

旋光性高分子的合成(下)

刘引峰 华家栋

(上海科技大学化学系, 上海, 201800)

4 不对称聚合

由外消旋手性单体制备旋光性高分子必须通过选择性聚合才能实现。

选择性聚合是指外消旋的两个对映异构单体进行聚合时, 由于体系中存在着某种不对称的诱导因素, 其中之一比另一个更容易进入高分子链中, 从而形成了旋光性高分子。但根据IUPAC报告, 这有两种不同的过程, 一是立体选择性聚合(Stereoselection), 另一种则是所谓的立体被选性聚合或不对称选择聚合(Stereo-election)。前者指(±)混旋体中, 某一单体对映体与增长链有优先结合的趋势, 这样就可以得到两部分具有相反旋光方向的高分子的混合物, 然后再将其分离开来; 而立体被选性聚合是指对混旋单体进行立体控制性聚合, 使混旋体之一优先聚合, 如果转化不完全, 则高分子与剩余单体都具有旋光性, 产率可由未反应单体的旋光度来简单计算。本文所用的不对称选择性聚合名称是上述两种过程的总称, 未加以严格区分。

以这种聚合方法进行聚合的单体, 所报道的主要是三元杂环化合物, *N*-羧基- α -氨基酸酐(简称NCA)及 α -烯烃等。

4.1 选择性开环聚合

旋光性环氧烷的开环聚合前已述及, 而用混旋体环氧丙烷进行不对称选择性聚合是井上祥平等人首先实现的^[51], 他们采用二烷基锌/(+)-冰片(-)-莧醇作催化剂成功地得到了旋光性聚环氧丙烷, 转化率为30%。产物在苯中呈左旋, 在氯仿中则呈右旋特性。未反应的单体呈*S*过量的构型。这以后, 又有许多环状单体用

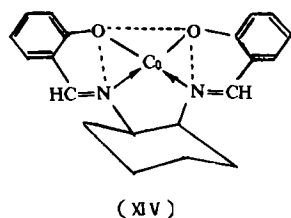
于不对称选择性聚合。Furukawa等人发现, 在*d*-苄乙基醚存在下, 用部分水解的 FeCl_3 -环氧丙烷混合物催化, 也可使*d, l*-环氧丙烷发生不对称选择性聚合^[52], 粗产物没有旋光性, 但将其溶于旋光性吸附剂如蔗糖或聚(-)-莧基缩水甘油醚中时, 可以把它分成两个旋光方向相反的高聚物组分^[53], 分析未反应单体的旋光性表明, *l*-型对映体的聚合速率比*d*-型要快。含有刚性结构的旋光性醇如(-)-莧醇、(+)-坎醇等都是进行不对称选择性聚合的有效诱导剂^[54], 但诱导剂的旋光方向与聚合所选择的对映体之旋光方向并没有简单的对应关系。其他的诱导剂还有等当量的 $\text{Zn}(\text{Et})_2$ /胺体系^[55]、 $\text{Zn}(\text{Et})_2$ /醇体系^[56]和各种*l*- α -氨基酸^[57]。在各种氨基酸中, 诱导效率有下列的顺序:

L-(+)-丙氨酸 < *L*-(+)-缬氨酸 < *L*-(+)-异白氨酸、*L*-(+)-白氨酸 < *L*-(+)- α -苯丙氨酸或 *L*-谷氨酸酯。

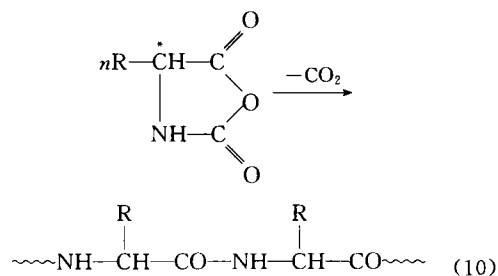
除了环氧丙烷外, 氧化苯乙烯^[58]、环氧乙基三甲基硅烷^[59]等环氧化物也都实现了不对称选择性聚合。

