

綜 述

結晶性接枝高分子化合物的結構与性能

曾 漢 民

(中山大学化学系)

现代科学技术和国民经济的许多部门要求高分子材料应该在每一具体情况下具有所需的综合性能。然而,一般高分子化合物所存在的缺点往往限制了它的使用范围。因此,现代科学技术和生产发展的迫切需要促使高分子科学在近十年来发生了重大变革。如同冶金学上把二种不同金属配炼成优质合金,或生物学上把一种植物嫁接到另一种植物上培育出一种自然界原先所沒有的新的植物品种一样,今天人们已能用各种方法(辐射化学接枝,力化学接枝以及各种各样纯化学接枝合成方法)把两种在结构上和性能上完全不同的高聚物接枝,从而得到了一种具有综合性能的接枝高分子化合物^[1-3]。在这种新型的高分子化合物中不仅可包含有原来个别均聚物的各种优良性能,而且会出现不存于原来个别均聚物的新的特殊性能。这是由于结构上和性能上不同的二种高聚物链以化学键形式连结起来,其链与链间以及各个链段间有着新的相互作用所引起。因此,借助于选择适当的原料和控制支链的数目及长度可制得具有预定结构和我们所期望的综合性能的接枝高分子化合物。例如,用少量聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯对天然橡胶接枝改性可以大大改善后者的强度和耐油性而又保持橡胶原有的高弹性^[4,5];若把少量弹性体(如各种橡胶)对脆性塑料(聚氯乙烯,聚苯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯及酚醛树脂等)接枝改性可以得到优质的高抗冲击强度塑料^[6-11]。到目前为止,对高分子化合物的接枝改性方法已日益广泛的应用于橡胶、塑料、纤维、薄膜、皮革、离子交换树脂、涂料以及表面活性物质等领域;并提出了许多重大的理论和实际的研究课题,它的发展对高分子科学以及其它相邻学科的发展起着积极的促进作用。但过去多是从从事无定形接枝高分子化合物的系统研究,近几年来才广泛的开展了结晶性接枝高分子化合物的研究。结晶性接枝高分子化合物是指大分子内含有能形成结晶态的主链或支链^[12,13]。因此,它的性能除与化学组份及化学结构有关外,而且主链和支链以及整个接枝大分子的结构有序性也将明显地影响其性能。近几年来已积累了丰富的丰富资料表明,用无定形高聚物对结晶性高聚物的接枝改性,或用结晶性高聚物对无定形高聚物的接枝改性可得到一系列具有综合性能的化学纤维、薄膜和塑料等。然而,关于结晶性接枝高分子化合物的结构和性能的关系至今尚未见有综述报导。因此,作者在本文里试图对具有较重大实际和理论意义的结晶性接枝高分子化合物的分子聚集态结构与性能的关系作一扼要论述,因为聚集态结构及其性能是直接决定着这些接枝高分子化合物的使用领域和条件的基本因素。同时,认识和掌握这类接枝高分子化合物的结构和性能关系将使我们能更有效的合成具有预定结构和综合性能的材料。

(一) 主鏈能結晶的接枝共聚物

结晶性碳链高聚物(如聚乙烯, 聚四氟乙烯, 全同立构的聚丙烯, 全同立构的聚苯乙烯, 聚乙烯醇及聚丙烯腈等)和结晶性杂链高聚物(如尼龙、卡普隆、纤维素、淀粉、羊毛及天然丝等)在国民经济中具有极重要的意义。由于其分子排列的规整性和分子间的相互作用力很强, 故具有高的耐热性和优异的物理机械性能等优点, 但这些高聚物本身存有的缺点(透气和透水蒸汽性低、难染色及积集静电荷等)往往又限制它的使用范围。用接枝改性方法可以很好的克服这些缺点。特别应指出的是, 在对这些结晶高聚物接枝改性时, 接枝反应往往总是发生于无定形区及结晶表面上, 因此, 高聚物本身结晶度的大小不仅影响其反应行为而且影响其产物性能。若控制接枝只在无定形区进行而且接枝反应时主链又不被裂解及其结晶结构又不被破坏, 则由高聚物结晶区所决定的高强度等机械性能可不降低, 在某些情况下强度尚可提高, 而在无定形区接枝又可引入各种高聚物的性能。

碳链接枝共聚物

聚乙烯-丙烯腈接枝共聚物比纯聚乙烯具有较大的弹性模量和抗张强度及较小的相对伸长率; 而且随接枝度的增加而减少其对气体(N_2 , O_2 , CO_2)的透过性, 但是这种接枝共聚物对水的透过性大于纯聚乙烯, 而对苯的透过性则小于纯聚乙烯^[2]。接枝度很大的聚乙烯-丙烯腈接枝共聚物(增重 220%)仍保持原有聚乙烯薄膜形状, 但具有聚丙烯腈的密度和高软化点, 当加热到 250°C 时颜色的改变如同纯的聚丙烯腈。聚乙烯-苯乙烯接枝共聚物比纯聚乙烯具有较低的抗张强度和较小的伸长率以及较大的弹性模量, 其介电常数很近似于聚苯乙烯^[14-17]。

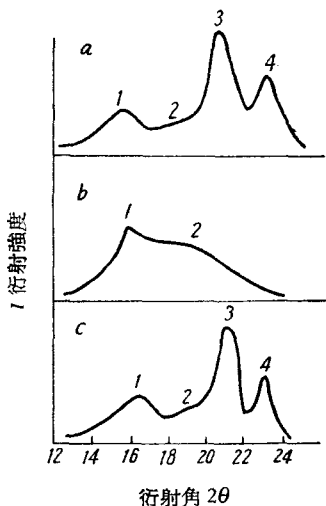


图 1 聚乙烯接枝丙烯腈后的 X 射线衍射图

a——室温下测量; b——110°C 下测量; c——熔融后自然冷却至室温测量。

其中 1——聚丙烯腈衍射线;
2——聚乙烯非晶态峰;
3, 4——聚乙烯晶态峰。

在低接枝度时随接枝聚苯乙烯的增加, 主链聚乙烯无定形区的分子堆砌密度增加而其气体透过性减少; 在高接枝度时气体透过性又增加, 这可能是无定形区含量的增加所引起。聚乙烯-苯乙烯接枝共聚物对水蒸汽和溴代甲烷蒸汽有较大的透气性。必须指出, 接枝后引起薄膜对气体或蒸汽透过性的改变有二种机理: 一种是靠扩散, 即由于接枝改变了薄膜内部的聚集态结构(如结晶度, 取向度等)从而影响到薄膜的气密性, 这种影响往往选择性很小; 另一种是靠溶解, 即由于接上的支链改变薄膜对被透过物质的溶解度, 故它具有一定的选择性。从对接枝共聚物的热-机械性能研究得知, 高密度和低密度聚乙烯分别接上 25% 和 80% 左右的丙烯腈可提高软化温度约 40°C; 若分别接上 35% 和 88% 左右的苯乙烯可提高流动温度约 30°C^[18]。接枝共聚物的 X 射线图上仍然保持聚乙烯的结晶衍射环(甚至当接枝聚丙烯腈增量达 80% 时), 但又出现聚丙烯腈的衍射环。这表明接枝共聚物内部结构存在有聚乙烯和聚丙烯腈两种有序区域(图 1a)。

当温度高于 110°C 时聚乙烯的结晶熔化, 但接枝共聚物试样并不流动而变成透明, 这时聚

乙烯结晶线消失,而支链聚丙烯腈的衍射环并无改变(图 1b)。当温度降至室温时聚乙烯结晶又可复原(图 1c),而且结晶度不降低,这表明接枝共聚物在结构上处于稳定状态。正是因为支链聚丙烯腈在高于 110℃ 时仍可保持原有的有序结构,故它对整个接枝高分子的热运动起着“束缚”作用。Sella^[19] 把苯乙烯或乙酸乙烯酯接枝到聚乙烯上,对所得接枝共聚物进行结构分析时,发现接枝链的性质、数目和长度不仅引起主链聚乙烯结晶度的改变,而且其晶胞结构亦改变。这是因为在用苯乙烯或乙酸乙烯酯接枝聚乙烯时形成的支链能溶解于单体,从而使整个接枝物溶胀并破坏了主链聚乙烯原有聚集态结构。把丙烯酸接枝到聚乙烯上可提高后者的亲水性、染色能力和粘附性;这种接枝共聚物比聚乙烯具有较高的抗张强度和较低的伸长率,而且在温度高于 60℃ 时,聚乙烯伸长率突增,而接枝共聚物一直不变(图 2),这表明聚丙烯酸支链对聚乙烯有束缚效应^[20]。聚乙烯-丙烯酸接枝共聚物在拉伸时的弹性模量与温度关系曲线有如含有硬填料的柔软高聚物,在玻璃化温度时支链聚丙烯酸类似硬填料,而且随其含量的增加接枝共聚物的弹性模量亦增加,随温度的增加作为支链的聚丙烯酸逐渐失去对聚乙烯弹性模量的增强效应。聚乙烯-丙烯酸接枝共聚物比聚乙烯具有较大的熔融粘度(图 3),这可能是由于含有长的聚丙烯酸支链使整个大分子的分子量增加所引起的,但从粘流活化能得知,含有少量接枝丙烯酸的聚乙烯和原来聚乙烯均具有同样的粘流活化能: $\Delta E_r = 7.6$ 千卡/克分子。这表明在熔融流动时少量的接枝链对聚乙烯的粘流行为无影响^[20]。但在另一些工作中曾指出^[24,25],聚乙烯中存有支链将增加粘流活化能,显然,只有接枝链数目和长度较大时才对粘流行为有影响。必须指出的是,聚乙烯上只须接枝少量的聚丙烯酸就可以大大提高其对金属的粘附力(图 4),而聚乙烯原有的各种优良性能又不被破坏,因此,这样的接枝共聚物具有重要的实际意义。

