

· 研究简报 ·

MgCl₂晶型对丙烯聚合MgCl₂载体 催化剂活性的影响*

张明辉 肖世镜**

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

关键词 丙烯聚合、MgCl₂、载体催化剂

近年来, 有关 MgCl₂ 载体催化剂的研究报道和综述文章不少, 但涉及载体晶型对催化剂结构性能的影响却少见。

就目前所知, MgCl₂ 的晶体主要有 α -MgCl₂ 和 β -MgCl₂ 二种变体^[1]。二者结构上的主要差异在于 α -MgCl₂ 中的氯原子为立方最密堆积而 β -MgCl₂ 中则为六方最密堆积。由于氯原子密堆积方式不同, 使上下二近邻 Mg 原子相对位置不同, 从而对在催化剂制备过程中引入的给电子体, TiCl₄ 与载体 MgCl₂ 之间的相互作用产生不同影响。为了探讨 MgCl₂ 晶体结构的影响, 我们分别以 α -MgCl₂ 和 β -MgCl₂ 以及 Mg(OEt)₂ 为初始载体, 以邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)为给电子体, 利用研磨浸渍法制备催化剂, 用 X 光粉末衍射(XRPD), 红外光谱(IR)以及差热-热重分析(DTA-TG)等方法进行研究。

1. 载体、研磨产物和催化剂合成

α -MgCl₂ 系抚顺 301 产品, 研磨 9h 后于 450 °C 真空热处理 4h。 β -MgCl₂ 按文献 [2] 方法制备, MgCl₂·6H₂O 与 SOCl₂ 加热回流 60h, Mg(OEt)₂ 未经任何处理。载体分别与 DIBP 研磨 16h 得到研磨产物, 再用 TiCl₄ 处理, 用己烷洗涤, 干燥后得到催化剂。分别以体系 I、II 和 III 表示。

2. 比表面积和丙烯聚合结果

表 1 表明各体系之间存在着比表面积和聚合活性以及聚丙烯等规度的差别, β -MgCl₂

Tab.1 Surface area and results of propylene polymerization

System	Supports (m ² /g)	Coground products (m ² /g)	Catalysts		Propylene polymerization ^{a)}	
			surf. area (m ² /g)	Ti content (wt. %)	Activity (gPP/gTi·h·atm)	I.I. ^{b)} (%)
I	0.7	5.3	158.8	2.59	397	88.3
II	141.6	4.5	104.1	3.13	1475	69.1
III	14.1	13.3	165.8	2.48	1565	88.6

a) Polymerization conditions: [Al]/[Ti]=40, 60 °C, 0.1MPa, 2h

b) I.I. was defined as the fraction insoluble in boiling heptane

* 1993 年 4 月 9 日; ** 通讯联系人

的比表面积比 $\alpha\text{-MgCl}_2$ 高得多, 但由其得到的催化剂的比表面积却较低. 体系 II 催化剂丙烯聚合活性明显比体系 I 高, 而得到的聚丙烯等规度却较低. 体系 III 催化剂的比表面积与体系 I 相当, 但丙烯聚合活性高得多. 可见催化剂的活性与其比表面积的大小没有直接的依赖关系.

3. XRPD 测定结果

$\alpha\text{-MgCl}_2$ 和 $\beta\text{-MgCl}_2$ 晶体结构在 XRPD 图谱上的区别, 主要表现在特征衍射峰不同, 前者为 (104) 面衍射峰 $2\theta = 35.2^\circ$, 而后者为 (101) 面 $2\theta = 32.0^\circ$ [1]. 图 1 表明, 这种晶体结构上的差异, 并不因研磨和 TiCl_4 浸渍处理后而改变, 直到最终的催化剂仍保留着这种差异. 正是由于这种结构差异的存在, 引起催化剂 I 和 II 在性能上有所不同.

