

## 窄分子量分布茂金属短链支化聚乙烯结晶动力学\*

张发军 刘结平 傅 强\*\*\* 何天白\*\*

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

**摘 要** 本工作用 DSC 方法对三种不同支化度的茂金属短链支化聚乙烯的等温、非等温结晶行为进行了研究. 样品为乙烯和己烯-1 的共聚物, 短支链主要为正丁基, 分子量  $M_w = 20,000$ ,  $M_w/M_n < 1.15$ , 支化度(每 1000C 中  $CH_3$  数目)分别为 1.6、10.4、40. 实验结果表明, 茂金属短链支化聚乙烯结晶方式 I-II 转变温度随支化度增加而降低, 分别为 119.8℃、115.9℃、113.3℃; 同时支链的存在降低了二次成核速率, 增大了方式 I 的结晶范围, 总的结晶速度随支化度增大而减小.

**关键词** 茂金属聚乙烯, 等温结晶动力学, 非等温结晶动力学, DSC, 结晶方式 I-II 转变

1989 年 Dow 化学公司合成出一种名为“限制几何构型”的茂金属催化剂, 获得长链支化聚乙烯, 1996 年 Dow 化学公司还用该种催化剂技术开发出“具有连接链的半结晶性聚乙烯”(Semicrystalline PE with tie chain)和“窄组成分布聚乙烯”(Narrow compositional distribution PE)新材料, 其中茂金属短链支化聚乙烯(SCBPE), 是一类乙烯与  $\alpha$  烯烃共聚物. 支链的含量及长度可由  $\alpha$  烯烃的含量及类型精确控制, 而支链的分布则与聚合条件密切相关. 与普通线性聚乙烯相比, 这类新型材料不仅保持了茂金属聚乙烯的优异性能, 同时使其加工性能得到明显改善, 具有更好的成膜性, 能改善薄膜透光性, 应用前景极为广泛<sup>[1]</sup>. 其优异的性能来源于其独特的分子结构, 由于  $\alpha$  烯烃的引入使分子链中含有短支化链, 而支化链对结晶行为影响很大. 研究表明, 当支链长度大于乙基时, 等温结晶过程支链被排除在晶格之外; 而快速降温过程短支链可部分进入晶格<sup>[2,3]</sup>; 随着支链含量的增加, 结晶的形态也将连续发生变化, 由折叠链片晶到捆束状晶体<sup>[4,5]</sup>. 支

链对结晶行为的影响主要体现在三个方面, 即支链含量、支链长度和支链分布, 目前对前者研究较多而对后两者则较少涉及. 支链对结晶过程、结晶形态的影响非常复杂, 目前的工作还不能准确预测其行为, 迫切地开展进一步的研究工作. 本文选用三种不同支化度的茂金属乙烯、己烯-1 共聚物(选择窄分子量分布的样品可以消除多分散性的影响), 用 DSC 方法系统地研究了其等温、非等温结晶动力学, 详细讨论了结晶动力学、结晶生长方式与支化含量、支链分布的关系. 期望能为此类聚乙烯实际生产、加工过程提供有益的理论依据.

### 1 实验部分

实验所用的样品为窄分子量分布的茂金属短链支化聚乙烯, 由  $Zr$ -based 均相茂金属催化剂催化共聚得到并通过交叉分级的方法分级<sup>[6]</sup>, 分子量及分子量分布由凝胶渗透色谱(GPC)测定. 三种级分的分子特征见表 1. 其中 C1 样品含有两种共聚单体.

