

茂金属聚乙烯的支化非均匀性与结晶形态*

傅 强** 杜荣昵

(四川联合大学高分子材料与工程系 成都 610065)

邱方道

何天白

(长庚大学化工系 桃园)

(高分子物理开放实验室,中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 以美国 Exxon 公司生产的茂金属短支链聚乙烯(SCBPE)为研究对象,用 DSC 热分级方法研究了不同支链含量聚乙烯的支化非均匀性,并用 TEM 表征茂金属聚乙烯在不同条件下熔体结晶的形态. SCBPE 经逐步结晶分级后,其 DSC 熔融曲线出现多峰,表明茂金属 SCBPE 仍具有很大的非均匀性. 支链含量愈高,熔点愈低,非均匀性增加. SCBPE 的晶体形态随平均支链含量的增加片晶厚度减小,片晶尺寸分布增加;含量较低时,SCBPE 在不同温度下均生成球晶结构. 随结晶温度的降低支链含量较多的分子也能参与结晶,故生成的片晶厚度减小. 从相分离的熔体中结晶,大尺度的片晶集集体间的分离和小尺度的片晶之间相分离同时存在.

关键词 热分级,结晶形态,茂金属短支链聚乙烯

聚乙烯以其产量大、价格低、综合性能优良而广泛用于日常生活和工农业生产中,而在理论基础研究方面,聚乙烯以其分子结构简单、对称性好,在聚合物结晶结构、形态发展、结晶过程与机理等研究中占有重要地位. 聚乙烯的发展经历了高压聚合(相应结构为长链支化),齐格勒-纳塔催化低压聚合(相应结构为线性或短链支化),到目前的茂金属(Metallocene)催化聚合. 茂金属催化剂以其单点“活化”为特征,开辟了精密控制聚合物结构、分子量与分布、支化含量与分布的新时代. 与齐格勒-纳塔聚乙烯相比,茂金属短链支化聚乙烯,具有分子量控制更准确、分子量分布更狭窄、支链含量分布更均匀的特点,在工业界被称为“均匀性”聚合物. 由茂金属催化聚合的间规聚丙烯,其间规度由齐格勒-纳塔催化的 50%~60% 提高到 90% 以上. 通过由茂金属催化聚合乙烯-丙烯共聚物,可以比较严格地控制两组分含量、共聚物结构,得到一系列从完全橡胶态到结晶塑料态的各种结构的产品. 目前美国、日本、德国等发达国家竞相开发高效、价廉茂金属催化剂,不同牌号的商业化茂金属短支链聚乙烯已相继投放市场^[1,2].

分子的非均匀性(heterogeneity)是指分子量

大小和分布不同引起的非均匀性和支链长短、含量与分布不同引起的非均匀性. 支链含量与分布引起的非均匀性又包括分子间支链含量不同的分子间非均匀性和分子内支链分布不同而引起的分子内非均匀性. 研究聚乙烯支化非均匀性,对于提高和控制聚乙烯产品质量具有重要意义^[3,4].

目前国外对茂金属聚乙烯非均匀性的研究主要集中在用溶液抽分级和升温溶解分级及两者并用的交叉分级方法来表征茂金属聚乙烯的非均匀性,这类工作主要在大型石化公司进行(如杜邦、菲利浦公司等). 而在高等院校,如美国阿克隆大学,则主要用 DSC 多步结晶分级方法表征支化非均匀性及其对结晶结构形态的影响. 茂金属催化剂在我国目前才刚刚起步,报道不多. 目前国内正积极开发我国的茂金属催化剂及聚合物产品,因此在不久的将来,随着茂金属催化剂的开发和应用,我国聚乙烯产品和质量也将进入新时代,赶上和达到世界先进水平. 目前围绕茂金属聚乙烯的前沿科学问题有:(1)由于茂金属短支链聚乙烯分子量分布和支链含量分布狭窄,因此怎样从分子结构角度表征其非均匀性,如何建立有效、严格、简便的表征方法;(2)非均匀性对结晶形态、结构、性能、分子运动与松弛现象的影响;(3)分子量

* 1998-10-13 收稿,1998-12-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 29704007)和长春应用化学所高分子物理开放实验室资助项目;

** 通讯联系人

分布和支链含量分布狭窄的另一方面是带来加工性能的劣化,因此如何从流变学角度,改进和提高茂金属聚乙烯的加工流动性能.

