

分子设计在热塑性弹性体制备中的应用

崔巍¹, 张宝森², 闫卫东^{1*}

(1 河北工业大学化工学院 高分子科学与工程研究所, 天津 300130

2 中国石油天然气股份有限公司 大港石化分公司 天津, 大港 300280)

摘要:本文综述了近年来基于分子设计原理制备的热塑性弹性体的研究报道, 包括提高聚氨酯热塑性弹性热稳定性和柔韧性; 用立构可控茂金属催化剂制备聚丙烯热塑性弹性体; 热可逆共价交联聚合物和星型结构、棕榈树结构、哑铃形结构聚合物的研究。同时对乳液互穿网络型热塑性弹性体以及热塑性弹性体共混物进行了简要介绍。

关键词:热塑性弹性体; 分子设计; 星型共聚物

引言

高分子的分子设计是近年来在高分子领域出现的新的研究思路和方法。它是在了解构成材料分子的化学结构与物性之间相互关系的基础上, 根据要求合成出具有特定化学结构的物质, 使其具有所需要的性能^[1]。它避免了聚合物合成与应用目的之间的脱节^[2], 这一过程如图 1 所示:

高分子分子设计主要涉及三个方面: (1) 设计或推断与某种性质相对应的高分子性质; (2) 根据高分子的性质设计出相应的高分子结构; (3) 选择能合成加工该结构的聚合物的合成方法与加工方法来完成高分子材料制备。



图 1 高分子分子设计过程示意图

Figure 1 The process of polymer molecular

热塑性弹性体 (Thermoplastic Elastomer, TPE) 是在室温下显示橡胶弹性, 在高温下又可以塑化成型的一类材料。大多数这种聚合物基体表现为结晶或“物理交联”以防止聚合物塑性变形。通常 TPE 按其化学组成可以分为聚苯乙烯类 (SBC)、聚烯烃类 (TPO)、聚氨酯类 (TPU)、聚酯类 (TPEE)、聚酰胺类 (TPA) 等^[3,4]。由于它良好的机械性能和可回收性能, 已经广泛的应用于汽车、工业、电气产品等领域, 近三十年来始终保持者较高的增长率。用分子设计的方法开发具有特定应用价值的热塑性弹性体越来越多地受到人们青睐。

1 聚氨酯热塑性弹性体

热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 是第一个可以热塑加工的弹性体^[5], 也成为人们研究的焦点之一。传统的聚氨酯的热稳定性差, 而这种低的热稳定性成为它在工业应用受限的主要原因。一种公认的提高聚氨酯热稳定性的方法就是化学结构改性, 即在分子链上共聚上一种热稳定性高的聚合物, 如二酰亚胺、异氰酸酯、三嗪、磷腈等。聚酰亚胺有很高的热稳定性、机械强度、介电常数, 用扩链剂把它引入到聚氨酯中作为硬链段已经得到成功的应用^[6,7]。但是, 不可避免造成聚氨酯柔顺性和延伸性的下降, 加工性能变差。

为了提高聚合物链段的柔顺性, 从结构上考虑 C—O 键柔顺性比 C—C 键好, 脂肪链比含芳环链柔顺性好, 如果将它们引入到聚合物主链中, 将改善链段的柔顺性。Yeganeh 等^[8]在扩链剂二酰亚胺结构单元中引入双酐单体, 采用脂肪类二酰亚胺提高了 TPU 链柔顺性。

采用 DA 扩链剂合成的热塑性聚氨酯弹性体 (见图 2、图 3) 软段、硬段、扩链剂比为 2:1:3 时在四氢呋喃中 1 h 溶解, 即使是在其它普通有机溶剂中也可以很好的溶解。这表明引入脂肪类的二酰亚胺 (琥珀酰亚胺) 作为硬段也不用牺牲 TPU 的加工性能。对它又进行了一系列的应力应变测试, 最大拉伸应力为 7.9 MPa, 断裂伸长率 189%, 模量 12 MPa。良好机械性能源于它内部的苯环、二酰亚胺环和氢键作用。

扩链剂 DA 的合成:

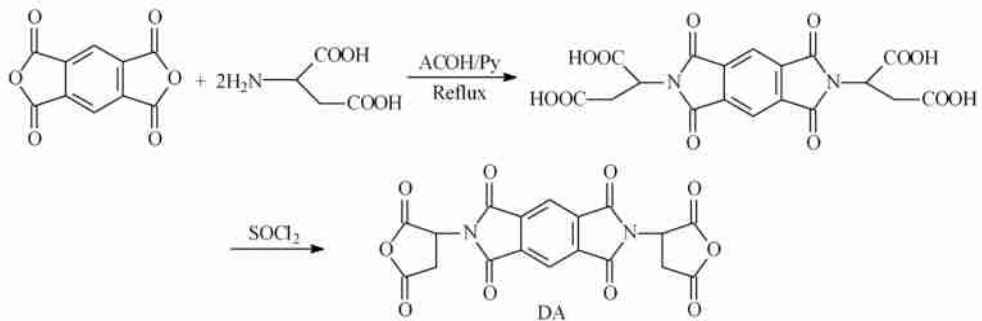


图 2 2,2'-苯均四甲酰二亚胺二丁二酸酐的合成
Figure 2 Synthesis of 2,2'-pyromellitimidebis(succinic anhydride)

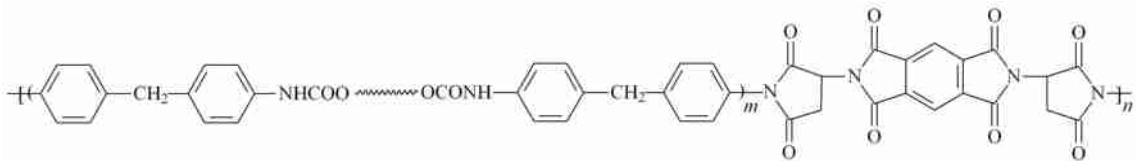


图 3 聚氨酯热塑性弹性体的结构
Figure 3 Structure of poly(urethane-imide-imide)s

差示扫描量热仪(DSC)测定玻璃化温度 T_g 在 170°C 左右,比传统的 TPU 要高很多。因此,与传统的聚氨酯相比,既增加了 TPU 的热稳定性又提高了它的机械性能和加工性能。

在生物医药系统中如外科伤口缝合、药品胶囊、组织支架材料中,大多数可降解的聚合物具有相似的机械性能,高的杨氏模量和低的断裂伸长率导致它与临床要求不符。因此,必须提高材料的柔韧性,减少与组织之间的应力,从分子结构角度考虑,增加软嵌段在聚合物中的比例,同时还要产生一定的相分离结构保持 TPE 的特性。

为提高软段中脂肪链段的长度,Cohn 等^[9]采用五个亚甲基聚己内酯代替了以往常用的含两个亚甲基的聚环氧乙烷,引发乳酸的开环聚合,设计并合成了一系列可生物降解的聚己内酯/聚乳酸(PCL/PLA)多嵌段的聚(酯-氨酯)热塑性弹性体,见图 4。其中脂肪族的 PCL 充当软段,部分结晶的 PLA 形成非共价交联充当硬段,扩链剂为六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。

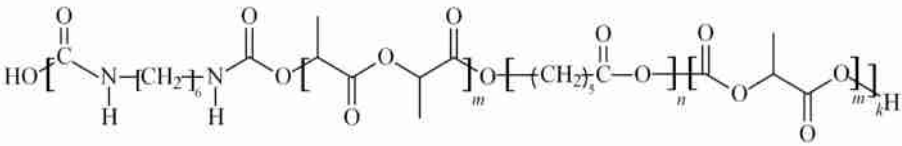


图 4 多嵌段共聚物的结构
Figure 4 Structure of multiblock copolymers

在这种多嵌段聚合物中,由于结构规整的 PLA 易形成结晶,与呈现无规线团状的 PCL 产生微相分离结构。特别是聚合物的多嵌段结构可以实现分子剪裁,通过控制 PLA 段的聚合度,改变结晶度,就可以得到一系列组成的多嵌段共聚物,使其具有所需性能。经性能测试,这种共聚物表现出好的机械性能,最大拉伸强度在 32MPa 左右,杨氏模量为 30MPa ,断裂伸长率高于 600% 。PLA 嵌段越长,材料的降解速度越慢,但是均比相应的均聚物降解快。

Schouten 等^[10]在非催化剂体系中用聚己内酯(PCL)、四亚甲基二异氰酸酯(BDI)和 1,4-丁二醇(BDO) (C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

合成出一系列不同软段长度和恒定硬段长度的可降解聚氨酯弹性体, 分子量为 $78 \sim 160 \text{ kg/mol}$, 随着硬段含量的相对增加, 熔点最低为 78°C , 最高达到 122°C , 结晶度在 $26\% \sim 92\%$ 之间变化, 杨氏模量在 $30 \sim 264 \text{ MPa}$ 之间。