从图 1 还可以发现, 载体 $\alpha\text{-MgCl}_2$ 与 DIBP 研磨后有一些新衍射峰出现. 其中尤以 $2\theta = 37^\circ$ 新衍射峰引人注目, 它不但出现在研磨产物的图谱中, 而且在三个体系的催化剂中也都存在. 然而 MgCl_2 单独研磨后并未见有任何新峰出现 [3]. 因此, 可以认为研磨产物中出现

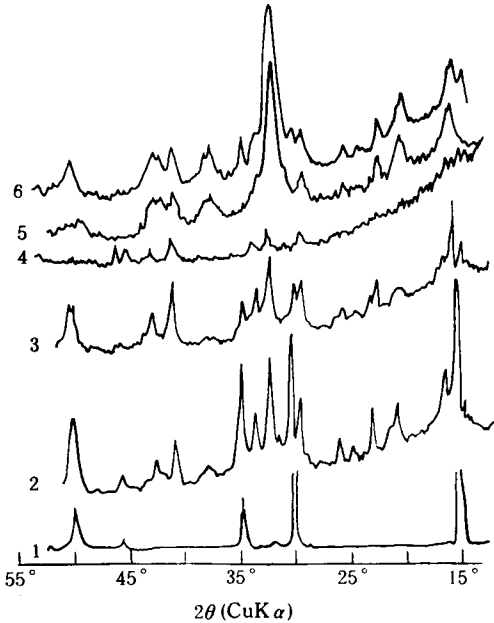


Fig. 1 XRPD patterns of 1) $\alpha\text{-MgCl}_2$, 2) coground product (I), 3) catalyst (I), 4) $\beta\text{-MgCl}_2$, 5) catalyst (II), 6) catalyst (III)

的新峰, 是 MgCl_2 与 DIBP 生成的络合物的衍射峰. 这与 Keszler [4] 和 Sergeer [5,6] 观察到的结果类似, 他们用苯甲酸乙酯 (EB) 与 MgCl_2 研磨的产物也出现新衍射峰.

以 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 为起始载体的体系 III 中, 研磨产物未发现衍射峰发生变化. 以过量 TiCl_4 处理最终得到仍是 MgCl_2 为载体的催化剂 III [7], 它在 XRPD 图谱 1 中出现了 $\alpha\text{-MgCl}_2$ 和 $\beta\text{-MgCl}_2$ 的特征峰, 显示混合晶型 MgCl_2 结构. 在早期文献 [1,8] 中称为 $\delta\text{-MgCl}_2$, 其结构与 $\delta\text{-TiCl}_3$ 类似. 这可能是催化剂 III 的丙烯聚合活性和聚丙烯等规度都比 I 和 II 高的原因.

4. 红外和热分析结果

现根据表 2 红外光谱和表 3 热分析所提供的信息, 对载体、研磨产物和催化剂作进一步讨论.

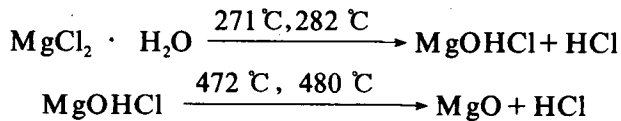
载体: $\alpha\text{-MgCl}_2$ 和 $\beta\text{-MgCl}_2$ 在红外光谱中都有 1620cm^{-1} 和 3450cm^{-1} 吸收峰, 这是水的吸收峰. 表 3 中 271°C 和 282°C 的吸热峰数据, 也表明这两种无水 MgCl_2 载体都含有微量水, 因为无水 MgCl_2 吸水性极强, 在研磨等操作过程中难免吸收微量水而部分形成 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 根据文献 [9], 271°C 和 282°C 便是其分解吸热峰, 而 480°C 和

Tab. 2 Data on $\gamma_{\text{C=O}}$ of DIBP, coground products and catalysts (cm^{-1})

System	I	II	III
Coground products	1690 (s) 1730 (w)	1690 (s) 1700 (m)	1730 (s)
Catalyst	1650 (m) 1690 (s)	1690 (s) 1750 (m)	1650 (m) 1690 (s) 1750 (m)

s = strong m = middle w = weak

472 °C 又是其分解产物 MgOHCl 的分解吸热峰, 它们的分解反应可表示为



α -MgCl₂ 及其与 DIBP 的研磨产物 I 和催化剂 I 都有 715 °C 左右的吸热峰, 因而可认为此峰值为载体的熔融温度; β -MgCl₂ 则只在 668 °C 和 692 °C 出现吸收峰, 表明 β -MgCl₂ 载体的熔融温度较低. α - 和 β - 两种晶型 MgCl₂ 在热分析上表现的这种差异, 与文献^[10] 报道 α -MgCl₂ 在热力学上较 β -MgCl₂ 更稳定的说法相符合.

