

高性能长链支化聚乙烯制备的研究进展

李文乐¹, 李振昊¹, 李化毅², 胡友良^{2*}

(1 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100195;

2 中国科学院化学研究所, 高分子科学与材料联合实验室, 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要:长链支化聚乙烯(LCB-PE)在聚乙烯链上含有长链的支化结构, 因此具有优异的流变性能, 从而改善了聚合物的加工性能, 这是其它结构聚乙烯所不能比拟的。长链支化聚乙烯的制备方法有辐照法、茂金属共聚法和聚丁二烯加氢法等, 本文综述了各种方法的基本原理和优缺点。辐照法制备 LCB-PE 的优点是比较简便, 容易实现工业化生产, 但也有制备的 LCB-PE 结构不明确, 高能辐照对设备要求较高的缺点。茂金属共聚法制备的 LCB-PE 结构较明确, 制备过程较易控制, 但由于茂金属催化剂的专利问题而不易推广。聚丁二烯加氢法制备的 LCB-PE 其主链长度、支链长度和支链密度都可控, 但过程较复杂, 成本高, 不易推广。

关键词: 聚乙烯; 长链支化; 进展

引言

聚乙烯综合性能优异, 应用非常广泛, 是合成树脂中最大的品种之一。根据它的结构特征, 聚乙烯通常可以分为低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)三类。由于结构不同, 它们具有不同的性质和用途, 其中通过高压自由基聚合制备的 LDPE 具有优异的加工性能, 如吹膜性能等。LDPE 优异的加工性能不仅是其聚乙烯链上含有支化结构, 而且在这些支链中部分是长链结构。虽然后来发展起来的 LLDPE 的性能已经得到了很大的改进, 但是, 目前 LLDPE 还是难以全部取代 LDPE, 主要原因也是 LDPE 中含有的长链支化结构。所谓长链支化, 是指支链的分子量大于分子链的最小缠结分子量。对于聚乙烯而言, 最小缠结链长约 1000 g/mol [1]。长链支化聚乙烯(LCB-PE)具有优异的流变性能和高的强度, 是其它结构聚乙烯所不能比拟的。当 LCB-PE 的支链长度超过聚乙烯的临界链长时, 支链会增强分子链之间的缠结, 因而在低剪切速率下表现出高的熔体强度; 支链又会降低聚乙烯的流体力学体积, 这导致在高剪切速率下表现出高的剪切变稀行为 [2]。这些特点对聚乙烯材料, 尤其是高熔体黏度聚乙烯(如茂金属聚乙烯、高分子量聚乙烯等)的加工改性具有非常重要的意义。另外, 长链支化聚乙烯对聚乙烯薄膜的性能有显著提升 [3]。因此, LCB-PE 长期受到科学界和工业界的关注, 近几年来, LCB-PE 仍然是聚烯烃领域的研究热点之一 [4~9]。

文献报道的长链支化聚乙烯制备方法有多种, 本文主要综述有实际应用价值的辐照法、均相催化剂聚合法和聚丁二烯加氢法等, 并介绍制备长链支化聚乙烯的机理以及它们的优缺点。

1 辐照法制备长链支化聚乙烯

电子辐照或者 γ -射线辐照法广泛应用于制备交联聚乙烯, 如电线电缆绝缘层, 管材, 薄膜和纤维。制备交联聚乙烯所需的辐照剂量一般在 100 kGy (千戈瑞) 或者更高。交联聚乙烯能够大幅度提高机械强度、耐热性、防火性和耐化学性。制备交联聚乙烯的机理是聚乙烯在高能辐照下产生自由基, 大分子自由

收稿: 2011-3-7; 修回: 2011-3-31;

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50703044)和中国石油天然气股份有限公司资助项目;

作者简介: 李文乐(1965—), 高级工程师; E-mail: liwl@petrochina.com.cn;

通讯联系人: E-mail: huyi@iccas.ac.cn.

