

“逐步偶联聚合反应” 在研制有序交联高分子及复合物中的应用*

谢 萍 张榕本

(中国科学院、中国石化总公司高分子化学联合实验室,
中国科学院化学研究所,北京,100080)

摘要 用“逐步偶联聚合反应”这一新的合成方法可制备不同等级的微观结构可控的有序交联网状高分子,包括可溶性的一维梯形或管状高分子、不溶性的二维或三维筛板状高分子。新型的反应性梯形聚硅氧烷包括氢梯、乙烯基或丙烯基梯,乙氧基梯及其共聚物是功能性梯形高分子的前体,由此衍生出“鱼骨形”和“划艇形”液晶和非线性高分子、盘状金属络合物液晶高分子以及管状聚硅氧烷。对功能化梯形聚硅氧烷进行了有趣的应用探索,包括用于稳定液晶显示的聚合物网络液晶、用于液晶宏观排列光调制的活性指令层、可控预倾角的液晶取向层、低衰减非线性光学膜以及从盘状金属络合基元的自组装制备低维导体等。管状高分子及其复合物的研究进展为研制具有分子识别和选择能力的纳米尺寸传感器和反应器展示了有希望的前景。

关键词 “逐步偶联聚合反应”,有序交联网状高分子,梯形聚硅氧烷,管状聚硅氧烷

1 “逐步偶联聚合反应”的提出和不同层次有序交联结构高分子

本文提出的微观结构可调的不同层次有序交联结构高分子是指一类由含两个以上官能团的单体聚合得到的特殊结构高分子,既区别于一般非交联线性高分子,又区别于无规交联树脂。其微观结构可调的含义指交联单元构成的孔穴形状、尺寸大小及化学亲和性可以调节。其不同层次有序交联结构含义指它可分为两种类型:(1)可溶性的一维有序交联高分子,包括梯形结构和管状结构高分子;(2)不溶性的二维或三维微观结构可控的筛板型高分子等。

1960年 Brown^[1]首次报道了从三官能单体(苯基三氯硅烷)经水解后碱催化“平衡化反应”得到一种能溶于有机溶剂的成膜性高分子,并用红外光谱及X光衍射等证明它为顺式间同梯形双链结构的一维有序交联线性高分子(图1)。

梯形聚苯基倍半硅氧烷(简称 Ph-T)的诞生突破了聚合物合成化学的传统观念。按照经

典的聚合物分类法聚合物分成两组,一组为线性聚合物,它是可溶可熔和热塑性的;另一组为无规交联网络型高分子,也称之为凝胶。一般从含多个官能团的单体得到的是无规交联的凝

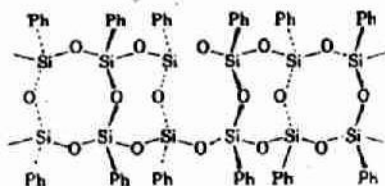


图1 梯形聚苯基倍半硅氧烷的结构模式



谢 萍 1966年中国科学技术大学近代化学系高分子物理专业毕业,1986年晋升副研究员,1996年晋升研究员,1988~1989年在英国 Strathclyde 大学 N. B. Graham 教授实验室参加药物缓释用高分子膜研究。主要研究领域为液晶高分子合成、物理及功能化研究。近期研究以梯形聚硅氧烷为基质的聚合物网络液晶的电光响应、非线性光学膜、光控液晶指令膜、预倾角可调取向膜、通过侧挂盘状基元自组装制备低维导体等。

* 本项目受国家自然科学基金资助。

胶状树脂,所以当第三种类型的聚合物出现时有很长时间不能为人们所接受,它们并非是无规而是有序交联的梯形高分子。天然生物高分子[如脱氧核糖核酸(DNA)和其他蛋白质]都是有序网状聚合物,其中的多肽链由分子内氢键等交叉缔合成很特殊的双螺旋形式。受此启示,Brown 等认为三官能的结构单元在一定的平衡条件下连接成一维有序交联的主链为梯形双链结构的线性高分子,这也是一种自发的立体选择过程,这种过程在生命有机体中起重要的支配作用,这种观念是对经典的聚合物理论的重要发展。这种新型的梯形高分子引起了人们的普遍兴趣,我国化学家施良和^[2-6]和于同隐^[7,8]等人对 Brown 的合成方法作了适当改进,并用²⁹Si-NMR、GPC、SEM、FT-IR 和激发态荧光光谱等对不同条件下制备的 Ph-T 和它的预聚物进行了详尽的结构表征,证明了这种特殊梯形结构的高分子既非像一般单链柔性高分子那样采取无规线团的构象,也不像刚性棒状分子,它是半刚性的,可用螺旋圆筒式构象模型来描述,但是 Brown 的直接水解和碱催化高温开环缩合的合成方法只适用于制备像聚苯基倍半硅氧烷这类含稳定侧基的梯形高分子。80 年代末到 90 年代初张榕本等首次提出称之为“逐步偶联聚合反应”的方法用于制备结构可控的不同层次有序交联网状高分子,取得了预期的结果。这种新的合成方法的基本构想见图 2。

