

聚丙烯索尔维型催化剂的电子显微镜研究*

李 历 生

(北京大学化学系)

在丙烯的定向聚合中,索尔维 (Solvay)^[1]法是应用第一代 Ziegler-Natta 催化剂中最有成效的工业生产方法之一,归纳起来,索尔维型 TiCl_3 催化剂的制备方法可分为三步:

1. $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{己烷}]{0 \pm 1^\circ\text{C}} \underset{\substack{\text{棕褐色} \\ \text{(I)}}}{\text{TiCl}_3 \downarrow} + \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$
2. TiCl_3 (I) 在己烷中的悬浮液与异戊醚作用,得到固相产物 TiCl_3 (II)
3. TiCl_3 (II) $\xrightarrow[\text{己烷}]{\text{TiCl}_4, 65^\circ\text{C}} \underset{\substack{\text{玫瑰紫色} \\ \text{(III)}}}{\text{TiCl}_3 \downarrow} \text{催化剂}$

用此方法制备的催化剂的特征是,不仅具有较高的活性 (≥ 3000 克 pp/克催化剂, 2 小时, C_3H_6 7 公斤/厘米² H_2 0.15 公斤/厘米²),而且定向指数也很高 (96% 以上),同时得到的聚合产物颗粒也较大,有时可达到 ~ 1 毫米,因此可以不必造粒而直接加工成型。但是在这方面的基本研究到目前为止尚未见公开报导,我们认为要了解索尔维型催化剂之所以具有上述的特征,还需要研究下列几方面的问题:首先是索尔维型 $\beta\text{-TiCl}_3$ 有没有特征;其次是 $\beta\text{-TiCl}_3$ 如何转变为 $\delta\text{-TiCl}_3$,因为它并不经过传统的方法,包括研磨或高温处理;以及这个转变过程能不能直接证实;最后是索尔维型 $\delta\text{-TiCl}_3$ 的特征、形态与结构以及活性中心的计算。我们配合有关单位的聚合方面工作对索尔维型 TiCl_3 进行了电子显微镜的直接观察,研究了索尔维型 TiCl_3 的形态、结构和转变过程,进一步分析了索尔维型催化剂制备方法的各步骤,并提出了对聚丙烯颗粒形成过程的想法。

实 验 部 分

1. 实验方法

我们所用的透射式电子显微镜为 JEM-6C (加速电压为 100kV) 及 JEM-1000 (加速电压为 1000kV)。

TiCl_3 样品是用 JEM-6C 电镜进行观察,聚合物样品是用 JEM-1000 电镜进行观察的。

在研究 TiCl_3 样品时,为了使 TiCl_3 样品不会遇空气中的 H_2O 和 O_2 而分解,我们在电子显微镜样品室的入口处装上了带有手套的聚乙烯口袋或有机玻璃小手套箱,用高纯氩气充分地排除口袋或手套箱中的空气后,在高纯氩气的气氛中将 TiCl_3 样品直接放到带有支持膜的铜网上,然后送入电子显微镜进行观察。

* 1978 年 4 月 1 日收到。

TiCl_3 (I) 样品为中国科学院化学研究所 C-76-1 样品; TiCl_3 (II) 为同上 C-77-9 样品, TiCl_3 (III) 为同上 C-76-52 样品.

2. 实验结果

(1) 索尔维型 TiCl_3 制备过程中第一、二步固相产物的电镜观察:

当把大小约几十个微米的第一步固相产物 TiCl_3 (I) 放入电镜中观察时, 发现每一个这样的颗粒都是由许多针状的小晶粒聚集在一起而组成的(图 1). 这种 TiCl_3 (I) 的颗粒在经过异戊醚的处理后, 得到的 TiCl_3 (II) 在电镜中观察时, 发现它们不仅颗粒的大小没有变化, 而且形态也没有什么变化, 仍然是由针状的小晶粒聚集而组成大颗粒(图 2). 图 3 是 TiCl_3 (II) 的电子衍射图, 图中箭头所指的弧的晶面间距为 $2.89 \text{ \AA}$.

有趣的是, 在电子束的轰击下, 我们观察到了 TiCl_3 (I 或 II) 针状晶体的内部会发生运动, 相继形态发生变化, 针状晶体变成了许多微晶(图 4).



图1 TiCl_3 (I) 针状晶体, 它们聚集成大颗粒
(71,200 $\times$)

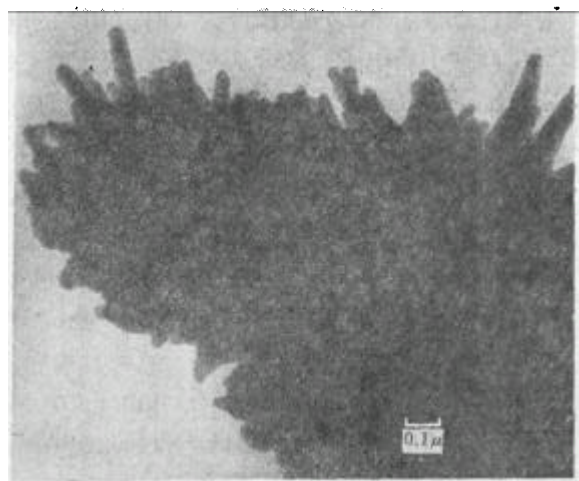


图2 TiCl_3 (II) 针状晶体, 它们聚集成大颗粒
(52,000 $\times$)

