

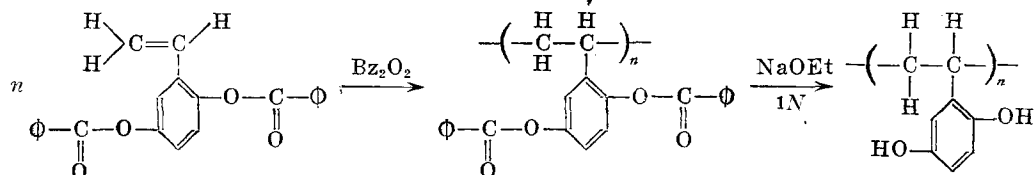
合成高分子化合物的功能團反應

馮 新 德

最近年來人們對於合成高分子化合物的功能團反應，開始注意並發生極大的興趣。高分子化合物在物理或化學因素影響下能够起化學變化，這是很早就被研究的了^[1, 2]。例如，在熱的影響下，不同的高分子達到不同高度的溫度時就能發生裂解，也就是主鏈開始斷開。有些形成複雜的分解產物，有的可以得到較好產率的單體，那麼這時候的裂解也就是解聚。再如不少的縮聚產物，例如聚酯和聚酰胺，在酸鹼、醇或胺等作用下，可以引起水解、酸解、醇解及胺解等最後總是得到分子量較小的分解產物，上述二類例子，都屬於使得主鏈折斷的化學反應。在另外一方面，不少的高分子化合物，特別是具有雙鍵的合成橡膠，在氧或光的影響下，發生老化。這是個極為複雜而重要的問題，它的詳細過程，到現在為止還沒有瞭解得很透澈，但是我們知道，發生交聯是化學變化中的主要一種。當然橡膠的硫化則主要是形成交聯；即使沒有雙鍵的化合物，例如聚乙烯，也可以用物理方法， γ -射線的照射^[3]使之交聯。可以注意的是形成交聯以及上述主鏈斷裂這二類化學變化，都是使高分子化合物的原來的聚合度有很大的改變。我們對於合成高分子化合物的化學反應，在這一方面是研究得比較早、也比較廣泛。但是對於高分子化合物的聚合度改變不大的化學反應，直到最近年來，才有較大的進展，這也是高分子化學的新進展的一個方面。

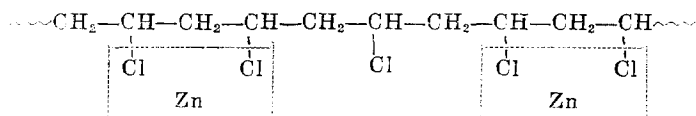
1955 年以後^[4, 5, 6]才看到有關於高分子化合物的聚合度改變不大的化學反應，或者說具有活潑功能團的合成高分子化合物方面的綜合報導。研究高分子化合物的化學反應，主要是研究它們的功能團的化學反應，這樣固然是有助於瞭解它們的化學穩定性和它們的結構，但是，同樣重要的，也就是新的一面，作為製備特殊高分子化合物的合成方法。這可以從幾方面來說，（一）製備某些高分子化合物而它的單體一般不存在，因此不能用一般聚合方法得到的，例如聚乙烯醇要從聚乙酸乙烯酯的水解而得，又如聚乙烯胺可以從聚丙烯酰胺通過 Hofmann 遞降而得^[7]，再例如一系列的接枝聚合物的合成，基本上也是應該屬於這一方面的。（二）使某些高分子化合物的性能予以極大的改變，通過主鏈內相鄰功能團的反應，例如，從聚乙烯醇製備聚乙烯醇縮醛。（三）將某些高分子化合物進行部分化學反應，代替用二種單體共聚合來製備，例如丙烯酰胺的部分水解代替用丙烯酸與丙烯酰胺共聚合。（四）製備某些高分子化合物，它的單體是存在的，但不能很好的聚合，由於功能團可以阻止或緩化聚合，例如聚苯乙烯的硝化而得到聚硝基苯乙烯，而硝基

苯乙烯本身是不易聚合的；又例如聚氫醌乙烯^[8]可由下式製得：



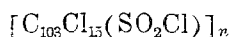
在這裏，又必需注意到高分子化合物化學反應，一般說來要比它的相應的低分子化合物要來得緩慢，也就是說高分子鏈上的功能團的活性較低，在另一方面不少的高分子鏈上的功能團在一般情況下，往往不能全部反應，所以局部反應已成為高分子化合物的特性之一。又由於高分子化合物的多分散性，不同長度的高分子鏈起着不同程度的局部反應，這就使得反應產物更加複雜。這複雜性表現在反應產物的不均勻性上。一方面的不均勻性是高分子鏈的不同長度，另一方面的不均勻性是每一個高分子鏈所起化學反應的不同的轉化率。因此要使得後一個不均勻性儘量減小，那就必需應用多分散性儘量小的高分子化合物。要使得前一個不均勻性減少，就必需考慮化學反應的具體條件，要使得反應比較完全，就必需應用較劇烈的條件，例如溫度高或者試劑濃度高等等。但是在另一方面，又必需儘量避免斷鏈以及其他副反應的發生。因此溫度及試劑濃度又受着一定的限制。此外，關於溶劑或介質的選擇，往往對於反應程度具有重要的意義，當功能團逐漸引入高分子鏈的時候，對所用溶劑的溶解度很可能亦在逐漸變小，因而沉澱下來，這樣可能更降低了反應程度，所以在溶劑的選擇時更重要的是反應產物對它的溶解度。

關於通過二個相同功能團與另一試劑作用的化學反應，例如聚氯乙炔之與鋅作用而去氯，首先必需提出的是鏈內去氯作用是主要的，也就是分子內的化學反應遠遠超過分子間的化學反應，而聚氯乙炔的去氯只能達到 85% 左右^[11]，這是符合於幾率的計算^[9, 10]：

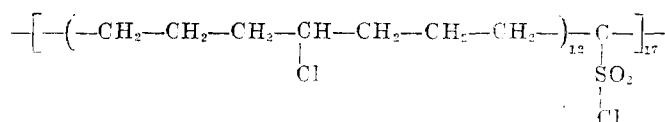


在另一方面，聚乙烯醇的縮醛化，可以比較完全^[12]，這是由於除了鏈內作用以外，還有着少量的鏈間縮醛化，也就是交聯化。上面的例子說明這一類反應具有特殊的局限性，茲將各合成高分子化合物的若干主要化學反應簡述於下。

聚乙炔 在鹵化氫，例如四氯化碳或氯仿等溶劑中，通氯氣後可以得到含氯量 ~67% 的產物^[13]，如果用光照射，則含氯量可以達 75% 左右^[14]。也可以氟化成為類似聚四氟乙炔的產物，含氟量為 75% 左右。將聚乙炔溶於 CCl_4 中，以偶氮雙異丁腈 (ABN) 或其他引發劑，通氯氣及 SO_2 ，可以得到含氯量為 27.5%，含硫量為 1.5% 的產物^[16]，叫做 Hypalon，並初步測定分子式為：



最近有人測定認為有如下結構：



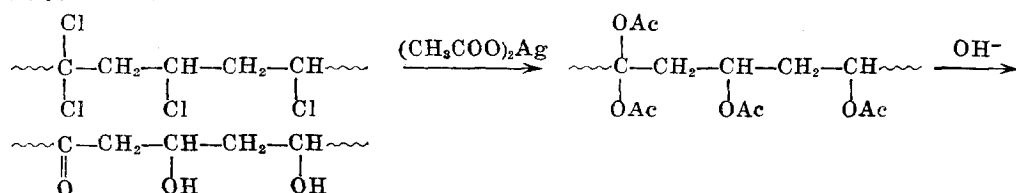
並且可以用 PbO 進行交聯產物作為合成橡膠用^[17]，具有高度耐氧及臭氧性能以及高溫下耐磨性優越等特點。聚異丁烯也可以進行相似的化學反應。

聚氯乙炔 聚氯乙炔通過氯化所得產物對於有機溶劑例如丙酮、氯化氫、酯及酮等的溶解度增加，因此可以利用它的 28% 丙酮溶液來抽絲得到合成纖維^[18]，它的優點是耐酸鹼性好，而且不能燃燒，它的缺點是軟化點較低並且對熱和光不很穩定，因此主要用途為工業用布，例如過濾

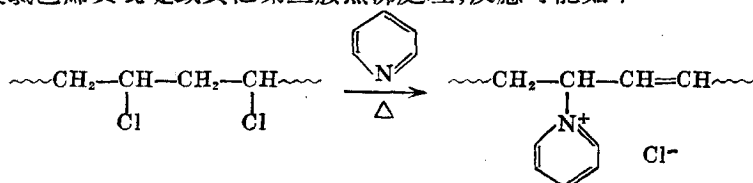
布,防水布,帳篷等等。另外,也用於油漆。氯化的方法有二種,一是溶液氯化,將氯氣在 90°C 時通過含有 7—8% 聚氯乙稀的四氯乙烷的溶液,反應是放熱的,必需防止溫度升高超過 120°C ,大致 24—40 小時完畢,用甲醇在低溫下沉澱,過濾,乾燥,另一種是懸濁氯化,將 10% 聚氯乙稀在氯仿中的懸濁液,在 92°C 及 4 大氣壓下通入液體氯,大致 5 小時完成氯化,二種方法可得產物的含氯量都在 62—65% 之間,致於產物的結構,尚沒有明確的定論^[19, 20]。

在另一方面，關於聚氯乙烯中氯原子的置換反應，也有比較廣泛但是還不够深入的研究。最近注意到聚氯乙烯的還原成為聚乙烯的問題。用氫化鋰鋁在四氫呋喃溶劑中，經過長時間的加熱，聚氯乙烯中的氯原子，幾乎全部可以被還原成氫^[21, 22]。如果用苯基鋰處理，則氯原子被苯基的取代，就不完全。

關於聚氯乙烯的直接水解成爲聚乙烯醇沒有成功,但是有人^[19]用醋酸銀處理後,再經水解可以間接將氯置換爲羥基如下:

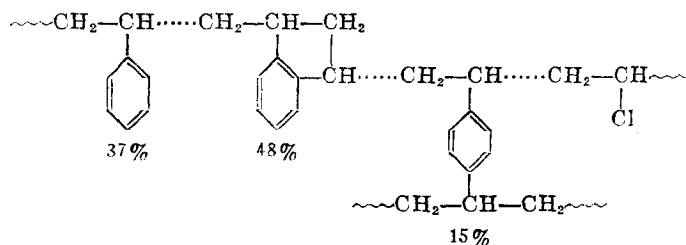


也有人^[23]將聚氯乙烯與吡啶或其他第三胺煮沸處理,反應可能如下:

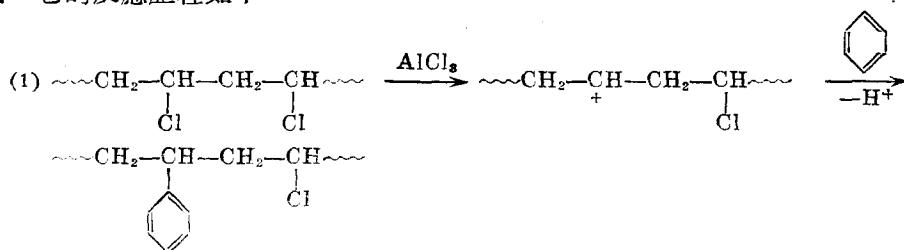


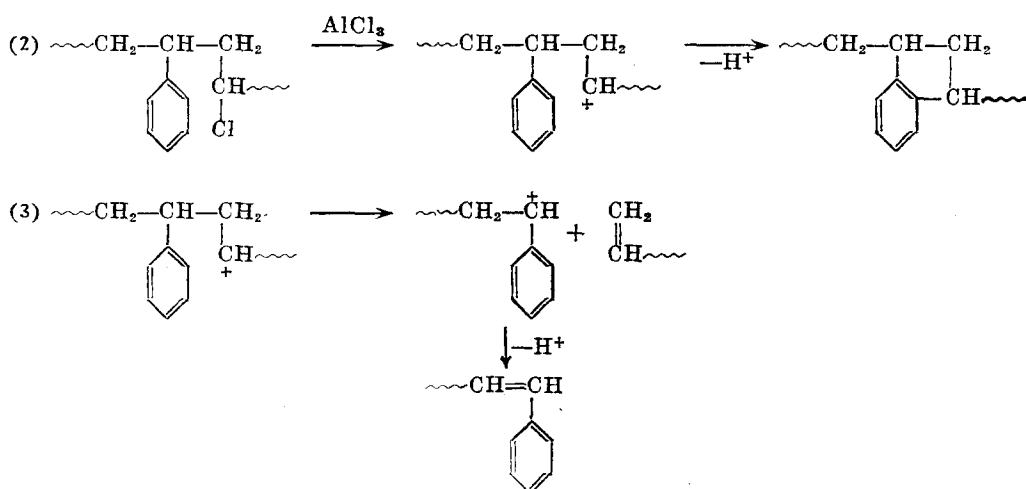
也同樣可以和鄰苯二甲酰亞胺的鹽起作用。

關於聚氯乙烯的傅氏反應,有下列的報導^[24]:在二氯乙烷溶劑中,利用傅氏試劑可以將芳香核置換部分氯原子外,還有主鏈與苯環環化的發現,形成下列結構:



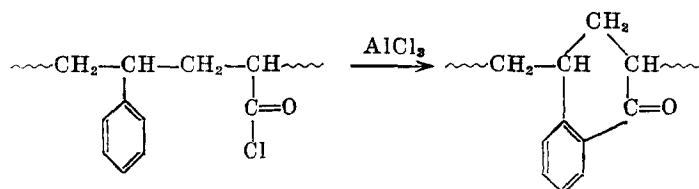
所用苯與三氯化鋁的克分子比為 1:1, 溫度為 25°C, 作用時間為 7 分鐘, 產物含氯量為 11.6% (聚氯乙烯含氯量為 56.5%), 據分析結果, 引入主鏈的苯環中有 48% 環化, 以及 15% 交聯化。如果是甲苯則產物中甲基與主鏈主要是間位及對位, 如果是萘, 則產物中萘基與主鏈主要是 β 位的結合。它的反應歷程如下:





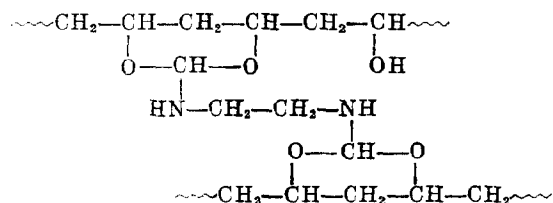
上列式(1)表示苯環進入主鏈之方式；式(2)表示如果苯環旁邊的氯原子不繼續被苯環取代，那末就可能環化形成二萘的核；式(3)表示另一個可能是斷鏈，因而形成具有雙鏈是為末端的小分子。事實上反應產物的粘度，往往只有原來的聚氯乙烯的 1/10，這不只是說明斷鏈的存在，而且達到不能忽視的程度。

最近 Teyssre^[57]用苯乙烯與丙烯酰氯 1:1 的共聚物，用 AlCl_3 處理得到了產率很好的含有萘酮的高分子鏈如下：

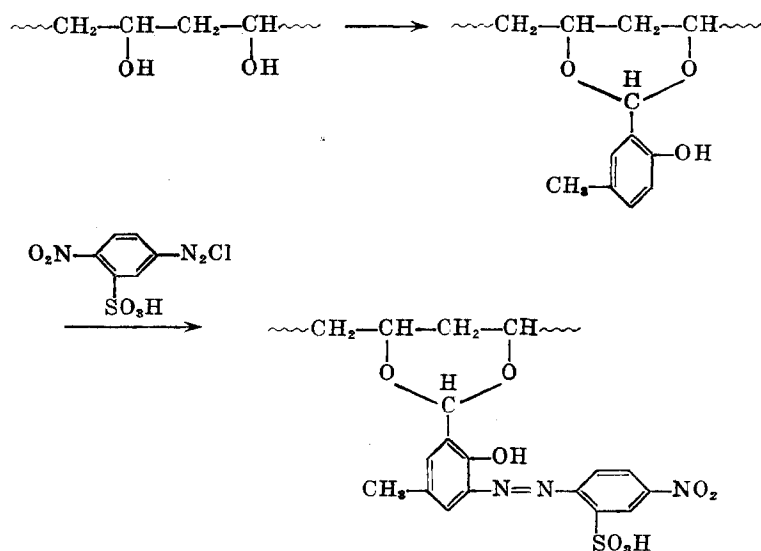


甲基丙烯酰氯也得到相似結果。也應用甲基丙烯酸或丙烯酸與苯乙烯的共聚物用 ZnCl_2 , POCl_3 等處理，也得到含有萘酮的高分子鏈，但同時形成酸酐，由於鏈間 $-\text{COOH}$ 去水而交聯。又用甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯與苯乙烯的共聚物用多磷酸(PPA)處理，結果也差不多，但主鏈裂斷情況較前者為少，而凝膠的情況較前嚴重。

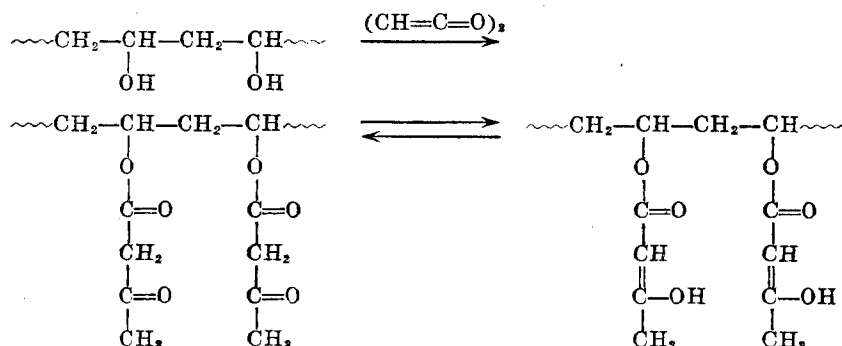
聚乙烯醇 聚乙烯醇總是從聚乙酸乙烯酯水解而得，也很容易再酯化^[25]在 100°C 時，用 10 份吡啶—醋酸酐混合液與 1 份聚乙烯醇作用 4 小時即得。此外聚乙烯醇的主要用途是製備縮醛，其中縮丁醛是大家熟知的安全玻璃中的夾層以及電絕緣材料和塗料，這裏要指出的是將聚乙烯醇與甲醛縮合而作為合成纖維之用^[26]，稱之謂 Vinilon F，如果用正壬醛縮合則叫 Vinilon N，再有先以氯化乙醛縮合而後用乙二胺形成交鏈，所得纖維叫 Vinilon AN，結構如下：



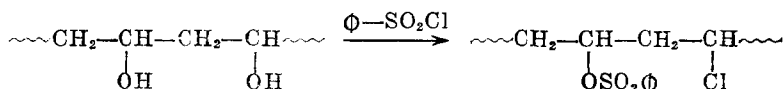
最近有人^[27, 28]用酚醛進行縮合，而後用重氮化合物偶合得到高分子偶氮化合物，結構如下：



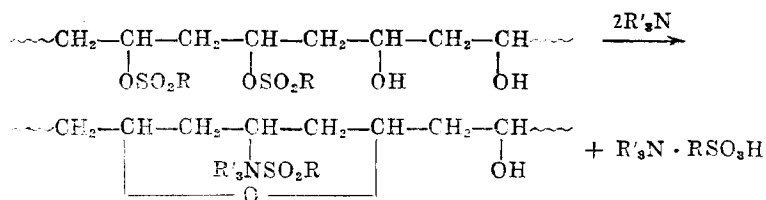
Staudinger^[29] 將聚乙烯醇用雙烯酮處理得到了相應的乙酰乙酸酯，並且還研究了它的互變異構現象。