基之间发生耦合反应形成交联聚乙烯。如果将辐照剂量控制在较低的水平,并控制好条件,选择合适的聚乙烯原料,则能制备出长链支化聚乙烯^[10],其原理是大分子自由基通过耦合反应形成 LCB-PE。辐照法制备长链支化聚乙烯的原料一般选用高密度聚乙烯或者线性低密度聚乙烯(LLDPE)。如果将辐照剂量控制在 20kGy 左右,辐照后的聚乙烯含有很少量的凝胶量,而熔体强度会有明显提高,流变性能有大幅度改善,这说明得到了长链支化聚乙烯。线性低密度聚乙烯经过辐照后,其熔融指数或者很快下降或者在一定辐照剂量后开始下降(见图 1),这说明原来的线性低密度聚乙烯发生了结构变化,产生了长链支化聚乙烯。高密度聚乙烯辐照后表现出更好的剪切变稀行为,在低频区有更好的抗蠕变行为(见图 2)。当辐射剂量从 8kGy 到 16kGy 变化时,高密度聚乙烯随着辐照剂量的增大,其熔体强度逐步提高(见图 3)。

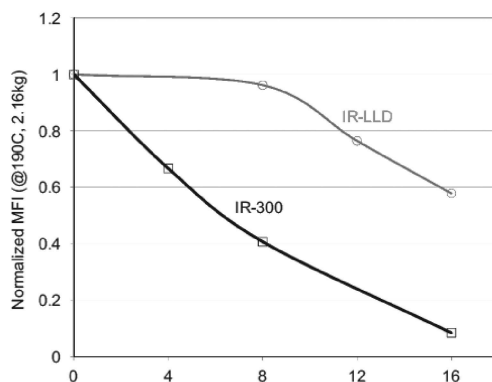


图 1 线性低密度聚乙烯(IR-300 和 IR-LLD)熔体流动速率和辐照剂量的关系^[10]

Figure 1 The dependence of melt flow indexes of two LLDPE (IR-300 and IR-LLD) on the radiation dose

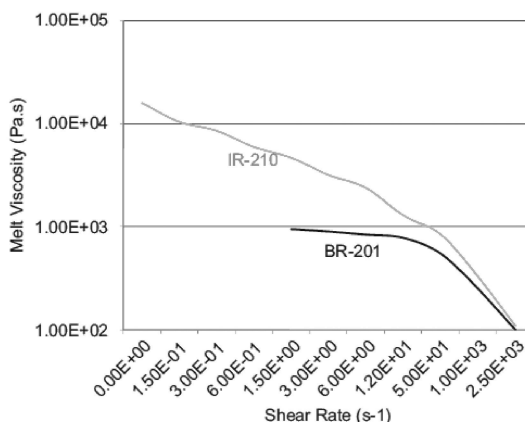


图 2 高密度聚乙烯辐照前(BR-201)和辐照后(IR-210)熔体粘度和剪切频率的关系^[10]

Figure 2 The dependence of melt viscosity of HDPE before (BR-201) and after (IR-210) radiation on the shear rate

上述线型低密度聚乙烯是乙烯和己烯的共聚物,茂金属制备的高己烯含量 LLDPE 经过辐照后,其流变性能也表现出很大的变化^[11],其流变行为和己烯的含量有关,随着己烯含量增加,其剪切变稀性能也随之提高。同一己烯含量下, G' 和 G'' 在低频区随着辐照剂量增加而增加。

北京化工研究院将线型低密度聚乙烯(LLDPE)粉料经过辐照制备了长链支化聚乙烯^[12],发现辐照剂量从 0 到 15kGy 变化时,LLDPE 的 M_{10} 和 M_2 (10kg 和 2.16kg 下的熔体流动速率)比值增加,辐照剂量继续增加后, M_{10}/M_2 变化不明显。将 LCB-PE 加入到一般的 LLDPE 中组成复合物,复合物的流变行为受 LCB-PE 影响,表现出优异的剪切变稀行为,能够有效改善 LLDPE 的加工性能。