2 热可逆共价交联热塑性弹性体

热塑性弹性体大部分是物理交联(SBS、聚酯型 TPE 等)或是不可逆共价交联(如 TPV 等), 因而它们在加工性能, 特别是制品的综合性能(如强度低、耐热性差、易蠕变、永变大等)上都难以达到传统硫化胶的水平^[11]。因此, 需要寻求一种既可保持传统硫化胶结构和物性(共价交联), 又能进行可塑性流动加工的交联剂和交联反应。

Diels-Alder 反应的反应速度快、产率高(一般达 100%)、且大都为自由基历程。当所用的反应物为环戊二烯(CPD)时, 它的一个分子充当共轭双键, 而另一个分子就是含双键的化合物, 二者只是在温度的影响下就可以发生二聚和解二聚反应。利用 CPD 和 DCPD 这种的热可逆转化特性, 将含 CPD 或 DCPD 环的衍生物引作含活性基团线型聚合物分子的交联键, 使之转化为含 $\text{C}-\text{C}$ 共价交联的热可逆共价交联热塑性弹性体(TRTPE)^[11]。Harumi 等^[12] 他们通过 $\text{CPD}-\text{Na}$ 或 $\text{CPD}-\text{Li}$ 与含氯聚合物如 PVC、CR 等反应制得了含 CPD 结构的交联聚合物。

焦书科等^[11] 制备了如下结构的双环戊二烯二甲酸双缩水甘油酯(DGDCA), 见图 5。



图 5 双环戊二烯双环氧化合物 DGDCA 的结构图

Figure 5 The structure of DGDCA

在铝系催化剂存在下, 分别以溶液聚合、沉淀聚合法, 使之与环氧氯丙烷、环氧乙烷和环氧丙烷进行离子型开环共聚, 转化率达 $90\% \sim 100\%$ 、热塑成型温度为 $188 \sim 190^\circ\text{C}$ 。这些结果意味着依据反应性质的判断而采取的分子设计思路是合理的。

董永强等^[13] 合成了共价交联剂 $[\text{DCPD}(\text{COOK})_2]$, 以溶液反应法实现了氯化聚乙烯 CPE 的共价交联(见图 6)。

将这种混炼后模压成型交联的 CPE 胶片剪碎并在相同的条件下, 可再进行二次、三次模压成型, 所得胶片仍光洁、平滑。交联 CPE 的 100% 、 300% 定伸模量均随交联剂用量增大而提高, 与未加交联剂的试样对比, 则 100% 定伸模量提高 56.2% , 300% 定伸模量提高 192% , 拉伸强度提高 53.2% , 此时断裂伸长率下降 12 倍, 永久形变由 118% 下降至 18% 。这些数据不仅表明共价交联剂可有效地交联 CPE, 而且交联速度不受各种配合物的影响, 只加少量就可获得交联密度适当、综合性能较好的制品。

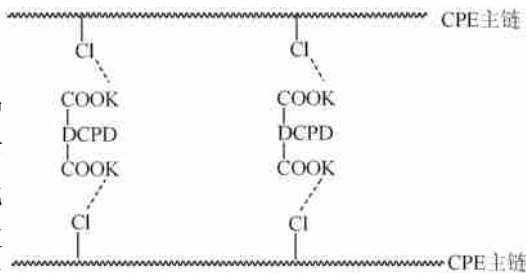


图 6 共价交联氯化聚乙烯

Figure 6 The covalent crosslinked CPE

3 茂金属催化聚丙烯类热塑性弹性体

聚烯烃类热塑性弹性体(简称 TPO)诞生于上世纪 70 年代, 它以其自身较好的性能价格比、良好的可加工性及重复使用性能很快引起了人们的重视, 显示了良好的应用前景^[14]。

TPO 主要是通过聚合物链结晶提供无定形弹性链段的物理交联点, 考虑到立构规整度不同的聚丙

烯具有不同的结晶态,如果将结晶的全同立构聚丙烯和非结晶的无规立构聚丙烯相结合制备成嵌段聚合物会具有热塑性弹性体的性质。这就需要选择一种合适的催化剂,首先就会想到茂金属催化剂,因其催化活性高、生成的聚合物相对分子质量分布窄、聚合物结构可控等优点,是继高效载体型传统 Ziegler-Natta 催化剂之后的新一代烯烃聚合催化剂。

