

低缠结超高相对分子质量聚乙烯的制备及表征

花紫阳^{1,2,3}, 郭建双^{1,2,3}, 李建龙^{1,2,3}, 赖春波^{1,2,3}, 李雪坤^{1,2,3}, 王原^{1,2,3*}

(1. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062; 2. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062; 3. 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062)

摘要: 为解决传统 Ziegler-Natta 催化剂 (简称 Z-N 催化剂) 制备的超高相对分子质量聚乙烯 (UHMWPE) 缠结程度较高、加工困难等问题, 以 $MgCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、异辛醇、正硅酸四乙酯 (或邻苯二甲酸二己酯) 为主要原料, 采用化学反应法制备了氯化镁负载型 Z-N 催化剂 cat1 (或 cat2)。分别以 cat1、cat2 为主催化剂、三乙基铝为助催化剂, 采用淤浆聚合工艺制备了低缠结 UHMWPE, 测定了 cat1、cat2 的粒径分布和金属元素质量分数, 考察了聚合温度、时间对催化剂催化活性和 UHMWPE 的黏均相对分子质量 (M_v) 的影响, 并使用流变分析法和 DSC 热力学退火法对 UHMWPE 的缠结程度进行了表征。结果表明, 制备的 cat1、cat2 与设计相符, 在聚合反应温度分别为 65 和 70 °C、反应 5 h 时, cat1、cat2 催化活性分别达到 27700、37700 g PE/g cat, 制备的 UHMWPE 的 M_v 分别为 6.01×10^6 、 5.03×10^6 , 起始储能模量分别为 0.21、0.13 MPa, 缠结程度低于商品化 UHMWPE。

关键词: 氯化镁负载型 Z-N 催化剂; 低缠结; 超高相对分子质量聚乙烯; 淤浆聚合工艺; 缠结度; 功能材料
中图分类号: TQ325.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 06-1262-08

Preparation and characterization of polyethylene with low entanglement and ultra-high relative molecular mass

HUA Ziyang^{1,2,3}, GUO Jianshuang^{1,2,3}, LI Jianlong^{1,2,3}, LAI Chunbo^{1,2,3},
LI Xuekun^{1,2,3}, WANG Yuan^{1,2,3*}

(1. State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai 200062, China; 2. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China; 3. Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China)

Abstract: In order to solve the problems of high entanglement and difficult processing of ultra-high relative molecular mass polyethylene (UHMWPE) prepared at the catalysis of traditional Ziegler Natta catalyst (Z-N catalyst), low entanglement UHMWPE was synthesized from slurry polymerization using magnesium dichloride supported Z-N catalyst cat1 (or cat2), which was prepared from chemical reaction of $MgCl_2$, $TiCl_4$, isooctanol, tetraethyl orthosilicate (or dihexyl phthalate), as main catalysts and triethylaluminum as co catalyst. The particle size distribution and metal element mass fraction of cat1 and cat2 were analyzed. And the influence of polymerization temperature and time on the catalytic activity of cat1 and cat2 as well as the viscosity-average relative molecular mass (M_v) of UHMWPE were investigated, with the entanglement degree of UHMWPE characterized by rheological analysis and DSC thermodynamic annealing. The results showed that the cat1 and cat2 obtained were consistent with the design. Under the polymerization reaction temperature of 65 and 70 °C, and reaction time of 5 h, the catalytic activity of cat1 and cat2 reached 27700 and 37700 g PE/g cat, respectively. The M_v of prepared UHMWPE was 6.01×10^6 and 5.03×10^6 , and the initial storage modulus was 0.21 and 0.13 MPa, respectively. The entanglement degree was lower than that of commercial UHMWPE.

Key words: magnesium dichloride supported Z-N catalysts; low entanglement; ultra-high relative molecular mass polyethylene; slurry polymerization process; entanglement degree; functional materials

收稿日期: 2023-07-02; 定用日期: 2023-09-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230540

基金项目: 广西科技重大专项 (桂科 AA23062020)

作者简介: 花紫阳 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 13207192@qq.com. 联系人: 王原 (1986—), 男, 高级工程师, E-mail: wangrecoba@163.com.

超高相对分子质量(简称分子量)聚乙烯(UHMWPE)是一种黏均分子量(M_v)高于150万的线型聚乙烯。相比于通用聚烯烃材料, UHMWPE制品在抗冲击性、耐磨性、抗低温性、化学惰性和生物相容性等方面具有明显的优势, 被广泛应用于国防、医疗、海洋工程和管道运输等领域^[1-6]。

催化剂与聚合工艺是决定聚合物微观链结构和宏观材料性能的关键。目前, 用于制备 UHMWPE 的催化剂有 Ziegler-Natta (Z-N) 催化剂、茂/非茂金属催化剂^[7-11]。Z-N 催化剂具有制备成本低廉、杂质耐受性好以及催化活性高等优点^[12-14], 被广泛应用于 UHMWPE 的工业生产。但因为 Z-N 催化剂具有多活性中心的特点, 催化乙烯聚合机理难以被研究透彻, 一般认为, 催化过程经历了 $TiCl_4$ 与烷基铝结合形成活性中心、乙烯配位插入形成链增长、活性聚合物链转移 3 个步骤^[15]。Z-N 催化剂的活性中心在载体表面呈随机紧密分散, 活性分子链容易发生近邻缠绕, 导致缠结程度高、加工困难等问题^[16]。OSICHOW 等^[17]采用基于 *N*-三苯基亚胺基镍(II)的亲水性单活性中心, 在催化剂高度分散的水相中直接合成了以单链折叠晶体形式存在的 UHMWPE, 具有明显的低缠结特征, 但因聚合温度低(5 °C)导致催化活性低, 工业化应用受限。RONCA 等^[18]在极低的聚合温度(0 °C)下采用均相极稀浓度(8 $\mu\text{mol/L}$)的非茂催化剂——FI 催化剂制备了低缠结 UHMWPE, 但存在聚合物黏釜、生产效率低、成本较高等问题, 通过改进^[19], 又将 FI 催化剂和助催化剂负载到不同载体 [TiO_2 、 ZrO_2 、羟基磷灰石、碳纳米管(CNT)]上, 制备了负载型 FI 催化剂, 在室温下成功制备了低缠结 UHMWPE, 但催化活性低, 不利于工业化应用。还有研究者^[20-22]将笼型聚倍半硅氧烷(POSS)引入到硅胶/ $MgCl_2$ 复合载体上负载 Z-N 催化剂, 制得 $SiO_2/MgCl_2/POSS/TiCl_4$ 非均相催化剂, 通过增大活性位点间距抑制分子链间的形成, 可以制备出低缠结 UHMWPE, 但合成工艺较复杂。DAI 等^[23]将 N_2 微气泡引入到 Z-N 催化体系中, 通过微气泡与催化剂颗粒频繁地接触-脱离来减缓乙烯插入速率, 降低链增长速率, 从而为链结晶赢得时间, 制备了低缠结 UHMWPE, 但需要对反应釜进行改装且降低缠结度有限。