Table 1 Molecular characterization of the samples used in this work

| Sample | Comonomer(X) | Comonomer(mol %) | SCB( $CH_3/1000C$ ) | $M_n$ | $M_w$ | $M_w/M_n$ |
|--------|--------------|------------------|---------------------|-------|-------|-----------|
| H96    | 1-Hexene     | 0.37             | 1.6                 | 17400 | 19500 | 1.12      |
| C1     | 1-Hexene     | 2.07             | 10.4                | 18800 | 20600 | 1.10      |
|        | 1-Butene     | 0.08             |                     |       |       |           |
| D1     | 1-Hexene     | 8.0              | 40                  | 17500 | 19500 | 1.13      |

\* 1999-09-28 收稿, 2000-02-01 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29425005); \*\* 通讯联系人; \*\*\* 开放实验室客座教授, 通讯地址: 四川大学高分子材料科学系

等温、非等温结晶实验在 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪上进行,所有测试过程均在氮气气氛中进行,以铟标样做仪器校正,控温精度为±0.1℃.等温结晶过程选择 9~10 个结晶温度,先从 50℃ 快速升温至 150℃ 恒温 3min 以消除热历史,然后以 320K/min 的降温速率,快速降至预先设置的结晶温度,进行等温结晶,记录等温结晶 DSC 曲线.非等温结晶选择的降温速率为 1、2、5、10、20、40K/min 6 个降温速率.

2 结果与讨论

2.1 等温结晶与结晶方式 I-II 转变

等温结晶动力学过程可用 Avrami 方程处理.其中平衡熔点是一个非常重要的参数,目前应用最为广泛的方法是使用 Hoffman-Weeks 方程<sup>[7]</sup>估算聚合物平衡熔点.按 Hoffman-Weeks 理论,聚合物平衡熔点不能直接被测定,但可通过 DSC 实验将表观熔点  $T_m$  对结晶温度  $T_c$  作图并延长与  $T_m = T_c$  相交即可得到平衡熔点  $T_m^0$ .但是 Hoffman-Weeks 方法的前提是假设结晶形成折叠链晶体,对于茂金属支化聚乙烯,随着支化度的增加,线性链段逐渐变短以至难以形成折叠链晶体.Minick 等<sup>[4,5]</sup>对辛烯-1 作为共聚单体的均相共聚物的研究表明,随着支链含量的增加,共聚物结晶的形态将连续发生变化,由折叠链片晶到捆束状晶体.我们所研究的茂金属支化聚乙烯,尽管支链分布不均匀,但随着支化度的增加结晶形态也将发生类似变化,因而 Hoffman-Weeks 方法估算平衡熔点对此体系不适用.通常采用的方法来自 Flory-Vrij 理论<sup>[8,9]</sup>,运用平衡热力学计算得到分子量无限大的线性聚乙烯平衡熔点为 144.5℃,再进行分子量校正和共聚物组成校正即可得到支化聚乙烯平衡熔点.由于校正值与理论值差别不太大,因此在一般的研究中都采用理论值作为此类共聚物的平衡熔点.

按照二次成核理论<sup>[10~12]</sup>,结晶速度由下式表达:

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

$G$  是线性生长速率;  $U^*$  成核活化能,等于 6280J/mol;  $R$  是气体常数;  $T$  是结晶温度;  $T_\infty = T_g - 30K$ ,是指所有热运动都停止的温度;  $\Delta T$  为过冷度;  $K_g = n b \sigma_e T_m^0 / \Delta H_f k$ ,在方式 I 和 III 中  $n = 4$  在方式 II 中  $n = 2$ ;  $f$  为校正因子,  $f = 2T(T +$

$T_m^0)$ .  
线性生长速率可以由偏光显微镜对单个球晶的生长过程进行监测来获得,本体结晶速率可以用结晶度达到一半所用的时间  $t_{1/2}$  来表示. Lambert 和 Phillips<sup>[13]</sup>用本体结晶速率代替线性生长速率,验证结晶生长方式也取得了满意的结果.  $t_{1/2}$  由  $t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n}$  求得,  $k$  是与晶体的成核、生长有关的结晶速率常数;  $n$  是与生长维数有关的 Avrami 指数,都可从 Avrami 方程处理中得到.支化度对结晶速率的影响可以从  $t_{1/2}$  的倒数对结晶温度  $T_c$  的关系图中看出来.图 1 是三种不同支化度聚乙烯等温结晶  $1/t_{1/2} \sim T_c$  关系图,该图表明在相同的结晶温度下,支化度的增加降低了本体结晶速率,在图中表现为曲线左移.

