

高分子化学课程中若干论题的进展

丘 坤 元

(北京大学化学系, 北京)

提要 高分子化学课程中下列五个论题被加以修正和补充: (1) 1,2-二取代乙烯单体的聚合; (2) 乙烯基单体聚合时的键连方式; (3) 自由基聚合的自动加速; (4) 引发转移和引发转移终止剂; (5) 氢转移聚合和基团转移聚合。

关键词 自动加速作用、引发转移剂、引发转移终止剂、氢转移聚合、基团转移聚合

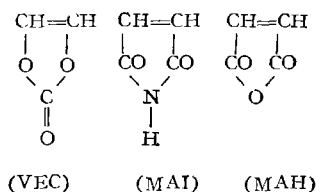
近年来为了讲授高分子化学, 查阅了一些专著和期刊, 发现对有些论题的认识有新的发展, 需要补充或修正。本文仅对其中以下五个论题作简要介绍: (1) 1,2-二取代乙烯类单体的聚合; (2) 乙烯类单体聚合的键连方式以及头-头相连(H-H)聚合物的合成; (3) 自由基聚合自动加速效应; (4) 引发转移剂(Inifer)和引发转移终止剂(Iniferter); (5) 氢转移聚合与基团转移聚合(Group transfer polymerization)。希望引起同行们的兴趣与关注。

1. 1,2-二取代乙烯类单体的自由基聚合^[1]

一般教科书在讨论乙烯类单体的取代基对自由基聚合的影响时, 总是谈到1,2-二取代乙烯类单体中, 除了氟原子取代基外, 不能进行自由基聚合。如1,2-二氯乙烯只能得到二聚体, 但1,1-二氯乙烯即偏氯乙烯则能顺利得到高分子量的聚合物。1,2-二苯基乙烯聚合时也只能得到二聚体。但以苯基取代的重氮甲烷失去氮可以得到1,2-二苯基乙烯的聚合物。所以这类聚合物在热力学上是稳定的, 而1,2-二取代乙烯单体不易聚合的现象是由于空间阻碍所致。此外, 也与取代基的极性效应、共轭效应有关。

许多研究工作表明, 具有1,2-二取代乙烯类结构的五元环状单体能进行自由基聚合。例如, 亚乙烯碳酸酯(Vinylene Carbonate, 简称VEC)很容易用过氧化苯甲酰(BPO)或偶氮二异丁腈(AIBN)引发聚合得到高聚物^[2],

如果用过氧化新戊酸叔丁酯(*t*-Butyl Peroxy-pivalate, 简称为BPP)为引发剂, 不仅易得高分子量聚合物, 而且聚合物的色泽稳定性好^[3]。马来酰亚胺(MAI)及其N-烷基取代衍生物也能进行自由基聚合^[4]。马来酸酐(MAH)虽然一般不易进行自由基聚, 但现在已找到许多方法能顺利进行自由基聚合^[5]。其他的



1,2-二取代乙烯单体如富马酸酯也能进行自由基聚合^[6]。因此已有不少的1,2-二取代乙烯单体进行自由基聚合, 不宜笼统地说1,2-二取代乙烯单体不能进行自由基聚合。

1.1 马来酸酐的自由基聚合

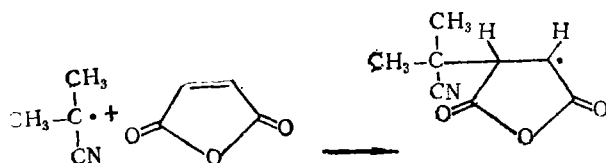
虽然Bartlett和Nozaki^[7]早在1946年报道了用高浓度的BPO能引发MAH聚合, 但未对聚合物进行表征。Lang等^[8]报道MAH既能用 γ 辐射进行均聚, 反应是在50%的乙酸酐溶液中经9天反应转化率可达90%, 也可用1%的过氧化月桂酰或AIBN将熔化的单体在60—70℃聚合时, 只得痕迹量的聚合物, 若用5% BPO在单体熔融温度60℃或在乙酸酐70℃反应48小时, 可得33%转化率。因此必须用高浓度的引发剂才能使MAH进行自由基均聚^[8,9]。

Gaylord对于MAH的聚合在1975年作了一综述总结^[5]。

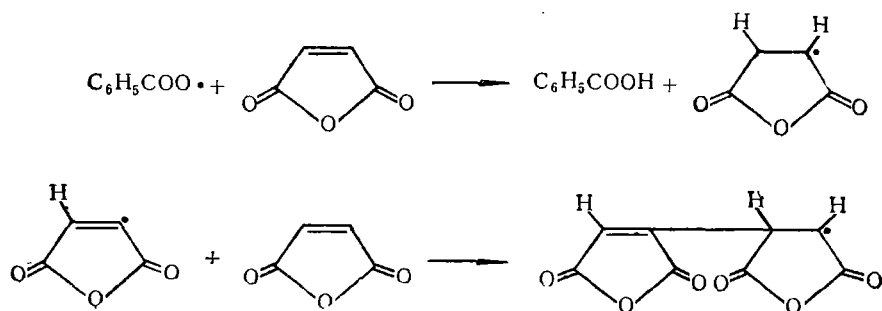
Gaylord等^[5,10,11]发现采用普通用量的引发剂分批慢慢加入到熔融的MAH单体中能顺利聚合。所用的引发剂最好是在聚合温度条件时,其半衰期 $t_{1/2}$ 在30分至1小时之间。如用tBPP为引发剂,其用量为1mmol,MAH5g(50mmol),反应时间为1小时。聚合温度是80℃时,tBPP的 $t_{1/2}$ 为28分,引发剂若是一次加入,则转化率为30%;若分批加入(10间隔)引发剂,同样条件下转化率为40%;提高

