

光电子能谱分析TiCl₄/MgCl₂/EB Ziegler-Natta催化剂中EB对Ti电子状态的影响

宋阳 高明智 赵曦 毛炳权*

(北京化工大学理学院, 北京 100029; 北京化工研究院聚烯烃工程中心, 北京 100013. *联系人, E-mail: maobingquan@bri.ac.cn)

摘要 采用光电子能谱(XPS)直接分析了TiCl₄/MgCl₂/EB(苯甲酸乙酯), TiCl₄/MgCl₂无内给电子体Ziegler-Natta催化剂和TiCl₄-EB配合物中Ti_{2p_{3/2}}结合能的变化, 阐明了TiCl₄/MgCl₂/EB催化剂中EB对Ti电子状态的影响, 结合红外分析推断了EB影响Ti电子状态的方式. XPS分析显示: TiCl₄/MgCl₂/EB催化剂的Ti_{2p_{3/2}}结合能低于TiCl₄/MgCl₂无内给电子体催化剂的Ti_{2p_{3/2}}结合能, 说明在TiCl₄/MgCl₂/EB催化剂中EB通过向Ti提供电子影响Ti的电子状态.

关键词 Ziegler-Natta 催化剂 内给电子体 苯甲酸乙酯(EB) XPS

由于无给电子体TiCl₄/MgCl₂ Ziegler-Natta催化剂的丙烯聚合立构规整能力很差, 最初并不能成功应用于聚丙烯生产, 后来将各种Lewis碱作为内、外给电子体加入该催化剂体系中成功解决了这一问题^[1]. 近期在催化剂设计方面取得的进展大部分都是源于新的和好的给电子体的研究和开发^[2]. 由于TiCl₄/MgCl₂催化剂体系对水和空气都十分敏感, 很难通过直接分析催化剂的结构来研究给电子体影响催化剂性能的机理, 因而大部分研究结果都是通过分析聚丙烯结构间接得到的. 通过分析聚丙烯微观结构发现给电子体能够提高丙烯第一步插入反应的对映选择性, 由此推断给电子体位于同等规活性中心相邻的位置上^[3-5], 并推断了高等规和中等规活性中心可能的结构模式^[4,5], 如图1所示. 当活性中心相邻的两个Mg原子的配体(L₁, L₂)都存在时, 活性中心为高等规活性中心(如图1(a)), 当活性中心相邻的Mg原子上失去一个配体会形成中等规活性中心(如图1(b)). 而在TiCl₄/MgCl₂/给电子体催化剂中给电子体对Ti电子状态的影响方面, Morini等^[3]曾报道给电子体通过与位于活性中心邻位的不饱和Mg原子发生作用, 改变活性Ti中心的电性质. 拉曼光谱观察到给电子体的存在会削弱Ti—Cl键的强度, 表明当给电子体同位于活性中心邻位的Mg原子配位时能够改变Ti的电子行为.

光电子能谱(XPS)是研究原子状态及其周围化学环境的有效手段, 被广泛用于模型Ziegler-Natta催化剂的研究^[6]. 本文采用XPS分析TiCl₄/MgCl₂催化剂的Ti_{2p_{3/2}}电子结合能随加入给电子体苯甲酸乙酯(EB)的

变化, 直接分析TiCl₄/MgCl₂/EB催化剂中EB对Ti电子状态的影响.

