

游離基聚合反應的新成就*

J. C. Bevington H. W. Melville

在這篇文章中要討論以游離基引發的聚合反應研究工作中的新成就。這篇文章是由四個部分組成的，相當於四個方向，在這些研究方向中近五、六年來達到了相當程度的進展。

第一部分是關於在一般聚合過程中一些基本反應步驟的詳細歷程；也包括用標記原子的研究工作。第二部分討論在聚合反應後一階段中的研究結果。這些研究工作對於高分子化合物工業生產具有極其重要的意義，同時也具有很大的理論興趣，因為這些研究工作發現了那些因素（譬如黏度）對於在溶液中聚合反應過程的影響。第三部分主要討論支化高分子化合物的生成問題。這裏討論兩個研究方向：首先論述用以引進大分子上分枝的反應的研究結果；其次討論合成具有較多分枝高分子化合物的試探結果。最後一部分論述新型共聚物的合成，譬如所謂接枝共聚物 (block copolymer) 或排列整齊的共聚物。

某些基本反應的反應歷程

一般聚合反應過程中基本反應的反應歷程都得到了很好的解釋。報導的大部分是通過研究改變各別因素（如濃度等）對於反應速度，高分子化合物的平均分子量和游離基的壽命的影響而得到的。

這個研究方法對於發現基本反應的細節問題並不是很成功的；譬如，動力學的分析可以指出游離基是成對地消失的，但是却不能回答下面這個問題，游離基的消失是通過相互結合呢？還是通過歧化 (disproportionation) 反應而進行呢？

有高聚物分子或游離基參加的反應歷程常常是通過研究有游離基或較小分子參加的相類似的反應來假設的。這對於大多數情況是適用的，但是在某些其他情況下常常導致不正確的結論。某些類型化合物的相互作用可能按照兩種不同的途徑進行，而這一個或另一個方向的相對重要性在很大程度上決定於反應物質的詳細結構。假若能夠有非常靈敏的和足以可靠的分析方法找到在高聚物分子中的不正常環節的濃度，那麼在很多情況下就可能在一定的聚合反應階段中找到究竟是走那一個方向的解答。一般最好在每一個高聚物分子中有能夠測定一個不正常環節的可能性。

這種分析可以用借助於含標記原子的化合物的同位素方法加以解決。在某些體系中與高聚物同時會生成低分子量的物質，這些物質在複雜的混合體中的濃度很小，但是，假若在反應混合體中相應的物質是具有標記原子的話，可以用稀釋的同位素分析方法來測定這些物質。

碳 14 對於研究烯類化合物的聚合反應是很適用的，同時合成具有標記原子的化合物也不困難。假若採用比較靈敏的分析方法，則沒有必要使碳原子的比活性 (specific activity) 超過 150 微居里/克的數量級，而常常其比活性大大的低於這個數值也是可以的。

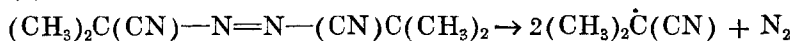
鏈終止階段。 動力學分析指出在游離基歷程的聚合反應中鏈終止常常是當兩個大分

* 這篇文章是蘇英文化合作項目之一——譯者註。

子游離基相互作用而進行的。對於這個相互作用問題曾經有着很多爭論^[1]，某些學者比較趨向於大分子游離基的相互作用是通過歧化而進行的，而其他學者則得出了游離基相互結合的結論。這些證明大部分是間接得來的。

在採用以碳 14 放射性同位素為標記的連鎖反應引發劑的基礎上的廣泛研究工作^[2,3] 指出游離基相互作用的歷程是隨着反應體系的變化而不同的；歧化反應和結合反應的相對重要性在同一個體系中也會隨聚合反應的溫度的變化而有所不同。

在很多研究工作中都採用了以碳 14 標記的偶氮異丁腈。這個化合物經過分解可以產生標記的 2-氰異丙基：



游離基引發大分子鏈，假若引發作用僅由游離基連接到單體分子上而引起的則每個大分子游離基應含有標記原子的端基。假若兩個大分子游離基相互連接則生成的高聚物分子應包含兩個標記的端基；假若歧化反應是大分子游離基相互作用的唯一歷程，那麼生成的高聚物分子僅含有一個標記的端基。必須用實驗來比較引發劑和高聚物的比活性，同時測定高聚物的平均分子量。

這個方法僅當上述引發歷程的條件是適用的時候才是正確的。同時，亦需在鏈傳遞反應進行的非常少時才適用。假若在坐標“(分子量)⁻¹——(聚合速度)”的圖表中得到通過接近坐標開始時的軸(分子量)⁻¹是直線時上述條件才適用。

在伯明翰大學用上述方法得到的結果列於表 1 中。

表 1

相 互 作 用 的 游 離 基	溫 度 °C	結 合 的 百 分 數 %
兩個聚乙 烯游離基	25	100
兩個聚甲基丙烯酸甲酯的游離基	60	100
	0	40
	25	32
	60	15
聚乙 烯基+聚甲基丙烯酸甲酯基	60	100

苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的鏈終止歷程的不同曾被 Bamford 及 Jenkins^[4] 加以證明。上述作者採用含有羧酸基的引發劑得到了具有反應活性端基的高聚物；然後將高聚物分子經過化學處理，使分子由於反應活性的端基而可能相互連接起來。對於聚苯乙烯其分子量經過處理後大大增大了，而在聚甲基丙烯酸甲酯的情況下其分子量增大得並不很多；這證明了聚甲基丙烯酸甲酯的分子不是雙官能團的。

引發速度。 假若所有聚合鏈是由引發劑的游離基與單體相結合而引起的，那麼聯結在每個引發劑分子上的單體分子數目將是反應的動力學鏈長。這個結果與鏈終止反應是大分子鏈相互結合或是通過歧化反應，以及與鏈傳遞是對單體或是對溶劑，都沒有關係。假若採用標記的引發劑，那麼通過比較聚合體和引發劑的活性就可以計算動力學鏈長。爲了這個測量，在理論上不一定需要採用放射性物質，但是由於實際上在聚合物中端基的濃度非常低，而放射性方法就成爲能够顯示必須的靈敏度的唯一分析方法了。

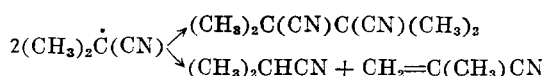
由連鎖聚合反應的理論可以知道動力學鏈長等於聚合反應總速度對引發速度的比。聚合反應總速度是容易測量的，假若知道了動力學鏈長，那麼引發速度就可以計算了。這個數值對

於詳細研究聚反應動力學具有很重要的意義，同時這一測量方法比老的方法要優越得多^[5]。

爲了驗證關於引發反應的歷程，曾經進行了偶氮二異丁腈在各種不同溶劑的稀溶液中的分解反應^[6]。沒有找到任何 2-氰基-2-丙基游離基 $((\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{CN})$ 可以從烯類單體分子中奪取氫原子的證明。作者因而得出結論，認爲當採用這個化合物爲引發劑時唯一的引發反應鏈的方法是 2-氰基-2-丙基游離基與單體分子的結合作用。

引發效率。 假若知道聚合反應的引發速度和從引發劑產生游離基的速度，那麼立刻就可以計算引發效率。在用偶氮二異丁腈的情況下，對很多系統說來引發效率近於 60%；曾經指出在採用苯和苯乙烯的混合體時，引發效率幾乎與單體的濃度無關；除非在極稀的情況下是例外^[7]。但是利用上述方法測量引發速度及引發效率時，可能得到很大的錯誤。這個錯誤的原因是分子量較小的聚合體在從溶液中沉澱時可能仍遺留在溶液裏^[8]。在這部分分子較小的聚合體中端基的濃度却非常大；分析沉澱出來的高聚體可以導致較高的動力學鏈長數值和較低的鏈引發速度和引發效率。在研究大分子游離基的相互結合或歧化反應時不會發生由於聚合體的丟失而產生的錯誤；在這個研究工作中測量分子量和放射活性都用沉澱出來的聚合體，而任何聚合體的丟失對於測量放射活性或分子量的影響都是相同的。曾經證明引發效率大大的低於 100%，因此在沉澱時聚合體分子的丟失一般也不大。

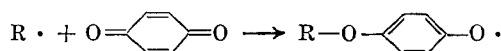
當採用標記的引發劑，而引發效率低於 100% 時，一定會產生由於未用於引發聚合反應的游離基所生成的具有放射性的低分子化合物。當用偶氮二異丁腈時，這些“丟失”的游離基可以進行下列反應：



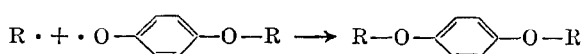
這些反應產物的含量可用稀釋的同位素分析方法來測定；這些產物的產量在一系列實驗中與無效消耗的游離基數量相近似爲 35%。這項結果曾被美國科學家所證實^[9]。曾經發現偶氮二異丁腈在有過量的游離基接受體如二苯基三硝基苯聯氨游離基存在時其分解產物仍有大部分是由於 2-氰基-2-丙基游離基相互結合而來的^[10]。只有一部分分解的偶氮化合物生成能夠與其他物質進行反應的游離基。必須假設在分解時有某些“籠蔽”效應 (cage effect) 在作用，或者部分偶氮化合物是按照不產生游離基的分解機構進行的。

阻聚劑的作用。 標記的物質曾被用來研究游離基聚合反應的阻聚作用。曾經被詳細研究過的是甲基丙烯酸甲酯被苯醌所遲緩了的聚合引發作用^[11]；在這個工作中採用了標記的苯醌和標記的引發劑。在這個反應系統中被認爲有下列反應發生^[12]：

