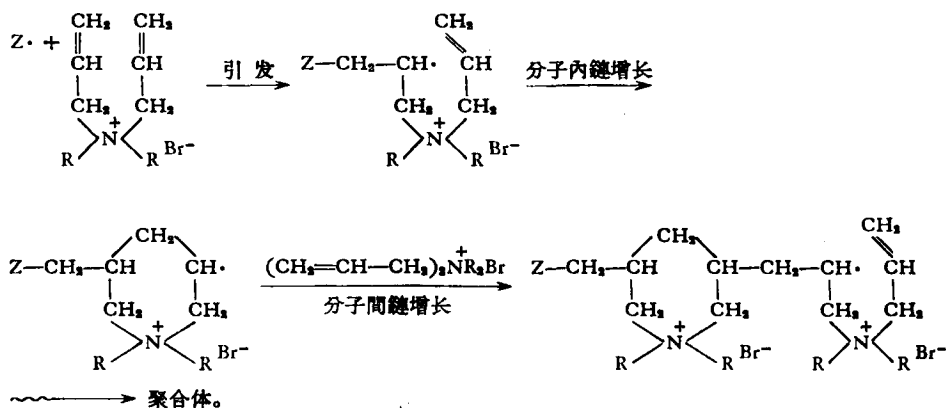


环化聚合反应机构的研究*

張鴻志 曹維孝 馮新德

(北京大学化学系)

自从1953年 Simpson^[1]提出了具有两个非共轭双键的单体在聚合时可以发生环化现象以来,环化聚合的研究进展得很快^[2-3]。但是到目前为止,关于环化聚合机构的研究报导尚不多。Butler^[4]等研究二丙烯基季胺盐的环化聚合,提出了下述的假定:



其中 Z· 代表自由基, R 为脂肪或芳香烃基。

当自由基进攻单体时,先使一个双键打开,再经过分子内的环化,故分子的环化作用系分先后两步进行的,即所谓“分子内-分子间”的反应机构(由于这一机构是经过单分子的分子内环化一步,因此我们简称之为“单分子”环化机构)。这一假定很快地为许多研究者所接受^[5-13],但都未能提供有力证据。1959—1960年麻生等^[14-15]对环化聚合做了动力学的研究,他们是依照单分子环化机构的假定,应用了一般共聚合的动力学理论,推得了环化聚合体的组分方程式:

$$\frac{-d[m]}{d[M]} = \frac{2M_0}{2M_0 + \gamma_c} \quad [\text{当 } m \rightarrow 0 \text{ 时}] \quad (1)$$

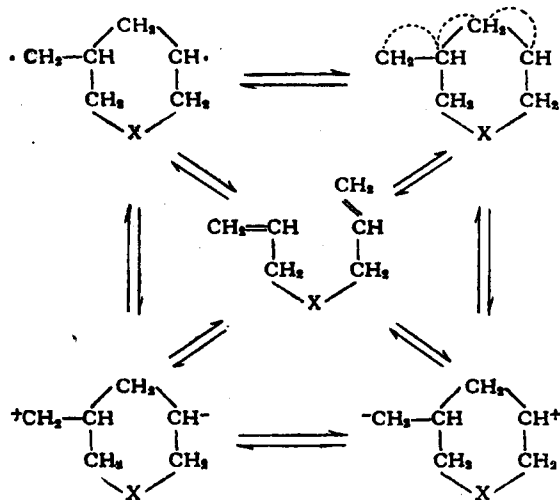
其中 [m] 为聚合物中剩余双键的浓度,以 [PDB] 表示(即“悬挂”双键, pendent double bond),这是由于单体仅以一个双键参加聚合(非环化聚合)的结果; [M] 为单体浓度; M₀ 为单体的起始浓度; γ_c 为反应速度常数的比。

应用这一方程可以求得单体在不同起始浓度时所得聚合体的环化百分率,但实验结果表明,随单体起始浓度变小,与理论值偏差加大;并且反应速度常数比 γ_c, 随单体起始浓度不同而变化:当 M₀ = 3—4.2 克分子/升时, γ_c 值在 3.5—4.5 克分子/升之间变化;当

