

X-射线衍射法研究稀土顺-1,4-聚丁二烯低温结晶动力学*

张宏放 莫志深 魏学军 张书香 韩平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文用广角X-射线衍射法(WAXD)研究了稀土催化聚合顺-1,4-聚丁二烯(Ln-PB)低温下分子量和温度对结晶过程的影响。随着分子量的改变,结晶速度在 $M_n = 8 \times 10^5$ 左右有一极小值;在 $M_n = 29 \times 10^5$ 左右有一极大值。最大结晶速度发生在 $T_{c,max} = -60 \sim -70^\circ\text{C}$ 之间。最大平衡结晶度值,在 M_n 大于 10^6 以上与分子量无关,而最大平衡结晶度值所对应的温度与 M_n 呈线性关系。随着温度上升,晶胞参数略有增大。Ln-PB 主级结晶属于非均相成核,以原纤状和盘状混合生长。

关键词 广角X-射线衍射、结晶速率、非均相成核、平衡结晶度、聚丁二烯

如所知,稀土催化顺-1,4-聚丁二烯(Ln-PB)的链结构规整度高、对称性好、支化小,具有较好的柔顺性,顺-1,4-结构单元含量在98%以上,因此在常温下是晶态,但在低温下却可以迅速形成结晶^[1,2]。对高分子化合物的结晶过程研究过去多采用膨胀法、DSC、DTA 和 TEM 等方法。聚合物的整个结晶过程既取决于链结构的规整性和几何对称性,同时也依赖于分子量和结晶温度。分子量对聚合物结晶的影响,有着完全相异的观点^[3,4]。徐洋等^[5]用膨胀计结合电镜观察的方法,发现 Ln-PB 的结晶速率随分子量变化,存在一个极大值和一个极小值。本文用广角X射线衍射法(WAXD)研究了不同分子量和不同温度下 Ln-PB 的低温结晶行为。

实 验 部 分

1. 样品

本工作所用 Ln-PB 样品由本所合成。它的链结构、分子量值见表1,其中各项参数的测定方法见文献[5]。

2. WAXD 法样品制备和实验条件

室温下将 Ln-PB 样品充分剪碎以 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力,加压15分钟,压成板状,放入低温附件样品槽中压牢,并保证样品表面光滑无气泡。采用日本理学电机公司2028型X-射线衍射仪及其低温附件。CuK α 辐射, Ni 滤波片。采用液氮冷媒降温,手控温度、热电

* 1986年7月5日收到。

表 1 Ln-PB 样品的表征

样 品	链结构(%)			[η] (dl/g)	M_w $\times 10^{-3}$	M_n $\times 10^{-3}$	M_v $\times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$
	顺-1,4	1,2-	反-1,4					
1	98.8	0.4	0.8	1.74	2.08	1.26	2.13	1.65
2	98.5	0.5	1.0	2.49	3.43	2.79	3.56	1.23
3	98.8	0.4	0.8	3.94	6.24	4.85	6.85	1.29
4	99.1	0.3	0.6	6.37	11.82	9.32	13.60	1.27
5	99.0	0.3	0.7	8.31	18.83	10.50	19.90	1.79
6	98.7	0.5	0.8	11.05			29.90	
7	98.9	0.3	0.8	12.71			36.50	
8	98.7	0.3	1.0	15.31			46.80	

偶测定温度,相对误差 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。采用等温结晶法,以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度连续扫描记录。

