

其他

1996 年聚合物化学进展

H. Frey, J. Kressler, W. Richtering, R. Mülhaupt

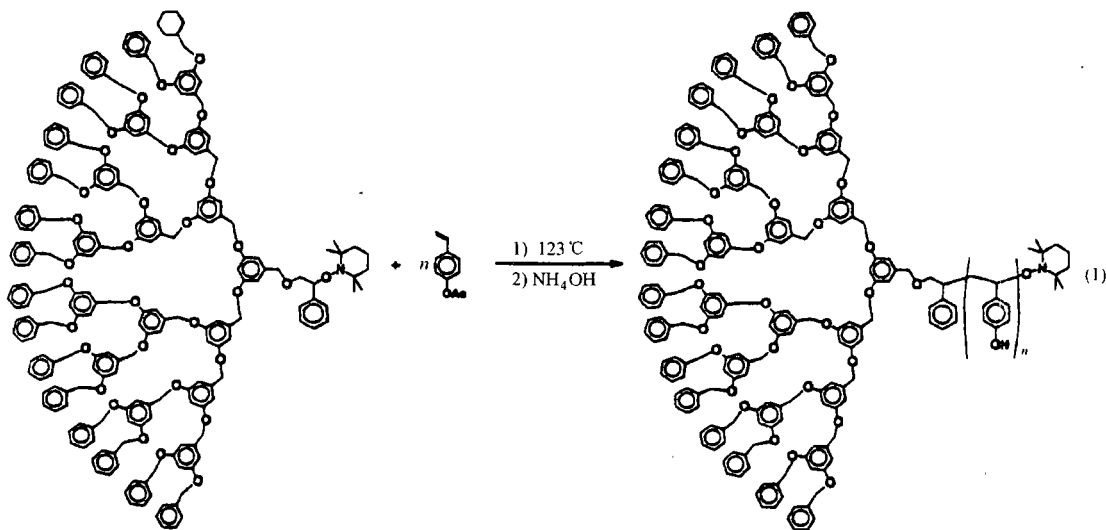
1 聚合反应

1996 年在聚合物合成方面的主要特征是在“Trends in Polymer Chemistry 1995”中所述的“活性”自由基聚合和过渡金属催化聚合技术的优化。运用“活性”自由基聚合技术,即基于活性和休眠链端的交替反应,能够合成广范围的嵌段共聚物结构。这个范畴内可以看到两个主要方向:一方面是增加对非期望副反应的了解以及动力学对优化反应的贡献;另一方面用可控的自由基聚合,从商业上易得的单体合成过去从未得到过的聚合物。有若干综述^[1]论证了以氮氧化合物为基础的有控自由基聚合的进展,如 TEMPO(四甲基-1-哌啶氧),它是基于 C—ON 键的不稳定性;又如 ATRP 体系(原子转移聚合),一个 C—Cl 键可以可逆地断合。过

渡金属络合物(钴/卟啉络合物)以及某些铝化合物则代表另一类能引起“活性”自由基聚合的化合物。

Veregin 等人^[2]和 Gresza 与 Matyjaszewski^[3]仔细研究了 TEMPO 扮演的角色。后一研究得出一个惊人的结论,TEMPO 显然不影响聚合速度,而苯乙烯的热致自引发是一个重要参数。虽然这个机理只引发 2% 的链,但它却能不断产生一个稳定浓度的自由基。

Hawker 等人^[4]研究了相当数目的以 TEMPO-结尾的单分子引发剂体系,可以合成末端功能化的聚合物。还有,末端封头的聚四氢呋喃已被用作一个大分子引发剂用以制备与苯乙烯的嵌段共聚物^[5]。基于同一原理,TEMPO 功能化的树状体链节,已被用来制备树状体——聚苯乙烯杂交结构^[6](式 1)。



二-叔-氮氧化物引发体系的发展,方便了“活性”二自由基聚合和因而合成对称的 ABA 三嵌段共聚物以及 α, ω -功能化聚合物,趁此机会也予叙述^[7]。

虽然丙烯腈用 TMEPO“活性”自由基的均聚没有成功,合成具有低分散性($M_w/M_n = 1.2$)的 SAN-共聚物却是可能的。PS 与 SAN 的嵌段共聚物已被首次制备出来并显示预期的层状形态^[8]。对具有寡聚苯撑乙烯撑单元功能基的单体聚合成分子量分布比较窄的聚合物也已成功,这在发光二极管(LED)上应用有潜力^[9]。

尽管有这些迷人的发展,但 TEMPO 似乎只对苯乙烯及其衍生物等少数单体并在有限程度上制备与其他单体的统计共聚物上有用。苯乙烯共聚中增加 MMA 或丙烯酸丁酯的比例,多分散性就变宽了^[10],这可以解释为什么比起苯乙烯来 MMA 不利于热致自引发^[3]。

与 TEMPO 相反,ATRP 方法对丙烯酸酯的“活性”自由基聚合,如 Sawamoto 等人所描述,用络合物 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{MeAl}(\text{ODBP})$ (ODBP 为 2,6-叔-丁基酚氧),对甲基丙烯酸酯和烷基甲基丙烯酸酯也适合。此技术力

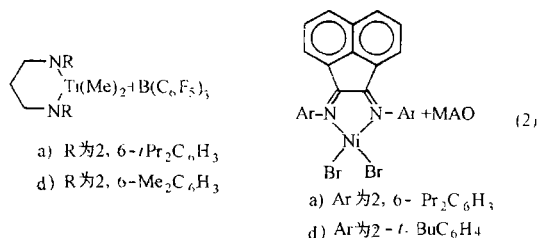
量已在 Matyjaszewski 等人的工作中非常令人信服地演示出来,他们将 TARP 技术进一步发展到“均相 ATRP”,将双吡啶配体接到长脂肪链上使之可溶化,其结果是聚苯乙烯和聚丙烯酸酯多分散性低到 1.05 ($M_w \leq 17000$) 而创自由基聚合的纪录^[11]。Percec 等人也报道了关于 ATRP 催化体系可溶化的讨论^[12]。

重要的挑战仍存在。一方面“活性”自由基聚合时间太长,使该技术在应用上难以接受。另一方面,“活性”自由基聚合仍限于少数单体和 $M_n < 50000$ 。进一步改进技术的初步努力已见端倪^[13]。一个有趣的工作是将不同的“活性”自由基聚合的方法,如 TEMPO 和 ATRP 或甚至茂金属催化组合在一起。