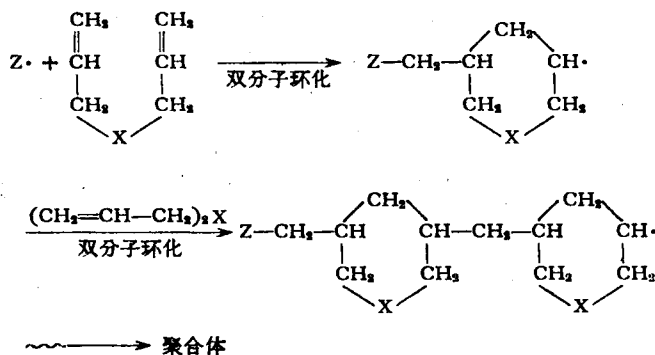
* 曾在1962年11月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

$M_0 < 2.5$ 克分子/升时, γ_c 值则在 4—2 克分子/升之间变动。我们认为实验结果与理论计算之间所以不符, 很可能是由于麻生等人在理论推导时单一地采用单分子环化机构所致。

1960 年 Butler^[16] 在讨论为什么庚二烯-1,6 进行聚合时易于环化时, 引用了 Mikulasova 等人的工作^[12], 认为由于庚二烯-1,6 分子内两个双键上电子相互作用而有成环趋势:



我们认为当具有成环趋势的单体在受到自由基攻击时, 也可能在分子间与分子内的链增长同步进行, 成双分子环化机构, 或者叫直接环化即:



而不是单一地按照上述 Butler 提出的单分子环化机构。因此我们作了在环化聚合时除一般所知的单分子环化机构外, 上述的双分子环化机构合并考虑的假定。根据这一假定, 我们进行了与麻生等^[14]类似的动力学推导, 也考虑到一般环化聚合物的可溶性, 特别是在转化率较低阶段, 交联及支化现象都可以忽略不计^[17]。

对称的非共轭双烯 $\begin{pmatrix} A \\ | \\ A \end{pmatrix}$ 在链增长阶段的各种可能反应:

反 应	聚 合 物 结 构	自 由 基 变 化	反 应 速 度
$\begin{array}{c} \sim\text{A}\cdot \\ \\ \text{A} \end{array} + \begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array} \xrightarrow{k_{11}} \begin{array}{c} \sim\text{A}-\text{A}\cdot \\ \quad \\ \text{A} \quad \text{A} \end{array}$	有 PDB 生成	$\text{M}\cdot \longrightarrow \text{M}\cdot$	$2k_{11}[\text{M}\cdot][\text{M}]$ (2)
$\begin{array}{c} \sim\text{A}\cdot \\ \\ \text{A} \end{array} + \begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array} \xrightarrow{k_{1c}} \begin{array}{c} \sim\text{A}-\text{A}-\text{A}\cdot \\ \quad \quad \\ \text{A} \quad \quad \text{A} \end{array}$	双分子环化 有 PDB 生成	$\text{M}\cdot \longrightarrow \text{m}\cdot$	$2k_{1c}[\text{M}\cdot][\text{M}]$ (3)
$\begin{array}{c} \sim\text{A}\cdot \\ \\ \text{A} \end{array} \xrightarrow{k_c} \begin{array}{c} \sim\text{A}-\text{A}\cdot \\ \quad \quad \\ \text{A} \quad \quad \text{A} \end{array}$	单分子环化 无 PDB 生成	$\text{M}\cdot \longrightarrow \text{m}\cdot$	$k_c[\text{M}\cdot]$ (4)
$\begin{array}{c} \sim\text{A}-\text{A}\cdot \\ \quad \quad \\ \text{A} \quad \quad \text{A} \end{array} + \begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array} \xrightarrow{k_{c1}} \begin{array}{c} \sim\text{A}\cdot \\ \\ \text{A} \end{array}$		$\text{m}\cdot \longrightarrow \text{M}\cdot$	$2k_{c1}[\text{m}\cdot][\text{M}]$ (5)
$\begin{array}{c} \sim\text{A}-\text{A}\cdot \\ \quad \quad \\ \text{A} \quad \quad \text{A} \end{array} + \begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array} \xrightarrow{k_{cc}} \begin{array}{c} \sim\text{A}-\text{A}\cdot \\ \quad \quad \\ \text{A} \quad \quad \text{A} \end{array}$	双分子环化 无 PDB 生成	$\text{m}\cdot \longrightarrow \text{m}\cdot$	$2k_{cc}[\text{m}\cdot][\text{M}]$ (6)

