

高模量高强度聚合物的分子设计与加工技术

吴 刚

(北京服装学院纤维材料工程系, 北京)

摘要 对高模量高强度聚合物材料的结构与其力学性能的关系, 以及近年来在这方面研究中出现的一些新的加工手段进行了介绍。

关键词 高模量高强度聚合物、分子设计、柔性链分子、刚性链聚合物、超高拉伸

近年, 各种高性能高分子材料引起了人们的极大关注, 而对高模量高强度材料的研究是其中一个重要的组成部分。

材料的力学性能依赖于结构。线性高分子在结构上的最大特点是其分子由一串沿轴向排列的骨架原子通过共价键结合而成。如果这样的分子链充分伸直以至取向度接近100%, 则试样的性能将接近于理想的力学极限。近年来关于液晶纺丝、超高拉伸的研究正是沿着这条思路进行的。70年代初出现的芳香族聚酰胺显示了刚性分子所带来的高强度^[1]。而几乎同时出现的高模量聚乙烯的研究又令人吃惊地表明, 即使是典型的柔性链高分子, 如能极度地提高其取向度及结晶度, 则至少在纤维轴向可得到足以与钢铁匹敌的模量和强度^[2~4]。它的出现, 使得由柔性链高分子制做高模高强材料的研究与对刚性链高分子的研究进入了竞相发展的时期。目前比较成功的例子包括刚性棒状分子聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)、聚对苯甲酰胺(PBA)、聚对苯撑苯并二噻唑(Poly-*p*-phenylene benzobisthiazole, 即PBT, 此处不同于聚对苯二甲酸丁二酯), 及柔性高分子聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚甲醛(POM)等。其中PBT、PE等纤维模量已与其可能达到的极限值——结晶模量极为接近^[5,6]。这些成功的例子向人们揭示了如何

达到高分子材料的力学极限的可能途径。

聚合物的结构及力学性能的极限

一般由晶区和非晶区复杂地交织在一起的高聚物的力学极限可以从理想结晶——无缺陷的伸直链结晶来推测, 即结晶相中分子链方向的力学性能就意味着聚合物宏观力学性质的极限。于是高模高强材料的研究就可归结为如何使纤维整体(bulk)的模量和强度(E_b, σ_b)趋近于结晶模量和强度(E_c, σ_c)^[7,8]。

对 E_c 、 σ_c 的研究有实测和理论计算的方法。櫻田等人用X-射线衍射法测定张力下试样中晶格的变形, 并在串联模型的假设下, 确定了许多高分子的 E_c ^[9,10]。实测的方法还包括低波数范围的拉曼光谱, 即纵波声学模(Longitudinal Acoustic Modes)及相干非弹性中子散射(Coherent Inelastic Neutron Scattering)等测定^[11,12], 但所得结果一般有较大误差。模量的理论值是以两组数据, 即X-线结构解析所得的原子几何座标及由振动光谱所得分子内、分子间作用力的数据计算而得^[13~15]。表1给出了一些高分子材料用实测和理论计算所得到的结晶模量和强度^[16,17]。一般来说, 高模高

表 1 一些聚合物材料的强度和模量(单位: GPa)*

聚 合 物	分子截面积 (nm ²)	结晶强度 理 论 值	材料实际 强 度	结晶模量 理 论 值	结晶模量 实 测 值	材 料 实际模量	超高拉伸所得材料的 实际模量
PE	0.193	31	0.8	316	235	9	210
PA6	0.192	32	1.1	312	165	6	17
POM	0.185	33	1.4	109	53	23	58
PVA	0.228	27	1	287	255	29	70
PET	0.217	28	1.1	95	125	18	21
PP	0.348	18	0.6	42	43	10	36
PEOB(α)	0.249	—	—	3.4	5.9	8.9	—
PPTA	0.202	30	2.9	182	153	111	—
PBA	0.198	—	2.1	163	—	134	—
HBA/HNA	—	—	2.5	—	126	69	—
PBT	0.216	—	3.1	371	—	300	—
PPPI	0.242	—	—	505	—	130	—
PDA	1.063	—	1.4	41	—	43	—

* 1. $\text{GPa} = 10^{10} \text{dyn/cm}^2 = 102 \text{kgf/mm}^2 = \frac{102}{9\rho} \text{g/d}$ (ρ : 密度); 2. 结晶模量实测值为X-线衍射法所得结果; 3. 英文缩写名所代表的聚合物中文名见正文; 4. POA为带有N-亚甲基咪唑侧基的聚联乙炔。

强材料的特点是在结构的不同层次上满足了几点: (1) 化学键具有高的键能; (2) 结晶相中分子的构象接近直线且链的截面积较小; (3) 尽可能增加纤维形态结构中伸直链分子的数量。

1. 化学结构对力学性能的影响

制做高模高强材料时, 首先遇到链的化学组成及分子量的问题。这里, 庞大的侧基或枝化是不适宜的。因而化学组成主要指主链的化学结构, 具体地指原子间的共价键能。键能及分子量的大小将首先影响材料的断裂强度。假定强度按照分子链断裂的机理来处理^[18], 则理论强度可写作共价键被拉断所需的最大力 $F_{\max}$ 与链截面积 S 之比, 即 $\sigma_c = F_{\max}/S$ 。组成共价键的两原子的间距 r 与发生变形时体系位能 V 的关系常用Morse函数近似^[19], 即 $V(r) = D[1 - \exp(-Q \times \Delta r)]^2$ 。其中, D 为原子间的键能; Q 是与组成原子有关的常数。图1描述了碳碳单键的Morse函数曲线及微分后得到的作用力 F 与 r 的关系。从后者可求得 $F_{\max} = 77.3 \text{ kcal}/(\text{mol} \cdot \text{\AA})$ 。由PE的分子链截面积 $S =$

