

編 号: (76) 013

內 部

出国参观考察报告

奥地利和意大利生物(生物物理、植物遗传)与化学方面一些情况

科学技术文献出版社

出国参观考察报告

奥地利和意大利生物（生物物理、
植物遗传）与化学方面一些情况

（内部发行）

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 2.5 印张 57.6 千字

统一书号：15176·213 定价：0.25元

1976年11月出版

毛主席语录

阶级斗争是纲，其余都是目。

搞社会主义革命，不知道资产阶级在那里，就在共产党内，党内走资本主义道路的当权派。走资派还在走。

自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业、干农业、干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验——引以为戒，这就是我们的路线。

奥地利、意大利高分子科学某些发展动向	(1)
意大利热化学热分析工作情况介绍	(13)
奥地利、意大利冶金科学研究及生产情况	(14)
奥地利、意大利生物物理一些研究情况	(23)
奥地利、意大利植物遗传情况	(32)

奥地利和意大利生物(生物物理、植物遗传)与化学方面一些情况

中国科学代表团

中国科学代表团一行七人，应邀于一九七五年十一月至十二月访问了奥地利和意大利两个国家。代表团是一个综合性的科学代表团，包括化学（高分子化学和热化学）、冶金、生物（生物物理和植物遗传）等学科。访问期间，参观访问了两国有关科研、教学、工厂、农场等单位，现将有关学科及参观单位简要情况汇报如下，供参考。

奥地利、意大利高分子科学某些发展动向

中国科学代表团在访问奥、意两国时，曾参观了19个化学研究单位(即奥7个，意12个)，其中有关高分子方面共访问了八个单位。

在分子方面的总印象有三。首先是意大利的定向聚合物研究，在吉·纳达(G. Natta)过去工作的基础上，目前又有所发展，并有其自己的特点。他们在定向聚合机构，新定向弹性体以及高分子结构与形态等研究方面又有新进展。值得注意的是生物学的某些概念与研究方法，正被成功地引用到定向聚合物的研究上，大大加深与丰富了对高分子的认识。例如在分子一级结构方面，已在构型(即Configuration与Conformation)序列及其分布，多素组(Polyad)的组成等问题的研究方面，取得了进展。而在高级结构方面，也将生物学的形态学引进到结晶性定向高分子中来，开辟了高分子结晶形态〔包括单晶或片晶等晶体的外形，大小，长周期(Long Spacing)，缺陷，形态转变〕这一新领域。在这个基础上，今后通过定向催化体系的不断改进以及结构与性能(包括功能)间关系与定向催化聚合机构的进一步明确，预料目前比较粗糙的通用高分子，将可能逐步发展成具有完全规整结构与指定性能的精细高分子(例如主要由tc tc tc tc二素组构成的真正平衡二元聚丁二烯或无间规构型缺陷的全等规聚丙烯等)，将使通用高分子面貌大大改观。

与此同时，意大利一些搞合成高分子的研究单位如米兰高分子所，已开始注意有关生物高分子方面如蛋白质，多肽合成、核酸等研究工作，说明合成高分子与生物高分子两个领域也正在相互渗透与促进，不仅生物高分子的一些概念与方法促进了合成高分子的发展，同样，合成高分子研究的新成就也在为进一步解决更复杂更精细的生物高分子问题有所贡献。

其次，是功能高分子在意大利发展较快，在化学活性功能高分子方面已取得初步成功。

过去五十多年来，通用高分子做为结构材料，衣着材料等，主要利用它的化学稳定性、机械性质与加工性能，在代替天然橡胶、羊毛、木材、纤维素等天然资源方面曾起了很大作

用,以致它在产量与品种上都有了空前的大发展。但是最近国外除了在继续发展通用高分子外,已开始重现了在物理上能换能在化学上有活性的功能高分子的发展。如果把通用高分子比做通用机械时,功能高分子则相当于小而贵又不可缺的精密仪表或手表。这次在意、奥访问,我们主要是从所给的资料上了解到了化学活性功能高分子,未看到具有物理功能的功能高分子(如高分子驻电体、半导体、超导体、光敏变色等)。而在化学活性功能高分子中(包括高分子催化剂,感光树脂,高分子电解质,高分子药物与络合树脂等),也只看到了其中的高分子药物与高分子电解质的研究工作。据资料所载,意大利在分子药物的研制方面工作较多,且已取得相当进展,是一值得注意的动向。