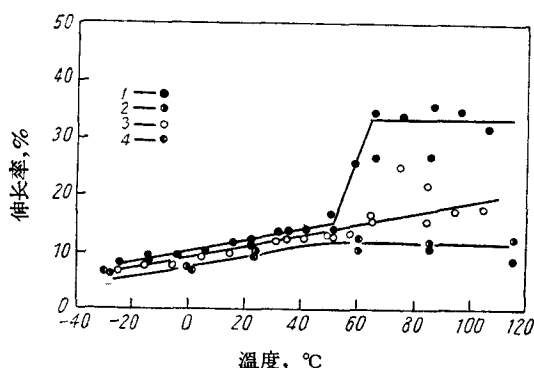


图 2 抗张伸长率与温度关系

- 1——高密度聚乙烯;
2——接枝共聚物内含丙烯酸 5.2%;
3——同上 8.2%;
4——同上 20.3%。

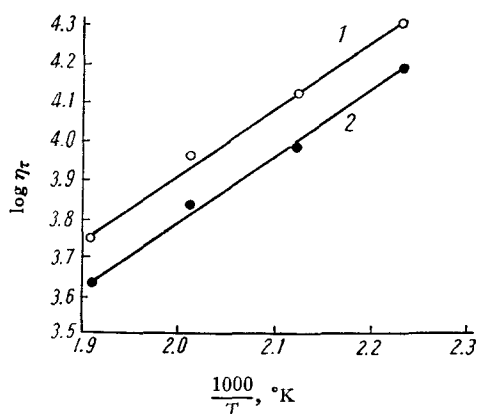


图 3 在切应力不变时熔融粘度和温度关系

- $\tau = 3 \times 10^5$ 达因/厘米²; $\Delta E_r = 7.6$ 千卡/克分子。
1——接枝共聚物内含丙烯酸 8.2%;
2——高密度聚乙烯。

不同单体对聚乙烯的接枝共聚所得接枝共聚物将具有不同的动力学性能^[21]。聚乙烯的粘弹转变区是在 -100℃, -10—50℃ 及 60—80℃ 分别用 γ , β 及 α 表示之。 γ 转变区相当于非晶态部分主链的运动松弛; α 转变区相当于晶态部分的熔化; β 转变区依赖于聚乙烯的支化,若侧链数小时,则 β 转变区较小并移向较高温度。低压聚乙烯的 β 转变

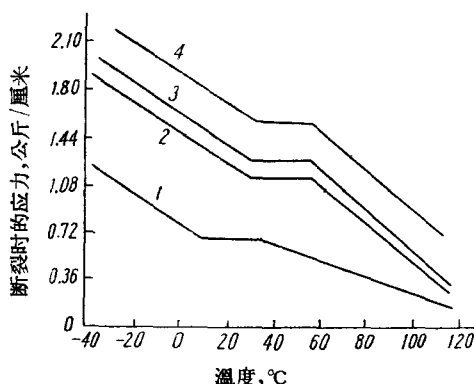


图4 在断裂时粘附值的大小与温度的关系
用来粘合的铝板厚度为0.05毫米时:

- 1——接枝共聚物内含丙烯酸为5.2%;
2——同上8.2%;
3——同上20.3%.

用来粘合的铝板厚度为0.15毫米时:

- 4——接枝共聚物内含丙烯酸为8.2%.

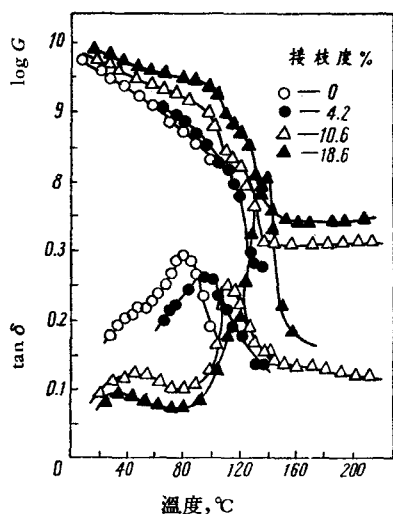


图5 聚乙烯-丙烯酸接枝共聚物的切模量
及 $\tan \delta$ 的温度依赖关系

在40°C。当用丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯接枝后,前一种接枝共聚物在25°C时出现一个新的转变,后一种接枝共聚物则在-5°C时出现一个新的转变,而 β 转变及 α 转变则不改变。显然,这些新的转变各属于聚丙烯酸甲酯和聚丙烯酸乙酯。当丙烯腈或丙烯酸在聚乙烯上接枝后, β 及 α 内耗峰均降低,并在较高的温度范围内出现新的内耗峰(图5)。必须指出,聚乙烯接枝共聚物其切模量在140°C以上几乎保持 10^6 — 10^7 达因/厘米²,而聚合物呈现橡胶状的倾向^[21]。不仅聚乙烯上接枝链的性质及接枝度,而且接枝共聚物的局部化学结构都对其动力学性能起很大的影响。例如在聚乙烯上接枝的聚丙烯酸均为8%,但支链的分布不同(短而密或长而稀)将有不同的转变区。这是因为接枝共聚物内的局部化学结构的改变对主链聚乙烯的结晶起着“扰乱效应”(disturbing effect)引起的^[20]。用电子显微镜照象法研究结果证明,聚丙烯酸支链的位置及其排列主要是平行于聚乙烯试样的表面^[23]。非常有趣的是,Job等人^[22]曾应用电子显微镜、红外光谱及表面透过性等方法研究了聚乙烯-丙烯酸接枝共聚物经各种碱类处理后所得的盐类以及用酸使支链聚丙烯酸盐再游离成酸式的试样。结果说明接枝聚丙烯酸链排列于表面,而且随其链上羧基的不同盐类有不同结构;中和后仍不能回复到原来聚乙烯-丙烯酸的形态结构。这表明化学结构上是可逆的,但物理形态结构上是不可逆的。显然,这是与在盐类的离子状态时,由于静电排斥使支链可伸张而彼此间“乱交叉堆积”有关,使得在加酸后再成酸型时阻碍其支链形态结构回复原状。

把聚乙烯吡啶接枝到聚乙烯上可提高后者的玻璃化温度,抗张强度和介电性能。把乙烯吡啶在聚乙烯薄膜上接枝共聚所得产物具有对O₂、N₂和CO₂较小的透过性^[15]。

结晶高聚物经拉伸后可使分子的有序性增加而产生结晶的取向,结果可使其机械强度大大提高。但高聚物在取向后往往由于其内部存在应力而产生微细裂缝使产物热收缩率增大。曾在取向的聚乙烯薄膜上接枝聚苯乙烯得到非常有趣的结果^[26](如表1所示)。从表1可知,接枝共聚物的光学性能随接枝增重而波动,这是因为聚乙烯薄膜在拉伸时其

表 1 取向聚乙烯-苯乙烯薄膜的双折射与接枝量的关系^[26]

接枝增重 %	双 折 射	接枝增重 %	双 折 射
0*	0	9.2	0.00344
0**	0.00263	12.3	0.00379
4	0.00394	18.3	0.00833
7	0.00634	—	—

*——未取向的聚乙烯； **——在室温下拉伸 435—460%。

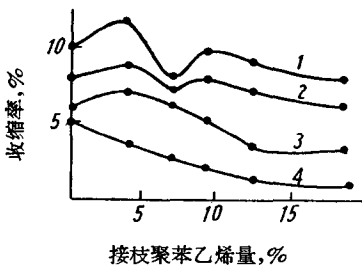


图 6 接枝增重与接枝共聚物收缩率的关系
1——80—90℃； 2——70—80℃；
3——60—70℃； 4——50—60℃。

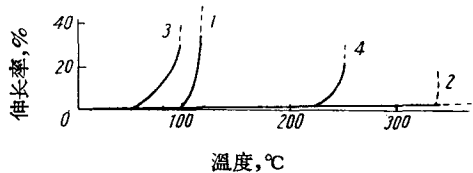


图 7 聚乙烯-丙烯腈接枝纤维(含聚丙烯腈增重为 97%)的热-机械伸长曲线
1——未接枝的聚乙烯纤维,伸长负荷为 3 克;
2——接枝纤维,最初的伸长负荷为 7 克;在 335℃ 时增加负荷至纤维断裂 (41 克);
3——接枝纤维,伸长负荷为 30 克;
4——预先加热至 250℃ 的接枝纤维;伸长负荷为 30 克。

内部可产生大小约为几百个埃的小空洞或裂缝。因此,接枝量不大时(4—7%)接枝聚苯乙烯填满了这些空隙处,这时随接枝物中聚苯乙烯体积分数的增加而使双折射增加。当接枝量更大时(9%)则由于破坏了聚乙烯的亚结构并发生解取向,故双折射又下降。随后继续增加接枝聚苯乙烯,但由于二种效应的迭加(解取向效应和聚苯乙烯体积比增加效应)使双折射又增加。接枝共聚物的这种光学性能亦被其收缩率与温度关系曲线所证明(图 6)。因此,在取向聚乙烯上接枝聚苯乙烯可防止前者在加热时收缩(当温度低于聚苯乙烯的玻璃化温度时)。

经取向的高聚物(例如各种纤维)在较高温度下有严重的收缩现象,因此,限制它的应用范围。若在取向的高聚物上接枝另一种熔点较高的高聚物,则有可能“束缚”其链的热运动而减少制品的热收缩率和提高其流动温度。这样就能固定纤维样品的取向状态以保持它的机械强度。若接上的支链亦能取向则所得的接枝共聚物纤维将具有更好的热-机械性能,例如,曾用汽相接枝方法制得主链和支链都取向的聚乙烯-聚丙烯腈接枝共聚物纤维,其性能胜于原来取向的聚乙烯纤维(图 7);此外,纤维的取向度对汽相接枝所得产物的性能有很大影响(图 8)^[69]。必须指出,聚丙烯腈不溶于丙烯腈单体,因此,非汽相接枝共聚时形成的支链聚丙烯腈是分散状,故这

