

# 碳鏈高聚物的結構

李 斌 才

(中國科學院應用化學研究所)

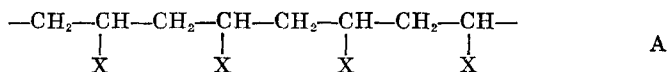
鏈形高聚物可分為兩大類<sup>[1]</sup>: 均鏈和雜鏈。前者以碳鏈高聚物為最重要, 可分為三種: (1) 飽和碳鏈高聚物, 例如聚乙烯  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ , 聚苯乙烯  $(-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-)_n$ , 聚乙烯醇  $(-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-)_n$ ; (2) 不飽和碳鏈高聚物, 例如聚甲基丁二烯  $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$ , 聚氯丁二烯  $(-\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$ ; (3) 芳鏈高聚物, 例如聚甲基苯  $(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$ 。碳鏈高聚物的各論已詳載於一般高分子化學專著<sup>[1, 2, 3]</sup>, 這裏僅將有關結構的幾個比較一般性的問題加以討論, 且只限於飽和與不飽和碳鏈。

## 一、結構單位的連接方法

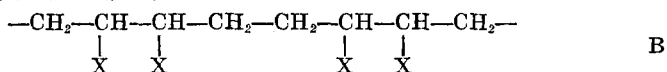
### 1. 取代基的定向影響

結構單位對稱(指沿分子鏈調頭後不變)時則互相間只有一種連接方法, 例如  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ ,  $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)_n$ 。但結構單位對稱的高聚物並不多, 大部分是不對稱者。這樣則單位間的連接就有三種方法:

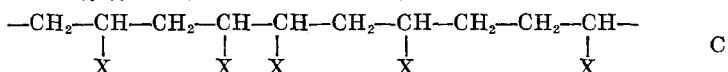
(1) 全部或絕大部分是頭·尾連接,



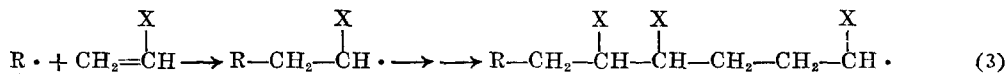
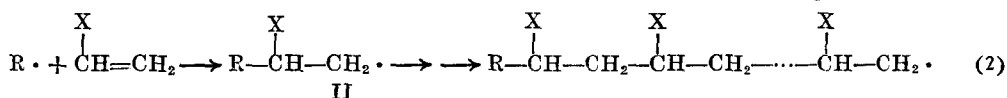
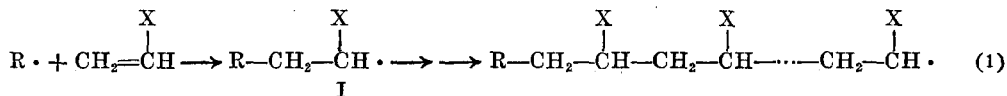
(2) 全部或絕大部分是頭·頭·尾·尾連接,



(3) 以上兩種連接方式機會均等並且無規則地出現,



根據結構分析的結果, 絕大多數碳鏈高聚物都是頭·尾連接結構。這一事實可以從有機反應的理論去理解<sup>[4, 5, 6]</sup>。目前大多數碳鏈高聚物是從烯屬化合物通過加聚反應製成的, 且有許多是通過游離基引發而聚合的。在游離基引發的聚合過程中可以有以下(1)和(2)兩種聚合方式:

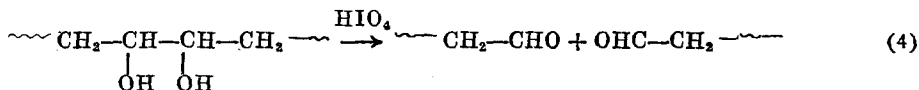


(1)或(2)任一反應佔絕對優勢並連續地進行都產生頭尾連接結構, 唯有當(1)和(2)的反應速度差不多使 I 和 II 都有機會相繼生成時才出現結構 B 或 C (反應(3))。II 是不穩定的游離基; 而

I 則可受取代基的影響而穩定，例如  $-C_6H_5$  和  $-COCH_3$  基，其中的  $\pi$  電子可以和游離基的  $p$  電子發生共軛效應，就要比 II 穩定得多。 $-CH_3$ ， $-OCOCH_3$ ， $-COOCH_3$  等都可以或多或少地通過共軛效應起穩定作用。故能量因素有利於反應(1)。此外，空間因素又不利於(2)。引發的游離基由於空阻關係不易從有取代基那一邊去和單體接近，而是從沒有取代基那一邊去結合，這樣就產生 I。I 再與單體連接時也只有進行頭尾連接才沒有空阻和生成較穩定的產物。因此，反應(1)將是佔絕對優勢地連續進行，故出現頭尾連接結構。

將聚苯乙烯進行熱分解<sup>[7]</sup>，產物中得不到兩個苯環接於兩個相隣碳原子的產物，因而證明了頭尾連接結構。

聚乙烯醇是由聚乙酸乙酯水解製備的，可用過碘酸測定其中的頭頭連接結構，



過碘酸對 1, 3-二醇和 1, 4-二醇則不起作用。Marvel 和 Denoon<sup>[8]</sup> 證明絕大多數是頭尾連接，未發現有頭頭連接。Flory 和 Leutner<sup>[9]</sup> 研究用游離基引發聚合所得的聚乙酸乙酯水解為聚乙烯醇的結構。在過碘酸作用之後測定分子量。分子鏈稍有破斷則分子量大減，從而少量的頭頭連接也被測定出來。設  $\bar{M}_n^0$  和  $\bar{M}_n$  分別是未作用前和作用後的數均分子量，作用後每一克分子結構單位所增加的分子數是  $\Delta = 44(1/\bar{M}_n - 1/\bar{M}_n^0)$ 。有一個頭頭連接反應後便多出一個分子，故  $\Delta$  同時等於頭頭連接佔全部連接的分數。他們測定的結果：