与现在尚处于基础研究阶段的“活性”自由基聚合相反,茂金属催化的烯烃和苯乙烯聚合已成功地转变成工业规模了^[14]。茂金属催化进一步的详细讨论这里从略,因为在“Trends 1995”中已经概述过了。以茂金属为基础的第一批商业化产品的例子包括具有高 1-烯烃含量的很低密度聚乙烯[如聚(乙烯-co-丁烯-1)(BASF AG 的 Luflexen 和聚(乙烯-co-辛烯-1)(Dow Chemicals 的 Affinity)]、含有 > 20% 的 1-辛烯的基于聚(乙烯-co-1-辛烯)的热塑弹性体[Dow Chemicals 的 Engage]、环烯烃共聚物(Hoechst AG 的 Topas)、间规聚丙烯(Fina)和间规苯乙烯(Idemitsu)。Zambelli 与其共同工作者^[15,16]第一次成功的用 MAO-活化的 Ni^{II} -二亚胺催化剂实现了丙烯的立构有择性均聚。虽然间规聚丙烯只能在很低温度得到,但这个发现指出,与 IV 族的茂金属相似,从 VIII 族将可能产生新一代催化剂,它们能耐受极性单体。Zambelli's NMR 研究 C^{13} 富化 Ni^{II} 和 Pd^{II} 烷基指出 1,2-型插入占优势并且通过末端的丙烯单元的构型立体控制(“链末端控制”)。

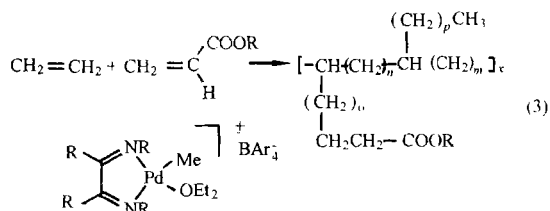
活性过渡金属催化的烯烃聚合的探索已获得突破,对科学和技术都有深远影响。典型的活性催化体系用式(2)来表达。Brookhart 等人^[17]用 MAO-活化的二亚胺-基催化剂,如 $[ArN=C(R)-C(R)=NAr]NiBr$ 获得活性聚丙烯和活性聚丙烯-b-聚(1-己烯)以及聚(1-辛烯)-b-聚(丙烯-co-1-辛烯)-b-聚(1-辛烯)。此活性 1-烯烃聚合优先在低于室温的温度完成。作为二亚胺配位体的功能,发生类似于以前 Fink^[18]报告的含磷 Ni^0 催化剂的 1-烯烃的 2, ω -移位聚合的 1,2 和 2,1 插入和 1, ω -聚合。Van der Linden 等人^[19]和 Mc Conville 等人^[20]用不寻常的钛的二酰胺络合物,例如 $[RN(CH_2)_3NR]TiMe$ (R 为 2,6-二异丙基

苯基或 2,6-二甲基苯基)在三苯基硼活化下去引发活性非立构有选的 1-己烯、1-辛烯和 1-癸烯室温下在甲苯或二氯甲烷溶液中聚合。



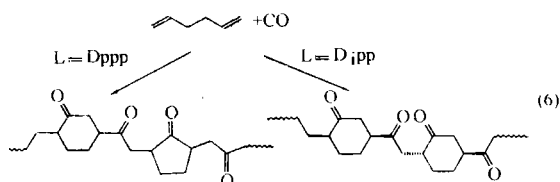
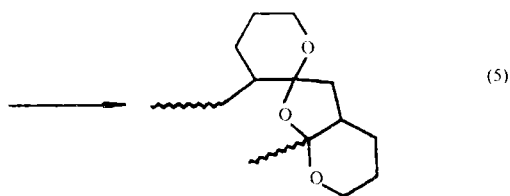
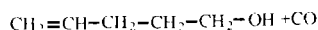
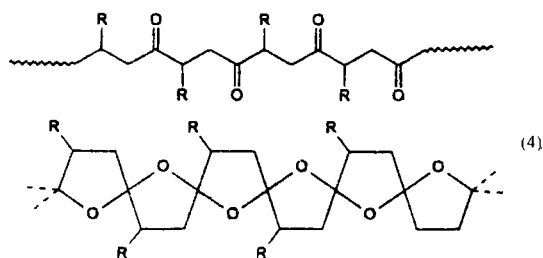
活性聚烯烃的分子量变化在 4300g/mol 和 148000g/mol 间,而多分散性 M_w/M_n 变化在 1.05 和 1.11 之间。虽然乙烯不能进行活的均聚或共聚,但烯烃活性聚合的不寻常引发剂的发展将会制备出星状和嵌段共聚物、抗冲击的聚合物共混物、热塑弹性体和橡胶。烯烃聚合的前无先例的控制将有助于更好地理解烯烃聚合物的结构和性能关系。

特别要强调的是发展不寻常的乙烯、非极性烯烃和苯乙烯与极性单体的低压共聚合。众所周知,极性单体会使传统的 IV 族 Ziegler 催化剂中毒,一个引人注目的突破是 Brookhart 的发现, Ni^{II} 和 Pd^{II} 的二亚胺络合物在 MAO 或其他 Lewis 酸活性下能生成高分子量的聚乙烯和聚(1-烯烃)^[21]。乙烯与丙烯酸甲酯共聚给出高分子量分枝的聚乙烯兼含 n -烷基和 ω -酯烷基侧链,这是由于同时进行的 1, ω -乙烯基酯共寡聚原位生成在乙烯和丙烯酸酯的共寡聚中。80 年代 Ostojica-Starzewski^[22]曾报道过用 Ni-炔化物催化剂也得到过类似的高分子量具有长或短分枝链的聚乙烯,而且也能容忍极性单体共聚,或(3)中的乙烯的共聚物,以作为极性 LLDPE 和酯-功能化的橡胶而使人感兴趣。



新成员的增加使 CO 与乙烯、1-烯烃或苯乙烯的交替共聚物家族膨胀,其性质从类似尼龙-6 的工程塑料一直延伸到橡胶。优选从 CO 与 1-烯烃共聚生成的聚酮和聚螺缩酮已由 Drent 和 Budzelaar 作了综述^[23](式 4)。Shell 在商业上引入了乙烯/CO 共聚物(Car-

ilon), 其中百分之几的丙烯作为第三单体使熔点从 250° 降到 220℃, 从而便于熔融加工^[24]。含有 30% (质量分数) 玻纤增强的聚(乙烯 - *alt* - CO) 热变形温度 (ISO 75/A) 为 215℃。目前 Carilon 聚合物对 UV 是敏感的, 除非添加了颜料, 否则不适宜于户外使用。