第三,认为意大利对高分子物理研究很重视,力量也较强。如米兰高分子化学所就有56%人员为物理学家,此外还有那不勒斯高分子工艺与流变学研究室与沃伦那高分子物理研究中心(未去访问),也都是以物理研究为主,同时一些新技术新仪器如 C^{13} -NMR,电子计算机,电子扫描显微镜,差变扫描量热计等的应用也比较广泛。这些方面给我们留下较深的印象。

以下拟分三方面加以介绍。

一、定向聚合研究的动向

这是代表团化学方面赴意了解的一个重点内容。我们共看了四个单位,即米兰多工艺大学工业化学所。这个所历史甚久,为纳达54年发展定向聚合的发源地。该所高分子合成力量较强,并有扩试设备与高分子性能与加工设备。目前,该所在合成方面,一方面在继续研究定向聚合,另一方面又开辟了化学活性功能高分子的合成。此外,还有那不勒斯高分子工艺与流变学研究室,米兰高分子化学研究所与斯那姆(SNAM)垄断集团的高分子研究室。把他们1970年以来的研究工作综合起来,主要有下述四个方面的动向值得重视。

(一) 在寻找新型定向催化剂与合成新型定向弹性体方面又取得新成就。

1. 以铈为主催化剂的高顺式顺丁橡胶中试已成功。

斯那姆垄断集团经多年研究并经日产百公斤规模的扩试结果证实,用铈(去掉铈235的铈238)为主催化剂第一次合成出顺式1—4含量高达99%的顺丁橡胶。所用催化剂为均相的四烯丙基铈或三烯丙基氯化铈,与路易氏酸(例如二氯乙基铝、四氯化钛或三氯化硼)的二元催化剂,也可用四甲氧基铈与三乙基铝与三溴化铝所组成的三元催化剂。这些催化剂的贮存稳定性较好,活性也很高,在聚合时所用催化剂中,铈的浓度为0.1毫克分子/升,经过洗涤橡胶中铈含量可从100ppm降低到10—50ppm,即法定放射性的下限。

所得橡胶顺式1.4含量为98—99%,说明分子链上顺式序列分布较长。又其分子量分布

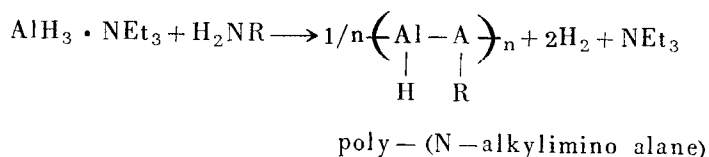
催化体系	顺式含量(%)	半结晶时间(分)	熔点(℃)	结晶度(%)
铈	99	5	+2.2	40
镍	96—97	30	-1.0	35
钴	96—97	40	-3.0	36
钛	92—94	900—5000	-8.0	20

较宽，多分散性为四，聚合物中无凝胶与枝化。由于顺式含量极高，因而也大大改善了它的结晶性质、力学性质与加工性能。

其结晶速度甚快，硫化胶的机械强度与撕裂强度均比镍胶高10—20%。此催化体系还可使戊二烯、异戊二烯，2,3-二甲基丁二烯等双烯聚合成顺式1,4含量为90—95%的弹性体。其异戊二烯与丁二烯的共聚物在低温下不结晶，但经拉伸都可结晶，现还在继续研究改进中。

2. Alano (铝氨基聚合物) 与钛化合物催化聚合的聚异戊二烯橡胶。

经64—66年研究，现SNAM集团已于1972年在腊万纳大量生产，年产三万吨。催化剂用的Alano是由



制得。

R = 烷基，苯基。R为甲基时，催化剂不溶于溶剂，如为乙基时只溶于芳烃溶剂，R为丙基以上时，可溶于脂族溶剂。一般n为六到十二左右。为一不易自燃，比较稳定的非均相催化体系。聚合的引发，据称是因Alano配位在β型三氯化钛表面上所形成的铝钛双金属络合物而进行的。此催化剂还可使乙烯、丙烯聚合与乙烯丙烯共聚。所得聚异戊二烯具有凝胶少，分子量高且分布窄等特点。

