

无规聚苯乙烯物理老化的研究历史和进展

宋 锐 范庆荣

(中国科学院化学研究所高分子物理联合开放实验室,北京,100080)

摘要 系统地总结了有关无规聚苯乙烯的物理老化的工作,分析了几种物理老化动力学理论模型的特点和不足;展望了物理老化研究的未来。

关键词 无规聚苯乙烯(α PS),物理老化,结构,性能

近十多年来,高分子物理老化的研究非常活跃。首先因为许多高分子材料是在玻璃态条件下使用和放置的。当高分子材料处于玻璃态时,事实上,它只是一种热力学平衡态,材料的许多性质(体积、焓、熵以及各种机械或电学性质)随材料在 T_g 以下使用和存放的时间而发生变化。这是一个由亚稳态向平衡态转变的结构弛豫过程,通常又称物理老化(Physical aging)^[1]。物理老化和退火(Annealing)的概念不同,后者和热处理是同名词,最早是人们为了提高金属或陶瓷的延展性(Ductility)、伸长性(Extensibility)和一定柔软度(Softness)而采用的一种加工措施。对于高分子材料,退火可在 T_g 和/或 T_m 上下温度。大量的研究结果表明,高聚物性能的改变与玻璃态聚合物的分子运动和结构变化有关。由于受检测手段的限制,非晶态结构的研究一直是高分子凝聚态结构研究中的一个薄弱环节。物理老化可以直接或间接地给出这方面的信息,因而近来对聚合物的物性影响和物理老化行为特征的研究十分活跃。通过研究玻璃态分子链的转变与松弛,有助于了解玻璃态聚合物的结构与性能之间的关系,特别是对无规聚苯乙烯(α PS)这类通用聚合物材料,更具有较高的理论和实际意义。

最初对物理老化的观察是经测量材料的体积弛豫来实现的^[2]。作为研究物理老化的主要手段,许多作者用 DSC 的方法通过热焓弛豫来观察物理老化现象。如果高分子在低于 T_g 的温度下处理(物理老化)一定时间,DSC 升温曲线在 T_g 附近会出现一热焓吸收峰。Petrie^[3] 认

为这个吸收峰的能量与在这热处理过程中分子弛豫所损失的热焓是等价的。无论是自由体积弛豫还是热焓弛豫效应都只是从物理老化的结果来考虑,均未能从分子水平上对物理老化过程作出明确的解释,这一工作尚须今后的研究。玻璃态高聚物并不十分简单,它强烈依赖于玻璃态的形成条件。有些结果表明,在物理老化过程中玻璃态聚合物中会产生一些有序结构;相反也有结果证明,物理老化不会影响玻璃态聚合物的均相(Homogeneous)结构。

1 有关无规聚苯乙烯物理老化研究工作的回顾

Montserrat^[4]发现随着老化时间的延长,热释电流(TSC)曲线在 T_g 附近的电荷释放值减小。Wool^[5]等人把无规聚苯乙烯样品经 200℃ 以上短时间加热后,在冰水中淬火,并在低于 T_g 温度退火处理后,研究某些红外谱带在升温过程中的频率位移。实验结果表明,淬火样品在 T_g 温度以上,谱带频率位移幅度比经低于 T_g 下退火处理的样品明显增加。后者甚至在 T_g 前后谱带位移幅度极小,说明物理老化过程



范庆荣先生的指导下从事高分子凝聚态基本物理问题的研究工作。

宋 锐 河南省郑州市人,1989 年毕业于郑州大学化学系获理学学士学位;1994 年在校获理学硕士,先后从事高分子乳液聚合和高分子热弹性体的研究;1995 年考入中国科学院化学研究所攻读博士学位,在