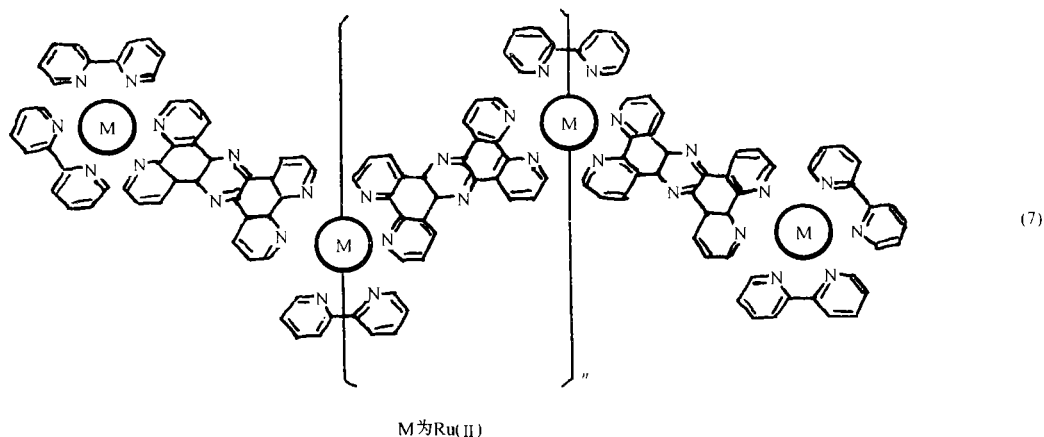


Brookhart 等人^[25]报道了过渡金属催化的 CO 与 4-叔-丁基-苯乙烯交替共聚, 生成几组无规、等规、间规和立构嵌段的异构体。配位体在链伸长过程中的交换反应, 解释了立构嵌段共聚物中交替的等规和间规链段的形成。Sen 等人^[26]用 $[\text{Pd}(\text{Me}-\text{DUPHOS})(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ [其中 Me-DUPHOS 为 1,2-双(2,5-

二甲基膦)苯]作催化剂完成了 CO 与如 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ ($x=2,3,4,9$) 等官能化烯烃以及 4-烯丙基苯酚的交替共聚。结果, 在主链上有等规顺序的聚合物具有光学活性, 大多数烯烃生成的共聚物显示聚(1,4-酮)及/或聚螺缩酮的结构。然而用 4-戊烯-1-醇和 3-丁烯-1-醇, 原位分子内环化导致形成如式(5)的相当不一般的多环缩酮重复单元。

据 Borkowsky 和 Waymouth^[27]报道, 用 Shell-型催化体系, 1,5-己二烯与 CO 的交替环共聚产生的可溶性共聚物既含 5-元又含 6-元的环酮(见式 5)。例如, 在 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、1,3-双(二苯基膦)丙烷(Dppp)、1,4-萘醌和 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 存在下, 1,5-己二烯与 CO 在氯仿/甲醇混合溶剂中给出一个可溶性在主链上有 5-元和 6-元环的环共聚物, 若将催化剂换成 1,3-双(二异丙基膦)丙烷(Dipp)。在类似条件下产生的只是具有 6-元酮的环共聚物。环戊酮重复单元的形成归功于 1,5-己二烯的 2,1 插入, 而环己酮单元的形成则是由于 1,2 插入(式 6)。

降冰片烯与 CO 共聚生成环脂酮^[28]。近来, Rieger 等人^[29,30]观察到当低主构聚(丙烯 - *all* - CO)和乙烯/丙烯/CO 三元聚合物的分子量超过 100000g/mol 时得到弹性体。很明显, 可结晶的链段作为柔性无规聚酮链的物理交联点。聚酮和聚螺缩酮以及如前报道的不寻常的交替共聚物呈现诱人的潜力。开发便宜的石化原料如 CO 和烯烃、环烯烃、苯乙烯作聚合物合成出现新的势头, 对开发各种共混物尤其如此, 据 Xu 和 Chen 报道, 聚(丙烯 - *alt* - CO)与 PMMA 混容^[31]。这表明, 在这类交替共聚物的基础上产生新的聚合材料有很大的可能性。进一步的研究是旨在增进聚酮的 UV 稳定性以适应户外应用。



2 新的聚合物组装和超分子结构

“可逆聚合物”,是指靠氢键或金属络合自组装的大分子集合体,此类复合物也象离散的、空间规则的、纳米尺寸超分子集合体一样受注意。两种趋向都基于交叉学科的概念并需要广范围的分析方法,从无机化学到生物化学的技术。Rehahn 等人^[32]和 Endo 及其同事们分别报道了可溶性的规范化的钕和钴的配位聚合物,指出,聚合度取决于该过渡金属络合物的稳定性(式 7)。

有两个大分子超结构的例子应予叙述。Zimmermann 等人报道了聚醚树状体的自组装,其中起作用的功能基团是间苯二甲酸二聚体,这些分子通过氢键组成球形的六聚集合体^[33]。用凝胶色谱(GPC)阐明自组装对溶剂的依赖性并从分子几何学可以解释为什么不能生成线型(连续的)的集合体。卟啉二聚体能自组装成不平常的“卟啉轮”,其直径为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ^[34](图 1)。

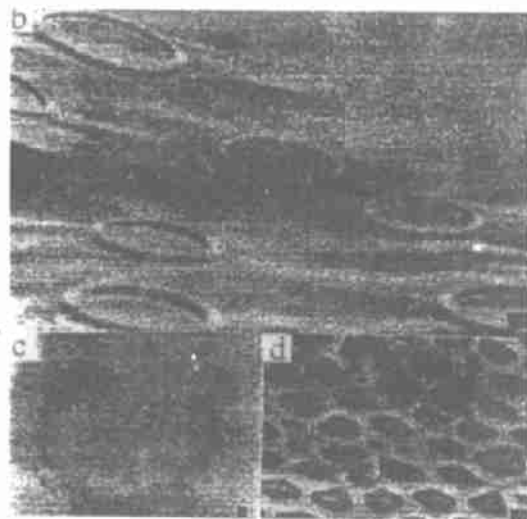


图 1 由卟啉二聚体自组装生成的
纳米尺寸轮圈(标尺标: $1 \mu\text{m}$)