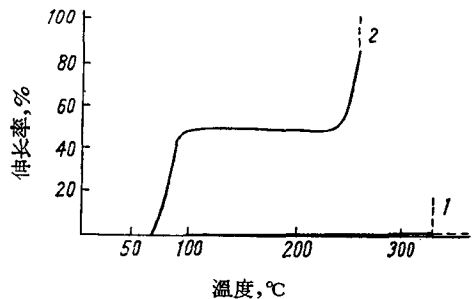


图 8 接枝聚乙烯纤维的热-机械伸长与原来聚乙烯取向度的关系
1——经 97% 聚丙烯腈接枝改性的高取向 (900%) 聚乙烯纤维;伸长负荷为 7 克;在 335℃ 时增加负荷至纤维断裂 (41 克);
2——经 84% 聚丙烯腈接枝改性的低取向 (450%) 聚乙烯纤维;伸长负荷为 7 克。

时它对取向主链高聚物的热运动只起“束缚”作用,而未能赋予取向支链的性能。

何毅等^[30]曾把经预辐射的取向聚丙烯薄片浸于丙烯腈中接枝共聚得到相应的接枝共聚物。研究表明,这种接枝共聚物结构是处于“准稳定态”的,有利于固定聚丙烯分子的取向。尽管X射线衍射图表明,形成的接枝聚丙烯腈链的有序结构并不取向,但它已能有效地束缚聚丙烯取向结构使它在热处理时减轻或不发生消取向和热收缩现象(图9)。

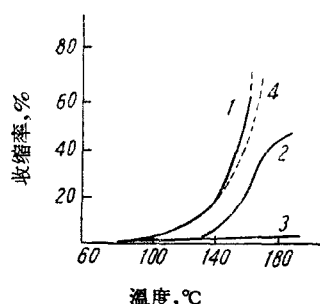


图9 取向聚丙烯接枝聚丙烯腈后的热收缩曲线

- 1——聚丙烯;
- 2——接上 11.6% 丙烯腈;
- 3——接上 121.5% 丙烯腈;
- 4——各向同性聚丙烯接上 67% 丙烯腈后再拉伸取向。

若把未经取向的聚丙烯接枝丙烯腈后再拉伸取向,则试样仍能发生热消向和热收缩(图9中曲线4)。这是因为接枝后再取向仍能产生空隙之故。随后,张志平等又指出^[30],聚丙烯与乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯或丙烯腈等含有极性基团的单体接枝共聚时可以提高聚丙烯对直接染料和酸性染料的着色能力,其中又以乙酸乙烯酯的接枝物对染料的适应性更广。染色强度随接枝量的增加而增加。这些接枝共聚物的熔点和聚丙烯腈相同,但在丙烯腈的接枝共聚物中由于支链—CN基团间的相互作用力很大(它们起着物理交联作用),所以它的熔点比聚丙烯高。此外,聚丙烯-丙烯腈接枝共聚物的抗张强度和弹性模量随接枝量的增加而增加,伸长率则相应地下降(图10)。从图10可知,丙烯腈接枝量达107%时的应力-形变曲线还表现出结晶高聚物的特征。然而,聚丙烯与苯乙烯或乙酸乙烯酯的抗张强度和伸长率均随接枝量的增加而减少。这是由于经苯乙烯或乙酸乙烯酯接枝后的全同立构聚丙烯的链束有序排列受到破坏,而且随接枝量的增加而球晶结构不断被破坏直到不能形成球晶。因此,接枝后球晶间的界面上生成裂纹和球晶纤维的径向破裂导致机械性能下降。由此可知,接枝乙酸乙烯酯可以改善聚丙烯染色性,但接枝量不宜过大。若在聚丙烯纤维上接枝少量聚丙烯酸,则极易被碱性染料着色;若接上聚乙烯吡啶,则极易被酸性染料着色。接上聚甲基丙烯酸甲酯后的聚丙烯纤维对分散染料有很好的着色能力,而且这种纤维比纯聚丙烯纤维具有较高的热稳定性^[27,28]。若把甲基丙烯酸甲酯和丁烯二酸酐混合单体接枝到聚丙烯纤维上,然后再用稀碱处理可大大提高其吸水性和着色能力,而且纤维的外形亦有改善(变成消光纤维)^[28]。把氯甲基苯乙烯接枝到聚丙烯纤维上,有可能使用直接染料或酸性染料在非水溶液中进行染色,而且这时染料可与氯苄基反应成共价键而得牢固的颜色。这种接枝纤维用吡啶处理后可在水溶液中染色。接枝纤维的机械强度高与优异性能与原来的聚丙烯纤维^[29]相同。

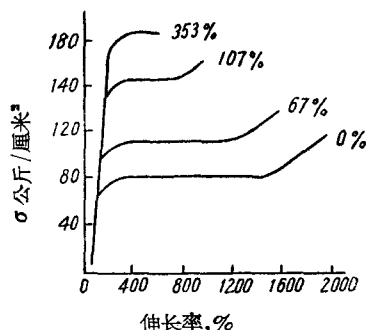


图10 聚丙烯接丙烯腈的应力与形变曲线
(曲线末端数字指接枝量)

把苯乙烯接枝到聚乙烯薄膜或聚丙烯薄膜上,然后磺酸化或磷酸化可得到阳离子交换膜;若接枝薄膜相继用一氯代甲醚和三甲胺处理,则可得到阴离子交换膜。若在聚乙烯薄膜上接枝聚乙烯吡啶,然后再转化成季铵盐,亦可得到阴离子交换膜。这些离子交换

膜具有优良的机械性能和电性能,而且对离子的透过有相当高的选择性^[15,17,31,32]。若把含少量丙烯腈的苯乙烯混合单体接枝到聚乙烯或聚丙烯薄膜上,然后再磺化,则可得到具有更高机械强度和高交换容量的离子交换膜。含有丙烯腈链节的离子交换膜在干状态时仍保持柔软,而由苯乙烯-聚乙烯接枝共聚物所得到的离子交换膜在干时很脆,故只能在湿的状态下保存^[32]。

把少量苯乙烯或乙酸乙烯酯接枝到聚四氟乙烯上可以大大提高聚四氟乙烯的粘性,而且仍可保持其高抗张强度等性能。在接枝的聚四氟乙烯表面粘附力增加的同时其表面不变黑,而且在湿润时又保持高电阻^[33-35]。接枝的聚苯乙烯达 30% 时仍具有原来聚四氟乙烯的球晶;当含聚苯乙烯支链达 70% 时接枝物则有如增塑了的高聚物可在较低温度下软化^[33]。Sella 等^[36]对聚四氟乙烯-苯乙烯接枝共聚物进行结构分析的结果表明,聚苯乙烯接枝到聚四氟乙烯上时,实际上不改变主链聚四氟乙烯的晶胞结构(甚至接枝量很大时);当接枝度不断增加时,聚四氟乙烯的结晶度随之减少直到完全消失(在接枝度极高时)。若把含有高接枝度的聚四氟乙烯-苯乙烯接枝共聚物在 300℃ 时裂解除去聚苯乙烯支链,则又可得原来结晶的聚四氟乙烯。因此,这里不同于把聚苯乙烯接枝到聚乙烯时所得接枝共聚物的结构^[19]。把苯乙烯接枝到聚四氟乙烯时形成的聚苯乙烯链并没有穿过聚四氟乙烯的结晶区,而是在结晶的表面层。这是因为苯乙烯单体在接枝过程中不能扩散到聚四氟乙烯结晶内部,故经接枝后其晶胞不改变。在电子显微镜下可看到接枝共聚物中存在异相结构。

Каргин 等^[37,38]曾研究由含有相同化学组份,而具有不同物理结构的二种高聚物所组成的接枝共聚物——即把无规立构聚苯乙烯接枝到结晶性的全同立构聚苯乙烯上。在接枝度很大时(17—30%)仍保持全同立构聚苯乙烯的结晶,只是结晶度小些。但是,这些接枝共聚物不能形成单晶,其结构的有序过程只停留在形成简单的纤维束结构,而且在链束间有球粒(大小约 40—50 埃)。这是因为他们所得的接枝共聚物中一个主链约有 2 至 3 个支链,而且支链的分子量(200,000)比主链的分子量(80,000)大得多。因此,尽管主链本身能结晶,但这样的接枝大分子极易卷成球粒状。即这种接枝大分子链的总结构是取决于无定形的支链而形成具有球粒状的结构。

经接枝后的全同立构聚苯乙烯由于保持其结晶区,故接枝共聚物仍具有主链结晶高聚物的高熔点(220—230℃),但接枝共聚物同时具有支链无定形聚苯乙烯的玻璃化温度(90℃)(图 11)。因此,扩大了高弹性温度范围,有利于这种塑料的加工。必须指出这种结晶性接枝共聚物的温度-形变曲线不同于原来结晶性的全同立构聚苯乙烯,当温度超过 T_g 时,依靠无规立构聚苯乙烯链而转变为持有全同立构聚苯乙烯结晶区的高弹性状态。在近于 T_g 时(100—120℃)接枝共聚物的行

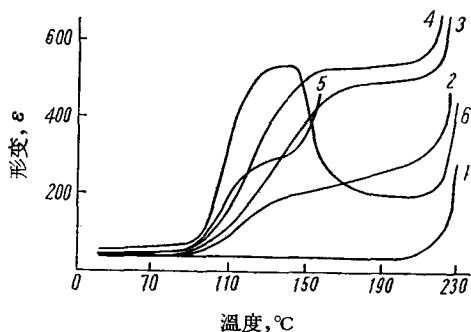


图 11 形变和温度的关系

- 1——结晶的全同立构聚苯乙烯;
- 2——接枝共聚物(无规立构:全同立构=35:65);
- 3——同上 (31:69);
- 4——同上 (17:83);
- 5——无规立构聚苯乙烯;
- 6——无定形化的全同立构聚苯乙烯。