是一个向平衡态转变的过程。Chen^[6]和 Marshall^[7]研究了分子量和老化温度对 α PS 的影响,但是两者的研究都存在着老化温度过低和处理时间过短的问题,因而得到的松弛曲线不完整。Agrawal^[8]用 DSC 研究了分子量 (M_w) 分别为 17500、206000 和 1260000 的 α PS 在不同温度下物理老化行为,得出了热焓松弛 (ΔH) 同时是温度和分子量的函数这一结论。Brady 等^[9]研究的结果表明,物理老化使 α PS 的屈服强度和弹性模量提高,同时,试样的密度也升高了 0.1%。Brady 等^[10]还研究了老化处理对冷拉 α PS 薄膜热弛豫行为的影响。热处理温度 $50^\circ\text{C} < T_g$, 时间为 1~6 天,他们发现老化处理后取向样品在 X 光衍射 (WAXD) 上取向的衍射弧完全消失,样品的双折射减少了 57%,但是只有 25% 的尺寸恢复,作者提出导致样品 WAXD 和双折射完全消失和部分减小的“取向单元”与体积回复所代表的“取向”的内涵是不一样的。物理老化引起结构变化和形态的同时^[11~12],必然对材料的粘弹性质产生影响。除了小应变及对应的线性粘弹行为外,非线性粘弹行为也会受到物理老化的影响。作为研究分子运动的常规手段,动态力学分析 (Dynamic mechanical analysis) 和介电分析 (Dielectric analysis) 的研究虽然不少^[13~17],但显然还没有取得使人满意的结果。主要原因有二,一则 DMA 和 DEA 结果的解析需要对材料相当深入的了解;二则上述测试在作温度扫描时,样品的结构变化不仅取决于先前的处理条件,而且还受到升温方式的影响。Tant 等^[17]用扭摆 (Torsion pendulum) 法研究了 α PS 恒温条件下老化情况,老化温度为 92°C ,试样的储能模量随老化时间而增加,对数减量 (Δ) 随老化时间降低,即老化会使 α PS 的刚性变大。

2 与物理老化有关的理论模型

2.1 自由体积理论 (Free volume theory)^[18~19]

该理论最早由 Flory 和 Fox 提出,在它的基础上派生出许多成功的经验方程,从 VTF 方程^[20~22]、Doolittle 方程^[23]乃至 WLF 方程^[24]。

这一理论起源于人们试图描述聚合物在玻璃化转变温度以上时粘度随温度的变化情况,其最大的优点是形式十分简单,尽管关于“自由体积”的定义仍有不少争论。Adam 和 Gibbs^[25]关于物理老化发展了 $\ln \eta = B + C/(T \cdot S_c)$ (B 、 C 为常数; η 为粘度; S_c 为构象熵; T 为温度),这一方程成立与否还有赖于更多的实验依据。

2.2 RSC 理论 (Robertson - Simha - Curro theory)^[35]

这是一个以自由体积重排为出发点,从物理学和统计学出发得到的一个理论,目前这一理论还不能解释许多实验事实。

2.3 KWW 方程^[32]

这一方程是由 Williams 和 Watts 于 1970 年根据 Kohlrausch 在 1866 年的一个构想来完成的。后来 Moynihan 等人在此基础上,归纳并提出了 Moynihan 模型。Kovacs 利用该方程成功地分析了无规聚苯乙烯的物理老化过程中的体积弛豫变化。参数 β 随老化时间而增加 (80°C 时, $\beta = 0.5$)^[33]。

2.4 Moynihan 模型

这一模型是由 Moynihan^[27]、Rehson^[26]、Hodge 及其同事^[28~31]首先提出。为了研究高聚物物理老化的整个过程对其化学结构的影响,借助于定义一些动力学参数,来描述高聚物物理老化过程中结构弛豫的典型特征,尤其是描述等温热焓松弛 (DSC 恒速升温的吸热谱图) 方面,获得了较大的成功。

2.5 KAHR 模型 (Kovacs - Aklonis - Hutchinson - Ramos theory)^[34]

它与上述的 KWW 方程和 Moynihan 模型有着相同的理论基础,即以结构重排为基础,弛豫时间具有温度和结构依赖性。这一模型与上述的模型或理论的最大区别在于,它引入了离散的松弛时间分布,这也是它成功的地方,应用它可以在任何阶段来预计自由体积的分布,对高分子和有机物在玻璃化转变温度 T_g 以下 20°C 老化结果的解释很有说服力。与其他研究者的出发点不同,KAHR 模型不追求它能与各种热

