

专·论·与·综·述

聚合物在高压下的结构、形态和性能* (上)

张雄伟 黄 锐

(成都科技大学塑料工程系, 成都, 610065)

提要 运用高压极限手段研究聚合物的结构、形态和性能是60年代以来兴起的一项聚合物前沿课题。本文对结晶性聚合物高压结晶的结构和形态、高压结晶动力学、高压结晶热力学以及高压退火等方面问题进行了详尽而系统的介绍,反映了该领域的研究概况和最新进展。

关键词 高压, 伸直链晶体, 高压结晶动力学, 高压结晶热力学, 高压退火

目前塑料制品的实际强度、模量仅为理论值 ($E = 300 \text{ GPa}$) 的 $1\% \sim 5\%$ 左右^[1], 其粘弹性、结构和几何不均匀性是造成这一现象的主要原因^[2]。如何消除上述影响以提高材料的物理机械性能一直是聚合物材料科学中的一项重要课题。高压极限手段的运用, 正是解决这一难题的强有力的方法之一, 它不仅可以获得在常压下得不到的有关聚合物的结构、形态和性能方面的信息, 而且对宇航、国防等尖端领域所需的超高强度、超高模量材料的研制具有重要的理论和实践意义。

20世纪第一篇关于聚合物在高压下的力学行为的文献是 Adams 和 Gibson 于1930年发表的, 他们报道了3种硫化橡胶在室温和 1.2 GPa 下的压缩性。而 Bridgman (1948年) 则是第一位报道结晶性聚合物在高压下的力学行为的研究人员, 他测量了3种不同分子量的聚乙烯在室温和 3.0 GPa 下的压缩性^[3]。1962年, Wunderlich 和 Geil 等人^[4]首次发现 PE 在 0.5 GPa 下结晶生成了厚达 $3 \mu\text{m}$ 的伸直链晶体, 随后又通过高压手段获得了含有伸直链结构的 PE 纤维, 拉伸强度提高到 2 GPa , 超过了合金钢丝的比强度^[1], 这一发现对超高强度、超高模量材料的研究无疑具有重大的指导意义, 由此从60年代中期到80年代初期, 世界各国对聚合物在高压下的结构和性能方面的研究工作异常活跃。纵观国外的文献报道, 主要是对 PE、PTFE (聚四氟

乙烯) 等材料在 $\sim 0.7 \text{ GPa}$ 压力范围内结晶的结构、形态、相图、机理和结晶动力学等方面进行了较深入的研究, 发现了一大批新形态和新晶相。目前国外在这方面的研究已进入实用化阶段, 新材料和新的成型方法陆续问世。例如, 国外采用高压注射成型 (0.5 GPa) 方法注射高分子量 HDPE, 制品的拉伸强度和模量高达 260 MPa 和 12 GPa , 分别是常规注射成型 ($0.1 \sim 0.15 \text{ GPa}$) 的5倍和12倍^[5]。

本文将分上、下两篇详细介绍国外在结晶性聚合物高压结晶的结构和形态、高压结晶动力学以及高压结晶热力学等方面的研究成果和最新进展。

1 结晶性聚合物高压结晶的结构的形态

结晶性聚合物对压力较为敏感, 这主要是



张雄伟 1968年生。1990年毕业于成都科技大学塑料工程系, 同年9月被推荐攻读本校硕士研究生, 1993年毕业后留校任教。主要从事聚合物在高压下的结构与性能、塑料的固相成型与热成型、抗静电和导电塑料以及特种工程塑料的成型加工

等方面的研究, 已发表论文数篇, 一部与他人合著的专业技术书籍待出版。

* 本文为国家自然科学基金委员会资助项目的文献综述部分。

由于其分子链间势能较弱的缘故。因此结晶性聚合物在高压下会表现出特殊的结构变化、分子链运动变化和相转变。

1962年 Wunderlich 及其合作者发现聚乙烯在0.5 GPa 的高压下结晶生成的片晶厚达3 μm,与典型分子链的长度相同(常压下结晶生成的 PE 片晶和单晶的厚度通常只有10~50 nm),部分是由于这个原因,部分是因为其断裂表面外观类似于 Anderson 发现的分子量为12000的 PE 在真空和128 °C 下结晶10天生成的~100 nm 厚的片晶(分子链几乎是完全伸直的)的外观,因此他们将得到的晶体称为伸直链晶体(Extended - chain crystal, 简称 ECC)^[6](见图1)。



图 1 0.5GPa 下从熔体中结晶生成的线性 PE 的断裂表面复型^[6]

伸直链晶体目前被认为是热力学上最稳定的晶体。伸直链晶体是针对折叠链晶体(Folded - chain crystal, 简称 FCC)而言的,即片晶中几乎没有或很少有折叠分子链构象,其厚度大于或者等于分子链长。通过比较片晶厚度分布与分子量分布可以推断出短链分子(分子量≤10⁴)在高压下可以达到完全伸直,而长链分子都以不同程度的折叠形式存在于片晶中,硝化/GPC 研究结果也证实了这一结论^[6,7]。Wunderlich 等人认为晶片厚度超过200 nm 就可以将其称为伸直链晶体,这主要是因为晶片厚度超过200 nm 以后由于链折叠而引起的晶体熔点的下降不会超过1 K^[3,6]。

