

间规聚丙烯的多晶型及结晶行为的研究进展

陈庆勇, 李悦生, 莫志深*

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要:综述间规聚丙烯复杂的多晶型现象以及各晶型的结构特点。并对间规聚丙烯的结晶和熔融行为等方面的研究进展进行了详细的总结。

关键词:间规聚丙烯; 多晶型; 结晶行为

1962年, Natta^[1]等首次报道了一种立体选择性催化剂, 该催化剂可将丙烯按照头-尾的方式聚合成间规聚丙烯(*s*PP)。这种基于钒体系催化剂所得的*s*PP规整度并不高, 分子链中还存在一定程度的等规序列, 其熔点以及某些性能较等规聚丙烯(*i*PP)差, 使其应用和研究受到一定程度的限制, 因而多年来被人们所忽视。1980年, 德国汉堡大学的 Kaminsky 教授发明了具有单一活性位点、高效的茂金属催化剂, 并成功地应用于聚烯烃的合成。1988年, Ewen 等利用该类型催化剂首次合成出具有高间规度的*s*PP, 这种高间规度*s*PP的熔点及性能有了明显的提高, 高间规度*s*PP的优异性, 已引起了各国学者和企业界的极大关注, 掀起了一股新的研究热潮^[2]。本文仅就*s*PP多姿多彩的多晶型结构及其研究进展, 结合作者的近期研究做一概述。

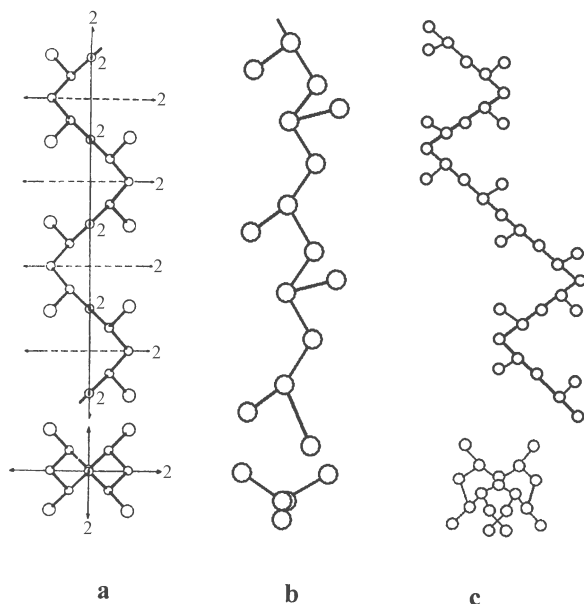


图1 *s*PP 三种不同构象分子链示意图

a-T₂G₂(Form I 和 Form II); b-T₄(Form III); c-T₆G₂T₂G₂(Form IV)

基金项目:国家自然科学基金重点基金(No.29934072); 国家重点基础研究专项经费资助(G1999064806);

作者简介:陈庆勇, 男, 河南省光山县人, 博士研究生, 研究方向为茂金属聚烯烃结晶行为和加工过程的物理问题;

* 通讯联系人。

1 sPP 复杂多晶现象及各晶型的结构特点

sPP 的晶体结构的研究一直是一个热点, sPP 多晶型的存在与其分子链构象的多样性分不开。早在 1960 年, Natta 等就提出具有 T_2G_2 螺旋构象的 sPP 的分子链构象能最低(如图 1a)^[3], 该螺旋结构由于空间立体排布情况的不同, 还存在着左手(L)螺旋和右手螺旋(R)之分。1964 年, 通过对从熔体淬火样品冷拉伸的研究又提出了具有平面锯齿型构象(T_4)的分子链^[4](图 1b)。1990 年, Chaitani 等^[5]发现具有平面锯齿型构象的 sPP 样品在某些有机溶剂蒸汽诱导作用下, 其分子链构象会由平面锯齿型向 $T_6G_2T_2G_2$ (图 1c)转变。相比较而言, T_2G_2 最稳定, T_4 最不稳定, $T_6G_2T_2G_2$ 的稳定性介于上述二者之间。基于这三种分子链采取不同方式堆砌的基本构象, 导致 sPP 表现出相当复杂的多晶型现象。

为了更清楚、系统地描述 sPP 的多晶现象, Rosa 等^[6]将 sPP 几种有限有序的晶型分别命名为 Form I, Form II, Form III 和 Form IV。Form I 和 Form II 的分子链为 T_2G_2 螺旋; Form III 分子链为 T_4 构象; Form IV 的分子链构象为 $T_6G_2T_2G_2$ 。

1.1 Form I

对于 Form I 来说, 根据不同样品(例如不同的间规度、分子量及分子量分布), 不同结晶条件(如拉伸, 淬火, 退火)以及不同的研究手段(如电子衍射, X 射线衍射, ^{13}C -NMR 等)得到的主要结果如下。