聚合溫度(°C)	25	50	50	80	80	110
$\Delta \times 100$	1.15	1.26	1.33	1.52	1.59	1.86

$\Delta$  取決於聚合時頭尾連接反應速度  $k_p$  與頭頭連接反應速度  $k'_p$ ，由於  $k_p$  遠大於  $k'_p$ ，故

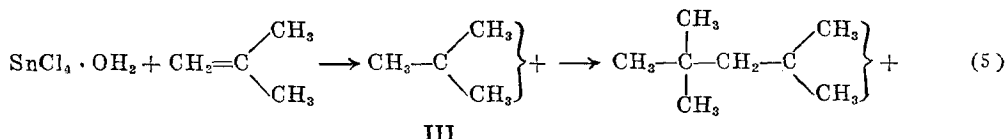
$$\Delta \cong k'_p/k_p = A'/Ae^{-(E'-E)/RT}$$

作  $\log \Delta$  對聚合溫度的倒數的綫圖，求出

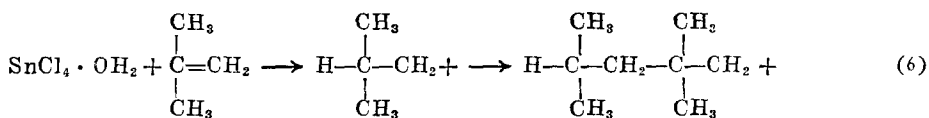
$$\Delta = 0.1e^{-1300/RT}$$

由此可見不論空間因素與能量因素都不利於頭頭連接，但以前者較主要，特別是在高溫時。頭頭連接的活化能高於頭尾連接 1300 卡，差別不算太大( $-O-COCH_3$  所能發生的共軛效應遠不及前一例子的苯基)。這說明何以在大量頭尾連接中能夠有少量(1—2%)的頭頭連接。

離子聚合也可以用同樣的原理去考慮。例如用四氯化錫為催化劑使異丁烯聚合時，引發聚合者是  $SnCl_4 \cdot OH_2^{[10]}$ 。這樣則反應歷程有兩個可能：



III



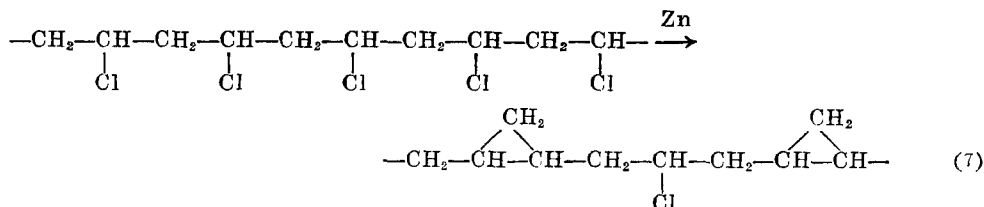
IV

由於甲基的  $-I$  效應，反應開始即應按照(5)而不是(6)進行。又在產物中，III 的甲基的  $-E$  效應可以和當中碳原子空出的  $p$  軌道發生共軛效應，故比較穩定；而 IV 是不穩定的離子。分子鏈繼續發展則不論能量因素與發展過程的空間因素都只有利於反應(5)。既然只有一種反應佔絕對優勢地連續進行，生成的聚合物當然是頭尾連接結構。

## 2. 測定方法

上述聚苯乙烯和聚乙烯醇兩個例子說明具體的高聚物用具體的方法去測定結構單位的連接方法。但亦曾有一些比較能一般地應用於某一類高聚物的方法。

聚氯乙烯可能有上述 A, B 或 C 三種結構。用鋅粉脫氯時, 如果是結構 B, 則應能將全部氯脫下。如果是結構 A 或 C, 則由於等距的氯原子作用機會均等, 於是某些氯原子有機會殘留而不被作用。例如按結構 A 則有可能:



Flory<sup>[11]</sup> 假定殘留的氯不再被作用, 用統計方法算出: 按結構 A 殘留的氯應當是  $1/e^2$ , 即 13.53%; 按結構 C 則  $1/2e$ , 即 18.4%。Marvel 和合作者<sup>[12]</sup> 試驗的結果餘下的氯是 13—16%。這就否定了結構 B 並說明結構 A 的可能較大。其他試驗方法證實了頭·尾連接結構<sup>[12]</sup>。

顯然, 這個統計計算和化學反應相結合的方法可以推廣。只要選擇一種試劑, 能夠每次和分子鏈上相鄰的兩官能團同時作用, 由試驗結果不反應的官能團和計算值比較便可判斷高聚物結構單位的連接方法。聚甲基乙烯酮 ( $-\text{CH}(\text{COCH}_3)-\text{CH}_2-$ )<sub>n</sub><sup>[13, 14, 15]</sup> 和聚甲基異丙烯基酮 ( $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)-$ )<sub>n</sub><sup>[16]</sup> 都曾用這個方法證明有頭尾連接結構。Marvel<sup>[17]</sup> 曾總結了這方面的工作。

天然橡膠已被臭氧分解法證明異戊烯基單位是頭尾連接的, 故分子鏈上的雙鍵是等距的。環化時兩雙鍵構成一個環而餘下一個雙鍵。根據上述原理則環化至不能再環化時餘下的雙鍵數應當是  $13.5 + 86.5/2 = 56.8\%$ , Rao<sup>[18]</sup> 的試驗結果是 58.3%, 與理論值接近。

