

高顺式-1,4-聚丁二烯的结晶形态研究*

周恩乐 徐白玲

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

用稀土催化剂得到的顺-1,4-聚丁二烯具有顺式含量高,支化度小及分子链结构规整性好等特点。在常温下为非晶态,但在低温下易于结晶,因而具有较高的力学性能。本文详细讨论了高顺式稀土顺丁生胶的低温结晶行为。用电子显微镜观察了在低温下球晶结构的形成及其分子结构规整性、结晶条件对结晶形态及结晶速率的影响。

用稀土催化剂得到的顺-1,4-聚丁二烯具有顺式含量高、支化度小及分子链结构规整性好等特点。并且有较低的玻璃化转变温度^[1]。在常温下为非晶态结构,但在低温下易于结晶。因而具有较高的力学性能^[2,3]。

关于顺-1,4-聚丁二烯在室温下的聚集态结构及其拉伸行为我们已作详细报道^[4]。其中存在不同尺度的结构规整度,链结、链球及胶团结构。Mapěň 等^[5-7]报道了顺-1,4-聚丁二烯的结晶结构。本文讨论了高顺式-1,4-稀土顺丁生胶的低温结晶行为;用电子显微镜观察了在低温下球晶结构的形成及其分子结构规整性、结晶条件对结晶形态及结晶速率的影响。

实 验 部 分

1. 顺-1,4-聚丁二烯生胶样品

分别采用稀土、铈及镍为催化剂制得的 Ln 胶、U 胶及 Ni 胶的结构特征见表 1。

表 1 几种顺-1,4-聚丁二烯的结构特征

名 称	催 化 剂	特性粘数 $[\eta]$	门尼粘度 ML	顺式含量*(%)
Ln 胶 (ML33)	稀土	3.14	33	99.8
U 胶(意大利)	铈	3.64	42.5	~100(99) ^[10]
Ni 胶(日本 BR01)	镍	2.59	—	92.8

* 顺式含量为红外光谱法测定。

2. 电子显微镜样品制备

顺-1,4-聚丁二烯薄膜由 0.25% 的甲苯溶液在室温下蒸馏水表面制得。薄膜样品收

* 曾在 1980 年中国电子显微镜学会成立暨学术交流会上宣读, 1981 年 2 月 16 日收到。

集在用不锈钢网支撑的铜网上,这样可以保证薄膜在不受外力的情况下被收集。样品经不同的温度、时间冷却结晶后,用 2% 的 OsO_4 正庚烷溶液的蒸气在所用结晶温度下固定二小时。所用样品在 H-500 型电镜上观察拍照。经 OsO_4 固定的聚丁二烯球晶在电子束辐照下具有稳定的结晶形态,球晶不变形。

结果与讨论

由于顺-1,4-聚丁二烯具有非常规整的分子链结构,同时又具有较低的玻璃化转变温度,在室温下为非晶态结构^[4],但在适当的条件下极易结晶。其结晶熔点为 -4°C ,其晶胞为单斜晶系,晶胞参数为 $a = 4.60 \text{ \AA}$, $b = 9.50 \text{ \AA}$, $c = 8.60 \text{ \AA}$ 及 $\beta = 109^\circ 14'$ 。

分子结构的规整性是决定结晶形态及结晶速率的重要因素。图 1 是 -30°C 下经 5

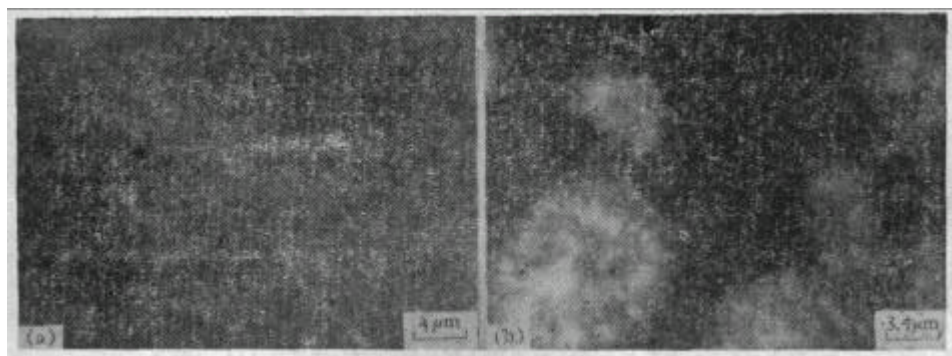


图 1 顺-1,4-聚丁二烯在 -30°C 下结晶 5 分钟的 TEM 照片(OsO_4 固定)