处理条件下的 DSC 吸热峰相符,而是力图解释老化时间和升温速率对 DSC 谱中吸热峰值温度的影响,所以它又被称为“峰值移动法”(Peak - shift method)。

2.6 耦和模型(Coupling model)^[36~37]

这一模型最早由 Ngai 提出,其特点是以动力学弛豫过程中各阶段的互联性(cooperativity)为处理对象,并引入了一个表示强度的参数 n ($0 \leq n \leq 1$)。事实上 $(1 - n)$ 就等于 β (β 为 KWW 方程中的指数因子)。这一模型成功地应用于恒温老化过程中体积弛豫的描述。假定 n 为温度 T 和结构 δ 的函数,就可以与 Kovacs 的实验数据相当好地吻合^[38],这是其他理论或模型所无法做到的。另外这一理论还较成功地解释了 α PS 的蠕变的发展^[39]。

2.7 凝聚缠结模型(Cohesional entanglement model)

这一模型是本世纪 80 年代初由钱人元提出的^[40]。凝聚缠结是指聚合物非晶态中链内或链间邻近链段之间的局部几个纳米的向列型相互作用,有形成缠结点和物理交联网的趋向。其本质与几何缠结不同,它较后者更为稠密地分布在主链上,缠结点的密度和强度依赖于温度,因而与高分子的热历史有关,它对聚合物在 T_g 以下及邻近温度处的物理性质起着重要作用。这一模型已获得一些对于聚合物本体(荧光^[1,41]、红外^[42]、DSC^[43]和力学性能^[44])以及单(寡)链实验^[45]的支持,更直接的证据还有待于今后的研究。

3 有关无规聚苯乙烯物理老化研究的新方法及主要结果

研究物理老化的手段,尤其是常规的诸如静态热学、力学和介电的测试,容易在测试过程中引入新的老化效应,因而常会对探测带来干扰,以下仅列举几种较新的研究方法。

3.1 正电子湮灭寿命谱(Positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS)

PALS 技术具有无损探测、设备较简单、原位探测、干扰小及对原子尺度的自由体积(0.1

$\sim 1.5\text{nm}$)测试敏感等特点。其原理简述如下:正电子可束缚一个电子而形成一种短寿命的原子-正电子素(Positronium, Ps),Ps 有 o -Ps 和 p -Ps 之分。一般情况下,高分子非晶材料的正电子寿命谱按衰减形式分为 $\tau_1(0.125\text{ns})$ 、 $\tau_2(0.4 \sim 0.8\text{ns})$ 、 $\tau_3(1 \sim 10\text{ns})$ 三寿命组分。其中 τ_3 组分的大小和强度(τ_3 、 I_3)与高分子材料中的自由体积空穴的大小和浓度有关。早在 1967 年就有了在分子科学中的应用,但是直到 1990 年以后, PALS 技术才受到高聚物物理老化研究者们愈加广泛的应用^[46~53],其原因在于这一技术可直接测量自由体积及其分布。但是这一技术也面临着一些不利因素,一张谱图至少需要累计扫描 0.5h,对于 10M 的参考计数则需要一天^[54]。因此,从目前看, PALS 对物理老化的应用不仅有限,而且数据的解释需要十分小心。

3.2 光致变色探针和标识技术(Photochromic probes and labels)^[55~58]

