

顺 1,4 及反 1,4 聚丁二烯共混及 共聚物结晶形态结构研究*

周恩乐 金桂萍 林云青 李树权 胡振亚

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文用电镜、电子衍射及 DSC 等研究了顺 1,4PB 及反 1,4PB 的共混及共聚物的形态结构。观察了室温下两相结构分布随组分变化的规律及反 1,4PB 含量对顺 1,4PB 低温结晶、片层厚度和球晶大小的影响。进一步讨论了这两种不能形成类质同象结构物质结晶的相互影响。

顺 1,4 聚丁二烯(顺 1,4PB)具有良好的耐磨性能,是一种适合作胎面胶的合成橡胶,但其抗张及抗撕裂强度不能满足要求,必须与天然橡胶混用。我们在顺 1,4PB 中加入少量反 1,4PB 显著地提高了其抗撕裂强度。顺 1,4PB 在室温下为高弹态而反 1,4PB 以结晶态存在,具有与顺 1,4PB 相同的链结构及相近的溶解度参数,因而形成很好互溶的两相体系。所得共聚物的挤出加工性能良好。

实 验 部 分

1. 样品

共混物是以镍为催化剂的顺 1,4PB (抗张强度 180 公斤/厘米², 抗撕裂强度 37 公斤/厘米)和钒为催化剂的反 1,4PB (反式含量为 90% 左右), 分别溶于甲苯和氯仿, 在 70℃ 下以不同比例均匀混合而得到, 其混合比例见表 1

表 1 不同共混试样反 1,4PB 与顺 1,4PB 的比例

试样名称	反 1,4PB	共混 1PB	共混 2PB	共混 3PB	共混 4PB	顺 1,4PB
反 1,4PB/ 顺 1,4PB (重量比)	100/0	40/60	20/80	15/85	5/95	0/100

共聚物是先以 $V(\text{Acac})_3\text{-Al}(\text{iBu})_2\text{Cl}$ 为催化剂引发丁二烯聚合得到反 1,4PB 的分子链,以后,再加入 $\text{Co}(\text{Acac})_3$ 使丁二烯进行顺 1,4 聚合,由于聚合后期活性的共轭双烯变少,在顺 1,4PB 分子链上能够无规接枝反 1,4PB 链段,这样就得到顺、反 1,4PB 共聚物。其硫化胶的抗张强度 220 公斤/厘米², 抗撕裂强度 50 公斤/厘米,其微观结构见

* 1982 年 4 月 5 日收到。

表 2.

表 2 顺 1,4PB 及反 1,4PB 共聚物的微观结构*

试样编号	顺 1,4PB 含量(%)	反 1,4PB 含量(%)	1,2PB 含量(%)
共聚 1PB	93.6	5.1	1.3
共聚 2PB	84.8	9.1	6.1
共聚 3PB	85.4	10.1	4.5
共聚 4PB	83.6	15.1	1.3
共聚 5PB	79.4	16.4	4.2
共聚 6PB	75.1	20.2	4.7

* 微观结构由红外光谱法测定

2. 电镀样品制备

0.5% 的橡胶甲苯溶液, 70℃ 下在甘油表面成膜, 待冷却至室温后, 将薄膜移至清洁的蒸馏水表面, 清洗三次, 捞在电镀铜网上待用。低温结晶是在特别的装置中进行^[1]。经不同时间结晶后, 用四氧化钨蒸汽薰半小时以上, 以固定其结晶结构, 增加反差, 试样在 H-500 型电镀下观察与拍照, 顺 1,4PB 电子衍射是利用 HC-4 冷冻附件, 试样直接在电镀样品室中 -45℃ 结晶 1.5 小时后拍照的。

3. DSC 观察

DSC 谱是利用自制示差扫描量热计^[2]测量的, 样品杯中放入 20mg 试样, 顺 1,4PB 以 30℃/分的速率, 等速降温至 -52℃ 恒温 30 分钟, 再以 5℃/分等速升温至室温, 记录 DSC 谱, 反 1,4PB 以 10℃/分等速升温至 170℃, 记录 DSC 谱。