(a) Ni 胶; (b) Ln 胶

分钟结晶得到的 Ni 胶及 Ln 胶的电镜照片。图 1(a) 为 Ni 胶刚刚形成由几个片层组成的片层束,只形成了球晶的晶核。图 1(b) 为 Ln 胶已经形成了球晶的雏形。具有向外发散的纤维状结构,说明以稀土为催化剂制备的具有 99.8% 顺式含量的顺-1,4-聚丁二烯的结晶速率较 Ni 胶快,余赋生等用线膨胀系数仪测定的 -26°C 下 Ln 胶的半结晶期为 160 秒,而 Ni 胶的半结晶期为 692 秒^[5]完全证实了这一点。由于 Ni 胶的顺式含量仅为 92.8%,并且有较大的支化度,而不利于结晶,因而具有相对较长的半结晶期。

根据描述等温结晶的 Avrami 方程计算得到的表示晶核生成及晶体生长方式的 Avrami 常数 n 值对 Ln 胶及 Ni 胶也有较显著的差异。Ln 胶为 1.7 接近二维生长,而 Ni 胶为 2.7 接近三维生长^[5]。这表明 Ni 胶的晶核生成及晶体生长都具有较 Ln 胶为复杂的形式,因而影响结晶形态。图 2 为 -30°C 下经 30 分钟结晶得到的 Ni 胶及 Ln 胶的球晶,具有清晰的放射型扭曲排列的片层组成的完整的球晶。直径约为 $5-30 \mu\text{m}$ 。对比 Ln 胶及 Ni 胶在相同条件下结晶的形态,可以发现,由于 Ln 胶分子规整度好,易于结晶,片层厚而粗大。由于结晶速率快,来不及形成圈状,而形成放射型球晶。而 Ni 胶的球晶(图 2(a))是由非常纤细的纤维毛状的结晶,有规则的排列而成。

除了分子结构规整性外,结晶条件也是影响其结晶形态的重要因素。顺-1,4-聚丁二烯的最大结晶速率的温度为 -56°C ^[7]。图 3 是 -60°C 下结晶得到的球晶,对比图 2 与图 3 的球晶结构, -60°C 下具有较 -30°C 更快的结晶速率,晶核多,球晶尺寸小,均为放射型球