以合成有机硅梯形高分子为例,一般包括

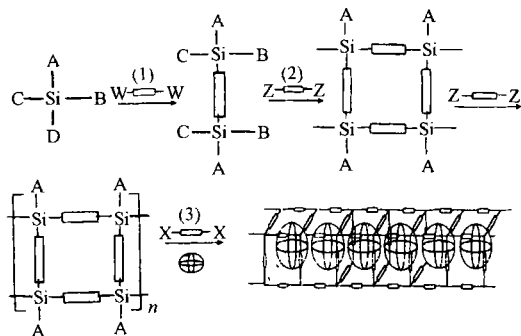


图 2 “逐步偶联聚合反应”基本构想示意图

以下几步偶联反应:利用多官能硅单体(如 RSi-Cl_3)上 Cl 原子活性的差异,首先用 α, ω -二胺进行双分子预偶联(或谓预胺解),形成梯形模板单元,依靠 $\text{NH}\cdots\text{N}$ 型氢键作用,自组装成梯形低聚物中间体,然后在 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 型氢键作用下,逐步水解缩合得到规整梯形结构的聚硅氧烷。该方法不仅可制备有稳定和较稳定侧基的聚苯基或聚甲基倍半硅氧烷^[9,10],更重要的是在适当控制的反应条件下,可得到有活性侧基的反应性梯形高分子,包括聚氢基倍半硅氧烷(H-T)^[11,12]、聚乙烯基或丙烯基倍半硅氧烷(Vi-T , Allyl-T)、聚乙氧基倍半硅氧烷(EtO-T)及其共聚物^[13]等。通过初步探索,使反应性梯形高分子(如 Vi-T)与四甲基二硅氧烷(简称 H-MM)进行硅氢加成反应,进一步偶联得到了具有管状交联结构的高分子。

1992 年日本的筏义人发表一篇评论文章^[14]高度评价了用“逐步偶联”这一新的合成方法在温和可控的条件下制备梯形聚硅氧烷的研究工作。

2 反应性有机硅梯形高分子及其衍生物

几种反应性梯形高分子的合成路线见图 3。

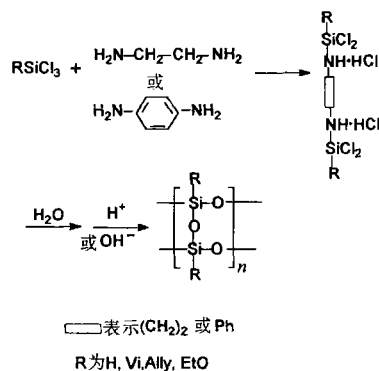


图 3 反应性梯形高分子的基本合成路线

聚氢基倍半硅氧烷(H-T)是最早合成的反应性梯形高分子。它是纯无机梯形高分子,其 Si-H 侧基可进行包括硅氢加成、水解、缩合等多种功能化反应,因此是一个有重要合成和应

用价值的新型反应性高分子。最近的研究进展表明,通过变更实验条件,最终产物溶液中 H-T 的浓度可从早先的 4 ~ 10mg/ml, 提高到 40mg/ml 以上, 不发生凝胶化现象, 产率达到 80% 以上, 为这种有精细化工市场开拓前景的新的反应性高分子的产业化创造了条件。与相应的有机硅单链反应性高分子——聚甲基氢硅烷一样, 作为多种功能高分子的前体, 可通过硅氢加成反应挂接上功能基或含功能基的侧链。近几年来, 从 H-T 出发, 通过硅氢加成反

应将液晶性侧链端接(end-on)到梯形主干上, 合成了称之为“鱼骨型”(fishbone-like)的液晶高分子^[15~17]; 又将两端带给电子基和吸电子基的二苯乙炔发色团腰接(side-on)到梯形主干上, 合成了称之为“划艇型”的液晶和非线性光学高分子^[18~20]; 从鱼骨型液晶高分子出发, 选择能与金属离子有配位性的液晶侧基作为配体, 与适当价态的金属离子通过平面四配位络合反应, 得到挂接盘状络合基元的金属络合型液晶高分子^[15,21](图 4)。