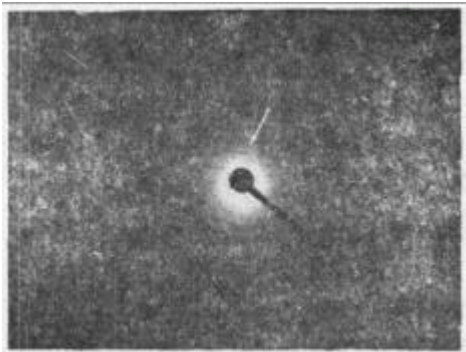


图 3 TiCl_3 (II) 的电子衍射图, 箭头所指的弧晶面间距为 $2.89 \text{ \AA}$



图 4 在电子束轰击下, TiCl_3 (I) 针状晶体发生晶型转化
(71,200 $\times$)

(2) 索尔维型 TiCl_3 制备过程中第三步固相产物 TiCl_3 (III) 的电镜观察:

(i) 单晶体: 在第三步产物中偶尔能发现个别的、长得很大的 ($\sim 2.5\mu$)、具有六边形的单晶体, 如图 5a 所示, 很有意思的是这个单晶体没有整齐光滑的边界, 而具有毛茸茸的边缘. 图 5b 是该单晶体的电子衍射图, 图 5c 是另一个单晶体的电子衍射图, 图中衍射点的几何分布与图 5b 的一样, 只是强度分布不同. 根据衍射图可计算得下列晶面间距:

$d_{hkl}(\text{\AA})$	指 标
4.59	$\begin{Bmatrix} 100 & 010 & \bar{1}10 \\ \bar{1}00 & 0\bar{1}0 & 1\bar{1}0 \end{Bmatrix}$
2.65	$\begin{Bmatrix} 110 & \bar{1}20 & 2\bar{1}0 \\ \bar{1}\bar{1}0 & 1\bar{2}0 & 2\bar{1}0 \end{Bmatrix}$
2.295	$\begin{Bmatrix} 200 & 020 & \bar{2}20 \\ \bar{2}00 & 0\bar{2}0 & 2\bar{2}0 \end{Bmatrix}$

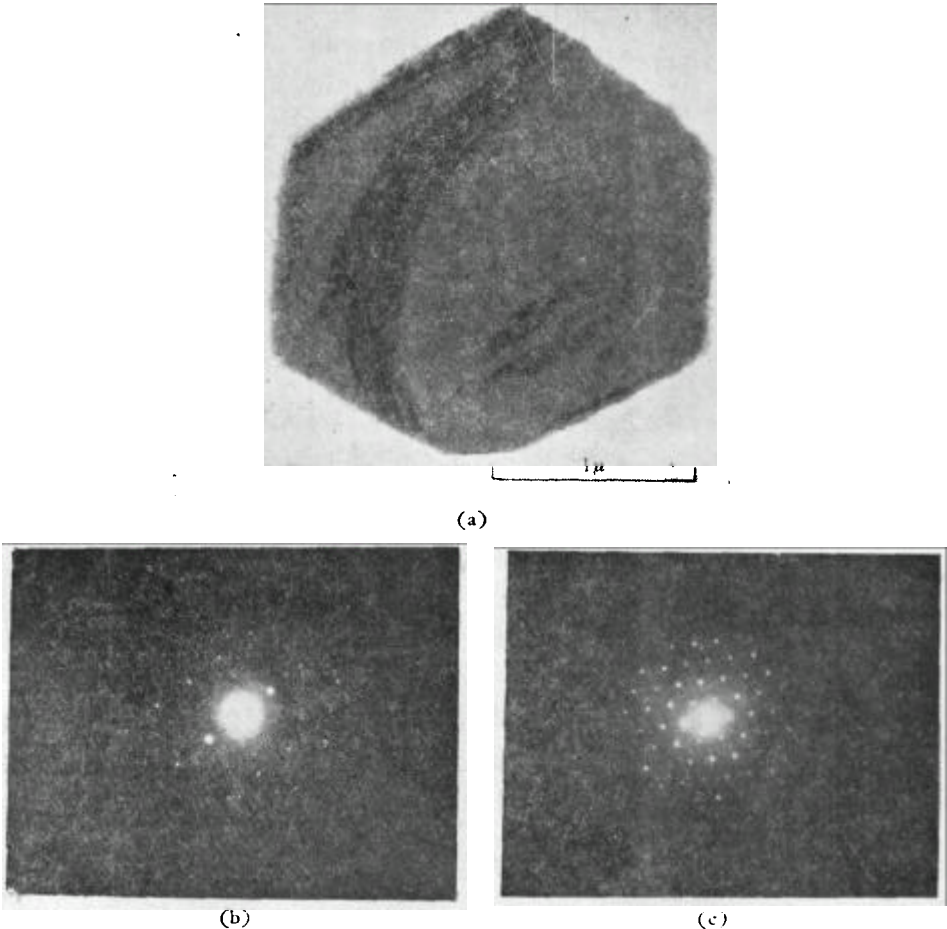


图 5 (a) $\text{TiCl}_3(\text{III})$ 单晶体($36,000\times$), (b) $\text{TiCl}_3(\text{III})$ 单晶体 (a) 的电子衍射图,因印相,较弱的衍射点看不见了, (c) 另一个 $\text{TiCl}_3(\text{III})$ 单晶体的电子衍射图,衍射点的几何分布与 (b) 一样,只是强度不一样。