“探针”分子自由分散在聚合物基体中,标识分子通过化学键结合在分子链上。这一技术是利用光化学激发生(发)色团的顺反异构化原理。一定范围的光波吸收可激发生(发)色团的从顺式到反式的可逆变化。这两种结构对映有不同的吸收谱,其变化可通过紫外-可见光谱观察。采用不同尺寸的光致变色探针, Torkelson^[58]计算了一些玻璃态聚合物的自由体积分布。对无规聚苯乙烯计算得到的结果, 90% 以上的自由体积存在于尺寸为 $> 12 \sim 13\text{nm}$ 的区域内,通常情况下,具有较大自由条件的区域随物理老化发展迅速减少。Yu 等^[59]使用自由探针(F)、链端标识(E)、链边标识(S)和链中标识(C)来研究 α PS 的老化过程,结果发现,老化过程中受影响的主要是 E 和 S,而对 F 和 C 的影响不明显。

3.3 小角 X 光散射(Small angle X-ray scattering)

X 光散射的本质在于散射体和周围介质间的电子密度的差异,这种差异就是在倒易空间

原点附近产生电子散射的根源。SAXS($2\theta \leq 2^\circ \sim 5^\circ$)研究的是 5 ~ 100nm 尺寸的结构。根据 SAXS 的数据,大部分研究得出了单一高聚物的非晶态不存在超细结构(Superstructure),认为散射是由于热运动导致的密度起伏所引起的。Wendonff、Fisher^[60]以及 Ruland^[61~63]早期实验得到的结果否定了更早些时候由 Yeh 和 Geil^[64]在电子显微镜工作基础上提出的非晶态高聚物存在局部有序的“结状”结构。Song 和 Roe^[65]对于经历物理老化(包括不同温度和压力)的 α PS 进行了仔细地研究,取得了令人意外的结果。首先他们发现聚合物熔体和玻璃态都不存在长程有序,这一点与以前的结论一致,但在短程序上(0.5nm 或更小)熔体和玻璃态高聚物有所不同。对玻璃态 α PS 的研究结果表明,在 0.25 ~ 0.40nm 的尺度上,物理老化会提高玻璃态的有序性,而提高压力会降低体系的有序性。

3.4 荧光光谱(Fluorescence spectroscopy)

第一次使用荧光性分子作为分子运动的探针是 Loutfy^[66]研究自由基聚合时采用的。用荧光光谱技术来研究聚合物的物理老化的实例相当有限,但结果确是令人鼓舞的。Torkelson^[67]的研究结果表明,与体积松弛和热焓松弛和时间的关系一样,强度(I)与老化时间的对数($\ln t$)大致成线性关系,而且斜率在老化温度低于 T_g 时达到一极大值。

3.5 电子自旋共振谱(Electron spin resonance spectroscopy)

稳定的自由基分散在聚合物基体中,并通过共价键连接在大分子上,自由基的“转动”(Tumbling)产生 ESR 的吸收谱,并用转动相关时间 τ_r 来表征。 T_{50G} (ESR 中的转变温度)的改变对老化时间的依赖性并非很强,而且 ESR 谱的许多细节无法解析。Tsay 和 Gupta^[68]用 ESR 关于自由体积空穴的计算与 PALS 的结果具有可比性。总之,利用 ESR 来研究高分子材料物理老化还有待于 ESR 定量水平的提高。

3.6 调幅式示差扫描量热计(Modulated differential scan calorimeter, MDSC)

ferential scan calorimeter, MDSC)

迄今为止,研究高分子物理老化的主要手段仍然是示差扫描量热计 DSC,其特点是快速,样品少,实验结果容易解释。普通 DSC 有很大的缺陷,即无法将 T_g 转变及其附近的热焓松弛分开,因而得到的数据属表观性的成分居多。针对这类问题,美国 TA 公司和英国 ICI 涂料公司合作开发了一种新的热分析技术,即调幅式 DSC(MDSC)^[69,70]。MDSC 是在线性加热基础上,另外重叠一正弦波加热方式。当以缓慢线性加热时,可得到高的解析度,而正弦波振荡方式的加热,造成了瞬间的剧烈温度变化,故同时具有较好的敏感度和解析度。再配合傅立叶转换可将总热流分解为可逆成分和不可逆成分。因为聚合物的玻璃化转变为可逆过程,而热焓松弛现象为不可逆过程,故可以将两者分离开来,而得到清晰的 T_g ,并可对热焓松弛定量,因而,MDSC 有希望成为研究高聚物物理老化的有力工具。Hourston 和 Song^[71]最近的研究结果表明, α PS 存在一个特征的老化温度,即此刻的松弛热焓(ΔH)有一极大值。当在低于 65℃ 的温度下处理时,在 54 ~ 64℃ 会出现另外一个松弛峰,峰位随处理温度而变化,从比热容(C_p)的热谱图中可以看到这一松弛峰像 T_g 转变的一个肩峰,作者将其归纳为与苯环的松弛有关。所有这些都是常规 DSC 所未观察到的。

