

茂金属聚乙烯的非等温结晶动力学*

曾继军 李育英 何嘉松**

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

陈 伟

(中国石油化工科学研究院 北京 100083)

摘 要 对茂金属催化和传统工艺生产的聚乙烯的非等温结晶行为进行了研究,用 DSC 测试了两种聚乙烯的非等温结晶过程,对所得数据分别用 Ozawa 方程和莫志深方法进行了处理,发现:由于茂金属聚乙烯有着较高的立构规整性,所以虽然它的分子链较长,但结晶速率高于传统聚乙烯,两种聚乙烯非等温结晶过程中的成核和生长机理也不同,茂金属聚乙烯的生长维数高于传统聚乙烯.

关键词 茂金属聚乙烯,非等温结晶

自八十年代后期以来,Kaminsky 等^[1]发现的茂金属/甲基铝氧烷高效催化体系得到了工业界的广泛关注.据美国化学系统公司报道,全球主要的大型化学化工公司都已涉足茂金属聚乙烯的工业化技术^[2].茂金属催化体系除具有高催化活性外,还具有单一活性中心(单点式),由它催化聚合所得的聚合物分子量分布窄,共聚单体分布均匀.据预测,10~15年后世界上半的聚烯烃装置将会采用茂金属催化剂^[3,4].随着茂金属催化剂工业化步伐的加快,对于茂金属催化树脂结构性能的研究也开始起步.

目前已有的茂金属聚乙烯产品主要特点是纯度、透明性和强度优于现有材料.主要缺点是加工性欠佳.聚合物的等温结晶过程得到过广泛的研究.对聚合物以恒定速率冷却过程中的非等温结晶行为,虽然理论上更为复杂,但由于它与实际的聚合物加工过程密切相关,所以近年来引起了人们的广泛关注.已有数种动力学方程在文献中报道^[5~9].本文选用了两种方法用 DSC 对茂金属聚乙烯和传统聚乙烯的非等温结晶行为进行了研究,并分析了它们的非等温结晶行为的差异,以期对茂金属聚乙烯的推广应用提供一些理论基础.

1 实验部分

茂金属聚乙烯是中国石油化学工业总公司石油化工科学研究院的中试产品,由乙烯均聚制得,编号为 MPE.选用齐鲁石油化学工业公司高密度聚乙烯产品 HDPE DGDA-6098 作为对照,编号为 PE6098.分子量及分子量分布测试条件为 PL-GPC210 高温凝胶色谱 170℃,邻二氯苯为溶剂.测试两种聚乙烯(PE)的一些性质见表 1.

用 Perkin-Elmer DSC7 型示差扫描量热仪研究 PE 的非等温结晶结晶行为,所有测试均在氮气气氛中进行.取样品 6~8mg 快速升温到 443K,恒温 5min 消除热历史,然后将

* 1998-03-23 收稿,1998-05-27 修稿;** 通讯联系人

样品分别以 2.5、5、10、15、20、40K/min 从 443K 等速降温至 323K, 记录该过程中的热焓变化。

Table 1 General characteristics of two polyethylenes

Sample	Polymer	Density (g/cm ³)	MFI (g/10min)	$\bar{M}_n^*$	$\bar{M}_w^*$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^*$
MPE	Metallocene-catalyzed polyethylene	0.947	1.5	29,600	59,500	2.01
PE6098	Conventional polyethylene	0.949	11	15,800	67,300	4.23

* Measured by PL-210 GPC

2 理论部分

聚合物等温结晶的过程一般用 Avrami 方程描述^[10,11]

$$1 - X_t = \exp(-Z_t \cdot t^n) \quad (1)$$

式中 $X(t)$ 是 t 时刻的结晶度, Z_t 为动力学常数, n 为 Avrami 指数, 大小与成核方式以及生长过程有关。

聚合物的非等温结晶过程理论处理更为复杂。Jeziorny 指出^[12], 在聚合物的等速率降温过程中, 非等温结晶动力学方程中的速率常数必须用降温速率来校正:

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z_t}{D} \quad (2)$$

式中 D 为升/降温速率。Ozawa^[5]将 Avrami 方程推广到非等温结晶过程, 得到如下方程

$$1 - X_t = \exp\left(\frac{K(T)}{D^m}\right) \quad (3)$$

式中 $K(T)$ 为动力学参数, 与温度有关, m 称为 Ozawa 指数。如果 Ozawa 方程有效, 在某一温度下用 $\lg|-\ln[1-(X_t)]|$ 对 $\lg D$ 作图, 可得到一条直线, 直线斜率是 m , 截距是 $\lg K(T)$ 。

莫志深等考虑了非等温结晶过程中结晶时间与温度的关系^[9]:

$$t = \frac{|T_0 - T|}{D} \quad (4)$$

式中 T 为 t 时刻的温度, T_0 为结晶开始($t=0$)时的温度, 将方程(1)和(3)联立, 得到给定结晶度下结晶时间与降温速率的表达式

$$\lg D = \lg F(T) - a \lg t \quad (5)$$

式中 $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/n}$, 量纲为 $K \cdot S^{n/m-1}$, 在数值上等于单位结晶时间内体系达到给定结晶度所需要的降温速率, 有明确的物理和实际应用意义。

3 结果与讨论

两种 PE 的恒速率降温的非等温结晶 DSC 曲线如图 1, 2 所示。由它们可以读出结晶峰最低点对应的温度 T_p 。通过式(4)将结晶温度转换为结晶时间, 可以得到样品的总结晶

时间 t_s 、以及样品最终的结晶热焓 ΔH_c (表 2)。

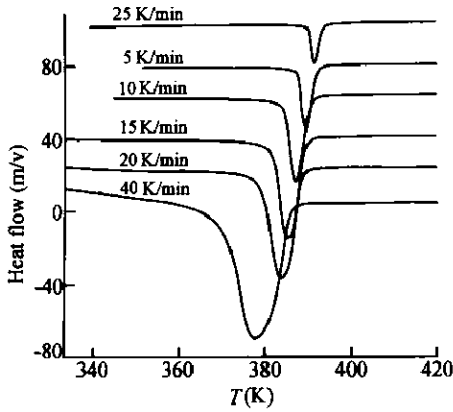


Fig. 1 DSC thermograms of nonisothermal cold crystallization for MPE

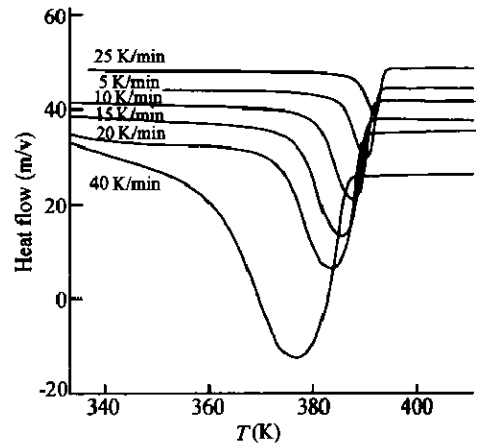


Fig. 2 DSC thermograms of nonisothermal cold crystallization for PE6098

Table 2 Values of the t_s , T_p , and ΔH_c at various cooling rates for PE samples

Sample	$D(K/min)$	$t_s(s)$	$T_p(K)$	$\Delta H_c(J/g)$
MPE	-2.5	526.4	391.6	183.9
	-5	215.6	389.7	170.8
	-10	175.2	387.4	179.1
	-15	116.8	385.6	179.0
	-20	94.4	383.7	180.4
	-40	44.2	377.6	174.7
PE6098	-2.5	688.8	391.7	156.3
	-5	334.6	390.1	159.5
	-10	241.6	387.6	166.2
	-15	150.8	385.5	162.4
	-20	120.0	383.5	162.6
	-40	75.4	376.6	165.4

