

信息动态

1997 年聚合物化学进展

第1部分:纯研究

K.-J. Eichhorn⁺⁺, P. Fischer⁺, A. Heller⁺, I. Jansen⁺, D. Kuckling⁺, D. Lehmann⁺⁺, J. Pionteck⁺⁺, F. Simon⁺⁺ and H.-J. Adler⁺⁺

(⁺Dresden University of Technology, Institute of Macromolecular Chemistry and Textile Chemistry, Mommsenstr. 13, ⁺⁺Institute of Polymer Research Dresden, Hohe StraÙe 6, D-01069 Dresden, FRG)

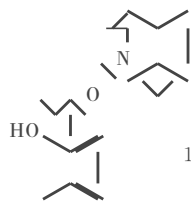
1 聚合反应

1.1 自由基聚合

在自由基反应领域中重新重视的热点是“活性自由基聚合”,其目的在于生成窄分子量分布规范的聚合物。断链的数目被大大抑制,因而称之为“稳定自由基聚合(SFRP)”。

通常,所有的2,2,6,6-四甲基哌啶氧衍生物和各种硫化物被用来产生稳定自由基。蛰伏种中的端基上的C-ON共价键或C-S键被光或热可逆地活化转化成能生长的自由基种。其结果已在一篇综述中描述^[1]。与一般的自由基聚合相比,它的活性种的浓度较低,因而需要较高的聚合温度和较长的聚合时间。通过动力学研究,变更稳定自由基和过氧化引发剂以及使用添加剂,可以使反应过程得以优化。

可控的自由基聚合能用来生成不同的共聚物。在一实例中^[2],采用一个双功能基团的引发剂1,这个引发剂含有一个单一的伯醇基和一个烷氧基胺基。前者在催化量的三异丙氧基铝作为助聚剂时被用作环内酯的活性开环聚合的引发中心,而后者则是以氮氧调控的烯类单体活性自由基聚合的有效的引发剂。



作为原子转移自由基聚合作用(ATRP)在1995年被首次提出来的可控自由基聚合作用又有了进一步发展^[3],典型的是单体的或聚合物的烷基卤化物被作为引发剂而过渡金属化合物(以2,2'-联吡啶衍生物络合的卤化铜或在烷氧基铝存在下的卤化钪)则作为催化剂。ATRP的实现是藉反复地把单体加到由蛰伏的烷基卤化物通过过渡金属化合物催化下可逆的氧化-还原过程所产生的生长中的自由基上。根据聚合中所用的单体,可以得到分子量高达200,000g/mol或分散系数小于1.5的聚合物。与其他的可控系统相比,ATRP是一个健全的系统,能被用于较大范围的单体和引发剂并提供一个较普通的和有效的合成各种性能良好的聚合物的有效途径。能形成活泼自由基的为数不多的活性单体诸如乙烯、 α -烯烃、氯乙烯和醋酸乙烯,则不可能用此法聚合,某些场合下这些单体可以参与共聚。

苯乙烯用ATRP聚合时,分子量达30,000g/mol,很少产生断链反应^[4]。在此分子量以上链终止反应开始发生,表现在分子量分布变宽和聚合动力学的减速。拉电子取代基增加ATRP的聚合速率^[5]。在强推电子取代基如甲基氧基存在下,活性的生长种甚至能变成阳离子性质^[6]。然而,取代基的影响不如在阴离子聚合中那么大。

为了制备共聚物,ATRP常与其他方法联用。在一个苯乙烯与对-(4'-氯甲基苄氧基)苯乙烯的可控自由基聚合中,生成了一个线型聚合物^[7](图1)。然后,发生苯乙烯或丙烯酸基单体在铜催化下的接枝共聚。这方法叫“串联方法”,并提供了一个生成树状体的简单方法,后者迄今为止都是用费时的多步法来实现的。

有文献^[8,9]报道将“活性”的碳阳离子聚合转变成“活性”自由基聚合。用“活性”阳离子聚合得到的具有氯端基的聚苯乙烯是苯乙烯和(甲基)丙烯酸

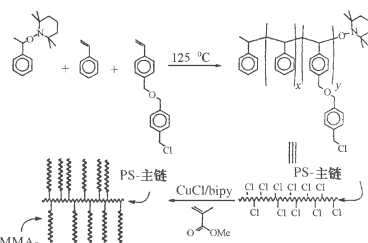


图1 用两个相继的“活性”聚合合成的一个接枝共聚物
底部是两个示意结构:bipy为2,2'-联吡啶衍生物

酯在铜催化剂下进行“活性”ATRP 的有效大分子引发剂。

用含硅氧烷来氢化硅烷化乙烯基苄基氯能产生聚二甲基硅氧烷型的大分子引发剂。这些引发剂已用来使苯乙烯在 CuCl/bipy 催化剂存在下聚合^[10]。硅氧烷和苯乙烯的接枝和嵌段共聚物曾用这些引发剂生成。再者,逐步生长的聚合物,聚砜或聚酯与乙烯基单体苯乙烯和丙烯酸丁酯的嵌段共聚物的合成也被阐述过^[11]。大分子引发剂是经醇端基转化成 α 卤酯制备的,这种大分子引发剂被用来通过 ATRP 使苯乙烯或丙烯酸丁酯聚合^[12]。

最后,通过一个自由基链反应的第一例缩合聚合已有过介绍^[12]。

1.2 阳离子聚合反应

阳离子聚合的应用正在扩大。苯乙烯在液体 CO_2 溶剂中用 TiCl_4 催化的阳离子型分散聚合已有首例记述^[13]。一个两亲型的嵌段共聚物² 藉位阻效应稳定了分散体。这个途径避免了由于沉淀作用所造成的交替聚合的缺点并提供了高产率的油溶性聚合物。

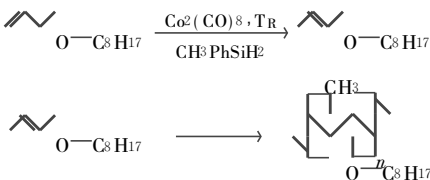
带有糖化物侧链的两亲型嵌段共聚物在生物医药应用上是有价值的材料。它们是通过一条用 HCl /异丁基乙烯醚和 ZnCl_2 加合物的离子途径来合成的^[14]。

阳离子聚合对污染物很敏感但另一方面对广范围的功能基团却能承受。用 NCO 基进行功能化能促进纤维素和非极性化合物的粘合。这种材料能从苯乙烯、 α 甲基苯乙烯和苯乙烯异氰酸酯通过阳离子聚合取得。其值得注意的特点是聚合和与纤维素反应是在同一间歇步骤中完成的^[15]。

环状氨基甲酸酯的开环聚合可能为不用光气合成聚亚氨酯提供一种可能性。和阴离子聚合不同,用三氟甲磺酸盐的阳离子聚合可提供一种均匀的微结构。对三甲撑氨基甲酸酯的阳离子机理已仔细地研究过^[16]。

在许多场合,阳离子聚合同时伴随有异构化作用使其应用的多样性得以增加。例如,易于得到的和便宜的烯丙基醚不易聚合,然而,一个靠过渡金属络合物(二钴八羰基与有机硅烷结合)催化并包括异构化的阳离子的合成法已经发表(示意 1)^[17]。