4 关于 α PS 物理老化研究的展望

· α PS 共混体系物理老化的研究,包括物理老化对体系相容性及相容性的稳定性的研究。

· 单链和寡链体系物理老化行为的研究。

· 材料的加工过程对 α PS 物理老化行为的影响。

· 物理老化理论的研究。

本课题得到国家基础研究项目“高分子凝聚态的基本物理问题”的资助。

5 参考文献

- 1 胡永其,金熹高,陈柳生,钱人元. 中国科学(B 辑),1996, 1:229

- 2 Kovacs A J. Fortschr Hochpolym Forsch, 1964, 3:394
- 3 Petrie L C E. J Polym Sci, Part A - 2, 1972, 10: 1255
- 4 Montserrat S, Colomer P, Belana J. J Mater Chem, 1992, 2:217
- 5 Joss B L, Bretzlaff R S, Wool R P. Polym Eng Sci, 1984, 24: 1130
- 6 Chen H S, Wang T T. J Appl Phys, 1981, 52:5898
- 7 Marshall A S, Petrie S E B. J Appl Phys, 1975, 46:4223
- 8 Agrawal A. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1989, 27:1449
- 9 Brady T E, Yeh G S Y. J Macromol Sci Phys, 1973, B7(2):243
- 10 Brady T E, Yeh G S Y. J Appl Phys, 1971, 42:4622
- 11 Gdden J H, Hamanant B L. J Appl Polym Sci, 1967, 11:1571
- 12 Legrand D G. J Appl Polym Sci, 1969, 13:2129
- 13 Wyzgowski M G. J Appl Polymer Sci, 1980, 25:1443
- 14 Luengo G, Cavaile J Y, Vassoille R. J Chem Phys, 1994, 100: 3258
- 15 Petrie S E B. Polymeric Materials: Relationships Between Structure and Mechanical Behaviour. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1990. 55 ~ 118
- 16 Petrie S E B. in: Physical Structure of the Amourphous State. Allen G, Petrie S E B, Eds. New York: Marcel - Dekker, 1977. 225 ~ 247
- 17 Tant M R, Wilkes G L. Polymer Eng Sci, 1981, 21:874
- 18 Cohen M H, Turnbull D. J Chem Phys, 1959, 31:1164
- 19 Turnbull D J, Cohen M H. J Chem Phys, 1961, 34:120
- 20 Vogel H. Physik Z, 1921, 22:645
- 21 Fulcher J S. J Am Ceram Soc, 1925, 8, 339:789
- 22 Tammann G, Hesse W. Z Anorg Allgem Chem, 1926, 156:245
- 23 Doolittle A K. J Appl Phys, 1951, 22:1471
- 24 Williams M L, Landel R F, Ferry J D. J Am Chem Soc, 1955, 77: 3701
- 25 Adam G. Gibbs J H. J Chem Phys, 1958, 28:373
- 26 Rekhson S M, Bulaeva A V, Mazurin O V. Izv Akad Nauk SSR, Neorg Mater, 1971, 7:714
- 27 Deholt M A, Moynihan C T. J Am Ceram Soc, 1976, 59:16
- 28 Hodge I M, Berens A R. Macromolecules, 1982, 15:762
- 29 Berens A R, Hodge I M. Macromolecules, 1982, 15:756
- 30 Hodge I M, Berens A R. Macromolecules, 1985, 18:1980
- 31 Hodge I M, Huvard G S. Macromolecules, 1983, 16:371
- 32 Williams G, Watts D C. Trans Faraday Soc, 1970, 66:80
- 33 Kovacs A J, in 98th International Colloquium on Rheology. 29 June ~ 4 July 1960, Paris: Editions du CNRS, 1960. 1 ~ 20