淤浆聚合反应条件温和、聚合活性较高、产品性能好, 具有较大的经济综合优势, 是 UHMWPE 工业化的主要生产方式。淤浆聚合是将乙烯与烷烃类溶剂混合, 并加入负载型催化剂引发乙烯聚合, 生成的聚合物悬浮于溶剂中, 整个体系呈淤浆状。通常, 淤浆聚合在较高温度(60~100 °C)下进行, 聚合初期聚乙烯分子链增长速率高于链结晶速率,

导致活性聚合物链来不及结晶, 互相缠绕, 加剧链缠结的形成^[24]。目前, 以单一载体 Z-N 催化剂为原料, 从催化聚合动力学过程和乙烯淤浆聚合工艺角度研究和解决初生态 UHMWPE 链缠结问题鲜有报道。

本文拟通过 $MgCl_2$ 负载型 Z-N 催化剂, 优化淤浆聚合工艺参数, 调控催化剂动力学形态, 降低聚合初始活性以抑制链缠结, 以期在工业生产条件下制备低缠结 UHMWPE。进一步借助旋转流变仪和 DSC 热力学退火分析方法, 探讨不同淤浆聚合温度对缠结度的影响, 希望对高性能 UHMWPE 材料设计与开发具有研究意义和工业参考价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$MgCl_2$ (AR)、 $TiCl_4$ (AR)、异辛醇 (AR)、三乙基铝 (AR)、4A 分子筛、正硅酸四乙酯 (AR)、邻苯二甲酸二己酯 (质量分数 97%)、次磷酸钠 (AR), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 十氢萘 (AR)、无水乙醇 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; 乙烯 (质量分数 99.9%), 上海春雨特种气体有限公司; 正庚烷 (AR)、正己烷 (AR), 江苏强盛功能化学品股份有限公司; 商业 Z-N 催化剂、商业 UHMWPE ($M_v=400$ 万), 上海化工研究院有限公司。

Mastersizer 2000 型激光粒度仪, 上海思百吉仪器系统有限公司; Agilent 5110 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 安捷伦科技有限公司; GN020 型乌氏黏度计, 上海实验仪器厂有限公司; Universal V2.3C 型差示扫描量热仪 (DSC), 沃特世中国有限公司; MCR302 型旋转流变仪, 安东帕(上海)商贸有限公司。

1.2 催化剂的制备

采用化学反应法^[25]制备 $MgCl_2$ 负载型 Z-N 催化剂 cat1 和 cat2。

首先, 将 2.38 g (0.025 mol) $MgCl_2$ 与 11.40 g (0.0875 mol) 异辛醇 [$n(MgCl_2) : n(\text{异辛醇})=1.0 : 3.5$] 加入 1#反应釜内, 在 30 mL 正己烷中加热至 120 °C 完全溶解, 形成 $MgCl_2$ 醇合物, 加入 31.20 g (0.1500 mmol) 正硅酸四乙酯 [$n(MgCl_2) : n(\text{正硅酸四乙酯})=1 : 6$]。最后, 将 30 mL 正己烷和 47.5 g $TiCl_4$ [$n(TiCl_4) : n(MgCl_2)=10 : 1$] 加入 2#反应釜中, 并冷却至 -20 °C。最后, 将 1#釜的 $MgCl_2$ 醇合物混合液缓慢滴加至 2#反应釜中, 滴加完毕, 以 0.5 °C/min 升温至 100 °C, 保持该温度搅拌反应 1 h。 N_2 氛围下过滤, 用正己烷洗涤滤饼, 干燥后得到 $MgCl_2$ 负载型 Z-N 催化剂 (cat1)。

将上述反应过程中的正硅酸四乙酯更换为相同

物质的量的邻苯二甲酸二己酯，其他条件不变，制备得到 cat2。

1.3 UHMWPE 的制备

在 2 L 高压反应釜中进行乙烯聚合反应，装置如图 1 所示。

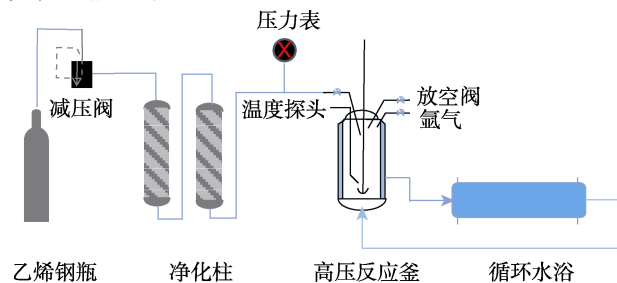


图 1 乙烯聚合反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ethylene polymerization unit

