

丙烯聚合络合催化剂形成过程的研究*

肖士镜 韩世敏 张书清 王惠方 沈慧苗 周丽蓉

(中国科学院化学研究所)

摘 要

以倍半物为还原剂还原 TiCl_4 , 经异戊醚络合处理, 然后在 TiCl_4 己烷溶液中 35°C 条件下热处理, 制得对丙烯聚合具有高活性和高定向度的络合催化剂。研究了制备过程中各步反应产物的组成和结构特征, 并讨论了 TiCl_3 低温晶型转变机理。

制备丙烯定向聚合催化剂 TiCl_3 的最有效方法之一, 是用烷基铝还原 TiCl_4 。一般用作还原剂的烷基铝为 $\text{AlEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ 化合物 ($n = 1-3$)。还原剂和制备方法不同, TiCl_3 的结构和性能会有很大差别。我们已进行了用 AlEt_2Cl 为还原剂 Solvay 型催化剂的研究^[1]。其结构特征的初步研究也已有报道^[2,3]。现我们用倍半物还原 TiCl_4 , 得到红紫色还原产物, 再经醚和 TiCl_4 热处理, 也得到高活性高定向度以 $\delta\text{-TiCl}_3$ 为主要成分的络合催化剂。该络合催化剂虽有专利报道^[4-7]。但有关研究反应过程和结构性能方面的文章较少。

本文研究了倍半还原剂制备络合催化剂各步产物组成、结构特征与丙烯聚合性能的关系, AlEtCl_2 还原产物的组成及结构特征。并对低温晶型转变机理问题进行了探讨。

实 验 部 分

1. 络合催化剂的制备

(1) 还原: 20% TiCl_4 己烷溶液冷却至 $0 \pm 2^\circ\text{C}$, 用倍半物 (AlEt_2Cl 和 AlEtCl_2 按 $1:1$ 克分子配制) 还原, 65°C 陈化一小时, 过滤、洗涤, 得到还原产物。

(2) 醚处理: 还原产物中加入 15% 异戊醚己烷溶液(醚/ TiCl_3 克分子比为 1.5), 35°C 处理一小时, 过滤、洗涤, 得到醚处理产物。

(3) 热处理: 将醚处理产物于 40% TiCl_4 己烷溶液中 35°C 处理 $2-3$ 小时, 过滤、洗涤、减压干燥, 得到玫紫色络合催化剂。

2. 测试方法

(1) 比表面和孔体积测定: 用 ST-03 型表面孔径测定仪连续流动法测定。

(2) x-光粉末衍射测定: 用 CuK_α 射线, Ni 滤波。催化剂装样在充 Ar 的手套箱中进行。为防止空气对试样有影响, 试样框用聚酯膜保护。聚酯膜在 $2\theta = 26^\circ$ 有一强峰, 23.3° 有一肩峰。

* 曾在中国化学会 1980 年全国高分子学术会议上宣读, 1980 年 2 月 28 日收到。

(3) 丙烯聚合条件: 压力: 常压; 温度: 60°C ; 时间: 2 小时; $\text{Al/Ti} = 5$ 。

(4) 聚丙烯等规度用沸腾正庚烷萃取法测定。

结 果 和 讨 论

1. 还原产物的化学组成和结构特征

分别用倍半物、 AlEtCl_2 和 AlEt_2Cl 还原 TiCl_4 得到的还原产物化学组成和结构性能列于表 1。

表 1 不同还原剂还原产物的组成和结构

还 原 剂		倍 半 物*	AlEtCl_2	AlEt_2Cl
Al/Ti		2:1	1:1	1:1
颜 色		紫	红 紫	棕
晶 型		$(\gamma + \beta)$	γ	β
化学组成 (%)	Ti	24.29	19.89	27.61
	Cl	65.76	71.29	61.66
	Al	5.70	8.61	4.28
	Al/Ti	0.42	0.77	0.28
比表面($\text{米}^2/\text{克}$)		108.6	0.87	14
孔体积($\text{厘米}^3/\text{克}$)		0.065	—	0.039
常压聚合	活性(克·聚丙烯/ 克·催化剂·小时)	27.73	14.62	18.72
	等规度(%)	84.61	90.49	78.27

