

研究简报

原位共聚制备的线性低密度聚乙烯的结构特征

吴春红^{1,2}

(1. 中国石化北京化工研究院燕山分院, 北京 102500;

2. 橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500)

摘要:采用 $\{[(2-\text{ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ 作为齐聚催化剂[其中 $\text{Ar}=2,4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{Ar}=2\text{-Cl-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$], 商品化的 Ziegler-Natta 催化剂作为共聚催化剂, 分别组成双功能催化体系 A[Ziegler-Natta/MAO/TEA/Fe-CH₃]和 B[Ziegler-Natta/MAO/TEA/Fe-Cl], 催化乙烯原位共聚。通过调节不同的聚合条件制备了具有不同支化度、不同分子量及其分布的 LLDPE, 利用¹³C-NMR、流变仪、GPC(示差/光散射)等表征手段, 研究了所得高聚物的结构特征。结果表明, 该催化体系制备 LLDPE 样品的支链含量和齐聚物的碳数分布规律是一致的, LLDPE 中既有短支链也有较长的支链, 聚合物的分子量分布较宽, 为聚合物的力学性能和可加工性能提供了更大的调节余地。通过对样品的零剪切粘度、模量、交叉频率、损耗角以及剪切变稀特征等的考察, 零剪切粘度与重均分子量的指数关系大于 3.8, 可以判断被分析的样品含有长支链。分别采用 A 和 B 催化剂体系制备的样品作比较, B 组样品含有长支链组分, 存在较多的高分子量尾端。

关键词:原位共聚; 线性低密度聚乙烯; 核磁共振; 流变性能; 微观结构

线性低密度聚乙烯(LLDPE)由于其性能优异是当前发展最快的聚烯烃品种之一。从结构上看, LLDPE 与通常的高或低密度聚乙烯(HDPE 或 LDPE)不同, 它有支化结构, 但与 LDPE 具有高支化和二级支化结构不同。LLDPE 一般通过乙烯和 α -烯烃共聚制备, 商品化的 LLDPE 一般选用丙烯、丁烯、己烯和辛烯为共聚单体。采用共聚催化剂和齐聚催化剂组成双金属催化剂, 通过原位共聚制备线型低密度聚乙烯是一种有效的方法^[1~11]。原位共聚 LLDPE 既含有一定数量的短支链, 又含有相当数量的较长支链, 且其分子量及其分布等可以随合成条件的不同而在较宽范围内变化。通常情况下, 短支链可以改善聚乙烯的力学性能, 而较长支链则对聚乙烯的加工性能有明显的改善作用。因此, 同时具有较长支链和短支链的 LLDPE 会同时具有良好的机械性能和加工性能。虽然¹³C-NMR 法是直接测量支链长度和种类的一种方法, 但是当支链长度大于 6 个碳原子的时候, 在¹³C-NMR 谱图中峰位的化学位移值将不能得到区分, 所以只能给出 ≥ 6 个碳原子的综合信息。鉴于支链的长短和类型直接影响聚乙烯树脂的宏观性能, 为了进一步地表征长支链结构及其对性能的影响, 我们利用流变学、GPC(示差/光散射)等测试手段, 并与 NMR 所得结果相互补充, 以得到长支链结构的详细信息。这对高附加值的聚烯烃产品开发具有非常重要的意义。同时, 通过这些研究获取聚合物分子的详细结构特征信息, 将对制备高性能的高聚物、控制其合成条件提供可靠的科学依据。

Lu 等^[12]采用 Fe 系齐聚催化剂和 MgCl₂ 负载的 TiCl₄ 催化剂组成双功能催化剂, 采用原位共聚方法制备 LLDPE。在原位共聚体系中, 共聚一般选用茂金属催化剂, 相对于茂金属催化剂, Ziegler-Natta 催化剂的共聚能力较差。然而, 虽然茂金属催化剂具有很好的共聚性能, 但是价格昂贵的。以 Ziegler-Natta 催化剂为共聚催化剂, 具有成本优势。本文采用 $\{[(2-\text{ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ 作为齐聚催化剂, 其中 $\text{Ar}=2,4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{Ar}=2\text{-Cl-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$, 商品化的 Ziegler-Natta 催化剂作为共聚催

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.12.007

收稿:2015-03-20;修回:2015-07-28;

作者简介:吴春红,女,高级工程师,2008年毕业于武汉大学分析化学专业,现主要从事高聚物微观结构研究工作。Tel:010-81334327;E-mail:wuch.bjhy@sinopec.com.

化剂,分别组合成双功能催化体系进行乙烯原位聚合,通过调节不同的铁钛比制备具有不同支化度和不同分子量及其分布的 LLDPE,并用 NMR、流变学、GPC(示差/光散射)等表征手段研究这些高聚物的结构和性能。

1 实验及分析表征

1.1 实验原料

聚合级乙烯由中石化燕化分公司提供,直接使用。三乙基铝(TEA)(1.8mol/L 庚烷溶液)取自中石化燕化分公司化工一厂,直接使用。MAO(1.4mol/L 甲苯溶液)由 Albemarle 公司购买,直接使用。甲苯(A.R)购买自北京化工厂,使用金属钠回流,蒸出备用。BCH 催化剂(Ziegler-Natta 催化剂)($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$)由燕化分公司化工一厂提供,直接使用。后过渡金属齐聚催化剂 $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$,其中, $\text{Ar}=2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ 和 $(\text{Ar}=2\text{-Cl-4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3)$ (本章中简称 Fe-CH_3 和 Fe-Cl),由中国科学院化学研究所提供,未经处理直接使用。

1.2 分析表征

1.2.1 核磁共振波谱法 (1)Bruker-DRX400 超导核磁共振波谱仪: ^{13}C -NMR 实验采用组合脉冲去耦,脉冲宽度 45 度,谱宽 245ppm;采样时间:0.445s;脉冲间隔为 6s,化学位移取氘代溶剂 CDCl_3 和 ODCB-d_4 中 TMS 为 0ppm 定标,样品测试温度为室温(试剂结构分析)及 393K(聚合物 PPAT 样品)。

(2)样品处理:核磁共振测试对样品的形状没有要求,聚乙烯样品要在温度为 120℃ 的情况下用氘代邻二氯苯($\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$)溶解,配制成浓度为 15%(W/V)的均相溶液,需在 120℃ 的油浴中溶解 4~5h;试剂的结构分析使用的溶剂为 CDCl_3 ,常温下溶解制样。

1.2.2 分子量测定 (1)仪器和试剂:PL-220 型高温凝胶渗透色谱仪;示差检测器;粘度检测器;色谱柱为两根 PL gel mix-B 色谱柱,流动相为 1,2,4-三氯苯,在 135℃ 下测定;聚苯乙烯标样由英国 Polymer Lab 提供;Wyatt 公司 DAWN DSP 检测器 Laser wavelength:632.8nm。

(2)样品处理:称取一定量样品放入样品瓶中,加入三氯苯溶剂,并在 140℃ 温度下加热 4h。

1.2.3 流变测试 AR 2000 型旋转流变仪,美国 TA 公司生产。样品压片厚度为 1mm,样片直径为 25mm,平板间距 1000 μm ,动态实验在不同温度点 150、170、190、210℃ 下进行频率扫描,频率范围 0.1~500rad/s,稳态实验采用应力模式。

