

稀土聚乙烯的形态结构及性能*

王生龙 赵晓江 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文研究了用稀土催化剂聚合得到的聚乙烯(稀土聚乙烯)的结构及性能。发现初生聚乙烯粉末具有条状形态结构,其支化度、结晶度及晶粒尺寸均与低压聚乙烯相似,但其熔点和特性粘数较高。用各种物理方法初步证明,稀土聚乙烯熔点较高的原因可能与其具有伸展链结晶结构有关。

用稀土催化剂合成聚乙烯已有报道^[1-3],但对所得聚合物的研究只有关于分子量、熔点和结晶度的数据^[4,5]。本文系统地研究了稀土聚乙烯的结构和性能,并与商品聚乙烯作了对比。

实 验 部 分

稀土聚乙烯采用 $\text{NdCl}_3\text{-EtOH-Et}_3\text{Al}$ 催化体系,按文献[6]合成;低压聚乙烯是北京化工三厂产品;高压聚乙烯是北京燕山石油化工总厂产品。

用日本 H-500 型电子显微镜观察聚合物的形态;用 Perkin-Elmer-577 型红外光谱测定样品甲基特征吸收峰(1378cm^{-1})的吸收强度,并用吸收强度/毫米表示样品的相对支化度;熔点则用 Perkin-Elmer-DSC-2C 型仪器测定;用密度梯度管在 20°C 测定密度^[7];在室温下,用 DL-10008 型电子拉力机测定样品的应力应变性质;用日本理学 2028 型 X-射线衍射仪在大角和小角范围测定了样品粉末的衍射图,小角衍射测定长周期的狭缝宽度为 $0.2\text{—}0.3\text{—}0.2$ 毫米,根据文献[8]计算样品的结晶度,用文献[9]的方法计算晶粒尺寸。

结 果 与 讨 论

1. 聚合物的形态

稀土催化剂聚合得到的聚乙烯的视密度比低压聚乙烯的要小 3—4 倍。为了弄清这一问题,我们用扫描电镜观察了稀土聚乙烯粉末的形态。

从图 1 可见,稀土聚乙烯呈条状结构,不同于文献报道的粒团状^[10]和蛛网状^[11]结构。这种条状形态结构随聚合时间的延长而越来越明显。正是这种特殊的形态使得该聚乙烯非常疏松,具有较小的视密度。对于这种形态的形成过程,可以设想如下:在聚合反应

* 1982 年 4 月 12 日。

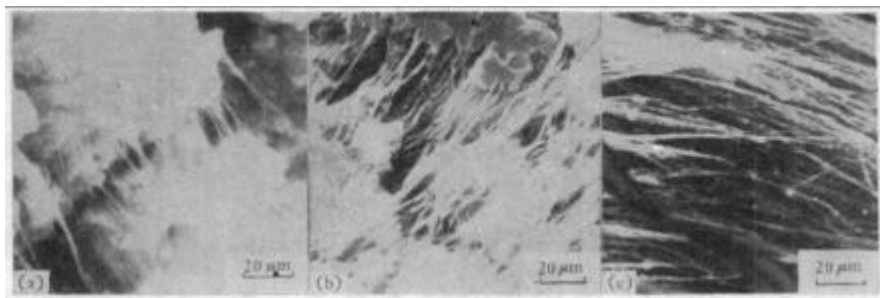


图 1 稀土聚乙烯粉末扫描电镜图

A-聚合 5 分钟; B-聚合 15 分钟; C-聚合 30 分钟.

初期, 催化剂聚集体表面上的聚合速度要比内部大得多, 在表面或接近表面上形成聚合物膜. 随着聚合时间的延长, 单体不断向聚集体内部扩散, 并在内部进行聚合反应, 体积逐渐增大, 最终破坏聚合物膜, 形成条状的形态结构.

2. 聚合物的结构参数及主要物理性能

稀土聚乙烯和商品聚乙烯的结构参数及主要物理性能如表 1 所示.