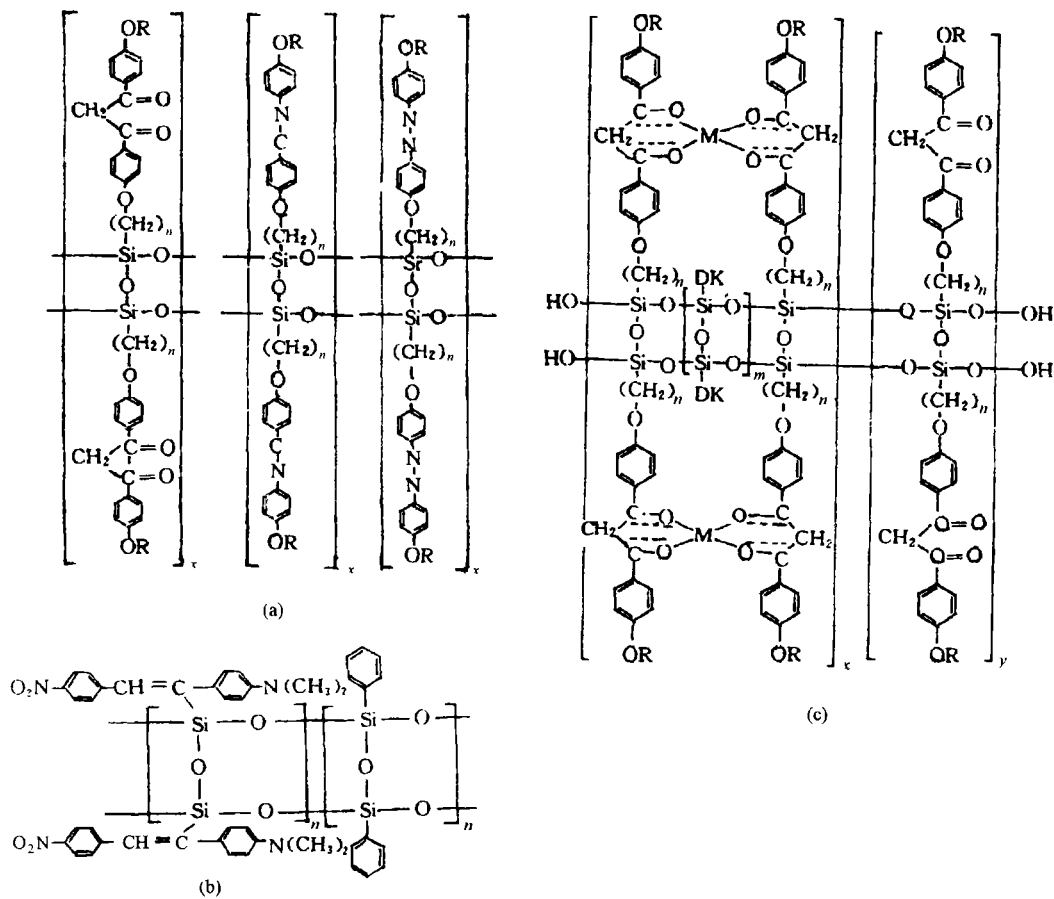


图 4 几种由 H-T 衍生的液晶高分子的结构模式

(a)“鱼骨型”液晶高分子;(b)“划艇型”液晶高分子;(c)盘状金属络合物液晶高分子

将含端烯基的长链烷烃或长链烷基酯与 H-T 进行硅氢加成反应, 制得了带长侧链的梯形高分子, 希望能用于耐高温的自润滑涂层材料。带光活性乙烯基或丙烯基的梯形高分子,

在适当的光敏剂存在下, 用紫外光照交联可得到高热稳定性的(热变形温度 $\geq 300^{\circ}\text{C}$)透明的光致抗蚀膜。

通过对反应体系的 pH 值调节, 合成了能

在乙醇溶液中稳定存在的高分子量的含活性乙氧基的新型反应性梯形高分子。再与磷酸三乙酯进行酯化反应,制备了可望开发为耐燃涂层材料的磷酸酯基取代的梯形高分子^[13]。

3 有机硅梯形高分子功能化及其应用^[22]