结果与讨论

Ln-PB 样品低温结晶的 WAXD 谱衍射峰位置(图 1)与 Natta^[6]报道的结果一致。图 2 是样品 2 和样品 7 在不同结晶温度下,应用曲线拟合分峰法算得的结晶度 X_c 随时间 t 的变化曲线。可以看出,由于高顺-1,4 Ln-PB 有规整的链结构,其晶核生成与晶体生长都很快,结晶诱导期短。随着温度下降,到达结晶度平衡值 $X_{c,eq}$ 所用的时间减少,并且分子量高的样品 7 比分子量低的样品 2 到达 $X_{c,eq}$ 时所需时间较长。在 $T = -10^\circ\text{C}$ 时,以取得 $X_{c,eq}$ 值的一半时的结晶速度 $G_{1/2}$ 对分子量 M_w 作图(图 3)。可以看到 $G_{1/2}$ 与 M_w 系非线性关系。大约在 $M_w \sim 8 \times 10^5$ 时, $G_{1/2}$ 有一极小值;然后 $G_{1/2}$ 随 M_w 增加而增加,在 $M_w \sim 29 \times 10^5$ 左右, $G_{1/2}$ 有一极大值。 M_w 再增加, $G_{1/2}$ 下降。与膨胀计法^[5]得到的结果基本相符。图 4 为两个样品的结晶速度随温度变化曲线,可以清楚地看到,开始降温时,结晶速度急剧变化。当 $T = -30^\circ\text{C}$ 以下时,结晶速度的变化已不大。最大结晶速度处于 $T = -60 \sim -70^\circ\text{C}$ 之间。这一结果与文献[7]采用外推法得到的结果一致。

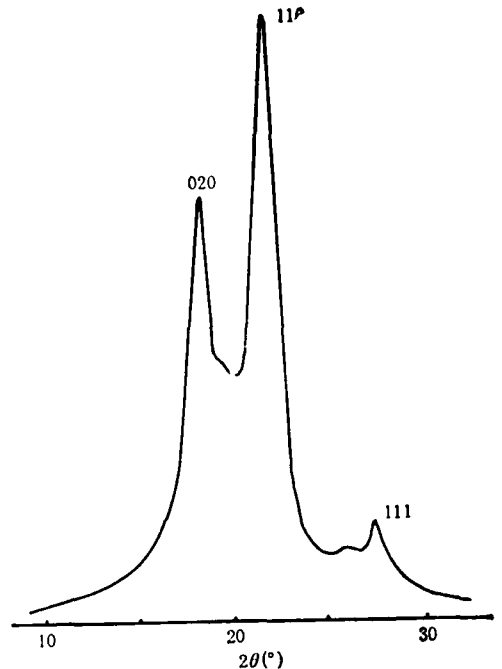


图 1 Ln-PB 的 WAXD 谱图

图 5 是各样品的最大平衡结晶度 $(X_{c,eq})_{max}$ 及其所对应的温度 $T_{c,eq}$ 与分子量 M_w 的关系。分析图 5 可知,当 M_w 大于 10^6 时, $(X_{c,eq})_{max}$ 与 M_w 无关,而 $T_{c,eq}$ 却随 M_w 的增

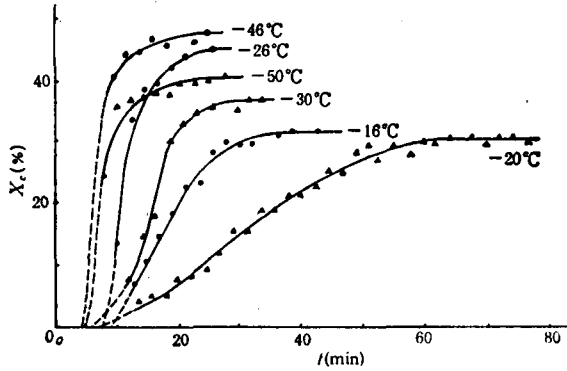


图2 等温结晶下 $X_c \sim t$ 曲线
 ▲样品7 ○样品2

加呈线性增加。说明分子量 M_n 越大,本体中分子间的缠结点越多,则大分子在缠结部位继续堆积到一定尺寸后形成的晶核点也越多,而当温度降低时,分子具有的运动能降低,使链段不易扩散到结晶相区,这样使分子量大的样品比分子量小的样品在达到