合成的聚合物也能有离散的(即不连续的)超分子结构。两亲型的嵌段共聚物在溶液中形成球状胶束是不罕见的。然而,最近 Eisenberg 等人首次报道了两亲型嵌段共聚物在溶液中形成棒状胶束。在 PS 与聚丙烯酸嵌段共聚物溶液中加入不同的盐时就生成棒状和其他不平常的超分子结构^[35]。令人惊异的是加入的盐的性质对生成的超分子结构起着决定性作用。与此类似,PS-*b*-PVP 在加入金盐后形成直径为 20nm 的圆柱状胶束,由于加了金盐,可用透射电镜观察到^[36]。

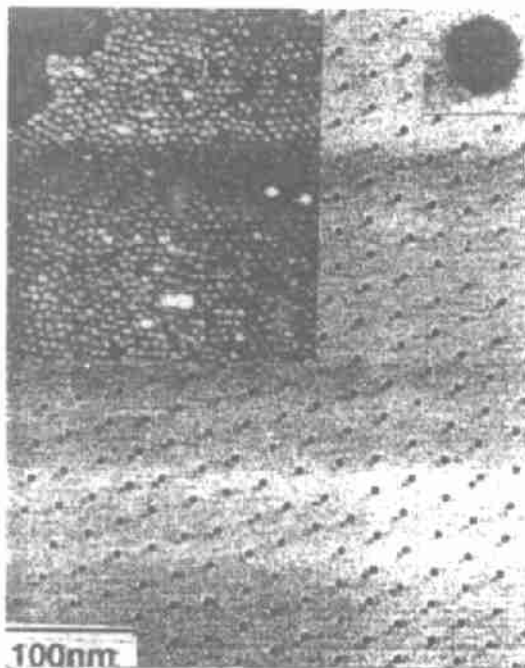


图 2 在 PS-*b*-P2VP 嵌段共聚物胶束膜中的纳米尺寸金颗粒的透射电镜像内插图用作制备金颗粒的纳米反应器的 30nm 尺寸的 PS-*b*-P2VP 嵌段共聚物的原子力显微镜像

具有适当的嵌段长度并且嵌段之一可被光交联的 AB 型嵌段共聚物的圆柱状超分子结构能被用来制成聚合物的纳米微丝。Liu 等人用一个聚苯乙烯-*b*-聚(肉桂酰乙基甲基丙烯酸酯)共聚物(PCEMA),在 PCEMA 区光交联之后,就生成直径 25nm 的可溶性聚合物微丝^[37],这个观念肯定对其他单体也是适用的。

以嵌段共聚物的胶束作为纳米反应器制备小的贵金属簇和半导体纳米晶体的研究已进行过一段时间了,高度有序的簇结构、每个胶束中恰好包含一个金的纳米晶体,现已被制备在 PS-*b*-PEO 的胶束膜中。Möller 等人进一步阐明,在甲苯中的聚苯乙烯-*b*-聚 2-乙烯基吡啶的微乳液使纳米尺寸的金簇在溶液中合成成为可能^[38](图 2)。非球形金粒也已被制备出来^[39]。

Fréchet 等人完成了用硒化钼在聚合物基中制备无机分子“导线”,将其前体 LiMo_3Se_3 先溶在单体中,通过乙烯撑碳酸酯的快速聚合,后者妨碍纳米结构进一步集聚^[40]。另一个令人印象深刻超分子有序的例子是商业上过氟表面活性剂的聚电解质络合物,这个自组

装的络合物其表面张力比 PTFE 还低^[41]。

树状体领域发表的论文数也在增长,虽然这些材料的应用方面在 1996 年未有突破。较大的发展是和前述的树状体的自组装及通过树状结构的能量传递的研究。Moore 等人已证明共轭的树状体能捕获光子并有相关性的分子内传递^[42]。Aida 等人研究了具有金属-卟啉内核的芳醚树状体的光诱导电子传递。树状体的几何学决定了卟啉核与在周边的受体分子的距离^[43]。树状改性的铁卟啉络合物是血红蛋白可逆结合氧的迷人的模型^[44]。树状体-金属卟啉已被用在催化方面^[45]。含硼的钉住的聚赖氨酸树状体在药物诊断方面可能有重要性^[46]。在树状体合成中的新发展是用正交偶合设计以加速合成^[47]。双指数构筑方案已被 Sharpless 等人以不对称的羟基化用于构筑新的手性树状聚醚^[48]。

迄今为止,完全树状体的超分子结构还只在有限的程度上被研究。在表面上沉积树状体导致自组装的超薄单层和多层,其厚度与树状体分子的尺寸相当^[49]。苯基乙炔树状体的薄膜已被用作发光二极管的部件^[50]。

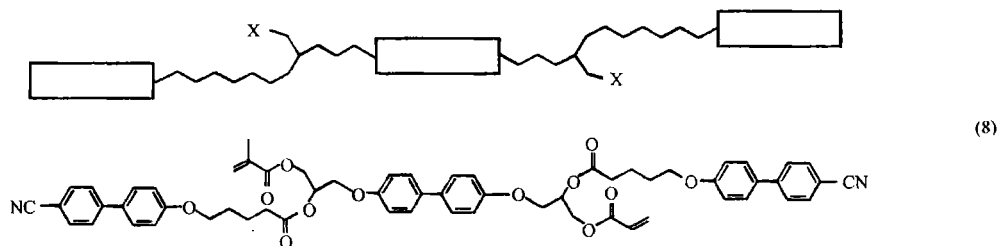
Gauthier 等人报道了高度分枝(“树枝状接枝”)共聚物的核-壳结构。具有 PS 核和 PEO 壳的这样不平常的大分子已被首次制备出来,它可被认为是在接枝

上接枝同系物的超分枝聚合物^[51]。这些相当硬的球状体与聚合物胶乳的粒子作比较是很有趣的。

在液晶(LC)聚合物领域中,轻度和高度枝化的聚合物结构以及基于非经典结构(即非棒状或盘状的中介相)代表重要趋势。Ringsdorf 等人报道了线型、环状和枝化的寡聚-和聚酰胺,尽管不存在中介单元,也形成六角柱中介相。这些化合物覆盖了盘状聚合物的热致中介相和柔性链聚合物的柱状中介相^[52]。

