

·研究简报·

聚丙烯接枝马来酸酐/SiO₂ 复合载体型钛催化剂制备及表征*

朱 宁 孙文华** 李子龙 邵长星 胡友良

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 聚丙烯接枝马来酸酐, 复合载体, TiCl₄

可用于负载烯烃聚合催化剂的材料很多,目前无机载体以 SiO₂ 和 MgCl₂ 最为普遍.但 SiO₂ 和 MgCl₂ 容易出现团聚现象,特别是由于 SiO₂ 表面羟基分布不均匀,会造成载体局部区域的催化剂浓度过大,活性中心过于集中,对烯烃共聚合时共聚单体的分布不利^[1].聚合物载体由于表面的官能团分布均匀及分布密度可调,负载后的催化体系对氧、水的稳定性增加.但聚合物载体制备较为复杂,且用研磨法得到的载体颗粒形态及分布不易控制,用于高温聚合时容易破裂.由于无机和有机载体各自具有某些特殊的优点,可以进行互补克服某些不利的因素,因而怎样利用不同类型载体的复配,得到性能优良的复合载体,已成为烯烃催化剂载体化研究的一个重要方向.本文制备了聚丙烯接枝马来酸酐(PMA)/SiO₂ 复合载体,制备了负载化 TiCl₄ 烯烃聚合催化剂,其既可以避免由纯无机物为载体而引入过多的无机灰分,又可以避免仅用聚合物为载体而造成的负载率低的缺点,同时保持了无机载体的刚性和聚合物载体官能团的多分布性.

X-光电子能谱(XPS)和红外光谱(FTIR)是近年来广泛应用于表征金属有机物的方法^[2,3],也是近十年来在催化研究中较为有效的物理方法^[4~6].我们通过利用 FTIR 和 XPS 来追踪催化剂的负载过程,考察催化剂中元素化学态的变化,以探讨催化剂的负载机理,为进一步研究负载催化剂的聚合机理奠定基础.

1 原料和测试仪器

聚丙烯接枝马来酸酐共聚物(PMA),海尔科化 KHPP-010C,由熔融法制备,酸酐质量份数为 1%. SiO₂, 200 ~ 300 目,分析纯,购于青岛海洋化

工分厂,用前在 500℃ 马福炉中培烧处理 6 h. 甲基铝氧烷(MAO), 1.4 mol 的甲苯溶液, Ethyl 公司产品. 甲苯经 0.4 nm 分子筛浸泡 48 h 后,在二苯甲酮和金属钠存在下回流蒸出. 产自营口向阳化工厂的分析纯 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APS)和北京化学试剂厂生产的分析纯 TiCl₄, 未经处理,直接使用.

载体和载体催化剂的红外光谱,采用 KBr 固体压片,在 Perkin-Elmer system 2000FT-IR 型红外光谱仪上测试;采用英国 VG 公司的 ESCALab220i-XL 型电子能谱仪追踪载体催化剂制备过程中元素的电子结合能,其激发源采用 AlK α , 条件是 15 kV $\times$ 20 mA.

2 复合载体及负载催化剂

在特制的反应瓶内加入 60 mL 甲苯和 1.5 g PMA, 60℃ 下搅拌溶胀后加入 1.5 mL APS, 反应 2 h 后加入 3 g 的 SiO₂, 反应 12 h 后过滤干燥,得到复合载体. 然后加入 60 mL 甲苯, 搅拌 30 min 后加入 15 mL 的 MAO, 于 60℃ 反应搅拌 2 h 后,用热甲苯 50 mL 洗滤数次,干燥,取出部分产物进行测试. 向上述样品加入 60 mL 甲苯,搅拌均匀后缓慢加入 4.34 mL TiCl₄, 60℃ 下反应 12 h 后,所得淤浆过滤,用热甲苯 50 mL 洗涤数次,抽滤干燥,得到褐色 PMA/SiO₂·TiCl₄ 催化剂.

3 结果

增容技术是一种提高两种不相容聚合物共混相容性非常有效的方法^[7],国内一些学者也利用了马来酸酐官能团制备了有机无机杂化材料^[8],其中马来酸酐和 3-氨丙基三乙氧基硅烷反应生成了羧酸和酰胺基团;江英彦等人通过加少量的水、3-氧丙基三乙氧基硅烷和 SiO₂ 制得了聚 3-氨丙基

* 2001-04-19 收稿, 2001-06-07 修稿; 中国科学院重大知识创新基金(KGCX203-2)和“百人计划”专项基金资助项目; ** 通讯联系人

硅氧烷无机聚合物,以此为载体负载了 PdCl₂ 进行了加氢催化研究^[9].我们选择了 3-氧丙基三乙氧基硅烷作为聚合物 PMA 和 SiO₂ 的偶联剂或增容剂,制备了一种复合材料,并作为载体进行了催化剂的负载尝试.

