

短链支化聚乙烯的合成与表征

薛英楠^{1,2}, 王艳辉², 刘枫², 李杨¹, 唐涛²

(1. 大连理工大学化工学院高分子材料系, 大连 116012;

2. 中科院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要 合成了两类结构明确的乙烯共聚物, 通过 FTIR, GPC, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 表征了产物的分子结构, 分别研究了分子量和短链支化含量对两类共聚物结晶性能的影响. 采用阴离子聚合制备分子量 (M_w) 20000 ~ 110000、分子量分布为 1.1 的 1,2-结构摩尔分数为 7% 左右的聚丁二烯. 加氢反应后得到乙烯/1-丁烯模型共聚物的熔点和结晶度随着分子量的增加而下降. 采用茂金属催化剂 Et[Ind]₂ZrCl₂ 催化乙烯与 1-己烯共聚, 制备分子量为 100000 左右, 共聚单体摩尔分数为 0 ~ 5.5% 的乙烯/1-己烯共聚物, DSC 结果表明其熔点和结晶度随着共聚物中 1-己烯含量的升高而降低.

关键词 阴离子聚合; 加氢; 茂金属催化剂; 分子量; 短链支化

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)09-1870-06

聚乙烯(PE)是合成树脂中产量最大的品种, 开发具有优异性能的系列专用材料是长期的技术难题. 然而作为典型的半结晶性聚合物, PE 的性能受到多重结构参数的影响, 包括分子链结构参数(如分子量及其分布、支链含量和长短及其两者的分布、共聚组成及其共聚单体的分布)和结晶结构参数(如结晶状态、结晶度), 而且结晶结构参数又受到分子链结构参数和加工成型条件的影响. 因此, 建立 PE(尤其是对于具有支化结构的 PE)结构与性能的关系一直是受关注的热点, 也是高分子科学基础研究的难点. 主要原因是缺少对支化结构的有效表征手段. Zhu 等^[1]研究了用限定几何构型的茂金属催化剂催化乙烯与 α -烯烃共聚, 给出支链聚乙烯中中长支链和短支链密度的计算方法. Wood 等^[2]比较了用 ¹³C NMR、流变学和 GPC 3 种方法测量支链聚乙烯中的长支链支化度, 认为用流变学方法测量线性聚合物中的长支链较准确, 而 ¹³C NMR 只适用于短支链测量.

然而, 分子量分布变宽和长支链数目的增加对流变学黏度曲线产生类似的影响^[3]. 除分子量和支化度外, 支链长度也影响支化聚乙烯的流变和动态力学行为. 支链的存在将对 PE 的结晶产生显著的影响, Hong 等^[4]通过限定几何构型茂金属催化剂合成了乙烯与 1-辛烯共聚物, 并用 DSC 测试得到了熔点、结晶度与共聚单体(1-辛烯)含量的关系. Piel 等^[5]利用 DSC 研究了不同支链长度和含量的乙烯/ α -烯烃共聚物, 并计算了结晶亚甲基序列长度和结晶片层厚度. 但是, Pan 等^[6]证明支链长度达到 16 个碳原子时支链就可以与主链形成共结晶而不影响支化聚乙烯的结晶度.

目前已有的表征方法均存在准确性差的问题, 本文采用分子设计方法制备了两个系列结构明确的短链支化聚乙烯: (1) 对活性聚合制备的含有一定量 1,2-结构的聚丁二烯加氢获得了乙烯与 1-丁烯的共聚物; 在 1,2-结构相近的情况下, 得到了分子量不同的系列样品, 单独考察分子量对产物结晶性能的影响; (2) 通过对聚合条件的控制得到了分子量相近、支化含量不同的乙烯与 1-己烯共聚物, 单独考察支化含量对产物结晶性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙烯, 聚合级, 长春光明化工研究设计院; 1-己烯, Alfa Aesar 公司, 钠回流; 甲苯, 北京化工厂,

收稿日期: 2009-01-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20734006, 50525311, 50621302)资助.

