

# 聚合反应温度对高分子链构 形规整性的影响\*

楊 贊 熹

(中国科学院化学研究所)

早在1944年 Huggins<sup>[1]</sup> 就已指出,降低聚合反应的温度能增加产物的构形规整性. 近年来开展了测定自由基聚合反应体系中生成全同键接 (isotactic placement) 和间同键接 (syndiotactic placement) 两反应过程的活化焓差的工作<sup>[2]</sup>, 根据这些数据可以定量地评价反应温度对产物构形规整度 (全同键接或间同键接的百分率) 的影响. 要全面了解綫型头-尾连接高分子链的构形规整性, 应进一步探明全同键接和间同键接的排布规律.

在本工作中,从核磁共振波谱数据出发,计算了键接与键接间不同联接方式的两两相互竞争反应过程的活化焓差,从而推断聚合反应温度对产物的全同键接和间同键接排布方式影响的方向及大小.

单烯类綫型头-尾接加成聚合产物中,若相邻两单体单元不对称碳原子的构形相同,则两单体单元间的关系称作全同键接  $i$ , 反之,若构形相异,称作间同键接  $s$ . 在聚合反应过程中,若增长链末端正在形成的键接为全同或间同仅依赖于最末端一个键接,而与前面所有的键接无关,则可根据键接与键接间不同联接方式的各反应速率常数,推导出相应的反应几率:

$$\left. \begin{aligned} p_{ii} &= \frac{k_{ii}}{k_{ii} + k_{is}} \\ p_{is} &= 1 - p_{ii} = \frac{k_{is}}{k_{ii} + k_{is}} \\ p_{ss} &= \frac{k_{ss}}{k_{ss} + k_{si}} \\ p_{si} &= 1 - p_{ss} = \frac{k_{si}}{k_{ss} + k_{si}} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$k_{ii}$  是在一个全同键接  $i$  后再接上一个全同键接  $i$  的反应速率常数,  $k_{is}$  是  $i$  后接上  $s$  的速率常数,  $p_{ii}$  和  $p_{is}$  为相应的反应几率,余类推.

若只考虑全同键接  $i$  和间同键接  $s$  的出现机率  $P_i$  和  $P_s$  (即全同规整度和间同规整度),而不问它们之间的联接方式,可以得到<sup>[3]</sup>:

$$\left. \begin{aligned} P_i &= \frac{p_{si}}{p_{si} + p_{is}} \\ P_s &= \frac{p_{is}}{p_{si} + p_{is}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

\* 1964年6月17日收到.

如将式(1)代入式(2)中,可以写成

$$\left. \begin{aligned} P_i &= \frac{k_{ii}(k_{ii} + k_{is})}{k_{ii}(k_{ii} + k_{is}) + k_{is}(k_{ss} + k_{si})} \\ P_s &= \frac{k_{is}(k_{ss} + k_{si})}{k_{ii}(k_{ii} + k_{is}) + k_{is}(k_{ss} + k_{si})} \end{aligned} \right\} \quad (3)^*$$

分子鏈的实际結構是受反应动力学支配的,但能否准确測定它,却受到測量方法的限制。目前使用核磁共振波譜的化学位移法,可以区分聚甲基丙烯酸甲酯中  $\alpha$ -甲基所处的三种构形环境—— $I$  (左右两边单体单元的不对称碳原子与中央单体单元的不对称碳原子的构形相同,即  $ii$ )、 $S$  (两边单体构形与中央单体构形相异,即  $ss$ ) 和  $H$  (一边与中央相同,另一边相异,即  $is$  或  $si$ )<sup>[2]</sup>。根据  $I$ 、 $S$  和  $H$  的定义,不难导出通过这些实测数据以計算各种反应机率的方程式:

$$\left. \begin{aligned} P_i &= I + \frac{H}{2} \\ P_s &= S + \frac{H}{2} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

和

$$\left. \begin{aligned} p_{ii} &= \frac{2I}{2I + H} \\ p_{is} &= \frac{H}{2I + H} \\ p_{ss} &= \frac{2S}{2S + H} \\ p_{si} &= \frac{H}{2S + H} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