在反应开始前，将反应釜真空干燥 2 h 以上，期间进行 N_2 置换 3 次，以充分除去釜内的水分和 O_2 等微量杂质。随后，调节控温水浴至实验需要的聚合温度，依次加入预先干燥的 1.2 L 正庚烷和 0.294 g (3 mmol) 助催化剂三乙基铝，搅拌处理 5~10 min，以深度去除釜内杂质。然后加入 10 mg 催化剂 (cat1 或 cat2)，打开乙烯钢瓶减压阀至预设压力，乙烯聚合反应开始，反应时间为 2~5 h，聚合反应结束后关闭乙烯钢瓶减压阀，缓慢释放反应釜中的乙烯气至放空管线，打开反应釜收集产物，得到白色固体聚乙烯，于 50 °C 的真空烘箱中干燥 12 h 以上，直至恒重，得到的 UHMWPE 样品进行分析表征。

通过聚合反应，评价 cat1、cat2 催化乙烯聚合反应的活性。考察聚合温度 (反应时间 3 h) 以及反应时间 (cat1、cat2 聚合温度分别为 65、70 °C) 对催化活性、UHMWPE 的 M_v 的影响。

对比商业 Z-N 催化剂与本文 $MgCl_2$ 负载型 Z-N 催化剂催化乙烯聚合的动力学曲线，进一步采用流变分析法和热力学退火法测定制备的 UHMWPE 缠结程度，考察聚合工艺对于链缠结程度的影响。

1.4 测试与表征

1.4.1 UHMWPE 的 M_v 测定

称取约 6 mg 的 UHMWPE 样品与约 20 mg 的抗氧化剂 (次磷酸钠)，将其倒入 25 mL 容量瓶中，加入适量十氢萘，放置于 150 °C 恒温油浴至 UHMWPE 全部溶解，随后降温至 135 °C，用十氢萘定容，计算配制的聚乙烯溶液的质量浓度 (ρ , 10^{-2} mg/ μ L)。配制只加相同量十氢萘的空白溶液，使用乌氏黏度计分别测定聚乙烯溶液和空白溶液在 135 °C 时的平均流出时间，分别为 t (min) 和 t_0 (min)。根据公式 (1) 计算 UHMWPE 的 M_v 。

$$M_v^{0.67} = 2^{1/2} [t_0/t - \ln(t/t_0)]^{1/2} / (6.67\rho) \times 10^4 \quad (1)$$

1.4.2 UHMWPE 链缠结程度测定

分别用流变分析法和热力学退火法测定 UHMWPE 链缠结程度^[26]。

流变分析法是采用旋转流变仪进行测试，通过保持恒定的扫描频率 (0.5 Hz)、温度 (160 °C) 和应力对 UHMWPE 进行动态时间扫描，测定 UHMWPE 的链缠结程度；热力学退火法是采用差示扫描量热仪 (DSC) 进行测试，通过分析聚乙烯的熔融结晶行为，来定性分析 UHMWPE 是否呈解缠结状态。测试主要分为熔点温度以下退火、冷却结晶、升温等阶段。

1.4.3 催化剂活性的计算

反应所得聚合物 (PE) 质量为 m (g)，催化剂质量为 m_1 (g)。催化剂活性 (单位为 g PE/g cat) 为 m 与 m_1 的比值。

1.4.4 催化剂粒度、元素质量分数测定

采用激光粒度仪测试 cat1 和 cat2 的粒径大小及其分布。使用 ICP-OES，将负载型催化剂用化学试剂 (稀硫酸及 H_2O_2) 溶解后，与标准溶液对比测定 cat1 和 cat2 的金属元素质量分数。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 粒径分析

图 2 为 cat1 和 cat2 的粒径分布曲线。表 1 是 cat1 和 cat2 的粒径数据汇总。

表 1 cat1 和 cat2 的粒径数据
Table 1 Particle size data of cat1 and cat2

催化剂	D_{10}/μ m	D_{50}/μ m	D_{90}/μ m	PDI	$D(4,3)/\mu$ m
cat1	2.33	3.60	5.64	0.92	3.83
cat2	4.13	5.86	8.38	0.73	6.10

注： D_{50} 为催化剂的平均粒径； D_{90} 为催化剂颗粒累计粒度分布数达到 90% 时所对应的粒径； D_{10} 为催化剂颗粒累计粒度分布数达到 10% 时所对应的粒径；粒径分布 (PDI) = $(D_{90} - D_{10}) / D_{50}$ ； $D(4,3)$ 为催化剂颗粒按从大到小排序后，累积体积达到总体积 43% 时对应的粒径。

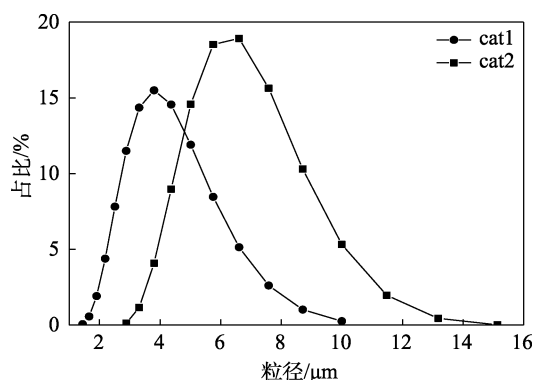


图 2 cat1 与 cat2 粒径分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution curves of cat1 and cat2

从表1与图2可以看出, cat1与cat2的 D_{50} 分别为3.60、5.86 μm 。同时cat1与cat2粒径分布宽度(PDI)分别为0.92、0.73, 粒径分布宽度较窄。

2.1.2 金属元素质量分数分析

表2为催化剂的金属元素质量分数测试结果。

表2 cat1和cat2中金属元素质量分数

催化剂	元素质量分数/%	
	Ti	Mg
cat1	4.30	17.39
cat2	4.37	18.08

由表2可见, cat1中, Ti的质量分数为4.30%, Mg的质量分数为17.39%, 经计算, $n(\text{Ti}) : n(\text{Mg}) = 1 : 8$ 。同样, 经计算cat2中, $n(\text{Ti}) : n(\text{Mg}) = 1 : 8.1$ 。

