

可控制超高分子量聚乙烯工程塑料的制备

王海华 李洁球 卢泽俭 张启兴

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要 采用新型高活性钛系催化剂, 调节催化剂中锌化合物含量和相关的聚合方法, 可有效地按需要控制超高分子量聚乙烯 (UMWPE) 的分子量和制得颗粒形态良好的产物. 催化剂组份中 $ZnCl_2$ 钛化物 (摩尔比) = 0.1~10 之间选择, UMWPE 的分子量 M_w 可在 $60 \times 10^4 \sim 610 \times 10^4$ 范围调控; 并保持 350~810 kg (PE) / g (Ti) 的高活性. 制得了 20~200 目颗粒 $\geq 98\%$ 重量的良好产品. 对制得 UMWPE 产品的 DSC X-射线衍射测定表明具有良好的结晶性, 结晶度为 68%~72.4%, 熔点为 134~138 $^{\circ}C$; 缺口冲击强度为 176.4~192.1 kJ/m 2 .

关键词 超高分子量聚乙烯, 高活性催化剂, $ZnCl_2$, 乙烯聚合, 工程塑料, $TiCl_4$

分类号 O 631.2

超高分子量聚乙烯是原料最大量, 用途广泛, 最价廉的优异工程塑料. 其制得产品性能主要由聚合物的分子量大小所决定. 采用齐格勒-纳塔催化剂由一种钛的卤化物负载于镁化合物载体上和烷基铝组成的催化剂体系, 不用氢调催化乙烯聚合可用于制超高分子量聚乙烯^[1]; 由于只能通过聚合工艺控制其分子量, 调节效果不好, 分子量不容易按需要控制. 此外, 制得聚乙烯具有良好颗粒度分布, 利于产品加工应用, 亦是重要课题. 本文研究一种新型高活性钛系催化剂, 采用调节催化剂组份中氯化锌含量和相应的 UMWPE 制备方法, 可有效地按需要控制 UMWPE 的分子量和制得颗粒形态良好产物. 用 DSC X-射线衍射对聚合产物的结构、热熔性能、结晶度进行了表征和分析, 测定了产品抗冲击性能. 用 SEM 观察了催化剂和聚合产物的形态.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

$TiCl_4$, 无水 $ZnCl_2$, $SiCl_4$, 正丁醚均为 CP; 己烷、庚烷、无水乙醇 (C_2H_5OH) 均为 CP, 经 0.5 nm 分子筛脱水干燥处理; 无水 $MgCl_2$ 、三异丁基铝 [$Al(i-Bu)_3$]、三乙基铝 ($AlEt_3$) 均为工业品, 含量 $> 99\%$.

乙烯, 北京前进化工厂聚合级, 纯度 99.5%, 用钢瓶灌装; 使用前经锰分子筛脱 O_2 和 0.5 nm 分子筛脱水处理.

1.2 催化剂制备

将计量的 TiCl_4 , MgCl_2 , ZnCl_2 , SiCl_4 等组分在 N_2 气保护下放入干燥的研磨罐中密封研磨 30~35 h, 得基体催化剂. 反应瓶在 120°C 以上抽真空烘干 1 h, 经高纯 N_2 反复置换 3 次除去空气后, 冷却. 在 N_2 气保护下加入一定量的庚烷, 搅拌下加入基体催化剂、 AlEt_3 醇、 TiCl_4 等, 加热反应 8 h, 过滤, 并用己烷洗涤 5 次, 制得高活性催化剂.

1.3 乙烯聚合反应

1.3.1 常压乙烯聚合 250 mL 反应瓶经抽真空 120°C 烘干 1 h, 高纯 N_2 置换 3 次后, 加入一定量的庚烷, $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, 催化剂悬浮液, 搅拌均匀分散 5 min, 抽去 N_2 , 通乙烯升温至确定温度下进行聚合反应. 总压力为 107 kPa, 反应 1~2 h; 同时用计量瓶测定不同时间乙烯的反应量, 计算聚合速率, 求出动力学曲线. 产物称重计算催化效率.

1.3.2 加压乙烯聚合反应 聚合反应在 2 L 不锈钢压力釜中进行. 采用釜体外电加热, 内导管水冷却, 搅拌速度 500 r/min. 试验操作同 1.3.1. 反应总压力为 0.588 MPa, 反应 2 h.

