

研究简报

含反式-1,4 和间规-1,2 链节的聚丁二烯 X-射线衍射谱分析*

莫志深 张宏放 林云青 韩 平 胡振亚

(中国科学院长春应用化学研究所)

近年来陆续出现在顺式-1,4 聚丁二烯分子链中引入室温下可结晶的反式-1,4 及间规-1,2 聚丁二烯链节,以期改善顺丁橡胶的抗撕裂性和抗弯曲性等。有关这方面的结构表征工作尚很少报道^[1]。本工作用广角 X-射线衍射 (WAXD) 方法,对钒、钴催化体系合成的含反式-1,4 及钴催化体系合成的含间规-1,2 的顺丁橡胶^[1,2]进行了结构表征。

把用 WAXD 方法对钒、钴催化体系合成的含反式-1,4 顺丁橡胶和用钴催化体系合成的含间规-1,2-顺丁橡胶在平板硫化机上热压成片,制得 WAXD 方法所用样品。该样品微观结构由红外光谱法测定^[1,2],结晶度计算按文献[3]方法。

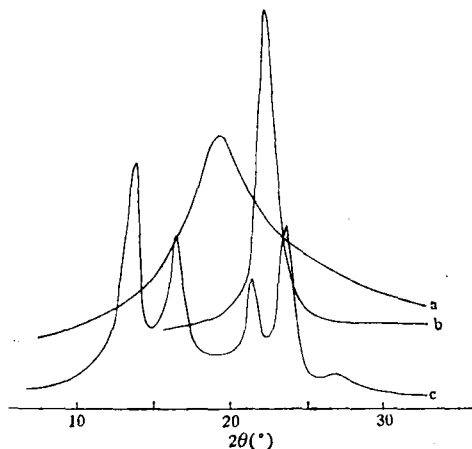


图1 聚丁二烯 WAXD 谱

a. 顺式-1,4PB^[1]; b. 反式-1,4PB^[2]; c. 间规-1,2PB^[2]

图1为实验室制备在室温下的顺式-1,4,反式-1,4和间规-1,2聚丁二烯的WAXD谱。由图1a可见,顺式-1,4聚丁二烯在室温下表现为非晶态。其非晶衍射曲线最高处为 $2\theta = 19.3^\circ$ 。图1b则表明具有一个强的结晶衍射峰,可见在室温下反式-1,4聚丁二烯是一典型晶性高聚物。由图1c可以看到间规-1,2聚丁二烯也是一典型晶性高聚物。表1

* 1983年10月18日收到。

是我们制备的间规-1,2 聚丁二烯各衍射峰值与文献值比较。

表 1 间规-1,2 聚丁二烯衍射峰

hkl	$2\theta(^{\circ})$ (本工作)	$2\theta(^{\circ})$ (文献 ^[37])
010	13.75	13.42
200,110	16.30	16.14
210	21.45	21.16
201,111	23.80	23.20

图 2 给出了不同反式-1,4 含量的聚丁二烯的 WAXD 谱。由该谱图中可以看到, 在宽广的顺式-1,4 聚丁二烯非晶衍射峰上叠加一个小尖锐衍射峰, 峰值 $2\theta = 22.5^{\circ}$, 与图 1b 反式-1,4 聚丁二烯峰值位置完全一致。详细研究这个小尖锐峰的衍射积分强度, 发现该峰面积随聚合物中含反式-1,4 链节增加而增加, 亦即随反式-1,4 链节分子量的增加而增加。

表 2 列出了共聚物中反式-1,4 含量与结晶度 X_c 的关系。表 3 列出了共混物中反式-1,4 含量与 X_c 的关系。由表 2 和表 3 可知, 在可比反式-1,4 含量情况下, 共混物(顺式-1,4PB 与反式-1,4 PB 的共混物)结晶度比共聚物高得多。说明共聚物中反式-1,4 链节在结晶时受到一定阻碍, 这可能是共聚物中两种链节间作用力要比共混物大^[6]。从以上讨论可以看到, 我们合成的共聚物具有一定的结晶能力。说明共聚物是具有较长可结晶的反式-1,4 链段和顺式-1,4 链

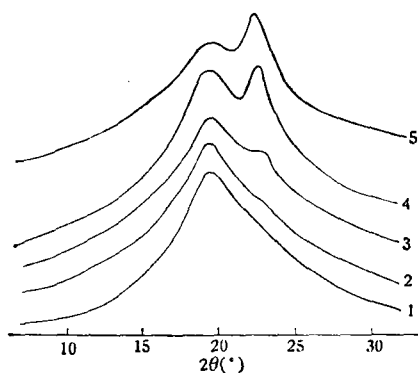


图 2 不同反式-1,4 含量的聚丁二烯 WAXD 谱
反式-1,4 含量: 1. 7.7%; 2. 9.5%;
3. 15.4%; 4. 19.9%; 5. 24%