为很类似于已无定形化的全同立构聚苯乙烯, 这时后者亦过渡到高弹态(图 11 曲线 6)。但与前者不同, 即在接枝共聚物中进一步提高温度时不发生结晶现象, 而且在达到熔点之前接枝共聚物仍保持着高弹性形变的能力(图 11 曲线 2—4)。另一方面, 这种接枝共聚物的粘流行为亦不同于无规立构聚苯乙烯(图 11 曲线 5), 即在 140—150°C 时不出现粘流的不可逆形变, 这是因为无定形的聚苯乙烯支链受结晶性的聚苯乙烯主链所束缚, 结果使其难于发生热运动。只有温度高于主链结晶熔点时才能转变为流动态。对这种接枝共聚物的机械性能研究结果表明, 把无规立构的聚苯乙烯链接枝到全同立构聚苯乙烯的“超分子结构”的表面上时(而不是在个别的分子链上), 则所得接枝共聚物的行为类似于一种增塑剂与一种高聚物不能很好混溶的外增塑行为。若高规整性主链的超分子结构被破坏(当试样经溶解和沉淀分离后所得纯接枝共聚物), 则所得接枝共聚物的性能近似于作为支链的无定形高聚物(尽管在凝聚态时这种纯接枝共聚物比无规立构聚苯乙烯具有较高的有序结构)(图 12)^[38]。

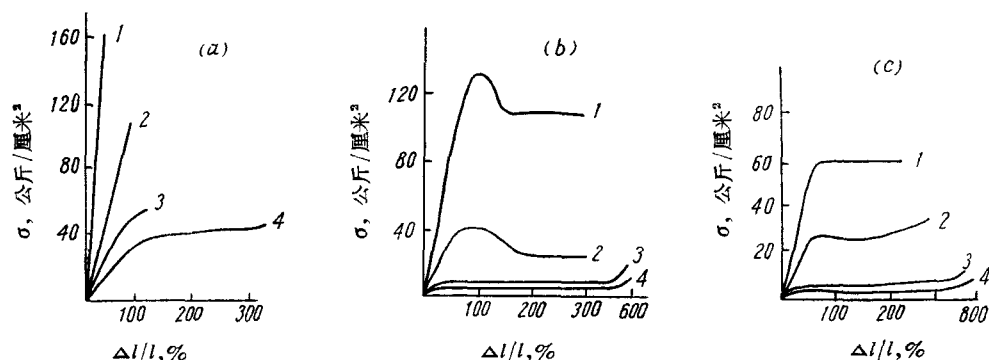


图 12 不同温度下形变与应力关系

a — 50°C; b — 80°C; c — 120°C.
1 — 全同立构聚苯乙烯; 2 — 含有 25 % 无规立构聚苯乙烯的接枝共聚物;
3 — 纯接枝共聚物; 4 — 无规立构聚苯乙烯。

具有高规整性结构的聚乙烯醇与苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物具有较大的热塑性^[39,40]。在部分交联后的聚乙烯醇薄膜上或纤维上接枝甲基丙烯酸, 乙烯磷酸或乙烯吡啶可得高强度的离子交换膜或离子交换纤维^[40-43]。这种离子交换纤维比一般离子交换树脂具有大得多的交换速度和交换容量。在经高度取向的聚乙烯醇薄膜上或维尼纶纤维上接枝聚甲基丙烯酸甲酯可改善这些制品的热收缩性、热稳定性和弹性回复。但当接枝度增大时其强度将有所降低而且其规整结构将被破坏^[40,42]。聚乙烯醇与丙酮酰胺接枝共聚物对酸性染料有很强的着色能力。

在取向的聚丙烯腈纤维上接枝 4 % 丙烯腈后, 它的热收缩率显著降低。例如, 与不接枝样品比较, 在 166°C 时加热一小时, 它的收缩率由 18 % 降至 5 %。因此, 少量非取向的聚丙烯腈支链对取向聚丙烯腈主链的热运动可起束缚作用, 以防止其热消向和热收缩, 这对控制纤维性能有很大的实际意义^[30]。若在聚丙烯腈纤维上接枝少量水溶性聚电解质可大大提高它的着色能力。

杂链或杂-碳链接枝共聚物

把合成的高聚物接枝到天然的纤维素上可使后者出现一系列新的性能, 这方面的研

究工作近几年来已取得很大的进展,而且亦有专门的文献总结^[44-47]。因此,作者这里只对这类接枝共聚物的结构与性能关系作扼要的讨论。通过接枝途径有可能改善粘胶纤维等人造纤维的弹性、润湿性、表面摩擦、着色、耐揉搓及耐磨等性能,而且在某些情况下尚可提高它的强度。此外,接枝改性的人造纤维尚具有优异的耐霉菌腐蚀性和耐日光及大气老化性。例如,经丙烯酸腈接枝改性的粘胶短纤维在日本称作“阿比纶”(Apilon),它比原来的粘胶纤维具有较好的抗张强度和抗弯强度,优良的卷曲保持性和弹性,且手感柔软。此外,这种纤维吸水性较小,其织物有近于“洗可穿”的特点,而且制品能很好的保持原有形状,甚至洗涤后不须熨烫亦很平滑。阿比纶可代替毛料用来制造各种毛毯、服装等,此外尚可与各种纤维混纺而得到优质的纤维——“裘皮纶”(Jubilon)^[48]。当纤维素接上聚丙烯腈支链时,在X射线衍射图上可出现聚丙烯腈的衍射图,而且在接枝聚丙烯腈链的量较少时,在纤维素结晶表面上接枝链可以被取向,并沿着纤维素结晶的平面网形成结晶^[49]。因此,若原来所用的是高取向的纤维素,则在接枝度不大时(只发生“超分子的接枝共聚”)可获得高取向的结晶高聚物。这时纤维原有的强度可能不降低(若接枝时主链不发生裂解),而且有可能增加(若接上的支链具有高强度或取向)。但在许多情况下,纤维素经接枝后强度降低。显然,这是由于接枝过程中纤维素的部分裂解(到目前为止所用的大多数接枝方法均有可能同时使纤维素裂解)和纤维素序态结构的改变——分子链的堆砌密度减小,而且取向亦有所降低的结果^[50]。

接枝纤维素的性能取决于所用纤维素的聚集态结构、单体性质、接枝度及支链分布。在粘胶纤维上接枝不同的丙烯酸酯类可得到刚性不同的产物^[51]。若接上丙烯酸丁酯则可得到非常柔软的产物^[52]。把苯乙烯或甲基丙烯酸酰胺接枝到粘胶帘子线上可大大提高后者对橡胶的粘附力^[53,54]。在纤维素上接枝聚乙烯磷酸二酯^[55]或偏氯乙烯^[56]可使纤维素具有抗燃性,其抗燃性与所用单体性质及支链分布有关:同样接枝量时接枝链短而密比长而稀更利于提高抗燃性。用两者的混合单体时所得产物抗燃性更大。若把聚电解质(聚丙烯酸或聚乙烯吡啶)接枝到纤维素织布上可得离子交换布^[57]。把甲基丙烯酸环丙酯接枝到纤维素上所得接枝物支链的 $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基团可与一系列染料进行化学反应而得



永不退色的织物,或把它转化成各种特殊纤维^[58]。纤维素滤纸对在水溶液的离子具有较高的透过性,但没有选择性。用接枝方法可以填闭纤维间的空隙并接上具有离子交换性能的基团。例如,在滤纸上接枝聚丙烯酸后可用作离子交换半透膜^[59]。在醋酸纤维素薄膜上接枝少量丙烯酸或丙烯醛,则可提高它对明胶的粘合力,使胶片质量大大改善。把聚甲基丙烯酸甲酯接枝到醋酸纤维素上可以得到热塑性很好的塑料,这种接枝纤维素的可塑性决定于接上的支链长度和数目^[60]。若把聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯接枝到链淀粉上可使后者变成可塑性材料,而且当接枝增重达80%时仍可保持链淀粉的结晶结构^[61]。这种接枝共聚物的粘流温度决定于刚性较大的主链(纤维素或淀粉),而玻璃化温度及弹性变形则取决于刚性较小的支链。

对各种杂链合成纤维的接枝改性近几年来亦取得很大成就。在聚酰胺纤维上(尼龙、卡普隆等)接枝聚环氧乙烷可大大提高其亲水性、水蒸汽透过性、弹性及可卷曲性,而且随接枝度的增加而提高这些性能。特别有意义的是,这种接枝纤维在 -40°C 时仍具有弹

