

球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒的制备及其自组装^{*}

黄启谷^{1**} 刘 智¹ 刘伟娇¹ 义建军² 张新莉¹ 高克京²
黄海兵¹ 刘 伟¹ 甄洪鹏¹ 杨万泰¹

(¹北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室 北京 100029)

(²中国石油石油化工研究院合成树脂重点实验室 北京 100083)

摘 要 乙醇与氯化镁按摩尔比为 20:1 的比例混合,升温至 120℃ 溶解形成氯化镁醇溶液后,将氯化镁醇溶液冷却至 70℃ 转移至处于搅拌状态的冷却液中,经过滤、正己烷洗涤、干燥后得到球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒。经 TEM 表征颗粒粒径在 30 ~ 100 nm 之间。这种氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒可在室温自组装,形成纳米线。WAXD 结果表明,制备的球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒的结晶行为受到影响,与纯氯化镁相比,氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒的结晶度低。这种氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒可作为 Ziegler-Natta 催化剂的载体材料,制备的催化剂可高效催化乙烯聚合,合成聚乙烯微纳米颗粒。

关键词 氯化镁-乙醇络合物, 纳米颗粒, 载体, Ziegler-Natta 催化剂, 聚乙烯微纳米颗粒

氯化镁具有良好的白度、活性强,氯化镁纳米微球还具有超细微等特点,可以用作纸张的填料、提高纸张的白度,还可提高纸张的防火性能;氯化镁是优良的阻燃材料,不燃烧、不产生有毒有害的物质,对环境无副作用;氯化镁作为填充剂加入基材中,不仅起着阻燃作用,还可增强基材的机械强度;球形氯化镁颗粒还可以用于催化剂载体材料,通常采用的制备氯化镁球形载体的方法有喷雾法、挤压喷射法和高速搅拌法等,颗粒尺寸都在微米级,不能小到纳米级^[1~4]。

碱式氯化镁纳米棒的制备方法^[5],以六水氯化镁和普通轻质氧化镁为原料,首先制备出凝胶态的碱式氯化镁沉淀,然后将沉淀过滤用去离子水洗涤,再用异丙醇洗涤沉淀,真空抽滤得到氯化镁纳米棒,棒的横截面直径约为 100 ~ 200 nm,长约 4 ~ 8 μm。

就我们所知,目前还鲜见专利和文献报道球形氯化镁纳米颗粒的制备和应用研究。本工作将醇与氯化镁按一定比例混合,升温溶解形成氯化镁醇溶液,将该溶液趁热转移至处于搅拌状态的冷却液中,经过滤、正己烷洗涤、干燥后得到球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒,并研究了该纳米

颗粒的自组装及作为 Ziegler-Natta 催化剂载体材料的应用情况。以此负载型 Ziegler-Natta 催化剂催化乙烯聚合制备了微、纳米聚乙烯球形颗粒,由于其尺寸比普通聚乙烯颗粒小,将更有利于与其它聚合物共混,分散性更好。

1 实验部分

1.1 主要化学试剂

正己烷(分析纯,北京化工厂),常压下与金属钠回流 48 h,现蒸现用;无水乙醇(分析纯,北京化工厂),5 Å 分子筛处理 6 天,高纯氮气保护;四氯化钛(分析纯,天津永大试剂公司);2 mol/L 的 Et₃Al 正己烷溶液(Across 公司,北京);高纯氩气(北京普莱克实用气体有限公司);乙烯(聚合级,燕山石化公司生产)。

1.2 球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒的制备

参照文献[6]的方法制备球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒。于室温向盛有 1.0 g (0.010 mol)氯化镁的 200 mL 两口反应瓶中加入 11.5 mL (0.2 mol)无水乙醇,升温至 120℃,搅拌速率调为 500 r/min 维持 3 h,得到氯化镁-乙醇溶液。降温至 70℃,向温度为 0℃、装有 30 mL 正己烷(溶

^{*} 2011-12-07 收稿,2012-01-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 21174011)、北京市自然科学基金(基金号 2102036)及中石油创新基金(基金号 2011D-5006-0502)资助项目。

^{**} 通讯联系人, E-mail: qgh96@yahoo.com.cn; huangqg@mail.buct.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11387

有 0.3 g 聚乙烯蜡)的另一个 200 mL 两口反应瓶中转移,转移速率为 5 mL/min,搅拌速率为 600 r/min. 氯化镁-乙醇溶液遇冷,在正己烷中以球形纳米颗粒析出. 在 30℃ 过滤,正己烷洗涤 4 次(4 × 40 mL),在一定温度下真空干燥 4 h,得到球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒. 元素分析结果为 C 0.287; H 0.071. ICP 分析结果为 Mg 0.114. 由此推断氯化镁-乙醇络合物结构是 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

1.3 球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒的自组装

于室温将球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒分散于铜网上,放置于盛有正己烷-乙醇(3:1, V/V)溶剂的真空干燥器中,高纯氮气保护. 球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒会自动在铜网上发生自组装^[7].