本课题以美国 Exxon 生产的茂金属短支链聚乙烯为研究对象,研究围绕茂金属聚乙烯仍未解决的基本理论问题,用 DSC 多步结晶法研究茂金属 SCBPE 的支化非均匀性和用 TEM 研究结晶形态,对进一步丰富和发展有关聚合物结晶形态的理论具有重要意义.

1 实验部分

1.1 原料

四种不同短支链含量的茂金属 SCBPE 由美国 Exxon Company 公司提供,它们的分子量、分子量分布和支链含量见表 1. 表中的支链含量仅为平均含量,可以看出几种茂金属的 SCBPE 分子量分布均在 2.0 左右,较一般齐格勒-纳塔催化的 SCBPE 分子量分布窄.

Table 1 Molecular characteristics of short chain branch polyethylene (SCBPE)

Sample Designation	M_w (g/mol)	M_w/M_n	SCB*/1000CH ₂
SCBPE(H) ^b	97,800	2.21	7.8
SCBPE(B ^c 1)	106,000	1.82	20.7
SCBPE(B2)	113,000	1.89	26.8
SCBPE(B3)	106,000	1.93	47.2

*SCB:short chain branching;
^b(H):hexene copolymer;
^c(B):butene copolymer

1.2 DSC 热分级

2mg 的茂金属 SCBPE 在 Perkin Elmer DSC 7 上加热至其熔点以上 150℃,恒温 3min 消除热历史,然后迅速转移至结晶温度,进行逐步等恒结晶热分级(Stepwise isothermal crystallization)结晶温度区域每 3℃ 或 5℃ 选择,结晶时间为 12h,以保证结晶进行完全.如 对 SCBPE(H)在 115℃ 等恒结晶 12h,然后在 110℃ 等恒结晶 12h,再在 105℃ 等恒结晶……,所选用的最高结晶温度随支链含量大小不同而变化.在逐步等温结晶分级完成后试样以 10℃/min 的被加热至 145℃,得到多重熔融吸热峰.

1.3 透射电镜(TEM)

茂金属 SCBPE 在不同结晶条件的结晶形态在电镜下观察.所用电镜为 AJEOL, JEM-

1200Exll,透射电镜,加速电压为 120kv.试样的制备如下,将 SCBPE 高温下溶于对二甲苯中[浓度为 0.1%(W/V)],然后将 SCBPE/二甲苯的稀溶液在喷有碳膜的载玻片上浇膜,待溶剂完全挥发以后,试样被加热到 150℃,2min 消除热历史后,在所设定的温度下进行等温结晶.结晶后的试样经重金属投影,转移到 200 目的铜网上,用于电镜观察.

2 结果与讨论

2.1 结晶热分级

如果 A-B 为接枝共聚物,A 为可以结晶的主链,而 B 为不能结晶的支链,当 A 结晶时,B 就被排斥在晶体之外,如果支链是较为均匀分布分子链上,支链含量小,两支链点间的链段愈大,结晶的温度就愈高(生成较厚的片晶),而支链含量愈大,支链点间的链段长度减小,可以结晶的温度降低(生成较薄的片晶),即在高温结晶时,只有线性或支链含量较少的分子能够结晶,而其余分子则留在熔体中,降低温度时,支链含量较多的分子能

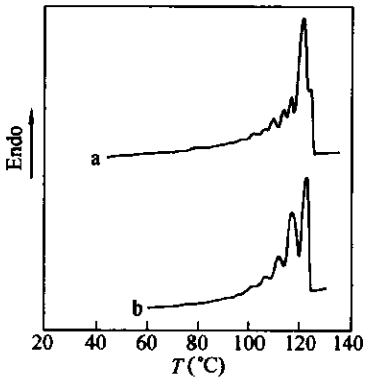


Fig. 1 DSC melting traces of stepwisely annealed SCBPE(H)
a) T_c : 116℃ 113℃ 110℃ 107℃ 103℃ 100℃ 95℃ 90℃ 85℃ 80℃ 70℃ (room temp)
b) T_c : 115℃ 110℃ 105℃ 100℃ 95℃ 90℃ 85℃ 80℃ 70℃ (room temp)