[m] (即 [PDB]) 的增长速度:

$$\frac{d[\text{m}]}{dt} = 2k_{1c}[\text{M}\cdot][\text{M}] + 2k_{c1}[\text{m}\cdot][\text{M}] - k_c[\text{M}\cdot] \quad (7)$$

[M] 的消失速度:

$$\frac{-d[\text{M}]}{dt} = 2k_{11}[\text{M}\cdot][\text{M}] + 2k_{1c}[\text{M}\cdot][\text{M}] + 2k_{c1}[\text{m}\cdot][\text{M}] + 2k_{cc}[\text{m}\cdot][\text{M}] \quad (8)$$

在稳态时, $\text{m}\cdot$ 的生成与消失速度相等, 因而

$$2k_{c1}[\text{m}\cdot][\text{M}] = k_c[\text{M}\cdot] + 2k_{1c}[\text{M}\cdot][\text{M}] \quad (9)$$

由(7),(8)式得

$$\frac{-d[\text{M}]}{d[\text{m}]} = \frac{2[\text{M}][\text{M}\cdot](k_{11} + k_{1c}) + [\text{m}\cdot](2k_{c1}[\text{M}] + 2k_{cc}[\text{M}])}{2[\text{M}\cdot][\text{M}](k_{11} + k_{1c})} \quad (10)$$

将(9)式与(10)式结合得

$$\frac{-d[\text{M}]}{d[\text{m}]} = 1 + \frac{k_{1c}(k_{c1} + k_{cc})}{k_{c1}(k_{11} + k_{1c})} + \frac{k_c(k_{c1} + k_{cc})}{2k_{c1}(k_{11} + k_{1c})} \frac{1}{[\text{M}]} \quad (11)$$

故

$$\frac{-d[\text{M}]}{d[\text{m}]} = A + B/[\text{M}] \quad (12)$$

其中

$$A = 1 + \frac{k_{1c}(k_{c1} + k_{cc})}{k_{c1}(k_{11} + k_{1c})}$$

$$B = \frac{k_c(k_{c1} + k_{cc})}{2k_{c1}(k_{11} + k_{1c})}$$

•(12)式中在低转化率时

$$\frac{-d[M]}{d[m]} = \frac{\text{单体进入聚合体的分子总数}}{\text{聚合体中 PDB 分子总数}} = \frac{1}{\text{聚合体中 PDB 分子分数}}$$

聚合体中 PDB 分子分数是可以测定的,故 $\frac{-d[M]}{d[m]}$ 值可以由实验测得,作 $\frac{-d[M]}{d[m]}$ 对 $\frac{1}{[M]}$ 图应得一直线,其截距为“ A ”,斜率为“ B ”。

另外,由(3),(4),(6)式

$$\frac{\text{双分子环化反应速度}}{\text{单分子环化反应速度}} = \frac{2k_{cc}[m\cdot][M] + 2k_{ic}[M\cdot][M]}{k_c[M\cdot]} \quad (13)$$

将(9)式与(13)式结合,则

$$\frac{\text{双分子环化反应速度}}{\text{单分子环化反应速度}} \left(\text{简称} \frac{\text{双}}{\text{单}} \right) = \frac{k_{cc}}{k_{c1}} + 2 \frac{k_{cc}}{k_{c1}} \cdot \frac{k_{ic}}{k_c} [M] + 2 \frac{k_{ic}}{k_c} [M] \quad (14)$$

其中 k_{cc} , k_{c1} , k_{ic} 都是正数,故

$$\frac{\text{双}}{\text{单}} > 2 \frac{k_{ic}}{k_c} [M] \left(= \frac{A-1}{B} [M] \right) \quad (15)$$

故由实验求得 A , B 值后,可以定性地看出在这个环化聚合中双分子及单分子环化机构哪个较为重要。

由(12)式也可以看出:

(i) 若只考虑单分子环化机构,则

$$k_{ic} = 0, k_{cc} = 0$$

因而

$$A = 1, B = \frac{k_c}{2k_{11}}$$

故(12)式化为

$$\frac{-d[M]}{d[m]} = 1 + \frac{k_c}{2k_{11}} \cdot \frac{1}{[M]} \quad (16)$$

这也就是麻生等所得的公式[见(1)式],作 $\frac{-d[M]}{d[m]}$ 对 $\frac{1}{[M]}$ 图也应得直线,但其截距永远通过“1”点。

(ii) 若只考虑双分子环化机构,则 $k_c = 0$; 此时 $B = 0$, 故(12)式化为

$$\frac{-d[M]}{d[m]} = A = \text{常数} \quad (17)$$

即 $\frac{-d[M]}{d[m]}$ 与单体起始浓度无关,若以 $\frac{-d[M]}{d[m]}$ 对 $\frac{1}{[M]}$ 作图所得直线其斜率(B)为零。

为了验证(12)式是否正确,我们做了二丙烯基丙二酸二乙酯(DDM)及邻苯二酸二丙烯酯(DAP)的环化聚合(见表1,2及图1,2),另外我们对麻生等人^[15]的二甲基丙烯酸二缩乙二醇酯(DDMA)的环化聚合的实验结果进行了处理,得表3,及图3。

在三种情况下实验数据基本上符合(12)式的直线关系(见图1,2,3)。从截距来看,三种情况都不等于“1”,特别是对DDM,其截距为11.1(图1)与“1”相差甚远。这说明只考虑单分子环化机构所得的(16)式是与实验结果不符的。我们将DAP的实验数据按

表 1 二丙烯基丙二酸二乙酯 (DDM) 的环化聚合

No	DDM (克)	苯 (毫升)	聚合时 间(小时)	聚合温 度(°C)	聚合物收 率(%)	转化率 (%)	[M]* (克分子/升)	[PDB]	$\frac{1}{[M]}$ (升/克分子)	$\frac{-d[M]}{d[m]}$
P-105-1	4.98	0	24	60±0.2	8.3	16	4.00	0.087	0.250	11.5
P-105-2	4.98	5.00	42	60±0.2	4.6	16	1.98	0.080	0.505	12.5
P-105-4'	4.98	7.00	60	60±0.2	3.5	—	1.72	0.080	0.582	12.6
P-105-3	4.98	10.00	48	60±0.2	3.2	15	1.32	0.076	0.759	13.1
P-105-6	9.96	23.00	72	60±0.2	3.0	16	1.19	0.076	0.837	13.2
P-105-4	4.98	20.00	72	60±0.2	1.7	9.5	0.79	0.071	1.269	14.1
P-105-5	4.98	30.00	96	60±0.2	1.1	6.7	0.56	0.064	1.779	15.5

* 浓度是按 60°C 计算的, 苯的比重¹⁸按 $d_s = 0.90005 - 1.0636 \times 10^{-3}t - 0.0376 \times 10^{-6}t^2$ 计算;
DDM: $D_{80}^{80} = 0.9636$

表 2 邻苯二甲酸二丙烯酯 (DAP) 的环化聚合

No	DAP (克)	苯 (毫升)	聚合时 间(小时)	聚合温 度(°C)	聚合物收 率(%)	[M]* (克分子/升)	[PDB]	$\frac{1}{[M]}$ (升/克分子)	$\frac{-d[M]}{d[m]}$
1	5.20	0	65分	80±0.2	6.7	4.37	0.560 ^b	0.288	1.78 ^b
						4.37	0.558	0.288	1.78
3	4.55	5.00	2	80±0.2	2.6	1.91	0.447	0.524	2.24
3'	5.61	5.00	3	80±0.2	4.3	2.15	0.416	0.440	2.27
4	4.85	10.00	2.5	80±0.2	3.6	1.33	0.335	0.754	3.01
4'	5.61	10.00	3	80±0.2	4.3	1.43	0.370	0.700	2.71
5	4.80	15.00	2.5	80±0.2	5.1	0.983	0.353	1.018	2.84
5'	5.61	15.00	4	80±0.2	5.7	1.07	0.328	0.933	3.06
6	4.80	25.00	4	80±0.2	7.4	0.647	0.302	1.546	3.31
6'	5.61	25.00	4	80±0.2	5.8	0.708	0.259	1.41	3.88
7	5.05	35.00	5	80±0.2	9.9	0.478	0.223	2.085	4.49

a) 浓度是按 80°C 计算的, 苯的比重¹⁸按 $d_s = 0.90005 - 1.0636 \times 10^{-3}t - 0.0376 \times 10^{-6}t^2$ 计算;
DAP: $D_{80}^{80} = 1.1079$

b) 是 Simpson 等的数据:

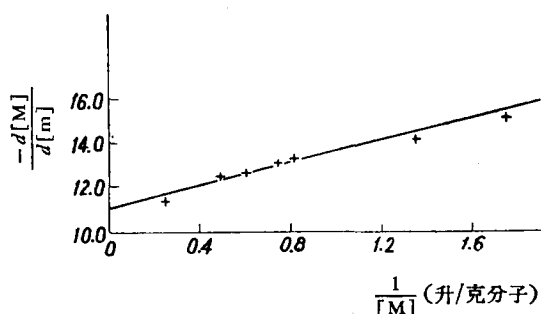


图 1 DDM 的环化聚合
 $\frac{-d[M]}{d[m]}$ 对 $\frac{1}{[M]}$ 图

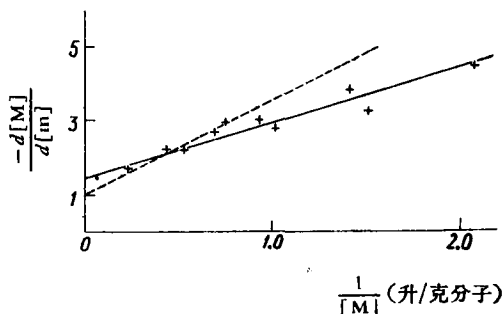


图 2 DAP 的环化聚合
 $\frac{-d[M]}{d[m]}$ 对 $\frac{1}{[M]}$ 图

(16)式作图,即使直線通过(0,1)点在最好的情况下可得图2的虛綫,在浓度較大时尚能与实验結果符合,浓度愈小,偏差愈大。(这与麻生等^[14,15]对DDMA及二甲基丙烯酸

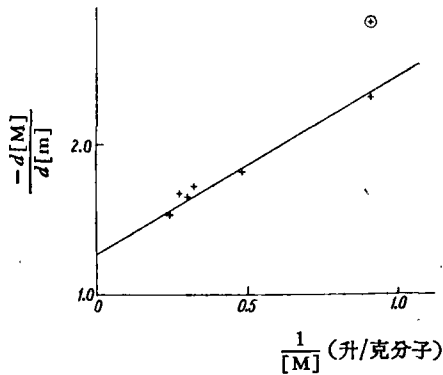


图3 DDMA的环化聚合

$\frac{-d[M]}{d[m]}$ 对 $\frac{1}{[M]}$ 图

图中⊕为由麻生等人

$$\frac{-d[m]}{d[M]} = \frac{2M_0}{2M_0 + \gamma_c} \text{ 公式}$$

当 $\gamma_c = 4.0$ 計算而得

乙二醇酯研究时出現偏差情况相似)。换言之,若将实验值代入(16)式則結果 $\frac{k_c}{k_u}$ 必为变数,亦即麻生等人(1)式中 γ_c 为变数。而按(12)式則一直到 $[M] = 0.478$ 克分子/升时尙能符合綫性关系。在DDM的情况,則根本无法使直綫通过(0,1)点(见图1)。在DDMA的情况(图3)若按麻生等的意見,在(1)式中以 $\gamma_c = 4.0$ 計算,則当 $\frac{1}{[M]}$ 为 0.91 时, $\frac{-d[M]}{d[m]}$ 为 2.82; 而实验結果只 2.32, 偏差較大(如图3所示)。因此我們认为在上述三种情况都說明了只考虑单分子环化机构是不全面的。另外,三条直綫的斜率都不是“零”(DDM直綫斜率为 2.48; DAP为 1.45; DDMA为 1.17)。这說明也不能只考虑双分子环化机构。所以把单分子与双分子机构結合起来考

考虑,則結果与实验基本相符。

表3 二甲基丙烯酸二縮乙二醇酯(DDMA)的环化聚合*。从麻生等^[15]图4的数据(当 $m \rightarrow 0$)