對於不飽和碳鏈高聚物, 可用臭氧分解法。天然橡膠臭氧分解後得到相當於 80—90% 碳的 4-氧戊醛(酸)<sup>[19]</sup>, 指出大部分結構單位是頭·尾連接的; 但產物中沒有己二酮<sup>[20]</sup>, 說明沒有頭頭連接結構。甲基丁二烯的熱聚合物<sup>[20, 21]</sup> 和新近合成極類似天然橡膠的聚甲基丁二烯<sup>[22]</sup> 都被臭氧分解法證明在大量頭尾連接中有少量頭頭連接, 因為分解產物中有少量己二酮。最近報導<sup>[22]</sup> 天然橡膠也有很少量頭頭連接, 但未必可靠。

X-射綫分析也是闡明結構單位如何連接的重要方法之一, 但並非定量方法, 且只能應用於能結晶的高聚物。

## 3. 空阻現象

第 1 節已論及不論能量因素與分子鏈發展過程的空間因素都只有利於頭尾連接。但考慮到立體化學結構則構成聚合物之後, 頭尾連接反而不利而有利於頭頭連接(見圖 1)。在圖 1 中, 碳

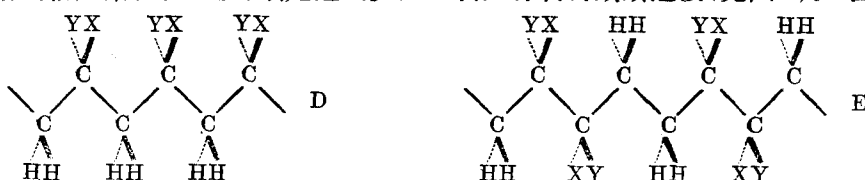
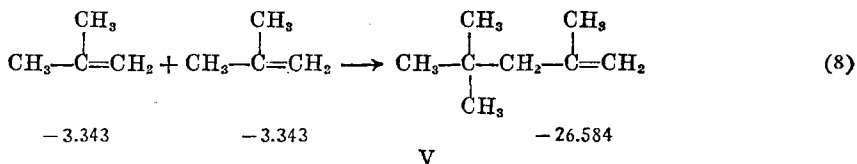


圖 1. 分子鏈的立體化學結構

原子在紙平面上, 虛綫伸向紙後, 粗綫突出紙面。頭頭連接 E 無空阻現象, 而頭尾連接結構 D 則有空阻; 但當 X 或 Y 之一是 H 時, 由於單鍵可以轉動, 空阻可以減輕。當 X 和 Y 都是取代基時則空阻可以相當嚴重。

聚異丁烯經 X-射綫分析證明結構單位是頭尾相連接的(結構 D), 這樣就有空阻現象, 能量應較無空阻的結構 E 為高。這樣則聚合時所放出的熱量應較之假定空阻不存在時為少。Evans 和 Tynall<sup>[23]</sup> 從熱化學數據去計算異丁烯二聚化時的聚合熱:



$\therefore \Delta H_p = 19.898$  千卡/克分子(25°C, 1 氣壓, 氣態)

反應物和產物的生成熱是分別從加氫熱和相應的飽和化合物的生成熱算出。V 是沒有空阻現象的, 故計算結果代表沒有空阻現象時的聚合熱。繼續聚合則生成的高聚物有空阻現象了。

測定聚合熱的試驗方法有二: (1) 直接測定聚合時放出的熱量; (2) 由單體與高聚物的燃燒熱換算為生成熱後算出。用這兩方法測定異丁烯聚合熱的結果分別是 12.8 和 12.5 千卡/克分子<sup>[23]</sup>, 較之上述的計算值少 7 千卡。而沒有空阻的聚甲基丁二烯(-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=CH-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub> 則測定值與計算值相近<sup>[23]</sup>。這說明異丁烯聚合熱測定值與計算值的差別是由於聚合產物的空阻現象。

Flory<sup>[5]</sup> 更廣泛的從熱化學數據去計算各種具有頭尾連接結構的碳鏈高聚物假定沒有空阻現象存在時的聚合熱, 和試驗測定結果比較。茲將一部分數據節錄於表 1。表 1 指出凡兩取代

表 1. 聚合熱測定值與計算值的比較<sup>[5]</sup>

聚合物的結構單位	測定方法	-ΔH <sub>p</sub> (千卡/克分子)		差(千卡)
		測定值	計算值	
$-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	直接測定	12.8	18.9	6.1
	燃燒法	12.3±0.2	18.9	6.6
$-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	直接測定	13.0±0.2	19.2	6.2
$-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	燃燒法	9.0±0.2	18	9
$-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	直接測定	14.4±0.5	19	5
$-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	直接測定	16.1±0.2	18.7	2.6
	燃燒法	16.7±0.2	18.7	2.0
$-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \end{array}$	直接測定	21.3±0.2	21.3	0
$-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} \end{array} -\text{CH}_2-$	燃燒法	17.9±1.5	17.9	0

基連於一碳原子的高聚物, 其聚合熱的測定值都遠小於假定沒有空阻存在時的計算值。而只有一個取代基的高聚物則測定和計算值相近。由此可認為前一類高聚物的結構中有空阻, 聚合熱計算值和測定值之差別可看作是空阻能。

以上第 1 節所述的兩個定向因素很重要, 大多數含兩個取代基的高聚物都不管空阻現象的

存在而構成頭尾連接結構。但當取代基繼續加大時就會有兩種可能：(1) 取代基太大，不能構成頭尾連接，但兩個不利於頭頭連接生成的定向因素又不肯讓步，於是不能生成高聚物。例如異丁烯的一個甲基被  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  取代時，用氟化硼催化聚合只生成二聚物，沒有高聚物<sup>[23, 24]</sup>。又如 2, 3-二甲基(代)丁烯-2 ( $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ ) 在  $300^\circ\text{C}$  和 200 氣壓下只生成少量二聚物和三聚物，80% 的單體不起反應<sup>[25]</sup>，(後一例子是取代基太多而不易聚合)。(2) 上述兩個定向因素讓步了，生成頭頭連接結構。例如用游離基引發聚合的聚  $\alpha$ - 溴(或氯)(代)丙烯酸甲酯就被證明有大量的頭頭連接結構  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{X})(\text{COOCH}_3)-\text{C}(\text{X})(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-$ <sup>[26]</sup>。這是迄今唯一有頭頭連接結構的碳鏈高聚物。