2.2 催化乙烯聚合反应条件的考察

2.2.1 聚合温度对催化活性的影响

表3是cat1、cat2在不同聚合温度的乙烯聚合结果。

表3 不同聚合温度cat1、cat2催化乙烯聚合结果

Table 3 Ethylene polymerization results of cat1 and cat2 at different polymerization temperatures

序号	催化剂	聚合温度/ $^{\circ}\text{C}$	乙烯压力/ MPa	产量/ g	催化活性/ (g PE/g cat)	$M_v/10^6$
1	cat1	60	0.40	125	12500	5.52
2	cat1	65	0.40	165	16500	4.88
3	cat1	70	0.40	296	29600	4.12
4	cat1	75	0.40	368	36800	2.72
5	cat2	65	0.45	145	14500	4.77
6	cat2	70	0.45	190	19000	4.75
7	cat2	75	0.45	230	23000	4.33
8	cat2	80	0.45	324	32400	2.97

注: 反应条件为1.2 L正庚烷, 催化剂10 mg, 反应时间3 h, 助催化剂三乙基铝3 mmol。

从表3可见, 随着温度的升高, 催化剂的催化活性逐渐升高。cat1在60 $^{\circ}\text{C}$ 催化活性为12500 g PE/g cat(序号1), 升温至65~75 $^{\circ}\text{C}$ 时, 催化活性提高至16500~36800 g PE/g cat(序号2~4)。其原因可能是聚合温度升高加快了活性中心物种的生成, 有助于乙烯单体配位插入。由cat1制备的UHMWPE的 M_v , 从60 $^{\circ}\text{C}$ 时的 5.52×10^6 (序号1)降低至75 $^{\circ}\text{C}$ 时的 2.72×10^6 (序号4), UHMWPE的 M_v 随着聚合温度升高而降低, 表明温度升高加快了乙烯聚合过程中的链转移速度, UHMWPE的 M_v 随之下降。类似地, cat2在65~80 $^{\circ}\text{C}$ 催化活性随温度上升而提高, 65 $^{\circ}\text{C}$ 时催化活性为14500 g PE/g cat(序号5), 80 $^{\circ}\text{C}$ 时催化活性提高至32400 g PE/g cat(序号8)。cat2催化所得UHMWPE的 M_v 随着聚合温度升高而降低, 从65 $^{\circ}\text{C}$ 时的 4.77×10^6 (序号5)降低至80 $^{\circ}\text{C}$

时的 2.97×10^6 (序号8)。以上结果表明, 聚合温度对cat1与cat2的催化活性和UHMWPE的 M_v 影响规律是一致的。

2.2.2 反应时间对催化活性的影响

表4为不同反应时间下cat1、cat2催化乙烯聚合的结果。

表4 不同反应时间cat1、cat2催化乙烯聚合结果

Table 4 Ethylene polymerization results of cat1 and cat2 at different reaction time

序号	催化剂	聚合温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应时间/h	乙烯压力/ MPa	产量/ g	催化活性/ (g PE/g cat)	$M_v/10^6$
1	cat1	65	2	0.40	132	13200	4.66
2	cat1	65	3	0.40	165	16500	4.88
3	cat1	65	4	0.40	233	23300	5.90
4	cat1	65	5	0.40	277	27700	6.01
5	cat2	70	2	0.45	107	10700	4.48
6	cat2	70	3	0.45	190	19000	4.75
7	cat2	70	4	0.45	330	33000	4.85
8	cat2	70	5	0.45	377	37700	5.03

注: 反应条件为1.2 L正庚烷, 催化剂10 mg, 助催化剂三乙基铝3 mmol。

从表4可见, cat1在反应时间为2 h时, 催化活性为13200 g PE/g cat(序号1), 随着反应时间延长至5 h时, 催化活性升至27700 g PE/g cat(序号2~4)。cat1催化活性在聚合5 h内一直保持增长趋势, 表明其催化活性能够保持较长时间。此外, UHMWPE的 M_v 随着聚合时间延长逐渐升高。当反应时间2 h时, M_v 为 4.66×10^6 (序号1); 5 h时, M_v 达到 6.01×10^6 (序号4)。

相应地, cat2从反应时间为2 h时的催化活性10700 g PE/g cat(序号5)逐渐增加至5 h时的37700 g PE/g cat(序号6~8), 说明催化剂的稳定性较好。随着聚合时间延长, cat2催化所得UHMWPE的 M_v 升高, 从反应2 h时的 4.48×10^6 (序号5)升高至5 h时的 5.03×10^6 (序号8)。

以上结果表明, 反应时间对cat1与cat2的催化活性和UHMWPE的 M_v 影响规律是一致的。

2.3 聚合工艺对UHMWPE缠结程度的影响

2.3.1 催化剂动力学曲线分析

图3是3种商业Z-N催化剂(1为硅氧烷类给电子体, 2、3为苯甲酸酯类给电子体)催化乙烯聚合动力学曲线。图4、5分别是cat1和cat2在不同反应温度下的催化乙烯聚合动力学曲线。

从图3可以看出, 商业Z-N催化剂在聚合初期(10 min左右)活性快速释放, 反应很快到达瞬时乙烯流量最高点, 然后催化活性逐渐衰减。从图4、图5和图3的对比可见, MgCl_2 负载型催化剂cat1、cat2在聚合起始催化剂活性较低, 初期活性缓慢上

升, 瞬时乙烯流量逐渐达到最高点, 活性平稳释放, 后期缓慢衰减。同时升高聚合温度, $MgCl_2$ 负载型催化剂起始活性升高, 初期活性上升速度加快, 瞬时流量达到最高点时间减短。 $MgCl_2$ 负载型催化剂 cat1、cat2 分别通过添加给电子体正硅酸四乙酯和邻苯二甲酸二己酯, 在催化剂制备过程中缓慢升温, 降低催化剂的析出速率, 使得在聚合过程中催化活性平稳释放。