辐照法制备 LCB-PE 的优点是比较简便,容易实现工业化生产。辐照方法的缺点是制备的长链支化聚乙烯结构不明确。另外,高能辐照对设备要求也较高。

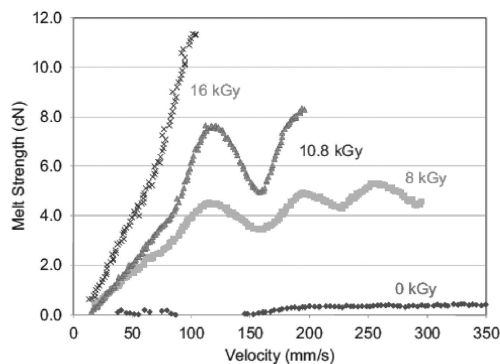
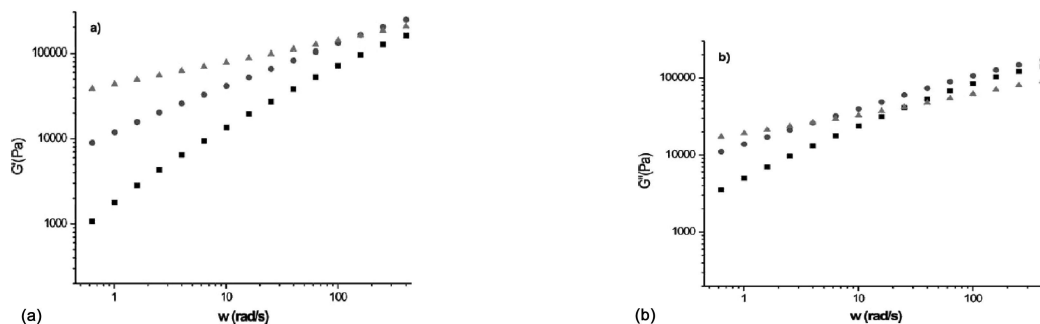
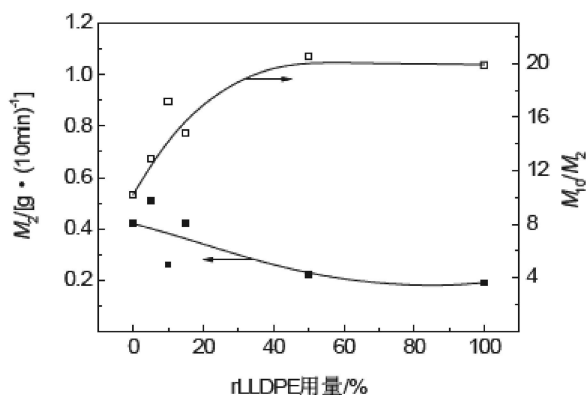
图3 高密度聚乙烯熔体强度和剪切速率的关系^[10]

Figure 3 The dependence of melt strength of HDPE on the velocity

图4 乙烯/己烯共聚物 G' 和 G'' 随辐照量变化的趋势^[11]

■ 0 kGy, ● 11 kGy, ▲ 42 kGy

Figure 4 Increase of (a) G' and (b) G'' with radiation dose for ethylene/hexane copolymer图5 辐照后的 LLDPE(r -LLDPE)加入到一般 LLDPE 后,复合体系 M_2 和 M_{10}/M_2 随 r -LLDPE 用量的变化^[12]Figure 5 Effect of irradiated LLDPE (r -LLDPE) content on the M_2 and M_{10}/M_2 of LLDPE/ r -LLDPE complex

2 使用 CGC 催化剂制备长链支化聚乙烯

限定几何构型催化剂(CGC)具有图6所示的结构,是一种半茂金属催化剂。该类催化剂金属中心的空位阻小,具有非常优异的共聚性能,可以用于制备高 α 烯烃含量的乙烯共聚物,如乙烯和己烯共聚物。