通过在一个铁电显示器中的光聚合,具有手性近晶 C* - 相的 LC 弹性体已首次被制备出来^[53]。交联导致铁电态的稳定化。Mark 等人报道了一个不寻常的 LC 弹性体:溶致性主链 LC 弹性体。微交联刚性聚异氰酸酯导致在各种溶剂中形成溶致 LC 相的弹性体^[54]。溶脂的弹性体可被单轴或双轴拉伸并使聚异氰酸酯在此操作中取向。LC 在热固领域的结构观念已进一步发展。Broer 等人阐明加少量向列单丙烯酸酯到一个胆甾型双丙烯酸酯中去可以用来控制胆甾相的螺距。此外,在一个交联的热固体中可以得到螺距梯度,这可被用来作宽带圆偏振器^[55]。

枝化的双甲基丙烯酸酯在受包围的条件下形成 LC 热固与枝化的结构因素妨碍结晶,但不妨碍它们形成向列中介相^[56](式 8)。这个原理可以被用在各种其他 LC 态。



具有聚(对-苯撑)骨架的刚性棒状聚电解质也能形成溶致性 LC 相,它们已被 Rehahn 和 Ballaliff 以及 Wegnev 等人所研究^[57]。

1996 大量发表的有关嵌段共聚物的文献引人注目。已很清楚,二嵌段共聚物除了大家熟知的平衡结构(如层状、螺旋形、六角堆砌柱和体心立方球)外,还有准稳定非平衡结构,如双金刚石和穿孔层在某些过渡区^[58](图 3)。这些形态是在对纯的聚乙烯/聚(乙基乙烯)的嵌段共聚物和共混物实验中观察到的^[59]。

一类新的嵌段共聚物是 Wiesner 等人制备的 α, ω -巨两性离子。他们合成了分别在链末端有铵和磷酸根的聚(苯乙烯-*b*-异戊二烯)^[60]。Abetz 和 Stadler 报道了具有 3 个不同嵌段(PS/PB/PMMA)的三臂星状聚

合物^[61]。这两体系的进一步研究将是有趣的。Stühn Schwab 用 SAXS 揭示聚苯乙烯/聚异戊二烯二嵌段共聚物在靠近 ODT(有序-无序过渡)有一个稳定的类似液体的状态^[62]。对同一嵌段共聚物在邻苯二甲酸二辛酯中从球形到柱状微区的热致可逆转变作了研究^[63]。Möller 等人^[64]制备了一个聚苯乙烯和聚二乙基硅氧烷的二嵌段共聚物。在此场合,聚(二乙基硅氧烷)能形成六角柱状中介相,它导致其大的微相周期性而这对于比较低的分子量而言是不常见的。Ober 描述了聚(己基异氰酸酯)和 PS 链节组成的棒-线型二嵌段共聚物,Thomas 和共同工作者提出的一个不寻常几何形状的聚合物具有引人入胜的超分子有序现象。结构的形成取决于线圈和棒状嵌段微相分离之间竞争进入

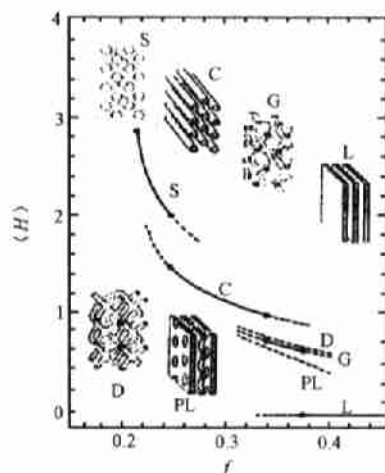


图 3 二嵌段共聚物 A-B 段的曲度 $\langle H \rangle$ 对体积分数 f 图

中介有序周期性结构和棒状嵌段形成各向异性定向有序结构的倾向^[65]。

等规聚丙烯(*i*-PP)的多晶现象在 1996 年引起相当注意。第一次对 β -PP 在分子水平上“被破坏聚合物”概念(类似于玻璃丝)作了说明^[66]。对间规聚丙烯的结晶的研究表明,在一个晶格中具有正常的 $(\frac{1}{2}\sqrt{3})_2$ 构象的链是优先被堆砌的^[67]。

高分子界哀悼 1996 年去世的 Zachmann 教授,他的许多著作应予记述。他的研究工作是针对如压力对 PET 结晶的影响^[68]。

3 聚合物共混物和表面

近年来已广泛证明嵌段共聚物能被用来增强不相容的聚合物共混物的界面。现代又证明无规共聚物也能显著增强不相容的聚合物共混物的界面^[69]。界面的断裂韧性是用不对称双悬臂梁(ADCB)试验的方法测定。界面厚度用中子反射法测定。

由于采用新的催化体系合成了为数众多的聚烯烃,聚烯烃共混物理论和实验研究的深度在增加。材料很易大量获得。Freed 和 Dudowicz 用他们的 LCT(晶格簇理论)模型描述了聚烯烃共混物^[76]。Graessley 等人用 PVT 和 SANS 数据企图说明聚烯烃共混物不能作通常的共混物来看待,即不能用溶解度参数对某些聚烯烃共混物(通常在包含聚异丁烯的场合)进行解释^[71]。某些模型聚烯烃与嵌段共聚物的共混物在 SANS 实验中显示一个完全无浓度依赖性的 χ -参数并能用 Flory-Huggens 理论框架予以适当解释^[72]。In-

one 等人对 *i*-PP/部分氢化聚(苯乙烯-*co*-茚)体系发现了一个封闭的不相容环^[73]。

由于实际应用反应性共混技术的增长,有若干对相关理论问题的尝试。因而出现了一些处理聚合物界面反应动力学难题的文章^[74]。

Whitesides 等人用“毛细管微成型”研究了胶乳颗粒的结晶^[75]。通过用“微接触复型”,有可能在表面上制备小的毛细管,它能吸附聚合物分散体,水蒸发后,留下的主要是晶体,但也有些无定形的固体^[76]。由此而发展的微转移技术有可能在微米尺度范围制备复杂的聚合物结构(图 4)。

