

文章编号:1671-6833(2008)04-0047-04

MgCl₂ 负载催化剂和低产率聚合物样品形貌的 LVSEM 表征

郑学晶¹, Joachim Loos²

(1. 郑州大学 材料学院, 河南 郑州, 450001; 2. Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology, 5600MB Eindhoven, The Netherlands)

摘要: 采用低压扫描电子显微镜(LVSEM)表征了 MgCl₂ 负载的 Ziegler-Natta 催化剂和极低产率聚丙烯颗粒的形貌。MgCl₂ 对空气十分敏感, 暴露在空气中十几秒就足以影响催化剂的形貌。LVSEM 可以在低的入射电压(如 1 keV)下就得到高分辨率的图像。在低入射电压下, 样品表面不会产生电荷积累, 因此无需对样品进行喷涂导电层处理。由于极大地缩短了与空气的接触时间, LVSEM 可以避免空气对样品形貌的干扰, 成为表征 MgCl₂ 负载催化剂形貌的有力手段。

关键词: LVSEM; 催化剂; 形貌; 表征

中图分类号: O 632.12 **文献标识码:** A

0 引言

聚烯烃是目前世界上产量最大的聚合物品种。烯烃聚合中, 可将单个聚合物颗粒看作微型反应器, 每个微型反应器均有独立的动力学及传质传热平衡^[1-3]。聚合物/催化剂颗粒的形貌(颗粒孔隙率、孔径大小及孔径分布、微孔结构、形成的聚合物的结晶度等)都将影响到传质与传热效率, 从而影响聚合物的结构和性能^[1-6]。好的聚合物颗粒形貌通常应具备球形形状、颗粒尺寸均匀、颗粒孔隙率可控等要素^[2]。对烯烃聚合过程中颗粒形貌的表征已成为重要的研究内容^[1-10]。研究发现, 聚合物颗粒的形貌在很大程度上取决于催化剂颗粒的原始形貌以及聚合过程中催化剂颗粒的破碎行为。MgCl₂ 以其独特的化学结构和性质成为制备高效烯烃聚合催化剂的理想载体, 但是 MgCl₂ 对空气中的氧和水分非常敏感, 长时间暴露在空气中会使其晶体解体、形貌发生严重破坏, 对 MgCl₂ 负载催化剂的形貌表征成为一个难题。笔者的工作表明, 用低压扫描电子显微镜(LVSEM)对样品进行表征时, 能够将样品暴露在空气中的时间缩至最短, 可以很好地保留 MgCl₂

负载催化剂的真实形貌, 是表征 MgCl₂ 负载的催化剂形貌的有力手段。

1 实验部分

1.1 实验原料

MgCl₂ 为载体的 ZN 催化剂为 Basell 产品, 用 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 方法采用氮气吸附法(Quantachrome Autosorb-6)在液氮温度测得催化剂颗粒比表面积为 106 m²/g, 平均孔径为 60 Å。助催化剂为三乙基铝(TEA), 外给电子体为二异丙基二甲氧基硅烷(DIPMS)。丙烯, Indugas 产品, 纯度高于 99.5%。正己烷, 分析纯, Merck 产品。

1.2 聚合反应

催化体系的制备在手套箱中进行, 将催化剂悬浮在矿物油中, 称重后用正己烷稀释。TEA 和给电子体分别称重, 并用正己烷稀释。丙烯淤浆聚合反应在 1 L 的反应釜中进行。首先将反应釜升温至 120 °C 过夜, 进行聚合反应前, 将反应釜抽真空 5 min, 在 90 °C 下用高纯氮气置换。经过密封性检查后, 向反应釜中加入一定量正己烷, 将反应瓶置于冷水浴中使其温度保持在 20 °C。通过通

收稿日期: 2008-09-10; 修订日期: 2008-09-20

基金项目: 荷兰聚合物研究院资助项目(DPI 331)

作者简介: 郑学晶(1974-), 四川人, 博士, 郑州大学讲师, 主要从事聚合物结构与性能的研究, E-mail: x. zheng@zzu.edu.cn.

