

高分子合成方面的新发展 (I)

林 一

(中国科学院化学研究所)

六年以前人們認為要找到新性能的聚合物最好是从合成新的单体着手。当时聚合与共聚合的技术和規律能够很好的掌握。按照已知的方法不会有很大发展的余地。不能控制的是聚合物的几何結構和分子量的分布。1954 Natta 的定向聚合使聚合物的分子具了一定的几何結構,这在高分子合成方面起了巨大的影响也开展了一个新的局面。在縮聚工作里,1958 年的面界縮聚反应是个很重要的发现。本文是介紹近两三年来高分子合成方面比較重要的成就和新的发展。

聚 合 作 用

(一) 乙烯的聚合

乙烯一向是在 1000 大气压下以氧做触媒聚合的。Ziegler 用三乙基鋁和四氯化鈦做触媒使乙烯能够在低压下聚合。这种低压聚乙烯由于所含的支鏈比高压的少,所以結晶度大,熔点較高。这方法在塑料工业上已占有重要的地位,但也存在一些缺点:这类触媒是不溶解于烴溶剂的,聚合反应只能在它的表面进行,这样触媒的用量大;从聚合物中洗掉触媒也很費力。1958 年 Bakelite 公司^[1]宣布一种烴溶剂可溶性的触媒是用四苯基錫,鹵化鋁和微量的鹵化鈦做的。鹵化鈦原是鹵化鋁的常有的杂质,但在这触媒里是个不可缺少的成份。Hercule 公司^[2]的触媒,二(环戊二烯基)二氯鈦和二乙基氯鋁也是可溶性的。所产生的聚乙烯的性质見表 1。每个聚乙烯分子除了在主鏈的末端有甲基外,还可以在支鏈的末端找到甲基。所以甲基的成份越大,表示支鏈越多。

表 1. 各种方法所制聚乙烯性質的比較

	Hercule	Ziegler	高 压
甲基, %	0.05	0.9	2—4
熔点, °C	137	132	111
結晶度, %	85	79	50—60
冲击强度, 呎-磅	7.3	1—3	715

Hercule 的聚乙烯里的甲基成份比 Ziegler 的聚乙烯少得多,几乎沒有支鏈,这样它的熔点就接近于完全是直鏈的饱和烴高分子的熔点, 137°。它的冲击强度較 Ziegler 的高。因为这触媒的可溶性,它容易从聚合体中洗掉;也因它是可溶的,全部触媒都发生了效用,它的用量可以大大地减少。在聚合过程中,这种触媒不会被聚合物所包围以致失去效用,它的有效浓度不致于改变,所产生的聚合物的分子量的分布也因此变得非常狹窄,而且分子量容易控制。

从理論上, 这方法也很有意义. 有人相信低压聚合乙烯必須在固体触媒的表面进行. 现在知道这种看法是不正确的.

(二) 烯类的定向聚合

α -烯类单体, 除极少数外, 不論是用自由基, 酸性或硷性触媒来引发, 所产生的聚合物都是无規立构 (atactic) 的. 如将聚合物的主軸拉开在一个平面上, 碳原子上的取代基 R 是不規則的排在这平面的上或下 (見图 1). Natta 利用 Ziegler 式的触媒来引发烯类的聚合, 得到了定