$18.34 \text{ \AA}^2$, 即可求得理论强度 $\sigma_c \approx 30 \text{ GPa}$ ^[20]。若进而对Morse函数求2次微分, 则得到反映

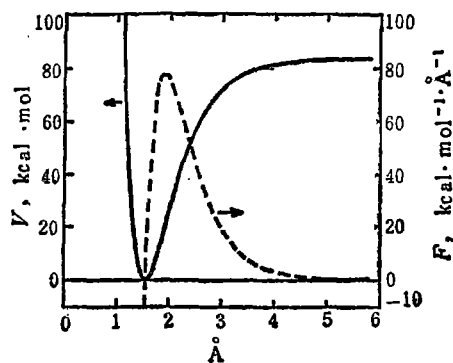


图 1 碳碳单键的位能 V 、作用力 F 与原子间距 r 的关系曲线

共价键变形时弹性性质的力常数 k 。而理论模量可简单地写作 $E_c = k \cdot r/S$ 。由上述关系可见, σ_c 和 E_c 都将随键能 D 的增大及截面积 S 的减小而增加。按这样的道理, 如能研制出高分子量的具反式构象的聚乙炔, 其模量和强度约为PE的1.5倍, 我们就可得到同时具有导电性及优异的力学性能的高聚物。

Vincent和Young曾分别研究了POM、PE、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)及聚联乙炔(polydiacetylene, 缩写为PDA)等分子链的截面积与强度和模量的关系^[21,22]。其结果表明,随单位面积内分子链数目的增多,强度和模量几乎呈直线地增加。

分子量也是影响强度的重要因素。Peterlin把高分子的断裂归结为应力下微原纤间发生滑移,其端部形成微小裂纹并不断扩大导致破坏^[23]。所以提高分子量有助于增加强度。事实上,金元等在超高拉伸PE的研究中发现:当分子量由200万增至600万时,强度可从1.1GPa增至1.6GPa^[24]。我国的科研工作者也正是因此而开展了制备高粘度聚合物以生产高强纤维的研究^[25,26]。

2. 分子链构象对结晶动力学性能的影响

聚合物的理论模量除受化学结构的影响外,还受到结晶相中分子链构象的极大影响。结晶中取一定立体构象的分子链受张力发生的形变可细分为键的伸长、键角变化及内旋转角变化等不同样式。由于与3种变形相对应的力常数依次减小约1个数量级,变形难易程度很不相同^[27]。键长变化的力常数最大,不易发生变形,而内旋转角变化的力常数最小,其变形最易发生。因而分子链在结晶中取何种构象,或者说受张力时分子链主要发生哪种样式的变形就决定了链的刚柔程度。

櫻田等人通过实验方法研究了构象与 E_c 的关系^[28,29]。如前所述,他们用X-射线衍射法求得许多高聚物的 E_c 。为了在比较时略去链截面积 S 的因素,着重研究了构象对 E_c 的影响,他们还给出了使分子链伸长1%所需的张力 f 值($f=E_c \times S \times 0.01$)。如表2所示,当链为反式构象T(即平面锯齿链)时,如PE、聚乙烯醇(PVA)等的 f 值为4~5dyn,分子链不易变形,模量很高。而随着链中引入旁式构象G(即呈现螺旋)后,

表2 聚合物构象与 f 值的关系

聚 合 物	构 象	$f \times 10^5 (\text{dyn})$
PE	T	4.3
PVA	T	5.4
PVDF- β	T	3.7
PA66	T	3.1
PA610	T	3.5
PVDF- α	TGT $\overline{\text{G}}$	1.5
PVDC	TGT $\overline{\text{G}}$	1.4
<i>it</i> -PP	TG	1.2
<i>it</i> -PS	TG	0.81
POM	G	0.91
PEO	TTG	0.21

f 值逐渐下降,直至聚环氧乙烷(PEO)的 f 值仅为0.2 dyn。表2中的聚偏二氟乙烯(PVDF)是另一个很好的例子。PVDF存在着结晶变态,随温度变化,平面锯齿链的 β 型结晶与螺旋状 α 型结晶相互转化。其变形样式的不同带来了 f 值的明显差异。

田代等则通过理论计算对构象与变形特点做了系统比较^[30~33]。这里为定量地表述变形特点,一般引入变形位能分布PED(potential energy distribution)的概念^[34]。PED $_i$ 表示分子链发生弹性变形时,所加能量在内部座标 R_i (键长、键角、内旋转角等)上分布的比例,即: $PED_i = \left\{ (k_i \Delta R_i^2) \right.$

$$\left. / \left(\sum_i k_i \Delta R_i^2 \right) \right\} \cdot 100\%.$$
 式中, ΔR_i 为第 i 个

内部座标的变形; k_i 为相应的力常数。图2是由计算得到的不同构象的分子链在假设发生10%的伸张变形时各原子的位移(虚线)及位能在各键长、键角或内旋转角上分布的比例。结合表1和图2,可看到典型的刚性棒状高分子,如聚对苯撑苯均四甲酰亚胺(poly-*p*-phenylene pyromellitimide, 缩写PPPI)和PBT等,其骨架在一条直线上,虽然环状部分有些键角变化,但主要的变形能量集中于环间的化学键及环中化学键的伸张上。因而如表1所示,它们具有最高