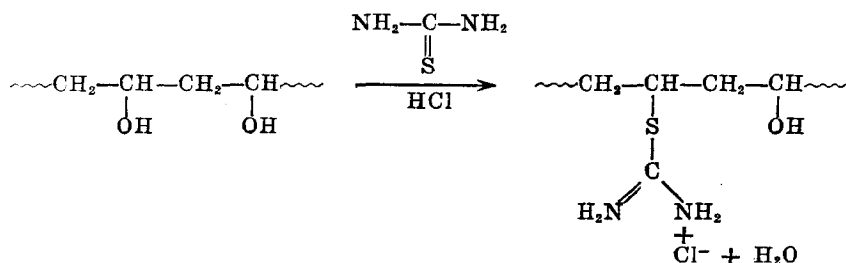
丙烯腈作用於聚乙烯醇可以得到相應的醚^[30]。環氧乙烷與聚乙烯醇在 50—100°C, 密閉時加熱幾小時後, 得到溶於水的羥乙基化產物 $\text{HC}-\text{OH} \rightarrow \text{HC}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, 可作為紡織上漿劑用。又有人^[31]將聚乙烯醇用苯磺酰氯在吡啶中處理, 發現 70—80% 羥基被置換如下:



部分—OH 基成為磷酸酯，另一小部分為氯化，反應時間增加，則含氯量亦增加。磷酸酯與氯原子的克分子比例在 12:1 左右。同時發現產物含 N 1—2.4%。後來知道 N 是從吡啶來的，因此由下列反應得到證實：

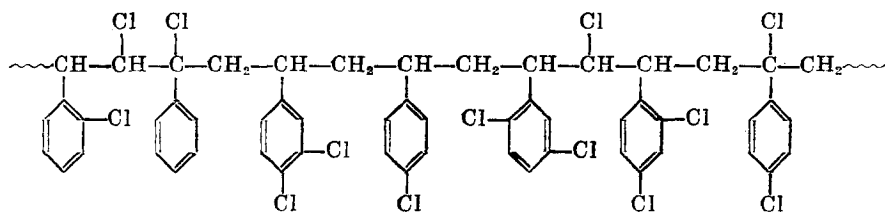


最近 Cerný^[34] 將聚乙烯醇在 37% HCl 中與硫脲作用如下：

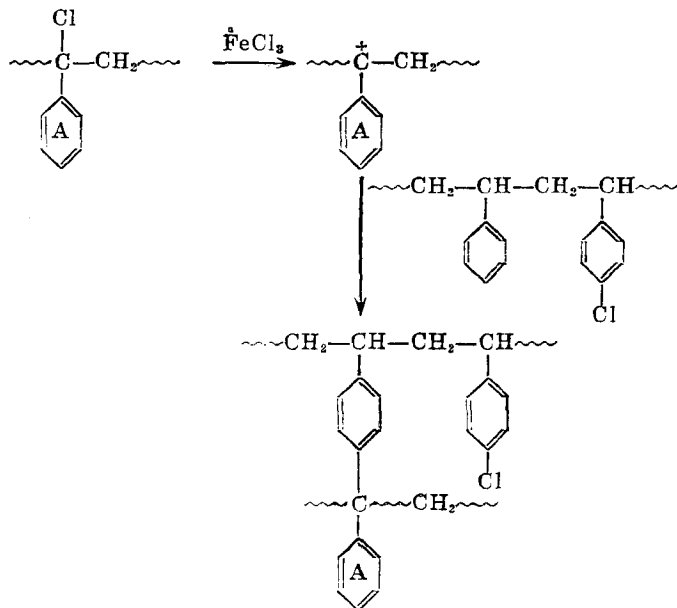


關於聚乙烯醇的氧化問題雖然很早就有人^[33]研究過，用 HIO_4 不能斷鏈，證明不是一 OH 基相鄰的排列，後來^[34]有人企圖用苯酚作溶劑進行 Oppenauer 氧化來得到聚酮，但沒有成功。隨後雖然應用了 H_2O_2 ，以及 CrO_3 ，重鉻酸鉀，過錳酸鉀等可以氧化，一方面斷鏈而形成小分子，另一方面得到不溶於任何溶劑的複雜產物。

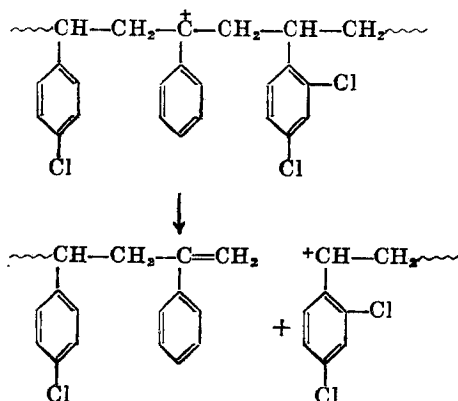
聚苯乙烯 在常溫下用 FeCl_3 ， SbCl_5 或 I_2 為催化劑^[35]， CCl_4 為溶劑，通氯氣 13—15 小時，可以得到 45% 收率的產物。將此產物在 400—450°C 裂解，得到 30—45% 的分解產物，其中 10% 為對氯苯乙烯，20—25% 為二氯苯乙烯，以及 15—20% 其他二氯化合物，這些單體的獲得只證明苯環的氯化，但是對於氯化反應是否也發生在主鏈，却沒有說明。最近有人^[36]進行更詳盡的研究，認為氯原子也進入主鏈，引入苯環的氯原子首先是隣位及對位取代，隨後才 2, 4- 及 2, 5- 取代，而 2, 4- 很少，大致結構式如下：



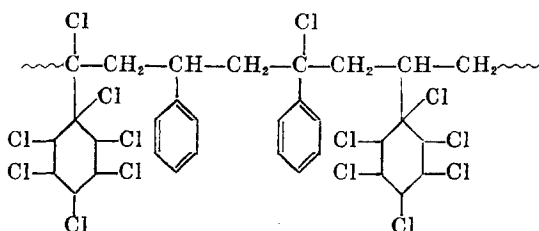
主鏈上引入氯原子後，在 FeCl_3 影響下，由此形成正碳離子，然後再和苯環作用，這樣便發生交聯，導致凝膠，大致歷程如下：



在另外一方面，形成的正碳離子，也可能進行裂解而使得分子量降低，大致歷程如下：



如果在光照射下進行氯化，則將有若干苯環與氯加成如下：



聚苯乙烯用傅氏催化劑， CCl_4 為溶劑中溴化，可以得到溴化產物，將之裂解可以得到 23% 的對溴苯乙烯，並沒有二溴苯乙烯發現。聚苯乙烯也可以用碘直接作用而得到聚對碘苯乙烯。

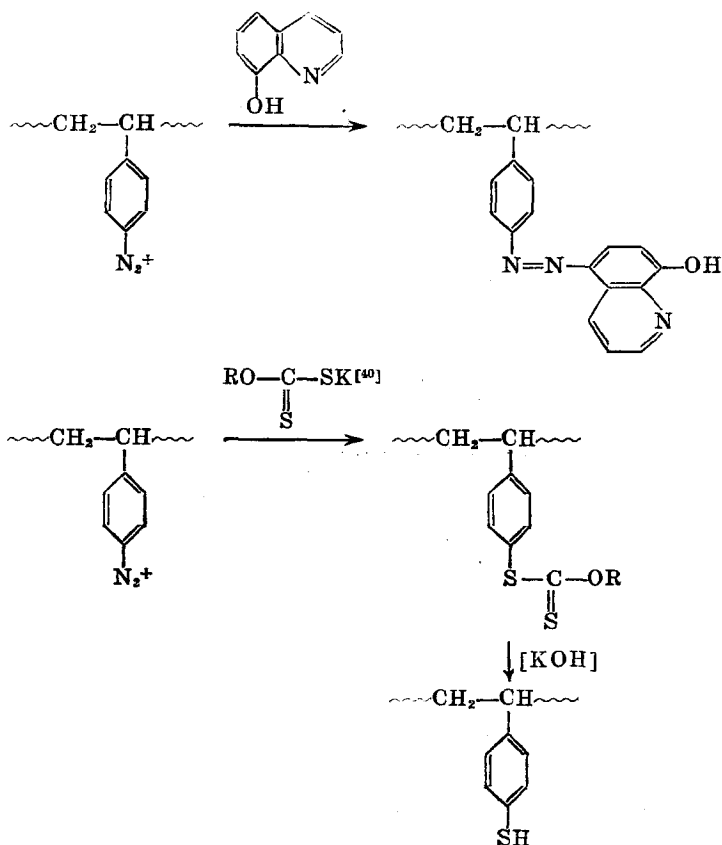
用丁二酰亞胺(NBS)在 CCl_4 溶劑中^[37]，以過氧化苯甲酰為引發劑，與聚苯乙烯迴流 2—7 小時，然後使用甲醇沉澱得到含溴量為 32% 的產物，按計算為每一鏈節單位含有 0.61 個溴原子。將之溶於苯中，加入單體乙酸乙烯酯，用過氧化引發劑引發可以得到接枝共聚物，這說明有一部分溴原子是在主鏈上，由於引發劑的作用，而這溴原子脫落，在主鏈上生成游離基，然後與乙酸乙烯酯接枝共聚合。此外，如果用正丁醇鈉處理，可以脫 HBr 而形成若干雙鍵，此時含量由 32% 減到 8.37%，因此說明在主鏈上的溴原子不在少數。如果用溴在光照射下^[38]，在 CCl_4 溶液中處理聚苯乙烯也可得到相似的結果。

聚苯乙烯的硝化反應，也被研究過^[35]，用發煙硝酸處理粉狀聚苯乙烯，反應放熱而溶解，然後再倒入冷水中，得到沉澱，含氮量為 10% 左右，相應每一苯環有一個硝基，加熱容易爆炸，能溶於硝基苯。

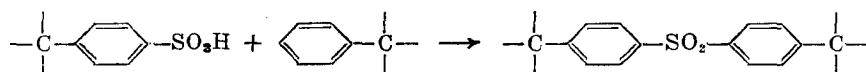
硝化的聚苯乙烯，懸濁在 NH_4OH 中，可以用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ^[35] 與之長時間加熱得到胺基聚苯乙烯，也同樣可以用 SnCl_2-HCl 還原^[39]。

