

MgCl₂ 负载 TiCl₄ 催化剂中内给电子体对活性组分钛的影响*

薛 军 高明智** 李天益
(北京化工研究院 北京 100013)

摘 要 应用 XPS、IR 等表征手段研究了以 MgCl₂ 为载体, 苯甲酸酯、邻苯二甲酸酯以及 1,3-二醚为内给电子体的 Ziegler-Natta(Z-N) 催化剂中内给电子体对活性组分 Ti 的作用. 实验结果表明, 不同内给电子体 Z-N 催化剂中 Ti 的氧化状态是不同的, 给电子体不与 Ti 直接发生作用, 而是通过 MgCl₂ 为媒介向 Ti 发生电荷转移, 造成 Ti 周围电子云密度增大, Ti 的氧化状态降低, 表现为 Ti 的结合能下降.
关键词 Z-N 催化剂, 内给电子体, 活性组分, 表征, XPS, IR

Ziegler-Natta(Z-N) 催化剂问世至今已有半个多世纪的历史了. 目前, 在工业上得到广泛应用的是以 MgCl₂ 为载体的 Z-N 催化剂. 该类催化剂中内给电子体对催化剂的性能起着决定性的作用. 近年来, 许多学者都在努力研究 Z-N 催化剂内部结构以及各组分相互作用机理, Soga 认为内给电子体能够调节催化剂中 Ti 组分的空位, 进而提高立体定向性^[1]; Retter 通过 IR 分析, 认为催化剂中酯类可以与 TiCl₄ 配位, 也可以与 MgCl₂ 配位^[2]; 还有人认为内给电子体只与载体 MgCl₂ 反应, 使载体上 TiCl₄ 的数量、状态十分规则, 进而提高了立体定向性, Mori 就通过 XPS 分析证明了这个观点^[3]. 但至今对催化剂机理和结构的研究还没有一个清晰的结论. 造成催化剂结构研究困难重重的原因主要是催化剂中组分的复杂性, 活性组分 Ti 含量低, 催化剂对水、氧的敏感性等.

本文较好地解决了制备、表征过程中催化剂的保护问题并应用 XPS、IR 等分析手段研究了内给电子体对 MgCl₂ 为载体的 Z-N 催化剂中活性组分 Ti 的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

四氯化钛, 工业一级; 无水 MgCl₂, 工业一级; 己烷, 环氧氯丙烷(ECP), 磷酸三丁酯(TBP), 邻苯二甲酸酐(PA), 工业一级, 使用前经分子筛干燥、鼓氮; 给电子体, 苯甲酸乙酯(EB), 邻苯二甲酸二丁酯(DNBP), 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙

烷(PPDE), 北京化工研究院提供, 经分子筛干燥、鼓氮.

1.2 TiCl₄·donor 配合物的制备^[3,4]

在氮气环境下, 恒温 40℃, 向 200 mL 的玻璃烧瓶中加入 80 mL 己烷和 0.1 mol 给电子体(donor), 然后滴加 0.1 mol TiCl₄. 反应 1 h 后过滤出黄色固体产物, 用己烷洗涤再真空干燥.

1.3 Z-N 催化剂的制备

1.3.1 研磨法制备 Z-N 催化剂 在氮气环境中将一定量 MgCl₂ 与 TiCl₄·donor 按摩尔比 7:1 加入 80 mL 不锈钢振动研钵中, 研钵中有 10 个不锈钢小球(直径 15 mm). 于室温下研磨 30 h, 转速 400 r/min.

1.3.2 析出法制备 Z-N 催化剂 按照专利方法^[5]制备, 催化剂样品列表见表 1.

