科学通报
第40卷 第14期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1995年7月

关于高压结晶聚丙烯新晶型的讨论*

黄 锐 傅 强 彭少贤
(四川联合大学塑料工程系，成都 610065)

关键词 聚丙烯 晶型 高压

全同立构聚丙烯(I-pp)是一种具有复杂多晶型结构的聚合物，在不同结晶条件下可生成α[1], β[2], γ[3], σ[4]等晶型．聚丙烯的晶型及其转变一直是国内外学者研究的热点．研究聚丙烯各晶型间的相互关系及出现新晶型的可能性，对于探索聚丙烯结构和性能的关系具有重要意义．我们用自制的高压装置将以往聚丙烯高压结晶的压力从0～0.70 GPa扩展至尚未见有文献报道的0～2.30 GPa，并在pp中加入少量成核剂进行高压结晶．发现了一些有关pp晶态结构的新信息，本文从高压下分子运动、对称性和有序度的角度讨论了高压结晶聚丙烯新晶型的可能性．

1 聚丙烯的晶型与有序度

目前α相、β相、γ相是公认的聚丙烯结晶相，σ晶相只存在于无定形含量极高的透明制品中[4]．另外聚丙烯还有非晶态和介晶相．α相为单斜晶系，β相为六方晶系，γ相为三斜晶系．I-pp的非晶态、β相、α相和γ相，虽然是4种不同的结构状态，但在结构上密切相关．3种晶相从六方晶系的β相到单斜晶系的α相，再到三斜晶系的γ相，对称性依次降低．不同物相可能和分子链排列的有序度相关，无定形非晶态有序度最低，依次有序度增加为β相，α相和γ相，因此在这4种物相以外存在着其它过渡状态结构是可能的[5]．Hiroyari[5]根据晶相与分子链排列有序度的关系，预测聚丙烯存在四方晶相，分子链构象如图1所示．对于同一种晶型，又存在着不同的空间群．文献[6, 7]测定α晶相的空间群为C_2/c或C_c，而文献[8]测得为P_{21}/c．通常认为C_2/c中，同一位置上分子链上下取向完全无序，而在P_{21}/c中分子链的取向是完全有序的．在力和热的作用下，α晶相中具有无序结构的空间群(C_2/c)将向有序结构的空间群P_{21}/c转变[9]．

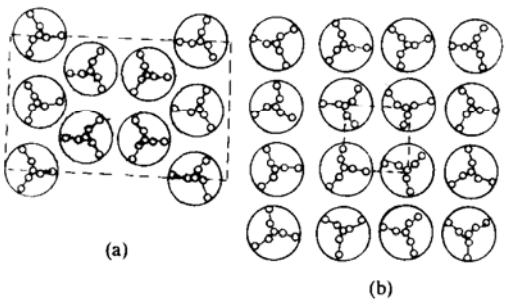

图1 聚丙烯分子链构象

2 高压作用下晶型转变的基础

根据Coben和Turabwll的自由体积理论，当压力增加时，自由体积分数减少，则分子链运

1994-03-28收稿，1994-11-18收修改稿
*国家自然科学基金资助项目

动的松驰时间呈指数增加，分子链调整构象时间增长，因此通过高压作用减少自由体积的方法，可以使各种过渡状态冻结下来，或超越过渡状态，进入常压下难以实现的新的稳定状态，即高压为晶型转变提供了时间基础．另一方面，对熔体施加压力，体系密度增加，分子链间距离减小，因此在不同的压力范围内，原子间相互作用关系不同，分子链作构象调整的空间环境发生变化，会导致分子链(链段)排入晶格的方式发生变化．因此，高压为晶型转变提供了环境基础．聚丙烯由于存在侧基，其分子链运动能垒比较高，自由体积较大，空间排布复杂，所以当压力升高到一定值，满足上述的时间和环境条件时，分子链(或链段)排入晶格的方式有可能发生改变，即发生晶型转变或生成新的晶型．