$d_{hko}(\text{\AA})$	指 标
1.73	$\begin{Bmatrix} 210 & 120 & \bar{1}30 & \bar{2}30 \\ \bar{3}20 & \bar{3}10 & \bar{2}\bar{1}0 & \bar{1}\bar{2}0 \\ 1\bar{3}0 & 2\bar{3}0 & 3\bar{2}0 & 3\bar{1}0 \end{Bmatrix}$
	$\begin{Bmatrix} 300 & 030 & \bar{3}30 \\ \bar{3}00 & 0\bar{3}0 & 3\bar{3}0 \end{Bmatrix}$
	$\begin{Bmatrix} 220 & \bar{2}40 & \bar{4}20 \\ \bar{2}\bar{2}0 & 2\bar{4}0 & 4\bar{2}0 \end{Bmatrix}$
1.53	$\begin{Bmatrix} 310 & 130 & \bar{1}40 \\ \bar{3}40 & \bar{4}30 & \bar{4}\bar{1}0 \\ \bar{3}\bar{1}0 & \bar{1}\bar{3}0 & 1\bar{4}0 \\ 3\bar{4}0 & 4\bar{3}0 & 4\bar{1}0 \end{Bmatrix}$
1.325	
1.27	

$d_{hko}(\text{\AA})$	指 标
1.147	$\begin{cases} 400 & 040 & \bar{4}40 \\ \bar{4}00 & 0\bar{4}0 & 4\bar{4}0 \end{cases}$
1.068	$\begin{cases} 320 & 230 & \bar{2}50 & \bar{3}50 & \bar{5}30 & \bar{5}20 \\ \bar{3}\bar{2}0 & \bar{2}\bar{3}0 & 2\bar{5}0 & 3\bar{5}0 & 5\bar{3}0 & 5\bar{2}0 \end{cases}$
0.998	$\begin{matrix} 410 & 140 & 4\bar{1}0 & \bar{1}\bar{4}0 & 1\bar{5}0 & 4\bar{5}0 \end{matrix}$
0.918	$\begin{cases} 500 & 050 & \bar{5}50 \\ \bar{5}00 & 0\bar{5}0 & 5\bar{5}0 \end{cases}$

并且可计算晶胞常数:

$$\begin{aligned} d_{100} &= d_{010} = 4.59 \text{\AA} \\ |a^*| &= |b^*| = \frac{1}{4.59} = 0.2178 \text{\AA}^{-1} \\ a \cdot a^* &= b \cdot b^* = 1 \\ \therefore a = b &= \frac{1}{0.2178 \cdot \cos 30^\circ} = 5.30 \text{\AA} \\ r &= 120^\circ \end{aligned}$$

此外,在图 5b 中,除了上述的衍射点外,还可以看到 6 个衍射弧,其中也有晶面间距为 2.89 Å 的弧。

(ii) 微晶: 当把玫瑰紫色的 TiCl_3 (III) 颗粒放入电镜中观察时,发现此种颗粒均由大小约 100 Å 的微晶粒组成,微晶粒的形状近似于球形(图 6)。此外,我们还发现,在电子束的轰击下,这种微晶粒会迅速地长大(图 7)。

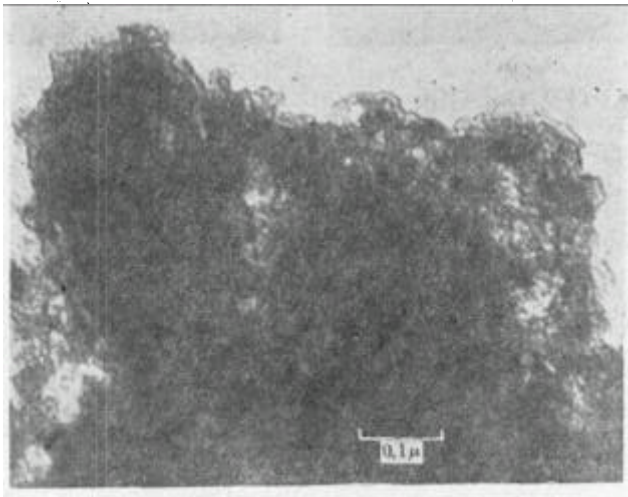


图 6 TiCl_3 (III) 微晶粒,它们聚集组成大颗粒
(154,800×)

(3) 聚合物(聚丙烯)的电镜观察:

用 TiCl_3 (III) 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 作为催化体系进行丙烯的聚合时,得到了聚丙烯的颗粒。我们挑选了较小的聚丙烯颗粒放入超高压电镜 JEM-1000 中进行观察,发现聚丙烯