1.4 UMWPE 分子量测定^[2]

用十氢萘为溶剂 (内加 0.5% 抗氧化剂 264), 在 135°C 硅油恒温浴中溶解 UMWPE 试样, 以乌氏粘度计测定溶液粘度. 依下计算 UMWPE 分子量

$$Z_{\text{sp}/c} = [Z] + 0.07[Z]^2$$

$$[Z] = 6.77 \times 10^{-4} M_w^{0.67}$$

1.5 分析测试

产物颗粒形态及重量分布采用测定堆密度及 SEM 观测. 用 10~200 目标准筛筛分出各级分, 然后分别称重, 得各级分的重量百分数表示颗粒的重量分布, 堆密度测定以 100 mL 标准容器按标准方法准确盛聚合粉料, 按其总重量求出每毫升物料重量.

热谱分析用 Perkin Elmer DSC-2 型差热扫描量热仪, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 用 D/max-3 型 X 射线衍射仪 (日本) 测定产物的 WAXD. 催化剂和产品颗粒形态用 Hitachi-520 扫描电镜观察形态, 试样经真空喷涂金膜制成.

2 结果和讨论

2.1 催化剂组份对乙烯聚合的影响

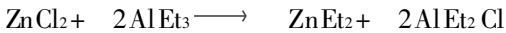
2.1.1 钛含量对催化剂性能的影响 表 1 结果表明, 催化剂中钛含量增加, 催化效率略有降低, 产品堆密度下降; 随着钛含量升高, 产物的颗粒小于 200 目的微粒增加. 钛含量 4.0%~6.0% 时, 获得 20~200 目颗粒 $\geq 98\%$ 的良好产品. 依据配位化学原理, 钛和镁或锌的原子半径相近, 它们的氯化物易生成共晶体, 通过氯桥生成 Ti-Cl-Mg 或 Ti-Cl-Zn 桥键^[3], 可保证催化剂获得良好的物理化学改性, 使其具有高活性. 制得的产物颗粒度有类似催化剂颗粒形态的复现性和较高的堆密度. 当催化剂中钛含量较高时, 有一部分吸附或包埋在催化剂中, 未得到良好的物理化学改性, 使催化剂活性下降, 产物的粉尘微粒增加. 堆密度变小.

表 1 催化剂中 [Ti] 对乙烯聚合的影响

w (Ti) / %	催化效率 / kg (PE) ° g ⁻¹ (Ti)	堆密度 / kg° L ⁻¹	聚合物颗粒重量分布 %	
			20~ 200目	< 200目
4.0	21.0	0.35	99.1	0.9
6.0	19.2	0.34	98.0	2.0
10.0	15.1	0.30	97.5	2.5
13.9	12.4	0.28	95.1	4.9

聚合条件: [Al] / [Ti] = 150, Cat [Ti] = 5 × 10⁻³ mmol/L (汽油),
T = 75°C t = 2 h, P_总 = 107 k Pa

2.1.2 催化剂中 ZnCl₂ 钛化物摩尔比对 UMWPE 的分子量影响 从表 2 可知, [Zn] / [Ti] 增加, 催化效率降低. 高活性催化剂中含 MgCl₂, ZnCl₂ 复合载体, 由于 Mg, Zn 离子半径以及它们的氯化物晶型相近, 经研磨反应易形成混晶; 在聚合反应前经烷基铝反应活化时, 无机锌同时转化为烷基锌化合物是活泼的链转移剂:



这样, 不仅使催化剂进一步疏松化, 保持了催化剂的高活性, 而烷基锌化合物又能更有效地调节 UMWPE 分子量^[4].

2.2 可调节分子量 UMWPE 的制备方法

研究表明^[5], 淤浆聚合工艺制备 UMWPE 的主要条件是: 溶剂可用经净化处理的 120# 汽油或 C₆~ C₈ 烷烃; 助催化剂 (AlR₃) 浓度为 0.3~ 3.0 mmol/L 溶剂; 催化剂 (Ti) 浓度为 1~ 12.5 × 10⁻³ mmol/L 溶剂; 反应温度为 60~ 85°C, 压力为 0.4~ 2.0 MPa.

2.3 新型催化剂乙烯聚合反应动力学和产物颗粒形态

图 1 表明, 新型催化剂乙烯淤浆聚合具有平稳的聚合动力学曲线. 由于催化剂组分的合适调配和创新的制备技术, 不仅使催化剂颗粒形态较均一, 而且钛化物进入催化剂内部, 使催化剂活性中心分布较均一, 并具有适当的 Ti⁺ 和 Ti³⁺ 比例, 这样降低了催化剂的初活性, 具有平稳的乙烯聚合反应速率^[6].