1.3 聚合实验

将一只装有搅拌器的 2L 的反应釜用氮气置换三次,通入乙烯,升温至指定温度,搅拌下加入定量的助催化剂,搅拌 2min 后,加入齐聚催化剂和乙烯共聚催化剂,并迅速升压至 0.4/0.6MPa,在预定的温度下进行共聚反应 1h。反应完将反应物加入盛有质量分数为 10% 的盐酸乙醇溶液的烧杯中终止反应,得到聚合物用乙醇洗涤后 60℃ 下真空干燥 6h 以上,真空干燥得到 LLDPE 产品。

2 结果与讨论

2.1 双功能催化体系乙烯原位共聚制备 LLDPE 研究

催化剂(Fe-Cl 或 Fe-CH_3)/MAO/Ziegler-Natta 催化剂/TEA 制备 LLDPE 的过程如图 1 所示,催化剂(Fe-Cl 或 Fe-CH_3)/MAO 使乙烯齐聚产生 α -烯烃,产生的 α -烯烃在原位与乙烯在 Ziegler-Natta 催化剂/TEA 的作用下共聚得到支化聚乙烯。

通过调整 Fe 催化剂和 Ti 催化剂的比例、助催化剂的用量以及反应条件等可以制备具有不同结构和性能的产物,原位共聚反应实验条件见表 1。

2.2 聚合物的结构与性能

2.2.1 LLDPE 样品的 NMR 研究 核磁共振(NMR)是研究高分子聚合物的链结构的一种非常有效的

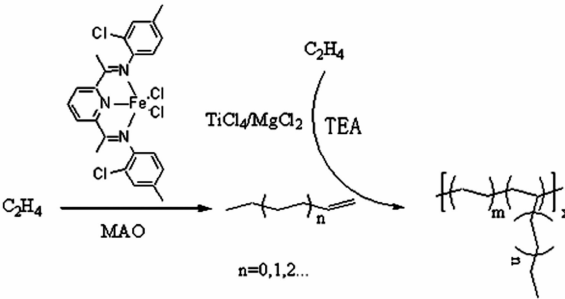


图 1 乙烯原位共聚制备 LLDPE 示意图

Figure 1 Scheme for the preparation of LLDPE by in-situ copolymerization

表 1 乙烯原位共聚反应实验条件^a

Table 1 Conditions of ethylene in-situ copolymerization^a

编号	催化剂	催化剂/mg	MAO/mL	BCH/mL	TEA/mL	H ₂ /MPa	共聚反应压力/MPa	齐聚量/L	共聚量/L
2-0516	Fe-Cl	2.4	6	22.5	45	0.1	0.6	40	460
3-05171	Fe-Cl	2.7	6	22.5	45	0.05	0.4	40	400
4-05172	Fe-Cl	2.7	6	22.5	45	0.02	0.4	40	400
5-0531	Fe-Cl	2.68	6	22.5	50	0.2	0.4	40	400
8-06011	Fe-Cl	3.83	8	30	60	0.15	0.4	80	360
9-06012	Fe-Cl	3.07	8	22.5	45	0.15	0.4	120	320
6-0602	Fe-CH ₃	2.47	8	22.5	45	0.15	0.4	80	360
7-0606	Fe-CH ₃	2.33	7	22.5	45	0.15	0.4	40	400
10-06071	Fe-CH ₃	2.33	7	22.5	45	0.15	0.4	120	320
11-06072	Fe-CH ₃	2.33	7	22.5	45	0.15	0.4	160	280

a. 反应温度为 70℃。

方法。以 PE 中结构最为复杂的 LDPE 为例,结合经验公式进行化学计算总结出线性支链的谱峰归属(如图 2 所示)及支链碳数增长对化学位移值的影响见表 2。

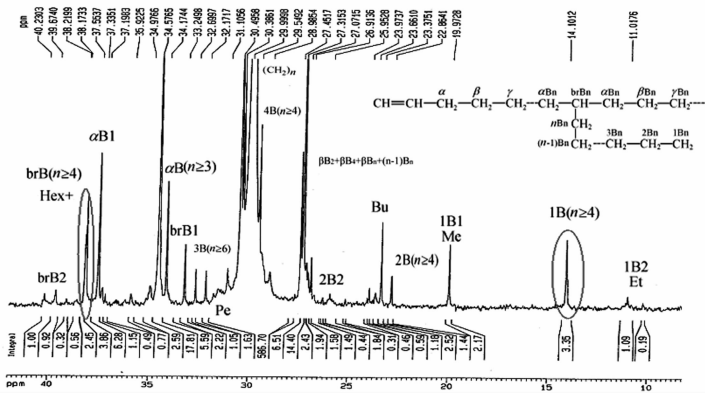


图 2 典型的 LDPE 样品的¹³C-NMR 波谱图

Figure 2 ¹³C-NMR spectrum of typical LLDPE

由表 2 可见,¹³C-NMR 方法虽然是直接测量支链长度和种类的一种方法,但是当支链长度大于 6 个碳原子的时候,在¹³C-NMR 谱图中峰位的化学位移值将不能得到区分,所以只能给出≥6 个碳原子的综合信息。

表 2 乙烯与高级 α -烯烃共聚聚乙烯支链化学位移峰值归属^a
Table 2 Chemical shifts of copolymers of ethylene and high α -olefin^a

δ 化学位移值(以孤立的 CH ₂ 峰峰位为 30ppm 为定标)					
碳的位置	C ₂ /1-C ₄	C ₂ /1-C ₆	C ₂ /1-C ₁₀	C ₂ /1-C ₁₂	C ₂ /1-C ₁₄
1B _n	10.79~11.8	14.12	14.12	14.12	14.12
2B _n	26.67~27.7	23.37	22.81	22.80	22.80
3B _n		29.18~29.58	32.13	32.13	32.13
4B _n		34.13~35.37	29.50	29.50	29.50
5B _n			29.85	29.85	29.85
6B _n			30.38	29.9	29.9
7B _n			27.19	29.9	29.9
8B _n			34.46	30.36	29.9
9B _n				27.18	29.9
10B _n				34.45	30.35
11B _n					27.18
12B _n					34.46
CH	39.69	38.12	38.12	38.12	38.12
S _{$\alpha\delta$}	34.01	34.54	34.49	34.49	34.49
S _{$\beta\gamma$}			27.20	27.20	27.20
S _{$\gamma\delta$}	30.46	30.47	30.39	30.39	30.39
S _{$\delta\delta$}	29.98	29.98	29.90	29.90	29.90

a: 本归属中未包含 LDPE 中支链上含有支链的情况。

图 3 中给出了原位共聚得到聚合物的¹³C-NMR 谱图,根据上面图 2 中的归属可知,乙基侧链可以通过 $\delta=11.17$ 、 26.74 和 39.69ppm 处的信号得到确认, $\delta=23.37\text{ppm}$ 信号可以确定聚合物中有丁基侧链,而 $\delta=14.12$ 、 32.13 和 38.12ppm 则可以确定聚合物上长度大于等于己基侧链的存在。据此对共聚物的支链结构进行分析计算,结果列于表 3 中。从表 3 中的结果可知,所有得到的共聚物中同时含有乙基、丁基这样的短支链以及大于等于 6 个碳的较长支链,而且当支化度较高时(如样品 10-6071),长支链的含量超过支链总数的 1/3。