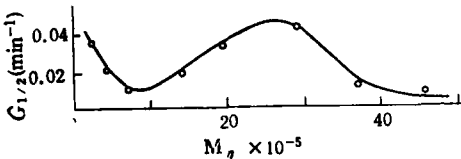


图3 结晶速度与分子量关系

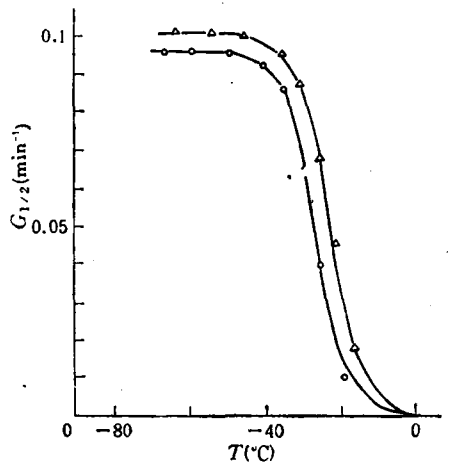


图4 结晶速度与温度关系

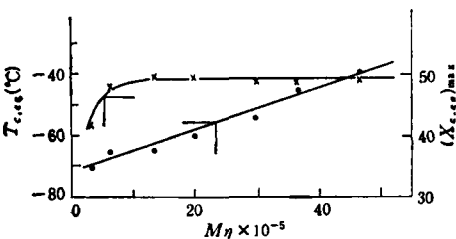


图5 各样品 M_n 与 $(X_{c,0.01})_{max}$ 和 $T_{c,0.01}$ 关系

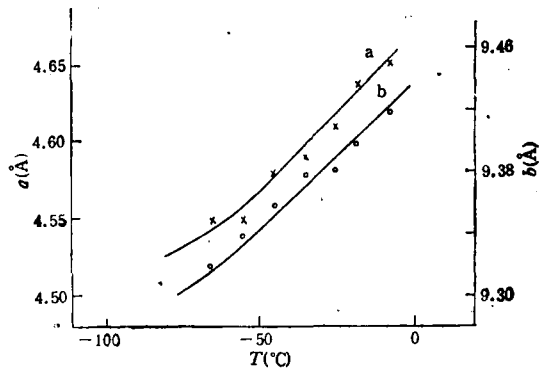


图6 温度对晶胞参数的影响

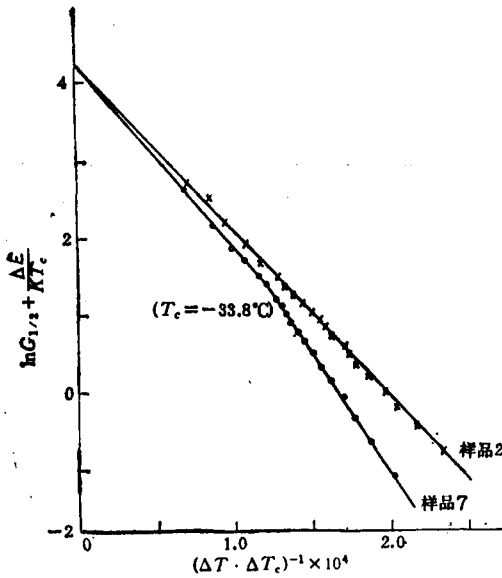


图7 $\ln G_{1/2} + \Delta F_D/kT_c$ 对 $1/\Delta T \cdot T_c$ 曲线

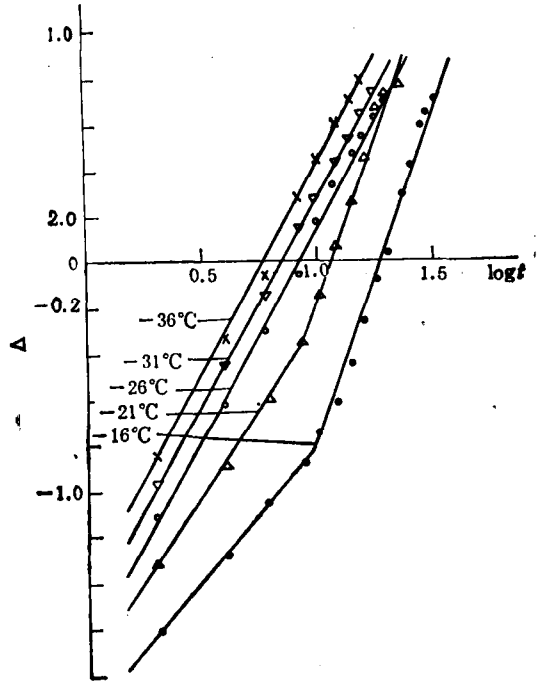


图8 Avrami 关系曲线(纵坐标上的 2.0 应为 0.2)

$$\Delta = \lg \left[-2.3031g \left(\frac{X_{c,eq} - X_{c,t}}{X_{c,eq} - X_{c,0}} \right) \right]$$

$(X_{c,eq})_{max}$ 时对应的 $T_{c,eq}$ 较高。另外,温度升高,可使 Ln-PB 的晶胞参数值增大(图 6)。

按文献 [2] 报道, Ln-PB 是以球晶形式生长,它的结晶速度 G 与温度 T 间的关系,可用下述结晶成核公式表示^[8]

$$G = G_0 \exp[-\Delta F_D/kT_c] \exp[-\Delta F/kT_c] \tag{1}$$

式中, ΔF_D 表示链段扩散到结晶相所需活化能, ΔF 表示晶核形成能, T_c 为结晶温度, k 是 Boltzman 常数, G_0 是与温度无关的常数。式(1)中最右端因子可用 $\exp[-K_g/(\Delta T \cdot T_c)]$ 表示^[8]。其中,对于一维核生长 $K_{g1} = 4b_0\sigma_s T_m/(\Delta h k)$, 对于二维核生长, $K_{g2} = 1/2 K_{g1}$ 。这里 T_m 是 Ln-PB 的熔融温度, $\Delta T = T_m - T_c$, b_0 是单分子层厚度, σ 是侧表面自由能, σ_s 是折迭链表面自由能, Δh 是链重复单元熔融热。式(1)可化为