温度至100℃时, $t_{1/2}$ 为2.5分,采用分批加入tBPP,则转化率可提高到62%。

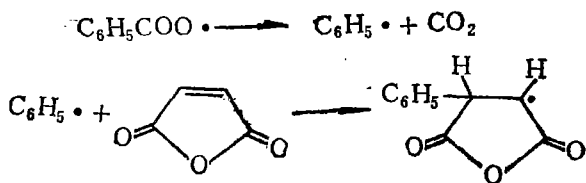
关于MAH自由基引发机理,Nakayama等^[12]认为以AIBN引发剂时, $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CN}$ 初级自由基和单体发生加成反应



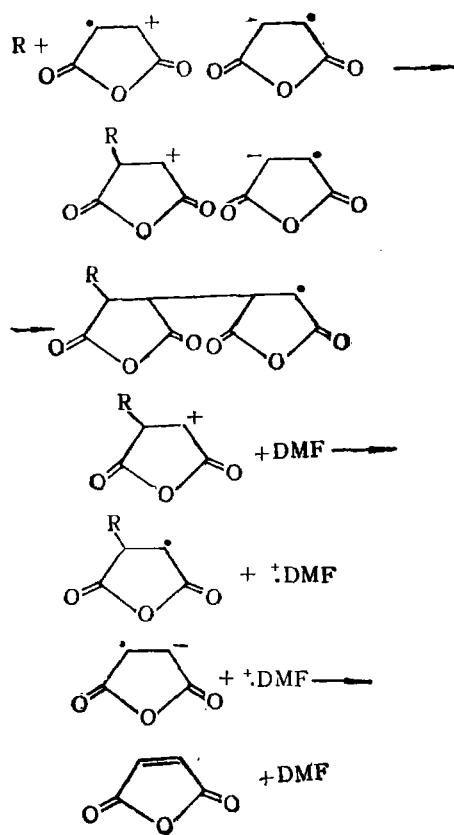
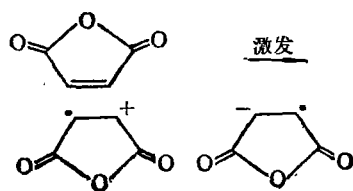
当用BPO时可能是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ 的提氢反应



但Regel等^[13]对聚合物的NMR研究,否认了上述的提氢反应,提出BPO的引发是由 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ 与单体的加成反应

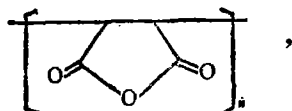


Gaylord认为MAH的自由基聚合,主要是通过活化单体如激基复合物方式进行增长反应。由于它是带有电荷的离子自由基,少量的二甲基甲酰胺(DMF)存在能破坏激基复合物而起阻聚作用。



同样含胺的氧化还原引发体系,如 BPO-N,N-二甲苯胺(DMA),BPO-N,N-二甲基对甲苯胺体系^[14],过氧化二碳酸二异丙酯-DMA 体系^[9],由于胺的影响也不能引发 MAH 聚合。

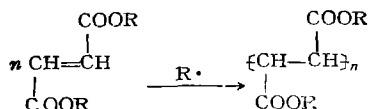
关于以 BPO 引发 MAH 聚合产物的结构,Braun 等^[9] 根据元素分析认为 MAH 能发生失 CO₂, 因此产物为带有环戊酮结构的聚合物。但 Bacskai^[15] 的实验表明 MAH 聚合时所放出的 CO₂ 是微小的。用 1% BPO 时, MAH 只有 4.7-mol% 发生失羧, 从 NMR 分析测不出 CH₂ 基的存在, 因此认为聚合物的结构为



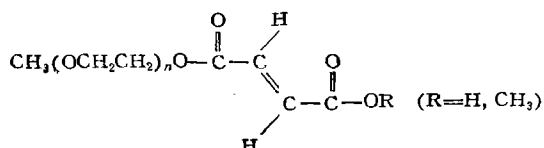
Regel 等^[13] 也从 NMR 研究得到相同的结论。

1.2 富马酸酯的自由基聚合

Bengough 等^[16] 于 1976 年报道富马酸二乙酯能用自由基引发剂聚合, 得到高分子量 ($\bar{M}_n=15,000$) 的聚合物。



大津等^[6] 用 AIBN 引发剂研究了不同酯基的富马酸酯的单体聚合, 当酯基为甲基或乙基时, 聚合速度与分子量不大, 但带有支链的烷基如富马酸二异丙酯, 则聚合速度与分子量都增大, 用 AIBN 引发剂在 70℃ 反应 15 小时, 转化率为 73.6%, $[\eta]=0.70\text{dl/g}$ 。最近 Berlinova 等^[17] 报道具有如下结构的富马酸聚乙二醇酯能进行自由基聚合或与甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 苯乙烯 (St) 共聚合。