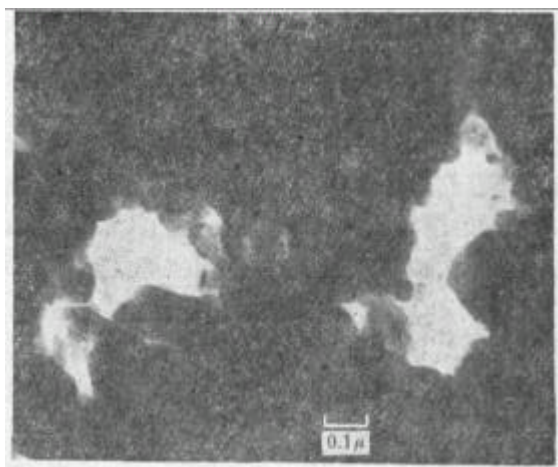
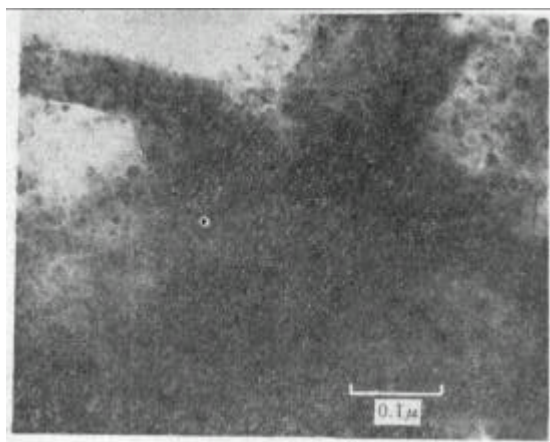
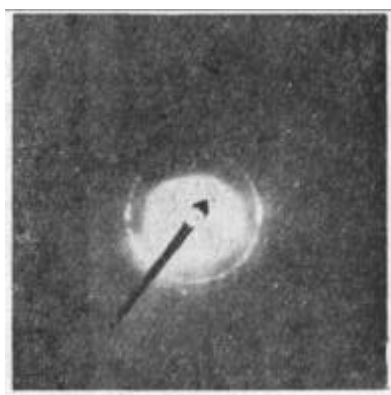


图7 在电子束轰击下, $\text{TiCl}_3(\text{III})$ 微晶粒迅速长大
(78,000 $\times$)

颗粒中有许多大小约 100 Å 的微晶粒分散在其中(图 8a), 电子衍射图表明(图 8b), 这些微晶粒就是 $\text{TiCl}_3(\text{III})$ 微晶, 因为从衍射环计算得到的晶面间距正好与上述的 $\text{TiCl}_3(\text{III})$ 单晶体的完全一致, 晶面间距为 4.59 Å 的环由于中心斑点的强度大而被掩盖了. 另外, 由于衍射环是由不连续的衍射点组成的, 因此每个这样的微晶可能就是一个单晶.



(a)



(b)

图8 (a) 聚丙烯电子显微图象, $\text{TiCl}_3(\text{III})$ 微晶粒分布在其中 (160,000 $\times$),
(b) 是 (a) 的电子衍射图
(超高压电镜 JEM-1000 所拍照片)

结 果 讨 论

1. 关于制备过程中第一、二、三步的固相产物

从电子显微镜观察的结果得知, 第一、二步产生的固相颗粒 $\text{TiCl}_4(\text{I})$ 和 $\text{TiCl}_4(\text{II})$ 都是由许多针状的小晶粒聚集在一起而组成的, 针状的形态说明它们可能都是 $\beta\text{-TiCl}_3$, 因为 $\beta\text{-TiCl}_3$ ^[2] 具有纤维状(链状)的结构, 如图 9 所示.

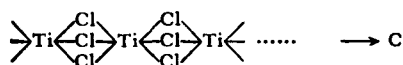


图 9

由于沿着 c 轴方向生长较快, 所以晶体呈现出针状的形态. 电子衍射图 (电子束垂直于 c 轴入射) 进一步证明, 它们是 $\beta\text{-TiCl}_3$, 因为 $2.89 \text{ \AA}$ 的晶面间距与文献^[2]报导的 $(\beta\text{-TiCl}_3)_n$ 链中 Ti^{3+} 与 Ti^{3+} 间的距离 $2.91 \text{ \AA}$ 相近. 既然 TiCl_3 (I) 和 TiCl_3 (II) 都是 $\beta\text{-TiCl}_3$, 且颗粒大小和形态都没有什么区别, 那么第二步中用异戊醚处理 TiCl_3 (I) 的作用是什么呢? 我们认为, 用异戊醚处理 $\beta\text{-TiCl}_3$ (I) 的作用可能主要是除去反应产生的 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, 防止催化剂中毒. 但从实验结果^[3]知, 索尔维法制得的催化剂中还含有百分之几的异戊醚, 这残存的异戊醚可能络合在 $\beta\text{-TiCl}_3$ (II) 上, 它们在提高索尔维型 TiCl_3 催化剂的活性上能起重要作用 (见下面第 3 节).

另外, 从电子显微图象得知 (图 6), 第三步的固相产物 TiCl_3 (III) 和第一、二步的固相产物 $\beta\text{-TiCl}_3$ (I 和 II) 很不一样, 它们的颗粒是由大小约 $100 \text{ \AA}$ 近似于球形的微晶粒聚集组成. 电子衍射图 (图 5b, 5c, 8b) 表明, 它们不再是 $\beta\text{-TiCl}_3$, 而是具有层状结构的 $\delta\text{-TiCl}_3$ ^[2]. 由此可知, 在第三步中发生了晶型的转化, 即由 $\beta\text{-TiCl}_3$ 转变成了 $\delta\text{-TiCl}_3$.

