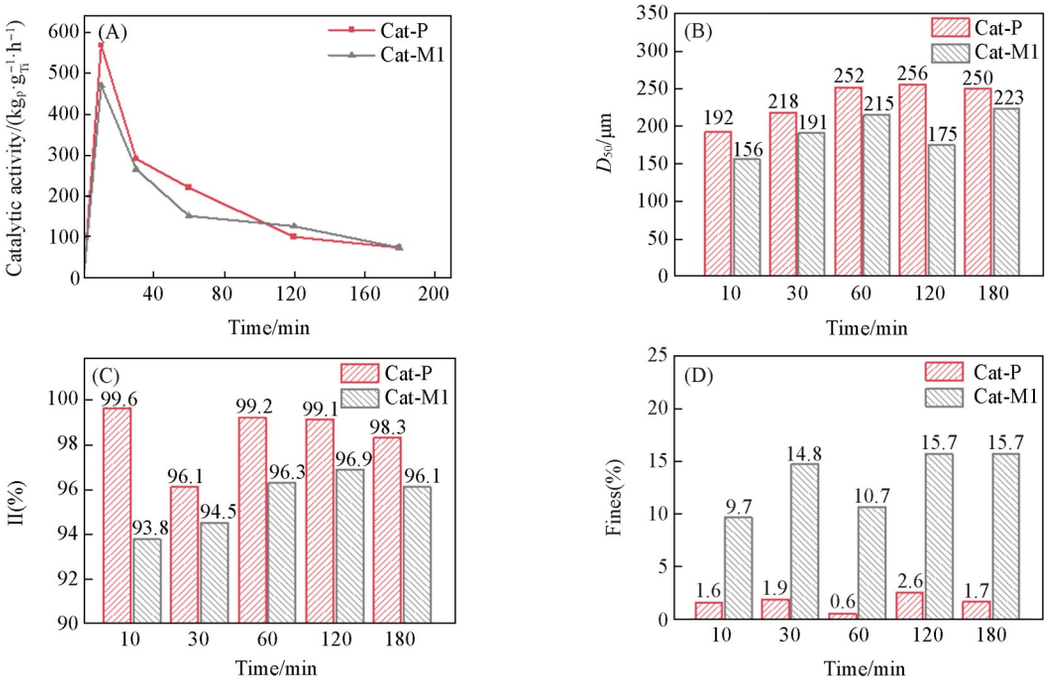


Fig.2　The polymerization kinetics of propylene by using Cat-P and Cat-M1 as catalyst

(A) CA; (B) D_{50}; (C) II; (D) Fines.

Cat-P催化丙烯聚合制备的PP等规度(II)为96.1%~99.6%，聚合初期等规度较高(99.6%)，随聚合时间的延长，PP的等规度略有降低；Cat-M1催化丙烯聚合制备的PP等规度为93.8%~96.9%，聚合初期等规度较低(93.8%)，随聚合时间的延长，PP的等规度逐渐增加．相同聚合条件下，Cat-M1催化制备的PP等规度均低于Cat-P催化的[图2(C)]．

对合成PP的细粉含量(Fines)进行测试发现，Cat-P催化制备的PP细粉含量极低(<2.6%)，且聚合时间的延长对其细粉含量无明显影响；而Cat-M1催化制备的PP细粉含量明显增大，随聚合时间的延长细粉含量增大，当聚合时间为180 min时，细粉含量高达15.7%[图2(D)]．此外，Cat-P催化制备的PP分子量及跨度均低于Cat-M1催化的(表1)．可见，同一种催化剂颗粒，浆液配制所用分散介质M1会对其催化性能产生显著影响．

2.3　催化剂分散介质的影响

Cat-M1是以白油为分散介质的浆液催化剂，白油对Cat-M1的催化性能可能产生较大影响．在M1的FTIR谱图[图3(A)]中，2920，2853，1460，1375及720 cm^{-1}等处的吸收峰归属为饱和C—H键的伸缩和弯曲振动，是饱和烷烃和环烷烃的特征峰；720 cm^{-1}处的吸收峰是长碳链$(CH_2)_n$($n \geqslant 4$)的特征峰，证实了M1为长链饱和烷烃．表面张力(γ，mN/m)和黏度(η，mPa/s)的测试结果[图3(B)和(C)]表明，室温下M1的γ和η均较高，70 ℃下γ和η较室温下均有所降低．采用甲苯和庚烷的混合溶剂对M1进行改性调节，制备的分散介质M2的表面张力和黏度明显降低．