3.1 XPS 分析结果 表 1 是 PMA/APS/SiO₂, PMA/APS/SiO₂·MAO, PMA/APS/SiO₂/MAO/TiCl₄ 的 XPS 测试结果(表 1).结果表明,复合载体的 Si_{2p} 和 O_{1s} 电子结合能比用 MAO 处理后及负载催化剂后都要高,分别由 103.5 eV 减少到 101.9 eV 及 100.9 eV 和由 532.8 eV 减少到 532.1 eV 及 531.1 eV.说明复合载体中 SiO₂ 上的 Si—OH 首先和 MAO 发生相互作用,并进一步和催化剂作用,使 Si 和 O 元素的还原态增加呈现供电子状态而使其电子结合能降低^[10];载体催化剂中 Ti 的 Ti_{2p} 电子结合能为 458.9 eV 和 TiO₂ 中 Ti_{2p} 电子结合能相似,说明催化剂应是阳离子活性中心.载体催化剂的 N_{1s} 电子结合能与杂化材料和经 MAO 处理后的载体材料比较则没有明显变化,说明催化剂并没有和 N 元素发生作用.图 1 中(图 1a,图 1b,图 1c)分别是复合载体、MAO 处理后载体及负载催化剂的 O_{1s} 电子结合能拟合后的变化图.在复合载体中

Table 1 The XPS results of support, support/MAO and supported catalyst

	PMA/APS/ SiO ₂ (eV)	PMA/APS/SiO ₂ / MAO (eV)	PMA/APS/SiO ₂ /MAO/ TiCl ₄ (eV)
Si _{2p}	103.5	101.9	100.9
O _{1s}	532.8	532.2	531.4
N _{1s}	400.6	400.4	400.0
C _{1s}	284.5	284.4	284.5
Ti _{2p}	-	-	458.9
Al _{2p}	-	74.7	74.8

532.9 eV 是 SiO₂ 及聚合物中的 C—O 中的 O_{1s} 电子结合能,531.4 eV 是聚合物中的 C=O 中的 O_{1s} 电子结合能(图 1a).MAO 处理后,在 530.0 eV 处出现了 MAO 中 Al—O 的 O_{1s} 电子结合能峰(图 1b),而原来在 533.2 eV 处 SiO₂ 及聚合物中的 C—O 中 O_{1s} 电子结合能强度下降.当负载催化剂后,530.4 eV 处的 Al—O 中 O_{1s} 电子结合能峰位强度增加,成为强度最大峰位,在 531.9 和 533.4 eV 处的结合能峰强度却下降,表明在催化剂中 530.0 eV O_{1s} 电子结合能峰位对 O_{1s} 电子结合能下降贡献最大,说明催化剂 TiCl₄ 和复合载体中的 Al—O 键发生了作用.同样在 Si_{2p} 的电子结合能的变化

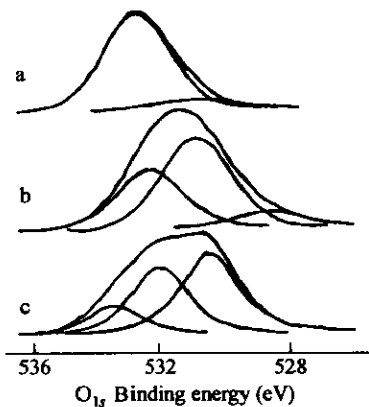


Fig. 1 O_{1s} Binding energy profiles of support (a), support/MAO(b), support/MAO/TiCl₄ (c)

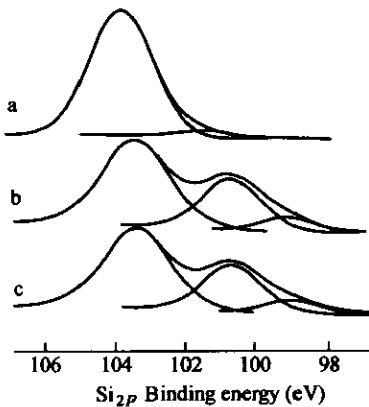


Fig. 2 Si_{2p} Binding energy profiles of support (a), support/MAO(b), support/MAO/TiCl₄ (c)