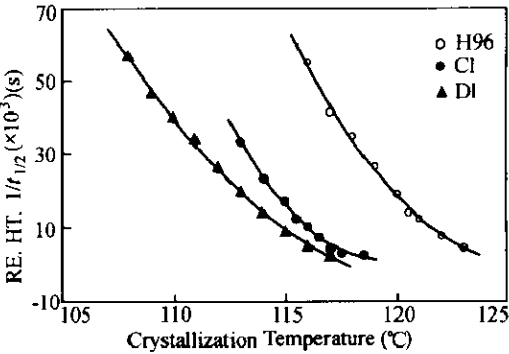


Fig. 1 Reciprocal half-times as a function of crystallization temperature

生长方式是结晶生长过程中两个速率相互竞争的结果,即二次核的形成速率  $i$  与晶核的生长速率  $g$ ,结晶生长方式对应于以下关系:

- 方式 I  $i \ll g$
  - 方式 II  $i \sim g$
  - 方式 III  $i > g$
- (2)

显然,在方式 I 中成核速率为速度控制步骤,总的结晶速度正比于  $i$ .而在方式 II 中结晶速度由两者共同控制,总的结晶速度正比于  $ig$  的平方根,这一差别的结果是在生长方式 II 中,成核指数的自由能项等于方式 I 中的一半.在实验中将  $\lg G + U^* / [R(T - T_\infty)]$  对  $1/(T\Delta T f)$  作图即可验证生长方式的存在,且方式 I 对方式 II 的斜率比值为 2.对本体结晶  $\lg G$  可由  $\lg 1/t_{1/2}$  代替,平衡熔点采用理论值.如图 2,对于 H96, C1, D1 三个样品,图中均可见一转折点.对应的生长方式 I-II 转变温度分别为 119.8℃、115.9℃、113.3℃,

斜率比为 1.51、1.84、1.94.很显然,随着支化度的增加,生长方式 I-II 转变温度明显的减小.这是由于支链的存在对处在熔融态的聚合物分子的蛇行运动(自扩散运动)影响显著.随着支链的含量的增加,聚合物链状分子的运动速度呈指数递减<sup>[14]</sup>,而结晶过程中的二次成核步骤,首先需要熔体中的分子链通过蛇行运动,扩散并吸附到晶体生长表面形成晶核.因此,二次核的形成速度随支化度增加而降低.另外,按照生长方式与蛇行运动理论预测,随着结晶温度的降低,将会顺次出现 I、II、III 三种结晶方式<sup>[15]</sup>,在我们所选择的结晶温度范围内,茂金属聚乙烯没有出现方式 III 这种结晶方式.这是由于支链的存在降低了结晶生长方式 I-II 的转变温度,增大了方式 I 的结晶范围.

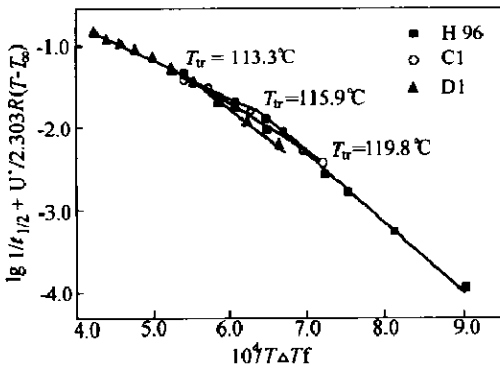


Fig. 2 Secondary nucleation plots of bulk growth rates assuming heterogeneous nucleation