3　高压结晶聚丙烯新晶型(空间群)的实验现象

图 2 为不同结晶压力下，pp 高压结晶试样的 WAXD 结果．图 2 显示，在常压下结晶，pp

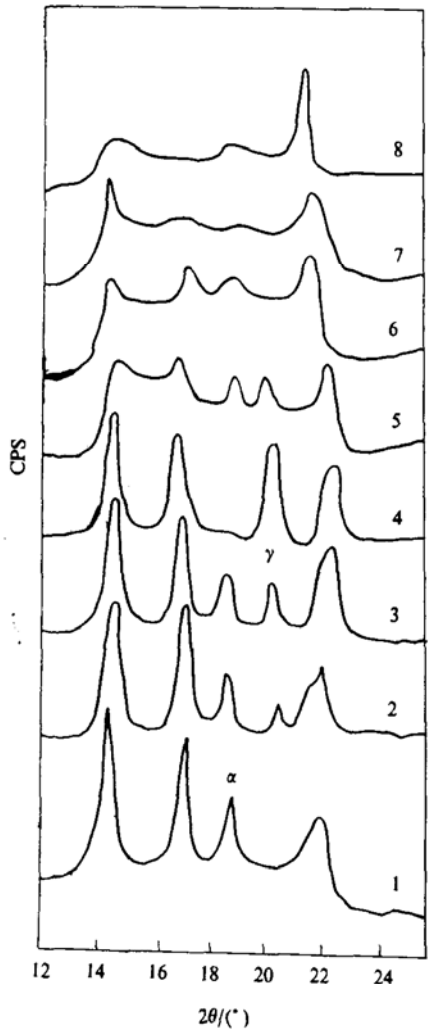

图 2　pp 高温结晶试样的 WAXD 结果
1—— 0.10 GPa, 2—— 0.30 GPa, 3—— 0.44 GPa, 4—— 0.75 GPa, 5—— 1.00 GPa, 6—— 1.21 GPa, 7—— 2.00 GPa, 8—— 2.30 GPa

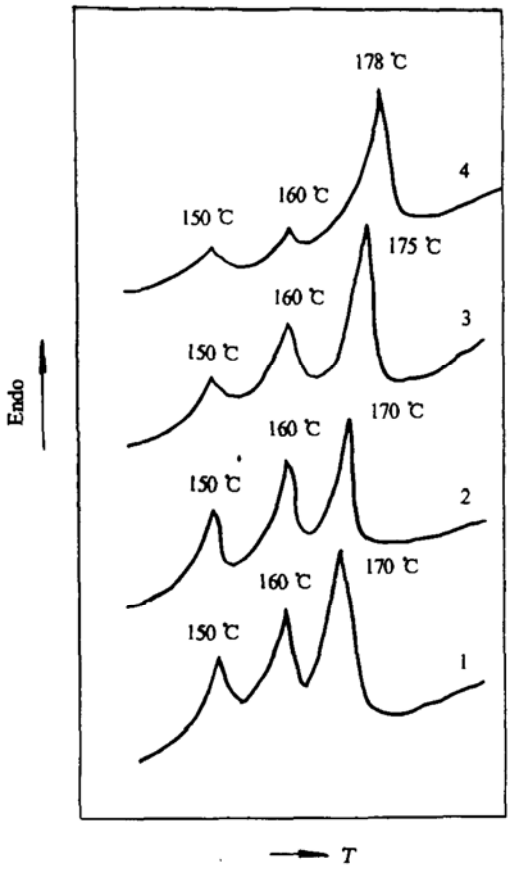

图 3　pp/苯甲酸钠高压结晶试样的 DSC 熔融曲线
结晶条件：0.75 GPa, 260℃；升温速度：1—— 5℃/min, 2—— 10℃/min, 3—— 20℃/min, 4—— 40℃/min