关于伸直链晶体的形成机理,目前存在着3

种不同的观点。Wunderlich 等人^[3]认为聚合物分子在压力下从熔体结晶时,并不是以稳定的伸直链形式生长,而是先生成亚稳的折叠链。每条大分子链在并入到晶体中去时都必须先经历成核阶段,折叠链晶核在分子链方向上的典型尺寸为5~100 nm,这种由于链折叠而引起的亚稳性说明存在着一种相当大的驱动力使分子链以较大的折叠长度并入到晶体中。因此伸直链晶体的形成可以分为两个阶段(见图2):第一阶段是分子链从熔体中流动的随机构象转变为晶核或晶体中的折叠链构象;第二阶段是折叠链重排成较长的折叠长度使片晶增厚形成伸直链晶体。常压下结晶的成核机理同样适合于高压结晶,只不过在高压下链伸直相对来说更容易一些。

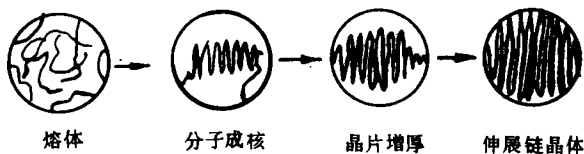


图 2 伸直链晶体形成过程示意图^[6]

第二种观点^[7]认为折叠链和伸直链的生长是两个独立的过程,伸直链晶体并不是通过折叠链晶体重排生成的,而是在高压下直接从熔体中结晶生成的。这一观点主要是基于以下实验事实提出来的:在1 K·min⁻¹的冷却速率下,分子量为50000的 PE 折叠链结晶的特征过冷度为~16 K,而伸直链结晶却为~12 K;在折叠链晶体和伸直链晶体共存区,可以检测到两个具有不同特征过冷度和峰宽的 DTA 峰;在特殊的等温等压条件下,伸直链晶体先于折叠链晶体生成等。

第三种观点^[9]认为伸直链晶体形成是上述两种机理分别在不同的压力、结晶温度、保压时间和冷却速率下作用的结果,对于这一观点本文将在1.1节对聚乙烯高压结晶的结构和形态的讨论中作详细的阐述。

值得注意的是,高压结晶并不是获得伸直链晶体的唯一手段。Wunderlich 等人对 ε-己内

酰胺采用逐步聚合结晶的方法获得了尼龙-6伸直链晶体^[10]；而聚四氟乙烯在常压下从熔体中缓慢结晶就能生成伸直链晶体^[11,12]；对PE折叠链晶体在靠近其熔化温度附近进行退火也能生成伸直链晶体^[6,13,14]。另一方面，聚合物在高压下结晶也并不都能生成伸直链晶体。高压溶液结晶研究表明，高压下从溶液中结晶生成的是折叠链单晶，与常压下结晶生成的相似；到目前为止，也仅仅发现以下几种聚合物在高压下从熔体中结晶能生成伸直链晶体，它们是：聚乙烯(PE)^[3,6,7,15]、聚三氟氯乙烯(PCTFE)^[16]、尼龙-6、11、12^[17~23]、聚偏氟乙烯(PVDF)^[24]和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)^[25~27]。

下面分别介绍一些聚合物高压结晶的结构和形态。

1.1 聚乙烯(PE)

对聚乙烯来讲，升高结晶温度^[28,29]或在结晶温度以上进行退火^[14]都可以生成壁厚接近200 nm的大折叠链片晶，如果再施以高压，则可生成在分子链方向上厚达数微米的伸直链晶体(壁厚分布较宽，在100 nm到数微米之间)^[30,31]。起初人们认为PE伸直链晶体的生长遵循Wunderlich等人提出的折叠链片晶增厚的机理^[3,32,33]，然而Bassett和Turner^[34]于1972年报道PE在 >0.4 GPa下的熔化和结晶分两步进行，DTA曲线上出现了一个新的高温放热和吸热峰，并伴随有体积的不连续变化。Yasuniwa、Nakafuku和Takemura^[35]、Maeda和Kanetsuna^[36,37]等人也报道了同样的现象。图3~图5给出了PE在不同压力下的DTA熔化和结晶曲线。曲线1为常压下结晶试样在高压下的熔化曲线，曲线2为试样在高压下的缓慢冷却结晶曲线，曲线3为缓慢冷却结晶试样在高压下的熔化曲线，曲线4为试样在高压下的快速冷却结晶曲线，曲线5为快速冷却结晶试样在高压下的熔化曲线。由图3可见，PE在压力高达200 MPa时的熔化和结晶曲线仍然只显示出单一的吸热和放热峰，它们分别对应于折叠链晶体的熔化和结晶。当压力升高到300 MPa时，

PE的熔化和结晶曲线变得复杂起来(见图4)。常压下结晶试样显示出单一的折叠链晶体的熔化峰(曲线1)，但是缓慢冷却下结晶试样的结晶曲线(曲线2)和熔化曲线(曲线3)却显示出两个放热和吸热峰，它们分别对应于伸直链晶体和折叠链晶体的结晶和熔化，如果试样是在更缓慢的冷却速率(0.3 °C/min)下结晶生成的，那么伸直链晶体的熔化峰会更加强烈(曲线3')；另一方面，快速冷却下结晶试样的结晶曲线(曲线4)和熔化曲线(曲线5)只显示出折叠链晶体

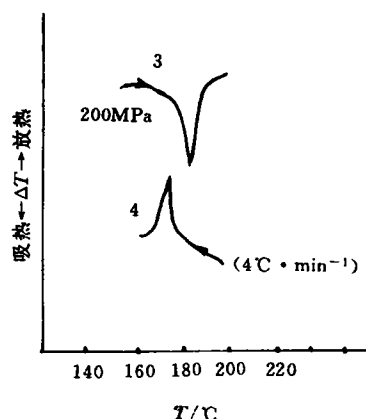


图3 PE在200MPa下的DTA熔化和结晶曲线^[35]