1984 年 Ewen^[15, 16] 采用桥联型茂金属 Et(Ind)₂TiCl₂/MAO 催化体系得到了等规聚丙烯和无规聚丙烯的混合物。1985 年, Brintzinger 等^[15, 17, 18] 成功地分离出外消旋体的 Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO。在茂金属催化剂催化丙烯聚合中, 外消旋体结构的茂金属催化剂产生 iPP, 内消旋异构体生成 αPP, 这两个催化活性中心不断变换, 进而生成等规和无规聚合物链段, 形成嵌段聚合物。Waymouy^[15, 19] 合成出 (2-PhInd)₂ZrCl₂, 在助催化剂 MAO 作用下, 用其催化丙烯聚合, 在温度的影响下形成 iPP 与 αPP 嵌段聚丙烯, 立体选择性和聚合活性高(1.7×10⁶ g/g, 以 Zr 计算)。

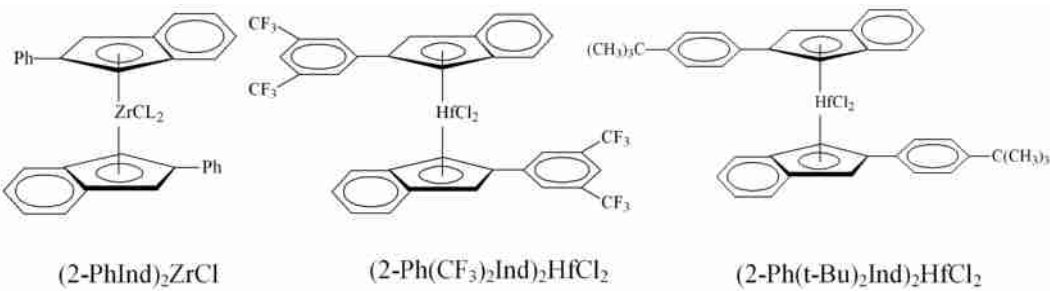


图 7 三种茂金属催化剂结构

Figure 7 The structures of three different metallocene catalysts

Rajan^[20] 等合成了三种茂金属催化剂催化丙烯聚合, 见图 7。首先用 GPC 测出产物的分子量变化范围很宽、分子量分布在 2.5~4.5 之间。NMR 测得立构规整度在 30~43% 之间变化。DSC 图上有很宽的熔融峰, 说明有不同的晶体结构共存, T_g 为 -11℃ 左右, T_m 为 150℃ 左右, 比全同立构聚丙烯 165℃ 要低。杨氏模量在 8.51~20.3MPa 之间, 断裂伸长率在 883~1080% 之间变化, 拉伸时会产生诱导结晶, 并且发现应力诱导结晶只发生在单轴拉伸而非双轴上。

4 非线性嵌段共聚物

非线性嵌段共聚物如星型嵌段共聚物、杂臂星型共聚物和伞形聚合物是通过将线形聚合物链段连接到一个中心核上形成的^[21]。目前, 热塑性弹性体多以线性嵌段共聚物为主, 但是从分子结构上考虑, 非线性嵌段共聚物同样可以实现 TPE 的性质。其中一种是从臂的角度考虑, 即在多官能团的核上生成线性嵌段的支链。

20 世纪 70~80 年代, Fetters 等^[5] 用二乙烯基苯、多氯硅烷 SiHCl₃ 作为官能团偶联剂合成了星型嵌段共聚物。为得到臂数可控的星型聚合物, 一个有效的方法是采用多官能团引发剂^[22, 23]。Pan 等^[21, 24] 用四臂引发剂 S1, 在 CuBr/bpy 催化作用下, 引发丙烯酸(2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4)-甲基酯(DMDMA)进行原子转移聚合 ATRP。分离纯化后的四臂 PDMDMA(S2, M_w/M_n=1.28~1.41) 引发甲基丙烯酸甲酯(MMA) 进行 ATRP, 制得星型嵌段共聚物 S3, 在 1mol/L HCl 溶液中水解, 得到两亲性星型嵌段共聚物 S4 (见下图 8 所示)。

用类似的方法(见图 9), 六官能团引发剂 S5 引发苯乙烯(St)和 DMDMA 聚合, 制得六臂星型嵌段共聚物^[25]。三官能团引发剂 S6 引发甲基丙烯酸正丁酯(nBuMA)及甲基丙烯酸 2-(N,N-二甲氨基)乙基酯聚合制得三臂星型共聚物^[26]。二十一官能团引发剂 S7 顺序引发 MMA 和甲基丙烯酸正丁酯聚合制得二十一臂嵌段共聚物^[27]。

