

HE-1 型催化剂异相聚合乙烯结晶性能研究

II. 超高分子量 PE 结晶行为*

刘佑习 郭誉文 杨始堃

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 用小角 X-射线散射, 广角 X-射线衍射, 差示扫描量热法, 研究了 HE-1 型钛系催化剂异相聚合超高分子量聚乙烯的稀溶液的结晶和熔融结晶的熔点, 熔化热, 结晶度, 长周期, 晶区厚度和非晶区厚度随分子量与结晶温度的关系。并着重讨论了熔融结晶和初生态结晶的不同过程机理。结果表明: UHMWPE 稀溶液结晶的结晶度($X_c\%$), 长周期(L) 和晶区厚度(L_c) 与分子量 M_w 无关, 随结晶温度升高而增加, 非晶区厚度(L_a) 与分子量和结晶温度均无关, 熔点 T_m 随分子量增大稍有升高。熔融结晶样品长周期与分子量无关, 却和结晶温度和时间有关。其结晶度和晶区厚度随分子量增大而下降, 非晶区厚度和熔点均随分子量增大而增大, 初生态粉末中未发现长周期, 却发现较高熔点。

关键词 超高分子量聚乙烯, 长周期, 小角 X-射线散射, 广角 X-射线衍射, 差示扫描量热法

有关聚乙烯的聚集态结构的研究已有大量的报道, 但对不同结晶条件下所得到的聚乙烯晶体结构和性质上的差异尚在研究中。本文用小角 X-射线散射法 (SAXS), 广角 X-射线衍射法 (WAXD) 和差示扫描热法 (DSC) 对用 HE-1 型催化剂异相聚合的超高分子量聚乙烯的结晶行为进行探讨。

1 实验部分

初生态聚乙烯粉粒来源于 HE-1 型钛系高效催化剂淤浆配位聚合产品, 熔融结晶样品是将初生态粉粒在 $185 \pm 1^\circ\text{C}$, N_2 保护又恒温 1 小时, 然后自然冷却至室温。稀溶液结晶是 160 mg 的样品加入 200 ml 对二甲苯中, 加入少许抗氧剂, 于 140°C 溶解, 在 110°C 保温 15—30 min, 然后置于 $87 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中结晶, 待晶体沉淀后, 在结晶温度下将沉淀与清液过滤分开, 沉淀至室温后, 用甲醇洗涤数次, 最后室温干燥 2 天。

WAXD 用日本产 Shimadzu X-ray 衍射仪, 40 kV 20mA $\text{CuK}\alpha$ Ni 滤光, 石墨单色, $X_c\%$ 按 Aggarwal 公式用称重量法计算, SAXS 用日本产 Rigaku D/max-IIIa 衍射仪小角部分测量, 40 kV 55 mA $\text{CuK}\alpha$ Ni 滤光。Kratky 狭缝准直, 步宽 0.02° 每步时间 10 s, 散射强度经去模糊和罗伦兹校正后^[1], 按 Bragg 公式计算长周期 L 。 L 乘以 $X_c\%$ 得晶区厚度 L_c ^[2], L 减去 L_c 得非晶区厚度 L_a 。 T_m 及熔化热 ΔH_f 值测量用上海天平仪器厂 COR-1 型差动热分析仪。结晶度公式为: $X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100\%$, 对

* 1992-05-23 收稿

聚乙烯: $\Delta H_f^0 = 288.42 \text{ J/g}$.

2 结果与讨论

2.1 超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 稀溶液结晶

普通分子量聚乙烯稀溶液, 我们配制的浓度为 0.08% (W/V), 由于超高分子量聚乙烯分子量特高, 配制其稀溶液的浓度为 0.04% (W/V). 为考察不同催化剂聚合体系对超高分子量聚乙烯形态结构的影响, 我们选取了反应法生产的聚乙烯(取自北京, $M_w = 137 \times 10^5$ 作为对比.