Table 1 A list of catalysts

Cat	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Donor	EB	DNBP	PPDE	EB	DNBP	PPDE
Method	Prepared by ball-milling method			Prepared by precipitation method		

1.4 XPS 分析

对所有样品的分析都是于室温在 Sigma Probe 系统上完成的. XPS 样品室中压力一般在 1×10^{-6} Pa, 分析使用的是单色 Mgα 射线(0~1100 eV). 样品的制备在高纯氮气保护下, 在自制的手套袋中完成, 手套袋直接与仪器进样台相连. 以 Au4f7 的结合能 84.0 eV 作为内标来确定 Ti2p3 峰精确的结合能.

* 2005-06-23 收稿, 2005-08-10 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: mzgao@brii.ac.cn

1.5 IR 分析

使用的红外光谱仪型号为 Magna-IR 760.扫描次数 32 次,分辨率为 4.样品在高纯氮气保护下加入液体石蜡调成糊状,然后夹在 KBr 盐片之间进行扫描.

2 结果与讨论

2.1 给电子体对活性组分 Ti 化学态的影响

X 射线光电子能谱法是研究活性组分 Ti 的化学状态的有效手段.通过研究 TiCl_4 与给电子体作用前后 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 结合能的变化,能够得到 Ti 组分周围电子云变化情况的信息.

2.1.1 TiCl_4 的 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 结合能的确定 由于 TiCl_4 是一种具有很强腐蚀性的液体,还会与空气中水分剧烈反应产生 HCl ,因而很难对其进行直接的仪器分析.为了确定 TiCl_4 的 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 结合能,我们采用了间接的办法,首先对 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2$ 配合物进行了光电子能谱分析.

在 TiCl_4 与 MgCl_2 共研磨形成 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2$ 配合物时,活性组分 Ti 通过氯桥与 MgCl_2 结合.由于 MgCl_2 的电负性比 TiCl_4 电负性低,电子会通过 $\text{Mg} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Ti}$ 的方式向 Ti 转移,使活性中心 Ti 的电子云密度增加^[6].这种作用的结果在 XPS 图谱中应该表现为 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 结合能的下降.图 1 中 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2$ 配合物的 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 结合能为 459.1 eV,那么可以推测纯 TiCl_4 化合物的 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 结合能应该略高于 459.1 eV.

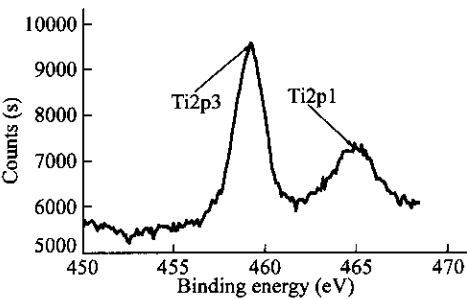


Fig. 1 XPS spectra of $\text{Ti}2\text{p}$ in $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2$

2.1.2 Z-N 催化剂的 XPS 分析 首先对 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{donor}$ 配合物进行了 XPS 分析,考察了没有其他影响因素情况下给电子体对 Ti 的化学状态的影响.由图 2 可以看出与 TiCl_4 中 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 的结合能 459.1 eV 相比,配合物 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{donor}$ 中 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 的结合能都有较大程度下降,分别下降为 458.2 eV,458.3 eV,

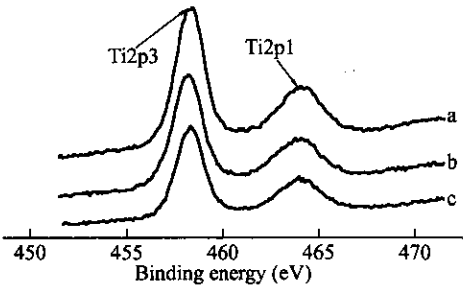


Fig. 2 XPS spectra of $\text{Ti}2\text{p}$ in $\text{TiCl}_4 \cdot \text{donor}$ of different donor
a) $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$; b) $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DNBP}$; c) $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PPDE}$

458.4 eV.可见不论配合物中的 donor 是单酯、二酯或二醚,都会同 Ti 配位,使 Ti 周围的电子云密度增大, $\text{Ti}2\text{p}_3$ 的结合能下降.