(1) Lotz 和 Lovinger 等^[7]对具有较高立构规整度的 sPP 样品($[rr]=0.698$, $[mr]=0.143$, $[mm]=0.159$)进行了研究, 先将该样品在三氯苯中制成稀溶液滴在云母片或盖玻片上, 然后挥发掉溶剂制成超薄薄片, 再在 170°C 熔融几分钟, 随后慢速降温($0.2^\circ\text{C}/\text{min}$)结晶。在电子显微镜的观察下, 他们发现有较大的几何形状规则的单晶生成。通过电子衍射, 认为分子链构象为 $s(2 \times 2/1)$, 该单晶具有理想的有限有序结构, 分子链呈左手和右手螺旋沿着晶胞 a 轴和 b 轴方向分别交替堆砌(图 2), 属正交晶系, 体心结构, 晶胞参数分别为: $a=1.45\text{nm}$, $b=1.12\text{nm}$, $c=0.74\text{nm}$, 空间群为 $Ibca$ ^[7,8], 螺旋轴在晶胞中的位置为 $(0, 0, z)$ 和 $(1/2, 0, z)$ 。实际上分子链堆砌要复杂得多, 并不是严格按照上述方式排布, 有些可能按照相同的手性相邻排列, 因此就造成分子链堆砌在一定程度上的无序性。高间规度的 sPP 样品($[rrr]>99\%$)的 X 射线衍射和电子衍射也表明, 与上述低间规度样品相同, 在结晶温度较高时得到的晶体结构与理想晶体更相近^[8]。当结晶温度较低时, 结构上与具有完全相反手性堆砌的理想体心结构的晶体有一定的偏离, 这种堆砌方式, 只在沿着晶胞 a 轴方向呈相反手性的螺旋链交替堆砌排列; 对于沿 b 轴方向分子链的排列手性相同, 属正交晶系, 晶胞参数分别为: $a=1.45\text{nm}$, $b=0.560\text{nm}$, $c=0.74\text{nm}$, 空间群为 $Pcaa$ (图 3)^[7,9,10]。此外, 这种结构并不局限于超薄薄片所形成的单晶, 同样从聚合反应中直接得到的样品、单轴拉伸的样品以及熔体结晶所得到的样品也具有上述的结构特征^[11]。接近理想晶体结构的($Ibca$)样品, 其 X 射线($\text{CuK}\alpha$)主要的衍射峰出现在 $2\theta=12.2^\circ$ 、 15.8° 、 18.8° 和 20.6° ($d=0.725$ 、 0.56 、 0.470 和 0.431nm)^[9]; 与理想晶体偏差较大的样品($Pcaa$), 在 X 射线或电子衍射图上, 对应于 $2\theta=18.8^\circ$ ($d=0.47\text{nm}$)的(211)晶面的反射弱化或几乎不出现^[7,8,10]。

(2) Rosa 等^[12,13]根据高间规度的 sPP 样品($[rrrr]=94.5\%$)在较高温度(140°C)下生长单晶的电子衍射谱研究, 发现有(001)面反射出现, 这种情况在空间群 $Ibca$ 中是不允许的。同时根据 Form I 的 ^{13}C -NMR 谱中甲基碳原子的共振出现分裂, 表明甲基碳原子并不完全等同^[14]。根据 X 射

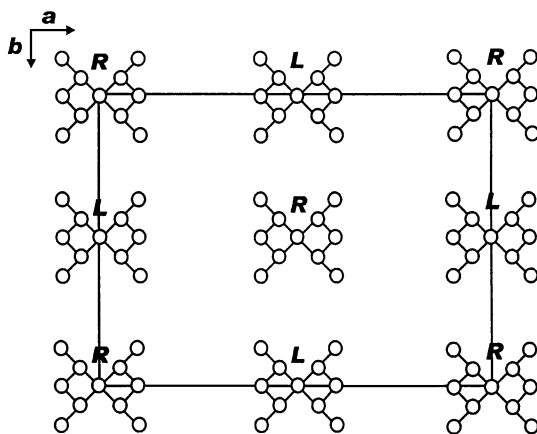


图2 有限有序型 Form I 晶体结构模型(空间群为 Ibca)

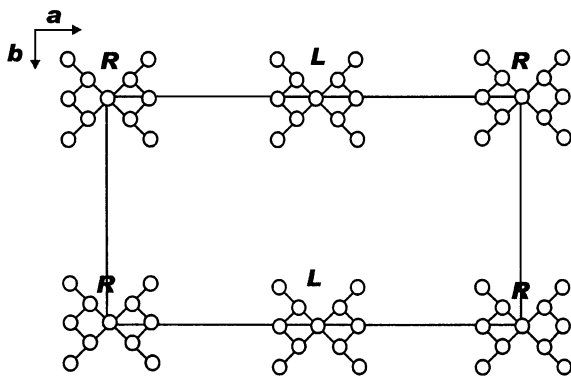


图3 有限无序型 Form I 晶体结构模型(空间群为 Pcaa)

线衍射结果,他们认为分子链以单斜方式堆砌,沿着晶胞 a 轴和 b 轴方向分别呈左手和右手螺旋交替排列,晶胞参数为, $a=1.431\text{nm}$, $b=1.115\text{nm}$, $c=0.75\text{nm}$, $\gamma=90.3^\circ$,空间群为 $P2_1/a$ (图4)。该结果与 Ibca 很相近,只是空间群的对称性较 Ibca 要低,这种结构能更好地对 Form I 晶型进行描述。同时该结果还表明分子链围绕着链轴方向有一个 $\pm 5^\circ \pm 1^\circ$ 的旋转,而且分子链轴沿 bc 层面还有一定的平移。该结构可对 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中甲基碳原子的共振分裂作很好的解释。