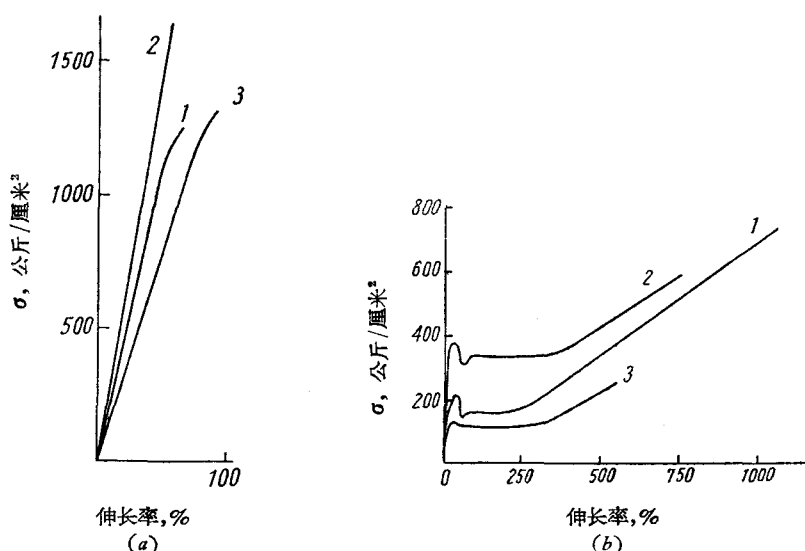


图 13 应力和形变关系

a ——平行于取向轴; b ——垂直于取向轴。

1——卡普隆薄膜; 2——用热水洗后的卡普隆薄膜; 3——含 37.5% 聚环氧乙烷的接枝卡普隆薄膜。

性。接枝后聚酰胺的熔点没有明显的下降, 因为这种接枝共聚物仍具有原来的聚酰胺结晶结构, 接枝反应仅发生于晶面^[62,63]。经聚环氧乙烷接枝改性的卡普隆薄膜在取向轴方向的抗张强度和伸长率与原来的卡普隆区别不大(图 13(a)), 但在取向轴的垂直方向拉伸时, 其机械性能有很大区别(图 13(b))。这是因为接枝共聚物中少量的交联键使其难于再取向^[63]。同样, 把各种无定形碳链高聚物接枝到聚酰胺上可使后者得到一系列新的性能^[64-75]。把水溶性聚电解质(如聚丙烯酰胺, 聚乙烯吡啶或聚甲基丙烯酸等)接枝到尼龙或卡普隆上可改善纤维的着色性和吸水性等^[64,65]。若把接上的聚乙烯吡啶支链转变为季铵盐, 可防止在纤维上的静电积累^[64]。曾把接在卡普隆上的聚丙烯酸链转化为铜盐, 又可大大提高卡普隆的热稳定性, 例如这种铜盐的接枝纤维在 150°C 下加热 100 小时后仍保持原有强度的 95%^[66]。Magat^[67] 曾系统地研究了尼龙与丙烯酸(或顺丁烯二酸)接枝共聚物纤维的酸式和各种盐式的性能。这种盐式接枝纤维的熔点比原来的尼龙高得多(图 14); 其中钙盐比钠盐的熔点高。这是因为二价钙盐提供了较紧密的而且比尼龙结晶具有较高熔点的离子交联键。取决于接枝量及其不同盐式, 尼龙-丙烯酸接枝共聚物的受湿回复性可与羊毛及棉花相比拟(图 15)。钠盐式的尼龙接枝纤维的抗静电性可胜于棉花(图 16)(在同样条件下电阻值 $\log R$ 对棉花是 11, 尼龙是 13)。在相对湿度较大时钠式接枝尼龙纤维比原来纤维具有较大的折皱恢复能力(图

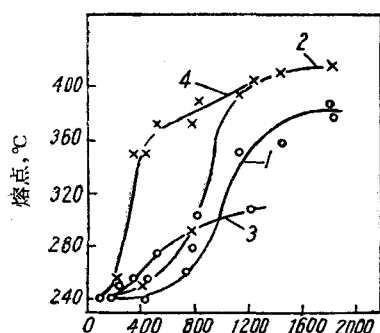
接枝尼龙纤维上—COOH 数目/10⁴克

图 14 接枝纤维的熔点与接枝度及其盐式的关系

- 1——尼龙和丙烯酸接枝共聚物的钠盐;
2——尼龙和丙烯酸接枝共聚物的钙盐;
3——尼龙和顺丁烯二酸接枝共聚物的钠盐;
4——尼龙和顺丁烯二酸接枝共聚物的钙盐。

图 14) 其中钙盐比钠盐的熔点高。这是因为二价钙盐提供了较紧密的而且比尼龙结晶具有较高熔点的离子交联键。取决于接枝量及其不同盐式, 尼龙-丙烯酸接枝共聚物的受湿回复性可与羊毛及棉花相比拟(图 15)。钠盐式的尼龙接枝纤维的抗静电性可胜于棉花(图 16)(在同样条件下电阻值 $\log R$ 对棉花是 11, 尼龙是 13)。在相对湿度较大时钠式接枝尼龙纤维比原来纤维具有较大的折皱恢复能力(图

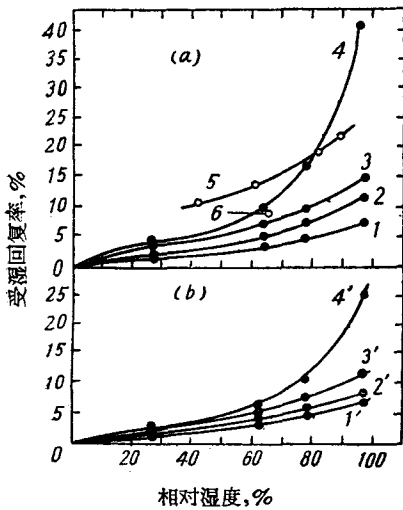


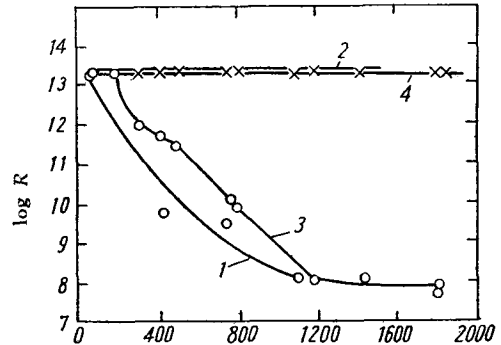
图 15 尼龙-丙烯酸接枝纤维的受湿回复率

a——接枝增重为 22%;
b——接枝增重为 10%。

- 1 和 1'——尼龙;
2 和 2'——尼龙-丙烯酸接枝纤维;
3 和 3'——尼龙-丙烯酸接枝纤维的钙盐;
4 和 4'——尼龙-丙烯酸接枝纤维的钠盐;
5——羊毛;
6——棉花。

的尼龙结晶度没有很大区别,即接枝反应主要发生于晶面和无定形区。但这种接枝物转化为盐式时将引起结构的某些改变。当苯乙烯磺酸钠盐接枝在尼龙上时亦得到类似的结果。

把不同的碳链高聚物接枝到尼龙上所得接枝共聚物将具有不同的动态力学性能^[2]。尼龙本身有四个粘弹转变区: $-120 \sim -100^{\circ}\text{C}$, $-60 \sim -20^{\circ}\text{C}$, $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 及 220°C , 各用 γ , β , α' 及 α 代表。 γ 转变是非晶区中酰胺基间的次甲基链段运动的松弛; β 转变是非晶区中包括酰胺基在内的聚酰胺链段运动的松弛; α' 转变是非晶区中酰胺基间氢键的松弛; α 转变是晶区的熔融。尼龙经丙烯酸甲酯接枝后 α' 及 α 转变都不改变,但在 25°C 附近出现一个新的转变。这是聚丙烯酸甲酯的转变(图 18)。尼龙经丙烯腈接枝后在 α 转变以下不出现任何改变,但 α' 内耗峰高度随接枝度增加而降低,这是因为聚丙烯腈的转变在 105°C ,故尼龙的 α' 转变受到聚丙烯腈支链的限制而降低。在高于 α' 转变温度时,聚丙烯腈链的运动消除了这一限制而出现新的转变,但这新转变与 α' 转变重叠。当接枝度增大时可明显看到新转变逐渐自 70°C 向 110°C 移动(图 19)。



接枝尼龙纤维上—COOH 数目/ 10^6 克

图 16 接枝尼龙纤维的 $\log R$ 值

- 1——尼龙-丙烯酸接枝共聚物的钠盐;
2——尼龙-丙烯酸接枝共聚物的钙盐;
3——尼龙-顺丁烯二酸接枝共聚物的钠盐;
4——尼龙-顺丁烯二酸接枝共聚物的钙盐。

17)。与此相反,羊毛的折皱恢复能力随相对湿度的增加而减少。这是因为钠式接枝纤维吸水后支链的盐基团可离解,结果支链上的负电荷间相互排斥使链伸张而不折迭起来。而接枝纤维钙盐由于聚丙烯酸钙不溶于水,故它没有高的湿折皱恢复能力。X 射线结构分析表明,接枝的与未接枝

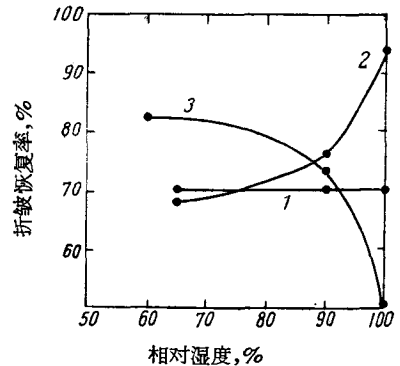


图 17 接枝纤维的折皱回复率

- 1——尼龙;
2——尼龙-丙烯酸接枝共聚物的钠盐;
3——羊毛。

若接枝反应不破坏聚酰胺的结晶,且不使主链裂解,则有可能得到比原来聚酰胺具有

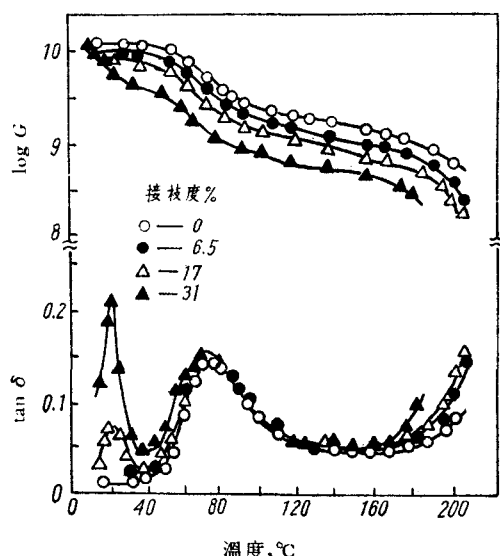


图 18 尼龙-丙烯酸甲酯接枝共聚物的切模量及 $\tan \delta$ 的温度依赖关系

更高抗张强度的接枝共聚物^[68]。若在尼龙上接枝聚苯乙烯,则作为帐篷织品具有较大的耐大气老化性能^[1]。非常有趣的是,用汽相接枝方法在取向的卡普隆纤维上接枝丙烯腈可形成取向的聚丙烯腈支链。这种接枝卡普隆纤维具有较优异的机械性能(图 20)^[69]。这种接枝纤维有可能联结二种不同合成纤维(杂链和碳链)的性能。因此,可以设想,在取向纤维上聚合乙炔类单体形成的接枝纤维将联结主链纤维的高强度和具有共轭双键的接枝链之电性能。显然,研究含有取向主链和取向支链的接枝共聚物是很有意义的。因为这里有可能在同一接枝共聚物中同时存在二种不同的结晶结构或出现新的结晶结构。