若生成全同鍵接  $i$  和間同鍵接  $s$  的两相互竞争反应过程的活化自由能差为  $(\Delta F_i^\ddagger - \Delta F_s^\ddagger)$ , 根据反应的绝对速率理論,得到关系式<sup>[5]</sup>:

$$\frac{P_i}{P_s} = \frac{k_i}{k_s} = \exp - \left\{ \frac{\Delta F_i^\ddagger - \Delta F_s^\ddagger}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{\Delta S_i^\ddagger - \Delta S_s^\ddagger}{R} \right\} \cdot \exp - \left\{ \frac{\Delta H_i^\ddagger - \Delta H_s^\ddagger}{RT} \right\} \quad (6)$$

式中  $(\Delta H_i^\ddagger - \Delta H_s^\ddagger)$  和  $(\Delta S_i^\ddagger - \Delta S_s^\ddagger)$  分别为产生  $i$  鍵接和  $s$  鍵接两过程的活化焓差和活化熵差。式(6)可改写成下面的形式:

$$\ln \frac{P_i}{P_s} = \frac{\Delta S_i^\ddagger - \Delta S_s^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H_i^\ddagger - \Delta H_s^\ddagger}{RT} \quad (7)$$

根据式(7)可以由  $P_i$  和  $P_s$  数值計算  $(\Delta H_i^\ddagger - \Delta H_s^\ddagger)$ , 以定量地评价聚合温度对产物构形規整度的影响<sup>[2]</sup>。作者认为,为了进一步了解聚合温度对鍵接的排布方式的影响,可以写出:

\* Braun 等<sup>[4]</sup>把  $P_i$  和  $P_s$  表达为:

$$P_i = \frac{k_{ii} + k_{si}}{k_{ii} + k_{is} + k_{ss} + k_{si}} \quad \text{和} \quad P_s = \frac{k_{is} + k_{ss}}{k_{ii} + k_{is} + k_{ss} + k_{si}}$$

这仅当  $k_{is} = k_{si}$  的特殊条件下才是正确的。

$$\left. \begin{aligned} \frac{p_{ii}}{p_{is}} = \frac{k_{ii}}{k_{is}} &= \exp - \left\{ \frac{\Delta F_{ii}^\ddagger - \Delta F_{is}^\ddagger}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{\Delta S_{ii}^\ddagger - \Delta S_{is}^\ddagger}{R} \right\} \cdot \exp - \left\{ \frac{\Delta H_{ii}^\ddagger - \Delta H_{is}^\ddagger}{RT} \right\} \\ \frac{p_{si}}{p_{ss}} = \frac{k_{si}}{k_{ss}} &= \exp - \left\{ \frac{\Delta F_{si}^\ddagger - \Delta F_{ss}^\ddagger}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{\Delta S_{si}^\ddagger - \Delta S_{ss}^\ddagger}{R} \right\} \cdot \exp - \left\{ \frac{\Delta H_{si}^\ddagger - \Delta H_{ss}^\ddagger}{RT} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

改写之得:

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{p_{ii}}{p_{is}} &= \frac{\Delta S_{ii}^\ddagger - \Delta S_{is}^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H_{ii}^\ddagger - \Delta H_{is}^\ddagger}{RT} \\ \ln \frac{p_{si}}{p_{ss}} &= \frac{\Delta S_{si}^\ddagger - \Delta S_{ss}^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H_{si}^\ddagger - \Delta H_{ss}^\ddagger}{RT} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

式中 $(\Delta F_{ii}^\ddagger - \Delta F_{is}^\ddagger)$ 为*i*键接后面接*i*键接及接*s*键接的两相互竞争过程的活化自由能差, $(\Delta H_{ii}^\ddagger - \Delta H_{is}^\ddagger)$ 和 $(\Delta S_{ii}^\ddagger - \Delta S_{is}^\ddagger)$ 分别为两过程的活化焓差和活化熵差,余类推。据式(9)可以计算键增长过程中的 $(\Delta H_{ii}^\ddagger - \Delta H_{is}^\ddagger)$ 及 $(\Delta H_{si}^\ddagger - \Delta H_{ss}^\ddagger)$ ,以估算聚合温度对键接排布方式的定量影响。

作者由文献中的核磁共振波谱数据按照式(4)和(5)计算了甲基丙烯酸酐的苯溶液<sup>[6]</sup>、甲基丙烯酸甲酯本体<sup>[7]</sup>和甲基丙烯酸钡二水合晶体<sup>[8]</sup>等三个自由基聚合体系的各种单元反应的几率,结果列于表1中。根据这些几率按式(7)和(9)以最小二乘法算得的两两相互竞争反应间的活化熵差和活化焓差的数值,列于表2中。