结果与讨论

1. 顺 1,4PB 及反 1,4PB 的结晶结构

顺 1,4PB 及反 1,4PB 具有相同的链结构单元及相同的溶解度参数, 可以形成很好的互溶体系。但结晶所需条件不同, 其分子构型不同。在本文选用的条件下, 既不能形成分子链的类质同象, 也不能形成单体单元类质同象。两种结构形成各自的结晶, 图 1 是室温下反 1,4 及 -45℃ 下顺 1,4PB 的电子衍射谱。它们的晶胞参数示于表 3^[4], 具有不同的分子构型^[3]。图 2 是顺 1,4PB 及反 1,4PB 的 DSC 谱, 可以看到顺 1,4PB 的 T_m 为 0℃ 左右, 而反 1,4PB 的熔点为 145℃ (I 型)。65℃ 的峰为晶型转变峰。

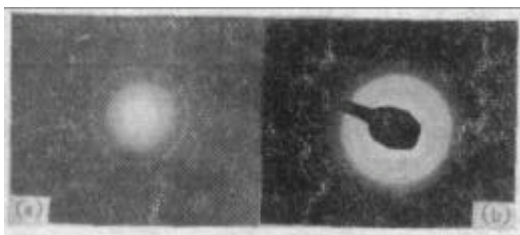


图 1 室温下反 1,4PB(a) 及 -45℃ 下顺 1,4PB(b) 的电子衍射谱

2. 顺 1,4PB 及反 1,4PB 共混物的形态结构

顺 1,4PB 及反 1,4PB 的玻璃化温度相近, $T_{g反} = -95^\circ\text{C}$, $T_{g顺} = -83^\circ\text{C}$ ^[4], 但熔