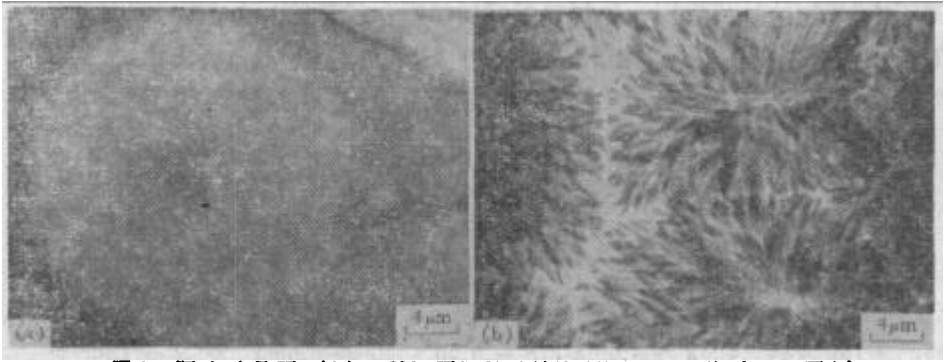


图 2 顺-1, 4-聚丁二烯在 -30°C 下经 30 分钟结晶的 TEM 照片 (OsO_4 固定)
(a) Ni 胶; (b) Ln 胶

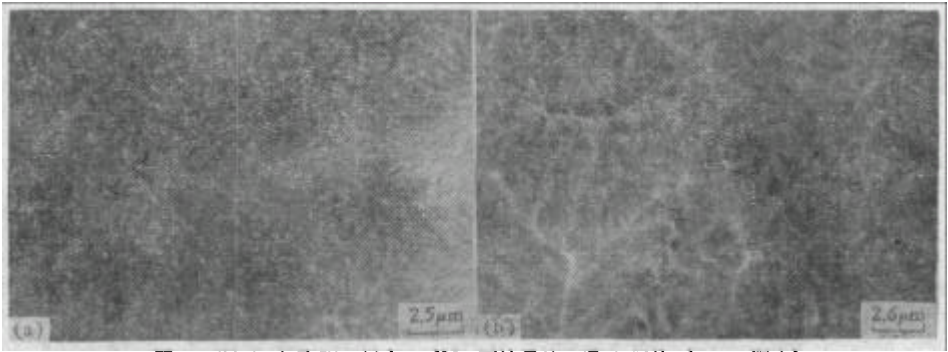


图 3 顺-1, 4-聚丁二烯在 -60°C 下结晶的 TEM 照片 (OsO_4 固定)
(a) Ni 胶; (b) Ln 胶

晶。

为了直接观察结晶条件对结晶形态的影响,我们进行了变温结晶实验。首先使结晶在 -30°C 进行,形成球晶,然后急剧降低结晶温度至 -60°C ,结晶速率明显增加,并改变结晶形态。从图 4(b、c)可明显看出沿球晶半径方向的不同形态的界线。而图 4(a)Ni 胶由于晶核生成速率慢,直接形成的为后一种形态。这样我们就在同一个球晶上得到了不

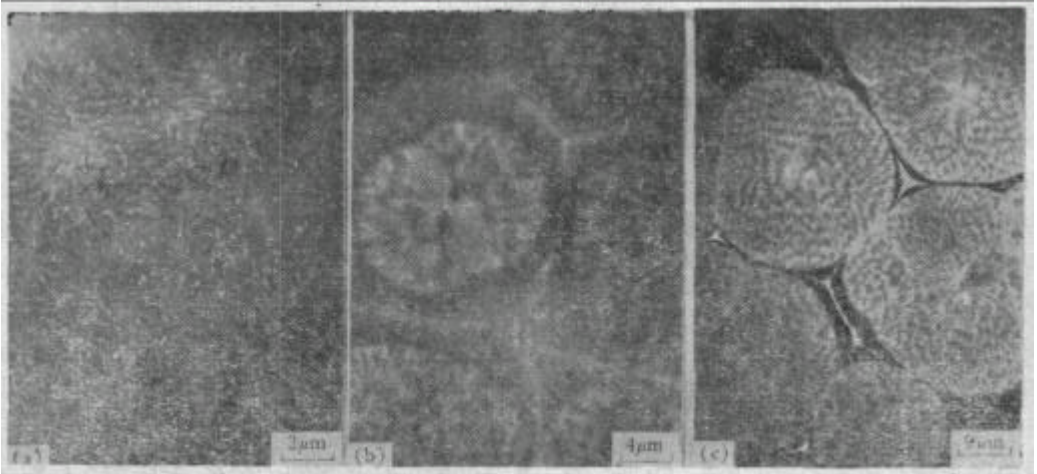


图 4 顺-1,4-聚丁二烯在变化温度下结晶的 TEM 照片 (OsO_4 固定)
(a) Ni 胶; (b) Ln 胶; (c) U 胶

同的形态。图4的U胶先为圈状,后为放射型球晶,说明结晶条件的影响。

为了进一步研究结晶过程与形态结构的关系,我们对Ni胶、Ln胶及天然橡胶的不连续薄膜的结晶进行了初步的观察。首先在室温下利用蒸气的冲击,在蒸馏水表面得到不连续薄膜,经过 -40°C 结晶,并用 OsO_4 固定后得到图5中的链球串。由于橡胶薄膜是不连续的,在结晶过程中保留了非晶链球的一些形态特征。