实验所得的转变温度与 Lambert 等<sup>[13]</sup>报道的值相比有较大差异,这主要是由支链的分布情况引起的,本工作采用的茂金属聚乙烯样品,尽管经过交叉分级后级分的分子量分布很窄,但支链的分布依然很宽.傅强等<sup>[16]</sup>详细地研究了此类聚乙烯的熔融相分离行为,证明了支链在分子间及分子内存在较宽的分布.一种说法认为<sup>[13]</sup>,在支化聚乙烯本体结晶中二次成核速度由分子中线性链段控制;而晶核生长速率由共聚物序列控制.支链分布不均,则分子中较长的乙烯链段将首先成核结晶,局部相当于支化度较低,而对于支链较集中的链段,则会由于乙烯链段达不到最低结晶序列长度而不能结晶,这样总的结晶速率将由支链分布较少的部分控制;如果支链在分子间及分子内均匀分布则总结晶速率比较均匀.由此可以得出如下结论:即对于支化度相同而支链分布不同

的聚乙烯本体结晶,支链分布不均的样品结晶速度快.

2.2 非等温结晶动力学

非等温结晶过程可用修正的 Avrami 方程<sup>[17]</sup>和 Ozawa 方程<sup>[18]</sup>描述,分别为:

$$1 - X(t) = \exp(-Z_i t^{n_i}) \tag{3}$$

$$1 - X(t) = \exp(-K(T)/\phi^m) \tag{4}$$

$X(t)$ 是温度为  $T$  时的相对结晶度; $Z_i$ 和  $K(T)$ 分别是非等温结晶过程修正 Avrami 动力学常数和 Ozawa 动力学系数  $n_i$ 和  $m$ 分别为相应的 Avrami 指数和 Ozawa 指数; $\phi$ 是降温速率.图 3 分别为 H96 样品等温结晶动力学数据按照 Avrami 方法作图和非等温结晶动力学数据按照

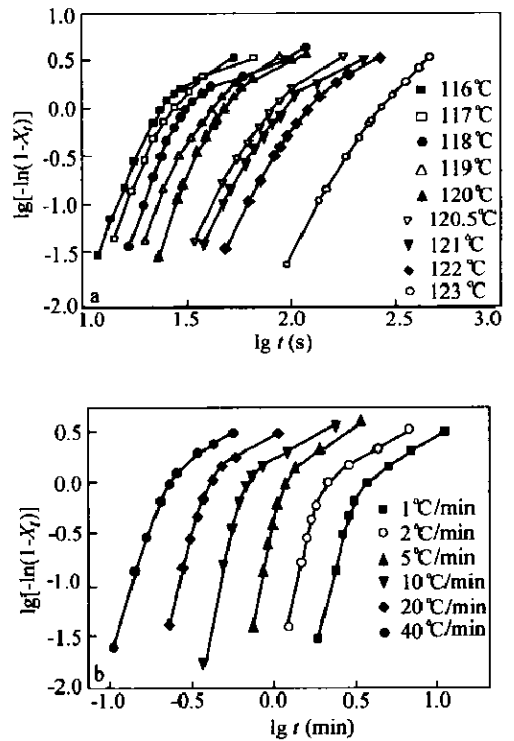


Fig. 3 Plot of  $\lg[-\ln(1-X_t)]$  versus  $\lg t$  for isothermal (a) and nonisothermal (b) melt crystallization of H96 fraction at different cooling rates and various crystallization temperature

修正的 Avrami 方法作图.可见非等温结晶过程同等温结晶过程相似,动力学曲线分为两个区域:即低结晶度时的线性区和高结晶度时的线性偏离区.这是因为初始阶段球晶自由生长,彼此没有相互接触,及第二阶段球晶长到足够大时,彼此相互接触,这时晶体的生长主要是填充球晶间的孔隙.但等温结晶过程两个阶段都在同一温度下进行,随着结晶温度的升高转折点越来越不明显;而非