Spassky等人对环硫化物的不对称开环反应进行了研究, 发现用 $\text{Zn}(\text{Et})_2$ /(-)-3,3-二甲基-1,2-丁二醇作催化剂可以获得较高的选择性。将它用于 α -甲基- α -正丙基丙内酯的不对称选择性聚合也获得良好的效果^[60]。竹市力等人则用旋光性Schiff碱 $\sim\text{Co}(\text{I})$ 的络合物与 $\text{Al}(\text{Et})_3$ 联用作 β -丁内酯的不对称开环催化剂, 也得到了旋光性聚合物^[61]。

对*d, l*-*N*-羧基- α -氨基酸酐(NCA)的聚合, Tsuruta等人曾作过详细的综述^[62]。当采用 ZnEt_2 或 CdEt_2 等有机金属化合物及旋光性醇



作催化剂时,这类混旋体即可进行不对称选择性聚合,得到近乎 100% 转化率的旋光性聚 α -氨基酸^[63]:

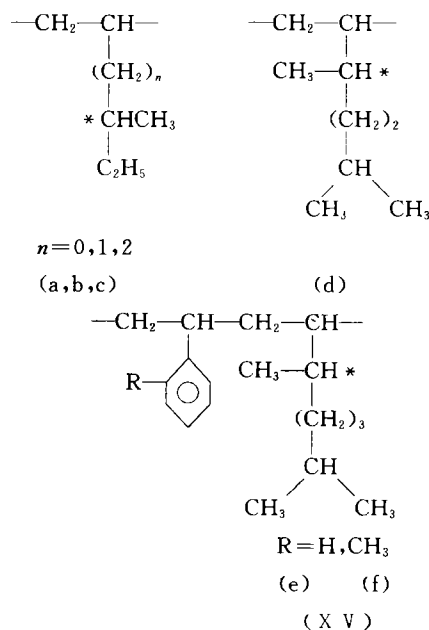


Buehrer 等人^[64]用各种旋光性伯胺、仲胺或 α -胺酯作为引发剂使 d,l -白氨酸 NCA 进行选择聚合,发现在给定的转化率下,所用诱导剂为 $(-)-l$ -脯氨酸甲酯时,光学得率最高,而对于胺类诱导剂 $\text{CH}_3\text{CHRNH}_2$, R 为苯基时,光学得率较高,而羧甲基次之,苄基更次,1-萘基最小,而用脂肪胺时,所得高分子没有旋光性。

4.2 选择性加成聚合

一般说来,在具有立体特异性手性催化剂存在下,侧基具有不对称因素的外消旋乙烯基单体可以发生不对称选择性加成聚合而得到不同立体规整度的高分子混合物。其 d -型和 l -型单体单元在聚合物中的序列结构也不相同。继 Natta 等人开创了定向聚合方法, Pino 等人^[65]对一系列的外消旋的 α -烯烃(XVa~d)在 TiCl_4 及旋光性有机金属化合物存在下进行聚合,所得高分子没有旋光性,但用 X-ray 研究 XVb 后发现, d -、 l -单元序列结构不符合无规的统计结果。当用高度结晶的旋光性载体填充的色谱分离柱进行拆分后,分别得到了等规的聚(R)-和聚(S)-4-甲基-1-己烯^[66]。催化剂的立体选择性取决于金属的种类和有机

金属化合物中旋光性基因。对于 XVd,与有机铝、有机铟、有机铍等共催化剂相比,有机锌具有较高的立体选择性。此外,立体选择性还依赖于单体的化学结构。研究表明,当不对称碳原子处于烯烃的 α 位时,聚合后旋光度较高,而离开双键位置愈远,立体选择性愈差^[67]。