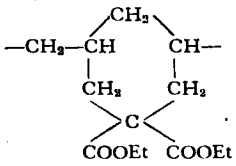
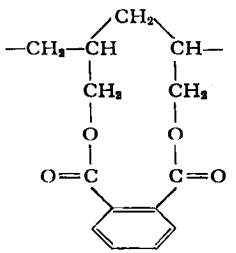
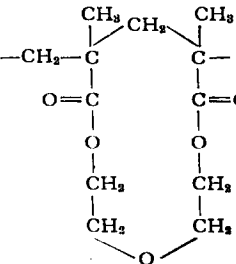
$[M]$	$\frac{d[m]}{d[M]}$	$\frac{d[M]}{d[m]}$	$\frac{1}{[M]}$
4.2	0.65	1.54	0.24
3.7	0.60	1.67	0.27
3.3	0.61	1.64	0.30
3.1	0.58	1.72	0.32
2.1	0.55	1.82	0.48
1.1	0.43	2.32	0.91

* 苯为溶剂, 70°C, 以偶氮二异丁腈为引发剂进行聚合^[15]。

我們进一步利用(15)不等式定性地了解在两种环化机构中哪种更重要些。所得結果列为表4。在DDM本体聚合时环化机构按双分子比按单分子至少快16.3倍;在DAP及DDMA情况下至少双分子机构不比单分子机构来得次要,所以双分子机构在任何情况下都是不容忽視的。

非共轭双烯的这种能够按双分子机构进行环化聚合的現象,引起我們对非共轭双烯在单体状态时两个双键上电子云相互作用^[16]的重視。我們比較了DDM及一丙烯基丙二酸二乙酯(DMM)的紅外吸收光譜。前一单体有两个非共轭双键,可以有由于双键上电子云相互作用而成环的趋势(由表4,其双分子环化速度远大于单分子者);而后者只有一个双键,因而沒有分子内成环的問題。这两种单体应在碳-碳双键特征吸收峰的波数上表現不同。实验結果,用三种不同浓度的DDM四氯化碳溶液測得的波数严格重复在1645

表4 按两种环化机构反应速度比

单 体	环 化 结 构	A	B	双 单 (本体聚合)
DDM		11.1	2.48	>16.3
DAP		1.42	1.45	>1.27
DDMA		1.27	1.17	>0.97

厘米⁻¹; 而用三个不同浓度 DMM 四氯化碳溶液测得结果则严格重复在 1647 厘米⁻¹。两者吸收峰波数有偏离但不大, 只有 2 厘米⁻¹。从其波数严格可重复性来看, 这 2 厘米⁻¹的偏离虽小, 但用实验误差去解释是难令人信服的。另外在 Marval 等人^[23]的庚二烯-1,6 的数据中, 其碳-碳双键特征吸收峰在 1647 厘米⁻¹处; 而在聚庚二烯-1,6 (有 PDB) 中则为 1650 厘米⁻¹。显然在庚二烯-1,6 单体中两个双键有分子内成六元环的相互作用; 而在聚合体里则双键是以悬挂的方式 (PDB) 存在, 其分子内成环趋势与单体时有很大不同。在红外吸收光谱上也显示了微小的偏离 (3 厘米⁻¹)。这与我们在 DDM 及 DMM 的红外光谱上所观察到的现象相似。这种微小的偏离或许就是单体状态时双键电子云相互作用而有成环趋势所引起的, 但尚需要作更进一步地研究。

实 验 部 分

原料: 二丙烯基丙二酸二乙酯的合成见前一报告^[19]。邻苯二甲酸二丙烯酯经减压分馏后收集 154°C/3 毫米的恒定馏分, 其 $n_D^{20} = 1.5190$ (文献值^[21] $n_D^{20} = 1.5192$)。在氢氧化钾-乙醇溶液中皂化后, 用溴价法测定^[22] 其双键值为 2.02, 1.99, 1.99 (理论值为 2.00)。所用的偶氮二异丁腈 (AIBN) 及过氧化苯甲酰 (BPO) 都经过重结晶处理。苯是用浓硫