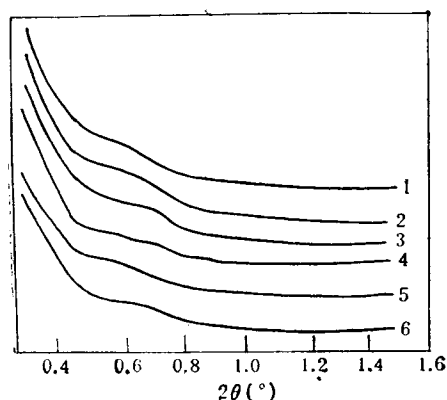


Fig. 1 SAXS curves of UHMWPE formed in dilute Solution at 87°C

$M_w \times 10^{-4}$: (1)13;(2) 100; (3)137;(4)170;(5)250;(6)315

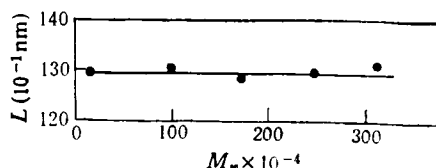


Fig. 2 Long periods of UHMWPE formed in dilute solution at 87°C

图 1 为超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 于 87°C 稀溶液结晶的小角 X-光散射图。从图中直观地看出: 尽管分子量 M_w 不同, 其散射峰位基本相同, 说明长周期 L 基本相同, 不随分子量 M_w 的变化而变化(图 2, 表 2)

Tab. 1 Crystallinity (X_c), melting point (T_m) of UHMWPE formed in dilute solution at 87°C

$M_w (\times 10^{-4})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{mf}(\text{J/g})$	$X_c\%(\text{DSC})$
13	135	237.8	82.5
100	136	241.2	83.6
137	140	237.4	82.3
170	137	243.3	84.3
250	138	239.5	83.0
315	138	242.2	84.1

反应法生产的聚乙烯与研磨催化剂淤浆聚合的聚乙烯, 虽然聚合体不同, 但经过稀溶液结晶后, 其长周期 L 是相同的, 并且与普通分子量聚乙烯溶液结晶(87°C)的长周期 L 基本相同, 前者为 13.0 nm, 后者为 13.4 nm^[3]. 表 1 为超高分子量聚乙烯溶液结晶的熔点 T_m , 热焓 ΔH_m 和结晶 X_c 数据, 热焓 ΔH_m 与结晶度 X_c 均不随分子量 M_w 变化而变化,

而熔点 T_m 却随分子量 M_w 稍有增高,这是因为分子量越大,分子链之间(或本身)的缠结越多,分子链的运动越困难。表 2 的数据表明,超高分子量聚乙烯溶液厚度的晶区厚度 L_c 及非晶区厚度 L_a 均不随分子量 M_w 变化,且与普通分子量聚乙烯溶液结晶的数据一致。可见,溶液结晶的聚乙烯,不论是普通分子量的还是超高分子量的,其结晶度 X_c ,长周期 L 、晶区及非晶区厚度均与分子量 M_w 无关,而只是结晶温度 T_c 的函数。

Tab. 2 Long periods of UHMWPE formed in dilute solution at 87℃

$M_w(\times 10^{-4})$	$L(\text{nm})$	$L_c(\text{nm})$	$L_a(\text{nm})$
13	13.0	10.7	2.3
100	13.0	10.9	2.1
137	12.0	10.4	2.2
170	13.0	11.0	2.0
250	13.4	11.1	2.3
315	13.0	10.8	2.1