研究还发现,在高温连续聚合条件下,CGC 催化剂催化乙烯聚合时,可以直接得到 LCB-PE^[13]。该

方法要求聚合温度在 140°C 以上, 聚合物完全溶解在溶剂中。其基本原理是: 在此反应条件下, CGC 催化剂制备的聚乙烯中有一部分的端基为双键结构, 即大分子单体, 因此 CGC 催化剂又能催化乙烯和这些大分子单体共聚, 形成长链支化聚乙烯, 其过程如图 1 所示。该方法制备的 LCB-PE 的支链密度可以通过核磁共振方法来精确测定。其支链密度虽然很小, 但对聚乙烯的剪切变稀行为有明显影响。例如, 支链密度在 $0.2 \sim 0.5 \text{ LCB}/10000\text{C}$ 范围变化时, M_{10}/M_2 值随着支链密度增加而增加。研究发现, 当体系中 CGC 催化剂浓度增加后, 聚合物的熔体流动速率 M_2 先降低, 后保持不变, 因而 M_{10}/M_2 值先增加而后保持不变。

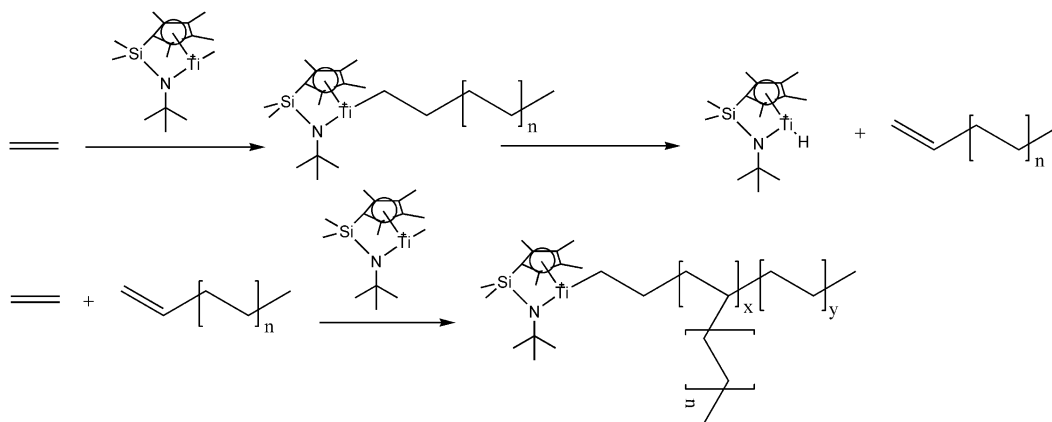


图 6 CGC 催化剂一步聚合制备长链支化聚乙烯

Figure 6 Long chain branched polyethylene prepared using CGC catalysts in one pot

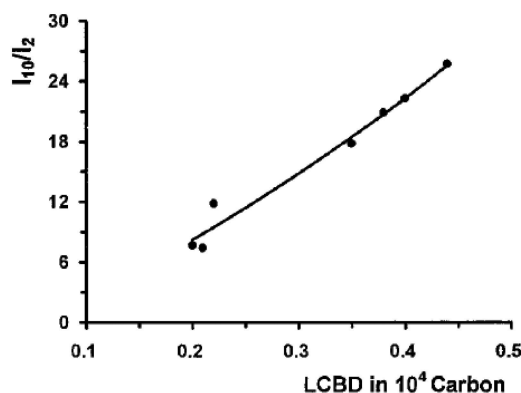


图 7 CGC 催化剂制备的长链支化聚乙烯的 M_{10}/M_2 随长链支化密度的变化^[13]

Figure 7 Increase of the M_{10}/M_2 of LCB-PE prepared with CGC catalysts with the long chain branched density

