

稀土顺1,4聚丁二烯的分子缠结与结晶*

周恩乐 金桂萍 张延寿

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文用电镜研究了经过分级得到的不同分子量及不同分子量分布的稀土顺1,4聚丁二烯(Ln-PB)及镍顺1,4聚丁二烯(Ni-PB)的低温结晶形态、结晶成核及生长机理。发现低分子量PB以预现成核为主,而高分子量PB以大分子的缠结为中心的散现成核为主。得到两种不同片层缠结形态的PB球晶。其结晶形态及速率主要受高分子量中的大分子缠结影响。

具有高顺式含量的稀土顺1,4聚丁二烯(Ln-PB)的分子量及分子量分布直接影响加工性能及使用性能。聚合过程中必须加以严格的控制。我们在前文^[1]中已经给出了分子量及分子量分布对球晶形态、结晶成核及生长的影响。为进一步阐明分子量与结晶关系的本质,本工作对中门尼稀土丁胶进行了分级并混批,得到不同分子量及不同分布宽度的Ln-PB,对其结晶行为进行了详细的研究。讨论了结晶与缠结的关系。

实 验 部 分

1. 样品

采用锦州石油六厂应用可溶性稀土催化剂生产的中门尼稀土顺1,4聚丁二烯(Ln-PB)及镍顺1,4聚丁二烯(Ni-PB)。其微观结构及特性粘数见表1。

表1 顺1,4聚丁二烯的特性粘数及微观结构

试样编号	[η] (dl/g)	微 观 结 构		
		顺1,4PB(%)	反1,4PB(%)	1,2 PB(%)
Ln-PB	3.87	96.98	2.49	0.52
Ni-PB	2.57	92.80	4.21	2.99

[η]为粘度法测得(30°C, 甲苯溶剂);微观结构用红外光谱法测得。

2. 分级

Ln-PB经过沉淀分级得到分布宽度约为 $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2.50$ 的5个级分。其分子量及微观结构见表2。

* 本文曾在1983年全国高分子学术报告会上宣读。
1984年5月22日收到。

表 2 Ln-PB 各级分的分子量及微观结构

试样编号	$M_{[v]}$	微 观 结 构		
		顺 1,4PB(%)	反 1,4PB(%)	1,2 PB(%)
Ln-1	2.07×10^5	96.10	2.98	0.93
Ln-2	8.44×10^5	96.35	2.86	0.79
Ln-3	6.65×10^5	97.30	2.20	0.48
Ln-4	2.18×10^5	97.14	2.26	0.59
Ln-5	0.58×10^5	95.55	3.87	0.58

表 3 Ln-PB 不同级分混批试样结构

试样编号	混 批 组 成	$[\eta]$ (dl/g)	微 观 结 构		
			顺 1,4PB(%)	反 1,4PB(%)	1,2 PB(%)
Ln-B	(Ln-4)73% + (Ln-2)27%	3.757	96.13	3.06	0.80
Ln-C	(Ln-5)31% + (Ln-2)69%	4.018	96.93	2.56	0.51
Ln-D	(Ln-5)40% + (Ln-1)60%	4.178	95.76	3.60	0.59
Ln-E	(Ln-5)25% + (Ln-2)57% + (Ln-1)18%	3.129	96.83	2.61	0.55