硝化聚苯乙烯還原後，在 5° 用亞硝酸進行重氮並不困難^[35]，所得重氮鹽可以 α -萘酚偶合得褐色， β -萘酚得紅色，Shaeffer 酸得紅色等。也可以由重氮鹽得出一系列具有離子交換能力的樹脂^[39]如下：

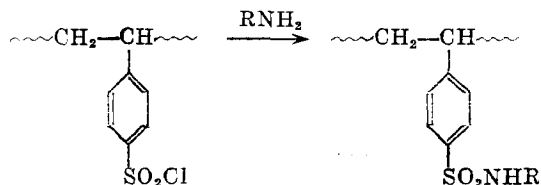




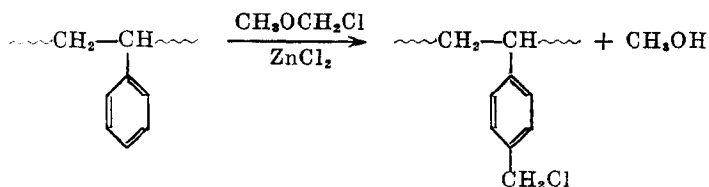
聚苯乙烯對濃硫酸、濃硝酸難起作用，但是，在 100°C 時，用過量濃硫酸溶解聚苯乙烯後加熱處理，然後再倒入水中，沒有沉澱，這表示已經磺化^[41]。這方面的研究比較廣泛而深入。Singer^[42] 將聚苯乙烯溶於二氯乙烷中，與二氧六圓 $\sim\text{SO}_3$ (1:1 複合物) 振盪，可得磺化聚苯乙烯，每鏈節有 0.1 個 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基即能溶於水。同時亦有交聯發生，認為是形成磺的交聯如下：



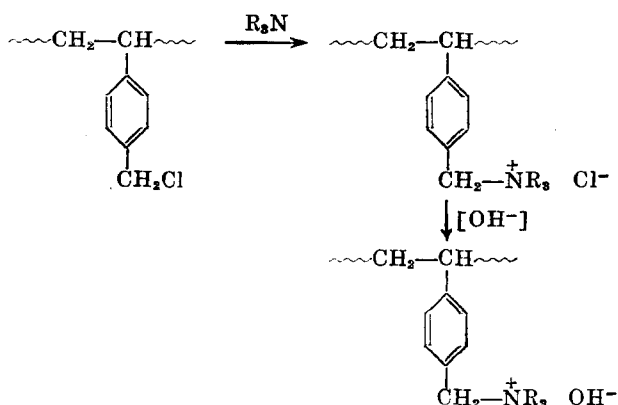
聚苯乙烯也在 CCl_4-SO_2 溶劑中，用 SO_3 來磺化^[43]。如果用氯磺酸，則得到聚苯乙烯的磺酰氯^[44]。可以用錫和鹽酸，在水浴上共熱而部分還原成硫酚，如果磺酰氯與胺作用則得到下列產物：



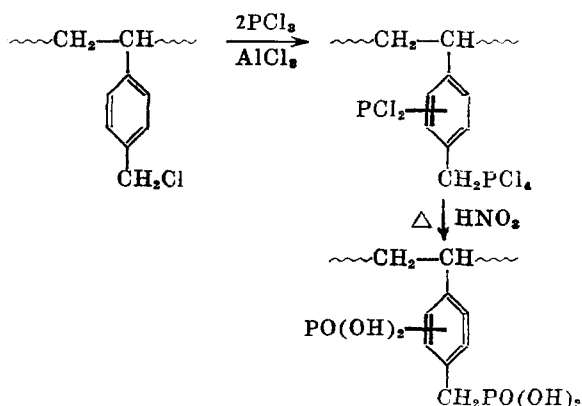
聚苯乙烯的氯甲基化是一個十分重要的步驟來合成若干類型的離子交換樹脂。將聚苯乙烯在 $40-50^\circ$ 時，與氯化甲醚作用，用 ZnCl_2 為催化劑^[45]，可以引入 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基如下：



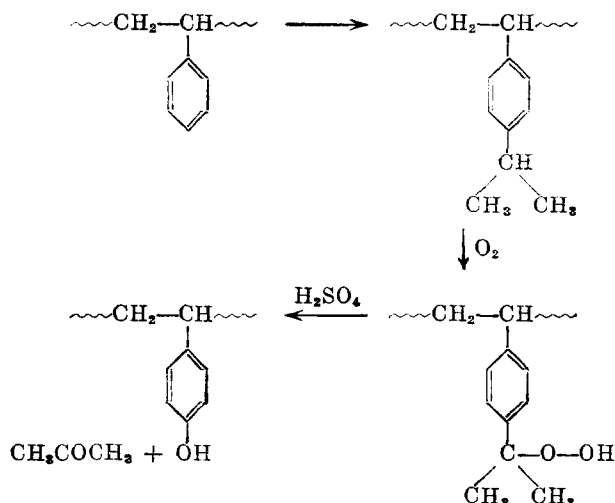
所得產物必需用二氧六圓溶解後再沉澱以除去可能附帶的 ZnCl_2 。將此產物與胺作用如下式：



這便成為強的陰離子交換樹脂^[46]，如果有一定程度的二乙烯苯作為交鏈劑的話。有人^[47]將氯甲基化聚苯乙烯(具有一定程度交鏈劑的)用 AlCl_3 及 PCl_5 處理，最後得到陽離子交換樹脂如下：



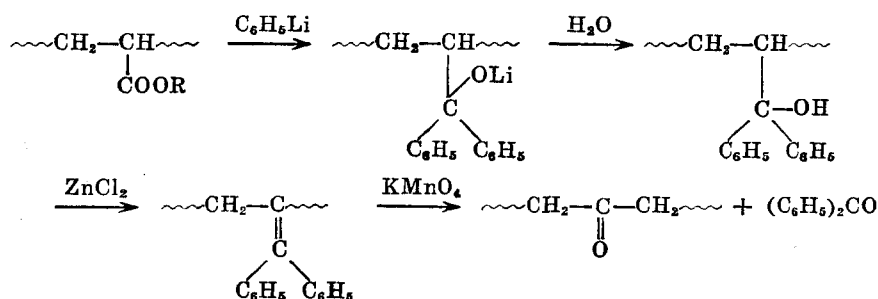
氯甲基化聚苯乙烯也同樣可以用硫脲與 NaOH 轉化為硫醇^[48, 49]。雖然有人做過關於聚苯乙烯的烷基化及酰化反應，但似乎沒有很好的結果^[55]。最近有人^[50]將聚苯乙烯進行異丙基化，收率尚好，再進行氧化及分解如下：



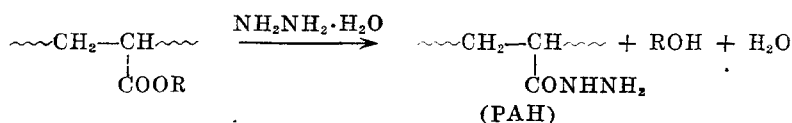
在苯溶劑中， 70°C 通氧 600 小時，得到含活潑氧只有 1.4%，用此可以引發另一單體聚合而成為

接枝,在另一方面將此過氧化氫物用硫酸分解則得苯酚衍生物如上。在二氧六圓中, 75°C 通氧 400 小時,所得到含活潑氧也只有 3.8%^[51]。

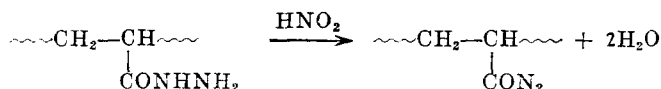
聚丙烯酸酯及其衍生物 聚丙烯酸乙酯可以用氫氧化鈉醇溶液在常溫下水解得到水溶性的聚丙烯酸的鈉鹽^[53],如果高級酯那就不能這般容易,也有用丙烯酸甲酯與丙烯腈的共聚物用氨進行水解,所需溫度及壓力均較聚丙烯腈的水解為低,所得水解產物包含 $-\text{CONH}_2$ 及 $-\text{COONH}_4$ 二類功能團,比例則隨原來二種單體的比例的不同而異。聚甲基丙烯酸甲酯可以相似地水解成聚甲基丙烯酸的鹽,然後再酸化成聚甲基丙烯酸,上述這些水解產物都是紡織工業,合成橡膠,以及其他高分子工業中的上漿劑,增稠劑,乳化劑以及離子交換劑等等。也有人^[52]將聚丙烯酸酯與苯基鋰作用,而最後得到聚酮如下列方程式所示:



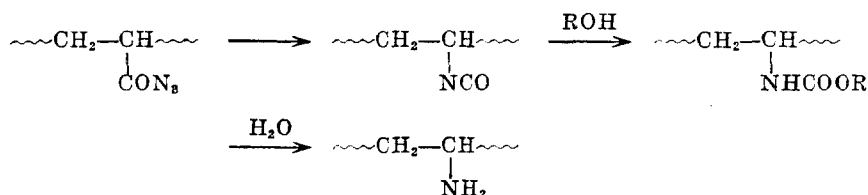
聚丙烯酸酯與聯氨的作用以及產物的化學反應,最近由 Kern 作了詳盡的研究^[54]。將粉狀聚丙烯酸酯與 $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在水浴上共熱 2½ 小時得到均一溶液,然後倒入大量的甲醇中析出聚丙烯酰聯氨(PAH),再溶於水,再倒入甲醇來提純,過濾乾燥。通過粘度測定,得知分子量達 80,000 左右,元素分析符合於 $[\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}]_n$ 公式。PAN 過熱或長時期置放在空氣中將逐漸轉變為對水不溶解。如將聚丙烯酰胺與聯氨作用,也得到 PAH,但即使不加熱,也就已不能溶於水。