表 1 各种聚乙烯的结构参数及主要物理性能

种 类	特性粒数 (分升/克)	相对支化度 (吸收强度/毫米)	结晶度 (%)	晶粒尺寸 ($\text{\AA}^\circ$)	密度 (克/毫升)	断裂强度 (公斤/厘米 ²)	伸长率 (%)	熔点 ($^\circ\text{C}$)
稀土聚乙烯	12.2	2.14	77	131	0.9369	318	451	139.5
低压聚乙烯	3.4	2.19	77	134	0.9467	208	429	133.5
高压聚乙烯	1.1	4.50	54	72	0.9204	194	795	105.5

从表 1 的数据可见, 稀土聚乙烯的相对支化度、晶粒尺寸和结晶度都与商品低压聚乙烯相似, 但特性粘数、力学性能、密度和熔点都不完全一样. 前者特性粘数较大, 即使在熔点温度以上 (150°C), 仍具有一定的强度 (见图 2), 而在相同的条件下, 低压聚乙烯则变为流体, 没有任何强度. 这里需特别指出的是稀土聚乙烯的熔点比低压聚乙烯高 $6-7^\circ\text{C}$ (约 $138-140^\circ\text{C}$). 这一结果看来难以从两者的结晶度、晶粒尺寸和相对支化度等结果找到解释; 特性粘数的差别看来也不是造成熔点不同的原因. 表 2 结果表明, 稀土聚乙烯的熔点和特性粘数无关. 我们推测, 稀土聚乙烯具有较高的熔点, 可能是由于其结构与低压聚乙烯不同所致. 已知聚乙烯有两种结晶结构, 一种是伸展链 (T_m 约为 $137-139^\circ\text{C}$), 另

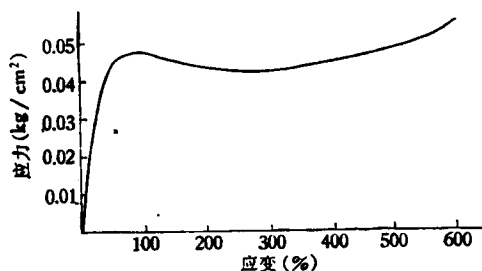


图 2 稀土聚乙烯应力-应变曲线

条件: 样品在 150°C 预热 3 分钟, 然后在 150°C 测定.

一种是折叠链型 (T_m 约为 $130-133^{\circ}\text{C}$)。由于稀土聚乙烯的熔点也在 $137-139^{\circ}\text{C}$, 因此, 我们认为它也具有伸展链的结构。这一推论的实验根据是:

表 2 不同特性粘数聚乙烯的熔点

$[\eta]$ (分升/克)	18.3	12.2	11.7	10.4	5.9
熔点($^{\circ}\text{C}$)	138.5	139.5	137.5	137.5	138.5

(1) 不存在代表片晶特征的小角 X-射线衍射的最大值^[12]。在小角度范围内, 我们用 X-射线衍射仪研究了稀土聚乙烯粉末的结晶结构, 发现样品不存在长周期, 而高压聚乙烯粉末则观察到了长周期 (图 3);

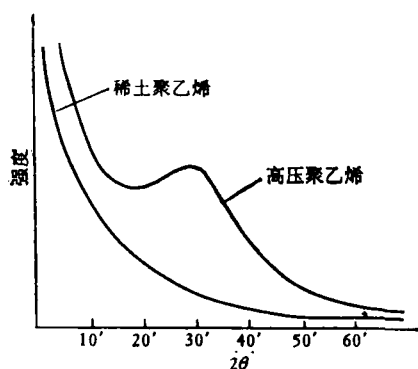


图 3 聚乙烯小角 X-射线衍射图

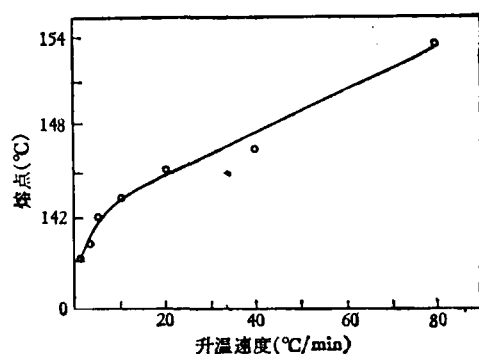


图 4 稀土聚乙烯的熔点与升温速度关系

(2) 结晶熔点与升温速度的关系。伸展链聚乙烯的熔点是随升温速度增快而增高, 这是它区别于折叠链聚乙烯的特性之一^[13] (图 4);