聚磷氧在无机聚合物中是突出的,缺乏合成其可控分子量的聚合物的方法已得到补救,一个在室温下进行的阳离子聚二氯磷氧的新合成法能制备高分子量和窄分子量分布的聚合物,这反应是用三氯正磷-三甲基硅亚胺($\text{Cl}_3\text{P}=\text{SiMe}_3$)和痕量 PCl_5 引发一个活性阳离子过程^[18]。



示意 1

1.3 用过渡金属络合物的聚合作用

这领域内现代丰富的知识使裁制聚合物的性能成为可能。虽然这个方法的基本知识已经知晓,新的细节仍在不断发现。

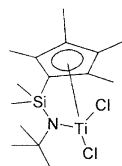
通过催化剂的¹³C-标记,聚合时的原位测定和端基分析,研究了立构序列和活性。例如,金属茂络合物 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Xind})_2\text{Zr}$ 的第一个插入步骤的有规立构有择的控制,与取代基 X 的体容度的关系,用¹³C-标记的甲基氧化烷基铝(MAO)/ $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 助催化剂进行了研究。结果发现取代基 X 不影响聚合作用的第一步。聚合物链的存在对产生异构专一性是必要的^[19]。

催化剂的老化是一个复杂的课题。将 η -芳烃- TiAlEtCl_3 型和 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 型催化剂比较,得到的结论是 Ziegler-Natta 催化剂的老化不能用还原到二价态而要用簇化来解释^[20]。

由于生成的聚合物作为热塑性塑料性能优越,苯乙烯的间同聚合和共聚及适宜的催化剂的优化引起人们的强烈兴趣。从 CpTiCl_3 开始到 CpTiF_3 或五甲基环戊二烯,活性增加了 5~100 倍^[21]。

含酰胺基的半夹层络合物³ 与 MAO 结合在一起是苯乙烯/乙烯共聚的有效催化剂^[22]。用这类金属茂催化剂首次制备了乙烯长链烯烃与苯乙烯的三元共聚物。

以反离子形式系接于金属茂的强 Lewis 碱的催化性质是近年关注的焦点。用(Me_5Cp) TiR_3 (R 为 CH_3 , CH_2Ph) 并以等强的 Lewis 酸 [BPh_3 或 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$] 加以活化催化的苯乙烯间同有择聚合已进行了透澈的研究。活性种的克分子浓度与用 ESR 谱探测到的 (Me_5Cp)



$\text{Ti}^{\text{III}}\text{R}^+$ 种作了比较,证明其等同^[23]。

含有载体的金属茂催化剂已开发用于乙烯的聚合。活性的阳离子中心被稳定并固定在 MgCl_2 表面上以防它被双分子还原歧化作用造成失活。

在丙烯用非均相半-金属茂/ MjCl_2 (异-丁基)催化剂聚合时,从 TiCl_3 得知的簇化和形成多种多样活性中心是不存在的。用于聚丙烯聚合的非均相催化剂的数目在不断增加。为苯乙烯间同有择聚合用的具有 C₂ 对称的金属茂在固定化时其选择性常起变化。这种现象在与聚苯乙烯相关的一个催化剂 $\text{CpF}(\text{ErCl}_2(\text{Fl}=\text{芴}))$ 上已被研究过^[24]。

2 聚合物结构

这个领域中感兴趣的主要课题是那些具有非线性光学性质的聚合物,医药用的生物相容和生物可降解性的聚合物,自组装和金属络合大分子以及由分子模板法设计的大分子,高性能聚合物和核-壳结构。

2.1 嵌段共聚物的形态

嵌段共聚物是聚合物和聚合共混物的重要改性剂,各种各样具有窄分子量分布的双嵌段和多段共聚物已用几种不同聚合机理相互结合,尤其是用顺序活性阴离子聚合技术合成出来了。这样的共聚物构成了许多自组装系统的基础。

然而,发生在熔体中的互不相容的具有窄分子量分布并被单功能端基所功能化的均聚物之间的界面反应也会导致可能形成超结构的嵌段共聚物。在快反应动力学的聚合物系统中,例如酞基端接的聚异戊二烯(PI)/脂肪胺端接的聚苯乙烯(PS) 70 重量%的组合自组装的柱状胶束在 2min 后即出现^[25a,b]。各用聚丁二烯代替聚异戊二烯,则组装成球状胶束。完全转化成酰亚胺并伴同片晶的生成也见诸于胺端接的 PS 与丁二酐端接的 PMMA(61 重量%) 在熔融混合和退火之时。

A-B-A 型三嵌段共聚物的界面和表面分析也取得进步。富含异戊二烯的 S-I-S 三嵌段共聚物(33 重量%苯乙烯)与类似组成的双嵌段共聚物相似形成一个高度有序的双连续回旋体形态(图 2)^[25c]。

对称的聚[苯乙烯-*b*-(乙烯/丁烯)-*b*-苯乙烯](SEBS)的表面和内部形态显著不同^[26a]。由于组分的表面能的不同,在三嵌段共聚物的表面上聚苯乙烯形成丘陵和相当于橡胶部分的平坦谷地。因此,本体中的体积比有别于表面上的面积比,并产生完全不同的形态。

在与均聚相联的界面,对比于本体相,SEBS 的形态也有改变。在本体中 SEBS(29 重量%苯乙烯)的 PS 会在 PEB 基质中形成六方堆积的圆柱体。由于 PS 嵌段在聚(3,5-二甲苯基撑醚)(PPE)中的溶解度或 PEB 基质在全同立构 PP(*i*-PP)中的溶解度的缘故,PS 圆柱体与均聚物的界面相互平行^[26b]。在与 PPE 相联的界面上,发生多个圆柱体向单个片晶的相转变。然而,在 PPE 界面上的片晶或 *i*-PP 界面上的定向的圆柱体都不是稳定的,嵌段共聚物形成胶束并向均聚物扩散。在这两场合退火会增强均聚物与 SEBS 之间的界面粘合。令人吃惊的是,在与无规立构 PS 相联的界面上,SEBS 的形态基本无大影响并在 PS 均聚物分子量远大于 PS 嵌段的情况下,看到的粘合力很弱。

在 PS 与聚(2-乙烯吡啶)之间的界面上,三嵌段共聚物聚(VP-*b*-dS-*b*-VP)(聚合度 DP :290-470-290;dS 是氘化苯乙烯)组成平行于界面的片晶^[27a]随着表面链密度的增加,片晶变得越来越无序。在用较高分子量和较高 PS 含量增强的系统中(DP :580-1620-580),发现不同的形态。在高表面链密度时,互相连接的 PVP 圆柱体("PVP 指")出现,它们优先地按垂直于界面的方向取向,这样的结构产生最高的断裂韧性。

与 ABA 型共聚物相似,对称的 ABC 型三嵌段共聚物在表面上和本体中显示出不同的形态,而在含 6%(wt) PB 的聚(苯乙烯-*b*-丁二烯-*b*-甲基丙烯酸甲酯)(SBM)的本体中则均匀地形成有序的 PS-PMMA 片晶,其中 PB 嵌段以球体处于 PS 和 PMMA 相界之间,而在表面上的片晶结构显示出大量的缺陷和一个双倍的总片晶长周期^[27b]。片晶主要以垂直于表面的方向取向,这是第一次观察到的,在表面上 PB 的球体也是处于 PS/PMMA 的界面上。在