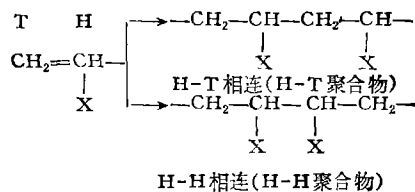
但在相同条件下马来酸酯不能进行聚合。若在二级胺吗啉存在下, 马来酸二乙酯能以 AIBN 引发聚合, 这是由于在吗啉作用下马来

酸二乙酯首先异构化成为富马酸二乙酯, 后者进行聚合, 因此是属于单体异构化自由基聚合^[18]。但转化率与分子量都要小得多。

2. 乙烯基单体聚合的键连方式与头-头 (head to head, 简称 H-H) 聚合物的合成

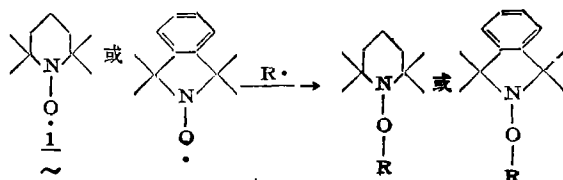
2.1 乙烯基单体聚合的键连方式

乙烯基单体聚合的键连方式有头-尾 (head to tail, 简称 H-T) 相连



用化学分析法和仪器分析法 (IR、NMR、裂解色谱) 的研究结果表明, 绝大多数的乙烯基聚合物为 H-T 聚合物。共轭单体的聚合, 增长反应是以 H-T 方式加成, 即增长链末端自由基是在头部它与单体的尾部发生加成, 因此得到 H-T 聚合物。非共轭单体由于聚合时发生 H-H 加成与 H-T 加成, 因此聚合物中含有 H-H 结构, 如氯乙烯、乙酸乙烯酯聚合物, H-H 结构单元占 3% 以下。但氯乙烯与 1,1-二氯乙烯聚合物 H-H 结构较高, 分别为 13—16% 和 5—6%。乙烯基单体的聚合按 H-T 加成方式是与其形成的自由基稳定性较大, 形成末端自由基是在头部位置上, 和加到单体的尾部位置空间阻碍较小密切相关的。

近年来随着自由基捕捉技术和电子自旋共振 (ESR) 谱的应用, 促进了自由基引发聚合单体的加成方式的深入研究。Solomon 等^[18-21] 以下列二种受阻胺氮氧自由基为捕捉剂, 与自由基反应如下



当用过氧化草酸二叔丁酯(TBPO), BPO为引发剂, 研究其分解产生的初级自由基与甲基丙烯酸甲酯(MMA)的反应, 其结果如表 1 所示。

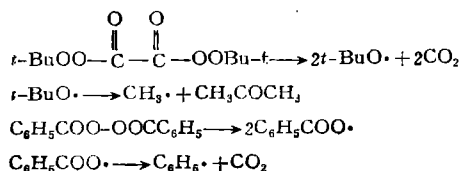
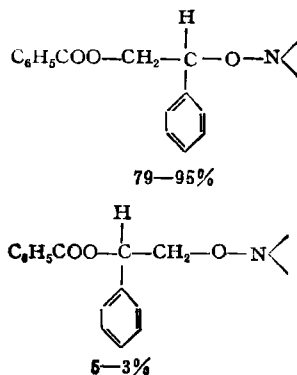
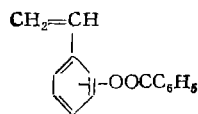


表 1 MMA与自由基的反应产物

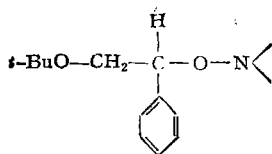
引发剂TBPO, 捕捉剂 1	引发剂BPO, 捕捉剂 2
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ t\text{-BuO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{N} \langle \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} $ 60%	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{N} \langle \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} $ 66%
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{N} \langle \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} $ 1%	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{N} \langle \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} $ 28%
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{N} \langle \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} $ 30%	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{N} \langle \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} $ 5%
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_2\text{O}-\text{N} \langle \end{array} $ 3%	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{N} \langle \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} $ <1%
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{N} \langle \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array} $ 1%	
$ \text{CH}_3-\text{O}-\text{N} \langle $ 4%	

井本⁽²²⁾从分子轨道法计算了 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ 、 $t\text{-BuO}\cdot$ 分别与乙烯基单体的头部或尾部的加成反应的微扰能量。计算结果表明 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ 既能在头部也可在尾部加成。而 $t\text{-BuO}\cdot$ 一般只发生尾部加成, 但与乙酸乙烯酯的加成反应时能发生头部加成。此外, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ 能与苯乙烯的苯环发生取代反应, 结果如下





15-5%



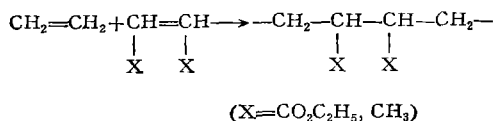
100%

除了自由基外单体的结构也会影响加成的位置。以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ 和 $t\text{-BuO}\cdot$ 为例,单体为苯乙烯时头部加成用前者为6%,而后者为0;甲基丙烯酸甲酯时前者为5%而后者为0;丙烯酸甲酯时前者为6%,而后者为1.3%;乙酸乙烯酯时前者为20%,而后者为12%。