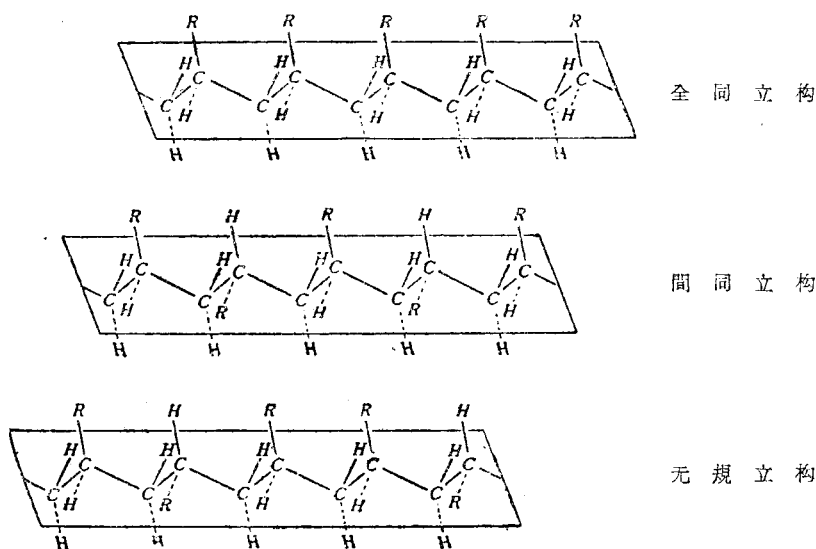


图 1

向的高聚物, 也就是說这分子的几何結構是有一定的規則的. 定向聚合物中主要的一类叫做全同立构 (Isotactic) 高聚物, 它的分子里, R 是在同一的方向. 此外尚有間同立构 (Syndiotactic), 定向鑲嵌等. 从二烯的聚合得有 1,4-順式或反式等几何結構. 用 Ziegler-Natta 的触媒所产生的全同立构聚合物, 除了定向之外, 还有支鏈比較少的特性. 这使全同立构和一般无規立构聚合物在性質上有很大的区别: 全同立构具有高度的結晶性, 而无規立构是沒有結晶的. 結晶度^[3]大大影响聚合物在工业应用上的性能: 硬度; 机械强度, 如抗拉, 弹性等; 熔点范围, 加工难易; 能形成高强度的纖維. 例如无規立构的聚丙烯是油状物, 而全同立构的熔点是 170°C 可以做纖維的材料. 把最便宜的原料——丙烯, 变成价值很高的产品——纖維, 这是定向聚合在工业应用上一个好例子.

(1) 触媒的改进 Ziegler 原始的触媒的专利包括两种成份: (A) 三烷基鋁和 (B) IVa, Va, VIa 族的金属化合物, 例如 TiCl_4 ^[4]. 后来关于这触媒的改进在专利文献中可以分做三类. (B) 成份沒有改变, (A) 成份改变, 或另加入一种成份 (C). 見表 2.

(2) 反应的控制 聚合物的分子的几何結構, 不但取决于聚合时所用触媒的种类, 也决定于聚合反应所用的条件. 改变了触媒的种类或反应的条件可以产生不同类型的几何結構的聚合物, 这在产生多品种方面是很有利的, 但在反应的控制方面也带来了許多麻煩^[5]. 例如丁二烯用同样的触媒在低温聚合时得到 1,2-全同立构聚合物, 在高温得到 1,2-无規立构. 异戊二烯聚合用鋰做触媒时, 产物全部是 1,4-順式的, 用鈉則得 1,4-反式; 用丁基鋰和己烷做溶剂时产了很多的 1,4-順式的高聚物, 但当溶剂改为四氫呋喃时, 聚合物里含 30% 的 1,2-式和 70% 的 3,4-式. 从这几个例子就可以看出这种反应的复杂性了.

表 2. 改进 Ziegler 触媒的类型

类 别	成 份 (A)	成 份 (C)	备 考
1 甲 乙	烷基鋅或錫 Ia, IIa, IIIa 族的烷基化合物		(A) 成份改变
2 甲 乙	三烷基鋁 三烷基鋁	三烷基鋁 鎢	(A) 不变, 另加(C)成份 增加三烷基鋁可使分子量有較佳的分佈 使聚合物容易加工
3 甲 乙 丙 丁	硷金屬鎢 鋰 鋁 鎢 乙基乙氧基鎢 烷基錫或鉛	烃类能和硷金屬鎢起作用的 三氯化鋁 三氯化鋁 IIIb, Va 族的鹵化物	(A) 改变, 另加(C)