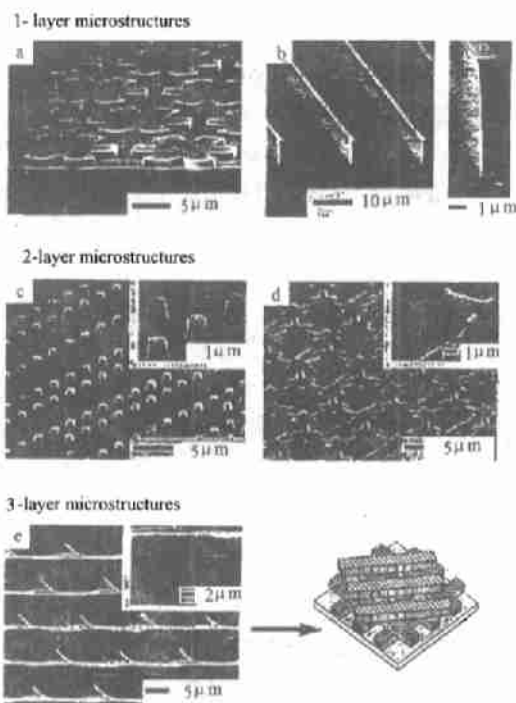


图 4 用 Whitesides 等开发的微转移技术制备的微米尺寸聚合物结构

4 聚合物的表征

因为对大分子的物化领域 Lodge 和 Muthukumar 已有一篇精彩的综述^[77],因此这里仅论述其他题材。

已建立了表征聚合物分散体的新方法。光学显微镜可用来直接监视强相互作用的聚合物胶体的自由基对的分布函数^[78]。用共焦显微镜和共焦的荧光显微镜可得到高度的空间分辨,这能被用来研究包含不同颗粒尺寸的混合物。当不同颗粒被不同染料标记时,此技术能提供过渡相互作用的信息^[79]。最近几年,各

个群体报道了浓缩的聚合物胶乳颗粒扩散和剪切粘度间的相互关系。Weitz 与其共同工作者用扩散波谱学发现浓缩分散体剪切模量与颗粒移动性的关系^[80]。

通常,聚合物的分散体是用一种以上单体制备并且得到的是各种几何形状复杂的颗粒。然而其内部结构的表征是相当困难的。新的 NMR 技术非常有助于研究核-壳颗粒两个组分的界面^[81]。化学力显微镜可用来分析胶乳颗粒的表面,它证明当聚(乙烯亚胺)加到带负电荷的聚合物分散体中时,像补钉那样被吸附在表面上,这类聚合物的吸附对絮凝过程是重要的^[82]。

“标准方法”已建立了新的应用领域,一个快速膜渗透压力计已被发展出来作为体积排出色谱的检查器^[83]。有光纤装备的动态光散射已被用于人眼的在位研究^[84]。Fuller 和他共同工作者将流变-光学技术用于研究聚合物溶液流动诱导的 2 维取向^[85]。Burchard 等人和 Shimada 等人对环形聚合物在溶液中特殊构象的性质作了理论描述。提供了链刚度对大分子环作用的信息^[86,87]。

MALDI-TOF(基质辅助激光解吸离子化飞行时间)已变成直接表征合成聚合物分子量分布的不可缺少的方法并是其他方法提供的数据的补充^[88]。从 MALDI-TOF 能考察聚合机理^[89]以及得到如自由基聚合速率的动力学参数^[90]。刚性棒状聚合物用一般聚合物分析方法难以表征,四氢吡喃聚合物已为 MALDI-TOF 所表征^[91],表明 MALDI-TOF 方法对这种不正常类型聚合物是适用的。Eisenberg 等人阐明了 MALDI-TOF 对分析嵌段共聚物中单个链段长度分布的用处^[92]。MALDI-TOF 与其他分离技术结合起来可仔细分析聚合物的不均匀性^[93]。可以肯定,仔细了解 MALDI-TOF 范畴的限度和进一步把这方法发展成合成高分子分析的标准方法将是 1997 的目标。

(郑平译自“Trend in Polymer Chemistry”。原载 Acta Polymer, 1997, 48: 107 ~ 115)

5 参考文献

- Davis T P, Kukulj D, Haddleton D M, Maloney E R. Trends Polym Sci, 1995, 3: 365; Sawamoto M, Kamigaito M. Trends Polym Sci, 1996, 4: 371; Hawker C J. Trends Polym Sci, 1996, 6: 183
- Veregin R P N, Odell P G, Michalak L M, Georges M K. Macromolecules, 1996, 29: 2746; Veregin R P N, Odell P G, Michalak L M, Georges M K. Macromolecules, 1996, 29: 3346
- Greszta D, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1996, 29: 7661
- Hawker C J, Barclay G G, Orellana A, Dao J, Devonport W. Macromolecules, 1996, 9: 5245
- Yoshida E, Sugita A. Macromolecules, 1996, 29: 6422
- Leduc M R, Hawker C J, Dao J, Fréchet J M J. J. Am Chem Soc., 1996, 118: 11111
- Hammouch S O, Catala J - M. Macromol Rapid Commun, 1996, 17: 149
- Fukuda T, Terauchi T, Goto A, Tsuji Y, Miyamoto T, Shimizu Y. Macromolecules, 1996, 29: 3050
- Moroni M, Hilberer A, Hadzioannou G. Macromol Rapid Commun, 1996, 17: 693
- Hawker C J, Elce E, Dao J, Volksen W, Russell T P, Barclay G G. Macromolecules, 1996, 29: 2686; Steenbock M, Klapper M, Müllen K, Hubrich M. Acta Poly, 1996, 47: 476
- Patten T E, Xia J, Abernathy T, Matyjaszewski K. Science, 1996, 272: 866
- Percec V, Barboiu B, Neumann A, Ronda J C, Zhao M. Macromolecules, 1996, 29: 3665
- Georges M, Quindan M, Keoshkerian B, Odell P. Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem), 1996, 37(2): 507; Nakagawa Y, Matyjaszewski K. Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem), 1996, 37(2): 270; Jo S M, Gaynor S G, Matyjaszewski K. Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem), 1996, 37(2): 272
- Mülhaupt R. Gummi Fasern Kunststoffe, 1996, 5: 394
- Pellecchia C, Zambelli A. Macromol Chem Rapid Commun, 1996, 17: 333
- Pellecchia C, Zambelli A, Oliva L, Pappalardo D. Macromolecules, 1996, 29: 6990
- Killian C M, Tempel D J, Johnson L K, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1996, 118: 11664
- Fink G, Möhring V, Heinrichs A, Ch Denger in E J Vandenberg, Salanone J C. ACS Symp Ser, 1992, 496: 88
- Van der Linden A, Schaverien C J, Meijboom N, Ganter C, Orpen A G. J Am Chem Soc, 1995, 117: 3008
- Scollard J D, McCouville D H. J Am Chem Soc, 1996, 118: 10008
- Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1996, 118: 267
- Olefin Polymerization (Eds: K A Ostojka Starzewski, J Witte, K H Reichert, G Vasiliou in W Kaminsky, H Sinn). Berlin: Springer, 1987. 349
- Drent E, Budzelaar P H M. Chem Rev, 1996, 96: 663
- Wakker A, Kormelink H G, Verbeke P, Jordaan J C M. Kunststoffe, 1995, 85: 1056
- Brookhart M, Wagner M I. J Am Chem Soc, 1996, 118: 7219
- Kacker S, Jiang Z, Sen A. Macromolecules, 1996, 29: 5852