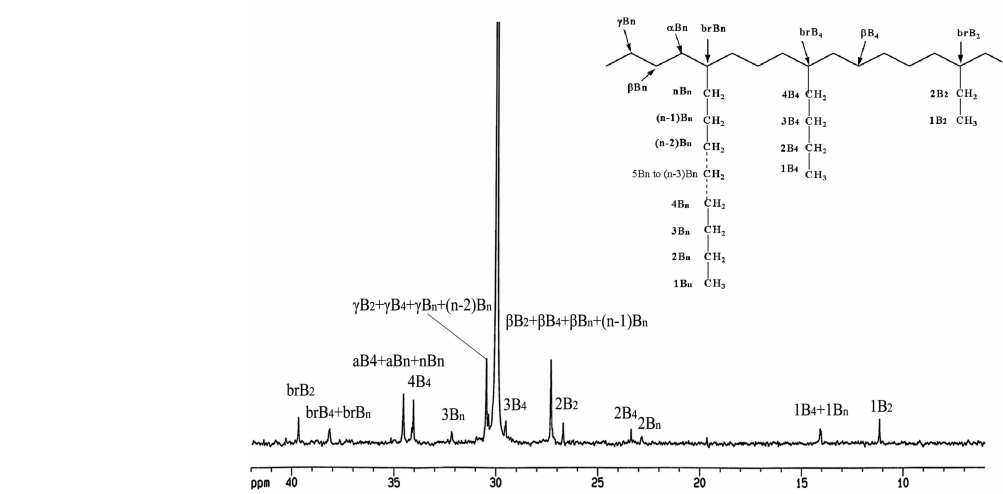


图 3 原位共聚制备 LLDPE 的¹³C-NMR 谱图(表 2 中 1-2252 样品)
Figure 3 ¹³C-NMR spectrum of typical in-situ LLDPE (Sample 1 in Table 2)

表 3 原位共聚 LLDPE 结构数据^a
Table 3 Characterizations of LLDPE^a

样品	支化碳/10000C				$M_w(10^4)$	$M_n(10^4)$	MWD
	乙基	丁基	≥己基	总计			
1-2252	40.2	19.2	8.7	68.1	37.44	0.89	41.92
2-516	20.9	12.6	10.7	44.2	28.84	4.39	6.58
3-5171	36.7	15.4	7.3	59.4	42.09	8.44	4.99
4-5172	22.1	15.6	9.8	47.5	61.82	12.20	5.07
5-531	10.5	7.3	2.9	20.7	23.55	1.32	17.91
8-6011	16.9	7.4	7.8	32.1	23.70	0.73	32.68
9-6012	29.8	14.0	13.1	56.9	23.55	0.35	66.64
6-602	45.4	/	28.8	74.2	16.22	0.32	51.26
7-606	18.0	10.8	14.1	42.9	18.11	1.606	11.28
10-6071	44.1	23.4	34.0	101.5	24.62	0.61	40.37
11-6072	47.6	25.2	34.7	107.5	23.27	0.84	27.72
092					25.25	3.31	7.62

a. 092 样品未加齐聚催化剂,为线性 PE。

2.2.2 LLDPE 样品流变学研究 图 4 是所制备的不同分子量、分子量分布及支化度 LLDPE 样品在 190℃ 下的表观粘度 η 随角频率 ω 的变化曲线。由于聚乙烯分子链比较柔性,熔体流动活化能较低,粘度随温度的变化不大,因此为了得到在很宽的角频率范围的流变特性曲线,本文采用 Cox-Merz 经验准则对平行板流变仪测定的实验数据进行处理。可以看出所有的数据服从这一准则,即

$$\eta(\gamma) = |\eta^*(\omega)| = \sqrt{\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2} \quad (\omega = \dot{\gamma})$$

因此,可以将小振幅线性粘弹性数据和大应变的稳态数据关联起来,得到较宽剪切速率或频率范围内的粘度变化规律。同时还看出所有的样品呈现两个明显的流动区域,即在低剪切速率或低频区的牛顿行为和高频区服从幂律的流动行为。通过下列 Cross 方程拟合,

$$\eta = \eta_0/[1 + (\tau_0\omega)^\alpha]$$

可以得到零切粘度 η_0 及其它的流变参数。其中, η_0 为零切粘度,它是与分子链结构有关的参数; τ_0 是平均松弛时间; α 是假塑性指数或剪切变稀指数。

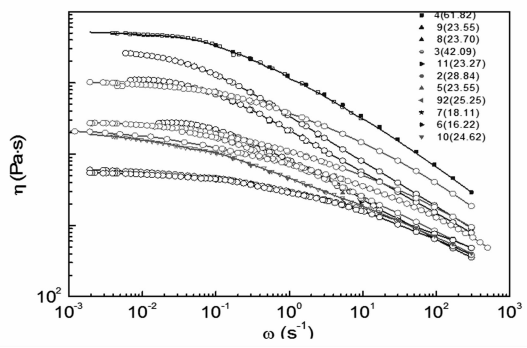


图 4 LLDPE 样品在 190℃ 下的表观粘度 η 随角频率 ω 的变化曲线

Figure 4 The dependence of apparent viscosity η on angular frequency ω of LLDPE at 190℃

从图中可以看出,有一系列样品,如 6、7、092、2、3 和 4 号样品,随分子量的增加其零切粘度增加,出现剪切变稀开始的频率降低,被称为 A 组样品;而另一类样品如 8 和 9 号样品,虽然与 A 组中某些样品

的分子量相当或低一些,其零切粘度却比 A 组样品高得多,即其熔体强度更高,而剪切变稀更明显,在相同或接近的分子量下,这些样品与 A 组样品相比具有更好的加工性能,可称为 B 组样品。

2.2.2.1 零剪切粘度与分子量关系的差异性 一般认为,聚乙烯的零切粘度主要受到分子量和长支链的影响,短支链和分子量分布较窄或符合高斯线形的对称的分子量分布对聚乙烯的流动粘度的影响较小,并不能影响到零切粘度与分子量的关系。为说明这一问题,将流动粘度-频率的关系图,用零切粘度将频率和粘度的两坐标进行移动以消除分子量 M_w 对粘度的影响,可以得到图 5 和图 6。与上图粘度与频率的关系曲线一样,可以发现这些样品的流动粘度-频率移动曲线可独立分为两组,即上述的 A 与 B 组。

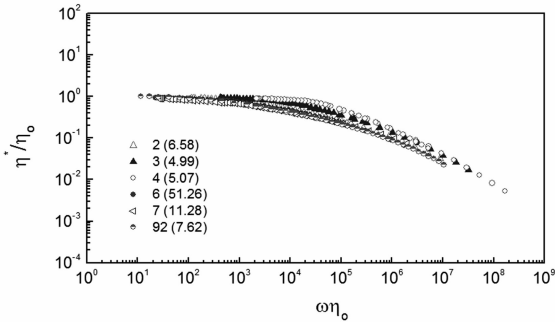


图 5 A 组样品流动粘度-频率移动曲线
Figure 5 Curves of $\omega\eta_0-\eta/\eta_0$ for group A samples

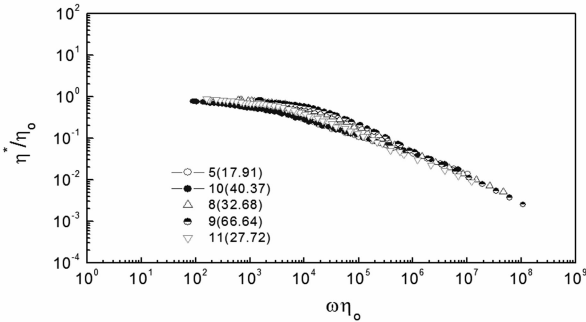


图 6 B 组样品流动粘度-频率移动曲线
Figure 6 Curves of $\omega\eta_0-\eta/\eta_0$ for group B samples