1. 生長的聚合體游離基 R 與苯醌的反應，生成醌類游離基：



2. 生長的聚合體游離基與醌類游離基相結合，生成穩定的分子：

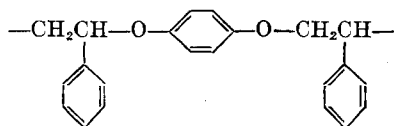


按照上列事實，則在有苯醌存在時製得的聚合物其每一分子應含有一個分子苯醌及兩個引發劑的游離基分子。在沒有遲緩劑存在下每一甲基丙烯酸甲酯的聚合體分子所含引發劑游離基分子的數目遠低於 2，這是由於歧化反應佔優勢的原故。採用標記的物質可以證明上述的反應歷程基本上是正確的，雖然還有些副反應；譬如醌類的游離基對於甲基丙烯酸甲酯單體說來並不完全是穩定的，它可以在高溫時參與鏈增長反應。在不大的程度上苯醌可以與甲基

丙烯酸甲酯進行共聚反應。

苯醌對於苯乙烯聚合引發作用的影響曾以同樣方式研究過^[13]。對於這個反應系統的作用與甲基丙烯酸甲酯的情況完全不同。在反應中引進苯醌可以出現誘導期，在誘導期間進行慢聚合反應，慢聚合反應的產物是低分子量聚合物；這個慢反應會很鮮明地轉變為能生成高分子量聚合體的反應。用稀釋同位素分析方法可以證明苯醌在誘導期間完全被消耗完。在誘導期所產生的聚合體其每一分子不只包括一個苯醌分子，而是多於一個。在誘導期間 2-氯基-2-丙基游離基的一部分與苯醌進行反應，這個反應產物的量可以用稀釋同位素的分析方法加以測定。

認為在誘導期生成的聚合物包括下列結構單位



這是聚合體游離基與苯醌分子中氧原子反應而不是與苯環反應的結果。醌鍵的濃度是非常小的，以致必須用光譜的方法來測量。假若聚苯乙烯含有含 C^{14} 的苯醌分子，而又被能够分裂醌鍵的物質加以處理，則聚合體應當丟失它的放射活性。這個活性的丟失在採用乙酸酐或三氟乙酸酐為分裂醌鍵的物質時可以觀察到。

標記單體的利用。 關於游離基反應活性的數據可以在研究共聚反應時得到。方法是測量不同類型單體在共聚體中的比例。一般是用元素分析的方法來完成這個測量的，但是在苯乙烯的共聚物中曾採用了分光光譜的方法加以分析^[14]。在分析結果中極小的錯誤對於計算共聚物的組成會造成很大的錯誤。假若兩種單體在共聚體中的含量相近，或一個單體的濃度很小時，則分析共聚物最好用同位素的方法。在取得共聚體時其中一個單體用標記的單體；比較單體及共聚體的放射性時就可以測定在共聚體中單體的比例。這個方法曾被採用於下面兩個系統：甲基丙烯酸甲酯——順丁烯二酸酐^[15]及苯乙烯——肉桂酸^[16]。

聚合反應的較後階段

關於聚合反應歷程的基本研究工作大部分是研究反應的開始階段，即不超過 10% 轉化率的反應階段。而研究反應的較後階段却具有很大實際及理論意義。在高轉化率的時候支化聚合體的生成可能性變得很大，而支化的聚合體對產物的物理性能有很大的影響。在聚合反應的後期反應介質的黏度變得很大，因此在這樣的體系中游離基的性質大部分決定於如黏度等物理因素而非單體的化學反應能力。

對於某些聚合反應說來，“凝膠化效應”是衆所周知的；這個作用是指聚合反應的總速度與聚合體分子量同時增長時的現象而言^[17]。當反應介質的黏度增長到一定程度時便可以發現凝膠化效應。這個現象可以很容易地用定性的解釋加以說明。因為鏈終止作用是由兩個大分子游離基參加而進行的，而它必定與介質的黏度有關，在這方面講，當黏度增高時游離基的擴散速度應當降低。從另一方面看，聚合體分子的增長速度的變化應該不顯著，因為這一過程是在大分子游離基及不十分活動的單體分子的參與下進行的。

曾經解決了試圖進行準確的研究如黏度等因素對在溶液中游離基反應的影響，很顯然，藉助於最近研究出的精確方法來進行的聚合反應的凝膠化效應的工作是進行研究上述問題的最好對象。為了詳細地研究這個效應，必須具有在反應過程中任何時間內測量下列三個數值的

可能性：聚合反應的總速度，引發速度及游離基的存在時間（一般在 10^{-2} 與 10^{-3} 秒之間）。已經找到了合適的方法* 來解決這個問題。反應是由光引發的在絕熱的情況下進行。在體系中溫度的升高用熱電偶直接測量；必須知道體系的比熱和聚合反應熱函（heat content）的改變。聚合進度可以計算；從非穩定態可以找到游離基的壽命。這個方法很重要的特性是要在轉化率很低時測量游離基的壽命，因為這時整個體系的變化不大。鏈增長速度常數 K_p 及鏈終止速度常數 K_t 很容易測量。

乙酸乙烯聚合反應的結果。 乙酸乙烯在 0° 時的聚合反應其加速現象或凝膠化效應自反應開始時即已顯著，在轉化率達 50% 以後速度減低，但在 75% 以前降低的還不多。增高溫度可使體系的黏度降低；凝膠化效應消失同時反應速度降低到與開始時相同。反應速度的降低一部分可能是由於單體濃度減小的原故，但主要原因還是黏度關係。