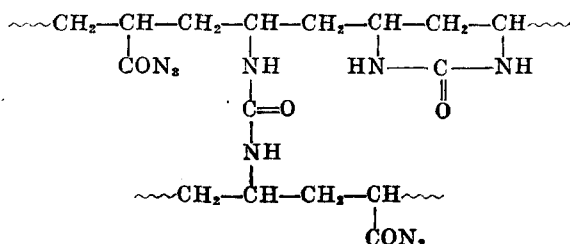
所以形成不溶解產物,據研究認為是由於鏈間交聯或者鏈內成環。聚甲基丙烯酸酯與聯氨也起着相似的作用,在水溶液中的 PAH,如果用無機酸處理,就能生成聯氨鹽而析出。與苦味酸則有黃色苦味酸鹽析出。將 PAH 在水中加入 HCl 及 NaNO_2 ,在 0° 時可以生成疊氮化合物如下:



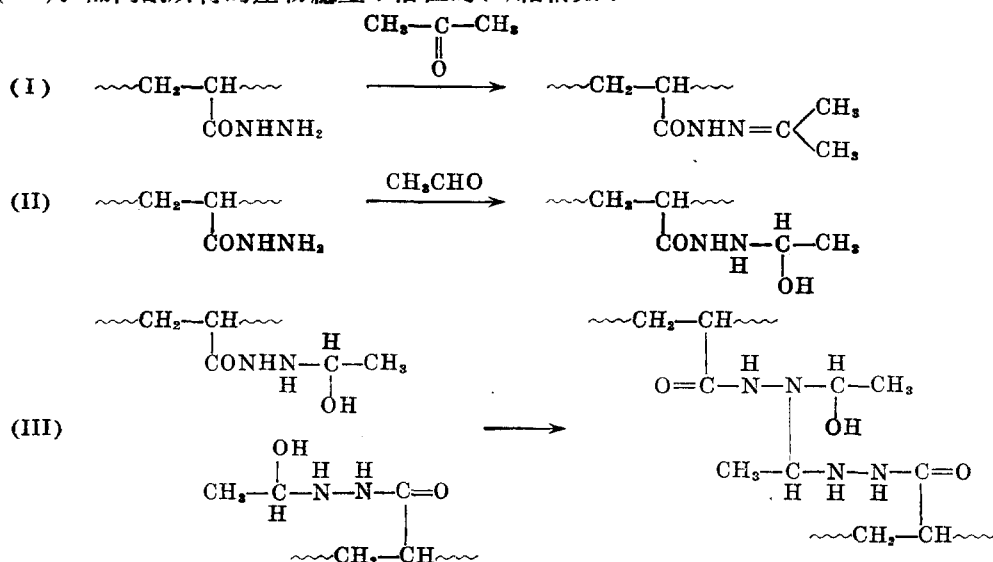
疊氮化合物作為白色沉澱析出,受到震動或加熱則容易爆炸。有人企圖將此分解,再與醇作用,而後水解得聚乙胺^[55]如下:



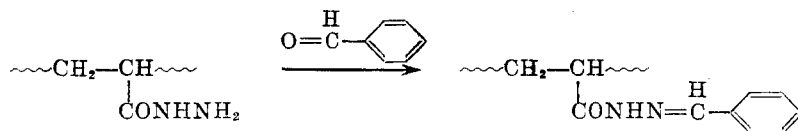
事實上沒有得到。原因是疊氮化合物在 0° 時自動分解,在水溶液中即遞降為胺基,此胺基與異腈酸酯基形成鏈內環化以及鏈間交聯的尿素衍生物,因此只得到不溶性化合物,大致結構如下:



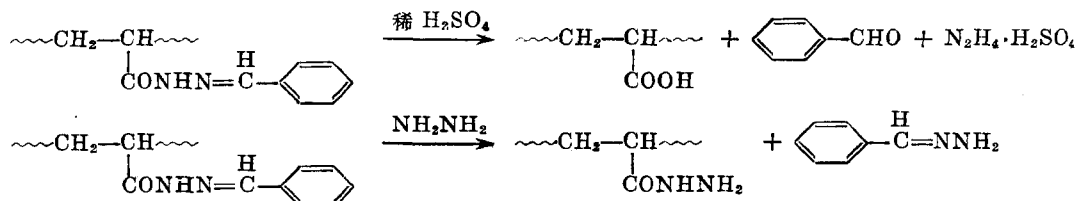
關於 PAH 與醛及酮的反應,研究得比較詳盡而順利^[6]。將近 50 個醛和酮被研究過,高級脂肪醛都與 PAH 形成不溶性脎,但乙醛,丙醛等則開始形成可溶性產物(II),一經甲醇沉澱亦成為不溶性(III)。而丙酮所得的產物總量水溶性的(I)結構如下:



對於芳香醛及酮,同樣得到縮合產物,但酮比較困難,反應式如下:

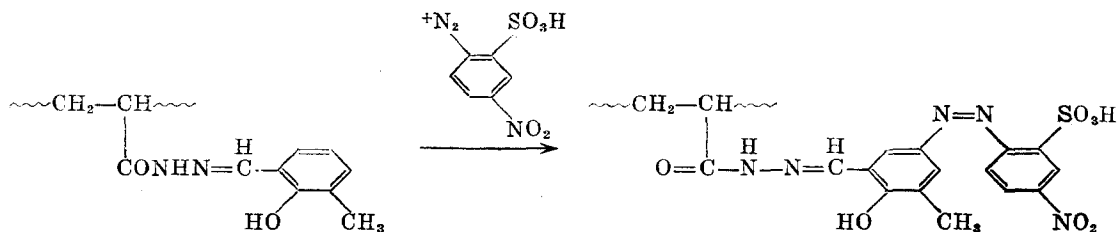


如果在苯環對位引入 $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, 則所得產物能溶於鹼,如果在苯環對位引入 $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等,則能溶於酸。由於 PAH 與醛的反應很容易進行而且是定量的,即使在含有苯甲醛 10^{-1} — 10^{-3} 克分子/升的水溶液,加入 0.1 的醋酸—水溶液,照樣能够定量地沉澱出縮合產物。這產物又很容易用稀硫酸水解而回收醛,但是此時 PAH 却成為聚丙烯酸,不能繼續應用,因此有採用聯氨來分解,則得到 PAH 及醛的脎,反應如下:

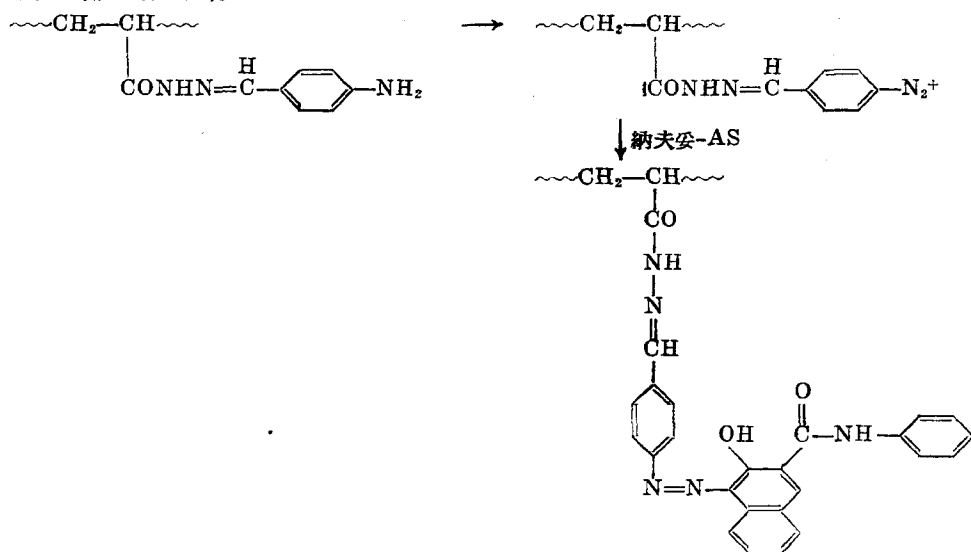


這樣可以應用 PAH 從含有醛的混合溶液中分離出醛代替 Girard 試劑。還可以將 PAH 放入與離子交換樹脂相似的交換柱內應用。

從 PAH 經過脎還可以形成偶氮化合物,這樣就得到高分子偶氮染料。

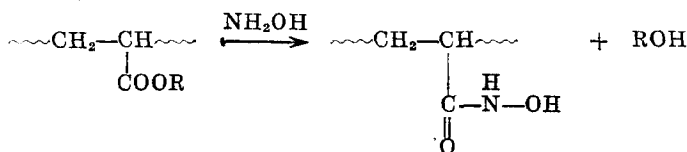


與水楊醛衍生物所形成的脞帶深黃色，溶於吡啶及氫氧化鉀水溶液，加入醋酸钠，冷至 0° ，將上列重氮鹽溶液逐漸加入，得到黃色沉澱，過濾，用二甲基甲酰胺(DMF)溶解，再用甲醇沉澱提純，乾燥。其他如 2,5-二氯-4-硝基苯胺，對磺酸苯胺，聯苯胺，對甲氧基苯胺等的重氮鹽都得到從黃色至褐色，以及褐黑色的染料，但是對於棉布染色能力不太好，因而又改用納夫妥-AS 與對氨基基苯甲醛的脞設法偶合如下：

