

知识介绍

茂金属支化聚乙烯的结构、形态与熔融行为

刘结平¹, 何天白²

(1. 复旦大学高分子科学系, 上海 200433;

2. 长春应用化学研究所高分子物理及化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要:综述了茂金属支化聚乙烯的形态、结构和熔融行为, 详细讨论了支链大小和含量以及分子量对其物理性质的影响。

关键词:茂金属支化聚乙烯; 结构; 形态; 熔融行为

前言

与传统的 Ziegler-Natta 催化剂相比, 茂金属催化剂具有“单活性中心”的特点, 其催化聚合的聚烯烃不仅具有均匀的分子量和分子量分布, 而且具有均匀的支化分布, 引起了大量研究工作者的极大兴趣^[1~3]。尤其是茂金属催化的支化聚乙烯, 人们发现这类乙烯和 α 烯烃的共聚物, 由于在分子链上接上少量的支链, 其加工性能就得到明显的改善, 具有更好的成膜性和薄膜的透光性^[4], 因而具有极大的工业应用价值, 已相继在许多国家投入生产。另一方面, 由于茂金属支化聚乙烯具有分子量分布狭窄、支化分布均匀等独特的分子结构, 在学术研究方面可以作为一种模型聚合物来研究含有支链的结晶高分子材料的结晶行为, 具有很高的学术研究价值。但与线性聚乙烯相比, 支化聚乙烯的分子结构比较复杂, 除分子量分布外, 支化长度、支化含量和支化分布等因素均影响着材料的性质^[5,6], 本文综述了大量的研究结果, 对茂金属支化聚乙烯的结晶和熔融行为、形态结构等方面进行了详尽的讨论。

1 结晶形态

已经发现, 支化聚乙烯中支链(除甲基外)不能进入晶格而以非晶的形式存在于非晶区^[7], 因此, 支化长度的大小对支化聚乙烯的结晶形态影响不大, 相反, 支化含量的高低对支化聚乙烯的结晶形态有着极为显著的影响, 这种影响主要是由于随着支化含量的增加, 支链间的距离变短导致结晶链段长度的降低, 从而使得形态发生改变。可以根据支化含量的大小将支化聚乙烯的结晶形态分为四种类型^[8,9](如图 1 所示)。当支化含量很低时(密度大于 $0.93\text{g}/\text{cm}^3$), 支链间距较大, 支化链的存在对支化聚乙烯的结晶基本没有影响, 能够形成与线性聚乙烯相似的折叠链片晶, 片晶的厚度依赖于结晶温度, 随结晶温度的升高而增大; 当支化含量增加(密度在 $0.91\sim 0.93\text{g}/\text{cm}^3$ 之间), 支链间的距离变短, 在一定程度上限制了支化聚乙烯的结晶, 只能形成厚度很薄的片晶, 片晶的厚度主

作者简介:刘结平, 男, 安徽省淮北市人。2000 年毕业于中国科学院长春应用化学研究所, 博士。主要从事高分子材料的结构、形态和动力学等方面的研究。

要依赖于支链间的距离而基本上与结晶温度无关;当支化含量进一步增加时(密度在 $0.89\sim 0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 之间),受支化链的限制,支化聚乙烯只能形成局部的片晶和捆束状晶体的混合晶体,结晶度明显降低,表现出一种长程无序的晶体结构;大约支化含量超过每 1000 个碳原子含 30 个支链以上时,支化聚乙烯不能形成片晶,而只能形成很小的捆束状晶体,其结晶度大概只能达到 20%。

