

## 稀土顺-1,4-聚丁二烯的搅拌溶液结晶\*

徐洋 周恩乐 余赋生 钱保功

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

### 摘 要

本工作研究了稀土顺-1,4-聚丁二烯(Ln-PB)的搅拌溶液结晶行为,发现当结晶温度为-15—-79℃、搅拌速度为180转/分时,经过一段时间,就有乳白色的丝状物缠绕在搅拌棒上。在电镜下可以看到,这些丝状物是由平行排列的纤维晶组成的。沉积在搅拌棒上的Ln-PB的量随结晶温度的下降而增加,大约在-65℃左右达到极大值,而后又随结晶温度的下降而减少。结晶温度愈高、沉积在搅拌棒上的Ln-PB的平均分子量愈高,分布愈窄,所以可利用搅拌溶液结晶的方法对Ln-PB进行分级。

**关键词** 溶液、结晶、聚丁二烯

Ln-PB的分子线性好,顺式含量高于98%<sup>[1]</sup>。对于它的本体结晶,现在已有许多文献报道<sup>[1-4]</sup>,本工作研究了Ln-PB的搅拌溶液结晶行为,并试图以搅拌溶液结晶的方法对Ln-PB进行分级。

## 实 验 方 法

### 1. 试样

本工作使用D-9样品。其分子量、分布宽度指数及微观结构列于表1,其中 $\bar{M}_w$ 和

表1 D-9样品的分子结构特性

| $\bar{M}_w \times 10^4$ | $\bar{M}_n \times 10^4$ | $M_w \times 10^4$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | $[\eta](dl/g)$ | cis  | 1, 2 | trans |
|-------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------|----------------|------|------|-------|
| 5.49                    | 1.68                    | 5.25              | 3.28                  | 3.27           | 98.7 | 0.6  | 0.7   |

$\bar{M}_n$ 是用GPC测得。试样的特性粘度是在甲苯中于30℃用外推法测定, $\bar{M}_n$ 按下式计算:

$$[\eta] = 3.24 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.70}$$

试样的微观结构用红外光谱测定。

### 2. Ln-PB的搅拌溶液结晶

用分析纯甲苯将D-9配成0.5%的溶液,将溶液倒入直径为2.4cm的玻璃试管中,然后将玻璃试管放入乙醇恒温浴中。结晶温度范围为-79—-15℃,温度波动小于

\* 1985年12月9日收到。

$\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。在结晶的过程中,以半径为 1.0 cm 的螺旋圆柱体玻璃搅拌棒进行搅拌。结晶时间为 15 小时。

### 3. 电子显微镜样品的制备及观察

结晶后,聚合物以纤维状的聚集体沉积在搅拌棒上,马上以甲苯在相同的温度下对其进行洗涤,然后将溶液滴在带有碳膜的铜网上,并以  $\text{O}_2\text{O}_2$  进行固定,在恒温条件下保持 5 小时。样品在 H-500 型电镜下进行观察。

### 4. DSC 实验

本实验使用 PERKIN-ELMER DSC-2C 型示差扫描量热计,具体操作方法见文献[5]。

### 5. GPC 实验

以 GPC 分析沉积在搅拌棒上及保留在溶液中的聚合物,具体操作方法及柱子性能见文献[6]。

### 6. 溶液浓度的测定

将 5ml 在  $30^{\circ}\text{C}$  下恒温的待测溶液放在称量瓶中,使其在  $100^{\circ}\text{C}$  下挥发。当溶剂挥发完后,在室温下于干燥器中放置 30 分钟,然后称重,溶液的浓度可通过样品的重量及溶剂的密度算出。

## 实验结果及讨论

### 1. Ln-PB 在搅拌溶液结晶中所形成的结晶形态

让 0.5% 的 D-9 甲苯溶液在不同温度下进行搅拌溶液结晶,结果发现: 当结晶温度低于  $-15^{\circ}\text{C}$  时,可形成一种白色溶胀的丝状物缠绕在搅拌棒上。开始这种丝状物随结晶时间的增加而增多,过一段时间后则达到平衡,最后能沉积在搅拌棒上的 Ln-PB 的量主要取决于结晶温度和样品的分子量。