$$\ln G + \Delta F_D/kT_c = A - K_g/(\Delta T \cdot T_c) \tag{2}$$

根据式(2),以 $\ln G + \Delta F_D/kT_c$ 对 $(\Delta T \cdot T_c)^{-1}$ 作图(图7),从而可得到斜率 K_g 。按文献[9]所列的 $b_0, \Delta h$ 值,再据 $\sigma = 0.1b_0\Delta h$ ^[9],则可求出晶体折迭链的表面自由能 σ_s (表2)和折迭链形成所需功 q ($q = 2A_0\sigma_s$ ^[8], A_0 是分子横截面积^[10])。由表2可知,分子量大的样品7比分子量小的样品2的 σ_s, q 值要大。前者在结晶时分子链扩散到结晶相要克服较高的界面势垒,使得样品7比样品2在同一温度下达到同样结晶值所需的时间要长。分析图7还可看到,对样品2,在实验温度范围内,晶体生长仅以二维核生长形式存在,而对样品7,随温度降低,大约在 $T_c = -33.8^\circ C$ 附近,其晶体生长由一维核生长逐渐转化为二维核生长。这说明分子量 M_n 从 2.13×10^5 到 46.8×10^5 范围内,上述两种成核形

表 2 样品 2 和 7 的 σ_s, q 值

样 品	$K_g \times 10^{-4} (\text{k}^2)$	$\sigma_s (\text{erg}^2/\text{cm}^4)$	$\sigma_s (\text{erg}/\text{cm}^2)$	$q (\text{kcal}/\text{mol})$
2	2.18	223.2	36.2	2.16
7	$T > -33.8^\circ\text{C}$	3.10	158.7	1.53
	$T \leq -33.8^\circ\text{C}$	2.37	242.7	2.34