2. 关于晶型转化

正如实验部分所述, 在电子束的轰击下, $\beta\text{-TiCl}_3$ 针状晶体的内部会发生运动, 相继形态发生变化, 针状小晶体变成许多类似于 TiCl_3 (III) 的微晶, 这说明在电子束的轰击下, 由于 $\beta\text{-TiCl}_3$ 获得了一定的能量, Cl^- 及 Ti^{3+} 就会发生运动, 并进行重排, 从而形态发生变化, 晶型也发生转化, 因此可以设想, 只要给予 $\beta\text{-TiCl}_3$ 足够的能量, 就可以使 $\beta\text{-TiCl}_3$ 转化为 $\delta\text{-TiCl}_3$, 所以早先人们就利用加热 (150°C 以上) 等办法使 $\beta\text{-TiCl}_3$ 转化为 $\delta\text{-TiCl}_3$. 而用 TiCl_4 在较低的温度 (65°C) 下处理 $\beta\text{-TiCl}_3$, 也可使 $\beta\text{-TiCl}_3$ 转化为 $\delta\text{-TiCl}_3$, 这可能是由于 TiCl_4 小分子能渗入到 $(\beta\text{-TiCl}_3)_n$ 纤维 (链) 之间, 从而使 Cl^- 及 Ti^{3+} 更容易运动, 因而在 TiCl_4 存在的条件下, 只要给予 $\beta\text{-TiCl}_3$ 较低的能量, 就能使 Cl^- 及 Ti^{3+} 运动, 并进行重排, 从而组成 $\delta\text{-TiCl}_3$. 从这里可以推测, 用 TiCl_4 处理 $\beta\text{-TiCl}_3$ 一定有最佳温度和最佳处理时间, 此温度即由 Cl^- 及 Ti^{3+} 发生运动进行重排所需的能量决定, 而时间则由 $\beta\text{-TiCl}_3$ 针状晶体刚好转化为层状 $\delta\text{-TiCl}_3$ 微晶所需的时间决定, 如果时间太短, 则晶型转化不完全, 反之如果时间过长, 则 $\delta\text{-TiCl}_3$ 微晶粒在 65°C 下会长大, 导致活性下降 (见下节), 因此第三步的特点就在于用 TiCl_4 处理 $\beta\text{-TiCl}_3$, 使晶型转化的温度降至 65°C , 时间 2—2.5 小时, 这样就使 $\beta\text{-TiCl}_3$ 向 $\delta\text{-TiCl}_3$ 转化时, 由于温度较低, 转化后的 $\delta\text{-TiCl}_3$ 微晶粒不会生长太快, 从而获得了较高的催化活性.

3. 关于索尔维型 TiCl_3 催化剂的活性

从分析 $\delta\text{-TiCl}_3$ 的晶体结构得知^[4], 在单晶体的内部及上下表面 (001) 中, 每个 Ti^{3+} 应与 6 个 Cl^- 相联, 而每个 Cl^- 又均同时与两个 Ti^{3+} 相联, 因为这样才符合密堆积的原则, 能量最低, 但在晶体的边缘情况则不同, 例如为了保持电中性, Ti^{3+} 应与 5 个 Cl^- 相联, 其中 4 个 Cl^- 是每个 Cl^- 同时与两个 Ti^{3+} 相联, 第 5 个 Cl^- 则只与该 Ti^{3+} 相联, 另外还有一个 Cl^- 空位, 这样就不带电荷, 保持了 $\delta\text{-TiCl}_3$ 单晶体的电中性, 正是由边缘上的这些具有 Cl^- 空位的 Ti^{3+} 经烷基化后形成活性中心^[5].

我们认为,除了晶体上下表面(0001)上有缺陷和位错外,一般活性中心应处在单晶体的六个侧面上((10 $\bar{1}$ 0), (01 $\bar{1}$ 0), ($\bar{1}$ 100), ($\bar{1}$ 010), (0 $\bar{1}$ 10), (1 $\bar{1}$ 00)),这与文献上报导的聚合物主要沿单晶边缘生长的结论相符合^[6-8]。

根据上面对 δ -TiCl₃ 单晶体结构的分析,我们可以具体地计算一下第三步获得的 δ -TiCl₃ 催化剂的活性。第三步获得的近似于球形的 δ -TiCl₃ 微晶可以看成为是六方柱形的单晶体,因为电子衍射图(8b)中衍射环是由衍射点组成的,这说明每个这样的微晶粒确实是一个单晶体,由于微晶粒大小约 100 Å,所以六方柱形的高 $\sim$ 100 Å,六边形的对角线为 $\sim$ 100 Å,如图 10 所示。根据 δ -TiCl₃ 的晶胞常数^[2] $c \cong 17.40$ Å,它包括三层(TiCl₃)_n,所以每层(TiCl₃)_n (两层 Cl⁻, 中间夹一层 Ti³⁺) 的厚度应为 $17.40 \text{ Å} / 3 = 5.80 \text{ Å}$,由于微晶高度约为 100 Å,所以微晶粒应由 $100 \text{ Å} / 5.80 \text{ Å} \cong 17$ 层(TiCl₃)_n 组成,这样,我们只要计算出每层边缘的 Ti³⁺ 数目,就可以计算出微晶粒活性中心的总数目(晶体上下表面(0001)上由于出现位错和缺陷而产生的活性中心数目没有计算在内),这种六边形层状(TiCl₃)_n 边上的 Ti³⁺ 数目可按公式 $\frac{2}{3}(6m - 8)$ 计算出来, m 是每边 Cl⁻ 的数目, Cl⁻ 的直径为 3.60 Å,所以六边形对角线上 Cl⁻ 数目等于 $100 / 3.60 \cong 28$ 个,因此六边形每边有 14 个 Cl⁻, 这样,每层(TiCl₃)_n 边缘上的 Ti³⁺ 数目就等于 $\frac{2}{3}(6 \times 14 - 8) = 50$ 个。微晶粒边缘上 Ti³⁺ 的总数为:

$$17 \times 50 = 850 \text{ 个}$$

由于这 850 个 Ti³⁺ 每个都具有一个 Cl⁻ 空位,所以在烷基化后每个微晶粒的边缘上就形成 850 个活性中心,如果再将(0001)晶面上由于位错和缺陷产生的具有 Cl⁻ 空位的 Ti³⁺ 数目计算在内,则活性中心的总数将超过 850 个。从这个数据我们还可以计算出一克 δ -TiCl₃ 可形成的活性中心数目,已知 δ -TiCl₃ 的密度 $= 2.64 \times 10^{-24} \text{ g} / \text{Å}^3$ ^[9],而微晶粒的体积 $= 3 \left[(50)^2 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 100 \right] \text{ Å}^3 \cong 65 \times 10^4 \text{ Å}^3$,则 1 克 δ -TiCl₃ 所能形成的活性中心数目为:

$$\frac{850}{65 \times 10^4 \times 2.64 \times 10^{-24}} \cong 5 \times 10^{20} \text{ 个}$$