Y. Okamoto 等人以 $(-)$ -Sparteine 为手性诱导剂,用阴离子聚合的方法,在 Grignard 试剂作用下,将甲基丙烯酸酯的对映体实施不对称聚合,发现这种诱导剂有较高的不对称诱导性能^[68]。

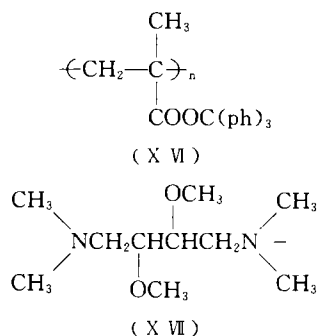
Ziegler-Natta 催化剂本身就具有不对称结构的催化活性点,因此,在立体化学反应中具有特殊的地位^[69]。它可以催化 α -烯烃的外消旋体进行不对称选择性聚合,获得以一对映体单元为主的聚合物。Giannini^[70]及 Carlini^[71]等人在此基础上又发展了新一代的 Ziegler-Natta 催化剂。他们在原有催化剂中加入旋光性小分子或大分子作为第三组分来影响催化活性和催化反应的立体选择性。例如,添加旋光性的 α -苯乙胺可以改善 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{TiCl}_4$ 催化体系的立体选择聚合催化性能,使 3,7-二甲基-1-辛烯可以进行立体选择性聚合,尽管其产物中已聚单体的光学纯度还很低($<5\%$)^[71]。他

他们还发现,复合催化剂的组成及混合时的加料次序^[71]、旋光性小分子的特性及用量^[71,72]、旋光性大分子的规整性^[73]等都影响催化聚合反应的立体选择性。当采用旋光性全同聚-(一)-蒎基-己烯醚作为添加的第三组分与 $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{i}-\text{Bu})_3$ 联用,可以使 3,7-二甲基-1-辛烯混旋体中的 *S*-构型优先聚合,高度规整的高分子链效应使产物中已聚单体的光学纯度提高到 11.5%^[72,73]。

在以 Ziegler-Natta 催化剂催化立体选择性聚合时,有时,单体还会发生一些异构化反应,使手性识别特征加强^[74],如 *S*-4-甲基-1-己烯会异构化为旋光能力更强的顺或反-4-甲基-2-己烯,从而使比旋光度值增加了近 1/3^[75]。

70 年代末以来,对 $\text{-(CH}_2\text{-CHR)-}_n$ 型的高聚物,也开始尝试采用特殊的聚合方法来获得旋光性。

Okamoto 等人用 (一)-Sparteine-*n*-BuLi 复合物作催化剂,以阴离子聚合的方法合成了聚甲基丙烯酸三苯基甲酯,比旋光度高达 $[\alpha]_D^{20} > +250^\circ$ 。他们认为,这种旋光性主要来自于刚性等规链形成的规则螺旋构象^[76],后来他们又研究了 11 种 *N,N*-二取代丙烯酰胺在手性物质 (一)-Sparteine 或 (2*S*, 3*S*)-(+) -1,4-二(二甲氨基)-2,3-二甲氧丁烷(XVII)的存在下,用有机锂作催化剂催化聚合,其中有 9 种都具有光学活性,比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ 为 $+81.7^\circ \sim -101^\circ$ ^[77]。



由于阴离子聚合条件苛刻,尚不能被广泛采用,因此,在开展上述研究的同时,人们也开

始探求用自由基聚合的方法来制备旋光性聚合物,并也取得了成功。

片岡清一等人^[78]研究了在天然旋光性高分子壳聚糖存在下,以过硫酸钾作引发剂引发聚合了甲基丙烯酸及其甲酯,获得了与壳聚糖旋光方向相反的聚合物,但用 *D*-(+)-氨基葡萄糖作诱导介质时,则聚合物无旋光性。

之后,他们又在壳聚糖的存在下,将甲基丙烯酸与山梨酸一起实施自由基共聚,虽然也获得了旋光性聚合物,但比旋光度却不及均聚物高(前者为 $+16.6^\circ$,后者仅 $+0.42 \sim 3.8^\circ$)^[79]。

笔者等人^[80]发现甲壳质的醋酸溶液在诱导制备旋光性的聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸时会产生相反的旋光方向,说明二者在诱导聚合时有不同的作用机理。

Fujihara 等人^[81]也用自由基聚合的方法,在 *l*-蒎醇、*L*-脯氨酸衍生物等手性物质存在下获得了苯乙烯-马来酸酐旋光性共聚物。Asakura 和 Yoshihara 等人^[82,83]也以手性介质诱导,以自由基聚合的方法获得了具有一定旋光能力的苯乙烯-*N*-取代马来酰亚胺共聚物及乙烯基异丁基醚-马来酸酐的共聚物,而苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯-甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸甲酯等共聚物都没有旋光性。