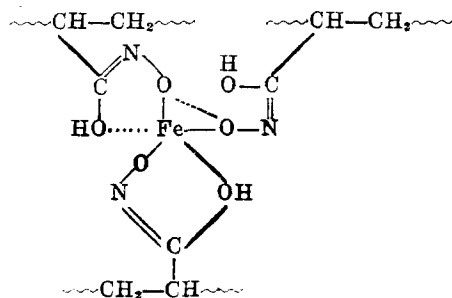


據說這樣才得到顏色鮮明並且對棉布染色能力很好的染料。

聚丙烯酸酯也可以同羥胺作用^[54]如下：

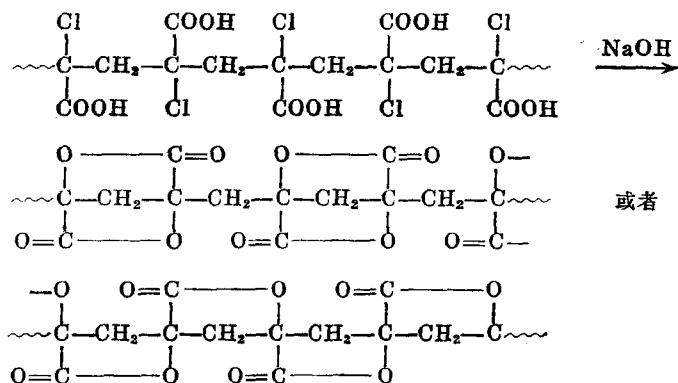


所得產物溶於水而不溶於有機溶劑，它的水溶液的粘度，一如聚丙烯酸，所以是典型的高分子電介質。根據分析結果，認為只有 80% 轉化為 $-\text{CO}-\text{NHOH}$ ，其餘 14% 為 $-\text{COOH}$ ，6% 為 $-\text{COOR}$ 。它可以同 Fe^{+3} 形成絡合物如下：

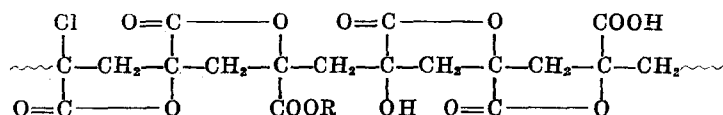


室溫下放置 24 小時，則形成含有一OH 及 —COOH 交替的高分子鏈。

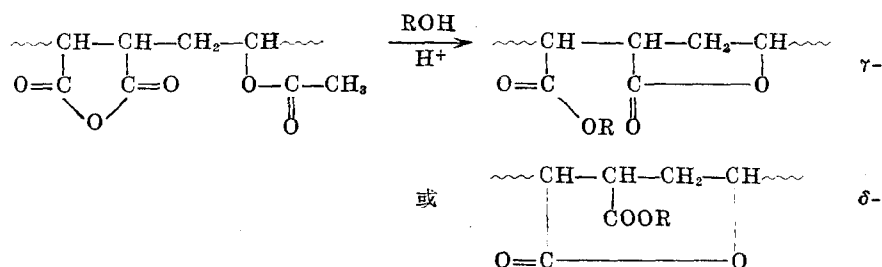
Marvel^[58] 研究聚 α-氯代丙烯酸的水解發現形成內酯，簡單看來有下列可能：



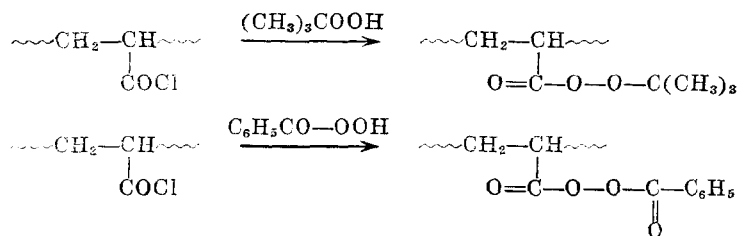
事實上，由於相鄰功能團反應的幾率因素，不會所有功能團成環，所以將產物用甲醇以及稀硫酸共熱，最後得到含有一OCH₃ 基 8.2% 及 —Cl 8.1% 的內酯。結構比上述要複雜，大致如下：



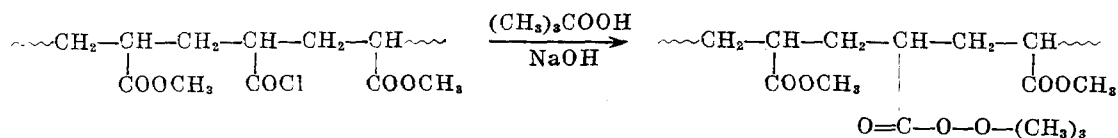
後來有人^[59]將乙酸乙烯酯與丁烯二酸酐共聚後，同樣用醇和稀硫酸處理，也得到內酯。但究竟是 γ-內酯或 δ-內酯尚未鑑定：



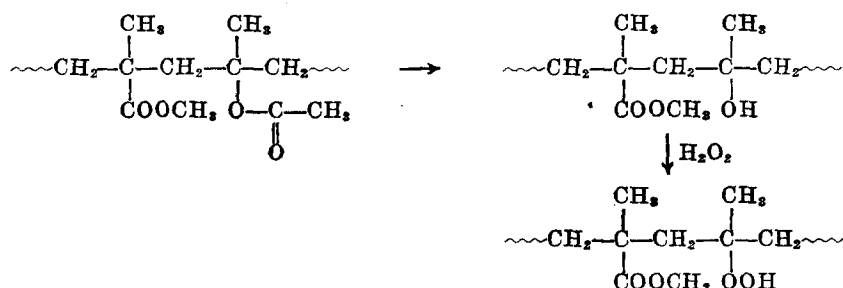
關於用聚丙烯酰氯用過氧化物作用，最近已有報導^[60]，反應如下：



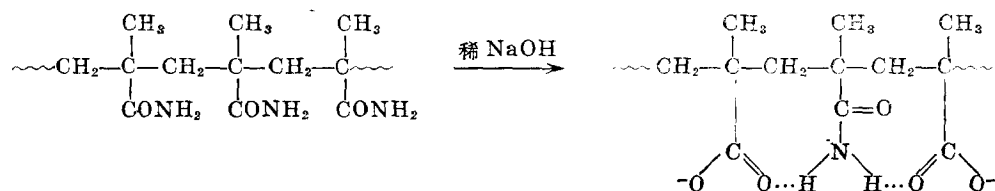
當然也同樣可以應用於共聚物上，目的是為了進一步進行接枝聚合例如：



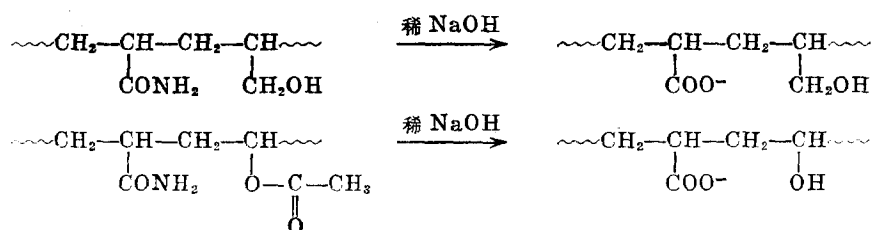
在另一方面，將甲基丙烯酸甲酯與乙酸異丙烯酯的共聚物用濃硫酸與 40—50% 的 H₂O₂—二氧六環溶液處理，將主鏈上的一OH 基氧化為 —OOH 基。



聚甲基丙烯酸酰胺的鹼性水解，引起人們很大的興趣^[61, 63]，在一般稀鹼情況下，水解程度總是 70%，因此認為一方面是甲基的空間阻礙，另一方面是氫鍵的形成而不能繼續水解，結構如下：



我們實驗室對於聚丙烯酰胺及其共聚物的水解，作了比較詳盡的研究^[63]。聚丙烯酰胺在一般稀鹼情況下，水解程度也是以 65—70% 為限，進一步將丙烯酰胺與丙烯酸 1:1 共聚物進行水解，結果與聚丙烯酰胺不相上下，將丙烯酰胺與丙烯醇的 1:1 共聚物及丙烯酰胺與乙酸乙烯酯的 1:1 共聚物在相同條件下進行水解，結果所有酰胺幾乎全部水解如下：

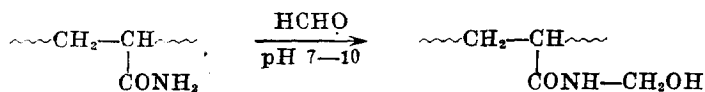


認為聚丙烯酰胺或者丙烯酰胺與丙烯酸 1:1 共聚物的不完全水解，主要是由於酰胺基相鄰二旁的一 COO^- 基形成極強的負性電場，起着對 OH^- 進攻的屏蔽作用，當 COO^- 與 CONH_2 為 2:1 左右時停止水解，故大致為 65—70%。如果以濃 NaOH 處理(10N)則水解可以完全。也研究了 N 取代酰胺的水解，在相同情況下，聚 N -甲基丙烯酰胺的水解程度為 35% 左右，聚 N,N -二甲基丙烯酰胺的水解程度只有 3% 左右。這說明除了鄰近負性電場以外， N -取代基的空間阻礙在這裏也是重要的因素。

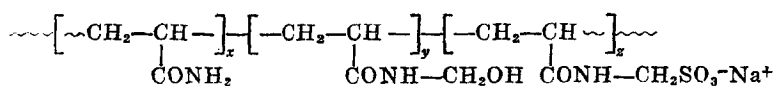
關於聚丙烯酰胺的 Hofmann 遞降是否能得到聚乙酰胺，這是很使人注意的事。最早的研究^[64, 65]，都只能得到主鏈上含 $-\text{NH}_2$ 基很少的複雜產物，最近有人^[7, 65]改變了反應條件，主要是降低溫度，遞降時降低 pH 得到良好的收率。例如用聚丙烯酰胺 355 份， NaOH (97.7%) 13.5 份， NaOCl (5.25% 溶液) 853 份，水 793 份，溫度 22—26°C，遞降時加入 HCl (37.3—37.6%) 148 份，反應時間 1 小時，可以得到 26.3% 收率的產物，其中有效 $-\text{NH}_2$ 的含氮量佔全部含氮量的 61%。另外^[64]，也有人用聚丙烯酰胺的水溶液在室溫時加入 NaClO 溶液，反應 1 小時後加熱到 50°C 通 CO_2 到弱酸，約 1 小時，則聚合物作為凝膠狀沉澱下來，可以用透析法純化有效含氮量，也和上例相同，產物非常容易潮解，因此分析時要注意，儘管說 Hofmann 遞降法已經成功地應用於聚丙烯酰胺，但是事實上只有一半的酰胺基轉化為有效的 $-\text{NH}_2$ 基，這一點還不容忽視。