的结晶和熔化峰。当压力进一步升高到600 MPa时，PE的熔化和结晶曲线变得更加复杂(见图5)。曲线1表明常压下结晶试样在高压下熔化时出现了一个新的吸热峰，两个吸热峰分别对应于折叠链晶体向未知结构晶体的转变和未知结构晶体的熔化；缓慢冷却下结晶试样的结晶曲线(曲线2)显示出两个放热峰，它们分别对应于未知结构晶体和伸直链晶体的结晶；而其熔化曲线(曲线3)却显示出一个小折叠链晶体的熔化峰、一个大的伸直链晶体的熔化峰和一个未知结构晶体的熔化峰；快速冷却下结晶试样的结晶曲线(曲线4)无折叠链晶体的结晶放热峰，而其熔化曲线(曲线5)却表现出与曲线3相同的特征。Yasuniwa等人发现未知结构晶体的生长及其向伸直链晶体的转变类似于液晶的生长和相转变，因此他们推测未知结构晶体为向列型液晶^[35]，而Bassett等人预测未

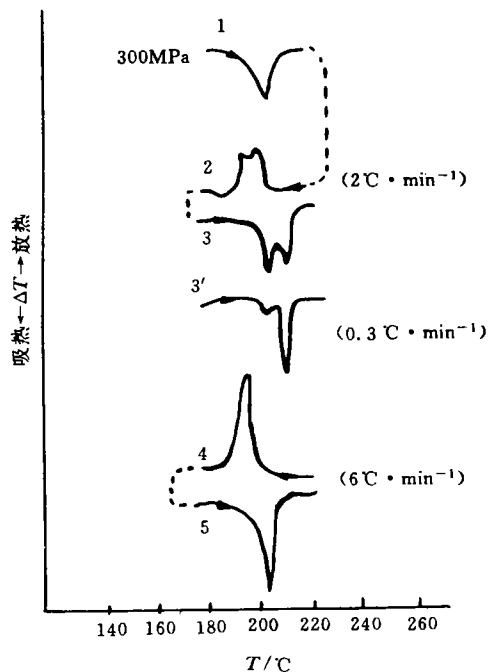


图 4 PE 在300MPa 下的 DTA 熔化和结晶曲线^[35]

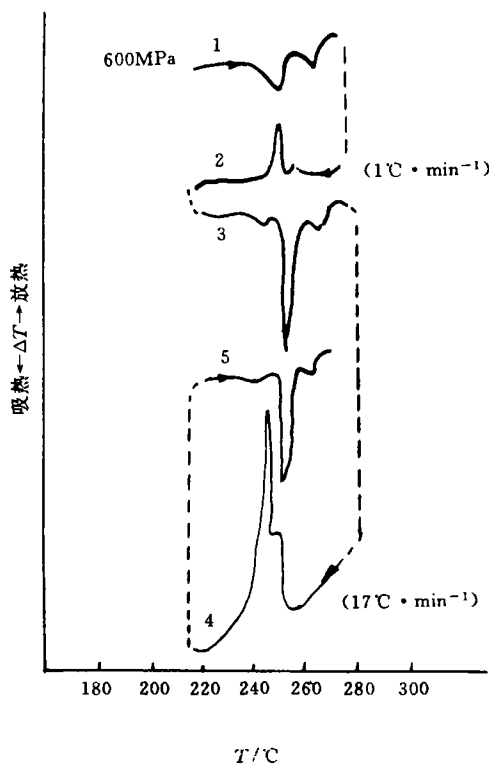


图 5 PE 在600MPa 下的 DTA 熔化和结晶曲线^[35]
知结构晶体为一高压新晶相^[34]。不久,这一预

测的高压新晶相就被 Bassett 等人^[38](1974年) 在装有垫片的钻石砧槽中发现了。通过光学显微镜和 X 射线衍射分析确定该晶相为六方晶相,分子链为无序螺旋构象。Tanaka 等人^[39]的拉曼光谱表明,PE 高压六方晶相中含有许多旁式键(gauche bond),证明该晶相类似于液晶,压力诱导产生的一定程度的交联对高压六方晶相的形成起了重要的作用。现在人们普遍认为这种高压六方晶相的介入是 PE 高压结晶生成伸直链晶体的主要原因,因为它具有较低的单位体积熔化熵(仅为正交晶相的1/4左右)^[6]。因此 PE 在压力下的结晶行为可以根据 Bassett 等人给出的相图(见图6)来解释:PE 在低压区域 I 从熔体中结晶时,生成的是正交晶相折叠链晶体;在200~350 MPa 的中压区域 II 从熔体

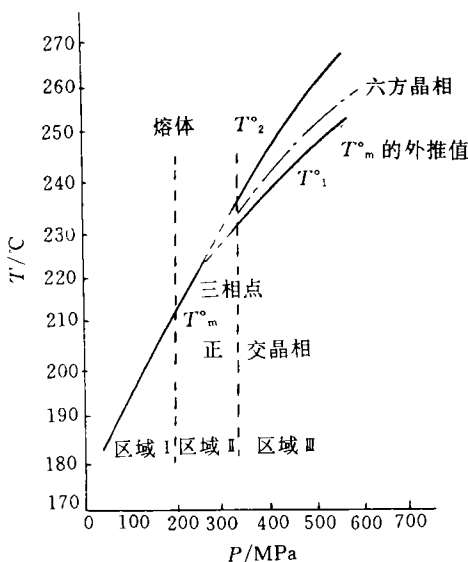


图 6 分子量为 5×10^4 的 PE 的相图^[6]