酸洗滌三次,蒸餾而得的。

聚合: 二丙烯基丙二酸二乙酯 (DDM): 按計劃量(見表 1)在聚合管中稱入 DDM, 苯及 AIBN (溶液重量的 2%) 通氮氣 5 分鐘, 封管。在 $60 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 恆溫槽中聚合。聚合完畢, 取出, 開啟聚合管, 作開管滴定得 N_1 ^[19], 將聚合液轉入 50 毫升燒杯中(可用苯洗滌聚合管), 放置兩晝夜, 使苯揮發掉。加 30 毫升甲醇溶解(若不溶, 可滴加少許丙酮便溶解), 再以 9 毫升水沉淀; 第二次洗滌用 15 毫升甲醇溶解, 4.5 毫升水沉淀; 第三次用 6 毫升甲醇, 1 毫升丙酮溶解聚合體, 再以 2.5 毫升水沉淀, 再重復一次, (若不易沉降, 則用 4000 轉/分的离心机分離)。用無水乙醚將聚合物轉移到稱量瓶中, 在 3—5 毫米壓力, 50°C 左右以五氧化二磷干燥至恆重(約 12—16 小時), 得聚合物收率。由溴價法^[19]測定聚合物中雙鍵值 N_2 , 以計算聚合體轉化率^[19]:

$$\text{聚合體轉化率} = \frac{N_0 - N_1}{N_0 - N_2}$$

聚合物分析: $(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4)_n$

計算值%: C, 64.95, H, 8.39

實驗值%: C, 65.28, 65.25, H, 8.71, 8.66.

邻苯二甲酸二丙烯酯 (DAP): 在聚合管中按計劃量(見表 2)稱入 DAP, 苯及 BPO (溶液重量的 1%) 通氮 10 分鐘, 封管。在 $80 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 恆溫槽中聚合。取出後將聚合液轉移到 50 毫升燒杯中, 放置 2 晝夜, 使苯大部分揮發。加入約 20 毫升甲醇, 使聚合物沉淀, 用已稱重的玻璃砂漏斗過濾; 將沉淀再按上述手續溶解, 沉淀, 過濾重復三次。將玻璃砂漏斗及聚合物放入五氧化二磷真空干燥器中, 在 3—5 厘米壓力及 50°C 干燥至恆重(約 12—15 小時)得聚合物收率。

聚二丙烯基丙二酸二乙酯的不飽和值是用溴價法分析的^[19]。

$$[\text{PDB}] = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times 240}{2000 \times w} \quad (\text{以克分子數表示})$$

其中 N_1 , V_1 分別是溴化試劑的濃度及體積, N_2 , V_2 分別是硫代硫酸鈉的濃度及體積, w 為聚合體重量, 240 為 DDM 的分子量。

聚邻苯二甲酸二丙烯酯的不飽和值是按 Simpson 等人^[21]所提供的分析方法分析的。先以氫氧化鉀-乙醇皂化, 中和後再用溴價法分析。我們將皂化迴餾時間延長到 5 小時, 以使 BPO 完全分解^[24]。我們重復 Simpson 等人^[22]的本體聚合數據。在同樣聚合條件下所得聚合體的 [PDB] 為 0.558 (Simpson 等人數據為 0.560)。

紅外光譜: 實驗是在 Karl Zeiss Jena 廠的 UR 10 型紅外光譜儀上進行的, 吸收池厚度為 1.05 毫米, 狹縫程序 4。所得的波數值曾用聚苯乙烯薄膜校準過。波數的最大可能誤差為 ± 1 厘米⁻¹。配制三種不同濃度的 DDM-四氯化碳溶液, 測定其碳-碳雙鍵吸收峯都嚴格重復在 1645 厘米⁻¹; 同樣三個不同濃度的 DMM^[19]-四氯化碳溶液則嚴格重復在 1647 厘米⁻¹。

摘 要

1. 對環化聚合的反應機構作了動力學探討, 認為除文獻上所考慮的單分子環化機構外, 還應當考慮雙分子環化機構。並得到聚合組分方程為絨性方程;

2. 通过二丙烯基丙二酸二乙酯(DDM)及邻苯二甲酸二丙烯酯(DAP)的环化聚合研究,以及对文献上二甲基丙烯酸二缩乙二醇酯(DDMA)聚合数据的处理,验证了所得的聚合组分方程。在DDM聚合时按双分子环化机构反应速度比按单分子环化至少快16.3倍;在DAP及DDMA聚合时双分子环化机构与单分子环化机构都不容忽视。

