

# 1957年國際高分子化學討論會

王葆仁 錢人元 高國經

作者等應邀參加了1957年國際高分子化學討論會。會上所宣讀的論文及專題報告牽涉到的範圍很廣，包括天然和合成有機和無機高分子化合物的化學、物理化學和物理各個方面。作者等僅參加了一部分。下面就一般情況和作者等分別參加的幾個組的內容，分四個部分，向讀者彙報。

## 一、情況報導

國際高分子化學討論會(International Symposium on Macromolecular Chemistry)是由國際純粹與應用化學會(International Union of Pure and Applied Chemistry)的高分子委員會所組織的，這次是第六次於1957年9月9日至15日在捷克斯洛伐克首都布拉格舉行。討論會的籌備工作做得非常好，所有論文提要均於會前印好寄發參加者，到會時並分發印就的論文全文。內容均經譯成捷文的底稿，在宣讀時同時有捷、俄、英、德、法五種語言的翻譯，分組使用兩個會場，十個通訊道用無綫電傳播(頻率100—500KC)，在會場佈設天綫，由耳機收聽，耳機即一使用鍍兩極管的小收音機，可以自由選擇接收任何一種語言的翻譯。此種傳播系統是捷科學院量測和儀器研究所最近發明的，尚係初次使用，結果非常滿意，耳機不須用電綫和插口，所以行動自如，且在會場門外也可以聽得到。

出席大會的有廿多個國家的代表約一千人。大會開幕式於9日上午9時在布拉格藝術家之家舉行，由捷化學學會主席 R. Lukeš、化工部部長 J. Púčik、和科學院秘書長 F. Šorm 教授致辭，隨後由女鋼琴家 M. Pokorná 演奏 Smetena 的樂曲三首。最後由 P. Doty 教授(美)作大會的主題演講“生化高分子”。另一主題演講是 H. Mark 教授(美)的“高聚物研究和生產的進展”，於12日下午舉行，聽講者極為擁擠。

在會上提出報告的論文來自奧、比、中、捷、法、匈、民主德國、西德、英、印度、愛爾蘭、以色列、意、荷、波蘭、羅馬尼亞、美、蘇、南斯拉夫等國，共約180篇，特邀的專題演講17篇，分高分子的物理與物理化學和高聚反應兩個方面，十五個專題小組，均在大會活動中心國際飯店舉行，共有四



圖 1.

個會場，同一時間有兩個組報告論文，兩個組進行討論。凡上午報告的論文，下午討論；下午報告的論文次日上午討論。專題演講每篇約 30 分鐘，論文宣讀每篇 15 分鐘。討論時並無翻譯，有必要時由科學家設法幫助翻譯，討論發言有磁帶錄音，並在討論完畢後由發言人書面寫出，以備整理後與論文一起發表。專題演講將由 Coll. Czech. Chem. Comm. 出版專刊，論文將由 J. Polymer Sci. 出版專刊。

論文報告分組的情況如下：

- |                         |                 |
|-------------------------|-----------------|
| 1. 物理過程和體系的統計學、熱力學、動力學； | 9. 縮合聚合；        |
| 2. 高分子在溶液裏的性質；          | 10. 解聚和降解；      |
| 3. 凝膠態、熔融態、固態的性質；       | 11. 取代、加成和消除反應； |
| 4. 懸膠態和乳膠態的性質；          | 12. 蛋白質和核酸；     |
| 5. 加成聚合——自由基歷程；         | 13. 多醣；         |
| 6. 加成聚合——離子歷程；          | 14. 無機高分子；      |
| 7. 加成聚合——其他歷程；          | 15. 其他。         |
| 8. 環型單體的聚合；             |                 |



圖 2.

我國代表王葆仁擔任第 8 組的主席。

專題演講人和講題如下：

- H. Benoit (法): 溶液光散射研究中的兩個問題——分子的多分散性和各向異性問題;
- B. A. Kargin (蘇): 高聚物的結構和相態;
- A. Peterlin (南斯拉夫): 溶液中高分子形態的非高斯統計;
- Ch. Sadron, R. Cerf (法, 由 Benoit 代讀): 高分子溶液的流動雙折射;
- G. M. Burnett (英): 甲基丙烯酸甲酯的高轉化聚合;
- W. Kern (西德): 合成高分子的化學轉化;
- M. Magat (法):  $\gamma$ -射綫對聚合反應的引發;
- H. Morawetz (美): 高聚電解質溶液的特殊效應;
- C. C. Медведев (蘇): 乳液聚合;
- G. Natta, F. Danusso, I. Pasquon (意, 由 Danusso 報告):  $\alpha$ -烯類化合物空間定向聚合的動力學;
- D. C. Pepper (愛爾蘭): 正離子型聚合;
- G. V. Schulz (西德): 用聚合反應來研究自由基反應的動力學;
- R. Simha (美): 主鏈降解的機構和動力學;
- G. Smets (比): 高分子的化學接支;
- E. Thilo (民主德國): 無機高分子化合物磷酸鹽和硅酸鹽的化學;
- O. Wichterle (捷): 己內酰胺聚合反應的最近發展;
- K. Ziegler (西德): 從高分子合成來看金屬有機化合物。

其中最吸引聽衆的是 Ziegler 和 Danusso 的演講, 不但大廳內座無虛席, 三面靠牆和門外都站滿頭帶耳機的聽講人。

大會期間每天晚上均有社交文娛活動。9 日晚有布拉格市長的招待酒會, 並遊覽燈光下的布拉格。10 日晚有 Dvořak 的歌劇 *Rusalka* (水中女神) 的演出。此外還有捷科學院的宴會、捷化工部的酒會、捷高教部的酒會和其他音樂會、歌舞表演等, 分別邀請到會的各國代表。13 日晚大會全體代表的宴會在華麗的 Valdčejn 宮舉行並有舞會。14 日上午大會的學術活動結束, 下午起組織遊覽, 到世界聞名的啤酒產地 Plzeň, 晚宿 Mariánské Lázně, 是一個有泉水、風景很好的地方, 次日到 Karlovy Vary 溫泉, 是全捷最出名的休養地, 晚回布拉格。16 日一組到 Planá 參觀 Silon 聚酰胺纖維工廠, 並遊覽 Orlik 古堡, 在森林中舉行營火野餐。另一組參觀 Neratovice 化學工廠, 並遊覽 Kokořín 古堡。17 日一組參觀 Rybitví 的化學研究所, 另一組到 Brno 參觀高分子化學研究所和捷第三屆工業博覽會。

下次討論會將在西德 München 舉行。

[錢人元、王葆仁、高國經]

## 二、高分子的溶液性質

這次大會的開幕式上 P. Doty 教授(美)作了“生化高聚物”講演, 主要討論聚肽和聚核苷酸分子在溶液中結構形態的轉變, 在氫鍵作用弱的溶劑中具有一維結晶性的螺旋結構, 而在氫鍵作用強的溶劑中却是無規綫團形態。報告了用粘度、光散射、轉動擴散、流動雙折射和旋光色散等方法研究幾種合成聚肽和用酶合成的聚核苷酸在溶液中螺旋結構——無規綫團結構轉變的實驗結果。

在分組會上作專題報告的有四篇: (1) H. Morawetz 教授(美)“高聚電解質溶液的特殊效應”, 討論了兩個問題, 一個是高聚離子對溶液中簡單離子(如金屬離子)的絡合物形成, 希望通過這些研究來瞭解許多生物體中細胞膜對某種金屬離子的高度選擇性滲透的機構。另一問題是高