由分散介质M2配制了Cat-P催化剂的浆液催化剂(Cat-M2)，采用Cat-P，Cat-M1和Cat-M2催化丙烯聚合，研究浆液催化剂的分散介质对丙烯聚合行为的影响，催化活性和PP表征结果见表2．

固定丙烯聚合时间为60 min，对比Cat-P，Cat-M1和Cat-M2催化剂体系的催化活性，发现催化活性由高到低的顺序为Cat-P>Cat-M2>Cat-M1，通过对分散介质M1的黏度及表面张力的调节，可有效改善催化剂体系(即Cat-M2)的催化性能，显著提高了合成PP的等规度、明显降低了合成PP的细粉含量，

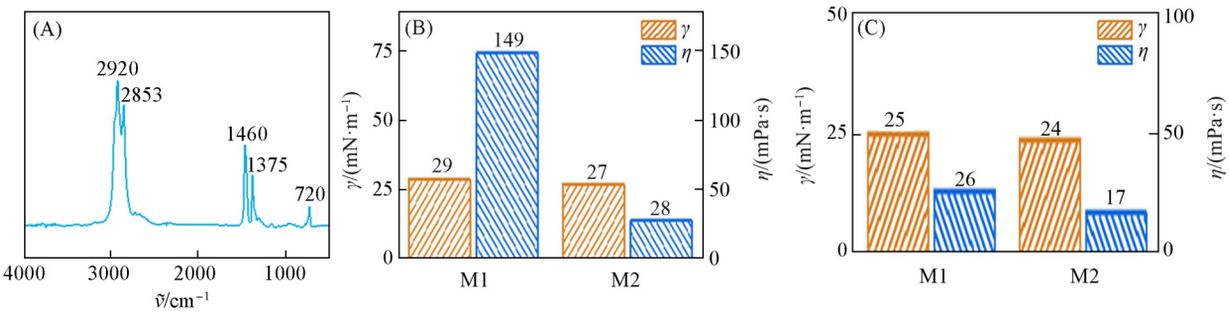


Fig.3 FTIR spectrum of M1(A), and surface tension and viscosity of M1 and M2 at 25 ℃(B) and 70 ℃(C)

Table 2 The polymerization behaviors of propylene catalyzed by different catalysts[a]

Run	Catalyst	CA/($kg_P \cdot g_{Ti}^{-1} \cdot h^{-1}$)	$10^{-4}M_w$[b]	PD[b]	II(%)[c]	Fines(%)	Particle size/μm[d]			Span[d]
							D_{10}	D_{50}	D_{90}	
1	Cat-P	222	20	4.9	99.2	0.6	166	252	384	0.9
2	Cat-M1	153	19	4.6	96.3	10.7	65	215	381	1.5
3	Cat-M2	194	27	5.6	97.9	4.2	110	243	425	1.3

a. T=70 ℃, t_p=60 min, n(D)/n(Ti)=15, n(Al)/n(Ti)=300, 200 r/min, $n(C_3)/n(H_2)$=400, the solvent is 200 mL *n*-heptane, the propylene pressure is 0.4 MPa; *b*. from GPC; *c*. represented by xyl-ins; *d*. from laser particle size analyzer.

有效增大了PP颗粒粒径，改善了PP颗粒的均匀度，同时PP的分子量也较Cat-M1催化剂时显著增大(表2).

由图4可以看出，Cat-P颗粒催化剂制备的PP颗粒形貌较好，表现在PP颗粒尺寸较大、尺寸分布均匀、无明显细粉；Cat-M1浆液催化剂制备的PP中发现了大量的细粉，PP颗粒粒径较小且分布不均匀；Cat-M2浆液催化剂制备的PP颗粒形貌较Cat-M1有明显改善，细粉含量明显降低，颗粒均匀度提升，进一步验证了表2中聚合物的表征结果.