## 二、立體化學結構

X-射綫衍射與電子衍射分析高聚物結構可以得到兩方面的結果：(1) 分子本身的結構，(2) 分子間的排列結構。本文只討論分子本身的結構。衍射方法所反映者是結晶狀態下的結構；在非結晶狀態下則由於單鍵可以轉動，其結構就會有所不同。但分子鏈上結構單位的連接方法和雙鍵的類型(順式抑反式)則不論在結晶與非結晶狀態下都應當一樣。

### 1. 飽和碳鏈高聚物的鏈結構

在飽和的有機分子中，已熟知兩個相鄰的碳原子的各個鍵的最穩定位置如圖 2(a) 所示<sup>[27]</sup>。例如在乙烷中，雖然可以繞碳·碳單鍵轉動，六個氫原子大部分時間是在圖中  $abc$  與  $a'b'c'$  位置上。1942 年，Bunn<sup>[28]</sup> 首先用“鍵交錯原則”去闡明飽和碳鏈的結構。三個鍵的連接有三種方法： $ada'$ ， $adb'$ ， $adc'$ ，分別稱為  $A$ ， $B$ ， $C$  連接。三種連接的不同組合可以得到很多不同等同週期的碳鏈形狀。茲將按正常鍵角  $109^\circ 28'$  與正常鍵長  $1.54\text{Å}$  推出的一些碳鏈結構示於圖 2(b) — (e)。

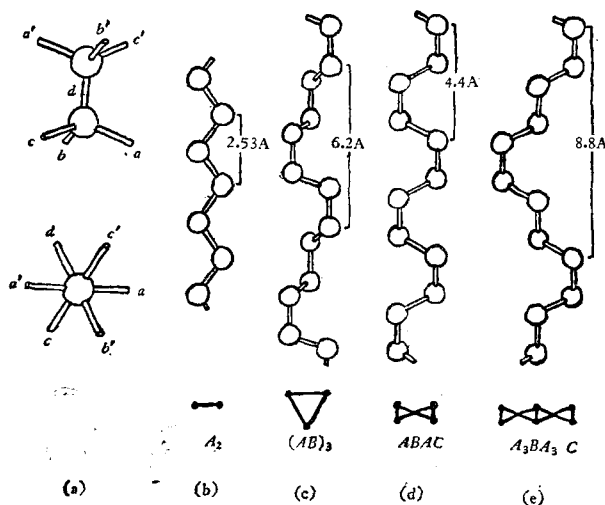


圖 2. 按鍵交錯原則的一些碳鏈結構<sup>[28]</sup>

其中  $AA = A_2$  (碳原子在一平面上) 是最可能也是最穩定的結構，因為只有這樣 1, 4 兩碳原子才有最大的距離  $3.9\text{Å}$ ，接至  $b'$  和  $c'$  兩位置都是  $2.9\text{Å}$ 。茲將一些碳鏈結構基本上符合於鍵交錯原則的高聚物列於表 2，其中測定的等同週期略異於圖 2 所列的計算值是由於鍵角偏離正常值之故。從表 2 可以看出，凡取代基較大或較多的高聚物，由於取代基互相排斥，都不採用  $A_2$  連接，而出現其他類型的結構。 $(AB)_3$  是螺旋式結構，可以有鏡體  $(AC)_3$ 。

聚異丁烯經 X-射綫分析<sup>[25]</sup> 認為可能的結構如圖 3(a) 所示，結構單位是頭尾連接。圖 3(b)

表 2. 某些飽和碳鏈高聚物的鏈結構

高 聚 物	鏈 角 (度)	等同週期 (A)	鏈 結 構	文 獻 及 年 代
聚 乙 烯 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	112	2.534	$A_2$	[29]1939
聚 乙 烯 醇 $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$   OH	—	2.52	$A_2$	[30]1941
聚 氯 乙 烯 $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$   Cl	—	5.1*	$A_2$	} [31]1956
聚 1,2-丁 二 烯 $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$   CH=CH <sub>2</sub>	113	5.14*	$A_2$	
聚 苯 乙 烯 $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	116	6.65	$(AB)_3$	[32]1955
聚 丁 烯-1 $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	6.42	$(AB)_3$	[33]1955
聚 偏 氯 乙 烯 $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$   Cl   Cl	120	4.67	$ABAC$	[34]1943
天 然 橡 膠 氫 氯 化 物 $(-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$   Cl	112±4	8.95	$A_3BA_3C$	[35]1942

\* 碳鏈結構屬於  $A_2$  型, 由於取代基在鏈之兩旁間隔出現, 故等同週期約倍於  $A_2$  型之計算值。

是鏈結構沿鏈長的投影, 螺旋式結構, 每 16 個碳原子一等同週期。當然, 可以有旋轉方向相反的鏡體。若兩種鏡體同時存在則互起消旋作用。這種螺旋式結構似乎是為了適應甲基互相間的空阻。取代基較小的聚偏氯乙烯的鏈結構就完全不同(見表 2), 氯原子除小於甲基外, 它的極性的本質也可能有影響。聚異丁烯的結構不能用鍵交錯原則去解釋。