反应性梯形高分子及其功能化衍生物的合成,开辟了一个以有机硅梯形高分子家族为基体的功能材料的新领域。特别因为它是一类无机主干的具有特殊梯形双链结构的高分子,具有一般有机高分子和单链无机高分子所无法比拟的耐热、耐光照和化学稳定性、类玻璃光学透明性和成膜性以及高机械强度、易进行结构修饰等特点,在先进材料领域有广泛的应用开拓前景。近几年来,根据以上特点,进行了梯形高分子(LPS)在液晶显示用膜材料和非线性光学膜材料方面的应用探索。

3.1 以挂接液晶基的 LPS 为骨架材料的聚合物网络液晶(PNLC)的电光响应^[23]

80 年代末以来,文献报道了两类聚合物/液晶复合物(模型图示见图 5)用于液晶显示和

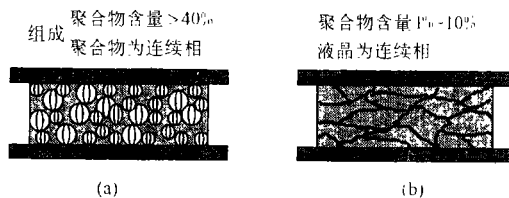


图 5 两类聚合物/液晶复合物的结构模型

(a) 聚合物分散液晶(PDLC); (b) 聚合物网络液晶(PNLC)

电光响应研究,美国肯特大学的 Doan 和吴葆刚等首先提出称为聚合物分散液晶(PDLC)的电光响应膜器件^[24],最早试用于电控遮光屏(或窗)。在这类复合膜中,液晶以微滴的形式分散在连续的聚合物介质中,聚合物含量一般在 50% 以上。在“off”态,微滴散射光;在“on”态,液晶分子沿电场方向排列,让光通过。这种散射型的液晶显示方式最大的优点在于不需要偏振片,组成简单,但反差小、能耗大。另一类称之为聚合物网络液晶(PNLC)的聚合物/液晶复

合物体系^[25,26],近年来引起液晶显示材料领域研究工作者的关注。它的制备方法是将少量聚合物或单体分散在液晶介质中,“原位”(in situ)交联或聚合,形成分布在液晶连续介质中的聚合物网络,不仅可增加液晶器件的稳定性,而且在一定的边界条件或外场作用下取向的液晶介质中可形成各向异性的聚合物网络,反过来对液晶分子产生立体多层面的定向锚泊作用。很显然,作为 PNLC 骨架材料的聚合物含量希望尽可能少但支撑强度要高,从这点出发,挂接液晶基的 LPS 可能是比较理想的 PNLC 骨架材料。1992 年作者开始了初步探索,将少量(含量 7% 以下)挂接极性西夫碱型液晶侧链的梯形高分子分散在同类型的小分子液晶中,利用梯形主干上余留活性基原位交联,制备了有“硬网络”的 PNLC。作为对比,在类似条件下用含同种液晶侧链的单链梳性聚硅氧烷制备了有“软网络”的 PNLC。两种 PNLC 膜的电光响应结果(图 6)完全不同,含 LPS“硬网络”的 PNLC

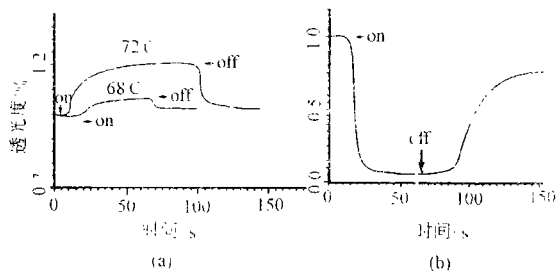


图 6 两种 PNLC 的电光响应

(a) 含“软”网络(由单链梳形液晶聚硅氧烷构成)的 PNLC 的实验曲线;
(b) 含“硬”网络(由含液晶侧链梯形高分子构成)的 PNLC 的实验曲线

表现了正常的响应行为,反差大、驱动电压较低,对电场作用下取向有稳定效果;而相应的含“软网络”的 PNLC 表现了反常的响应行为,且随温度变化,与在该类型液晶相温度下网络受电场作用发生弹性形变有关。目前正研究用带光活性侧基的梯形高分子在取向的液晶介质中或在偏振紫外光照下原位光交联得到各向异性

的PNLC,并希望通过选择极性更强的铁电液晶或手性液晶,探索制备有双稳态或多稳态性质的高清晰度、低能耗的液晶显示或存储器件。

3.2 偶氮苯接枝的LPS为指令层的光控液晶池的研究^[27,28]

