

譯 述

立体定向的聚合作用和催化作用

G. Natta

化学的二个重要分支,动力学和催化作用,在应用到高分子领域时取得了特殊的含义。

当化学家初次接触有机高分子领域的工作时(自然界在这领域中作出了很多范例),获得的意外结果是所用催化方法与合成低分子量物质中经常所用的方法截然不同。对于后者,异相催化作用代表着催化作用中最重要和最丰富的一个分支,这种催化在合成低分子量产物方面已有卓越的结果,过去在合成高分子方面,则数均相催化历程发展较高(至少在它的起始相);特别是由自由基,曾被不恰当地称为催化过程所引发的过程。

不管怎样,由自由基引发的高放热过程,已经是一种能使得由简单的单体产生出分子量到几十万或几百万的聚合高分子的过程,并给工业规模生产热塑树脂带来了生命。如果在化学家制造的高分子和天然产物之间作一番对比,我们会看出一种根本性的差别。天然产物往往与精确的排列和组成元素间的立体规则性相对应,而大多数合成产物则具有不规则的立体结构和不整齐的化学结构。当然有些由于它们本身结构的规则性的合成聚合物不在此例,譬如那种由缩聚在末端位置上含有反应基团而不带分支的简单结构的单体单位所制成的尼纶,以及有些聚合物如由高度对称性分子的单体加聚所制得的聚异丁烯。在其他的许多场合,不论是用加聚或缩聚制成的不规则结构的聚合物都不能结晶化。

与天然的生化过程所掌握的手段比较,化学家虽然掌握了较强的活化方法(从极高温到强高能辐射),但仍未驾驭和控制这些过程,从而可把简单的不对称单体分子排列成与预先由立体观点所建立的模型相一致的有规则的结构。

与此相反,许多天然高分子,例如天然橡胶,纤维素,丝和许多蛋白类物质,它们的单体单位的排列都是有规则的。这种排列不仅是与它们的化学组成的规则性,而且也是和各别单体的立体构型相当的。天然高分子是与同样构型的模型恒定地重复的情况相当的。

在双烯聚合物的范围内,合成产物和天然产物之间的差别是十分明显的。

一面是古巴橡胶,另一面是古塔波胶代表了单体单位各以同样立体构型顺式 1,4 和反式 1,4 所重复着的产物。一个是常温下最好的弹性体,另一个则是首批知道的具有热塑性的线型高分子的一种代表。两者都结晶化:第一种在低温或者假如因拉伸而发生定向的情况,另一种在室温或稍高的温度下有几种多晶体形态。

与此相反,直到四年以前所有的双烯聚合的合成产物都是无定形的。

对双烯聚合所进行的四十多年的研究,并没有做出可以体现天然橡胶全部弹性性质的聚合物。

具有立体规则性结构的合成高分子

高分子的碳原子的立体构型是高分子结构不规则的原因。

在自然界有許多含有对称原子的聚合物,在这些聚合物中,全部单体单位都有同样的立体构型(結晶性蛋白,纖維素),而所有由乙烯基不对称单体($\text{CH}_2=\text{CHR}$ 或 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{R}''$ 类型的)加聚而成的合成聚合物,往往在它們的主鏈上含有不同立体构型連續成不規則状态的碳原子,除非 R 的大小和 H 的大小相差很少(就是說 R 是 H 的同晶体),否則它們不能結晶化。只有在异丁基乙烯基醚的阳离子聚合中,許尔特克奈脱制成过含有二种不同类型聚合物的混合物,其中之一可以結晶,因此在結構上是有序的^[1]。

1954 年初在米兰技术学院发现的立体定向催化过程,使得在 α -烯烴和双烯的二种場合,都能合成出具有立体有序結構的綫型头尾聚合物^[2]。在 α -烯烴聚合物的范围内,能够生成全同聚合物,在这种聚合物中,鏈的长段上的所有叔碳原子都呈现出同样的构型。这样制成的全綫型結晶性产物具有高的熔解温度,它的物理性質和以往所知的聚合物也完全不同。

从双烯单体,还进一步得到其他的結晶性聚合物,在这种聚合物中,結晶性是由于有相反立体构型的单体有規則的交替而生成。

为了对这二类結晶聚合物給以簡明的定义,我創議了二个新名詞,全同 (isotactic) 和間同 (syndiotactic)^[2,3]。另一方面对具有相反立体构型单体单位而分布不規則的无定形聚合物,称它为无定型 (atactic)。后来馬克还提議用有定型 (eutactic) 的名詞来定义全部有規則結構的聚合物,不管它們的立体結構的类型如何。

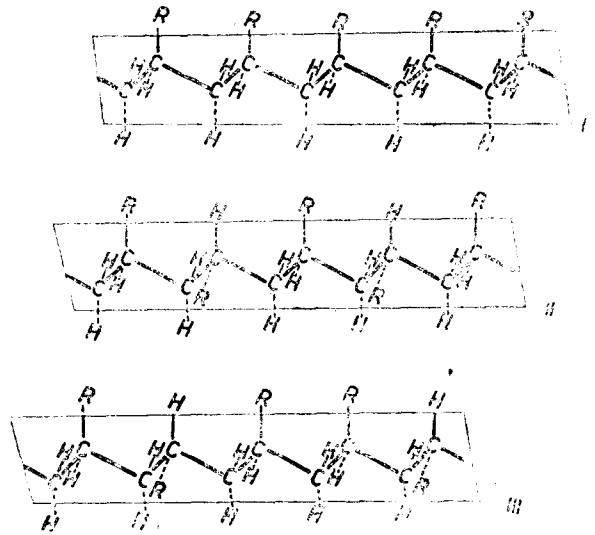


图 1 乙烯基聚合物的不同立体异构物
(在这些聚合物中主鏈被假定完全伸展在同一平面上; I 全同, II 間同, III 无定型)

新的間同和全同結構具有独特的鏈結構,这种結構在天然烴中并不存在。全同聚合物的螺旋形的鏈是由結構上相同的单体单位构成的。間同聚合物則有这样的鏈,在这鏈上所重复着的后繼单位是用平行和鏡式反射的方法实现的;因此相邻的单体单位在結構上互成对映体。

虽然在自然界中全同聚烴并不存在,但是在某些結晶性蛋白質(如 α -角朮)(图 6)和某些螺旋形的具有全同聚合物的多糖之間仍可观察到結構上的一定相似性。

在这样一些聚合物中,鏈有着一种以同样相对的立体构型的单体单位有規則地接續的螺旋形結構。在 α -角朮的場合,叔碳原子与一些不同化学組成的基团相連接。因此它們是光活性的。但在綫型的头尾 α -烯烴聚合物的情况,叔碳原子包含着二个相同的次甲基团。因此由叔碳原子的不对称性所造成的立体异构物的現象,特别是在較长的鏈中,只能从每个单体单位与它前面的或后面的一个单位的相对构型所产生。

事实上在极长的高分子中,我們能够忽略由于末端基团的不同以及連接到叔碳原子上的那些主鏈段的长度不同所造成的影响。

全同和无定型聚合物的性質差別十分显然。第一种是結晶性的,能够做出阻抗很高的薄膜,紡織纖維和有高熔化温度的結实而硬的成型物品。无定型聚合物可以看作是粘性的液体,如果它們的分子量足够高时,可以做成弹性橡胶。