2.2 超高分子量聚乙烯熔融结晶

2.2.1 长周期 L 与分子量 M_w 的关系

图 3 为超高分子量聚乙烯经 $185 \pm 1^\circ\text{C}$ 熔融 1 小时后的 小角 X-射线散射图,从图中

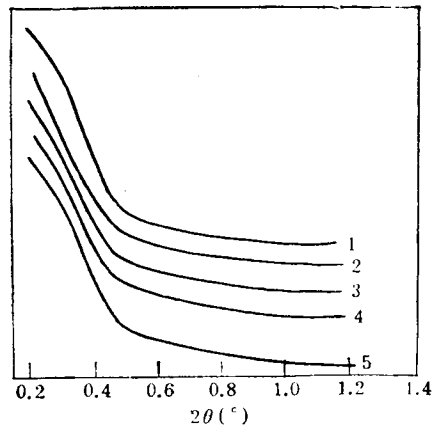


Fig. 3 SAXS curves for melt crystallized UHMWPE $M_w \times 10^{-4}$: (1)13; (2)100; (3)170; (4)250; (5)315

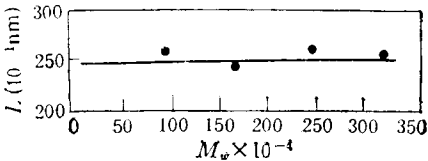


Fig. 4 Long periods for melt crystallized UHMWPE

看出,其一级峰不随分子量的变化而位移,说明长周期 L 不随分子量 M_w 的变化而变化(图 4)。与普通分子量聚乙烯熔融结晶的长周期相比较, 两者的长周期基本相同, 均在 25 nm 左右, 说明聚乙烯熔融结晶的长周期与分子量无关,与聚合过程无关,而只与熔融结晶温度和时间有关。在图 3 中,有的曲线看不出二级散射峰,这是由于样品太厚的缘故。样品太厚,把本来就弱的二级峰给吸收掉了。

2.2.2 熔点 T_m 与分子量 M_w 的关系

用 DSC 法测得的超高分子量聚乙烯初生态粉末和熔融的熔点 T_m 对分子量 M_w 的关系见图 5,两批样品的熔点 T_m 均随分子量 M_w 的增加而升高,但初生粉末的熔点

变化比熔融的结晶样品变化为大,对于同一分子量(80 万以上)的样品,前者的熔点比后者高 6—10℃,而且随分子量增大,这种熔点差有增大趋势。

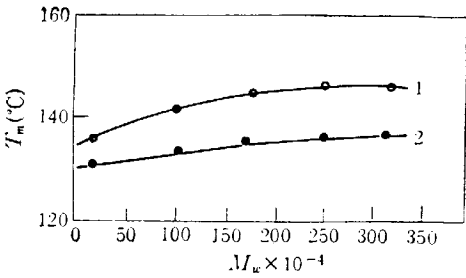


Fig. 5 Melting points (T_m) for nascent powder and melt crystallized UHMWPE by DSC (1)Nascent (2) Melt crystallized at 185℃ for 1h

初生态超高分子量聚乙烯伸展链晶体熔点升高因素一方面是 ΔH 随分子量增加而不断增大,另一方面是因伸展链晶体的熔化 ΔS 较小。因为超高分子量聚乙烯在 T_m 温度以上从晶态转变为非晶态时,仍处于弹性,胶态。由于分子间的缠结作用较明显,即分子量键段活动自由度降低,因此 ΔS 较小。根据 $T_m = \Delta H_{mf}/\Delta S$, 所以其熔点较普通分子量聚乙烯为高,后者在 T_m 温度以上就进入粘流态, ΔS 较大,所以熔点就低得多。

对于熔融处理的超高分子量聚乙烯,其熔点及熔化热比初生态的下降很多,仍因熔融后的聚乙烯处于胶态,分子量越大时,链段缠结点较多,冷却时部分链段会收缩或不规则地局部折叠,以短链段排入晶格较难,熔融冷却所得结晶中伸展链较少,且晶体缺陷较多,结晶度大大减少,这也使熔点下降。