80年代末,市村国宏(K. Ichimura)^[29]利用偶氮苯分子构型光异构化可诱导周围液晶分子宏观取向态改变的现象,将偶氮苯分子偶联到玻璃基片上,首次制成对液晶分子有光控指令作用的活性取向层,称之为指令面(command surface)。通过指令面诱导液晶取向态的改变可有两种方式:面外H/P方式,即垂面取向与平面取向的可逆互变(Homeotropic↔Planer);用线偏振紫外光诱导液晶取向矢面内方位角的变化(Azimuthal photoregulation in-plane)(图7)。

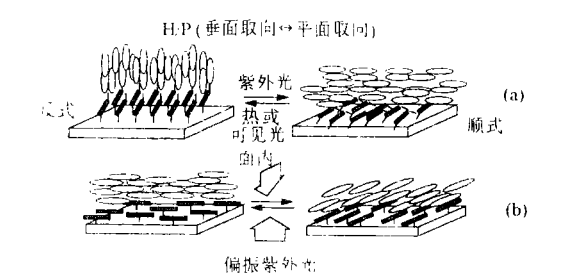


图7 指令面的两种光控液晶取向方式
(a)面外H/P转变;(b)面内方位角光调制

但用偶氮小分子与基片直接偶联的方法,指令层的结构和稳定性受基片表面状态的制约。作者将带端烯基的含偶氮苯的单体和少量偶联基通过硅氢加成反应接枝到梯形主干上,经溶液涂膜、180℃老化,得到均一透明、能牢固附着于石英基片上的梯形高分子基质的指令层(图8)。用两片带这种指令层的石英基片组成液晶夹心池,表现了稳定可逆的和高反差的光控液晶取向效果,与液晶组成、侧链上偶氮苯基与主干之间的间隔基长短有关(表1)。液晶分子从垂面取向向平面取向转变的程度(用正交偏振下的透光度表示)受光照强度控制(图9),与在电光响应情况下透光度受驱动电压控制相对应。

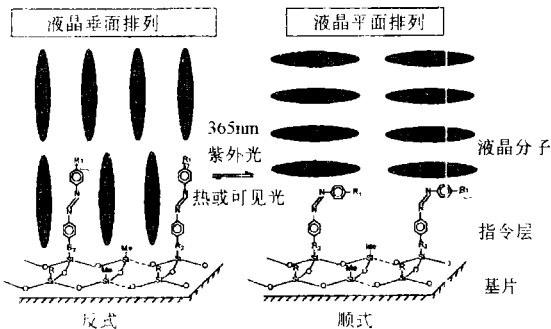


图8 带偶氮苯指令基元的梯形高分子及光控液晶取向示意图^[27]

表1 梯形高分子指令层组装的光控液晶池的实验参数^[28]

编号	指令面代号 ^①	LC类型 ^②	T_h ^③ /%	T_p ^④ /%	对比度 T_p/T_h
A	P11	5CB	0.2	51	260
B	P3	5CB	0.3	42	140
C	PMHSQ-Az	TEB-30	0.5	64	130

- ①P11侧链上的间隔基为 $-(CH_2)_{11}-$,P3侧链上的间隔基为 $-(CH_2)_3-$,PMHSQ-Az与P11的不同仅在主干上未引入少量偶联基。
②5CB为4-戊基,4'-氰基联苯;TEB-30是商品名,为氰基联苯型液晶及其他添加剂的混合物。
③垂面取向(即关态)时的透光强度。
④平面取向(即开态)时的透光强度。

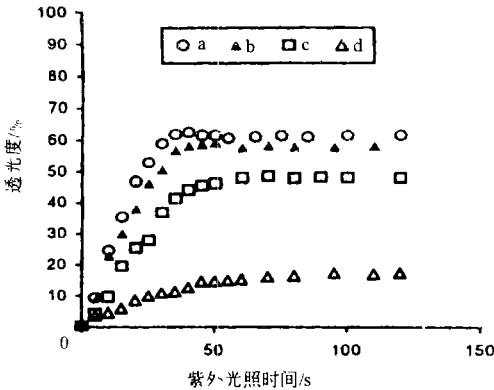


图9 不同紫外光照(波长365nm)强度下液晶倾斜程度(25℃恒温下,用正交偏振下的透光度表示)的变化^[39]
a—3.0mW/cm²;b—2.0mW/cm²;
c—1.0mW/cm²;d—0.5mW/cm²