中我们可以看到和 O_{1s} 变化的规律.在图(2a)中,103.4 eV 是 SiO₂ 中 Si_{2p} 电子结合能,101.0 eV 是偶联剂 APS 中 Si—C 中的 Si_{2p} 结合能.图 2b 和图 2a 比较发现,载体经 MAO 处理后 Si_{2p} 结合能在 103.4 eV 出现了峰位强度下降,这是由于 SiO₂ 经 MAO 处理后 Si 元素呈现缺电子状态,说明形成了 Si—O—Al 键^[10].负载催化剂 TiCl₄ 后,其中 Si_{2p} 电子结合能位移到 101.7 eV,表现缺电子状态加剧,催化剂 TiCl₄ 通过 MAO 的桥梁作用负载在 SiO₂ 载体上^[10].在图 3(a)中可以看出复合材料中的 N_{1s} 电子结合能有两种状态,401.6 eV 处是 C—N 中的 N_{1s} 和 400.0 eV 峰位显示 NH 中 N_{1s},说明复合载体中 PMA 已经通过偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷的桥联作用和 SiO₂ 关联在一起^[8].图 3b 和图 3c 中 N_{1s} 电子结合能峰位和强度变化不大,说明催化剂并没有直接作用在 N 元素上.在图 4a

中,281.4 eV 是 Si—C 中的 C_{1s} 结合能,284.6 eV 是聚丙烯中 C—C 的 C_{1s} 结合能,286.7 eV 是 O—C=O 和 N—C=O 中 C_{1s} 结合能.经过 MAO 处理后,只有高峰位的 C_{1s} 增加了 0.8 eV(图 4b).这有两种情况:一种是 MAO 和 C=O 键反应,另一种是和酰胺中的 N 反应,而由于 N 的电子结合能变化否定了后一种可能性.负载催化剂 $TiCl_4$ 后(图 4c),则又增加了 1.1 eV,这于广谦等报道的聚丙烯酰胺负载 $TiCl_4$ 相似^[5],即催化剂与 C=O 上的氧元素相互作用,形成了一 C=O→Ti 的相互作用模式.

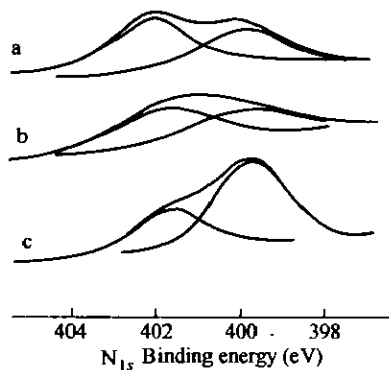


Fig. 3 N_{1s} Binding energy profiles of support (a), support/MAO(b), support/MAO/ $TiCl_4$ (c)

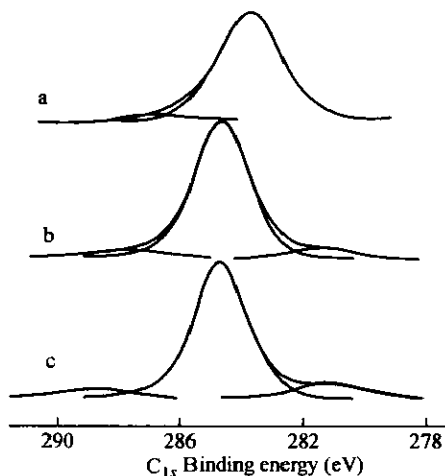


Fig. 4 C_{1s} Binding energy profiles of support (a), support/MAO(b), support/MAO/ $TiCl_4$ (c)

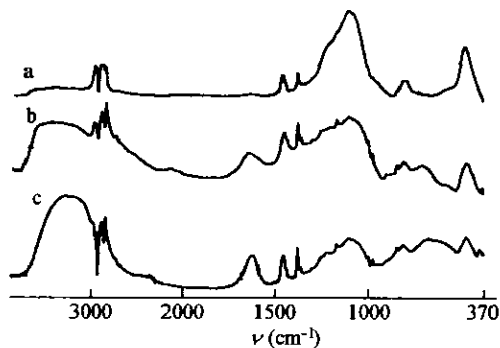
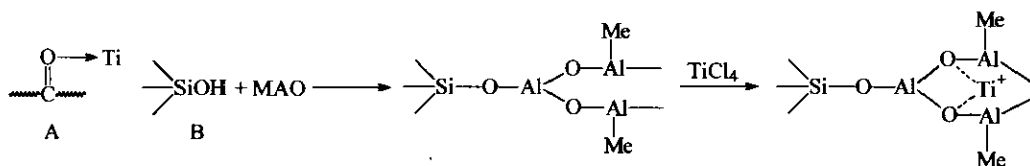


Fig. 5 FT-IR spectra of support(a), support/MAO(b), support/MAO/ $TiCl_4$ (c)