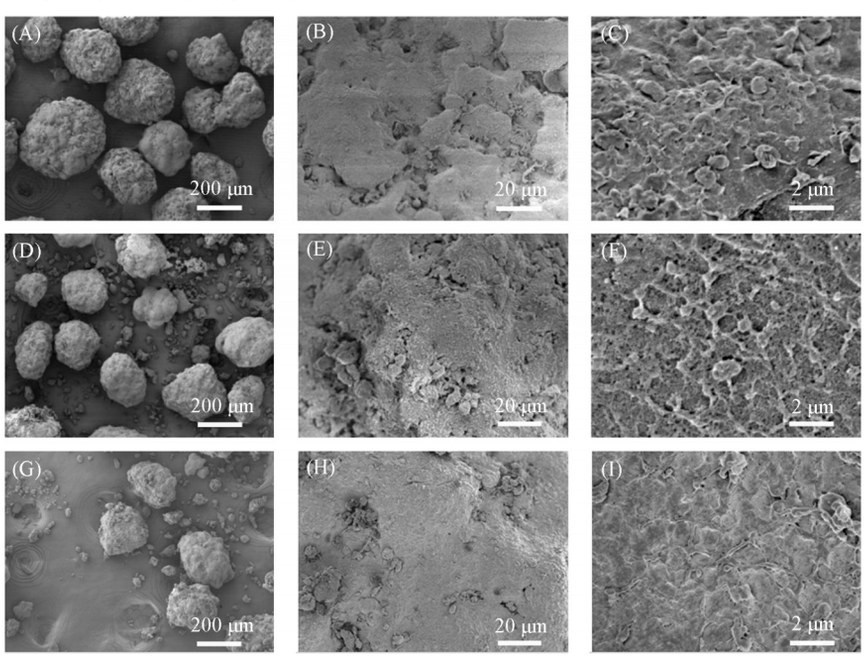


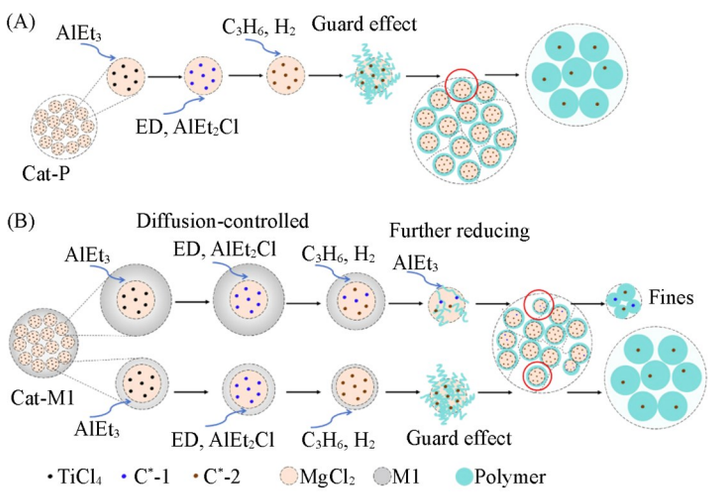
Fig.4 SEM images of polypylenes catalyzed by Cat-P(A—C), Cat-M1(D—F) and Cat-M2(G—I)

2.4 分散介质对催化剂催化丙烯聚合的影响机制探讨

Z-N催化剂体系包含主催化剂$TiCl_4/MgCl_2$/DNBP(Cat-P)、助催化剂($AlEt_3$)、外给电子体(ED)及分子量调节剂(H_2)，各组分按照助催化剂、外给电子体、主催化剂、H_2及丙烯的顺序逐一投入聚合反应釜，$AlEt_3$与$TiCl_4$迅速通过烷基化和还原反应形成低等规活性中心C^*-1，低等规活性中心引发丙烯单体聚合形成较低等规度的PP[6~10]. ED与烷基铝副产物$AlEt_2Cl$通过选择性吸附在与钛相邻的Mg元素上，

将低等规活性中心转变为高等规活性中心C*-2[11~13]，高等规活性中心引发丙烯单体聚合形成高等规度的PP.

Scheme 1示出了分散介质对催化剂的影响机制. Cat-P为颗粒型催化剂，该催化剂投入聚合釜内，颗粒表面及内部的钛元素能快速与助催化剂及ED反应形成活性中心，进一步快速引发活性中心吸附的丙烯单体聚合，形成活性聚合物链，快速形成的聚合物链对活性中心起到了“卫兵效应”[27]，有效地保护活性中心不被助催化剂过度还原而失活[Scheme 1(A)]. Cat-P颗粒型催化剂聚合初期无扩散控制，快速形成的活性聚合物链可很好地保护活性中心，活性中心多且快速转变为高等规活性中心C*-2，因此合成的PP颗粒粒径大、颗粒形貌规整、等规度高.