联系人简介: 唐涛, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事高分子化学与材料研究. E-mail: ttang@ciac.jl.cn

4A 分子筛浸泡后钠回流; 甲基铝氧烷 (MAO), Ethyl Corp, 配成浓度为 1.3 mol/L 的溶液; Et[Ind]₂ZrCl₂, Alfa Aesar 公司, 配成浓度为 1×10^{-3} mol/L 的溶液; 丁二烯, 聚合级, 锦州石化, 经 4A 分子筛、氢氧化钠、硅胶精制; 仲丁基锂, Alfa Aesar 公司, 配成浓度为 0.13 mol/L 的溶液; 环己烷, 天津市富宇精细化工有限公司, 4A 分子筛浸泡后钾钠回流; 对甲苯磺酰肼 (TSH), 北京偶合科技有限公司, 甲醇重结晶; 三丙胺 (TPA), Aldrich 公司, CaH₂ 干燥后减压蒸馏; 邻二甲苯, 无水处理, Aldrich 公司.

聚合物的红外光谱采用 Bruker Vetex 70 型红外光谱仪测定, 聚丁二烯用涂膜方法测试, CS₂ 为溶剂, 聚乙烯经压膜机热压成膜后测试. ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱均采用美国 Varian 公司 Unity-400 型核磁共振仪测定, 常温测试以氘代氯仿为溶剂, 高温测试以氘代邻二氯苯为溶剂, 在 125 °C 下进行. 聚丁二烯的分子量及其分布由 Tosoh HLC-8220 型凝胶色谱仪测定, 四氢呋喃为溶剂, 流速为 1.0 mL/min. 聚乙烯的分子量及其分布由 PL GPC-220 型高温凝胶渗透色谱仪测定, 采用 RI 检测器, 3 根 PL gel 10 μm MIXED-BLS 的色谱柱, 溶剂为 1,2,4-三氯苯 (TCB), 流速为 1.0 mL/min, 采用 PL EasiCal PS-1 标样进行校正. 热分析由 Perkin Elmer DSC-7 型热分析仪测定, 在 N₂ 气保护下, 以 10 °C/min 速率从 30 °C 升至 160 °C, 再降温至 30 °C, 再升温至 160 °C, 取第二次升温测试数据. 通过测定聚乙烯产物的熔化热得到样品的结晶度: $X_c(\%) = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100$, 其中 ΔH_f 为由 DSC 二次升温确定的样品熔化热, ΔH_f^0 为 100% 结晶聚乙烯的熔化热, 其值为 290 J/g^[7].

1.2 丁二烯阴离子聚合

在鼓泡器中用 100.7 g 环己烷吸收 12.3 g 丁二烯气体, 然后导入真空烘烤干燥后并充氮气处理的安瓿瓶中, 注入仲丁基锂引发剂 3.2 mL, 于 40 °C 下聚合 3 h 后用 2 mL 异丙醇 (含防老剂 264) 终止反应. 再用乙醇沉淀产物并洗涤 3 次, 室温干燥数小时后于真空烘箱中 40 °C 下干燥 24 h.

1.3 聚丁二烯的加氢反应

将 1.2 g 聚丁二烯溶于 60 mL 邻二甲苯中, 配成质量分数为 2% 的溶液, 待充分溶解后, 向真空烘烤干燥后的三口烧瓶中依次加入对甲苯磺酰肼 (TSH) 8.3 g、三丙胺 (TPA) 8.5 mL 和聚丁二烯溶液, TSH, TPA 与聚合物中双键的摩尔比为 2:2:1^[8]. 在 135 ~ 140 °C 下回流 4 h 后停止加热, 待体系冷却至室温后用乙醇沉淀出产物并洗涤数次, 然后用稀盐酸洗涤, 最后用热去离子水洗涤^[9], 产物于真空烘箱 60 °C 下干燥 24 h.

1.4 茂金属催化剂催化乙烯与 1-己烯共聚

将带支管的 500 mL 聚合瓶经无水无氧处理后, 依次注入 200 mL 甲苯和 1 mL 1-己烯, 再注入 3.1 mL MAO 甲苯溶液和 2 mL 催化剂, 搅拌 3 min 后通入乙烯气体并将体系升温至 60 °C, 反应 30 min 后用盐酸/乙醇溶液终止反应. 产物过滤后用乙醇和丙酮分别洗涤 3 次, 于真空烘箱 60 °C 下干燥 24 h.