作为光控活性取向层研究内容的延伸,目前作者正研究对端接或腰接光活性侧链的梯形高分子用偏振紫外光照原位定向交联的方法,希望不经摩擦可得到各向异性的液晶取向层,更进一步希望通过改变偏振紫外光照强度和入射角以及不同长短和极性的侧链共接枝的平均场效果研制出可调预倾角的取向层,以满足现代液晶显示技术[如超扭曲型(STN)]对较大预倾角取向层的要求。

3.3 以 LPS 为基质的低衰减非线性光学(NLO)膜^[18~20]

将 NLO 发色团挂接到梯形聚硅氧烷主干上是作者进行的另一项尝试。采用的发色团的单体包括含给电子基(如二甲氨基)和吸电子基(如 NO_2)的二苯乙炔(tolan)型化合物以及含端烯基的二苯乙烯(stilbene)衍生物,它们分别以腰接(side-on)和端接(end-on)两种方式通过硅氢加成反应连接到梯形主干上,得到称之为“划艇形”和“鱼骨形”的两种 NLO 高分子。作者采用电晕极化场中原位凝胶化交联的方法达到了改善发色团取向稳定性的效果。用紫外光谱法测定的极化膜的取向因子 $\Phi = 1 - A_{\perp}/A_0$ ($A_{\perp}$ 和 A_0 分别为极化后和原始膜在最大吸收波长处的吸光度)在 80℃ 老化实验过程中的变化(图 10)表明,与挂接同类发色团的相应单链硅氧烷相比^[30],LPS 为基质的二阶 NLO 极化膜表现出高得多的抗衰减稳定性。另一个有趣的现象是上述发色团(无液晶性)直接腰接于梯形主干的“划艇形”高分子也具有某种液晶相特征,而相应的单链聚硅氧烷不具有液晶性。这类液晶相的本质还有待进一步认识,作者认为应与半刚性梯形主干的凝集状态有关。

此外,利用盘状液晶基元可分子自组装成有序柱状结构的特点,作者还计划开展挂接盘状金属络合基元的梯形高分子用于光导或电导膜材料的探索研究,希望通过梯形主干的模板效应、适当的成膜和固化条件(如利用 LB 膜技术或外场作用促进盘状金属络合基元有序自组装排列),研究膜的超分子结构与电导或光导性

的关系。

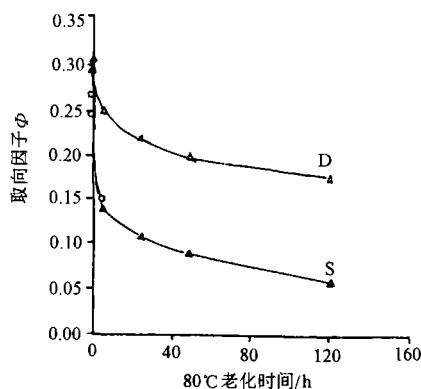


图 10 两种极化膜的取向因子在 80℃ 老化实验过程中的衰减
D—梯形双链高分子; S—单链高分子

4 有机桥键梯形高分子、有机硅管状高分子及超分子包容物的制备和表征

用“逐步偶联聚合反应”制备结构可控的有序交联高分子的最新进展是:(1)合成了含有机桥键的有机硅梯形高分子;(2)通过反应性梯形高分子进一步双分子偶联合成了有机硅管状结构高分子。

4.1 含有机桥键的梯形高分子

含对亚苯基的梯形高分子的制备,是首先由三乙氧基硅烷与对二溴苯通过格氏反应偶联成带对亚苯基的梯形模板基元,然后再经水解缩合成梯形高分子(a);含对亚苯醚基的梯形高分子的制备是先由三氯硅烷与双酚钾盐反应,偶联成带对亚苯醚基的梯形模板基元,然后再经水解缩合或与另一种 α, ω 反应基元(如二胺)偶联成梯形高分子或大分子(b),反应模式见图 11。

4.2 管状结构高分子及超分子包容物的制备和表征

研制管状结构高分子的目的首先是验证利用“逐步偶联”方法合成高层次有序交联高分子的构想,进一步希望用微观结构可控的合成方法得到有分子识别能力的“分子阱”或“分子反应器”。首例有机硅管状结构高分子是通过含

