

乙烯- α -烯烃共聚物的结晶性能 及其临界序列结晶长度的研究*

李三喜 莫志深 张宏放 庞德仁 黄葆同

(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, 邮政编码: 130022)

摘 要

本文用 DSC、WAXD 及偏光显微镜 (PLM) 方法, 研究了化学反应法催化剂合成的乙烯- α -烯烃共聚物的结晶性能及其临界序列结晶长度。结果表明, 随共聚物中 α -烯烃含量增大, 共聚物的微晶尺寸、结晶度及熔点均逐渐减小, 而晶胞参数增大。变化的幅度戊烯 > 辛烯。共聚物的临界结晶序列长度 (n) 和 λ 值均戊烯 < 辛烯。上述结果表明影响支链进入晶格的主要因素是 α -烯烃支链长度和结构。

关键词 乙烯- α -烯烃共聚物、DSC、大角 X-射线衍射、结晶度、临界结晶序列长度

乙烯和不同 α -烯烃共聚是近年来非常活跃的领域之一。随着共聚物中 α -烯烃种类及含量不同, 可以得到从弹性橡胶 (EPR)^[1]、极低/超低密度聚乙烯 (VLDPE/ULDPE)^[2]、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)^[3], 到高密度聚乙烯 (HDPE)^[4] 及其中间产物等一系列性能各异的乙烯共聚物。共聚物这些性质上的差异在很大程度上是由于 α -烯烃的加入破坏了大分子链的规整性, 阻碍大分子链的规整排列, 降低了聚合物的晶性所致。用 DSC 方法对 LLDPE 的研究已有所报道^[5-8]。本文用 DSC、WAXD 和 PLM 等方法详细考察了不同乙烯- α -烯烃共聚物的结晶性能, 并从熔融热焓出发, 讨论了不同乙烯- α -烯烃共聚物的临界结晶序列长度 (n)。

实 验 部 分

乙烯- α -烯烃共聚物样品采用自制的化学反应法 Ti-Mg 高效载体 Ziegler-Natta 催化剂, 由共聚反应直接得到^[9]。

共聚物的组成按文献 [9] 在 FTS-20E 型 IR 谱仪上测定。

热分析在 Perkin-Elmer DSC-2C 热分析仪上进行。铟 (In) 作为标准 ($T_m = 429.78$ K) 标定共聚物的 T_m 。样品用量约 5 mg, 升温速率 10 K/min。加热温度范围为 310—450 K, 并进行基线校准。为消除样品热历史影响, 采用了熔融, 冷却至室温, 二次升温办法。用 Perkin-Elmer 标准 TADS 程序计算熔融温度 (T_m) 和熔融热焓

* 1990 年 1 月 6 日收到。

(ΔH_m).

热处理的 X-射线衍射样品的制备,是将聚合物置于 $20 \times 15 \times 1.5 \text{ mm}$ 的标准样品槽中, 180°C 和 100 kg/cm^2 下预热 20 分钟,压 10 分钟后,再自然冷却至室温。初生态样品是将聚合物粉末直接冷压成片。

聚合物的大角 X-射线衍射 (WAXD) 测定用 D/max-IIB 型 X-射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射源,管压 40 kV,管流 30 mA,石墨晶体单色器,连续扫描记谱。结晶度及微晶大小计算见文献[10]。

PLM 观察在东德 Carl Zeiss Jenna 偏光显微镜上进行。

结果与讨论

1. 乙烯/ α -烯烃无规共聚的证据

共聚反应的一个显著特点是在共聚过程中,根据共聚单体竞聚率的差异大小及催化剂活性中心的性能不同,有可能生成均聚物的混合物或共聚物。因聚乙烯,聚戊烯及聚辛烯-1 在晶区及非晶区没有特殊的相互作用-不相容,是相互分聚的,故可用 DSC 测定 T_m 及 T_g 判断是否存在均聚物。