由图 1, 2 及 T_p 值可以看出, 随着冷却速率的增大, 结晶峰变宽, 结晶温度 T_p 和结晶峰位置都向低温方向移动. 这是由于降温速率的增加使分子链在较低温度下扩散进入晶相结构的部分增多. 在较低温度下, 分子链活动能力较差, 形成的晶体较不完善, 完善的程度差别也较大, 所以这样的晶体将在较低温度下被破坏, 即 T_p 较低, 同时熔融范围也必然较宽, 即结晶峰范围较大. 在相同的冷却速率下, MPE 与 PE6098 的结晶温度 T_p 相近, 但 MPE 和 t_s 略小而结晶热焓 ΔH_c 略高, 表明 MPE 能在较短的结晶时间内达到较高的结晶程度, 结晶速率较快. 从它们的分子量和分子量分布来看, MPE 的数均分子量较大且

分子量分布较窄.数均分子量反映了分子链的长短,分子量分布则反映了分子链的长短的均匀程度.MPE显然比PE6098的分子链的立构规整性高.韩秀文等^[13]的研究成果表明,石科院MPE的支链较短,立构规整性远高于传统聚乙烯.这与MPE由茂金属催化剂的单点催化聚合而得以及PE6098由传统的Zieler-Natta催化剂的多活性中心聚合而得有关.单点催化使MPE的分子链大小和分子支化链在主链上的分布更为均匀^[1].大量的实验表明,链的立体规整性愈高,则结晶速度越大,因而MPE的总结晶时间较短.又由于其结构规整,MPE形成的晶体也较为完善,结晶热焓较高.考虑到聚合物结晶的成核和生长过程以及MPE比PE6098的分子链更长,所以它们结晶温度相近.

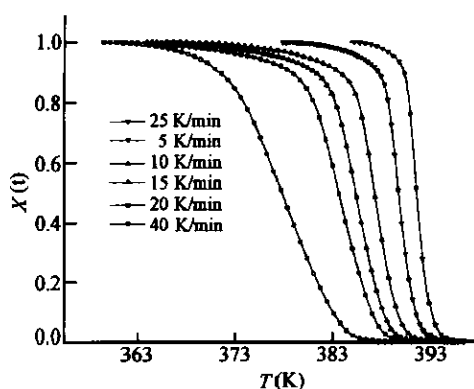


Fig. 3 Extent of transformation as a function of temperature for MPE crystallized nonisothermally at different cooling rates

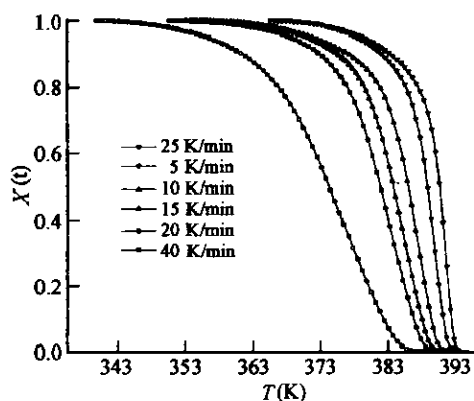


Fig. 4 Extent of transformation as a function of temperature for PE6098 crystallized nonisothermally at different cooling rates

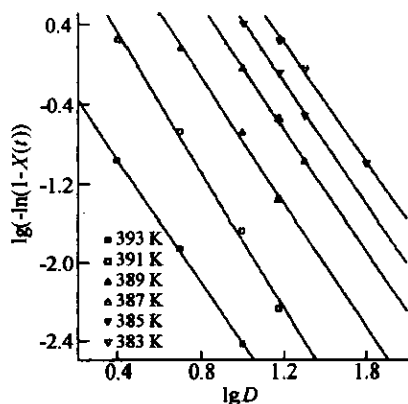


Fig. 5 Ozawa plot of $\lg[-\ln[1-X(t)]]$ versus $\lg D$ for MPE at several temperatures

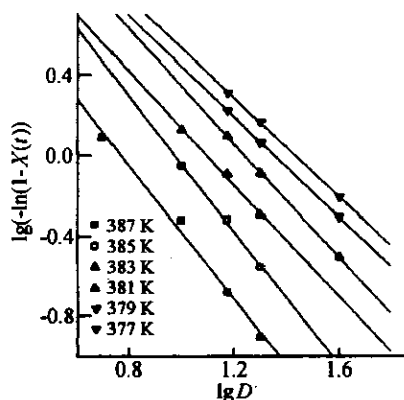


Fig. 6 Ozawa plot of $\lg[-\ln[1-X(t)]]$ versus $\lg D$ for PE6098 at several temperatures