在全同和无定型聚合物之間我們已經分离出一系列的中間产物^[4],它們的熔解温度較相

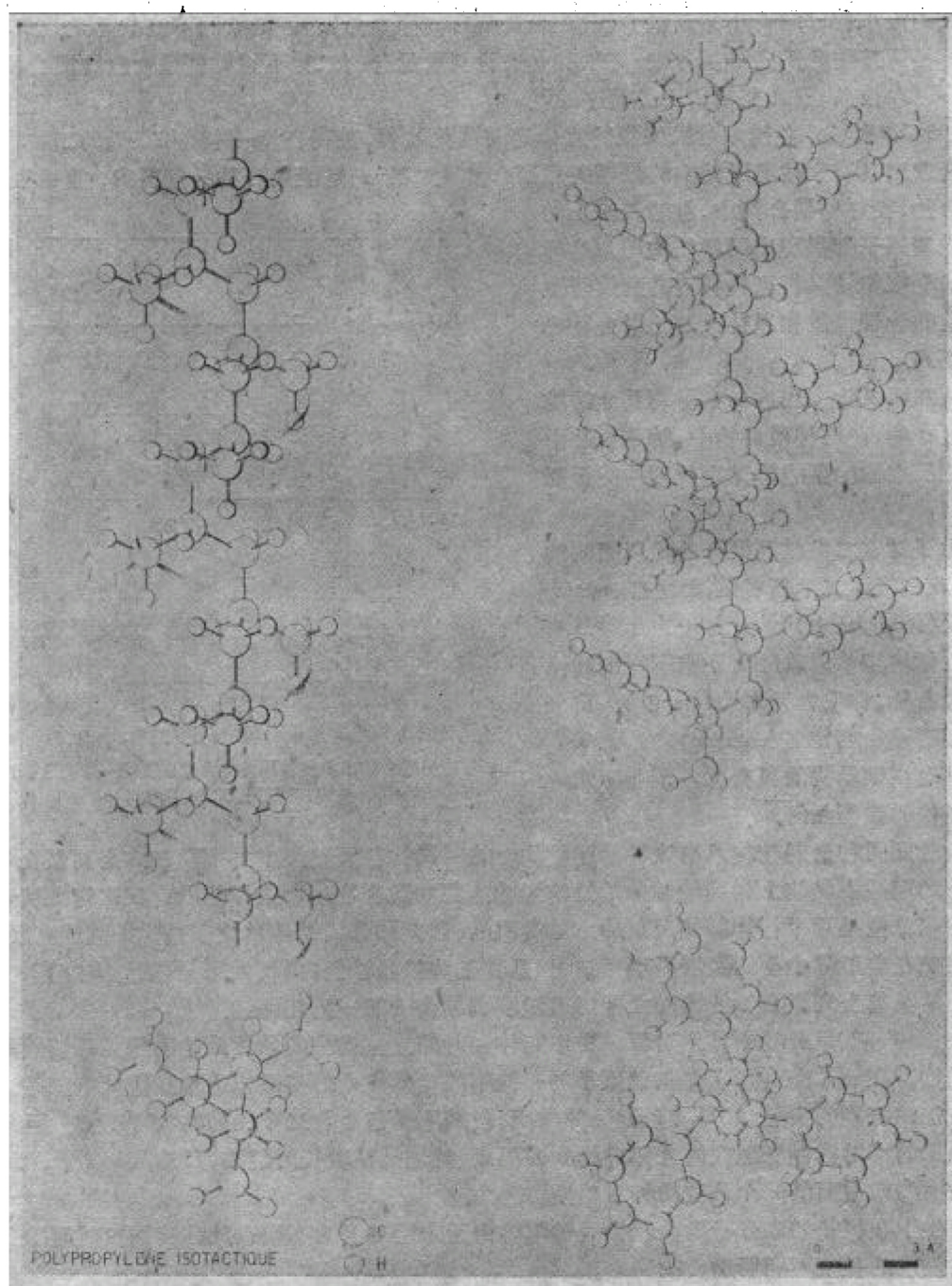


图 2 以 X-线测定的全同聚丙烯和聚苯乙烯的链结构

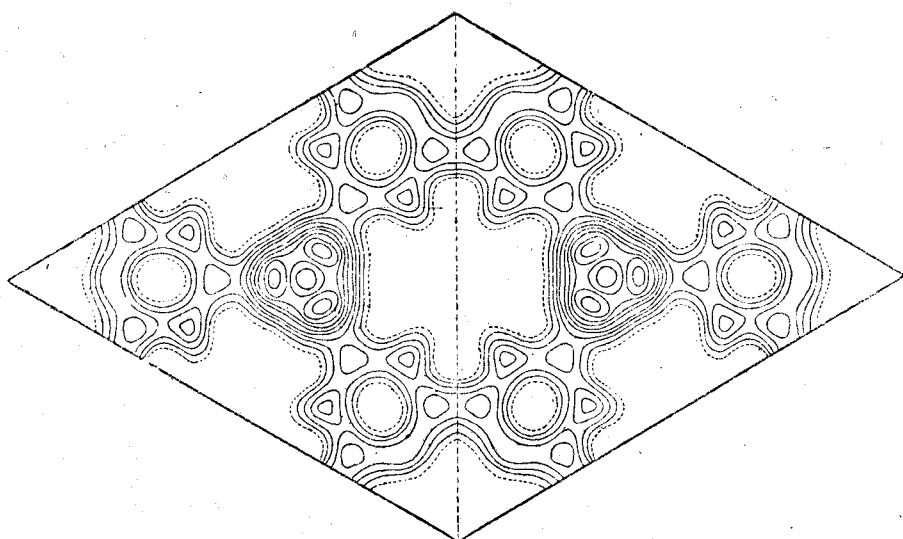


图 3 在与 C-轴成法綫的平面上聚苯乙炔的电子密度的投影

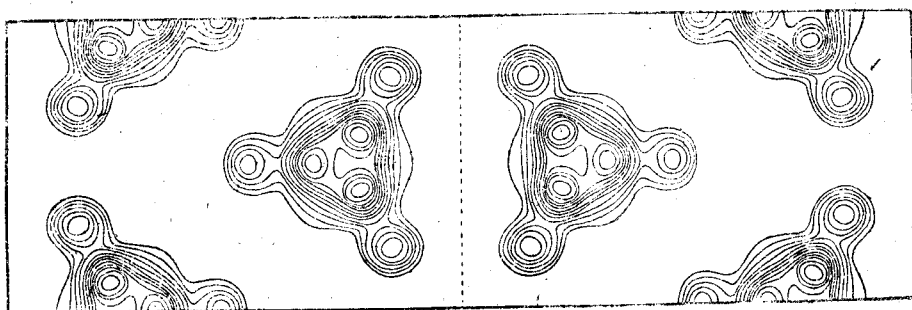
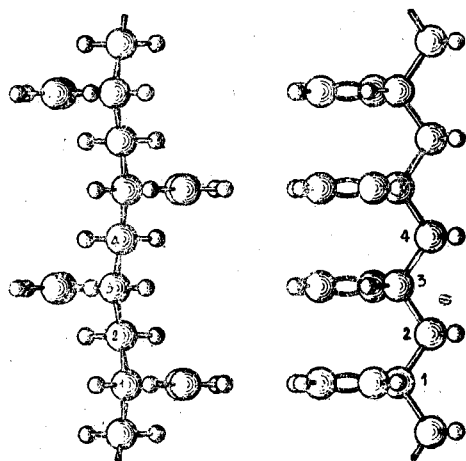


图 4 在与 C-轴成法綫的平面上聚丙烯的电子密度的投影



聚丁二烯 1-2 間同的

图 5 結晶性 1-2 間同聚丁二烯的鏈的形态

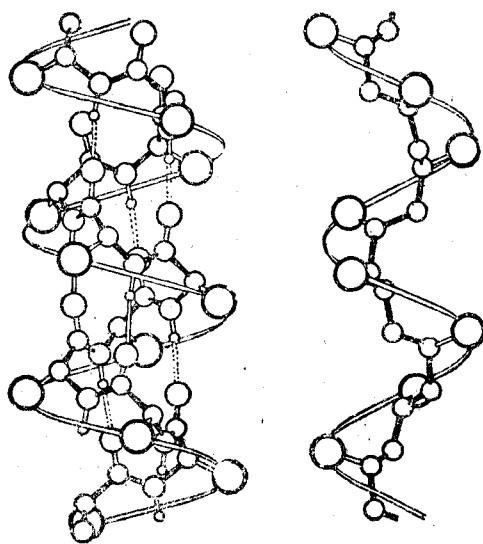


图 6 按照鮑林-考雷对 α -角甬(3.7 螺旋型) 和按照納太-考拉第尼对全同 4-甲基戊烯 (3.5 螺旋型) 的直螺旋型 結構之間的对比

应的全同聚合物为低。

这样一些聚合物，在这些聚合物中其全同鏈段的一部分构型被相反的构型段或无定型段所交替时，称做定向鑲嵌聚合物 (stereoblock polymer)(图 7)。

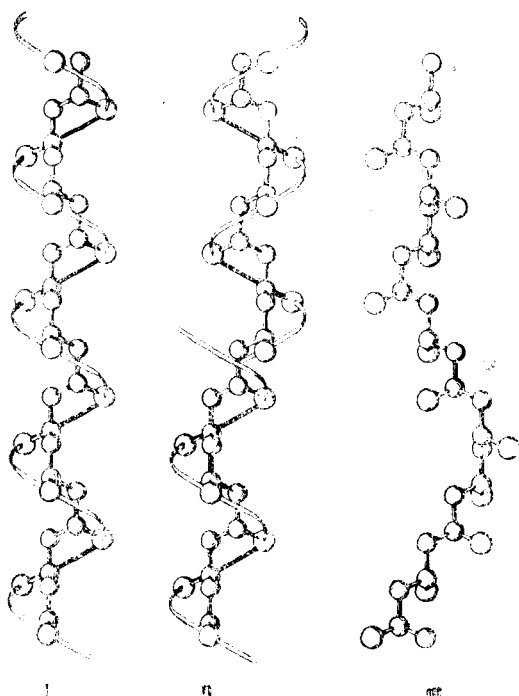


图 7 全同鏈 (I) 与由二个具有不同构型的全同部分所构成的定向鑲嵌鏈段 (II) 以及与无定型鏈 (III) 的比較

鏈的立体不規則性所起降低熔解温度的作用与化学不規則性相同，因此有可能按照它們的立体不規則性制成熔解温度連續变化的一系列立体异构的聚合物(表 1)。对于分子量极高的聚合物，其熔解温度可因定向鑲嵌聚合物中各别的全同段平均长度的縮短从全同聚丙烯的 175°C 降低到 100°C(表 2)。

平均分子量降低到 5000 以下，引起的熔解温度的下降十分大。这种情况对純全同聚合物也是如此，因为末端基团使晶体成为不規則性。这样一些不規則性与定向鑲嵌聚合物的鏈中由内部的不規則性所造成的影响相似。

聚合过程的立体定向性

过去，采用較多的加聚过程是由自由基历程来进行的过程。它們被認為是一种催化过程；但是事实上它們并不是，因为这类被称做催化剂的物质(过氧化物，过氧化氢物，过氧酸以及它們的衍生物，偶氮化合物)在反应之后并非