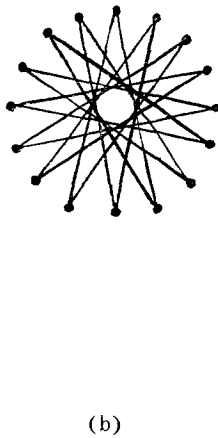
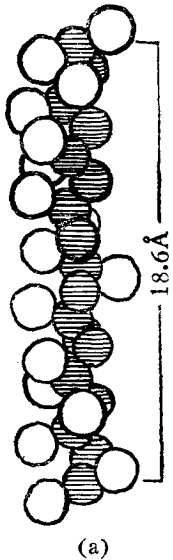


圖 3. 聚異丁烯結構, 白圈代表甲基

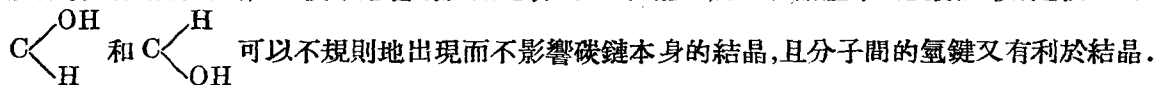
— $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-$ 、聚  $\alpha$ -甲基丙烯酸甲酯 — $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$  和以往用一般方法製備的聚苯乙烯都是拉伸時也不能結晶<sup>[35]</sup>。聚氯乙烯拉伸時可以結晶, 可能由於氯原子較小且具有極性本質之故, 但結晶程度很低。

Huggins<sup>[37]</sup> 曾企圖把鏈形高聚物歸納為只向一方向轉動且有一定均一的旋距的螺旋式結構; 例如聚乙烯被歸類於旋距為  $180^\circ$  的螺旋式結構; 聚異丁烯,  $157.5^\circ$ ; 聚苯乙烯,  $120^\circ$ 。但這種螺旋式結構不能包括聚偏氯乙烯和天然橡膠氫氯化物(見表 2 及圖 2)。

### 2. 不對稱碳原子

在圖 1D 中, 當 Y 是氫而 X 是取代基時則出現不對稱碳原子, 可以增加分子的不規則性, 因為 X 不一定像 D 所示那樣都在分子鏈的前面, 它可以無規則地出現於分子鏈之前或後而構成不規則的結構。沒有不對稱碳原子的飽和碳鏈高聚物例如聚乙烯、聚偏氯乙烯(表 2)、聚異丁烯都能够高度結晶; 而含有不對稱碳原子者例如聚乙酸乙酯 — $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$ 、聚丙烯酸甲酯

值得討論者是聚乙烯醇的結構，等同週期  $2.52\text{\AA}$  (表 2)，以往認為羥基有規律地排列在分子鏈的一邊<sup>[30]</sup>。但 Bunn<sup>[39]</sup> 提出異議：聚乙烯醇是從聚乙酸乙烯酯水解製得的，後者的取代基既無規則排列，則前者的羥基便不應當有規則地排列。他認為羥基和晶體中的空隙比較，是很小的，



故 X-射綫所反映者只是碳鏈的規則性結構。這一論點的試驗依據：乙烯與乙酸乙烯酯共聚合後水解製得的乙稀·乙稀醇共聚物能够結晶，但等同週期只有  $2.5\text{\AA}$ 。這說明羥基可以不規則地排列，如果羥基有規則地排列且能被 X-射綫反映出來則等同週期至少等於  $5\text{\AA}$ 。

但隨着聚合方法的發展，近年來已製得含有不對稱碳原子而結構很有規律的高聚物<sup>[38, 40]</sup>。例如新近用非勻相離子催化劑聚合製得的聚苯乙烯的分子鏈就有  $(AB)_3$  型螺旋式結構 (表 2)。當然，可以有兩種互為鏡體的結構 (見圖 4(a)，白圈代表苯基)，但同一晶胞中存在着等數目的異構體<sup>[32]</sup>，互起消旋作用。具有同樣結構的高聚物還有聚異丁基乙稀基醚  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)-$  和聚丁烯-1 等<sup>[33]</sup>。如果我們將這種螺旋式碳鏈張開使碳原子放在一平面上，則所有取代基都落在碳鏈的一旁，結構單位頭尾連接 (圖 4(b))。Natta 把這一類高聚物稱為 isotactic 高聚物。

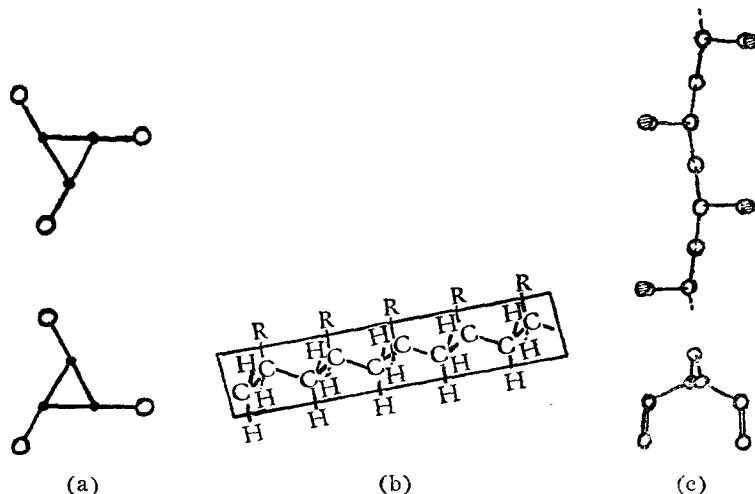


圖 4.