Fujita 等人^[84]将丙烯酸酯、富马酸酯、柠康酸酯及 *N*-取代马来酰亚胺、*N*-取代柠康酰亚胺等单体在 *l*-蒎醇、*L*-脯氨酸及其多种衍生物等手性介质中,以 AIBN 引发实施自由基聚合,发现丙烯酸酯、富马酸酯及柠康酸酐、马来酸酐的均聚物及其与正丁基乙烯醚或与苯乙烯的共聚物都没有旋光性,而 *N*-取代马来酰亚胺的均聚物、及 *N*-取代柠康酰亚胺-苯乙烯共聚物则有一定的旋光能力。

Cram 等人用 (*S*)-2,3,4,5-双[1,2(3-甲基)萘]-1,6,9,12,15,18-六氧二十环-2,4-二烯(XVIII)及特丁基氧化钾为手性诱导及催化剂,在 -78°C 下分别合成了旋光性聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸特丁酯和聚甲基丙烯

最简单的合成方法即是酸碱成盐,将没有旋光性的但带有酸性基团的高聚物如聚丙烯酸、聚衣康酸、聚对乙烯基苯甲酸等与具有旋光性的小分子碱如喹宁、尼古丁等反应,也可以用没有旋光性的高分子碱如聚乙烯基吡啶等与旋光性酸类如酒石酸、扁桃酸或 *d*-2-苄酮- β -磺酸反应,即可生成带有旋光性侧基的高分子盐^[89,90]。Schulz 等人研究发现,聚盐的旋光性与低分子量的盐类根本不同,它要受到高分子链微观结构的影响。

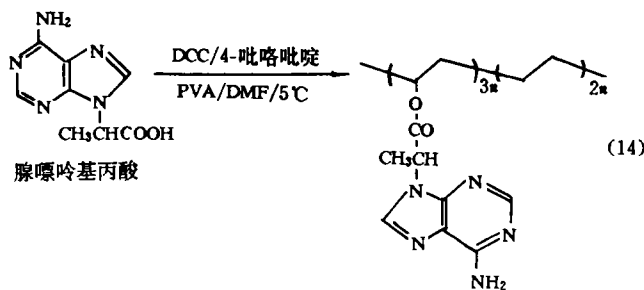
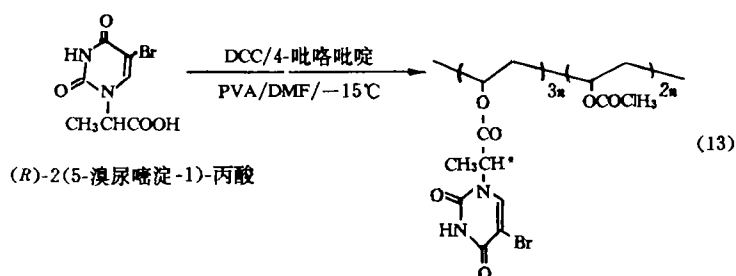
丙烯酸类高分子还可以用旋光性醇类来改性,例如用(*S*)-2-甲基丁醇、*D*-苄醇、*L*-盖醇等与聚丙烯酸甲酯反应,在对甲苯磺酸催化

下可以获得旋光性聚丙烯酸酯^[91]。

聚乙烯醇与旋光性酰氯的酯化反应也获得成功。

Minoura 等人^[92]用(+)-对甲苯磺酰缬氨酰氯对 PVA 酰化,形成部分旋光性酯化的共聚物,但酯化率仅 13% 左右。Schulz 和 Jung^[93]等人采用(+)-2-甲基-2'-酰氯-6-硝基联苯与 PVA 反应,则将酯化程度提高到 68%,从而旋光程度也相应增加。