保持不变，而如果它們真是催化剂，是應該这样的。当然，它們是引发剂，由于它們能分解成自由基而起作用，并且消耗在聚合过程之中。

由自由基过程产生的聚合物，其結構有頗大程度的不規則性，这可归結于自由基的高度反应能力，它們的位置之多半局限于成长鏈的自由末梢，以及它們之有向鏈的其他位置或别的分子轉移的可能性等等的原因：

1) 化学性质的不規則性，譬如聚合鏈中的支化，头尾結構的顛倒，以及由于与溶剂分子发

表 1 具有各种立体異構組成的聚丙烯的熔点和結晶度

抽提所用溶剂	1) 用 TiCl_4 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化剂制成的聚丙烯的級分； $R = 2.5$; $T = 90^\circ\text{C}$; $[P_{\text{开始}}] = 21$ 大气压			2) 用 TiCl_4 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 制成的聚丙烯的級分； $R = 2.8$; $T = 35^\circ\text{C}$; $P_{\text{恒定}} = 3.3$ 大气压			3) 用 TiCl_3 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 制成的聚丙烯的級分； $R = 3$; $T = 70^\circ\text{C}$; $[P_{\text{开始}}] = 21$ 大气压			用 TiCl_3 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 制成的聚丙烯的級分； $R = 2.5$; $T = 80^\circ\text{C}$; $P_{\text{恒定}} = 6$ 大气压		
	$[\eta]$ 100 cm^3/g	結晶度 %	熔点 $^\circ\text{C}$	$[\eta]$ 100 cm^3/g	結晶度 %	熔点 $^\circ\text{C}$	$[\eta]$ 100 cm^3/g	結晶度 %	熔点 $^\circ\text{C}$	$[\eta]$ 100 cm^3/g	結晶度 %	熔点 $^\circ\text{C}$
戊 烷	0.51	27	114	1.12	11	114	0.35	15	106	0.42	27	110
己 烷	0.61	37	130	1.13	29	135	0.67	25	110	0.55	36	127
庚 烷	0.68	54	159	0.92	41	159	0.90	41	147	0.63	52	159
2-乙基己烷	1.22	64	170	1.01	52	168	1.12	53	168	0.86	62	170
辛 烷	2.03	68	174	3.11	60	174	1.63	62	174	1.32	64	174.5
殘 渣							3.50	64	174	2.97	66	174.5

表 2 用在 35° 和 90°C 之間的溫度由氯化鈦和三乙基鋁制成的各种催化剂所获得的粗聚合物的分級

級 分	溶 于	不 溶 于	結 晶 度 %	熔 点 °C	立体不規則性 %*
I	—	三 氯 乙 烯	75—85	176	0
II	—	正 辛 烷	64—68	174—175	0.4—0.8
III	正 辛 烷	2-乙 基 己 烷	60—66	174—175	0.4—0.8
IV	2-乙 基 己 烷	正 庚 烷	52—64	168—170	2.5—3.4
V	正 庚 烷	正 己 烷	41—54	147—159	7.2—12.2
VI	正 己 烷	正 戊 烷	25—37	110—135	17.3—27.8
VII	正 戊 烷	—	15—27	106—114	26.1—29.5

* 假定理想的結晶聚合物熔于 176°.

生鏈轉移,或由于与別的自由基偶合而发生調聚作用等.

2) 由不对称单体单位的各种可能的立体构型所造成的立体不規則性.

官能团的体积可能是对立体构型产生不規則性的唯一障碍. 每一个单体单位在加成中,官能团促使单体的排列对于在它之前的一个单位具有相反的构型. 因此在有些乙烯基的聚合物(聚氯乙烯,聚丙烯腈)中使間同順序的机率出現較高.

阳离子过程,生成的聚合物一般分子量較低,化学結構和立体結構不規則. 这与它的鏈轉移很方便有关. 除非在极低的温度和用特殊单体聚合时,才显现出一定的对称性(异丁烯).

第二种聚合过程是阴离子催化过程. 如果不包括苏联在战前所生产的以鈉催化剂聚合丁二烯的合成橡胶,这一过程在过去是十分不重要的. 这种聚合既不能使化学特性化也不能使立体定向,因为由它制成的聚合物系由单体单位的不同鍵合,部分为 1-2, 部分为順式 1-4 及反式 1-4 所組成.

α -烯烴和双烯烴的真正立体定向的催化过程,直到 1954 年初才发现.

这些过程(我們定名为阴离子配位历程)是在有催化作用的絡合物存在下进行的,并使我們在意大利第一次制成全同和間同聚合物,以及四种不同的高結晶性的純聚丁二烯的定向异构物(二种以 1-2 鍵合的全同和間同聚合物及二种以 1-4 鍵合的順式和反式聚合物). 这里,这些催化絡合物是由低价过渡金属的化合物与具有离子半径小正电性高的元素的金属有机的衍生物所組成的.

在美国发展出来的用鋰的金属有机化合物的阴离子过程,首次由异戊二烯制成象天然橡胶的极大部分为順式 1-4 构型的合成橡胶.

在立体定向催化作用中各种单体的行徑

单体的化学性質对离子催化剂,特别是对阴离子配位催化剂起着主要的影响,例如在单体分子双鍵的邻近,存在推电子或吸电子基团时,就决定了应用某种催化历程聚合的趋势^[5].

众所週知,含有推电子取代基的单体对阳离子的聚合作用反应較好.

有关于阴离子型經典性的聚合作用的数据十分缺少,这些数据又只牵涉到极少数的单体. 数据証明阳离子过程聚合較好的单体,不能用阴离子过程聚合. 只有那些另与別的双鍵或芳烴基共軛的单体,由于它們的极化性較高,才能使阴离子和阳离子过程都发生聚合作用.

新的配位阴离子聚合过程看来与旧有的图式显然不能符合,因为它们能与推电子基团的单体(如 α -烯烴,正常只能用阳离子历程聚合),而不能与含有吸电子基团的单体聚合,而后者正常是用阴离子催化剂聚合的.

这是由于配位阴离子催化剂系統的极不稳定所造成的,它們不仅对能提供氫阳离子(对

所有的阴离子催化过程都是普遍的一种性质)的这些含有活动氢的物质,而且也对含有“孤立电子对”原子的物质具有很高的敏感性。正是后者与含有金属有机的缺电子络合物催化剂的很易起反应,因而截断了它们的催化活性。这样,那些认为可由硷性或亲质子催化剂聚合的许多典型单体(丙烯腈, 甲基丙烯酸甲酯等等)就不能被典型的配位阴离子催化剂聚合。也只有当络合物中配位金属原子的正电性受到削弱时,才有可能用含有过渡金属络合物组成的催化剂来聚合含有氧, 氯或其他卤素的单体。这类催化剂在某些方面具有介乎阳离子和阴离子催化剂之间的一种特性,它们也能够,但只有在很特殊的情况下,起立体定向作用(表 3)。

表 3

单 体	取代基的作用	对 反 应 的 反 映	
		简单的离子的	与含过渡金属的 络合物的
CH ₂ =CH-CN	[推电子]	[阴离子聚合]	[取代剂与极缺电子络合物反应]
CH ₂ =CH-CROOR ₁			
CH ₂ =CH-F			
CH ₂ =CH-Cl			
CH ₂ =CH-Br			
CH ₂ =CH-O-CH ₃	[诱导效应]	[阳离子聚合]	[可能的配位聚合, 非阴离子的]
CH ₂ =CH-OCH(CH ₃) ₂			
CH ₂ =CH-O-CH ₂ CH(CH ₃) ₂			
CH ₂ =CH-CR=CH ₂			
CH ₂ =CH-C ₆ H ₄ -F			
CH ₂ =CH-C ₆ H ₅	[共轭效应]	[阴离子聚合]	[具有极缺电子配位络合物的]
CH ₂ =CH-C ₆ H ₄ -CH ₃			
CH ₂ =CH-C ₆ H ₄ OCH ₃			
CH ₂ =CH ₂			
CH ₂ =CH-CH ₃			
CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃	[吸电子]	[阳离子聚合]	[高度立体定向聚合]
CH ₂ =CH-CH(CH ₃) ₂			
CH ₂ =C(CH ₃) ₂			
CH ₂ =CR(CH ₃)			

不少作者建议过许多图式,在这些图式中单体按照它们对各种不同类型的催化剂(阳离子和阴离子)或游离基型的引发剂的反映进行了排列。本表所列的图式,我们试把配位催化剂的特征也概括在内。

在碳氢化合物的场合,推电子基团的存在(如 CH₃)使单体能用典型的弗里特爾和克拉富脱阳离子催化剂来聚合。 α -烯烃和偏乙烯烯由此易被非立体定向的阳离子催化聚合,而不能用典型的阴离子聚合。

一般说来,立体定向性似乎与所用催化剂的类型有关,这些催化剂的作用机理与以单体的化学性质为基础的正常所用的机理不同。反应速率过高,就使聚合作用失去定向控制。事实上为了使通常易被阴离子过程聚合的单体能够立体定向地聚合,必须使用阴离子催化剂,相反,易被阴离子过程聚合的含有吸电子基团的单体,为了能够立体定向地聚合,用阳离子催化剂应该更为适合。

在阳离子聚合过程的场合,一般情况它是不能立体定向地控制的,但在采用催化活性有所削弱的条件下(低温,使含有孤立电子对的物质与缺电子催化剂络合等等),可能使立体定向化。