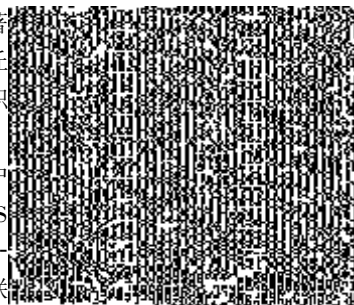


图2 对称 S-I-S 三嵌段共聚物(33%(wt)苯乙烯)的三维回旋结构(邻接的影象是被 20° 分离的立体对偶)^[25c]

薄片晶层平行地取向于表面的那部分面积上, PB 球体则处于片晶的顶部。

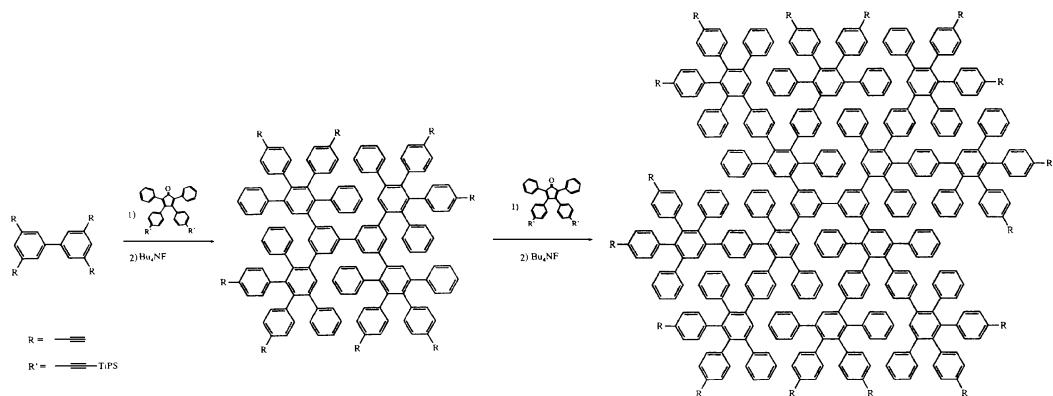
以 PB 为中心段, 与之相邻的 PS 段和 PMMA 段为外围的对称五嵌段共聚物 (MSBSM) 显示出经典的 (圆柱形和片晶结构) 以及非经典的形态 (悬链型片晶和支杆结构) 取决于它们的组成^[27c]。PS 相和 PMMA 相不可能区别开来, 对于二元硬相, 用 DSC 和 DMA 法只看到一个单一的转变。由于界面能量的缘故, 额外的 PB 嵌段似乎防止了 PMMA 与 PS 的相分离。此外, 五嵌段共聚物的形态也取决于嵌段的化学结构, 与具有 25% (wt) PB 的不饱和的母体相反, 氢化的共聚物具有 ABCB 型典型的片层结构。

2.2 星状和接枝共聚物

在嵌段共聚物中, 星状和接枝共聚物是大有兴趣的。作为星状聚合物的核心有两条新路, 具有八臂的星状聚异丁烯是用 calixarene 引发剂^[28]或将烯丙基为端基的 PIB 接枝于八氢八倍半硅氧烷^[29]得到的。虽然接枝共聚物不是什么新东西, 但你可以用这方法合成具有非常有趣性质的新聚合物。例如用聚 (2-甲基-2- 唑啉) 与聚 (异丁烯-co-氯甲基苯乙烯) 接枝可得到有非典型的溶液性质^[30]。这个双亲型的聚合物在溶液中倾向形成集合体并显示出高的界面活性。作为已知的“分子纤维增强”概念的变体, 可以提出“胶束纤维增强”的概念来讨论。主链液晶 (LC) 聚合物被接枝上聚苯乙烯枝链。这种接枝共聚物含有刚性的主链液晶聚合物 (PLCs) 和柔链接枝并能形成圆柱状胶束的微相形态, 于此 PLC 链作为胶束尺度上的增强纤维^[31]。

2.3 树枝状聚合物和“超支链”聚合物

关于树枝状聚合物和超支链聚合物 (它们的差别仅在于多分散性和支化度上不同) 的文章是很吸引人的, 它们的新合成方法和新的应用已论述过^[32]。在探索多环芳烃 (PAHs) 中, 通过四苯基环戊二烯酮与苯乙炔单元的 Diels-Alder 反应合成了几种聚苯撑树枝状聚合物^[23], 在第二代中, 这些分子已有 62 个苯环所组成并像其他超支链聚合物一样高度溶解于有机溶剂 (示意 2)。使 PAHs 平面化能产生一大批盘状分子。另一个想法是在它们的选择性催化作用方面模仿酶的性质。由于这个理由, 在一树枝状聚合物的焦点处建立一个催化中心来加速 Diels-Alder 反应^[34]。但是这种所谓的“树状酶”的反应速率从第三代以后就显著下降, 这是由于反应中心处的位阻增加的缘故。当一个可以聚合的基团被加到焦点上, 这些单体能聚合成有趣的聚合物。通过活性开环插入聚合作用 (ROMP) 可将具有两个单树基的单体聚合到聚合度高达 120 ($M_n = 252,000 \text{ g/mol}$)^[35]。这些聚合物自组装成盘状和柱状的超分子结构, 它形成热致性柱状六方形液晶相, 一个双亲性的聚醚树状聚合物它在水/空气界面处形成稳定的单分子层也值得一提^[36]。



示意 2

与树枝状聚合物相反, 超支链聚合物易于制备, 但只能用 AB_n 型单体, 后者是不易获得的。通过合成特殊的单体, 新奇的超支链聚合物能由“自缩合烯类聚合法” (SCVP) 制得, 含卤素的甲基丙烯酸酯用 ATRP 法^[37]或 GTP (基团转移聚合) 法^[38]转化成超支链聚合物。此外, 在催化逐步生长聚合作用的领域中, 用特殊的钌催化剂聚合 4-乙酰基苯乙烯也获得进展^[39]。

除了已知的可聚合的树枝状聚合物节段, 第一例可能聚合的超支链聚合物也已报道过^[40]。 AB_3 形单体三烯丙

基硅烷通过氢化硅烷化反应聚合。依靠加一个烯基 啉作核心,可以控制聚合度并得到超支链的大分子。

2.4 网状结构

在超薄膜超分子结构领域已发表了一些新的有趣结果,特别是发状棒原则对纤维素衍生物的应用^[41]。从可溶性(1,4-苯撑)的LB薄层,通过光交联可以合成超薄与高度的各向异性的网状结构^[42]。由于聚合物的整齐排列,只要少数交联就足以固定。然而,这些膜在高至160℃是稳定的,并在光学激发下强烈地发出偏振化的激光。所以它们在使用LEDs时是很有意思的。