- (a)  $(AB)_3$  和  $(AC)_3$  兩反映體沿碳鏈的投影，白圈代表取代基。
- (b) Isotactic 高聚物將碳鏈張開後取代基 R 的排列<sup>[32, 40]</sup>。
- (c) 聚 1, 2-丁二烯的結構 (Syndiotactic)<sup>[31]</sup>。

在 Isotactic 高聚物出現不久後，又出現另一種含有不對稱碳原子而能高度結晶的高聚物，聚 1, 2-丁二烯 (表 2)，碳鏈接近於  $A_2$  型 (碳原子接近於但並非絕對在一平面上)，取代基間隔地出現於分子鏈的兩旁 (圖 4(c))。聚氯乙稀也有同樣的結構 (碳原子在一平面上)。Natta<sup>[31]</sup> 把這一類高聚物稱為 syndiotactic 高聚物。值得注意的是乙稀基和氯原子都小於上述 isotactic 高聚物的取代基。

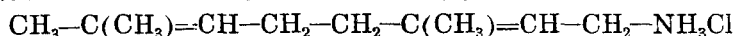
### 3. 不飽和碳鏈高聚物的結構

研究得最徹底的是  $\beta$ -杜仲膠<sup>[41]</sup>。沿分子鏈的等同週期是  $4.72\text{\AA}$ ，約相當於一個異戊烯基的長度，故雙鍵只能夠是反式，因為順式雙鍵至少要兩個結構單位才構成一等同週期。設各碳原子在一平面上，則按正常的鍵角和鍵長算出的等同週期是  $5.04\text{\AA}$ 。且這一平面式結構 (圖 5(c)) 的甲基與隣近單位的  $\text{CH}_2$  基距離只有  $2.57\text{\AA}$ ，不大合理。更重要的是分子鏈的投影結構 (圖 5(d)) 不符合於 X-射綫照片上的亮度，故平面式結構不能成立。由於雙鍵的存在，可先假定每一結構



膠不同,故認為它的雙鍵是順式。但倘若所有碳原子在一平面上則等同週期是  $9.13\text{\AA}$  (圖 5(a)), 且這樣則甲基和隣近單位的  $\text{CH}_2$  基太接近 ( $2.57\text{\AA}$ )。Bunn<sup>[41]</sup> 將研究  $\beta$ -杜仲膠的原理應用於天然橡膠。同樣將結構單位兩端的單鍵轉動也得到四種單位。單純用逆·逆單位每兩個將其中的一個反轉互相連接則得到如圖 5(h) 所示的結構, 等同週期和測定值接近, 甲基和隣近單位的  $\text{CH}_2$  基的距離也較遠, 且這樣則沿分子鏈的投影結構大致符合於 X-射綫照片的亮度。同理用順·順單位連接得到相應的鏡體。

以上所提出者僅是分子鏈的大致結構。Bunn<sup>[41]</sup> 詳細分析的結果認為  $\beta$ -杜仲膠和天然橡膠的甲基和氯丁橡膠的氯原子都突出其餘四個碳原子所構成的平面外。但 Jeffrey<sup>[45]</sup> 研究  $\beta$ -杜仲膠的結構時指出: 當單鍵轉動角度是  $80^\circ$  而不是  $63^\circ$  時則甲基在雙鍵各碳原子的平面上, 且各鍵長和鍵角都符合於正常值。又研究模型化合物香頁胺氫氯化物



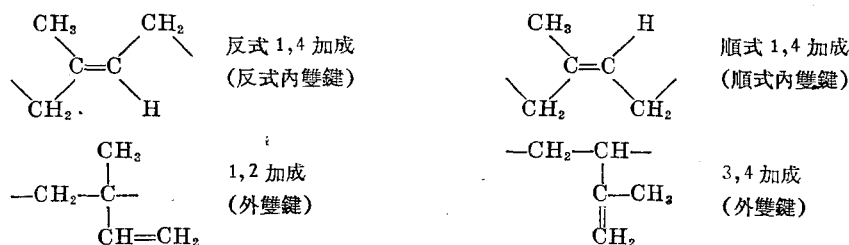
的結構<sup>[46]</sup>也證明甲基可在雙鍵平面上。

以上所討論的四種橡膠類物質經衍射方法分析結構的結果, 它們有兩共同點: (1) 結構單位間都是頭尾連接; (2) 分子鏈上各結構單位不在一平面上 ( $\alpha$ -杜仲膠未肯定)。這種非平面式結構可認為是根源於甲基(或氯原子)對  $\text{CH}_2$  基的排斥作用。聚丁二烯沒有可發生空阻的取代基, 在低溫下乳液聚合所得的聚丁二烯拉伸時可以結晶, 等同週期是  $5.1\text{\AA}$ <sup>[47]</sup>, 很接近反式雙鍵的平面連接結構式的等同週期(圖 5(c))。

用人工合成的不飽和碳鏈高聚物往往是同一分子鏈上有幾種不同的結構單位(見第三部分)不規則地排列着, 因而不能或很不完全地結晶<sup>[48]</sup>, 衍射方法大受限制。

### 三、兩種以上結構單位在分子鏈上的排列

以上討論只限於分子鏈只含一種結構單位的高聚物。在應用上往往兩種單體共聚合。例如熟知的氯乙烯·乙酸乙烯酯共聚物, 分子鏈上含有兩種結構單位。不飽和碳鏈高聚物則即使是從一種單體(雙烯化合物)製備的, 分子鏈上也可以含幾種結構單位。例如聚甲基丁二烯可以有:



當  $a$  和  $b$  兩種結構單位構成很長的分子鏈時, 可以有三種排列方法: (1) 無規排列, 兩種單位按幾率定律出現。 (2) 拼聯排列, 同一種單位趨向於拼排:  $aaaaabbbbbaaabbbbbbb\dots$ 。 (3) 間隔排列, 當  $a$  和  $b$  數目相等時則兩者相間出現:  $abababab\dots$ ; 當  $a$  多於  $b$  時則  $b$  總是喜歡單獨出現, 而按無規排列則  $b$  也應當有機會兩個以上相拼。