中缓慢冷却结晶时,伸直链晶体的生成先于折叠链晶体的生成,快速冷却结晶以及在折叠链结晶温度附近进行等温结晶时,生成的是折叠链晶体,如果保压时间足够长,那么折叠链晶体将增厚而转变为伸直链晶体,因此区域 II 为伸直链晶体和折叠链晶体的共存区;PE 在高压区域 III 从熔体中结晶时,快速冷却生成的是正交晶相直链晶体,缓慢冷却结晶时先生成六方晶相晶体,随着温度的继续降低,六方晶相晶体将

转变为正交晶相伸直链晶体。

采用带有光学显微镜的高压钻石砧槽可以更直观地观察 PE 在压力下的结晶过程。PE 在低压区域 I 和中压区域 II 从熔体中结晶生成的正交晶相折叠链晶体是具有圆形或带状轮廓的球晶结构,而 PE 从熔体中结晶生成的正交晶相伸直链晶体是粗而尖的束状结构(见图 7、图 8),即使在同一样品中两者并存时,也能根据它们光学形态的不同而将它们区分开来^[6]。PE 在高压区域 III 从熔体中结晶时,先是逐渐生成晶状体(Lens-Like)晶体,然后晶状体晶体沿其直径方向生长(见图 9);当温度降低到伸直链晶体的结晶温度时,晶状体晶体被许多条纹所分割而变成束状结构,束状晶体的宽度与电子显微镜观察到的伸直链晶体断裂表面的厚度相当。在伸直链晶体的结晶温度下,束状晶体的生长很快,在几分钟内显微镜的可见视场就被其充满了^[9]。Bassett 等人的研究还表明可以通过双折射的颜色从清晰的总体色调突变为纷乱的、常常是相当模糊的浅色来判断六方晶相晶体向正交晶相伸直链晶体的转变^[6]。当温度继续降低到折叠链晶体的结晶温度时,束状晶体之间的微小间距很快地被无数细小的球晶所充满,但是这些细小球晶即折叠链晶体所占的百分含量非常小(约为 5%)^[9]。

PE 相图中三相点的位置对分子量很敏感。

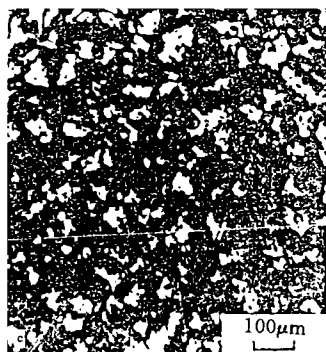


图 7 折叠链晶体在正交偏光显微镜下的光学形态^[6]

超高分子量 PE(分子量 $\geq 10^6$)的三相点可以低

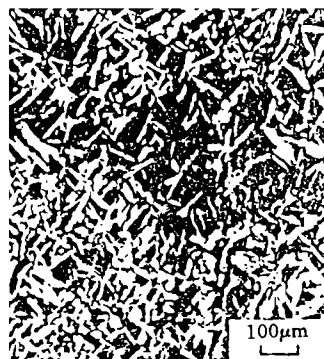


图 8 伸直链晶体在正交偏光显微镜下的光学形态^[6]

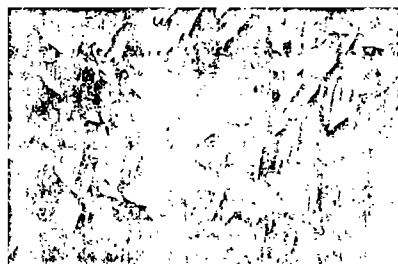


图 9 六方晶相晶体在正交偏光显微镜下的光学形态^[9]

至 0.27 GPa,而低分子量 PE(分子量 $\leq 10^4$)的三相点则可以高至 0.5 GPa^[6,7]。Hoehn 等人^[40,41]对分子量为 $4.9 \times 10^4 \sim 4.6 \times 10^6$ 的 10 个线性 PE 样品在 0.51 GPa 和 242 °C 下的结晶研究表明,样品的结晶度随分子量增加而从 100% 降低到 80%,伸直链晶体的含量从 98% 下降到 85%。Yasuniwa 等人^[42,43]研究了从低分子量(2×10^3)到超高分子量(2.5×10^6)的粉末和本体 PE 样品在 0.6 GPa 下的结晶。他们发现正交晶相 \leftrightarrow 六方晶相的相转变温度 T_i 和六方晶相的熔化温度 T_m 在分子量为 10^5 以下时随着分子量的增大而增大,分子量在 10^5 以上时,本体样品的 T_m 和 T_i 随着分子量的增大而减小,而粉末样品的 T_m 和 T_i 却随着分子量的增大而略有增加(见图 10)。

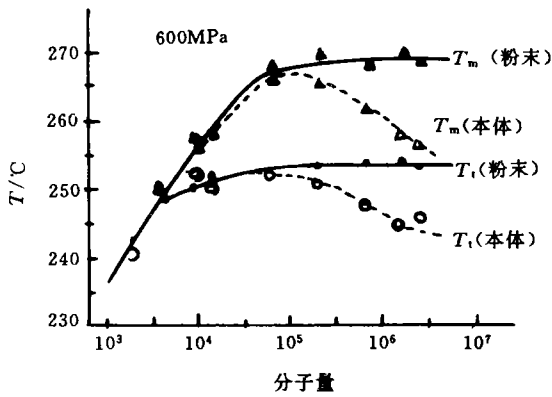


图 10 正交晶相 \leftrightarrow 六方晶相的相转变温度 T_i 和六方晶相的熔化温度 T_m 对分子量的依赖性

●○—正交晶相 \leftrightarrow 六方晶相转变;
▲△—六方晶相的熔化^[42]