聚離子的催化效應，特別是溶劑解(solvolysis)反應，例如高聚離子對小分子的溶劑解反應的催化作用，或是高聚離子本身參加的溶劑解反應，希望對酶的催化選擇性的瞭解有所幫助。(2) H. Benoit 教授(法)“光散射的幾個理論問題”討論了從光散射的角分佈函數研究高分子溶液的多分散性，報告了用光散射性質來研究苯乙烯的熱聚合過程的實例。也討論了高分子的各向異性對光散射性質的影響，對高斯綫團來說，祇有當鏈很短時這效應才顯著，分子量大時可以忽略。從不同折光指數的溶劑對散射光的水平偏振強度的影響不但可以得到高分子的各向異性，還可以研究內極化場的問題。(3) Ch. Sadron 教授和 R. Cerf (法，由 Benoit 代讀)“高分子溶液的流動雙折射”，介紹了用彈性珠鏈模型在流速場中的變形和內粘性阻力來導出流動雙折射和特性粘數的切變速度依賴性的理論。(4) A. Peterlin 教授(南斯拉夫)“溶液中高分子形態的非高斯統計”，討論了非高斯綫團的鏈段分佈函數，當綫團的均方末端距可以

$$\bar{h}^2 = b_0^2 Z (1 + \alpha' B_2 Z^{\frac{1}{2}} + \dots)$$

表示時，鏈段分佈函數可以寫成

$$\phi = \phi_G (\alpha_0 + \alpha_1 Z^{\frac{1}{2}} + \dots)$$

式中  $\phi_G$  是高斯分佈函數。從這分佈函數可以不難計算在沉降常數，流動雙折射等理論中所需的  $\left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle$ 。非高斯綫團的均方末端距與均方半徑間的關係，假如均方末端距可用

$$\bar{h}^2 = b_0^2 Z^{1+\epsilon}$$

表示時，則均方半徑

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{(2 + \epsilon)(3 + \epsilon)} \bar{h}^2.$$

此外也討論了高聚電解質所帶電荷間的相互作用能

$$V = \frac{e^2}{2\epsilon} \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \exp(-\kappa r_{ij})$$

對鏈段分佈函數的影響。

在大會報告的論文高分子溶液方面共約 30 篇。關於分子量測定 Ch. Sadron, P. Rempp(法)研究了聚氧乙烯低聚物溶液的粘度，提出

$$[\eta] = A \cdot f(M) + KM^a,$$

$$f(M) = 1 + \frac{b}{M} + \frac{c}{M^2} + \dots$$

經驗式，使 Mark-Houwink 方程適用於更廣的分子量範圍。H. G. Elias, F. Patat (西德)用粘度、光散射、沉降、擴散研究了聚乙酸乙烯酯的丁酮溶液，得到  $[\eta]_{25^\circ} = 4.20 \times 10^{-2} \bar{M}_w^{0.62}$  ( $M = 1.7 \times 10^4 - 1.2 \times 10^6$ )，並討論了從各種特性粘數理論所得分子大小與光散射結果的比較。G. Meyerhoff (西德)用沉降、擴散法研究了硝化纖維素的丙酮溶液，得到  $[\eta]_{20^\circ} = 2.8 \times 10^{-3} \bar{M}^{1.00}$  ( $M = 10^4 - 2.5 \times 10^6$ ,  $N = 13.8\%$ )。並從  $M$ ,  $[\eta]$ , 摩擦係數按 Peterlin 的方法計算均方末端距，得到  $(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}} \propto M$ 。C. Rossi, V. Bianchi, V. Magnasco (意)用擴散和粘度法研究了聚氧乙烯、水和聚苯乙烯-苯體系。F. Rybníkář (捷)研究了聚己內酰胺在混合甲酚(間甲酚 44%) + 0.1% 水溶液的粘度行為， $[\eta] < 60$  時  $k'$  增大，可以  $k' = k'_1 + \frac{k'_2}{[\eta]^{1.48}}$  表示。在 18—50° 間  $\log [\eta] = \frac{a}{T} + b$  參數  $a$  的值與分子量無關，在 79% 甲酸中亦然。R. S. Lehrle, T. G. Majury (英)為研究聚己內酰胺的支化和端基消失等可能性而設計的分分子量絕對測定法，先使聚己內酰胺轉

化爲 *N*-甲氧基甲基聚酰胺,可溶於醇類,用熱敏電阻沸點升高測定儀測定,此儀器的靈敏度和穩定度可達  $2 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}$ 。

分子量分佈測定方面 L. Freund, M. Daune (法)以聚乙烯醇爲例比較了從沉降常數得到的多分散性函數  $g(S)$  和從擴散常數得到的多分散性函數  $f(D)$ ,並從此計算分子量分佈函數。C. Mussa (意)從分級曲線(累積重量分數,  $[\eta]$ )和假設的分子量分佈理論曲線得到  $[\eta]$ 、 $M$  的對數圖,檢驗是否成直線,且是否與已知的  $[\eta]$ 、 $M$  關係符合。A. Broda 等(波)報告了高聚物的加和級份分級法和高聚物的濃液相問題。

溶液性質方面 W. R. Moore, B. M. Tidswell (英)用滲透壓法研究了纖維素的硝酸酯、乙酸酯和乙基纖維素在多種溶劑內的溶液熱力學函數。硝酸酯溶液都是放熱的,而且稀釋熵接近理想溶液值,乙酸酯和乙基纖維素溶液都是吸熱的,有些情況下 Flory-Huggins 參數的熵部分  $\mu_s < 0$ ,與現有的溶液理論不符。van Leemput 作了聚甲基丙烯酸甲酯和丁酯溶液的熱力學性質的初步報告。錢人元、施良和、余世誠用光散射及滲透壓法測定聚甲基丙烯酸甲酯混合級份在丙酮中的第二維利係數值,與稀溶液理論值比較,並從此瞭解多分散性對第二維利係數值的影響。И. Я. Поддубный (蘇)從流動雙折射和粘度數據研究了鉀丁二烯、鈉丁二烯、鋸甲基丁二烯的氣相液相聚合中,聚合溫度對分子支化的影響主要決定於所用金屬觸媒,用鈉時影響不顯著。在丁苯的乳液聚合中,聚合溫度從  $50^{\circ}$  降低至  $5^{\circ}$  對支化有減少,但再從  $5^{\circ}$  降至  $-15^{\circ}$  已無甚區別。在  $-15^{\circ}$  聚合的轉化率從 60% 到 100%,支化度並不增加。L. Nicolas (法)報告高壓聚乙烯試樣用光散射法所得極高的  $\bar{M}_w$  和  $\rho^2$  值證明是由於微凝膠粒所致,並非由於分子締合。M. Kryszewski (波), J. Marchal (法)研究了聚溴乙烯的四氫呋喃溶液的介電性質,從介電鬆弛時間分佈的寬度推測分子鏈中仍有雙鍵存在,計算  $\bar{\mu}^2/n$  時 Onsager 方程不適用。G. Langhammer (民主德國)和 I. Kössler 等(捷)都報告了高分子溶液的熱擴散研究。B. H. Цветков, Э. В. Фрисман (蘇)報告了高分子溶液的擴散和流動雙折射的研究。H. Eisenberg (以色列)介紹了在各種頻率下研究聚甲基丙烯酸的電導用的可以低價電極極化的測定雙池。

蛋白質溶液方面 A. Пасынский (蘇)根據電荷間相斥能的計算從  $[\eta]$ 、pH 關係,得到血清清蛋白,卵清清蛋白等在溶液中的分子對變形的彈性模量約爲 10—40 克/厘米<sup>2</sup>(參考:橡皮 0.14,聚酰胺 70—80,硫化橡皮 50—80)。V. Luzzati 等(法)用 X-綫小角散射研究牛血清清蛋白的形狀和大小。B. Sedláček, S. Štokrová (捷)從光散射和電泳結果認爲人血清清蛋白在酸性溶液中與檸檬酸負離子有絡合物生成。S. Guinand (法)用光散射和沉降研究病者的血清球蛋白,經加熱變性後不再結晶,其主要組分的分子量沒有改變,但沉降常數和光散射的濃度依賴性增加,指示變性後形態的改變,與溶劑分子間的相互作用增加。P. Wahl (法)報告了用螢光偏振與溫度的關係研究含有  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$  基的高分子的轉動擴散,螢光偶聯劑用 1-二甲基氨基萘-5-磺酰氯化物。