- 34 Kovacs A J, Aklonis J J, Hutchinson J M, Ramos A R. J Polym Sci Phys Edn, 1984, 22:1655
- 35 Robertson R E, Simha R, Curro J J. Macromolecules, 1984, 17: 911
- 36 Nagi K L. Comments on Solid State Physics, 1979, 9:141
- 37 Nagi K L. Comments on Solid State Physics, 1979, 9:127
- 38 Kovacs A J. Fortschr Hochpolym Forsch, 1963. 3:394
- 39 Plazek D J, Naji K I, Rendell R W. Polym Eng Sci, 1984, 24: 1111
- 40 钱人元. 全国高等学校高分子化学和物理学术讨论会论文集. 广州:1983
- 41 Qian R. New Trends in Physics and Physical Chemistry of Polymers. New York: Plenum Publishing Corporation, 1989. 239 ~ 253
- 42 Qian R, Shen D, Sun F. Macromol Chem Phys, 1996, 197:1485
- 43 宋锐, 陈晶, 高金贵等. 高分子学报, 待发表
- 44 王永, 李凤奎等. 高分子学报, 1996, 4:475
- 45 Qian R, Wu L, Shen D. Macromolecules, 1993, 26:2950
- 46 Jean Y C, Deng Q. J Polymer Sci Polym Phys Edn, 1992, 30:221
- 47 Deng Q, Sundar C S, Jean Y C. J Phys Chem, 1992, 96:492
- 48 Kluin J E, Yu Z, et al. Macromolecules, 1992, 25:5089
- 49 Liu L B, Gidley B, Yee A F. J Polym Sci Polym Phys Edn, 1992, 30:231
- 50 Hill A J, Jones P L, et al. J Polym Sci Polym Phys Edn, 1988, 26: 1541
- 51 Hill A J, Katz I M, et al. Polymer Eng Sci, 1990, 30:762
- 52 Hill A J, Heater K J, et al. J Polym Sci Polym Phys Edn, 1990, 28:387
- 53 Kluin J E, Yu Z, et al. Macromolecules, 1993, 26:1853
- 54 O' Connor P J, Kochner C W, et al. Polymer Preprints, 1992, 33: 308
- 55 Victo J G, Torkelson J M. Macromolecules, 1987, 20:2241
- 56 Victo J G, Torkelson J M. Macromolecules, 1988, 21:3490
- 57 Royal J S, Victo J G, Torkelson J M. Macromolecules, 1992, 25: 729
- 58 Royal L S, Torkelson J M. Macromolecules, 1992, 25:4792
- 59 Yu W C, Sung C S P, et al. Macromolecules, 1987, 20:2241
- 60 Wendorff J, Fisher E W, Kolloid Z Z. Polymer, 1973, 251:876
- 61 Rathje J, Ruland W. Colloid Polym Sci, 1976, 254:358
- 62 Wiegand W, Ruland W. Progr Polym Sci, 1979, 66:355
- 63 Uhlmann D R, Renniger A L, et al. J Macromol Sci Phys, 1976, B12:153
- 64 Yeh G S Y, Geil P H. J Macromol Sci Phys, 1967, B1:235
- 65 Song H H, Roe R J. Macromolecules, 1987, 20:2723
- 66 Loutfy R D. Macromolecules, 1981, 14:270
- 67 Royal J S, Torkelson J M. Macromolecules, 1993, 26:5331
- 68 Tsay F D, Gupta A. J Polymer Sci Phys Edn, 1987, 25:855
- 69 Gill P S, Sandbrunn S R, et al. J Therm Anal, 1993, 40:931
- 70 Reading M. Trends Polym Sci, 1993, 1:24
- 71 Hourston D J, Song M, et al. Polymer, 1996, 37:243.