對於 25° 的反應曾證明游離基的壽命在整個反應過程中一直在增加。在轉化率為 80% 時游離基的壽命達 30 秒鐘。在這時候聚合速度極小，游離基在凝膠體的核心中應該可以被“捕捉”到，因為游離基的壽命變得非常大。測量了反應各個階段的速度常數 K_p 及 K_t ；結果見表 2。在這個表以及後面的表中速度常數的單位是克分子 $^{-1}$ ·升·秒 $^{-1}$ 。

鏈終止反應速度常數在反應最初階段即已改變；聚合反應的鏈終止反應是由兩個聚合體游離基經過擴散而結合在一起的，因此它對於黏度的改變非常靈敏。在聚合反應的後期黏度變的非常大，甚至單體也甚難擴散了；此時 K_p 值也在減小。總的反應速度實際上降低到零，因為在這個體系內的聚合體游離基、單體分子及引發劑游離基此時已經變得非常不活動。

表 2

轉 化 率 %	K_p	$10^{-5} \cdot K_t$
4	895	240
23	1290	126
46	1980	90
57	555	6.7
65	87	1.15

關於在很黏的體系裏擴散速度的某些概念曾在下列實驗中得到，即用帶有顏色的穩定游離基如二苯基三硝基苯聯氨游離基（Diphenylpicrylhydrazyl）在介質中觀察其擴散情況。曾經發現在溶液中加入 30% 的聚合體時並不影響游離基指示劑的擴散速度，當加入 50% 聚合體時擴散常數減小至 $\frac{1}{4}$ ，當加入 75% 聚合體時擴散常數減小至 $\frac{1}{1000}$ 。

丙烯酸丁酯聚合反應的結果。 丙烯酸丁酯的實驗看起來與乙酸乙烯酯相似，但是在他們之間却有很大差別。在丙烯酸丁酯的情況下聚合反應的加速現象並不顯著，而速度却依轉化率的增加而降低；但反應一直進行到底。在聚合反應的前期游離基的壽命漸漸地增大，但在 60% 轉化率以後有極顯著的增加。

表 3

轉 化 率 %	K_p	$10^{-8} \cdot K_t$
1	2.93	4.7
20	0.76	0.38
40	0.46	0.15
60	0.26	0.043
70	0.0044	0.0073

在聚合反應各個階段的 K_p 及 K_t 值（在 25° 時）見表 3。

速度常數的減小快於乙酸乙烯酯，而 K_t 減到很小值。在丙烯酸丁酯的情況下 K_p 值在反應初期已開始下降。

丙烯酸丁酯聚合反應的特性主要是可能生成三向結構的凝膠體。估計甚至在 20% 轉化率時已顯著地有凝膠體生成；由於三向結構凝膠體的存在，可能對於在溶液中反應

* 實驗方法及儀器裝置已由 Bengough 及 Melville^[18] 研究過。

物質的活動性有很大的影響。

甲基丙烯酸甲酯聚合反應的結果。 當純淨的甲基丙烯酸甲酯進行聚合反應時鏈終止反應常數在轉化率達 20% 時開始下降，而鏈增長反應常數却在轉化率為 50% 時開始下降，此時體系的黏度已有顯著的增加。假若在反應體系內加入少量 ($\sim 0.1\%$) 甲基丙烯酸乙二酯則情況發生了變化；鏈終止及鏈增長反應常數在聚合反應較早的階段即開始下降。假若有較多量甲基丙烯酸乙二酯存在時 K_p 及 K_t 在更早的階段即已開始下降。

甲基丙烯酸乙二酯與甲基丙烯酸甲酯進行共聚而有交聯劑的作用；它對 K_t 及 K_p 的影響可用下列結論證實，即凝膠化作用可以使這兩個常數很快地下降，像在上面丙烯酸丁酯聚合時一樣。

高聚物的支化

從烯類化合物單體一般只應該生成綫型的高聚體，因為單體分子是雙官能分子。但是事實證明這些高聚體有很多都具有支化的結構。非常有趣的是證明支鏈是如何生長起來的，是否有可能性來測定高聚體中支鏈的數目及平均長度；高聚物的物理性質與其分子支化程度的關係也是一個非常重的問題。

下列比例 M_w/D^2 ， M_w ——平均分子量， D ——在溶液中分子鏈的平均長度，可以用光散射的方法測定。假若溶液在一定的溫度，一定的溶劑中而聚合體又是純粹的綫型分子的話，那麼上述關係 M_w/D^2 應該與聚合物的分子量無關。發現聚乙酸乙烯酯的 M_w/D^2 值與其聚合體合成時的條件有關^[19]。假若聚合體是綫型結構，則 M_w/D^2 值偏低，假若聚合體是在適於生成支化結構的條件下合成的，其 M_w/D^2 值較高，因為從結構上看支化的分子是比較緊密的。曾指出，聚合體的支化程度可以用黏度法測定^[20]。