用过滤膜或滤器时,需要多孔的具有窄孔径分布高度交联的结构,这可以由化学诱发相分离法(CIPS)制备^[43]。这个新方法扩展了热致和压致引起的相分离范围。单体在低分子量溶剂中聚合,聚合物变成不溶并经两步过程(第一步:成核;第二步:生长)形成一个高度交联的固相。低分子量的溶剂被包裹成近乎理想的球形结构并在以后的干燥过程中被除去。孔的大小可通过低分子量溶剂的性质、浓度来控制(图3)。用类似方法首次制出了孔径大小>1000nm的聚丙烯酰胺^[44]。较高的孔隙度可能使质量传递变得更快,这使聚合物分离得更好些。



图3 用CIPS法制成的环氧网络结构的扫描电子显微镜图

3 具有特殊性质的聚合物

为电子学和光-电子学所需的具有非线性光学性能的特殊聚合物系统已做了很多工作。已经证实了有烷氧基、三甲基硅烷基、卤素或苯基乙烯基取代的聚(1,4-苯撑乙烯撑)化合物的合成途径并研究了其热稳定性,多共轭聚合物的非线性光学和电子学性质与这些取代基的关系。通过引入环芳型环状取代基,已合成和表征了一类新的可溶性的聚(1,4-苯撑)。可溶性的聚(1,4-苯撑乙烯撑)和聚(1,4-苯撑乙炔撑)可通过取代芳二硼酸的Suzuki偶合反应得到^[45]。这些化合物适宜于用来研究非线性光学性质和圆偏振光学和电致发光效应与特殊结构间的关系。

含有能形成氢键的刚性共单体的双乙炔单体聚合成一个二维的超分子结构^[46],在查看有关最重要的一类共轭聚合物(例如:聚乙炔、聚二乙炔、聚苯撑、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺以及相应的低聚体)的合成、表征和性能-结构关系的最近发现的报道^[47]中,作者得到如下结论:不用经很多年,我们将有可能控制最重要的参数而化学也将进展到了了解和表征共轭聚合物的中层结构。再者,具有不同结构的或具有手性主链或手性侧链的手性共轭聚合物(聚异氰酸酯、聚脲、聚、聚硅烷、冠醚聚合物、双极空向螺旋合物等)的合成已阐述过。这些聚合物显示出极稳定的主链手性构型或者显示出有温度、溶剂、pH或其他因素的依赖性。

某些研究组^[48]对新的或改性的聚酰亚胺的合成上曾作过工作。例如通过N-(4'-羟基苯基)-4-羟基邻苯二酰亚胺与烷烃二羧酸(具不同的烷烃链长)的缩合合成聚酯酰亚胺,长短间隔基的结合产生了新类型的层形结构。在种种其他的事物中已发现(对全芳的液晶聚合物是令人惊异的)所有聚酰亚胺在固态形成层列晶相的层形结构。另一集体研究了一组聚(苯撑硫醚酰亚胺)的气体迁移性。引入长的链段会降低气体透过率,对透过系数的降低与气体扩散和溶解度系数的降低的关系作了推导。

有一篇综述论及热致液晶侧链聚合物和它们的化学结构,相行为和铁电,电光性质^[49]。也指明了它们的应用,诸如非线性光学,热电探测器 and 显示用途。与侧链聚合物形成晶体网状结构一起来考虑,对这些系统的网状结构与力学/弹性行为作了表征。从一个半柔性聚醚与一个环硅氧烷合成主链为液晶的弹性聚合物以及它的网状性质是很有趣味的。

高性能聚合物是更多出版物的主题^[50]。从含有氨基的二氟单体和双酚A合成的被氨基功能化的聚芳醚酮异构体有过记述;这些聚合物比无取代的相应物有较高的玻璃化转变温度。还有,通过溶液缩聚和环化脱水合成了一

系列新的含氟的聚(1,3,4-二唑酰亚胺酰胺)。含氟取代物使这些聚合物只溶在极性的酰胺类溶剂中,可以从这些溶液合成出柔性的膜,因为这些膜的玻璃化转变温度处于(254~325)℃范围而且稳定性高达450℃,所以这些膜作为高性能聚合物的应用是饶有兴趣的。

重氮硫酸酯作为水溶性,高光活性的热稳定的化合物在聚合物化学中有一定范围的用途。它们的合成和作为侧基引入到聚合物中通过共聚合作用,共缩聚作用和聚合物模拟反应以及它们的应用,例如作为水溶性的透印印刷用的光感树脂,作为分析实验反应的聚合物重氮的阳离子源和在乳液聚合中作为光敏界面活性试剂已有一篇综述报道^[51]。

以聚丙烯酮和聚丙交酯为基础创制生物相容的和生物可降解的“大分子工程”已发展出若干途径,包括十一烷酮均聚物和它与ε己内酯的一个嵌段共聚物的合成。通过癸二酰氯与一些经选择的甲硅烷基化羧基化合物类的混合物的本体或溶液中聚合作用已合成了新的生物可降解的半结晶共聚酯酸酐。再者,通过ε己内酯与各种异氰酸酯反应并继以1,4-二氨基丁烷扩链合成了聚氨酯酯,这些聚合物是生物可降解和在高抗张强度下只有低永久变形的的事实使它们在医药上应用极感兴趣^[52]。

酶催化聚合作用使精致的聚合物能在有吸引力的条件下合成。水溶性的聚苯胺就在这样的情况下通2,5-二氨基苯磺酸从辣根过氧化酶催化的自由基偶合作用合成出来。这个聚合作用是快速的,而且与用浓硫酸的化学法相反,产生完全磺化的聚合物,因此,这产物比化学合成的一些聚合物更适宜于作为生物传感器^[53]。

含有刚性索烷和半刚性间隔体所组合的一种新的聚索烷化合物已被合成和表征^[54]。此新的大分子的结构在主链上含有拓扑键。聚合物的玻璃化转变温度为265℃,它的热稳定高达380℃,用高稀释技术和与芳二胺的缩聚作用合成一个新的双功能大环醚砜已有介绍^[55]。由此制成的大分子聚酰胺在主链上含有大环,这对主-客体化学将会有用(图4)。

通过模板聚合作用合成的聚合物由于分子压印而形成特定的空穴^[56]。交联聚合作用围绕模板分子进行,随看模板被溶解抽走,具有预定的形状和含有可起相互作用的基团的一个痕迹仍留在聚合物上(图5)。

这个技术的范围看来比原设想的要大。用分子自组装现象,在这样的聚合中应可能建造具有复杂结构的靶分子。分子模板聚合作用的进一步可能用途,诸如作为抗体和酶、底物选择性催化剂、薄层色谱法、毛细管电泳法和传感器已作过讨论。

另一通俗的主题是含氟聚合物。通过有效的聚合物模拟反应合成了一类含有一个聚苯乙烯嵌段和一个长的含氟侧链的嵌段共聚物。在固态,这类聚合物有嵌段共聚物典型的中间相排列而且表面能很低,因此可望这聚合物会在作为分散作稳定剂和膜材料上有用^[57]。