2 结果与讨论

2.1 聚丁二烯与加氢聚丁二烯的表征

阴离子聚合通过控制单体浓度与引发剂浓度之比可以精确控制产物的分子量. 表 1 中 3 个样品的重均分子量范围为 20000 ~ 110000, 分子量分布为 1.1, 其中 1,2-结构摩尔分数均在 7% 左右. 由于常温 GPC 与高温 GPC 测试的仪器及条件不同, 导致聚丁二烯加氢后分子量变小, 分子量分布略变宽.

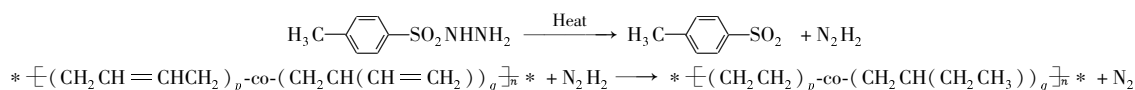
Table 1 Molecular parameters and crystalline properties of PB and hydrogenated PB

Sample	PB			HPB				
	M_w^a	M_w/M_n^a	$C_v(\%)^b$	M_w	M_w/M_n	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c(\%)^c$
S1	19000	1.1	7.5	14000	1.2	96.0	107.2	42.1
S2	62000	1.1	7.0	55000	1.3	90.5	105.9	26.1
S3	108000	1.1	7.0	86000	1.2	88.7	104.9	24.9

a. Determined with GPC; b. C_v , vinyl molar fraction, calculated from ¹H NMR spectra; c. X_c , crystallinity, calculated from DSC spectra.

聚丁二烯经过 Scheme 1 所示的加氢反应后, 得到了相当于乙烯与 1-丁烯的共聚物. TSH 在加热释放 N₂H₂ 的过程中会产生含硫副产物, 如对甲苯磺酸. 副产物与聚丁二烯上不饱和双键的反应会引起聚合物的降解和环化, 同时含硫基团被引入聚合物的分子链上. 但是在反应体系中加入高沸点的三丙胺

可以有效抑制副反应的发生, 通过 ^1H NMR 和 GPC 测试也证明产物不会发生降解和环化.



Scheme 1 Hydrogenation of polybutadiene

通过比较聚丁二烯加氢前后的红外谱图(见图1), 可以发现1,2-链节的910, 994, 1417和1640 cm^{-1} 等特征峰在加氢反应后消失, 而在1379 cm^{-1} 处出现新峰, 这是1,2-链节加氢后产物 $\text{-(CH(CH}_2\text{CH}_3\text{))}_n\text{-}$ 的标志; 同时代表反-1,4结构的966 cm^{-1} 和顺-1,4结构的728 cm^{-1} 处的特征峰消失, 出现在720 cm^{-1} 处的特征峰是顺-1,4和反-1,4链节加氢产物聚乙烯链节的标志.

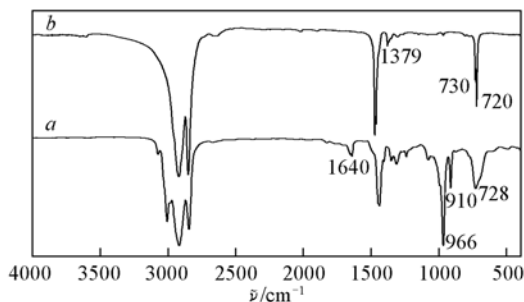


Fig. 1 IR spectra of polybutadiene(a) and hydrogenated polybutadiene(b)

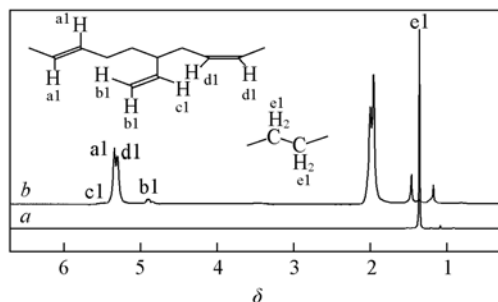


Fig. 2 ^1H NMR spectra of polybutadiene(a) and hydrogenated polybutadiene(b)

从加氢产物的 ^1H NMR谱(见图2)可以看出, 代表顺-1,4结构的 δ 5.38处的吸收峰和反-1,4结构的 δ 5.42处的吸收峰完全消失; 代表1,2-结构的 δ 4.92~4.98处的吸收峰也完全消失; 而在 δ 1.36处代表聚乙烯链节 $\text{-CH}_2\text{-}$ 的吸收峰明显增强. 计算结果表明, 采用对甲苯磺酰肼(TSH)加热释放的二胺(N_2H_2)的方法对聚丁二烯加氢度可以达到100%.