1.4 负载型 Ziegler-Natta 催化剂的制备

参照文献[8,9]的方法制备负载型 Ziegler-Natta 催化剂. 称取 1.0 g 球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒于 300 mL 干燥除氧的高纯氮气保护的 Schlenk 瓶中,加入正己烷 30 mL,在 0℃ 滴加 TiCl_4 30 mL,升温至 60℃ 反应 3 h. 室温过滤,正己烷洗涤 4 次(4 × 40 mL),60℃ 下真空干燥 3 h,得到球形氯化镁纳米颗粒负载的 Ziegler-Natta 催化剂. ICP 表征其载 Ti 量为 5.8 wt%.

1.5 乙烯聚合

称取 10 mg 球形氯化镁纳米颗粒负载的 Ziegler-Natta 催化剂与 500 mL 玻璃反应瓶中,加入正己烷 150 mL 及 Et_3Al (2 mol/L 的正己烷溶液) 1 mL,升温至 75℃,充乙烯气体至压力为 0.2 MPa,反应 30 min. 10% 的盐酸乙醇溶液终止反应,乙醇处理 1 天,再用水洗涤,真空干燥至恒重^[10,11].

1.6 测试及表征方法

观察球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒及自

组装形貌采用高分辨 JEOL JEM-2100 TEM; 观察聚乙烯颗粒形态采用日本岛津 SUPRA 55/55VP 场发射扫描电镜 (SEM) 观察催化剂及聚合物形态,聚合物表面喷金处理; Ti 和 Mg 含量测定采用岛津 ICPS-5000 型电感耦合等离子体发射光谱仪,将 0.5 g 样品溶于硝酸溶液中,用蒸馏水定容至 250 mL 容量瓶中,标准液取自北京计量科学研究院; WAXD 采用日本理光 D/MAX-3A X 射线衍射仪测定, 2θ 角扫描范围从 5° 到 40°, 波长 1.54×10^{-10} m. 元素分析是在 Perkin-Elmer 2400 元素分析仪上进行,用定量氧燃烧法,以热导池作检测器.

2 结果与讨论

2.1 球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒

图 1 是乙醇加入量与 MgCl_2 的摩尔比为 20:1 时制备的氯化镁-乙醇络合物颗粒的 TEM 照片. 图 1(a) 冷却液反应瓶搅拌速率为 300 r/min, 图 1(b) 冷却液反应瓶搅拌速率为 600 r/min. 从图 1 可看出,颗粒呈球形,直径约为 30 ~ 100 nm, 搅拌速率对颗粒大小有明显的影响. 图 1(c) 是负载了催化剂活性组分 TiCl_4 后的催化剂颗粒. 比较图 1(a) 与图 1(c) 可看出,氯化镁-乙醇络合物颗粒形貌在负载 TiCl_4 前、后都呈球形,说明该种颗粒在负载过程中不会被破碎,适合做烯烃聚合催化剂的载体. WAXD 研究发现(图 2),氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒是无定形的. 由图 2 曲线(a)可看出,氯化镁的结晶性能好,在 $2\theta = 15^\circ, 30^\circ, 35^\circ$ 和 50° 处有尖锐的吸收峰. 而氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒(图 2 曲线 b) 没有尖锐的吸收峰,氯化镁原有的特征吸收峰消失了,但在 $2\theta = 32^\circ \sim 35^\circ$ 之间产生了 1 个新的宽吸收峰. 说明氯化镁形成氯化镁-乙醇络合物后其结晶性能变差.

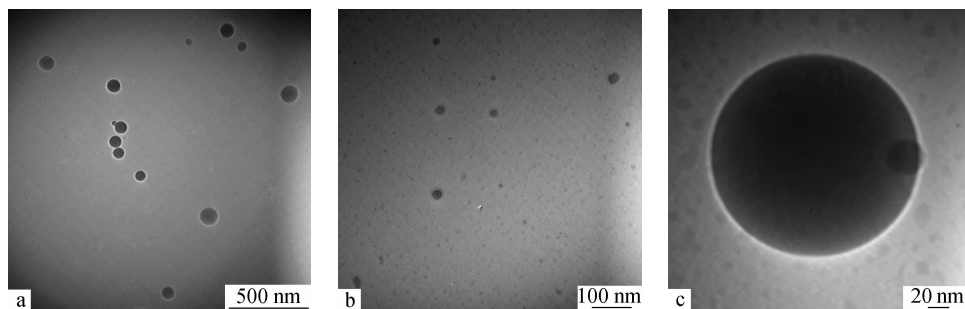


Fig. 1 TEM images of $\text{MgCl}_2 \cdot 2.5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ nano-particles: (a) 300 r/min, (b) 600 r/min and (c) a supported Ziegler-Natta catalyst particle