A 组样品的总支化度和分子量分布的范围非常大,分别为 0~74.2 和 4.99~51.3,但其流变学曲线的差别很小,表明这些参数对流动粘度行为影响很小。同样,B 组样品的总支化度和分子量分布的范围也非常大,分别为 20.7~107.5 和 17.9~66.6,它们的流变曲线差别也不大。总之,无论采用哪种催化剂,也无论短支链含量不同,甚至每组样品分子量分布有很大差别,每组的粘度移动曲线差别不很大。因此,每组的短支链含量、分子量分布对零切粘度-分子量的关系基本上没有影响,但两组之间曲线的差别仍很大,说明 A、B 两组样品有着不同的零剪切粘度-分子量关系,如下面分子量与零切粘度的关系见图 7。

从图 5 可以看出,A 组试样中无论是线形样品还是带有支化且其支化度(从 0 至 74.2)有很大差别的样品,也无论齐聚催化剂是否相同,以及其分子量分布有很大差别(从 5 至 51),其 190℃ 的零切粘度与重均分子量的关系都服从指数为 3.4 的指数关系。这与大量报道的柔性聚乙烯及其它柔性高聚物的实验结果和模拟计算的指数关系为 3.4~3.6 符合。同时也表明,在这类样品中零剪切粘度-分子量之间的关系与分子量分布和短支链的相关性很小;但 B 组样品却往上大大偏离这个关系(指数大于等于 3.8),甚至也偏离 Raju 的指数为 3.6 的关系^[13]。从分子量分布的结果分析,固然 9 号样品分子量分布为 66.6,

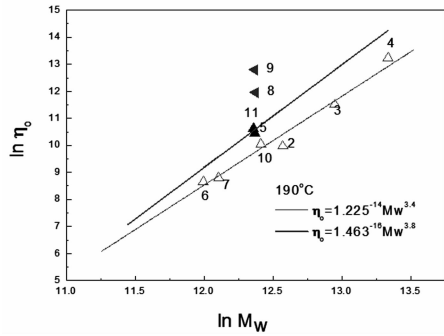


图 7 A、B 两组样品的零剪切粘度-分子量关系

Figure 7 The dependence of $\ln \eta_0$ on $\ln M_w$ for group A and group B samples

其多分散性最大,而 8 号为 32.7 相对也较大,而 A 组样品的分布普遍较低,但 6 号样品也在 51.3,其规律却服从正常情况,这就很难从分子量分布单一参数进行解释。Munoz^[14] 在研究用茂金属催化剂合成聚乙烯时,曾指出他们的某些样品也大大偏离 Raju 的指数关系,认为是由于这些聚乙烯样品含有少量的长支链引起的。本文由于这些样品的分子量分布较大,因而分子量分布和少量长支链的影响是相互交织在一起,故在此无法确切做出判断。

2.2.2.2 非牛顿指数 α 与分子量依赖性 图 8 表示非牛顿指数或剪切变稀指数 α 与分子量的关系。从图可以看出,A 组样品随分子量的增加 α 值增加,表明粘度随频率的敏感性明显提高。它与分子量存在线形关系。但分子量虽然类似的 B 组试样的 α 值却比 A 组的高,出现反常现象,表现出更为非牛顿流动的行为,即粘度随频率的敏感性更为明显。

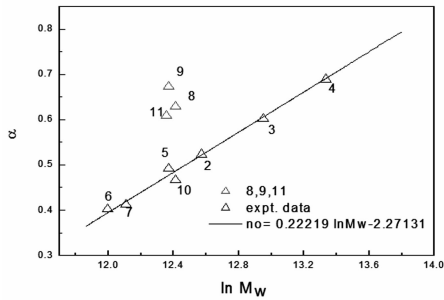


图 8 非牛顿指数 α 与分子量关系

Figure 8 The dependence of non-Newtonian index α on $\ln M_w$ for LLDPE samples

2.2.2.3 储能模量、损耗模量与频率 ω 的依赖性及交点频率 ω_x 的差异性 通过小幅振荡剪切模式对高聚物熔体进行动态剪切流动的考察,如储能模量 G' 、损耗模量 G'' 随频率 ω 的关系,可以得到有关熔体弹性和分子链结构的有关信息。图 9 和图 10 表示 A 组和 B 组样品的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随频率的关系曲线。其中,A 组中 92 号样品是均聚物的线形样品。可以看到,A 组试样随分子量的增加储能模量和损耗模量都提高,尤其是 2、3、4 和 92 号样品在分子量分布接近的样品比较看得更明显。6 和 7 样品虽然分子量分布与其它样品相差甚远,但仍然也服从这一规律,说明高分子量比低分子量样品呈现较高的弹性,分子量分布的影响不如分子量更明显。

而 B 组样品分子量相当却随分布增加,模量增加,弹性增加,并可以发现 B 组样品在与分子量相同或相近的 A 组样品相比时,如 8 与 9 号、92 与 2 号,其储能模量和损耗模量在整个研究频率范围都高得多,而 11、5 和 10 号样品与 92、2 号样品比,低频高而高频低,因此,模量除与分子量有关外,还与分子量分布等因素有关。

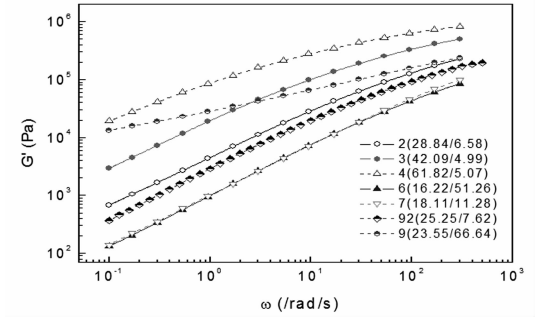


图 9 A 组样品的储能模量 G' 与角频率的关系曲线
Figure 9 Curves of G' - ω for group A samples

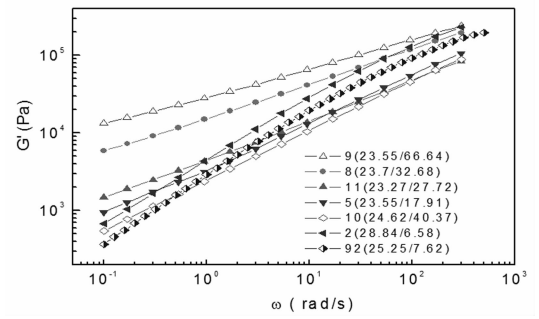


图 10 B 组样品的储能模量 G' 与角频率的关系曲线
Figure 10 Curves of G' - ω for group B samples

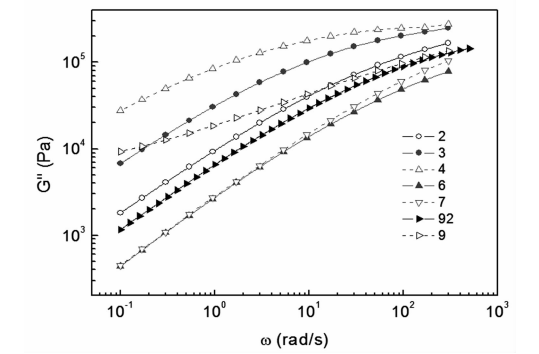


图 11 A 组样品的损耗模量 G'' 与角频率的关系曲线
Figure 11 Curves of G'' - ω for group A samples

另外,可以看出两种样品的线性粘弹行为与频率的依赖性差别很大。在低频区虽然这两种样品的末端流动行为(即 G' 和 G'' 分别正比于频率的二次和一次方关系)都未达到,这是因为本实验测定的动态频率还不够低到能检测到这一行为。但不难看出 A 组样品在低频区的斜率比 B 组样品更接近末端流动行为区,或者说 B 组样品因斜率低偏离末端流动行为区更大,要使其末端流动行为能被达到的话,必然朝向更为低频的区域才能出现。这些说明了 B 组样品存在附加的长松弛时间的贡献,因而其松弛谱比 A 组样品宽。另外, A 组样品相比之下比 B 组样品在高频区更明显趋于橡胶平台区,在此区域内储能模量比损耗模量占主导地位,而 B 组样品要达到橡胶平台区则需要更高频率下才能出现。