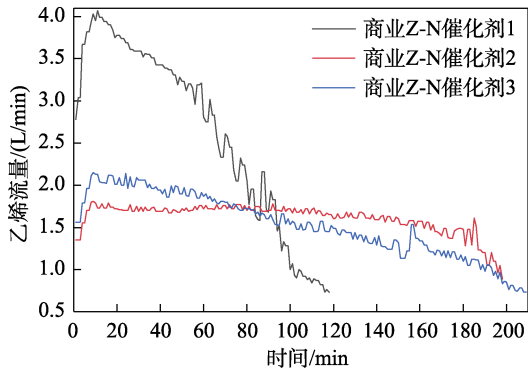


图 3 商业 Z-N 催化剂催化乙烯聚合动力学曲线

Fig. 3 Kinetic curves of ethylene polymerization catalyzed by commercial Z-N catalysts

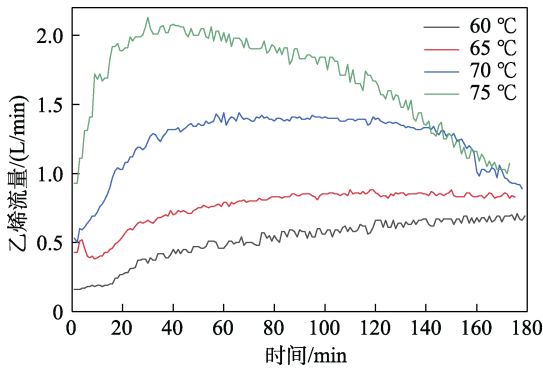


图 4 cat1 催化乙烯聚合动力学曲线

Fig. 4 Kinetic curves of ethylene polymerization catalyzed by cat1

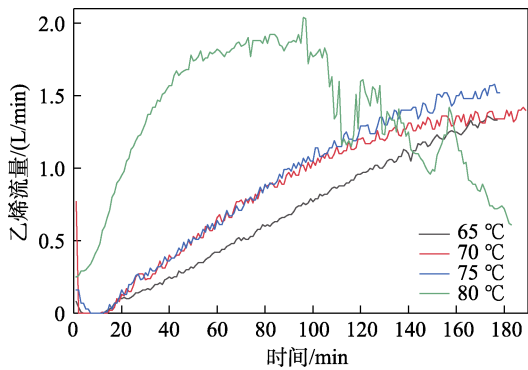


图 5 cat2 催化乙烯聚合动力学曲线

Fig. 5 Kinetic curves of ethylene polymerization catalyzed by cat2

2.3.2 聚合工艺对 UHMWPE 缠结程度的影响

流变分析法测试中聚乙烯链段在高温下发生热

运动, 随着测试进行, 链段不断发生链缠结, 聚乙烯的储能模量也随之升高。最后, 聚乙烯分子链段到达热力学平衡状态, 储能模量也到达平衡模量。流变分析法中主要有 3 个指标用来衡量 UHMWPE 链缠结程度^[16,27]: (1) 到达热力学平衡模量时的时间 (t_m), t_m 越长说明需要更长的时间到达链缠结平衡状态, 即 UHMWPE 初始链缠结程度更低; (2) 初始储能模量, 即动态时间扫描测试开始时测得的储能模量, 初始储能模量越小, 代表初生态聚乙烯分子链缠结点之间的平均分子量越大, 链缠结程度越小; (3) t 时刻下的储能模量与到达热力学平衡时储能模量的比值, 此值越小说明此时聚乙烯熔体的缠结程度越小。

图 6 是商业 UHMWPE 储能模量随时间的变化曲线。可以看出, 商业 UHMWPE 几乎没有储能模量上升区, 表明其缠结程度较高。

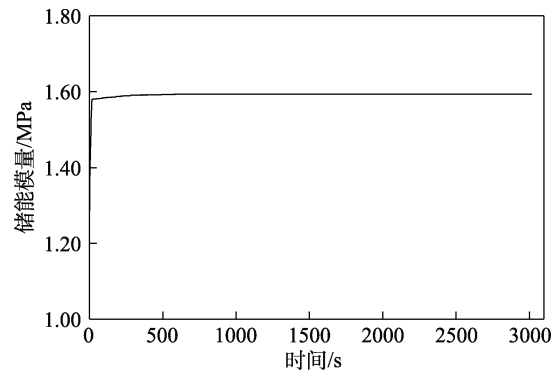


图 6 商业 UHMWPE 储能模量变化曲线

Fig. 6 Variation curves of commercial UHMWPE energy storage modulus

采用流变分析法对 cat1、cat2 制备的 UHMWPE 进行链缠结程度测定, 不同聚合温度对 cat1、cat2 制备的 UHMWPE 的链缠结程度影响如图 7、8 所示。

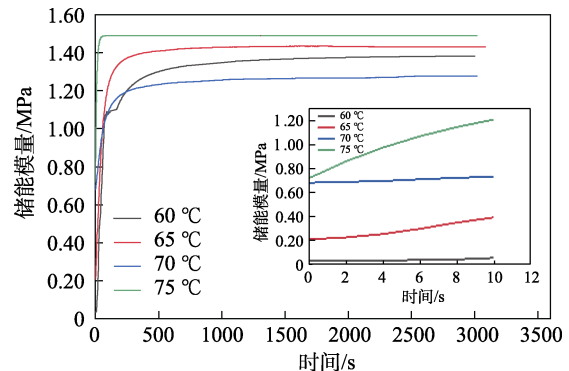


图 7 不同聚合温度下 cat1 制备 UHMWPE 的储能模量变化曲线

Fig. 7 Variation curves of storage modulus of UHMWPE prepared with cat1 at different polymerization temperatures

