

给电子体在制备烯烃聚合 NdCl_3 载体催化剂中的作用*

王 海 肖士镜** 蔡世绵

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 烯烃聚合、给电子体、载体催化剂、三氯化钕

Martin 以无水稀土氯化物为载体, 与磷酸三丁酯 (TBP) 在庚烷溶剂中反应制得 $\text{LnCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$ 载体催化剂, 其中以 NdCl_3 为载体的催化剂对乙烯聚合有很高活性, 但对 TBP 的作用和载钛结构涉及较少^[1]。 NdCl_3 为链状晶体结构, 不同于层状晶体结构的 MgCl_2 和 TiCl_3 (α 和 δ 型)。 我们对 $\text{NdCl}_3/\text{EtOH}/\text{TiCl}_4$ 催化剂进行了较为详细的研究, 并与 $\text{MgCl}_2/\text{EtOH}/\text{TiCl}_4$ 催化剂进行比较, 发现 NdCl_3 载体催化剂与 MgCl_2 载体催化剂存在着许多不同点^[2]。 目前对稀土氯化物为载体的催化剂结构性能特征还很缺乏了解, 因此, 我们用无水 NdCl_3 和 TBP 按文献[1]方法制备了 $\text{NdCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$ 催化剂, 着重考察了 TBP 与 EB (苯甲酸乙酯) 在载体催化剂制备过程中的作用和载钛结构, 性能特征等。

催化剂制备

$\text{NdCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$ 催化剂: 按文献[1]方法制备。

$\text{NdCl}_3/\text{EB}/\text{TiCl}_4$ 催化剂: NdCl_3 与 EB 按 $[\text{EB}]/[\text{Nd}] = 5/1$ 在球磨罐内 (玛瑙球 $\phi = 6-10\text{mm}$) 研磨 36 小时; 振动磨转数 1440 转/分, 振幅 4cm。 研磨产物在过量 TiCl_4 中于 80°C 处理 2 小时, 过滤后用干燥正庚烷洗 5 次, 抽真空干燥。

$(\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2)/\text{EB}/\text{TiCl}_4$ 催化剂: $[\text{Nd}]/[\text{Mg}] = 1/1 (\text{mol/mol})$, 制备步骤与 $\text{NdCl}_3/\text{EB}/\text{TiCl}_4$ 催化剂相同。

红外 (IR) 和 X-光粉末衍射光谱 (XRPO) 测定以及乙烯和丙烯聚合方法与文献 [2] 相同。

1. $\text{NdCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$ 催化剂

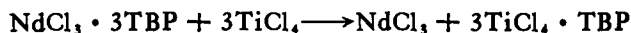
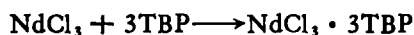
表 1 催化剂的含 Ti 量

催 化 剂	含 Ti 量 (wt%)
$\text{NdCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$	6.1
$\text{MgCl}_2/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$	7.5

催化剂的 Ti 含量 (表 1) 与文献 [1] 数据相近。 与 $\text{MgCl}_2/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$ 催化剂比较, 载 Ti 量较低。

* 1991 年 12 月 11 日收到; ** 通讯联系人

从 NdCl_3 与 3 摩尔 TBP 的反应产物的 IR 光谱(图 1) 可以看到, NdCl_3/TBP 的 $\nu_{\text{P=O}}$ 吸收峰由 TBP 的 1270cm^{-1} 变为 1220cm^{-1} , 而 $\nu_{\text{P-O-C}}$ 吸收峰由 1020cm^{-1} 上升到 1030cm^{-1} 。显然, 这是由 TBP 与 NdCl_3 生成的表面络合物 $\text{NdCl}_3 \cdot \text{TBP}$ 所引起的。此络合物与 TiCl_4 反应后, 得到催化剂的 $\nu_{\text{P=O}}$ 吸收峰移至 1140cm^{-1} , 与 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TBP}$ 络合物的 $\nu_{\text{P=O}}$ 吸收峰相同。可见催化剂中有 TBP 与 TiCl_4 生成的络合物存在。因此, 可以认为由 NdCl_3 、TBP 和 TiCl_4 制备催化剂的反应过程为



催化剂中的活性组分 TiCl_4 是通过络合物的氧桥键与载体结合的, 其载钛结构可表示为

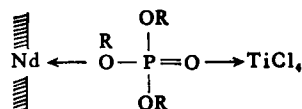


表 2 列出在 $\text{NdCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$ 催化剂存在下乙烯和丙烯聚合结果。乙烯聚合活性比丙烯聚合活性高约 30 倍。与 $\text{MgCl}_2/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$ 催化剂比较, 乙烯聚合活性稍高, 而丙烯聚合活性低得多。