3.2 FTIR 分析结果 图 5 是载体及负载催化剂的 FTIR 吸收光谱变化曲线(图 5),曲线 a 是 PMA/ SiO_2 的红外谱图,在 3375 cm^{-1} 处的是 N—H 价键振动,在 $2800 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处是聚丙烯中 CH 的 CH_2 中 C—H 价键振动, 1460 和 1376 cm^{-1} 处是聚丙烯中 CH_2 和 CH_3 的变形振动, 1630 cm^{-1} 处是聚合物中 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1100 和 467 cm^{-1} 分别是 Si—O—Si 的伸缩振动和弯曲振动, 800 cm^{-1} 是 CH_2 的变形振动.曲线 b 是用 MAO 处理后的载体红外谱图,在 1102 cm^{-1} 的宽谱带是 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰,但强度下降很多;在 375 、 703 和 840 cm^{-1} 处出现的新峰应归属于 MAO 的 Al—O 的吸收峰^[11],在 973 、 998 和 1167 cm^{-1} 处出现的一系列的小峰位则归属于 MAO 和硅羟基作用的结果,羰基峰位移向 1637 cm^{-1} .曲线 c 是负载 $TiCl_4$ 后载体催化剂的谱图,C=O 的吸收峰向低波数位移为 1619 cm^{-1} ,且峰位变宽,说明催化剂和羰基发生了相互作用, 1100 cm^{-1} 是 Si—O 的吸收峰峰位变窄变小, 486 cm^{-1} 处的弯曲振动增加 35 cm^{-1} ,MAO 的 Al—O 的强吸收峰移向高波数 394 cm^{-1} , 703 cm^{-1} 处的峰位移向 667 cm^{-1} ,表明复合载体中的硅羟基与 MAO 反应后,MAO 起到了负载催化剂的桥梁作用^[5,11,12].

由此可见催化剂和载体的作用比较复杂,所以我们认为在复合载体负载催化剂中可能有两种结合方式,或者说 2 个活性中心,如下:



B 方式更合理一些,但不能排除 A 方式的可能性, 的。
我们认为现有负载催化剂是以 B 方式为主进行

REFERENCES

- 1 Robins K K, Paulik F E, Hershman A. *J Catal*, 1969, 15: 245 ~ 257
- 2 Zhang Jingling(臧憬龄), Xiong Guoxing(熊国兴). *Chinese Journal of Catalysis(催化学报)*, 1980, 1(1): 73 ~ 80
- 3 Clark D K, Thomas H R. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1978, 16: 791 ~ 820
- 4 Meng Fenghua, Yu Guangqian, Huang Baotong. *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, 1999, 37: 37 ~ 46
- 5 Yu Guangqian, Chen hui, Zhang Xuequan, Jiang Zijiang, Huang Baotong. *J Polym Sci Part A, Polym Chem*, 1996, 34: 2237 ~ 2241
- 6 Zhu Ning(朱宁), Tang Tao(唐涛), Wang Limei(汪丽梅), Cui Dongmei(崔冬梅), Feng Zhiliu(冯之榴), Huang Baotong(黄葆同). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2001, 59(3): 426 ~ 432
- 7 Paul D R, Sperling L H. *Multicomponent Polymer Materials Advances in Chemistry*. Washington: Washington Academic Press DC, 1986. 211
- 8 Zhou Wen(周文), Dong Jianhua(董建华), Qiu Kunyuan(丘坤元), Wen Yan(危岩). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 1998, (6): 730 ~ 735
- 9 Zhou Yanzhu(周砚珠), Jiang Yingyan(江英彦). *Polym Commun(高分子通讯)*, 1979, (4): 97 ~ 100
- 10 Chien J C W, He Dawei. *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, 1991, 29: 1603 ~ 1607
- 11 Giannetti E, Nicoletti G, Mazzochi R. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1985, 23: 2117 ~ 2133
- 12 Yu Guangqian, Zhang Deze, Shun Fu, Qiao Lijun, Tang Tao, Huang Baotong. *Chin Chem Lett*, 2001, 12(3): 257 ~ 260

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYPROPYLENE GRAFTING MALEIC ANHYDRIDE/SiO₂ COMPOSITE-SUPPORTED TITANIUM CATALYSTS

ZHU Ning, SUN Wenhua, LI Zilong, SHAO Changxing, HU Youliang

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The composite, prepared with polypropylene grafting maleic anhydride and silica crosslinked by 3-aminopropyltriethoxysilane, was used as the carrier to support titanium chloride. XPS and FTIR measurements were employed to investigate the states of several atoms during stepwise supporting catalyst for clarifying the mechanism. The results showed two possible mechanisms of active catalytic sites on the composite carrier: the catalytic sites bridged through MAO on the inorganic silica-gel; on contrary, the catalytic sites bridging with carbonyls of amide formed in the composite.

Key words Polypropylene grafting maleic anhydride, Composite support, Titanium