[錢人元]

### 三、加 成 聚 合

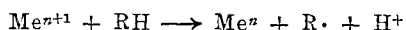
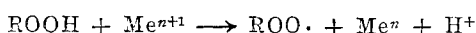
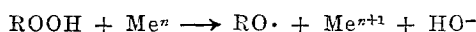
#### 1. 游離基歷程聚合反應

關於游離基引發聚合方面的研究發展得比較成熟,但是在聚合各步驟基本反應的歷程、新近發展的氧化還原系統的引發過程、固相聚合和正在發展中的高能輻射引發聚合等許多方面還有待深入研究。此次會上提出的有關這一類型聚合的論文共計 29 篇,其內容有鏈引發、鏈轉移及終止等基本反應的歷程,支化和交聯反應,超聲波及高能輻射引發聚合,乳液聚合,溶液聚合,共聚合和單體的結構與聚合反應性的關係等方面。

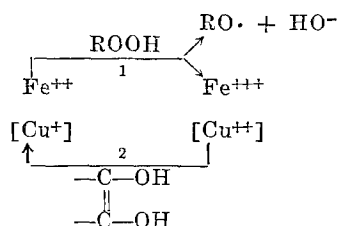
關於引發歷程, J. C. Bevington 報告了用  $C^{14}$  標記的偶氮異丁腈就苯乙烯在苯溶液中及丙烯腈在溶液中的聚合, 測得引發劑的引發效率遠低於 100%, 而且引發效率與單體濃度無關(單體濃度極小時除外)。丙烯腈的均相聚合和異相聚合之間並無顯著差異。此項結果聯系到偶氮化合物的分解歷程來考慮, 顯然籠蔽效應(Cage effect)在這裏起了作用。應用  $C^{14}$  標記的過氧化苯甲酰不僅可以準確測定苯基及苯甲酰氧基相應的引發速度, 而且也可以測出兩種游離基的比量。實驗結果指出苯甲酰氧基的量是依賴於苯乙烯濃度、聚合溫度和單體的性質的。利用此項標記的引發劑還可以定量地測定一系列單體對苯甲酰氧基的反應性, 和測定不能聚合的不飽和化合物、順式及反式異構體對這一種基的反應性。實驗的初步結果表示苯環上的取代基對苯甲酰氧基的穩定性有影響。

準確測定單體對游離基的反應性是有重要意義的, 在這方面捷克科學院物理化學研究所的 B. Matyska 利用極譜測定了一些單體對  $HO\cdot$  基的反應性。根據的原理是當  $H_2O_2$  與  $Fe^{++}$  反應時生成  $HO\cdot$ , 後者可再與  $Fe^{++}$ 、 $H_2O_2$  或溶液中的其他組份反應。這些反應能影響有  $H_2O_2$  存在時的  $Fe^{++}$  的極譜還原反應。在這一還原反應過程中,  $H_2O_2$  能再氧化由電極反應生成的  $Fe^{++}$  成爲  $Fe^{+++}$ , 由於此項  $Fe^{+++}$  導致極限電流(limiting current)的增加。設有能與  $HO\cdot$  作用而生成對極譜不活潑產物的化合物存在, 則能抑制  $HO\cdot$  與  $Fe^{++}$  之間的反應, 因而促使催化電流(catalytic current)的下降。乙醇在這情況下能被氧化成爲乙醛, 因而能顯著地降低極限電流。當單體被加入這一系統中, 有些  $HO\cdot$  被用以引發單體聚合, 乙醇的氧化反應被抑制, 導致催化電流的增加。隨着單體濃度的增加, 催化電流可達一極限值。完全抑制乙醇被氧化的單體濃度則依賴於單體的性質。Matyska 利用這種極譜性質測定了一些單體對  $HO\cdot$  的相對反應性如下: 丙烯腈 1.00, 丙烯酸乙酯 0.83, 甲基丙烯酸甲酯 0.57, 甲基丙烯酸 0.13, 2-氯丁二烯 0.066, 苯乙烯 0.045, 乙酸乙酯 0.01。

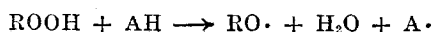
對於近年來被廣泛應用的氧化還原引發系統, 蘇聯科學院高分子化合物研究所的 B. A. Долгопlock 做了比較全面的研究, 闡明了三類氧化還原引發系統的作用歷程。第一類是氧化劑和還原劑反應的結果生成一個游離基的系統如下:



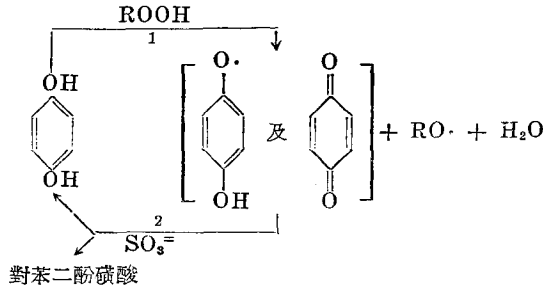
Wall 和 Sloboda 在較早時期提出的應用於乳液聚合的過氧化氫物-鐵鹽-還原糖系統即屬於這一類。但是含山梨糖(sorbose)及葡萄糖的系統因爲還原能力弱, 系統的逆反應效率低, 以致在  $0^\circ$  聚合極慢。Долгопlock 改用還原力較強的二羥基順丁烯二酸及抗壞血酸(ascorbic acid), 引發效率就大, 其作用歷程可以下式表示之:



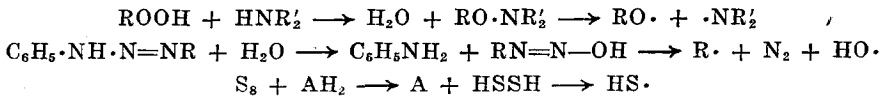
在這系統中用極少量的銅鹽(0.001%  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )以代鐵鹽, 則引發效率更高, 可在  $-50^\circ$  的低溫下進行丁二烯的乳液聚合。第二類是氧化劑和還原劑反應後生成兩個游離基的系統, 如:



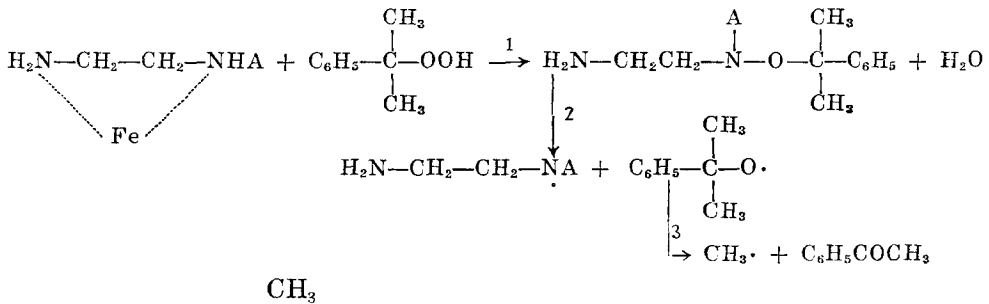
在這一類中包括含有對苯二酚的系統，這在理論和應用兩方面均具有意義，蘇聯在工業上用這個系統在 5° 引發丁苯聚合。一般認為對苯二酚及其類似物被用以抑制聚合反應，阻化作用是由於生成穩定的半醌基(semiquinone)而累積於反應系統中。所以對苯二酚不能應用於引發聚合。但加入亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽或其他能還原類似苯醌的氧化產物為苯酚的化合物，就能克服這一困難，而可被用以引發聚合。這一系統的作用歷程表示如下：