入氮气或抽真空的办法使反应釜中的压力始终保持在 0.85 bar, 当反应釜中的温度和压力达到平衡后, 打开质量流量计(MFM)通入丙烯, 同时启动搅拌装置. 当釜内压力达到 1.25 bar 时, 注入催化剂体系. 单体的消耗使得釜内压力发生变化, 通过 MFM 补充单体使釜内压力基本保持在 1.25 bar. 反应结束后, 将聚合物从反应釜中转移到手套箱中. 用正己烷清洗产物数次, 以除去产物表面粘附的 TEA 和给电子体. 向悬浮物中引入少量空气使体系失活, 缓慢蒸发除去正己烷后得到干燥的产物.

1.3 形貌表征

用低压扫描电子显微镜(LVSEM)(XL-30 ESEM FEG, FEI 荷兰)对样品进行形貌表征. 将催化剂或聚合物颗粒包埋在低黏度环氧树脂中, 于 70 °C 烘箱中过夜使树脂固化. 在 SEM 观察前, 用单面刀片和榔头快速制得样品横截面, 迅速将样品放置于样品台转移到 SEM 样品腔中, 抽高真空后观察样品的形貌, 得到在空气中暴露 0 s 的图像. 解除真空模式, 将样品暴露在空气中 10 s 或 60 s, 再抽高真空, 观察样品的形貌, 得到在空气中暴露 10 s 或 60 s 的图像.

2 结果与讨论

2.1 LVSEM 与传统 SEM 的差别

常规的 SEM 一般在 15 ~ 30 keV 的加速电压下工作, 以便产生足够多的二次电子以获得清晰的图像. 由于聚合物是电的不良导体, 高压入射电子会在聚合物表面产生大量电荷累积而无法成像. 通常解决问题的办法是在聚合物样品表面喷涂上一层极薄的导电层(如 100 Å 的金). 喷涂导电层可以保证电荷能被及时导走而使样品形貌能被观察, 同时可以增加二次电子的发射量, 使成像的衬度增加. 然而用常规 SEM 表征聚合物样品存在一些明显的缺点: ①导电层有时会掩盖或夸大样品的本来形貌; ②在高放大倍数下, 人们难免置疑所观察到的形貌是来自样品本身还是导电层; ③聚合物这类对电子辐射敏感的样品, 使用高的加速电压轰击样品时, 有时会造成样品的破坏; ④对 MgCl_2 这类对空气非常敏感的样品, 喷涂导电层的过程会增加样品与空气接触时间, 而且 100 Å 左右的导电层不足以起到阻止样品与空气的相互接触的作用, 导致所得样品的形貌可能失真. LVSEM^[11-12]利用场发射枪(FEG)来产生加速电压, 能将入射电子束集中在很小的区域, 因此

这种电子显微镜可以在很低的电压下就能收集到足够多的反射电子来呈现具有足够清晰的图像, 其分辨率足以与透射电子显微镜媲美. 每种材料均有自己的电荷中性区, 取决于其比电子能量 E_2 . 当入射电压等于 E_2 时, 入射电子数等于与样品作用的总电子数(二次电子数加背散射电子数), 在此电压下进行 SEM 观察时, 样品表面的电荷数动态为零, 不会产生电荷积累, 因此即便是对电的不良导体样品也无需进行喷涂导电层处理便可得到高分辨率的图像, 从而避免了常规 SEM 的不足. 对聚合物而言, E_2 通常在 1 keV 左右.

2.2 用 LVSEM 表征 MgCl_2 负载的 Ziegler-Natta 催化剂

图 1 所示为催化剂颗粒所取相同区域断面的形貌, 其中样品在空气中暴露的时间分别为 0 s, 10 s 和 60 s. 可以看出, 当样品在空气中暴露时间为 0 s 时, 样品断面平整光滑; 暴露 10 s 后, 样品断面已经出现多条明显的裂纹, 断面变得较为粗糙; 暴露 60 s 后, 其形貌变得更加粗糙, 裂纹数量进一步增多, 且裂纹加深. 说明 MgCl_2 对空气非常敏感, 与空气接触十几秒就足以使样品的形貌发生变化. 需要指出的是, 催化剂中的活性组分和助催化剂等物质也非常容易与空气中的氧和水分发生反应而使其性能发生显著改变, 但是由于活性组分和助催化剂的含量很少, 决定催化剂颗粒整体形貌的仍然是其载体 MgCl_2 . 为简洁起见, 本讨论中仅提及 MgCl_2 颗粒的形貌变化.