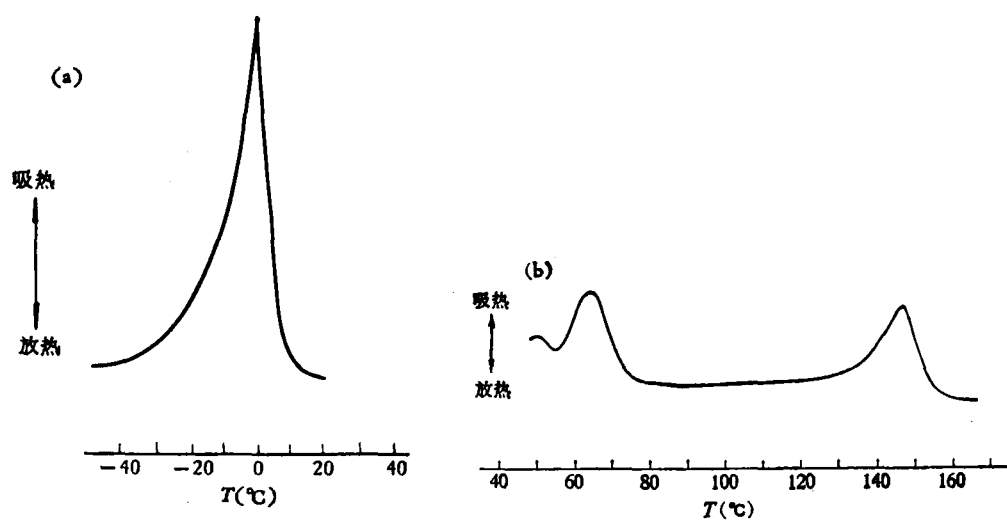


图 2 顺 1,4PB(a) 及反 1,4PB 的 DSC 谱

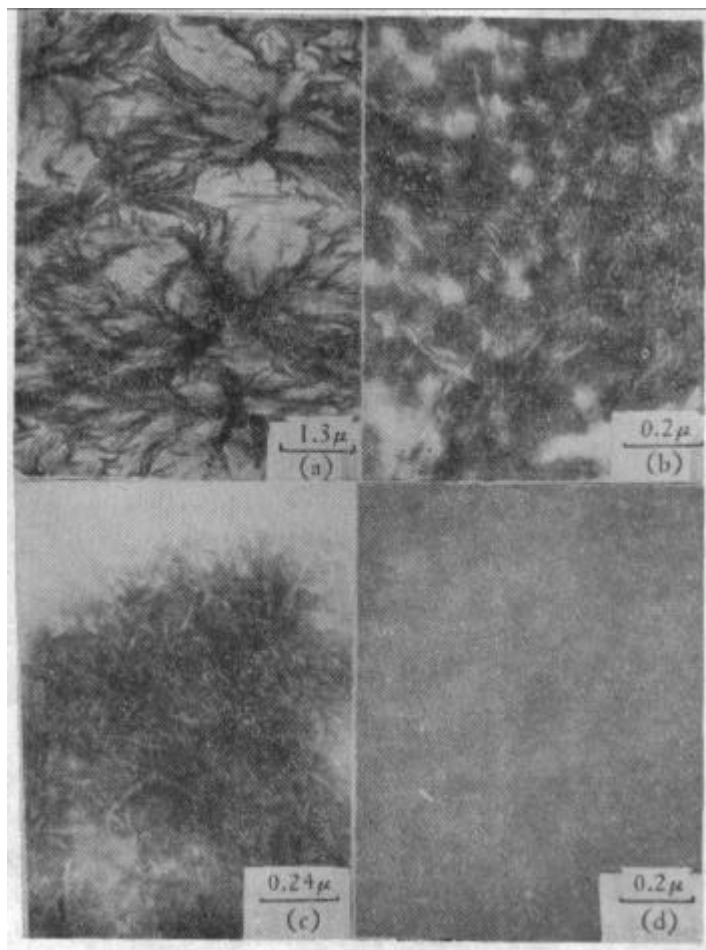
图 3 室温下顺 1,4PB 及反 1,4PB 共混物形态结构的 TEM 照片、OsO₄ 固定
(a) 反 1,4PB; (b) 共混 1PB; (c) 共混 4PB; (d) 顺 1,4PB

表 3 顺 1,4PB 及反 1,4PB 的结晶构参数

试样	晶系	晶 胞 参 数 ^[4]						单胞中单 体个数	熔点(°C)
		a	b	c	α	β	γ		
顺 1,4PB	单斜晶体	4.60 Å	9.5 Å	8.6 Å	90	109	90	4	0°
反 1,4PB	准六方晶系	4.54 Å	4.54 Å	4.9 Å	(I 型)			1	145°
	准六方晶系	4.88 Å	4.88 Å	4.68 Å	(II 型)			1	

融温度相差很大,因此它们结晶的温度范围不同。当两种物质的混合溶液在室温下,在甘油表面成膜时,反 1,4PB 为结晶态,而顺 1,4PB 为高弹态。反 1,4PB 以片晶的形式分散在连续的顺 1,4PB 之中。图 3 是顺 1,4PB 及反 1,4PB 室温下不同比例共混物的形态结构。试样是经 OsO₄ 固定的。由于结晶片层中分子排列紧密,OsO₄ 不易渗入,因此,白色亮区为结晶区,暗区为非晶区。虽然 OsO₄ 对顺 1,4PB 和反 1,4PB 的染色效果相同,但我们可用结晶相和非晶相来区分顺 1,4PB 及反 1,4PB 的分布。图 3(a) 是全反