Tab.3 Data on DTA of supports, coground products and catalysts (°C)

System	I					II			
Support	271	480	717			282	472	668	694
Coground products	222	291	474	528	715	232	298	476	512 674
Catalyst	217	279	457	719		231	290	472	627 628

研磨产物: 研磨产物 I 和 III 的红外光谱都有 1690cm⁻¹ 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 峰, 表明都有酯与 MgCl₂ 形成的络合物存在. 研磨产物 I 还出现 1730cm⁻¹ 峰, 表明研磨时间尚不够充分, 有部分酯处于游离态或物理吸附在载体表面上.

研磨产物在 291 °C 和 298 °C 出现的吸热峰(表 3)(在 TG 曲线上伴有热失重), 可以认为由酯气化产生的, 因为 DIBP 的沸点为 295 °C. 528 °C 和 512 °C 可归结为络合物分解峰. 220 °C 和 473 °C, 232 °C 和 475 °C 也可归结为 MgCl₂ · H₂O 和 MgOHCl 的分解峰.

研磨产物 III 未见 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 峰发生位移, 这与 Mg(OEt)₂/EB 研磨产物的结果相同^[7], 表明研磨产物未发生化学反应, 与上述 XRPD 结果吻合.

催化剂: 三种催化剂的红外光谱都在 1690cm⁻¹ 出现 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 峰, 说明都有酯与 MgCl₂ 的络合物存在. 催化剂 I 和 III 中还有 1650cm⁻¹ 峰, 这是酯与 TiC₄ 的络合物的特征峰. 但是, 与催化剂 I 不同的是催化剂 II 和 III 还出现 1750cm⁻¹ 峰, 目前对此吸收峰尚难解释.

由表 3 数据可见, 催化剂 I 和 II 的热分析数值存在着明显差别, 并各自保留有原载体的特征.

综上所述, 载体催化剂的不同结构对丙烯聚合性能产生影响, 而结构上的差异又主要与所用载体晶型结构不同有关.

参 考 文 献

- [1] Bassi, I.W., Polato, F., Calcaterra, M., Bart, J.C.J., *Zeitschrift für Kristallog.*, **1982**, 159, 297
- [2] Brit. Patent, 1536064, **1978**
- [3] 肖士镜、蔡世绵、刘焕勤、张书清、周利蓉, *催化学报*, **1980**, 1 291
- [4] Keszler B., Boder G., and Simon A., *Polymer*, **1980**, 21, 1037
- [5] Sergeev S.A., Bukatov G.D., Moroz E.M., Zakharov V.A., *React Kinet. lett.*, **1982**, 21, 403
- [6] Sergeev S.A., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Morog E.M., *Makromol. Chem.*, **1983**, 184, 2421
- [7] Xiao Shijing, Lu Honglan and Zhang Minghui, *Chinese Journal of Polymer Science*, **1990**, vol.8, No.3, 283

- [8] Galli P., Luciani L., and Cecchin G., *Die Angew. makromol. Chem.*, 1981, 94, 63
[9] 李东阳、芮整社、马晋华, 第二届溶液化学, 化学热力学, 热化学及热分析学术论文报告会论文摘要汇编, 武汉, 1984, 336
[10] Giannini U., *Makromol. chem., Suppl.*, 1981, 5, 216

EFFECTS OF CRYSTAL MODIFICATIONS OF $MgCl_2$ ON PERFORMANCE OF SUPPORTED CATALYST FOR PROPYLENE POLYMERIZATION

ZHANG Minghui , XIAO Shijing

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080*)

ABSTRACT

The influence of $MgCl_2$ crystal modification ($\alpha-MgCl_2$, $\beta-MgCl_2$) on the properties of supported catalyst for propylene polymerization has been studied by means of XRPD, IR and DTA-TG. The structural difference and similarity between $\alpha-MgCl_2$ and $\beta-MgCl_2$ was still retained in its milling product with diisobutyl phthalate and in the catalysts prepared from $\alpha-MgCl_2$ and $\beta-MgCl_2$ carriers respectively. $\beta-MgCl_2$ supported catalyst gives higher activity and lower stereospecificity than $\alpha-MgCl_2$. The catalyst prepared by using $Mg(OEt)_2$ as carrier shows higher activity and stereospecificity than both $\alpha-MgCl_2$ and $\beta-MgCl_2$ supported catalysts.

Key words Propylene polymerization, $MgCl_2$, Supported catalyst