第1卷 第4期 应 用 化 学 Vol.1, No.4
1984年9月 Chinese Journal of Applied Chemistry Sep. 1984

稀土聚丁二烯的结晶行为与分子量及温度的关系*

徐 洋 余赋生 周恩乐 钱保功
(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本工作研究了稀土催化聚合的聚丁二烯(Ln-PB)的结晶速率与分子量的关系。结果表明Ln-PB的结晶速率在$\langle M\rangle_n = 5.6\times10^5$左右有一极小值，而在$\langle M\rangle_n = 3.4\times10^6$左右有一极大值。

从实验中还发现，Ln-PB的结晶在-20℃左右，由单二维核生长逐渐转变为多二维核生长。

本作工根据结晶成核理论，计算了不同分子量 Ln-PB 结晶折叠面的比表面能，σ_e表明当$\langle M\rangle_n < 10^6$时，$\sigma_e$随分子量的变化很小；当$\langle M\rangle_n > 10^6$时，$\sigma_e$随分子量的增加明显增大。

分子结构，分子量和结晶温度是影响高聚物结晶最重要的因素。现在普遍认为链结构愈规整愈有利于结晶，并能用结晶成核理论解释温度对结晶的影响，但因分子量对结晶的影响比较复杂，至今还没有一种理论能够较完整地对其加以解释。

分子结构对顺丁生胶结晶的影响已有报导[1-3]。用稀土催化剂聚合得到的聚丁二烯(Ln-PB)的顺式含量接近99%,分子具有较高的规整性，支化度小,所以结晶很快[1]。进一步的研究发现，顺-1,4含量相同，〔η〕不同的Ln-PB的结晶行为也有很大的差异。魏金柱等人在-20℃下用线膨胀仪测定了顺式含量接近99%，分子量分布接近相同；但分子量不同的Ln-PB结晶速率，发现分子量愈大者结晶愈快[4]。周恩乐等人用电镜观察的结果表明，分子量大对结晶成核有利，但对结晶生长不利[5]。

本文从结晶动力学的角度，研究了分子量及温度对Ln-PB结晶的影响。用结晶成核理论解释了实验结果。

实 验 部 分

(一) 试样

Ln-PB用分级样品,试样的分子量,分布宽度指数及微观结构列于表1。其中$\langle M\rangle_w$、$\langle M\rangle_n$以 GPC 测得，聚合物的〔η〕是在甲苯中于 -30℃ 用外推法测定，$\langle M\rangle_\eta$按下式计算[1]：

*部分内容曾在中国化学会高分子学术论文报告会上宣读(1983，杭州)。

$$[\eta] = 3.24\times10^{-4}\langle M\rangle_{\eta}^{0.70}$$

微观结构用红外光谱法测定。

表1 稀土顺丁橡胶的分子结构特性

样 品	$\langle M\rangle_w$ $\times10^{-5}$	$\langle M\rangle_n$ $\times10^{5}$	$\langle M\rangle_\eta$ $\times10^{-5}$	$\langle M\rangle_w/\langle M_n\rangle$	$[\eta]$	微观结构%		
						cis-1,4	1, 2	trans-1,4
A—2			29.9		11.05	98.7	0.5	0.8
A—3	18.83	10.5	19.9	1.79	8.31	99.0	0.3	0.7
A—5	11.82	9.23	13.6	1.27	6.37	99.1	0.3	0.6
A—7	6.24	4.85	6.85	1.29	3.94	98.8	0.4	0.8
A—8	3.43	2.79	3.56	1.23	2.49	98.5	0.5	1.0
A—9	2.08	1.26	2.13	1.65	1.74	98.8	0.4	0.8
C—2			55.4		17.02	98.9	0.2	0.9
C—3			46.8		15.13	98.7	0.3	1.0
C—4			36.5		12.71	98.9	0.3	0.8

（二）电子显微镜样品的制备及观察

将橡胶的0.1%甲苯溶液在水面成膜后，放入恒温槽中结晶（温度波动±0.1℃）。结晶结束后，以OsO_4的正庚烷溶液蒸气在恒温下熏两小时，样品在日立H-500型电镜下进行透射观察。

（三）结晶动力学试验

用线膨胀仪[6]和体膨胀仪测定结晶速率。体膨胀仪的实验过程为：先将约0.1g试样在40℃真空恒温2小时。然后将样品转移到毛细管直径为0.4mm的体膨胀仪中，抽真空半小时，注入无水乙醇，并立即将膨胀仪放入恒温槽中（槽温波动±0.02℃）。隔一定时间用测高仪测定毛细管中的液柱高。－20℃以上，线膨胀仪和体膨胀仪的实验结果基本一致。