表1 自由基聚合反应温度和产物链结构参量间的关系<sup>a)</sup>

单 体	反应温度 <i>T</i> , °C	<i>I</i> %	<i>H</i> %	<i>S</i> %	<i>p<sub>ii</sub></i> %	<i>p<sub>is</sub></i> %	<i>p<sub>ss</sub></i> %	<i>p<sub>si</sub></i> %	<i>P<sub>i</sub></i> %	<i>P<sub>s</sub></i> %
甲基丙烯酸酐 <sup>b)</sup>	1	17.9	43.5	38.6	45.1	54.9	64.0	36.0	39.7	60.3
	20	31.3	38.6	30.1	61.9	38.1	60.9	39.1	50.7	49.3
	30	24.5	41.2	34.3	54.3	45.7	62.5	37.5	45.1	54.9
	30	39.1	31.6	29.3	71.2	28.8	65.0	35.0	54.9	45.1
	40	34.0	35.8	30.2	65.5	34.5	62.8	37.2	51.9	48.1
	50	35.8	36.2	28.0	66.3	33.7	60.8	39.2	54.0	46.0
	60	42.3	32.2	25.5	72.4	27.6	61.4	38.6	58.5	41.5
	70	49.3	29.2	21.5	77.1	22.9	59.7	40.3	64.0	36.0
80	66.7	20.3	13.0	86.8	13.2	56.1	43.9	76.8	23.2	
甲基丙烯酸甲酯 <sup>c)</sup>	-78	4.8	17.2	78.0	35.8	64.2	90.1	9.9	13.4	86.6
	0	7.5	30.0	62.5	33.4	66.6	80.7	19.3	22.5	77.5
	50	8.5	31.5	60.0	35.1	64.9	79.2	20.8	24.2	75.8
	100	8.9	37.4	53.7	32.3	67.7	74.3	25.7	27.6	72.4
甲基丙烯酸钡 <sup>d)</sup>	50	26.0	48.0	26.0	52.0	48.0	52.0	48.0	50.0	50.0
	73	36.0	48.0	16.0	60.0	40.0	40.0	60.0	60.0	40.0
	101	49.0	41.0	10.0	70.5	29.5	32.8	67.2	69.5	30.5

a) *I* %, *H* % 和 *S* % 取自文献值,其余数值按方程式(4)和(5)算得。

b) 文献[6],在苯溶液中以偶氮双异丁腈引发聚合,产物经水解并甲基化后,测定所得甲基丙烯酸甲酯的核磁共振波谱。

c) 文献[7],50°和100°是在本体中以过氧化苯甲酰引发聚合,0°和-78°是以γ-射线辐照使聚合。在-78°时,添加了等量的乙酸乙酯。计算过程中发现,-78°的数据与其他三个温度下的数据同处一直线上(见图3),估计溶剂的影响并不显著,因而保留此数据。

d) 文献[8],二水合晶体以γ-射线辐照聚合,水解并甲基化后,测定甲基丙烯酸甲酯的核磁共振波谱,取三个粘均分子量很接近的试样(1.4—1.9×10<sup>5</sup>)的数据。

表2 各相互竞争反应間的活化熵差及活化焓差和反应体系的临界温度<sup>a)</sup>

单 体	$(\Delta S_{ii}^{\ddagger} - \Delta S_{ss}^{\ddagger})$ , 熵单位	$(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})$ , 千卡/克分子	$T_1$ , °C	$(\Delta S_{ii}^{\ddagger} - \Delta S_{ss}^{\ddagger})$ , 熵单位	$(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})$ , 千卡/克分子
甲基丙烯酸酐	13.4	4.0	25	17.3	5.0
甲基丙烯酸甲酯 <sup>b)</sup>	0.1	0.7	~6900	-1.8	-0.1
甲基丙烯酸钡	5.6	1.7	~30	5.2	1.5