1.2 Form II

Form II 可由以下几种方法得到:(1)低间规度 sPP 纤维样品退火^[15];(2)高间规度的 sPP 纤维样品退火,但得到的通常为与 Form I 的混合物;(3)低间规度 sPP 的模压样品(茂金属或 2-N 催化的均可)经拉伸^[15,16];(4)高压结晶($>1.5 \times 10^8 \text{Pa}$)^[17]。根据 X 射线纤维样品衍射结果,推测其结构为 C 心结构,该晶型也是由 $s(2 \times 2/1)$ 构象的螺旋分子链堆砌而成,属正交晶系,晶胞参数分别为: $a=1.45\text{nm}$, $b=0.560\text{nm}$, $c=0.740\text{nm}$ ^[15]。其螺旋轴的位置为 $(0,0,z)$ 和 $(1/2,1/2,z)$,空间群为 $C22_2$ (图5),每一条螺旋链手性都相同。Form II 的主要 X 射线衍射峰有: $2\theta=12.2^\circ$ 、 17.0° 和 20.6° (相应的 $d=0.725\text{nm}$; 0.522nm ; 0.431nm)^[10,15]。退火纤维样品的 X 射线衍射图中 $2\theta=17.0^\circ$ 的 (110) 面的衍射为一尖锐的峰^[15]。具有较低间规度($[\text{rrrr}]=86\%$)从溶液中析出经淬火的粉末样品,也表现出 Form II 的典型特征,在 $2\theta=17.0^\circ$ 处有一衍射峰,但与退火的纤维样品相比峰明显宽化,表明可

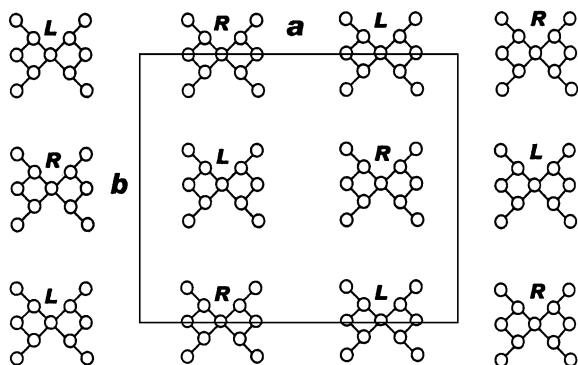


图 4 Rosa 提出的 Form I 晶体结构模型(空间群 $P2_1/a$)

能有 Form I 出现^[10,17]。同样对于 Form II 来说,空间群为 $C22_2$ 对应于有限有序的晶体构型,但有限无序的晶体构型也会出现^[10,16,20,21]。通过对粉末样品的固态¹³C-NMR 谱分析^[18,19],认为粉末样品的分子链构象出现了一定的无序^[18]。这种无序对应于在一条分子链中同时出现 $s(2 \times 2/1)$ 螺旋构象与反式平面构象^[18,20],从而造成分子链中形成扭结键(kinkband)^[19]。

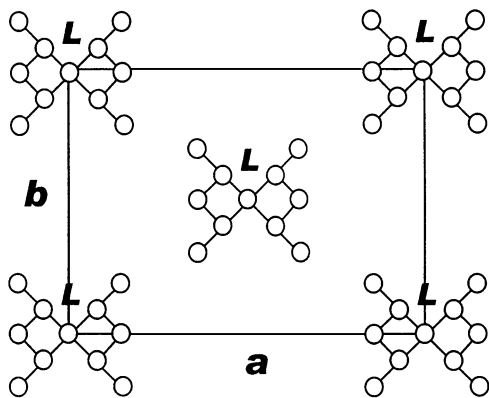


图 5 Form II 晶体结构模型(空间群 $C22_2$)

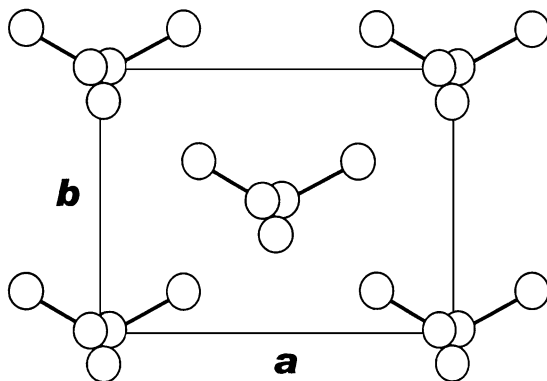


图 6 Form III 晶体结构模型

1.3 Form III

Form III 是由茂金属催化得到高规度的 sPP 样品,模压后在室温下拉伸所得^[22],这种晶型的分子链构象为平面锯齿型构象。该种晶型还可由熔体淬火的样品再经冷拉伸得到^[23]。平面锯齿型的分子链堆砌成正交的单体, $a=0.522\text{nm}$, $b=1.117\text{nm}$, $c=0.506\text{nm}$,空间群为 $P2_1cn$ ^[23]。但该类型的构象不稳定,具有 Form III 晶型的样品在 100°C 左右退火,分子链构象将从平面锯齿型变为螺旋型,转变为 Form I 和 Form II 的混合物^[23]。