加氢聚丁二烯可以作为乙烯与1-丁烯的共聚物, 通过 ^{13}C NMR谱(见图3)可以计算1-丁烯的共聚含量, 根据Randall^[10]提供的方法计算1-丁烯的共聚含量为3.82%, 而通过 ^1H NMR谱计算聚丁二烯1,2-结构含量的间接方法得到1-丁烯的共聚含量为3.63%, 两种方法计算结果非常接近. Clague等^[11]报道过聚丁二烯的 ^{13}C NMR解析, 证明在1,2-结构含量小于20%时, 1,4-结构和1,2-结构是无规插入到聚合物链上的, 则加氢聚丁二烯中1-丁烯也应该是无规插入到分子链上的, 但是从加氢聚丁二烯的 ^{13}C NMR谱上给予证明比较困难.

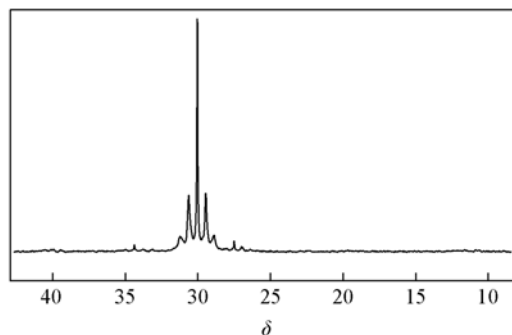


Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum of hydrogenated polybutadiene

通过DSC测试获得了加氢产物结晶性能随分子量变化的关系(表1). 图4和图5分别为加氢产物

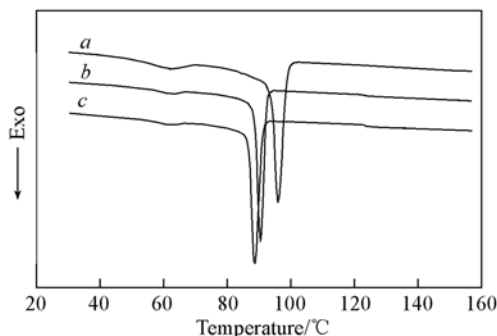


Fig. 4 DSC cooling cycles of hydrogenated polybutadiene

a. $M_w = 14000$; b. $M_w = 55000$; c. $M_w = 86000$.

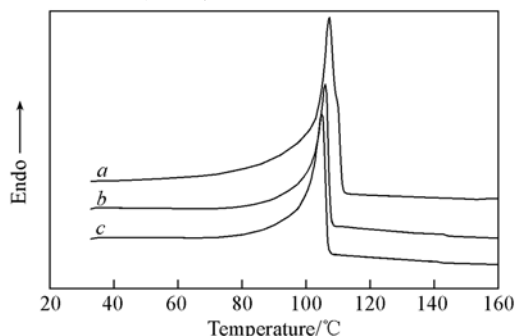


Fig. 5 DSC second heating cycles of hydrogenated polybutadiene

a. $M_w = 14000$; b. $M_w = 55000$; c. $M_w = 86000$.