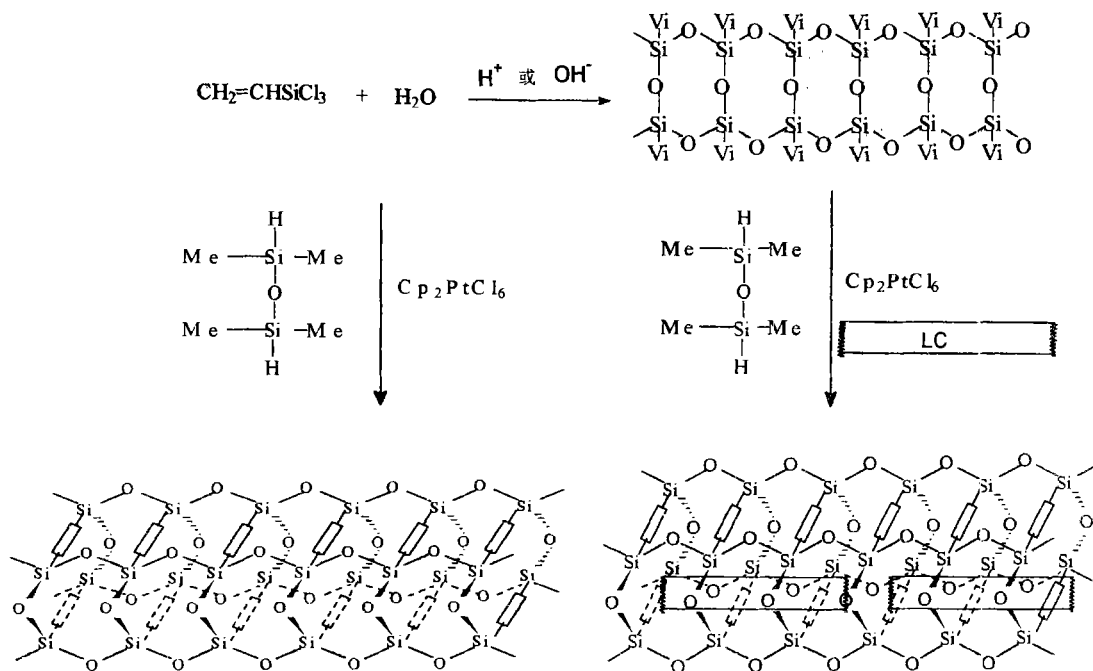


图 12 有机硅管状高分子的合成和超分子物制备示意图

表 2 有机硅管状高分子的实验表征
(与初始原料 Vi-T 和液晶的包容物或共混物的比较)

样品	Vi-T	管状高分子	与 LC 的包容物或共混物
外观	可溶性固体	可溶性固体	可溶性固体
IR		Si-CH=CH ₂ 和 Si-H 特征峰消失	
NMR		Si-CH=CH ₂ 和 Si-H 特征峰消失	
X 射线测 d/nm	0.68, 0.48	0.78, 0.41	
DSC	平缓的 T_g	平缓的吸热峰	包容物不显示 LC 融化峰, 共混物显示 LC 融化峰
偏光显微镜	无双折射		包容物无双折射, 共混物有双折射
GPC 测 M_w	$10^3 \sim 10^4$	Vi-T 的 M_w 的 3.8~6 倍	
AFM 测分子宽度		~0.7nm	包容物 1nm

显微镜下也观察不到晶体和液晶态特有的双折射。与其相对照,对于同配比的含乙烯基的梯形高分子与液晶的简单混合物,则可检测到液晶融化峰和双折射现象。此外用 DSC 检测还表明(图 13),作为最终偶联产物的管状高分子的 DSC 曲线(上)有一个平缓的吸热峰,而作为初始原料的乙烯基梯形高分子的 DSC 曲线(下)上没有或仅有一个不太明显的玻璃化转变。由此初步证明,因为管状分子比梯形分子有更大的刚性,可具有结晶性高分子的某种特征。

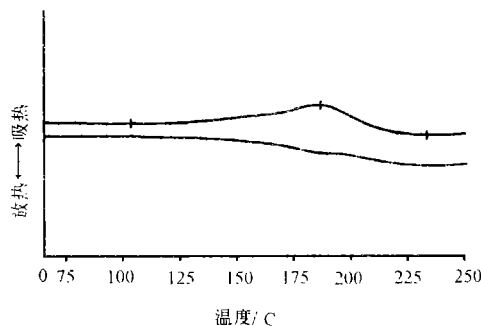


图 13 乙烯基梯形高分子和管状高分子的 DSC 曲线

从梯形高分子进一步偶联得到管状还是筛板式大分子,取决于梯形主干上反应性侧基采取顺式-全同还是顺式-间同的立体构型,可溶性管状大分子的试制成功反过来也证明了含乙烯基梯形高分子应大致采取顺式-全同的立体构型。通过改变反应性侧基和偶联分子长度和进行基团修饰,可合成得到不同孔径尺寸和包容物选择性的(即具有分子识别功能的)结构可控管状大分子。

