

1955 年國際高分子討論會

李韜綿譯 錢人元整理

本文根據日本出席國際高分子討論會的大阪大學教授伊勢村壽三博士和倉敷人造絲株式會社的松本昌一博士所寫的兩篇報告節譯編寫。原文見高分子(日本) 5, 409; 412 (1956)。

一. 大 會 概 況

1955 年 4 月 3 日至 9 日由國際純粹及應用化學會 (IUPAC) 和以色列 Weizmann 科學研究所主持的國際高分子討論會在以色列召開,有二十多個國家的 200 多個代表參加。會期的 3—6 日在 Rehovot 的 Weizmann 科學研究所新建的禮堂內進行, 8—9 日在耶路撒冷的 Hebrew 大學進行。以色列是在 1948 年才獨立的,面積約二萬平方公里,人口約 170 萬。在 Weizmann 科學研究所有 Aharon Katchalsky 教授,以研究高分子電解質著名對理論及實驗兩方面都有很大的成就。還有 Ephraim Katchalski 教授是生物物理化學權威,研究合成多肽類的生物物理化學。這次會議可以說是以高分子電解質的行爲、生化膠體、及有關合成多肽的研究爲主題。對於生化膠體目前全世界都給以很大的注意力,其中有關脫氧核糖核酸的

報告之多，是使人驚訝的。

大會的第一部分討論高分子溶液的一般行為、統計和熱力學、分子量和分子形態、粘度、流動雙折射、沉降、擴散和放射線的作用。第二部分討論生化膠體和高分子電解質的性質，即這些物質的膠束、流動性、電化學和表面化學現象等。第三部分討論高分子的合成。提出的論文共有 82 篇，此外還有 Tiselius 的開幕演講關於高分子的分離、分析方法和分離物的單一性問題，和九個綜合性演講。

第一天，為此次討論會捐贈禮堂的紀念演講是 H. Mark 教授的“實用的高分子研究的進展”。Mark 以巧妙的演講技術作了歷史演變的敘述，如何由實用的角度來改良高分子的性質。更提到今後在分子方面將是最被注意的項目，除同構型聚合物 (Isotactic polymer) 和接枝聚合物外，特別強調了對於利用放射線使高分子交聯對性質的改良等問題。在演講時 Mark 出示硬度非常大，落地作金屬聲的苯乙烯同構型聚合物和衝擊強度極高的甲基丙烯酸酯的接枝聚合物樣品。

二. 合 成 多 肽

E. Katchalski 以其研究室的成績為中心做了綜合性報告。認為過去所報導的由粘度法得到的多肽分子量，比真正的分子量大得多，例如聚苯丙氨酸在苯及硝基苯中得到的分子量達 500 萬，是真實分子量的 100 倍。在苯中 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 對 c 的急增而在硝基苯中則增加緩慢，但給出同

樣的 $[\eta]$ 值，前者解釋為末端與末端間的締合，而後者是分子內的締合。測定分子量時，如用可以游離的溶劑如二氯乙酸，則 DL-化合物容易形成高分子量。又以聚脯氨酸和聚甲基甘氨酸為例說明沒有與 N 直接相連的 H 時，高聚物是水溶性的。利用聚酪氨酸的紫外吸收光譜對 pH 的變化，得到與滴定曲線相似的關係，是很惹人注目的。

Doty 等(由 Mark 代讀)將分子量 34,000 的聚穀氨酸有 0.2M NaCl 的二氧六圓(2:1)溶液中測定了特性粘數、比旋光度和旋光色散對 pH 變化的影響，用螺旋型結構轉變為無規線團來說明在 pH 5.6—6.4 時 $[\eta]$, $[\alpha]$ 的急速下降，此時剩餘基的 40% 開始帶有電荷。