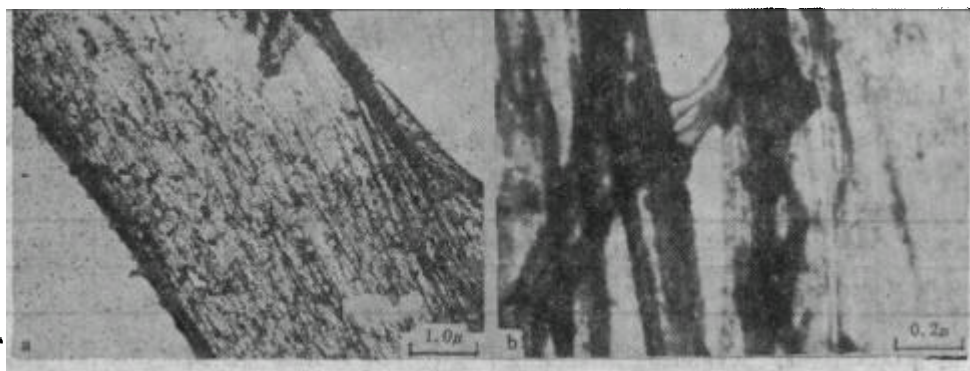


图 1 D-9 甲苯溶液搅拌结晶的电镜照片

结晶条件:  $-60^{\circ}\text{C}$ ; 900 分钟

如图 1 所示,这些白色溶胀的丝状物是由平行排列的纤维晶组成。从图 1(b) 中可以看出: 其中的一些纤维晶是比较完善的,它们的晶片在电镜下清晰可见,直径约为  $150\text{\AA}$ ; 但另一些还不完善,在电镜下看不到其中的晶片,只能看到一种带状物。

在结晶后,如将带有纤维晶聚集体的搅拌棒以甲苯洗涤并用力振荡,则可发现其中的纤维晶有些已被分散,有些已开始蜷曲(见图 2)。

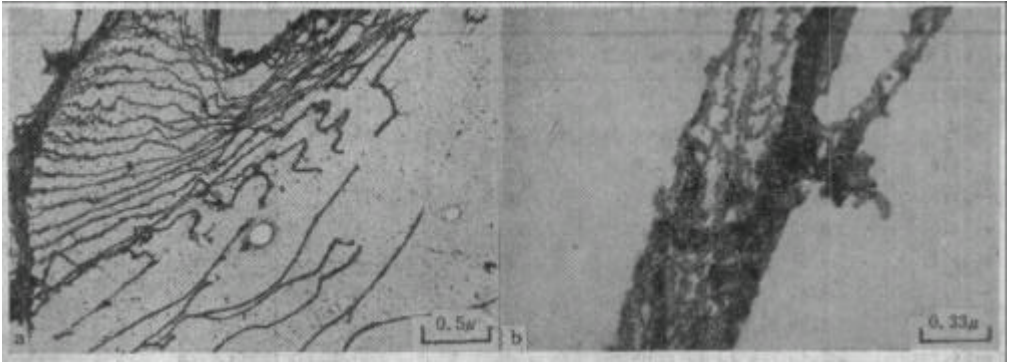


图2 Ln-PB 甲苯溶液经稀释和振动后所形成的纤维晶的电镜照片  
结晶条件同图 1

## 2. 分子量及结晶温度对 Ln-PB 搅拌溶液结晶的影响

让 0.5% 的 D-9 甲苯溶液在  $-21.3^{\circ}\text{C}$  下进行搅拌结晶。然后以 GPC 分别测定沉积在搅拌棒上的及残留在溶液中的 Ln-PB 的分子量分布。结果如图 3 所示。从图 3 可以看出: 在搅拌棒上的 Ln-PB 的结晶中含有大量分子量较高的分子; 而在溶液中且含有较多的分子量较低分子。其粘均分子量分别为  $2.18 \times 10^6$  和  $4.60 \times 10^5$ 。

