

·研究简报·

茂金属线性低密度聚乙烯的组成均匀性*

徐旭荣 徐君庭 封麟先**

陈伟

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027) (中国石化总公司石油化工科学研究院 北京 100083)

关键词 线性低密度聚乙烯, 组成均匀性, 茂金属催化剂

80年代以来, 茂金属催化剂得到迅速发展. 茂金属催化剂主要用途之一是催化乙烯和其它 α -烯烃共聚制备线性低密度聚乙烯(LLDPE). 由于茂金属催化剂有单一活性中心的特点, 所制备的聚合物具有较窄的分子量和组成分布, 因而通过调配可得所需任意分布的聚合物, 即所谓聚合物“裁剪性”^[1]. 但最近研究表明, 由茂金属也可制备在分子间具有较宽共单体分布的线性低密度聚乙烯^[2,3], 也发现通过改变聚合条件由茂金属催化剂制备的乙烯均聚物和共聚物可以有较宽的分子量分布^[4]. 本文结合升温淋洗分级(TREF)方法和DSC方法对我国自行开发的茂金属LLDPE分子间组成分布进行了表征.

1 材料

两个茂金属LLDPE样品A和B由石化总公司石油化工科学研究院提供, 其中A的密度为 $0.937\text{g}/\text{cm}^3$, M_w 为 13.69×10^4 , M_w/M_n 为2.43; B的密度为 $0.921\text{g}/\text{cm}^3$, M_w 为 11.45×10^4 , M_w/M_n 为2.30. 二者均为乙烯和己烯-1的共聚物, 通过淤浆聚合方式制备. 溶剂为甲苯, 催化剂为“负载型的取代二氯二茂锆-无机盐-给电子体三元加合物/甲基铝氧烷”, Al/Zr比为2000, 温度为 50°C , 其它聚合条件见文献[5].

2 升温淋洗分级

升温淋洗分级方法见文献[6]. 将大约2g的样品和1%的抗氧化剂溶解于250mL的二甲苯中, 在 130°C 下恒温搅拌2h, 倒入同样温度的干净的海沙, 130°C 下恒温一定时间后, 以 $1.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降至室温. 然后再逐渐升温, 并用二甲苯淋洗, 在所需温度下接收级分, 将所得聚合物溶液蒸发浓缩后, 真空干燥. 聚合物的回收率在105%左右.

3 热分析

将样品置于氮气气氛下, 加热至 150°C 熔融, 并保持10min, 然后分别在 120°C 、 115°C 、 110°C 、 105°C 、 100°C 、 95°C 、 90°C 、 85°C 和 80°C 下各放置12h. 经过处理的样品在Perkin-Elmer DSC-7上直接测定其熔融行为, 加热速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$. 作为对照, 没有处理的样品在DSC仪器上先加热至 150°C , 保持5min后快速降至室温, 然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度加热至 150°C , 记录其热行为.

* 1998-03-13 收稿, 1998-05-20 修稿; 国家自然科学基金资助课题(基金号 59703002); ** 通讯联系人

4 分级结果

升温淋洗分级(TREF)方法的原理是根据聚合物的结晶性进行分级,而共聚物的结晶性主要由共单体含量决定,共单体含量不同的分子链具有不同的结晶性,因此 TREF 曲线能反映共聚物中的组成分布^[7,8].图 1 是样品 A 和 B 的分级曲线,图 1(a)的 $W_i\%/\Delta T \sim T$ 曲线较尖锐, $W_i\%/\Delta T$ 的最大值也较大,只是在 87℃ 附近有一不太明显的拐点,表明样品 A 具有较窄的组成分布,而样品 B 的 $W_i\%/\Delta T \sim T$ 曲线则较宽,并有明显的多峰出现,其 $W_i\%/\Delta T$ 的最大值也较小,说明样品 B 的组成分布较宽,但是二者具有相近的分子量和分子量分布.

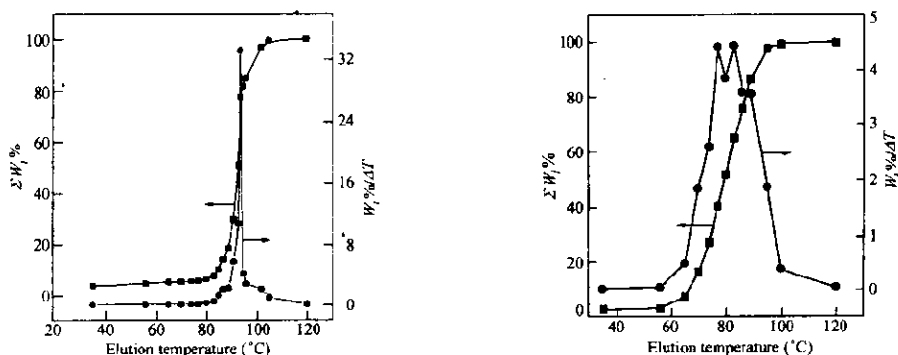


Fig. 1 TREF curves of (a) sample A and (b) sample B

5 DSC 结果

由于共单体含量决定了聚合物的结晶性,也就决定了聚合物等温结晶后的熔点,因此聚合物的熔融温度范围能从一定程度上反映聚合物中共单体的分布^[9,10].为了消除其它因素的干扰,我们将 LLDPE 样品连续在不同温度下进行等温结晶(图 2).样品 A 未等温结晶时只出现一个熔融峰,等温处理后在 126℃ 附近出现一个强的尖锐且呈对称分布的