上述分级样品,以不同比例进行溶液混合,得到不同分布的试样。其特性粘数及微观结构见表 3。

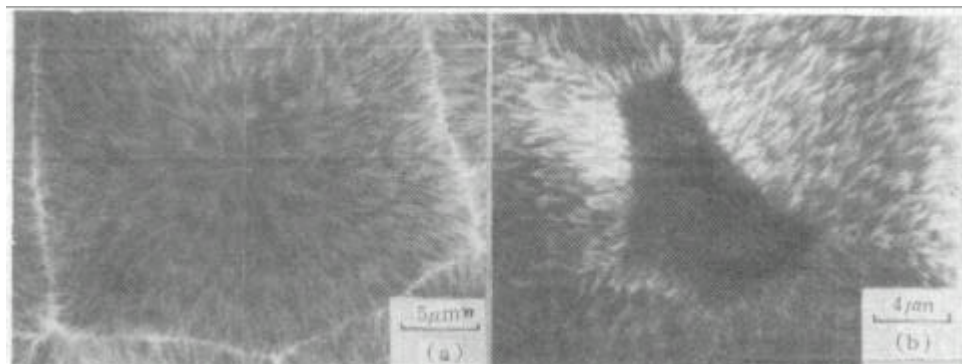
3. 电镀样品制备

0.5% 的顺 1,4PB 甲苯溶液,在室温下,甘油表面成膜,经蒸馏水洗涤三次,捞在电镀铜网上待用。

所得薄膜,在特制的低温装置中,于 -30°C 下结晶后,滴入 2% OsO_4 正庚烷溶液,使结晶后的薄膜在 OsO_4 蒸汽中熏半小时以上。所得样品在 H-500 型电镜下观察与拍照。

结 果 及 讨 论

Ln-PB 与 Ni-PB 不同,其顺式含量较高,一般在 96% 以上,线性好,低温结晶快^[2]。图 1 中给出了 Ln-PB 及 Ni-PB 在 -30°C 下结晶 30 分钟的 TEM 照片。Ln-PB 的球

图 1 -30°C 下结晶 30 分钟的 PB 球晶 TEM 照片

(a) Ln-PB; (b) Ni-PB

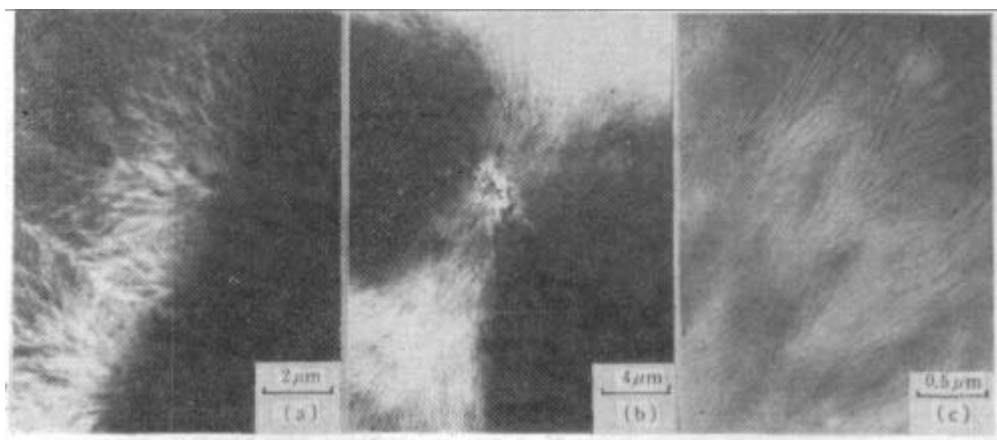


图2 稀土顺丁 Ln-PB 的低分子量级分 Ln-5 ($M = 0.58 \times 10^5$) -30°C 下结晶的 TEM 照片
(a) 以铜网壁为晶核; (b) 以杂质为晶核; (c) 无缠结的片层结构

晶已相互碰撞,完成了主级结晶。而 Ni-PB 球晶尚未长满,没有完成主级结晶。链结构规整性是影响结晶的最主要因素。

Ln-PB 经过分级以后,得到不同分子量的 5 个级分。各级分的微观结构顺式含量基本保持不大的变化。表明其微观结构的分布不随分子量而变化。比较微观结构相同而分子量不同的各级分的低温行为,发现低分子量级分的结晶多以 Ln-PB 薄膜所在的铜网壁或杂质为晶核,开始生长球晶(图 2a, b)。而高分子量级分 Ln-PB 的球晶不是从铜网壁开始生长,而是由高聚物本身中存在的大分子缠结点开始生长(图 3a、b 及图 4a、b)。高分子量以散现成核为主,低分子量以预现成核为主。

从片层结构的生长来看,低分子量级分片层间无缠结(图 2c),而高分子量级分片层间多缠结点(图 3c 及图 4c),并具有多处螺旋位错状生长(图 3a 及图 4a)。