* AlEt_2Cl 和 AlEtCl_2 按 1:1 (克分子配制)。

已知 TiCl_4 在 0°C 被 AlEt_2Cl 还原为 $\beta\text{-TiCl}_3$, 其结构特征已有不少描述。对倍半^[4,6,7]、 AlEtCl_2 ^[5,8] 还原产物的晶型虽有不少报道, 可能由于制备条件不同而说法不一。我们用 AlEtCl_2 于 0°C 还原 TiCl_4 得到红紫色产物。其特征含铝量高、比表面很小, 用电子显微镜观察是由近于球形且分布比较均匀的颗粒组成。它的 x-光衍射图示于图 1。有 $2\theta = 15.2^{\circ}$, 17.2° , 30.6° , 36° , 52.2° 较强峰。没有 $2\theta = 16.4^{\circ}$ 和 32.5° 的峰。显然不存在 $\beta\text{-TiCl}_3$, 为层状结构的 TiCl_3 。

值得注意的是 AlEtCl_2 的还原产物经异戊醚处理后只有少量醚络合到 TiCl_3 上, 而大部分铝化合物仍存留在 TiCl_3 上, 这与 AlEt_2Cl 还原产物的情况很不相同(见表 3)。其原因可能是由于还原副产物铝化合物存在于其中的状态不同有关。从反应式 $\text{TiCl}_4 + \text{AlEtCl}_2 \longrightarrow \text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3 + \text{Et}$ 可知, AlEtCl_2 还原 TiCl_4 的还原产物中, 铝化合物是以 AlCl_3 存在的。

另外, 我们用铝还原的未活化 TiCl_3 为样品(向阳化工厂生产, 由 x-光衍射图证明其为 γ 型)以同样条件进行醚处理。处理前后的 TiCl_3 中铝含量几乎没有减少, 且只含有微量醚。见表 2。

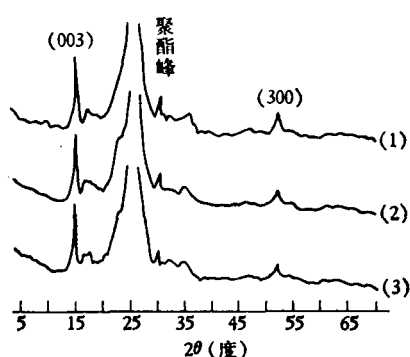


图1 AlEtCl_2 为还原剂各步产物的衍射图
谱线(1)还原产物; (2)醚处理产物;
(3) TiCl_4 热处理产物。

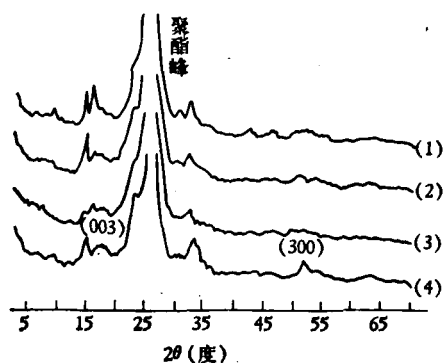


图2 倍半物为还原剂各步产物衍射图
谱线(1)单还原剂还原产物的混合物; (2)倍半物的
还原产物; (3)醚处理产物; (4) TiCl_4 热处理产物

表2 $\gamma\text{-TiCl}_3$ 异戊醚处理前后比较

$\gamma\text{-TiCl}_3$	化 学 组 成 (%)			比 表 面 (米 ² /克)	颜 色
	Ti+总	Al	醚		
醚处理前	25.68	4.68	0	5.02	玫 紫
醚处理后*	—	4.61	0.05	4.88	玫 紫

