

聚烯烃工业的先驱者 ——纪念德国化学家Karl Ziegler逝世50周年

范勋章, 赵远进, 罗淑芳, 贺爱华*

青岛科技大学高分子科学与工程学院, 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东省烯烃催化与聚合重点实验室, 山东 青岛 266042

摘要: 本文介绍了诺贝尔化学奖得主、德国化学家卡尔·齐格勒(Karl Ziegler)的科研历程及贡献以纪念他逝世50周年。Ziegler对科学的热情、独特的思维和卓越的实验能力奠定了他的科学基础。他专注于自由基化合物、多元环化合物和有机金属化合物的研究, 他与朱利奥·纳塔共同发明命名的Ziegler-Natta催化剂对全球聚烯烃工业产生深远影响, 造就了上千亿美元的市场。

关键词: Karl Ziegler; Ziegler-Natta催化剂; 人物传记

中图分类号: G64; O6

Karl Ziegler: A Pioneer in the Polyolefin Industry – Commemorating the 50th Anniversary of the German Chemist's Passing

Xunzhang Fan, Yuanjin Zhao, Shufang Luo, Aihua He *

Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Key Laboratory of Rubber-Plastics (Ministry of Education), School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong Province, China.

Abstract: This article commemorates the 50th anniversary of the passing of Karl Ziegler, a Nobel Prize-winning German chemist, by exploring his scientific journey and remarkable contributions. Ziegler's unwavering passion for science, unique thinking, and exceptional experimental skills formed the bedrock of his scientific endeavors. His research primarily focused on free radical compounds, polycyclic compounds, and organometallic compounds. The Ziegler-Natta catalyst, which he co-invented and named alongside Giulio Natta, had far-reaching implications for the global polyolefin industry, giving rise to a market worth billions of dollars.

Key Words: Karl Ziegler; Ziegler-Natta catalyst; Biography

目前, 全球每年使用Ziegler-Natta (Z-N)催化剂生产的聚烯烃产量已超过一亿吨^[1], 现代工业的大部分聚烯烃都是基于Ziegler-Natta催化剂生产的^[2]。正是得益于Ziegler-Natta催化剂的发展, 物美价廉的聚烯烃产品成为我们日常生活不可或缺的部分。聚烯烃工业的蓬勃发展离不开德国化学家Karl Ziegler (图1)的贡献。Ziegler于1955年首次报道了采用TiCl₄/AlEt₃催化乙烯常温常压聚合制备了线性高密度聚乙烯(HDPE)^[3], 随后德国Hoechst公司实现了HDPE工业生产^[4]。1963年, Ziegler获得了瑞

典皇家科学院授予的“诺贝尔化学奖”。本文通过介绍德国化学家Ziegler (1898–1973)的生平及学术贡献^[5–7]，对Ziegler进行缅怀，并纪念Ziegler逝世50周年。

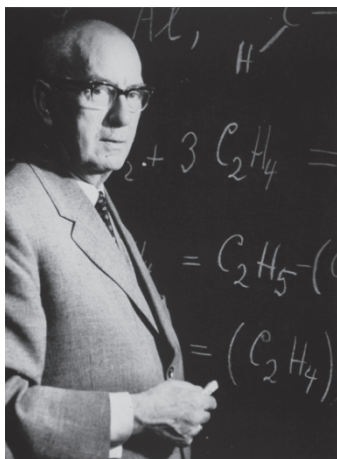


图1 Karl Ziegler^[8]

1 Ziegler的启蒙与生平简介

少年时的Ziegler通过阅读物理书，对科学产生了浓厚的兴趣，他开始在家中开展科学实验，广泛阅读高中课程之外的图书，这让他快速掌握了大量科学知识。Ziegler的父亲是路德教会的一名牧师，他经常邀请马尔堡大学的教授共进晚餐，这为Ziegler提供了与大学教授交流的机会。这些综合影响帮助他在高中最后一年获得了“最优秀学生奖”，并且直接跳过马尔堡大学第一年的课程。