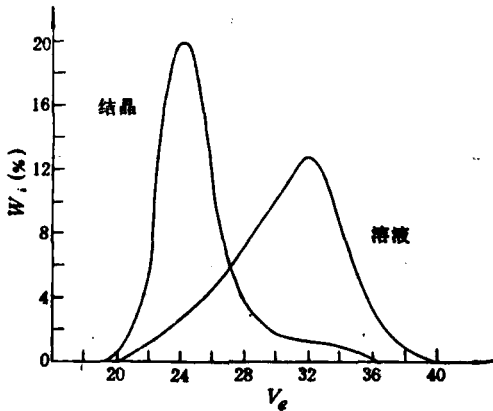


图3 D-9 甲苯溶液中及沉积在搅拌棒上的 Ln-PB 的分子量分布  
结晶条件:  $-21.3^{\circ}\text{C}$ ; 900 分钟

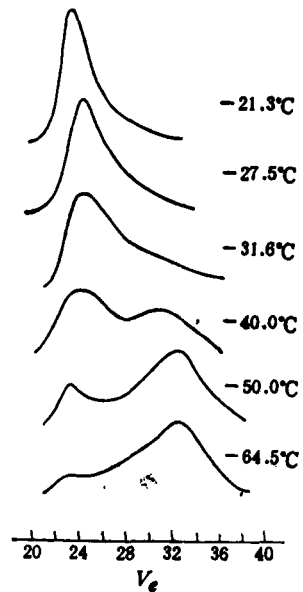


图4 D-9 甲苯溶液中及沉积在搅拌棒上的 Ln-PB 的分子量分布  
结晶条件同图 3

表 2 和表 3 列出了 0.5% 的 D-9 甲苯溶液在不同温度下结晶 15 小时后, 搅拌棒上的及溶液中的 Ln-PB 的平均分子量、分布宽度指数、特性粘度、溶液浓度及沉积在搅拌棒上的 Ln-PB 的含量。图 4 比较了一些在不同温度下经 15 小时搅拌结晶后, 沉积在搅拌棒上的 Ln-PB 的 GPC 谱图。

表 2 在不同温度下的 Ln-PB 的重量百分数、平均分子量分布宽度指数及特性粘度

| temp. (°C) | $[\eta](\text{dl/g})$ | $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_v \times 10^{-3}$ | $M_w/M_n$ | $w(\%)$ |
|------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------|---------|
| -21.3      | 8.84                  | 9.17                       | 18.9                       | 21.8                       | 2.06      | 1.4     |
| -25.6      | 7.93                  | 8.64                       | 16.2                       | 18.6                       | 1.88      | 5.3     |
| -28.6      | 6.12                  | 4.27                       | 11.7                       | 12.8                       | 2.75      | 8.1     |
| -31.6      | 6.09                  | 4.18                       | 11.6                       | 12.8                       | 2.78      | 11.3    |
| -40.0      | 5.73                  | 3.40                       | 11.0                       | 11.7                       | 3.28      | 20.9    |
| -45.6      | 4.58                  | 2.14                       | 8.41                       | 8.49                       | 3.93      | 30.3    |
| -50.0      | 3.47                  | 1.55                       | 5.94                       | 5.71                       | 3.83      | 66.1    |
| -60.0      | 3.24                  | 1.50                       | 5.37                       | 5.17                       | 3.58      | 82.8    |
| -64.5      | 2.75                  | 1.30                       | 4.25                       | 4.10                       | 3.26      | 86.9    |
| -69.0      | 2.82                  | 1.30                       | 4.44                       | 4.25                       | 3.42      | 82.2    |
| -79.0      | 3.02                  | 1.26                       | 4.92                       | 4.68                       | 3.90      | 80.6    |