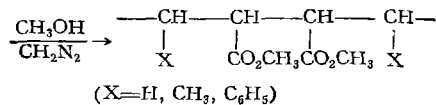
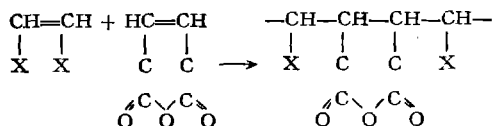
2.2 H-H聚合物的合成

如前所述乙烯基单体的聚合主要得H-T聚合物,至此只有通过间接的方法来合成,大致有如下几种方法^[23]

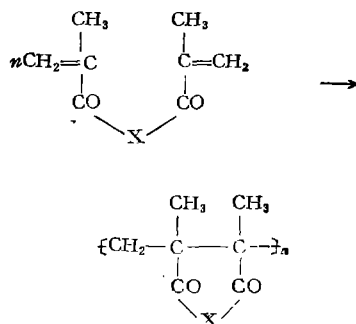
(1) 交替共聚 乙烯和马来酸二乙酯的交替共聚,得到H-H聚丙烯酸乙酯^[24];乙烯和2-丁烯以Ziegler-Natta催化共聚则得H-H聚丙烯^[25]。



(2) 交替共聚后进行化学反应 主要通过烯烃与MAH的交替共聚,然后经水解或酯化等化学反应而得H-H聚合物。如乙烯与MAH交替共聚,经酯化得到H-H聚丙烯酸甲酯^[26,27]。用2-丁烯或反式1,2-二苯乙烯分别与MAH交替共聚,再经酯化则得H-H聚巴豆酸甲酯^[28]与H-H聚肉桂酸甲酯^[29]。



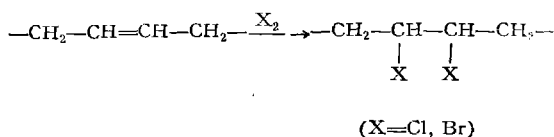
(3) 1,6-二乙烯基单体环化聚合与后反应 利用某些1,6-二乙烯基单体环化聚合得到H-H环化聚合物(五元环),而后经反应得到H-H聚合物。如N-烷基-N,N-二甲基丙烯酰胺可进行如下的自由基H-H环化聚合^[30]



(X=N-CH₃, N-C₃H₇, N-C₆H₅, N-CH₂C₆H₅)

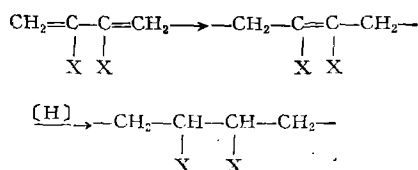
这是由于这类单体不发生乙烯基的头-尾加成,同时H-T环化率(成六元环)也不高,所以易形成H-H环化聚合物。其他的单体可能进行二种环化聚合。松本与大岩等^[31,32]研究丙烯酸酐和甲基丙烯酸酐的自由基环化聚合时,发现温度,溶剂将影响环化产物。升高温度则降低H-H环化,而增大溶剂的极性能提高H-H环化比例。H-H环化聚合物经水解,甲基化反应得到H-H聚丙烯甲酯和H-H聚甲基丙烯酸甲酯^[33]。

(4) 1,3-丁二烯类的1,4-聚合与加成反应 1,3-丁二烯的1,4-聚合得1,4-聚丁二烯,经氯化加成得到H-H聚氯乙炔^[34],溴化得H-H聚溴乙炔^[35]。

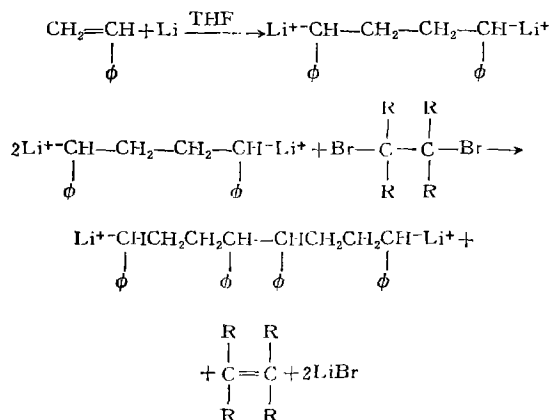


2,3-二取代1,3-丁二烯经1,4-聚合,然后氢化还原得到H-H聚丙烯(X=CH₃)^[36]或H-H

聚苯乙烯 ($X = C_6H_5$)^[37]。



(5) 活性双负离子与二溴化物的逐步聚合 苯乙烯与金属锂在四氢呋喃 (THF) 中形成二聚体的活性双负离子, 它与 1,2-二溴烷烃反应得到 H-H 聚合物^[38]