图 1 是聚乙烯均聚物及乙烯- α -烯烃共聚物的典型 DSC 谱图,乙烯- α -烯烃共聚物的熔点随 α -烯烃含量的增加而越来越低于纯聚乙烯的熔点,从而说明共聚产物中没有乙烯均聚物的存在。另外,共聚产物只出现单一 T_g 转变,没有出现 α -烯烃(戊烯及辛烯)均聚物的 T_g ^[9],证明共聚产物中没有 α -烯烃均聚物存在。可见所得共聚产物是乙烯/ α -烯烃的共聚物。

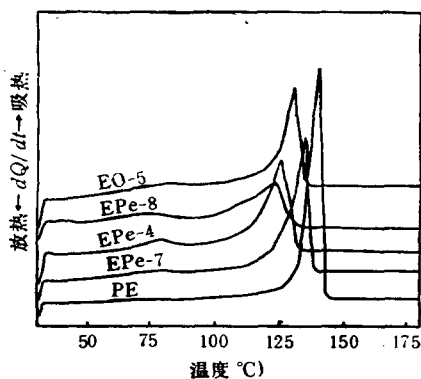


图 1 聚乙烯及乙烯- α -烯烃共聚物的典型 DSC 谱图
EPe: 乙烯与戊烯共聚物; EO: 乙烯与辛烯共聚物;
4 α -烯烃含量 (mol%): PE 0; EPe-7 0.23; EPe-4
1.86; EPe-8 6.08; EO-5 1.34.

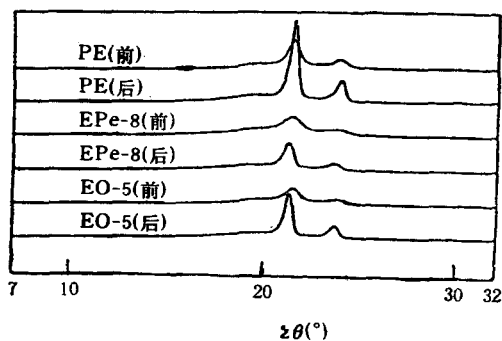


图 2 聚乙烯及乙烯- α -烯烃共聚物热处理前后的 WAXD 图 (α -烯烃含量见图 1)

2. 乙烯- α -烯烃共聚物 DSC 谱图的特征

比较乙烯- α -烯烃共聚物与聚乙烯均聚物的 DSC 谱图(图 1),还可以看出对于共聚物,不仅其熔融峰值(T_m)和熔融热焓(ΔH_m)降低,而且其熔融峰变宽、变钝,这可能表明 α -烯烃加入后,导致了乙烯共聚物分子量分布以及序列分布的增宽,这一点可以从

共聚物 GPC 谱图的变宽并出现肩峰及 ^{13}C -NMR 序列分布的结果得到证实^[9]。由于分子量分布及序列分布的增宽,进而引起了微晶大小分布的增宽,因而使熔融峰变宽、变钝。

当 α -烯烃含量较高时,聚合物的熔融曲线呈现双峰,表明共聚物中存在不同大小及不同稳定性的微晶粒子;而另一方面,这些微晶粒子的差异,来源于非均相载体催化剂在催化聚合过程中,产生的共聚物具有不同结晶能力的各种长度序列结构的存在。在文献[9]中,我们已用溶剂萃取、 ^{13}C -NMR 及 DSC 等方法证明上述双峰模式来源于催化体系具有不同竞聚率的多活性中心所致的共聚物分子链间的序列分布差异。

3. 乙烯- α -烯烃共聚物的 WAXD 图

图 2 是聚乙烯均聚物和乙烯- α -烯烃共聚物热处理前后的 WAXD 图,可以看到热处理使聚乙烯结晶衍射峰强度明显增大,而且衍射峰半高宽变小,表明其结晶度和微晶尺寸均增加。比较聚乙烯与乙烯- α -烯烃共聚物的 WAXD 图,可以发现乙烯- α -烯烃共聚物的 WAXD 谱图上只出现聚乙烯的(110)和(200)衍射峰,表明它们不存在结晶性的 α -烯烃长序列,只有聚乙烯长序列存在。同时,共聚物(110)和(200)衍射峰明显变宽、变钝,并略有位移,其非晶衍射强度也增大。表明共聚物中 α -烯烃共聚单元的存在,一方面降低了聚乙烯的结晶性,使结晶峰强度减小,非晶峰增大;另一方面也破坏了聚乙烯晶胞的完整性,引起聚乙烯晶胞参数的轻微改变。