1920年，Ziegler获得马尔堡大学化学博士学位，师从Karl Von Auwers教授，1923–1926年间先后在马尔堡大学和法兰克福大学工作，1926年Ziegler担任海德堡大学讲师，开始了碳化合物和有机金属化学的研究^[9]。1936–1945年，Ziegler担任哈雷-萨勒大学化学学院院长，教授。1943年起担任德国凯撒-威廉研究所(马普煤炭研究所)所长，1949–1951年间，担任了德国化学会主席，1954–1957年先后担任德国石油科学和煤化学协会主席、马克斯·普朗克学会理事及化学物理技术分会的主席等职务，1972年当选英国爱丁堡皇家学会外籍会士(Honorary Fellow)。

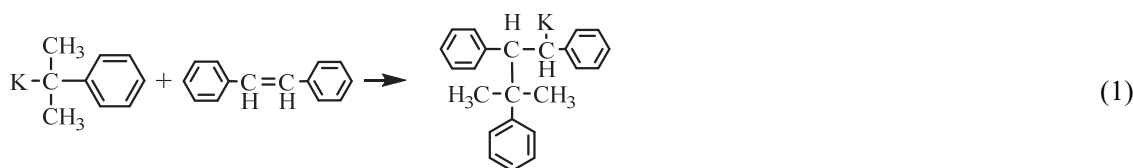
2 Ziegler的科研历程

Karl Ziegler一生主要致力于自由基化合物、多元环化合物和有机金属化合物的研究。

2.1 副产物的启发——从自由基到有机金属化合物的研究转变

Ziegler在马尔堡大学的博士论文主要围绕1,1,3,3-四苯基烯丙基自由基、五苯基环戊二烯基自由基等开展研究，当时有机金属化合物被认为是反应的副产物，但Ziegler很快意识到这些有机金属化合物的高反应性，发现了通过醚断裂制备烷基钠和烷基钾的新方法^[10]。

Ziegler和Kurt Bähr在海德堡大学的化学研究所共同发现2-苯基异丙基钾与二苯乙烯会发生加成反应，生成一个全新的化合物(反应1)^[11]，基于这一发现，Ziegler立即提出了一种将丁二烯聚合为1,2-聚丁二烯的方法，并首次阐述丁二烯聚合合成橡胶的反应机理^[12]，并围绕“烷基金属种与不饱和烯烃之间的反应”开展了大量研究。

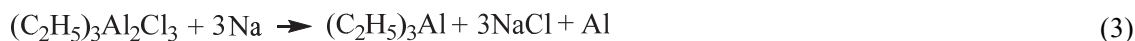


针对“10碳环体系合成效率低”的问题^[13], 1933年, Ziegler和Eberle、Ohlinger基于Paul Ruggli教授的研究基础共同提出了著名的“Ruggli-Ziegler稀释原理”^[14]。1947年, Ziegler发现丁二烯在高温下形成1,5-环辛二烯, 成功制备了带有反式双键的多元环烯烃^[15]。

2.2 有机金属化合物进一步发展——三乙基铝的工业化

Ziegler的研究兴趣转变到有机金属化合物之后, 便开展了烷基锂的研究。当时用烷基汞与金属锂反应制备烷基锂的方法产率低、反应条件苛刻。仅仅一年后, Ziegler报道了35 °C下正丁基氯和金属锂反应制备丁基锂, 产率达到80%–100%^[16]。

乙基锂虽然比丁基锂更稳定, 但它也能在较高的温度下分解生成乙烯, 然而, Ziegler在乙基锂高温分解产生的气体中检测到少量的丁烯, 从而敏锐地联想到: 部分乙烯发生二聚, 即乙基锂能够与乙烯发生加成反应。Ziegler和同事立即进行了系统的实验, 他们证明烷基锂与乙烯在高温及压力下反应可以生成长链(反应2)^[17]。当时, 这些具有潜在工业应用的烷基铝类反应都存在严重的缺点——烷基铝化合物难以制备, 已知的合成物只可以在实验室规模内获得, 不适用工业的大规模生产。后来, Ziegler等人在170 °C左右通过将金属钠加入乙基倍半铝氯化物制备三乙基铝(反应3)。1952年, Ziegler在马克斯·普朗克煤炭研究所的中试工厂合成了第一批20公斤的三乙基铝, 这为后面的研究及工业化奠定了基础。