单 体	$(\Delta S_{ii}^{\ddagger} - \Delta S_{ss}^{\ddagger})$ , 熵单位	$(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})$ , 千卡/克分子	$T_2$ , °C	$[(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger}) - (\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})]$ , 千卡/克分子
甲基丙烯酸酐	1.7	0.8	-9	4.2
甲基丙烯酸甲酯 <sup>b)</sup>	0.4	0.8	~180	-0.9
甲基丙烯酸钡	5.6	1.7	- <sup>c)</sup>	-0.2

a) 数值均按方程式(7)和(9)以最小二乘法算得。

b) Bovey<sup>[8,7]</sup> 曾计算了这一体系的  $(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})$  及  $(\Delta S_{ii}^{\ddagger} - \Delta S_{ss}^{\ddagger})$ , 其数值分别为  $(0.775 \pm 0.075)$  千卡/克分子及  $(0.0 \pm 0.1)$  熵单位。

c)  $[(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger}) - (\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})]$  数值太小, 在实验误差范围以内, 由此算得的  $T_2$  值没有意义, 故不拟列举。

由表2可見, 上述三个自由基聚合体系的  $(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})$  均大于零, 即降低聚合温度, 有利于間同鍵接的形成, 与由理論預言的<sup>[5,9]</sup>相符。既然构形規整度随聚合温度而变更, 原則上应存在一临界温度  $T_1$ , 在此温度下生成  $i$  鍵接和生成  $s$  鍵接的机率相同(图 1  $\ln \frac{P_i}{P_s} - \frac{1}{T}$  直綫和  $\ln \frac{P_i}{P_s} = 0$  直綫的交点处的温度即为  $T_1$ )。用变更聚合温度的方法, 似乎可以随意获得具有一定全同或間同規整度的高聚物。事实上只有用降温方法以制取間同規整度高的聚合物才真正具有现实意义。今以  $T_1$  处在常温(25°)的甲基丙烯酸酐苯溶液聚合体系为例进行理論計算(結果列于表3中), 結果表明, 如欲获得間同規整度为 90% 的聚合物, 只要在 -49° 温度下聚合便可, 这一温度距  $T_1$  为 74° (以  $\Delta T_s$  表之); 但欲得全同規整度为 90% 的产物, 必須在距  $T_1$  达 139° (以  $\Delta T_i$  表之) 的温度(164°) 下进行聚合方可。此时  $\Delta T_i$  为  $\Delta T_s$  的 1.9 倍。要得到构形規整度为 95% 和 99% 时,  $\Delta T_i/\Delta T_s$  比值分别为 2.6 和 5.3。这是由方程式(7)的性質决定的, 因聚合温度  $T$  以  $\frac{1}{T}$  的形式与  $\ln \frac{P_i}{P_s}$  成綫性关系, 故降低温度所生的效应要比升高温度来得大。此外, 在实际上, 要进行高温聚合是很困难的。

表3 甲基丙烯酸酐自由基聚合体系的温度效应( $T_1 = 25^\circ$ )

$P_i$ , %	聚合温度 $T_i$ , °C	$\Delta T_i$ , °C	$P_s$ , %	聚合温度 $T_s$ , °C	$\Delta T_s$ , °C	$\Delta T_i/\Delta T_s$
90	164	139	90	-49	74	1.9
95	256	231	95	-66	91	2.6
99	660	635	99	-96	121	5.3

由  $I$ 、 $S$  和  $H$  值算得的  $p_{ii}$ 、 $p_{is}$ 、 $p_{ss}$  和  $p_{si}$  代入式(9)中, 可得  $\ln \frac{p_{ii}}{p_{is}} - \frac{1}{T}$  和  $\ln \frac{p_{si}}{p_{ss}} - \frac{1}{T}$