Overberger 等人也曾将核酸的衍生物接枝于聚乙烯胺、聚乙撑亚胺及聚乙烯醇^[94~96]上,制备成旋光性的仿聚核苷酸,这些产物均具有旋光活性。



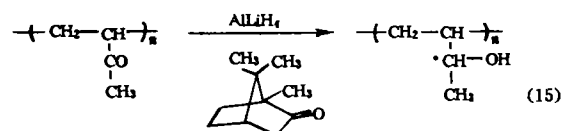
近来,本实验室还采用络合的方法使聚丙烯胺等高分子与手性小分子形成旋光性络合物^[97],这种高分子与小分子间由于有金属离子作为络合中心,有手性环境及高分子结构效应与之协同作用,因而可以方便地获得不同中心与不同环境的高分子金属络合物,可望在用作不对称合成催化剂时提高催化剂的活性和选择性。

此外,还可以利用高分子链中的潜手性因

素,在不对称环境诱导下对这类官能团进行诸如加氢^[98]、氧化^[99]等不对称反应,获得具有旋光能力的聚合物或共聚物。

例如,将聚甲基乙烯基酮在苄酮-氢化锂铝的作用下,进行不对称还原,经测定,其产物具有一定的旋光能力,旋光度随着苄酮用量的增加而增加^[98]。

Yamaguchi 等人将聚苯基乙烯硫醚,聚特丁基乙烯硫醚等聚合物,用光学活性过氧羧酸



进行不对称氧化,可以形成含有旋光性亚砷的共聚物。旋光度随亚砷含量的增加而增加^[99]。

当然,将高聚物上的官能团,或者先将高聚物官能化然后进一步进行旋光改性的例子还很多,尤其是在利用高聚物作为某些不对称合成催化剂载体,以及作为拆分树脂时,往往就要应用这样的方法。在这方面,伊津野真一等人^[100],袁直、何炳林^[101]及孙越、张政朴^[102]等人都有详细的综述,这里就不再赘述了。

总之,旋光性高分子的合成是一门既成熟又新颖,既专门化又涉及面广的课题,尽管目前已取得了很大的成绩,但是研究工作仍仅仅是开始,尤其对合成的机理及进一步向生物类物质方向合成发展,对旋光性与结构间的关系以及旋光性高分子的应用等方面的研究还比较薄弱,更有待于作出更多的努力,付出愈来愈艰苦的劳动。

6 参考文献

- 1 Minoura Y, Urayama S, Noda Y. J. Polym. Sci. - Al, 1967, 5: 2441
- 2 Oguni N, Kuboyama H, Nakamura A. J. Polym. Sci. - Al, 1983, 21: 1559
- 3 Urnes P J, Doty P. Advan. Protein Chem., 1961, 16: 401
- 4 Norland K S, Fasman G D, Katchalski E, et al. Biopolym., 1961, 1: 277
- 5 Overberger C G, Parker G M. J. Polym. Sci. - C, 1968, 22: 387
- 6 Kovacs J, Ballina R, Rodin R L, et al. J. Am. Chem. Soc., 1965, 87: 119
- 7 Iwakura Y, Hayashi K, Inagaki K. Makromol. Chem., 1967, 110: 84
- 8 Iwata K, Iwakura Y, Hayashi K. Makromol. Chem., 1968, 112: 242
- 9 Muller G, Fenyo J C, Beaumais J. et al. J. Polym. Sci. - Al, 1974, 12: 2671
- 10 Imoto M, Sakurai H, Kono T. J. Polym. Sci. 1961, 50: 467
- 11 Overberger C G, Parker G M. J. Polym. Sci. - Al, 1968, 6,