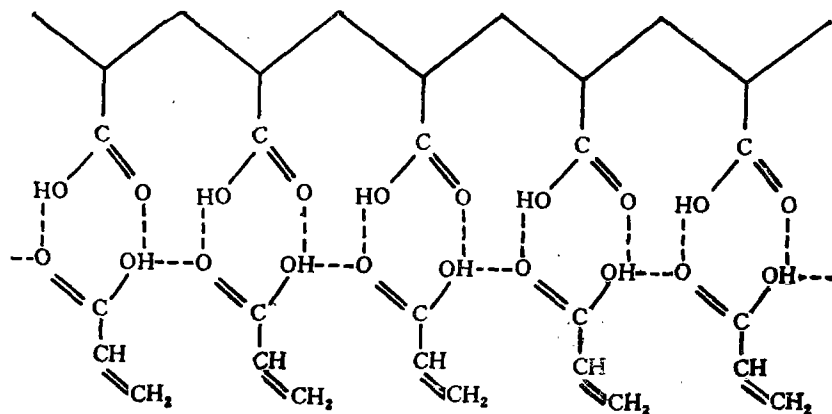


3. 自由基聚合中自动加速效应

MMA 在本体自由基聚合时, 随着聚合的进行聚合速度会出现自动加速现象, 聚合速度骤增, 聚合物分子量变大, 即所谓自动加速效应, 也称为凝胶化效应。这是由 Norrish 和 Bröokman 首次于 1939 年提出的。以后发现氯乙

烯聚合时, 由于聚合物不溶于单体中发生沉淀聚合, 也观察到自动加速现象。在教科书上^[39]对聚合速度的骤增的解释, 认为是由于体系的粘度增大使 k_t 显著变小而对 k_p 的影响较小, 聚合速度 R_p 与 $k_p/k_t^{1/2}$ 呈正比, 因此 R_p 变大。沉淀聚合时由于增长的自由基被包埋因而很难进行双基终止, 因此也会出现自动加速效应。

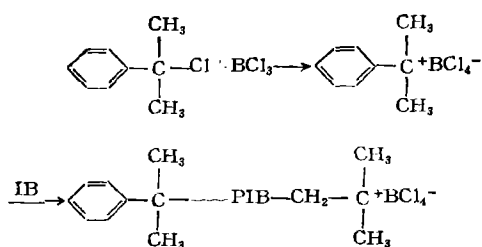
Chapiro 等^[40]对某些单体聚合的自动加速效应提出了新的设想。认为丙烯酸沉淀聚合中发生自动加速效应, 是由于聚合生成的聚丙烯酸能与预先排列好的单体形成缔合物, 因而使 k_p 变大, 这样导致 R_p 变大。他们用辐射聚合进行丙烯酸聚合, 聚合过程生成沉淀, 在聚合初期观察到自动加速效应, 但以后速度一定, 且聚合物为高间同立构结构。如果在非缔合型溶剂如甲苯、正己烷、四氯化碳、氯仿为稀释剂, 虽然也发生沉淀聚合, 但得到的转化率对时间的关系为一直线, 而且产物为无规立构的聚合物。然而丙烯酸在较稀的水、甲醇、二氧六环中, 甚至变为均相聚合时, 总是有自动加速效应, 并且得到间同立构聚合物。由红外光谱研究表明在非极性溶剂中, 丙烯酸可成环状的二缔合体, 而在极性溶剂中, 环状二缔合体解离成为线型低聚缔合体, 由于聚合形成的聚丙烯酸与预先排列好的单体的低聚缔合体形成如下的缔合物, 因此 k_p 变大, R_p 也变大。因而聚丙烯酸起了模板作用。



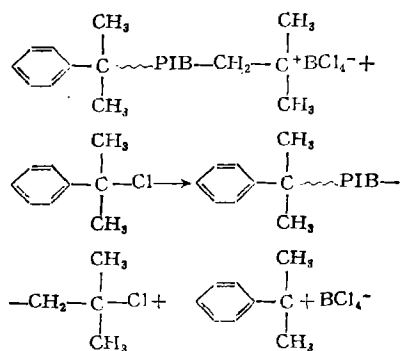
4. 引发转移剂 (Inifer) 和引发转移终止剂 (Iniferter)

引发转移剂是由 Kennedy^[41] 研究正离子聚合时提出来的。当正离子聚合引发体系的卤代烷组分同时具有引发剂和链转移剂的作用时而得名。Inifer是initiator和transfer agent的缩写。只要 $R_{trt} > R_{trm}$, 即向引发转移剂的链转移速度大于向单体的链转移速度, 则得到的聚合物的端基可由引发转移剂所控制。如氯异丙苯与 BCl_3 引发体系进行异丁烯 (IB) 聚合, 得到一端为异丙苯基另一端为氯原子的聚异丁烯 (PIB)

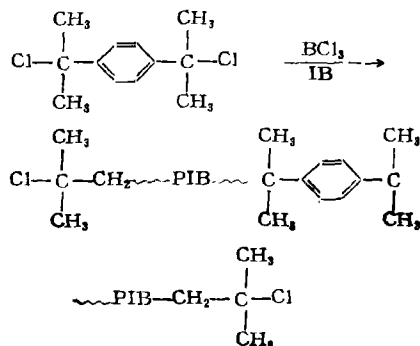
引发



转移



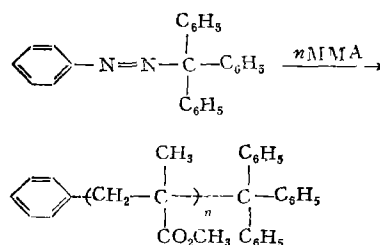
若用对二氯异丙苯与 BCl_3 为引发体系, 则得二个端基为氯原子的聚异丁烯



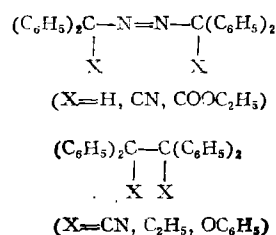
由于具有氯叔丁烷结构的端基和 Lewis 盐 $\text{Et}_2\text{-AlCl}$ 作用能引发苯乙烯, α -甲基苯乙烯聚合, 这样可以合成两嵌段、三嵌段的共聚物。因此引发转移剂在合成遥爪聚合物与嵌段共聚物的研究引人注目。