以往定向聚合多半是按經驗进行的，而且不是所有的烯类都能用这类触媒得到聚合。Колесников 等^[6,7]証明了用三乙基鋁和四氯化鈦做触媒，苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸都不能聚合。現在已經找到了一些控制的規律^[3]：“強有力”的 Ziegler 触媒如三乙基鋁和四氯化鈦能够使乙烯或丙烯很快聚合为分子量很大的高聚物，但是对带有极性的单体分子或二烯分子，它会生成很稳定的絡合物，使单体分子不能繼續加入，这样触媒就失掉引发聚合的能力，也就是說，触媒被单体分子“毒化”了。“弱”的触媒对促进乙烯或丙烯聚合是較慢的，但对于上述的极性单体等不会生成牢固的絡合物，就可能引发生聚合作用。使触媒变“弱”有以下三途径：(1)以比較不活泼的鈦化合物如 TiI_4 , $Ti(OR)_2Cl_2$, TiR_2Cl_2 来代替 $TiCl_4$ ，或用 V, Cr 或 Fe 代替 Ti；(2) Ziegler 触媒中三乙基鋁的初步作用是使 $TiCl_4$ 还原，生成 $TiCl_3$ ，所以要用較弱的还原剂如高級烷基鋁，氯烷基鋁或 $Na-$, $AlLi-$ ，或 B-烷基鎢的絡合物来代三乙基鋁；(3)用較高温度或用溶剂以降低触媒和单体分子形成絡合物的能力。适当应用上述的方法，可以使丁二烯或异戊二烯成順式或反式的聚合物，也能使丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯或鹵烯成全同立构高聚物。这种原則若能充分証明它的可靠性就会給定向聚合奠下了科学的基础。

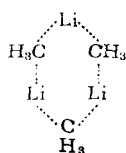
(3) 均相聚合 过去 α -烯类的定向聚合所用的 Ziegler 式触媒都不能溶解于所用的溶剂。Natta 和許多人都認為要有定向聚合，这反应絕對必須在固体的表面进行。最近他們^[9]用可溶性的触媒如三戊基鋁和二氯二(环戊二烯基)鈦的絡合物，或二乙基氯鋁在 $-78^{\circ}C$ 聚合乙烯基异丙醚或乙烯基异丁醚都得到結晶的全同立构聚合物。这些触媒是带弱阳性的和其他定向聚合所用的阴性触媒性質上有所不同。这使他們相信单体分子中在双鍵之旁有可以利用的自由电子对如乙烯醚的氧， $C=C-\ddot{O}-R$ ，这分子的定向聚合就沒有必要用固体的触媒。同样，共轭二烯分子也可以在均相里起定向的聚合。

(4) 定向鑲嵌 聚合物的分子鏈里一段是一种几何构型而另一段是另一种几何构型互相間隔着，这叫做定向鑲嵌(Stereoblock)。以全同立构和无規立构所造成的鑲嵌聚合物和全同立构聚合物对比，它的溶解度高，熔点低^[3]。这分子中有結晶性的全同立构部分，使这分子具有物理硫化的性質，拉伸之后能够回縮。它最終的抗拉強度比一般的硫化橡胶为大。这种硫化作用和化学硫化有所不同，就是当温度提高到这結晶区的熔点以上时，它即失掉硫化作用，但在冷却后仍然恢复。

Клебанский 和 Долгопоск^[10] 发现一种以 1,4-順式和 1,4-反式鑲嵌的聚异戊二烯，具有很特别的性能，即在拉伸的初期，模数很低，以后因結晶开始，模数急速增加，在完全拉伸时；抗

拉强度极大 (4500 p. s. i.).

(5) 反应机理 Ziegler 触媒用两种金属的化合物, 那一种金属是真正的触媒, 各家的看法并不一致. Nenitzescu 等^[11]用二乙基鋅, 苯基鈉或异戊基鈉代替三乙基鋁来和四氯化鈦混合都得到很好的引发聚合的触媒, 这使他們相信有效的成份是 RTiCl_3 , 而三乙基鋁或其他的有机金属化合物不外供給有机基来代替四氯化鈦中的一部分的氯. Natta^[12] 則认为鍵是在鋁的原子增长的, 鈦不外是一种輔触媒. Patat 等^[12]用可溶性的触媒研究反应动力学, 得出的結論是: 金属化合物有无引发聚合的触媒作用是决定于这化合物中是否有“缺少电子”的鍵^[13], 实际上是一种絡合物. 例如甲基鋰的分子式是 $(\text{LiCH}_3)_3$, 它的結構^[14]是