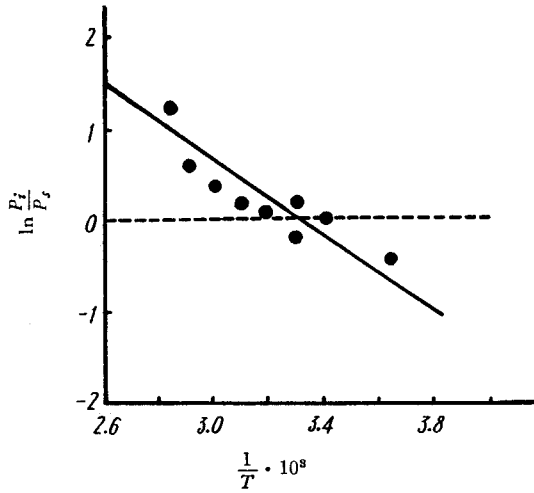


图1 甲基丙烯酸酐聚合体系产物的构形规整度对聚合反应温度的依赖关系

---  $\ln \frac{p_i}{p_s} = 0;$

—  $\ln \frac{p_i}{p_s} = 6.74 - 2.01 \cdot \frac{1}{T} \cdot 10^3.$

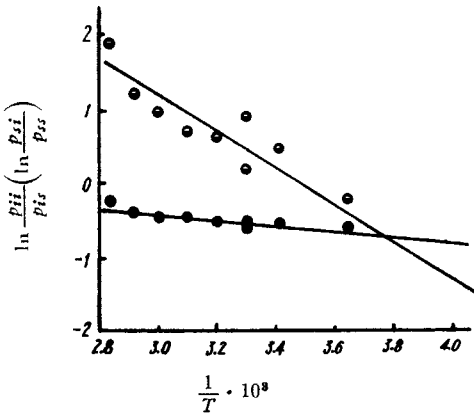


图2 甲基丙烯酸酐聚合体系产物的全同链接*i*和间同链接*s*排布规律对聚合反应温度的依赖关系

○ —  $\ln \frac{p_{ii}}{p_{is}} = 8.71 - 2.50 \cdot \frac{1}{T} \cdot 10^3;$

● —  $\ln \frac{p_{si}}{p_{ss}} = 0.87 - 0.42 \cdot \frac{1}{T} \cdot 10^3.$

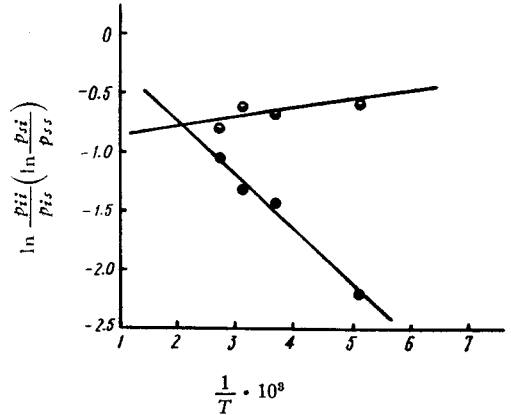


图3 甲基丙烯酸甲酯聚合体系产物的全同链接*i*和间同链接*s*排布规律对聚合反应温度的依赖关系

○ —  $\ln \frac{p_{ii}}{p_{is}} = -0.91 + 0.07 \cdot \frac{1}{T} \cdot 10^3;$

● —  $\ln \frac{p_{si}}{p_{ss}} = 0.21 - 0.42 \cdot \frac{1}{T} \cdot 10^3.$

两直线(见图2和图3)。若

$$(\Delta H_{ii}^\ddagger - \Delta H_{is}^\ddagger) \neq (\Delta H_{si}^\ddagger - \Delta H_{ss}^\ddagger),$$

即两直线的斜率不相同,则必存在一个交点。如交点在  $\frac{1}{T} > 0$  的一侧,可算得另一临界温度  $T_2$ ,在此温度下

$$\ln \frac{p_{ii}}{p_{is}} = \ln \frac{p_{si}}{p_{ss}}$$

或  $\frac{p_{ii}}{p_{is}} = \frac{p_{si}}{p_{ss}}$ , 以方程式(1)代入之得  $p_{ii} = p_{si}$  (或  $p_{ss} = p_{is}$ ), 此即为  $i$  鍵接和  $s$  鍵接无規排布的判据。 甲基丙烯酸酐苯溶液聚合体系的  $(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{is}^{\ddagger}) > (\Delta H_{si}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})$ , 当  $T > T_2$  时

$$\ln \frac{p_{ii}}{p_{is}} > \ln \frac{p_{si}}{p_{ss}}$$

(見图 2), 即  $p_{ii} > p_{si}$  (或  $p_{ss} > p_{is}$ ), 所得产物的  $i$  鍵接和  $s$  鍵接为嵌段排布\*。 甲基丙烯酸甲酯于本体聚合时, 其  $(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{is}^{\ddagger}) < (\Delta H_{si}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})$ , 所以当  $T < T_2$  时得嵌段聚合物(見图 3)。 可以預言, 对某些聚合反应体系, 有可能得到  $i$  鍵接和  $s$  鍵接趋向于交替排布的聚合物, 例如甲基丙烯酸酐的苯溶液在低于  $-9^\circ$  ( $T_2$ ) 的温度下进行自由基聚合时, 得到的产物应满足  $p_{ii} < p_{si}$  (或  $p_{ss} < p_{is}$ ) 的条件, 此时  $i$  鍵接和  $s$  鍵接趋向于交替排布。