表 2 烯烃聚合结果

催化剂体系	乙烯聚合活性 ($\text{kgPE/gTi} \cdot \text{h}$)	丙烯聚合活性 ($\text{KgPP/gTi} \cdot \text{h}$)
$\text{NdCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$	1.91	0.06
$\text{MgCl}_2/\text{TBP}/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$	1.63	1.07

NdCl_3 和 MgCl_2 载体催化剂对乙烯的聚合动力学行为有明显不同, NdCl_3 载体催化剂为衰减型(曲线 1), 而 MgCl_2 载体催化剂为增速型(曲线 2)。

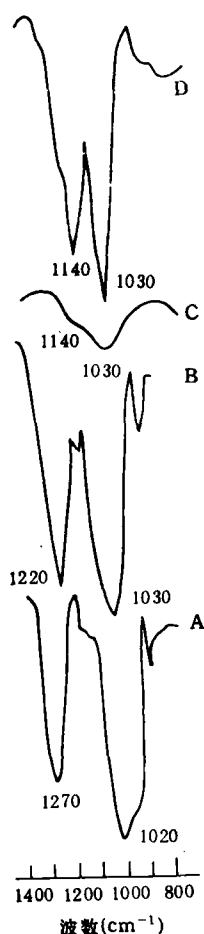


图 1 NdCl_3/TBP 和 $\text{NdCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$ 的红外光谱图

A: TBP; B: NdCl_3/TBP ; C: $\text{NdCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$; D: $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TBP}$

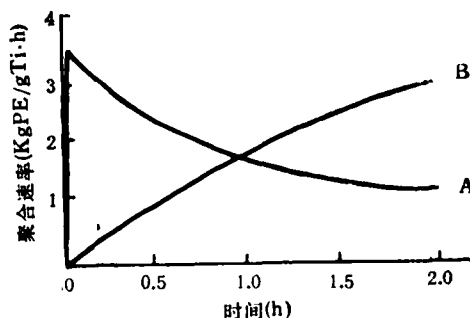


图 2 乙烯聚合动力学曲线

(1) $\text{NdCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$; (2) $\text{MgCl}_2/\text{TBP}/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$

产生这种差别的原因仍可用催化剂的不同载钛结构来解释^[2], 也就是说两种载钛结构的稳定性和在聚合过程中被 AlEt_3 还原的难易程度不同。

2. $\text{NdCl}_3/\text{EB}/\text{TiCl}_4$ 催化剂

载体与给电子体研磨是研磨浸渍法制备载体催化剂的重要步骤。由表 3 可以看出, NdCl_3 分别与 EB 和 MgCl_2 研磨后, NdCl_3 晶粒都被破碎而明显变小, 而且其大小相近。但在有 EB 存在时, NdCl_3 与 MgCl_2 研磨相同时间后, NdCl_3 晶粒进一步减小。可见 EB 的加入, 加速了晶粒的破碎, 这与 EB 在 MgCl_2 研磨过程中的作用类似^[7]。

表 3 NdCl_3 晶粒大小的变化

样 品	晶粒大小 (nm)
NdCl_3 (未研磨)	81.0
NdCl_3/EB	37.7
$\text{NdCl}_3/\text{EB}/\text{TiCl}_4$	41.6
$\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2$	37.5
$(\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2)/\text{EB}$	31.4
$(\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2)/\text{EB}/\text{TiCl}_4$	34.6

在 $\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2$ 的研磨产物的 XRPD 图谱中, 已看不到 MgCl_2 晶体的衍射峰, 表明 MgCl_2 在与 NdCl_3 研磨后已被粉碎到相当无定形状态, 这是因为 MgCl_2 为层状晶体结构, 层之间结合力较弱, 而 NdCl_3 为链状晶体结构^[8], 原子间结合力较强, 因而 MgCl_2 比 NdCl_3 较易破碎。 NdCl_3 在与 MgCl_2 相互研磨过程中起到促进 MgCl_2 破碎的作用。

表 3 结果还表明研磨产物与 TiCl_4 作用后, 得到的催化剂中 NdCl_3 的晶粒都比载钛前有所增长。

表 4 中的 IR 测定结果表明, EB 与 NdCl_3 研磨后, EB 的 $\nu_{\text{C=O}}$ 由 1730cm^{-1} 下降到 1631cm^{-1} , $\nu_{\text{C-O-C}}$ 由 1275cm^{-1} 上升为 1328cm^{-1} (表中未列出), 表明 EB 已与 NdCl_3 作用形成了络合物。但还存在 1730cm^{-1} 弱峰, 表明尚有小量 EB 未参与 NdCl_3 反应。催