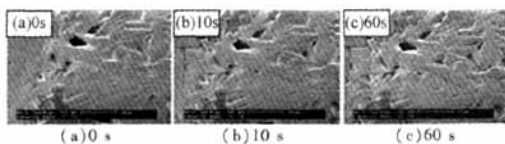


图 1 MgCl_2 负载的 ZN 催化剂样品的断面 SEM 形貌

Fig. 1 SEM images of the cross-sectional morphology of MgCl_2 -supported Ziegler-Natta catalyst

2.3 用 LVSEM 表征极低产率的聚丙烯颗粒

在工业生产中, 为了较好地控制聚合物颗粒形貌, 常常先在温和的聚合条件(低反应温度、低压力、低单体浓度、低催化剂浓度等)下进行预聚合. 预聚合中低的反应速率可以使催化剂发生温和破碎, 使催化剂中的活性中心充分暴露、催化剂活性充分活化, 以便在主聚合过程中获得高的催化活性, 同时较好地控制聚合物颗粒的形貌. 将催化剂应用于丙烯聚合, 在温和的反应条件下聚

合很短的时间便终止反应,所得的聚丙烯产率很低,聚合物中包含了大量未破碎完全的催化剂颗粒。用扫描电子显微镜观察聚合物颗粒的表面及内部形貌,可以研究催化剂的破碎行为,从而研究控制聚合物颗粒形貌的方法和手段,这是烯烃聚合领域的一项重要的重要内容。

图2所示为聚丙烯颗粒横截面的局部形貌,其中颜色较浅的颗粒状物质为催化剂碎片;颜色较深、质地较平整的为聚丙烯。可以看出,少量聚合物的生长已经使催化剂破碎成若干大小不一的颗粒。在靠近聚合物颗粒表面的地方催化剂碎片的尺寸非常小,很多粒子直径只有200 nm左右。在靠近聚合物颗粒内部的区域,催化剂的尺寸较大,约5 μm 。当样品未在空气中暴露时,催化剂颗粒的边缘清晰可辨(图2(a)和2(b))。当样品在空气中暴露60 s后,形貌发生了明显变化。在高放大倍数下(图2(d)),箭头所指的催化剂碎片与图2(b)中相比,颗粒边缘不清晰,看起来似乎催化剂碎片尺寸减小了很多。在靠近聚合物颗粒表面的催化剂微小粒子变得模糊而难以辨认。对比图2(a)、2(b)和图2(c)、2(d)可见,与空气相接触在很大程度上破坏了颗粒的真实形貌。因此在对含 MgCl_2 的催化剂和聚合物颗粒的形貌进行表征时,一定要谨慎选择适当的技术手段。

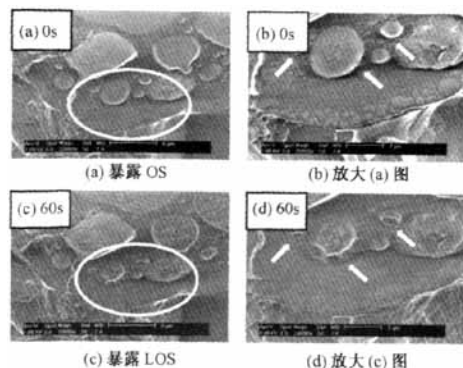


图2 极低产率的聚丙烯颗粒的断面 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of the cross-sectional morphology of polypropylene with very low yield

3 结论

MgCl_2 对空气十分敏感,暴露在空气中十几秒钟就足以改变 MgCl_2 负载的催化剂形貌,因此在表征此类样品的形貌时应小心地选择适当的技术方法。无需喷涂导电层便可进行形貌观察的

LVSEM 是表征此类样品的有力手段。由于大大缩短样品在空气中的暴露时间,可以很好地保留 MgCl_2 负载的催化剂和聚合物颗粒的真实形貌。

参考文献:

- [1] FINK G, STEINMETZ B, ZECHLIN J, et al. Propene polymerization with silica - supported metallocene/MAO catalysts[J]. Chem. Rev., 2000, 100: 1377 - 1390.
- [2] GALLI P, VECELLIO P G. Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins[J]. Prog. Polym. Sci., 2001, 26: 1287 - 1336.
- [3] WEICKERT G, MEIER G B, PATER J T M, et al. The particles as microreactor; catalytic propylene polymerizations with supported metallocenes and Ziegler - Natta catalysts[J]. Chem. Eng. Sci., 1999, 54: 3291 - 3296.
- [4] ZHENG X, PIMPLAPURE M S, WEICKERT G, et al. Influence of copolymerization on fragmentation behavior using Ziegler - Natta catalysts[J]. Macromol. Rapid Comm., 2006, 27(1): 15 - 20.
- [5] 阳永荣,叶志斌,任晓红. $\text{TiCl}_4 - \text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 催化乙烯聚合和形态学研究(1) 聚合过程及聚合物颗粒形态学表征[J]. 石油化工, 2001, 30(12): 916 - 920.
- [6] CECCHIN G, MARCHETTI E, BARUZZI G. On the mechanism of polypropylene growth over $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ catalyst systems[J]. Macromol. Chem. Phys., 2001, 202: 1987 - 1994.
- [7] ZHENG X, SMIT M, CHADWICK J C, et al. Fragmentation behavior of silica - supported metallocene/MAO catalyst in the early stages of olefin polymerization[J]. Macromolecules, 2005, 38: 4673 - 4678.
- [8] ZHENG X, LOOS J. Morphology evolution in the early stages of olefin polymerization[J]. Macromol. Symp., 2006, 236(1): 249 - 258.
- [9] ZHENG X, PIMPLAPURE M, WEICKERT G, et al. Influence of porosity on the fragmentation of Ziegler - Natta catalyst in the early stages of propylene polymerization[J]. e - Polymers, 2006, No 28.
- [10] 郑学品. 烯烃聚合中负载型催化剂及初生聚合物颗粒形貌的表征手段[J]. 化工进展, 2007, 26(12): 1697.
- [11] PAWLEY J. Low voltage scanning electron microscopy[J]. J. Microscopy, 1984, 136: 45 - 68.
- [12] BUTLER J H, JOY D C, BRADLEY G F, et al. Low - voltage scanning electron microscopy of polymers[J]. Polymer, 1995, 36: 1781 - 1790.

Morphology Characterization of MgCl_2 - Supported Catalyst and Low Yield Polymer Particle with LVSEM

ZHENG Xue-jing¹, Joachim Loos²

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology, 5600MB Eindhoven, The Netherlands)

Abstract: The morphologies of MgCl_2 - supported Ziegler - Natta catalyst and polymer particles with very low yield is observed by using low voltage scanning electron microscopy (LVSEM). It shows that MgCl_2 is very sensitive to air. Exposed to air for more than 10 s dramatically changes the morphologies of the particle. LVSEM can give images with very high resolution at low voltage, e. g. 1 keV. No additional coating of the sample surface is needed because charging is not an issue for the chosen imaging conditions. Due to the minimized time exposed in air, it is a good option to maintain the real morphology of the catalyst by using LVSEM.

Key words: LVSEM; catalyst; morphology; characterization

(上接第 41 页)

[11] 张跃飞, 袁庆龙, 陈 飞, 等. 纯铜双层辉光离子渗钛组织形成机理及性能分析[J]. 电子显微学报, 2004, 23(2): 163 - 167.

[12] 冯 端. 金属物理[M]. 北京: 科学出版社, 2000, 108 - 110.

[13] SERGIY D, FRANK H, CHRISTIAN K, et al. Niobium and titanium diffusion in the high niobium - containing Ti - 54Al - 10Nb alloy [J]. Intermetallics, 2006, 14(1): 1 - 8.

Study on Microstructure and Property of Chromized Coating on Cu - based/Nickel Plating by Slurry Pack Cementation

WANG Hong-xing¹, LIN Ping-hua^{1,2}, CHU Cheng-lin¹, SHENG Xiao-bo¹, DONG Yin-sheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The low hardness and decreased wear resistance of pure copper limit their metallurgical application. To enhance the microhardness and wear resistance on the surface of pure copper the chromized coating has been developed by a process with two steps: the first one was electrodeposition of Ni, followed by the second one of chromizing on nickel plating using slurry pack cementation method at 850 °C for 12 h. The microstructure, microanalysis diffusion, microhardness analyses and wear resistance were investigated. The results show that the phase of chromized coating with 50 μm in thickness mainly consists of chromium solid solution in nickel. The microhardness of surface decreases gradually from 345 HV of the chromized coating to HV 120 of nickel plating and 70 HV of pure copper. Friction coefficient of chromized coating at room temperature decreases from 0.8 of pure copper and 0.6 of nickel plating to 0.45 of chromized coating.

Key words: copper substrate; nickel plating; slurry pack cementation chromizing; wear resistance