本来鋰原子与碳原子之間应有的一对电子分散在两个鋰原子之間. 每个碳鋰間的鍵只有一个电子 (即缺少电子). 这由碳把两个金属原子連結在一起的鍵叫做“碳桥”. 乙基鋰能够引发 α -烯类的聚合. 这与相类似的烷基鈉是离子型的化合物, Na^+R^- , 它沒有“碳桥”, 也沒有引发聚合的能力. 其他例子見表 3. 烷基鋰或烷基鋁分子里都有“碳桥”, 也都有触媒作用; 当这二物

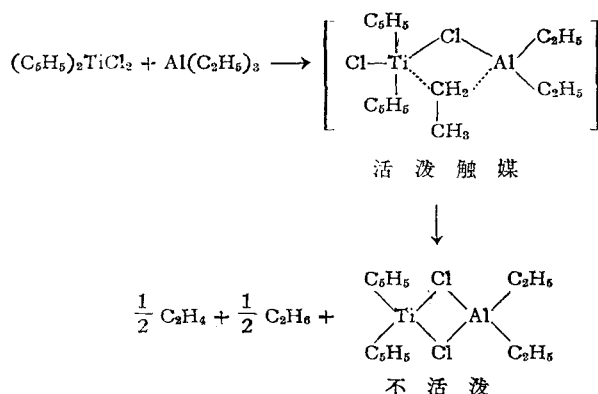
表 3. 烷基金属的結構与引发 α -烯聚合的性能的关系

化 合 物	分 子 結 构	引发聚合的性能	碳 桥
$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		有	有
$\text{Mg} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{X} \end{matrix}$		一些	部分
ZnR_2	单 体	无	无
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$		有	有
AlR_3X		无	无

* 虛綫代表缺电子的碳桥

化合后, 变成盐类化合物, $\text{Li}^+[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^-$, “碳桥”不存在了, 而触媒的作用也随之消逝.

他們认为 Natta 等^[15]用 (环戊二烯基) 二氯鈦和三乙基所做的触媒的結構如下:



按照这活泼的结构, 聚合反应的机构, 见图2:

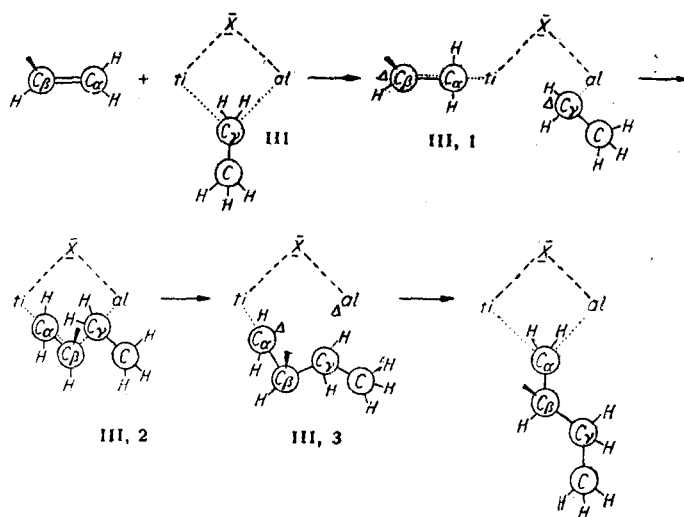


图2 可溶性触媒引发聚合反应的机构

照样继续加入单体分子就成了高聚物。按照这种反应的机理, Natta 和 Nenitzescus 对立的结论得到了统一的解释。

同样也可以想象不溶性的触媒的表面见图3。照上述反应的机理, 聚合的单体分子系在 Ti 与 C₂ 之间加入, 它的活动范围只有 2 Å, 这样单体分子必须排在固体的表面, 引起了定向的作用。若单体加入是在 Al 与 C 之间, 这和固体表面的距离有 5 Å, 那么固体的表面就会失掉有指导定向的效能。

最近 Natta^[16] 也认为定向聚合的触媒是具有缺电子键的双金属络合物。触媒里电负性的原子造成了桥使两个电正性的金属原子连接起来。要 α-烯类聚合, 触媒的络合物中必须有直径极小和电荷大的原子, 这样才能形成紧密阴离子的配位。两种不同金属原子在络合物中产生了对称性, 使单体分子在聚合时取了一定的方向。金属的直径与聚合物的定向程度有很大的关系, 直径越小, 定向的程度越大。