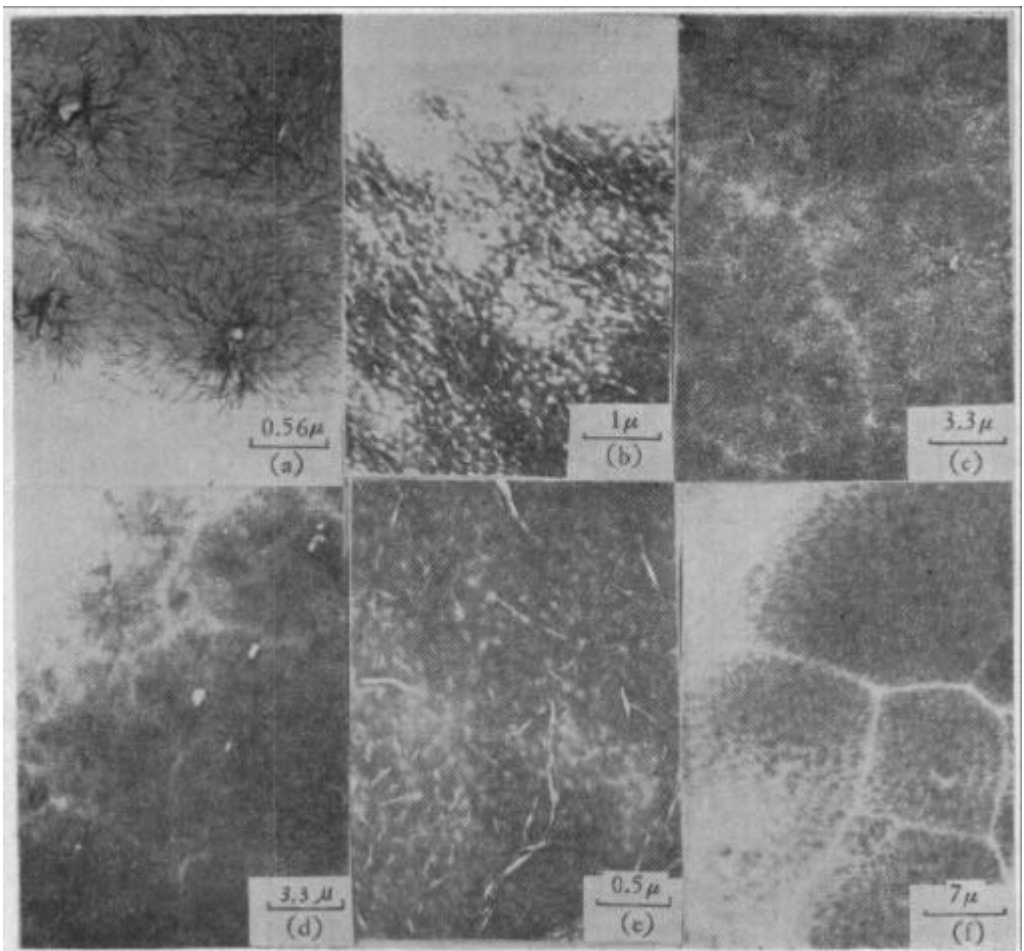


图 4 -30℃ 下 30 分钟结晶,顺、反 1,4PB 共混物形态结构 TEM 照片, OsO₄ 固定
(a) 反 1,4PB; (b) 共混 1PB; (c) 共混 2PB; (d) 共混 3PB;
(e) 共混 3PB; (f) 顺 1,4PB

式 1,4PB 的放射型球晶结构。图 3(d) 是顺 1,4PB 的非晶态结构。当反式含量低于 40% 时, 即不能形成反 1,4PB 球晶, 只形成反 1,4PB 的片层束或单个片层分散在连续的非晶态的顺 1,4PB 中(图 3b,c)。片层数量随反 1,4PB 含量减少而减少, 片层厚度一般在 600—800 Å 之间, 不随含量而变化。

含有反 1,4PB 片层的顺 1,4PB 体系, 在 -30°C 下保持 30 分钟可以充分结晶。图 4 是顺、反 1,4PB 共混物在 -30°C 下 30 分钟结晶的形态结构 TEM 照片。顺 1,4PB 形成明显的球晶。(图 4f)。这些球晶的成核和生长都具有较复杂的形式, 因此, 球晶大小分散性较大。其中, 大球晶直径为 $20\mu\text{m}$, 而旁边的小球晶只有 $3\mu\text{m}$ 大小。

不同样品中, 结晶的成核情况也不同。在纯顺 1,4PB 中, 球晶中心多呈双扇形结构(图 4(f)) 而共混试样中球晶中心为明显的放射型(图 4(c,d))。图 4(c) 所示球晶中心有 $1\mu\text{m}$ 左右的片层束, 这是体系中反 1,4PB 片层的聚集体。顺 1,4PB 分子在这些反 1,4PB 片层聚集体上生长成为球晶结构。但并不是所有反 1,4PB 片层均能形成晶核, 而生长顺 1,4PB 球晶, 大多数反 1,4PB 片层不能形成足够大的片层束而成为晶核。其厚度一般在 800 Å 以下, 均匀地分散在顺 1,4PB 球晶之中, 顺 1,4PB 的片层可穿过反 1,4PB 片层而连续生长(图 4(e))。随反 1,4PB 片层含量的增加, 球晶的缺欠增加, 片层