此外,发现从熔体在冰水中淬火的样品,长时间保持在 0°C 环境中,可自发结晶^[24],由 X 射线衍射^[25,27]、¹³C-NMR^[25,27]、FT-IR^[26]、DSC^[27] 等方面证明该晶体的分子链构象也为 T_4 构象。对具有这种平面锯齿型构型的晶体与传统的 Form III 比较,二者并不相同,后者具有亚稳态或次晶(paracrystalline)的特征^[28,29]。这种晶型在 80°C 表现得相当稳定,但在 90°C 时则完全转化为 Form I 晶型^[29]。高规度的 sPP 在 0°C 时比较容易生成具有平面锯齿构象的亚稳定晶型,升温到室温也能很好地保

持,低间规的 *s*PP 则比较困难,在室温下生成的量也很低^[30]。

1.4 Form IV

Form IV 是以构象为 $(T_6G_2T_2G_2)$ 的分子链堆砌而成,这种构象的分子链稳定性介于螺旋 (T_2G_2) 与平面锯齿型 (T_4) 构象之间。Form IV 是由 Form III *s*PP 在低于 50℃ 条件下,用适当的溶剂蒸气(如:苯、甲苯、二甲苯)诱导得到的^[22]。最初认为该晶体属三斜晶系, $P1$ 空间群,晶胞参数为 $a=0.572\text{nm}$, $b=0.764\text{nm}$, $c=1.16\text{nm}$, $\alpha=73.1^\circ$, $\beta=88.8^\circ$, $\gamma=112.0^\circ$ (图 7)^[31]。后来从计算堆砌能和结构因子入手,在三斜晶系的基础上提出一种具有单斜结构的晶体模型,晶胞参数分别为, $a=1.417\text{nm}$, $b=0.572\text{nm}$, $c=1.160\text{nm}$, $\beta=108.8^\circ$, $C2$ 空间群(图 8)^[32]。相对三斜晶系来说,由单斜晶系计算得到的结构因子与观测值更吻合^[32]。

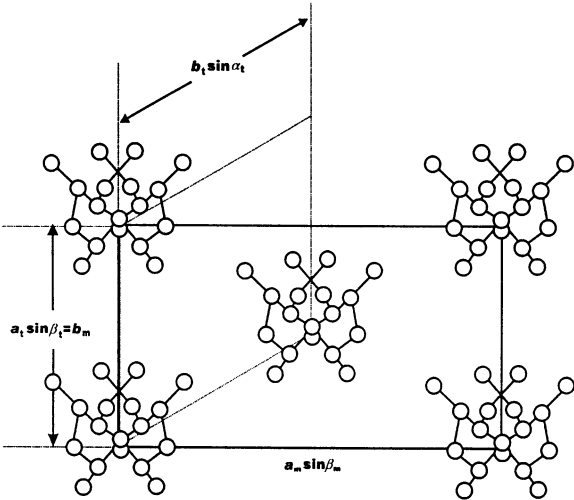


图 7 文献 31 给出的 Form IV 三斜晶体结构模型
虚线:三斜单胞;实线:单斜单胞

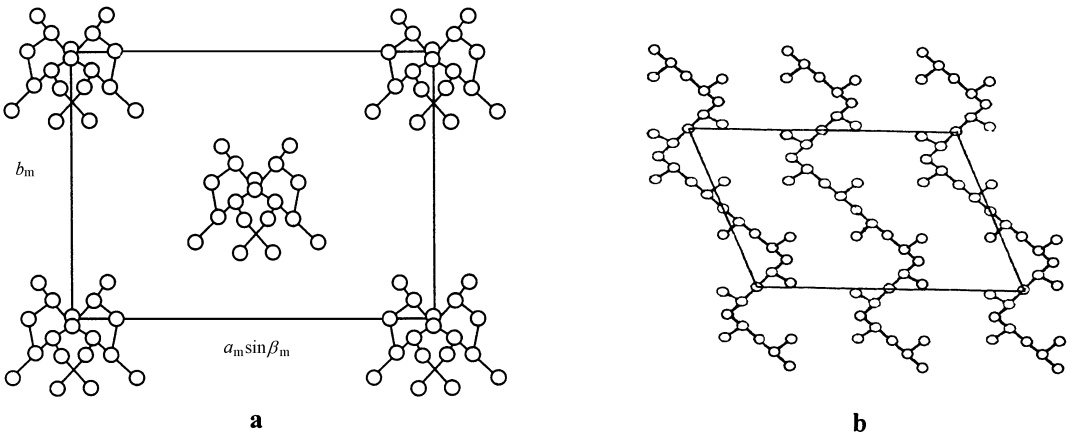


图 8 Form IV 单斜结构模型示意图
a. 沿分子链方向投影; b. 沿 *b* 轴方向投影

型也转变为 Form IV。

3 sPP 结晶行为和热行为的研究

如同其他结晶性聚合物一样, sPP 的结晶热力学、动力学和相态等方面的研究对于研究结构与性能的关系也很重要。

3.1 平衡熔点 (T_m^0)