反應 1 在鹼性水介質中在 -15° 尚具有顯著的速度，反應 2 則為立刻的反應，生成對苯二酚及其磺化衍生物。實驗證明在 0° 的聚合，即使在中途加入亞硫酸鹽，聚合反應立即加速至系統應有的引發速度。在這一系統中用苯醌代替對苯二酚並不改變引發效能。第三類是氧化劑與還原劑的作用並不直接生成游離基而生成不穩定中間物，後者再分解為游離基，如：



Whitby 等首先提出的引發低溫丁苯聚合的過氧化氫物-聚乙烯亞胺系統即屬於這一類。假定這兩種成分反應後即產生游離基，則過氧化氫物的分解動力學應並行於聚合動力學。但是實驗證明即使在過氧化氫物消耗完了 10 小時後加入苯乙烯，仍能同樣引發聚合。顯然，系統的兩種成分作用後生成一種中間物，它不再具有過氧化氫物的性質，但能引發聚合。這一系統的作用歷程應如下式：



當沒有單體存在時， $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{O}\cdot$  與胺或其他化合物作用而生成二甲基苯基甲醇或苯甲酮及甲烷。聚合物中含有氮證明有  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NA}$  的生成而且成為聚合物分子鏈的端基。

在光引發方面民主德國纖維物質研究所的 V. Gröbe 和 E. Spode 就過氧鎂濃溶液中進行丙烯腈的聚合，應用鐵離子-紫外綫引發系統，研究不同波長紫外綫的聚合引發效能。實驗結果表示在波長為 334 毫微米(mμ)的紫外綫時聚合速度出現一極大值。此時能量的吸收及聚合轉化率均最大。

在游離基引發的乙烯類單體的聚合中，一般認為游離基的產生是由於引發劑的分解，與單體

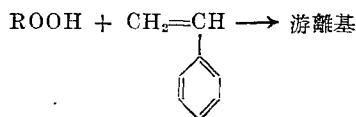
濃度無關。但是在許多聚合反應中引發速度似乎依賴於單體濃度，聚合速度則比例於單體濃度的大於一的指數。可是根據實驗數據所作的聚合速度對單體濃度的綫圖並不完全符合動力學分析的結果。前人曾提出幾種引發歷程理論以解釋實驗結果與動力學分析結果的差異。A. D. Jenkins 在“乙烯基單體聚合反應的引發歷程”報告中討論了這些引發歷程理論。首先是絡合物理論，認為引發劑與單體能生成絡合物而且成一平衡體系。絡合物經一級分解反應而生成游離基然後引發聚合。根據這一歷程進行動力學分析，可得：

$$\frac{[M]^3}{R_p^2} = \frac{k_t}{k_p^2 k_a K [\text{引發劑}]_0} + \frac{k_t [M]}{k_p^2 k_a [\text{引發劑}]_0}$$

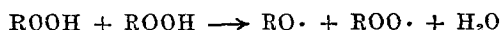
這裏  $K$  為引發劑和單體及其生成的絡合物之間的平衡常數， $k_a$  為絡合物分解速度常數，其他為通用的符號。作  $\frac{[M]^3}{R_p^2} \sim [M]$  圖應得直綫，截矩除以直綫的斜率即得  $K$ 。用此式處理過氧化苯甲酰-苯乙烯-甲苯、過氧化苯甲酰-甲基丙烯酸甲酯-苯及偶氮異丁腈-丙烯腈-二甲基甲酰胺三個體系的實驗數據，均得直綫。但是所得  $K$  值頗相近，根據上述三個體系的單體結構不同，介質的介電常數相差亦頗大， $K$  值應有較大差異。又根據過氧化苯甲酰與苯乙烯不同混合比對熔點影響的實驗結果和光譜檢查的結果並未得生成絡合物的證據，因此這一理論尚未得充分的實驗論證。其次是籠蔽效應理論，假定當一個引發劑分子分解成兩個游離基時，這些基被周圍的單體分子所包圍。這些基擴散入單體分隔之前，部分的游離基能互相碰撞而消失活性。游離基碰撞後的產物可能是原來的引發劑分子，也可能由於游離基失去不活潑的小分子後碰撞產物就不同於引發劑，此外還有游離基的擴散速度與基和籠壁單體的反應速度熟大的差異，因此這一體系就有多種情況同時存在。根據動力學的分析及計算的結果，游離基從生成地點擴散出籠的速度總是遠大於與籠壁單體的反應速度，除非是籠的半徑大到  $10^4 \text{Å}$ ，但這是不可能的。最後是溶劑轉移理論，這是 Burnett 和 Loan 所提出，來解釋聚合速度對單體濃度的依賴關係。他們假定溶劑分子是活潑的，如像鏈轉移劑能生成游離基，而且此項基能互相終止和終止聚合物基。選取適當的終止速度常數來處理實驗數據，可以得到符合上述三種單體在苯溶液中聚合結果的綫圖。但是他們的處理方法不够嚴密，他們把溶劑游離基的生成速度等同於溶劑基引發聚合的速度，忽略了這些基的鏈終止作用。所以這一理論仍然不能符合實驗結果。Jenkins 認為目前所有的理論均不能滿意地符合聚合反應的動力學行為，特別是在單體濃度低的情況。根據絡合物理論所得的動力學式雖能比較廣泛地符合實驗數據，但從  $K$  值的變異較小的情況看來，反應的控制因素似乎是由於物理過程而不是化學過程。

民主德國科學院纖維物質研究所的 K. Edelmann 報告了用超聲波引發溶解於水的丙烯腈聚合。超聲波的強度必需高到能發生空化作用才能引發聚合。當有溶解氧存在時，超聲波先活化氧分子而發生氧化作用，因此阻滯聚合反應；當除去溶液中的空氣後聚合反應即迅速進行。Edelmann 認為在這裏首先是水分子受超聲波的作用電離為  $H^+$  及  $OH^-$ ，後者生成暫時的  $H_2O_2$  而引發聚合反應。聚合速度隨超聲波的強度而加速，使用 4 千瓦的超聲波經 32 小時轉化率達 75.5%，聚合物的分子量為 68,500。

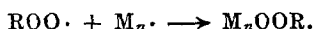
過氧化氫物在溶液中的熱分解為一級反應而用以催化不飽和化合物的自動氧化則為二級反應，G. Schröder 以膨脹計法驗證了聚合動力學，根據實驗結果提出如下的假定以解釋這一差異。當有苯乙烯存在時，過氧化氫物生成游離基的反應如下式：



苯乙烯參加了這一反應。但過氧化氫物在甲基丙烯酸甲酯及乙酸乙烯酯中，生成游離基的反應則為雙分子反應：



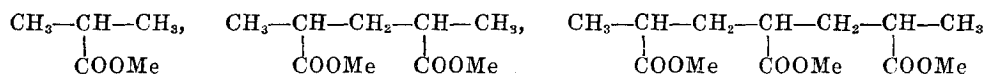
ROO· 與聚合物基反應而促成鏈終止反應：



關於存在於固體物質中的游離基的行為，J. W. Breitenbach 和 H. Frittm 曾有報導，將能生成游離基的物質溶解於固體物質中，當有適當反應條件時，即能產生游離基。在溫度高於聚合物的軟化點時即發生游離基與聚合物的反應，因而在聚合物分子上引入側基。溫度在軟化點以下，此項反應變得極慢以致游離基能在聚合物中保存很久。

有關鏈轉移的研究，J. N. Sen 測定了丙烯酸甲酯在 18 種有機溶劑中（包括脂烴、脂環烴、芳烴、醇、酮及氯化烴等），在 80° 進行的熱聚合的鏈轉移常數。丙烯酸甲酯在這些溶劑中的鏈轉移常數一般比苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯在相應的溶劑中的常數為高。在大多數的這些溶劑中聚合物基的反應性的大小次序如下：乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯。丙烯酸甲酯與丙烯腈相似在三氯甲烷中的轉移常數大於在四氯化碳中的。四氯化碳、四溴化碳、三氯甲烷、正丁硫醇及三乙胺對上述五種單體的鏈轉移常數均被測定和作了比較，並就聚合物基的反應性、反應物的極性、鍵能、立體效應及產物的穩定性等方面予以討論。