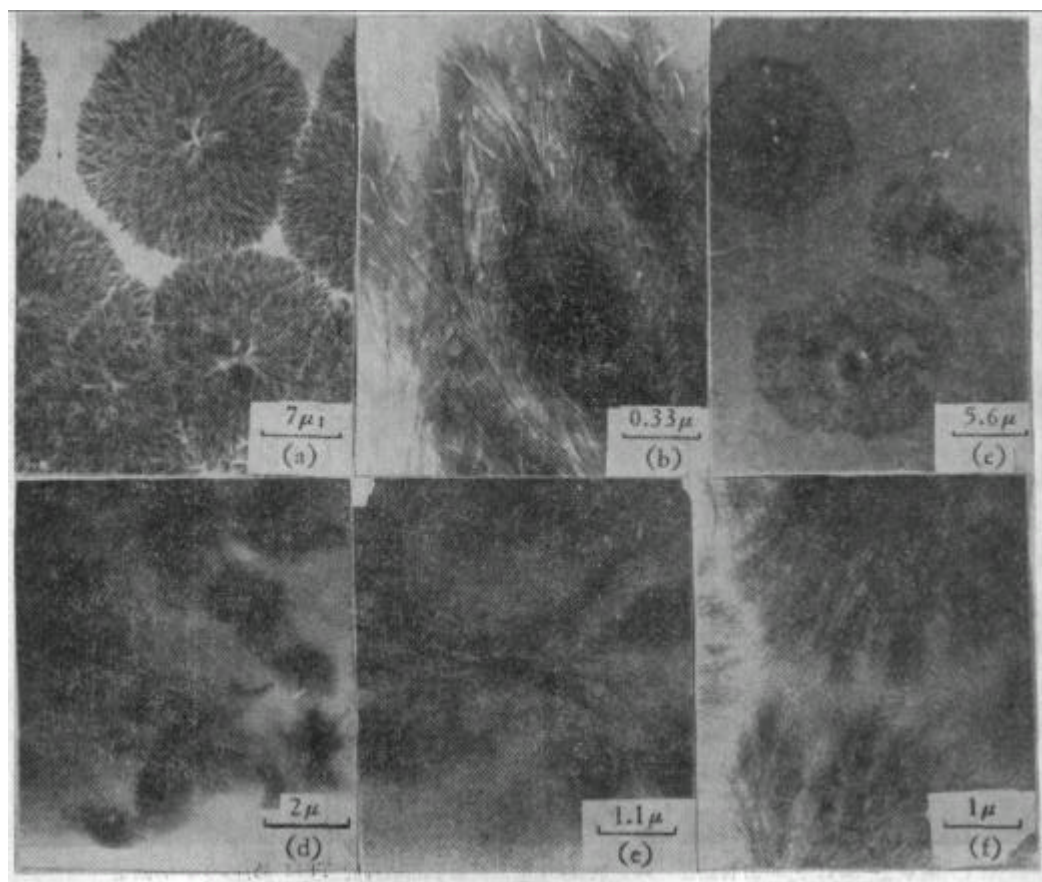


图 5 -30°C 下 5 分钟结晶, 顺、反 1,4PB 共聚物形态结构 TEM 照片, OsO_4 固定
(a)(b) 共聚 1PB; (c) 共聚 2PB; (d) 共聚 3PB; (e)(f) 共聚 5PB

间及球晶间的介面模糊。当反 1,4PB 含量达到 40% 时,顺 1,4PB 即不能形成球晶。体系中仅为两种片层共存,如图 4(b) 所示。图 4(a) 为反 1,4PB 本身的球晶。

3. 顺,反 1,4PB 共聚物的形态结构

图 5 和 6 是顺 1,4PB 及反 1,4PB 共聚物在 -30°C 下结晶 5 分钟及 30 分钟的形态结构 TEM 照片。由于反 1,4PB 链段在共聚物分子中分散比较好,因此在形态上只能形成单个片层分散在顺 1,4PB 相中,不能形成片层束。并且片层长度也较相同比例下的共混物短。图 5(b) 中较短的片层为反 1,4PB 片层,其长度一般在 $0.1\mu\text{m}$ 左右,厚度为 $100\text{\AA}$ 左右。