4. 晶胞参数

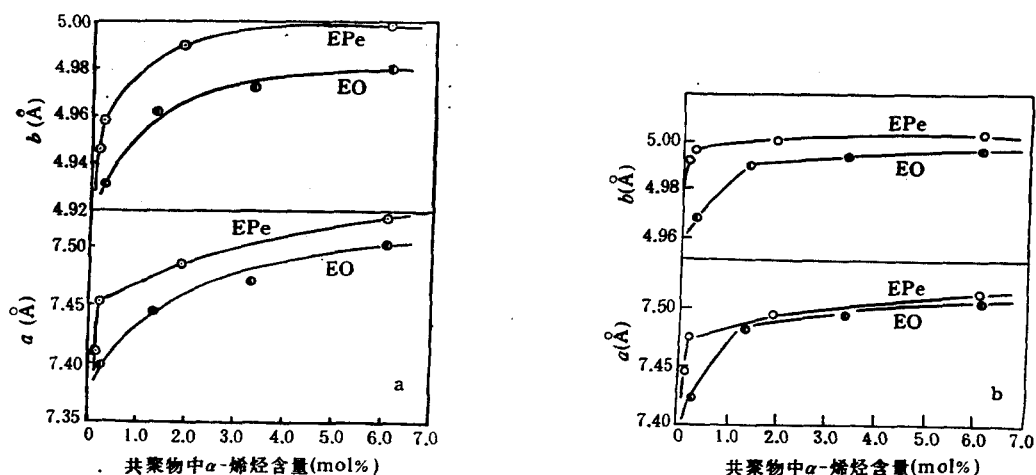
对乙烯类聚合物晶胞参数随 α -烯烃种类或含量的变化,文献的结论略有不同。Shirayama 等^[11]认为 a 和 b 轴长度均随 α -烯烃的加入而增加, Tadokoro 等^[12]则认为对乙丙共聚物只有 a 轴长度随丙烯含量增加而增大,而 b 和 c 轴长度基本不变。本工作对乙烯与不同 α -烯烃的初生态及经过热处理后共聚物的晶胞参数随 α -烯烃含量的变化如图示 3(a,b)。由图中可以明显看出,晶胞参数 a 和 b 均随共聚物中 α -烯烃含量增加而增大,但其变化幅度有所不同, a 增大的幅度大约是 b 的 5 倍。表明不论 α -烯烃的支链长短、结构如何,对所得共聚物的晶胞尺寸均有不同程度的影响。

上述结果是由于不同 α -烯烃进入晶胞的能力不同所致。对于不同 α -烯烃进入晶胞的难易程度,在文献中曾有各种报道。如 Swan^[13]曾报道碳原子数小于 5 的支链可以进入晶格。本文结果表明,对于戊烯共聚单元,支链碳原子数为 3,可以进入晶格,表现为晶胞的膨胀和晶胞参数的明显增大,这与 Swan 的结果一致。对于支链碳原子数为 6 的辛烯支链,进入晶格较困难,大部分被排斥在晶格之外,因而对晶胞参数的影响相对较小。