分析表 2 数据首先可以发现,不同内给电子体的 Z-N 催化剂中 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 的结合能各不相同,给电子体的种类以及空间结构不同可能是造成这一结果的原因.这与 Furuta^[7]等的观点相反,他们认为所有的 Z-N 催化剂中 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 的结合能都是无明显差别的.其次,催化剂中 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 的结合能与 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2$ 配合物的相比都有所下降,说明给电子体的引入造成了 Ti 周围的电子云密度增大,给电子体同 TiCl_4 之间一定存在着直接或间接的作用.但是催化剂中 $\text{Ti}2\text{p}_3$ 结合能的下降不及 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{donor}$ 配合物明显,暗示了 TiCl_4 同给电子体之间存在的更可能是某种间接作用,这个推断将在下面的讨论中得到证实.

Table 2 $\text{Ti}2\text{p}_3$ bending energy of complexes and catalysts with different donors

	EB	DNBP	PPDE
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{donor}$	458.2	458.3	458.4
Precipitation cat (donor)	459.0	458.6	458.9

2.2 Z-N 催化剂中内给电子体的作用方式

内给电子体在 Z-N 催化剂中有重要的作用.由于给电子体的引入大大提高了催化剂的活性和立体定向能力^[8].为研究给电子体与催化剂中活性组分 Ti 的真实作用方式,对一系列含有给电子体的样品进行了 IR 分析.

由图 3 可知 EB 中 $\nu_{\text{C=O}}$ 的吸收峰位置为 1720 cm^{-1} , $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ 中 $\nu_{\text{C=O}}$ 出现分峰 1593 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} , $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EB}$ 中为 1683 cm^{-1} .络合物中的 EB 都是通过 $\text{C}=\text{O}$ 中的氧与络合物中的金属离子形成配键,氧上的孤对电子向金属离子

(Ti^{4+} , Mg^{2+}) 转移, 电荷的转移使 $\text{C}=\text{O}$ 拉伸变长, 键能降低, 在红外光谱上就表现出 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 的吸收峰向低波数移动. 同时 $\text{C}-\text{O}$ 缩短, 键能增加, 在红外光谱上表现为纯 EB $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 峰在 1276 cm^{-1} , 分别与 TiCl_4 , MgCl_2 形成配合物后位置都向高波数移动, 并出现分峰, 分别为 1331 cm^{-1} , 1308 cm^{-1} 和 1329 cm^{-1} , 1306 cm^{-1} . 肖士镜等^[9]对乙酸乙酯与金属离子形成配合物的研究也得出了类似的结论.

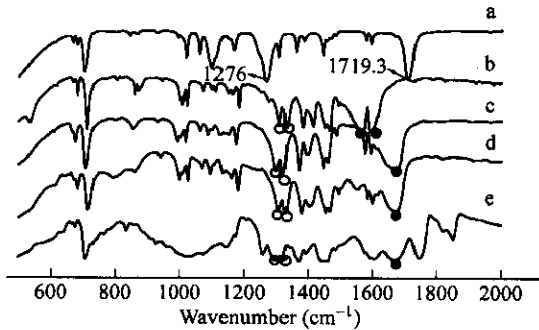


Fig. 3 IR spectra of different samples containing EB
a) EB; b) $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$; c) $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EB}$; d) A1; e) A2

将 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ 与 MgCl_2 研磨, 发现 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ 的特征峰 1593 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} 消失, 而在 1678 cm^{-1} 出现新峰, 峰形、峰位与 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EB}$ 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 相似. 这表明, 此研磨法制备的催化剂中 EB 只与 Mg^{2+} 配合, 即生成 $\text{O} \rightarrow \text{Mg}$ 键.