橡胶平台模量的值可以从 $G''(\omega)$ 的数据确定。但本工作中只有分子量最大的 4 号样品的损耗模量数据图出现 G'' 的极大峰值才能被采用。将最高频率由于仪器柔量影响的数据去掉后,利用下列方程将

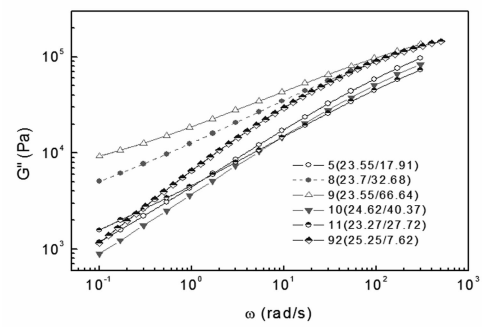


图 12 B 组样品的损耗模量 G'' 与角频率的关系曲线
Figure 12 Curves of G'' - ω for group A samples

此峰面积求积：

$$G_N^0 = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G''(\omega) d \ln \omega$$
$$G_N^0 = \frac{\rho R T}{M_e}$$

由此,可以确定样品的平台模量和缠结链间的分子量 M_e 。在 190℃ 时聚乙烯的密度为 0.76g/cm³, 计算得平台模量和缠结链间的分子量的结果分别为 1.41MPa 和 2100。

另一种表征材料弹性的物理参数就是 $G' = G''$ 时的交点频率 ω_x ,其倒数就是平均松弛时间。它表示材料出现弹性开始的频率。交点频率越低表明材料的弹性越高。图 13 是 A 组样品动态模量与频率关系的曲线。

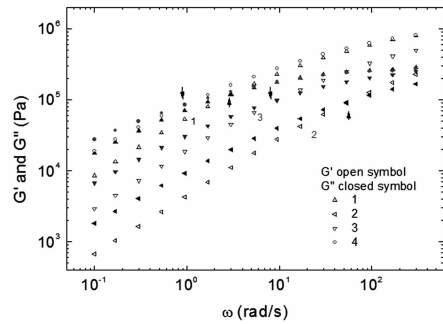


图 13 A 组样品动态模量与频率关系曲线
Figure 13 Curves of G' and G'' - ω for group A samples

可以看出,这些样品在低频区损耗模量高于储能模量,而在高频区储能模量占主导地位,在中间出现交点频率。随分子量或零切粘度 η_0 的增加交点频率 ω_x 降低,即出现弹性开始的频率下降,说明分子量越高材料的弹性越高。这与上述讨论模量得到的结论是一致的。

图 14 是 B 组的动态模量与频率关系曲线。仅 5 号和 11 号样品看得出有交点频率,其余的 8 号和 9 号样品就没有发现交点频率,它们的弹性响应 G' 在整个观察频率范围内占主导地位,说明这些样品具有很高的熔体弹性和很宽的松弛谱。Graessley 和 Roovers^[15] 在研究星型聚苯乙烯样品时,观察到存在长支链缠结时也没有发现交点频率,因此在 B 组的样品中或许也存在长支链的结果。

Zeichner 和 Pate^[16] 曾报道聚丙烯的交点频率 ω_x 与零切粘度 η_0 的关系得到指数关系的斜率为 -1。Berger 等^[17] 在研究聚丁烯和 Munoz 等^[14] 在研究聚乙烯时也得到类似的结果。在本文中样品 A 即使其分子量分布和支链含量有较大的变化,它的交点频率 ω_x 与零切粘度 η_0 的关系也得到线形的指数关系,其

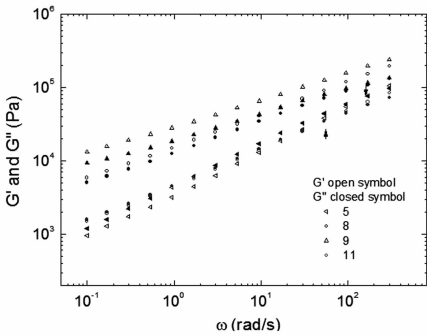


图 14 B 组样品动态模量与频率关系曲线

Figure 14 Curves of G' and G'' - ω for group B samples

斜率也为-1。但 B 组样品除了 5 号和 10 样品的数据点稍微偏离这线性关系外,其它 8 号和 9 号因未得到 ω_x 无法点在图中。

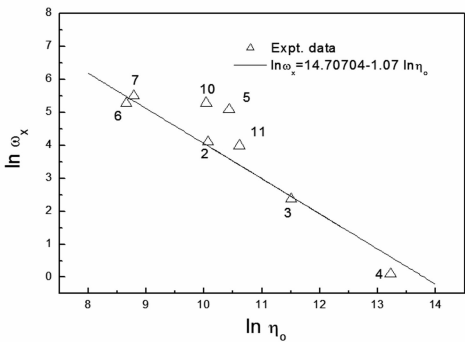


图 15 部分样品交点频率 ω_x 与零切粘度 η_0 的对数关系

Figure 15 The dependence of $\ln \omega_x$ on η_0 of LLDPE

A 组和 B 组样品粘弹行为的差别也可以从损耗模量与储能模量的关系图观察到。为了比较一个熔体与另一熔体的弹性行为,Nakajima^[18]和 Harre^[19]曾提出用修饰 Cole-Cole 的方法将损耗模量 G'' 与储能模量 G' 作双对数图,来表示储能模量与损耗模量对高聚物熔体的相对贡献。当数据在等模量线 $G'=G''$ 直线的右侧表明弹性组分在高分子的熔体中占主导地位,反之是粘性响应为主。他们在研究长支链支化度对乙烯-丙烯共聚物的流变行为时认为长支链对弹性贡献提高使数据向右侧或低的损耗模量 G'' 方向移动。Han^[20]从实验和理论上指出这种图与温度和分子量依赖性较弱,但却强烈依赖于分子量分布和长支链的含量。

图 16 表示不同样品在 190℃ 的 $\log G'' - \log G'$ 图。可以看出 A 组样品的数据全落在等模量线的左侧,而 8 和 9 号样品则在右侧,表明 B 组样品的弹性贡献比 A 组高。A 组样品大部分模量数据间的关系几乎呈如下线性关系:

$$G'' = 11.39x(G')^{0.7894}$$

或

$$G' = 0.04587X(G'')^{1.2668}$$

由于末端流动行为(斜率为 2)未达到, G' 与 G'' 的关系的平均斜率值在 1.27,不同的样品的斜率在 1.0 至 1.4 之间变化,而 B 组样品的斜率都在 1 左右,8 和 9 号样品则在 1 以下。