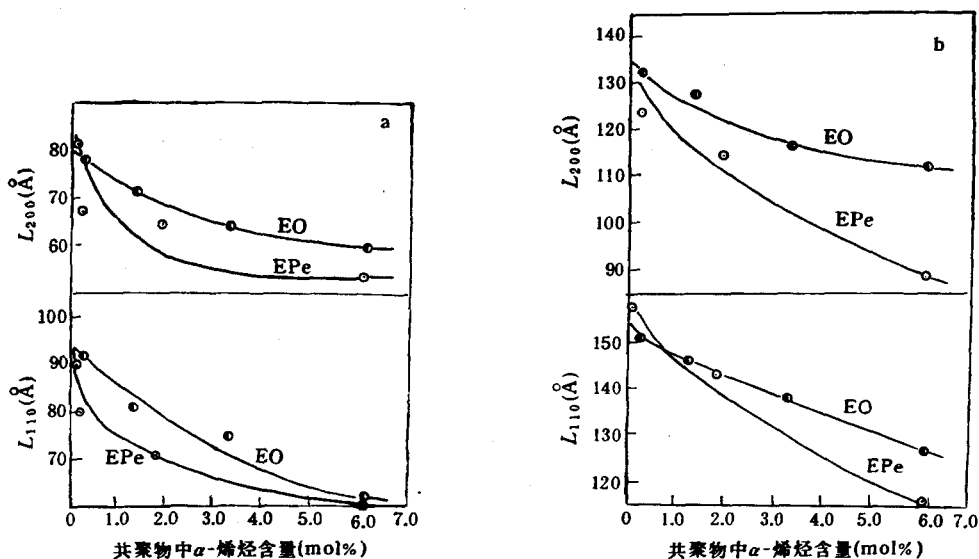
从图 3 a、b 比较热处理前后结果可知,热处理不仅可以改善共聚物晶性,也使共聚物晶胞参数发生变化,热处理前后戊烯对晶胞参数的影响均大于辛烯。由于初生态聚合物聚合过程速度快,辛烯的 C_6 支链进入晶格能力差,因而它被排斥在晶格之外;戊烯的 C_5 支链即使在高速聚合过程中也可以较易进入晶格。因此,对于初生态聚合物,不同 α -烯烃对共聚物晶胞参数的影响差别较大。样品经热处理后使分子链有足够的时间和活化能进行重排,因而上述差别有所减小。

5. 微晶大小

乙烯与不同 α -烯烃共聚物的微晶大小与 α -烯烃含量的关系示如图 4(a,b)。随共

图3 乙烯- α -烯烃共聚物晶胞参数随 α -烯烃含量的变化

a. 热处理前 b. 热处理后

图4 乙烯- α -烯烃共聚物微晶大小与 α -烯烃含量的关系

a. 热处理前 b. 热处理后.

聚合物中 α -烯烃含量增大, 共聚物的微晶尺寸逐渐减小。但不同种类支链对微晶大小的影响各不相同。初生态乙烯-辛烯共聚物由于其辛烯的 C_6 支链不易进入晶格而被排斥在晶格之外, 共聚物的结晶较为完善, 缺陷较少, 因而微晶尺寸较大, 相反, 乙烯-戊烯共聚物的微晶尺寸则较小。从图4中还可以看到热处理可使结晶完善, 微晶尺寸增大。

6. 结晶度

从图5可以看到, 结晶度随共聚物中 α -烯烃含量增加而降低。乙烯-戊烯共聚物的结晶度较低, 而乙烯与辛烯共聚物结晶度较高。表明较易进入晶格的支链引起晶格膨胀,

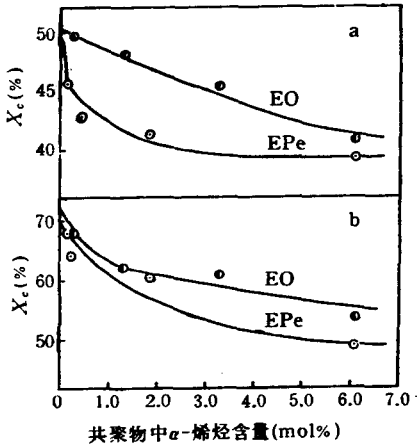


图 5 乙烯- α -烯烃共聚物的结晶度与其 α -烯烃含量的关系
a. 热处理前, b. 热处理后.