结 果 和 讨 论

（一）分子量及温度对于结晶速率的影响

结晶速率与分子量的关系比较复杂，文献报导很不一致。有人认为结晶速率随分子量的增加而减慢[7,8]。有人认为结晶速率随分子量的增加而增加[4,9]。也有报导说在某一分子量时，结晶速率呈极小值[2]。也有报导说在某一分子量时有一极大值[10,13]。

我们在不同温度下试定了各Ln-PB试样的结晶速率(图1)。图中的$\tau_{0.1}$为结晶度达到主级结晶值10%所需的时间($\tau_{0.1}$的单位为min)。

从图1可以看出，在各结晶温度下，Ln-PB的结晶速率在$\langle M\rangle_\eta = 3.0—3.8\times10^6$间有一极大值，而在$\langle M\rangle_\eta = 4.6—6.7\times10^5$间有一

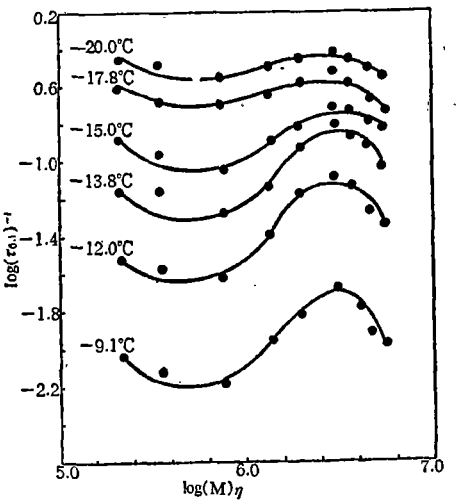


图1 Ln-PB的结晶速率与分子量及温度的关系

极小值。并且在我们所研究的温度范围内，各试样的结晶速率都随温度的降低而加快。结晶温度越高，结晶速率随分子量变化起伏越大。

（二）温度系数

一般而言，结晶温度较高时，二维成核是影响高聚物结晶的关键步骤。根据结晶成核理论可以导出下式[7,8,11]：

$$\ln(\tau_{0.1})^{-1} = A + \left(\frac{-E_D}{kT_C}\right) + \left(\frac{-\Delta F}{kT_C}\right) \qquad (1)$$

式中 A 对于同一样品为常数，E_D 是结晶单元越过相界的扩散激活能，ΔF 是晶核的形成能，k是玻耳兹曼常数，T_C 是结晶温度。当 T_C 较高时，E_D 随温度变化很小，所以方程（1）中的第二项近似等于常数，同时，

$$\Delta F \doteq 4b_0\sigma\sigma_e T_m/\Delta h + \cdot \Delta T \qquad (2)$$

形中的b_0是结晶的单层厚度，σ是结晶侧面的比表面能，σ_e 是晶体折叠面的比表面能，Δh_f是单位体积的熔融热，T_m是熔点，$\Delta T = T_m - T_C$，故方程（1）可写成：

$$\ln(\tau_{0.1})^{-1} = B + \left(\frac{-4b_0\sigma\sigma_e T_m}{\Delta h_f\, \Delta T\, k\, T_C}\right) \qquad (3)$$

方程（3）也可以写成，

$$\ln(\tau_{0.1})^{-1} = B - K\frac{T_m}{\Delta T\, T_C} \qquad (4)$$

根据方程（4），如以 $\ln(\tau_{0.1})^{-1}$ 对 $T_m/\Delta T\, T_C$ 作图，应为一直线。但我们的结果是：当$\langle M\rangle_\eta < 3.4\times10^6$时，得到的是折线（图2*a*）；而当$\langle M\rangle_\eta > 3.4\times10^6$ 时，得到的是直线（图2*b*）。