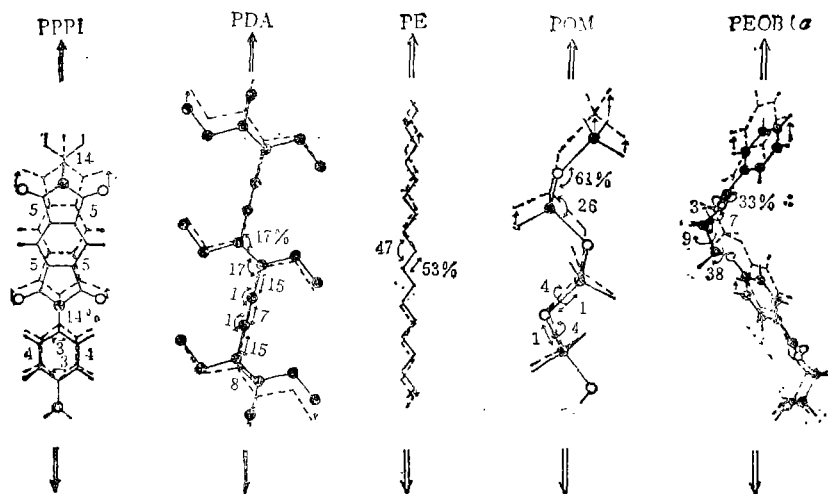


图 2 具有不同构象的 5 种分子链在发生 10% 的伸长变形时的能量分布及原子位移

(实线为变形前, 虚线为变形发生时)

的理论模量。PE、PPTA、PDA和 α 型结晶的尼龙等平面锯齿状分子变形时, 不含有链的内旋转, 能量几乎均等地分布在键长及键角变化上, 可认为是平面锯齿链的变形特点, 其模量处于中间状态。而POM、PP和 α 型结晶的聚乙烯氧撑苯甲酸酯 (polyethylene oxybenzoate, PEOB) 等螺旋分子的变形能量集中于链的内旋转或键角变化上, 显示了与前两类构象相当不同的变形特点, 其模量也相当低。以上理论及实测的结果很好地说明了链构象与结晶模量 E_c 间的密切关系。

3. 纖維的形态结构

除两性高分子的液晶纺丝外，在一般高聚物的成型物中，柔性链总是形成折叠链微晶，聚合物中存在着晶区与非晶区共存的复杂结构。而晶区与非晶区的排列或连接方式将对材料的力学性能产生大的影响。根据 Peterlin 的形态结构模型^[35]，取向聚合物

是由幅宽约为10nm的微原纤构成的直径约为0.1 μ m的原纤沿纤维轴向集合而成。而微原纤则是由厚约10nm的折叠链片晶和非晶相交替排列,呈串联的连接形式。图3显示了这种结构及相应的串联力学模型。纤维被拉伸时,张力实际集中在片晶间的非晶分子及极少数缠结分子(tie molecule)上,而模量很高的片晶对材料的力学性能几乎没有贡献。若以 E_b 、 E_c 、 E_a 和 X 分别表示纤维、

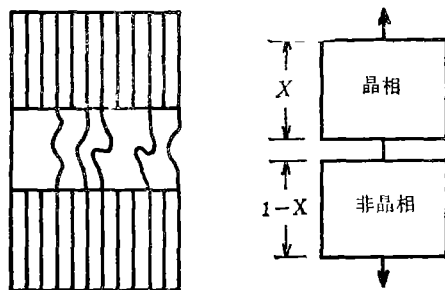


图 3 通常纤维的原纤结构模式图及相应的串联力学模型

晶相、非晶相的模量和结晶体积分数,并假设 $E_c \gg E_a$,则按串联模型有:

$$\begin{aligned} 1/E_b &= (X/E_c) + [(1-X)/E_a] \\ &\approx (1-X)/E_a \end{aligned}$$

所以当聚合物中存在着这种串联的形态结构时,即使结晶度较高,力学性能仍为非晶相所支配,因而达不到理想的模量和强度。如想把具有这种结构的成型物制成高模高强度材料,就要尽可能增加连接晶区间的缠结分子数量。这时材料可看成缠结分子与非晶相并联后与晶区串联,即具有“在串联”的形态结构^[36,37]。这种结构及相应的力学模型如图4所示。此时有:

$$E_b = \left[\frac{1-a}{E_c} + \frac{a}{bE_c + (1-b)E_a} \right]^{-1}$$

式中 a 、 b 的意义见图4。当 b 增加,即缠

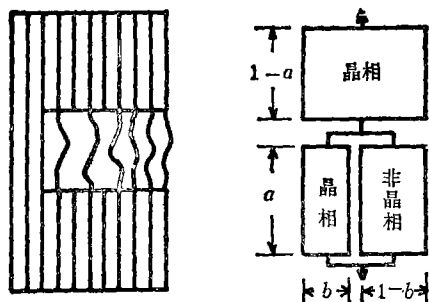


图4 高倍拉伸纤维的原纤结构模式图及相应的并串联力学模型

结分子数增加时,纤维模量 E_b 将增大。这是因为当纤维被拉伸时,缠结分子代替非晶分子承受张力。缠结分子数越多,越能有效地遏止非晶相的大变形。超高拉伸是达到此目的的最有效手段。拉伸过程中,部分非晶分子先后被拉直而成缠结分子;晶相中的折叠链也可能发展成为伸直链。在极高倍的拉伸下,纤维甚至成为仅含伸直链的均一结晶

相,这时纤维整体模量 E_b 就趋近 E_c 。

但是,并非所有柔性高分子都可通过超高拉伸而获得高模量和高强度。这是因为拉伸时,非晶区或晶区要经历分子链滑移的过程,而它实质上是克服分子间力,破坏原有形态结构而形成新的结构的塑性变形过程。对分子间作用较强,不易发生塑性变形的PVA、聚酰胺(PA)和PET,超高拉伸就比较困难。这就是超高拉伸工艺目前仅局限于容易塑性变形的PE、PP等材料的原因。