的 DSC 降温曲线和 DSC 二次升温曲线, 证明聚丁二烯经过加氢反应后得到了半结晶性能的线性低密度聚乙烯。可以看到, 随着加氢聚丁二烯分子量的增加, 产物的熔点和结晶温度逐渐降低。由于加氢后得到的聚乙烯分子链上有乙基短支链存在, 所以加氢聚丁二烯的熔点和结晶度都比高密度聚乙烯的低。

另外, 从图 4 可以看到在 60 °C 附近出现一个弱放热峰, 放热峰之间的距离随着分子量的增加而减小。Crist 等^[12] 报道过加氢聚丁二烯在连续冷却阶段其结晶过程分为 2 个阶段, 低温处的小放热峰可能归属于较短乙烯基链段。

2.2 乙烯/1-己烯共聚物的表征

茂金属催化剂具有单一活性中心的特点, 对乙烯与 α -烯烃的共聚活性较高。通过控制聚合工艺参数, 得到了一系列分子量(M_w) 在 100000 左右的乙烯/1-己烯共聚物, 1-己烯的摩尔分数范围为 0%~5.5% 测试数据见表 2。

Table 2 Molecular parameters and crystalline properties of ethylene/1-hexene copolymers

Sample	M_w^a	M_w/M_n^a	Molar fraction of 1-hexene ^b (%)	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	X_c (%) ^c
1	110000	3.3	0	111.7	132.4	62.5
2	100000	2.6	2.0	106.3	123.5	37.9
3	100000	2.9	2.8	105.2	121.0	32.7
4	93000	3.5	4.8	94.4	112.1	21.3
5	110000	4.9	5.5	85.4	100.1	16.2

a. Determined with GPC; b. calculated from ¹³C NMR spectra; c. calculated from DSC spectra.

在其它条件相同的情况下, 单独考察了共聚单体浓度对产物分子量的影响(如图 6 所示)。随着共聚单体 1-己烯浓度的增加, 产物的分子量下降, 这与 Quijada 等^[13] 报道的结果一致。原因是相对于乙烯分子来讲, 1-己烯具有较大的空间位阻, 在二者共聚合的过程中, 其竞聚率低于乙烯。在 1-己烯插入到增长的聚乙烯分子链中时, 1-己烯较乙烯的插入速率低, 从而引起乙烯分子大量插入, 而且 1-己烯较乙烯更易引起 β -H 消除反应, 因而当反应体系中 1-己烯浓度增加时产物的分子量降低。而当反应体系中 1-己烯浓度升高时, 1-己烯在聚乙烯链上的插入机会增多, 所以产物的 1-己烯含量提高。

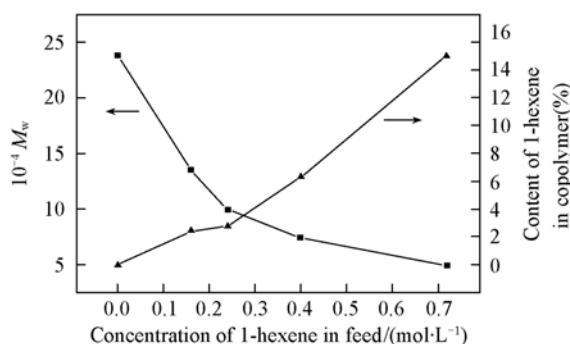


Fig. 6 Effect of 1-hexene concentration on the molecular weight and 1-hexene content of the copolymer

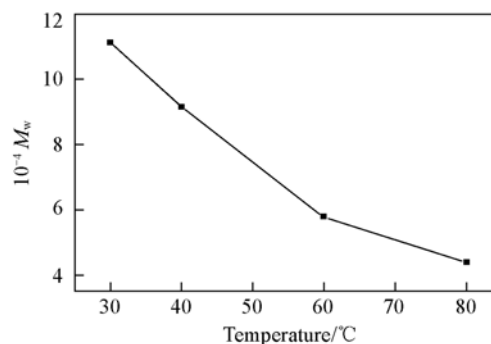


Fig. 7 Effect of polymerization temperature on the molecular weight of the copolymer

聚合物的分子量主要受聚合反应温度的控制。从图 7 可以看出, 高温共聚合所得支化聚乙烯的分子量比低温聚合所得支化聚乙烯的低, 在其它条件相同的情况下, 反应温度从 30 °C 升高到 80 °C, 产物的分子量从 110000 降到了 50000 以下。因为升高温度虽然可以提高共聚反应速率, 但是链转移反应速率提高得更快^[14], 即, 随着反应温度的提高, 链增长速率与链转移速率的比值降低, 即分子量降低。