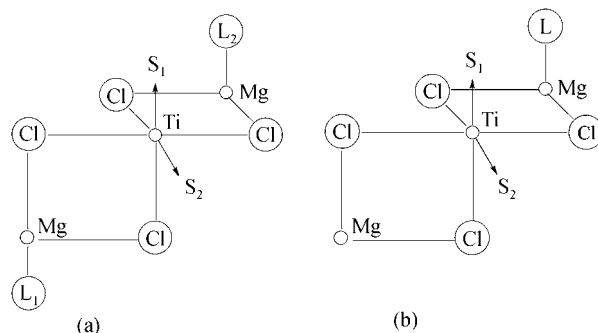


图1 高等规活性中心(a)和中等规活性中心(b)可能的结构模式^[4,5]
S₁和S₂为空位

TiCl₄-EB 1:1 配合物的合成参照文献[7], 省略了在二氯甲烷中重结晶的步骤. MgCl₂-EB配合物通过将无水MgCl₂ (0.07 mol)和TiCl₄ (0.01 mol)在室温下共研磨 30 h制备. 以EB为内给电子体的TiCl₄/MgCl₂/EB催化剂(催化剂A)的合成参照文献[8]. TiCl₄/MgCl₂无内给电子体催化剂(催化剂B)的合成与催化剂A相同, 但是在催化剂制备过程中没有加入给电子体化合物. 催化剂C是先将无水MgCl₂ (0.07 mol)和TiCl₄ (0.01 mol)在室温下共研磨 30 h, 然后在 100 °C下经过TiCl₄ (100 mL)热处理两次, 经充分洗涤和真空干燥制备. 催化剂A, B和C的组成见表1. Ti_{2p_{3/2}}的结合能通过金位于 84.0 eV的Au_{4f_{7/2}}峰来确定. XPS样品在与XPS样品室直接相连的手套箱中制备. 用于红外分析的固体样品在干箱中用液体石蜡研磨成

表 1 催化剂组成分析(质量分数)

	Ti	EB	磷酸三丁酯 ^{a)}	环氧氯丙烷 ^{a)}	邻苯二甲酸酐 ^{b)}
催化剂 A	2.4	5.9	<0.1 ^{c)}	未测出	<0.1 ^{c)}
催化剂 B	4.0	-	<0.1 ^{c)}	未测出	<0.1 ^{c)}
催化剂 C	4.4	-	-	-	-

a) 磷酸三丁酯和环氧氯丙烷为在催化剂A和B制备中用于溶解MgCl₂的溶剂, b) 邻苯二甲酸酐为助沉淀剂, c) 组分的含量已经低于色谱的分析精度(0.1%)

糊状夹在 KBr 片中分析。

Ti_{2p_{3/2}}的结合能值和半峰宽(FWHM)见表 2。催化剂A, B, C和TiCl₄·EB配合物的Ti_{2p_{3/2}}峰结合能由高向低递减的顺序为: 催化剂B = 催化剂C > 催化剂A > TiCl₄·EB配合物。催化剂C的Ti_{2p_{3/2}}结合能为 458.8 eV, 和文献^[6,9,10]中报道的TiCl₄负载于活化MgCl₂中的Ti_{2p_{3/2}}的结合能值相同。催化剂B的Ti_{2p_{3/2}}结合能也为 458.8 eV, 同催化剂C的相同, 说明在催化剂中存在少量的邻苯二甲酸酐和磷酸三丁酯并不影响Ti的电子结合能。

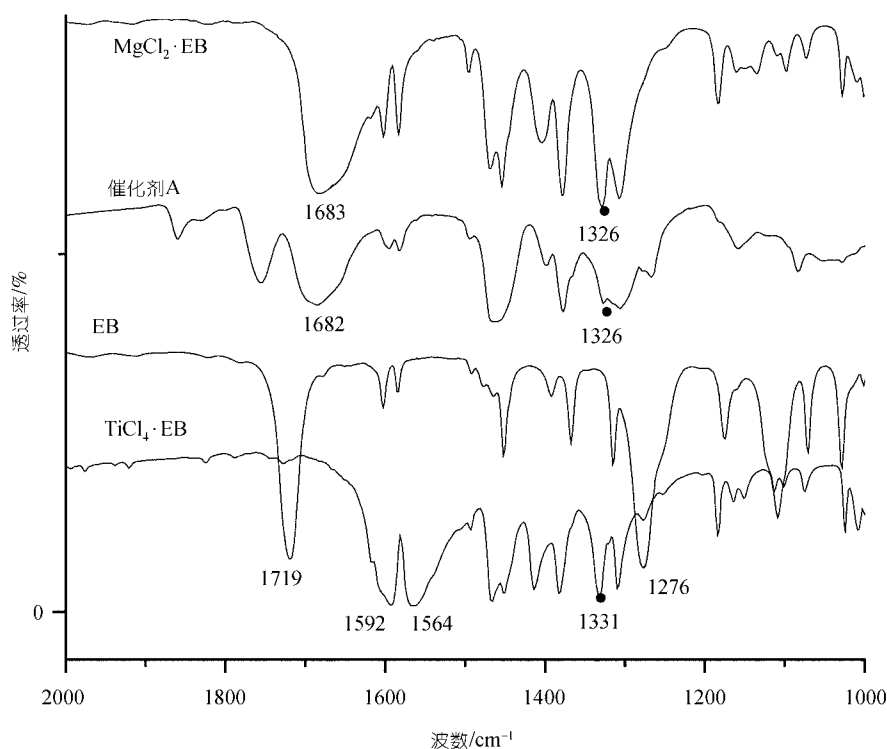
表 2 催化剂A, B, C和TiCl₄·EB配合物的Ti_{2p_{3/2}}和半峰宽