1.2 聚偏氟乙烯(PVDF)

聚偏氟乙烯依结晶条件不同可以生成3种晶相:相 I 是分子构象为 TT 的正交晶相;相 II 是分子构象为 TGT \bar{G} 的单斜晶相;相 III 是分子构象为 TT 的单斜晶相(T、G、 \bar{G} 分别代表反式、右式和左式^[44](见图11)。

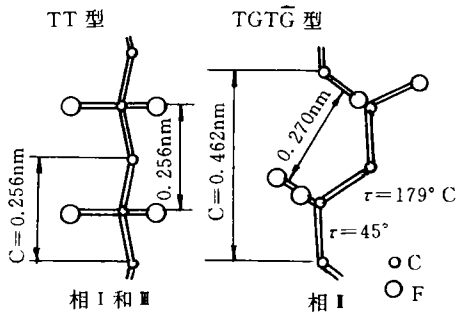


图 11 聚偏氟乙烯相 I、III (TT 型) 和相 II (TGT \bar{G} 型) 的分子链结构^[44]

Matsushige 等人^[24]用带有 PSPC 系统 (Position-sensitive proportional counter) 的 X 射线衍射装置和高压 DTA 装置研究了 PVDF (单斜晶相 II) 在高压下的熔化和结晶。他们发现在 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率下,单斜晶相折叠链晶体在 0.35 GPa 以上变得不稳定而转变成正交晶相折叠链晶体并在 0.4 GPa 以上进一步

转变为正交晶相伸直链晶体(见图12)。正交晶相的折叠链晶体和伸直链晶体的熔点分别为 190°C 和 207°C 。它们比常压下最稳定的单斜晶相的折叠链晶体的熔点分别高出 14°C 和 31°C 。正交晶相的伸直链晶体在光学显微镜下呈晶状体结构,在电子显微镜下呈带状结构,其厚度只有 150 nm 到 200 nm,远小于分子链完全伸直的长度,这主要是因为样品的结晶度较低(只有 52%)以及高温高压下样品易降解(放出 HF 气体)的缘故。

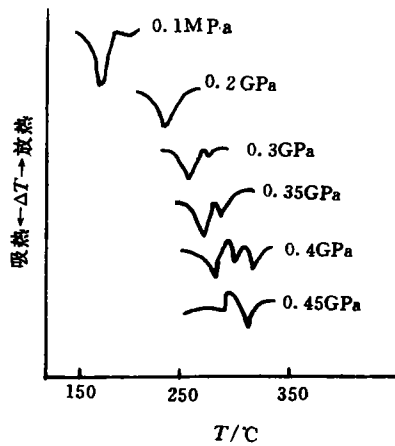


图 12 PVDF 相 II 在各种压力下的 DTA 熔化曲线。0.4 GPa 下的 3 个吸热峰分别代表相 I FCC、相 I FCC 和相 I ECC 的熔化^[24]

Scheinbeim 等人^[45]采用活塞圆筒式高压膨胀计和高压 DTA 装置对 PVDF 熔体进行高压淬火(待样品熔化后迅速将压力从初值($\sim 0.1\text{GPa}$)升高到预设的终值(0.3~0.63 GPa),然后再将样品温度降至 80°C 左右),他们发现样品中的单斜晶相也可以转变成正交晶相。淬火后样品中正交晶相的含量取决于淬火初压、终压以及淬火温度(由初压迅速加到终压时的温度)。

Hasegawa 等人^[44,46]通过对 PVDF 纤维或薄膜在 0.5 GPa 下进行热处理而较为详细地研究了 PVDF 3 种晶相间的转化。他们的结论以及 Matsushige 和 Scheinbeim 等人的结论归纳

如图 13 所示。

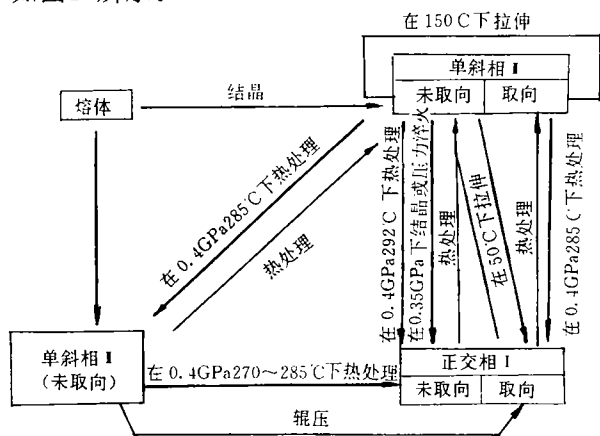


图 13 聚偏氟乙烯 3 种晶相间的转化条件

(→) 在常压下结晶或热处理^[24,44~46];

(⇒) 在高压下结晶或热处理

1.3 聚酰胺

尼龙-6 存在着两种晶相,一种是 α 相,可以通过从熔体中缓慢冷却结晶生成,分子构象为平面锯齿型;另一种是 ν 相,可以通过淬火或用碘-碘化钾的水溶液处理而生成,分子构象为 2/1 螺旋。这两种晶相都是单斜晶相^[17]。