为α晶型，随结晶压力增加至0.75 GPa，晶型由α转变为γ晶型．这一结果与Kardos等人的结果相吻合[3]．但当结晶压力进一步升高至1.21GPa时，结晶试样的晶型又从γ转变为α晶型，当结晶压力升高到2.00 GPa以上时，得到的试样具有高度的透明性和较低的密度，从密度计算其结晶度仅为40%(而常压结晶pp试样的结晶度为70%)．DSC数据显示这种高度透明试样的熔融热焓达72 J/g，与常压结晶pp(结晶度为70%)的熔融热焓(78 J/g)相当，即这种高压结晶试样的晶体，熔化每单位质量需要的热焓，要比常压结晶试样的晶体(α晶型)大得多，从而表明这可能是一种新的晶型结构．再分析其WAXD谱图，各晶面的反射强度较弱，表明其结晶度低，无定形含量高．因此，我们认为，聚丙烯在2.00 GPa以上的压力结晶时，生成了不同于已知α,γ,β,σ晶型的新晶型，或者是α-pp晶型中的其它空间群(或变体)，因为该晶型的熔点160℃与α-pp相同．图3为在pp中加入1%苯甲酸钠，于260℃和0.75 GPa下结晶试样的DSC熔融曲线．曲线显示3个熔融峰(150℃，160℃，170℃)，而且这3个峰不是因受热转变而致，而是对应于3种相态或3种空间群．通常150℃对应于γ晶型的熔融峰，160℃对应于α晶型的熔融峰，而具有170℃熔融峰的晶型还未见报道．

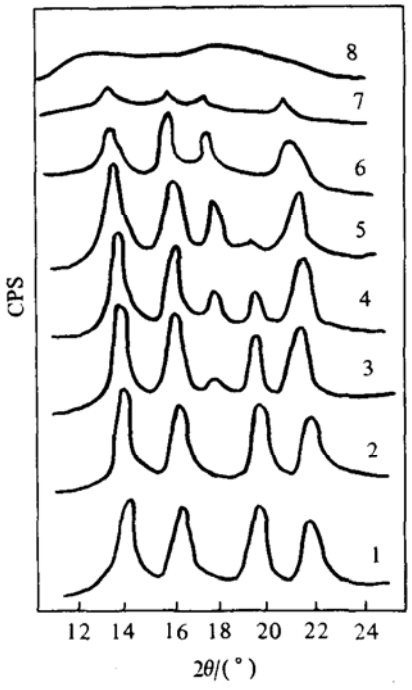

图4 pp的高温WAXD结果
1——30℃，2——145℃，3——150℃，4——155℃，5——160℃，6——165℃，7——168℃，8——170℃

从高温WAXD的结果知(图4)，在常温下，该试样为γ晶型，在温度升到150℃时开始转变为α晶型，温度达到160℃，完全转变为α晶型．在温度高达168℃时，这种α晶型仍未完全熔融，在WAXD谱图上仍显示4个主要晶面的衍射峰．该结果表明，加入1%的苯甲酸钠成核剂于pp中，在0.75 GPa生成的γ-pp，已不同于纯pp在同样压力生成的γ-pp，这可能是γ-pp的新的空间群或一种新的晶型．

参 考 文 献

1 陈寿曦，金永泽．全同立构聚丙烯的晶片形态．高分子学报，1992，5：592～597
2 史观一，张景云．β晶型聚丙烯的研究．科学通报，1981，26(12)：731～733
3 Kardos J L, Christiansen A W, Bear E. Structure of pressure-crystallized polypropylene. J Polym Sci, 1966, 4 (3): 777～788
4 Addink E J. Polymorphism of crystalline poly-propylene, 1961, 2(2): 185～193
5 Hiroyari T. Structure of Crystalline Polymer. 1st ed. New York: Wile-Interscience, 1979. 86～88
6 安宝珠．全同立构聚丙烯晶体结构的对称性研究．高分子学报，1993，3：330～337
7 Corradini R, Petraccone V, Pirozzi B. The role of inter-molecular imteraction in determining the mode of packing of crystalline polymers. Eur Polym J, 1983, 19(4): 299～304
8 Rosa C D, Guerra G, Napolitano R *et al*. Conditions for the α_1-α_2 transition in isotactic polypropylene samples. Eur Polym J, 1984, 20(10): 937～941
9 Guerra G. Crystalline order and melting behavior of isotactic polypropylene (α form). J Polym Sci Polym Phys Ed, 1984, 22(8): 1 029～1 039