Schidknecht 首先在低温下采用 BF_3 和醚络合的阳离子催化剂实现了乙烯基单体部分立体定向的聚合作用。

以最典型的阴离子催化剂所不能聚合的 α -烯烃, 相反, 用配位阴离子催化剂, 特别是异相催化剂可以聚合。在这种催化剂上进行着牵涉特定双键的活化在内的单体的化学吸附。这样, 使得不能被均相阴离子催化剂聚合的单体, 也可能聚合。催化剂固相上有顺序的结构使得在全同 α -烯烃聚合中能够成为立体定向。

在含有吸电子基团单体的场合(如乙烯基乙醚, 氯乙烯等等), 阳离子聚合比在含有推电子基团单体中不容易。可是在使用含有过渡金属的络合物, 并且它的正电性较典型的 Ziegler 催化剂为弱时, 也可以使这类单体聚合。例如以某些含有过渡金属, 铝和氯的络合物为催化剂, 我们得到了高收率的具有分子量高的乙烯基烷基醚的聚合物, 它的结晶性还比 Schildknecht 用三氟化硼乙醚组成不含有过渡金属元素的催化剂所制成的聚合物为高(表 4)。

表 4 用含有钛和铝的结晶络合物聚合丁基乙烯基醚

络 合 物	催化剂的活性	聚合物的特征
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	无	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}$	中等	全同
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$	高	全同

配位阴离子催化剂和它的立体定向性

四年以上的研究工作使我们对立体定向催化剂和立体定向性的可能原因有一些了解。

配位阴离子的聚合发生在金属有机络合物所含的极正电性原子和碳原子以及至少和一个过渡金属原子相联结的时候。

过渡金属的 α 轨道的不完全, 可能是使得乙烯基与络合物发生最初联结的原因, 但由于乙烯基处在极化环境之中本身的趋于极化, 就使得它将取代较少的碳向正电性金属旋转, 将取代较多的碳向原先与金属络合物联结的负的基团桥动。

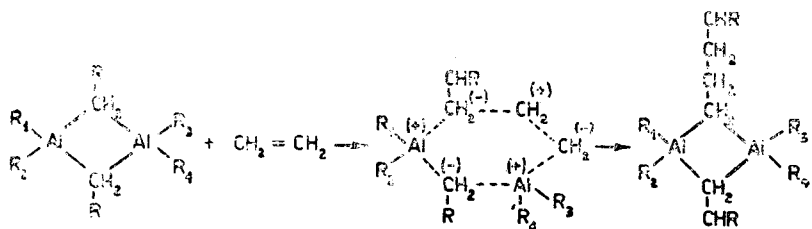


图 8 用可溶性金属有机络合物催化聚合乙烯

所有的立体定向催化剂都由缺电子的二种金属的络合物所构成。在这些催化剂中, 负电性原子在直径极小的极正电性金属原子之间构成桥键。

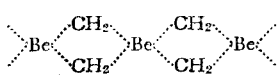
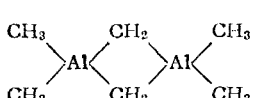
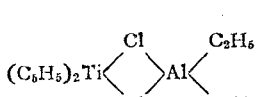
α -烯烃的聚合, 只有那些能提供直径极小并带高电荷的离子的原子能与络合物中的阴离子(当然也包括碳的阴离子)造成紧密配位的时候才发生。二种不同金属的存在导致络合物中的不对称性。这就使单体分子在转变成单体单位的一刹那間, 造成决定性的定向。

在我们的立体定向催化剂中, 立体定向性是与金属的离子直径相关的。每个活性中心使得合成高分子所含千百个单体单位的键区具有同样相对的立体构型。

因此每个活性中心造成一个不对称合成。

在 α -烯烃聚合物的情况, 这样所制成的全同键按它的晶体而言就取得了直螺旋形的形

表 5

M—C—M 的角度	C—M 的距离 Å	
	桥 的	末 端 的
	1.93	—
	2.24	1.99
	~2.5 (Ti—Cl)	—

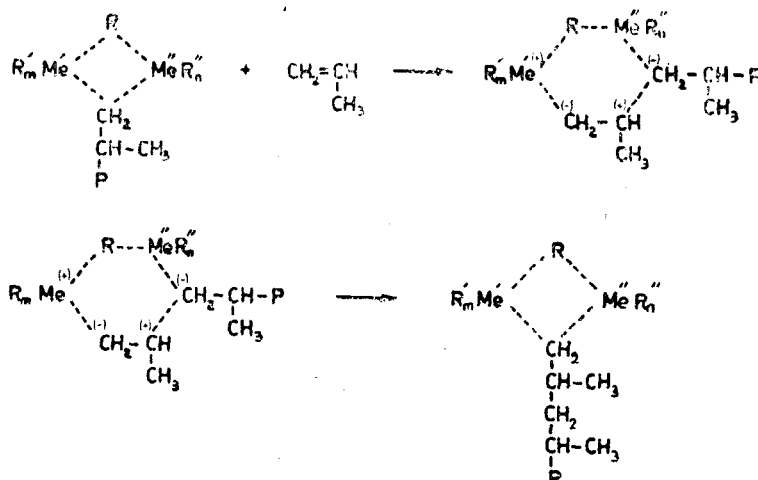


图 9 以含有二种金属的金属有机不溶性络合物催化聚合丙烯

体。这种形体在自由分子(熔融下或溶解的)状态仍有继续存在的可能性,虽然在螺旋的半径和斜度方面会有一定改变。这样一些螺旋形既可沿左手方向也可沿右手方向造成。光活性的缺乏正由此二类螺旋构造的互相补偿的影响这种事实所造成。

成长中的聚合链由碳阴离子和络合物相结合,并且能够因热分解使它形成一个偏乙烯基的末端基团而分离出来。它还能够从氢离子的由邻近于链末端基团的 CH 向催化剂络合物或单体分子的转移而分离出来^[6]。

連結在叔碳原子上的烷基团的诱导作用有利于氢离子的分开。这就阐明了为什么聚丙烯和聚丁烯的分子量都比相应的聚乙烯和聚苯乙烯低的原因(表 7)。

在异相催化作用中一个较为着重研究的问题是测定催化剂表面上活性中心的数目和性质。

文献上可以发现千篇关于测定活性中心数目和性质的文章,报导了它们随温度而起的变化以及它们在催化作用中的行为。

长时期来,一直认为并非催化剂的全部表面都有活性,也并非全部有化学吸附的地区对催化作用都有同等的效率。

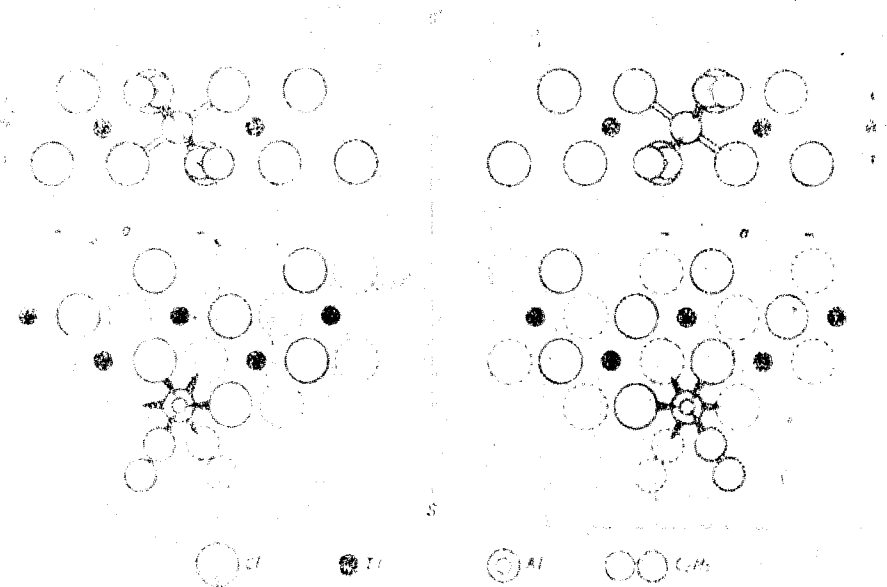


图 10 $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 在 TiCl_3 結晶基面 ($a = 6.12\text{\AA}$, $c = 17.50\text{\AA}$) 边沿上的定向形吸附(epitactic adsorption), 有利于对映体活性中心产生的图示

表 6 立体定向与催化絡合物中所含金属离子半径的关系

金属有机化合物的金属	金属的离子半径, $\text{\AA}$	沸騰正庚烷所不能抽出的聚丙烯的 %
Be	0.35	94—96
Al	0.51	80—92
Mg	0.66	75—85
Zn	0.74	30—40

表 7 用由 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和氯化鈦制成的催化剂在 $60-80^\circ\text{C}$ 制备的全同聚合物在四氫萘中的特性粘度

单 体	氯化鈦	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 克分子数	在下列溶剂沸騰下不溶的高結晶級分	特 性 粘 度
		TiCl_n 克分子数		
苯 乙 烯	TiCl_4	2.5	甲 乙 酮	3—4
丙 烯	TiCl_4	2	正 庚 烷	2—2.5
丁 烯-1	TiCl_4	2	乙 醚	1.5—2
苯 乙 烯	TiCl_3	2	甲 乙 酮	3—4
丙 烯	TiCl_3	2	正 庚 烷	2—3
丁 烯-1	TiCl_3	2	二 乙 酮	2—2.5

立体定向的聚合作用讓我們接触到催化作用方面非常有趣的一頁, 即它的立体定向性. 不仅如此, 由于每一个活性中心存在着祇能产生一定类型反应的鍵的性質, 这就可能用所生成的聚合物的組成和結構来表示出活性中心的差异.