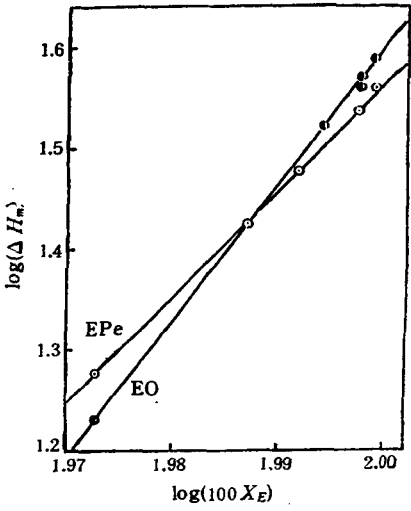


图 6 乙烯- α -烯烃共聚物的 $\log \Delta H_m$ 与 $\log(100X_E)$ 关系图

从而破坏晶体的完整性,使结晶度降低较大;较大的支链因不易进入晶格,对结晶度影响较小.

7. 临界结晶序列长度 (n)

乙烯- α -烯烃共聚物是由可结晶的乙烯序列单元和非晶性的共聚单体序列单元组成,假定具有一定序列长度 (n) 的乙烯序列单元可以形成结晶,而小于 n 的乙烯序列则不会形成结晶. 则由于微晶片层厚度在一定程度上取决于乙烯序列长度,而聚合物熔点和熔融热焓与其结晶性亦即与微晶片层厚度有关,同时在某一给定温度下必存在能形成稳定结晶的最小片层厚度 (L),因此,也必存在一临界结晶序列长度 n ,在此 n 以下,聚合物链不会形成结晶.

Burfield 等^[5,6]曾提出对于无规共聚物,共聚物的熔融热焓 (ΔH_m) 与共聚单体含量 (X_E) 及临界结晶序列长度 (n) 有如下关系:

$$\Delta H_m = kX_E^n \tag{1}$$

式中 k 是与均聚物熔融热焓有关的常数. k 值取决于共聚物的组成、均匀性、分子量大小及其分布,以及样品的热历史和成核剂等因素. 对于用同一催化剂在相同条件下合成的乙烯共聚物, k 可假定为常数. 对式 (1) 两边取对数可得:

$$\log(\Delta H_m) = \log k + n \log X_E \tag{2}$$

以 $\log X_E$ 为横坐标, $\log(\Delta H_m)$ 为纵坐标作图,由直线斜率求得 n ,直线截距可求 k . 对乙烯分别与戊烯和辛烯的共聚物,其 $\log \Delta H_m \sim \log X_E$ 如图 6 所示,所得 n 和 k 值列于表 1.

表 1 乙烯- α -烯烃共聚物的 n 和 k 值

共聚物	n	$k(\text{cal/g})$
乙烯-戊烯	10.6	36.6
乙烯-辛烯	13.6	39.9

从表 1 所列数据可以看出, n 和 k 值的变化趋势相同, 均以乙烯-辛烯共聚物的值较大, 即 α -烯烃支链较长的共聚物 n 和 k 值较大。

非常有意思的是, 上述 n 值的结果与前述 WAXD 结果完全一致。其原因正如前所述, 支链碳原子数在 3 以下的支链容易进入晶格, 对乙烯主链折叠形成晶片并进而形成微晶粒子的阻碍小, 故其 n 值小。相反, 对于辛烯共聚单体, 一方面其支链体积较大, 阻碍了高分子链的有序排列; 另一方面辛烯的 C_6 支链也不能进入晶格, 因此, 以辛烯为共聚单体的乙烯-辛烯共聚物的 n 值较乙烯-戊烯共聚物要大。

k 值变化也正好与其位阻大小相一致。对于辛烯, 由于支链体积较大, 位阻也大, 因而 k 值较大。戊烯则由于支链小位阻较小所以 k 值小。

上述结果与 Burfield 等人^[5,6]的结果略有一些差异。Burfield 等认为对乙烯分别与丙烯、丁烯-1 和 4-甲基戊烯-1 的共聚物, 均具有相同的 n 和 k 值。由此他们得出对不同的共聚单体, 限制结晶的决定性因素是乙烯序列分布, 而不是支链大小。本文结果则表明, 不仅乙烯序列长度, 而且支链大小及尺寸均对共聚物的结晶性能有影响。从大分子链运动的难易及堆砌的紧密程度, 我们认为本文结果是合理的。

