

短链支化对低分子量聚乙烯结晶及熔融行为的影响*

刘结平 张发军 傅强*** 何天白**

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理和化学重点实验室 长春 130022)

摘 要 研究了金属茂催化的低分子量支化聚乙烯和线性聚乙烯的结晶及熔融行为,发现支化聚乙烯的结构与线性聚乙烯相同为正交结构,但晶格略有膨胀.支链的存在对熔融行为影响不大,两种聚乙烯的熔点均随结晶温度的升高而非线性增加,表现出低分子量样品的共同特征.但支链的存在对结晶行为却有很大的影响,主要是由于支链的存在降低了晶体的结晶速率从而影响结晶过程,使得低分子量的支化聚乙烯的结晶行为与高分子量线性聚乙烯的结晶行为相似而与低分子量的线性聚乙烯不同.动力学分析表明,低分子量的支化聚乙烯的结晶生长方式的转变温度比同等分子量的线性聚乙烯降低了约 20℃.

关键词 支化聚乙烯, 线性聚乙烯, 结晶及熔融行为, 生长方式

高分子材料具有软物质的最典型的特征^[1],即弱影响强响应,在一般的剪切作用下可发生畸变和流动,小的热涨落也会对其性质带来重要的影响^[2],尤其是高分子的链结构,其微小的变化就能引起性质的很大的改变.自从金属茂支化聚乙烯问世以来,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极少量的支链,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^[3].同时由于金属茂催化的支化聚乙烯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,已经引起了大量研究工作者们的巨大兴趣^[4,5],在学术研究方面极有可能取代传统的线性聚乙烯作为模型聚合物来研究结晶聚合物的结晶过程.对支化聚乙烯结构、结晶及熔融行为的研究并与线性聚乙烯进行比较,能够帮助我们更多地理解支化链的存在引起的聚乙烯结构和性质的改变.本文选用相同分子量的金属茂催化的线性及支化聚乙烯样品,对它们的结构、结晶及熔融行为等方面进行了研究.

1 实验部分

1.1 材料

实验所用的样品为窄组份分布的金属茂催化的低分子量线性及支化聚乙烯,通过交叉分级的方法分级^[6],其中线性聚乙烯分子量为 $M_w = 5830$, $M_w/M_n = 1.1$;支化聚乙烯为一种乙烯和己烯的共聚物,即丁基支化的支化聚乙烯,分子量

为 $M_w = 5910$, $M_w/M_n = 1.1$,支化含量为平均每 1000 个主链碳原子含有 3.4 个支链.

1.2 仪器及实验

WAXD 实验在 Philip 1700 型广角 X 射线衍射仪上进行,扫描速率为 $1^\circ/\text{min}$.等温结晶实验在 Perkin-Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪上进行,所有测试过程均在氮气保护中进行,以铟标样做仪器校正,控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$.样品先从室温快速升温至 160°C 恒温 3min 以消除热历史,然后以 $320\text{K}/\text{min}$ 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.待结晶完全后将温度降至室温,再以 $5\text{K}/\text{min}$ 的速率升温至 160°C ,记录熔融曲线.

1.3 熔体单晶的生长及形态观察

用溶液浇铸的方法将浓度为 0.1% 的支化聚乙烯二甲苯溶液在喷有碳膜的云母表面形成厚度约 $30\mu\text{m}$ 的薄膜,在热台上将薄膜样品加热至 160°C 恒温 0.5h,使样品充分熔融,快速转移到预先已设定温度的油浴中进行等温结晶,温度精度为 $\pm 0.2^\circ\text{C}$.待结晶完全后,取出样品放入冷水中淬火至室温,然后转移到电镜铜网上,在 JEOL 2001 型透射电子显微镜上观察单晶的形态.