3 使用茂金属催化剂催化乙烯和 α, ω -二烯烃共聚制备长链支化聚乙烯

在使用茂金属催化剂催化乙烯和 α, ω -二烯烃共聚中, α 位双键首先参与反应, 侧链留下 ω 双键。如果使用共聚性能好的催化剂, 并且聚合物在溶剂中有较好的溶解性, 则 ω 位双键可以进一步参与共聚。如果 ω 位双键共聚量适当, 则形成长链支化聚乙烯; 如果 ω 位双键共聚量过多, 则会形成凝胶^[14~16]。因此, 该方法制备的 LCB-PE 在体系中的含量非常少。图 7 显示了以 $(\pi\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 催化乙烯和 1,5-己二烯共聚制备 LCB-PE 的反应机理。在 $(\pi\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 催化乙烯和 1,5-己二烯共聚制备的共聚物中, 随着 1,5-己二烯加入量的增加, 共聚物中双键含量增加, 聚合物在低频区的粘度增加, 剪切变稀行为增强 (见图 9), 说明共聚物中含有长链支化聚乙烯。该方法的缺点是所制备的 LCB-PE 支链长度无法明确表征。

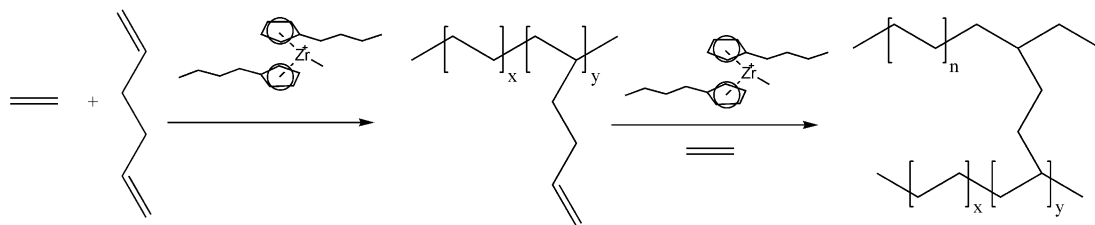
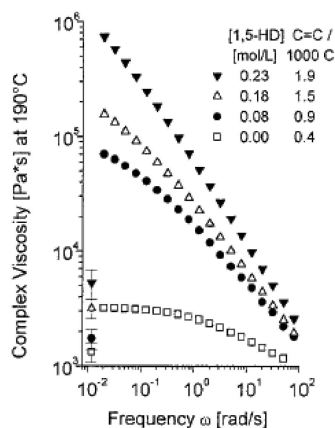
图8 $(\pi\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 催化乙烯和1,5-己二烯共聚制备长链支化聚乙烯Figure 8 LCB-PE prepared by ethylene/1,5-hexdiene copolymerization using $(\pi\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ as catalyst图9 乙烯和1,5-己二烯共聚物的粘度和频率的关系^[14]

Figure 9 The dependence of complex viscosity on frequency of ethylene/1,5-hexdiene copolymer

4 采用双金属催化剂原位共聚制备长链支化聚乙烯

Kaminsky 等^[17]使用 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ (图10)和图4所示的 $\text{CGCMe}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂组成双金属催化剂,并用甲基铝氧烷为唯一助催化剂,一步法制备出长链支化聚乙烯。 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ 在催化乙烯聚合时的链终止反应基本都是自发的 $\beta\text{-H}$ 转移反应,因此生成的聚乙烯中 97% 为具有端双键的聚乙烯。由于反应压力和反应温度可以调控生成聚乙烯的分子量,重均分子量约在 1000~5000 之间。

该方法制备的 LCB-PE 的支链长度可以通过测定聚乙烯大分子单体的分子量来确定。当大分子单体的分子量过大时,大分子单体难于共聚;支链的数均分子量小于 2100 时,大分子单体能够参与共聚。支链密度随着支链长度增加而降低,但是大于 CGC 单一催化剂制备的长链支化聚乙烯。

5 通过长链支化聚丁二烯加氢制备长链支化聚乙烯

丁二烯可以进行活性阴离子聚合,通过分子设计可以制备出聚丁二烯基锂,再与硅烷化合物偶联后可以制备出各种结构的聚丁二烯大分子,其中长链支化聚丁二烯加氢后得到长链支化聚乙烯^[1, 18],其结构可以是星形, H 形或梳状,如图11所示。由于聚丁二烯是通过活性阴离子聚合制备的,因此其主链长度、支链长度和支链密度都可控,由此制备的 LCB-PE 是研究长链支化结构性能关系的最好模型。这种方法的缺点是过程非常复杂,不适合于大规模制备。