对于 sPP 来说, T_m^0 是一个很重要的热力学参数。因为 sPP 的平衡熔点与样品的间规度密切相关, 同时与晶型以及分子量等方面也有关系。对于 sPP 的 T_m^0 , 不同的研究者使用不同的样品和不同的研究方法得出了不同的结果。需要指出的是 Form I 是在通常的结晶条件下得到的晶型, 而 Form II、Form III 和 Form IV 由于结晶条件的特殊性, 所以关于 sPP 的 T_m^0 研究只是针对 Form I 而言。

Boor 和 Youngman^[33]通过对不同结晶度的样品熔融温度外推得到结晶度为 100% 时的 T_m^0 为 161℃。同时他们还对不同片层厚度的样品的熔融温度进行外推, 得到 T_m^0 值在 140℃~170℃^[34]。Miller 等^[35]使用 Hoffman-Weeks 方程^[36]外推得到 T_m^0 值为 158.8℃。对于不同间规度的样品, 根据 Flory^[37]关于共聚物熔点下降的理论预测间规度为 100% 的 sPP 平衡熔点为 220℃左右^[35]。Haftka 等^[38]对具有相对较短序列 sPP 进行了研究, 得出它们的 T_m^0 在 151℃和 155℃之间。Balbontin 等^[39]将 Hoffman-Weeks 方程以及 Flory 的共聚物熔点降低理论结合起来, 对不同分子量和间规度的 sPP 进行了研究, 发现分子量对 T_m^0 值影响不大, 而间规度的影响较大, 最终得出 T_m^0 为 214℃。Cheng 等^[40]利用 Hoffman-Weeks 方程外推, 以及根据熔点与晶体片层厚度的倒数之间的关系, 得出 T_m^0 为 160℃。Rosa 等^[41]对具有高间规度的 sPP 得出 T_m^0 为 182℃。Supaphol 等^[42]根据“线性”的和“非线性”的 Hoffman-Weeks 方程分别得到 T_m^0 为 145℃和 182℃。

综上所述, 不同的研究者使用不同的方法和不同的样品得出了差别较大的 T_m^0 值。究竟 T_m^0 在什么范围内才比较合理, 这一问题很值得探讨。早期的工作^[33~35]由于使用的 sPP 为钒体系的催化剂, 间规度较低, 在间规序列中还有一定量的等规序列存在, 样品的结晶度自然也较低, 虽然研究者们也考虑到这些因素, 但得出的 T_m^0 值仍然偏差较大。后期的研究^[39~42]在茂金属催化体系的 sPP 基础上, sPP 具有较高的立构规整性和高间规度样品的熔点本身就在 160℃以上, 因此 T_m^0 必然高于 160℃。此外, 还应该考虑到 DSC 升温速率对所得 T_m^0 的影响, Rosa 等^[41]和 Supaphol 等^[42]在较合适的升温速率条件下得到的 T_m^0 为 182℃较为合理。并且这一结果与等规聚丙烯(iPP)的 T_m^0 值 186℃很相近。

3.2 相态

sPP 在不同的结晶条件下也表现出形形色色的相态。Marchetti 等^[43]在稀溶液中培养出窄长的 sPP 单晶, 这种单晶在电子束的作用下寿命很短。

Lotz 和 Lovinger^[7]等在云母片或盖玻片上滴加 sPP 的稀溶液, 挥发掉溶剂后, 在 170℃熔融, 然后慢速降温(0.2℃/min), 在电镜下观察到较大且具有长方形形状的 sPP 单晶, 并认为该单晶沿着(100)和(010)面生长。随后他们还研究了相态与结晶温度的关系, 发现在较低间规度的 sPP ($[rr] > 0.769$), 在熔体结晶温度较高时($T_c > 105^\circ\text{C}$), 得到较大且具有规则几何形状的单晶; 熔体结晶温度较低时($T_c < 105^\circ\text{C}$), 生成的晶体为轴晶, 结晶温度再低时出现球晶($T_c < 70^\circ\text{C}$)。对于高间规度的样品($[rr] > 99\%$)与相对较低规整度的样品具有相似结晶相行为, 但对应于相应的晶体结构和

相态二者有一个 40°C 甚至更高的偏移,同时对于生成的单晶表现出两个很典型的特征,横向断裂(transverse fractures)和褶皱(ripples),二者均表现出一定的准周期性(quasi-periodic),这种现象在高过冷度和低过冷度下结晶均存在,认为此特性对 sPP 的机械性能和应用有一定的负面影响^[44]。Thomann 等^[45]用光学显微镜,原子力显微镜(AFM),以及小角 X 射线散射对 $[rrrr] > 91\%$ 的样品进行了研究。在光学显微镜的观察下,在 $115^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 整个结晶范围内,生成典型的针状晶体。在 AFM 的观察下,发现较大的片晶束和长方形的单晶占主体,单晶也展示两种断裂的特征:(a)横向断裂的平均距离大约在 $2\mu\text{m}$;(b)断裂不规则,产生小的斑纹状(mosaic-like)结构。从 SAXS 的二维相关函数计算 135°C 等温结晶的样品片层厚度为 10nm ,长周期为 20nm 。这一结果与 AFM 直接观测的结果很相近。Cheng 等^[46,47]对不同间规度系列的 sPP 样品进行了研究,得到了与 Lovinger 等^[7,9]相同的结果。