用放射性方法測量聚合體的支化程度。 曾經利用放射活性物質的方法來研究聚苯乙烯^[21]、聚乙酸乙烯酯^[22]、聚甲基丙烯酸甲酯^[23]及聚丙烯腈^[24]的支化程度。認為支化程度與對於聚合體的鏈傳遞反應的存在有關；生長着的游離基從死掉的聚合體分子中奪取氫原子，因此游離基轉變為聚合體的分子，此時死掉的聚合體分子重新被活化，在聚合體分子鏈上的某些點發生反應中心。假若單體分子不斷地連接到重新生成的游離基上，則在聚合體的主鏈上生出支鏈。假定標記的單體在沒有標記的高分子量的聚合體存在下進行聚合反應，可以得到具有較低分子量的放射活性聚合體。假若支化反應是按上述方法進行的，那麼連接到聚合體主鏈上去的支鏈應具有放射活性。如此則從上述體系中分離出的聚合體應包括下列三種：1). 低分子量的放射性聚合體；2). 無放射性的高分子量聚合體及 3). 具有帶放射活性支鏈的高分子量聚合體。

上述不同類型聚合體分子可用分級法分離，同時測量每一級份的放射性。在很多情況下具有較高分子量的級份顯示出較高的放射性。

比較具有放射活性的單體及具有放射性支鏈的聚合體的相對活性，可以計算支鏈數目與平均長度的乘積。假定支鏈長度與純放射性聚合體分子長度（在接枝聚合反應中同時生成純放射性的聚合體）成簡單的正比關係，則可以計算對聚合體鏈傳遞反應的反應速度常數。某些結果列於表 4 中，為了比較起見，又列入聚合體游離基對大分子的鏈傳遞反應的反應常數。可以看出在聚合體游離基對死掉的聚合體的鏈傳遞反應速度常數與聚合體游離基對其本身單體或對與其單體相似的化合物分子的鏈傳遞反應常數之間的相似性。

在乙酸乙烯的實驗中改變了方法，非放射活性的單體在標記的聚合體存在下進行聚合。在得到的產物中較高分子量的級份是由具有非放射性支鏈的放射性聚合體組成的。改變研究

表 4

游 離 基	分 子	溫 度, °C	速 度 常 數
聚 苯 乙 烯	聚 苯 乙 烯	129	0.19
聚 苯 乙 烯	苯 乙 烯	129	0.68
聚 苯 乙 烯	乙 苯	129	0.90
聚 乙 酸 乙 烯	聚 乙 酸 乙 烯	40	8
聚 乙 酸 乙 烯	乙 酸 乙 烯	50	5

實驗方法的原因是要避免用放射性的乙酸乙烯，因為這個單體較難精製。而標記的聚乙酸乙烯是由非標記的聚乙酸乙烯與標記的乙酸酐進行交換反應而製得的。

從上述工作的結果可以得出結論，在較低溫度下聚合反應在較低轉化率時苯乙烯的支化反應很小，而乙酸乙烯則很大；甲基丙烯酸甲酯

及丙烯腈介乎其中。在較高溫度及高轉化率下支化反應非常顯著。這個以同位素研究支化反應的方法不能用於由“反擊”機構而發生的支化作用，譬如乙烯的聚合反應^[24]。

支化程度與聚合反應條件的關係。 對聚合體的鏈傳遞反應需一定的活化能，因此可以設想在低溫按照游離基反應機構製得的聚合體其結構幾乎全是綫型的。乙酸乙烯可以很容易按游離基反應機構在 -38° ，或更低的溫度以光引發的方式進行聚合反應^[25]。曾經用光散射的方法研究了在 -38° 到 $+27^{\circ}$ 之間製得的聚乙酸乙烯樣品。發現 M_w/D^2 值依溫度的降低而減小，但此值最後達到一邊界值即等於 ~ 0.4 ，以前曾經發現 M_w/D^2 值從來沒有低於 0.38；很顯然，這個數值是綫型聚乙酸乙烯的特性數值。

簡單的計算指出，分子中支鏈的平均數目應該與聚合反應漸趨完成而增大。曾經進行了實驗爲了證實在各個聚合階段所得到的聚合體其支化程度是否可由 M_w/D^2 關係的改變而能觀察出。

支化聚苯乙烯的製備。 一般的聚苯乙烯含有極少的支鏈，因此研究了製取含有較高支化程度的樣品的可能方法及途徑。這些方法的原理是把聚苯乙烯分子主鏈上的某些氫原子用其他原子或基團取代，而這些原子或基團最後又可以從聚合體的分子中除掉，最後的結果則是在聚合體分子中產生游離基。這個過程是在苯乙烯單體存在下進行的，因為聚合反應是在有聚合體游離基的參加下進行的，因此可以得到支化聚合體。從原來的聚苯乙烯分子中被除掉的原子或游離基也可以引發聚合反應，生成綫型的聚合體分子。必須要尋找這樣一個條件，盡量使支化的聚合體比綫型聚合體具有較大的分子量，如此才能用分級的方法把支化聚合體分開。

在最初這一類型的實驗中試圖合成聚苯乙烯的過氧化氫物。曾經證明異丙苯很容易可以轉變成過氧化氫物；而異丙苯可以看做是聚苯乙烯的模型，但是用同樣的方法去氧化聚苯乙烯却沒有成功^[26]。