由表 2 可知, 随着 1-己烯共聚含量的增加, 产物的结晶温度降低, 这是由于链缠结增多和分子间作用力增大导致分子运动能力下降所致, 彭娅等^[15] 在研究茂金属聚乙烯(乙烯/1-丁烯共聚物)的非等温结晶行为时也发现同样的结果(如图 8 所示), 随着 1-己烯含量增加, 产物的结晶度和熔点下降, 表明由于共聚单体的插入导致聚合物链的规整度下降, 结晶的完善程度也降低。

值得说明的是,虽然我们得到了与前人相似的结论,但不同之处在于,我们选择样品的重均分子量是十分接近的,如此则基本可以避免因分子量大小差异造成的影响,单独考察支化含量与熔点和结晶度的关系。

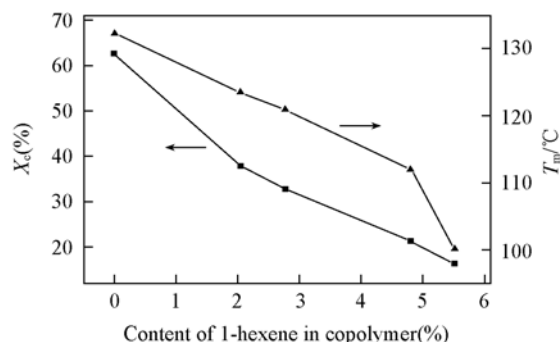


Fig. 8 Effect of 1-hexene content on the crystallinity and melting point of the copolymers

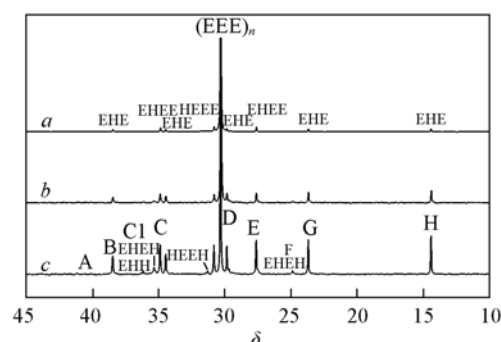


Fig. 9 ^{13}C NMR spectra of the ethylene/1-hexene copolymers

Molar fraction of 1-hexene in copolymers:
a. 2.0%; b. 7.3%; c. 14.9%.

图9为乙烯与1-己烯共聚物的 ^{13}C NMR谱图,按照 Galland^[16]和 Randall^[17]的方法,支化聚乙烯的所有化学位移都得到了归属.其中 $[\text{HHH}] = 2T_A + T_B - T_C$; $[\text{EHH}] = T_{\text{Cl}}$; $[\text{EHE}] = T_B$; $[\text{EEE}] = (1/2)T_D - (1/2)T_C - (1/4)T_E$, $[\text{HEH}] = T_F$.为了减小测试的不确定性,积分强度数据用以下方法进行平均化: $T_B = T_C = T_H = (1/2)T_E = (1/4)[T_B + T_C + T_H + (1/2)T_E]$.通过 ^{13}C NMR测试可以得到乙烯与1-己烯共聚物的序列组成、平均序列长度、1-己烯的共聚含量、竞聚率等信息.结果表明:共聚物中不存在HHH三元序列组,乙烯与1-己烯竞聚率的乘积小于1,说明1-己烯是无规插入到聚合物分子链上的,乙烯单元的平均序列长度为5.7~48.1,己烯的平均序列长度为1.

综上所述,利用分子设计的方法合成了结构明确(分子量、支化含量)的两个系列短链支化聚乙烯,通过分子结构表征证明短支链是无规分布的.主要研究了分子量和支化含量对产物结晶性能的影响,在相同支链含量下,分子量增加会导致产物熔点和结晶度降低;而在相同分子量下,支化含量增加也会导致熔点和结晶度降低.