把一些乙烯单体接枝到天然杂链聚酰胺上(羊毛或天然丝)亦可以大大改善其性能。例如,经甲基丙烯酸接枝后的羊毛纺织品的磨损强度可以提高 70%,接枝后的羊毛单股纱的抗张强度可提高 30%^[70]。把甲基丙烯酸接枝到天然丝上或把丙烯腈接枝到羊毛上都可使这些天然聚酰胺纤维不易受霉菌所腐蚀^[71]。接枝的天然丝与未接枝的天然丝有完全相同的 X 射线衍射图。对这种接枝纤维横切面的研究得知接上的支链是覆盖在纤维表面上的。

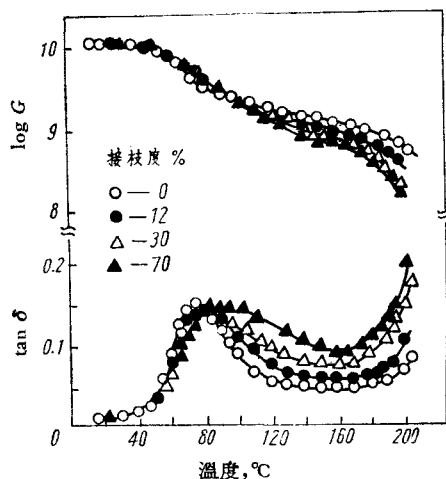


图 19 尼龙-丙烯腈接枝共聚物的切模量及 $\tan \delta$ 的温度依赖关系

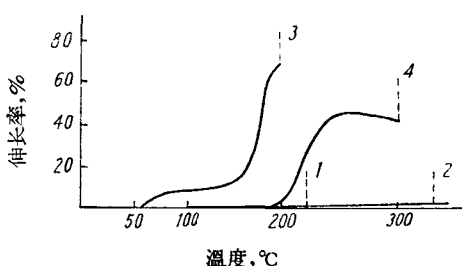


图 20 卡普隆-丙烯腈接枝纤维(聚丙烯腈增重为 84%)的温度-伸长曲线

1——未接枝的卡普隆纤维,伸长负荷为 7 克;
2——接枝纤维,伸长负荷为 3 克,在 350°C 时负荷增加至纤维断裂(50 克);
3——接枝纤维,伸长负荷为 30 克;
4——接枝纤维,最初的伸长负荷为 7 克,在 250°C 时增加负荷至 30 克,在 300°C 时增加负荷至纤维断裂(47 克)。

结晶性的杂链聚酯——聚对苯二甲酸乙二醇酯——可制得优质的合成纤维或薄膜,但其吸水性,染色性和粘附性都不很好。因此,曾在聚对苯二甲酸乙二醇酯链上接枝聚环氧乙

烷,所得接枝共聚物具有较大的亲水性和着色能力而其结晶度、高熔点及强度等又不被破坏;此外,这种接枝物在较低温度时仍具有很好的韧性^[72]。把聚苯乙烯接枝到聚对苯二甲酸乙二酯上可提高后者对浓酸和浓碱的化学稳定性^[73]。非常有意思的是,把少量(2—3%)的水溶性碳链高聚物(聚丙烯酸)接枝到聚对苯二甲酸乙二酯的薄膜上可以大大提高后者对明胶的粘附性^[74]。因此,它对电影胶片制造业具有极大的意义。因为,这种聚酯薄膜比纤维素酯作为电影胶片的材料要好得多。聚酯薄膜的强度比纤维素酯大 2—3 倍,此外,它具有优良的弹性,平滑表面和光学透明性,耐热性和化学稳定性都好,吸水性和收缩性亦不大,同时由于它耐寒故可制得适于低温使用的胶卷。然而,过去由于这种聚酯薄膜与作为照象胶片的乳液层的明胶难于粘合而常常限制了它的应用。现在用接枝改性可成功地克服这一缺点。Коршак 等^[75]在对聚对苯二甲酸乙二酯进行结构分析时指出,在接枝过程中原来聚对苯二甲酸乙二酯结晶的聚集态结构基本未被破坏。接枝反应只在制品的表面层发生,接枝度的增加只增加接枝层厚度。这一现象类似于苯乙烯与聚四氟乙烯的接枝共聚^[36]。

(二) 支链能结晶的接枝共聚物

这类接枝共聚物所含的主链是不能结晶的或是不能形成高度有序结构的,但其支链能结晶。因此,把结晶性高聚物接枝到无定形高聚物上有可能使后者“结晶化”而得到一系列新的性能。然而,研究这类接枝共聚物的工作尚不多。不久前,作者曾系统地研究了把具有结晶结构的各种杂链聚酯或聚酰胺接枝到无定形碳链高聚物(聚甲基丙烯酸甲酯,聚甲基丙烯酸及苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物)上所得接枝共聚物的结构和性能关系^[12,76—84]。发现这类接枝共聚物的结晶能力决定于主链的性质(刚性程度、分子间的相互作用力)和支链聚酯的性质以及主链和支链间的比例和分布。这类接枝共聚物形成有序结构的能力随聚酯或聚酰胺支链含量的增加而增加。当接枝度不大时(少于 10%)支链还不可能彼此靠近和规整地排列起来,这时接枝共聚物的结构还是无定形的。但是,当接枝度增大时,接枝共聚物中聚酯支链含量增加,这些支链有可能互相靠近和在主链间形成所谓“假交联”(псевдопоперечные связи)。这种“假交联”的聚酯链彼此间有可能排列成规整的链束而结晶。X 射线结构分析结果证明,这类接枝共聚物的结晶晶胞结构完全与用作支链的聚酯的晶胞相同。这说明接枝共聚物结晶的形成是靠原来已具有结晶能力的聚酯支链,而接枝链数目的改变只能引起接枝共聚物结晶度的改变。因此,这里与 Sella 所得结果不同^[19]。Sella 把无定形聚苯乙烯或聚乙酸乙烯酯等接枝到结晶性的聚乙烯,发现支链的性质,数目和长度不仅引起主链聚乙烯结晶度的改变,而且改变其晶胞结构。很明显,在这样的系统中随着支链数的增加,主链原有的规整链束将遭到破坏。

把结晶性聚酯接枝到无定形碳链高聚物所得接枝共聚物的有序结构不仅取决于共聚物中聚酯链的含量,而且也决定于聚酯的结构,即随聚酯结构单位中 $-\text{CH}_2-$ 数目的增加,接枝共聚物出现有序结构所须的聚酯量减少。此外,这类结晶性接枝共聚物能形成球晶(图 21)。但这里主要是形成个别单独的球晶,而且接枝共聚物所形成的球晶将随其所含的无定形主链组份比例的增加而变形,直到不能形成球晶(例如,聚酯支链少于 30% 时,尽管这时 X 射线衍射图表明它还是结晶结构,但它不能形成球晶),这说明无定形主链使

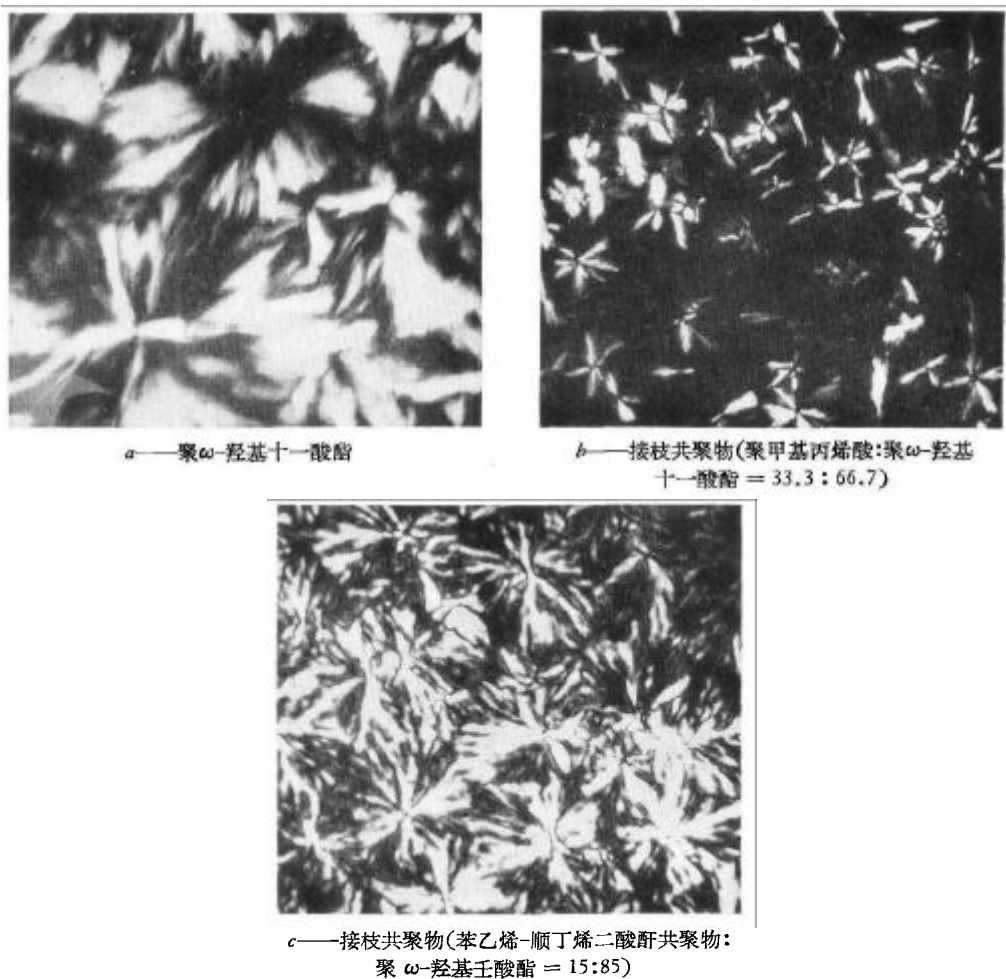


图 21 在偏光显微镜(正交偏振稜鏡)下聚合物的球晶结构图

聚酯支链结晶不能按正常的结晶发展过程进行,并且不利于它形成亚结构。显然,这样的接枝共聚物分子亦将阻碍其形成的亚结构继续发展成更高级的规整晶体,例如,聚癸二酸-硫代二戊酸-乙二酯本身能很好形成单晶(图 22a),但把它接枝到甲基丙烯酸甲酯后只能形成球晶(图 22b)。非常有趣的是,把某些难结晶的聚酯接枝到无定形的聚甲基丙烯