表 2 共聚物中反式-1,4 含量与结晶度关系

样品	微观结构(%)			$[\eta]$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_{w, \text{反}} \times 10^{-3}$	$X_c(\%)$
	顺式-1,4	1,2	反式-1,4				
1	89.3	3.0	7.7	3.34	3.7	2.9	0
2	88.2	2.3	9.5	3.32	3.7	3.5	少量
3	82.8	1.8	15.4	3.49	3.9	5.9	少量
4	78.1	2.0	19.9	3.45	3.9	7.8	8.1
5	74.2	1.7	24.0	3.40	4.5	11.0	16.1

表 3 共混物中反式-1,4 含量与结晶度关系

样 品	反式-1,4 含量(%)	$X_c(\%)$
1-1	5	微量
1-2	10	7.5
1-3	15	10.0
1-4	20	14.1

段相结合,不是无规分布的共聚物。

图 3 比较了反式-1,4 聚丁二烯及其共聚物、共混物在 50°C 时结晶转变情况,可见共混物保持了反式-1,4 聚丁二烯的结晶转变特征^[7],共聚物则不然。

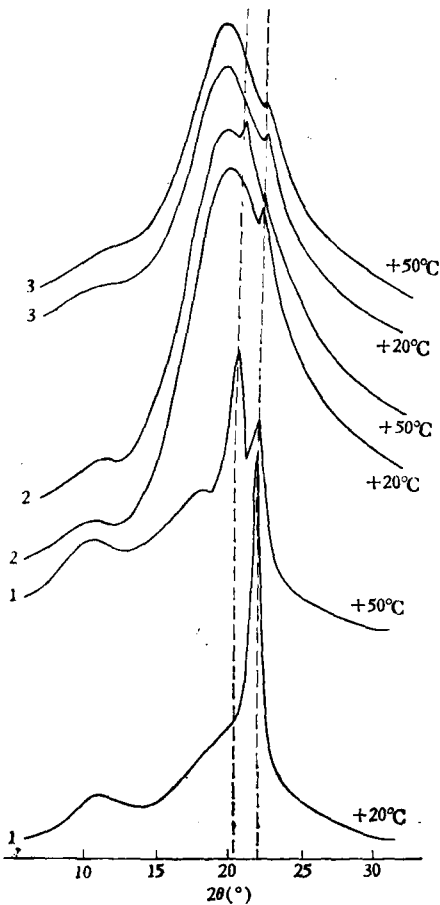


图 3 反式-1,4 聚丁二烯及其共混物、共聚物在 50°C 时的结晶转变 WAXD 谱

1. 反式-1,4 聚丁二烯; 2. 共混物;
3. 共聚物

图 4 是不同间规-1,2 与不同顺式-1,4 含量的聚丁二烯共聚物的 WAXD 谱图。由图中可见,随间规-1,2 含量的增加,它的 X-射线衍射谱从原来仅是一个非晶散射峰,逐渐在 $2\theta = 13.80^\circ$, 23.95° 左右处出现两个衍射峰,这两个衍射峰的强度随间规-1,2 含量的增加而增加;当间规-1,2 含量达到 20% 以上时,在 $2\theta = 16.35^\circ$, 21.5° 左右处又分别出现两个衍射峰,仔细分析这四个衍

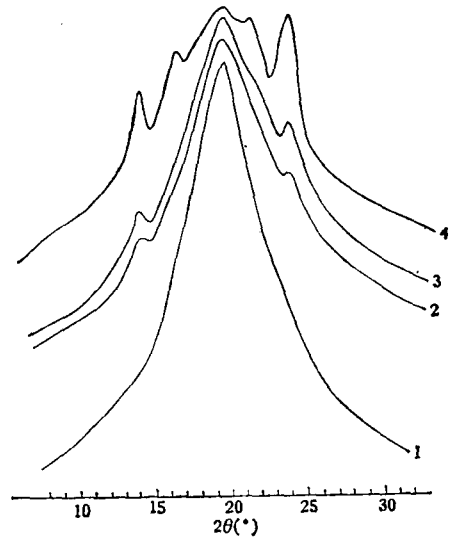


图 4 不同间规-1,2 和不同顺式-1,4 含量的聚丁二烯共聚物的 WAXD 谱。

间规 1,2-含量: 1. 6.6%; 2. 14.4%;
3. 17.0%; 4. 20.4%

射峰并与图 1c 比较可知,这四个峰出现的位置恰恰是间规-1,2 聚丁二烯在对应 2θ 下的 010, 110, 200, 210, 111, 201 四个衍射峰。表明含低乙烯基链节的顺丁橡胶的结晶是间规-1,2 的贡献。