3.3 多重熔融峰

与很多结晶性聚合物一样,sPP 在熔融过程中,也表现出多重熔融峰现象,对于 sPP 出现的两个熔融峰有两种观点:(1)在熔融过程中发生重结晶;(2)存在两种不同结构的晶体,如不同晶型或完善程度不同的结晶。

Boor 和 Youngman^[48]将 sPP 多重峰分别归属为一个是螺旋型构象的晶型和另一个平面锯齿型构象的晶型所引起的。Marchetti 等^[43]则认为双重峰分别对应于结晶完善程度不同的晶体。Lovinger 等^[11]认为在 $131^{\circ}\text{C} \sim 134^{\circ}\text{C}$ 的峰应该归属于间规成分的晶体,而较低温度峰应归属于在慢速结晶过程中低分子量级分结晶。对此 Balbontin 等^[39]也持相同的看法,他们发现分子量分布窄的样品在熔融过程中只有一个峰出现。Xu 等^[49]对不同级分的样品进行了研究,认为两个熔融峰应归属于有序程度不同的 Form I 晶型,高间规度和高结晶温度有利于生成有限有序的 Form I 晶型,而低间规度和较低的结晶温度有利于生成有限无序的结构。

Cheng 等^[40]对不同间规度 sPP 系列样品的熔融过程进行了研究,发现在过冷度($\Delta T > 50^{\circ}\text{C}$)时不管间规度如何双重熔融峰的现象都存在,在相对较小的过冷区只有一个熔融峰,他们认为是重结晶的作用。Strobl 等^[50]对此也持相同的观点。

3.4 结晶动力学

对于 sPP 的结晶的动力学的研究,大多采用光学显微镜和 DSC 方法,Miller 等^[35]第一次利用光学显微镜对钽体系 sPP 的等温结晶动力学进行了研究,根据已有的 T_m^0 和 $T_g = 0^{\circ}\text{C}$ (DSC)值,得到折叠链自由能 $\sigma_e = 47 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$,侧表面折叠链自由能 $\sigma = 4.4 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$,折叠链功 $q = 23.5 \text{kJ/mol}$ 。作者^[52]对茂金属催化的 sPP 的等温和非等温结晶动力学进行了研究,对等温结晶过程,求得 $\sigma_e = 69 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$, $\sigma = 5.2 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$, $q = 33.75 \text{kJ/mol}$,结晶总活化能 $\Delta E = 73.7 \text{kJ/mol}$ 。对于非等温结晶来说,Ozawa 方法^[52]和由作者研究组建立的方法^[53~55]均能很好地对 sPP 的非等温结晶过程进行描述。Xu 等^[56]对不同级分 sPP 的非等温结晶动力学进行了研究,发现结晶动力学参数随间规度的升高而增大,随着降温速率的增大而降低,反映了间规度越大的样品越容易结晶这一事实。Supaphol 等^[57]在 $60^{\circ}\text{C} \sim 97.5^{\circ}\text{C}$ 这一温度范围内对 sPP 的等温结晶动力学进行了研究,认为在这一温度区间结晶方式为 Regime III,Avrami 指数在 $2 \sim 3$ 之间,结晶速率较 Nylon66, Nylon6 和 iPP 慢,比 iPS 快。对于非等温结晶过程的 Avrami 指数在 $2.4 \sim 5.3$ ^[58],求得非等温结晶活化能在 $-78.6 \sim 108.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,与作者的结果^[51]基本一致。他们还对 sPP 的结晶动力学参数重新评估,根据 Hoffman-Lauritzen 二次成核理论,sPP 在 110°C 的结晶方式由 Regime II 向 Regime III 转变, $Kg_{\text{II}}/Kg_{\text{III}} = 1.7 \sim 2.2$ ^[59]

在其他方面,如平衡热焓(ΔH_m^0)和结晶度的研究,文献中的报道很少。根据熔融热焓和比容的关系,得出 sPP 的 $\Delta H_m^0 = 3.7 \text{ kJ/mol}$ ^[51],与 Miller 等^[35]得出的 $\Delta H_m^0 = 3.2 \text{ kJ/mol}$ 相近。利用 WAXD 法,将 Form I 的 WAXD 图分解为结晶峰和无定型峰(如图 10),导出 sPP Form I 晶型的结晶度计算公式如下,并发现在 95℃ 等温结晶时结晶度最大^[60]。

$$W_{c,x} = \frac{I_{200} + 2.01 I_{020} + 3.17 I_{211} + 4.25 I_{220,121} + 7.62 I_{002}}{I_{200} + 2.01 I_{020} + 3.17 I_{211} + 4.25 I_{220,121} + 7.62 I_{002} + 1.69 I_a}$$