引发转移终止剂是由天津^[42] 提出来的。Iniferter系initiator, transfer agent 和terminator 的缩写。在均相自由基聚合中, 引发转移终止剂同时具有引发剂、链转移剂和终止剂的作用, 即它分解产生的初级自由基能引发单体聚合外, 它本身也能起链转移或它分解的初级自由基也能终止反应。按照其功能可分为热分解型、光分解型、高分子型、单官能团和多官能团型的引发转移终止剂。能用于合成一定端基结构的遥爪聚合物、接枝和嵌段共聚物, 成为自由基聚合高分子设计的一重要领域。

热引发转移终止剂的代表有苯基偶氮三苯基甲烷, 它分解产生的苯基初级自由基引发 MMA 聚合, 而另一个初级自由基三苯甲基自由基不能引发但能进行终止, 所以得如下的聚合物

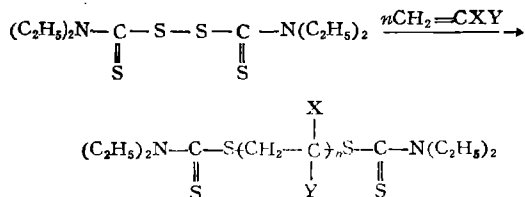


由于末端的三苯甲基受热易分解, 因此如有另一种单体存在能进行嵌段共聚。另外, 下列化合物也是属于热引发转移终止剂^[43, 44]。

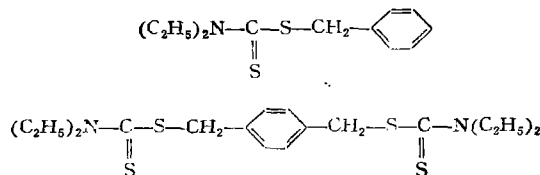


光引发转移终止剂主要是荻兰姆类化合物^[45], 如四乙基荻兰姆化二硫, 光照下能引发 MMA, St 聚合, 这样得到二乙基硫磺基硫端基的遥

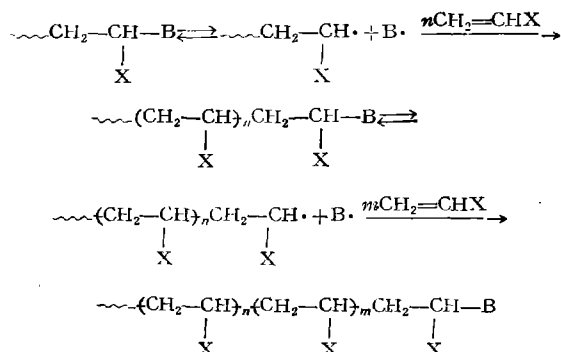
爪聚合物, 光照即可断链所以也能合成嵌段共聚物。



此外, 还有单官能团和双官能团的光引发转移终止剂, 其结构式如下



大津认为以引发转移终止剂进行的自由基聚合, 增长链末端易受热或光照而断链, 因此是包括自由基解离平衡, 是一活性聚合。

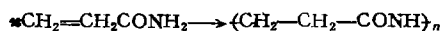


当 $\text{B}\cdot$ 为稳定自由基时, 它不起引发但可起初级自由基终止作用。而 $\text{M}-\text{B}$ 解离的自由基, 既能进单分子的单体加成、结合终止, 即为自由基的逐步增长反应, 也能与多分子单体进行链式加成增长反应。按照这一反应机理, 生成聚合物的分子量与反应时间呈正比关系, 聚合物转化率随时间而增大。

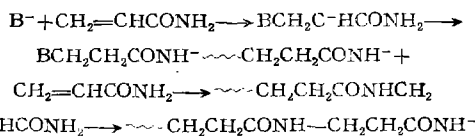
5. 氢转移聚合与基团转移聚合

5.1 氢转移聚合

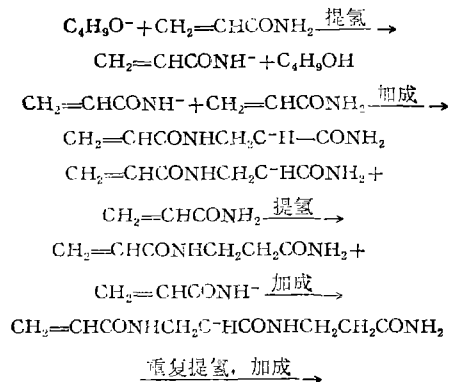
丙烯酸胺以叔丁氧钠为引发剂, 在少量 N -苯基 β -萘胺存在下于溶剂中聚合, 得到尼龙-3(聚 β -氨基丙酸), 称为氢转移聚合^[46], 与自由基聚合得到的产物完全不同。