6 总结与展望

LCB-PE 属于高附加值产品,发展该产品符合我国聚烯烃行业的发展目标。不同方法制备的 LCB-PE 结构有差异,但总的看来,其流变性能都能得到改善。什么样结构的 LCB-PE 使用效果最好? 用什么样的合成方法制备 LCB-PE 成本最低? 这些问题目前都还没有很好解决。因此,这个课题吸引着人们不

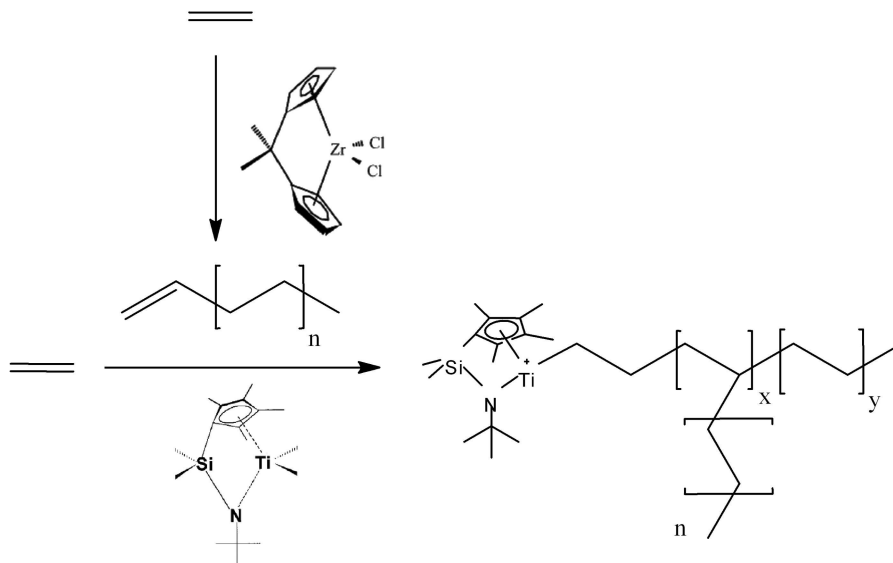
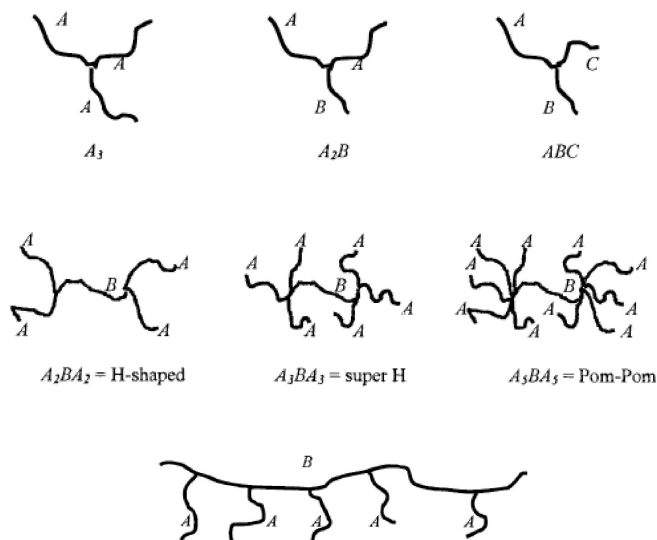
图 10 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2[\text{ZrCl}_2]$ 和 CGC 双金属催化剂制备长链支化聚乙烯Figure 10 LCB-PE prepared with CGC and $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2[\text{ZrCl}_2]$ 图 11 活性阴离子聚合制备的聚丁二烯加氢后形成的长链支化聚乙烯结构^[1]