	Ti _{2p_{3/2}} ^{a)} /eV	FWHM/eV
催化剂 A	458.5	2.0
催化剂 B	458.8	2.1
催化剂 C	458.8	2.1
TiCl ₄ ·EB配合物	458.1	1.8

a) 以Au_{4f_{7/2}} (84.0 eV)为内标

当给电子化合物配位于一个原子上时, 会提高该原子上的电子密度, 导致这个原子的结合能向低能方向位移^[11]。当给电子体同Ti原子配位的时候同样会导致Ti_{2p_{3/2}}峰向低能区位移, 因而TiCl₄·EB配合物的Ti_{2p_{3/2}}峰应该具有较低的结合能。如表 2 所示, TiCl₄·EB配合物的Ti_{2p_{3/2}}结合能是 458.1 eV, 明显低于催化剂B的值 458.8 eV。说明在TiCl₄·EB配合物中, EB直接配位于Ti原子上, 向Ti原子直接提供电子, 导致TiCl₄·EB配合物中的Ti_{2p_{3/2}}峰向低能区位移。

值得注意的是, 当向催化剂体系中加入给电子体EB时也会降低Ti_{2p_{3/2}}的结合能。由表 2 可见, 催化剂A的Ti_{2p_{3/2}}结合能为 458.5 eV, 是催化剂B和TiCl₄·EB配合物的中间值, 说明在催化剂A中尽管给电子体EB对Ti的给电子作用比在TiCl₄·EB配合物中的给电子作用弱, 但是EB还是对Ti有一定的给电子作用, 并导致Ti的结合能向低能区移动。

图 2 EB, MgCl₂·EB配合物, TiCl₄·EB配合物和催化剂A的红外光谱

通过红外光谱分析催化剂A中EB同TiCl₄和MgCl₂之间的作用,图2为EB, MgCl₂·EB配合物, TiCl₄·EB配合物和催化剂A的红外光谱. 在EB的红外谱图中ν(C=O)峰为位于1719 cm⁻¹处的一个强峰, ν(=C—O—C)为出现在1276 cm⁻¹处的一个强峰. 在TiCl₄·EB配合物的红外谱图中ν(C=O)峰向低波数区位移, 并且分裂成为位于1592和1564 cm⁻¹处的双峰, ν(=C—O—C)则向高波数区位移, 出现在1331 cm⁻¹处. 然而在MgCl₂·EB配合物的红外谱图中, ν(C=O)峰为出现在1683 cm⁻¹处的一个强峰, ν(=C—O—C)则出现在1326 cm⁻¹处. 值得注意的是, 在催化剂A的红外谱图中没有TiCl₄·EB配合物位于1599, 1570和1331 cm⁻¹处的峰. 另外, 催化剂A的红外谱图和MgCl₂·EB配合物的红外谱图非常相似, 它们都在1682 cm⁻¹(ν(C=O))和1326 cm⁻¹(ν(=C—O—C))处出现吸收峰. 这说明在催化剂A中EB的状态和在MgCl₂·EB配合物中的状态相同, EB只和MgCl₂直接作用而与TiCl₄之间没有直接作用, 这一结论同Terano^[12,13]和Yang^[14]等得出的结论一致.