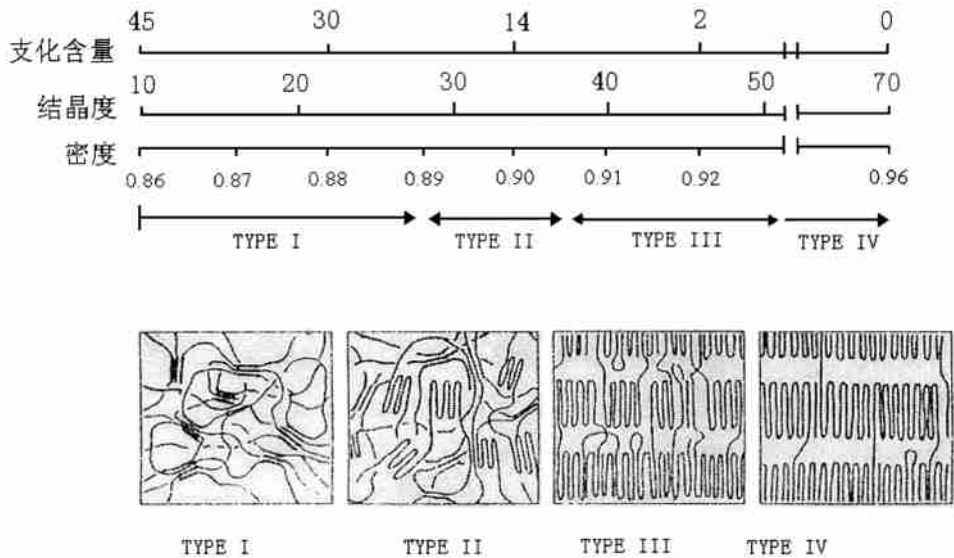


图 1 支化聚乙烯结晶形态随支化含量的变化示意图

TYPE I、II、III、IV 分别代表四种不同的结晶形态

值得注意的是,在同一主链上的支化分布是不均匀的,即支链间的距离是不相等的。Alamo 等认为只有长的结晶链段(两个相邻支链间的主链段)才能在等温结晶过程中形成结晶,其他部分存在于非晶区^[10]。而 Alizadeh 等通过原子力显微镜的观察发现^[3],在两个相邻的片晶之间,存在着另一种片晶,像桥一样将两个片晶连接起来,并且这种片晶间的晶桥基本上都垂直于两个片晶表面。在结晶过程中,支链间距较长的结晶链段可以在较高的结晶温度下形成折叠链片晶,这时主链的其他部分由于支链间距较短而不能形成折叠结构,只能以针状的排列方式排列在片晶表面,然而这些短的链段部分仍然有足够的长度与相邻的分子链段在较低的结晶温度下形成串晶,即连接两个片晶间的晶桥。这些串晶的形成极大地阻碍了晶体的生长,使得这类支化聚乙烯只能形成很小的片晶。

和线性聚乙烯相似,支化聚乙烯的单晶形态强烈地依赖于所选用的结晶条件^[11~13],结晶生长的动力学理论被广泛地用来解释这种溶液单晶形态的改变^[14]。但由于支化聚乙烯的分子结构较为复杂^[15],支链的存在使得支化聚乙烯单晶形态随结晶温度的变化也远比线性聚乙烯复杂。图 2 中显示了重均分子量为 5910Da 的丁基支化聚乙烯薄膜样品在结晶温度分别为 102°C 、 104°C 和 106°C 时熔体单晶的形态^[16,17]。从图中可以看出,在 102°C 时的单晶形态为截顶菱形,可以很好地观察到直的(110)生长面和弧状的(200)生长面;而在 104°C 和 106°C 时单晶的形态为透镜形,单晶中(110)生长面很小而不能被观察到,仅能观察到弧形化的(200)生长面。这种形态的变化是由单晶的生长方式发生改变而引起的。

生长方式是研究晶体生长及形成过程的一个重要因素,在晶体生长过程中,主要存在着两种生

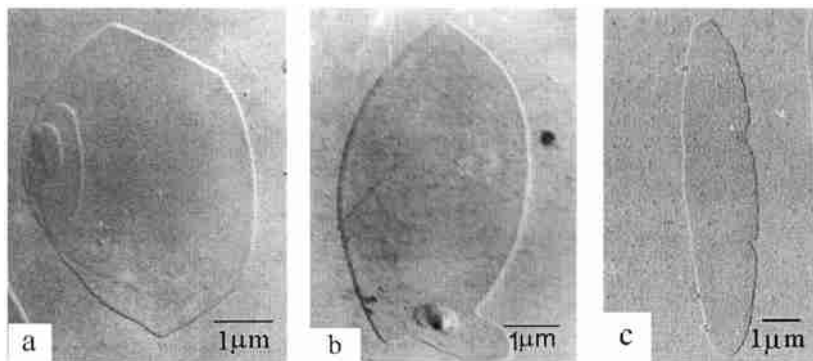


图 2 丁基支化的支化聚乙烯薄膜样品在结晶温度为
(a) -102°C ; (b) -104°C ; (c) -106°C 时溶剂单晶的形态

长方式^[18],即在低结晶温度区的方式Ⅱ生长和高结晶温度区的方式Ⅰ生长。Lauritzen 和 Hoffman 的二次成核理论描述了晶体生长的动力学过程,二次成核理论的速率方程为:

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{U^*}{R(T-T_{\infty})}\right] \exp\left[\frac{K_g}{T\Delta T f}\right] \quad (1)$$

或者

$$\ln G = \ln G_0 - U^*/R(T-T_{\infty}) + K_g/T\Delta T f \quad (2)$$

式中 G 为晶体的线性生长速度, U^* 为成核自由能, T_{∞} 为所有伴随着粘性流动的热运动都停止时的温度, $f=2T/(T_m^0+T)$ 为温度低于平衡熔点时熔化热变化的校正系数, T 为结晶温度, ΔT 为过冷度, $K_g = nb\sigma_e T_m^0/\Delta H_f k$, (b 为片层厚度; σ 为结晶侧面表面能; σ_e 为折叠面表面能; ΔH_f 为熔融热焓; K 为玻尔兹曼常数)在方式Ⅰ生长过程中 $n=4$,在方式Ⅱ生长过程中 $n=2$,这一差别的结果是在生长方式Ⅱ中成核指数的自由能等于方式Ⅰ中的一半。因此在实验中根据方程(2)以 $\ln G + U^*/R(T-T_{\infty})$ 对 $1/T\Delta T f$ 作图,可得到两条相交的直线,其中以方式Ⅰ生长的直线对方式Ⅱ生长的直线的斜率比值大约为 2,从而可以根据直线斜率的变化判断生长方式的改变,两条直线的交点即是生长方式的转变点。应用方程(2)来处理支化聚乙烯的结晶动力学过程时,平衡熔点设定为 144.5°C ^[19],使用 DSC 等温结晶曲线中半结晶时间的倒数代替式中的线性生长速率 G ^[20],尽管这不能真实地反映结晶过程中的生长速率、成核速率和二次结晶速率,但仍然能够精确地反映生长方式的存在和生长方式的转变^[21]。由于方程中 U^* 和 T_{∞} 的值对于动力学的分析影响不大,在此我们取

$T_{\infty} = T_g - 30$, $T_g = -40^{\circ}\text{C}$, $U^* = 6270\text{J/mol}$ 。图 3 中给出了同等分子量的线性及支化聚乙烯样品应用动力学理论得到的 $\log(1/t_{1/2}) + U^*/2.303R(T-T_{\infty})$ 对 $1/T$ (ΔT) f 的关系,从图 3 中可以看出,支化聚乙烯的生长方式转变温度为 103.7°C ,这个温度正好对应于单晶形态的改变温度。另外,从图中还可以看出,线性聚乙烯为 122.4°C ,两种样品的转变温度相差约 20°C 。由于两种样品的分子量基本相同,因此这种差别的原因肯定来自支链的

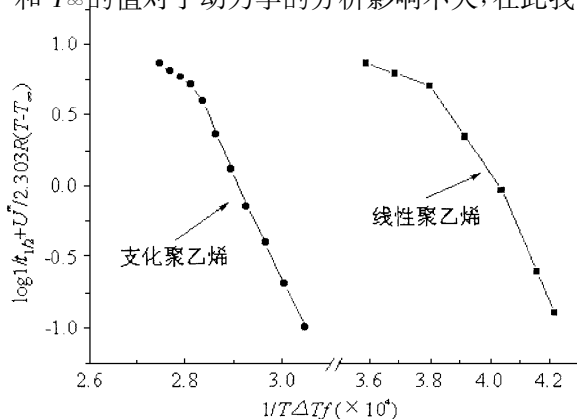


图 3 低分子量支化和线性聚乙烯的结晶动力学曲线

存在。因为支链的存在降低了二次成核的速率^[22],从而导致了生长方式的转变温度移到较低的温度。已经证明,对于不同支化度的聚乙烯样品,随着支化度的增加,生长方式的转变温度明显减小^[23]。

2 结晶结构

X 射线结构分析发现,支化聚乙烯的结晶结构与线性聚乙烯是相同的,但其晶格比线性聚乙烯有所膨胀,虽然在 c 方向两种聚乙烯的晶胞参数相同,但支化聚乙烯的晶胞在 a 和 b 方向的参数增大^[24],并且随支化含量的增加,这种晶格膨胀更加剧烈。对于晶格膨胀的原因,最初的解释是支链进入了晶格,然而,Seguela 和 Rietsch 发现^[25],当乙烯主链结晶时,一个甲基支链可以通过主链构象的变化而进入晶格,但这种构象变化产生的空间不足以使乙基以上的支链进入晶格,也就是说乙基以上的支链不能进入晶格,因此上述支链进入晶格的说法是不正确的。