加工方法

如前所述,从原理上高模高强度材料中的分子链应趋近于伸直链,且沿纤维轴向尽可能地取向结晶。达到这种结构的方法主要有两种:其一是以超高拉伸的物理手段使材料组织中形成伸直链,其对象为一般的柔性链高分子;另一种是通过控制化学结构,使聚合物经特殊方法成型后即含有取向良好的伸直链,其对象包括刚性棒状高分子和高分子单晶。一些文献已详细地介绍了近年来这方面的研究成果^[8,16,39~49],因而这里仅对一些研制方法作简单介绍。

1. 柔性高分子的加工方法

将折叠链转化为伸直链的研究主要集中在欧美、日本等国,且主要集中于对聚烯烃的研究。Porter^[2,50,51]、Ward^[4,52,53]、Pennings^[3,54]、Keller^[55,56]、Smith^[57,58]、金元^[59,60]、宫坂^[61,62]、松生^[63,64]等人采取了固相挤出、纤维状结晶生长、凝胶纺丝、单晶垫(single crystal mat)拉伸和原始聚合物(virgin polymer)等方法。

固体挤出是以极高压力将弹头形试样从圆锥形模口强行挤出而获得高倍拉伸的方法^[70,52]。近年发展的复合挤出(coextrusion)则是将试样(如PE)纵向劈开,夹入难于高倍拉伸的PET、PA、聚苯乙烯(PS)等,再将“复合弹头”挤出,借助剪切力获得高倍拉伸的PET、PS等材料的方法^[65]。此法

是不连续的,产物主要用于拉伸条件与结构、物理性能间关联的理论分析。对PE的研究表明:产物模量随拉伸比增加呈直线上升;降低挤出温度可增加模量,但最大拉伸倍数下降;较好的结果是在132℃、拉伸比为40时,模量可达70GPa^[50]。

纤维状结晶生长法的概略是:首先使浸在超高分子量PE的对二甲苯稀溶液中回转的滚筒表面形成PE的凝胶膜,然后将培养的晶种与膜接触,使晶种表面的分子末端与凝胶膜中的分子间产生缠结(entanglement)。一端被缠结的PE分子链团克服剪切力而先被拉直,继而被拉出凝胶层。这样的众多分子边被牵引集束,边取向结晶化,最终逆流体流动方向缓慢生成由伸直链组成的纤维状结晶物^[66]。所得纤维不经拉伸即具有100GPa的模量和接近3GPa的强度。SAXS、DSC的测定结果表明,纤维含有相当高比率的伸直链。

凝胶纺丝是将超高分子量PE的十氢化萘稀溶液冷却后形成的凝胶进行超高拉伸的方法^[57,58]。一般认为凝胶是很多单晶由于非晶链的缠结而形成的集合体(图5)^[67]。拉伸时,因缠结点的存在,各单晶将受到不同的张力。受力大的单晶首先变形,而后力通过其它缠结点的传递,使另一些单晶逐一被拉伸变形。这里缠结点的数目极重要,它由浓度直接控制。浓度大,缠结点多,大量单晶同时受力,使拉伸发生困难。而低浓度下,各单晶被适当的缠结点维系,逐一被拉伸防止了“变形硬化”,因而可获得高倍拉伸^[63]。目前300倍拉伸的PE已被制得,其 E_b 已与 E_c 非常接近,达到约200GPa。单晶垫拉伸的原理类似凝胶法。但此时PE的浓度更低,故冷却后得折叠链单晶片,将其收集、热压后形成“单晶垫”。通过200~300倍拉伸,可得到强度和模量分别为4和210GPa的产物^[60]。

与上述将PE配制稀溶液以减少分子

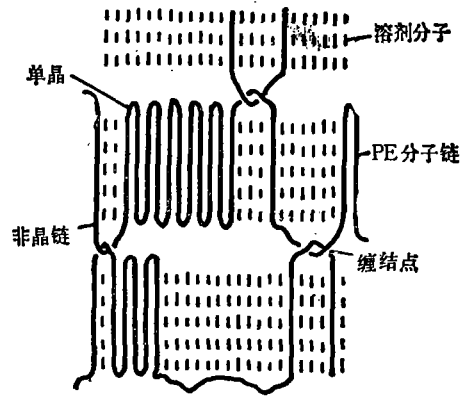


图5 凝胶状纤维的结构模式图

间缠结的方法相对,原始聚合法是在聚合时即得到缠结数受到控制的固体薄膜,将其直接拉伸的一种独特方法^[68,69]。低温下,在三异丁基铝等的庚烷溶液中,使乙烯在涂有VCl₃结晶的玻璃板上经数小时聚合,所得薄膜经55倍拉伸后的模量和强度分别达到125和3.2GPa。