2 结果讨论

WAXD 粉末衍射结果如图 1 所示,支化聚乙烯的结晶结构与线性聚乙烯相同,都属于正交结构,但晶胞参数略有变化.支化聚乙烯的晶胞参数

* 2000-06-27 收稿,2000-08-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 29425005)、973 特殊基金资助课题;** 通讯联系人;*** 高分子物理和化学国家重点实验室客座教授,通讯地址:四川大学高分子材料科学系,邮编 610065

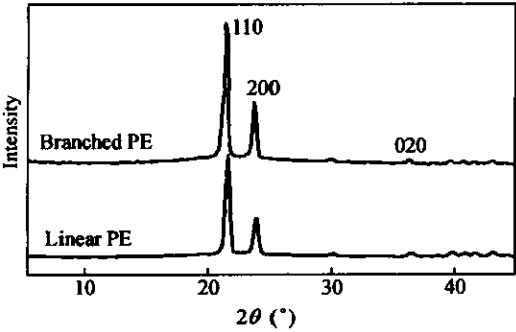


Fig. 1 WAXD pattern of branched and linear polyethylene

分别为 $a = 0.751\text{nm}$, $b = 0.505\text{nm}$, $c = 0.251\text{nm}$, 晶胞体积为 $9.52 \times 10^{-2}\text{nm}^3$; 而线性聚乙烯的晶胞参数分别为 $a = 0.742\text{nm}$, $b = 0.494\text{nm}$, $c = 0.254\text{nm}$, 晶胞体积为 $9.31 \times 10^{-2}\text{nm}^3$. 支化的结果使得支化聚乙烯的晶格略为膨胀, 大约膨胀了 2.25%. 已经发现丁基支化的支化聚乙烯中支链不能进入晶格^[7], 因此晶格膨胀的原因是由于支链与晶格间的作用而引起的. 由于大部分支链被排列在晶体表面, 必然引起晶体表面的自由能增加; 另外在结晶过程中, 不可能所有的支链都能很好地进入非晶区, 部分支链可能出现在晶区引起晶格缺陷. DSC 热分析结果表明, 支化聚乙烯的熔点低于线性聚乙烯大约 3℃, 如图 2, 这种熔点的降低就是由于晶格膨胀导致晶格能降低及晶格缺陷增多而引起的.

结晶高分子材料的熔点 (T_m) 是结晶温度 (T_c) 的函数, 可用下式表示^[8]:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) + \frac{1}{2\beta} T_c \quad (1)$$

其中 T_m^0 为平衡熔点, β 为片晶的增厚因子. 对于

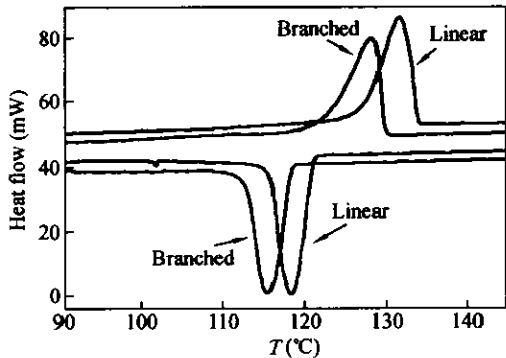


Fig. 2 DSC heating and cooling curves of branched and linear polyethylene
The heating and cooling rates are 5 K/min.

大分子量的线性聚乙烯来说, 上式中 β 为常数, 表现为 T_m 随 T_c 的增加而线性增加; 而对小分子量的线性聚乙烯来说, T_m 对 T_c 不是线性关系^[9]. 图 3 给出了低分子量的支化聚乙烯 T_m 随 T_c 的变化关系, 发现在较低的结晶温度下, T_m 有一个缓慢的增加, 在某一温度附近, T_m 有一个突然的改变, 而在较高结晶温度下, T_m 的增加又趋于平缓. 与低分子量的线性聚乙烯相比^[9], 可以看出这种熔点随结晶温度的升高而非线性增加是低分子量聚乙烯的共同特征, 无论是支化还是线性聚乙烯都表现为这种变化趋势, 而不是支链存在的结果. 一般来说, 当聚乙烯形成折叠链晶体时, 最初的链折叠长度约在 10~20nm 之间^[10], 退火一段时间后可能略有增加, 并且随着结晶温度的升高而逐渐增大, 对于分子量为 5910 的支化聚乙烯分子, 其分子链的长度约为 53nm, 考虑到折叠部分的分子链段, 因此这种分子量的分子在形成折叠链晶体时, 折叠次数仅能为一次或两次. 也就是说在较低结晶温度下为二次折叠, 而在较高温度下为一次折叠. 因此在低温区, 晶体中折叠链的长度随结晶温度的升高而缓慢的增加, 但折叠次数不变为二次折叠; 当达到某一结晶温度后, 分子链的折叠次数发生改变, 为一次折叠, 折叠链长度突然发生了很大的改变, 熔点急剧升高; 然后在高结晶温度区又表现出在低温区相似的特性. 而对于高分子量的样品, 由于分子链很长, 当形成折叠链晶体时的链折叠次数很多, 因此每改变一次折叠对整体折叠长度影响不大, 而表现出熔点随结晶温度的线性变化关系.