Scheme 1 Mechanism diagrams of propylene polymerization reaction in the presence of particle catalyst Cat-P(A) and Cat-P catalyst dispersed in white oil medium(B)

对于浆液催化剂Cat-M1，分散介质M1包裹在催化剂颗粒表面形成了一层油膜，高黏度及较高表面张力的白油介质层限制了助催化剂$AlEt_3$，ED，H_2和丙烯单体通过油膜向催化剂表面及颗粒内部钛元素的扩散，降低了活性中心的产生速度，特别是影响了单体向活性中心的扩散，导致活性中心不能及时引发单体链增长，活性中心较长时间的裸露会导致其被烷基铝进一步还原而失活[Scheme 1(B)]，部分催化剂颗粒的失活与聚合物颗粒增长的终止，不仅影响聚合初期的催化活性，而且产生大量过小粒径的聚合物颗粒；并且催化剂活性中心的不均一性导致了聚合物颗粒生长不均匀，跨度增大(表1). 分散介质M1形成的油膜在聚合初期阻碍了ED与烷基铝副产物$AlEt_2Cl$在钛相邻的Mg元素上的吸附，影响了低等规活性中心向高等规活性中心的转变，因此PP的等规度下降. 分散介质的扩散限制也影响了链转移剂H_2与活性链的链转移反应[27]，导致聚合物分子量增大. 随着聚合时间的延长，分散介质扩散限制的影响降低，浆液催化剂的催化性能逐渐与Cat-P趋于一致[图2(A)].

分散介质M2的黏度与表面张力均有效降低，甲苯与庚烷的引入有利于降低浆液催化剂Cat-M2表面油膜的扩散限制，加快油膜在聚合体系中的分散溶解，极大促进了$AlEt_3$，ED，H_2及丙烯单体等向催化剂表面及孔隙内钛元素的扩散. 与Cat-M1相比，更快的扩散有利于链活性中心的形成，避免了活性中心的失活，加速了C*-1向C*-2的转变，C*-2引发单体聚合生成高等规度、较高分子量的聚合物[9~12]. 因此Cat-M2的聚合活性和立构选择性提高，聚合物分子量高、细粉含量低.

3 结　论

非均相$TiCl_4/MgCl_2$型Ziegler-Natta催化剂分散介质的物理性质会对其配制的浆液催化剂催化性能产生显著影响. Cat-P颗粒型催化剂聚合初期无扩散控制影响，能快速引发形成高活性中心，快速形成的活性聚合物链起到“卫兵效应”，保护活性中心，因此催化剂综合性能优异. Cat-M1浆液催化剂因其表面高黏度介质(M1)阻碍了助催化剂、外给电子体及单体等的扩散，导致活性中心形成缓慢、链增长

不同步、部分活性中心发生过度还原失活，从而引起聚合初期活性降低、等规度下降、粒径分布变宽，并产生大量细粉．低黏度、低表面张力的分散介质M2配制的Cat-M2浆液催化剂有效降低了分散介质的扩散限制，使活性中心形成、单体引发与链增长过程趋于同步，快速形成的链活性中心起到“卫兵效应”，显著抑制了活性中心失活，催化剂聚合性能恢复．本文研究结果可为理解浆液催化剂活化过程中扩散控制的影响及机制提供理论参考．