表 2 的数据表明,  $[(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{is}^{\ddagger}) - (\Delta H_{si}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})]$  值与  $(\Delta H_i^{\ddagger} - \Delta H_s^{\ddagger})$  值同一数量級, 可見聚合温度对产物的  $i$  鍵接和  $s$  鍵接排布規律影响的程度并不弱于对  $i$  鍵接和  $s$  鍵接生成机率的影响。

必須具备下述两个条件才能算作真正完全无規的聚合物: (1)  $P_i = P_s$  和 (2)  $p_{ii} = p_{si}$  (或  $p_{ss} = p_{is}$ ), 即  $i$  鍵接和  $s$  鍵接的几率相等且无規排布。 这只有当  $T_1 = T_2$ , 并在这个温度下聚合才是可能的。 可以說这仅是一种罕見的特例。 甲基丙烯酸甲酯的  $T_1$  和  $T_2$  相距甚远, 所以用自由基本体聚合的方法不可能得到完全无規的試样。 甲基丙烯酸酐苯溶液聚合体系的  $T_1$  和  $T_2$  較为接近, 故常温聚合的試样近似于无規聚合物。

阴离子聚合体系的温度效应較小, 作者对甲基丙烯酸甲酯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯阴离子聚合体系的温度效应进行計算(核磁共振波譜原始数据取自文献值<sup>[4,10-11]</sup>)的結果表明, 大多体系的  $(\Delta H_i^{\ddagger} - \Delta H_s^{\ddagger})$  及  $[(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{is}^{\ddagger}) - (\Delta H_{si}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})]$  絕对值均小于 0.5 千卡/克分子, 同时, 实验数据較少, 算得的数值实际上接近測量誤差的上限, 故不拟討論。

## 摘 要

以甲基丙烯酸酐的苯溶液、甲基丙烯酸甲酯本体及甲基丙烯酸鋇二水合晶体的三个自由基聚合体系为例, 提出了計算全同鍵接  $i$  后接全同鍵接  $i$  及間同鍵接  $s$  的两相互竞争反应的活化焓差  $(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{is}^{\ddagger})$  和間同鍵接  $s$  后接全同鍵接  $i$  及間同鍵接  $s$  的两竞争反应活化焓差  $(\Delta H_{si}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})$  的方法。 并指出, 根据  $[(\Delta H_{ii}^{\ddagger} - \Delta H_{is}^{\ddagger}) - (\Delta H_{si}^{\ddagger} - \Delta H_{ss}^{\ddagger})]$  的符号及数值大小可以評价聚合温度对分子鏈内  $i$  鍵接和  $s$  鍵接的排布方式影响的方向及大小。

生成全同鍵接  $i$  与間同鍵接  $s$  的机率相等的临界温度  $T_1$  及全同鍵接  $i$  和間同鍵接  $s$  无規排布的临界温度  $T_2$  为每一个聚合反应体系的特征常数。 只有在  $T_1 = T_2$  的特例中, 并在这一温度下聚合才能合成真正的完全无規聚合物。

提出以在全同鍵接  $i$  后接全同鍵接  $i$  的机率  $p_{ii}$  小于間同鍵接  $s$  后接全同鍵接  $i$  的

\* Braun 等<sup>[4]</sup>把  $p_{ii} > p_{is}$  (或  $p_{ss} > p_{si}$ ) 看作嵌段排布的判据是不恰当的, 事实上, 这是嵌段排布的充分条件, 而非必要条件, 既充分而又必要的条件应为  $p_{ii} > p_{si}$  (或  $p_{ss} > p_{is}$ )。

机率  $p_{ii}$  作为两种鍵接趋向于交替排布的判据。并預言，若甲基丙烯酸酞苯溶液在低于  $-9^{\circ}$  ( $T_2$ ) 的温度下聚合时，将可制取未見載于文献中的全同鍵接  $i$  和間同鍵接  $s$  趋向于交替排布的聚合物。

对所討論的三个体系，降低聚合反应温度均有利于間同鍵接  $s$  的生成。以甲基丙烯酸酞苯溶液体系为例进行計算表明，用低温聚合法以制取間同規整度高的聚合物比用高温聚合法以制取全同規整度高的聚合物更具现实性。