Gogolewski 和 Pennings^[17,18,20] 采用活塞圆筒式高压膨胀计研究了 α 相尼龙-6 在高压下的结晶。他们发现压力超过 0.5 GPa、温度低于尼龙-6 的平衡熔化温度 40 °C 就足以生成尼龙-6 伸直链晶体,而不论是压力诱导从熔体中结晶还是对折叠链晶体在靠近其熔化温度附近进行退火,高压(0.8 GPa)下尼龙-6 仍为 α 相。Hiramatsu 和 Hirakawa^[47] 研究了 ν 相尼龙-6 在高压下的熔化行为。他们发现在压力超过 0.2 GPa、温度低于 ν 相尼龙-6 的熔化温度下, ν 相尼龙-6 转变成了 α 相尼龙-6。

现在已发现尼龙-11 至少存在着 4 种晶相: α 、 ν 、 δ 和 δ' 。 α 相为三斜晶相,可以从熔体中等温结晶生成。 ν 、 δ 和 δ' 相都是六方晶相。 δ 和 δ' 相可以通过对熔体进行淬火生成。 ν 相可以从三氟醋酸溶液中结晶生成^[21,23]。

Newman 等人^[19] 发现在常压下尼龙-11 加热到 95 °C 时,出现了 α - δ 相的转变,同样地,将

尼龙-11 冷却到 95 °C 时,出现了可逆的相转变。

Chen 等人^[23] 发现在常压到 0.4 GPa 之间结晶生成的尼龙-11 都含有 α 相和 δ' 相。在 0.4 GPa 下熔化时出现两个吸热峰,低温峰是 δ 相熔化产生的(在 95 °C 时 α 相已转变成了 δ 相),高温峰是 δ' 相熔化产生的,随着压力的升高,低温峰越来越强,在 0.4 GPa 以上, δ' 相完全转变成了 δ 相,熔化曲线上只出现一个吸热峰(见图 14)。

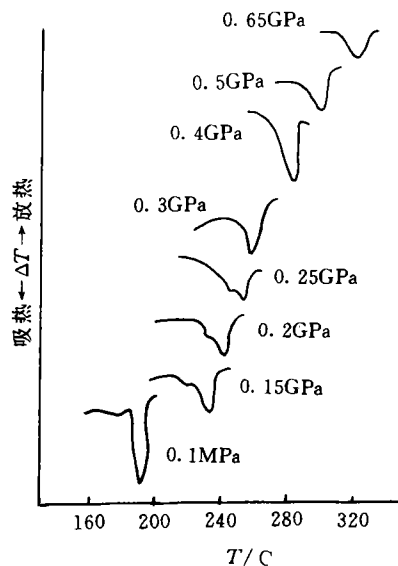


图 14 尼龙-11 在各种不同压力下的 DTA 熔化曲线^[23]

在 0.4 GPa 以上结晶生成的尼龙-11 只存在 α 相,这与 Gogolewski 等人的结论一致。Gogolewski 等人^[21] 还发现尼龙-11 在压力超过 0.3 GPa、温度高于 230 °C 就足以形成伸直链晶体,而不论是压力诱导从熔体中结晶还是通过对折叠链晶体进行退火而生成。

由 Newman 和 Chen 等人的结论可得如图 15 所示的尼龙-11 的相图。

Gogolewski 等人^[48] 认为聚酰胺伸直链晶体的形成遵循 Wunderlich 等人提出的折叠链片晶增厚的机理,-CO-NH-基团间的氨基转移对链伸直起了重要的作用,他们提出的聚酰胺链伸直模型见图 16。(A) 在高温高压下,片晶中的折叠分子链被折断,相邻分子链间发生

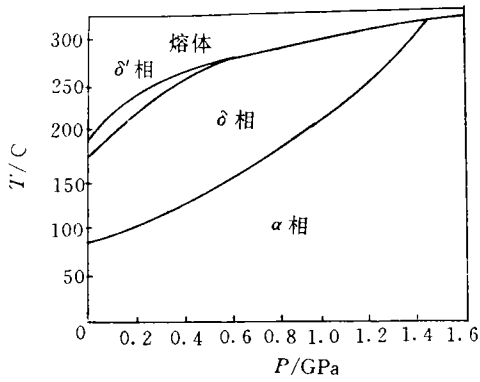


图 15 尼龙-11的相图 [26,253]

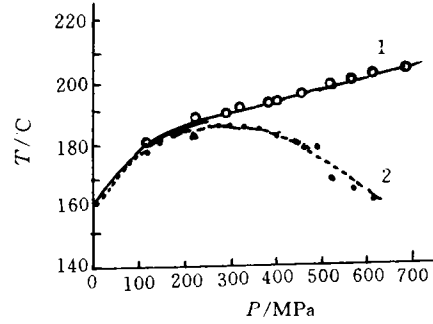


图 17 Penton 熔化温度对压力的依赖性 [9]

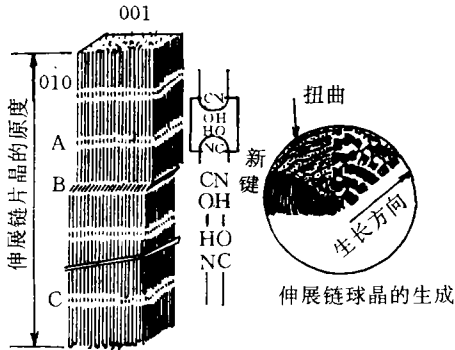


图 16 高压下聚酰胺链伸展模型 [8]

氨基转移作用而形成新的—CO—NH—键，从而在横向方向产生链的伸直。(B)当相邻片晶层间的折叠分子链相互移动时，就产生了扭曲，因此聚酰胺伸直链晶体的断裂表面都比较粗糙，片晶层间无明确的界限。(C)如果相邻的断开了的折叠分子链间的—CO—和—NH—基团之间的距离太大，就不能形成新的—CO—NH—键，从而使片晶间的结合力(氢键和范德华力)减弱，所以高压结晶的聚酰胺晶体都较脆。