结晶条件: 900 分钟; 0.5% 的 D-9 甲苯溶液

表 3 不同温度下溶液中的 Ln-PB 的平均分子量、分布宽度指数、特性粘度及溶液浓度

| temp. (°C) | $[\eta](\text{dl/g})$ | $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_v \times 10^{-3}$ | $M_w/M_n$ | conc. (mg/ml) |
|------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------|---------------|
| -21.3      | 2.98                  | 1.49                       | 4.72                       | 4.60                       | 3.17      | 4.26          |
| -25.6      | 3.00                  | 1.81                       | 4.60                       | 4.64                       | 2.54      | 4.10          |
| -28.6      | 2.63                  | 1.83                       | 3.73                       | 3.84                       | 2.04      | 3.98          |
| -31.6      | 2.55                  | 1.66                       | 3.58                       | 3.68                       | 2.16      | 3.84          |
| -40.0      | 2.42                  | 1.29                       | 3.45                       | 3.41                       | 2.68      | 3.43          |
| -45.6      | 2.32                  | 1.16                       | 3.24                       | 3.21                       | 2.79      | 3.02          |
| -50.0      | 2.13                  | 1.47                       | 2.71                       | 2.84                       | 1.84      | 1.47          |
| -60.0      | 1.94                  | 0.97                       | 2.51                       | 2.49                       | 2.58      | 0.74          |
| -64.5      | 1.77                  | 0.96                       | 2.15                       | 2.08                       | 2.24      | 0.57          |
| -69.0      | 2.03                  | 0.96                       | 2.73                       | 2.66                       | 2.84      | 0.77          |
| -79.0      | 2.06                  | 1.13                       | 2.71                       | 2.77                       | 2.40      | 0.84          |

结晶条件同表 2

表 4 不同温度下沉积在搅拌棒上的 Ln-PB 的各种参数

| temp. (°C) | $[\eta](\text{dl/g})$ | $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_v \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | $w(\%)$ |
|------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|---------|
| -21.3      | 8.85                  | 9.17                       | 18.9                       | 21.8                       | 2.06                  | 1.4     |
| -23.5      | 8.15                  | 9.46                       | 16.7                       | 19.3                       | 1.77                  | 1.8     |
| -25.0      | 7.34                  | 6.17                       | 14.6                       | 16.7                       | 2.37                  | 2.7     |
| -27.5      | 6.81                  | 6.43                       | 13.2                       | 15.0                       | 2.06                  | 2.2     |
| -30.0      | 5.99                  | 3.46                       | 11.6                       | 12.5                       | 3.35                  | 3.4     |
| -35.0      | 3.07                  | 1.27                       | 4.94                       | 4.80                       | 3.91                  | 4.2     |
| -40.0      | 2.74                  | 1.29                       | 4.17                       | 4.08                       | 3.22                  | 5.7     |
| -45.0      | 2.46                  | 1.21                       | 3.55                       | 3.49                       | 2.94                  | 7.6     |
| -50.0      | 2.39                  | 1.28                       | 3.34                       | 3.35                       | 2.62                  | 17.9    |
| -57.0      | 2.05                  | 1.11                       | 2.68                       | 2.69                       | 2.41                  | 14.1    |
| -62.0      | 1.69                  | 0.88                       | 2.03                       | 2.04                       | 2.30                  | 9.3     |