- 27 Borkowsky S L, Waymouth R M. *Macromolecules*, 1996, 29: 6377
- 28 Liaw D - J, Lay B - F. *Polym J*, 1996, 28: 266
- 29 Abu - Surrah A S, Eckert G, Pechhold W, Wilke W, Rieger B. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17: 559
- 30 Abu - Surrah A S, Wursche R, Rieger B, Eckert G, Pechhold W. *Macromolecules*, 1996, 29: 4806
- 31 Xu F Y, Chien J C W. *Macromolecules*, 1994, 27: 6589
- 32 Knapp R, Schott A, Rehahn M. *Macromolecules*, 1996, 29: 478
- 33 Zimmermann S C, Zeng F, Reichert D E C, Kolotuchin S V. *Science*, 1996, 271: 1095
- 34 Schenning A P H J, Benneker F B G, Geurts H P M, Liu X Y, Nolte R J M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 8549
- 35 Zhang L, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268: 1728; Zhang L, Yu K, Eisenberg A. *Science*, 1996, 272: 1777
- 36 Spatz J P, Mölmer S, Möller M. *Angew Chem*, 1996, 108: 1673
- 37 Liu G, Qiao L, Guo A. *Macromolecules*, 1996, 29: 5508; Tao J, Guo A, Liu G. *Macromolecules*, 1996, 29: 1618
- 38 Spatz J P, Roescher A, Möller M. *Adv Mater*, 1996, 8: 4; Spatz J P, Mölmer S, Möller M. *Chem Eur J*, 1996, 2: 1552
- 39 Antonietti M, Thünemann A, Wenz E. *Colloid Polym Sci*, 1996, 274: 795
- 40 Golden J H, DiSalvo F J, Fréchet J M J, Silcox J, Thomas M, Elman J. *Science*, 1996, 273: 782
- 41 Antonietti M, Henke S, Thünemann A. *Adv Mater*, 1996, 8: 41
- 42 Devadoss C, Bharathi P, Moore J S. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 9635
- 43 Sadamoto R, Tomioka N, Aida T, *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 3978
- 44 Liang D - L, Aida T, *Chem Commun*, 1996, 1523
- 45 Bhyrappa P, Young J K, Moore J S, Suslick K S. *J Am Chem Soc*, 1996
- 46 Qualmann B, Kessels M M, Musiol H - J, Sierralta W D, Jungblut P W, Moroder L. *Angew Chem*, 1996, 108: 970
- 47 Zeng F, Zimmermann S C. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 5326; Klopsch R, Franke P, Schlüter A - D. *Chem Eur J*, 1996, 2: 1330
- 48 Chang H - T, Chen C - T, Kondo T, Siuzdak G, Sharpless K B. *Angew Chem*, 1996, 108: 203
- 49 Collaud Coen M, Lorenz K, Kressler J, Frey H, Mülhaupt R. *Macromolecules*, 1996, 29: 8069; Sheiko S S, Eckert G, Ignat'eva G, Muzafarov A M, Räder H J, Möller M, Möller M. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17: 283
- 50 Wang P W, Liu Y J, Devadoss C, Bharathi P, Moore J S. *Adv Mater*, 1996, 8: 237
- 51 Gauthier M, Tichagwa L, Downey J S, Gao S. *Macromolecules*, 1996, 29: 519
- 52 Seitz M, Plesniviy T, Schimossek K, Edelmann M, Ringdorf H, Fischer H, Uyama H, Kobayashi S. *Macromolecules*, 1996, 29: 6560
- 53 Brehmer M, Zentel R. *Liq Cryst*, 1996, 21: 589
- 54 Zhao W, Kloczkowski A, Mark J E, Erman M, Bahar I. *Macromolecules*, 1996, 29: 2796
- 55 Broer D J, Lub J, Mol G N. *Nature*, 1995, 378: 467
- 56 Holter D, Frey H, Mülhaupt R, Klee J E. *Macromolecules*, 1996, 29: 7003
- 57 Brodowski G, Horvath A, Ballauff M, Rehahn M. *Macromolecules*, 1996, 29: 6962; Rulkens R, Wegner G, Enkelmann V, Schulze M. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 1996, 100: 707
- 58 Matsen M W, Bates F S. *Macromolecules*, 1996, 29: 7641
- 59 Zhao J, Majumdar B, Schulz M F, Bates F S, Almdal K, Mortensen K, Hajduk D A, Gruner S M. *Macromolecules*, 1996, 29: 1204
- 60 Schädler V, Spickermann J, Räder H J, Wiesner U. *Macromolecules*, 1996, 29: 4865
- 61 Huckstadt H, Abetz V, Stadler R. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17: 599
- 62 Schwab M, Stühn B. *Phys Rev Lett*, 1996, 29: 7641
- 63 Sakurai S, Hashimoto T, Fetters L J. *Macromolecules*, 1996, 29: 740
- 64 Molenberg A, Sheiko S, Möller M. *Macromolecules*, 1996, 29: 3397
- 65 Chen J T, Thomas E L, Ober C K, Mao G P. *Science*, 1996, 273: 343
- 66 Stocker W, Lovinger A J, Schumacher M, Graff S, Wittmann J C, Lotz B. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)*, 1996, 37 (2): 548
- 67 Lovinger A J, Lotz B. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)*, 1996, 37 (2): 428; Sozzani P, Simonetti R, Comotti A. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)*, 1996, 37: 432; Lacks D J. *Macromolecules*, 1996, 29: 1849
- 68 Koncke U, Zachmann H G, Baltacalleja F J. *Macromolecules*, 1996, 29: 6019
- 69 Kulasekere R, Kaiser H, Anker J F, Russell T P, Brown H R, Hawker C J, Mayes A M. *Macromolecules*, 1996, 29: 5493
- 70 Freed K F, Dudowicz J. *Macromolecules*, 1996, 29: 625
- 71 Krishnamoorti R, Graessley W, Dec G T, Walsh D J, Fetters L F, Lohse D J. *Macromolecules*, 1996, 29: 367
- 72 Lin C C, Jonnalagadda S V, Balsara N P, Han C C, Krishnamoorti R. *Macromolecules*, 1996, 29: 661
- 73 Lee C H, Saito H, Goizueta G, Inoue T. *Macromolecules*, 1996, 29: 4274
- 74 Fredrickson G H. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 3440; O'Shaughnessy B, Sawhney U. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 3444; Fredrickson G H, Milner S T. *Macromolecules*, 1996, 29: 7386; O'Shaughnessy B, Sawhney U. *Macromolecules*, 1996, 29: 7230