3. 丁二烯与戊二烯的共聚物

米兰工化所L. Porri在一篇综合报告中提到62年前曾同纳达研究过用钒均相催化剂的共聚。共聚物的结构为丁二烯为全反式，戊二烯为反式60%，顺式40%。其结晶度与融点是因戊二烯含量的增加而降低。如戊二烯为26%时，则可制得室温时即为无定形的共聚物，当时只是草草地测定了一下性能即结束了。最近鉴于为给戊二烯（五碳馏分中去掉异戊二烯所剩的主要成分）的利用打开出路，才决定又重新研究了这共聚物。他们认为，含30—40%的戊二烯的共聚物具有同其他双烯橡胶相似的性能，其抗张强度与撕裂强度与丁苯顺丁共混物（丁苯65%，顺丁35%）相近，可做为通用橡胶应用。

4. 环烯聚合与新催化体系的寻找

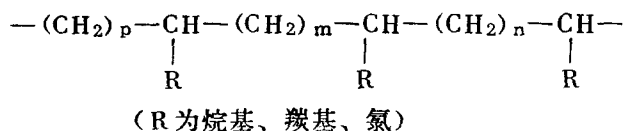
米兰工化所出于基础研究的目的，找到了一些能使各种环烯聚合与共聚的铈、钕新催化剂。

(二) 定向高分子形态学的研究

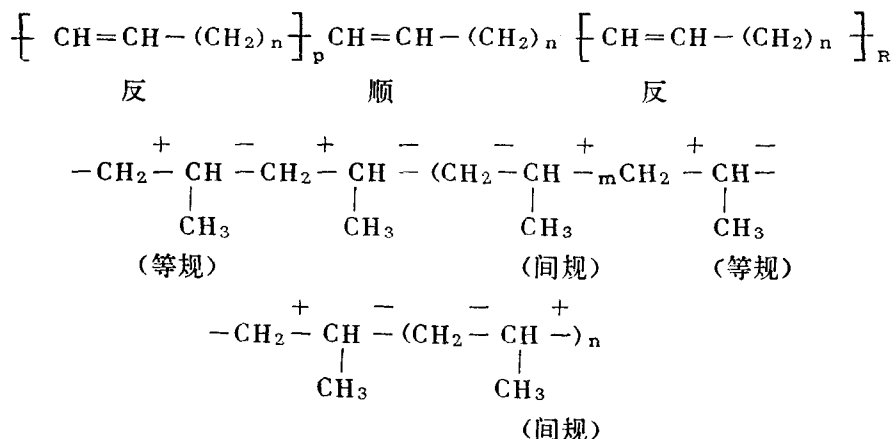
自从57年阿·刻拉(A. Keller)与衣·乌·费歇尔(E. W. Fisher)同时在电镜下观察到聚乙烯单晶以来，高分子形态学发展很快，而G. Natla等关于高定向度结晶聚合物的发现与系统研究，更进一步推动了这一新领域的研究。

这方面的研究工作，在意大利主要在米兰高分子化学所，工业化学所以及那不勒斯高分子工艺与流变学研究室进行。

他们通过结构缺陷与构型缺陷高分子单晶的生长过程、形态、热学性质及降解等来研究不同缺陷的分布，链缺陷是否进入到晶核内部以及链缺陷分布对结晶形态的影响等问题。具有结构缺陷的高分子：



具有构型缺陷的高分子:



研究表明, 具有不同链缺陷含量的高分子 (不论是结构缺陷或构型缺陷的), 都可由稀溶液中结晶出片状单晶来。在同一结晶温度与浓度下, 长周 (相当于片晶厚度) 是因链缺陷数之增加 (即 I_s 的减少) 而加厚。(如图 1)