另一种是同时考虑核与臂的性质, 可将柔韧性的臂连接到硬质的核上。富勒烯 Fullerene(C₆₀) 分子

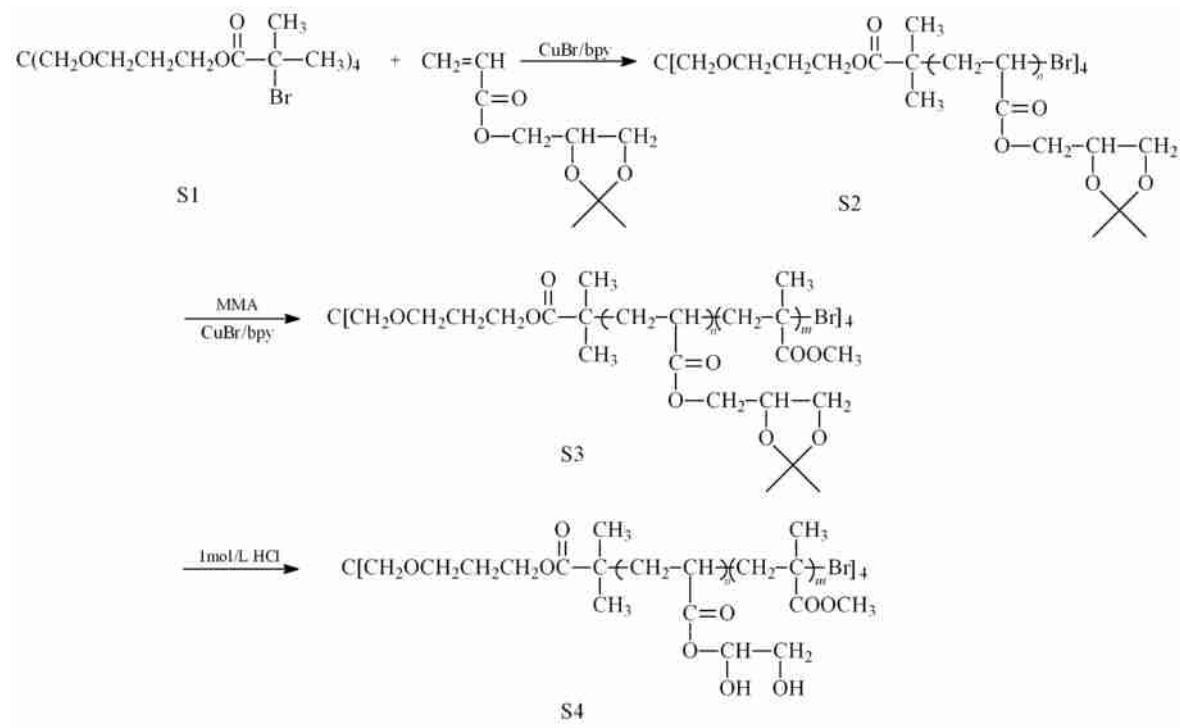


图 8 原子转移聚合 ATRP 制备四臂星型嵌段共聚物
Figure 8 Synthesis of 4-armed star block copolymer by ATRP