管状大分子及其超分子包容复合物的初步研究结果,为我们展示了一幅利用逐步偶联反应制备结构可控的有序交联高分子及其超分子复合物的多彩多姿的图像,希望今后能在一维分子导线、定向催化和生物大分子(如 DNA 片断)筛分等新领域探索其应用前景。

5 参考文献

- Brown J F Jr, Vogt L H Jr, Katchman A, Eustance J W, Kiser K M, Krantz K W. J Amer Chem Soc, 1960, 82: 6194; Brown J F Jr. J Polym Sci, Part C, 1963(1): 83
- Zhang Xinsheng, Chen Suning, Shi Lianghe. Chinese J Polym Sci, 1987(2): 162
- Zhang Xinsheng, Shi Linanghe. Chinese J Polym Sci, 1987(3): 197
- Huang Chaoran, Xu Guangzhi, Zhang Xinsheng, Shi Lianghe. Chinese J Polym Sci, 1987(4): 347
- Shi Lianghe, Zhang Xinsheng, Si Yuandong, Ye Meling, Li Dingcai. Chinese J Polym Sci, 1987(4): 359
- Zhang Xinsheng, Shi Lianghe, Huang Chaoran. Chinese J Polym Sci, 1987(4): 353
- Fang Zhengping, Li De, Qin Anwei, Yu Tongyin. Chinese J Polym Sci, 1987(4): 332
- Fang Zhengping, Qin Anwei, Yu Tongyin. Chinese J Polym Sci, 1987(4): 340
- Xie Zushou, He Ziqun, Dai Daorong, Zhang Rongben. Chinese Polym Sci, 1989, 7(2): 183
- Xie Zushou, Dai Daorong, Zhang Rongben. Chinese J Polym Sci, 1991, 9(3): 266
- Xie Zushou, Jin Shunzi, Wan Youzhi, Zhang Rongben. Chinese Polym Sci, 1992, 10(4): 361
- 张榕本, 李泽, 谢祖寿, 谢萍, 戴道荣, 刘冬生. CN, 1105677A
- Nakazono Yutaka, Shu Tokugen, Cho Yoppon. JP, 08188649 [96: 188649], 23 Jul 1996, Appl. 95/18, 730, 10 Jan 1995
- 筏义人. 高分子加工, 1992, 41(4): 483
- Zhang Rongben, Xie Zushou, Wan Youzhi, Jin Shunzi, Hou Jianan. Chinese J Polym Sci, 1993, 11(3): 210
- Xie Ping, Wan Youzhi, Zhou Bisan, Hou Jianan, Dai Daorong, Li Ze, Liu Dongsheng, Zhang Rongben. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 745
- Xie Ping, Xie Zushou, Wan Youzhi, Jin Shunzi, Dai Daorong, Hou Jianan, Liu Dongsheng, Zhang Rongben. Mol Cryst Liq Cryst, 1996, 289: 59
- Xie Ping, Guo Jinsong, Dai Daorong, Jin Shunzi, Liu Dongsheng, Li Ze, Zhang Rongben. Mol Cryst Liq Cryst, 1996, 289: 45
- Xie Ping, Guo Jinsong, Dai Daorong, Jin Shunzi, Liu Dongsheng, Li Ze, Zhang Rongben. Polym Adv Tech, 1996, 7: 98
- 谢萍, 张榕本, 郭劲松, 李泽, 戴道荣, 刘冬生. CN, 1105678A
- Wan Youzhi, Huang Yaxuang, Xie Ping, Li Bo, Jin shunzi, Cao Xinyu, Liu Dongsheng, Dai Daorong, Li Ze, Zhang Rongben. Macromol Symp, 1996, 105: 249
- 谢萍, 李泽, 张榕本. 高分子通报, 1995(2): 65
- Xie Ping, Sun Limin, Dai Daorong, Liu Dongsheng, Li Ze, Zhang Rongben. Mol Cryst Liq Cryst, 1995, 269: 75
- Doane J W, Vaz N A, Wu B G, Zurner S. Appl Phys Lett, 1986, 48(4): 27

(下转第 231 页)

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(*aPS*), 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 *aPS*'s physical aging.

Key words Atactic Polystyrene(*aPS*), 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