够结晶出来,而支链含量更高的分子留在熔体中.因此通过从高温到低温的逐步结晶分级,不同支链含量的 SCBPE 就被区别开来,图 1 和图 2 是经热分级后 SCBPE(H)和 SCBPE(B)的 DSC 熔融曲线.熔融起始温度与结晶温度非常接近,而且每个熔融峰的半高宽较窄(<3℃),因此每个熔融峰基本上代表了支链含量非常接近的一类分子所形

成的晶体.但当结晶温度递减的幅度从 3℃ 变到 5℃,如对 SCBPE(H) 从 116℃ → 113℃ → 110℃ ……变到 115℃ → 110℃ → 105℃ 时,熔融峰变宽熔点变低,而且熔融峰的数量减小,这表明,随着结晶温度递减的幅度的进一步增大,热分级的效果变差,分级趋于愈不完善,不同支链含量的分子将混杂在一起,达不到结晶分级的效果,熔融峰变宽是由晶片厚度分布增加而致.随着平均支链含量的增加,熔点进一步降低,表明可以结晶的链段长度更短,而且支化非均匀性增加,如图 3 所示.试样的分子量与分子量分布对结晶分级也有影

响,但本实验所有样品的分子量较高,在 1.0×10^5 左右,分子量分布较窄 M_w/M_n 在 2 左右,故分子量与分子量分布的影响只占次要部分.

2.2 结晶形态

2.2.1 支链含量对晶体形态的影响 图 4 为 SCBPE(H)、SCBPE(B₁)、SCBPE(B₂) 经多步结晶的结晶形态,随支链含量的增加晶片厚度减小,片晶的厚度分布也增加,表明试样的非均匀性随支链含量的增加而增大.这与上面 DSC 研究结果一致.

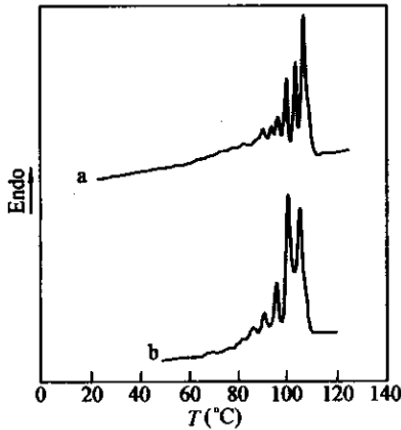


Fig. 2 DSC melting traces of stepwisely annealed SCBPE(B₁)

a) T_c : 100℃ 97℃ 93℃ 90℃ 87℃ 83℃ 80℃ 75℃ 70℃ 65℃ 60℃ 55℃ (room temp);
b) T_c : 100℃ 95℃ 90℃ 85℃ 80℃ 75℃ 70℃ 60℃ (room temp)