表 5 不同温度下剩余在溶液中的 Ln-PB 的平均分子量、分布宽度指数、 $[\eta]$  及溶液浓度

| temp. (°C) | $[\eta]$ (dl/g) | $\bar{M}_n \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_w \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_z \times 10^{-3}$ | $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ | conc. (mg/ml) |
|------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------|
| -21.3      | 2.99            | 1.49                       | 4.72                       | 4.62                       | 3.26                  | 4.26          |
| -23.5      | 2.85            | 1.40                       | 4.42                       | 4.31                       | 3.16                  | 4.19          |
| -25.0      | 2.74            | 1.36                       | 4.17                       | 4.08                       | 3.06                  | 4.07          |
| -27.5      | 2.59            | 1.63                       | 3.72                       | 3.76                       | 2.28                  | 4.00          |
| -30.0      | 2.47            | 1.32                       | 3.52                       | 3.52                       | 2.60                  | 3.83          |
| -35.0      | 2.34            | 1.21                       | 3.29                       | 3.24                       | 2.72                  | 3.65          |
| -40.0      | 2.13            | 1.04                       | 2.91                       | 2.84                       | 2.81                  | 3.40          |
| -45.0      | 2.07            | 1.02                       | 2.81                       | 2.73                       | 2.77                  | 3.07          |
| -50.0      | 1.83            | 1.00                       | 2.28                       | 2.29                       | 2.27                  | 2.30          |
| -57.0      | 1.74            | 0.80                       | 2.17                       | 2.13                       | 2.72                  | 1.69          |
| -62.0      | 1.45            | 0.76                       | 1.64                       | 1.64                       | 2.15                  | 1.29          |

从表 2 和图 4 可以看出: 结晶温度愈高, 沉积在搅拌棒上的 Ln-PB 的分子量愈高、分布愈窄。当结晶温度低于  $-40^\circ\text{C}$  时, 在 GPC 谱图上会出现双峰, 分子量分布变宽。沉积在搅拌棒上的 Ln-PB 的量随结晶温度的下降而增加, 大约在  $-65^\circ\text{C}$  左右达到极大值, 而后又随结晶温度的下降而减少。

### 3. 以搅拌溶液结晶的方法对 Ln-PB 进行分级

早已有人发现: 如果将结晶后的高聚物溶液进行过滤, 滤出的结晶中含有较多高分子量的分子, 而溶液中含有较多的低分子量分子。因此近年来, 许多学者一直都在试图通过溶液结晶对高聚物进行分级<sup>[7-10]</sup>。

从上一段的讨论可以看出: 结晶温度愈高, 在搅拌溶液结晶后沉积在搅拌棒上的 Ln-PB 的分子量愈高, 因此可期望通过搅拌溶液结晶的方法, 对 Ln-PB 样品进行分级。为此将 0.5% 的 D-9 甲苯溶液在  $-21.3^\circ\text{C}$  下搅拌结晶 15 小时, 并测定结晶后的搅拌棒

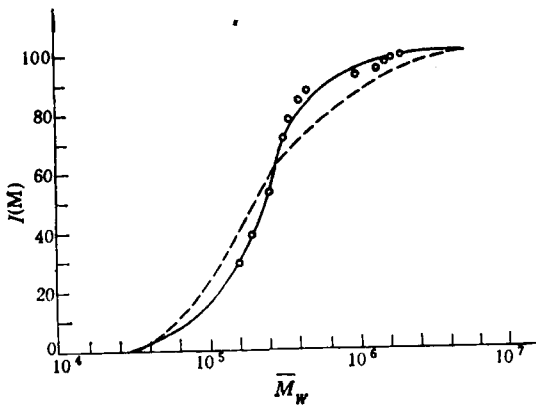


图 5 D-9 的积分分布曲线

(连续线为搅拌溶液结晶的实验结果, 非连续线为 GPC 的实验结果)