2.2.2.4 损耗角与频率的关系 从损耗角与频率的关系也可以考察材料的弹性及其它信息。下图表示损耗角与频率的关系曲线。由于测定的频率不够低,末端流动行为还未达到,因此没有一种样品的低频

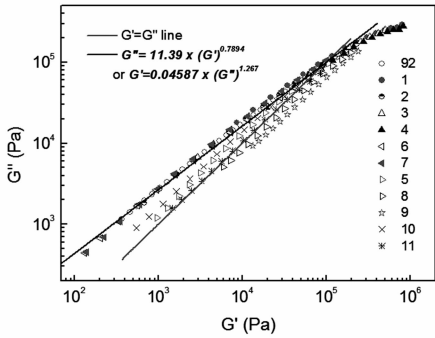


图 16 不同样品在 190℃ 的 $\log G'' - \log G'$ 图
Figure 16 The dependence of $\log G''$ on $\log G'$ of LLDPE

损耗角达到或趋于 90°。

从图 17 可以看到, A 组样品随分子量增加损耗角在所研究的范围内下降,这也表明材料的弹性增加,而分子量分布和支化度的影响远比分子量的影响要小得多。但 B 组样品在分子量相当的情况下,分子量分布越大损耗角在所研究的范围内下降越多,弹性越高,另外还看出其损耗角与频率的依赖性远比 A 组样品弱。

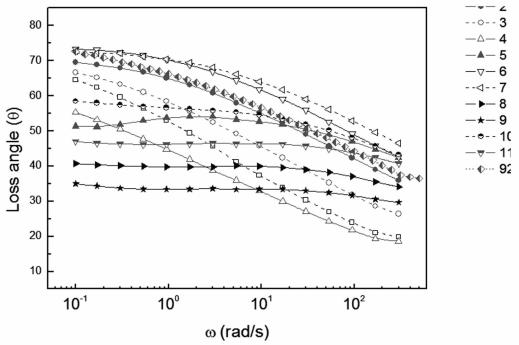


图 17 损耗角 θ 与角频率 ω 的关系
Figure 17 The dependence of θ on ω of LLDPE

为消除分子量 M_w 对粘弹性的影响,将损耗角-频率的关系图,用零切粘度将频率的坐标进行移动得到下图。从图看出 A 组样品相对可叠合在一起,只是在高频处差些,但 B 组样品无法叠合,同样说明这两组样品是有很大区别的。而且即便 B 组的分子量与 A 组中的某些样品如 92 号与 2 号样品接近,其损耗角与频率关系也相差太大,这说明 B 组样品存在某种结构因素与 A 组样品不同导致粘弹行为相差很大。

图 19 是 190℃ 时的 Van Gorp-Palmen 图。它是基于线性粘弹性的测量中得到的损耗角和复数模量作图。这种图的粘弹性性质仅与高聚物的多分散性和长支链有关,而与分子量无关。

从图 19 看出, A 组样品尽管分子量和短支链的含量并不相同,并且是采取不同齐聚催化剂所制备的,所得到的数据几乎叠在一条线上,这与图 18 的结果基本一致,但惊奇的是即便分子量分布有较大差别其曲线差别却不是太大。但 B 组样品则无法叠在一起,尽管这些样品的分子量类似,只是分子量分布不同,甚至与 A 组中分子量相类似的 92 和 2 号样品其差别很大。

2.2.3 LLDPE 流变行为差异性的原因探讨 从上面的讨论可知, B 组样品和 A 组样品的流变行为的确存在着很大的差异。下面将从以下几个可能的影响因素讨论产生差异的原因。

2.2.3.1 两种齐聚催化剂 本工作在制备原位聚合 LLDPE 分别采用下列两种齐聚催化剂,即 $\{[(2-$

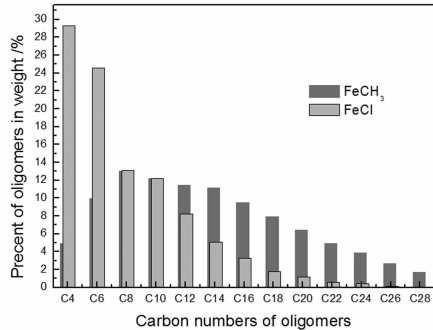


图 21 两种齐聚催化剂得到的齐聚物碳数分布

Figure 21 The distribution of oligomers prepared by two catalysts

来解释 A、B 组样品的流变行为的差别。

2.2.3.2 氢调节剂所引发的问题 本工作为了得到不同分子量的样品进行流变行为的研究,采用氢调节剂调节产物的分子量。在聚乙烯的合成中氢调的作用不仅使高聚物的分子量下降,同时也会使抑制长支链的形成。图 22 是氢压(或浓度)与高聚物产物的分子量的结果图。

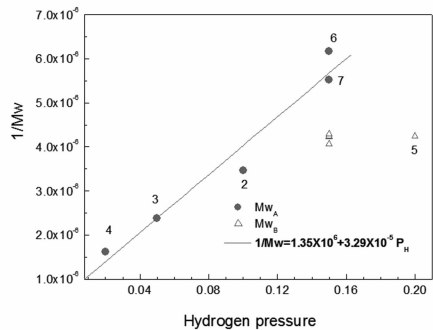


图 22 氢气压力与产物的分子量倒数关系

Figure 22 The dependence of $1/M_w$ on hydrogen pressure

可以看出,A 组样品的分子量的倒数(或者对数)与氢压量的关系服从线性关系,即,

$$M_w = 1.35 \times 10^6 + 3.29 \times 10^6 P_H$$

当反应条件如温度等恒定,氢压为零(不加氢)分子量为 135 万。因此这种制备 LLDPE 方法若不加氢转移剂,分子量太高对加工也是不利的;另外,B 组样品并不在此直线上,而且随着氢压增加分子量保持不变。可以看出在氢调节过程也把样品分成两种类型。由于在相同氢压下 B 组样品比 A 组的分子量大,于是可以推测 B 组样品比 A 组样品含有高分子量的尾端。

从表 4 中看出,尽管这些样品含 10^6 数量级的分子量仅占 5%左右,A 组某些样品如 2、3 和 4 号样品含这一级分分子量比这些样品高,如 3 号样品和 4 号样品分别占 11%和 19%。但 B 组样品含 10^7 级份的高分子量都比较高,A 组除了 4 号样品外都难于检测到。同时,我们从下面分子量分布图(见图 23)也看出 B 组样品在尾端比 A 组往上翘。分子量分布图是将各级分分子量用各自样品的重均分子量进行归一化,以此来比较它们之间的形状。由于高聚物的低频流变行为主要是由高分子量部分所贡献,而高频流变行为则主要由低分子量所贡献,因此就低频的牛顿流动粘度和弹性来说,在同一重均分子量下进行比较,含较多的高分子量尾端的 B 组样品会比 A 组高,同时也导致这两组的流变行为存在差异。

2.2.3.3 分子量分布的影响 一般认为分子量分布会影响高聚物的流变行为,但大量研究表明,分子量分布较窄,熔体的剪切粘度和弹性主要由重均分子量决定。而分布宽的高聚物,其熔体的粘度和弹性则要受到较大的影响。但正如前面提到的,低频流变行为主要是由高分子量部分所贡献,而高频流变行为