可见每克 δ -TiCl₃ 所能形成的活性中心数目是相当大的,但此数目还没有包括微晶粒上下表面(0001)上所形成的活性中心数,如果把这部分活性中心数目也计算在内,则每克 δ -TiCl₃ 所能形成的活性中心数目还将超过 5×10^{20} 个。L. A. M. Rodriguez 和 H. M. Van Looy^[8] 在研究 α -TiCl₃-AlMe₃ 催化体系时,发现丙烯单体沿 α -TiCl₃ 单晶体的上表面的“生长蜷线”生长聚合物,因此在晶体的表面是存在位错的。另外,从分析 δ -TiCl₃ 单晶体的电子衍射图知(图 5b),在 δ -TiCl₃ 的衍射图中,除了出现 δ -TiCl₃ 单晶的 hko 衍射外,还可以看到六个衍射弧,由于电子束是沿着 δ -TiCl₃ 单晶体的 c 轴入射,因此不可能出现(001)的衍射,而这六个衍射弧的晶面间距正好与 β -TiCl₃ (II) 的数据相符合,这说明 β -TiCl₃ (II) 经 TiCl₄ 在 65°C 处理后仍有部分的 β -TiCl₃ 没有转化为 δ -TiCl₃,而残

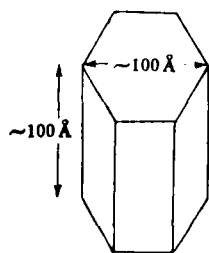


图 10 六方柱形的微晶

留在 $\delta\text{-TiCl}_3$ 的单晶中, 由于 $\delta\text{-TiCl}_3$ 正是从 $\beta\text{-TiCl}_3$ 晶体经重排而得到的, 因此残留部分的 $\beta\text{-TiCl}_3$ 在实际的 $\delta\text{-TiCl}_3$ 单晶中是完全可能的, 这些没有转化的 $\beta\text{-TiCl}_3$ 可能就是那些与异戊醚络合了的 $\beta\text{-TiCl}_3$, 由于 $\beta\text{-TiCl}_3$ 与异戊醚络合, 可能就阻止了晶型的转化, 这些没有转化的 $\beta\text{-TiCl}_3$ 就作为第二相粒子存在在 $\delta\text{-TiCl}_3$ 的单晶中, 造成 $\delta\text{-TiCl}_3$ 晶体表面的缺陷, 使 $\delta\text{-TiCl}_3$ 单晶体成为非完整的晶体, 增加具有 Cl^- 空位的 Ti^{3+} 的数目, 从而提高活性, 所以索尔维型 TiCl_3 催化剂其所以有较高的活性, 一是因为 $\delta\text{-TiCl}_3$ 微晶粒小 ($\sim 100 \text{ \AA}$), 二是因为 $\beta\text{-TiCl}_3$ 与异戊醚的络合物作为第二相粒子存在在 $\delta\text{-TiCl}_3$ 单晶中, 造成 $\delta\text{-TiCl}_3$ 单晶的缺陷, 增加了具有 Cl^- 空位的 Ti^{3+} 的数目, 而 $(\beta\text{-TiCl}_3)_n$ 纤维(链)端部的 Cl^- 空位由于被异戊醚占据, 所以不会产生活性中心, 在聚合过程中, 也不会产生无规物, 因而保持了层状结构 TiCl_3 作为催化剂所具有的高定向指数, 这是索尔维型 TiCl_3 络合催化剂的一个重要特征.

4. 关于 $\delta\text{-TiCl}_3$ 微晶粒的生长

从上述实验部分得知, 在电子束的轰击下, $\delta\text{-TiCl}_3$ 微晶粒会迅速长大, 这是由于微晶粒很小 ($\sim 100 \text{ \AA}$), 表面 Cl^- 空位很多, 因此表面能很高, 当电子束轰击时, 由于 Cl^- 和 Ti^{3+} 获得了动能, 晶体就会迅速长大以降低表面能, 这种现象在温度高时很明显, 在温度低时则不明显, 但既使是在室温下, 也会发生微晶粒缓慢生长的现象, 正如西德专利所报导^[10]的, TiCl_3 络合催化剂在放置后活性会降低, 如下表所示:

放置时间(天)	活性克 pp/克小时
1	1500
100	900

这可能就是由于微晶粒在室温下缓慢生长的缘故, 由于微晶粒长大, 致使一克 $\delta\text{-TiCl}_3$ 中处在微晶粒边缘上具有 Cl^- 空位的 Ti^{3+} 总数减少, 因而烷基化后活性中心的总数也将减少, 因此活性下降. 有趣的是, 预活化后的络合催化剂经放置后活性降低很少, 如下表所示:

放置时间(天)	活性克 pp/克小时
1	1440
118	1270

这可能是因为经过预活化后, 微晶粒边缘上已有一 C_2H_5 与 Ti^{3+} 相联, 从而阻止邻近的 Cl^- 紧密地、有规则地排列上去, 这样就阻止了微晶粒的生长, 使微晶粒边缘上具有 Cl^- 空位的 Ti^{3+} 的数目不至于减少, 因而保持了活性.