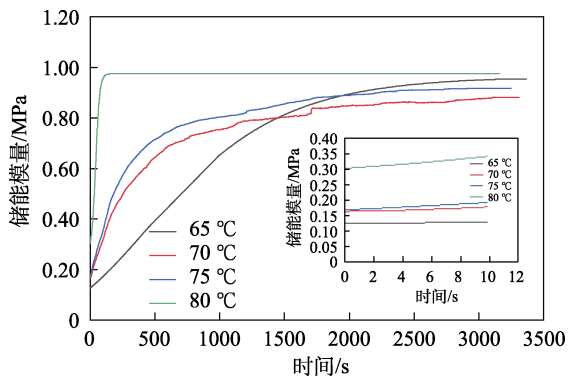


图 8 不同聚合温度下 cat2 制备 UHMWPE 的储能模量变化曲线

Fig. 8 Variation curves of storage modulus of UHMWPE prepared with cat2 at different polymerization temperatures

从图 7 (插图) 为测试过程中前 10 s 的储能模量变化曲线, 下同) 可以看出, cat1 在不同聚合温度下制备的 UHMWPE 起始储能模量随着温度上升而升高, 由 60 °C 时的 0.033 MPa 和 65 °C 时的 0.21 MPa, 升高至 70 °C 时的 0.68 MPa 和 75 °C 时的 0.72 MPa。结合 cat1 催化聚合动力学曲线(图 4), 说明随着聚合温度升高, 聚合速率加快, 导致 UHMWPE 缠结程度提高。

同样的, 从图 8 可以看出, cat2 在 65~75 °C 制备的 UHMWPE 起始储能模量变化不明显 (0.13 MPa), 只有到 80 °C 时, 起始储能模量出现明显上升, 达到 0.30 MPa。另外, cat2 在 65 °C 下制备的 UHMWPE 到达热力学平衡模量所需的时间最长, 随着聚合温度的提高, UHMWPE 到达热力学平衡模量所需的时间逐渐缩短, 说明聚合温度的上升提高了 UHMWPE 的缠结程度。

DSC 退火变温程序如图 9 所示, 在熔点温度以下退火时, 缠结区以及非晶区的分子链从片晶表面脱落熔融, 降温后会出现在熔融链段重新排布的晶区, 最终 DSC 曲线中会出现两个熔融峰。

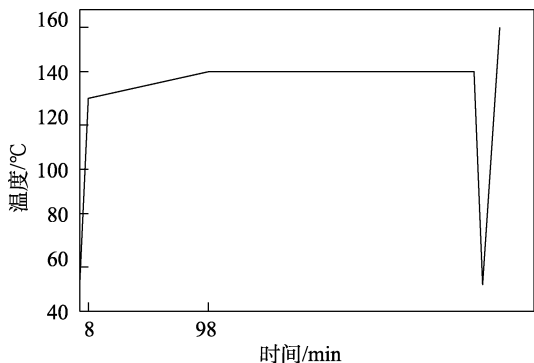


图 9 DSC 退火变温程序图

Fig. 9 DSC annealing temperature variation program diagram

非晶区中的缠结程度越小, 从片晶表面脱落重新熔融的分子链就越多, 在 DSC 曲线上就会呈现更大的低温峰面积^[28-31]。故可以用低温熔融峰面积占比〔即低温峰面积/(低温峰面积+高温峰面积)〕来定性衡量聚乙烯分子链的链缠结程度。商业 UHMWPE 呈现出较小的低温熔融峰面积占比, 表明其缠结程度较高 (图 10)。

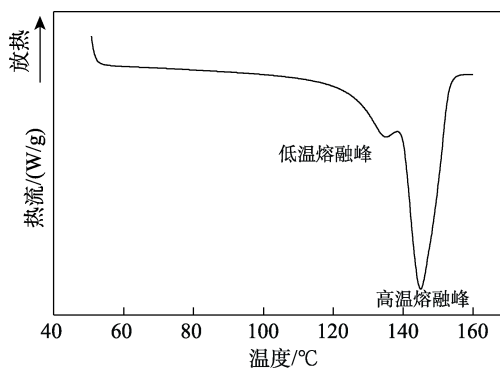
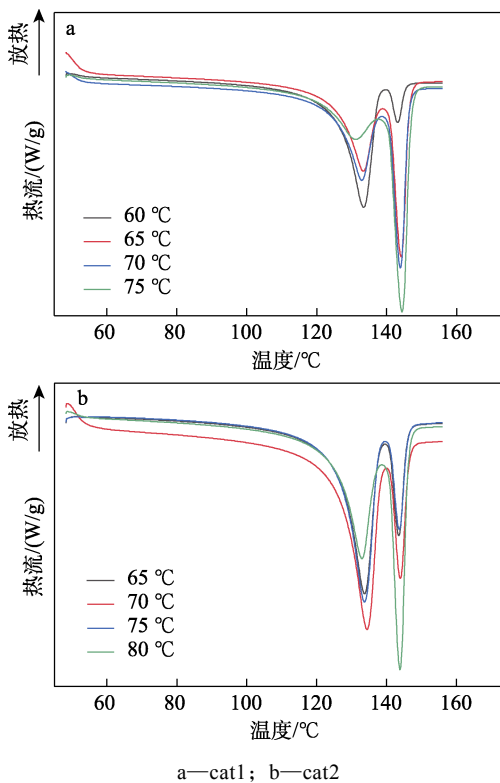


图 10 商业 UHMWPE 的 DSC 曲线

Fig. 10 DSC curve of commercial UHMWPE resin

图 11 为 cat1 与 cat2 制备的 UHMWPE 的 DSC 曲线, DSC 曲线低温熔融峰面积占比结果如表 5 所示。



a—cat1; b—cat2

图 11 不同聚合温度制备的 UHMWPE 的 DSC 曲线
Fig. 11 DSC curves of UHMWPE resins prepared at different polymerization temperatures