样品在 t 时刻的相对结晶度 $X(t)$ 可由 DSC 曲线中 t 时刻之前的积分面积与总结晶峰面积相比得到,由降温速率可得 t 时刻对应的温度.MPE 和 PE6098 在一定冷却速率

下相对结晶度 $X(t)$ 值随温度的变化分别见图 3、4. 按照 Ozawa 理论(式(3))以 $\lg[1 - \ln[1 - X(t)]]$ 对 $\lg D$ 作图, 得到如图 5 和 6 所示直线. 可以看出, 这些直线基本平行, 说明在较宽的温度和相对结晶度范围里, MPE 和 PE6098 的非等温结晶过程都能很好地符合 Ozawa 方程. 表 3 是在给定温度范围里由图 5 和 6 中直线斜率算出的 Ozawa 指数 m . 高分子结晶过程分为形成晶核和晶体生长两步. Ozawa 指数 m 与 Avrami 指数 n 类似. 也与成核的机理和生长方式有关, 等于生长的空间维数和成核过程的时间维数之和. 结晶的成核分为均相成核和异相成核两类, 均相成核是由熔体中高分子链段靠热运动形成有序排列的链束为晶核, 异相成核则以外来的杂质、未完全熔融的残余结晶聚合物、分散的小颗粒固体物质或容器的壁为中心, 吸附熔体中的高分子链作有序排列而形成晶核. 因此均相成核有时间依赖性, 时间维数为 1, 而异相成核与时间无关, 其时间维数为零. 对于分子量为 10,000 到 100,000 之间的 PE, 结晶时内部的堆砌状况随分子量、分子量分布和结晶条件而变化, 可以从退化的球晶结构到细棒状或棒状堆砌直到短棒状或片状的堆积^[14]. PE6098 的 m 值接近 1, 说明它在给定温度范围里非等温结晶时, 主要是异相成核一维生长, 这显然与它具有较多的分子链尾端有关. MPE 的 m 值接近 3, 说明它是以异相成核的三维生长或均相成核的二维生长方式结晶, 它的生长维数高于 PE6098 是与它的立构规整性较高分不开的.

Table 3 The parameter m for nonisothermal crystallization of PEs obtained from the Ozawa theory

Sample	T_c range(K)	m	σ^*
MPE	383~393	3.1	0.2
PE6098	377~397	1.4	0.2

* Standard error

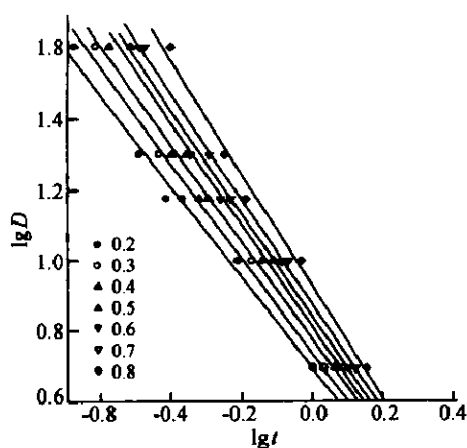


Fig. 7 Plots of $\lg D$ versus $\lg t$ for MPE during nonisothermal cold crystallization at different crystallinities

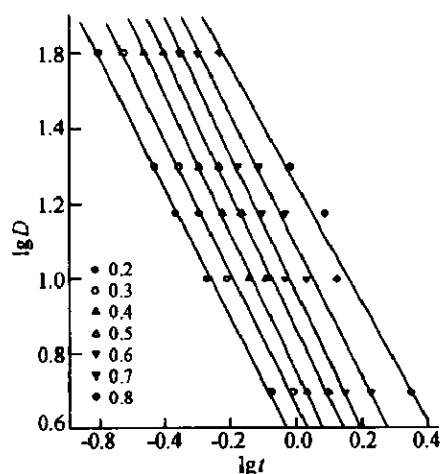


Fig. 8 Plots of $\lg D$ versus $\lg t$ for PE6098 during nonisothermal cold crystallization at different crystallinities