513

- 12 Schmidt E. Makromol., 1970, 14: 185
- 13 Overberger C G, Montaudo G, Furukawa T, et al. J. Polym. Sci. - C, 1970, 31: 33
- 14 Overberger C G, Weise J K. J. Am. Chem. Soc., 1968, 90: 3538
- 15 Buehrer H G, Elias H G. Makromol. Chem., 1970, 140: 41
- 16 Jerman B Fles D. J. Polym. Sci. - Al, 1976, 14: 1117
- 17 鹤田祯二. 有合协志, 30 周年纪念号, 1972, 55
- 18 Sigwalt P. Pure Appl. Chem., 1976, 48: 257
- 19 Price C C, Osgan M. J. Am. Chem. Soc., 1956, 78: 690: 4787
- 20 Vandenberg E J. J. Am. Chem. Soc., 1961, 83: 3538
- 21 Spassky, Sigwalt P. Bull. Soc. Chem. Fr., 1967, 2: 4617
- 22 Tsunetsugu T, Furukawa J, Fueno F. J. Polym. Sci. - Al, 1971, 9: 3541
- 23 结城平明, 冈本佳男. 化学工业, 1978, 29: 609
- 24 Tsuboyama S, Yanagita M. J. Polym. Sci. - C, 1969, 23: 775
- 25 八寻信英, 浅川一雄. 高分子论文集, 1982, 39: 507; 1983, 40: 23
- 26 Bunnet J, Marks F. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74: 5893
- 27 Selegny E, Vert M. Eur. Polym. J., 1971, 7: 1307
- 28 Pino P, Ciardelli F, Zandomenighi M. Ann. Rev. Phys. Chem., 1970, 21: 561
- 29 Carlini C, Ciardelli F, Pini D. Makromol. Chem., 1974, 174: 15
- 30 Benedetti E, Ciardelli F, Pieroni O, et al. Chem. Ind., 1968, 50: 550
- 31 Janovic Z J, Fles D. J. Polym. Sci. - Al, 1971, 9: 1103
- 32 Basagni D, Liquori A M, Pispisa B. J. Polym. Sci. - B, 1964, 2: 241
- 33 Kurokawa M, Yamaguchi H, Minoura Y. J. Polym. Sci. - Al, 1979, 17: 485
- 34 Liquori A M, Pispisa B. J. Polym. Sci. - B, 1967, 5: 375
- 35 Kakuchi T, Yokota K. Makromol. Chem. Rapid Commun., 1985, 6: 551
- 36 Pierni O, Ciardelli F, Botteghi C, et al. J. Polym. Sci. - C, 1967, 22: 993
- 37 Merle - Aubry L, Merle Y, Selegny E. J. Polym. Sci. - C, 1975, 52: 227
- 38 Thien N, Suter U W, Pino P. Makromol. Chem., 1983, 184: 2335
- 39 Overberger C G, Cho I. J. Polym. Sci. - Al, 1968, 6: 2741
- 40 Schnlz R C, Hilpert H. Makromol. Chem., 1962, 55: 132
- 41 Beredjick N, Schuerch C. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80,