支化引起晶格膨胀的直接原因是结晶片层的变薄。从前面的讨论可知,支化聚乙烯的结晶形态随支化含量的增加而发生变化,一个突出的特征是随着支化含量的增加,体系的结晶片层变薄。图 4 中显示了分子量为 90000 ± 20000 的支化聚乙烯样品在快速结晶的条件下结晶片层厚度随支化含量的变化关系。从图中可以看出,线性聚乙烯的结晶层厚度为 12nm ,当支化含量为 $1.5\text{mol}\%$ 时,结晶层厚度为 6.5nm ,并且随支化含量的增加而显著降低,当支化含量达到 $4 \sim 5\text{mol}\%$ 时,结晶层厚度仅为 4nm ,并且由于支链是在非晶区,因而这种结晶层厚度的变化与支化链的种类无关,但增加的非晶层的厚度降低了体系的结晶度。根据文献可知^[26,27],对于一个确定结晶结构的体系,晶格的大小与结晶层的厚度密切相关,当结晶层厚度降低时,晶格在 a 和 b 方向将发生膨胀,这是因为薄的片晶在界面上会产生一个较大的应力,使得晶格在 a 和 b 方向上产生应变而增大,因此在相同结晶条件下结晶片层的厚度降低而导致晶格膨胀。

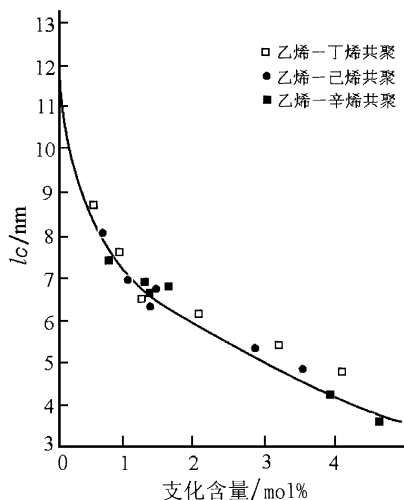


图 4 支化聚乙烯的结晶层厚度
随支化含量的变化关系

3 熔融行为

显然,由于支化聚乙烯的结晶形态随支化含量的变化而变化,因此支化聚乙烯的熔融行为受到了支化含量的影响。当支化含量很低时,其熔融行为与线性聚乙烯相似,单分散的样品具有一个熔融峰且熔限较窄;而对于支化含量较高的支化聚乙烯来说,即使是单分散的样品,由于形成了片晶和串晶的混合晶体,而串晶在较低温度下就能熔融,因此其熔化曲线表现为熔限很宽的双重熔融峰(如图 5),熔融范围朝着低温方向加宽。早期的 DSC 研究表明,对于不同的乙烯和 α -辛烯的共聚物,在玻璃化转变温度之上,熔化过程就开始。对于低支化含量的共聚物,尽管熔化热没有系统的变化,但结晶热随冷却速率的降低而增加。而且由于在支化聚乙烯中只能形成很小的片晶,这种片晶与同等厚度的线性聚乙烯片晶相比,其熔融温度较低,因此支化聚乙烯的熔点比同等分子量的线性聚乙烯有显著的降低。

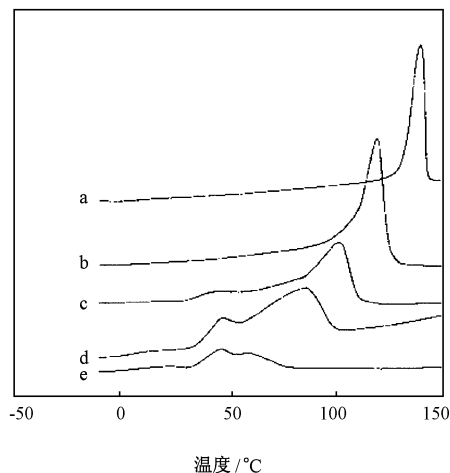


图 5 不同支化含量的己基支化

聚乙烯的 DSC 熔化曲线

其支化含量分别为 a—0;b—2.8mol %;c—5.2mol %;