(三) 非烯类的定向聚合

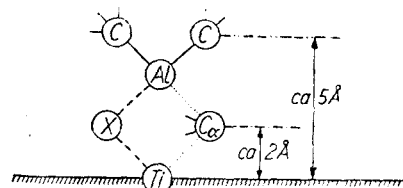
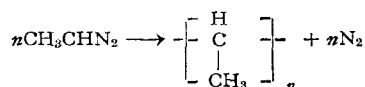


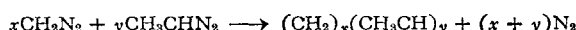
图3 固体触媒的表面

(1) 聚亚烷基 重氮乙烷聚合的产物,聚亚乙基是油状物。

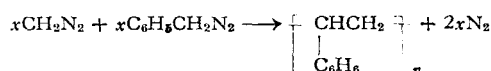


Bawn^[17] 以氯化金做触媒得到了熔点 195—200° 的结晶聚合物。这显然是全同立构,和以前的无规立构性质大不相同。

Коршак^[18] 以三氟化硼在乙醇溶液里使重氮甲烷与重氮乙烷聚合得到无规立构共聚物。

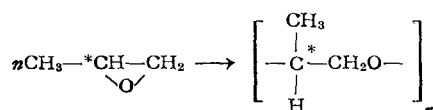


以重氮甲苯与重氮甲烷聚合时产生聚苯乙烯。



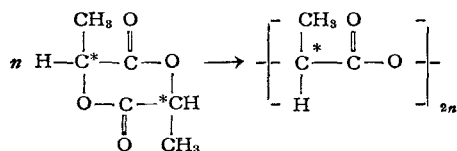
由两种不同单体共聚而产生了另一种单体的聚合物,这是一个很有趣的工作。这聚苯乙烯有高度的结晶性,很大的部分是全同立构的。所用的触媒既然是可溶性的,全同立构型的产生可能是由于苯基的空间障碍引起的;乙基的障碍少,所以没有形成全同立构物。因此他认为 Ziegler-Natta 触媒的定向作用除了固体表面的影响之外,还可能有空间障碍的因素。

(2) 旋光性的单体的聚合 以上所述的定向聚合所用的单体分子中都没有不对称的碳原子。以氢氧化钾或三氯化铁-1-氧化丙烯的络合物做触媒^[19] 来引发 1-氧化丙烯都能得旋光性的结晶聚合物。这是全同立构的。dl-氧化丙烯用氢氧化钾催化的产物是无规立构油状物,这



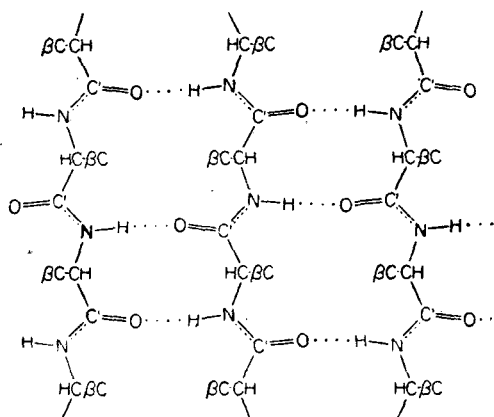
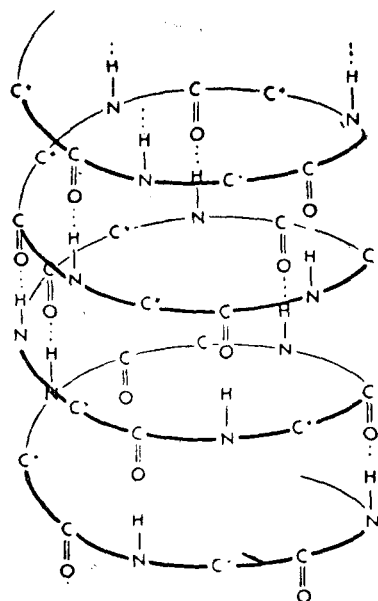
是可以理解的。但是用了三氯化铁-氧化丙烯的络合物做触媒所得到的是结晶的全同立构聚合物。可见三氯化铁-1-氧化丙烯或-d-氧化丙烯的络合物能够分别催化 l-或 d-氧化丙烯成为相应的全同立构高聚物。用异丙氧基铝和氯化锌等^[20]做触媒也能使氧化丙烯或苯氧基氧化丙烯部分变成全同立构聚合物。