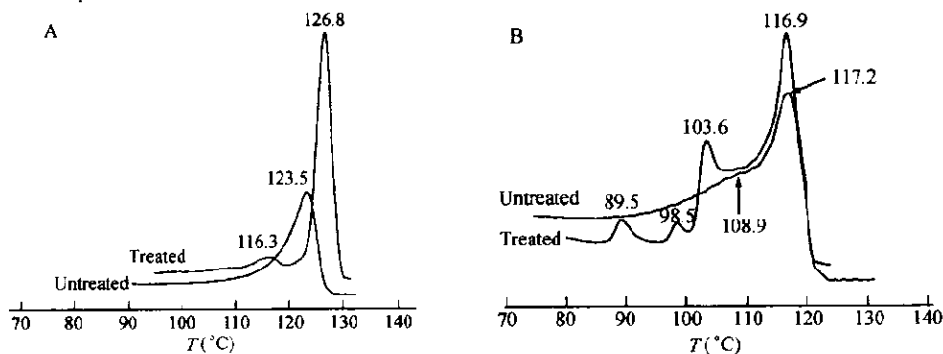


Fig. 2 DSC curves of sample A and B treated and untreated

熔融峰,此外还在 116℃ 处出现一个较弱的熔融峰,该峰可能对应于 TREF 曲线中较低温度下拐点处的成份.从总体上看,样品 A 的组成分布还是较均匀的,这与 TREF 的结果是

一致的. 未经处理的样品 B 的熔程较宽, 在 117℃ 处出现峰值, 并在 109℃ 附近观察到拐点. 在不同温度下处理后, 分别在 89.5℃、98.5℃、103.6℃ 和 116.9℃ 出现四个大小不一的熔融峰, 说明该样品的组成分布非常宽.

从上述结果可看出, 用 TREF 和 DSC 可以评价 LLDPE 的组成均匀性, 二者得到的结果可以相互印证. 另外, 也可以看出茂金属催化剂制备的 LLDPE 的组成分布可以非常窄, 也可以较宽. 由于茂金属本质上是单一活性中心的, 能够制备组成分布较均一的 LLDPE, 但通过改变聚合条件可以使 LLDPE 的组成分布变宽. 而对于具有多种活性中心的传统 Ziegler-Natta 催化剂来说^[11], 所制备的聚合物无论如何都具有较宽的组成分布, 控制聚合条件也不能使之变窄, 这正是茂金属催化剂优于传统 Ziegler-Natta 催化剂之处.

REFERENCES

- 1 Wang Qi(王齐), Feng Linxian(封麟先). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1994, 1:34~39
- 2 Hsieh E T, Tso C C, Byers J D, et al. *J Macromol Sci Phys*, 1997, B36(5):615~628
- 3 Starck P. *Polymer International*, 1996, 40:111~122
- 4 Wang Qi(王齐). Doctor Degree Thesis of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文), 1997
- 5 Chen Wei(陈伟), Deng Yi(邓毅). Preprint of 97' National Polymer Conference, Hefei(97' 全国高分子学术论文报告会预印集, 合肥), 1997
- 6 Xu J T, Feng L X, Yang S L, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:7655~7660
- 7 Wild L, Ryle T, Knoblock D, et al. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1982, 20:441~455
- 8 Wild L. *Adv Polym Sci*, 1991, 98:1~47
- 9 Fu Q, Chiu F C, McCreight K W, et al. *J Macromol Sci Phys*, 1997, B36(1):41~60
- 10 Addison E, Ribeiro M, Deffieux A, et al. *Polymer*, 1992, 33:4337~4342
- 11 Dusseault J J A, Hsu C C. *J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys* 1993, C33(2):103~145

COMPOSITION HOMOGENEITY OF METALLOCENE-BASED LLDPE

XU Xurong, XU Junting, FENG Linxian

(Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

CHEN Wei

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083)

Abstract The composition homogeneity of two metallocene-based LLDPE samples was evaluated by means of temperature rising elution fractionation technique and DSC. It is found that the $W_i\% / \Delta T \sim T$ curve is narrow and sharp for one of the sample and one strong peak as well as a very weak melting peak are observed in the DSC curve of isothermally treated this sample, indicating a narrow compositional distribution. In contrast, multiple peaks appear in the $W_i\% / \Delta T \sim T$ curve of the other sample, and four melting peaks are detectable after crystallized isothermally at different temperatures stepwise. This shows that this sample has a broad composition distribution.

Key words Linear low density polyethylene, Composition homogeneity, Metallocene catalyst