索尔维型 TiCl_3 制备过程中的第三步采取在 65°C 较低的温度下进行晶型的转化, 目的也就是为了防止转化后的 $\delta\text{-TiCl}_3$ 微晶粒长大, 从而获得了高活性.

5. 关于丙烯在索尔维型 TiCl_3 络合催化剂上的聚合

从图 5a 知, $\delta\text{-TiCl}_3$ 的单晶体没有整齐光滑的边界, 如果 $\delta\text{-TiCl}_3$ 中的 Cl^- 是按六方密堆积 ($\cdots\text{ABAB}\cdots$) 和立方密堆积 ($\cdots\text{ABCABC}\cdots$)^[2] 两种方式堆积起来的, 或认为在 $\delta\text{-TiCl}_3$ 中存在许多堆垛层错, 则在 $\delta\text{-TiCl}_3$ 的边缘(生长面)形成非整齐光滑的边界是完全可能的. 我们认为, 微晶粒的边缘可能也是非整齐、光滑的, 正是因为存在非整齐光滑的边缘, 所以微晶粒与微晶粒之间就不可能有紧密的交界, 必定有许多间隙或通道, 通

过这些间隙或通道 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 可以使微晶粒边缘上的 TiCl_3 烷基化, 形成活性中心, 在进行聚合反应时, 丙烯单体也可以通过这些间隙或通道钻入到微晶粒边缘的活性中心上去, 并在那里进行链生长, 由于丙烯单体围绕着催化剂大颗粒中的每一个 $\delta\text{-TiCl}_3$ 微晶的表面生长聚合物链, $\delta\text{-TiCl}_3$ 微晶粒就被彼此分开了, 形成了如图(8a)所示的微晶粒分散在聚合物中的图象, 也正因为如此, 催化剂大颗粒就被撑大, 估计不同微晶粒表面生长的某些聚丙烯链与链间还会通过结晶互相联系, 这样更有利于形成聚合物大颗粒。我们认为, 在聚合过程中, 催化剂的微晶粒不可能进一步破碎, 从图(8a)知, 微晶粒的大小仍然是 $100 \text{ \AA}$ 左右, 和聚合前的微晶粒的大小尺寸相一致。C. W. Hock^[11] 在自己的实验中也曾发现, 未除去催化剂的聚合物在有机溶剂中溶解后, 收集起来的初级催化剂颗粒和原来未使用前的一样, 且认为初级催化剂颗粒的数目和性质在聚合过程中不会发生变化。但 V. W. Buls 和 T. L. Higgins^[12] 发现, 在聚合过程中 TiCl_3 催化剂起始破碎成 $100\text{--}1000 \text{ \AA}$ 的初级颗粒, 随着聚合过程的进展, 初级颗粒在聚合物中消失, 因此他们认为, 随着聚合过程的进展, 催化剂颗粒可能一直破碎到分子大小。关于这个问题我们认为有进一步研究的必要。

从上所述我们认为, 要得到颗粒大的聚合物, 必须在制备过程的第一步时尽量使生成的 $\beta\text{-TiCl}_3$ 晶粒处在聚集的状态, 从而形成大颗粒, 这种大颗粒的尺寸大小在第二、三步反应中不会发生什么变化, 在第三步反应中只是大颗粒中的 $\beta\text{-TiCl}_3$ 针状小晶体转变为许多 $\sim 100 \text{ \AA}$ 的 $\delta\text{-TiCl}_3$ 的微晶, 大颗粒中包含的一定大小的微晶数目愈多, 聚合后得到的聚合物颗粒就愈大, 所以聚合物颗粒的大小是由一定大小的微晶粒聚集组成的催化剂颗粒的大小决定的, 催化剂颗粒愈大, 聚合物的颗粒也愈大, 而催化剂的活性高低则是由 $\delta\text{-TiCl}_3$ 微晶粒的大小决定的, 微晶粒愈小, 活性愈高。

6. 关于 $\delta\text{-TiCl}_3$ 的晶胞常数

当电子束沿着 $\delta\text{-TiCl}_3$ 单晶的 c 轴入射时, 我们获得了反映 a^*b^* 倒易截面的衍射图, 从衍射图我们计算了晶胞常数, 得到 $a = b = 5.30 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ 。此外, 我们还在超高压电镜 JEM-1000 上获得了多晶的电子衍射图(图 8b), 由于微晶粒的 c 轴互相平行, 且平行于电子束, 我们得到的也是 hko 衍射, 从衍射环计算得到的晶面间距和我们从单晶得到的数据完全一致, JEM-6C 电镜和 JEM-1000 电镜的 $L\lambda$ 值(L 是样品到底片的距离, λ 是波长)都用 TiCl_3 标准样品进行了测定, 因此我们认为, 我们的数据是正确的, 误差不超过 1%。但文献[2]上提出 $\delta\text{-TiCl}_3$ 的 $a = b \cong 6.13 \text{ \AA}$, 我们认为这个问题还有待于进一步研究。