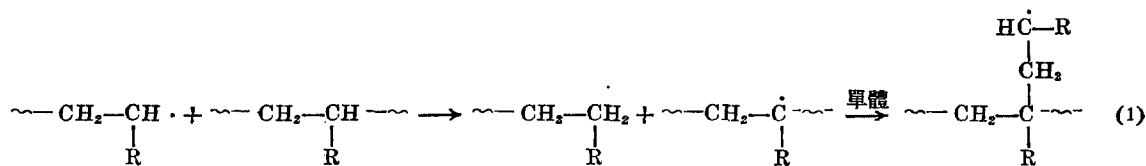
Ziegler<sup>[49]</sup> 曾計算兩種單位按無規排列時在分子鏈上的分佈: 顯然,

$$Q_{(m)} = mx^2y^m \quad (1) \quad \text{或} \quad Q_{(b)(m)} = mx^2y^{m-1} \quad (1a)$$

$x$  是  $a$  佔全部單位的分數,  $y$  是  $b$  的分數。  $Q_{(m)}$  是  $m$  個  $b$  相拼的  $b$  佔全部單位的分數,  $Q_{(b)(m)}$  是佔全部  $b$  單位的分數。

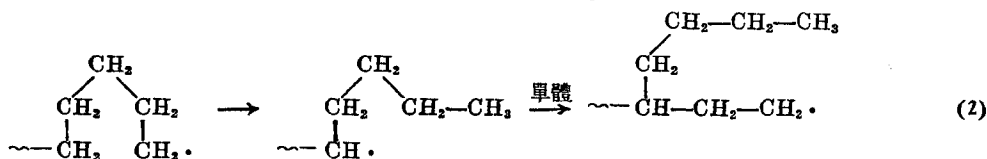
不飽和碳鏈高聚物可用臭氧分解法去測定分子鏈上各種結構單位的排列。例如聚丁二烯可



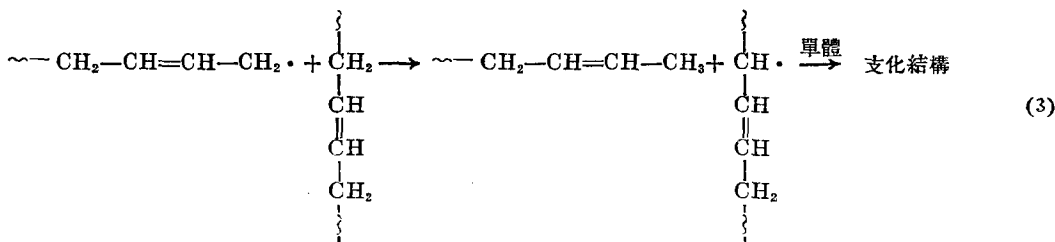


例如對(位)氯(代)苯乙烯在聚甲基丙烯酸酯的存在下聚合,如前者只是單獨地聚合,則應只產生聚氯(代)苯乙烯,但結果也得到同一大分子中同時含有聚甲基丙烯酸酯和聚氯(代)苯乙烯的高聚合物<sup>[56]</sup>。又如乙酸乙烯酯在含有 C-14 標記原子的聚乙酸乙烯酯中聚合時得到無放射性的支鏈接於有放射性原子的主鏈上<sup>[57]</sup>。(兩個例子都是游離基引發聚合)。這些事實都是上述鏈轉移歷程的證據。

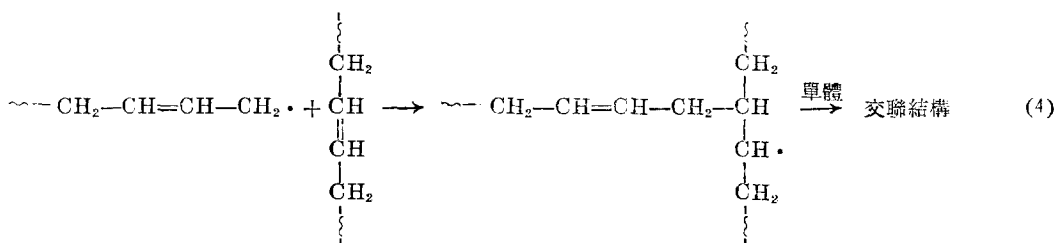
游離基引發聚合的聚乙烯,經紅外線分析證明每 100 個碳原子所含的甲基竟能達到 1—5 個<sup>[58, 59, 60]</sup>,而聚合度在 1000 個碳原子上,說明必有支化結構。Roedel<sup>[60]</sup>提出除通過上述分子間的鏈轉移而產生較長的支鏈外,還可以通過分子內部的鏈轉移而產生很短的支鏈:



聚丁二烯雙鍵旁的  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> 基易於發生支化<sup>[61, 50]</sup>:



但不飽和碳鏈由於雙鍵之存在還可以發生交聯反應<sup>[5, 61, 62]</sup>:



由反應(3)和(4)可見支化後分子數目不變,但交聯後(除非是分子內部的交聯)則分子數目減少,分子量大增。Flory<sup>[62]</sup>指出支化不會構成龐大的網狀結構,而極少的交聯便能構成網狀結構而產生凝膠。顯然,不論支化與交聯都應隨聚合轉化率而增,因為反應鏈與聚合物碰撞的機會增加了。(為了避免凝膠,丁苯橡膠的轉化率不超過 80%)。Flory<sup>[62, 63]</sup>曾推出支化與交聯的程度隨着轉化率而激增的關係。

### 參 考 文 獻

- [ 1 ] B. B. Кормак, “高分子化合物化學”, 中譯本, 1955 年版, 第九章, 第十章。
- [ 2 ] K. H. Meyer, “Natural and Synthetic High Polymers”, Chapter C (1950).
- [ 3 ] P. D. Ritchie, “Chemistry of Plastics and High Polymers”, Chapter IV, XII (1949).
- [ 4 ] C. E. H. Bawn, “The Chemistry of High Polymers”, Chapter 6, (1948).
- [ 5 ] P. J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, Chapter VI (1953).