- 1933
- 42 Kimura S, Imoto M. Makromol. Chem, 1961, 50: 155
- 43 Arcus C L, West D W. J. Chem. Soc, 1959, 2699
- 44 Sato T, Kadowaki T, Takeda H, et al. J. Macromol. Sci. - Chem, 1978, A12: 1225
- 45 Kulkarni R K, Morawets H. J. Polym. Sci, 1961, 54: 491
- 46 Sauvage J M, Morcellet M, Loucheux C. Macromol, 1983, 16: 1564
- 47 Ciardelli F, Lanzillo S, Pieroni O. Macromol, 1974, 7: 174
- 48 Millich F, Sinclair R G. J. Polym. Sci. - C, 1968, 22: 23; Millich F, Baker G K. Macromol, 1969, 2: 122
- 49 Van Beijnen A J M, Nolte R J M, Naaktgeboren A J, et al. Macromol, 1983, 16: 1679
- 50 Van Beijnen A J M, Nolte R J M, Drenth W, et al. Macromol, 1980, 13: 1386
- 51 Inoue S, Tsuruta T, Furukawa J. Makromol. Chem, 1962, 53: 215; Tsuruta T, Inoue S, Yoshida N, et al. Makromol. Chem, 1962, 55: 230
- 52 Furukawa J, Akutsu S, Saegusa T. Makromol. Chem, 1965, 81: 100
- 53 Furukawa J, Akutsu S, Saegusa T. Makromol. Chem, 1966, 94: 68
- 54 Ishimori M, Tsuruta T. Makromol. Chem, 1963, 64: 190
- 55 Akutsu S, Saegusa T, Furukawa J. 16th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Tokyo, 1963
- 56 Hirano T, Sato A, Tsuruta T, et al. J. Polym. Sci. - B, 1979, 17: 1601
- 57 Furukawa J, Saegusa T, Yashini S, et al. Makromol. Chem, 1966, 94: 74
- 58 Kumata Y, Asada N, Parker G M, et al. Makromol. Chem, 1970, 136: 291
- 59 Khanh P H, Koinuma H, Inoue S, et al. Makromol. Chem, 1970, 134: 253
- 60 Spassky N, Leborgne A, Reix M, et al. Macromol, 1978, 11: 716
- 61 竹市力, 鹤田祐二. Polym. Preprints, Jpn, 1981, 30: 129
- 62 Tsuruta T. J. Polym. Sci. - D, 1972, 6: 179
- 63 Makino T, Inoue S, Tsuruta T. Makromol. Chem, 1970, 131: 147
- 64 Buehrer H G, Elias H G. Makromol. Chem, 1973, 169: 145
- 65 Pino P, Ciardelli F, Lorenzi G P. Makromol. Chem, 1964, 70: 182
- 66 Pino P, Ciardelli F, Montagnoli G. J. Polym. Sci. - C, 1968, 16: 3265
- 67 Carlini C, Bano M, Chiellini E. J. Polym. Sci. - A1, 1972, 10: 2803
- 68 Okamoto Y, Suzuki K, Ohta K, et al. J. Polym. Sci. - A, 1979, 17: 293
- 69 Ciardelli F, Zambelli A. in《Preparation and Properties of Stereoregular Polymers》, Lenz R W, Ciardelli F Eds, Dordrecht, Reidel D Pr, 1979, 73
- 70 Gisnini U, Makromol. Chem. Phys. - Suppl, 1981, 5: 216
- 71 Carlini C, Nocchi R, Ciardelli F. J. Polym. Sci. - A1, 1977, 15: 767
- 72 Carlini C, Ciardelli F. Chim. Ind, 1981, 63: 486
- 73 Ledwith A, Chiellini E, Solaro R. Macromol, 1979, 12: 240
- 74 Carlini C, Chiellini E, Solaro R. J. Polym. Sci. - A1, 1980, 18: 2129
- 75 Salvadori P, Bertozzi S, Lazzaroni R. Tetrahedron Letts, 1977, 195
- 76 Okamoto Y, Suzuki K, Yuki H. J. Polym. Sci. - A1, 1980, 18: 3043
- 77 Okamoto Y, Hayashida H, Hatada K. Polym. J, 1989, 21: 543
- 78 片岡清一, 安东忠直. 高分子论文集, 1980, 37: 185
- 79 片岡清一, 安东忠直. 高分子论文集, 1982, 39: 399
- 80 Liu Y F, Zhang K J, Tang X X, et al. in International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Proceedings, Hangzhou, 1992, 299
- 81 Fujihara H, Yamazaki K, Yoshihara M, et al. J. Polym. Sci. - A, 1979, 17: 507
- 82 Asakura J, Yoshihara M, Maeshima T. J. Polym. Sci. - A1, 1981, 19: 1269
- 83 Yoshihara M, Asakura J, Takahashi H, et al. J. Macromol. Sci. - Chem, 1983, A20: 123
- 84 Fujita T, Okuda Y, Yoshihara M, et al. J. Macromol. Sci. - Chem, 1988, A25: 327
- 85 Cram D J, Sogah D Y. J. Am. Chem. Soc, 1985, 107: 8301
- 86 Yamaguchi H, Minoura Y. J. Polym. Sci. - A1, 1970, 8: 1467
- 87 Oishi T, Okamoto N, Fujimoto M. J. Polym. Sci. - A1, 1986, 24: 1185
- 88 Selegny E, Huguet - Luzaic J, Merle Y. Compt. Rend. Acad. Sci. - C, 1965, 262: 71
- 89 Schulz R C, Kolloid Zs. und Z. Polymere, 1964, 197: 255
- 90 Schulz R C, Swaab J. Makromol. Chem, 1969, 123: 135
- 91 Yamaguchi H, Fujiwara Y, Minoura Y. Makromol. Chem, 1974, 175: 7
- 92 Minoura Y, Sakota N. Nippon Kagaku Zasshi, 1962, 83: 763
- 93 Schulz R C, Jung R H. Makromol. Chem, 1966, 96: 295

(下转第 173 页)