從帶有重氫原子的合成多肽在輕水中的交換速度測定 Berger 和 Linderstrom-Lang 討論了在合成多肽中有三種氫原子存在。從具有瞬時交換可能的氫原子數，推斷聚 DL-丙氨酸可能有 Pauling 的 α -型螺旋結構。聚丙氨酸的網型結構和甲基上的 H 有關。當沒有鹽類存在，pH 4.5 時聚 L-賴氨酸剩餘基上的四個 H 可以瞬時交換，而在 0.4M NaCl 中只有三個 H 瞬時交換，另一個 H 以一級反應的速度進行交換。在食鹽的存在下，由於 NH_3^+ 間的相斥力減小，使網型結構穩定。

野口合成了 $\text{H}[\text{HN}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}]_n$ ，當 $m = 5$ 時，將其水溶液加熱到 40—60°C，見有類似蛋白質變性、可逆的由加熱而凝析的現象。對離子強度、變性劑如尿素的存在都沒有影響。 m 除 5 外沒有發現這種現象。

關於多肽的表面膜，Miller 和 Grahame 敘述了聚天門冬氨酸，聚穀氨酸在水、汞界面的電雙層微分電容的變化，並和其他合成高分子電解質的結果作了比較，指出高聚負離子與汞面具有親和力，汞面帶正電荷時親和力就強，當汞面負極化時與界面相斥。伊勢村等對穀氨酸、賴氨酸、亮氨酸和苯丙氨酸等兩性的合成多肽的界面行為和電雙層的表面壓等用 Donnan 的膜平衡觀點來解釋。

三. 核 酸

這次討論會中有關核酸的報告相當多。Jordan 對核酸溶液的物理化學, Watson 對核酸結構, 都做了綜合性報告。Watson 對於和 Crick 一同提出的雙螺旋模型作了說明。脫氧核糖核酸 (DNA) 和魚精蛋白相結合的物質同 DNA 和 E. Katchalski 所合成的聚賴氨酸的結合物質在 X-射線圖上沒有區別這一點是有趣的結果。

Desreux 報告由胸腺的核蛋白中取出 DNA 時, 要完全去掉組蛋白是很困難的。鹽的濃度降低時沉降曲線的組蛋白峯就增高, 顯示溶液的非均一性。分出的組蛋白的分子量從擴散係數和沉降常數測得 4000 這樣小的結果。這個蛋白加入 DNA 時最初可以看到完全相同的核蛋白沉降曲線。

Cox 和 Peacock 對 DNA 雙螺旋的氫鍵作為可滴定的基, 作出 pH 7→2 和 pH 7→12 的滴定曲線, 這兩滴定曲線是有差別的, 利用這個差異可以定出氫鍵的性質和數目。也就是想明瞭腺嘌呤——胸腺核苷 (Adenine-thymine) 和鳥便嘌呤——胞核嘧啶 (Guanine-cytosine) 的氫鍵斷裂是否只有一個佔優勢。用超音波照射, 在酸的作用下鳥便嘌呤——胞核嘧啶的鍵先斷, 而在 r 線照射下腺嘌呤——胸腺核苷的鍵先斷。

Pouyat 和 Weill 敘述了核酸的稀溶液性質, 和製備方法對性質的影響。Barlu, Joly, Wahl 等也述及 *Salmonella enteridis* 的噬菌 (phage) D_4 的 DNA 的性質, 和精製對噬菌性質的影響。Schooter 和 Butler 在 0.01% 以下的低濃度用超離心機得出 DNA 的沉降常數很寬的分佈, 並報告了有關沉降常數很小的組分。

四. 高 分 子 溶 液

Prigogine 教授做了關於長鏈分子的統計熱力學的綜合性演講。

高分子溶液粘度的切變速度依賴性, 最近成為一個問題。Eisenberg 做了一個非常小而能够精密測定切變速度依賴性的旋轉型粘度計, 以前已有二、三次結果的報導。這次報告聚甲基丙烯酸 (中和度 0.6) 的粘度, 結果說明用外推法求真正的 $[\eta]_{G \rightarrow 0}$ 時, $G < 20$ 以下的測定是必要的。用 $G > 100$ 以上的數據得到的外推值偏低。