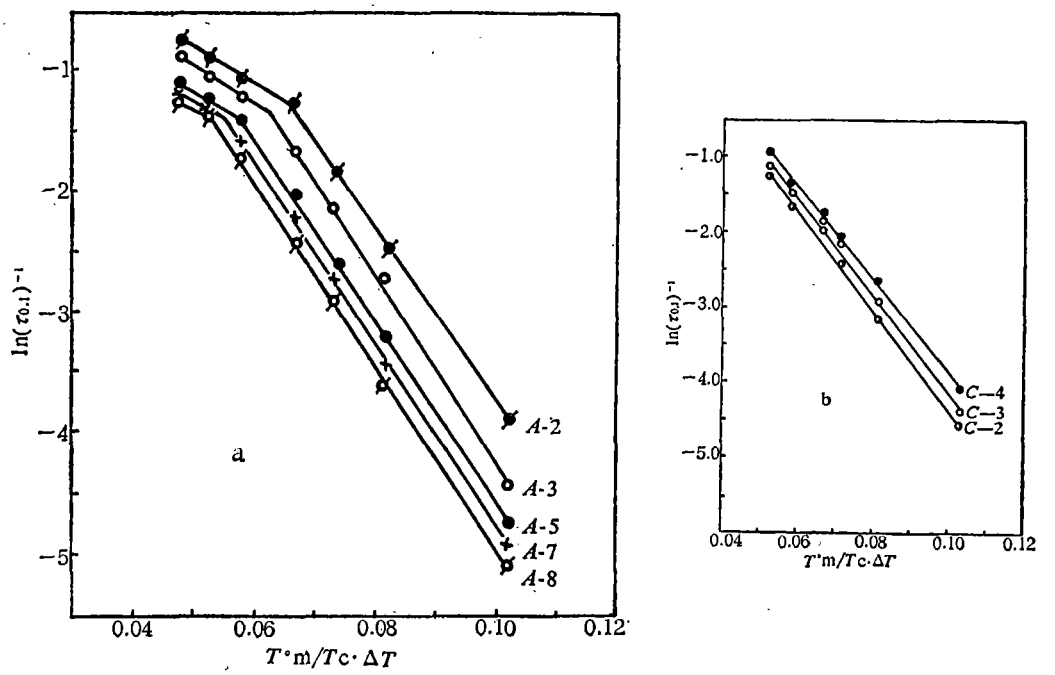


图2　Ln-PB试样的$\ln(\tau_{0.1})^{-1}$-$T_m/\Delta T\, T_C$ 图

图上的符号为样品的编号

对其他高聚物的结晶也报导过类似的现象[9,12,13]。Hoffman等认为，随温度的下降，高聚物的结晶可由单二维核生长转变为多二维核生长。对于单二维核生长，方程（4）中的 $K=4b_0\sigma\sigma_e/k\cdot\Delta h_f$，而在多二维核生长中，$K=2b_0\sigma\sigma_e/k\Delta h_f$。对于分子量很大的样品，由于同时包含着以上两种二成核方式，所以 $K\doteq 3b_0\sigma\sigma_e/k\Delta h_f$。

图2*a*两段折线的斜率比都近似等于2，由此推测在折点出现的温度（约为－20℃左右），即可表征单二维核生长向多二维核生长的转变。在电镜中可以观察到：大约在－20℃以上，*A*-2，*A*-3，*A*-5，*A*-7，*A*-8只能生成图3*a*所示的球晶，温度继续下降，则出现图3*b*所示的球晶，但这种球晶出现的温度是随样品分子量的增加而增高的。

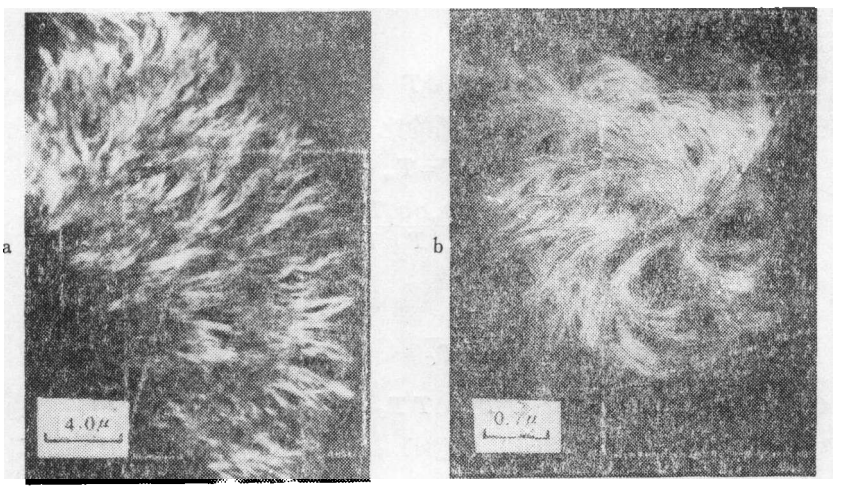


图3 Ln-PB结晶的电镜照片

试样：*A*-3，*a*——在－15℃下结晶69min，b——在－30℃上结晶3min

图2*b*试样虽然没有折点，但在电镜中可以同时观察到类似图3的两种球晶。所以这些样品在结晶过程中似乎同时包含着单二维核生长和多二维核生长。

（三）结晶的比表面能

根据经验公式[14]

$$\sigma=0.1\cdot\Delta h_f\cdot b_0$$

如今 $T_m=274$℃，$\Delta h_f=1.58\times10^9$erg/cm²，$b_0=3.91$Å（取110生长面）[7]，则可以

表2 Ln-PB结晶的比表面能

样 品	$\langle M\rangle_\eta\times10^5$	K >-17℃	$\sigma\sigma_e$ erg²/cm⁴	σ_e erg/cm²	二维成核方式
A—2	29.9	77.8	108.4	17.6	单二维核生长
A—3	19.9	78.7	109.6	17.8	
A—5	13.6	75.2	104.7	17.0	
A—7	6.85	74.7	104.1	16.9	
A—8	3.56	74.5	103.5	16.8	
C—2	55.4	67.2	125.1	20.3	同时包含单二维核生长和多二维核生长
C—3	46.8	64.1	118.9	19.3	
C—4	36.5	61.2	114.0	18.5	