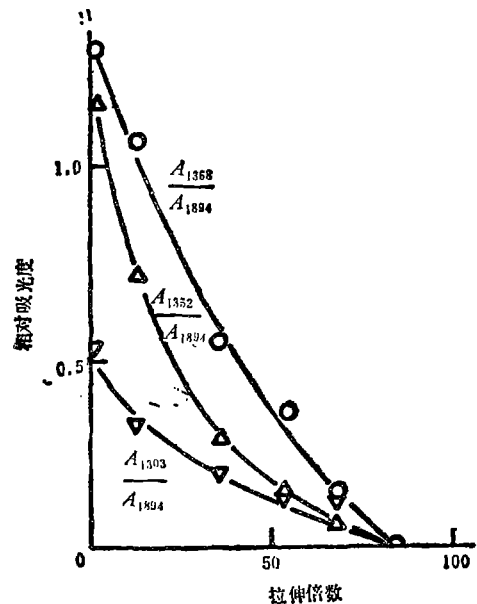


图6 聚乙烯分子的旁式构象与反式构象的红外吸收峰强度比随拉伸倍数的变化

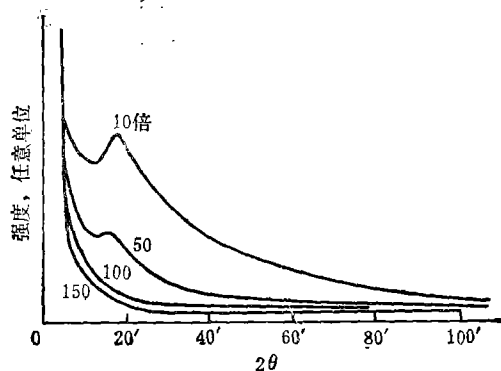


图 7 聚乙烯的小角X-射线衍射图形
随拉伸倍数的变化

以上方法中,目前适用于生产规模的仅有凝胶纺丝拉伸法,其它则处于学术研究阶段。例如,单晶垫拉伸的分析对经典的折叠链片晶在拉伸下的结构变化的研究有很大的意义。图6和图7是对单晶垫经拉伸后进行红外和SAXS测定的结果^[62]。PE的红外光谱中处于1303、1352和1368 cm^{-1} 的吸收峰主要起因于链在片晶表面折叠时的旁式构象。随拉伸比增加,这些峰与伸直链,即反式构象的处于1894 cm^{-1} 的特征峰的强度比逐渐减小。同时SAXS图形上长周期增加,峰强度变弱,直至消失。这些结果清楚地表明了折叠链被拉伸后向伸直链结晶的转化过程。

PVA、PA、PET等柔性高分子的超高拉伸还未取得大的突破。近年受PE的启发,这类材料的凝胶拉伸也在研究。例如将PVA溶于丙三醇中,将冷却的凝胶拉伸40倍,可得到70和1.5GPa的模量和强度^[70]。而用类似方法所得到的PET纤维的模量和强度分别可达30和1.4GPa^[71]。

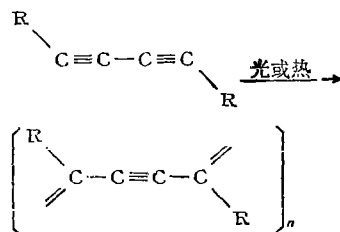
此外还涌现出一些针对聚合物特点的拉伸方法。如对POM采用了介电加热(dielectric heating)法和加压拉伸(pressurized drawing)法^[72,73]。POM的介电损耗主要包含晶区分子运动的 α 吸收及非晶区的 γ 吸收。 γ 吸收在140℃附近出现在微波频率

范围内。在此温度下,用2.45GHz的电磁波选择性地对非晶相加热,并施行30倍以上拉伸,大大改善了非晶相的结构,因而获得了60GPa的模量。但此法用于PET却未能获得理想结果^[74]。加压拉伸则是利用径向压力有助于分子沿轴向塑性变形的原理,将POM在加压流体中热拉伸的方法。由于采用了100~400 kg/cm^2 的径向高压,使高倍拉伸产物中常见的纵向劈裂现象也有所改善。因而在棕丝类产品上也获得了2GPa以上的高强度^[73]。

另一采用较多的高倍拉伸方法是区域拉伸热处理法^[75,76]。它是将受到一定张力的纤维通过长度仅数毫米的加热器,使拉伸在极小范围内进行的一种方法。由于加热被局部化,可防止较大范围内的分子链滑移,加热区内纤维受到比整体加热时更大的张力,因而易于塑性变形。用此法所得PE的模量可达80GPa^[77]。但对PA、PET、聚醚醚酮(PEEK)等,模量还仅在20GPa左右^[16]。

2. 大尺寸高分子单晶及刚性链高分子

聚联乙炔POA是目前唯一的长度可达数厘米的高分子针状单晶^[78]。其试样的 E_c 与结晶理论值基本一致(表1),可认为是达到极限模量的一个例子。它是由带不同侧基R的联乙炔经固相聚合得到的一系列高聚物^[67]。之所以形成大的



单晶是由于聚合过程具有局部化学反应(topochemical)的特点。如图8所示,聚合物晶格与低分子的晶格极相似。聚合时,由范德华力凝集起来,在晶格中排列规整的低分子一齐绕重心回转,低分子完美的晶格

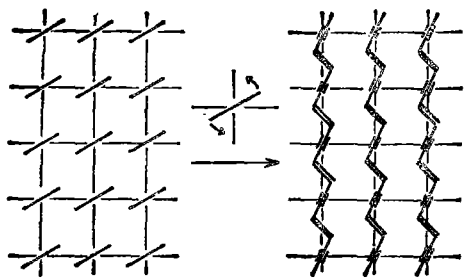
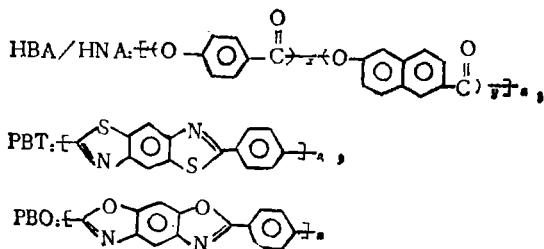