發生於聚合物的鏈轉移反應則生成支化聚合物，測定這種鏈轉移常數就可以定量地表示支化程度。捷克斯洛伐克布拉格工業大學的 D. Lim 和 O. Wichterle 分別在



(分別代表聚合度為 1—3 的丙烯酸甲酯的低聚物) 溶液中測定丙烯酸甲酯在 60° 聚合的鏈轉移常數，依次為  $1.4 \times 10^{-4}$ ， $4.5 \times 10^{-5}$  及  $5 \times 10^{-5}$ 。由此外推到高聚合度聚合物的鏈轉移常數為  $5 \times 10^{-5}$ 。

測定聚合物支化度的方法係根據在溶液中的分子綫團的大小依賴於分子的支化度。已往常用 Huggins 常數  $k'$  或第二維利係數來估計支化度，但並不能準確測定。蘇聯 C. B. Лебедев 全蘇合成橡膠研究所 И. Я. Поддубный 等應用測定流動雙折射常數、轉動摩擦係數和特性粘度的方法，並用滲透壓法測定數均分子量，比較準確地估計聚合物的支化度。應用這些方法研究聚丁二烯和丁苯橡膠的聚合條件對支化度的影響。在分別用鉀、鈉、鋰催化的丁二烯聚合反應中，溫度對聚合物支化度的影響主要決定於碱金屬的性質。在 60° 聚合的丁鉀橡膠比在 0° 聚合的，支化度的增加較大，但根據紅內光譜的檢定，它們的微觀結構沒有變異。在 70° 聚合的丁鈉橡膠比在 10° 聚合的，支化度並無顯著增加，但微觀結構有變異，1, 2-加成結構依次為 64 和 80%，順式 1, 4-加成結構依次為 20 和 3%。在 55° 和 85° 用鋰催化的聚 2-甲基丁二烯，其支化度隨聚合溫度升高而略有增加，但它們的微觀結構沒有改變。聚合溫度對由乳液聚合所獲得的丁苯橡膠的支化度亦有影響。聚合溫度由 50° 降至 5°，支化度略有減少；但由 5° 降至 -15°，支化度並無顯著變異。但在 -15° 聚合的丁苯橡膠其轉化率由 60% 提高至 100%，支化度並不隨轉化率而增加。根據修正了的 Flory 方程式，計算了鋰催化的聚甲基丁二烯各個不同分子量級份的相對支化度。

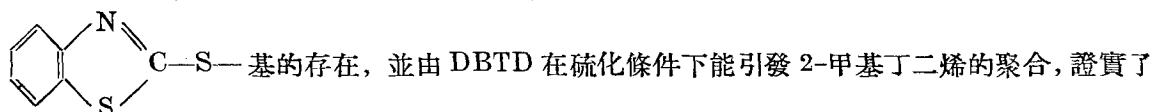
陽離子在非水溶液中的鏈終止作用及對聚合動力學的影響已往研究得很少，C. H. Bamford, A. D. Jenkins 和 R. Johnston 等就乙烯類單體在二甲基甲酰胺溶液以偶氮異丁腈作引發劑研究氯化鐵的影響。發現這種變價陽離子能由聚合物基吸取一個電子成為低價離子，同時終止聚合反應，以苯乙烯聚合為例，則為：



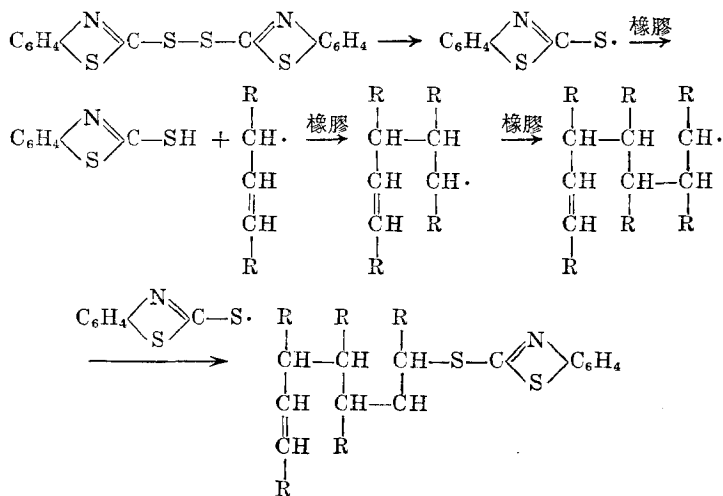
橡膠的硫化實質上是大分子的交聯反應。對於這一複雜過程，前人雖已有許多研究並認為是游離基式的反應，但過程中的詳細步驟仍不明確。蘇聯 Ломоносов 化工研究所的 Б. А. Догадкин 提出了“硫化歷程及促進劑的作用”的報告，他首先指出一般認為 Peachy 硫化法(以 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 為硫化劑)是由於析出硫具有足夠的活性與橡膠反應而產生硫化膠的立體結構之說是不準確的，因為丁鈉橡膠在氮氣下熱至 80° 能加添硫但不產生交聯作用，認為硫化反應的歷程應有更複雜的性質。Догадкин 研究了在 10% 丁鈉橡膠苯溶液中二硫化二 1, 3-硫雜茛基



析出的硫和硫化氫能加添於橡膠分子。這種加成反應是分子內的加成，並不發生橡膠分子的交聯，因此沒有硫化作用。但在日光或紫外綫的作用下，橡膠溶液迅速凝膠化，產生了橡膠的硫化作用，其歷程為游離基過程。認為在光的作用下，DBTD 分解為 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$  C-S·。這些游離基從橡膠分子的 α-次甲基奪取氫原子，使橡膠分子成為聚合物基，後者互相之間反應或與硫反應而產生硫化膠的立體網狀結構。所以在系統中祇要能產生游離基即能發生硫化作用。Догадкин 又研究 DBTD 在 143° 的硫化作用，用化學分析法和同位素交換法證實了硫化膠中有

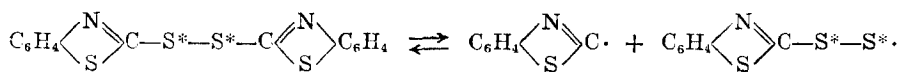


DBTD 能分解為游離基。又根據實驗數據計算出在橡膠分子上每加添一個 RS· 即伴有 0.6—2.7 個橡膠分子的交聯。根據實驗結果提出了如下的硫化歷程：



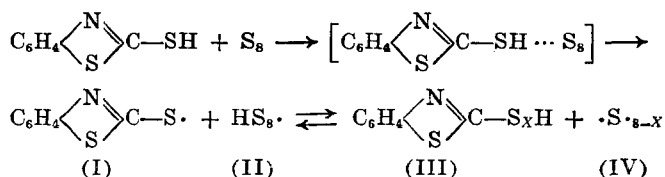
當然，在這過程中，C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$  C-S· 亦能加添於橡膠分子的雙鍵，橡膠游離基也能相互作用。

利用標記的 DBTD, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$  C-S\*—S\*—C  $\begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array}$  C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 的實驗中證明 DBTD 尚應有如下的不對稱分解：



在通常硫化條件下、以硫為硫化劑、以 DBTD 為硫化促進劑的過程中，兩者的反應中間物，

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C-S_xH$ ，促成了橡膠分子的交聯反應。這一中間物已從硫化橡膠中分離出來。根據橡膠分子上加硫和加促進劑的動力學實驗、硫化橡膠的溶脹試驗及上述中間物在硫化過程中的含硫量等試驗的結果，提出了下列硫化過程中的主要反應：