稀土顺丁橡胶的链缠结的结果^[3]表明,分子的缠结网络的链段数 m 随分子量的增大

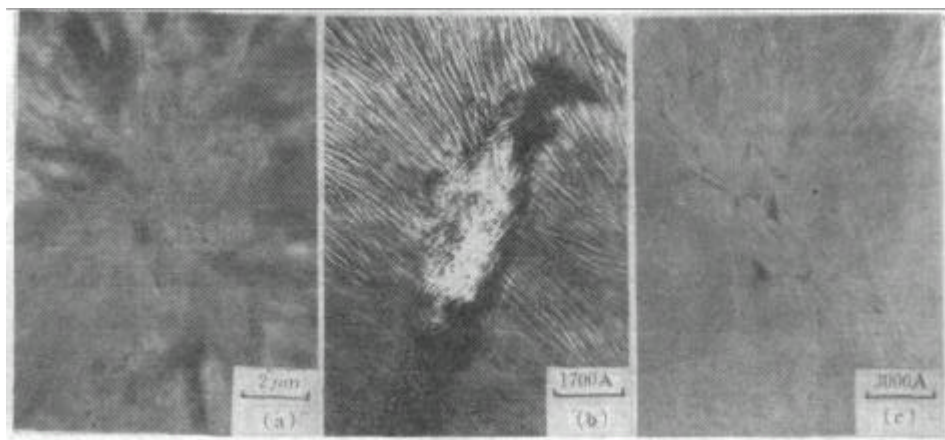


图3 稀土顺丁 Ln-PB 的中分子量级分 Ln-3 ($M = 6.65 \times 10^5$) -30°C 下结晶的 TEM 照片

(a) 球晶中心部分; (b) 以片层束为晶核; (c) 具有缠结的片层结构

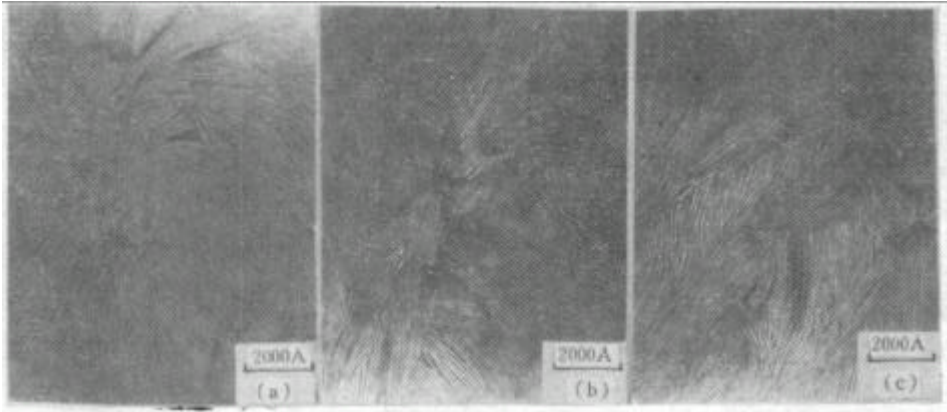


图4 稀土顺丁 Ln-PB 的高分子量级分 Ln-2 ($M = 8.44 \times 10^5$) -30°C 下结晶的 TEM 照片
(a)、(b) 以缠结片层为晶核； (c)、具有缠结的片层结构

而增大,缠结点间分子量 $\bar{M}_e$ 随生胶分子量的增大而减小。开始产生链缠结的临界分子量 $M_{m-1} = 1.27 \times 10^5$ (对于 Ln-PB), 相当于 $[\eta] = 1.21$ 。我们对 Ln-PB 分级后得到的 Ln-5 级分,其 $M = 0.58 \times 10^5$, 小于临界分子量,分子中不存在缠结点。在其球晶的片层中也不存在任何片层间的缠结(图2)。晶核多为杂质,片层生长速率快。而对 Ln-3 及 Ln-2 级分,其分子量远远超过链缠结临界分子量。图5是 GPC 测定的分子量分布图。表4是 GPC 测定分子量分布及应力松弛测定缠结点的结果。