Table 4 Kinetic parameters of nonisothermally crystallized PE samples at different degrees of crystallinities obtained from Mo Zhishen method

Sample	Kinetic parameters	X(t)						
		0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
MPE	a	1.27	1.33	1.36	1.43	1.44	1.47	1.57
	F(T)	15.1	21.4	26.3	38.0	42.7	51.3	87.1
PE6098	a	1.70	1.74	1.82	1.81	1.81	1.73	1.56
	F(T)	64.6	97.7	162.2	199.5	251.1	239.9	173.8

在某一给定的相对结晶度 $X(t)$ 下,以 $\lg D$ 对 $\lg t$ 作图,得到图 7 和图 8.对图 7 和图 8 中的实验点用最小二乘法进行线性拟合,PE6098 除相对结晶度在 0.8 时拟合直线的相关系数为 0.991 外,其余拟合直线的相关系数都在 0.997 以上(图 8),MPE 的拟合直线相关系数也都在 0.99 以上(图 7),这说明在选定的冷却速率和相对结晶度下用莫志深方法处理 PE6098 和 MPE 的非等温结晶实验结果是成立的.结晶度在 0.2 和 0.8 之间时,由于图 7 和图 8 的直线斜率以及截矩可分别得到式(5)中的 a 和 $F(T)$ 值,列于表 4.在相同结晶度下,MPE 的 $F(T)$ 值小于 PE6098 的,说明 MPE 虽然分子链较长,但由于立构规整性好,它用相同时间达到某一结晶度所需的冷却速率较低.即它的结晶速率较高.这与表 1 中 t_s 的结果相一致.

REFERENCES

1 Sinn H, Kaminsky W. Adv Organomet Chem, 1980, 18: 99~112
2 Bari D F. In: China Olefins & Polyolefins Markets, Shanghai, 1997
3 Anon Plastics Technology, 1995, 41(2): 74
4 Anon Chem Week, 1995, 156(20): 13
5 Ozawa T. Polymer, 1971, 12: 150~158
6 Herrero C H, Acosta J L. Polymer Journal, 1994, 26: 786~793
7 Cebe P. Polymer Composite, 1988, 9: 271~279
8 Ziabicki A. In: Fundamentals of Fiber Formation, London, Wiley, 1976. 109~113
9 Liu T. Mo z. Polym Eng Sci, 1997, 37: 568~575
10 Avrami M. J Chem Phys, 1939, 7: 1103~1112
11 Avrami M. J Chem Phys, 1940, 8: 212~224
12 Jeziorny A. Polymer, 1978, 19: 1142~1144
13 Han Xiuwen, Liu Xiumei, Zhao Jinkai, Bao Xinhe. In: SINOPEC-PHILLIPS Seminar on Polymer Characterization, China, 1998. 1~8
14 Mandelkern L. In: The Crystalline State in Physical Properties of Polymers, Washington D C: American Chemical Society, 1984. 264~266

KINETICS OF NONISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF METALLOCENE POLYETHYLENE

ZENG Jijun, LI Yuying, HE Jiasong

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

CHEN Wei

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

Abstract The kinetics of nonisothermal crystallization of metallocene catalyzed and conventional polyethylenes were studied by differential scanning calorimetry. (DSC) at various scanning rates. The theory of Ozawa and method of Mo Zhishen for nonisothermal crystallization were used to analyze the differential scanning calorimetry data. As a result of these studies, the Ozawa index of metallocene catalyzed polyethylene was higher than that of conventional polyethylene. This suggested remarkably different crystallization mechanisms of metallocene catalyzed and conventional polyethylenes, and a higher growth dimension of the former. Moreover, being made by single-site catalytic agent, metallocene catalyzed polyethylene had a higher tacticity of molecular chains than conventional polyethylene. Although metallocene catalyzed polyethylene used in this study had a larger molecular weight, it had a higher rate of crystallization and reached a higher degree of crystallinity.

Key words Metallocene catalyzed polyethylene, Nonisothermal crystallization