認為硫化時的交聯作用是由於：1. I 與橡膠分子的  $\alpha$ -次甲基反應或加添於雙鍵，2. II 作用於雙鍵，3. 借多硫雙基 (IV) 直接作用於雙鍵或與失去  $\alpha$ -次甲基氫後所成的聚合物基的作用而連結橡膠分子。作者雖然根據實驗提出了如上的歷程，但仍指出要發現真正的硫化歷程還有待進一步的研究，特別是應用順磁共振的直接方法來證實確為游離基歷程。

高能輻射對於聚合物的作用一般是降解或交聯，這在數年前即有所報導；由於高能輻射作用於聚合物能產生游離基，因此這是製備接枝共聚物的良好方法；高能輻射引發聚合僅是近年來引人注意的問題。R. Bensassen 和 A. Bernas 報告了  $\gamma$ -射綫聚合丙烯腈的後效應問題。丙烯腈本體聚合的後聚合速度隨照射停止後的時間延長而連續降低，隨輻射產生的聚合物量增加而增大。測得後聚合活化能為 35 千卡/克分子 ( $40^\circ-60^\circ$ )，遠大於輻射聚合活化能 (在  $0^\circ-20^\circ$  之間為 5.2 千卡/克分子， $20^\circ-50^\circ$  之間為 15 千卡/克分子)。後聚合動力學實驗的結果既不符合根據活性鏈結合的終止歷程所推導的結果，也不符合根據活性鏈被“包藏”的終止歷程所推導的結果。作者認為有一定數量的活性鏈被“包藏”，且其數量隨輻射轉化率增加而增加。輻射聚合及後聚合所得的聚丙烯腈較之輻射聚合所得的聚丙烯腈難於溶解，且在測定特性粘數中，前者的  $k'$  值遠大於後者，這表示後聚合易產生支化分子。

關於利用高能輻射進行接枝聚合的工作有 A. Chapiro 和 J. Danon-Sebban 的報告。在空氣中經高能輻射作用的聚乙烯含有過氧化物基團，Chapiro 等利用這些基團製備接枝共聚物。將  $\gamma$ -射綫照射過的聚乙烯薄片分別在丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯及乙烯基 9-氮雜蒽中加熱，單體即接聚於聚乙烯。在  $25^\circ-129^\circ$  之間進行了反應動力學的研究，測得聚合溫度在聚乙烯微晶的熔點以上時，丙烯腈的接聚活化能為 9.3 千卡/克分子，甲基丙烯酸甲酯的為 8.6 千卡/克分子。在較低的溫度時這兩種單體的接聚活化能分別為 17.4 及 16.2 千卡/克分子。照射過的聚乙烯薄片經一年以上尚保存接聚活性。在接聚過程中產生少量丙烯腈均聚物，這主要是由於照射時產生有機過氧化氫物所致。

J. Donon-Sebban 就聚異丁烯在苯乙烯中進行高能輻射引發接聚試驗，用濁度法測定了所得混合物溶液的沉澱曲綫，證明有三種組份存在，即沒有變化的聚異丁烯、接枝共聚物及聚苯乙烯。

離子化輻射促使聚乙烯交聯是肯定的，但對聚氯乙烯的作用不同工作者所得的結果有矛盾，有些人認為是降解，另一些人認為是交聯。C. Wippler 研究了用  $Co^{60}$  作能源對純聚氯乙烯的作用，發現在空氣存在下趨向降解，在真空中則趨向交聯。但是即使劑量高達 150 Mr，兩種變化均極小。又溶劑對高能輻射的作用歷程影響頗大，在環己酮或丙酮和二硫化碳混合溶劑中，劑量為 50 Mr 時就可能使聚氯乙烯全部成為凝膠，而在四氫化氧雜蒽及二甲基甲酰胺中，則 90% 以上仍為溶膠。

關於溶劑對溶液聚合的影響，G. Smets 和 K. Hayashi 研究了以偶氮異丁腈引發的碳酸乙烯酯  $\left( \text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \text{O}-\text{CH} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{CH} \end{array} \right)$  的溶液聚合。在丙酮中對引發劑濃度的反應級數是 0.5，在苯甲酸乙酯中為 0.77。對單體濃度來說，在碳酸次乙酯中，反應級數是 1，在丙酮和苯中則低於 1，碳酸次乙酯是理想溶劑。碳酸乙烯酯聚合活化能為 22.2 千卡/克分子，Arrhenius 公式的係數  $A$  為  $3.0 \times 10^{-9}$ 。

捷克斯洛伐克電纜及絕緣材料研究所的 M. Lazar 研究了以過氧化苯甲酰引發的三氟氯乙烯的溶液聚合。實驗結果指出，1,1,2-三氟三氯乙烷和苯有如惰性介質一樣，對聚合速度並無影響；1,3,5-三甲基苯則如阻化劑能抑制聚合反應；四氯化碳，五氯代乙烷及 1,2-二氯乙烷則在某一單體濃度時有一極大聚合速度。

J. Parrod 和 J. Elles 製備了丙烯酰胺及 2-甲基丙烯酰胺的氮雜茂烷(pyrrolidine)、氮雜環己烷(piperidine)、1,4-氧氮雜環己烷(morpholine)及 1,4-硫氮雜環己烷(thiomorpholine)的衍生物並進行聚合試驗。丙烯酰胺的衍生物均能聚合，而 2-甲基丙烯酰胺衍生物中僅有氮雜茂烷衍生物能聚合。以偶氮異丁腈引發的、在 40% 的二甲基甲酰胺溶液中聚合的丙烯酰胺衍生物的聚合物，具有不同的溶解性。聚 1,4-氧氮雜環己烷衍生物能溶於水，但不溶於苯。聚氮雜茂烷衍生物及聚氮雜環己烷衍生物均能溶於苯而不溶於水。聚 1,4-硫氮雜環己烷衍生物則既不溶於水又不溶於苯。四種聚合物的特性粘數與分子量關係式  $([\eta] = KM^\alpha)$  的  $K$  及  $\alpha$  值均被測出。

乳液聚合方面的工作有捷克斯洛伐克高分子化學研究所的 A. Ryšánek 就有阻滯劑存在的乳液聚合反應的動力學推導。假定阻滯劑及單體在反應中心附近的有效濃度不變，當有大量阻滯劑存在時，推導所得的動力學方程式表示單體濃度的減少與乳膠粒數量無關，而是正比例於引發速度反比例於阻滯速度。另一有關乳液聚合的工作為 G. M. Burnett 等用光散射法測定乳膠粒粒度的報告。他們用光散射法測定稀釋 500 倍的完全聚合的苯乙烯膠乳的粒度為： $\bar{D}_w$  (重量平均的膠粒直徑) =  $820 \pm 10 \text{ \AA}$ ， $\bar{D}_s$  (二次平均——second average——的膠粒直徑) =  $970 \pm 30 \text{ \AA}$ 。用電子顯微鏡法測定同樣膠乳的粒度為： $\bar{D}_w = 798 \text{ \AA}$  (兩次測定的平均值)， $\bar{D}_s = 848 \text{ \AA}$  (同上)。兩法測定的粒度認為符合。

利用二乙烯基單體合成交聯共聚物，其交聯鍵可借分解反應而切斷，這樣提供了研究交聯聚合物結構的一個良好方法。關於這方面的共聚反應有匈牙利科學院中央化學研究所的 I. Szanto 和 G. Hardy 進行的乙酸乙烯酯與丙烯醇縮甲醛( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ )的懸浮共聚。用水解法分解交聯共聚物的縮醛鍵即釋出甲醛，測定甲醛的量和水解後的聚合物分子量。從這些數據計算交聯共聚物的交聯度及交聯點之間的鏈段長度。根據共聚動力學的實驗指出丙烯醇縮甲醛在初期聚合起破壞性鏈轉移作用，有如阻滯劑；在較高轉化率時則為共聚單體。