* 醚/ $\text{TiCl}_3 = 2.19$ (克分子比)。

Natta 等^[9]曾报导 $\gamma\text{-TiCl}_3$ 中含有少量 AlCl_3 以固溶体存在, 不容易用一般的昇华或溶剂萃取除去。由此我们认为: AlEtCl_2 还原 TiCl_4 生成的 AlCl_3 也是以固溶体存在于 TiCl_3 中, 不容易用醚络合除去。总之, 无论是铝还原还是 AlEtCl_2 还原的紫色 TiCl_3 , 醚处理前后的颜色和比表面都无明显改变。故可认为 AlEtCl_2 在 0°C 还原 TiCl_4 的还原产物组成为: $\gamma\text{-TiCl}_3 \cdot 0.77\text{AlCl}_3$ 。

TiCl_4 用倍半物还原得到紫色固体 TiCl_3 。由表1数据可知: 该还原产物的化学组成(Ti、Al、Cl含量)介于两种单一还原剂的还原产物之间, 而且所得聚丙烯的等规度也介于两者之间, 但活性较高。而最显著的特征是倍半物的还原物具有高得多的比表面和孔体积。

关于该还原产物的晶型专利报导为 δ 型^[4]、或 α 型^[7]。我们的实验条件下得到的还原产物衍射图如图2谱线(2)所示, 在 $2\theta = 15.1^\circ, 16.5^\circ, 32.5^\circ$ 和 51.5° 出现较强峰。为确定其晶型, 根据上述 AlEtCl_2 还原产物的衍射图, 和 $\beta\text{-TiCl}_3$ 具有 $16.31^\circ, 32.41^\circ$ 特征峰。以及用 AlEt_2Cl 还原产物和 AlEtCl_2 还原产物, 按 1:1 重量混合得到的衍射图(图2)谱线(1)进行对比。我们倾向于: 倍半物的还原产物 β -和 $\gamma\text{-TiCl}_3$ 两种晶型的混合结构。但其结构性能与混合物不完全相同。

基于上述混合晶型的论点, 对于其具有大的比表面和孔体积的原因可得到解释。 TiCl_4 在 0°C 还原, 由于倍半物中的 AlEt_2Cl 和 AlEtCl_2 分别进行还原反应, 而分别产生链形和层形结构的微晶, 它们又相互交错地堆积为微粒。故此单种形态的晶体有序堆积的倾向性小, 因此微晶间存在许多缝隙, 导致高的比表面和大的孔体积。另外还原产物经过陈化

(65℃ 一小时), 微粒还会聚集成颗粒, 使颗粒内部微粒间也会形成空隙。

2. 醚处理后组成和结构的变化

将还原产物用异戊醚在 35℃ 处理一小时, 络合产物的化学组成及性能特征如表 3 所列。由表看出, 倍半物的还原物像 AlEt_2Cl 还原物一样, 经醚处理以后存在于 TiCl_3 中的大部分铝被醚络合除去, 只是前者遗留的铝稍高, 且络合在 TiCl_3 晶体表面上的醚高达 16%。这可能是倍半还原物具有高的比表面和孔体积。以及络合处理过程铝化合物进入溶液而留下较多空隙的结果。

表 3 醚处理产物的组成和性能

还 原 剂			倍 半 物	AlEtCl_2	AlEt_2Cl
醚/ TiCl_3 (克分子比)			1.465	1.465	1.34
络合产物	颜 色		棕	紫	棕
	化学组成 (%)	$\text{Ti}+\text{Al}$	23.0	21.66	27.28
		Cl	51.11	66.46	56.81
		Al	0.7	7.19	0.17
		醚	16.67	1.28	9.38
		醚/Ti	0.219	0.0179	0.104
		比表面(米 ² /克)	3.8	1.7	—
丙烯聚合	活性(克·聚丙烯/克·催化剂·小时)		25.51	21.79	21.33
	等 规 度 (%)		83.57	90.64	87.39