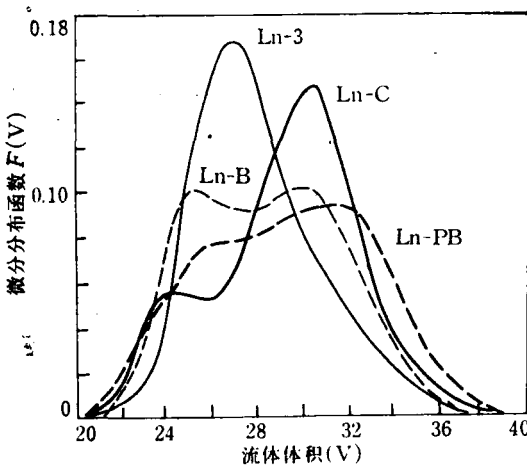


图5 几种 Ln-PB 的分子量分布

主要是与分子量分布有关。分布最宽的未分级稀土胶 Ln-PB 中的低分子量部分没有缠结点,有效的缠结分子数目少,因此平均的分子的缠结链段数小。而 Ln-3 分布窄,其中每个分子均高于链缠结的临界分子量,因而其分子的缠结链段数高于 Ln-PB。而混批胶 Ln-B 及 Ln-C 虽然粘度与 Ln-3 相同,但其中存在一定比例的低于临界分子量的级分,因而 m 值小于 Ln-3。

Ln-3 的缠结链段数为 $m = 253$, 缠结点间分子量 M_e 为 2648, 其中存在大量缠结点。表现在形态上为片层间的缠结。图6是图3c所示 Ln-3 的片层间缠结示意图。图7是在片层缠结点部位,分子缠结对片层间缠结的关系示意图。圆圈所示部位为分子间的相互缠结点,然后这些分子进入不同的片层生长,形成片层间的相互缠结。

这里所用 Ni 胶试样的粘度较 Ln 胶低,因此其缠结链段数少于稀土胶。而表4所示不同配比的几种稀土胶的特性粘度相近,但缠结数目相差很大。主要

电泳对混批胶的研究结果说明,在混批胶中同时存在两种形态的球晶(图8b)。图9a

表 4 混批试样的分子量分布及链缠结数据

试样编号	$\bar{M}_{[n]}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^*$	$\bar{M}_{0.9}/\bar{M}_{0.1}^*$	缠结链** 段数 m	缠结点间** 分子量 M_e
Ln-3	6.65×10^5	2.50	22.95	253	2648
Ln-B	6.40×10^5	4.69	51.50	155	4129
Ln-C	7.05×10^5	5.03	48.05	152	4635
Ln-PB	6.70×10^5	8.70	82.86	77	8687
Ni-PB	2.40×10^5	7.61	60.04	24	10832