式都存在。Lauritzen^[11] 对不同分子量范围内的 PP 和 PE 也都观察到这种成核现象。

按照 Magill^[6] 给出的方法, 从图 7 可以求得与温度无关的常数 G_0 (又称预指数因子)。从图 7 中纵轴截距 $A = 4.29 \mu\text{m}/\text{min}$, 因 $\ln G_0 = A$, 所以 $G_0 = 1 \text{mm}/\text{s}$ 。为求得晶体生长方式和成核规律, 做出等温结晶的 Avrami 关系曲线(图 8)。图 8 中折线是二次结晶造成的, 二次结晶已不符合 Avrami 关系描述的结晶过程。从图 8 可以求出等温结晶过程的主级结晶 Avrami 指数 n (表 3)。可见, Ln-PB 属非均相成核, 其晶体生长方式对分子量较低样品属原纤状与盘状混合结晶; 对于分子量较高样品, 因 n 值多接近于 1, 所以其结晶多属原纤状生长。

表 3 不同温度下的 Avrami 指数值

$T(^\circ\text{C})$	样 品 2					样 品 7				
		-16	-21	-26	-31	-36	-20	-25	-30	-40
n	1.13	1.53	1.85	1.85	1.85	1.18	1.2	1.3	1.3	1.6

参 考 文 献

- [1] 钱保功、余赋生、程锦时、秦汶、周恩乐、阮梅娜、张延寿, 中国科学, B 辑, 1982, 5, 297.
- [2] 张宏放、莫志深、魏学军、徐洋, 应用化学, 1984, 1(3), 19; 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, 1982, (19), 81.
- [3] Alamo, R., Fafou, J. G. and Guzman, J. *Polymer*, 1982, 23, 374.
- [4] Turska, E. and Gogolewski, S., *Polymer*, 1971, (12), 629.
- [5] 徐洋、余赋生、周恩乐、钱保功, 应用化学, 1984, 1(4), 51.
- [6] Natta, G., Corradini, P., *Angew. Chem.*, 1956, 68, 615.
- [7] 余赋生、徐桂英、张树村、宋襄玉, 应用化学, 1983, 1(1), 58.
- [8] Magill, J. H., *J. Polym. Sci.*, 1967, A-2, 5, 89; 1969, A-2, 7, 1187; Hoffman, J. D. and Weeks, J. J., *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 1723.
- [9] Wunderlich, B., "Macromolecular Physics", vol. 2, Ed. Academic Press, New York, 1976.
- [10] Boyer, R. F. and Miller, R. L., *Macromolecules*, 1977, 10, 1167.
- [11] Lauritzen, J. I. Jr., *J. Polym. Phys.*, 1973, 44, 4353.
- [12] Maxwell, J. and Mandelkern, L., *Macromolecules*, 1977, 10, 1141.

WAXD STUDIES ON LOW TEMPERATURE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF THE CIS-1,4 POLYBUTADINE PREPARED WITH RARE-EARTH CATALYST SYSTEM

ZHANG Hongfang, MO Zhishen, WEI Xuejun, ZHANG Shuxiang and HAN Ping
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The effects of molecular weight and temperature on crystallization processes at low temperature for cis-1,4-polybutadiene prepared with rare-earth catalyst (Ln-PB) have been studied by WAXD method. In the range of molecular weight from $M_n \approx 2.13 \times 10^5$ to 46.8×10^5 there are a maximum of crystallization rate at $M_n \approx 29 \times 10^5$ and a minimum at $M_n \approx 8 \times 10^5$. The temperature related to maximum crystallization rate, T_c, \max is observed to be between -60°C and -70°C . The degree of equilibrium crystallinity of Ln-PB is independent of molecular weight at M_n greater than 10^6 , also the linearity is shown between the correspondent temperature, degree of equilibrium crystallinity and molecular weight. Values of unit cell parameters of Ln-PB increase with temperature. The main crystallization of Ln-PB belongs to heterogeneous nucleation. The crystallization processes are mixed growth one and two dimensions.

Key words Crystallization Process, WAXD, Crystallization Rate, Heterogeneous Nucleation, Mixed Growth, Equilibrium Crystallinity