面层晶格結晶的催化剂在金属有机化合物的作用下受到活化的事实, 提出了活化究竟是由于后者的可逆的或不可逆的吸附所造成, 还是由于对载体表面結構进行不可逆的改变的真实反应所造成的問題.

在应用含有标记碳原子的金属有机化合物时面对了这样一个問題, 作为异相系统的东西

是具有表面晶格的固体相。表 8 所示为在不同温度下所固定住的烷基量。

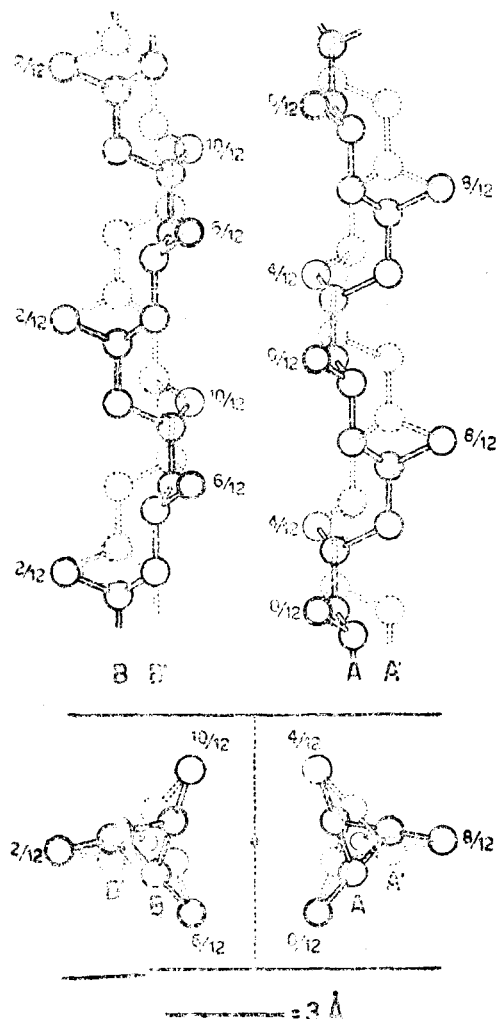


图 11 α -烯烃聚合物的直螺旋型的体形固体催化剂表面的性质

由表 8 的数据証明在催化作用中只有一部分被固定的烷基是有效的。

按照二种吸附类型所得到的吸附量之间的比例，似乎与結晶的底面的表面积和六角晶柱的更不規則的側面的表面积之间的比例近似地相适应的。

我們认为化学吸附与形成 Ti 原子桥键络合物有关(与可溶性络合物中所发生的相似)，由側面的表面发生并和結晶的晶格发生不完全的配位。

增长过程的动力学和測定催化剂的活性中心数目

根据以 C^{14} 标记的金属烷基化合物所进行的动力学的測定，我們了解到紫色 $TiCl_3-Al(C_2H_5)_3$ 系統的一些真实的催化性质。

这些測定指出：

- 1) $AlEt_3$ 在 $TiCl_3$ 上存在着二类吸附，其中之一是可逆的。
- 2) 在低温下的不可逆吸附，可认为由表面的化学反应所造成，是决定着催化作用中活性中心的一种吸附(观察到的活性中心数，它的数量级是 $TiCl_3$ 的几个 10^{-3} 单位)。
- 3) 在不存在毒物的情况下，每个活性中心保持的活性对时间是常数。
- 4) 活性中心上形成的第一个聚合链，系由 $AlEt_3$ 中分出的烷基开始，但由于它的寿命很短(正常不超过几分钟)，在同一活性中心形成的聚

合物，它的后继分子则由链终止和链转移的相继过程的结果而形成。

5) 聚合物分子量决定于几个过程：

a) 由于催化络合物在高温下分离出氢离子的离解所发生的终止过程，这一过程还被引发新聚合链所继续，那是由分离出的氢离子和单体之间的反应形成了烷基所造成的；

b) 单体发生链转移；

c) 溶液中存在着烷基时，通过二种可能的催化历程之一所发生的链转移。其中之一与聚合速率无关，而只决定于烷基铝浓度的平方根。另一种既与聚合速率有关，也决定于所存在的钛化物的数量(表 9)。在表 9 中，催化络合物写成简化的离子形式。它是缺电子络合物，在此络合物中 R 基团交連于二种金属之間(即钛和铝)^[7]。

在溶液中的烷基浓度相对高的情况，与烷基交换有关連的链转移过程就会占先。在这种場合这种过程的速率可能代表了 50% 以上的总的链转移和终止过程。

在其他的場合(烷基浓度低，温度高)，别的终止过程就领先。

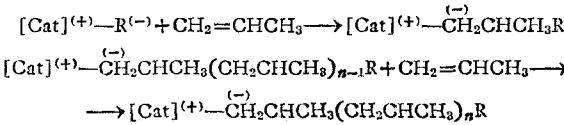
表 3 由标记 C¹⁴ 的烷基铝化合物的吸附数据,繼以丙烯的聚合. 对 α-TiCl₃ 的粉末試料測定活性中心的数目

(TiCl₃: 0.5g; 烷基铝化合物: 0.5cm³; 溶剂: 30cm³ 正庚烷)

铝化合物	吸附温度 °C	吸附时间 小时	溶 剂	用无水溶剂 洗涤的温度 °C	每克分子 TiCl ₃ 吸附的 C ₂ H ₅ 克分子数	
					在洗涤之后保留在 TiCl ₃ 上預吸附烷基的总数	在活性中心上吸附的烷基 团的数目 (在聚合物中找 到的預吸附的烷基团)
Al(C ₂ H ₅) ₃	-18	1/2	正庚烷	-18	17.0×10 ⁻³	未 测 定
Al(C ₂ H ₅) ₃	-18	3	正庚烷	-18	45.0×10 ⁻³	9.3×10 ⁻³
Al(C ₂ H ₅) ₃	20	1/2	苯	20	48.2×10 ⁻³	10.1×10 ⁻³
Al(C ₂ H ₅) ₃	46	1/2	苯	46	17.7×10 ⁻³	10.5×10 ⁻³
Al(C ₂ H ₅) ₃	70	1/2	苯	20	10.5×10 ⁻³	10.8×10 ⁻³
Al(C ₂ H ₅) ₃	70	1/2	苯	70	6.2×10 ⁻³	6.7×10 ⁻³
Al(C ₂ H ₅) ₃	100	1/2	甲 苯	100	3.0×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	70	1/2	正庚烷	20	3.0×10 ⁻³	3.1×10 ⁻³

表 9 用立体定向催化剂聚合丙烯的聚合过程反应图式

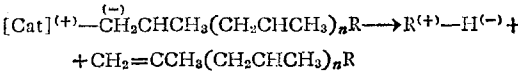
a) 引發和增長



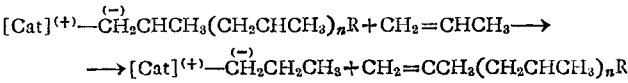
式中: R=H, C₂H₅, C₃H₇ 或别的聚合烷基团.

b) 鏈轉移和終止

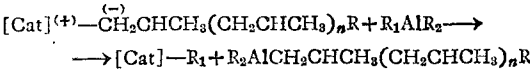
1) 单分子終止过程



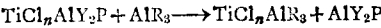
2) 对单体是一級鏈轉移过程



3) 决定于烷基铝浓度的鏈轉移过程



或



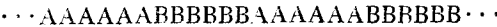
式中 Y=烷基, P=聚合的鏈.

測定活性中心的数目也使得測定每个高分子的平均寿命(用分钟数量級来計算的)成为可能. 就平均数而講, 每个高分子含有成百个单体单位, 所以作为是加成作用考虑的聚合过程(通过連續的“逐一加成”阶段)在某些条件下必然相当于单体单位每次加成(百分之几秒)的总時間^[3,9].

因为催化活性对時間是不变的, 所以当采用极純的試剂时在延长到几天的聚合过程中每个活性中心必然能导至成千的含有百万个单体单位的高分子.