结 论

1. 索尔维型 TiCl_3 催化剂制备过程中第一、二步的固相产物是一些 $\beta\text{-TiCl}_3$ 颗粒, 每一个这样的颗粒都是由许多针状小晶粒聚集而组成的。
2. 索尔维型 TiCl_3 催化剂制备过程中第三步的固相产物是由许多大小约 $100 \text{ \AA}$ 的微晶粒组成的一些大颗粒, 每一个微晶都是一个单晶, 主要晶型是 $\delta\text{-TiCl}_3$, 但还有很少的 $\beta\text{-TiCl}_3$ 与异戊醚的络合物作为第二相粒子存在于其中。
3. 索尔维型 TiCl_3 催化剂制备过程中的第三步反应发生了由 $\beta\text{-TiCl}_3$ 转变为 $\delta\text{-TiCl}_3$

的晶型转化过程。

4. 在电子束的轰击下, β - TiCl_3 针状小晶粒内部的 Cl^- 及 Ti^{3+} 会发生运动, 进行重排, 实现由 β - TiCl_3 向 δ - TiCl_3 的晶型转化。

5. 索尔维型 TiCl_3 络合催化剂由于微晶粒小 ($\sim 100 \text{ \AA}$), 每个微晶粒边缘估计活性中心可达 850 个, 同时又由于有 β - TiCl_3 与异戊醚的络合物在微晶表面存在, 造成微晶粒上下表面许多缺陷, 致使催化活性提高。

6. δ - TiCl_3 微晶粒在电子束的轰击下会迅速长大。

7. 聚合过程中, 丙烯单体围绕 δ - TiCl_3 微晶的表面发生链生长, 形成了 δ - TiCl_3 微晶分散在聚合物中的图象。

8. 测定了 δ - TiCl_3 晶胞常数 $a = b = 5.30 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ 。

摘 要

用电子显微镜研究了索尔维型 β - TiCl_3 , δ - TiCl_3 的形态和结构, 证实在制备过程中发生了由 β - TiCl_3 转变为 δ - TiCl_3 的晶形转化过程, 计算了 1 克索尔维型 δ - TiCl_3 所能形成的活性中心数目, 并发现在电子束的轰击下, β - TiCl_3 会转化为 δ - TiCl_3 , δ - TiCl_3 微晶粒会长大。此外还用超高压电镜观察了聚丙烯颗粒, 提出了对聚丙烯颗粒形成过程的想法。

致谢: 在整个工作过程中, 冯新德教授给予了大力支持、指导和关怀, 并对本文进行了审阅和修改。提出了很多宝贵意见。特此表示衷心感谢。

唐有祺教授对此工作也提出了指导性意见, 表示衷心感谢。

中国科学院化学研究所四室五组对本工作给予了多方面的帮助和支持, 提供了样品; 北京化工研究院三室聚丙烯组也给予了多方面的帮助; 冶金部有色金属研究院超高压电镜室协助拍摄了超高压电镜照片, 在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] *Fr. P.*, 2,130,231; *Fr. P.*, 2,142,978.
- [2] G. Natta, P. Corradini and G. Allegra, *J. Polym. Sci.*, 51, 399 (1961).
- [3] 中国科学院化学研究所, 未发表工作。
- [4] E. J. Arlman, *J. Catal.*, 3, 89 (1964).
- [5] E. J. Arlman and P. Cossee, *J. Catal.*, 3, 99 (1964).
- [6] J. Y. Guttman and J. E. Guillet, *Macromolecules*, 1, 461 (1968).
- [7] J. Y. Guttman, and J. E. Guillet, *Macromolecules*, 3, 470 (1970).
- [8] L. A. M. Rodriguez and H. M. Van Looy, *J. Polym. Sci.*, 4, A-1 1971 (1966).
- [9] C. D. Hodgman ed. "Handbook of Chemistry and Physics" Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, Ohio, 1955.
- [10] *Ger. Offen.*, 2,335,047.
- [11] C. W. Hock, *J. Polym. Sci.*, 4, A-1 3055 (1966).
- [12] V. W. Buls and T. L. Higgins, *J. Polym. Sci.*, 8, A-1 1037 (1970).

ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATIONS OF TiCl_3 CATALYST (SOLVAY TYPE) FOR POLYPROPYLENE

Li Li-sheng

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The morphology and structures of Solvay type $\beta\text{-TiCl}_3$ and $\delta\text{-TiCl}_3$ were investigated directly by electron microscope. From electron microscopy it is revealed that in the process of catalyst preparation the products of first and second reaction steps (TiCl_3 (I) and TiCl_3 (II)) are aggregates of needle-shaped crystallites which were shown to be $\beta\text{-TiCl}_3$ from electron diffraction pattern. Similarly, products of third reaction step (TiCl_3 (III)) are shown to be aggregates of microcrystallites with a size of $\sim 100\text{\AA}$ and in the form of $\delta\text{-TiCl}_3$. The single crystal of $\delta\text{-TiCl}_3$ with rough edges was observed for the first time. Therefore, it is ascertained that transformation from $\beta\text{-TiCl}_3$ to $\delta\text{-TiCl}_3$ took place in the third step. Moreover, the number of active center on the lateral faces of microcrystallites per gram of $\delta\text{-TiCl}_3$ was calculated and estimated to be 5×10^{20} . It is very interesting that under the impingement of electron beam both transformation from $\beta\text{-TiCl}_3$ to $\delta\text{-TiCl}_3$ and growth of $\delta\text{-TiCl}_3$ microcrystallites were observed. Furthermore, it is proposed that during polymerization polypropylene chains would form around every $\delta\text{-TiCl}_3$ microcrystallite and therefore $\delta\text{-TiCl}_3$ microcrystallites would move apart from each other, thus they were actually observed as finely dispersed phase in the polymer mass.