- 12 Addonizio M L., Martuscelli E and Silvestre C. *Polymer*, 1987, 28:183
- 13 Cebe P and Hong S D, *Polymer*, 1986, 27: 1183
- 14 薛小芙, 杨宝泉, 李红云, 莫志深. 高分子学报, 1993, (5): 589
- 15 张志英, 康文华, 张春玲. 高分子学报, 1992, (4): 500
- 16 Zhang Z Y, *Chinese J Polym Sci*, 1993, 11: 125
- 17 张志英, 谷国利. 高分子学报, 1992, (5): 557
- 18 Jeziorny A. *Polymer*, 1978, 19: 1142
- 19 Privalko V P, Kawai T and Lipatov Yu S. *Colloid Polym Sci*, 1979, 257: 1042
- 20 Harnisch K and Muschik H. *Colloid Polym Sci*, 1983, 261: 908
- 21 刘结平, 莫志深. 高分子通报, 1991, (4): 199
- 22 高焕, 莫志深. 高分子学报, 1992, (2): 162
- 23 刘结平, 莫志深, 蔡玉臣, 张宏放, 陈东霖. 高分子学报, 1993, (1): 1
- 24 Dutta A, *Polym Commun*, 1990, 31: 451
- 25 Ziabicki A. *Appl Polym Symp*, 1967, (6): 1
- 26 张志英. 合成纤维工业, 1990, 13(6): 33
- 27 Khanna Y P. *Polym Eng Sci*, 1990, 30: 1615
- 28 Kissinger H E. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702
- 29 于伯龄, 姜胶东, 高重辉. 合成纤维工业, 1983, (4): 21
- 30 Schaaf E and Zimmermann H. *J Therm Anal*, 1988, 33: 1053
- 31 Lee K H and Kim S C. *Polym Eng Sci*, 1988, 28: 13
- 32 Beghishev V P, Keapin I A and Malkin A Ya. *Vysokmol Soedin, Ser B*, 1982, 24: 656
- 33 Malkin A Ya, Beghishev V P and Keapin I A. *Polymer*, 1983, 24: 81
- 34 Malkin A Ya, Beghishev V P and Keapin I A. *Polym Eng Sci*, 1984, 24: 1396
- 35 杨始堃, 刘佐习, 黎少桦, 陈玉君. 合成纤维工业, 1988, 11(6): 34

Theories and Methods for Determining the Kinetic Parameters from DSC Curves of Nonisothermal Crystallization of Polymers

Zhang Zhiying

(Department of Textile Chemical Engineering, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin, 300160)

Summary The theories and methods for determining the kinetic parameters of crystallization of polymers from DSC curves of the constant heating or cooling rate were discussed in this review and the recent progress in this field was given.

Key words Polymer, Crystallization kinetics, Nonisothermal crystallization

(上接第142页)

- 94 Overberger C G, Kikytani S. J. *Polym. Sci. - A1*, 1983, 21: 525
- 95 Lan M J, Overberger C G. J. *Polym. Sci. - A1*, 1987, 25: 1909
- 96 Overberger C G, Chang J Y. J. *Polym. Sci. - A1*, 27: 3589
- 97 Chen X D, Liu Y F, Hua J D. In *International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Proceedings*, Hangzhou, 1992, 233
- 98 Minoura Y, Yamaguchi H. J. *Polym. Sci. - A1*, 1968, 6: 2013
- 99 Yamaguchi H, Minoura Y. J. *Appl. Polym*, 1971, 15: 1869
- 100 伊津野真一, 伊藤浩一. 高分子加工, 1990, 39: 54
- 101 袁直, 何炳林. 离子交换与吸附, 1992, 8: 63
- 102 孙越, 张政朴, 何炳林. 高分子通报, 1992, (2): 67

Synthesis of Optically Active Polymers

Liu Yinfeng, Hua Jiadong

(Department of Chemistry, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 201800)

Summary Optically active polymers (OAP) have been developed rapidly since the stereospecific polymerization was established by G. Natta. The methods of synthesis of OAP are reviewed here which almost include all known polymerization techniques.

Key words Optically active polymers, Asymmetric polymerization, Chirality