- [6] K. Hayashi et al., *J. Poly. Sci.*, **20**, 542 (1956).  
[7] H. Staudinger und A. Steinhöfer, *Anr.*, **517**, 35 (1935).  
[8] C. S. Marvel and C. E. Denoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1045 (1938).  
[9] P. J. Flory and F. S. Leutner, *J. Poly. Sci.*, **3**, 880 (1948); **5**, 267 (1950).  
[10] R. G. Norrish and K. E. Russel, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 91 (1952).  
[11] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1518 (1939).  
[12] C. S. Marvel, J. H. Sample and M. F. Roy, *ibid.*, **61**, 3241 (1939).  
[13] C. S. Marvel and C. L. Levesque, *ibid.*, **60**, 280 (1938); **61**, 3234 (1939).  
[14] P. J. Flory, *ibid.*, **64**, 177 (1942).  
[15] F. T. Wall, *ibid.*, **64**, 269 (1942).  
[16] C. S. Marvel, E. H. Riddle and J. O. Corner, *ibid.*, **64**, 92 (1942).  
[17] C. S. Marvel, 見 R. E. Burk 編 "The Chemistry of Large Molecules", Chapter VII (1943).  
[18] N. V. C. Rao, *Die Makromol. Chem.*, **26**, 198 (1955).  
[19] R. Pummerer, G. Ebermayer und K. Gerlach, *Ber.*, **64**, 809 (1931).  
[20] G. Steimmig, *Ber.*, **47**, 350 (1914).  
[21] C. Harries, *Ber.*, **48** 863 (1915).  
[22] F. W. Stavely et al., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 778 (1956).  
[23] A. G. Evans and E. Tynall, *J. Poly. Sci.*, **2**, 391 (1947).  
[24] A. G. Evans and M. Polanyi, *Nature*, **152**, 738 (1943).  
[25] М. Г. Гоникберг, В. П. Бугузов и В. М. Жулин, *Док. АН СССР*, **97**, 1023 (1954); *Lit. Pat. Serv.*, 2nd Ser., **10**, 321 (1956).  
[26] C. S. Marvel and J. C. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3156 (1939).  
[27] C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", p. 52 (1953).  
[28] C. W. Bunn, *Rub. Chem. Tech.*, **15**, 731 (1942).  
[29] C. W. Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 482 (1939).  
[30] R. C. L. Mooney, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2828 (1941).  
[31] G. Natta and P. Corradini, *J. Poly. Sci.*, **20**, 251 (1956).  
[32] G. Natta, *Die Makromol. Chem.*, **16**, 77 (1955).  
[33] G. Natta, *ibid.*, **16**, 213 (1955); *Lit. Pat. Serv.*, 2nd Ser., **10**, 229 (1956).  
[34] R. C. Reinhardt, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 424 (1943).  
[35] C. W. Bunn and E. V. Garner, *J. Chem. Soc.*, 1942, 654.  
[36] C. S. Fuller, C. J. Frosch and N. R. Pape, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1905 (1940).  
[37] M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **13**, 37 (1945).  
[38] 參考文獻 [5], 第二章, 第 52 頁, 表 II.  
[39] C. W. Bunn and H. S. Peiser, *Nature*, **159**, 161 (1947); C. W. Bunn, *J. Appl. Phys.*, **25**, 820 (1954).  
[40] G. Natta, *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956).  
[41] C. W. Bunn, *Rub. Chem. Tech.*, **15**, 709 (1942).  
[42] W. H. Carothers et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4203 (1931).  
[43] 參考文獻 [2], 第 199 頁。  
[44] C. W. Bunn, 見 H. Mark and G. S. Whitby 編 "Scientific Progress in the Field of Rubber and Synthetic Elastomers", p. 111 (1946).  
[45] G. A. Jeffrey, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 517 (1944).  
[46] G. A. Jeffrey, *Rub. Chem. Tech.*, **19**, 351 (1946).  
[47] K. E. Beu et al., *J. Poly. Sci.*, **3**, 801 (1948); **3**, 465 (1948).  
[48] 參考文獻 [1], 第 408 頁, 表 121, 大多數合成橡膠拉伸時無定向 X 射綫圖。  
[49] K. Ziegler et al., *Anr.*, **567**, 78 (1950); **567**, 63.  
[50] C. S. Marvel, 見 G. S. Whitby 編 "Synthetic Rubber", Chapter 9 (1954).  
[51] Б. Н. Алексеева, *Ж.О.Х.* **11**, 353; *Rub. Chem. Tech.*, **15**, 698 (1942).  
[52] R. Hill, J. R. Lewis, and J. L. Simonsen, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1073 (1939).  
[53] Е. Н. Алексеева и Р. М. Белицкая, *Ж.О.Х.* **11**, 358 (1941); *Rub. Chem. Tech.*, **15**, 693 (1942).  
[54] C. S. Marvel et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2356 (1942).  
[55] F. T. Wall, *ibid.*, **63**, 1864 (1941).  
[56] R. B. Carlin and D. L. Hufford, *ibid.*, **72**, 4200 (1950).  
[57] J. C. Bevington, G. M. Guzman and H. W. Melville, *Proc. Royal Soc.*, **221A**, 437 (1954).  
[58] W. M. D. Bryant, *J. Poly. Sci.*, **2**, 550 (1947); W. M. D. Bryant and R. C. Voter, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6113 (1953).

- [59] E. J. Slowinski, J. H. Walter and R. L. Miller, *J. Poly. Sci.*, **19**, 353 (1956).
- [60] M. J. Roedel, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6110 (1953).
- [61] C. S. Marvel et al., *J. Org. Chem.*, **16**, 838 (1951).
- [62] 參考文獻 [5], 第九章.
- [63] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2893 (1947).