1.4 聚-3,3-二(氯甲基)环氧丁烷

聚-3,3-二(氯甲基)环氧丁烷(又名Penton)的熔化温度对压力的依赖性见图17。曲线1代表常压下结晶试样的熔化曲线，曲线2代表在与熔化相同的压力下结晶试样的熔化曲线。在压力低于180 MPa时，两条曲线较吻合，但在压力高于180 MPa时，曲线2偏离曲线1，并在压力为280 MPa处出现一最大熔化温度。

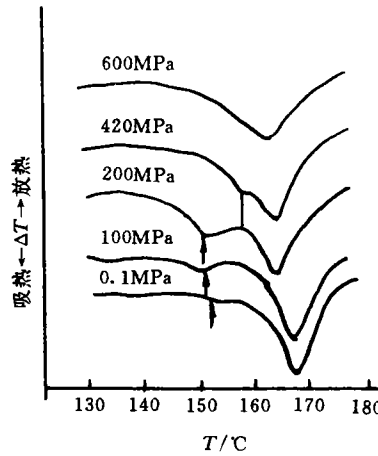


图 18 在各种不同压力下结晶的 Penton 的 DTA 熔化曲线 [9]

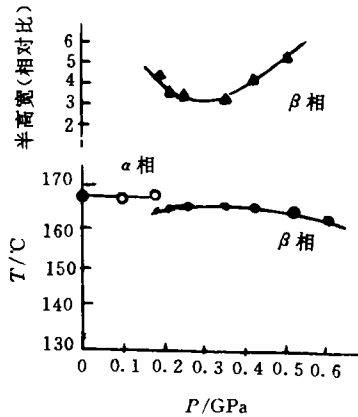


图 19 DTA 曲线峰温和 X 射线衍射峰半高宽与压力的关系 [9]

Takemura 等人 [9] 采用常压 DTA 和 X 射线衍射装置研究了压力下结晶 Penton 的晶体结构。他们发现在常压和100 MPa 以下结晶的 Pen-

ton 在常压下熔化时出现的是 α 相的吸热峰 (168 °C), X 射线衍射花样也证明这些样品是以 α 相结晶的, 而在 200MPa、420MPa 和 600 MPa 下结晶的 Penton 却在 163~166 °C 区域内出现了 β 相的熔化吸热峰, X 射线衍射花样也证明这些样品是以 β 相结晶的。由图18中的 DTA 曲线峰温以及 X 射线衍射峰的半高宽对结晶压力作图见图19。高压结晶 Penton 样品的 β 相熔化温度以及 β 相的 X 射线衍射峰的半高宽在 280 MPa 处有一最大值和最小值, 这与图17所示的熔化曲线2的变化规律一致。由此他们认为 penton 在高压下结晶出现的 α 相向 β 相的转变以及 β 相含量的大小是熔化曲线出现最大熔化温度的主要原因。

1.5 其它聚合物

Miyamoto 等人^[16]报道聚三氟氯乙烯 (PCTFE) 在压力低于 0.1 GPa 下结晶就足以生成伸直链晶体。

在等压下由超声波、热膨胀和差热分析技术得到的聚四氟乙烯 (PTFE) 的相图见图20。常压下, PTFE 在 20 °C 和 30 °C 处出现了两次相转变, 在温度高于 30 °C 下结晶生成的是六方晶相 I, 分子构象为 15/7 螺旋; 在温度低于 20 °C 下结晶生成的是三斜晶相 II, 分子构象为 13/6 螺旋; 在 20~30 °C 之间结晶生成的是六方晶相

IV, 分子构象为 15/7 螺旋。两次相转变的相变温度对压力的依赖性分别为 13 °C/100 MPa 和 8.4 °C/100 MPa。相 III 是一高压正交晶相, 它是由 Bridgman 和 Weir 于 1948 年在 0.55 GPa 的高压下发现的, 分子构象为 2/1 平面锯齿型。相图中三相点处的压力为 500 MPa 左右。PTFE 在常压下从熔体中缓慢结晶就能生成伸直链晶体^[9,39,49]。

等规聚丙烯 (*i*-PP) 目前公认有 3 种晶相。在常压下从熔体中缓慢冷却结晶生成的是单斜 α 相; 在 100 °C 到 130 °C 之间快速冷却从熔体中结晶生成的是六方 β 相; 而 ν 相起初人们认为只存在于低分子量级分和高分子量立构块规 (stereoblock) 级分中, 但 Kardos 等人发现 *i*-PP 在 32 MPa 下从熔体中缓慢冷却结晶时, 出现了 α 相向 ν 相的转变, 在 0.5 GPa 下 α 相完全转变成了 ν 相; 而在稍低于 ν 相 PP 的熔点下加热 ν 相 PP 时, 又出现了 ν 相向 α 相的固态相转变。^[50] Hasegawa 等人^[46]对拉伸后的 ν 相 PP (拉伸比为 500%~800%) 进行高压热处理 (0.45 GPa, 220 °C) 发现得到的并不是取向的 ν 相, 而是 α 相。

Hasegawa 等人^[46]还发现间规聚丙烯 (*s*-PP) 在 (0.45 GPa 下从熔体中结晶得到的样品的 X 射线衍射花样完全不同于已发现的 *s*-PP 的两种晶相 (分子构象分别为 4/1 螺旋和平面锯齿型) 的衍射花样, 可能预示着一一种新晶相的出现。