等温结晶过程中,第一阶段球晶的自由生长都是在高温区进行的,第二阶段都是在低温区进行的,因此转折点很明显。

按照 Ozawa 方法,以  $\lg[-\ln(1-X_t)]$  对  $\lg\phi$  作图应得到一条直线,然而对茂金属短链支化聚乙烯非等温结晶过程,在所选择的结晶温度内,  $\lg[-\ln(1-X_t)]$  与  $\lg\phi$  不具备线性关系,如图 4,也就是说 Ozawa 方法描述茂金属短链支化聚乙烯非等温结晶过程不适合,而茂金属线性聚乙烯在

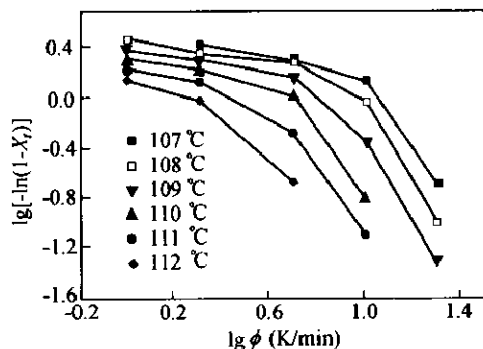


Fig. 4 Ozawa plot of  $\lg[-\ln(1-X_t)]$  versus  $\lg\phi$  for D1 fraction during nonisothermal melt crystallization

较宽的温度和相对结晶度范围里,非等温结晶过程都很很好地符合 Ozawa 方程<sup>[19]</sup>.而且我们发现随着降温速率的增加数据点的偏离越大,这表明支链对非等温结晶过程的影响随降温速率的增加而增强.由于支链的存在,使得在降温结晶过程中,分子链不能充分调整便进入晶格;而当降温速率达到一定程度时,短支链甚至可以部分的进入晶格引起晶格膨胀<sup>[2,3]</sup>.上述原因使得结晶生长速率与结晶温度不能满足 Ozawa 方法中假设的线性生长关系<sup>[18]</sup>.因而,在使用 Ozawa 方程研究此类复杂体系时,需作进一步的修正。

为了进一步研究支链对非等温结晶过程的影响,用 Kissinger 方程<sup>[20]</sup>研究了三个样品非等温结晶峰值温度与降温速率的关系. Kissinger 方程如下:

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln C + \left(\frac{E_c}{RT_p}\right) \quad (5)$$

式中  $T_p$  是 DSC 结晶曲线上峰值对应的温度;  $\phi$  是降温速率;  $C$  是常数;  $R$  气体常数. 根据方程 (5) 将  $\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)$  对  $1/T_p$  作图应得到一条直线,由斜率可计算出结晶活化能. 图 5 给出了 Kissinger 方

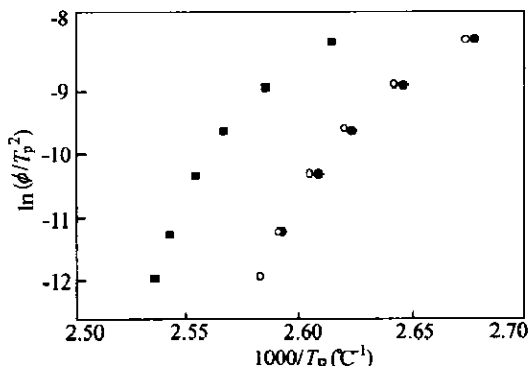


Fig. 5 Plot of  $\ln(\phi/T_p^2)$  versus  $1/T_p$  for SCBPE fractions

程的处理结果. 从图中可以看出,两者并不具备线性关系,我们认为这是支链分布不均造成的. 由于结晶活化能与分子结构有关,支链分布不均使得体系分子结构不同,结晶活化能是支链分布的函数,从而导致  $\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)$  对  $1/T_p$  不具备线性关系。