類似的工作有 L. Minnema 所進行的甲基丙烯酸甲酯與  $N, N'$ -二[2-甲基丙酰氧乙基]代對二甲苯二氨基甲酸酯( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ )的共聚。借溴化氫的反應分解對二甲苯二氨基甲酸酯鍵而打開交聯共聚物的交聯鍵，然後測定聚合物的分子量及所含乙烯基不飽和度。用實際交聯度(從光散射數據得來)對計算的交聯度(從共聚反應數據計算)之比表示屏蔽效應(shielding effect)。實驗結果說明在一定的二乙烯基共聚單體對單體的比例時，在共聚過程中屏蔽效應沒有變異。共聚物的乙烯基的反應性則隨二乙烯基共聚單體的比量增加而急劇下降。在本體共聚

中側掛於共聚物鏈的乙基有 20—25% 係消耗於環化反應；隨着轉化率的增加環化程度略有增加。在苯溶液中的共聚顯示隨着溶液的稀釋環化程度則急速增加，而屏蔽效應則與稀釋度無關。

二氧化硫與烯類共聚而成聚砜，這一反應頗為特殊，隨反應溫度的升高而反應速度降低，溫度升高到頂點溫度  $T_c$  (ceiling temperature) 以上，共聚反應即停止。在頂點溫度時共聚反應體系的實際自由能的變異為零。R. E. Cook, F. S. Dainton 和 K. J. Ivin 利用測定一系列的烯類化合物與二氧化硫共聚的  $T_c$  以表示這些烯類在熱力學意義上的聚合性能，借此研究烯類的結構對聚合性能的影響。直鏈烯類的  $T_c$  從乙烯的  $>135^\circ$  降至丙烯的  $90^\circ$ ，丁烯-[1] 的  $64^\circ$ ，更高級的  $\alpha$ -烯類的  $T_c$  則保持不變。 $\beta$ -烯類的  $T_c$  如下：丁烯-[2]  $34^\circ$ ，戊烯-[2]  $8^\circ$ ，庚烯-[2]  $-38^\circ$ ，在  $\beta$ -烯類屬隨着同系物的分子量增大  $T_c$  下降頗多。支化烯類，特別是烯鍵碳原子上支化的烯類， $T_c$  下降極大，如 2-甲基丁烯-[1]  $4.5^\circ$ ，4, 4-二甲基戊烯-[1]  $13^\circ$ ，2-甲基戊烯-[1]  $-33^\circ$ ，2-乙基丁烯-[1] 及 2-乙基己烯-[1] 的  $T_c$  則在  $-80^\circ$  以下。環烯的  $T_c$  則略高於相應的  $\beta$ -烯類的  $T_c$ 。 $T_c$  與聚合熱和聚合熵有如下的關係， $T_c = \Delta H/\Delta S$ ，Cook 等計算了八種烯類的  $\Delta H$  及  $\Delta S$ ，數據指出烯類結構的變異主要是影響  $\Delta H$ 。

M. A. Jobard 研究了同樣的共聚反應，認為烯類的反應能力與其異構物的結構有關。在輻射引發聚合中，烯類的共聚速度隨聚合溫度升高而規則地下降，昇至高於頂點溫度共聚速度為零，在低溫 ( $-20^\circ$ ) 速度則很大。在有機過氧化物、偶氮化合物或無機硝酸鹽的引發聚合中，共聚速度隨溫度變化有一極大值，在超過頂點溫度和低溫時速度均為零。

對苯醌為熟知的聚合阻化劑，但在高溫時能參加共聚反應。匈牙利科學院中央化學研究所的 F. Tüdös 研究了對苯醌對於苯乙烯熱聚合的阻化反應動力學行為，明確在  $90^\circ$  及  $105^\circ$  時，對苯醌僅起單純的阻化作用，並服從阻化動力學方程式；但在  $120^\circ$  及  $135^\circ$  時，對苯醌與苯乙烯進行共聚反應，並服從用定態假定推導而得的動力學方程式。Tüdös 測得對苯醌的阻化反應活化能為 4.3 千卡/克分子，其共聚活化能為 9.4 千卡/克分子。1, 4-萘醌及 9, 10-菲醌亦具有同樣性質。

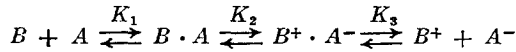
關於乙烯類單體的結構對聚合反應性的影響，蘇聯科學院高分子化合物研究所的 M. M. Котон 曾發表過鹵代苯乙烯和甲基苯乙烯類的聚合反應性隨取代基的增加而增高，同時在苯基上的取代位置也有影響。鹵代或氫代苯乙烯等的聚合速度較快是由於聚合活化能 (8—18 千卡/克分子) 較苯乙烯 (22 千卡/克分子) 為低。Котон 繼續此項研究，這次報告了一系列萘、氫化萘、氮苯、氮萘、氧茂及硫茂的乙烯基衍生物的聚合反應性。乙烯萘類的聚合速度依次為 1-乙基萘 (活化能為  $16.9 \pm 0.5$  千卡/克分子)  $>$  2-乙基萘 ( $18.8 \pm 0.3$ )  $>$  6-乙基萘-1, 2, 3, 4-四氫化萘 ( $20.9 \pm 0.5$ )，說明單體分子中共軛雙鍵愈多，聚合速度愈大。聚合及共聚數據表示 2-乙基氮萘的聚合速度大於 2-乙基萘的，後者又大於苯乙烯的，它們的聚合活化能依次為  $18 \pm 1$ ， $20 \pm 1$ ，22 千卡/克分子。乙基氧茂及乙基硫茂類的聚合速度為 2-乙基二苯并氧茂  $>$  2-乙基二苯并硫茂  $>$  2-乙基氧茂，它們的活化能依次為  $12.4 \pm 0.5$ ， $16.5 \pm 0.5$ ， $17 \pm 1$  千卡/克分子；2-乙基二苯并硫茂  $>$  2-乙基硫茂。這些實驗結果說明乙烯的取代基中增加苯的稠環或是引入雜原子 (氮、氧、硫) 均能增加聚合反應性。

## II. 離子歷程聚合反應

這次會上報告的關於離子催化聚合工作很少，僅有捷克斯洛伐克高分子化學研究所所提出的三個有關異丁烯聚合的研究工作。K. Veselý 以氯化鋁作催化劑進行了異丁烯在氯乙烷及氯甲烷溶液中的陽離子催化聚合動力學試驗。所得結果不符合單分子終止歷程，聚合物分子量並不依賴於催化劑濃度，而是服從下式的關係：

$$\bar{P}_n = \frac{k_p[M]}{\sum_1^n k_{t_n}[B_n] + k_f[M]}$$

$k_{t_n}$  為與系統中每一鹼性物質的鏈終止速度常數,  $[B_n]$  為鹼性物質的濃度,  $k_f$  為由於單體的鏈轉移速度常數。用 Lewis 酸(A)作催化劑和鹼性物質(B)作助催化劑的催化系統的平衡如下:



緋合平衡常數( $K_1$ )及電離平衡常數( $K_3$ )在不同的催化系統是不同的, 因此影響了分子量對催化劑及助催化劑的濃度的依賴形式。當催化劑及助催化劑的比量在當量點時, 此時電離降低, 所得聚合物分子量最大。最大分子量的絕對值則隨介質的介電常數而變異。外推按上式所作  $\frac{1}{\bar{P}_n} \sim [B \cdot A]$  綫至絡合物濃度為零, 可得  $k_f$ 。在異丁烯聚合中  $k_f$  極小, 這表示由於單體轉移的鏈終止極少或是不存在。