催化剂 A2 中 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 在 1681 cm^{-1} , 与 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EB}$ 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 在 1683 cm^{-1} 基本一致, 峰形也相同, 同样没有 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{EB}$ 特征峰出现. 这表明, 析出法制备的催化剂中 EB 也只与 Mg^{2+} 配合, 不与 Ti^{4+} 配合.

两种制备方法的催化剂中 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 峰与 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EB}$ 相比波数略有降低, 可能是由于 Mg 通过氯桥与 Ti 连接形成 $\text{Mg}-\text{Cl}-\text{Ti}$, Mg 向 Ti 的电荷转移造成 $\text{O} \rightarrow \text{Mg}$ 键变强, $\text{C}=\text{O}$ 相对变弱.

图 4 显示 DNBP 中 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 位置为 1728 cm^{-1} , 在 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DNBP}$ 中为 1645 cm^{-1} , 在 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{DNBP}$ 中为 1686 cm^{-1} , 分别降低了 83 cm^{-1} 和 42 cm^{-1} . $\text{C}=\text{O}$ 键能的降低说明 TiCl_4 、 MgCl_2 分别与 DNBP 发生了反应, 在 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DNBP}$ 中降低值更大说明 DNBP 对 TiCl_4 的给电子效应更强. 同时 DNBP 在 1280 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 峰在形成配合物后也向高波数移动, 昭示着 $\text{C}=\text{O}$ 键能的增加. 将 $\text{TiCl}_4 \cdot$

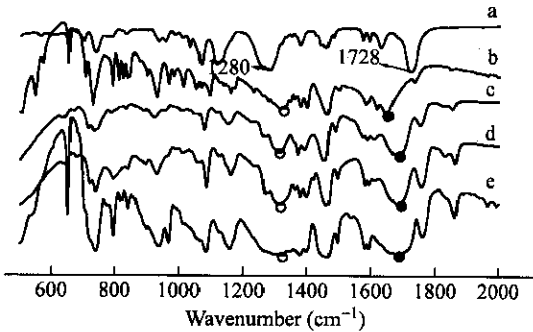


Fig. 4 IR spectra of different samples containing DNBP
a) DNBP; b) $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DNBP}$; c) $\text{MgCl}_2 \cdot \text{DNBP}$; d) B1; e) B2

DNBP 与 MgCl_2 研磨得到的催化剂 B1 中 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 位移到 1686 cm^{-1} , 与 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{DNBP}$ 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 峰完全相同, 在析出法制备的催化剂 B2 中 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 位置为 1684 cm^{-1} , 与 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{DNBP}$ 的 1686 cm^{-1} 基本相同, 说明 Z-N 催化剂中只有 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{DNBP}$, 没有 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DNBP}$ 存在.

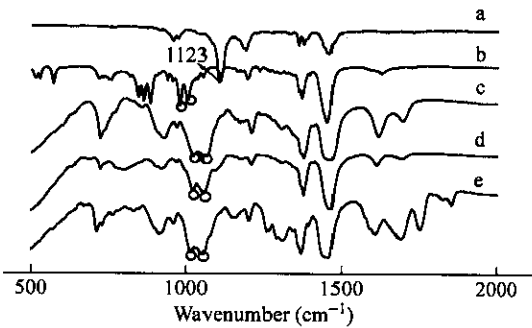


Fig. 5 IR spectra of different samples containing PPDE
a) PPDE; b) $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PPDE}$; c) $\text{MgCl}_2 \cdot \text{PPDE}$; d) C1; e) C2