致謝: 承北京大学物理系刘弘度同志协助红外光谱测定,特此致謝。

参 考 文 献

- [1] W. Simpson, J. Polymer Sci. **10**, 489 (1953).
- [2] 蒋德彰, 化学通报, 3期, 1頁, (1961)。
- [3] Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Успехи химии, **29**, 1474 (1960).
- [4] G. B. Butler, R. J. Angelo, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3128, (1957).
- [5] C. S. Marvel, R. D. Vest. J. Am. Chem. Soc. **79**, 5771, (1957).
- [6] 大岩正芳、尾形弥生, 日本化学杂志 **39**, 475, (1957)。
- [7] С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высоком. соед. **3**, 562 (1961).
- [8] 三宅泰治, 工业化学杂志(日本), **64**, 359 (1961)。
- [9] H. Ringsdorf, C. G. Overberger, Makromol. Chem. **44—46**, 423, (1961).
- [10] J. F. Jones, J. Polymer Sci. **33**, 15, (1958).
- [11] K. D. Berlin, G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2712, (1960).
- [12] D. Mikulasova, A. Hrivik, Chem. Zvesti. **11**, 641, (1957), C. A. **52**, 9028.
- [13] W. E. Gibbs, R. L. van Deusen, J. Polymer Sci. **54**, S1, (1961).
- [14] C. Aso, J. Polymer Sci. **39**, 475, (1959).
- [15] 麻生忠二、貞方一夫, 工业化学杂志(日本), **63**, 188 (1960)。
- [16] G. B. Butler, J. Polymer Sci. **48**, 279, (1960).
- [17] M. D. Barnett, A. Crawshaw, G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5946, (1959).
- [18] *International Critical Table*, III, 29, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1928.
- [19] 馮新德、张鸿志等, 高分子通讯, **5**, 21 (1963)。
- [20] D. A. Kardashev, N. S. Leznov, U. P. Nuzhdina, Khimicheskaya Prom. No. 2, '5—6, (1945), (C. A. **40**, 4559^o).
- [21] W. Simpson, T. Holt, J. Polymer Sci. **18**, 335, (1955).
- [22] W. Simpson, T. Holt, J. Zetic, *ibid.* **10**, 493, (1953).
- [23] C. S. Marvel, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1742, (1958).
- [24] 韓錦芝, 北京大学化学系毕业論文, (1962)。

报告会上的討論

王葆仁: 是否研究了温度影响? 估计提高温度应可改变双/单比值。

馮新德: 我們也认为改变温度能够改变双/单比值,这方面的研究正在进行中,容后报告結果。

沈家聪: 对双分子历程不容易理解。是否可以用一种历程统一起来,单分子历程分两步走,当第二步反应速度很快的时候,这就是双分子历程。

张鸿志: 我們也曾用分两步走的反应历程而单分子还化一步进行得很快的假定,作了动力学计算,所得結果与麻生的結果相似,直綫截距应为一,且斜率应较大,这都与我們的实验不符。关于双分子历程的理解問題,我們倾向于1960 G. B. Butler 提出的庚二烯型单体的两个非共轭双键的电子云相互作用而有成环趋势的假定,但对这一現象的證據目前只有聚合活化能及红外光谱等的初步数据尚不充分,另外成十一元环及十二元环的单体我們的实验也能够与这种电子云相互作用的假定符合,但需要进一步用实验証明。

STUDIES ON THE REACTION MECHANISM OF CYCLOPOLYMERIZATION

CHANG HUNG-TSE, CHAO VE-HSIAO AND VOONG SING-TUH

(Chemistry Department, Peking University)

ABSTRACT

Through kinetic method, the reaction mechanism of cyclopolymerization of 1,1-diallyl-diethylmalonate (DDM) and diallyl-phthalate (DAP) has been studied. Besides monomolecular mechanism of ordinary inter-intramolecular polymerization consideration, we proposed the linear equation of cyclopolymerization through consideration of both monomolecular and bimolecular reaction mechanism. It was found that this linear equation could be applied successfully not only to the above two cases but also to the cyclopolymerization data from Aso.