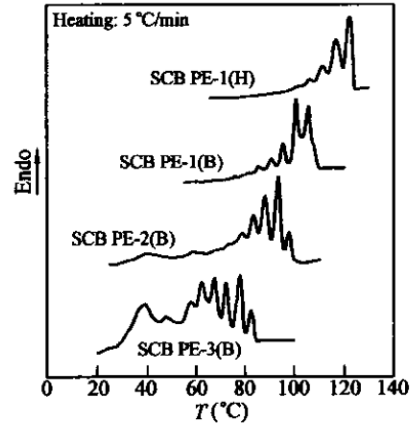


Fig. 3 DSC melting traces of different stepwisely annealed SCBPEs

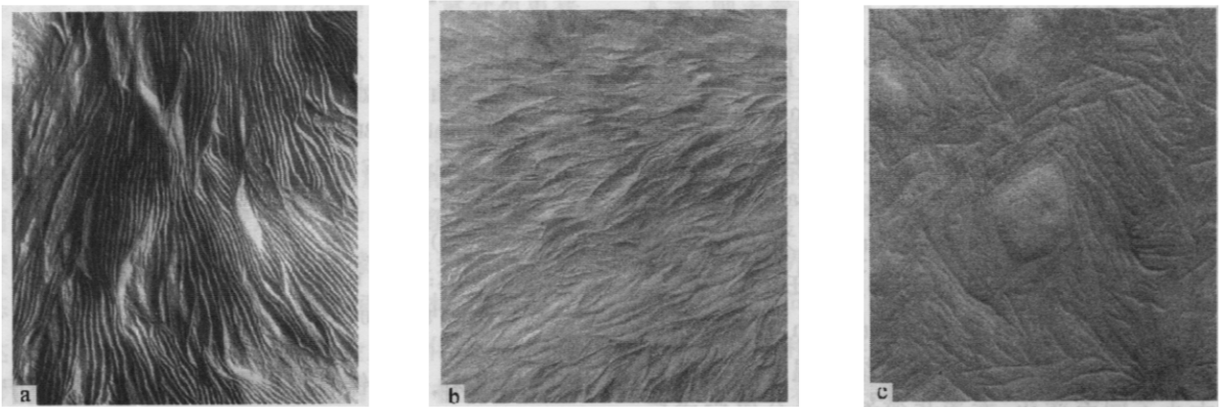


Fig. 4 TEM micrograph of SCBPE(H) (a) (×25K), SCBPE(B₁) (b) (×20K) and SCBPE (B₂) (c) (×60K)

2.2.2 结晶温度对晶体形态的影响

图 5 为 SCBPE(H) 在不同结晶温度下的晶体形态,不同温度下结晶均得到球晶结构,在高温下

生成较厚的片晶(图 5a),但随着结晶温度的降低,支链含量较高的分子,也能参与结晶,晶体的平均厚度减小(图 5b),在较厚片晶之间有细小晶

粒生成,这是由于试样在从所设定的结晶温度取出后降至室温,支链含量更高的分子链,结晶而致.将试样从熔体态淬火至 0℃(冰水混合物),只

能生成不完整的球晶初形,这与前人研究报道结果一致^[5].

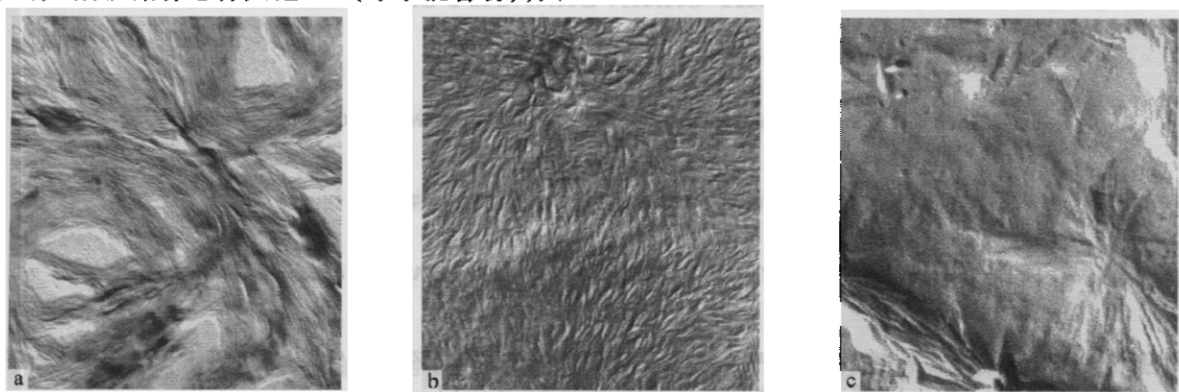


Fig. 5 TEM micrograph of SCBPE(H) isothermal crystallization at 115℃ (a)($\times 4000K$), 105℃ (b)($\times 10K$) and 0℃ (c)($\times 10K$)