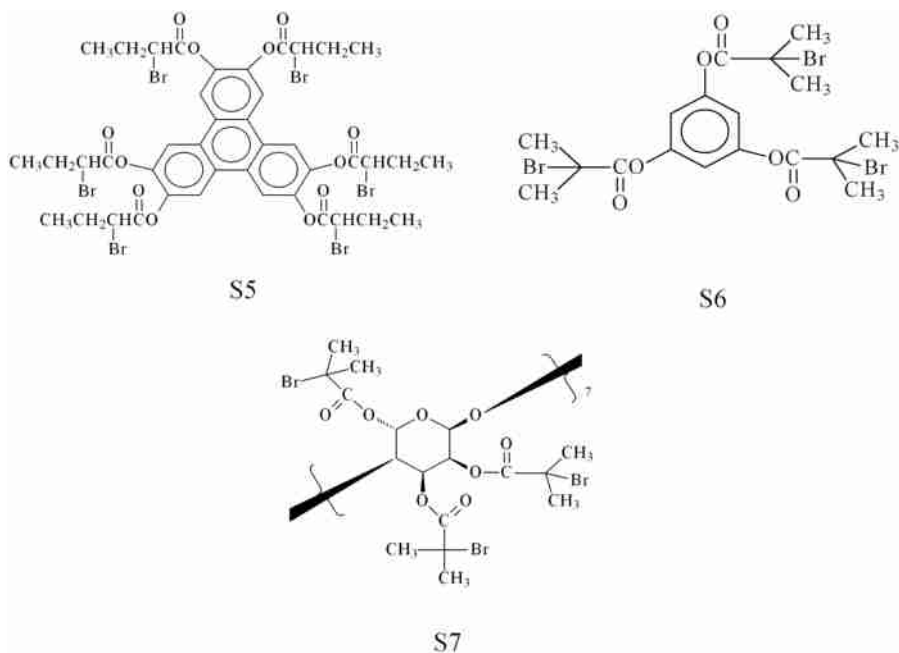


图 9 制备星型共聚物的三种引发剂结构
Figure 9 The structure of three different star block copolymer initiators

具有缺电子烯烃的化学性质, 可以发生氢化、氯化、氧化还原、环加成、光化与催化反应、络合和自由基加成等多种反应^[28]。其中之一就是利用阴离子的方法制备星型聚合物, 即在聚合物末端的碳阴离子向 C₆₀ 加成, 形成星型或线形高分子, 这种方法制备的高分子中 C₆₀ 接枝数、分子量及分子量分布均可控。

Edenl 等^[29] 合成出了两种新颖结构的聚合物, 即棕榈树结构 (Palm-like polymer architecture) 和哑铃形结

构(Dumbbell-like polymer architecture)(见图 10)。有 6 根臂长相等,一根不等,故称为棕榈树结构聚合物。若以二卤化物如对二溴甲基(dibromo-*p*-xylene)或二溴己烷(dibromohexane)偶联,则可得到哑铃形结构聚合物。

Dimitris 等^[30]研究了用 C₆₀ 对 PS-PI⁻Li⁺ 进行偶联的反应,过程见下图 11 所示,产物为星型,每条臂都为 PS-PI 二嵌段聚合物,臂数最多不超过 6。他们还发现(PS-PI)₆C₆₀ 出现部分降解,得到游离的 PS-PI 链,为氢转移反应所致。

由于结构可控,用阴离子方法对 C₆₀ 进行化学改性制备星型热塑性弹性体无疑是一种很有前途的方法。

5 其它

热塑性弹性体的分子设计在乳液聚合及共混中也得到应用,

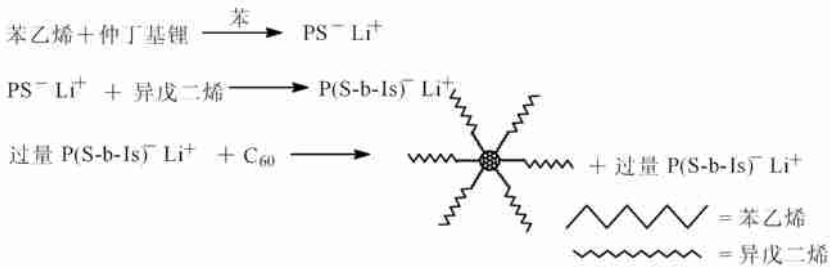


图 11 (PS-PI)₆C₆₀ 的合成示意图
Figure 11 The synthesis of (PS-PI)₆C₆₀

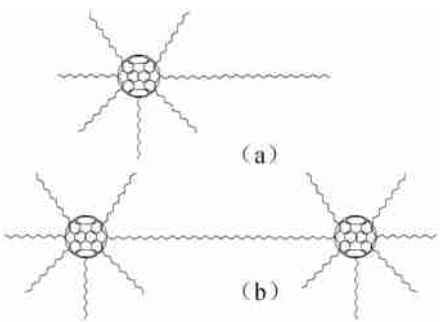


图 10 棕榈树结构(a)和哑铃形结构(b)
Figure 10 Palm-like polymer architecture and Dumbbell-like polymer architecture