Tab. 3 Crystallinity of UHMWPE with different thermal treatment

$M_w \times 10^{-4}$	Treating condition	$\Delta H_{mf}(\text{J/g})$	$X_c\%(\text{DSC})$	$X_c\%(\text{WAXD})$
13	N ⁽¹⁾	212.8	74.4	82.0
	C ⁽²⁾	215.3	75.3	81.8
100	N	214.4	75.0	81.7
	C	207.3	72.5	78.5
170	N	210.2	73.6	83.4
	C	201.9	70.6	76.2
250	N	216.5	75.7	82.2
	C	197.3	69.0	75.3
315	N	212.3	74.3	81.9
	C	194.0	67.8	73.6

(1) Nascent powder (2) Crystallized at 185℃ for 1h

2.2.3 熔化热 ΔH_{mf} , 结晶度 X_c 与分子量 M_w 的关系

表 3 列出了初生态超高分子量聚乙烯粉末和 185℃ 热处理 1 小时样品 DSC 分析法以及广角 X-射线衍射法 (WAXD) 测得的结晶度和热焓数值。初生态粉粒的结晶度随分子量的变化不大,而熔融样品的结晶度随分子量的增加而下降。表 4 的数据表明:超高分子量聚乙烯的熔融样品的晶区厚度随分子量的增加而减少,非晶区厚度随分子量的增加而增大。对初生态超高分子量聚乙烯的研究表明:其小角 X 光散射图中不出现衍射峰 (图 6),说明体系中不存在长周期,这与 Ingram 和 Schindlor^[4] 的结果是一致的。长周期不存在,即说明体系中不存在 1.0—100.0nm 范围内的重复结构。一种可能的解

释是非晶区较均匀地分布在晶区之间, 非晶区大小在 1.0 nm 以下, 类似 Hosemann 提出的隧道-折叠链模型。^[5]

Tab. 4 Long Periods of UHMWPE crystallized at 185℃ for 1h

$M_w \times 10^{-4}$	$L(\text{nm})$	$L_c(\text{nm})$	$La(\text{nm})$
13	24.5	20.0	4.5
100	25.9	20.3	5.6
170	24.5	18.7	5.8
250	25.9	19.5	6.4
315	24.5	18.0	6.5

2.2.4 关于聚合过程结晶的链形态

聚乙烯晶体的链形态随不同的结晶过程而异, 一般认为^[6]: 从溶液中生长所得到的聚乙烯晶体, 分子链以折叠链的形态构成片晶, 熔融结晶形成的晶体, 其形态在常压下与溶液培养的结晶类似, 都形成折叠链片晶, 且常由片层发展成强大的球晶超结构; 在高温高压下(5000kg/cm², 240℃) 结晶, 则形成伸展链结构^[7,8]。生成伸展链结构的主要依据, 是其晶片在分子链方向的尺寸高达数万埃, 接近聚合物分子链长度, 且具有较高的熔点和较大的晶区密度, 其结晶度认为接近百分之百。关于初生态聚乙烯的链形态有几种解释, Blais^[9] 等建议一种折叠链的螺旋晶带结构; Keller^[10,11] 等认为伸展链和折叠链共存的聚态结构; Wunderlich^[12] 比较了聚乙烯初生态粉末和熔融结晶的晶体熔点, 发现前者的熔点比后者的高 5—10℃, 与高温高压下结晶的聚乙烯类似, 因而认为初生态粉末晶粒具有较高的完整性和热力学稳定性, 并首先提出了聚合过程结晶的初生态聚乙烯晶体亦具有大分子伸展链结构。