α-烯烃的杂鑲嵌共聚物

在增长反应中交替地导入不同的单体使我們成功地制成了在同一高分子中具有不同的单体单位連續段的高分子, 它是这样一种类型的鑲嵌聚合物:



为了达到这一目的，我們应用了这样一种催化剂，它的催化中心对二种单体都有活性，并且让这反应在能使每个高分子的平均寿命都有足够长的温度下进行^[10]。

在室温和用 TiCl_3 为基础的立体定向催化剂的实验条件下，过程系按下列情况来进行的。

- 1) 在减压下，将单体 A 聚合一个短时间(5 分钟)；
- 2) 除去系统中未反应的 A (抽成真空或用惰性气体冲洗)；
- 3) 导入单体 B 并在减压下聚合一个时间(5 分钟)；
- 4) 除去全部的单体 B。

这四个步骤可以随自己的意图，用同一种单体或不同单体反复进行之。

单体单位 A (或 B) 的平均长度决定于每个相的延续时间和每一种单体的聚合速率，调整单体的浓度和反应时间显然可以制成等长的镶嵌段。

由乙烯和丙烯連續聚合所产生的聚合物，經用 X-光验证有晶体的存在。有些晶体有聚乙烯的结构，另一些则有聚丙烯的结构。鏈的接合部分是无定形的，它有不同的结构，是属于不同的晶体的。

表 10 是粗镶嵌共聚物(丙烯-乙烯)的抽出物与在同样条件下(交替地聚合和抽空，但用同一单体)所制成的聚乙烯和聚丙烯的抽出物的对比。

表 10 非任意共聚物的抽出物与均聚物抽出物的对比

聚 合 物	沸騰乙醚抽出的級分 %	沸騰正庚烷抽出的級分 %	沸騰正辛烷抽出的級分 %	抽出残渣 %
乙烯內烯共聚物	1	16.5	30.5	52
聚 乙 烯	2	4	65	29
聚 丙 烯	12	6	20	62

在 α -烯烴的镶嵌共聚物的領域内，由于可使给定单体单位具有規則的结构和长短不同的鏈段，所以从立体观点来看，也是一个研究的新領域，并显示出极有趣的前景。

α -烯烴的不規則共聚物

α -烯烴的不規則共聚物的性質与定向镶嵌均聚物的性質有某些相似性。

正如定向镶嵌均聚物存在有立体上不同的单位时一样，在一个全同聚合物中掺入少量不同的单体会减少它的結晶度和降低它的熔点。掺入量較高(例如高于 20—25%)时使共聚物成为无定形。

照例，在采用有些典型的 Ziegler 催化剂时，所得产物是高分子的混合物，其中含有組成不同的共聚物和均聚物，由連續法制成的产物則無論是用只含一种高立体定向性活性中心的催化剂，还是用某种非定向催化剂(如由 VCl_4 和三己基鋁制成的)，則只由共聚物組成，沒有均聚物。

上述事实經我們对某些共聚产物的精密分級和对这些不同級分的性質的檢驗已有所証明^[11]。

乙烯和丙烯的无定形共聚物(用 VCl_4 和 $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ 得到的)在沸騰的正庚烷中全部能溶，相反，用同种催化剂制成的聚乙烯几乎全部不溶，聚丙烯在沸騰的正庚烷中也只有部分能溶。

由溶剂抽提法分离出来的共聚物級分的紅內光譜与由丙烯均聚物所抽出的相应級分的光譜，以及由純聚乙烯得到的光譜差別十分显著。

全部共聚物級分的紅內光譜証明，例如在 13.4 和 13.8 μ 之間的吸收帶系由不同长度的次

甲基段落存在所致。

X-綫的考查也証实我們所制备的共聚物的性質。用乙醚抽提分离出来的級分是无定形的。出現在光譜上与衍射角数值相当的衍射强度最大值，与相应的无定形綫型聚丙烯的最大值不同，同样也与对无定形聚乙烯所預期的最大值不同。

从延續用沸騰己烷和庚烷抽出的級分用 X-光証明一般是无定形的，这又与由均聚丙烯获得的相似級分不同，后者有相当的結晶性(在 30—50% 之間)。

作为一个例子，我們在图 13 报告了 X-綫考查綫型聚乙烯，不溶于乙醚但可用己烷抽出的乙烯-丙烯共聚物的級分以及由純聚丙烯所得到的相应級分的对比情况。

由我們制备的共聚物的机械性能和均聚物的机械性能，以及同它們机械混合物的机械性能都不同。无定形共聚物是可用作生产优良弹性体的原料^[11,12]。

乙烯-丙烯共聚物事实上由长的綫型的含有較短的次甲基团段落的碳氢鍵所构成，在沒有拉伸的情况下不会結晶。

这些鏈区使鏈賦有很大的柔曲性，在非晶态时，聚乙烯鏈事实上能繞 $-CH_2-CH_2-$ 轉动，这种轉动只受很低的能障所阻碍，所以对最低位能的位置而言祇少能轉动一个小角度。未硫化的聚合物事实上所显示的粘弹性質和天然橡胶十分相似，并有一个低的第二

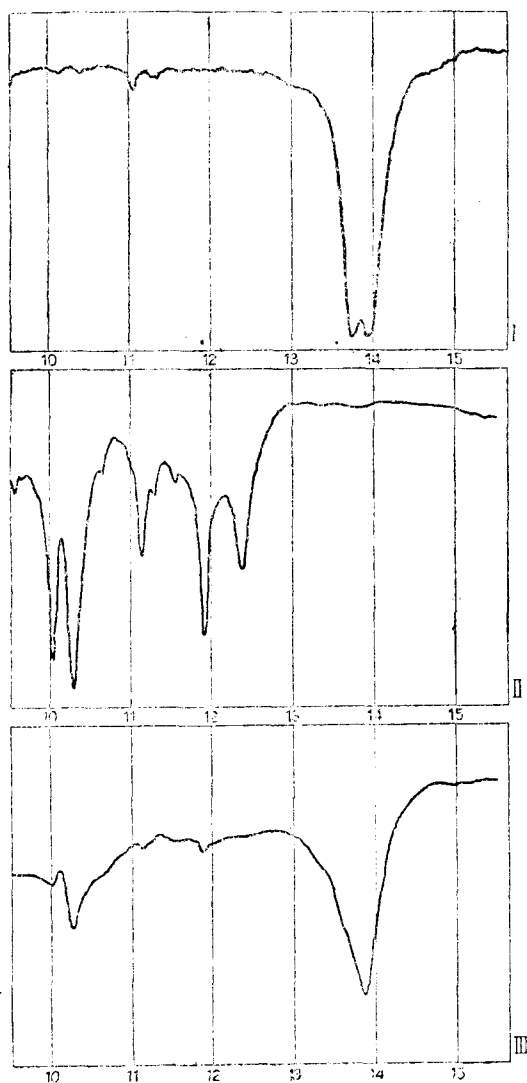


图 12 在 9.5 和 15 μ 之間綫型聚乙烯 (I)，不溶于乙醚但能在正己烷抽出的聚丙烯級分 (II)，和含 60 mols% 乙烯的乙烯-丙烯共聚物相应級分 (III) 的紅內光譜的对比
試料厚度 0.1 mm。

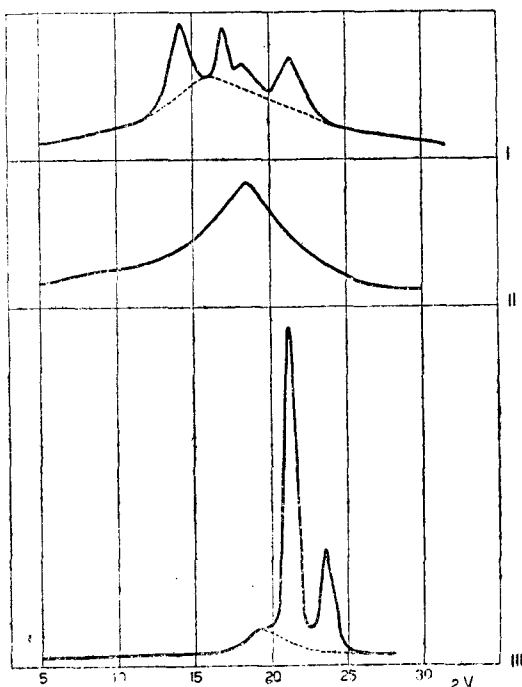


图 13 不溶于乙醚但沸騰己烷能抽出的聚丙烯級分 (I)，含 60% 乙烯的乙烯-丙烯共聚物的相应級分 (II)，和綫型聚乙烯的 X-綫衍射的比較。

級轉變溫度。它們的起始彈性模數較低，極限伸長率較高。回彈降到最小的溫度和天然橡膠所顯示的這一溫度十分相近(圖 14)。

乙烯-丙烯共聚物的交聯能用各種方法完成，並使硫化產物具有優良的抗化學腐蝕的能力，高的抗張強度，和好的彈性(圖 15)^[13]。

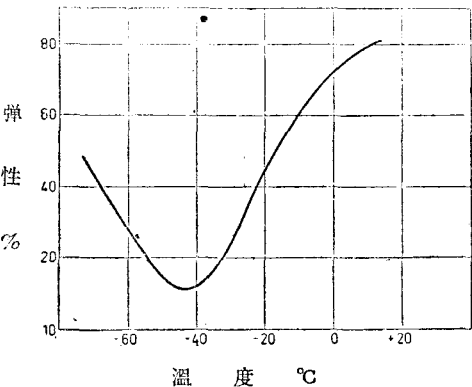


圖 14 乙烯-丙烯共聚物的%回跳與溫度的關係

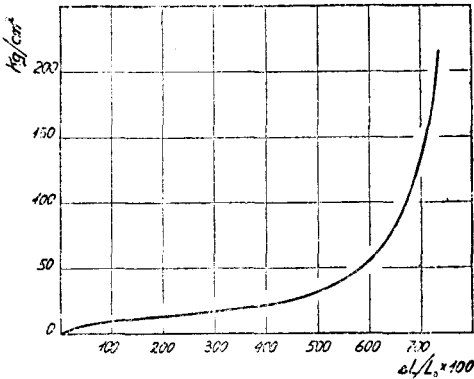


圖 15 未添加補強劑的硫化乙烯-丙烯共聚物的張力應變曲線

它們能用活性填料(例如炭黑和石英粉)補強，或與慣用的增塑劑混合(圖 16)。特性粘度為 4，以 45 份炭黑補強的 50% 丙烯-50% 乙烯共聚物在硫化之後，抗張強度達 300—400 kg/cm²，極限伸長率達 500—600%，硬度 60—70 度(邊岸(Shore)A)，室溫時的回跳為 60—70%。