主要是从 TPE 的微相结构、物理交联和基体性质上考虑,最终达到一定的应用价值。

多步种子乳液聚合的方法合成的两种以上聚合物的复相材料-乳液互穿网络聚合物(LIPN)在几十到几百纳米尺度空间上存在相分离结构,这与 TPE 结构相似。这不可避免的使人们想到用乳液聚合的方法制备 TPE。Narkis 等^[31]利用多步种子乳液聚合法合成了以交联聚丙烯酸乙酯(α PEA)为弹性聚合物部分,以微交联聚苯乙烯(α PSt)为硬聚合物部分的 LIPN 结构的复合乳液。并认为乳粒间的微相相互结合,形成热可逆的物理交联,乳粒内的微相起到补强作用。董汉鹏等^[32]用微交联的丙烯酸类聚合物乳液为种子,以非极性的苯乙烯和强极性的丙烯腈为第二单体,制成了一种一壳多核的反核壳结构,即 α PEA/ α PSt, α PEA/ α PSAN。当种子乳粒的交联度较低时,加入第二单体 St 或 St-AN 的混合物时,倾向于渗透到种子乳粒的内部产生交联,生成反核壳结构。当交联度高时,倾向于生成核壳结构。李效玉^[33]认为相的尺寸受种子聚合物与第二单体聚合物极性差异影响,当二者极性差异小时,微相尺寸较小。

欧玉春等^[34]马来酸酐接枝热塑性弹性体(TPE_g),对 PP/PA6 共混物起增容作用,其中热塑性弹性体为乙烯-辛烯共聚弹性体与半结晶聚烯烃的共混物。极性基团 PA6 有较好的物理化学作用,使 TPE_g 包裹在 PA6 粒子周围降低了 PP 与 PA6 之间的界面能,增加了 PP 与 PA6 之间的界面粘合力,赋予了共聚物好的力学性能。研究表明 TPE_g 的加入大大改善了 PP/PA6 共聚物体系的相容性,且随 TPE_g 含量的增加分散相粒径明显降低。共聚物的韧性以及延展性大大提高,同时拉伸强度及模量仍保持较高的水平。

Quintana 等^[35]过电子辐射制备了以聚酰胺 PA6 为分散相分别以茂金属聚合物 *m*POE 和 *m*EPDM 为基体的二元共混物,以及分别加入马来酸酐接枝的茂金属弹性体 *m*EPR 为增容剂的三元共聚物。经辐射后的三元共混物具有高的断裂伸长率,且肖氏硬度、拉伸强度、高温形变、再加工性取决于茂金属聚合物基体和辐射量。

6 展望

虽然 TPE 已经得到了一定发展,但是 TPE 在分子设计方面研究较少。因此对 TPE 的开发动向主要在 6 个方面^[3]: (1)茂金属催化剂制得聚烯烃来开发新型 TPO; (2)采用电子射线、放射性进行交联; (3)异种材料的移成型以及采用物理发泡剂来发泡成形; (4)再循环,再利用的研究; (5)树脂掺混技术的研究; (6)TPE 的分子结构设计。

参考文献:

- [1] 于俊林, 王昆华, 苏凤珍. 热固性树脂, 1997 (1): 43~45.
- [2] 陈大俊. 中国纺织大学学报, 2000, 26(2): 108~114.
- [3] 徐炽煥. 弹性体, 2000, 10(1): 35~40.
- [4] 韩志东, 韦春, 张显友. 化学与粘合, 1999, (2): 88~92.
- [5] 霍尔登 G, 莱格 N R, 夸克 R, 等主编. 热塑性弹性体. 傅志峰等译. 北京: 化学工业出版社, 2000, 17~19.
- [6] Yeganeh H, Tammai B, Ghazi I. Eur Polym J, 2002, 38: 2179~2185.
- [7] Tamamai B, Yeganeh H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39(21): 3826~3837.
- [8] Yeganeh H, Shamekhi M A. Polymer, 2004, 26: 359~365.
- [9] Cohn D, Hotovely Salomon A. Biomaterials, 2005, 26: 2297~2305.
- [10] Schouten A J, Heijkants R G J C, Van Calck R V, De Groot J H, et al. Biomaterials, 2005, 26: 4219~4228.
- [11] 焦书科, 陈晓农. 高分子通报, 1999(3): 115~120.
- [12] Harumi A, Shyuzo K. 日本特许公告, 昭 48, 36293.
- [13] 董永强, 夏宇正, 陈晓农, 等. 高分子学报, 2002(3): 374~378.
- [14] 李军. 现代化工, 1998(6): 14~20.
- [15] 黄葆同, 陈伟. 茂金属催化剂及其烯烃聚合物. 北京: 化学工业出版社, 2000, 175~213.
- [16] Ewen J A. J Am Chem Soc, 1984, 106: 6355~6364.
- [17] Wild R W P, Wasiucionek M, Huttner G, et al. J Organomet Chem, 1985, 288: 63~70.
- [18] Kaminsky W, Küper K, Brintzinger H H. Angw Chem Int Ed Engl 1985, 24: 507~508.
- [19] Coates G W, Waymouth R M. Science, 1995, 267: 217~219.
- [20] Rajan G S, Vu Y T, Mark J E, et al. Eur Polym J, 2004, 40: 63~71.
- [21] 洪春雁, 潘才元. 化学通报, 2004(6): 408~417.
- [22] Xu Y J, Liu Y, Pan C Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 2347~2353.
- [23] Xu Y J, Liu Y, Pan C Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 3391~3399.
- [24] Pan C Y, Tao L, Wu D C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 3062~3072.
- [25] Feng X S, Pan C Y, Wang J. Macromol Chem Phys, 2001, 202(17): 3403~3409.
- [26] Narrainen A P, Pascual S, Haddleton D M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40: 439~450.
- [27] Ohno K, Wong B, Haddleton D M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem 2001, 39: 2206~2214.
- [28] 柳庆春, 陈滇宝, 史制强, 等. 高分子通报, 2002(6): 33~50.
- [29] Ederl Y, Mathis C. Macromolecules, 1999, 32: 554~558.
- [30] Dimitris P, Stergios P, Nikos H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 2494~2507.
- [31] Narkis M, Talmon M, Silverstein M. Polymer, 1985, 26: 1359~1364.
- [32] 董汉鹏, 李效玉. 高等学校化学学报, 2004, 25(4): 774~777.
- [33] 李效玉, 石淑先, 寇奕. 高等化学学报, 2001, 22(1): 146~150.
- [34] 贺爱华, 欧玉春, 方晓萍, 等. 高分子学报, 2004(4): 534~540.
- [35] Lopez-Quintana S, Rosales C, Gobernado-Mitre I, et al. Polymer, 2004, 45: 8041~8050.