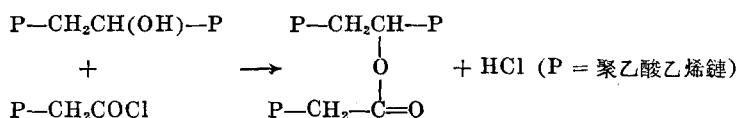
另一個實驗是想用溴原子做為在聚苯乙烯分子中的被除掉的原子^[27]。聚苯乙烯很成功地被溴化了，而溴原子主要是在叔碳原子上。被溴化的聚合體溶解在苯乙烯單體中，然後用波長為 $3650 \text{ \AA}$ 的光照射，發現生成了三向聚合體的產物，證明支鏈在生長時與聚苯乙烯游離基相互作用而連接起來。重複了上述實驗，但是採用苯乙烯及四氯化碳的混合物為溶劑。在這個情況下生成了能溶的聚合體。很顯然，此時四氯化碳是鏈傳遞劑，它的作用是阻止了支鏈在生長中相互聯接起來而生成三向結構的可能。應該指出，假若被溴化的聚苯乙烯溶解在甲基丙烯酸甲酯中，然後用紫外光照射，聚合反應也可以進行，但是却生成不溶的聚合體^[28]。這個結果證明聚甲基丙烯酸甲酯游離基的相互結合主要是通過歧化反應而完成的。在合成支化聚合物時採用了標記的單體，在反應產物中支鏈的重量百分數是按照支化聚合體及標記的單體

的相對放射活性計算出的；由於不能做到完全的分級，因此在計算時做了適當的修正。支鏈的平均長度是根據動力學數據計算的，如此則可以計算總的支鏈數目。總的支鏈數目也可以從在聚合體中含溴的數量計算，假若認為每個從聚合體中除去的溴原子相當於一個支鏈。必須用中子活化的方法來測定在不同聚合體中溴的含量，採用這個方法是因為需要高度靈敏的測量方法。分析上述結果可以指出，從聚合體中除去的溴原子數比生成的支鏈數目要大的多。此後又指出在用甲醇處理溴化的聚苯乙烯時，有醇解作用發生。

用這種方法在聚苯乙烯分子中可以引進相當數量的支鏈，很容易得到含有約 30% 支鏈的聚合體。

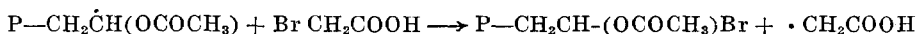
研究工作中的定量的數據不十分滿意，因而支化的聚合體不能看做是聚苯乙烯支化程度的絕對標準。

支化聚乙酸乙烯的製造。 曾經進行了試製具有支鏈的聚乙酸乙烯^[29]，其中的一個原料是部分水解的綫型聚乙酸乙烯。另一個原料是在端部有 COOH 基團而分子量不大的聚乙酸乙烯。兩種聚合體都是被分級過的。低分子量的聚合體曾在吡啶溶液中用亞硫酰氯 (thionyl chloride) 處理過，如此則可以把端部基團轉變為酰氯基 (acid chloride)。這兩種聚合體在溶液中相互作用生成支化的結構：



綫型的聚合體是在低溫及較低轉化率時製得的。聚合體也先全部水解，然後再重新乙酰化，如此則以酯鏈連在主鏈上的支鏈可以全部被除去。

在端部具有 COOH 基團的聚乙酸乙烯是用下面方法製得的。首先，單體在有溴乙酸存在下進行聚合反應；溴乙酸是一個很有效的鏈傳遞劑，他的作用可用下式表示之：



游離基 $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ 重新引發單體的聚合反應。因此，在有溴乙酸存在下製得的某些聚合體就一定在端部具有 COOH 基團。

但可惜的是溴乙酸不是一個理想的鏈傳遞劑，因為它在相當的程度上降低了聚合反應速度；這可能是因為游離基 $\cdot\text{COOH}$ 重新引發的聚合反應速度很慢。因此在端部具有 COOH 基團的聚合體分子的百分比一定不會很大。這樣，便採用了另一種方法製得了所需的聚合體。

從乙酰丙酸 (levulinic acid) 製得的偶氮化合物 $[\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\cdot\text{N}\cdot]$ 分解時生成游離基 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CN}\cdot$ 。這個游離基可以引發乙酸乙烯的聚合反應。因此這個引發劑可以用來合成在端部具有 COOH 基團的聚乙酸乙烯。

初步的實驗工作證明這是一個適當的方法用以合成支化的聚乙酸乙烯。

接枝共聚物*

有兩種不同類型的共聚物，一為非整齊排列的，一為整齊排列的（或“接枝”共聚物 Block copolymer）。在後一種類型共聚物中每一種單體分子成段地連接在一起分配在聚合體分子中。實際上這兩個類型可以看成是共聚物的兩個極端，而不一定看成是兩個類型。非整齊排列