算出 Ln-PB 结晶侧面的比表面能为6.16erg/cm^2。从图2各直线的斜率可以得到方程（4）中的K值。再根据二维成核方式，即可算出各样品结晶折叠面比表面能σ_e（表2）。

表2表明，当$\langle M\rangle_\eta > 10^6$时，$\sigma_e$随分子量的增加明显增加，这可能是在分子量很大时，导致结晶速率下降的主要原因。

结　　论

1. Ln-PB的结晶速率在$\langle M\rangle_\eta = 5.6\times10^5$左右有一极小值，而在$\langle M\rangle_\eta = 3.4\times10^6$左右有一极大值。

2. Ln-PB结晶速率与温度的关系符合结晶成核理论，即：

$$\ln(\tau_{0.1})^{-1} = B - K\frac{T_m}{\Delta T\, T_c}$$

3. Ln-PB在－20℃左右，结晶逐渐由单二维核生长转变为多二维核生长。

4. 计算了不同分子量的Ln-PB结晶比表面能σ_e，说明当$\langle M\rangle_\eta > 10^6$时，$\sigma_e$随分子量的增加而明显增加。

参 考 文 献

[1] 钱保功、余赋生、程镕时、秦汶、周恩乐，中国科学B辑，[5]，297 (1982)。

[2] A. De. Chirico, P. C. Lanzani, E. Raggi, M. Bruzzone, *Makromol. Chem.*, 175,2029 (1974).

[3] G. S. Trick, *J. Polym. Sci.*, 41, 213 (1959).

[4] 魏金柱，廖玉珍，胡振亚。合成橡胶工业，6[3]， 214 (1983)。

[5] 周恩乐、金桂萍，中国科学院长春应用化学研究所集刊，第十九集，81 (1982)。

[6] 余赋生、徐桂英、张世村、宋襄玉，应用化学，1，58 (1983)。

[7] B. Wunderlich, "Macromolecular Physics", Vol. 1, Ed, Academic Press, New York, 1976.

[8] E. Turska, and S. Gogolewski, *Polymer*, 12, 629 (1971).

[9] R. Alamo, J. G. Fatou and J. Guzman, *Polymer*, 23, 374 (1982).

[10] G. Edward and E. G. Lovering, *J. Polymer Sci.*, A-2, 8, 747 (1970).

[11] L. Mandelkern,"Crystallization of Polymer", McGraw-Hill, New York,N. Y. 1964.

[12] J. D. Hoffman, J. L. Frolen, G. S. Ross and J. I. Lauritzen, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, A. 79, 671 (1975).

[13] E. Ergoz, J. G. Fatou and L. Mandelkern, *Macromolecules*, 5, 147 (1972).

[14] J. D. Hoffman and J. J. Weeks. *J. Chem. Phys.*, 37, 1723 (1962).

（收稿：1984年2月8日，修改稿：1984年3月27日）

ON THE RELATION OF MOLECULAR WEIGHT AND TEMPERATURE WITH THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF cis-POLYBUTADIENE

Xu Yang, Yu Fushen, Zhou Enle and Qian Baogong
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

It has been shown that cis-1,4-polybutadiene obtained by rare-earth catalyst (Ln-PB) possesses a cis-1,4-content higher than 98%, and can be crystallized rapidly at low temperature. This paper presents our study on the relation of molecular weight and temperature with the crystallization behaviour of Ln-PB with dilatometer and electron microscope.

A set of crystallization rate curves of Ln-PB is given in this paper. It is seen that the minimum rate of crystallization occurs in the range of $\langle M\rangle_\eta = 4.6—6.7\times10^5$, while the maximum rate in the range of $\langle M\rangle_\eta = 3.0—3.8\times10^6$. The result has been interpreted in terms of the nucleus theory of crystallization.

It is also shown that, for Ln-PB, there is a transition at about $-20℃$ from regime I to regime II as crystallization temperature decreases.

The interfacial free energy of Ln-PB, σ_e, is to be about 17erg/cm^2, when $\langle M\rangle_\eta < 10^6$, which increases with increasing molecular weight when $\langle M\rangle_\eta > 10^6$.