关于氢转移聚合机理有争议, 有的认为是分子内的氢转移链式聚合机理, 反应如下

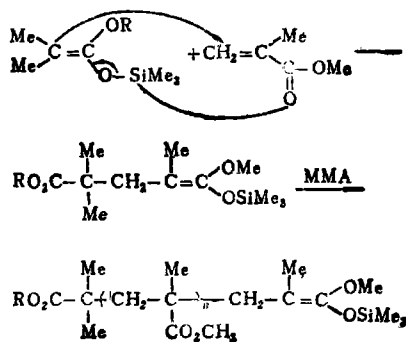


但有不少的研究表明是按分子间转移逐步聚合机理^[47-49]。其依据是聚合物的端基有不饱和键, 聚合物的分子量是逐步增长的。提出氢转移聚合如下



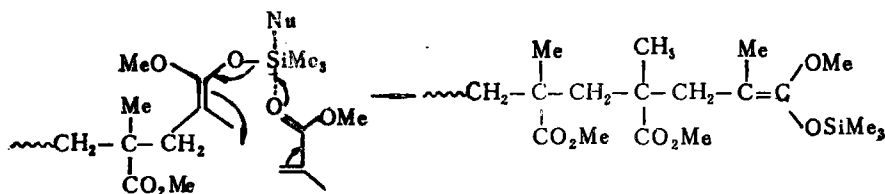
5.2 基团转移聚合 (Group transfer polymerization)

基团转移聚合是一种最近几年才发现的新聚合反应。Webster^[50-52]发现 MMA 以具有活泼的三甲基硅烯酮缩醛化合物, 如 1-甲氧基-1-三甲基硅氧-2-甲基-1-丙烯为引发剂, 在 HF_2^- 催化剂 (它是由 $(\text{Me}_3\text{N})_3\text{S}^+\text{F}_2\text{SiMe}_3$ 和等量水反应合成的) 作用下, 引发剂能与单体加成同时伴随发生引发剂的三甲基硅向 MMA 的羰基上转移, 由于每次与 MMA 的加成增长反应都伴随三甲基硅基的转移, 所以称为基团转移聚合



基团转移可能是经过一环状过渡状态的亲核的

转移反应, 可表示为



基团转移聚合得到窄分子量分布的活性聚合物, 其分子量可由单体及引发剂用量之比来控制, 可以加入第二个单体合成嵌段共聚物, 也可用不同的终止剂来合成不同端基的遥爪聚合物^[53]。有关基团转移聚合中的链转移及加成的立体化学最近也有报道^[54,55]。

参 考 文 献

- [1] Minoura, Y., in Tsuruta, T. and O'Driscoll, K. F. Ed., "Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization", Chap. 7, Marcel Dekker, 1969.
- [2a] Field, N. D. and Schaefgen, J. C., *J. Polym. Sci.*, 1962, 58, 533.
- [2b] Newman, M. S. and Addor, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 1263; *ibid.*, 1955, 77, 3789.
- [3] Huang, J. X., van der Does, I., and Bantjes, A., Symposium on Polymers, Preprints Part 1, Wuhan, China, 1987, 42.
- [4] Paesschen, G. V. and Timmerman, D., *Makromol. Chem.*, 1964, 78, 112.
- [5] Gaylord, N. G., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, 1975, C13(2), 235.
- [6] Otsu, T., Ito, O., and Toyoda, N., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1981, 2(12), 725.
- [7] Bartlett, P. D. and Nozaki, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 1495.
- [8] Lang, J. L. et al., *J. Polym. Sci.*, 1963, A1, 1123.
- [9] Braun, D. et al., *Makromol. Chem.*, 1969, 124, 249.
- [10] Gaylord, N. G. and Maiti, S., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1973, 11, 253.
- [11] Gaylord, N. G., in Bailey, F. E. Jr. Ed., "Initiation of Polymerization", *Am. Chem. Soc.*, 1983, 449.
- [12] Nakayama, Y., Hayashi, K., and Okamura, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, 18, 3633.
- [13] Regel, W. and Schneider, C., *Makromol. Chem.*, 1981, 182(1), 237.
- [14] Gaylord, N. G. and Koo, J. Y., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1981, 19, 107.
- [15] Baoskai, R., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14(5), 1797.
- [16] Bengough, W. I., Park, G. B. and Young, R. A., *Eur. Polym. J.*, 1975, 11, 305.
- [17] Berlinova, J. V., Panayotov, I. M., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 2141.
- [18] Otsu, T., Ito, O. and Toyoda, N., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1981, 2, 729.
- [19] Rizzardo, E. and Solomon, D. H., *Polym. Bull.*, 1979, 1, 529; *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1979, A13, 1005.
- [20] Moad, G., Rizzardo, E., Solomon, D. H., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1982, 17, 51.
- [21] Guthrie, M. J. et al., *Polym. Bull.*, 1982, 6, 647.
- [22] 井本稔接着, 1984, 28(6), 241; Imoto, M., Preprints, The 4th China-Japan Symposium on Radical Polymerization, Chengdu, China, 1986, 1.
- [23] Vogl, O., Malanga, M. and Berger, W., in Bailey, W. J. and Tsuruta, T. Ed., "Contemporary Topics in Polymer Science, Vol. 4", Plenum Press, 1984, 36.
- [24] Otsu, T. and Ishikawa, T., *Polym. Preprint Jpn.*, 1979, 28, 814.
- [25] Zambelli, A. et al., *Macromolecules*, 1971, 4, 475.
- [26] Otsu, T., Aoki, S. and Nakatani, R., *Makromol. Chem.*, 1970, 134, 331.
- [27] Tanaka, T. and Vogl, O., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1974, A8, 1059.
- [28] Tanaka, T. and Vogl, O., *ibid.*, 1974, A8, 1299.
- [29] Tanaka, T., Vogl, O., *Polym. J.*, 1974, 8, 522.
- [30] Kodaira, T. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 897; *Makromol. Chem.*, 1978, 179, 1791; *Polym. J.*, 1979, 11, 595.
- [31] Masumoto, A. and Oiwa, M., Preprints, The 1st Japan-China Symposium on Radical Polymerization, Osaka, Japan, 1980, 41.
- [32] Butler, G. B. and Matsumoto, A., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1981, 19, 167.
- [33] Otsu, T. and Ohya, T., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1982, 3, 193.
- [34] Crawley, S., McNeill, I. C., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1978, 16, 2593.
- [35] Drefahl, G., Horhold, H. H., Hesse, E., *J. Polym. Sci.*, 1967, C16, 965.
- [36] Arichi, S. et al., *Eur. Polym. J.*, 1978, 15, 107.
- [37] Inoue, H., Helbig, M., Vogl, M., *Macromolecules*, 1977, 10, 1331.