采用新型催化剂可制得颗粒形态良好产品, 见表 3. 表 3 中制得产物颗粒分布集中, 20~ 200 目颗粒 ≥ 98%, 无粗颗粒和极少粉尘微粒. 而采用研磨法制备 UMWPE 则有大于 10 目的 6% 粗颗粒和 5% 粉尘微粒. 这是由于共研磨法催化剂具有不均一的粗大和微小粒子, 催化剂活性中心主要分布载体表面, 反应初期活性高, 造成局部过热粘结, 影响产品的颗粒形态. 而新型催化剂较均一的颗粒形态, 平稳的乙烯聚合反应速率, 保证可制得颗粒形态良好产品.

表 2 [ZnCl₂] / [Ti] 对 UMWPE 分子量的影响

[ZnCl ₂] / [Ti]	催化效率 / kg (PE) g ⁻¹ (Ti)	M _w × 10 ⁻⁴
0.1	810	610
1.0	750	400
2.0	780	380
4.0	640	300
6.0	410	210
8.0	360	120
10.0	350	60

聚合条件: T = 70~ 75°C, t = 2 h,
P_总 = 0.588 MPa, [Al] / [Ti] = 150,
Cat [Ti] = 2 × 10⁻³~ 5 × 10⁻³ mmol/L (汽油)

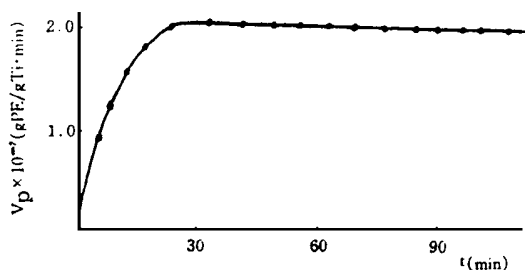


图 1 乙烯聚合反应动力学曲线

表 3 不同催化剂对聚合物
颗粒重量分布 (%) 的影响

催化剂	催化效率	10~ 20目	20~ 200目	< 200目
研磨法	21.0	4.0	85.0	5.0
本方法 1	24.0	0	99.0	1.0
本方法 2	22.4	0	98.0	2.0

聚合条件: 同表 1, 催化效率单位为 $\text{kg}(\text{PE}) \cdot \text{g}^{-1}(\text{Ti})$

2.4 UMW PE的结构和性能表征

2.4.1 热谱分析 UMW PE热谱分析见图 2, 不同分子量的 UMW PE的 DSC曲线十分相似, 特征是熔融范围窄、峰高而尖, 均属高结晶度、高密度聚乙烯. 从表 4可知, 它们的熔点为 $134 \sim 138^\circ\text{C}$, 结晶度为 $68\% \sim 72.4\%$; 具有随着 UMW PE分子量增加, 熔点升高, 而结晶度变化不大的规律. 我们认为 UMW PE的分子量增大, 分子之间的作用增大, 使其熔点升高. 而 UMW PE的结晶度和聚合反应过程分子链的生成及结晶生成条件密切相关. UMW PE分子量很大, 分子之间缠结作用不利于聚合过程生成很高的结晶度, 使其结晶度小于普通分子量聚乙烯 (PE).

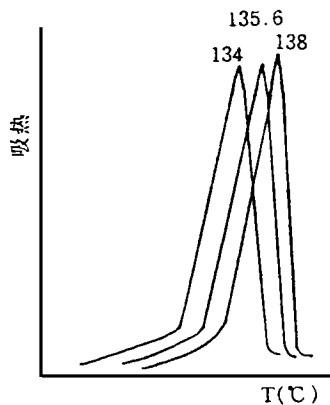


图 2 各种 UMWPE的 DSC曲线

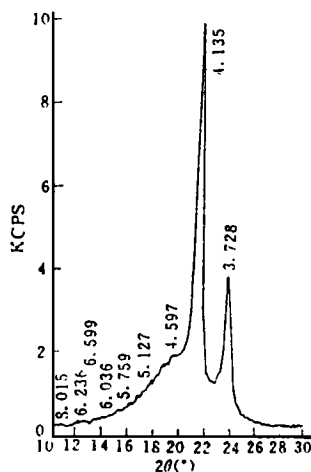


图 3 UMWPE的 X射线衍射图

2.4.2 X射线衍射分析 图 3为 UMWPE的 X射线衍射谱图, 在 $2\theta = 21.4^\circ$ 和 23.6° 处各有一个衍射峰, 属聚乙烯晶面衍射. 依据 X射线衍射法测定结晶的原理, 将衍射谱图上的衍射峰分解为结晶和非结晶部分, 依据结晶峰面积之比计算结晶度 (i_c), 计算公式为:

$$\chi_c = (I_{110} + 1.46I_{200}) / (0.75I_a + I_{110} + 1.46I_{200}) \times 100\%$$

式中, I_a 为非晶峰, I_{110} 和 I_{200} 分别为晶面 110 和 200 衍射峰的面积^[7]. 用 WAXD 测定 UMW PE的结晶度为 71.5% , 同 DSC测定结果为 72.4% 相一致.