Figure 11 LCB-PE structure prepared via hydrogenation of polybutadiene prepared by living anionic polymerization

断去探索,寻找新的、更合适的合成方法,以达到大规模、低成本制备最佳结构 LCB-PE 的目标。由于丁二烯法的成本太高,不易推广;我国缺乏茂金属催化剂的专利,也没有成熟的工业装置和工艺,因此茂金属聚烯烃在我国的发展还有很多困难。相比之下,辐照法制备 LCB-PE 有较大的优势,容易实现工业化生产,但还需要在工程技术上有所突破。

参考文献:

- [1] Hadjichristidis N, Xenidou M, Iatrou H, et al. *Macromolecules*, 2000, 33(7): 2424~2436.
- [2] Wang W J, Yan D J, Zhu S P, et al. *Macromolecules*, 1998, 31(25): 8677~8683.
- [3] Munstedt H, Kurzbeck S, Stange J. *Macromol Symp*, 2006, 245: 181~190.
- [4] Yu Y L, DesLauriers P J, Rohlffing D C. *Polymer*, 2005, 46(14): 5165~5182.
- [5] Stadler F J, Munstedt H. *Macromolr Mater Eng*, 2009, 294(1): 25~34.

- [6] Ramachandran R,Beaucage G,Kulkarni A S,et al. *Macromolecules*,2009,42(13);4746~4750.
- [7] McGrady C D,Seay C W,Baird D G. *Int Polym Process*,2009,24(5);428~438.
- [8] Kim J,Kim D H,Son Y. *Polymer*,2009,50(21);4998~5001.
- [9] Kessner U,Kaschta J,Munstedt H. *J Rheol*,2009,53(4);1001~1016.
- [10] Cheng S,Phillips E,Parks L. *Radiat Phys Chem*,2009,78(7-8);563~566.
- [11] Satti A J,Andreucetti N A,Quijada R,et al. *J Appl Polym Sci*,2010,117(1);290~301.
- [12] 蔡传伦,张晓红,侯丽萍,等. *塑料科技*,2009,37(10);30~33.
- [13] Wang W J,Yan D J,Charpentier P A,et al. *Macromol Chem Phys*,1998,199(11);2409~2416.
- [14] Kokko E,Pietikainen P,Koivunen J,et al. *J Polym Sci A-Polym Chem*,2001,39(21);3805~3817.
- [15] Paavola S,Saarinen T,Lofgren B,et al. *Polymer*,2004,45(7);2099~2110.
- [16] Walter P,Trinkle S,Lilge D,et al. *Macromol Mater Eng*,2001,286(5);309~315.
- [17] Sperber O,Kaminsky W. *Macromolecules*,2003,36(24);9014~9019.
- [18] Fernyhough C M,Young R N,Poche D,et al. *Macromolecules*,2001,34(20);7034~7041.

Progress of the Synthesis of High Performance Long Chain Branched Polyethylene

LI Wen-le¹, LI Zhen-hao,¹LI Hua-yi², HU You-liang^{2*}

(1. *Petrochemical Research Institute Petrochina, Beijing 100195, China*;

2. *Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: Due to its long chain structure, long chain branched polyethylene (LCB-PE) shows much excellent rheological behavior than the other polyethylene structure and can be used to modify the polymer process. Now, radiation, metallocene catalysts and hydrogenation of polybutadiene methods were used to prepare LCB-PE. In this paper, the principle, advantage and disadvantage of each method were reviewed. The radiation method can be easily applied in the industry scale. But the detail structure of the LCB-PE is hard to be characterized, and the equipment is highly requested to resist the high energy radiation. The preparation process of LCB-PE by metallocene catalysts can be easily controlled, and the LCB-PE can be characterized clearly. However, the technology is hard to application in China because the patents about metallocene catalysts. The LCB-PE prepared by the hydrogenation of polybutadiene method is well-controlled and well-defined, the length of main chain and branch chain and the density of branch all can be controlled, but he produce is too complex and the cost is too high.

Key words: Polyethylene; Long chain branched; Progress