* 接枝共聚物 (Block copolymer) 或稱夾嵌共聚物——譯者註。

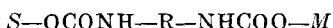
的共聚物很容易合成,而其中很多種都有很好的性能;但是非常有趣的是研究接枝共聚物的合成,證明它是否具有與非整齊排列共聚物不同的性能。直到現在,主要的努力還是在研究合成方法。主要的實驗困難是在於:接枝共聚物總是與只含一種單體的聚合物分子混合在一起,因此必須找到一種合適的分離方法。下面敘述合成接枝共聚物的幾種方法以及聚合體的分離。

從不同共聚物的混合體中製取。 製取整齊排列的共聚物最簡單的方法是通過端基相互作用而把兩種聚合體分子連接起來。

譬如,苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯分別在氧化還原系統 ($\text{Fe}^{++} + \text{H}_2\text{O}_2$) 下進行聚合反應。生成的聚合體分子在端部一定具有 $-\text{OH}$ 基團,可以表示如下



此處 S —聚苯乙烯鏈, M —聚甲基丙烯酸甲酯鏈。假若這兩種聚合體的混合體被雙異氰酸酯 $R(\text{NCO})_2$ 處理,則聚合體的分子在 $-\text{OH}$ 基團處連接起來。產物之一應該是接枝共聚物:

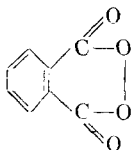


假若兩種聚合體的分子量是很低的,這個合成方法應該是可以適用的;假若分子量較大,則端基的濃度就太小了。

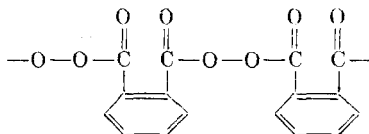
假若聚合體在溶液中用超聲波處理,則發生聚合體的裂解作用。假若聚甲基丙烯酸甲酯及聚苯乙烯共同在溶液中被超聲波處理,則兩種聚合體的游離基可以相互連接起來,如此則可能生成接枝共聚物。聚合物分子可以用機械的方法裂解生成聚合體游離基,譬如將聚合物的溶液以極大速度通過細孔。

從聚合體及另一種單體製取。 由於超聲波或機械力的作用而生成聚合體的游離基可以通過另一途徑來製取接枝共聚物。聚合體溶解在另一種單體中然後以超聲波或機械力作用之,第二種單體很快會聚合起來。這個聚合反應是由兩種原因引起的:第一,聚合體分解成游離基可以引發聚合反應生成接枝共聚物;第二,單體分子先自行聚合,然後與聚合體的游離基相結合。

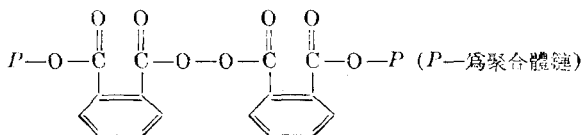
另一種製取接枝共聚物的方法是先合成一種具有弱鍵的聚合體,這個弱鍵可以進行熱分裂,然後生成聚合體游離基。這可以利用過氧化羧酸為引發劑。這個過氧化物可以表示如下:



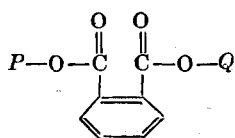
這個化合物也可以以聚合體的形式存在



假若單體是在這個過氧化物存在下進行聚合反應到一定程度,則生成的聚合體分子具有下列結構:

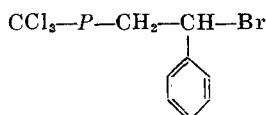


假若這些分子溶解在第二種單體中然後在過氧化鍵上進行熱裂解，則可以生成具有下列結構的接枝共聚物：



此處 Q ——第二種單體的聚合體鏈。

假若苯乙烯在有三氯溴甲烷存在下進行聚合反應，因為三氯溴甲烷是一個有效的鏈傳遞劑，如此則可以生成具有下列結構的聚合體分子



波長為 $3500 \text{ \AA}$ 的紫外光可以使溴原子游離出來。假若在有單體存在下用這個光照射則可引發聚合反應^[30]。游離出的溴原子或聚合體游離基都可以引發單體進行聚合反應，結果生成接枝共聚物。利用這個方法於乙酸乙烯的聚合反應是很有意義的。一般乙酸乙烯不容易進行共聚合反應，因此很難製得含乙酸乙烯量較大的非整齊排列的共聚物。從在端部含有溴原子的聚合體不難製得含 90% 乙酸乙烯的接枝共聚物。

用其他方法製取。 爲了製取整齊排列的聚合物，也可以利用乳液。在乳液聚合反應時生成很小的聚合體顆粒，由於第二個游離基沒有機會進入顆粒中，因此這些顆粒中可能含有未死掉的聚合體游離基。當所有單體都消耗完了以後，在水相中剩下了聚合體游離基。假若此時在體系中引進第二種單體；這種單體將要溶解在懸浮着的顆粒中，一部分與聚合體游離基連接起來。用這種方法曾經合成了苯乙烯與甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物。