用不饱和聚酯和聚(乙二醇)的缩合的景象应更完美^[58]。经过这样的改良,在苯乙烯内溶解度增加并使硬化后树脂的抗张强度有改进。

4 表面上的聚合物和聚合物表面

聚合物的表面性质决定了其工艺过程和生物聚合物应用。因此,在1997年,有很多工作致力于增进我们对表面现象(润湿、吸附和粘合)的了解以及对聚合物表面的改性。

从轴对称滴形分析实践所测得的润湿结果的解释是被假定为测量热力学接触角的标准^[59]。首次用原子力和电动力学实践方法量化了吸附和粘合的关系^[60]。

已提出将超分子大环永久性地固定在聚合物纤维的表面上的新概念,环糊精、吡-冠醚和富勒烯被用作适宜的配体^[61]。

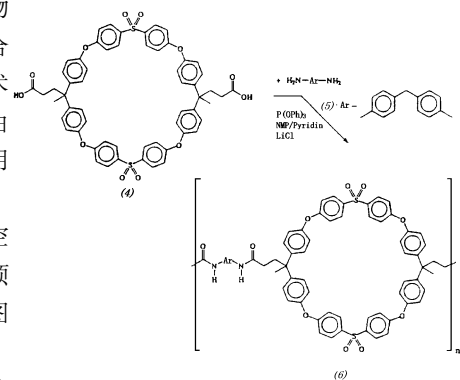


图4 大环醚砜与芳二胺的缩聚作用

用等离子体处理法来改性聚合物表面是早已知晓的。它们被专门用来增进工艺过程,例如增强粘合、金属化,控制膜分离^[12]。将蛋白质固定在由等离子体蚀刻所产生的活性表面中心上的实践已经实现^[63]。用等离子体将聚合物薄膜沉积在无机材料上的类似研究已完成^[64]。最有趣的是观察到若干蛋白质为在不同亲水性的聚合物膜上争夺吸附而产生的同期吸附作用^[64,65]。单成分蛋白质溶液在无机和有机-改性的固体表面上的吸附实践是大量出版物^[66]的题材。

近年来述及新的混合材料的论著数目显著增多。无机和聚合物化学家都找到取得限定的可重复性质的新奇材料的途径^[67]。在溶胶-凝胶法中,一种聚酰胺溶液加入到烷氢硅烷中。由此生成的混合硅胶显示出可变半经的聚酰胺夹杂物。将混合物加以热裂解就得到具有很窄的孔径分布的高度分散的二氧化硅^[68]。生产类似材料的另一方法是在三甲氧基硅烷溶胶-凝胶过程中进行苯乙烯的自由基引发聚合^[69]。

环戊二烯^[70a]和 唑啉衍生物^[70b]在二氧化硅上的阳离子聚合是将无机材料与聚合物结合在一起。通常,用三芳甲基卤化物或三氟醋酸作引发剂聚合环戊二烯需要 Lewis 酸表面中心的存在,如果发生在二氧化硅表面上,则观察到稳定的 Si-O-C 键的生成^[70a]。

取得复合物的另一途径是使聚合物和聚电解质吸附在无机物表面上^[71]。Delecorte 等用飞行时间次级离子质谱法研究聚电解质的多分子层似乎对新的表面敏感的谱学技术是个非常重要的技术。

当然,在均匀平滑的表面上合成和功能化自组装系统是个重要题材。这些膜材的结构表征^[72]和酸碱度及反应活性的描述^[73]是它们进行功能化作用的基础^[74]。例如,在金属底物上的巯基十一烷酸单层用聚丙烯酸(叔丁酯)加以酯化,将接枝的聚丙烯酸酯加以水解得到聚丙烯酸,再用胺或醇基加以功能化。苾、二茂铁、聚(乙二醇)和染料被引入到聚合物层以得到特殊性质,诸如萤光、催化活性和生物相容性^[75]。改进自组装层的生物活性的其他途径已在文献^[76]中有报道。

由于自组装层化学的进展,肯定自组装技术将在生物传感器、光电子学和催化方面起重要作用。

5 在熔体——反应性挤出中发生的反应

依靠反应性挤出法在熔体中改性——其重要性反映在已发表文章数量的增长上——是常为拓宽商品塑料应用的范围而进行的。聚合物化学与工艺诀窍的结合被看作是如何在熔体中改进聚合物的根本^[77~80]。在今后几年里,自然科学与工程科学之间的跨学科领域将发展成为聚合物化学的一个基础研究领域,对化学和工程相互结合的跨学科了解将成为化学家和工程师有目标性的和良好合作的基础。把聚合物的同类反应从溶液转到熔体,需要了解和控制受力的混合过程。例如,在粘性体系中的分布和分散过程,被扩散所控制的浓度和热传输在短时间内不受热力损坏只有用特殊的混合设备才能做到。已系统地开发出了挤出监控法以使用以研究发生在揉捏机和挤出机中的化学过程,用这种在线方法,离聚体的中和作用能加以分析^[81]。

发生在部分或完全不相容的聚合物之间的反应只能在界面上进行。所以为了加大有效界面就必需在聚合物熔化的条件下将粘性组分作强力混合和分散。尼龙 6 与苯乙烯-顺丁烯二酐共聚物^[82]和与顺丁烯二酐接枝的聚苯乙烯^[83]的偶合作用已成功地实现。随着聚烯烃市场的持续发展,这组材料已进入熔体改性法的中心地位,例如为使一般性质的聚丙烯性能延伸,已深入地研究了用来配制特殊流变性能^[78]所采用的自由基引发的长链支化反应以及用双键(现成的或从过氧化物分解所产生的)进行功能化的接枝反应,例如硅烷的偶合作用^[79]。

作为中等价位的塑料,聚酰胺的熔体改性反应法也正在受到重视。具有规定分子量和窄分子量分布的齐聚酰胺可以通过尼龙 6 的有控降解在一个反应性挤出过程中实现^[84]。这些产物是进一步合成嵌段共聚物和功能性的聚合物的基础。聚酰胺与聚烯烃偶合作为增容剂也有所记载^[85]。通过选择性的酯基转移作用生产嵌段共聚物^[86]和定义

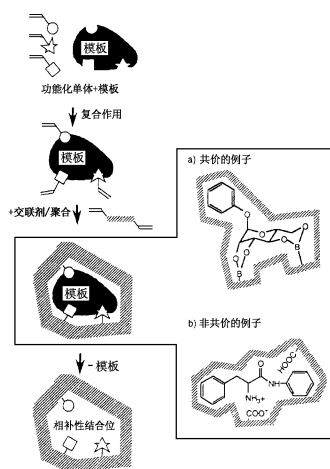


图 5 压印技术的示意

a) 共价系统:模板, 苯基- α D-呋喃甘露配糖;功能化单体, (4-乙烯基苯基) 硼酸, 交联剂, 乙二醇甲基丙烯酸二酯;b) 非共价系统:模板, 苯基- β 氨基丙酰苄胺;功能化单体, 甲基丙烯酸;交联剂, 与 a) 中相同