8. PLM 观察

乙烯与不同 α -烯烃共聚物的 PLM 照片, 表明对聚乙烯可看到非常完整的球晶(图 7 a)。在聚乙烯分子链中引入支链后(图 7 b、c), 由于 α -烯烃破坏了聚乙烯晶胞的完整性, 使结晶度减小, 非晶程度增大, 因此可清晰地看到非晶区的极大扩展。

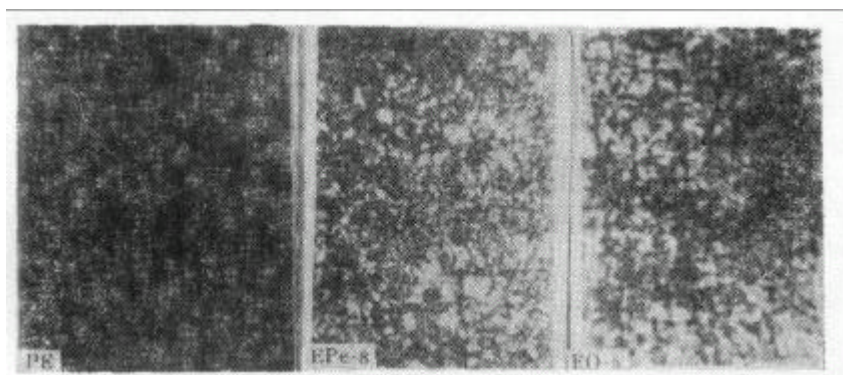


图 7 乙烯- α -烯烃共聚物的 PLM 照片

参 考 文 献

- [1] Milani F., Corbelli L., *EP*(1982)60, 090.
- [2] *Plastics Technology*, 1987, 33(1), 73.
- [3] 柏典夫, 石油学会志, 1985, 28(5), 355.
- [4] 林尚安等编, “配位聚合”, 上海科技出版社, 1988.
- [5] Burfield D. R., and Kashiwa N., *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 2657.
- [6] Burfield D. R., *Macromolecules*, 1987, 20, 3020.
- [7] Mathot V. B. F. and Pijpers M. F. J., *Thermochimica Acta*, 1985, 93, 3.
- [8] Alamo R. and Mandelkern L., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1986, 24, 2087.
- [9] 李三喜, 中国科学院长春应用化学研究所博士论文, 1989.
- [10] 莫志深, “现代分析技术在高聚物中的应用”, 吴人洁主编, 上海科学技术出版社, 第五章, “X 射线衍射和散射”. 1987 年, p. 300—364.

- [11] Shirayama K., Kita S. I. and Watabe H., *Makromol. Chim.*, **1972**, 151, 97.
[12] Tadokoro H., "Structure of Crystalline Polymers", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York, **1979**, p. 353.
[13] Swan P. R., *J. Polym. Sci.*, **1962**, 56, 409.

STUDIES ON CRYSTALLINITY AND CRITICAL CRYSTALLINE SEQUENCE LENGTH OF ETHYLENE/ α -OLEFIN COPOLYMERS

LI Sanxi, MO Zhishen, ZHANG Hongfang, PANG Deren and HUANG Baotong
(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The crystallinity of ethylene/ α -olefin copolymers, which was prepared by copolymerization of ethylene and α -olefins with heterogeneous Ziegler-Natta catalyst made by chemical reaction, was studied by WAXD, DSC, and PLM methods.

The results of WAXD showed that the crystallite size and degree of crystallinity decrease and the parameters of unit cell increase with increase content of α -olefin in copolymers. On the other hand, the crystallite size and degree of crystallinity of the copolymers after heat treatment obviously increase, while parameters of unit cell decrease. Both the critical crystalline sequence lengths and the value of k obtained increase in the order of $E\text{Pe} < \text{EO}$. The differences of the effects of various α -olefins on the structural properties of copolymers can be explained according to the differences of their ability of entering the unit cell of copolymers based on the results of WAXD, DSC and PLM.

Key words Ethylene/ α -olefin copolymers, DSC, WAXD, Degree of crystallinity, Critical crystalline sequence length