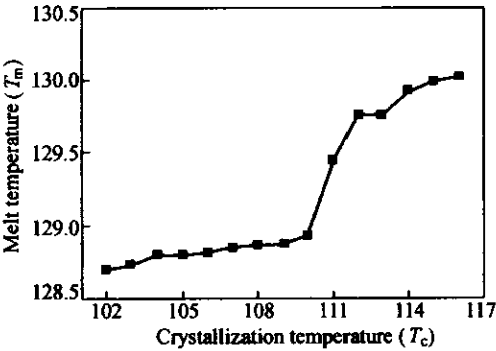


Fig. 3 Plot of melting point against crystallization temperature of low molecular weight branched polyethylene

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

长方式,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,对同等分子量的线性及支化聚乙烯的动力学研究显示,支化聚乙烯的生长方式转变温度为 103.7℃,而线性聚乙烯为 122.4℃,两种样品的转变温度相差约 20℃(图 4).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存在.从图 2 中可以看出,支链对样品的熔点影响不大,这主要原因是支链不能进入晶格,但在结晶生长过程中,支链的存在对晶体的生长速率却有很大的影响,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^[11].

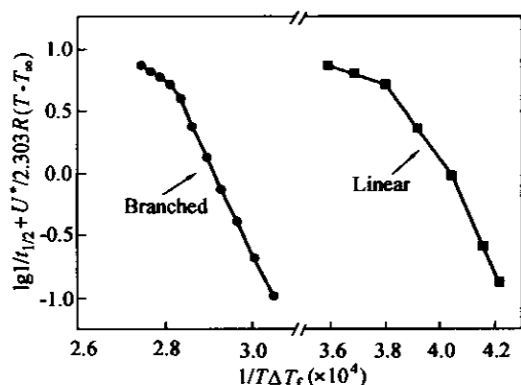


Fig. 4 Kinetic behavior of low molecular weight linear and branched polyethylene assuming heterogeneous nucleation

对于大分子量的线性聚乙烯来说,生长方式的转变将直接导致单晶形态的改变^[12,13];而对于小分子量的线性聚乙烯来说,单晶形态的改变不是由于生长方式的改变而引起的,而是由链折叠行为的改变而引起的^[9].对低分子量支化聚乙烯从熔体状态快速降温至结晶温度进行等温结晶得到熔体单晶,发现这种低分子量支化聚乙烯在结晶温度为 102℃ 时,单晶的形态为截顶菱形,能很好地观察到直的(110)生长面;而在结晶温度为 104℃ 时,单晶的形态为透镜形,(110)生长面不能很好地被观察到,仅观察到弯曲的(200)生长面,如图 5 所示.可以看出支化聚乙烯熔体单晶形态的改变温度正好与生长方式的转变温度相对应,而从图 3 中可以看出这种低分子量支化聚乙烯的