由于醚分子进入颗粒内部并络合于 TiCl_3 表面, 使微晶表面和孔隙的大部分为醚分子占据或堵塞, 因而络合处理后的 TiCl_3 比表面和孔体积都变得很小。它的衍射图也发生显著变化, 见图 2 的谱线(3)。最明显是 15.1° 峰几乎消失, 其他各峰也大大减弱。但未见有新峰出现。可解释为醚分子与 TiCl_3 络合并渗入到 TiCl_3 结构层间以后晶体沿 Cl 层间解理, 使垂直于 c 轴(003)面($2\theta = 15.1^\circ$ 峰)衍射强度减弱或消失。

但是 AlEtCl_2 还原产物经醚处理以后衍射图其峰位置和强度都没有明显变化, 见图 1。我们认为是因为醚络合不上去, Ti-Cl 键结合牢固而 Cl^- 层难于重排所致, 且各步产物聚合物等规度都在 90% 以上, 显然与 $\gamma\text{-TiCl}_3$ 的定向度是一致的。

3. 络合催化剂

以倍半物为还原剂的醚处理产物, 在 TiCl_4 溶液中处理后颜色由棕变为玫紫色。经 x-光衍射出现 $2\theta = 33^\circ$ 特征峰, 证明已转变为 $\delta\text{-TiCl}_3$, 图 2 谱线(4)。其铝含量减小, 含醚量亦降至 4—8%, 比表面大大增加。这些情况与 AlEt_2Cl 的还原物基本相同。但明显不同的是倍半物还原的醚处理产物在 TiCl_4 溶液中用 35℃ 热处理三小时即获得高活性高定向度的 $\delta\text{-TiCl}_3$, 见表 4。由此可以看出倍半物的还原产物经醚处理以后, 降低 TiCl_4 的热处理温度为 35℃ 即可转变为 $\delta\text{-TiCl}_3$ 。

表 4 络合催化剂的组成和性能

还原剂	TiCl ₄ 热处理温度 (°C)	催 化 剂								活 性 (克·聚丙烯/克·催化剂·小时)	等规度 (%)
		比表面 (米 ² /克)	颜 色	晶 型	化 学 组 成 (%)						
					Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	Al	Cl	醚		
倍半物	35	126	玫 紫	δ	25.65	—	0.45	58.85	3.0	73.4	97.7
AlEt ₂ Cl ^[1]	65	78.2	玫 紫	δ	26.25	23.98	0.64	58.3	4.08	77.6	98.0

4. 倍半物中 AlEt₂Cl 与 AlEtCl₂ 克分子比的影响

在还原反应中改变 AlEt₂Cl 和 AlEtCl₂ 的克分子比, 经醚处理后在 TiCl₄ 溶液中 35°C 处理三小时得到的络合催化剂性能列于表 5.

表 5 倍半物中克分子比的影响

TiCl ₄ :AlEt ₂ Cl:AlEtCl ₂ (克分子比)	催 化 剂		丙 烯 聚 合	
	颜 色	比表面(米 ² /克)	活性(克·聚丙烯/克·催化剂·小时)	等规度(%)
1:1:0	棕	97.32	28.9	93.1
1:1:0.25	棕	116.8	48.6	96.5
1:1:0.5	棕紫	—	63.3	97.9
1:1:0.8	玫紫	139.5	64.6	95.4
1:1:1	玫紫	126	73.4	97.7
1:0.84:1	玫紫	—	64.3	95.5
1:0.5:1	紫	95.7	66.2	96.9
1:0:1	红紫	3.9	7.6	93.2

由表 5 看出: 在 35°C 处理温度, 当 TiCl₄/AlEt₂Cl = 1 时, 随着 AlEtCl₂ 含量的增加聚合活性增加. 另一方面, 当 TiCl₄/AlEtCl₂ = 1 时其聚合活性同样也是随着 AlEt₂Cl 的增加而增加. 总之, 当 TiCl₄ 与倍半物的比值为 1:1.5—2 小时, 催化剂的活性和定向度最好.