图 5 显示 PPDE 的 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 吸收峰位置在 1113 cm^{-1} . $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PPDE}$ 的 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 在 1011 cm^{-1} , 987 cm^{-1} , 同单酯、二酯类似也向低波数移动, 说明 TiCl_4 与 PPDE 反应造成 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键能降低. $\text{MgCl}_2 \cdot \text{PPDE}$ 的 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 在 1059 cm^{-1} , 1023 cm^{-1} , 也向低波数移动, 说明 MgCl_2 同 PPDE 发生反应, 但由于 MgCl_2 的电负性比 TiCl_4 低, 吸电子能力相对较弱, 位移不及 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PPDE}$ 明显. 研磨催化剂 C1 中 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 吸收峰位置在 1056 cm^{-1} , 1021 cm^{-1} , 析出法催化剂 C2 中 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 吸收峰位置为 1059 cm^{-1} , 1023 cm^{-1} , 都与 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{PPDE}$ 基本相同, 而没有 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PPDE}$ 的特征峰存在, 说明 Z-N 催化剂中二醚 PPDE 也是只以 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{PPDE}$ 形式存在.

综上所述,不同内给电子体 Z-N 催化剂中 Ti 的氧化状态是不同的,给电子体的种类以及空间结构会对 Ti 周围的电子云密度造成影响。在

MgCl_2 为载体的 Z-N 催化剂中内给电子体与 MgCl_2 直接作用,又以 MgCl_2 为媒介对 Ti 的化学状态产生影响。

REFERENCES

- 1 Soga K, Shiono T, Doi Y. *Makromol Chem*, 1988, 189: 1531 ~ 1541
- 2 Rytter E, Nirisen Ø, Ystene M, Øya H A. *Mikrochim Acta*, 1988, 11: 292 ~ 301
- 3 Mori H, Hasebe K, Terano M. *J Mol Catal, A: Chem*, 1999, 140: 165 ~ 172
- 4 Terano M, kataoka T. *Markromol Chem*, 1987, 188: 1477 ~ 1487
- 5 Mao Bingquan(毛炳权), Yang Aichun(杨霁春), Zheng Ying(郑莹), Yang Juxiu(杨菊秀), Li Zhulan(李珠兰). Chinese patent, C08F10/00, 85100997. 1987-01-10
- 6 Xiao Shijing(肖士镜), Yu Fusheng(余赋生). *Catalysts for Olefins Polymerization and Polyolefins(烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃)*. Beijing(北京): Beijing University of Industry Press(北京工业大学出版社), 2002. 17 ~ 35
- 7 Motonobu F. *J Poly Sci: Poly Phy Ed*, 1981, 19: 135 ~ 141
- 8 Chien J C W, Hsieh J T T. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1976, 14: 1915 ~ 1932
- 9 Xiao Shijing(肖士镜), Cai Shimian(蔡世绵), Liu Huanqin(刘焕勤), Chen Zengbo(陈增波). *Chinese Journal of Catalysis(催化学报)*, 1985, (4): 358 ~ 362

THE EFFECT OF INTERNAL ELECTRON DONOR ON ACTIVE COMPONENT TITANIUM IN MgCl_2 -SUPPORTED TiCl_4 CATALYSTS

XUE Jun, GAO Mingzhi, LI Tianyi

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Abstract The chemical states of titanium of $\text{TiCl}_4 \cdot \text{donor}$, and MgCl_2 -supported Ziegler-Natta catalysts obtained by milling method and precipitation method, and the interactions between TiCl_4 , donor, and MgCl_2 were studied by XPS and IR methods, and the electron binding energies of $\text{Ti}2p_{3/2}$ in $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{donor}$ and $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{donor}$ and the characteristic adsorption peaks of $\text{C}=\text{O}$ bond or $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ bond in $\text{MgCl}_2 \cdot \text{donor}$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{donor}$ and $\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{donor}$ were compared. The results showed that the oxidation states of titanium species in Ziegler-Natta catalysts using different compounds, such as benzoate, phthalate, 1, 3-diether as internal electron donors were different. The internal donor did not react directly on titanium, but transferred electron to titanium through MgCl_2 as medium, and increased the electron-cloud density of Ti species, and thus decreased the oxidation state and electron binding energy of Ti species.

Key words Ziegler-Natta catalysts, Internal electron donor, Active component, XPS, IR