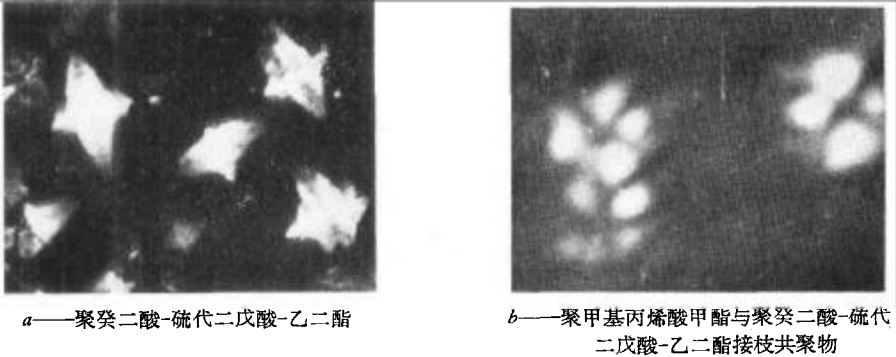


图 22 在偏光显微镜下聚合物结构图

酸甲酯后可加速前者的结晶,例如聚壬二酸-硫代二戊酸-乙二酯是橡胶状的,其 T_g 为 -40°C ,须放置半年后才结晶,但当把它接枝到聚甲基丙烯酸甲酯后所得接枝共聚物即具有结晶结构。由于形成结晶形的“假交联”,结果使得接枝物比原来的聚甲基丙烯酸甲酯具有较高的 T_g (图 23)^[79]。这表明把刚性较大的碳链与软链的杂链聚酯接枝时,在一定条件下亦有可能使后者借助于前者作为“支撑”而更易形成规整的链束而结晶。借助于无定形与结晶性高聚物相互接枝,在适当比例时可以加速和提高后者的结晶度,不久前亦发现于另一体系中^[20]。若把本身不能结晶的聚酯(聚己二酸-硫代二戊酸-乙二酯)接枝到无定形聚甲基丙烯酸甲酯上,则所得接枝共聚物亦不能结晶而且具有较低的 T_g (图 23),这里有如一般的外增塑作用。

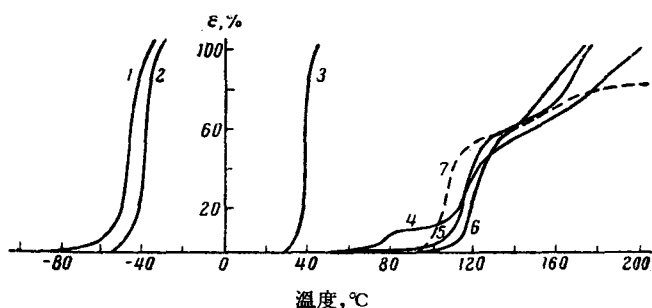


图 23 接枝共聚物的温度形变曲线

- 1——聚己二酸-硫代二戊酸-乙二酯;
- 2——聚壬二酸-硫代二戊酸-乙二酯;
- 3——聚癸二酸-硫代二戊酸-乙二酯;
- 4——聚甲基丙烯酸甲酯与聚己二酸-硫代二戊酸-乙二酯接枝共聚物;
- 5——聚甲基丙烯酸甲酯与聚壬二酸-硫代二戊酸-乙二酯接枝共聚物;
- 6——聚甲基丙烯酸甲酯与聚癸二酸-硫代二戊酸-乙二酯接枝共聚物;
- 7——聚甲基丙烯酸甲酯。

把结晶性高聚物接枝到无定形高聚物上在适当条件下有可能提高后者的 T_g 。这是因为

各个接枝共聚物大分子间支链可形成规整链束而成“假交联”。这种“假交联”可以束缚整个大分子链段的热运动(图 24)。从图可看到,由于接枝共聚物大分子中同时含有极性基团和较僵硬的聚甲基丙烯酸(其熔点高于其分解温度)和较柔软而易结晶的聚酯链,故接枝共聚物不同于甲基丙烯酸均聚物或聚酯,它在较高的温度下和极宽的温度范围内(220—350°C)具有高弹态,而且具有比原来的聚甲基丙烯酸更高的分解温度。这种接枝共聚物在较高温度下出现高弹态可用以下的设想来解释:接枝共聚物内具有较柔软的支链,对主链一方面起着增塑作用,另一方面形成的“假交联”结构也可能起着“束缚”主链

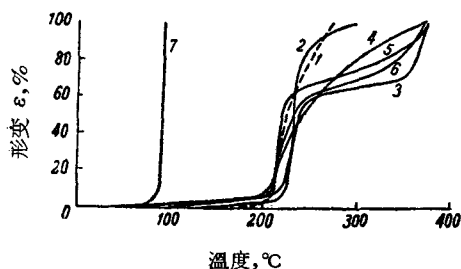


图 24 接枝共聚物的温度形变曲线

- 1——聚甲基丙烯酸;
- 2——聚甲基丙烯酸:聚 ω -羟基十一酸酯=95:5;
- 3——同上 90:10;
- 4——同上 83.3:16.7;
- 5——同上 66.7:33.3;
- 6——同上 50:50;
- 7——聚 ω -羟基十一酸酯。

分解的作用,而硬的主链亦“束缚”支链的热运动,结果提高整个体系的热稳定性;同样,在较高温度时接枝共聚物内有可能发生次级化学转化:主链聚甲基丙烯酸失水成环而提高其热稳定性和高弹态。因此,接枝共聚物的温度-形变行为并不表现为原来二个均聚物的简单加和。

无定形碳链高聚物经结晶性杂链聚酯接枝改性后尚可克服前者的脆性和提高其抗冲击强度。但抗张强度稍有下降,这是由于这里接上去的脂族杂链聚酯具有较低的抗张强度所引起。因此,可以设想,若把具有高强度的结晶性芳族杂链聚酯接枝到无定形碳链高聚物上有可能同时提高后者的耐热性和抗张强度。

把杂链聚酰胺(尼龙-7 或聚己内酰胺)接枝到无定形碳链高聚物时亦可得到具有一系列有趣性能的结晶性接枝共聚物^[84,85]。

(三) 结 束 语

从上面的综述中可以看到,把无定形与结晶性高聚物联结成接枝共聚物时可以得到一系列具有综合性能的合成材料。由于接枝共聚物内是以化学键的形式把二种(或更多种)在结构和性能上不同的均聚物联结在一个大分子内,而不是二种均聚物的简单混合物。在接枝大分子内存在二种(或更多种)高聚物的链段,而这些大分子之间以及大分子内主链和支链的各个链段间都是彼此相互影响和相互制约着;在这种矛盾的对立统一体中,矛盾的相互依赖和相互斗争决定着它的性质不同于一般机械混合物,而且随着条件的转化,矛盾方面将转化,结果其性能亦将随之改变。因此,基于它们的化学和物理结构特点,接枝共聚物可以包含原来均聚物的一些性能,而同时出现另一些新的特殊性能。故可认为接枝共聚物的性能并不存在任何严格的加和性。根据主链和支链原料的性质及其比例、接枝方向(主链结晶或支链结晶)、接枝链的分布(短而密或长而稀)、接枝方法(均相接枝或异相接枝,分子链接枝或超分子接枝)和接枝试样方式(取向或非取向)可以很好的控制所得产物的结构和性能。必须指出的是,由于接枝共聚物内可保持有较长的规整链段,因此,当把结晶性高聚物与无定形高聚物联结成接枝共聚物时,往往只需含有 10~20% 的结晶性高聚物链段即可在 X 射线衍射图上呈现结晶结构。而在一般无规共聚物中由于不存有较长的高聚物规整链段,因此,它不能结晶,或是须含较大量的原来可结晶的高聚物时才呈现结晶结构。还应着重指出,当对结晶性高聚物接枝改性时,均相的(或体相的)接枝往往是在每个大分子链上发生,形成所谓“分子接枝共聚物”。这种接枝往往破坏原有结晶性高聚物的聚集态结构,故其性能将发生较大的变化。然而,异相的(或表面的)接枝则往往只发生于超分子结构表面上或无定形区,形成所谓“超分子接枝共聚物”。这种接枝共聚物仍可保持原有结晶高聚物的晶态结构,因此,接枝后由高聚物结构规整性所决定的高机械强度等性能将不被破坏,而又可赋予一系列新的特殊性能。因此超分子接枝共聚对各种化学纤维或薄膜的接枝改性具有很重大的实际意义。

到目前为止,大多数研究工作是从对现有高聚物的改性出发,因此对所得产物的性能研究较多,而对于引起这种性能改变的微观结构研究得较少。因此,为了使得人们能更自觉地控制条件以合成具有预定结构和综合性能的材料,必须更深入地研究结晶性接枝共聚物的结构与性能关系;另一方面进一步深入研究结晶性接枝共聚物的结晶过程将有助于对高聚物结构的现代概念的验证,并丰富现代高分子结构学说。