* 为 GPC 测定结果； ** 为应力松弛测定结果。

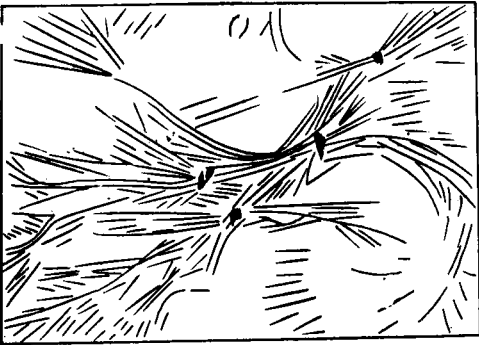


图 6 缠结片层结构示意图

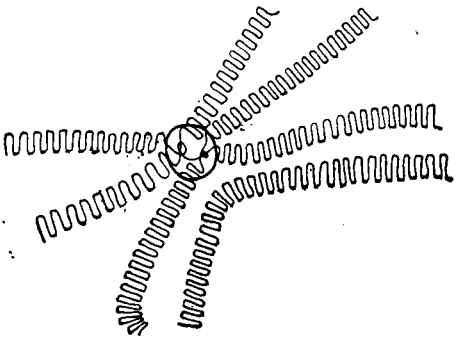


图 7 缠结点处片层缠结示意图

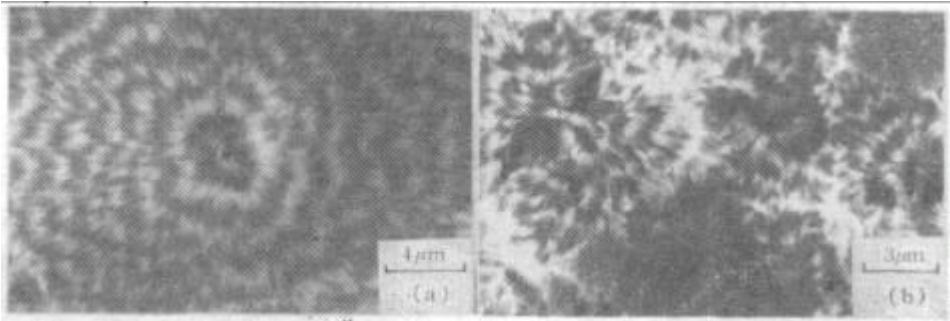


图 8 不同分子量分布稀土顺丁胶 -30℃ 下结晶的 TEM 照片
(a) Ln-B; (b) Ln-E

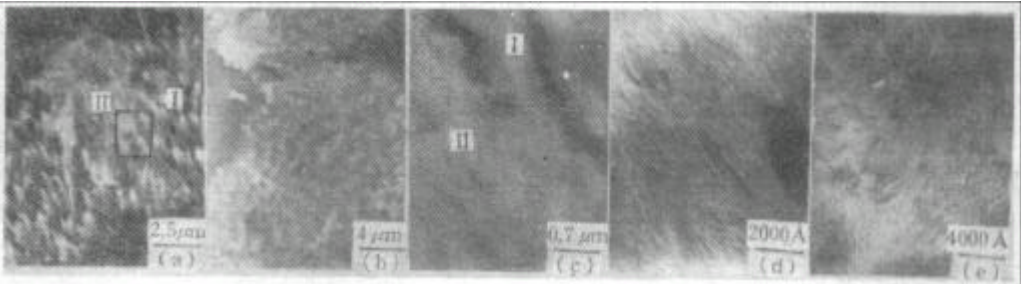


图 9 稀土顺 1,4 混批试样在 -30℃ 下结晶的两种球晶形态
(a) Ln-D; (b) Ln-E; (c) 图(a)中的局部放大; (d) 图(c)中的(1)区的局部放大;
(e) 图(c)中的(2)区的局部放大

是 Ln-D 在 -30°C 下结晶的电镜照片。在圈状大球晶生长过程中,包含了小的放射型球晶。圈状球晶的生长速率高于放射型球晶,放射型球晶被淹没在圈状球晶之中。根据在球晶半径方向上的生长距离,可以计算两种球晶的生长速率。圈状球晶生长速率为 $0.12\mu\text{m}/\text{min}$,而放射型球晶则为 $0.04\mu\text{m}/\text{min}$ 。

图 9c 是图 9a 黑框中部分的放大,可看到两部分的清晰的介面。再将两部分作分别的局部放大。可见图 9d 示出圈状球晶片层中无缠结。而在图 9e 放射型球晶中存在多处的缠结点,同时,片层呈螺旋状生长。说明,虽然混批试样是由稀溶液共混而得到的,但不同级分在试样中的分布也是不均匀的。由于大分子间的相互缠结,使高分子量级分不能均匀的分散在低分子量级分中,而形成缠结片层集中的区域。这些区域的片晶生长速率比较慢。

综上所述,分子量影响大分子的缠结,进而影响结晶形态、结晶成核及生长速率。

参 考 文 献

- [1] 周恩乐等,应化集刊,1982,(19),81.
- [2] 周恩乐,徐白玲,高分子通讯,1982,(3),178.
- [3] 张延寿、钱保功,应化集刊,1981,(17),36.

ENTANGLEMENT AND CRYSTALLIZATION OF CIS-1,4-POLYBUTADIENE SYNTHESIZED BY LANTHANIDE CATALYST

ZHOU Enle, JIN Guiping and ZHANG Yanshou

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

ABSTRACT

Cis-1, 4-polybutadiene synthesized by lanthanide catalyst (Ln-PB) was fractionated by precipitation method (toluene/methanol) into 5 fractions. Crystallization of each fraction was carried out at -30°C and its morphological structure was investigated by transmission electron microscopy. The structure parameters of entanglement network were obtained from experimental relaxation spectrum. It has been found that the morphology and rate of crystallization depend not only on the stereoregularity, but also on the molecular weight and molecular weight distribution of the macromolecules. The low molecular weight fraction crystallized primarily with predetermined nuclei, and its lamellae are not entangled, while the high molecular weight fraction crystallized primarily from sporadic nuclei, and accompanied by lamellae entanglement. The nucleation and growth of crystallization depend on the average molecular weight of entanglement segment M_e .