参 考 文 献

- [1] Wang W. J., Kolodka E., Zhu S., *et al.*. *Macromol. Chem. Phys.* [J], 1999, **200**: 2146—2151
- [2] Paula M., Wood A., John M. D.. *Macromolecules*[J], 2000, **33**: 7489—7499
- [3] Paula M., Wood A., John M. D.. *Macromolecules*[J], 2000, **33**: 7481—7488
- [4] Hong H., Zhang Z. C., Chung T. C. M., *et al.*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* [J], 2007, **45**: 639—649
- [5] Piel C., Starck P., Seppala J. V., *et al.*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* [J], 2006, **44**: 1600—1612
- [6] Pan L., Liu Y. G., Zhang K. Y.. *Polymer*[J], 2006, **47**: 1465—1472
- [7] Bensason S., Minick J., Moet A., *et al.*. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* [J], 1996, **34**: 1301—1315
- [8] Hahn S. F.. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* [J], 1992, **30**: 397—408
- [9] Wu Z., Grubbs R. H.. *Macromolecules*[J], 1994, **27**: 6700—6703
- [10] Randall J. C.. *Rev. Macromol. Chem. Phys.* [J], 1989, **C29**: 267—278
- [11] Clague A. D. H., Van Broekhoven J. A. M., Blaauw L. P.. *Macromolecules*[J], 1974, **7**: 350—354
- [12] Crist B., Williams D. N.. *J. Macromol. Sci.-Phys.* [J], 2000, **B39**(1): 1—13
- [13] Quijada R., Dupont J., Miranda M. L., *et al.*. *Macromol Chem. Phys.* [J], 1995, **196**: 3991—4000
- [14] D'Agnillo L., Soares J. B. P., Penlidis A.. *Macromol. Chem. Phys.* [J], 1998, **199**: 955—962
- [15] PENG Ya(彭娅), FU Qiang(傅强), LIU Jie-Ping(刘结平), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2002, **23**(6): 1184—1185
- [16] Galland G. B., Quijada R., Mauler R. S., *et al.*. *Macromol. Rapid Commun.* [J], 1996, **17**: 607—613

Synthesis and Characterization of Short-chain Branched Polyethylene

XUE Ying-Nan^{1,2}, WANG Yan-Hui², LIU Feng², LI Yang¹, TANG Tao^{2*}

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China)

Abstract Two kinds of ethylene copolymers with controllable structures were synthesized and the molecular parameters were characterized by FTIR, GPC, ¹H NMR and ¹³C NMR systematically. Effects of molecular weight (M_w) and the content of branched short chains on the crystalline properties of the resultant ethylene copolymers were investigated by DSC, respectively. First, polybutadienes with M_w ranging from 20000 to 110000, low polydispersity index (PDI = 1.1) and almost the same content of vinyl (molar fraction about 7%) were synthesized by anionic polymerization. After hydrogenation, the melting point and crystallinity of the obtained model ethylene/1-butene copolymers decreased with the increase in M_w of the copolymers. Second, ethylene/1-hexene copolymers with about M_w 100000 and of 0—5.5% 1-hexene were prepared by copolymerization of ethylene and 1-hexene via metallocene catalyst Et[Ind]₂ZrCl₂. DSC results show that the melting point and crystallinity of the ethylene copolymers decrease with the increase of the content of 1-hexene.

Keywords Anionic polymerization; Hydrogenation; Metallocene catalyst; Molecular weight; Branched short chain

(Ed. : D, Z)

2007 年 SCI 光盘版收录中国科技期刊目录

ACTA CHIMICA SINICA	COMMUNICATIONS IN THEORETICAL
ACTA MECHANICA SINICA	PHYSICS
ACTA PHARMACOLOGICA SINICA	EPISODES
ACTA PHYSICA SINICA	SCIENCE IN CHINA SERIES A-MATHEMATICS
CELL RESEARCH	SCIENCE IN CHINA SERIES B-CHEMISTRY
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES-CHINESE	SCIENCE IN CHINA SERIES C-LIFE
CHINESE JOURNAL OF CHEMISTRY	SCIENCES
CHINESE MEDICAL JOURNAL	SCIENCE IN CHINA SERIES D-EARTH SCIENCES
CHINESE PHYSICS	SCIENCE IN CHINA SERIES E-TECHNOLOGICAL SCIENCES
CHINESE PHYSICS LETTERS	SCIENCE IN CHINA SERIES G-PHYS ASTRON
CHINESE SCIENCE BULLETIN	

——摘自中国科学技术信息研究所《2007 年度中国科技论文统计与分析》第 221 页