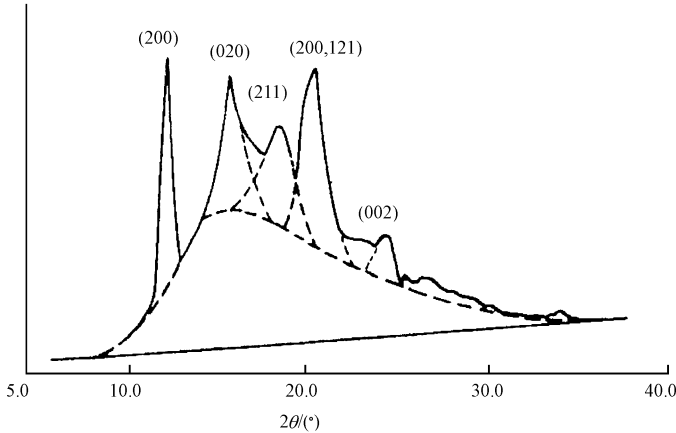


图 10 在 $T_c = 115^\circ\text{C}$ 结晶 10h 的 sPP 样品的 WAXD 多峰分解结果
实线:实测的 WAXD 曲线; 虚线:多峰分解的曲线

4 结束语

近年来,间规聚丙烯作为茂金属催化的一种新型的聚烯烃,其在基础研究和应用方面均引起人们的极大兴趣。sPP 的性能与间规度有很大的关系,高间规度的 sPP 具有良好的热稳定性、抗冲性、和光学透明性,其应用前景广阔,应用领域也在不断地扩大,如在医疗用品、包装材料、无纺布等。随着对 sPP 研究的进一步深入展开,必将进一步丰富对高分子结构与性能之间关系的认识,从而指导和促进 sPP 在各个方面的应用。

参考文献:

- [1] Natta G, Pasquon I, Zambelli A. J Am Chem Soc. 1962, 84, 188.
- [2] 黄葆同,陈伟. 茂金属催化剂及其烯烃聚合物,北京:化学工业出版社,2000,202.
- [3] Natta G, Pasquon I, Corradini P, et al. Atti Accad Nazl Lincei. Rend. 1960, 28, 539.
- [4] Natta G, Peraldo M, Allegra G. Makromol Chem, 1964, 75, 215.
- [5] Chatani Y, Maruyama H, Asanuma T, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1991, 29, 1649.
- [6] Rosa C D, Auriemma F, Corradini P. Macromolecules, 1996, 29, 7452.
- [7] Lotz B, Lovringer A J, Cais R E. Macromolecules, 1988, 21, 2375.
- [8] Lovinger A J, Lotz B, Davis D D, et al. Macromolecules, 1993, 26, 3494.
- [9] Lovinger A J, Davis D D, Lotz B. Macromolecules, 1991, 24, 552.
- [10] Rosa C D, Corradini P. Macromolecules, 1993, 26, 5711.
- [11] Lovinger A J, Lotz B, Davis D D. Polymer, 1990, 31, 2253.
- [12] Rosa C D, Auriemma F, Corradini P. Macromolecules, 1996, 29, 7452.