旋光性的交脂^[21]可以用 Zn, PbO, MgO 等催化成为旋光性的聚合物。与无旋光性的聚合

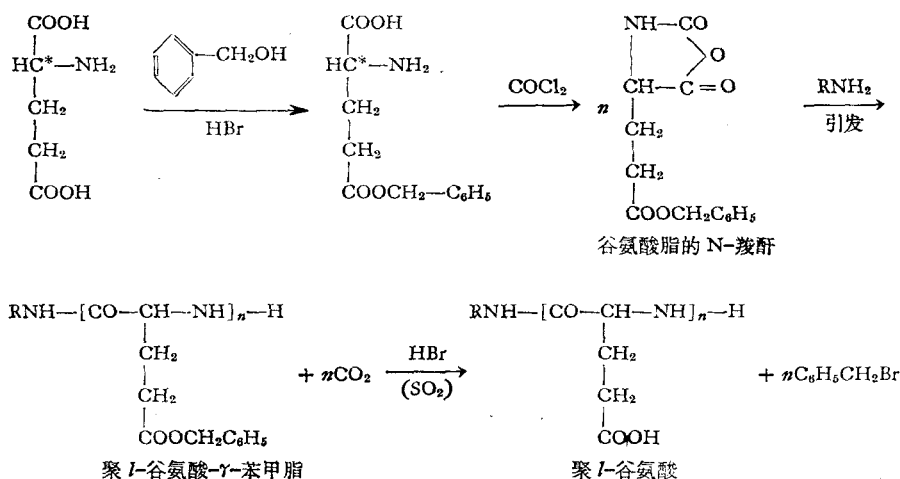


物比较,它的溶解度低,结晶度高,水解难,熔点高。由聚合物的旋光率可以测定它的全同立构的成份。

(3) 螺旋型的聚合物 聚合物的分子链大体可以分做三类型: 1. 无规链团同时有分子内 Brownian 运动,如橡胶,熔融或溶液里的塑料; 2. 无规链团,但有固定的形态,在玻璃化温度以下的塑料属于此类; 3. 结晶聚合物。大多数生物所产生的聚合物^[22]如蛋白质,核酸等不属于以上三类型。它们具有更高一种的结构,即所谓“分子内结晶”(Intramolecular crystallization)。这现象在生物系统中起了一定的作用。聚胜有两种结构:β-式(见图 4)及α-螺旋型(见图 5)。β式即张开的链,由分子与分子间的氢键连接起来。这和尼龙的构造一样。至于α螺旋型,由于螺旋的形状使 C=O 与分子内相隔三个单元的 NH 成了氢键。它稳定了螺旋型。这就是“分子内结晶”的现象。在溶液里这种状态是否仍旧保持着是个重要的问题,换言之,在溶液里

图 4 β 式图 5 α -螺旋形

整个分子虽然是自由活动的,但是在分子链的方向是否仍能具有周期性即螺旋型。Doty 等^[23]按下列公式合成聚 *l*-谷氨酸和聚 *l*-谷氨酸- γ -苯甲脂:



他们证明^[24]聚 *l*-谷氨酸- γ -苯甲脂分子在二甲基甲酰胺饱和的氯仿溶液里确实保持着螺旋型,但在极性较强的溶剂如二氧乙烷里是无规线团。聚 *l*-谷氨酸在二氧六圆及 0.2N NaCl 的水溶液里^[25],当 pH 小于 5 时,呈螺旋型, pH 增大它逐渐变为无规线团。他们还发现了螺旋型本身的几个特性:聚 *l*-谷氨酸- γ -苯甲脂在二氧六圆溶液里^[22]呈螺旋型,它的旋光率(钠 D 线)是 $+9^\circ$;在三氟乙酸里它是无规线团,旋光率 -46° 。螺旋型和无规线团的旋光率相差 55° 。可见螺旋型聚合物,除了每个不对称碳原子有旋光性外,螺旋型本身也呈现了旋光性。不但如此,在谷氨酸脂的 *N*-羧酐引发聚合的过程中^[26]有两种大不相同的聚合速度。聚合开始时速度是慢的,聚合到 8 至 12 个单位时,变成螺旋型结构。聚合速度突然增加很多。