致谢 作者感谢美国阿克隆大学程正迪教授为本工作提供了茂金属短链支化聚乙烯分级样品,并对本工作进行了有益的讨论。

## REFERENCES

- 1 Thayer A M. Chemical & Engineering News, 1995, 11: 15~20
- 2 Zhao Yong(赵勇), Yang Decai(杨德才). Chem J Chinese University(高等学校化学学报), 1997, 18: 2044~2047
- 3 Wagner J, Abu-Iqyas S, Monar K, Philips P J. Polymer, 1999, 40: 4717~4721
- 4 Bensason S, Minick J, Moet A, Chun S P, Hiltner A, Baer E. J Polym Sci Part B: Poly Phys, 1996, 34: 1301~1315
- 5 Minick J, Moet A, Hiltner A, Baer E, Chun S P. J Appl Polym Sci, 1995, 58: 1371~1384
- 6 Hsieh E T, Tso C C, Byers J D, Johnson T W, Fu Q, Cheng S Z D. J Macromol Sci Phys, 1997, B36: 615~628
- 7 Hoffman J D, Weeks J J. J Chem Phys, 1962, 37: 1723~1741
- 8 Flory P J, Vrij A. J Am Chem Soc, 1963, 85: 3548~3553
- 9 Flory P J. J Chem Phys, 1949, 17: 223~240
- 10 Hoffman J D. Polymer, 1982, 23: 656~670
- 11 Hoffman J D. Polymer, 1983, 24: 3~26

- 12 Clark E J, Hoffman J D. *Macromolecules*, 1984, 17: 878~885
- 13 Lambert W S, Phillips P J. *Macromolecules*, 1994, 27: 3537~3542
- 14 de Gennes P G. *Scaling Concept in Polymer Physics*. New York: Cornell University Press Ltd, 1979. 230
- 15 Wunderlich B. *Macromolecular Physics*. New York: Academic Press, 1980. Vol. 2, 1~105
- 16 Fu Q, Chiu F C, McCreight K W, Guo M, Tscng W W, Cheng S Z D, Keating M Y, Hsieh E T, Deslauriers P J. *J Macromol Sci Phys*, 1997, B36: 41~60
- 17 Mandelkern L. *Crystallization of Polymers*. New York: McGraw-Hill, 1964. 213~290
- 18 Ozawa T, *Polymer*, 1971, 12: 150~158
- 19 Zeng Jijun(曾继军), Li Yuying(李育英), He Jiasong(何嘉松), Chen Wei(陈伟). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, 3: 280~286
- 20 Kissinger H E. *J Res Natl Stds*, 1956, 57: 217~221

## CRYSTALLIZATION KINETICS OF NARROW MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION METALLOCENE SHORT-CHAIN-BRANCHED POLYETHYLENE

ZHANG Fajun, LIU Jieping, FU Qiang, HE Tianbai

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of three metallocene-catalysed short-chain-branched polyethylene (SCBPE) fractions with different degree of branching were investigated by using differential scanning calorimetry (DSC). Narrow molecular weight fractions ( $M_w = 20,000$  and  $M_w/M_n < 1.15$ ) are used and the degree of branching ( $\text{CH}_3$  per 1000C) are 1.6, 10.4, 40 respectively. The regime I - II transition temperature are 119.8°C, 115.9°C, 113.3°C with the decreasing of degree of branching. Increasing the branch content decreases the rate of secondary nucleation,  $i$ , relative to the rate of surface spreading and so increases the range of supercooling over which regime I exists. The rate of bulk crystallization for both isothermal and non-isothermal crystallization decreases with the increasing of degree of branching. Both Ozawa Equation and Kissinger Equation are invalid for non-isothermal crystallization kinetics of SCBPE fractions, that means the effects of the branched chain on crystallization process are more complex than expected.

**Key words** Metallocene short-chain-branch polyethylene, Isothermal crystallization kinetics, Non-isothermal crystallization kinetics, DSC, Regime I - II transition