为聚丙烯-聚丁烯-聚酯共混物的原位相容化^[80]都强调了开拓化学技术中的这个领域的可能性。

6 聚合物分析

二维正交液相色谱法在表征溶液中复杂多组分聚合物体系方面提供了新的前景。这个技术能同时提供分子量与化学不均匀性和功能基团分布关系方面的信息。这方法的潜力在对脂肪族的和芳香族的聚酯和对聚丙交酯的热裂解产物分析中证实^[67]。实践上需要在临界条件下进行的液相吸附色谱法(LACCC)作第一维已与尺寸排阻色谱(SEC)作为第二维联用^[68]。用基体辅助激光解吸/离子化飞行时间质谱法(MALDI TOF-MS)已证明可借助从峰的极大值流出一滴洗脱剂与基体混合来测定单个分子量分布。效率高强的MALDI TOF-MS比色谱法在表征齐聚物范围^[69]的合成聚合物和大环化合物^[90]时印象深刻。一个从MALDI谱直接测定具有高分散性的聚合物分子量和分子量分布的有用方法是在研究宽分布的聚碳酸酯,聚醚砜和聚二甲基苯氧撑时被演示出来^[91]。从仪器角度来看,“时间滞后聚焦”技术应当为低价的MALDI谱仪增加表征聚合物的能力作出贡献^[92]。

温度调制的差示扫描量热法(TMDSC)的发展为研究聚合物的热性质打开了新的可能性。在这个仪器中,一个具有可变振幅和调制周期的温度调制信号叠加在基础的线性加热速率上。现在这方法主要用在研究玻璃化转变现象。不可逆的焓松弛效应是与聚合物试样的热历史相关的,能从玻璃化转变时的比热中的可逆变化中分离出来。研究频率依赖性来获取玻璃化转变过程中的动力学信息也是有意义的,其结果对进一步发展协同动力学是重要的^[93]。

关于聚合物在熔融范围内的行为已有一些文章发表。例如,Wunderlich等从聚乙二醇对苯二甲酸酯和聚氧乙烷中发现有一小部分结晶面积在熔融范围内能可逆地熔化和结晶。再者,结构重组和重结晶的过程正在讨论中,预期会有有趣的结果^[14]。

在聚合物谱学方面,二维红外(ID-IR)相关光谱法以不同形式加以应用。用分步扫描和快速扫描谱仪的深度剖面光声谱法,动能流变-光学和光谱显像都有报道^[95]。ID-IR在近红外(NIR)谱范围的实践有利于仔细研究尼龙12在预熔范围的氢键^[96]。NIR谱已变成用在中红外的各种技术的名副其实的替用技术,在挤出过程中对热的聚合物熔体进行在线监控。用这方法和特殊的透射和扩散反射探针可以实时测定聚合物共混物的组成和填料的浓度^[97]。

众所周知,偶极耦合往往是聚合物的固态NMR谱中讨厌的线展宽的一个原因。近来,这种效应已被考虑用来测定偶极耦合聚合物网状结构的连通性。为了得到一个良好光谱分辨率可用“魔角自旋”(MAS)来消除。但在NMR实践的某一时期,偶极耦合被用特殊的脉冲序列重新引进来,去标出已存在的连通,测量距离和扭转角^[98]。把流变研究和脉冲场梯度自旋回声(PGSE)NMR结合起来在完域NMR实践中起重要作用,广泛的应用是可能的。例如为研究剪切稀化或类似效应,因为每一个化学种的完整的速度剖视图能分别测定^[99]。一种可移动的表面扫描器的发展使NMR显像能在一个大的物体上实现,它也能含金属^[100]。

在1997年发表了无数有关聚合物的小角X射线散射(SAXS)和中子散射(SANS)的有趣文章。这两种方法结合在一起可以用于分析像昆虫那样聚合物的构象^[101],它可能消除重复聚合物单元的有限尺寸的效应和无限薄链的散射功能,相应于理论模型。将SAXS和DSC结合起来仔细研究聚合物的熔化和结晶作用也有报道^[102]。

7 参考文献

- 1 Sawamoto M, Kamigaito M, Trends Polym Sci, 1996, 4: 371; Hawker C J, Acc Chem Res, 1997, 30: 373; Sawamoto M, Kamigaito M, Polym Mater Sci Eng, 1997, 76: 154; Matyjaszewski K, ACS Symp Ser, 1997, 665, 12
- 2 Hawker C J, Hedrick J L, Malmstrom E, et al. Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem) 1997, 38(2): 412
- 3 Qiu J, Matyjaszewski K, Acta Polym, 1997, 48: 169; Matyjaszewski K, Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem) 1997, 38(2): 383; Gaynor S G, Matyjaszewski K, Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem) 1997, 38(1): 758; Matyjaszewski, Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem) 1997, 38(1): 736; Sawamoto M, Kamigaito M, Polym Prepr, (Am Chem Soc Div Polym Chem) 1997, 38(1): 740
- 4 Wei M, Matyjaszewski K, Patten T E, Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem) 1997, 38(1): 683
- 5 Qiu J, Matyjaszewski K, Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem) 1997, 38(1): 711

- 6 Qiu J, Matyjaszewski K. *Macromolecules* 1997, 30(19):5643
- 7 Grubbs R B, Hawker C J, Dao J, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36:270; *Angew Chem*, 1997, 109, 261
- 8 Coca S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30, 2808; CoCa S, Matyjaszewski K. *Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem)* 1997, 38(1):693
- 9 Chen X, Ivan B, Kops J, et al. *Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem)* 1997, 38():715
- 10 Nakagawa Y, Miller P, Pacis C, et al. *Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem)* 1997, 38(1):701
- 11 Gaynor S G, Edelman S Z, Matyjaszewski K. *Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem)* 1997, 38(1):703; Gaynor S G, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30:4241
- 12 Endo T, Torii N, Takata T, et al. *J Am Chem Soc*, 1997, 119:8718
- 13 Clark M R, Kedall J L, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1997, 30:6011
- 14 Takekoshi T, Terry J M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35:751
- 15 Trejo-O'Reilly, J A, Cavaille J Y, Gandini A. *React Funct Polym*, 1997, 32(1):9
- 16 Neffgen S, Keul H, Hülker H. *Macromolecules*, 1997, 30:1289
- 17 Crivello J V, Rajaraman S K. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35:1579
- 18 Allcock H R, Crane C A, Morrissey C T, et al. *Macromolecules*, 1996, 30, 7740
- 19 Sacchi M C, Barsties E, Tritto I, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:3955
- 20 Albizzati E, Giannini U, Balbontin G, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1997, 35:2645
- 21 Kaminsky W, Lenk S. *Makromol Symp*. 1997, 118:45
- 22 Sernetz F G, Mulhaupt R, Amor F, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35:1571
- 23 Grassi A, Lamberti C, Zambelli A, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:1884
- 24 Kitagawa T, Uozumi T, Soga K, et al. *Polymer*, 1997, 38:615
- 25 a) Orr C A, Adedeji A, Hirao A, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:1243; b) Cernohous J J, Macosko C W, Hoyer T R. *Macromolecules*, 1997, 30:5213; c) Laurer J H, Hajduk D A, Funk J C, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:3928
- 26 a) Motomatsu M, Mizutani W, Tokumoto H. *Polymer*, 1997, 38:1779; b) Heck B, Arends P, Ganter M, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:4559
- 27 a) Dai, C-A, Jandt K D, Iyengar D R, et al. *Macromolecules* 1997, 30, 549; b) Stocker W, Beckmann J, Stadler R, Rabe J P, *Macromolecules* 1996, 29:7502; c) Yu J M, Dubois P, Jerome R, *Macromolecules* 1997, 30:4984
- 28 Jacob S, Majoros I, Kennedy J P. *Macromolecules* 1996, 29:8631
- 29 Majoros I, Maralko T M, Kennedy J P. *Polym Bull*. 1997, 38:15
- 30 Nuyken O, Rueda Sanchez J, Voit B. *Macromol Rapid Commun*. 1997, 18:125
- 31 Braun D, Wilhelm V, Hellmann G H. *Angew Makromol Chem*. 1997, 245:73
- 32 Turner S R, Voit B I. *Polym News* 1997, 22:197; Johanson M, Malmstom E, Hult A. *Trends Polym Sci* 1996, 4:398; Zeng F, Zimmermann S C. *Chem Rev* 1997, 97:1681
- 33 Morgenroth F, Reuther E, Mülén K. *Angew Chem Int Ed Engl* 1997, 36:631; *Angew Chem* 1997, 109, 647; Iyer V S, Wehmeier M, Brand J D, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36:1604; *Angew Chem* 1997, 109:1676; Mülén M, Iyer V S, K. Übel C. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36:1607; *Angew Chem* 1997, 109:1679
- 34 Mak C C, Chow H-F. *Macromolecules*, 1997, 30:1228
- 35 Percec V, Schlueter D. *Macromolecules*, 1997, 30:5783
- 36 Bo Z, Zhang X, Yi X, et al. *Polym Bull*, 1997, 38:257
- 37 Matyjaszewski K, Gaynor S G, Kulfan A, et al. *Macro molecules*, 1997, 30:5192
- 38 Simon P F W, Radke W, Mülér A H E. *Macromol Chem Phys*, 1997, 18:865
- 39 Lu P, Paulasaari J K, Weber W P. *Macromolecules*, 1996, 29:8583
- 40 Lach C, Mülér P, Frey H, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18:253
- 41 Schulze M, Seufert M, Fakirov C, et al. *Macromol Symp*, 1997, 120:237; Sigl H, Brink, G, Seufert M, et al. *Eur Biophys J*, 1997, 25(4):249; Wiegand G, Jaworek T, Wegner G, et al. *Langmuir*, 1997, 13:3563
- 42 Remmers R, Neher D, Wegner G. *Macromol Chem Phys*, 1997, 18:2551