- [38] Richards, D. H. et al., *Polymer*, 1969, 10, 603, 611.
- [39] Odian, G., "Principles of Polymerization", McGraw-Hill, 1970, 255.
- [40] Chapiro, A., Auto-Acceleration in Free-Radical Polymerization under Precipitating Conditions, in "Polymer Science Overview", Am. Chem. Society, 1981, 233.
- [41] Kennedy, J. P. and Marechal, E., "Carbocationic Polymerization", Wiely, 1982, 203, 449; Kennedy, J. P., Smith, R. A., *Polym. Prepr.*, 1979, 20, 316.
- [42] Otsu, T., Yoshida, M., *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1982, 3, 127; 大津隆行, 高分子, 1984, 33(3), 223.
- [43] 山田文一郎、小西一浩、大津隆行, 高分子学会予稿集, 1984, 33(2), 76.
- [44] 大津隆行、田崎稔典, 高分子学会予稿集, 1984, 33(2), 80.
- [45] Otsu, T. et al., *Polym. Bull.*, 1982, 7(1), 45; 1982, 7(4), 197.
- [46] Breslow, D. S., Hulse, G. E., Matlack, A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 3760.
- [47] Bush, L. W., Breslow, D. S., *Macromolecules*, 1968, 1, 189.
- [48] Otsu, T. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 1347.
- [49] Gamino, G. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1977, 15, 417.
- [50] Webster, O. W. et al., *Polym. Prepr.*, 1983, 24(2), 52; 1984, 25(2), 3.
- [51] Webster, O. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5706.
- [52] Sogah, D. Y., Webster, O. W., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1983, 21, 927.
- [53] 余鼎声, 化学通报, 1984, (10), 41.
- [54] Hertler, W. R., *Polym. Prepr.*, 1987, 28(1), 108.
- [55] Wei, Y. and Wnek, G. E., *Polym. Prepr.*, 1987, 28(1), 252.

DEVELOPMENT OF SOME TOPICS IN POLYMER CHEMISTRY COURSE

QIU Kunyuan

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

Summary Some topics in polymer chemistry are revised.

They are: (1) polymerization of 1,2-disubstituted ethylenic monomers. (2) Style of connection in vinyl polymerization. (3) Auto-acceleration in free radical polymerization. (4) Inifer and iniferter agents. (5) Hydrogen transfer and group transfer polymerization.

Key words Auto-acceleration, Inifer agent, Iniferter agent, Hydrogen transfer polymerization, Group transfer polymerization

(上接第38页)

协会开放, 由一个不超过十人的理事会领导。第一次理事会已于1988年7月30日在日本京都举行, 吸收了两名新会员: 加拿大化学研究所的大分子科学和工程分部及(南)韩国聚合物学会, 另三份申请正在考虑中, 第一次理事会还决定1989年底在夏威夷举行第一次太平洋聚合物会议, 估计将接纳300—400位科学家参加, 包括约100篇论文, 120篇情报, 和30—40位高分子领域著名科学家的演讲, 内容既包括纯科学性的也包括无用性的, 联络处设在 Pacific Polymer Federation, Polytechnic

University, 333 Street Brooklyn, Ny 11201, U.S.A.

三、欧洲聚合物联合会 (EPF)

正式会员有: 奥地利、比利时、丹麦、法国、西德、荷兰、瑞典、瑞士、南斯拉夫; 准会员有: 以色列、波兰; 观察员有: 欧洲物理学会、英国、希腊、意大利、联系人为欧洲科学基金会 (Fondation Europeenne de la Science) 的 J. P. Roth 博士, 1 Quai Lezay Marnesia, F67000 Strassbourg, France.

(郑平)