**致謝：** 本文原稿承錢人元教授指导修改，史观一、朱善农、李宗涓諸同志亦曾閱讀原稿并提供有益意見，作者謹致謝意。

### 参 考 文 献

- [1] M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1991 (1944).
- [2] F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, Fortschr. Hochpolym.-Forsch. **3**, 139 (1963).
- [3] R. L. Miller, L. E. Nielsen, J. Polymer Sci. **46**, 303 (1960).
- [4] D. Braun, M. Herner, U. Johnsen, W. Kern, Makromol. Chem. **51**, 15 (1962).
- [5] J. W. L. Fordham, J. Polymer Sci. **39**, 321 (1959).
- [6] W. L. Miller, W. S. Bray, Jr., G. B. Butler, J. Polymer Sci. **54**, 329 (1961).
- [7] F. A. Bovey, J. Polymer Sci. **46**, 59 (1960).
- [8] J. B. Lando, H. Morawetz, *International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Paris, July 1963, 見 J. Polymer Sci. Part C, No. 4, 789 (1963).
- [9] C. E. H. Bawn, W. H. Janes, A. M. North, J. Polymer Sci. Part C, No. 4, 427 (1963).
- [10] F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, J. Polymer Sci. **44**, 173 (1960).
- [11] S. Brownstein, S. Bywater, D. J. Worsfold, Makromol. Chem. **48**, 127 (1961).

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ТАКТИЧНОСТЬ ЦЕПИ МАКРОМОЛЕКУЛ

ЯН Цзань-Си

(Химический институт АН Китая)

### Резюме

Предложен метод вычисления разностей энтальпий активации двух попарно конкурирующих процессов присоединения мономерных звеньев к растущей цепи полимера —  $(\Delta H_{ii}^+ - \Delta H_{is}^+)$  и  $(\Delta H_{ii}^+ - \Delta H_{ss}^+)$  по данным спектров ядерного магнитного резонанса  $(\Delta H_{ii}^+)$  — энтальпия активации процесса, при котором  $n$ -ое мономерное звено синдиотактически присоединено к  $(n-1)$ -ому, если  $(n-1)$ -ое присоединено к  $(n-2)$ -ому изотактически и т.д.). Показано, что по знаку и значению величины  $[(\Delta H_{ii}^+ - \Delta H_{is}^+) - (\Delta H_{ii}^+ - \Delta H_{ss}^+)]$  можно оценить направление и степень влияния температуры при полимеризации на распределение изотактических расположений  $i$  и синдиотактических расположений  $s$  мономерных звеньев в полимерной цепи. Примерами применения этого метода служат три системы полимеризации по радикальному механизму — метакриловый ангидрид в бензольном растворе, метилметакрилат в массе и дигидрат метакрилата бария в кристаллическом состоянии.

Показано, что критическая температура  $T_1$ , при которой вероятность изотактических расположений  $i$  равна вероятности синдиотактических расположений  $s$ , и критическая температура  $T_2$ , при которой изотактические расположения  $i$  и синдиотактические расположения  $s$  распределены полностью беспорядочно, характерны для каждой системы полимеризации. Только в редком случае, когда  $T_1 = T_2$ , имеется возможность синтезировать истинно атактический полимер при  $T = T_1 = T_2$ .

Обсуждена возможность использования неравенства  $p_{ii} < p_{si}$  (вероятность того, что изотактическое расположение  $i$  следует за изотактическим расположением  $i$ , меньше вероятности того, что изотактическое расположение  $i$  следует за синдиотактическим расположением  $s$ ) в качестве критерия чередующегося распределения изотактических расположений  $i$  и синдиотактических расположения  $s$ . Причём предсказано, что получится полимер, изотактические расположения  $i$  и синдиотактические расположения  $s$  которого стремятся к чередующемуся распределению, если провести полимеризацию метакрилового ангидрида в бензольном растворе при температуре ниже  $-9^\circ (T_2)$ . Полимеры такого типа не были известны в литературе.

Выяснено, что для всех трёх приведенных систем возрастает доля синдиотактических расположений  $s$  в продуктах с понижением температуры полимеризации. Проведённые на примере метакрилового ангидрида расчёты показали, что по сравнению с получением полимера с высокой степенью изотактичности полимеризацией при высокой температуре, синтез полимера с высокой степенью синдиотактичности полимеризацией при низкой температуре имеет большее практическое значение.