表 4 聚乙烯样品的分子量超过 10^6 和 10^7 所占比例

Table 4 The percent of the molecular weights over 10^6 and 10^7 in the LLDPE samples

样品编号 A 组	$M_w \geq 10^6$ 所占 %	$M_w \geq 10^7$ 所占 %	样品编号 B 组	$M_w \geq 10^6$ 所占 %	$M_w \geq 10^7$ 所占 %
2	6.32	未检测到	5	4.48	0.054
3	10.94	未检测到	8	4.99	0.048
4	18.83	0.038	9	5.39	0.007
6	2.82	未检测到	10	4.80	0.037
7	3.20	未检测到	11	5.37	0.051
1	9.24	未检测到			

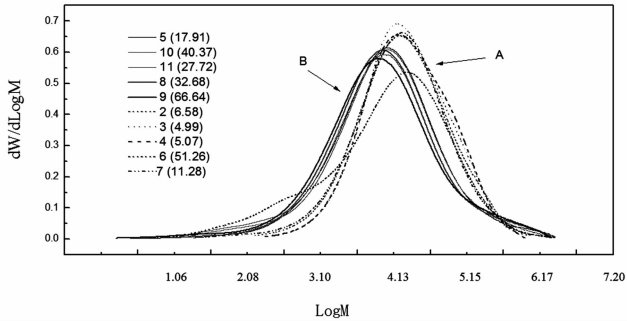


图 23 LLDPE 样品的分子量分布曲线

Figure 23 Curves of molecular distributions of LLDPE

则主要由低分子量所贡献。因此分子量分布会影响到流变的多分散性和熔体弹性,这主要取决于低分子量尾端还是大分子量尾端的影响。如前面所看到,虽然 A 组样品的分布普遍较低,但 6 号样品的多分散性也在 51.3,其流变行为却属于 A 组样品的正常行为,因为它的宽分布是由于低分子量尾端引起的,不影响低频的零切粘度与重均分子量为 3.4 次方的比例关系,且由于它的分子量最低使其弹性在 A 组中最低,与 7 号样品相比在高频区的粘度和弹性也低;但是,由于 B 组样品存在大分子量尾端,因此低频零切粘度和弹性与相同分子量的 A 组相比要高,松弛时间分布宽。但由于大分子量尾端和长支链会引起分子量分布变宽,因此给研究流变行为带来复杂性。

2.2.3.4 带有示差和光散射双检测器 GPC 测试的结果 为更加深入研究 B 组样品中流变特性异常的原因,作者对 2、8 和 9 样品进行了 GPC-RI-LS 测定,实验结果如下。

从图 24 及表 5 的对比数据可以看出,8 和 9 样品的重均分子量分别是 35.4 万和 33.7 万,其均方根旋转半径 R_g 分别为 8.9nm 和 13.2nm,而 2 样品的重均分子量是 20.2 万,其均方根旋转半径 R_g 为 14.1nm,把上面的数据再与 GPC-RI 的数据进行对比,通过上面的对比可知,LS 测试得到的绝对分子量数值和 GPC 示差检测器得到的分子量数据差别很大,这恰恰说明,8# 和 9# 样品是含有高分子量尾端(高分子量尾端可能含有长支链)或者是长支链的结构,因为只有这样才会在 GPC 的测试中由于光散射检测器和示差检测器的差异引起如此之大的差别,这是由于两种检测器的原理上的差异引起的;而对于 8#、9# 样品来说,其绝对分子量比 2# 样品大了十几万,其均方根旋转半径 R_g 却比 2# 样品要小,则说明 A 组样品和 B 组样品在分子形状上有很大的差异性,即 8、9 样品有长支链结构的存在。GPC-LS 的数据结果证实了我们在流变研究中所发现的流变特性的差异性。

经过以上 A、B 两组的对比讨论,以及讨论过程逐步论述了催化剂种类、氢调引起的分子量大小的差异、分子量分布以及高分子尾端对流变特性的影响,最后确定了 B 组 8、9 号样品含有一定数量的长支链结构单元,但传统意义上的 LLDPE 是不应该含有长支链的,至于在本研究中所采用的原位共聚催化体系反应过程中为何产生了长支链,还要结合反应机理作相关的深入研究;但从现代应用的角度来说,LLDPE

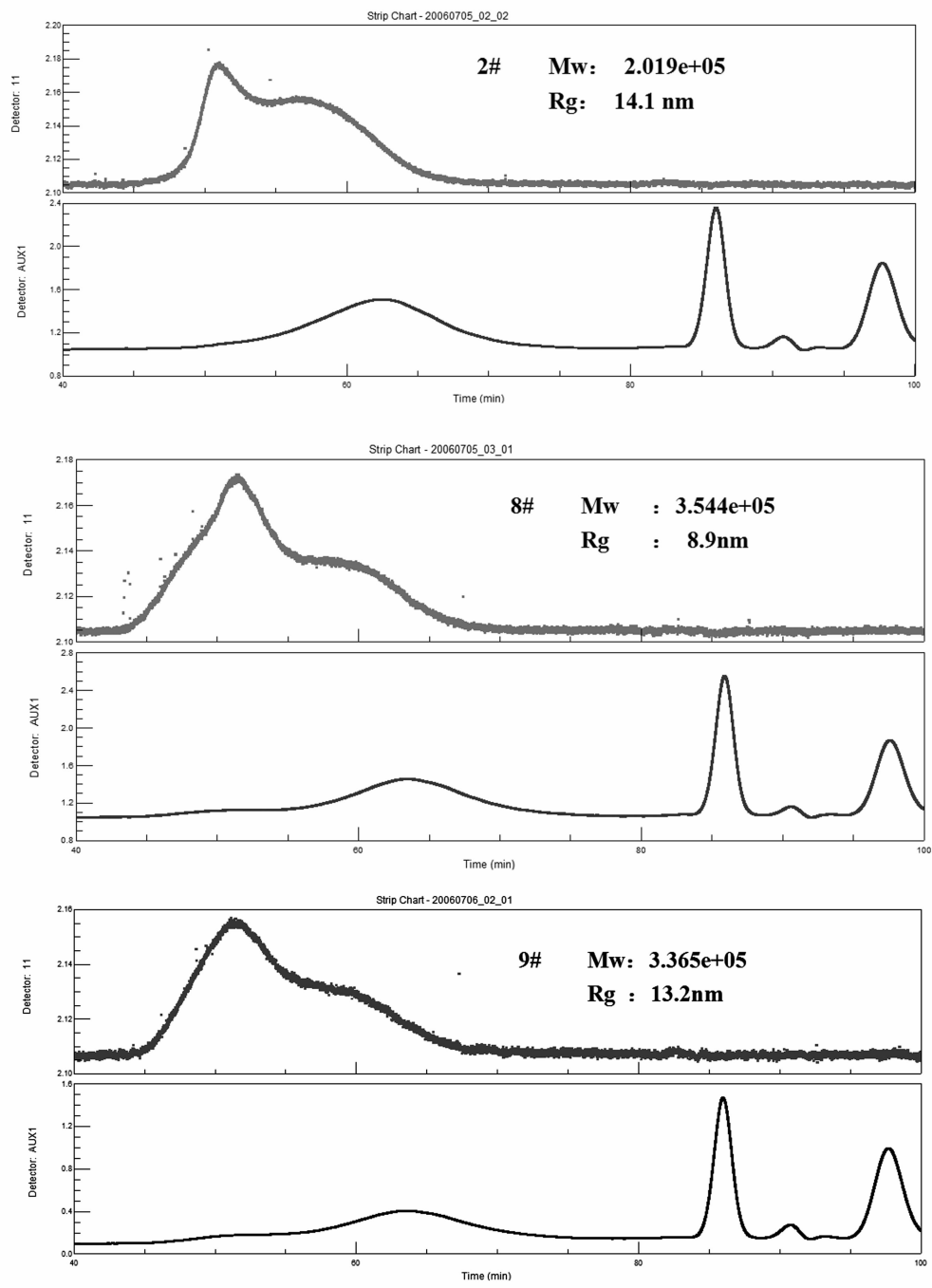


图 24 2、8 和 9 样品的 GPC-RI-LS 流出曲线
Figure 24 GPC-RI-LS curves of the sample 2, 8 and 9