聚丙烯酰胺的酰胺基上的 $-\text{H}$ 可以進行取代反應，例如在水溶液中與甲醛作用，用鹼性催

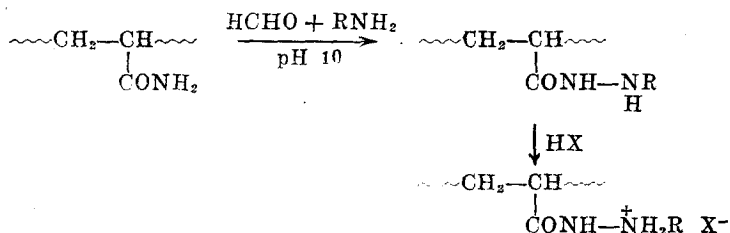
化劑(pH 7—10)例如磷酸三鈉,則得到產率很好的羥甲基產物如下:



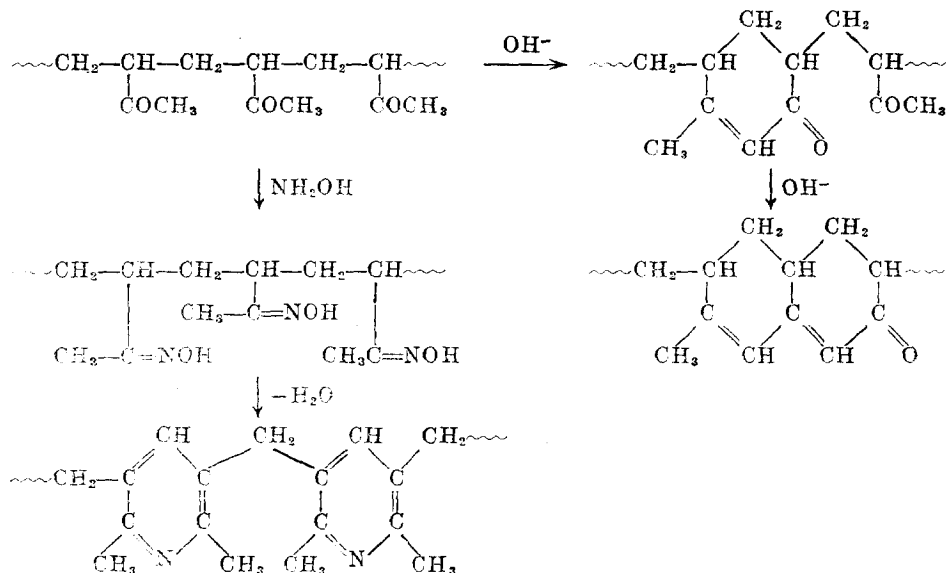
如果酸化或者加熱,則交聯而成不溶解產物,聚甲基丙烯酰胺也是這樣。如果作用時有 NaHSO_3 存在,用 NaOH 催化在 $70-75^\circ$ 時則得^[65]:



同樣可以進行 Mannich 反應如下:

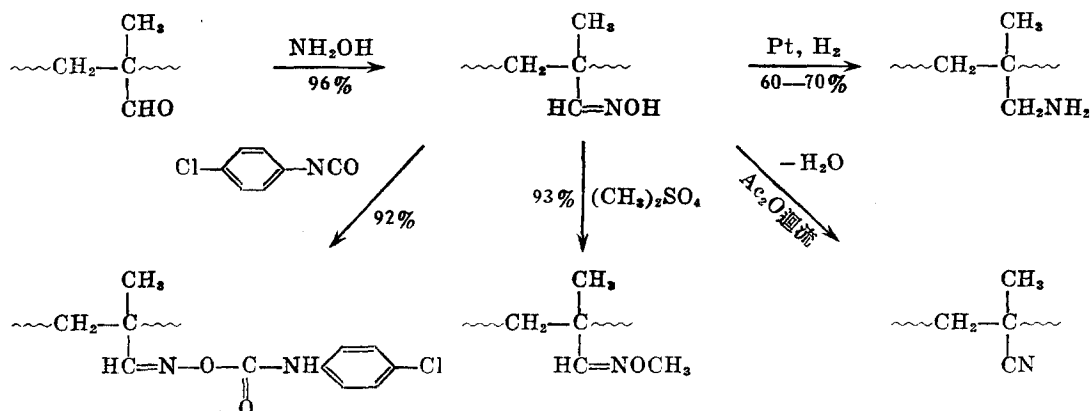


聚酮及聚醛 關於聚酮的化學反應研究得比較早^[66-68],當時要鑑別聚甲基乙烯酮的結構,是否 1, 4-二酮型或者 1, 5-二酮型,根據幾率計算,加熱後 1, 5-二酮基縮水反應只能有 81.6% 氧原子去掉,還有 18.4% 氧原子存下。如果這聚合物內,既有 1, 4-二酮又有 1, 5-二酮成為無規則排列,那末將只有 68.8% 氧原子去掉,實驗結果是 79—85%,因此是 1, 5-二酮的結構。如果 1, 4-二酮則脫水後得呋喃環,而事實上得不到,如果用碘處理,則縮合可繼續進行如下:



實驗結果有 85% $\text{C}=\text{NOH}$ 脫水,這是符合於反應幾率的。甲基丙烯基酮具有相似的作用。

關於聚醛的研究還比較少^[69]。甲基丙烯醛用離子型或游離基型聚合都可,分子量較低 ($M < 30,000$) 的產物溶於吡啶。可以定量地得到肟的衍生物,可以由此而得到甲基衍生物或者胺基甲酸衍生物。脫水可以得聚甲基丙烯腈。催化加氫可以得到產率為 60—70% 的甲基丙胺。此外甲基丙烯醛也可以形成苯基腈以及與芳香胺形成 Schiff 礆。各種反應如下:



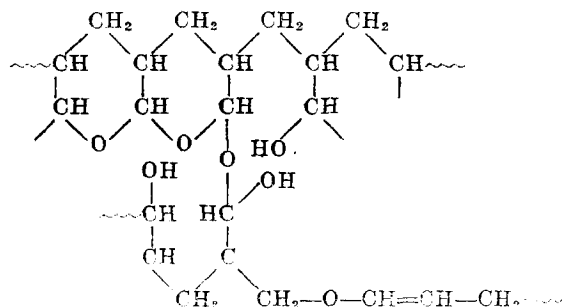
很早以前，已經知道聚丙烯醛乃是用丙烯醛加熱或在室溫下長時間置放(55 天)而得，對於所有溶劑都不溶解，因此一直就無法對之繼續研究。最近^[69]應用了游離基方法(過氧化苯甲酰，偶氮雙異丁腈(ABN)或氧化還原系統)，陰離子聚合方法(碳酸鉀)，陽離子聚合方法(BF_3 及醚)結果列下：

產 物	催 化 劑 %對單體而言	溶 劑	溫 度 °C	時 間	轉化率 %
A	2.65 克分子 % BF_3 —醚	不用	20	200 分鐘	24
B	2.2 克分子 % H_2O_2 及 2.2 克分子 % Fe^{++}	水	20	35 分鐘	23
C	4.8×10^{-8} 克分子 % K_2CO_3	不用	30	95 分鐘	38
D	0.4 克分子 % ABN	苯	50	24 小時	16
E	不用催化劑	不用	20	55 小時	10

所得聚合物對不同溶劑的溶解情況如下：

溶 劑	A	B	C	D	E	溶 劑	A	B	C	D	E
苯	?	-	+	-	-	丙酮	+	-	+	-	-
DMF	+	+	+	?	-	2N NaOH	-	+	-	?	?
吡啶	+	+	+	-	?	乙醇	-	-	+	-	-
二氧六環	+	-	+	-	-	β -羥乙醚	+	-	+	-	-

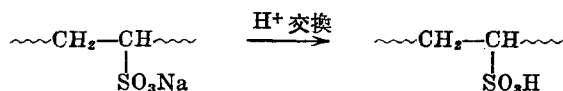
用氧化還原系統聚合得到的聚合物，可以形成可溶性的縮醛，硫醇縮醛，也可以形成溶於水的亞硫酸氫鈉加成物。聚合物的分子量在 30 萬左右，用紅外光譜研究聚合物本身並沒有游離醛基存在，結構大致如下：



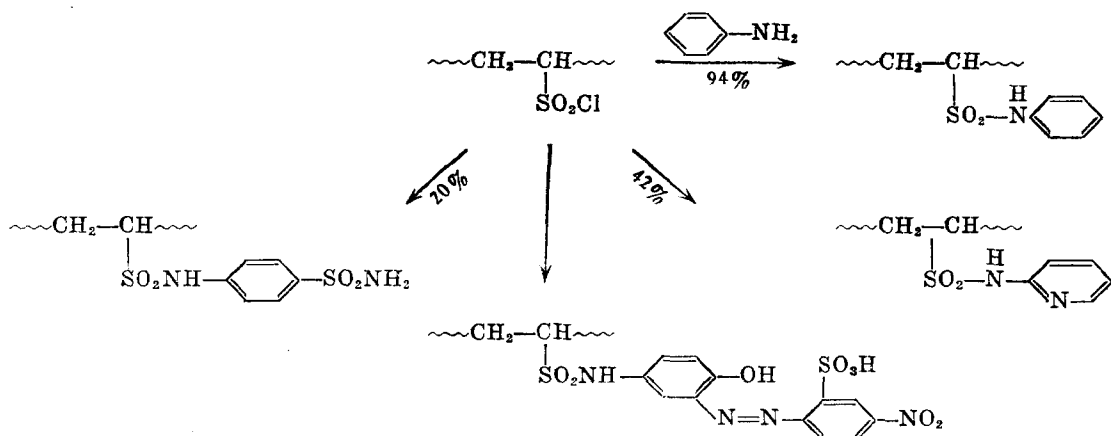
詳細結構，還不清楚，茲將它們對各種試劑的作用列下：

試 劑 種 類	試 劑	聚合物作用產物	轉化率, 克分子 %
醇	乙醇	縮醛	30—35
硫醇	硫乙醇	硫醇縮醛	50—60
	硫酚	硫酚縮醛	40—50
酚	苯酚	?	?
胺	苯胺	Schiff 碱	50
脛胺	脛胺	脛	60—75
胍	苯胍	苯脲	60—75
	Girard 試劑	苯脲	30—50
亞硫酸氫鈉	亞硫酸氫鈉	加成物	10—30