在共聚物结晶时,因部分反 1,4PB 片层可成为顺 1,4PB 结晶的晶核,成为非均相晶核,而加快其结晶速率。由线膨胀仪测定^[5]的顺 1,4PB 在 -30°C 下的半结晶期为 10.04 秒,而共聚物随组分不同,一般在 5—8 秒间而加速顺 1,4PB 的结晶。但共聚物与同样组成的共混物相比,其反式片层的长度和厚度均小许多。因而作为非均相晶核数量显著减少。这些球晶中心多为平行片层束,这些片层束进一步分枝生长的完善程度随顺

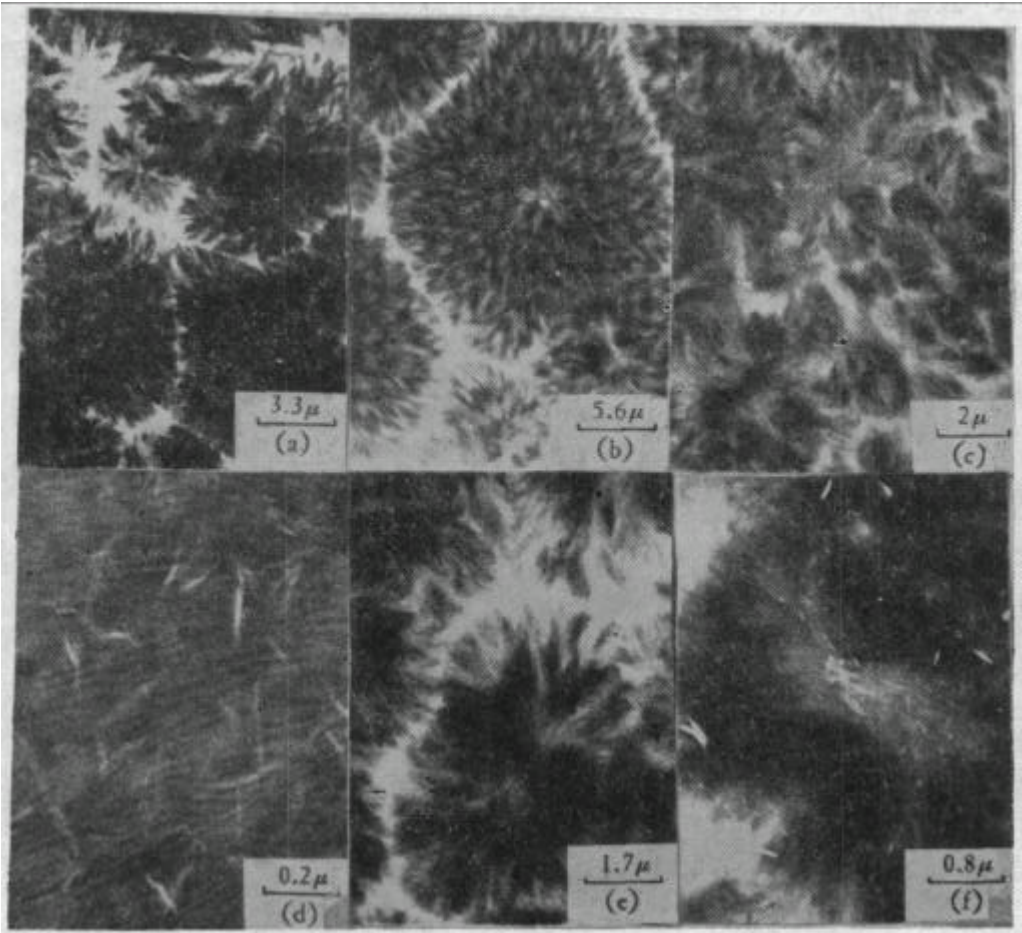


图 6 -30°C 下 30 分钟结晶,顺、反 1,4PB 共聚物形态结构的 TEM 照片, OsO_4 固定
(a) 共聚 1PB; (b) 共聚 2PB; (c) 共聚 4PB; (d) 为 (c) 的局部放大; (e) 共聚 6PB;
(f) 为 (e) 的局部放大