由于EB同TiCl₄之间没有直接作用, EB只能通过MgCl₂对Ti的电子状态间接产生影响. 由于TiCl₄通过双氯桥配位于MgCl₂的不饱和和晶面上^[15], 并且MgCl₂以Mg—Cl—Ti的推电子效应使活性中心Ti的电子密度增加^[16], 当EB同位于Ti邻位的Mg原子配位时势必会通过Mg影响Ti的电子状态. 因而对于催化剂A的Ti_{2p3/2}结合能比催化剂B低的合理解释应该是: 在催化剂A中有一部分EB同位于Ti邻位的Mg配位(如图1所示, EB位于配体L的位置), 通过Mg向Ti提供电子, 使得Ti具有较低的结合能. 另外, 在催化剂A中EB不是直接配位于Ti上, 因而不能向Ti提供和在TiCl₄·EB配合物中同样多的电子, 导致催化剂A的Ti_{2p3/2}结合能比TiCl₄·EB配合物的高.

致谢 作者感谢张颖工程师和薛军在分析实验中给予的帮助.

参 考 文 献

- Albizzati E, Giannini U, Collina G, et al. Propylene Handbook. München: Jr Hanser Publisher, 1996. 13
- Gao M, Liu H, Wang J, et al. Novel MgCl₂-supported catalyst containing diol dibenzoate donor for propylene polymerization. *Polymer*, 2004, 45: 2175~2180[DOI]
- Morini G, Albizzati E, Balbontin G, et al. Microstructure distribution of polypropylenes obtained in the presence of traditional phthalate/silane and novel diether donors: a tool for understanding the role of electron donors in MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts. *Macromolecules*, 1996, 29: 5570~5576
- Busico V, Cipullo R, Monaco G, et al. High-resolution ¹³C NMR configurational analysis of propylene made with MgCl₂/TiCl₄-2, 6-dimethylpyridine/Al(C₂H₅)₃. *Macromolecules*, 1999, 32: 4179~4182
- Chadwick J C. Advances in propene polymerization using MgCl₂-supported catalysts. Fundamental aspects and the role of electron donors. *Macromol Symp*, 2001, 173: 21~35[DOI]
- Fregonese D, Glisenti A, Mortara S, et al. MgCl₂/TiCl₄/AlEt₃ catalytic system for olefin polymerization: a XPS study. *J Mol Catal A*, 2002, 178: 115~123[DOI]
- Sobota P, Utko J, Lis T. Interaction between TiCl₄ and o-, m- and p-diester. The crystal structures of [o-C₆H₄(COO-i-Bu)₂TiCl₄]·CH₂Cl₂ and [p-C₆H₄(COOMe)₂TiCl₄]. *J Organomet Chem*, 1990, 393: 349~358[DOI]
- Mao B, Yang A, Zheng Y, et al. US Patent, 4 861 847, 1989-08-29
- Mori H, Hasebe K, Terano M. Variation in oxidation state of titanium species on MgCl₂-supported Ziegler catalyst and its correlation with kinetic behavior for propylene polymerization. *Polymer*, 1999, 40: 1389~1394[DOI]
- Magni E, Somorjai G A. Preparation of a model Ziegler-Natta catalyst: electron irradiation induced titanium chloride deposition on magnesium chloride thin films grown on gold. *Surface Sci*, 1996, 345: 1~16[DOI]
- 潘家来. 光电子能谱在有机化学上的应用. 北京: 化学工业出版社, 1987. 50
- Terano M, Kataoka T. A study on the states of ethyl benzoate and TiCl₄ in MgCl₂ supported high yield catalysts. *Macromol Chem* 1987, 188: 1477~1487[DOI]
- Terano M, Kataoka T. Analytical and kinetic approaches for the basic type of MgCl₂ supported high yield catalysts. *J Polym Sci A*, 1990, 28: 2035~2048[DOI]
- Yang C B, Hsu C C, Park Y S, et al. Infrared characterization of MgCl₂ supported Ziegler-Natta catalysts with monoester and diester as a modifier. *Eur Polym J*, 1994, 30: 205~214[DOI]
- Giannini U. Polymerization of olefins with high activity catalysts. *Makromol Chem, Suppl*, 1981, 5: 216~229[DOI]
- Soga K, Shiono T. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerizations. *Prog Polym Sci*, 1997, 22: 1503~1546[DOI]

(2005-12-14 收稿, 2006-03-20 接受)