(四) 管道聚合

定向聚合在合成化学的领域里算是近几年的事，可是自然界早就产生了许多定向的高聚合物，如蛋白质，纤维素，核酸等。自然界定向的方法是用酶做成“分子模具”将适合这模具的小分子排列在一定的方向，然后聚合。这显然和 Ziegler-Natta 法不同。现在这自然界所用的方法可以仿造了。丁二烯与脲素混合成了络合物，再以 1 兆电子伏特的电子射线来引发聚合；聚合后用水溶解脲素，得到硬度高，韧性大的高度结晶的聚合物。这和一般橡胶状的聚丁二烯有着显著的不同^[27]。脲素的晶体里有管道，单体分子整齐地排在管里。当聚合时，单体分子只能首

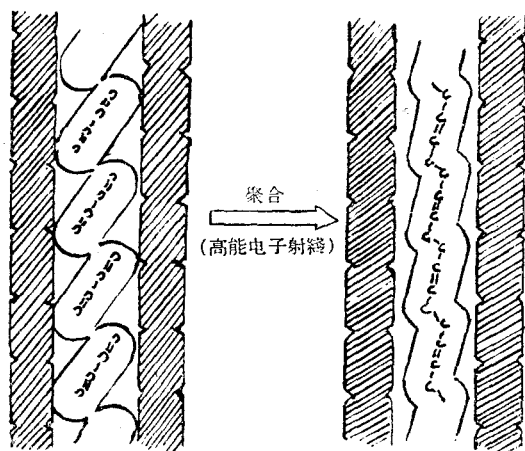


图 6 管道聚合图解

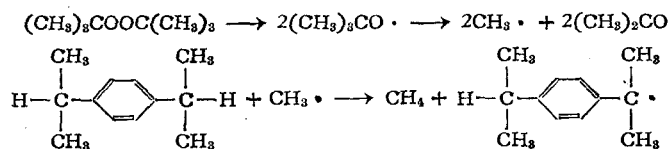
尾相接，聚合物完全是 1,4-反式的，不能产生枝链（见图 6）。用同法也能把氯乙烯，偏氯乙烯，丙烯腈，环己二烯聚合。这法也有它的局限性。单体分子的形状大小必须和这管道符合。一种管道只能用于几种的单体。这聚合物一定是定向的。

脲素和烃类能生成“间充络合物”(Inclusion complex) 是前已知道的事。Schlenk^[28]以各种烃和硫脲制备络合物并测定络合物中两化合物的克分子比。知道每一克分子烃所化合的硫脲的克分子数是和烃分子的长度成正比例。这说明了烃分子是很整齐的排在硫脲的晶体的管里。将 2,3-二甲基丁二烯与硫脲^[29]生成络合物。硫

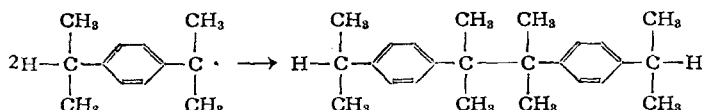
脲与二甲基丁二烯的克分子比是 2.7。经 83 日，68% 的二甲基丁二烯起了聚合。测定硫脲与二甲基丁二烯的单体及聚合体的总和的比值是 2.8 这和未聚合前相似。可见这高聚物是由络合的二甲基丁二烯聚合来的，也证明这聚合是在硫脲的晶体的管里进行的。

(五) 重合聚合

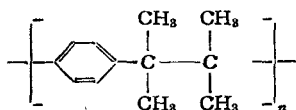
Коршаков 等^[30]发明了一种新型的聚合方法，系用过氧化物在 170—200° 使多种化合物聚合。它和加聚反应不同，因所用的单体不是烯烃，而是饱和的化合物；这种聚合不是链反应而是逐步进行的。它又和缩聚不同，因反应是不可逆的。例如二过氧叔丁基与对二异丙苯的反应如下：