表 4 研磨产物和催化剂中的 $\nu_{\text{C=O}}(\text{cm}^{-1})$

研磨产物和催化剂	$\nu_{\text{C=O}}$
EB	1730 (强)
NdCl_3/EB	{ 1730 (弱) 1631 (强)
$\text{NdCl}_3/\text{EB}/\text{TiCl}_4$	1631 (强)
$(\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2)/\text{EB}$	{ 1730 (弱) 1681 (强)
$(\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2)/\text{EB}/\text{TiCl}_4$	1676 (强)

化剂中未发现游离 EB 的 C=O 吸收峰, 而 NdCl_3/EB 络合物的吸收峰依然存在, 也未发现 TiCl_4/EB 络合物的衍射峰。因此, 我们认为在催化剂中 EB 仍保持与 NdCl_3 络合, 而钛组分是以氯桥与载体 NdCl_3 结合的。并说明 EB 在 NdCl_3 载体催化剂存在的状态和作用与 TBP 不同。

$\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2$ 混合载体与 EB 研磨产物的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 吸收峰在 1681cm^{-1} 出现一强峰, 1730cm^{-1} 处出现一弱峰。混合载体催化剂 ($\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2$)/EB/ TiCl_4 中 1730cm^{-1} 峰消失, 而在 1676cm^{-1} 处出现一强峰, 比研磨产物的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 降低 5cm^{-1} , 这与 $\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{TiCl}_4$ 催化剂的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 比 MgCl_2/EB 研磨产物低 9cm^{-1} 的情况类似^[9]。 1681cm^{-1} 和 1676cm^{-1} 峰是属于 EB 与 MgCl_2 的络合物, 还是复合载体 (混合载体已发生相互作用) 的络合物还不能肯定。混合载体和混合载体催化剂中都未发现 NdCl_3 与 EB 络合物的吸收峰 1631cm^{-1} , 显示混合载体之间已发生了相互作用。

表 5 表明在 $\text{NdCl}_3/\text{EB}/\text{TiCl}_4$ 催化剂存在下, 乙烯聚合活性比丙烯聚合高, 而 ($\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2$)/EB/ TiCl_4 催化剂对乙烯和丙烯聚合活性都大大高于前者。

表 5 烯烃聚合结果

催化剂体系	乙烯聚合活性 ($\text{KgPE/gTi} \cdot \text{h}$)	丙烯聚合活性 ($\text{KgPP/gTi} \cdot \text{h}$)
$\text{NdCl}_3/\text{EB}/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$	0.53	0.06
$(\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2)/\text{EB}/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$	4.94	0.22

参 考 文 献

- [1] Martin J. L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1984, 22, 3843
- [2] Xiao Shijing, Wang Hai, Cai Shimian, *Makromol. Chem.*, 1991, 192, 1059—1065
- [3] Taryler M. D., Carter C. P., *J. Inorg. Chem.*, 1962, 24, 387
- [4] 赵晓江、欧阳均, 石油化工, 1980, 9(1), 6—9
- [5] 金鹰泰、仲崇祺, 石油化工, 1980, 9(1), 10—12
- [6] 蔡世锦、肖士镜、刘焕勤, 催化学报, 1984, 5, 287
- [7] 肖士镜、蔡世锦、刘焕勤、张书清、周珞蓉, 催化学报, 1980, 291
- [8] Moroson B., *J. Chem. Phys.*, 1968, 49(7), 3007
- [9] Xiao S., Cai S., Chen Z., Liu H., "Catalytic Polymerization of Olefins. Studies in Surface Science and Catalysts", Ed by Keii T., Soga K., Elsevier, Tokyo, 1986, 25, 413

THE ROLE OF THE DONOR IN PREPARING OF NdCl_3 SUPPORTED CATALYST FOR OLEFINS POLYMERIZATION

WANG Hai, XIAO Shijing, CAI Shimian

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post Code: 100080*)

ABSTRACT

It has been investigated that the role of donor such as tributyl phosphate (TBP) and ethyl benzoate (EB) in preparing of NdCl_3 supported catalyst for olefins polymerization. The surface complexes were produced when the NdCl_3 reacted with TBP and EB. There is a TiCl_4/TBP complex occurred in $\text{NdCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$ catalyst, whereas only the complex of EB with NdCl_3 was discovered in $\text{NdCl}_3/\text{EB}/\text{TiCl}_4$ catalyst. The polymerization activity of above mentioned two kinds of catalysts for ethylene is much higher than that for propylene. The kinetic curve of polymerization for ethylene is of the decay-type with $\text{NdCl}_3/\text{TBP}/\text{TiCl}_4$ catalyst. The interaction between NdCl_3 and MgCl_2 supports occurred when the NdCl_3 and MgCl_2 were grounded together, which accelerates the breaking of supports. A higher activity of co-support $\text{NdCl}_3\text{-MgCl}_2$ catalyst for olefins polymerization was obtained.

Key words Olefin polymerization, Electron donor, Supported catalyst, NdCl_3