由图 11 可以看出, 制备的 UHMWPE 均呈现两

个熔融峰, 低温熔融峰对应 UHMWPE 链中低缠结分子链, 高温峰对应高缠结分子链。从图 11a 及表 5 可以看出, 与 65、70 及 75 °C 时制备的 UHMWPE 相比, cat1 在 60 °C 时制备的 UHMWPE 低温熔融峰面积占比达 90.5%, 相对较高, 说明该条件下 UHMWPE 缠结程度较低。提高聚合温度, 相应低温熔融峰面积占比表现出降低趋势, 表明 UHMWPE 缠结程度逐渐提高。相应地, 从图 11b 及表 5 可以看出, cat2 在 65~75 °C 时制备的 UHMWPE 低温熔融峰面积占比无明显差异, 在 80 °C 时低温熔融峰面积占比为 44.3%, 明显降低, 表明温度升高加剧了链缠结程度。

cat1 与 cat2 制得 UHMWPE 的 DSC 表征与流变分析结果对应, 表明通过优化聚合工艺, 改变催化剂动力学过程, 减缓聚合起始和初期速率, 能够有效降低链缠结程度。

表 5 不同聚合温度 cat1、cat2 制备的 UHMWPE DSC 曲线低温熔融峰面积占比

Table 5 Proportion of low temperature melting peak area of DSC curves of UHMWPE resins prepared at different polymerization temperatures by cat1 and cat2

催化剂	聚合温度/°C	DSC 曲线低温熔融峰面积占比/%
cat1	60	90.5
cat1	65	45.3
cat1	70	42.8
cat1	75	17.0
cat2	65	78.5
cat2	70	76.5
cat2	75	75.1
cat2	80	44.3

3 结论

研究了不同聚合条件下 MgCl₂ 负载型 Z-N 催化剂的催化活性, 通过流变分析法以及 DSC 热力学退火法测定了 UHMWPE 的缠结程度。

(1) cat1、cat2 分别在 65、70 °C 下催化乙烯聚合反应 5 h, 活性达到 27700、37700 g PE/g cat, 制备的 UHMWPE 的 M_v 高达 6.01×10^6 、 5.03×10^6 。cat1 和 cat2 催化乙烯活性随着聚合反应温度上升而提高, 制备的 UHMWPE 的 M_v 随着聚合时间延长而升高。动力学研究表明, 聚合初期聚合速率较低, 随着催化剂活性缓慢上升至最高点, 然后高效平稳释放。

(2) UHMWPE 起始储能模量随着温度上升而升高, 以 cat1 为催化剂, 反应温度从 60 °C 升至 75 °C 时, UHMWPE 起始储能模量从 0.033 MPa 升高至 0.72 MPa; 以 cat2 为催化剂, 反应温度从 65 °C 升

至 80 °C 时, UHMWPE 起始储能模量从 0.13 MPa 升高至 0.30 MPa。并且, 以 cat1 和 cat2 为催化剂, 在较低温度下制备的 UHMWPE, 其低温熔融峰面积占比相对较高 (90.5% 和 78.5%), 比商业 UHMWPE 具有更低的缠结程度。

MgCl₂ 负载型 Z-N 催化剂具有较高的催化活性, 通过优化淤浆聚合工艺, 调控催化剂动力学过程, 降低聚合初始活性, 抑制链缠结, 在工业生产条件下能够制备低缠结 UHMWPE。后期工作将更进一步优化淤浆聚合工艺, 改善催化动力学形态, 深入研究催化剂和聚合工艺对 UHMWPE 结构及加工性能的影响, 为后续聚合放大和 UHMWPE 生产提供技术支持。

参考文献:

- [1] QI S J (齐姝婧), HAN Y X (韩勇锡), ZHANG W (张伟). Present situation and technical development of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Chemical Industry (化学工业), 2017, 35(3): 23-25, 54.
- [2] ZHAO W M (赵文明). Development status quo and prediction for China high-end polyolefin resins[J]. Chemical Industry (化学工业), 2017, 35(5): 46-58.
- [3] WANG X W (王新威), ZHANG Y M (张玉梅), SUN Y F (孙勇飞), et al. Research progress of ultra high molecular weight polyethylene[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2020, 39(9): 3403-3420.
- [4] WANG Y (王原), ZHENG H (郑浩), YE X F (叶晓峰), et al. Synthesis of bis(phenoxy-imine) zirconium complex and its application in ethylene polymerization[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(10): 1678-1682.
- [5] ZHENG H (郑浩), GUO J S (郭建双), WANG Y (王原). Immobilization of bis(phenoxy-imine) titanium complex and application in ethylene polymerization[J]. Shanghai Plastics (上海塑料), 2021, 49(1): 34-41.
- [6] WU S L, QIAO J F, GUAN J T, et al. Nascent disentangled UHMWPE: Origin, synthesis, processing, performances and applications[J]. European Polymer Journal, 2023, 184: 111799.
- [7] BIAAKMEER E, WENSINK F, VAN E, et al. Preactive site in Ziegler-Natta catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(23): 14490-14500.
- [8] BAE S, JEONG S, BAEK J, et al. Dinuclear metallocene complexes for high-performance supported catalysts[J]. European Polymer Journal, 2021, 144: 110243.
- [9] TRIVEDI P, GUPTA V. Progress in MgCl₂ supported Ziegler-Natta catalyzed polyolefin products and applications[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 28: 45.
- [10] SCHWARZ J, LIEDTKE C, PAULIK C, et al. Modified magnesium alkyls for Ziegler-Natta catalysts[J]. Catalysts. 2022, 12(9): 973.
- [11] LAN T Y (兰天宇), CONG S S (丛珊珊), WANG J (王俊), et al. Research progress of dendritic transition metal catalysts for ethylene polymerization[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(12): 2387-2397.
- [12] BAHRI-LALEH N, HANIFPOUR A, MIRMOHAMMADI S, et al. Computational modeling of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts for olefins polymerization[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 84: 89-114.
- [13] KLAUE A, KRUCK M, FRIEDERICHS N, et al. Insight into the synthesis process of an industrial Ziegler-Natta catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(2): 886-896.