等规聚丁烯 (*i*-PB-1) 常压下结晶生成亚稳的四方晶相, 然后逐渐转变成稳定的三方晶相。Nakafuku 等人^[51]对 *i*-PB-1 在高压下的熔化和结晶研究表明, 三方晶相在 0.5 GPa 下熔化只出现了一个吸热峰, 四方晶相在 90 MPa 下熔化时出现向三方晶相的转变, 在 90 MPa 以上, 四方晶相完全转变成了三方晶相。*i*-PB-1 在 0.15 GPa 下结晶生成相 I' (其 X 射线衍射花样与三方晶相相同, 但熔化温度低于三方晶

(下转第25页)

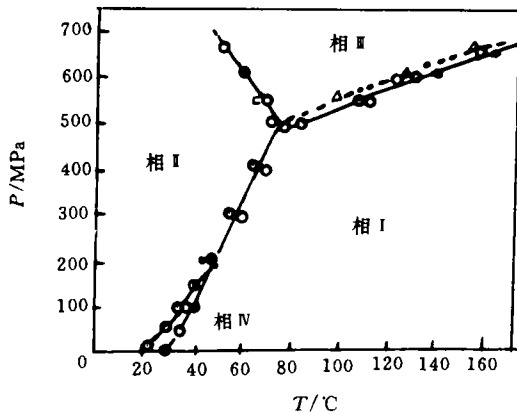


图 20 PTFE 相图

测试方法^[9,39,49]:

●▲—超声波; ○—热膨胀; □—DTA

- 78 Ribo J M, et al. *Nato ASI Ser. , Ser. H*, 1988,15:361
 79 Okura I, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1986, 59:309
 80 a) Watanabe N, et al. *Polym. J*, 1989,21(8):633
 b) Cheng X S, et al. *Polym. J*, 1990,22(1):39
 81 a) Kokufuta E, et al. *Polym. Bull*, 1984,11:209
 b) Kokufuta E, et al. *J. Appl. Polym. Sci*, 1985, 30:3557
 82 Hanack M, Zippies T. *J. Am. Chem. Soc*, 1985, 107:6129
 83 Hanack M, et al. *Synth. Met*, 1987,20:347
 84 Fischer K, Hanack M. *Angew. Chem*, 1983,95:741
 85 Fischer K, Hanack M. *Angew. Chem. , Int. Ed. Engl*, 1983, 22:724
 86 Hanack M, Rein C H, Z. *Naturforsch*, 1985, 40b:1087
 87 Collman J P, Mcdevitt J T. *Proc. Natl. Acad. Sci. , U. S. A.*, 1986,83:4581
 88 Collman J P, Torrance J B. *J. Am. Chem. Soc*, 1987, 109: 4606
 89 Mezer M, et al. *Chem. Ber.*, 1991,124(4):841
 90 Nishikata Y, et al. *Polym. J*, 1990,22(7):593
 91 陈宗翰, 叶秀林, 江英彦. *化学试剂*. 1985,7(2):63
 92 刘云圻, 黄长凯, 朱秀昌. *高分子通讯*. 1982,(5):375
 93 a) 林启贤, 江启温, 顾学民. *厦门大学学报(自然版)*. 1984, 23(4):445
 b) *ibid.* 1985, 24(2):204
 94 Wamser C C, et al. *J. Am. Chem. Soc*, 1989,111:8485
 95 Wang Yunpu, Wang Rongmin, *Chem. Lett*, 1992,1517
 96 Wiley J, *J. Polym. Sci, Polym. Chem*, 1986,A24:1717
 97 刘增社等. *河南大学学报(自然版)*. 1989,(2):81
 98 郭忠诚, 笄有仙, 刘汉范. *太阳能学报*. 1986,7(2):213
 99 Shachter A M, et al. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun*, 1988,960

Advances in Polymers of Porphyrins and Their Complexes

Wang Rongmin, Wang Yunpu

(*Department of Chemistry, Northwest Normal University, Lanzhou 730070*)

Summary Polymers of porphyrins and their complexes are a well - investigated class of polymers, which show good properties in carrying - oxygen, electrical - conductivity or catalytic activity. These polymers include of the coordinative (through the metal atom) and covalent (through the ligand) binding or incorporation of the metalloporphyrin in a polymer chain, and polymeric metalloporphyrins with the metal in the main chain or through the ligand. This review deals with development of synthesis and properties of polymers of porphyrins and their complexes during the past ten years.

Key words Polymer-bound porphyrins, Polymeric metalloporphyrins, Porphyrin

(上接第17页)

相)和四方晶相的混合物,随后四方晶相又迅速地转变为三方晶相;在0.16~0.2 GPa 之间结晶时只生成相 I';在0.2 GPa 以上结晶时生成相 I'和相 II'(其 X 射线衍射花样与四方晶相相同,但熔化温度高于四方晶相)的混合物,相 II'的含量随压力升高而增大。将高压结晶的 *i*-PB-1 在高压下加热,出现了相 II'向相 I'的固-固相转变,在室温和常压下也出现了相 II'向相

I'的转变。

与常压下顺聚异戊烯结晶通常生成球晶不同,Phillips 和 Edwards^[52,53]发现顺聚异戊烯在高压下结晶生成了3种独特的形态:球状或叶状片晶、单晶和树枝状晶体以及一种近似于液晶的亚稳椭球形晶体。

Siegmann 等人^[25]报道了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在0.2 GPa 以上从熔体中结晶生成了伸直链晶体。

(待续)