- [13] Rosa C D, Auriemma F, Vinti V. *Macromolecules*, 1997, 30; 4137.
- [14] Sozzani P, Simonutti R, Galimberti M. *Macromolecules*, 1993, 26; 5782.
- [15] Corradini P, Natta G, Gains P, et al. *J Polym Sci, Part C*, 1967, 16; 2477.
- [16] Rosa C D, Auriemma F, Vinti V. *Macromolecules*, 1998, 31; 7430.
- [17] Rastogi S, Camera D L, Burgt F van der, et al. *Macromolecules*, 2001, 34; 7730.
- [18] Auriemma F, Lewis R H, Spiess H W. *Macromol Chem*, 1995, 196; 4011.
- [19] Auriemma F, Born R, Spiess H W, et al. *Macromolecules*, 1995, 28; 6902.
- [20] Auriemma F, Rosa C D, Ballesteros O R de, et al. *Macromolecules*, 1997, 30; 6586.
- [21] Auriemma F, Rosa C D, Corradini P. *Macromolecules*, 1993, 26; 5719.
- [22] Natta G, Corradini P, Gains P. *Makromol Chem*, 1960, 39; 238.
- [23] Chatani Y, Maruyama H, Noguohi K, et al. *J Polym Sci, Part C*, 1990, 28; 393.
- [24] Nakaoki T, Ohira Y, Hayashi H. *Macromolecules*, 1998, 31; 2705.
- [25] Ohira Y, Horii F, Nakaoki T. *Macromolecules*, 2000, 33; 1801-1806.
- [26] Nakaoki T, Yamanaka T, Ohira Y, et al. *Macromolecules*, 2000, 33; 2718.
- [27] Ohira Y, Horii F, Nakaoki T. *Macromolecules*, 2000, 33; 5566.
- [28] Guadagno L, Aniello C D, Naddeo C, et al. *Macromolecules*, 2000, 33; 6023.
- [29] Vittoria V, Guadagno L, et al. *Macromolecules*, 2000, 33; 6200.
- [30] Rosa C D, Auriemma F, Ballesteros O R de. *Polymer*, 2001, 42; 9729.
- [31] Chatani Y, Maruyama H, Asanuma T, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1991, 29; 1649.
- [32] Auriemma F, Rosa C D, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1998, 36; 395-402.
- [33] Boor J Jr, Youngman E A. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1965, 3; 577.
- [34] Boor J Jr, Youngman E A. *Macromol Rev*, 1967, 2; 33.
- [35] Miller R L, Seely E G. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1982, 20; 2297.
- [36] Hoffman J D, Weeks J J. *J Res Natl Bur Stand*, 1962, 66A, 13.
- [37] Flory P J, *Trans Faraday Soc*, 1955, 390; 51.
- [38] Haftka S, Konnecke K. *J Macromol Sci Phys B*, 1991, 30; 319.
- [39] Balbontin G, Dainelli D, Galimberti M, et al. *Makromol Chem*, 1992, 193; 693.
- [40] Rodriguez-Arnold J, Zhang A Q, Cheng S Z D, et al. *Polymer*, 1994, 35; 5194.
- [41] Rosa C D, Auriemma F, Vinti V, et al. *Macromolecules*, 1998, 31; 6206.
- [42] Supaphol P, Spruiell J E. *Polymer*, 2001, 42; 699.
- [43] Marchetti A, Martuscelli E. *J Polym Sci, Phys Ed*, 1974, 12; 1649.
- [44] Lovinger A J, Lotz B, Davis D D, et al. *Macromolecules*, 1994, 27; 6603.
- [45] Thomann R, Wang C, Kressler J, et al. *Polymer*, 1995, 36; 3795.
- [46] Rodriguez-Arnold J, Bu Z Z, Cheng S Z D, et al. *Polymer*, 1994, 35; 5194.
- [47] Bu Z Z, Yoon Y, Ho R M, et al. *Macromolecules*, 1996, 29; 6575.
- [48] Boor J Jr, Youngman E A. *J Polym Sci Part A-1*, 1966, 4; 1861.
- [49] Xu J T, Feng L X, Liu Z X, et al. *Polym Int*, 1999, 48; 53.
- [50] Schmidtke J, Strobl G, Thurn-Albrecht T. *Macromolecules*, 1997, 30; 5804.
- [51] 于英宁, 张宏放, 莫志深, 等. *高分子学报*, 1999, 3, 302.
- [52] Ozawa T, *Polymer*, 1971, 12; 150.
- [53] 刘结平, 莫志深. *高分子通报*, 1991, 4; 199.
- [54] Liu S Y, Yu Y N, Zhang H F, et al. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70; 2371.
- [55] Chen Q Y, Yu Y N, Na T H, et al. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83; 2528.

(下转第 72 页)

- [39] 梁红波,魏焕郁,施文芳,等.热固性树脂,2002,17(2):4.
- [40] Klimash J W, Brothers H M, Swanson D R, et al. U.S. US6020457 A 1 Feb 2000.
- [41] Wang Dong, Kopeckova P, Minko T, et al. Polym Prepr, 2000, 41(1): 994.
- [42] Wang Dong, Kopeckova P, Minko T, et al. Biomacromolecules, 2000, 1(3): 313.
- [43] Dvornic P R, DeLeuze-Jallouli A M, Agnes M, et al. Macromolecules, 2000, 33(15): 5366.
- [44] Dvornic P R, Owen M J, DeLeuze-Jallouli A M, et al. U.S. US6077500 A 20 Jun 2000.
- [45] Dvornic P R, DeLeuze-Jallouli A M, Owen M J, et al. ACS Symp Ser, 2000, 729: 241.

The Application of Polyamidoamine Dendrimers

WU Wen-juan, XU Dong-mei, ZHANG Ke-da, ZHU Xiu-lin, NING Chun-hua

(Department of Chemistry & Chemical Engineering, Suzhou University, JSuzhou 215006, China)

Abstract: Polyamidoamine (PAMAM) dendrimers, which are one of three kinds of commercialized dendrimers, have been studied more completely in dendritic chemistry. Currently, the hot point in this field focuses on their functionality and application. Their excellent potential applications have been shown in many areas, such as surfactant, catalyst, nanocomposite, metal nanomaterial, membrane material and conductive material.

Key words: Polyamidoamine(PAMAM); Dendrimers; Functionality; Application

(上接第 66 页)

- [56] Xu J T, Feng L X, Liu Z X, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 897.
- [57] Supaphol P, Spruiell J E. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 44.
- [58] Supaphol P. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 338.
- [59] Supaphol P, Spruiell J E. Polymer, 2000, 41: 1205.
- [60] 于英宁,张宏放,莫志深,等.应用化学,1998,15:77.

Progress in Research of Polymorphism and Crystallized Behaviors of Syndiotactic Polypropylene

CHEN Qing-yong, LI Yue-sheng, MO Zhi-shen

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The complex polymorphism and the structural characteristic of various crystal forms are reviewed in syndiotactic polypropylene. The progress of crystallized and melting behaviors is also summarized at length in this paper.

Key words: Syndiotactic Polypropylene; Polymorphic forms; Crystallized behaviors; Multiple melting endotherms.