参 考 文 献

- [1] W. J. Burlant, A. S. Hoffman, "Block and Graft Polymers", Reinhold, New York, 1960.
- [2] R. J. Ceresa, "Block and Graft Copolymers", Butterworths, London, 1962.
- [3] Г. С. Колесников, 曾汉民, Усп. хим. **31**, 1025 (1962); 化学(日本) **18**, 732 (1963).
- [4] F. M. Merrett, R. I. Wood, Proc. Inst. Rubber Ind. **3**, 27 (1956).
- [5] 化学译丛 "乙烯类单体与天然橡胶的接枝共聚", 科学出版社, 1961.
- [6] M. S. Thompson, "Gum Plastics", New York, 1958.
- [7] А. А. Берлин, И. М. Гильман, Каучук и резина, № 12, 1, 1960.
- [8] А. А. Берлин, Хим. промыш. № 2, 96 (1962).
- [9] S. G. Turley, J. Polymer Sci. Part C, No. 1, 101 (1963).
- [10] 曾汉民、张维邦、陈体烈, 中山大学学报(自然科学) 226 (1964).
- [11] 曾汉民、张维邦, 高分子通讯 **7**, 34 (1965).
- [12] 曾汉民, "Синтез и исследование привитых сополимеров упорядоченной структуры", Канд. дис. ИФЗОС АН СССР, Москва, 1960.
- [13] Г. С. Колесников, 曾汉民, Высокомол. соед. **3**, 475 (1961).
- [14] D. S. Ballantine, A. Glines, D. J. Metz, J. Behr, R. B. Mesrobian, A. J. Restaino, J. Polymer Sci. **19**, 219 (1956).
- [15] W. K. W. Chen, R. B. Mesrobian, D. S. Ballantine, D. J. Metz, A. Glines, J. Polymer Sci. **23**, 903 (1957).
- [16] R. B. Mesrobian, "Proceedings of the Second United Nations Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy", Vol. **29**, p. 196, 1958.
- [17] D. S. Ballantine, D. J. Metz, J. Gard, G. Adler, J. Appl. Polymer Sci. **1**, 371 (1959).
- [18] 张志平、唐荣保、陈联咏, 高分子通讯 **6**, 269 (1964).
- [19] C. Sella, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 секция III, 236.
- [20] J. K. Rieke, G. M. Hart, J. Polymer Sci. Part C, No. 1, 117 (1963); No. 4, 589 (1963).
- [21] K. Shinohara, A. Amemiya, M. Matsumoto, Y. Shinohara, S. Ohnishi, "Proceedings of the Second United Nations Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy", Vol. **29**, p. 186, 1958.
- [22] C. Job, P. Lebel, J. Polymer Sci. Part C, No. 4, 631 (1963).
- [23] Е. М. Белавцева, К. З. Гумаргалиева, А. И. Китайгородский, ДАН СССР **153**, 631 (1963).
- [24] H. Schott, W. S. Kaghan, J. Appl. Polymer Sci. **5**, 175 (1961).
- [25] L. H. Tung, J. Polymer Sci. **46**, 409 (1960).
- [26] Т. Э. Липатова, Ю. С. Липатов, Н. Л. Тутаева, Высокомол. соед. **3**, 184 (1961).
- [27] Л. Одор, Ф. Геллей, Хим. волокно, № 2, 18 (1961).
- [28] И. Павлинец, М. Лазар, З. Манясек, Хим. волокно, № 5, 21 (1962).
- [29] R. F. Stamm, E. F. Hosterman, C. D. Felton, C. S. Hsia Chen, J. Appl. Polymer Sci. **7**, 755 (1963).
- [30] a. 何毅、张志平、唐荣保, 高分子通讯 **6**, 31 (1964); b. 张志平、唐荣保、段明春、彭沛礼、王笠, 高分子通讯 **7**, 1 (1965).
- [31] А. С. Тевлина, С. В. Котлярова, Э. П. Агапова, Высокомол. соед. **6**, 1327 (1964).
- [32] Л. Л. Кочергинская, Н. Д. Розенблюм, X. А. Стасюк, Высокомол. соед. **4**, 633 (1962).
- [33] A. Chapiro, J. Polymer Sci. **34**, 481 (1959).
- [34] A. Restaino, W. Reed, J. Polymer Sci. **36**, 499 (1959).
- [35] A. A. Benderly, J. Appl. Polymer Sci. **6**, 221 (1962).
- [36] C. Sella, A. Chapiro, A. Matsumoto, J. Polymer Sci. **57**, 529 (1962).
- [37] Н. А. Платэ, В. П. Шиваев, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, Высокомол. соед. **3**, 292; 299 (1961).
- [38] В. П. Шиваев, Н. А. Платэ, Тран Хьеу, В. А. Каргин, Высокомол. соед. **6**, 107 (1964).
- [39] 辻和一郎、北丸竜三、市场昭道、高荣俊, 工业化学杂志(日本) **63**, 1527 (1960).
- [40] 曾汉民, Г. С. Колесников, Высокомол. соед. **2**, 1010 (1960).
- [41] Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Высокомол. соед. **5**, 66 (1963).
- [42] M. Negishi, Y. Nakamura, R. Kitamaru, J. Appl. Polymer Sci. **5**, 563 (1961).
- [43] Л. М. Сергеева, З. А. Роговин, Хим. волокно, № 2, 27 (1964).
- [44] J. J. Hermans, Pure and Appl. Chem. **5**, 147 (1962).
- [45] D. B. Mutton, Tappi **46**, 652 (1963).
- [46] 孙桐, 中国科学院高分子学术会议会刊(1962年11月, 成都), 科学出版社, 1964, 73—92页.

- [47] 高 洁, 科学通报 No. 12, 1092 (1964).
- [48] 西尾正雄, “国外化学纤维生产和技术的新发展”, 中国财政经济出版社, 1964, 180 页.
- [49] T. Toda, J. Polymer Sci. **58**, 411 (1962).
- [50] 周杏茂、余仲元、刘克静, “中国科学院高分子学术会议 (1961 年 8 月, 长春) 会刊”, 科学出版社, 1963, 390 页.
- [51] 篠原康夫, 高分子化学 (日本) **17**, 197 (1960).
- [52] 根岸道治, 树脂加工 (日本) **12**, 305 (1963).
- [53] X. Y. Усманов, Б. И. Айходжаев, У. Азизов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 секция III, 344.
- [54] X. Y. Усманов, У. Азизов, J. Polymer Sci., Part C, № 4, 579 (1963).
- [55] 吴美琰、З. А. Роговин, Высокомол. соед. **5**, 706 (1963).
- [56] А. Г. Исправникова, Л. С. Слеткина, З. А. Роговин, Высокомол. соед. **4**, 1790 (1962).
- [57] З. А. Роговин, Ж. Все. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, **7**, 154 (1962).
- [58] Y. Iwakura, T. Kurosaki, K. Uno, Y. Imai, J. Polymer Sci. Part C, No. 4, 673 (1963).
- [59] G. N. Richards, E. F. T. White, J. Polymer Sci. Part C, No. 4, 1251 (1963).
- [60] А. А. Мовсум-заде, Высокомол. соед. **6**, 1340 (1964).
- [61] В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомол. соед. **1**, 114; 1547 (1959).
- [62] H. C. Nass, S. G. Cohen, A. C. Oglesby, E. R. Karlin, J. Polymer Sci. **15**, 427 (1955).
- [63] С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибова, Высокомол. соед. **1**, 378 (1959).
- [64] J. A. W. Sykes, J. K. Thomas, J. Polymer Sci. **55**, 721 (1961).
- [65] В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Р. В. Узина, Т. В. Ионова, Высокомол. соед. **5**, 338 (1963).
- [66] В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, И. П. Нагдасева, В. А. Берестнев, Высокомол. соед. **5**, 171 (1963).
- [67] E. E. Magat, I. K. Miller, D. Tanner, J. Zimmerman, J. Polymer Sci. Part C, No. 4, 622 (1962).
- [68] В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомол. соед. **1**, 1573 (1959).
- [69] А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, ДАН СССР **144**, 382 (1962); Хим. волокно № 6, 24 (1963).
- [70] В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Высокомол. соед. **4**, 1631 (1962).
- [71] В. В. Коршак, Л. И. Киркина, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Хим. волокно № 4, 28 (1963).
- [72] D. Coleman, J. Polymer Sci. **14**, 15 (1954).
- [73] В. В. Коршак, К. К. Мозгова, С. П. Круковский, Высокомол. соед. **4**, 1625 (1962).
- [74] В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Б. Н. Коростылев, О. Я. Липовецкая, А. П. Засечкина, Высокомол. соед. **4**, 1469 (1962).
- [75] В. В. Коршак, Д. Я. Цванкин, С. П. Круковский, ДАН СССР **146**, 1347 (1962).
- [76] Г. С. Колесников, 曾汉民, Изв. АН СССР, ОХН, 1336 (1959); 化学学报 **25**, 124 (1959).
- [77] Г. С. Колесников, 曾汉民, Высокомол. соед. **1**, 1566; 1733 (1959); **2**, 947; 1717 (1960).
- [78] Г. С. Колесников, 曾汉民, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 секция III, стр. 236.
- [79] Г. С. Колесников, 曾汉民, Высокомол. соед. **3**, 637; 919; 1210 (1961).
- [80] Г. С. Колесников, 曾汉民, J. Polymer Sci. **61**, 172; 497 (1962).
- [81] 曾汉民, Г. С. Колесников, Высокомол. соед. **3**, 1416 (1961); **5**, 670 (1963).
- [82] 曾汉民, Г. С. Колесников, Высокомол. соед. **2**, 1870 (1960).
- [83] 曾汉民, 高分子通讯 **6**, 304 (1964).
- [84] 曾汉民, Г. С. Колесников, Высокомол. соед. **4**, 130 (1962).
- [85] 郑 平、黄美玉、刘淑卿, 高分子通讯 **6**, 78 (1964).