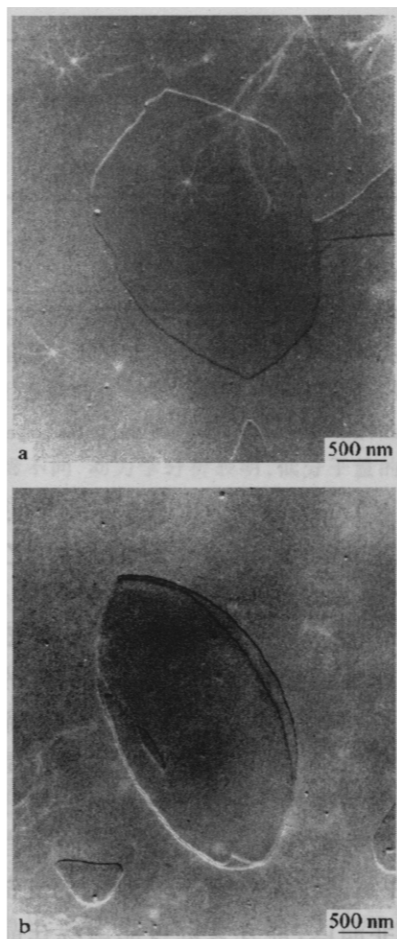


Fig. 5 Morphologies of low molecular weight short chain branched polyethylene single crystals formed from the melt
a) $T_c = 102^\circ\text{C}$; b) $T_c = 104^\circ\text{C}$

链折叠行为的改变大约发生在 111℃ 附近,因此支化聚乙烯单晶形态的改变来自于单晶生长方式的改变.这种结果表明,低分子量支化聚乙烯的熔融行为与低分子量线性聚乙烯基本相似,但结晶行为与低分子量的线性聚乙烯有明显的差别而与高分子量的线性聚乙烯相同,这是由于支链的存在阻碍了晶体的结晶速率,使低分子量的支化样品表现出高分子量线性样品的特征.

致谢 感谢美国阿克隆大学程正迪教授为本工作提供了金属茂支化聚乙烯分级样品,并对本工作提供了有益的讨论.

REFERENCES

- 1 de Gennes P.G. *Agew Chem Int Ed Eng*, 1992, 31: 842~845
- 2 He Tianbai(何天白), Wang fosong(王佛松). *Chemistry(化学通报)*, 1999, 10: 23~28
- 3 Thayer A M. *Chemical & Engineering News*, 1995, 11: 15~20
- 4 Wignall G D, Alamo R G, Londono J D, Mandelkern L, Kim M H, Lin J S, Brown G M. *Macromolecules*, 2000, 33: 551~561
- 5 Eynde S V, Mathot V B F, Hohne G W H, Schawe J W K, Reynaers H. *Polymer*, 2000, 41: 3411~3423
- 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 Parker J A, Bassett D C, Olley R H, Jaaskelainen P. *Polymer*, 1994, 35: 4140~4145
- 8 Hoffmann J D, Weeks J J. *J Chem Phys*, 1962, 37: 1723~1741
- 9 Chiu F C, Fu Q, Mark L, Cheng S Z D, Hsieh E T, Tso C C, Hsiao B S. *J Macromol Sci Phys*, 1997, B36: 553~567
- 10 Rastogi S, Hikosaka M, Kawabata H, Keller A. *Macromolecules*, 1991, 24: 6384
- 11 Zhang Fajun(张发军), Liu Jieping(刘结平), Fu Qiang(傅强), He Tianbai(何天白). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (6): 722~726
- 12 Toda A, Keller A. *Colloid & Polymer Science*, 1993, 271: 328~342
- 13 Toda A. *Colloid & Polymer Science*, 1992, 270: 667~681
- 14 Liu Jieping(刘结平), Xie Fengchao(谢封超), Du Binyang(杜滨阳), Zhang Fajun(张发军), Fu Qiang(傅强), He Tianbai(何天白). *Polymer*, 2000, 41: 8573~8577

INFLUENCE OF SHORT CHAIN BRANCHES ON CRYSTALLIZATION AND MELTING BEHAVIOR OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENES

LIU Jieping, ZHANG Fajun, FU Qiang, HE Tianbai

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

Abstract The crystallization and melting behavior of metallocene-catalized branched and linear polyethylenes of low molecular weight was studied. It was found that the crystalline lattice of branched polyethylene is larger than that of linear polyethylene because of the existence of branched chains. The melting behavior of branched polyethylene is similar to that of linear polyethylene since the branched chains can not enter the lattice. However, the crystalline behavior of low molecular weight branched polyethylene is the same as that of high molecular weight linear polyethylene, but different with that of low molecular weight linear polyethylene. Kinetics theory analysis evidenced that the transition temperature of growth regime of the branched polyethylene is about 20°C lower than that of linear polyethylene with the same molecular weight. It may be attributed to the existence of short branched chains.

Key words Branched polyethylene, Linear polyethylene, Crystallization and melting behavior, Growth regime