表 5 两种测试方法得到的 M_w 数据对比
Table 5 M_w of LLDPE determined by two different methods

样品编号	重均分子量 M_w (万)	
	GPC-RI	GPC-RI-LS
2 #	28.84	20.2
8 #	23.70	35.4
9 #	23.55	33.7

中含有较长的支链是树脂生产商追求的目标,由于高碳数的支链能带来较好的耐撕裂性能、较好的弯曲性能、优异的耐穿刺性能、优异的耐湿性能、较高的填料接受量等优点,所以市场上的 LLDPE 已经由丁烯级向辛烯级转变,但由于高碳数 α -烯烃供需的限制而受到影响,所以有开发商通过 LLDPE/LDPE 共挤结构替代掺混物,来生产易加工的第二代材料,以期引进较长支链的优异性能。BP Amoco 公司与 Dow 公司合作,对类似 LDPE 的品牌进行开发,赋予产品以 LDPE 的加工性能及透明度,且有 LLDPE 的强度,它还将对要求透明度、光泽度、密封性能更好、阻透性能改善的产品市场有所冲击。所以,此部分研究工作的深入开展对未来高附加值的聚烯烃产品开发研究具有非常重要的意义。

3 结论

本文采用 $\{[(2-\text{ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ 作为齐聚催化剂,其中 $\text{Ar}=2,4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{Ar}=2\text{-Cl-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$, 商品化的 Ziegler-Natta 催化剂作为共聚催化剂分别组合成双功能催化体系进行了乙烯原位聚合的研究,通过调节不同的聚合条件制备了具有不同支化度和不同分子量及其分布的 LLDPE,并利用 $^{13}\text{C-NMR}$ 、流变学、GPC(示差/光散射)等表征手段研究了这些高聚物的结构和性能。

(1)采用 Ziegler-Natta/MAO/TEA/ Fe-CH_3 (或 Fe-Cl)催化体系制备的 LLDPE 中,既有短支链,也有较长的支链,聚合物的分子量及其分布较宽;

(2)由于 $^{13}\text{C-NMR}$ 技术只能给出 ≥ 6 个碳的支链的综合信息,为此对 A、B 两组聚乙烯样品进行了流变学研究,通过对零剪切粘度、模量、交叉频率、损耗角以及剪切变稀特征等的详细考察,认为当零剪切粘度与重均分子量的指数关系大于 3.8 时,可以初步判断被分析样品含有长支链;

(3)通过对样品的分子量大小的差异、分子量分布以及高分子尾端等对流变特性影响的论述,认为 B 组样品应有较多的高分子量尾端存在;

(4)通过对线性聚乙烯和含有长支链的低密度聚乙烯的流变特性以及激光光散射和凝胶渗透色谱所测定的重均分子量、回转半径的差异性研究,再加之 NMR 的链结构表征技术的关联,证实了 B 组 8、9 号样品 GPC 曲线中高分子量尾端的产生是因为样品中含有长支链组分。

参考文献:

- [1] Guo S, Fan H, Bu Z, Li B G, Zhu S. *Macromol Reac Eng*, 2015, 9(1): 32~39.
- [2] Daud M, Shehzad F, Al-Harthi M A. *Polym Bull*, 2015, 72(5): 1233~1245.
- [3] Zhang J, Dai J, Li H, Li B. *Chem Ind Eng Prog*, 2014, 33(2): 387~394, 399.
- [4] Xie G, Zhang X, Li T, Li L, Liu G, Zhang A. *J Mol Cat A: Chem*, 2014, 383: 121~127.
- [5] Xie G, Liu G, Li L, Li T, Zhang A, Feng J. *Cat Commun*, 2014, 45: 7~10.
- [6] Sedov I V, Russiyan L N, Blinova L N, Davydova G I, Knerel'man E I, Vasileva L P, Zlobinsky Y I. *J Polym Res*, 2014, 21(11): 583~586.
- [7] Pinheiro A C, Casagrande A C A, Casagrande O L Jr. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2014, 52(24): 3506~3512.
- [8] Guo S, Fan H, Bu Z, Li B G, Zhu S. *Macromol Chem Phy*, 2014, 215(17): 1661~1667.
- [9] Schwerdtfeger E D, Price C J, Chai J, Miller S A. *Macromolecules*, 2010, 43(11): 4838~4842.
- [10] Milani M A, de Souza M O, de Souza R F. *Cat Commun*, 2010, 11(13): 1094~1097.
- [11] Guo C Y, Xu H, Zhang M, Yang H J, Yan F, Yuan G. *Polym Inter*, 2010, 59(6): 725~732.
- [12] Lu Z X, Zhang Z C, Li Y, Wu C H, Hu Y L. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99(6): 2898~2903.
- [13] Raju V R, Smith G G, Marin G, Knox J R, Graessley W W. *J Polym Sci: Phys Ed*, 1979, 17: 1183~1186.
- [14] Munoz B, Bazan G C. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 1082~1083.
- [15] Graessley W W, Masuda T, Roovers J E L, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 1976, 9: 127~141.
- [16] Zeichner R G, Pate T L. *J App Polym Sci*, 1985, 29(10): 1621~1631.
- [17] Berger M. *J Appl Polym Sci*, 1961, 5(15): 322~330.
- [18] Nakajima N, Harrell E R. *Adv Polym Technol*, 1986, 6(4): 409~440.
- [19] Harre K, Enkelmann V, Schulze M, Bunz U H F. *Chem Ber*, 1996, 129(11): 1323~1325.

[20] Han J S, James L W, Nakajima N, Weissert C, Adv Polym Technol, 1988, 8(4): 431~449.

Characterization of Chain Structure of LLDPE by in-situ Copolymerization

WU Chun-hong^{1,2}

(1. Yanshan Branch of Beijing Research Institute of chemical industry, SINOPEC, Beijing 102500, China;

2. National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic, Beijing 102500, China)

Abstract: LLDPE was prepared by in-situ copolymerization with dual function catalysts, $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ (where $\text{Ar}=2,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ and $2\text{-Cl-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3$) as oligomerization catalyst and commercial Z-N catalyst as copolymerization catalyst. After characterization of the molecular chain by high resolution ^{13}C NMR spectra, it was found that the content and carbon distribution of branch-chain is the same in these two catalyst systems. This LLDPE has both short branch-chain and long branch-chain ($\geq \text{C}_6$) and wide molecular weight distribution. By comparison of these two groups by rheology, laser-scattering and GPC, group B has long-branch chains.

Key words: In-situ copolymerization; LLDPE; ^{13}C -NMR spectroscopy; Rheology; Microstructure