- 43 a) Kiefer J, Hilborn J G, Hedrick J L · Polymer, 1996, 25, 5715; b) Kiefer J, Hilborn J G, Hedrick J L, et al · Macromolecules, 1996, 29, 8546
- 44 Xie S, Svec F, Frechet J M J · J Polym Sci A: Polym Chem, 1997, 35, 1013
- 45 Koch F, Heitz W · Macromol Chem Phys, 1997, 198, 1531
- 46 Schimm H-K · Macromol Chem Phys, 1997, 197, 3501; Fiesel R, H Über J, Apel U, Enkelmann V, et al · Macromol Chem Phys, 1997, 198, 2623; Huggins K E, Son S, Stupp S I · Macromolecules, 1997, 30, 5305
- 47 Feast W J, Tsibouklis J, Pouwer K L, et al · Polymer, 1996, 37, 5017; Pu L, Acta Polym, 1997, 48, 116
- 48 Kricheldorf H R, Probst N, Schwarz G, et al · Macromolecules, 1996, 29, 4234; Schwarz G, Sun S-J, Kricheldorf H R, et al · Macromol Chem Phys, 1997, 198, 2123; Xu Z K, Böhning M, Schultze J D, et al · Polymer, 1997, 38, 1573
- 49 Dubois J C, Barny P L, Mauzac M, et al · Acta Polym, 1997, 48, 47; Bergmann G H F, Finkelmann H · Macromol Rapid Commun, 1997, 18, 353
- 50 Parthiban A, Guen A L, Yansheng Y, et al · Macromolecules, 1997, 30, 2238; Hamciuc C, Hamciuc E, Bruma M · Angew Makromol Chem, 1996, 242, 159
- 51 Nuyken O, Voit B · Macromol Chem Phys, 1997, 198, 2337
- 52 Tian D, Dubois P, Jérome R · Macromolecules, 1997, 30, 1947; Kricheldorf H R, Gomourachvili Z · Macromol Chem Phys, 1997, 198, 3149; de Grot J H, de Vrijer R, Wildeboer B S, et al · Polym Bull, 1997, 38, 211
- 53 Alva K S, Kumar J, Marx K A, et al · Macromolecules, 1997, 30, 4024
- 54 Muscat D, Witte A, Kähler W, et al · Macromol Rapid Commun, 1997, 18, 233
- 55 Rodewald B, Ritter H · Macromol Rapid Commun, 1997, 18, 817
- 56 Takeuchi T, Matsui J · Acta Polym, 1996, 47, 471; Wulff G, Grob T, Schöfelfeld R · Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36, 1962; Angew Chem, 1997, 109, 2050; Uezu K, Nakamura H, Kanno J, et al · Macromolecules, 1997, 30, 3888
- 57 Antonietti M, Förster S, Micha M A, et al · Acta Polym, 1997, 48, 262
- 58 Schulze U, Skrifvars M, Reichelt N, et al · J Appl Polym Sci, 1997, 64, 527
- 59 Chen P, Sunsar S S, Amirfazli A, et al · Langmuir, 1997, 13, 3035
- 60 Weidenhammer P, Jacobasch H-J · J Colloid Interface Sci, 1996, 180, 232; Weidenhammer P, Jacobasch H-J · Polym Prepr, (Am Chem Soc, Div Polym Chem) 1996, 37, 614
- 61 Deuter U, Buschmann H-J, Knittel D, et al · Angew Makromol Chem, 1997, 248, 153, 165
- 62 Proc of the 20th Annu. "Anniversary" Meeting of The Adhesion Society (Eds: Drzal L T, Schreiber H L), The Adhesion Society, Blacksburg, VA 1997; Bichler C H, Langowski H C, Moosheimer U, et al · J Adhes Sci Technol, 1997, 11, 233; Petrat F M, Wolany D, Reihs K, et al · in Secondary Ion Mass Spectrometry (Eds: Benninghoven A, Hagenhoff B, Werner H W), Wiley, New York, 1997, p723; Borisov S, Khotimsky V S, Regrov A I, et al · J Membr Sci, 1997, 125, 319
- 63 Vasilets V, Hermel G, Kählig U, et al · Biomaterials, 1997, 18, 1139
- 64 Lassen B, Malmsten M · J Colloid Interface Sci, 1997, 186, 9
- 65 Müller M, Werner C, Grundke K, et al · Microchim Acta, 1997, 14, 671; Müller M, Werner C, Braun H-G, Eichhorn K-J, Buchhammer H-M, et al · in Werkstoffe für die Medizintechnik (Eds: Ziegler G, Cherdron H, Hermel W, et al · DGM-Informationsgesellschaft, Frankfurt am Main 1997, p129; Houska M, Brynda E · J Colloid Interface Sci, 1997, 188, 243
- 66 Kurrat R, Prenosil J E, Ramsden J J · J Colloid Interface Sci, 1997, 185, 1; Shafei G M S, Philip C A · J Colloid Interface Sci, 1997, 185, 140; Silin V, Weetall H, Vanderab D · J Colloid Interface Sci, 1997, 185, 94; Boukantz L, Vidal-Madjar C, Balcar N, Baron M H · J Colloid Interface Sci, 1997, 188, 58; Wahlgren M, Elofsson U M · J Colloid Interface Sci, 1997, 188, 121; Giacomelli C E, Avena M J, DePauli C P · J Colloid Interface Sci, 1997, 188, 387; Bentaleb A, Ball V, Haikel Y, et al · Langmuir, 1997, 13, 729; Bentaleb A, Ball V, Haikel Y, Voegelé J C, et al · Langmuir, 1997, 13, 729
- 67 Zhou Y W, Jaroniec M, Gilpin R K · J Colloid Interface Sci, 1997, 185, 39; Monde T, Nakayama N, Yano K, et al · J Colloid Interface Sci, 1997, 185, 111; Yuan W, van Oss W J · J Colloid Interface Sci, 1997, 185, 197; Nakane K, Suzuki F · J Appl Polym Sci, 1997, 64, 763
- 68 VerAvaddhani C, Chujo Y, Kuraoka K, et al · Polym Bull 1997, 38, 501; Shi Y, Seliskav C J · Chem Mater, 1997, 9, 821
- 69 Tamaki R, Naka K, Chujo Y · Polym Bull, 1997, 39, 303
- 70 a) Spange S, Langhammer E · Macromol Chem Phys, 1997, 198, 431; Spange S, Langhammer E · Macromol Chem Phys, in press; b) Jordan R, Graf K, Riegler H, et al · Chem Commun, 1996, 1025