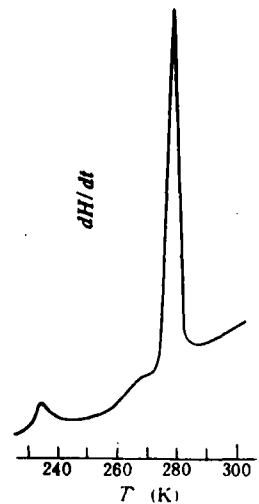


图 6 D-9 甲苯溶液的 DSC 谱图

上及溶液中的 Ln-PB 的分子量分布及溶液的浓度。以后逐次降低结晶温度,并按以上条件重复搅拌溶液结晶及测试工作。表 4 和表 5 列出了在这一过程中所测得的部分实验数据。在图 5 中,连续曲线为根据搅拌溶液结晶分级的方法求出的 D-9 的分子量分布积分曲线,不连续线为 GPC 的实验结果。从表 4 和图 5 可以看出:通过逐渐降低温度搅拌溶液结晶的方法,可以得到分布较窄的 Ln-PB 级分,但当结晶温度低于  $-30^{\circ}\text{C}$  后,所得到的级分分布变宽,所以这种方法适于分离 Ln-PB 样品中分子量较高的分子。

#### 4. 在搅拌过程中形成的 Ln-PB 结晶的熔点

将 0.5% 的 D-9 甲苯溶液在  $-50^{\circ}\text{C}$  下搅拌结晶八小时,然后从搅拌棒上取 11 mg Ln-PB 的聚集体放在 DSC 样品杯中,迅速降温至  $-50^{\circ}\text{C}$ ,恒温 30 分,然后以  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  的速度升至室温,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出:在升温过程中,大约在  $277^{\circ}\text{K}$  有一熔融峰,而在  $-50^{\circ}\text{C}$  下通过本体结晶形成的 Ln-PB 的晶体的熔融峰大约出现在  $270^{\circ}\text{K}$ ,所以说在搅拌溶液结晶中形成的 Ln-PB 的纤维晶的熔点明显要比在本体结晶中形成的 Ln-PB 的晶体高。

### 参 考 文 献

- [1] 钱保功,余赋生,程榕时,秦汶,周恩乐,中国科学 B 辑,1982,(5),297.
- [2] 周恩乐,金桂萍,廖玉珍,魏金柱,中国科学院长春应用化学研究所集刊,第十九集,1982,81.
- [3] 徐 洋,余赋生,周恩乐,钱保功,应用化学,1984,1(4),51.
- [4] 张宏放,莫志深,魏学军,徐 洋,应用化学,1984,1(3),19.
- [5] 陈东霖,化学通报,1975,(2),26.
- [6] 于曼,合成橡胶工业,1980,3,169.
- [7] Sadler, D. M., *J. Polym. Sci.*, A2, 1971, 9, 779.
- [8] Konigsveld, R., *Advan. Polym. Sci.*, 1970, 7, 1.
- [9] Richards, R. B., *Trans. Faraday Soc.*, 1946, 42, 10.
- [10] Pennings, A. J., *J. Polym. Sci.*, C16, 1967, 1799.

## STIRRING INDUCED SOLUTION CRYSTALLIZATION OF CIS-1, 4-POLYBUTADIENE

XU Yang, ZHOU Enle, YU Fusheng and QIAN Baogong

*(Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica, Changchun)*

### ABSTRACT

In this work, the stirring induced solution crystallization behaviour of cis-1,4-polybutadiene polymerized with rare-earth catalyst (Ln-PB) has been studied by electron microscope, DSC and GPC. It has been found that when 0.5% Ln-PB toluene solution was stirred at a temperature within the range of  $-15^{\circ}$  to  $-79^{\circ}\text{C}$  with a speed of 180 rpm, a kind of white swollen thread-like substance wound around the stirrer was formed. It was seen under electron microscope that this swollen thread-like substance consisted of fibrillar crystals of Ln-PB parallel to each other. The amount of Ln-PB wound around the stirrer increased with the decrease in crystallization temperature until a maximum was reached at about  $-65^{\circ}\text{C}$ , then it decreased with the decrease in crystallization temperature. However, the higher the crystallization temperature, the higher the average molecular weight and the narrower the molecular weight distribution of Ln-PB which wound around the stirrer. Therefore, Ln-PB sample may be fractionated by stirring its dilute solution at a series of crystallization temperatures.

**Key words** Solution, Crystallization, Polybutadiene