d—8.2mol %;e—12.3mol %

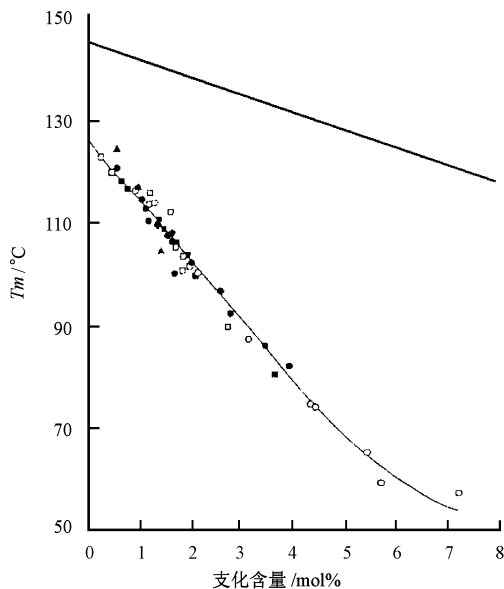


图 6 不同支化聚乙烯样品的熔点

随支化含量的变化关系

●—1-己基聚丁二烯; ▲—乙基支化; □—丁基支化; ■—己基支化

图 6 给出不同的支化聚乙烯的熔点随支化含量的变化关系,其中直线是根据下列公式计算的理论值^[28]:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{-R}{\Delta H_u} \ln p \quad (3)$$

式中 ΔH_u 为分子中每个重复单元的熔化焓, p 为支化组分的摩尔含量。为了避免结构及形态的变化对熔点的影响,所有样品都是通过快速降温结晶得到的,尽管这是一个远离平衡的过程,但足以了解支化含量对熔点的影响情况^[29,30]。从图中可以看出,所有样品的熔点均随支化含量的增加而降低。如线性聚乙烯样品的熔点为 130℃,当支化含量达到每 100 个碳原子含有 5 个支链时,熔点为 70℃。而且相同支化含量的不同样品,熔点的偏差不大,这是因为所有支链都在非晶区,支链的长短对熔点的影响不大。

分子量对熔点的影响是支化聚乙烯的一个典型特征^[31,32],如图 7,对于线性聚乙烯来说,在相同的结晶条件下分子量对熔点基本上没有影响;但对支化聚乙烯来说,相同支化含量和支化组成的样品,其熔点随分子量的增加而显著降低。低支化含量的样品的熔点随分子量的变化比高支化含量的样品更为剧烈,例如,当

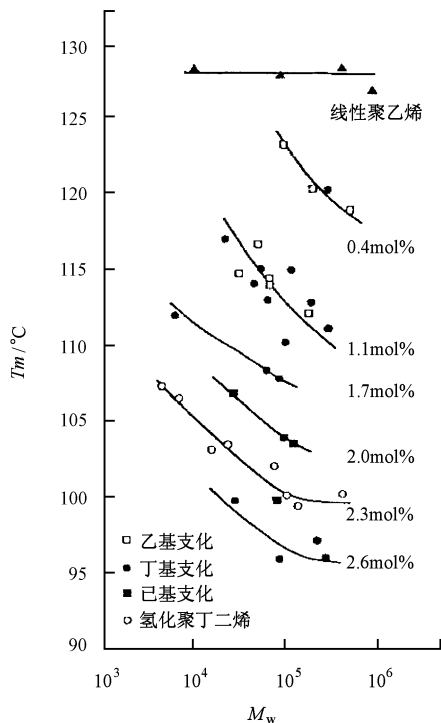


图 7 分子量对支化聚乙烯熔点的影响

分子量从 2×10^4 增加到 3×10^5 时,支化含量为 $1.1 \text{ mol}\%$ 的样品熔点降低了 7°C ,而对支化含量为 $2.6 \text{ mol}\%$ 的样品,其熔点降低不到 4°C 。这种熔点随分子量的变化是支化聚乙烯特有的现象,可能是由于分子量的增加而导致分子间的缠结程度增大,体系的结晶速率降低而结晶层厚度变小,从而使得体系的熔点降低。

参考文献:

- [1] Peeters M, Goderis B, Vonk C, et al. J Polym Sci, Part B Polym Phys, 1999, 37, 83~100.
- [2] Peeters M, Goderis B, Vonk C, et al. J Polym Sci, Part B Polym Phys, 1997, 35, 2689~2713.
- [3] Alizadeh A, Richardson L, Xu J, et al. Macromolecules, 1999, 32, 6221~6235.
- [4] Thayer A M. Chemical & Engineering News, 1995, 11, 15~20.
- [5] Androsch R, Wunderlich B. Macromolecules, 1999, 32, 7238~7247.
- [6] Jurkiewicz A, Eilerts N W, Hsieh E T. Macromolecules, 1999, 32, 5471~5476.
- [7] Parker J A, Bassett D C, Olley R H, et al. Polymer, 1994, 35, 4140~4145.
- [8] Minick J, Moet A, Hiltner A, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 58, 1371~1384.
- [9] Bensason S, Minick J, Moet A, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 34, 1301~1315.
- [10] Alamo R G, Mandelken L. Thermochimica Acta, 1994, 238, 155~201.
- [11] Organ S J, Keller A J. Mater Sci, 1985, 20, 1571~1584.
- [12] Organ S J, Keller A J. Mater Sci, 1985, 20, 1586~1601.
- [13] Organ S J, Keller A, Wills H H. J Polym Sci, 1986, B 24, 2319~2335.
- [14] Passaglia E, Khoury F. Polymer, 1984, 25, 631~644.
- [15] Fu Q, Chiu F, McCreight K W, et al. J Macromol Sci-Phys, 1997, B36, 41~60.
- [16] Liu J, Xie F, Du B, et al. Polymer, 2000, 41, 8573~8577.
- [17] Liu J, Zhang F, Xie F, et al. Polymer, 2001, 42, 5449~5452.
- [18] Keller A, Sawada S. Makromol Chem, 1964, 74, 190~221.
- [19] Axelson D E, Levy G C, Mandelkern L. Macromolecules, 1979, 12, 41.
- [20] Ross G S, Frolen L J. J Res Natl Bur Stand, 1975, A 79, 701~711.
- [21] Phillips P J, Lambert W S. Macromolecules, 1990, 23, 2075~2081.
- [22] Lambert W S, Phillips P J. Macromolecules, 1994, 27, 3537~3542.
- [23] 张发军, 刘结平, 傅强, 等. 高分子学报, 2000, (6), 722~726.
- [24] Liu J, Zhang F, He T. J Mater Sci, 2001, 36, 5345~5349.
- [25] Seguela R, Rietsch F. J Polym Sci Polym Lett, 1986, 24, 29~33.
- [26] Alamo R G, Domszy R, Mandelkern L. J Phys Chem, 1984, 88, 6587~6595.
- [27] 颜德岳. 科学通报, 1998, 43, 495~497.
- [28] Flory P J. J Chem Phys, 1949, 17, 223~240.
- [29] Alamo R G, Mandelkern L. Macromolecules, 1989, 22, 1273~1277.
- [30] Domszy R C, Alamo R, Mathieu P J M. J Polym Sci. Polym Phys Ed, 1984, 22, 1727~1744.
- [31] Alamo R G, Chan E K M, Mandelkern L, et al. Macromolecules, 1992, 25, 6381~6394.
- [32] Domszy R C, Alamo R, Edwards CO, et al. Macromolecules, 1986, 19, 310~325.

(下转第 79 页)

参考文献:

- [1] 刘庆国. 交通高教研究, 1998, 2, 52~54.
- [2] 周骏, 鲍慈光, 赵逸云, 等. 大学化学, 1998, 4, 24~25.
- [3] 朱群雄. 北京化工大学学报, 1997, 24(3), 80~84.
- [4] 于凤芹. 电化教育研究, 1998, 5, 81~82.
- [5] 康博创作室. Authorware 5 使用速成. 北京: 清华大学出版社, 1999, 25~210.
- [6] 梁书云, 张宜生, 李德群, 等. 塑料科技, 1996, 6(3), 15~19.

Design of CAI Course Ware for Plastic Shaping Technique Practice

LIU Yu-yan, MENG Ling-hui, SHANG An, WANG Wei

(*Haerbin Institute of Technology, division of polymer material, Haerbin 150001, China*)

Abstract: In view of the difficulties of practice, a CAI course ware for plastic shaping technique practice was designed. The primary principle, production equipment, process control and corresponding products of various plastic shaping techniques were introduced in this software. By using this CAI course ware, the students can carry out simulative practice and the practice quality can be improved.

Key words: Plastic shaping technique; Practice; CAI

(上接第 57 页)

Structure, Morphology and Melting Behaviors of Metallocene-catalyzed Branched Polyethylene

LIU Jie-ping¹, HE Tian-bai²

(*1. Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022, China*)

Abstract: The structure, morphology and melting behaviors of metallocene-catalyzed branched polyethylene have been studied in this review. The influence of length and content of branches on physics property of branched polyethylene has been discussed.

Key words: Metallocene-catalyzed branched polyethylene; Structure; Morphology; Melting Behaviors