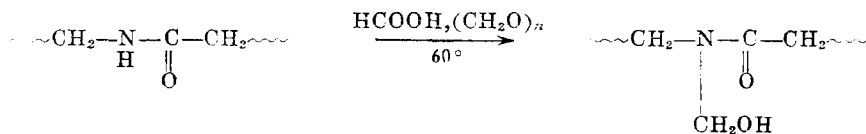
聚乙烯磺酸及其衍生物 聚乙烯磺酸是典型的高分子強電介質，從聚乙烯磺酸鈉通過氫離子交換而得，而聚乙烯磺酸鈉由乙烯磺酸鈉用紫外光聚合。



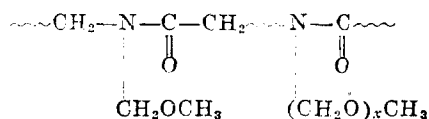
聚乙烯磺酰氯的化學反應是很引人注意的。與胺作用可以得到溶於鹼的磺胺衍生物，它們是否具有殺菌能力，正在研究中，也可以與帶有偶氮基的胺形成偶氮染料如下：



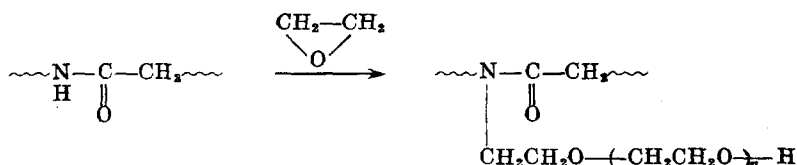
聚酰胺的接枝 有人^[72]用耐綸-6, 6 與多聚甲醛在甲酸中作用可以使胺基上的氫原子被 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基取代如下：



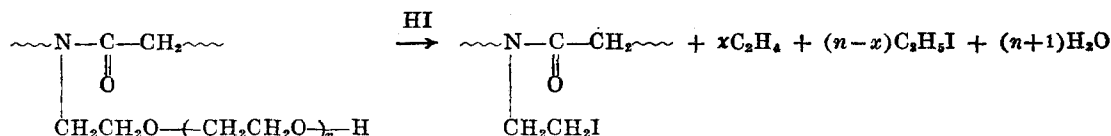
如果有甲醇存在則得到：



甲醇化的耐綸性質改變很多，溶解度增加，熔點降低，彈性增加等等。最近^[73]對於耐綸用環氧乙烷接枝研究很多，在高壓釜中， 80° 時，加熱 10—72 小時，則反應如下：



環氧乙烷的接枝後可以增加重量 60% 以上,可以用 Morgan 法測定 n 如下:



例如耐綸-6, 6, 在 80° 時與環氧乙烷加熱 16 小時,分析結果, $n = 5.72$,所以胺基上氫原子的取代程度為 37.4%.

上面只是討論到主要類型的高分子化合物中的主要化學反應,可以看到很多的反應產物是不可能先製成單體而聚合或縮合得到的,因此很明顯高分子化合物功能團的反應便是提供合成新型高分子化合物的一種方法,也就是說,從一種高分子化合物來合成另一種高分子化合物。而對於高分子化合物功能團反應的研究還剛剛開始,今後的進展是不難預料的。

誌謝: 本文寫作時,有關日文文獻資料,承北京大學化學系李福綿同志協助多端,特此誌謝。

參 考 文 獻

- [1] 洛謝夫, 合成樹脂化學, 85—100 頁(中譯本).
- [2] 柯爾沙克, 高分子化合物化學, 第五章(中譯本).
- [3] Charlsby, *Plastics Progress*, 第二章 (1955).
- [4] G. Smets, *Angew. Chem.*, **67**, 57 (1955).
- [5] 井本稔, 高分子展望, **13**, 1 (1956); 有機合成協會誌, 7 月號 (1957).
- [6] W. Kern, R. C. Schulz, *Angew. Chem.*, **69**, 153 (1957).
- [7] P. R. House, *U. S.*, **2**, 729, 560, *C. A.* **50**, 7659 (1956).
- [8] M. Ezrin, *J. A. C. S.*, **78**, 2525 (1956).
- [9] P. J. Flory, *J. A. C. S.*, **61**, 1518 (1939).
- [10] F. T. Wall, *J. A. C. S.*, **62**, 803 (1940).
- [11] C. S. Marvel, *J. A. C. S.*, **61**, 3241 (1939).
- [12] 洛謝夫, 合成樹脂化學, 197 頁(中譯本).
- [13] *U. S. P.*, **2**, 183, 556 (1939), *B. P.*, 705, 974 (1954).
- [14] *U. S. P.*, **2**, 481, 188 (1946).
- [15] *B. P.*, 710, 523 (1954).
- [16] M. A. Smook, *I. E. C.*, **45**, 2731 (1953).
- [17] Ruffell, *Tran. Rubber Tech.*, p. 76 (1957).
- [18] R. Hill, *Fibers from Synthetic Polymers*, p. 75 (1953).
- [19] W. Fuchs, *Makromol. Chem.*, **22**, 1 (1957).
- [20] T. L. Davis, *J. Org. Chem.*, **2**, 470 (1938).
- [21] J. P. Cotman Jr., *J. A. C. S.*, **77**, 2790 (1955).
- [22] H. Batzer, *Makromol. Chem.*, **16**, 69, (1955), 同前, **22**, 131 (1957).
- [23] H. Wechsler, *J. Polymer Sci.*, **11**, 233 (1953).
- [24] G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **20**, 351 (1956).
- [25] W. H. McDowell, *J. A. C. S.*, **62**, 415 (1940).
- [26] 櫻田一郎等, 日本化學纖維研究所講演集, **10/11**, 55 (1954), 同上, **12**, 76 (1955); 纖維學會誌, **11**, 526 (1955).
- [27] Schweiz, P. 222, 260, *I. G. Farbenindustrie A. G.*; *U. S. P.*, 2310943.
- [28] Y. Ogata, *J. A. C. S.*, **78**, 2962 (1956).
- [29] H. Staudinger, *Makromol. Chem.*, **9**, 52 (1953).
- [30] R. C. Houtz, *U. S. P.*, **2**, 341, 553.
- [31] W. O. Kenyon 等, *J. A. C. S.*, **72**, 1584—1597 (1950).
- [32] J. Cerný, 國際高分子化學討論會報告 (1957, 布拉格).

- [33] H. Staudinger, Ber., **60**, 1782 (1927); C. S. Marvel, J. A. C. S., **60**, 1045 (1938).
[34] A. Lauchenaues, Helv. Chim. Acta, **32**, 1265 (1949).
[35] G. B. Bachman, J. Org. Chem., **12**, 108 (1947).
[36] G. Smets, J. Polymer Sci., **16**, 429 (1955).
[37] 三板武夫等, 工化, **59**, 702 (1955).
[38] M. H. Jones, Nature, **174**, 78 (1954).
[39] J. R. Parrish, Chem. & Ind., 137 (1956).
[40] H. P. Gregor, J. A. C. S., **77**, 3675 (1955).
[41] C. Baer, U. S. P., **2**, 532, 210 (Monsanto).
[42] R. Signer 等, Makromol. Chem., **18/19**, 139 (1956).
[43] H. H. Roth, I. E. C., **46**, 2435 (1954); E. E. Gilbert, I. E. C., **47**, 1916 (1955).
[44] 中村儀郎, 工化, **58**, 269 (1955).
[45] G. D. Jones, I. E. C., **44**, 2686 (1952).
[46] G. E. Boyd, Ann. Rev. Phys. Chem., **2**, 1309 (1951).
[47] J. Reunedy, Chem. & Ind., 379 (1956).
[48] 大河原信, 工化, **60**, 73 (1957).
[49] J. R. Parrish, Chem. Ind., 18 (1956).
[50] R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., **16**, 345 (1955).
[51] W. Hahn, Makromol. Chem., **16**, 345 (1955).
[52] H. Rath, Melliana Textilver, **35**, 536 (1954).
[53] E. Trommsdorf, U. S. P., **2**, 200, 709 (Röhm & Haas).
[54] W. Kern, Makromol. Chem., **22**, 31, 39 (1957).
[55] G. D. Jones, J. Org. Chem., **9**, 500 (1944).
[56] G. Smets, J. Polymer Sci., **15**, 221 (1955); Angew. Chem., **67**, 57 (1955).
[57] P. Teyssie, 國際高分子化學討論會報告(1957, 布拉格).
[58] C. S. Marvel, J. A. C. S., **62**, 3498 (1940).
[59] L. M. Minsk, J. A. C. S., **72**, 2650 (1950).
[60] W. Hahn, Makromol. Chem., **16**, 36 (1955).
[61] C. L. Arcus, J. C. S., 2742 (1949).
[62] S. H. Pinner, J. Polymer Sci., **10**, 379 (1953).
[63] 焦書科, 北京大學化學系(研究生)畢業論文 (1957).
[64] C. L. Arcus, J. Polymer Sci., **8**, 365 (1952).
[65] A. M. Schiller, I. E. C., **48**, 2132 (1956).
[66] C. S. Marvel, J. A. C. S., **60**, 280 (1938).
[67] C. S. Marvel, J. A. C. S., **64**, 92 (1942).
[68] F. T. Wall, J. A. C. S., **64**, 209 (1942).
[69] W. Kern, Makromol. Chem., **17**, 62 (1955); **18/19**, 4 (1956); **20**, 161 (1956); **21**, 227 (1956).
[70] W. Kern, Makromol. Chem., **17**, 231 (1955).
[71] W. Kern, 國際高分子化學討論會報告(布拉格, 1957).
[72] T. L. Cairus, J. A. C. S., **71**, 651—655 (1949).
[73] H. C. Hass, J. Polymer Sci., **15**, 427 (1955).