1,4PB 含量减少而减少(图 5,6)。其球晶直径的尺寸也随顺 1,4PB 含量减少而减少(图 7)。

图 5(b) 及图 6(d) 是顺 1,4PB 球晶生长面上及球晶内部的片层结构, 由于反 1,4PB 片层尺寸小, 它的存在基本不影响顺 1,4PB 球晶中片层的生长。顺 1,4PB 的片层可穿过反 1,4PB 的片层而继续生长, 不改变它的生长方向。但反 1,4PB 含量超过 20% 后, 将明显增多顺 1,4PB 球晶的缺欠, 因而片层间及球晶间的介面不清, 球晶介面处片层的相互渗透增加, 所以对材料的力学性能有一定的影响。

综上所述, 可得以下几点结论:

1. 顺 1,4PB 及反 1,4PB 的共混物及共聚物中, 在不同条件下两种组分可以分别结晶, 形成很好互溶的两相体系, 室温下反 1,4PB 以片晶形式均匀的分布在非晶态的顺 1,4PB 体系中, 从而增强顺 1,4PB, 而提高其抗张强度及抗撕裂强度。

2. 共混体系中具有一定尺寸的反 1,4PB 片层的聚集体可成为顺 1,4PB 低温下结晶的晶核, 从而增加顺 1,4PB 的结晶速率。

3. 体系中少量反 1,4PB 片层的存在不影响顺 1,4PB 球晶中片层的生长方向及速率。大量反 1,4PB 片层的存在, 大量增加顺 1,4PB 球晶中的缺欠, 使片晶间介面模糊, 球晶间片层互穿增加, 球晶尺寸变小。在反 1,4PB 含量超过 20% 以后, 即不能形成顺 1,4PB 球晶。

4. 适当控制体系的微观结构及加工条件, 可以大幅度提高其力学及使用性能。

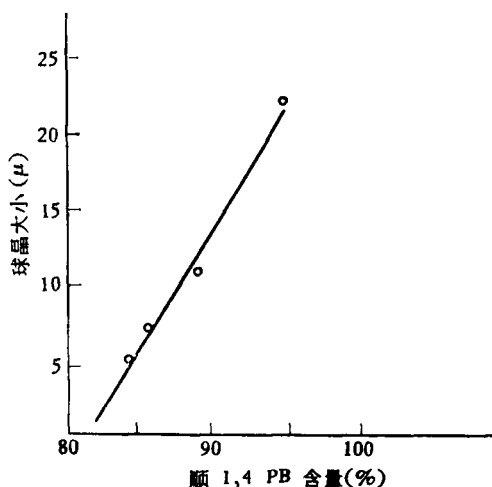


图 7 -30°C 下 5 分钟结晶顺 1,4PB 球晶大小与顺 1,4PB 链节含量关系

参 考 文 献

- [1] 周恩乐等, 高分子通讯, 1982 (3), 178.
- [2] 陈东霖等, 高分子通讯, 1980, (5), 5.
- [3] Mark, H. F. et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" vol. 13, Interscience, Publishers, New York, 1965, p21.
- [4] Brandrup, J. and Immergut, E. H., "Polymer Handbook" VI 53, Interscience Publishers, New York. 1966.
- [5] 余赋生等, 未发表工作.
- [6] Natta, G. et al., *J. Polymer Sci.*, 1961, 51, 527.
- [7] Lauritzen, J. L., Hoffman, J. D., *J. Appl. Phys.* 1973, 44, 4340.
- [8] Бухина, М. Б., "кристаллизация каучуков и резин", химия 1973,
- [9] Edwards, B. C. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1975, 13, 1387.
- [10] 徐洋等, 未发表工作.

THE MORPHOLOGY OF GRAFT COPOLYMERS AND BLENDS OF *CIS*-1, 4-POLYBUTADIENE AND *TRANS*-1,4-POLYBUTADIENE

Zhou Enle*, Jin Guiping, Lin Yunqing, Li Shuquan and Hu Zhenya

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The morphology of graft copolymers and blends of *cis*-1, 4-polybutadiene and *trans*-1, 4-polybutadiene was studied by electron microscopy, electron diffraction and DSC. It is found that at room temperature *trans*-1, 4-polybutadiene lamellae disperse in amorphous *cis*-1, 4-polybutadiene matrix, while at low temperature in crystalline *cis*-1, 4-polybutadiene spherulites. This paper discussed the effect of *trans*-1, 4-polybutadiene content on microphase separation: spherulite structure at low temperature and on tensile properties of the copolymers.

* Formerly Chou En-lo