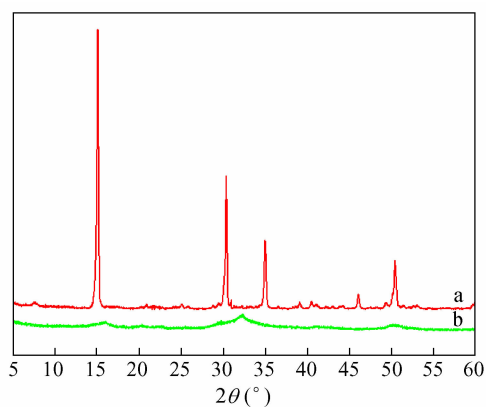


Fig. 2 WAXD curves of (a) MgCl_2 and (b) $\text{MgCl}_2 \cdot 2.5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ nano-particles

2.2 球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒的自组装

将氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒置于盛有正己烷-乙醇(3:1, V/V)溶剂的真空干燥器中,在高纯氮气保护下,1周后再经 TEM 测试,我们可以看到,氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒在铜网上由纳米颗粒形成了纳米线(图3).由图3可看出,氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒之间发生了集聚,由0维纳米颗粒形成了一维纳米线.

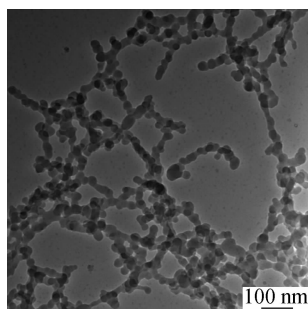


Fig. 3 TEM image of $\text{MgCl}_2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ nano-wires

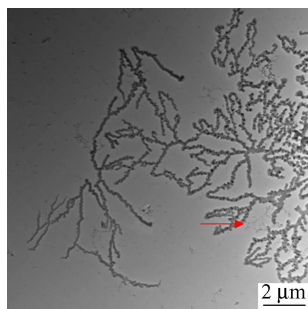


Fig. 4 TEM image of $\text{MgCl}_2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ nano-wires with different diameters

图4是不同纳米尺寸的氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒混合在一起自组装的 TEM 图片.从图4可看出,纳米颗粒直径相近的组装在一起^[12],箭

头所指处是约 30 nm 的氯化镁-乙醇络合物颗粒组装成纳米线;其它纳米线由约 100 nm 的氯化镁-乙醇络合物颗粒组装形成.

2.3 聚乙烯微纳米颗粒

图5和图6是聚乙烯纳米颗粒的 SEM 图片.由图5可看出,采用直径为 30 ~ 100 nm 氯化镁-乙醇络合物颗粒作载体,负载 TiCl_4 ,以 Et_3Al 作主催化剂,催化乙烯聚合,聚合时间为 10 min,乙烯压力为 0.1 MPa 时,聚乙烯颗粒直径约为 200 ~ 300 nm,这些纳米颗粒集聚成团,颗粒之间有互相溶合现象.聚合 10 min 时催化剂催化效率为 122 g/gcat,聚乙烯分子量 $M_w = 4.3 \times 10^5$, $M_w/M_n = 4.6$. 聚合时间为 30 min 时(图6),聚乙烯颗粒直径约为 2 ~ 4 μm ,呈球形.聚合 30 min 时催化剂催化效率为 355 g/gcat,聚乙烯分子量 $M_w = 4.7 \times 10^5$, $M_w/M_n = 4.3$. 比较图5和图6可知,采用氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒作载体制备的负载型 Ziegler-Natta 催化剂催化乙烯聚合,通过调控聚合时间,可以调控聚乙烯颗粒的大小;聚乙烯颗粒球形,与载体的形貌相似,说明聚乙烯颗粒成长遵循复制机理^[3, 13].

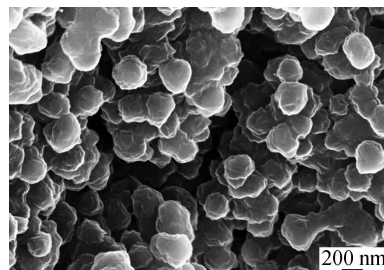


Fig. 5 SEM image of polyethylene with nano-sized particles

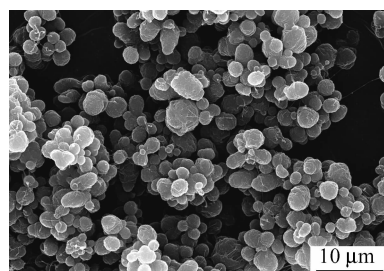


Fig. 6 SEM image of polyethylene with micro-sized particles

3 结论

将乙醇与氯化镁按摩尔比为 20:1 的比例混合,升温溶解后冷却至 70℃ 转移至处于搅拌状态的冷却液中,经正己烷洗涤、干燥后可制得球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒,粒径在 30 ~ 100 nm

之间. 这种氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒可在室温自组装, 形成纳米线. 颗粒直径相近的纳米粒子之间容易发生自组装. 采用这种氯化镁-乙醇络合物

纳米颗粒作为 Ziegler-Natta 催化剂的载体材料, 可合成聚乙烯微纳米颗粒.