(3) 热处理后熔点下降^[14]。我们发现, 热处理前稀土聚乙烯的熔点为 139.5°C , 热处理后 (熔融后室温下结晶) 熔点降至 135°C , 折叠链聚乙烯则无此现象;

(4) 棒状结晶结构。我们用激光光散射观察了稀土聚乙烯和低压聚乙烯热处理前后的衍射^[15] (图 5)。结果表明, 未经热处理的稀土聚乙烯粉末呈十字叉散射, 是棒状结晶结构, 而低压聚乙烯粉末是无规散射。经热处理后, 稀土聚乙烯的十字叉散射消失, 产生四叶瓣散射, 说明棒状结构受到破坏, 形成球晶结构。

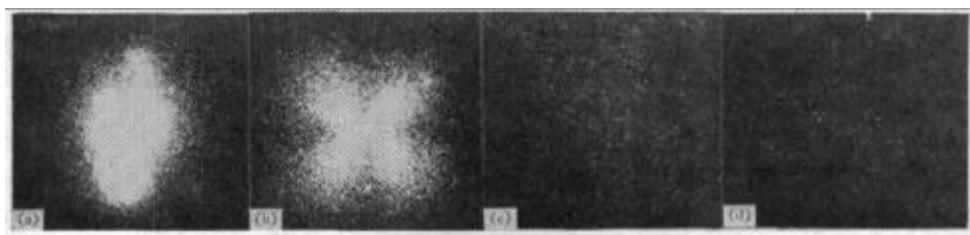


图 5 聚乙烯激光光散射图

a-稀土聚乙烯粉末; b-经热处理的稀土聚乙烯; c-低压聚乙烯粉末; d-经热处理的低压聚乙烯。

(热处理条件: 180°C , 2 分钟)

综合上述实验结果可以得出, 稀土聚乙烯的熔点高于低压聚乙烯。这一特点与特性粘度无关, 而与稀土聚乙烯具有伸展链结晶结构有关。

致谢: 聚合物的表征得到了陈东霖同志和本所测试中心同志们的大力帮助, 作者谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Ballard, D. G. H. Courtis, A., Holton, J., Mcmeeking, J. and Pearce, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 22, 994.
- [2] Arthur, W. A. and Nicholas, G. M., *U. S. Pat.*, 2,953,531. 1960, 9.
- [3] Palmer B. S., *U. S. Pat.*, 3,111,511, 1963, 11.
- [4] 赵晓江、欧阳均, 石油化工, 1980, (1), 6.
- [5] 金应泰、仲崇棋, 石油化工, 1980, (1), 10.
- [6] 王生龙等, 未发表工作.
- [7] 冯之樵, 高分子通讯, 1953, 2, 114.
- [8] Matthews, J. L., *Acta Cryst.*, 1949, 2, 85.
- [9] Warren, B. E., *Phys. Rev.*, 1941, 59, 693.
- [10] 林尚安等, 高等学校化学学报, 1980, (1), 97.
- [11] Graff, R. J. L., Kortlevl, G. and Vonk, C. G., *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 1970, 8, 735.
- [12] Ingram, P. and Schindler, A., *Makromol. Chem.*, 1968, 111, 267.
- [13] Hellmth, E. and Wunderlich, B., *J. Appl. Phys.* 1965, 36, 3039.
- [14] Graffe, M. and Wunderlich, B., *Kolloid-Z.*, 1967, 216, 203.

STUDIES ON THE MORPHOLOGY STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYETHYLENE OBTAINED WITH RARE EARTH CATALYST

Wang Shenglong, Zhao Xiaojang and Wang Fosong

(Chang Chun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The physical properties of polyethylene obtained with rare earth catalyst have been studied by various methods. The morphology of nascent polymer powder shows strip structure by scanning electron microscope. Branched content, crystallinity and crystallite size are similar to those of high density polyethylene. The melting point of polyethylene powder and its molecular weight are higher than those of high density polyethylene. The experimental results indicate that the polyethylene synthesized with rare earth catalyst shows characteristics of extended molecular chain.