2.3 划时代的发现——常温常压聚乙烯

在Z-N催化剂问世前, 聚乙烯主要是通过乙烯单体在高温高压(200 °C、150–250 MPa)条件下^[18]通过自由基聚合制备, 由于其优异的电性能(低介电损耗、高介电强度)而被用于军事领域。但该工艺存在产量较低、聚合放热剧烈、易产生积碳且乙烯易发生爆炸性自分解等缺点, 因此所有人都在寻找一种高效、安全的乙烯聚合新方法。在一个偶然的条件下, Ziegler团队通过一次失败的实验, 找到了常温常压下乙烯聚合的新方法, 即诞生了“Ziegler催化剂”。

Ziegler的学生Erhard Holzkamp^[19] (图2a)发现10–20 MPa、100 °C下异丙基铝和乙烯可以发生反应, 但实验没有像预计那样得到奇数烯烃(一种具有双碳键的有机化合物), 但得到了1-丁烯。Ziegler和Holzkamp发现酸液清洗高压釜, 金属釜壁中会释放出微量的镍, 终止了聚合反应。找到链终止反应的原因后, Ziegler推断: 如果一种金属使催化剂失活, 另一种金属可能会活化催化剂。因此他开始测试与镍密切相关的其他金属, 1953年10月Ziegler和他的学生Heinz Breil (图2b)与Holzkamp共同发现在三乙基铝催化剂中加入钪化合物, 在较温和的条件(100 °C, 10 MPa)下合成出了聚乙烯, 这个条件远低于当时高压聚乙烯的生产条件(250 °C, 150–200 MPa)^[20]。随后, 他们又使用钛化合物在常温常压下合成了高刚性、高熔点、无支链的线性聚乙烯(图3)。



图2 Ziegler的学生

(a) Erhard Holzkamp^[19]; (b) Heinz Breil^[19]; (c) Günther Otto Schenck^[21]

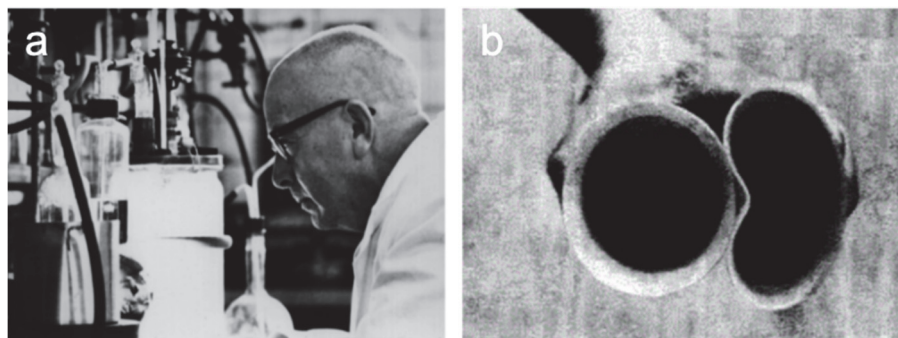


图3 (a) Ziegler正在观察乙烯通过低压聚合合成雪花白的聚乙烯^[8];
(b) 低压聚乙烯烧杯(左)与高压聚乙烯烧杯(右)的刚度对比^[21]

3 Ziegler对科学研究的影响及Ziegler-Natta催化剂的发展与展望

Ziegler的科研精神和研究成果对众多科研人员产生深远的影响。意大利化学家Giulio Natta对“Ziegler催化剂”的发现产生浓厚的兴趣并将其运用到丙烯单体的聚合研究中，通过研究聚合条件和催化剂配方的优化，实现了丙烯等 α -烯烃的定向聚合，从而得到高产率、性能优异、高结晶度的聚烯烃，并提出了定向聚合的概念^[23]。Natta与Ziegler共同获得了1963年的诺贝尔化学奖。Ziegler的科研助理Gunther Wilke教授在Ziegler的影响下成为了均相过渡金属催化剂领域的领军人物。Georg Wittig教授是Ziegler在马尔堡大学期间的同事及挚友，他们经常进行学术交流，后来Wittig因将磷化合物应用于烯烃的有机合成，与美国普渡大学Herbert Charles Brown教授共同获得了1979年的诺贝尔化学奖^[24]。在1936年，Günther Otto Schenck跟随Ziegler进入哈雷-萨勒大学，Ziegler的科学和教育素质给他留下了深刻的印象，并于1939年在那里获得博士学位，后来他研究有机化学、光化学和辐射化学被认为是德国辐射化学的先驱之一^[21]。Ziegler的学生Erhard Holzkamp, Heinz Breil, Günther Otto Schenck (图2c)他们都曾在马克·普朗克研究所工作。