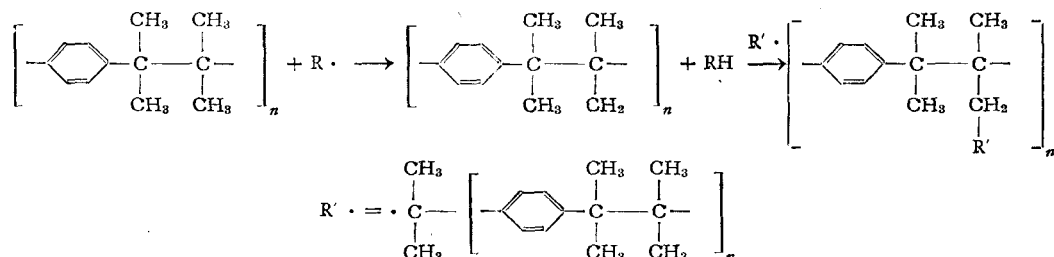
两个生成的对二异丙苯的自由基聚合成二聚体：



二聚体再以同法继续再聚合成高聚物：



一部分的聚合物起了交联作用:



改用过氧苯甲酰来供给自由基可以避免交联的现象, 因为苯自由基只能打击叔碳的氢, 而不能打击甲基的氢。用不同化合物聚合的结果见表 4。

表 4 再合聚合物的性质

单 体	聚合物的分子量	融 点 °C
联 苯	1500	136—166
对二甲苯	1600	108—130
二异丙酮	800	130—172
二异丙茂	8200	155—180
对二氯苯	4500	230—280

参 考 文 献

- [1] Chem. Eng. News, 46, April 28 (1958).
- [2] Chem. Eng. News, 56, July 21 (1958).
- [3] G. Natta, Chem. and Ind. 1520 (1957).
- [4] E. G. Curphey, British Plastics, 30, 486 (1957).
- [5] H. Melville, Plastic Inst. Trans., 26, 281 (1958).
- [6] Г. С. Колесников, Н. В. Климентов, Изв. АН СССР, ОХН, 652 (1957).
- [7] Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, 236 (1957).
- [8] S. M. Atlas, H. Mark, Angew. Chem., 71, 110 (1959).
- [9] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Cesca, Angew. Chem., 71, 205 (1959).
- [10] H. Mark, Modern Plastics, 111 July (1958).
- [11] C. D. Nenitzescu, Ciresicahuch, A. Huch, Angew. Chem., 68, 438 (1956).
- [12] F. Patat, H. Sinn, Angew. Chem., 70, 496 (1958).
- [13] H. C. Longuet-Higgins, Quart. Rev., 11, 121, (1957).
- [14] E. G. Rochow, D. T. Hurd, R. N. Lewis, The Chemistry of Organometallic Compounds, Wiley and Son, Inc., New York (1957).
- [15] G. Natta, u. Giannini, G. Mazzanti, P. Pino, Angew. Chem., 69, 686 (1957).
- [16] G. Natta, Gazz. Chim. Ital. 89, 89 (1959).
- [17] C. E. H. Bawn, A. Ledwith, Chem. and Ind., 1180 (1957).
- [18] В. В. Коршак 中国科学院化学研究所学术报告(1958).
- [19] C. C. Price, M. Osgan, J. Am. Chem. Soc., 78, 4787 (1956).
- [20] M. Osgan, C. C. Price, J. Poly. Sc., 34, 153, 165 (1959).
- [21] J. Kleine, H. Kleine, Macromol. Chem., 30, 23 (1959).
- [22] P. Doty, Lectures, International Symposium on Macromolecular Chemistry, p 5, Prague (1957).
- [23] E. R. Blout, R. H. Karlson, J. Am. Chem. Soc., 78, 951 (1956).
- [24] P. Doty, J. H. Bradbury, A. M. Holtzer, J. Am. Chem. Soc., 78, 947 (1956).
- [25] P. Doty, A. Wada, J. T. Young, E. R. Blout, J. Poly. Sc., 23, 851 (1957).
- [26] R. D. Lundbery, P. Doty, J. Am. Chem. Soc., 79, 3961 (1957).
- [27] Chem. Eng. News, 47, April 28 (1958).
- [28] W. Schlenk Jr., Annalen 573, 142 (1951).
- [29] H. Claisen, Z. Elektro-chem., 60, 982 (1956).
- [30] В. В. Коршак, С. Л. Сосян, М. В. Цастякова, ДАН, 121, 299 (1958).