現在來考察由油相及水相組成的體系，苯乙烯溶解在油相中而另一種單體（如丙烯酸）溶解在水相中。引發劑可以在兩相中引發聚合反應，視引發劑溶解在那一相中。假若採用水溶性的引發劑，可以引發丙烯酸聚合，而某些生長着的游離基在兩相交界處與苯乙烯反應而進入油相中。因此在油相中生長着的聚合體游離基應該是 $A-S-$ ，此處 A 與 S 代表苯乙烯及丙烯酸分子。最後，兩個這種游離基在油相中相互結合，最後的聚合體將是 $A-S-A$ 型的。但是這個方法也不能得到不滲有其他類型聚合體的純粹的接枝共聚物^[31]。另外一個困難是單體都能够相互溶解，因此接枝共聚物分子的兩個部分（即 A 及 S ）並不純由一種單體組成，即最後的產物並不是很好的接枝共聚物。這個限制可能由於採用兩種互相不易進行共聚的單體而加以克服，譬如乙酸乙烯及丙烯酸。

接枝共聚物曾在流動的體系中被合成^[32]。一種含有光引發劑的單體盛在容器中，容器的底部連有一毛細管，毛細管下部又連一容器，在下面的容器中裝有第二種單體。毛細管的一部分用可以使引發劑分解的一定波長的光照射，當上面含有引發劑的單體流過被照射的毛細管時即有游離基發生並可引起聚合反應。假若單體在毛細管中流動的速度及毛細管的長度選擇適當，則聚合體游離基在流到下面盛有第二種單體的容器中時仍然沒有死掉，這樣就可以得到一種特別類型的共聚合反應。由於在第二種單體中鏈終止過程的不同，就可以得到 $A-B-A$ 或 $A-B$ 型的接枝共聚物。用這種方法合成了苯乙烯與甲基丙烯酸甲酯，丙烯腈與丙烯酸丁酯的接枝共聚物。

接枝共聚物的分離。 不能製得純粹的接枝共聚物。證明接枝共聚物存在的最簡單方法及其分離的最簡單方法是藉其溶解度與純聚合體（一種單體的）溶解度的不同而實現的，在很多情況下必須把溶解度差別很小的聚合體分開。

在大量的研究工作中可採用分級沉澱方法，假若所用的溶液其中只含 0.001%（重量比）聚合體^[33]，可用測量濁度的方法觀察沉澱*。這個方法的適用性曾在不同含有接枝共聚物的體系中加以驗證。這個方法只需少量聚合體，而其結果則可用於大量操作中。

參 考 文 獻

- [1] Burnett, Mechanisms of Polymer Reactions, Interscience, New York, 1954, p. 267.
- [2] Bevington, Melville, Taylor, J. Polymer Science, **12**, 449 (1954).
- [3] Bevington, Melville, Taylor, *ibid*, **14**, 463 (1954).
- [4] Bamford, Jenkins, Nature, **176**, 78 (1955).
- [5] Bevington, Bradbury, Burnett, J. Polymer Science, **12**, 469 (1954).
- [6] Bevington, J. Chem. Soc., 1954, 3707.
- [7] Bevington, Trans. Faraday Soc., **51**, 1392 (1955).
- [8] Valentine, J. Polymer Science, **17**, 263 (1955).
- [9] Hammond, Sen, Boozer, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3244 (1955).
- [10] Bevington, Nature, **175**, 477 (1955).
- [11] Bevington, Chanem, Melville, Trans. Faraday Soc., **51**, 946 (1955).
- [12] Bonsall, Valentine, Melville, *ibid*, **49**, 686 (1953).
- [13] Bevington, Chanem, Melville, J. Chem. Soc., 1955, 2822.
- [14] Melville, Valentine, Trans. Faraday Soc., **51**, 1474 (1955).
- [15] Blackley, Melville, 即將刊出。
- [16] Bevington, 即將刊出。
- [17] Norrish, Smith, Nature, **150**, 336 (1942).
- [18] Bengough, Melville, Proc. Roy. Soc., **225**, 330 (1954).
- [19] Bosworth, Masson, Melville, Peaker, J. Polymer Science, **9**, 565 (1952).
- [20] Thurmond, Zim, *ibid*, **8**, 477 (1952).
- [21] Bevington, Guzman, Melville, Proc. Roy. Soc., **221**, 453 (1954).
- [22] Bevington, Guzman, Melville, *ibid*, 437.
- [23] Bevington, Melville, Watt, 即將刊出。
- [24] Roedel, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6110 (1953).
- [25] Burnett, George, Melville, J. Polymer Science, **16**, 31 (1955).
- [26] Melville, Richards, J. Chem. Soc., 1954, 944.
- [27] Jones, Melville, Robertson, Nature **147**, 78 (1954).
- [28] Jones, 私人通訊。
- [29] Melville, Vale, 即將刊出。
- [30] Dunn, Stead, Melville, Trans. Fara. Soc., **50**, 279 (1954).
- [31] Dunn, Melville, Nature, **169**, 699 (1952).
- [32] Hicks, Melville, Proc. Roy. Soc., **226**, 314 (1954).
- [33] Melville, Stead, J. Polymer Science, **16**, 505 (1955).

[胡亞東譯自 Успехи химии 1956 年第 11 期]

* 即用濁度滴定法——譯者註。