REFERENCES

- 1 Foschini G, Fiscelli N, Galli P. US patent, 4111835. 1975-09-15
- 2 Ferraris M, Rosati F, Parodi S, Giannetti E, Motroni G, Albizzati E. US patent, 4399054. 1978-08-22
- 3 Wu L, Lynch D T, Wanke S E. *Macromolecules*, 1999, 32: 7990 ~ 7998
- 4 Kong Y, Yi J, Dou X, Liu W, Huang Q, Gao K, Yang W. *Polymer*, 2010, 51: 3859 ~ 3866
- 5 Wang Baohe(王宝和), Yu Caiyuan(于才渊), Zhang Wenbo(张文博), Fan Fangrong(范方荣). Chinese patent, CN200510047355. 7. 2005-10-05
- 6 Huang Qigu(黄启谷), Liu Weijiao(刘伟娇), Dou Xiuli(豆秀丽), Zhang Xinli(张新莉), Liu Zhi(刘智), Huang Haibing(黄海兵), Yang Wantai(杨万泰). Chinese patent, CN201010571224. X. 2010-10-12
- 7 Fan Pengwei(范鹏伟), Li Xinyang(李昕阳), Tuo Xinlin(麋新林), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2006, (8): 970 ~ 976
- 8 Huang Qigu(黄启谷), Liu Weijiao(刘伟娇), Dou Xiuli(豆秀丽), Zhang Xinli(张新莉), Kong Yuan(孔媛), Yang Wantai(杨万泰). Chinese patent, CN201010279310. 3. 2010-10-02
- 9 Huang Q, Chen L, Ma L, Fu Z, Yang W. *Eur Polym J*, 2005, 41: 2909 ~ 2915
- 10 Ma Lifu(马利福), Huang Qigu(黄启谷), Yang Wantai(杨万泰). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (7): 689 ~ 694
- 11 Ma L, Liu W, Yi J, Huang Q, Gao K, Yang W. *J Appl Poly Sci*, 2011, 3171 ~ 3179
- 12 Liu Huan(刘欢), Zhai Jin(翟锦), Jiang Lei(江雷). *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2006, (4): 585 ~ 598
- 13 Liu Weijiao(刘伟娇), Dou Xiuli(豆秀丽), Yi Jianjun(义建军), Zhang Xinli(张新莉), Huang Qigu(黄启谷), Gao Kejing(高克京), Yang Wantai(杨万泰). *Petrochemical Technology* (石油化工), 2011, (5): 516 ~ 522

PREPARATION AND SELF-ASSEMBLY OF GLOBAL NANO-PARTICLES OF $\text{MgCl}_2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ COMPLEX

Qi-gu Huang¹, Zhi Liu¹, Wei-jiao Liu¹, Jian-jun Yi², Xin-li Zhang¹, Ke-jing Gao², Hai-bing Huang¹, Wei Liu¹, Hong-peng Zhen¹, Wan-tai Yang¹

(¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² Laboratory for Synthetic Resin Research Institution of Petrochemical Technology, China National Petroleum Corporation, Beijing 100083)

Abstract After MgCl_2 was dissolved in ethanol with the ratio of 1:20 in mole at 120°C, the solution was cooled to 70°C and transferred to the cooling liquid consisting of *n*-hexane (30 mL) and wax (0.3 g) at 0°C. Precipitate was produced. Filtrated and washed with *n*-hexane, the residue was dried by vacuum at 50°C, and $\text{MgCl}_2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ particles were obtained. The size of the particles determined by TEM was at the range from 30 nm to 100 nm. The nano-sized particles of $\text{MgCl}_2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ could become nano wires by self-assembly technology at room temperature. WAXD results showed that the crystallinity of the obtained nano-sized $\text{MgCl}_2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ particles became poor, just a broad and weak signal at $2\theta = 32^\circ \sim 35^\circ$ was observed, while MgCl_2 showed four sharp signals at $2\theta = 15^\circ, 30^\circ, 35^\circ$ and 50° . The obtained particles were useful as support for preparing nano-sized Ziegler-Natta catalysts. It was confirmed that the prepared catalysts may efficiently polymerize ethylene to form polymer particles with 200 ~ 300 nm or 2 ~ 4 μm in diameter, respectively.

Keywords $\text{MgCl}_2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ complex, Nano-sized particle, Support, Ziegler-Natta catalyst, Nano-sized PE particle