图 8 联乙炔分子单晶转化成聚合物单晶的示意图

结构就是纤维的 E_b 与理论值十分吻合的原因。Young等人曾测定了带有N-亚甲基吡唑侧基的PDA的物性^[79]。其特点之一是在应力下不发生任何蠕变现象,并具有很好的热稳定性。不过尽管PDA的主链是单、双、三键组成的共轭链,但由于链截面积过大(表1),其模量仅为40~70GPa^[22,32]。近来,带有较小侧基的PDA仍在不断被合成出来,其模量估计有较大提高。

高模高强刚性链高分子一般指芳香聚酰胺、芳香聚酯及含氮、硫、氧的杂环分子。如PPTA、PBA、HBA/HNA共聚物(*p*hydroxybenzoic acid/2,6-didihydroxynaphthalene copolymer,商品名Vectran)、PBT及聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)等。其中



关于PPTA和PBA,已有许多专著或综述,这里不再重复。由于溶致性液晶存在着

纺丝浓度受限制,生产环境恶劣及溶剂回收等问题,人们进一步开发了一系列热致性液晶高分子。其总目标是在仍能形成液晶态的前提下,减小分子的刚性,降低熔点以利于成型。一般办法是在主链中引入柔性链段、体积较大的萘环等在某种程度上破坏主链刚直性的基团^[67]。HBA/HNA共聚物即是这样的例子。当HBA:HNA=70:30时,其熔点约为270℃,在剪切力下,粘度很低,用普通纺丝机即可以较高纺速进行生产。经高温下的固相聚合可得模量为69GPa,强度为2.5GPa,断裂伸长为3.7%的纤维^[80]。

PBT和PBO系列是考虑PPTA、PBA等分子中的酰胺键给分子变形带来了较为柔软的键角变化成分,未能充分发挥苯环的刚直性,而作为其改进型推出的“第二代超级纤维”^[81~84]。它是由苯环与噻唑环在对位上以共轭键连接的真正刚直的分子链。目前这类材料还处于研制阶段。纺丝时以多聚磷酸为溶剂,浓度15%,纺速约200米/分,经张力下热处理可得到 E_b 达300GPa的产品。如图9所示, E_b 在高达500℃的广泛温度范围内没

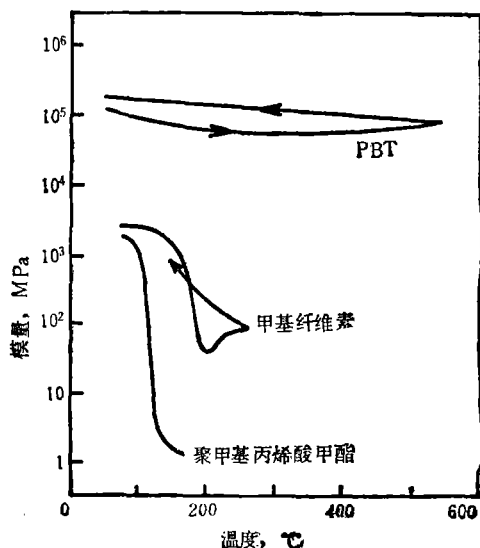
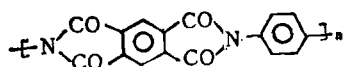


图 9 三种聚合物材料在宽广温度范围内的模量变化

有显著变化^[85],因而被认为在复合材料领域中很有潜力。PBT结晶模量的理论值为371GPa,考虑到噻唑环为非对称环,其长轴仍与分子链成一定角度,人们推测对称性更高的聚对苯撑苯均四甲酰亚胺



的模量将超过PBT,达到505GPa^[31]。目前国外对这种材料也有研制,但具体情况还不清楚。

今后的课题

如上所述,具有优异力学性能的有机高分子材料已取得了很大进展。在某些领域,它已开始替代无机或金属材料。但是,这个领域中面临的课题还相当多。例如,尽管用特殊方法已得到接近理想极限的高模量纤维,但接近理论强度的材料则很少见。所以,国外高分子界曾把研制强度达10GPa的材料作为需迫切解决的课题之一^[86]。另外,如何在高模量的同时保持适当的断裂伸长,以提高断裂功的研究;以及产量最大的PET、PA、PVA等如何得到更高的力学性能等,都是有待解决的问题。此外,尽管具有优良力学性能的材料被不断研制出来,但能否达到实用阶段,则要经过物性值与经济性的平衡来决定。因此,对大多数加工方法的改变,进一步提高产品的力学性能,使之最终成为实用的高性能材料,还有待于今后大量的研究工作。

致谢 此稿曾经武荣瑞、董纪震两位教授审阅指正,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Black, W. B., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1973, 7, 3.
- [2] Southem, S. H. and Porter, R. S., *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1970, B4, 541.
- [3] Zwijnenburg, A. and Pennings, A. I., *Colloid & Polym. Sci.*, 1976, 254, 868.