- 71 Ishiduki K, Esumi K · J Colloid Interface Sci, 1997, 185:274; Shakesheff K M, Evora C, Soriano I, et al · J Colloid Interface Sci, 1997, 185:538; Blockhaus F, Sequaris J M, Narres H D, et al · J Colloid Interface Sci, 1997, 186:234; Gailliez E, Bacquet M, Laureyns J, et al · J Appl Polym Sci, 1997, 871; Delcorte A, Bertrand P, Wischerhoff E, Polym Sci, 1997, 871; Delcorte A, Bertrand P, Wischerhoff E, et al · Langmuir, 1997, 13:5137
- 72 Poirier G E · Langmuir, 1997, 13:2019; Bar G, Rubin S, Parikh A N, et al · Langmuir, 1997, 13:373; Himmel H J, Wenzel C, Gerlach R, et al · Langmuir, 1997, 13:602; Himmel H J, Weis K, Jäger B, Dannenberger O, et al · Langmuir, 1997, 13:4943; Tamada K, Hara M, Sasabe H, Knoll W · Langmuir, 1997, 13:1558; T. Ishida, Takao, S. Tsuneda, N. Nishida, et al · Langmuir, 1997, 13(17):4638
- 73 Hu K, Bard A J · Langmuir, 1997, 13:5114
- 74 Bandyopadhyay K, Sastry M, Paul V, et al · Langmuir, 1997, 13:866
- 75 Bruening L M, Zhou Y, Aguilar G, et al · Langmuir, 1997, 13:770
- 76 Beyer D, Knoll W, Ringsdorf H, et al · J Biomed Mater Res, 1997, 36(2):181; Bunjes N, Schmidt E K, Jonczyk A, et al · Langmuir, 1997, 13:6188
- 77 Hölzer H, Michaeli W, Grefenstein A, et al · Polym Prepr, (Am · Chem Soc Div Polym Chem) 1996, 37:626; Michaeli W, Grefenstein A, Ortmann A, et al · Gummi Fasern Kunstst, 1996, 49:309; Warth H M, Haupt R, Schatzle J · J Appl Polym Sci, 1997, 64:231; Müller P, Wenzel C, Scherf R, et al · Polym Mater Sci eng, 1997, 76:51; Hu G-H, Sun Y-J, Lambla M · J Appl Polym Sci, 1996, 61:1039
- 78 Wang X, Tzoganakis C, Rempel G L · J Appl Polym Sci, 1996, 61:1395
- 79 Shearer G, Tzoganakis C · Annu Tech Conf Soc Plast Eng, 1997, 55:2996; Shearer G, et al · J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1997, 35:1225
- 80 Sun Y-J, Hu G-H, Lambla M, et al · Polymer, 1996, 37:4119
- 81 Broadhead T O, Patterson W I, Dealy J M · Polym Eng Sci, 1996, 36:2840
- 82 Kelnar I, Stephan M, Jakisch J, et al · J Appl Polym Sci, 1997, 66:555
- 83 Wo W H, Park C D, Sung M O · Polymer, 1996, 37:1709
- 84 Eichhorn K-J, Lehmann D, Voigt D · J Appl Polym Sci, 1996, 62:2053
- 85 Yeh J-T, Fan Chiang C-C, Yang S-S · J Appl Polym Sci, 1997, 64:1531
- 86 Stevels W M, Bernard A, van de Witte V, et al · J Appl Polym Sci, 1996, 62:1295
- 87 Krüger R-P, Much H, Schulz G, et al · Macromol Symp, 1996, 110:155
- 88 Pasch H · Macromol Symp, 1996, 110:107.
- 89 Pasch H, Rode K, Ghahary R, et al · Angew Makromol Chem, 1996, 241:95; Räder H-J, Spickermann J, Kreyerschmidt M, et al · Macromol Chem Phys, 1996, 197:3285; Williams J B, Gusev A I, Hercules D M · Macromolecules, 1997, 30:3781
- 90 Zammit M D, Davi T P, Haddleton D M, et al · Macromolecules, 1997, 7:1915; Hölzer S, Spickermann J, Morrison D L, et al · Macromolecules, 1997, 30:3110
- 91 Vitalini D, Mineo P, Scamporrino E · Macromolecules, 1997, 30:528
- 92 Schriemer D C, Whittall R M, Li L · Macromolecules, 1996, 30:1955
- 93 Boller A, Schick C, Wunderlich B · Thermochim Acta, 1995, 266:97; Wunderlich B, Okazaki I · J Therm Anal, 1997, 49:57
- 94 Okazaki I, Wunderlich B · Macromolecules, 1997, 30:1758; Ishikiriya K, Wunderlich B · Macromolecules, 1997, 30:4126
- 95 Noda I, Story G M, Dowrey A E, et al · Macromol Symp, 1997, 119:1; Steeman P A M, Meier R J, Simon A, et al · Polymer, 1997, 38:5455
- 96 Ozaki Y, Liu Y, Noda I · Macromolecules, 1997, 30:2391
- 97 Fischer D, Bayer T, Eichhorn K-J, et al · Fresenius J · Anal Chem, 1997, 359:74
- 98 Graf R, Demco D E, Gottwald J, et al · Chem Phys, 1997, 106:885
- 99 Manz B, Callaghan P T · Macromolecules, 1997, 30:3309
- 100 Blüthrich B, Blüthner P, Phys unserer Zeit, 1997, 28:44; Zimmer G, Guthausen A, Schmitz U, et al · Adv Mater, 1997, 9:984
- 101 Hickl P, Ballauff M · Macromol Symp, 1997, 118:683; Hickl P, Ballauff M, Scherf U, et al · Macromolecules, 1997, 30:273
- 102 Schmidtke J, Strobl G, Thurn-Albrecht T · Macromolecules, 1997, 30:5804