Ziegler-Natta催化剂自从发现以来，经历了不断的完善和改进。从催化活性低、等规度低、需脱除无规聚合产物以及催化剂残渣处理的初代Ziegler-Natta催化剂到后续载体^[25-27]、(内、外)给电子体^[28-32]的引入、催化剂颗粒形貌的控制、新型内给电子的引入以及均相茂金属催化剂的发现^[33]等，目前已经发展到第六代Ziegler-Natta催化剂，这个过程使得催化剂朝着催化效率更高、立构选择性更强^[34-36]的方向发展，为多牌号、多品种聚烯烃的工业化生产做出巨大贡献^[37,38]。随着先进表征手段以及计算模拟^[32,39-43]在催化剂领域的运用，使得人们对于Ziegler-Natta催化剂的配位聚合机理有了新的更加深刻的了解，也为其后续的发展及应用提供了理论支持。未来Ziegler-Natta催化剂的发展方向依旧是高活性和高定向性，通过对Ziegler-Natta催化剂各组分结构及制备工艺的调控，可以制备高性能化的聚烯烃材料。

4 Ziegler的荣誉

除了获得诺贝尔奖之外，Ziegler被推选为世界各地的众多科学和化学学会的荣誉会员(Honorary Membership)，他先后获得法国化学会的拉瓦锡奖章、德国化学会的卡尔杜伊斯堡奖、伦敦塑料研究所的斯威本奖章和“橡塑时代”国际合成橡胶奖章等荣誉。Ziegler逝世以后，为了纪念Ziegler的突出贡献，1975年，德国法兰克福和美国的赫希斯特化学学会以Ziegler的名义设立了“Ziegler奖”。

5 结语

通过Karl Ziegler的生平简介及科研历程，我们可以发现他的成功离不开对科学的浓厚兴趣、广泛的阅读、非常强的实践动手能力以及科学敏锐性，他会突破传统认知，善于抓住新的实验现象，

快速、系统性地开展研究^[44]。正是由于Ziegler身上那种宝贵的科研精神使得他完成了新型催化剂的发现以及推动了聚烯烃工业的历史性变革。他的成就不仅仅在于实现了科学领域的突破，更推动了人类社会的进步。