- [4] Copaccio, G. and Ward, I. M., *Polymer*, 1974, 15, 233.
- [5] Allen, S. R., Farris, R. J. and Thomas, E. L., *J. Mater. Sci.*, 1985, 20, 2727.
- [6] Matsuo, M. and Sawatari, C., *Macromolecules*, 1986, 19, 2028.
- [7] 田所宏行, 田代孝二, 化学, 1982, 37, 533.
- [8] 伊藤泰辅, 纤维学会志, 1982, 38(1), P-54.
- [9] 桜田一郎, 温品恭彦, 伊藤泰辅, 高分子化学, 1982, 19, 285.
- [10] Sakurada, I., Ito, T. and Nakamae, K., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 1984, 42, 77.
- [11] Fanconi, B. and Rabolt, J. F., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 1201.
- [12] Anderson, M. R., Harryman, M. B. M., Steinman, D. K. and White, J. W., *Polymer*, 1982, 23, 569.
- [13] Treloar, L. R. G., *Polymer*, 1960, 1, 95.
- [14] Sugeta, H. and Miyazawa, T., *Polym. J.*, 1970, 1, 226.
- [15] Tashiro, K., Kobayashi, M. and Tadokoro, H., *Macromolecules*, 1978, 11, 908.
- [16] 功刀利夫, 太田利彦, 矢吹和之, “高强度、高弹性率纤维”, 共立出版(株), 东京, 1988.
- [17] 高分子学会高分子实验学編集委員会, “高分子の固体構造 I”, 共立出版(株), 东京, 1984.
- [18] Zhurkov, S. N., Zakrevskiy, V. A., Korsukov, V. E. and Kuksenko, V. S., *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1972, 10, 1509.
- [19] Morse, P. M., *Physical Review*, 1929, 34, 57.
- [20] 伊藤泰辅, 高分子, 1985, 34, 890.
- [21] Vincent, P. I., *Polymer*, 1972, 13, 558.
- [22] Galiotis, C. and Young, R. J., *Polymer*, 1983, 24, 1023.
- [23] Peterlin, A., *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1973, B8(1-2), 83.
- [24] 金元哲夫, 大浜俊生, 大津修, 田中公二, 竹田政民, Porter, R. S., 高分子学会预稿集, 1987, 36, 3003.
- [25] 黄关萍、武荣瑞、李燕立、张大省, 合成纤维, 1987, (5), 14.
- [26] 武荣瑞, 合成纤维, 1988, (4), 7.
- [27] Burkert, U. and Allinger, N. L., “Molecular Mechanics”, A. C. S., Washington, 1982.
- [28] Sakurada, I., Ito, T. and Nakamae, K., *J. Polym. Sci., Part C*, 1966, 15, 75.
- [29] Sakurada, I. and Kaji, K., *J. Polym. Sci., Part C*, 1970, 31, 57.
- [30] Tashiro, K., Kobayashi, M. and Tadokoro, H., *Macromolecules*, 1977, 10, 413.
- [31] 田代孝二, 小林雅通, 纤维学会志, 1987, 43(2), 78.
- [32] Wu, G., Tashiro, K. and Kobayashi, M., *Macromolecules*, 1989, 22, 188.
- [33] Wu, G., Tashiro, K. and Kobayashi, M., *Macromolecules*, 1989, 22, 758.

- [34] Tashiro, K., Kobayashi, M. and Tadokoto, H., *Macromolecules*, 1977, 10, 731.
- [35] Peterlin, A., *J. Mater. Sci.*, 1971, 6, 490.
- [36] Takayanagi, M., Imada, K. and Kajiyama, T., *J. Polym. Sci., Part C*, 1966, 15, 263.
- [37] Clements, J., Jakeways, R. and Ward, I. M., *Polymer*, 1978, 19, 639.
- [38] 官坂启象, 纤维学会志, 1987, 43(4), P-119.
- [39] Bigg, D. M., *Polym. Eng. Sci.*, 1976, 16, 725.
- [40] Ciferri, A. and Ward, I. M., "Ultra-High Modulus Polymers", Appl. Sci. Publ., London, 1979.
- [41] Keller, A. and Barhem, P. J., *Plastics and Rubber Inter.*, 1981, 6, 19.
- [42] 今井淑夫, 纤维学会志, 1984, 40(4-5), P-137.
- [43] 太田利彦, 纤维学会志, 1984, 40(6), P-407.
- [44] 井口正俊, 高分子, 1985, 34, 922.
- [45] Witcoff, H. A., *Chemtech.*, 1987, 3, 156.
- [46] Zachariades, A. E. and Proter, R. S., "High Modulus Polymers", Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
- [47] 陈念, 合成纤维, 1987, (1), 26.
- [48] 陈克权, 合成纤维, 1987, (1), 36.
- [49] 罗益锋, 合成纤维, 1989, (1), 35.
- [50] Mead, W. T., Desper, C. R. and Porter, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1979, 17, 859.
- [51] Zachariades, A. E., Mead, W. T. and Porter, R. S., *Chem. Rev.*, 1980, 80, 351.
- [52] Gibson, A. G., Ward, I. M., Cole, B. N. and Parsons, B., *J. Mater. Sci.*, 1974, 9, 1195.
- [53] Britton, R. N., Jakeways, R. and Ward, I. M., *J. Mater. Sci.*, 1976, 11, 2057.
- [54] Torf, J. C. M. and Pennings, A. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 303.
- [55] Barham, P. J., Hill, M. J. and Keller, A., *Colloid & Polym. Sci.*, 1980, 258, 899.
- [56] Narh, K. A., Barham, P. J. and Keller, A., *Macromolecules*, 1982, 15, 464.
- [57] Smith, P. and Lemstra, P. J., *Polymer*, 1980, 21, 1341.
- [58] Smith, P., Lemstra, P. J., Pijpers, J. P. L. and Kiel, A. M., *Colloid & Polym. Sci.*, 1981, 259, 1070.
- [59] Kanamoto, T., Ohama, T., Tanaka, K., Takeda, M. and Porter, R. S., *Polymer*, 1987, 28, 1517.
- [60] Kanamoto, T., Tsuruta, A., Tanaka, K., Takeda, M. and Porter, R. S., *Macromolecules*, 1988, 21, 470.
- [61] Furubata, K., Yokokawa, T. and Miyasaka, K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1984, 22, 133.
- [62] Furubata, K., Yokokawa, T., Seoul, C. and Miyasaka, K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1986, 24, 59.
- [63] 松生胜, 高分子加工, 1986, 35(5), 210.
- [64] Matsuo, M. and Sawatari, C., *Macromolecules*, 1988, 21, 1653.
- [65] 新井庸介, 高桥直树, 田中公二, 竹田政民, 金元哲夫, 高分子学会预稿集, 1988, 37, 952.
- [66] Ward, I. M., "Developments in Oriented Polymer-1", Appl. Sci. Publ., London, 1982.
- [67] Ward, I. M., "Developments in Oriented Polymer-2", Elsevier Appl. Sci., London, 1987.
- [68] Smith, P., Chanzy, H. D. and Rotzinger, B. P., *Polym. Commun.*, 1985, 26, 258.
- [69] Smith, P., Chanzy, H. D. and Rotzinger, B. P., *J. Mater. Sci.*, 1987, 22, 523.
- [70] 清岡纯人, 田嶋由纪, 金元哲夫, 佐野 洋文, 高分子学会预稿集, 1988, 37, 2378.
- [71] 高桥克己, 伊藤真义, 金元哲夫, 田中公二, 高分子学会预稿集, 1988, 37, 2381.
- [72] Nakagawa, K., Konaka, T. and Yamakawa, S., *Polymer*, 1985, 26, 84.
- [73] 小松民邦, 榎左干夫, 青岛淳, 高分子学会预稿集, 1986, 35, 3712.
- [74] Amano, M. and Nakagawa, K., *Polymer*, 1986, 27, 1559.
- [75] 功刀利夫, 纤维学会志, 1982, 38(6), P-257.
- [76] 功刀利夫, 铃木俊昭, 高分子学会预稿集, 1987, 36, 1115.
- [77] 高桥哲也, 田中丰秋, 和田隆光, 梅本晋, 奥居德昌, 酒井哲也, 高分子学会预稿集, 1988, 37, 2384.
- [78] Wegner, G., *Pure Appl. Chem.*, 1977, 49, 443.
- [79] Galiotis, C., Read, R. T., Yeung, P. H. J. and Young, R. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1984, 22, 1589.
- [80] 植田启三, 纤维学会志, 1987, 43(4), P-135.
- [81] Wolfe, J. F., Loo, B. H. and Arnold, F. E., *Macromolecules*, 1981, 14, 915.
- [82] Choe, E. W. and Kim, S. N., *Macromolecules*, 1981, 14, 920.
- [83] 吴平平, 黄海滨, 曹兴祥, 韩哲文, 高分子学术论文报告会预印集, 1987, 759.
- [84] Krause, S. J., Haddock, T. B., Vezie, D. L., Lenbert, P. G., Hwang, W. F., Price, G. E., Helminiak, T. E., O'Brien, J. F. and Adams W. W., *Polymer*, 1988, 29, 1354.
- [85] Feldman, L., Zihlif, A. M., Farris, R. J. and Thomas, E. L., *J. Mater. Sci.*, 1987, 22, 1199.
- [86] 高分子学会志編集委员会, 高分子, 1984, 33, 19.