图 5 是不同间规-1,2 和不同顺式-1,4 含量聚丁二烯共混物 WAXD 谱。把图 4 与图 5 比较可见,在可比 1,2 含量下,共混物的各衍射峰强度比共聚物相应衍射峰强度要高。

林云青等^[2]已证明,在间规-1,2 含量大致相同的情况下,共聚物与共混物结晶度的差异是很明显的,随着 1,2 链节的增加,结晶度也增加,然而在 1,2 含量相同时,共混物的 X_c 要比共聚物的 X_c 高得多。原因正如前述,共聚物中顺式-1,4 链段与间规-1,2 链段间的作用力可能比共混物大,从而妨碍了间规-1,2 链段结晶生成。此聚合物在低温下结晶,间规

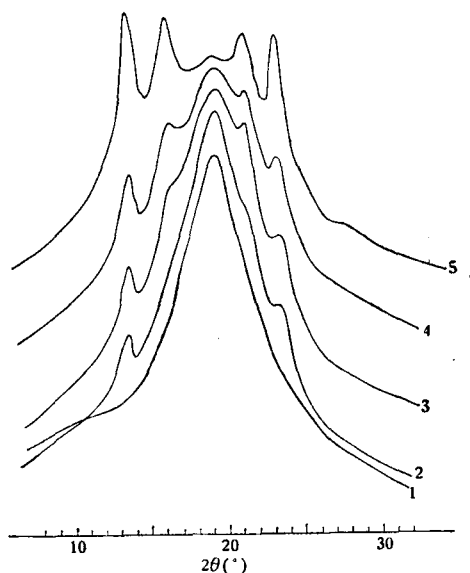


图5 不同间规-1,2和不同顺式-1,4含量的聚丁二烯共混物 WAXD 谱

间规-1,2含量: 1. 6.2%; 2. 13.0%;
3. 15.3%; 4. 17.4%; 5. 21.5%

-1,2 微晶起晶种作用,使得在室温下为非晶的顺式-1,4 聚丁二烯与晶性间规-1,2 聚丁二烯聚合后,生成低结晶的双立构共聚物^[2]。说明低乙烯基顺丁橡胶的结晶是 1,2 链节的贡献。

参 考 文 献

- [1] 李树权,中国科学院长春应用化学研究所硕士论文, 1981.
- [2] 林云青、李生田、张宏放、孙树梅、胡振亚,应用化学, 1983, 1(1), 22.
- [3] 莫志深,合成纤维, 1981, (3), 54; 1981, (2), 56.
- [4] 神原周等编,“高分子分析ハンドブック”朝倉书店, 1965, p. 525.
- [5] Natta, G. and Corradini, P., *J. Polym. Sci.*, 1956, (20), 251.
- [6] Мартынов, М. А., Пилиповский, В. И., Григорьев, В. А., *Пласт. Массы*, 1968, (10), 59.
- [7] Никитин, В. Н., *Высокотол. соед.*, 1959, 1(7), 1095.

THE WAXD SPECTRA OF CIS-POLYBUTADIENE ONE CONTAINING TRANS-1, 4-UNITS AND ANOTHER SYNDIO-1, 2 UNITS

Mo Zhishen, Zhang Hongfang, Lin Yunqing, Han Ping and Hu Zhenya
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The results of the WAXD analysis of cis polybutadiene containing trans-1,4 units, synthesized with dual catalyst (vanadium-and cobalt-based) systems, and cis-polybutadiene containing syndio-1,2 units, synthesized with two cobalt catalyst systems, were presented in this paper.

The crystallinity of both cis-polybutadiene was proved to be contributed by the presence of trans-1,4 polybutadiene sequences and syndio-1,2 polybutadiene sequences respectively in the cis-polybutadiene

The degree of crystallinity of polymer is increased with the increase of trans-1,4 content in the cis-polybutadiene containing trans-1,4 units and with that of syndio-1,2 content in the cis-polybutadiene containing syndio-1,2 units. From the relationship between the degree of crystallinity of the polymer and trans-1,4 content or syndio-1,2 content, it was shown that the degree of crystallinity of blend of homopolymers was higher than that of copolymers. The blends held the transition feature of crystal modification and not so for copolymers at 50°C.