The Physical Aging of Atactic Polystyrene

Song Rui, Fan Qingrong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Summary This paper has reviewed the study of physical aging of atactic polystyrene(*a*PS), list some characteristics of model and theory about physical aging, reported the relating results by means of some updated techniques and overviewed the trend of research about *a*PS's physical aging.

Key words Atactic Polystyrene(*a*PS), Physical Aging, Structure, Behaviour

(上接第 211 页)

- | | |
|--|---|
| <p>25 Hikmet R A M, Lub J. Prog Polym Sic, 1996, 21, 1165; Hikmet R A M, Michilelsen M. Adv Mater, 1995, 7(3):300; Hikmet R A M, Boots H M J, Michielsen M. J Appl Phys, 1996, 79(10):8098</p> <p>26 Yang D K, Chien L C, Doane J W. Appl Phys Lett, 1992, 60: 3102; Fung Y K, Yang D K, Ying S, Chien L C, Zumer S, Doane J W. Liquid Crystals, 1995, 19(6):797</p> <p>27 Tang Yongxin, Liu Dongsheng, Xie Ping, Zhang Rongben. Macromol Rapid Commun, 1996, 17:759</p> <p>28 Tang Yongxin, Xie Ping, Liu Dongsheng, Zhang Rongben, Zhang Zhiyong, Yao Naiyan. Macromol Chem Phys, 1997, accepted</p> | <p>29 Ichimura K, Suzuki Y, Seki T. Langmuir, 1988, 4: 1214; Ichimura K, Hayashi Y, Ishizuki N. Chem Lett, 1992:1063; Aoki K, Seki T, Suzuki Y, Tamaki T, Hosoki A. Ichimura K. Langmuir, 1992, 8: 1007; Ichimura K, Hayashi Y, Akiyana H. Langmuir, 1993, 9: 3298; Ichimura K. Mol Cryst Liq Cryst, 1994, 246:331</p> <p>30 Leslie T M. US, 4 801 659; 4 807 968. 1989</p> <p>31 Cao Xinyu, Wang Letian, Li Bo, Zhang Rongben. Polym Adv Tech, 1997, accepted</p> <p>32 王乐天. [学位论文]. 北京:中国科学院化学研究所</p> |
|--|---|

"Stepwise Coupling Polymerization Reactions" and Its Application in Preparation of Ordered Network Polymers and Its Composites

Xie Ping, Zhang Rongben

(*PCLCC * , Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences Beijing, 100080 * Polymer Chemistry Laboratory, The Chinese Academy of Sciences and China Petro - Chemical Corporation*)

Summary Several levels of microstructure -- controllable ordered network polymers can be prepared by a new synthesis method called "stepwise coupling polymerization". These orderer network polymers include: soluble one - dimensional ladderlike or tubular polymers, and insoluble two - or three - dimensional sieve - plate - like network polymers. Novel reactive ladderlike polysilsesquioxanes including H - T, Vi - T or Allyl - T, EtO - T and its copolymers are important precursors of functional ladderlike polymers such as fishbonelike(FB) LCPs, rowboatlike NLO and LCPs, disclike metal - coordinated FBLCPs and tubular polysiloxanes. The interesting exploration on the applications of functional ladderlike polysiloxanes includes polymer - network liquid crystal(PNLC) film used for stablized liquid crystal display, active command layer used for photoregulation of liquid crystal alignment, the LC orietation film with controllable pretilt angle, new SHG nonlinear optical film with good low decay and conductive film based on self - assembling from discodic metal - coordinated units connected with ladderlike backbone...The important progress in preparation of tubular polysiloxane and its supermolecular assemblies predicted a colorful future in application as nanoscale sensors or reactors with special molecular recognition and selections.

Key words "Stepwise coupling polymerization reactions", Ordered network polymers, Ladderlike polysilsesquioxane, Tubular polysiloxane