在陽離子催化聚合中, 助催化和阻化作用之間存在一定的關係。異丁烯聚合的有效催化劑如水、醇、乙酸、三氟乙酸等在有些濃度的條件下又是鏈終止劑。這些化合物被認為是有機弱鹼, 能與氯化鋁作用而生成絡合物。L. Ambrož 在研究異丁烯陽離子催化聚合時, 得到聚異丁烯的分子量與催化劑絡合物中的弱鹼與氯化鋁克分子比有關, 在克分子比為 1:1 時分子量有一顯然的極大值, 此時絡合物溶液的導電度則為極小值。一些含氧、硫或氮的簡單化合物包括醇、醚、酯、酮、硫醇、硫化氫、氨、胺及腈類曾被用作助催化劑, 且均有上述關係。有效的助催化劑並不限於含有“活潑”氫的化合物。

Z. Zlámal 報告了乙醚對氯化鋁催化聚合的聚丙烯的分子量的影響。在  $-78.5^\circ$  測定不同比例的  $\text{Et}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$  氯乙烷溶液的導電度, 在比值為 1 時有一極小值, 在比值為 0.5 及 2 時各有一極大值。極大值的位置隨溶液的濃度而異, 因此它是依賴於緋合程度的。在這些溶液中聚合異丁烯所得聚合物的分子量在  $\text{Et}_2\text{O}/\text{AlCl}_3$  比值為 1 時有一極大值, 比值為 0.5 及 2 時各有一極小值。實驗表示乙醚能與氯化鋁生成配價鍵, 在異丁烯的聚合反應中起着兩方面的作用: 1. 能借生成比較穩定的烱鹽終止反應鏈, 2. 能與催化劑作用生成電離的絡合物, 後者的陰離子也能起鏈終止作用。

### III. 其他歷程的聚合反應

屬於這類的報告僅三篇, 其中兩篇是關於應用 Ziegler 催化劑的聚合, 另一篇是討論鹼性催化劑的聚合歷程。

蘇聯科學院石油研究所的 A. B. Топчиев 和 Б. А. Кренцель 報告了應用 Ziegler 催化劑聚合異丁烯。在  $\text{C}_2$  至  $\text{C}_4$  烯類中, 用典型的酸性催化劑如  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$  等使之聚合, 異丁烯是最易聚合的。但用三乙基鋁作催化劑, 異丁烯並不聚合, 而三乙基鋁與四氯化鈦混合使用時對異丁烯在異辛烷溶液中有良好的催化作用。並且可借聚合條件順利地控制聚合物的分子量在數百至數萬之間。用紅外光譜檢定所得聚合物的結構顯示不同於用酸性催化劑所製得的聚異丁烯的結構, 因此兩者的物理化學性質也有差異。

C. G. Overberger, M. Goodman 和 H. Mark 測定了在不同比例的  $\text{TiCl}_3$  和  $\text{AlR}_3$  的配合和不同單體氣壓的條件下的丙烯聚合引發速度, 證明引發速度隨催化劑微粒的表面積增加而加速。又根據分子量測定的結果證實不存在雙分子終止反應。在低絡合度的催化劑組合及低單體氣壓條件下所得的聚合物, 其分子量分佈為正常的分佈。

關於應用鹼性催化劑的聚合反應歷程已往有兩種假說, 即逐步聚合和離子催化聚合。蘇聯

科學院高分子化合物研究所 A. A. Коротков 廣泛地研究了鹼性催化劑聚合反應的活性中心的性質，認為上述假說過於簡單，提出比較複雜的離子偶極絡合物歷程 (ion dipole complex mechanism)。用金屬鋰、鉀、鈉催化的和用乙基鋰、鉀、鈉催化的聚丁二烯，其 1,2-加成結構的含量均依次增加，表示活性中心的組份，亦即鹼金屬的性質是影響結構的主要因素。這些有機金屬化合物的偶極性質表現於改變丁二烯-苯乙烯共聚的競聚率，隨着活性中心的碳-金屬鍵的極性增加，苯乙烯的競聚率顯著增大。所以活性中心是偶極絡合物。在用丁基鋰催化的丁二烯溶液中加入給電子型的能形成絡合物的乙醚，能增加活性中心碳-鋰鍵的極性，因此能增加丁二烯的聚合速度和丁二烯-苯乙烯共聚中苯乙烯的競聚率。動力學實驗的結果證明了這些，因此活性中心不是陰碳離子。在逐步聚合歷程中，引發速度常數應等於或大於增長速度常數，聚合反應應當沒有誘導期；但實驗表示均有短期的誘導期，多種有機鋰催化的丁二烯聚合中，增長速度常數均遠大於引發速度常數。在逐步聚合歷程中，增長速度應比例於催化劑濃度；但丁基鋰催化的丁二烯聚合時並不完全服從這一規律。在逐步聚合歷程中，極性相近的或極性化相近的單體共聚時，反應速度應接近各個單體均聚速度的平均值；但丁基鋰催化的丁二烯-苯乙烯共聚時，首先是丁二烯按相當於均聚的速度進行聚合，至丁二烯將耗盡時，苯乙烯才以相當於均聚的速度進行聚合。這些實驗結果證實用鹼性催化劑的聚合反應不是逐步聚合歷程。從這些實驗看來，此項外觀似為逐步聚合的活性中心可能是比較不穩定的離子偶極性質的絡合物結構。很可能具有偶極性質的催化劑分子被易於極化的單體分子所溶劑化，這些單體分子因定向而被活化，增長反應的每一步驟就在這樣形成的“膠束”中進行，而且進行得迅速。

這一概念也可以推廣到異相催化聚合，但此時又須考慮到催化劑表面的作用。例如用醇烯催化劑 (alfin 催化劑) 的丁二烯聚合在外表上 (引發速度、聚合物的微觀結構及分子量) 不同於用丁基鈉催化的丁二烯聚合。比較分別用丁基鈉、醇烯催化劑、過氧化苯甲酰及氯化鋁分別進行苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯-丁二烯及苯乙烯-丁二烯的共聚所得的競聚率，表示醇烯催化劑的反應歷程基本上與丁基鈉的作用相同。醇烯催化劑應用於丁二烯的特點是在於丁二烯分子吸附於催化劑表面，進入反應的丁二烯分子已先被活化和定向，因此聚合速率大，聚合物的微觀結構亦不同，因而顯示反應歷程不同於丁基鋰。當排除或抑制了活化作用時 (提高聚合溫度、採用氣相聚合或改用其他單體)，醇烯催化劑則失去其特性，其作用則與丁基鈉相同。Ziegler-Natta 催化劑被認為是鹼性催化劑，但是這種催化劑並不能使甲基丙烯酸甲酯或丙烯腈聚合，而這些單體已被證實能為微鹼性的有機鎂化合物所催化聚合，所以 Ziegler-Natta 催化劑不應作為鹼性催化劑。比較分別用乙基鋰、四氯化鈦及不同比例的  $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$  Ziegler-Natta 催化劑進行苯乙烯  $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚所得的競聚率，後者應屬酸性催化劑。Ziegler-Natta 催化劑對乙烯及  $\alpha$ -烯類的高催化能力是由於這些單體在催化劑表面有較強的吸附作用；而對異烯類 (iso-olefins) 的催化作用弱是由於吸附作用弱之故。從實驗的數據指出要製備結構有規律的聚合物的條件是聚合中心要有合適的結構。在異相催化中單體分子在催化劑表面的活化吸附能增強或減弱活性中心的定向效應。Коротков 在上述較廣的範圍內得到實驗的證實後作了如下的結論：鹼性催化劑引發的聚合實際上是鏈反應催化作用 (chain catalysis) 的一個特殊情況，並不需要區分為逐步或“催化”聚合。引發、增長和終止等基本反應的歷程在所有的情況下都是同一性質的，反應外觀上的變異僅是由於基本反應速度常數的不同和異相催化劑表面有無單體分子的活化吸附之故。

[高國經]

(未完, 待續)