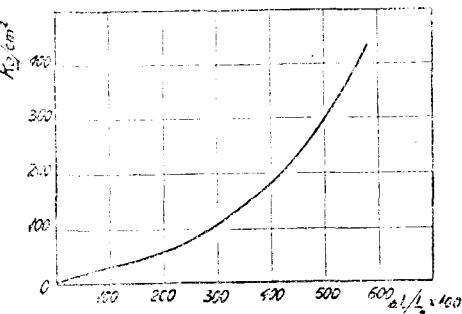


圖 16 用 45 份易混炭黑的硫化乙烯-丙烯共聚物的張力應變曲線

與其他的彈性體對比時，乙烯-丙烯共聚物，因係由全部飽和的高分子構成，所以它的抗氣化和抗老化的能力極高，而且他們耐許多化學試劑，如硫酸、硝酸等的侵蝕。

立體結構對雙烯聚合物的影響

見于可能的異構物數目較多以及立體純度對聚合物的機械性質影響較大，我將簡略地概括一下雙

烯的立體有規則的聚合物的性質，使我們能更好地了解在分子化學領域中立體構造的重要意義(表 11)。

丁二烯的立體定向聚合，用不同的催化劑可以製成 1,2-鍵合的全同和間同聚合物。它們二者都是結晶性的。但間同聚合物的熔點更高^[3]，側面基團的體積使主鏈的曲曲折折的平面形狀受到一定變形。這樣，可以推測出丁烯和更高級的 α-烯烴的間同聚合物的平面構型的穩

表 11 結晶聚丁二烯立體異物的 X-綫數據

聚 合 物	空 間 羣	單位晶胞的 單體數目	晶胞直徑 a b	鏈軸 Å	α β γ	X-綫密度	X-綫熔點
1-4 反式	假六角柱形	(1)	(4.54)	4.9		1.02	148°C
1-4 順式	C2/C(單斜的)	4	4.60 9.50	8.60	90° 109° 90°	1.01	0°C
1-2 間同	P6 ₃ c(正交晶的)	4	10.93 6.60	5.14	90° 90° 90°	0.96	155°C
1-2 全同	R3c(六角柱形)	13	17.3 17.3	6.50	90° 90° 120°	0.96	125°C

定性与間同聚丁二烯的稳定性相比时,由于它的侧面的饱和基团的体积比乙烯基大,一定要低一些。

降低全同或間同聚合物的立体纯度,都能引起熔点的下降。

对全同和間同丁二烯聚合物的分级,能获得结晶性和熔点按立体规则性减弱而下降的一系列产物。

一般说来,以全同或間同占优势的粗聚合物,都含有可用乙醚抽提法分离的无定形部分。十分有趣的是,这二种情况下所得的无定形级分与 1-2 键合的非定向聚合物的性质相同,事实上理想无定型聚合物正相当于立体相反单位以等同的机率进行理想的统计分配的情况,可以认为它是介乎理想全同聚合物(逆转速率和链增长速率之比等于零)和間同聚合物(比例等于 1)的一种中间物。

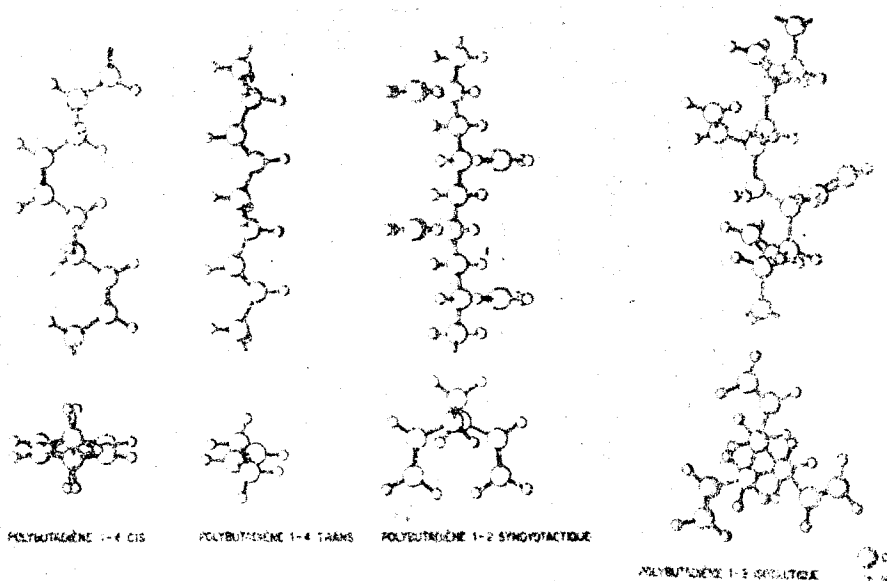


图 17 纳太·考拉第尼用 X-线测定 4 种结晶立体异构物聚丁二烯链的链结构

从同一单体制成的 1-2 键合的无定型聚合物的橡胶的回弹较 1-4 键合的橡胶为低,但它们比头尾链型聚丁烯的回弹为高。必须注意丁烯的全同聚合物,仅就它们的结构和物理性质来看,与全同聚丁二烯十分相似^[14]。铬的带有含氧(乙酰乙酮)或氮(肟)等大体积配位基团可溶性络合物是合 1-2 键合聚合的典型催化剂。全同和間同聚合物的生成决定于烷基铝和铬络合物分子数之间的比例。

反式 1-4 和顺式 1-4 丁二烯立体异构物性质之间的比较是十分有趣味的。它们比相应的异戊二烯的 1-4 立体异构物之间的差异来得大。

用 VCl_3 和烷基铝做的催化剂可以制成纯度极高的反式 1-4 聚丁二烯。它的熔解温度约在 140°C , 由多晶体所造成的另一个第一级转变温度在 65°C ^[15]。

随着立体异构物纯度的下降,熔解温度就会下降到 100° 以下,另一个转变温度达到的数值也会低于 65° 。在反式聚丁二烯挤压成线时还能加以冷拉。由这样制成的高度结晶和定向的线条,从某些角度来看有和肌肉的蛋白纤维十分相似的性质。事实上在加热到 65°C 的温度下,一种晶体向别的等向晶体可逆地转换时,必定伴随着同一周期链底长度的缩短,因此,缩短了纤维的长度,还可能产生机械功。

順式 1-4 聚丁二烯的立体純度达到 95—97% 的試样, 熔解温度大于 0°C ; 在拉伸(400%)下能結晶, 温度到 80°C 时仍然保持晶体結構。它們的性質和天然橡胶十分相似。

純度較低的聚合物在較低温度就已熔解。

用立体异构的純度为函数表示弹性性質的变化証明有很大意义。

图 18 是二种純度为 96% 与 87.5% 的聚丁二烯的应力应变曲綫。我們还复制了这二种聚合物的紅内光譜(图 19)。不过在測定組成中所用的系数和別的研究工作者^[10]所用的系数是不同的。如果采用后面的系数, 由我們制成的聚合物, 95% 順式 1-4 会成 87.5% 順式 1-4 聚合物的結果。

較高的立体异构純度造成不同的机械行为和高的抗张強度, 并使它們在拉伸下許可有較高的結晶性和較高的熔点。

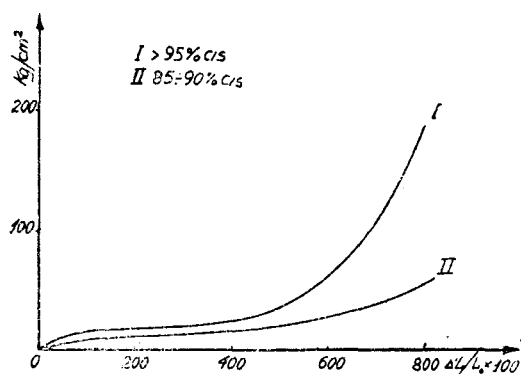


图 18 二种順式 1-4 聚丁二烯的应力应变曲綫

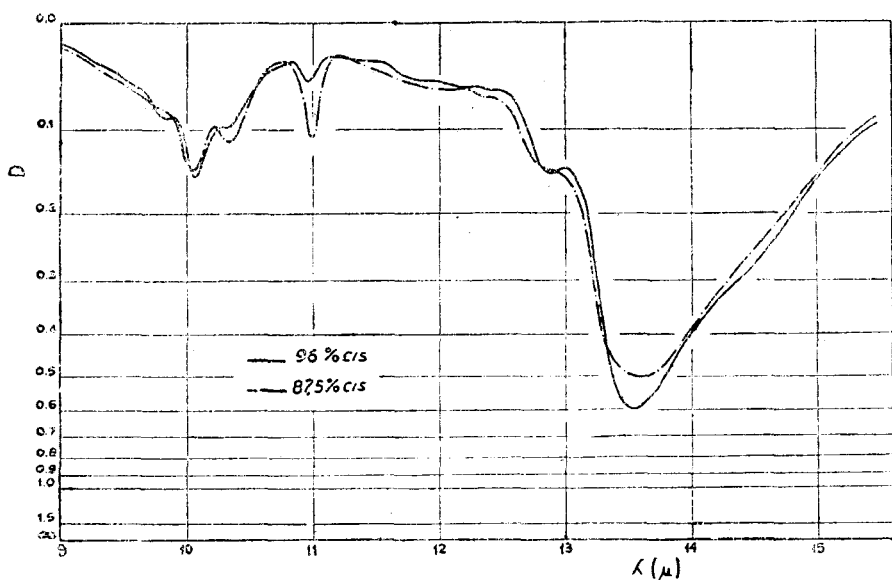


图 19 具有高 1-4 順式含量的二种聚丁二烯的紅内光譜

新 塑 料

由于在塑料領域中对几种有序立体聚合物可能的应用, 立体定向催化作用就变得相当重要。这样一种催化作用使得对高分子化学广大的新分支进行研究有了可能, 并且有可能生产出許多迄今未知的新的綫型高度結晶的聚合物类型。