- [14] PIOVANO A, WADA T, AMODIO A, *et al.* Formation of highly active Ziegler-Natta catalysts clarified by a multifaceted characterization approach[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(22): 13782-13796.
- [15] KUMAWAT J, GUPTA V. Fundamental aspects of heterogeneous Ziegler-Natta olefin polymerization catalysis: An experimental and computational overview[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(38): 6107-6128.
- [16] ROMANO D, RONCA S, RASTOGI S. A hemi-metallocene chromium catalyst with trimethylaluminum-free methylaluminoxane for the synthesis of disentangled ultra-high molecular weight polyethylene[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(3): 327-331.
- [17] OSICHOW A, RABE C, MECKING S, *et al.* Ideal polyethylene nanocrystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11645-11650.
- [18] RONCA S, IGARASHI T, FORTE G, *et al.* Metallic-like thermal conductivity in a lightweight insulator: Solid-state processed ultra high molecular weight polyethylene tapes and films[J]. *Polymer*, 2017, 123: 203-210.
- [19] ROMANO D, TOPS N, BOS J, *et al.* Correlation between thermal and mechanical response of nascent semicrystalline UHMWPEs[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(5): 2033-2042.
- [20] LI W, HUI L, XUE B, *et al.* Facile high-temperature synthesis of weakly entangled polyethylene using a highly activated Ziegler-Natta catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 360: 145-151.
- [21] CHEN Y M, LIANG P, YUE Z, *et al.* Entanglement formation mechanism in the POSS modified heterogeneous Ziegler-Natta catalysts[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(20): 7593-7602.
- [22] YUE Z, WANG N, CAO Y, *et al.* Reduced entanglement density of ultra-high molecular weight polyethylene favored by the isolated immobilization on MgCl₂(110) plane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(8): 3351-3358.
- [23] DAI J C, YU C J, YE S Y, *et al.* The intermittent dormancy of ethylene polymerization with the assistance of nitrogen microbubbles[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(20): 9418-9426.
- [24] PANDEY A, CHAMPOURET Y, RASTOGI S. Heterogeneity in the distribution of entanglement density during polymerization in disentangled ultrahigh molecular weight polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4952-4960.
- [25] ZHANG C Y (张长远), XIAO M W (肖明威), LI Y Y (李阳阳), *et al.* A ultra-high molecular weight polyethylene catalyst and its preparation method: CN101096389B[P]. 2010-05-19.
- [26] RONCA S, FORTE G, TJADEN H, *et al.* Solvent-free solid-state-processed tapes of ultrahigh-molecular-weight polyethylene: Influence of molar mass and molar mass distribution on the tensile properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(30): 7373-7381.
- [27] CHEN Y M, LIANG P, YUE Z, *et al.* Entanglement formation mechanism in the POSS modified heterogeneous Ziegler-Natta catalysts[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(20): 7593-7602.
- [28] ROMANO D, TOPS N, RASTOGI S, *et al.* Influence of polymerization conditions on melting kinetics of low entangled UHMWPE and its implications on mechanical properties[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(14): 4750-4760.
- [29] LIPPITS D, RASTOGI S, HÖHNE G. Melting kinetics in polymers[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(21): 218303.
- [30] RASTOGI S, LIPPITS D, HÖHNE G, *et al.* The role of the amorphous phase in melting of linear UHMW-PE: Implications for chain dynamics[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19(20): 205122.
- [31] CHEN Y M (陈毓明), LI W (厉伟), YAN X (严翔), *et al.* Research progress on regulation of aggregation structure for nascent polyethylene[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2023, 74(2): 487-499.

(上接第 1253 页)

- [23] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2717-2730.
- [24] CAPSONI D, BINI M, CHIODELLI G, *et al.* Inhibition of Jahn-Teller cooperative distortion in LiMn₂O₄ spinel by transition metal ion doping[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(11): 2162-2166.
- [25] LI X T, SHAO Z B, LIU K R, *et al.* Synthesis and electrochemical characterizations of LiMn₂O₄ prepared by high temperature ball milling combustion method with citric acid as fuel[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 818: 204-209.
- [26] LI M (李萌), LIU H L (刘红雷), GUO J M (郭俊明), *et al.* Preparation and electrochemical properties of Li-Ni co-doping spinel LiMn₂O₄ single crystal polyhedron material[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2021, 38(10): 3402-3411.
- [27] ZHU C Y, LIU J X, YU X H, *et al.* Boosting the stable Li storage performance in one-dimensional LiLa₂Mn_{2-x}O₄ nanorods at elevated temperature[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 19351-19359.

(上接第 1261 页)

- [25] WANG S, CHENG H, YAO B, *et al.* Self-adhesive, stretchable, biocompatible, and conductive nonvolatile eutectogels as wearable conformal strain and pressure sensors and biopotential electrodes for precise health monitoring[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17): 20735-20745.
- [26] ZHANG H, GAO T, ZHANG S, *et al.* Conductive and tough smart poly(*n*-isopropylacrylamide) hydrogels hybridized by green deep eutectic solvent[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2020, 222(1): 2000301.
- [27] WANG Y, JIANG W, LI J, *et al.* Zinc-ion engineered plant-based multifunctional hydrogels for flexible wearable strain sensors, bio-electrodes and zinc-ion hybrid capacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 465: 142917.
- [28] LIU J, WANG F, ZHAO Q, *et al.* Multifunctional conductive hydrogels based on the alkali lignin-Fe³⁺-mediated fenton reaction for bioelectronics[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 235: 123817.
- [29] ZHANG X, WANG K, HU J, *et al.* Role of a high calcium ion content in extending the properties of alginate dual-crosslinked hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(47): 25390-25401.
- [30] CUI H, JIANG W, WANG C, *et al.* Lignin nanofiller-reinforced composites hydrogels with long-lasting adhesiveness, toughness, excellent self-healing, conducting, ultraviolet-blocking and antibacterial properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 225: 109316.