雖然現在一般都認為高分子在稀溶液中以單分子狀態溶解, 這次對溶解狀態的進一步研究, 特別對分子間或分子內的締合問題有幾篇報告。E. Katchalski 對聚丙氨酸在苯和硝基苯中有不同的締合, 前面已有敘述。A. Katchalski 在研究聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯醯胺、聚丙烯酸、聚丙烯醯胺的水溶液粘度時, 發現其中只有聚甲基丙烯酸的 $[\eta]$ 的溫度係數是負的, 而且用無規線團的假定計算鏈統計單元的長度時, 聚甲基丙烯酸的鏈比聚丙烯酸的鏈短三倍, 與預期相反。由此推測聚甲基丙烯酸鏈由於分子內的締合而強烈地捲曲, 光散射測定也說明這個事實。Morawetz 對各種含有羧基的共聚物, 作了羧基分佈與分子內締合關係的實驗報告。

Alfrey 等報告了用丙烯酸的 N-N' 二乙基氨代乙酯或相同的甲基丙烯酸酯和丙烯酸、甲基丙烯酸、亞甲基丁二酸等在過硫酸鉀或偶氮雙異丁精引發下的共聚, 得到各種高分子兩性電解質。Gregor 用季銨鹽做抗衡離子時, 高分子酸的酸強度就減小, 說明由於抗衡離子的大小使高分子鏈的熵改變。

Rinfret 測定了聚乙酸乙烯酯、聚異丁烯與各種溶劑的混合熱, 得到符合 Van Laar 理論

的 H_m/V_m 對 $\phi(1-\phi)$ 的線性關係。但濃度升高時，直線在某個濃度值呈現不連續性，這濃度值與分子量有關，這一點可以用 Flory 對高分子線團的堆砌濃度的理論結果來解釋。

有關支化高分子的報告幾乎很少。Mussa 對聚乙烯分別用滲透壓、粘度、冰點降低等平均分子量測定來說明聚合時的支化反應，致使分子量分佈變得非常寬。Trementozzi 從聚乙烯分級試樣的粘度和滲透壓測定看到 $\log [\eta] - \log M$ 的直線關係在分子量區域不一致，認為是支化的緣故。又從光散射的角分佈測定說明了支化，並求得 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值與動力學理論值相符合。

此外，Stavermann 討論了滲透壓測定中低分子透過的影響；Überreiter 報告了高分子溶解速度與分子量的關係；以及有關流動雙折射、沉降、擴散、溶液的介電性質等很多理論和實驗的報告。

五. 放 射 線 的 作 用

Magat 做了有關放射線聚合的綜合性報告，舉出在溶劑共存下增加聚合速度的例來強調溶劑對放射線聚合的效應。在氧的存在下照射聚合物可以生成過氧化物的交聯，具有這種過氧化物的聚合物，有可能同其他單體進行接枝聚合，用放射線來做接枝聚合，認為是很有意義的方法。Chapiro、Mesrobian 等都報告了用照射所合成的接枝聚合物的性質。

Charlesby 報告了放射線對高分子溶液的作用。有些聚合物溶液在照射下能凝膠化，凝膠化所需照射量在某一濃度時有極小值，在極低濃度時有一臨界濃度，低於此值時就不能起凝膠化。解釋了放射線對溶液裏高分子的直接作用和通過溶劑的作用的結果。

Valentine 用照射生成的交聯高分子的溶脹度測定，求得聚合物、溶劑體系的 μ 值。

六. 高分子的化學反應

最近對高分子化學反應的研究很盛行，上次在 Milan 舉行的大會有幾個報告。這次 Smets 對這問題做了綜合性報告，Smets 本人是有機化學家，對高分子的有機化學反應研究居多。特別是他提到的含有氨基和羧基的兩性高分子電解質合成的巧妙方法是很有意思的。同時也報告了反應動力學的研究，例如聚丙烯醯胺在礆皂化反應時，由於皂化生成的羧基使反應速度常數顯著下降。

七. 天 然 高 分 子

Freundenberg 和 Samec 作了有關纖維素、澱粉等天然高分子研究的報告。另外還有對血清蛋白、肌纖凝蛋白等蛋白質以及褐藻酸鹽等的研究報告。