The Application of Molecular Design in The Preparation of Thermoplastic Elastomers

CUI Wei, ZHANG Bao-sen, YAN Wei-dong^{*}

(1 *Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology Tianjin 300130, China;*
2 *Dagang Petrochemical Corporation, Petro China Company Limited, Dagang Tianjin 300280, China*)

Abstract: A new generation of thermoplastic elastomers based on molecular design was introduced in this review, such as polyurethane, star block copolymer, Palm-like polymer, Dumbbell-like polymer, Latex interpenetrating polymer and grafted bends. In comparison to typical preparation, molecular design is more tightly connect to requirements in areas applied. The studies reveal these polymers exhibited improved mechanical and thermal properties.

Key words: Thermoplastic elastomer; Molecular design; Star block copolymer

(上接第 35 页)

An Advance in the Studies on Structure and Morphology of PET/PEN Blends System

LI Gui-juan^{1,2,3}, LI Yi³, REN Xiu-yan³, CHEN Yan-mo², ZHOU En-le^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China;* 2. *State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China;* 3. *College of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China*)

Abstract: An advance of studies on PET/PEN blend system on abroad and civil was discussed in this work. The emphases are crystallization prosperities, compatibility, transesterification reaction, crystallization kinetics, rheology and blending condition of PET/PEN blends. The structure and properties of blend system were investigated, and its prospect was predicted.

Key words: PET; PEN; Crystallization properties

(上接第 83 页)

- [85] Guendouz F, Jacquier R, Verducci J. *Tetrahedron*, 1988, 44: 7095.
- [86] Bergbreiter D E, Osburn P L, Li C. *Org Lett*, 2002, 4: 737.
- [87] Vaidya R A, Mathias L J. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 5514.
- [88] Liang C O, Helms B, Hawker C J, et al. *Chem Commun*, 2003: 2524.

Polymer-supported Organocatalysts I. Achiral Organocatalysts

ZHANG A-fang

(*College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)

Abstract: This review highlights synthesis, catalytic properties of polymer-supported organic catalysts in the last 25 years, with emphasizing on some recent developments in the direction. The polymer-supported catalysts were first divided into achiral and chiral catalysts, and then divided into different sections according to the chemical reactions catalyzed. Some examples were included in order to make clear comparison based on the catalytic activity and selectivity. Some comparisons were made for achievability of separation and reuse of the supported catalysts. Different kinds of polymer supports were included, e.g. crosslinked polymers, soluble linear polymers and dendrimers. In this first part achiral organic catalysts were detailed.

Key words: Organic catalyst; Polymer support; Dendritic polymer; Phase transfer catalyst