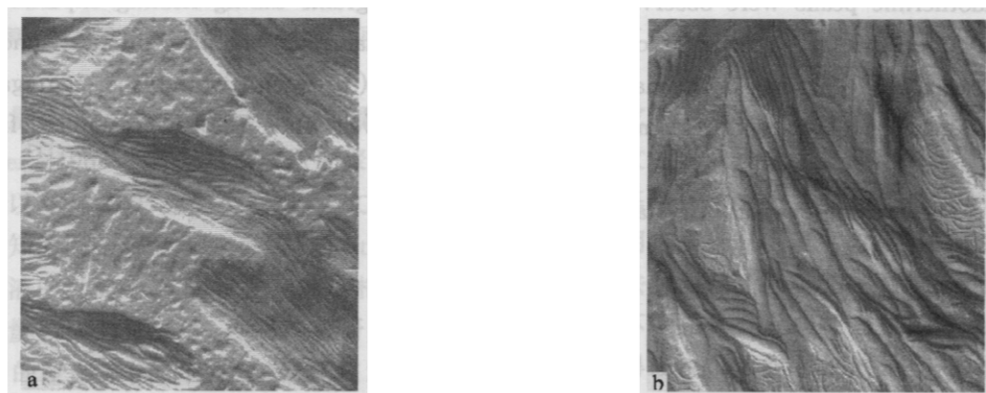


Fig. 6 TEM micrograph of SCBPE(H), macroscopic phase segregation (a)($\times 10K$) and microscopic phase segregation (b)($\times 15K$)

2.2.3 从相分离的熔体中结晶的形态 将 SCBPE 从高温到低温逐步结晶分级后,加热该试样至 150℃ 以上.经这样结晶分级后的不同支链含量的分子在熔体中将不会回到最初的均匀混合状态,而保持液-液相分离状态^[6].将这样具有液-液相分离的熔体,再逐步等温结晶,观察其结晶形态,结果示于图 6.图 6 显示从相分离熔体中结晶的

试样 SCBPE(H),不同厚度的片晶已完全分开,形成大尺寸(Macroscopic)的分离(图 6a),即不同支链含量的 SCBPE 在不同的温度下形成自己球晶,或片晶的集聚体.而在各自的集聚体的片晶之间又可以发现细小的片晶,即微相分离(Microscopic)也同时存在(图 6b).

致谢 本研究工作得到美国阿克隆大学 Stephen Cheng(程正迪)教授的关心和帮助,并提出宝贵意见,深表谢意.

REFERENCES

- 1 Brun C, Pracella M. *Polym Int*, 1994, 32: 279~286
- 2 Uozom T, Soga K. *Makromol Chem*, 1992, 193: 823~834
- 3 Hosoda S. *Polym J*, 1988, 20: 383~401
- 4 Keating M Y, McCord E F. *Thermochem Acta*, 1994, 243: 129~141
- 5 Hill M J, Barham P J, Keller A, Rosney C A. *Polymer*, 1991, 32: 1384~1396
- 6 Fu Q, Chiu F, Cheng S Z D. *J Macromol Sci Phys*, 1997, B36: 41~60

MOLECULAR HETEROGENEITY AND CRYSTAL MORPHOLOGY IN METALLOCENE SHORT CHAIN BRANCH POLYETHYLENE (SCBPE)

FU Qiang, DU Rongni

(*Department of Polymer Science and Materials, Sichuan Union University, Chengdu 610065*)

CHIU Fangchyou

(*Changgong University, Taoyun*)

HE Tianbai

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

Abstract Metallocene, a newer generation of commercial polymerization catalysts for polyolefins, is best known for its “single sitedness”, and the intermolecular structural homogeneity of metallocene polyethylene copolymer is a very interesting research issue. The molecular segregation effects on the crystallization, melting and crystal morphologies of metallocene SCBPE have been investigated with DSC and TEM. The multiple endothermic peaks were observed in the DSC thermograms during heating experiments. The heterogeneity increases as branching content increases, the lamellae becomes thinner, and lamellae distribution becomes broader. Both macroscopic segregation (between two crystal aggregates) and microscopic segregation (between two lamellae) have been observed when SCBPE crystallized from phase separated melt.

Key words Thermal segregation, Crystal morphology, SCBPE