参　考　文　献

[1] Ziegler K., Gellert H. G., Zosel K., Lehmkuhl W., Pfohl W., *Angew. Chem.*, **1955**, *67*(16), 424
[2] Natta G., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1996**, *34*(4), 321—332
[3] Meng G. M., *China Synth. Resin Plast.*, **2018**, *35*(6), 53—58(孟光敏. 合成树脂及塑料, **2018**, *35*(6), 53—58)
[4] Yin Z. B., Wei X. L., *Pet. Ind. Technol.*, **2014**, *21*(1), 53—56(殷志宝, 魏旭礼. 石化技术, **2014**, *21*(1), 53—56)
[5] Guo N., Yu S. J., Chai Z. X., Li Y. Y., Guo Y., *Shanghai Chem. Ind.*, **2015**, *40*(9), 5—8(郭宁, 余世炯, 柴子晓, 李阳阳, 郭宇. 上海化工, **2015**, *40*(9), 5—8)
[6] Morra E., Giamello E., Doorslaer S. V., Antinucci G., D'Amore M., Busico V., Chiesa M., *Angew. Chem.*, **2015**, *127*(16), 4939—4942
[7] Mikenas T. B., Koshevoy E. I., Zakharov V. A., Nikolaeva M. I., *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, *215*(18), 1707—1720
[8] Luo S. F., Zhao Y. J., Wang S., Zhou R. C., Yang X., He A. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(8), 20250067(罗淑芳, 赵远进, 王硕, 周润川, 杨霞, 贺爱华. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(8), 20250067)
[9] Zhang J. Y., Peng W., He A. H., *Polymer*, **2020**, 203, 122766
[10] Zhang H. X., Lee Y. J., Park J. R., Lee D. H., Yoon K. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, *120*, 101—108
[11] Vittoria A., Meppelder A., Friederichs N., Busico V., Cipullo R., *ACS Catal.*, **2017**, *7*(7), 4509—4518
[12] Shen X. R., Fu Z. S., Hu J., Wang Q., Fan Z. Q., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 15174—15182
[13] Zhou C. S., Zhao Y. J., Han M. C., Yang X., Liu C. G., He A. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(10), 20220290(周成思, 赵远进, 韩美晨, 杨霞, 刘晨光, 贺爱华. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(10), 20220290)
[14] Busico V., Chadwick J. C., Cipullo R., Ronca S., Talarico G., *Macromolecules*, **2004**, *37*(20), 7437—7443
[15] Liu B. P., Matsuoka H., Terano M., *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 1—24
[16] Alizadeh A., Mckenna T. F. L., *Macromol. React. Eng.*, **2017**, *12*(1), 1700027
[17] Zheng W. P., Ma Y. P., Du D. L., He A. H., Shao H. F., Liu C. G., *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, *39*, 70—80
[18] Zhang Z., Jiang B. Y., He F., Fu Z. S., Xu J. T., Fan Z. Q., *Polymers*, **2019**, *11*(2), 358
[19] Kakugo M., Sadatoshi H., Sakai J., Yokoyama M., *Macromolecules*, **1989**, *22*(7), 3172—3177
[20] Debling J. A., Ray W. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *81*(13), 3085—3106
[21] Urdampilleta I., Gonzalez A., Iruin J. J., de la Cal J. C., Asua J. M., *Macromolecules*, **2005**, *38*(7), 2795—2801
[22] Dong Q., Wang X. F., Fu Z. S., Xu J. T., Fan Z. Q., *Polymer*, **2007**, *48*(20), 5905—5916
[23] Cecchin G., Marchetti E., Baruzzi G., *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*(10), 1987—1994
[24] Han M. C., Zhao Y. J., Luo S. F., Fan X. Z., He A. H., *Mol. Catal.*, **2023**, *537*, 11293
[25] Kim S. H., Vurens G., Somorjai G. A., *J. Catal.*, **2000**, *193*, 171—175
[26] Simon A., Fezler G., Szonyi A., *Eur. Polym. J.*, **1977**, *15*, 27—28
[27] Murayama N., Liu B., Nakatani H., Terano M., *Polym. Int.*, **2004**, *53*, 723—727
[28] Liu B. P., Murayama N., Terano M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 2382—2388
[29] Soga K., Ohgizawa M., Shiono T., *Makromol. Chem.*, **1993**, *194*, 2173—2181
[30] Piovano A., Wada T., Amodio A., Takasao G., Ikeda T., Zhu D., Terano M., Chammingkwan P., Groppo E., Taniike T., *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 13782—13796
[31] Peng W. *The Diene Polymerization Catalyzed by Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst*, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, **2020**(彭伟. 非均相Ziegler-Natta催化剂催化二烯烃聚合研究, 青岛: 青岛科技大学, **2020**)
[32] Funako T., Chammingkwan P., Taniike T., Terano M., *Macromol. React. Eng.*, **2015**, *9*, 325—332
[33] Chumachenko N. N., Zakharov V. A., Bukatov G. D., Sergeev S. A., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2014**, *469*, 512—516
[34] Taniike T., Funako T., Terano M., *J. Catal.*, **2014**, *31*, 33—40
[35] Thakur A., Chammingkwan P., Wada T., Onishi R., Kamimura W., Seenivasan K., Terano M., Taniike T., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2021**, *611*, 117971
[36] Hu M., Jiang X. H., Absar M., Choi S., Kozak D., Shen M. Y., Weng Y. T., Zhao L., Lionberger R., *AAPS J.*, **2018**, *20*(3), 62
[37] Yang S. L., Fan Z. Q., Feng L. X., *Acta Polym. Sin.*, **1987**, (*5*), 347—351(杨士林, 范志强, 封麟先. 高分子学报, **1987**, (*5*), 347—351)

(Ed.: W, K, M)