5. 关于低温晶型转变机理问题

关于为什么 Solvay 络合催化剂的制备能在 65°C 使 β-TiCl₃ 转变为 δ-TiCl₃ 已有文章^[9]进行过讨论. 认为是 TiCl₄ 小分子渗入到 (β-TiCl₃)_n 纤维(链)之间使 Ti³⁺ 和 Cl⁻ 更容易运动进行重排. 但根据我们的实验结果, 无论 AlEt₂Cl 的还原产物还是倍半的还原产物, 未经醚处理而直接在 TiCl₄ 介质中热处理都未见颜色变化, 且衍射图表明晶型亦未转变. 而 AlEtCl₂ 还原产物虽经醚处理但晶型也未转变. 对这些事实提出我们初步的看法.

通常对于层状结构的 α-和 γ-TiCl₃ 的活化是经研磨转变为 δ-TiCl₃. 其作用机理是由于长时间强烈研磨, 在剪切作用下 TiCl₃ 晶体沿着结合薄弱的 Cl—Cl 层界面滑动, 而形成层间无序排列的 δ 型结构^[10]. 但 β-TiCl₃ 的 Cl⁻ 按六方密堆积且由 Ti³⁺ 层和 Cl⁻ 层交替排列成链状结构, 它的活化需加热(通常为 150°C 以上)获得一定能量, 才能由链状重排为层状结构的 γ-或 δ-TiCl₃. 因此我们认为 TiCl₃ 低温晶型转变可能是由于这样两个作用的结果: 一方面醚处理为其后面的晶型转变降低转变温度创造了必要条件. 由于醚络合在 TiCl₃ 微晶表面上与 Ti³⁺ 配位给出孤对电子, 使 Ti³⁺ 和 Cl⁻ 间静电吸引减弱, 从而使 Ti³⁺ 和

Cl^- 容易运动, 而降低其重排所需之能量。而用铝或 AlEtCl_2 还原的产物, 由于结构比较致密、比表面较小, 醚分子不易进入与微晶表面络合, 故晶型不转变。另一方面是由于 TiCl_4 介质作用。如前所述, 在 Ti^{+3} 和 Cl^- 的重排过程中 TiCl_4 渗入到 TiCl_3 结构链层中, 其 Cl 原子也参加重排, Cl^- 浓度增加使重排更易于进行。综上所述, 由于醚和 TiCl_4 的两种作用, 使烷基铝还原得到的 TiCl_3 不需要太高能量, 在比较缓和的条件下 (65°C) 就可使晶型转化。然而倍半物的还原产物是 γ -与 β - TiCl_3 的混合晶型, 其中包括一部分层形结构, 所以使晶型更容易转变, 转变温度可由 65°C 降低至 35°C 。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院化学研究所四室六组, 未发表工作。
- [2] 谢光华, 贺大为, 蒋曼, 胡友良, 沈慧苗, 高分子通讯 1980(2), 89.
- [3] 李历生, 高分子通讯, 1978(1), 34.
- [4] 日本特开昭 50—123090.
- [5] 日本特开昭 52—15497.
- [6] 日本特开昭 52—109586.
- [7] JP—233000.
- [8] Вермель, Е. Е., Максимов, Н. Г., Мاستихин, В. М.; Артамонова, С. Г., Ануфриенко, В. Ф., Захаров, В. А., КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, ТОМ XVI, 4, 1015 (1975).
- [9] Natta, G., Corradina, P., Allegra, G., *J. Polym. Sci.*, 51, 399 (1961).
- [10] Wilchinsky, Z. W., Looney, R. W., Tornqvist, E. G. M., *J. Catalysis*, 28, 351 (1973).

INVESTIGATION OF THE FORMATION OF THE COMPLEX CATALYST IN THE POLYMERIZATION OF PROPYLENE

Xiao Shijing, Han Shimin, Zhang Shuqing, Wang Huifang,
Shen Huimiao, Zhou Lirong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

TiCl_4 was reduced with ethylaluminum sesquichloride in *n*-hexane. The reduction product was treated with diisooamyl ether and by heating at 35°C in TiCl_4 solution. The complex catalyst thus obtained gives high catalytic activity and stereospecificity for polymerization of propylene. The compositions and structure characters of the reaction product in the preparation process of catalyst were investigated. Moreover, the mechanism of the transformation of TiCl_4 at the lower temperature was discussed.