- 75 Kim E, Xia Y, Whitesides G M. *Adv Mater*, 1996, 8; 245; Xhao X M, Xia Y, Whitesides G M. *Adv Mater*, 1996, 8; 837
- 76 Xia Y, Kim E, Zhao X M, Rogers J A, Prentiss M, Whitesides G M. *Science*, 1996, 273; 347; Kim E, Xia Y, Whitesides G M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118; 5722
- 77 Lodge T P, Muthukumar M. *J Phys Chem*, 1996, 100; 13275
- 78 Bongers J, Versmold H. *J Chem Phys*, 1996, 104; 1519
- 79 Van Blaaderen A, Wiltzius P. *Science*, 1995, 270; 1177
- 80 Liu A J, Ramaswamy S, Mason T G, Weitz D A. *Phys Rev Lett*, 1996, 76; 3017
- 81 Landfester K, Boeffel Ch, Lamba M, Spiess H W. *Macromolecules*, 1996, 29; 5972
- 82 Akari S, Schrepp W, Horn D. *Langmuir*, 1996, 12; 857
- 83 Lehmann U, Köhler W, Albrecht W. *Macromolecules*, 1996, 29; 3212
- 84 Rovati L, Fankhauser F, Ricka J. *Rev Sci Instrum*, 1996, 67; 2615
- 85 Friedenber M C, Fuller G G, Frank C W, Robertson C R. *Macromolecules*, 1996, 29; 705
- 86 Burchard W, Michel E, Trappe V. *Macromolecules*, 1996, 29; 5934
- 87 Shimada J, Handa S, Kaneko H, Takada T. *Macromolecules*, 1996, 29; 6408
- 88 Montaudo G. *Trends in Polym Sci*, 1996, 4; 8; Chaudhary A K, Chritchley G, Diaf A, Beckman E J, Russell A J. *Macromolecules*, 1996, 29; 2213
- 89 Leukel J, Burchard W, Krüger R - P, Much H, Schulz G. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17; 359
- 90 Schweer J, Sarnecki J, Mayer - Posner F, Müllen K, Räder H J, Spickermann J. *Macromolecules*, 1996, 29; 4536; Zammit M D, Davis T P, Haddleton D M. *Macromolecules*, 1996, 29; 492
- 91 Räder H J, Spickermann J, Kreyenschmidt M, Müllen K. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197; 3285
- 92 Wilczek - Vera G, Danis P O, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1996, 29; 4036
- 93 Krüger R - P, Much H, Schulz G, Wachsen O. *Macromol Symp*, 1996, 110; 155

(上接第 241 页)

5 参考文献

- 1 Ooki H. *Opt Quantum Electron*, 1993, 25; 587
- 2 坂本希, 玉野美智子. *日特开平*, 05, 131750. 1993
- 3 Michael E, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1989, 28; 1445
- 4 Haverkon H C, et al. *Philips Tech Rev*, 1982, 40; 287
- 5 Rot A, et al. *Progress in Organic Coatings*, 1993, 21; 285
- 6 Kloosteboer J G, et al. *J Radiat Curing*, 1984, 1; 10
- 7 Gossine R G. *Angew Makromol Chem*, 1986, 145; 365
- 8 Fujiwara S. *Jpn Plase Age*, 1986, 24; 21
- 9 雄水宏明, 池野忍. *日特开昭*, 62, 218408. 1987
- 10 三宅英男等. *日特开昭*, 62, 34926. 1988
- 11 Sudo R, et al. *EP*, 01 56372. 1985
- 12 Kloosteboer J G, et al. *Philips Tech Rev*, 1982, 40; 298
- 13 Bowman C N, et al. *Polym Bull*, 1988, 20; 329
- 14 Zwisner R J M, et al. *Appl Opt*, 1985, 24; 4483
- 15 Rot A S, et al. *Lakokras Mater Ikh Primen*, 1988, 26; 12
- 16 Van der Broek A J M, et al. *Photogr Sci Eng*, 1984, 28; 128
- 17 三岛朗. *日特开昭*, 61, 96710. 1986
- 18 Matasuda Tatsuhito, et al. *EP*, 0273710. 1988
- 19 松尾隆宏, 井上考夫等. *日特开昭*, 62, 283112. 1987
- 20 Rot A S, et al. *Zh Nauchn Prikl Fotogr Kinematogr*, 1991, 36; 226
- 21 Rot A S, et al. *Polymery (Warsaw)*, 1991, 3; 16
- 22 Rot A S, et al. *Compoz Polym Mater*, 1989, 41; 16
- 23 Decker C. *Acta Polym*, 1994, 45; 333
- 24 Lee N, et al. *EP*, 0139438. 1985
- 25 Galloway L. *US*, 46 50734. 1987
- 26 丸山竹介等. *日特开昭*, 61, 2113. 1986
- 27 恒本秋雄等. *日特开平*, 06, 333 264. 1994
- 28 西山作夫等. *日特开昭*, 59, 202229. 1984
- 29 Slaten G G, et al. *US*, 4814257. 1989
- 30 Mayer I, et al. *US*, 4617194. 1987

Recent Development in Study on the 2P Coating for Optical Disk

Li Jun, Chen Ping, Zheng Deshui

(*Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Science, Beijing 100101*)

Summary In this paper, the application of photopolymer(2P) coatings for optical disk have been reviewed, it shows that the basic components of relief - forming 2P coating are multifunctional acrylate monomers, the epoxy acrylate oligomers are the optimum choice for protective coatings.

Key words Photopolymerization, Photocuring coatings, Photoinitiators, Optical disk