参 考 文 献

- [1] Kanellopoulos, V.; Kiparissides, C. *Multimodal Polymers with Supported Catalysts: Design and Production*; 1st ed.; Springer Nature Switzerland AG: Switzerland, 2019; pp. 155–203.
- [2] Ricci, G.; Pampaloni, G.; Sommazzi, A.; Masi, F. *Macromolecules* **2021**, 54 (13), 5879.
- [3] Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, 67 (19–20), 541.
- [4] Böhm, L. *Chem. Ing. Tech.* **1984**, 56 (9), 674.
- [5] Eisch, J. J. *J. Chem. Educ.* **1983**, 60 (12), 1009.
- [6] Kapischke, M.; Pries, A. *Surgery* **2014**, 155 (2), 347.
- [7] Sivaram, S. *Resonance* **2017**, 22, 985.
- [8] Eisch, J. J. *Organometallics* **2012**, 31 (14), 4917.
- [9] Ziegler, K.; Boye, E. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie* **1927**, 458 (1), 229.
- [10] Oesper, R. E. *J. Chem. Educ.* **1948**, 4 (9), 78.
- [11] Ziegler, K.; Bähr, K. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1928**, 61 (2), 253.
- [12] Ziegler, K.; Kleiner, H. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie* **1929**, 473 (1), 57.
- [13] Pybus, D. H.; Sell, C. S. *The Chemistry of Fragrances: From Perfumer to Consumer*, 2nd ed.; Royal Society of Chemistry: UK, 2006; pp. 93–95.
- [14] Ziegler, K.; Eberle, H.; Ohlinger, H. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie* **1933**, 504 (1), 94.
- [15] Bawn, C. E. H. *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society* **1975**, 21, 569.
- [16] Ziegler, K.; Colonius, H. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie* **1930**, 479 (1), 135.
- [17] Ziegler, K.; Gellert, H. G. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie* **1950**, 567 (1), 195.
- [18] Kauffman, G. B. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, A181
- [19] Martin, H. *Polymers, Patents, Profits: A Classic Case Study for Patent Infighting*, 1st ed.; Wiley-Vch Verlag GmbH & Co.KGaa: Weinheim, Germany, 2007; pp. 1–33.
- [20] Ziegler, K.; Breil, H.; Holzkamp, E.; Martin, H. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen. Ger. Pat. Appl. 973626C, 1960.
- [21] Schaffner, K. *Angew. Chem.* **2003**, 115 (26), 3038.
- [22] Ziegler, K. *Rubber Chem. Technol.* **1965**, 38 (1), 23.
- [23] Natta, G. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1996**, 34 (3), 321.
- [24] Hoffmann, R. W. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2001**, 40 (8), 1411.
- [25] Norio, K.; Tadaichi, T.; Hiroshi, F. Process for the polymerization and/or copolymerization of olefins with the use of ziegler-type catalysts supported on carrier. US. Pat. Appl. 3642746A, 1972.
- [26] Sun-Chueh, K.; John, K. F. Katalysator zur Regulierung der Molekulargewichtsverteilung von Äthylenpolymeren. Eur. Pat. Appl. 0349927A2, 1990.
- [27] Zheng, W. P.; Ma, Y. P.; Du, D. L.; He, A. H.; Shao, H. F.; Liu, C. G. *Chinese J. Polym. Sci.* **2021**, 39 (1), 70.
- [28] Härkönen, M.; Seppälä, J. V.; Väänänen, T. *Studies in Surface Science and Catalysis* **1990**, 56, 87.
- [29] Sacchi, M. C.; Tritto, I.; Shan, C. J.; Mendichi, R.; Noristi, L. *Macromolecules* **1991**, 24 (26), 6823.
- [30] Cecchin, G.; Morini, G.; Pelliconi, A. *Macromolecular Symposia* **2001**, 173 (1), 195.
- [31] Zheng, W. P.; Zhao, Y. J.; Han, M. C.; Zhou, C. S.; He, A. H. *Polymer* **2021**, 228, 123925.
- [32] 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), 211.
- [33] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.; Woldt, R. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1980**, 19 (5), 390.

- [34] Niu, Q. T.; Zhang, J. Y.; He, A. H. *Polym. Int.* **2021**, 70 (10), 1449.
- [35] Niu, Q. T.; Zhang, J. Y.; Peng, W.; Fan, Z. Q.; He, A. H. *Mol. Catal.* **2019**, 471, 1.
- [36] Han, M. C.; Zhao, Y. J.; Luo, S. F.; Fan, X. Z.; He, A. H. *Mol. Catal.* **2023**, 537, 112938.
- [37] Galli, P.; Vecellio, G. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26 (8), 1287.
- [38] Dong, K. X.; Zhang, J. Y.; He, A. H. *Polymer* **2021**, 235, 124231.
- [39] Busico, V.; Causà, M.; Cipullo, R.; Credendino, R.; Cutillo, F.; Friederichs, N.; Lamanna, R.; Segre, A.; Castelli, V. V. A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112 (4), 1081.
- [40] Liang, P.; Li, W.; Chen, Y. M.; Dong, C. D.; Zhou, Q.; Feng, Y. R.; Chen, M.; Dai, J. C.; Ren, C. J.; Jiang, B. B.; *et al.* *ACS Catal.* **2021**, 11 (8), 4411.
- [41] Peng, W.; Xie, J. M.; Zhang, J. Y.; Yang, X.; He, A. H. *Mol. Catal.* **2020**, 494, 111110.
- [42] Xie, J. M.; Tan, X. S.; Peng, W.; Yang, X.; He, A. H. *Mol. Catal.* **2021**, 502, 111399.
- [43] D'Amore, M.; Taniike, T.; Terano, M.; Ferrari, M. A. *Materials* **2022**, 15 (3), 909.
- [44] Wilke, G. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, 42 (41), 5000.