极高分子量的結晶聚合物和非結晶聚合物(习見的聚苯乙烯, 聚氯乙烯等等)之間的实际差別, 在于后面的几种聚合物在第二級轉变温度之下变脆, 而高于这个温度时又变成橡胶状态。結晶聚合物在第一級轉变温度和第二級轉变温度之間的范围之内保持着高度的机械性能, 而在定向后还可在低于后者的温度保持着。

从实用观点来看, 高度結晶的聚丙烯(熔点 175°C)和聚丁烯(熔点 $136-140^{\circ}\text{C}$)是最有兴

趣的聚合物,这些单体成本低,在石油裂化气体中有大量存在,还可从石油馏分和天然气的热裂气中便宜地得到。

某些高分子量的綫型全同和低結晶性的鑲嵌聚合物,由于它們比高結晶聚合物有較高的弹性,也有着特別的价值。

它們由含有这样的全同鏈段的高分子所組成,在这种全同鏈段上穿插着无定型段或立体构型相反的全同段。它們所显示的性質,随着立体异构組成的改变,可由硬的高結晶和高坚韧性的热塑物質般的性質,改变到机械性質和皮革相似的結晶低的物質,而到更弹性的橡胶状物質(图 21)。

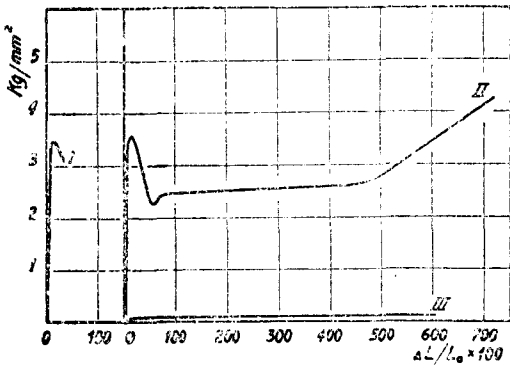


图 20 三种聚丙烯的应力应变曲线
I $[\eta] \sim 1$; II $[\eta] = 2.5$ III 无定型

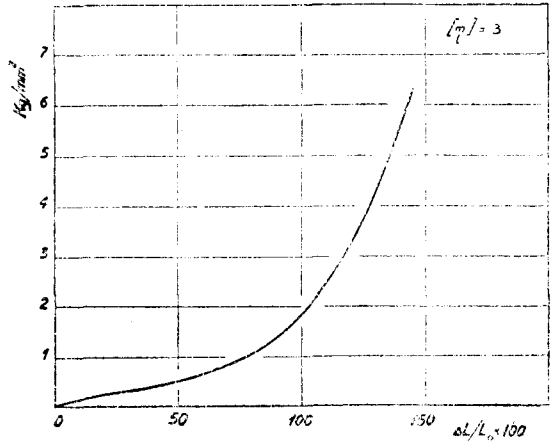


图 21 用冷拉伸到伸长率为700%所預定向的鑲嵌聚丙烯(特性粘度为3)的应力应变曲线

可以期望由許多乙烯基单体制成的无数全同聚合物中,能引起实际兴趣的只能是那种有广泛应用可能性的单体,或者是那些有可能用較低的成本合成的单体。

在薄膜范围内,已从非定向和定向状态制成透明的产物,这对結晶性物質是极不平常的。

新 紡 織 纤 維

全同聚合物之有可能应用到生产紡織纖維的新領域引起了相当现实的兴趣。

过去认为制造高强度纖維的必要条件是需有氢键或极性基团的存在,并靠它們的連結,使高分子能够反抗粘性蠕升。

高結晶性全同聚合物的发现,启示了坚韧性极高的纖維可以由純碳氢化合物,沒有氢键和极性基团的高分子制成(图 22)。

丙烯的成本可能比任何其他乙烯基单体都低,低压聚合下的收率高和容易聚合,在聚合中之可以直接产生高結晶性物質,这些物質的可以在熔融条件下不經分級就能直接挤压成价廉而又高强度的綫,所有这些因素使得它有可能成为商业規模生产的紡織纖維。在将来,它的生产成本似能比任何其他合成紡織纖維都要低,而且也会比主要的天然纖維低。

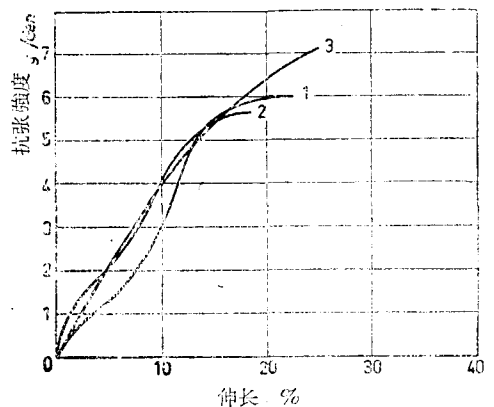


图 22 各种纖維的应力应变曲线
1. 尼綫 2. 达可綫 3. 聚丙烯

聚丙烯的質地輕盈,可以制成極軟柔的纖維,以及高度絕熱的性質,再加上它比羊毛有更高的機械強度,所以,它是為新的十分有興趣的紡織物質开辟了廣闊的前景。

新的合成彈性體

陰離子配位聚合過程的另一個重要應用領域,已如前面所提到的是生產新的合成橡膠。

順式 1-4 鍵合的雙烯聚合物可能做出有極高彈性和高度回彈的橡膠:在美國合成的順式 1-4 聚異戊二烯與天然橡膠幾乎完全相同。在米蘭技術學院也早就製成拉伸之下結晶的順式 1-4 聚丁二烯。在諾伐拉的“杜尼迦尼”研究所還連續製成許多高純度的立體異構產物。這些聚合物可制得在很低的溫度仍顯示優良彈性和高抗張強度的彈性體。在與異戊二烯對比下,丁二烯的成本低得很多,根據這一情況可以預料,生產這種聚合物會引人注目是必然的。

乙烯-丙烯共聚物是其中一個將有十分前途與眾不同的全新合成彈性體。由這種共聚物製成的橡膠表現出只有很低的彈性滯後值(非常接近於天然橡膠)和很高的抗張強度以及高的彈性伸長率。

從石油獲得稀烴的成本極低,這一事實使這類新型彈性體在生產合成橡膠上帶來了顯著的興趣。

參 考 文 獻

- [1] C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, J. M. Lambert and A. O. Zoss, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2104 (1948).
- [2] G. Natta, *Atti Accad. Lincei, Memorie*, [8], **4**, 61 (1955); G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti and G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955).
- [3] G. Natta and P. Corradini, *Rend. Accad. Lincei*, [8], **19**, 229 (1955).
- [4] G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi and G. Moraglio, *Chimica Industria*, **39**, 275 (1957).
- [5] C. E. Schildknecht, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 107 (1958); C. C. Price, *Reactions at Carbon Carbon Double Bond*, Interscience, N. Y. (1946).
- [6] G. Natta, Opening Lecture of the XVI Congress of International Pure and Applied Chemistry, *Experientia Supplementum VII*, 21 (1957).
- [7] G. Natta, Introductory Lecture at the International Symposium on the Chemistry of the Coordination Compounds, “*La Ricerca Sci.*”, Suppl., 28 (1958).
- [8] G. Natta, G. Pajaro, I. Pasquon and Stellaci, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, [8], **24**, 479 (1955).
- [9] G. Natta, I. Pasquon, G. Pajaro and E. Giachetti, *Chimica Industria*, **40**, 556 (1958).
- [10] G. Natta, I. Pasquon and E. Giachetti, in press.
- [11] G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori and G. Pajaro, *Chimica Industria*, **39**, 733 (1957); G. Mazzanti, A. Valvassori and G. Pajaro, *ibid.*, **39**, 743 (1957); G. Mazzanti, A. Valvassori and G. Pajaro, *ibid.*, **39**, 825 (1957).
- [12] G. Natta, *Rubber Plastics Age*, **38**, 6 (1957).
- [13] G. Natta, G. Crespi, M. Bruzzone and G. Borsini, in press in “*Chimica Industria*”.
- [14] G. Natta, L. Porri, P. Corradini and D. Morero, *Rend. Accad. Lincei*, [8], **20**, 560 (1956).
- [15] G. Natta, L. Porri, P. Corradini and D. Morero, *Chimica Industria*, **40**, 362 (1958).
- [16] C. Kraus and Coworkers, *Rubber Plastics Age*, **38**, 880 (1957).

[胡振亞譯自 “Gazzetta Chimica Italiana”, **89**, 89—125 (1959)]