2.4.3 物理机械性能 表 5为各种 UMWPE的密度、缺口冲击强度、砂浆摩擦数值和普通聚乙烯的相应物理性能比较, 表明其密度低于普通分子量聚乙烯; 其缺口冲击强度为 176.4

~ 194.2 kJ/m², 砂浆摩耗为 5.0% ~ 8.1% . 远优于普通分子量聚乙烯, 是抗冲击性能和耐磨耗性能极佳的优异工程塑料.

表 4 各种 UMWPE 的 T_m 和结晶度

$M_w \times 10^{-4}$	10	60	120	210	300	400
$T_m / ^\circ\text{C}$	132	134	135.6	137	137.5	138
结晶度 (%)	76.8	72.4	70.6	69.5	69.4	68.0

表 5 不同分子量 UMWPE 的物理机械性能

$M_w \times 10^{-4}$	10	60	120	210	400
密度 (g/cm ³)	0.958	0.950	0.948	0.947	0.946
缺口冲击强度 (kJ/m ²)	54.9	176.4	192.1	185.2	182.5
砂浆摩耗 (%)	29.7	8.2	5.5	5.1	5.0

2.5 催化剂和 UMWPE 的颗粒形态分析

图 4 为用扫描电镜观察新型催化剂和制得的 UMWPE 颗粒图, 图 4 (a) 表明新型催化剂颗粒直径以 10~ 50 μm 为主, 小于 10 μm 和大于 50 μm 的粒子很少. 图 4 (b) 为催化剂放大 3333 倍的 SEM 图, 表明催化剂颗粒存在着各种孔隙疏松结构, 使催化剂具有较大的表面, 能生成更多、分布更均一的催化剂活性中心; 有利于催化乙烯平稳的聚合反应, 生成良好颗粒形态产品.

图 4 (c) 显示 UMWPE 的颗粒较均一, 大部分粒子直径为 100~ 500 μm , 微粒很少. 图 4 (d) 为放大 1346 倍的 UMWPE 颗粒, 观察到粒子由更小粒子聚集而成, 结合紧密, 空隙少, 堆密度也较高.



图 4 高活性催化剂 (a, b) 和 UMWPE (c, d) 的扫描电镜图

参 考 文 献

- 1 林尚安等. 高等学校化学学报, 1980, 1, 97
- 2 化工部部颁标准. 超高分子量聚乙烯分子量测定方法, 1978
- 3 林尚安等. 配位聚合. 上海科学技术出版社. 1988, 28~ 30
- 4 王海华等. 石油化工, 1984, 5, 323
- 5 王海华等. CN93103156. 7, 1993
- 6 王海华等. CN92111570. 9, 1992
- 7 莫志深. 合成纤维, 1981, 3, 52

Study on Prepare of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene with Molecular Weight of PE Controllable as Engineering Plastic

Wang Haihua^{*} *Li Jieqiu* *Lu Zejian* *Zhang Qixing*

Abstract The prepare of UMW PE with molecular weight of PE controllable has been studied in the presence of $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{ZnCl}_2/\text{SiCl}_4/\text{alcohol}/\text{AlR}_3$ highly active catalyst which was prepared by comolling-reaction procedure. When mole ratio of ZnCl_2/Ti equaled 0.1 to 10, highly active catalyst gave a catalytic efficiency of 350~ 810kg (PE) / g (Ti), resulting of UMW PE with molecular weight M_w ranging from 60 to 610 $\times 10^4$ as well as weight distribution of PE $\geq 98\%$ from 20 to 200 mesh. The products of UMW PE were characterized by DSC and X-ray pattern to be high density PE with crystallinity of 68% to 72.4% and T_m 134 to 138 $^\circ\text{C}$. The UMW PE specimens with various molecular weights exhibited very high impact strength with 176.4~ 192.1 kJ/m².

Keywords ultrahigh molecular weight polyethylene, highly active catalyst, ZnCl_2 , polymerization of ethylene, engineering plastics, TiCl_4

^{*} Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275