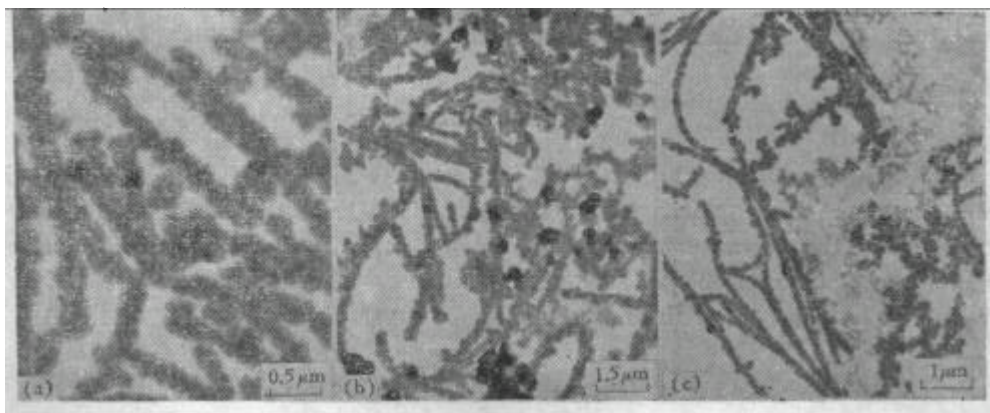


图5 不连续薄膜的 -40°C 结晶电镜照片(OsO_4 固定)

(a) Ni 胶; (b) Ln 胶; (c) 天然橡胶

综上所述,结晶形态结构首先取决于样品的分子结构规整性,同时也取决于结晶条件。Ln胶的力学性能较Ni胶为高^[3],除了与分子量有关外,是由其形态结构决定的。

致谢: 本文在研究过程中得到钱保功、余赋生先生的指导与帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 余赋生等,待发表工作。
- [2] 中国科学院应用化学研究所高分子物理室,化学通报,1977(5),12; Qian Baogong, et al., *Scientia Sinica*, 23(2), 180—201 (1980).
- [3] Qian Baogong et al., *Proceedings of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics*, Science Press, Beijing China, 1981, p. 155.
- [4] 周恩乐等,高分子通讯,1980(1),27.
- [5] Маре́й, А. И., Новиков, Г. Е. и Ткаченко, Г. Т., *Каучук и Резина*, 1967(5), 14.
- [6] Бухина, М. Ф., Гальперина, Н. М. и Северина, Н. Л., *Высоком. Соединения, Краткие Сообщения*, 21(8), 591 (1979).
- [7] Бухина, М. Ф., “Кристаллизация Каучуков и Резин”, Издательство «Химия», 1973.
- [8] Маре́й, А. И., Новикова, Г. Е. и Кузнецов, Н. П., *Каучук и Резина*, 1964(10), 7, 1965(3), 41.
- [9] Семенова, Л. П., Клаузен, Н. А. и Зайдес, А. Л., *Каучук и Резина*, 1970(7), 16; Клаузен, Н. А., Семенова, Л. П., Зайдес, А. Л., *Высоком. Соедин.*, Б9, 263 (1967).
- [10] Geiluliani, G. P. et al., *Ang. Macromol. Chem.*, 50 (746), 87—99 (1976).
- [11] 余赋生等,稀士丁戊共聚物低温转变性能的研究,待发表。
- [12] Andrews, E. H., *Ang. Chemil* (International Edition in English), 13, 2 (1974).
- [13] Andrews, E. H., *Proceedings of the Royal Society A277* (1368—1371), 562 (1964).
- [14] Luch, D. and Yeh G. S. Y., *J. Appl. Phys.*, 43 (11), 4326 (1972).
- [15] Luch, D. and Yeh, G. S. Y., *J. Macromol. Sci., -Phys.*, B7 (1), 121—155 (1973).
- [16] Brandrup, J. and Immergut, E. H., “Polymer Handbook”, VI-41, Interscience Publishers, New York.

CRYSTALLIZATION AND MORPHOLOGY OF HIGH CIS 1,4-POLYBUTADIENE

Zhou Enle* and Xu Bailing

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Cis 1,4-polybutadiene synthesized by rare-earth catalyst has high cis content, high degree of molecular regularity and low degree of branching. The crystallization and morphology of the polymer were studied at low temperature with electron microscope. It was observed that the morphology and growth rate of spherulites are affected by the degree of molecular regularity and conditions of crystallization.

* Formerly Chou En-lo.