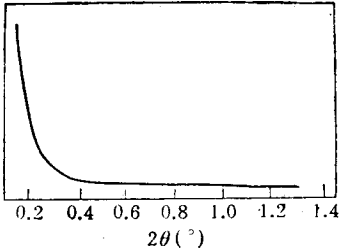


Fig. 6 SAXS curve of nascent powder of UHMWPE

Wunderlich^[13] 等将聚合过程的结晶分为两种过程: 一是聚合过程与结晶同时发生, 即聚合的活性中心同时又是晶体的生长核; 另一种情形是聚合物的分子链段先生成然后开始结晶。在我们研究的淤浆聚合过程中, 我们设想分散介质汽油对聚乙烯是不良溶剂, 但它仍然能溶解短的初生链断。因此, 结晶只有在这些初生链段达到一定的临界长度或达到饱和浓度时方能发生。结晶的初级阶段与均相类似, 可分为晶核的形成和晶体生长。当初级晶核生长到某一临界大小时, 晶体开始生长。稳定晶核的形成(和晶体的生长)。与聚合条件(温度、压力、溶剂及动力学因素有关)。在异相结晶的过程中, 除了上述方式形成晶核以外, 聚合物链度长度大于强介质的临界链段长度时, 便自动析出而形成晶核。在淤浆聚合体中, 汽油可溶初生聚乙烯链段的长度是十分有限的, 由于不良溶剂的作用, 使超高分子量聚乙烯很快以链段形式析出结晶。

以链段形式分步析出结晶, 是异相聚聚合过程结晶的特点。以晶粒为一端和催化剂活性中为另一端的固定相的作用, 使中间区域的分子链受到拉伸的应力作用, 而改变了结晶时的分子链段运动状态, 使配位聚合过程结晶, 比熔融结晶具有较小的晶胞参数和较大晶格

能。总之,超高分子量聚乙烯初生态粉粒的热熔行为及其对小角 X-射线的散射行为与其熔融结晶不同。是因为初生态的聚合结晶过程与熔融结晶过程具有不同的机理和晶体构象。

参 考 文 献

- [1] Dijkstra A, Kortleve G, Vonk CG, *et al. Polym*, 1966, **210**: 121
- [2] Kakudo M, Kasai N. "X-ray Diffraction by polymers," Kodansha Ltd, Tokyo: 1972
- [3] 刘佑习,郭誉文,高分子学术论文报告会预印集,成都: 1989,11
- [4] Ingram P, Schindler A. *Macromol Chem*, 1968, **111**: 267
- [5] 何曼君,陈维孝,董西侠,高分子物理,复旦大学出版社,上海: 1982
- [6] Tasumi T, Krimm S. *J Polym Sci*, 1968, **6** (A2): 995
- [7] Wunderlich B, Arakawa T. *J Polym Sci*, 1961, **A2**: 3697
- [8] Nakafucu C. *Polymer*, 1978, **19** (2): 149
- [9] Blals P, Manley SJ. *J Polym Sci*, 1968, **A16**: 291
- [10] Keller A, Willmonth FM. *Macromol Chem*, 1969, **121**: 42
- [11] Chaniy HD, Revol JF, Marchesault RH, *Colloid Polym Sci*, 1973, **251**: 563
- [12] Wunder B, Hellmuth E, Jaffe M, *et al. Polym* 1965, **204**: 125
- [13] Wunderlich B. *Macromolecular Physic*, New York: 1976, **2**

STUDIES ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLYETHYLENE POLYMERIZED WITH HE-1 TYPE CATALYST

II. CRYSTALLIZATION OF ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

LIU Youxi, GUO Yuwen, YANG Shikun

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Crystallization behavior of ultrahigh molecular weight polyethylene polymerized with HE-1 type catalyst has been studied by means of small angle X-ray scattering (SAXS), wide angle X-ray diffraction(WAXD) and differential scanning calorimetry(DSC). It was found that crystallinity, long periods, crystallite region thickness and amorphous region thickness formed in dilute solution are independent of molecular weight and are related with crystallization temperature. If crystals were obtained from melt crystallization. Its long periods are independent of molecular weight, but related with crystallization temperature and time. Crystallinity and crystallite region thickness decrease with molecular weight increase. Amorphous regions increase with molecular weight and the melting temperature increases with molecular weight. The nascent crystals have higher melting points than those from melt, but the long period of nascent crystals has not been found.

Key words Ultrahigh molecular weight polyethylene, Long period, Small angle X-ray scattering, Wide angle X-ray diffraction, DSC