(下转第21页)

- 1985, 21(1), 40.
- [64] 郭湘瑶等, 高分子学术论文报告会(预印集), 杭州, 1983, 130.
- [65] Huang Mei-yu, et al., Xian Int. Symposium on Functional and Fine Polym. (Preprints), Xian, China, 1988, 219.
- [56] 王殿勋等, 高分子通讯, 1982, (3), 253.
- [57] 李湘等, 催化学报, 1988, 9(1), 107
- [58] 王玲沼, 江英彦, 高分子通讯, 1983, (1), 78
- [59] 王殿勋等, 高分子通讯, 1984, (4), 318.
- [60] 王云普等, 精细高分子化学学术论文报告会(预印集), 广州, 1986, 183.
- [61] Solvay, C., *British Patent*, 1966, 1119633.
- [62] 袁光谱等, 催化学报, 1988, 9(1), 53.
- [63] Sket, B. et al., *J. Macromol. Sci. (A)*, 1983, 19(5), 643.
- [64] 冉瑞成等, a, 应用化学, 1985, 2(1), 29; b, 高分子通讯, 1985, (5), 376. c, 科学通报, 1986, (10), 748.
- [65] Grubbs, R. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95(7), 2373.
- [66] Bonds, Jr. W. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97(8), 2128.
- [67] Chandrasekaran, E. S. et al., *J. Organomet. Chem.* 1976, 120(1), 49.
- [68] 小出幹夫等, 高分子学会预印集(日), 1978, 27, 1028, 28, 1.
- [69] 倪继金等, 全国高分子学术论文报告会(预印集), 武汉, 1987, 389.
- [70] 江英彦, 高分子通报, 1988, (1), 18.
- [71] Capka, M. et al., *Tetrahedron Letters*, 1971, 4787.

Study on Synthesis of Polymer-Metal Catalysts and Their Properties

Li Yanfeng

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

Summary The complex and bonded types of polymer-metal catalysts are the important researching direction on polymeric catalysts. And they have excellent catalytic efficiency and certainly applying prospect. The studying development on their synthesis and properties is reviewed in this paper.

Key words Polymer-metal catalyst, Polymer-metal complex, Catalytic reaction

(上接第31页)

Molecular Design and Preparation of High Modulus/High Strength Polymers

Wu Gang

(Department of Fibre Material Engineering, Beijing Institute of Clothing Technology)

Summary Relationship between molecular structure and mechanical properties were reviewed for the several high modulus/high strength polymers. A variety of techniques used this area, such as ultra-drawing, solid-state polymerization and liquid crystal spinning were also introduced.

Key words high modulus/high strength polymers, molecular design, flexible molecules, rigid chain polymers, ultra-drawing.