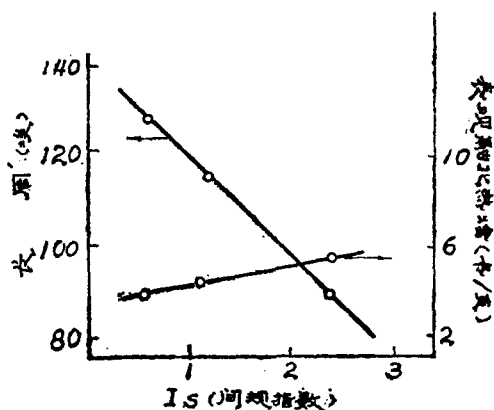


图 1 间规聚内烯单晶长周与间规指数的关系

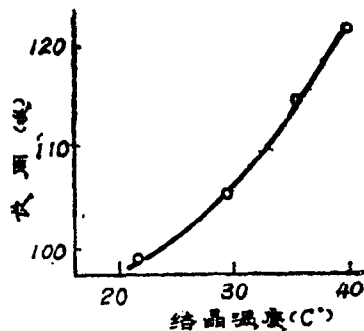


图 2 聚十二烯单晶的长周与结晶温度的关系

但改变结晶温度时 (如图 2 所示), 可得到不同厚度的片晶来。

又从用硝酸或臭氧降解情况看来, 乙烯与 α -烯共聚物, 乙烯与一氧化碳共聚物与氯化聚乙烯等高分子单晶晶胞的大小是因其链缺陷数之增加而增大, 也在说明链缺陷的存在并不影响晶胞的形成。而这些结论却都同弗洛里 (Flory) 所假定的 “只有没有链缺陷的无规高分子才能结晶” 的平衡结晶理论完全相反, 也说明链缺陷能够进到晶格内部, 同样能够生长出片晶来。

那不勒斯聚合物工艺与流变室依·马塞里 (E. Martuscelli) 从乙烯与一氧化碳共聚物单晶的退火温度与长周, 表现融化热焓的关系中, 发现有一个退火温度的临界值 T_{a*} , 即长周开始骤增而表现融化热焓开始下降的转折点, 这可能是与其形态转变有关, 认为可能是由于单晶消失而变成一种仅保持链取向的融化晶体所致。

另从用硝酸或臭氧处理的乙烯与 α -烯共聚物以及反式聚双烯 (trans polyalkenamer) 的结果表明, 在一定时间内被硝酸除去的质量随链缺陷数的增加而增多, 又发现随处理时间的延长带不同枝链数的聚乙烯单晶的表现融化热焓 ΔH_f 即上升并逐渐接近于降解的线型 (即无缺陷的) 聚乙烯的值。这些结果都说明硝酸还能把物质 (即缺陷) 从晶核内部除去, 可见缺陷的分布决不止于晶体表面, 确已深入到晶格内。

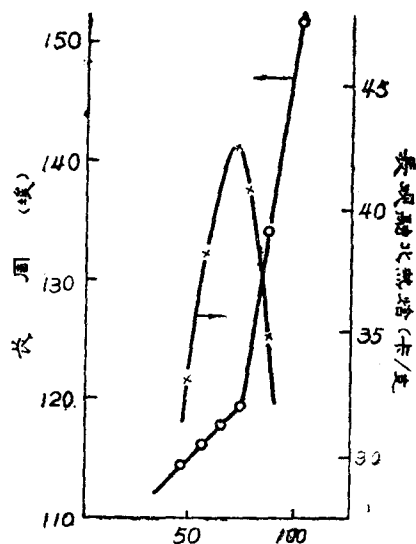


图3 乙烯-一氧化碳共聚物晶体的退火温度 (°C)

(三) 用 C^{13} -NMR 的聚丁二烯微观结构分布的定量分析

米兰高分子所与工化所以 C^{13} -NMR 为主配合以红外、X光、裂解色谱, 广泛深入地开展了聚丁二烯各种微观结构分布定量分析方法的研究。过去用H-NMR与红外, 只能测定各种微观结构的含量, 后因 C^{13} -NMR 的问世, 才使这些微观结构分布以及序列长度的测定有了可能。

这个问题的解决, 不仅对于弄清高分子结构与性能间的关系贡献很大, 即对进一步阐明定向聚合机构 (如后所述) 与改进现有定向催化剂也有重大意义。现仅介绍下述两例, 便可略见一般。

米兰高分子所弗·康利 (F. Conti) 曾对于如下表所示的不同催化剂所制的五种具有不同微观结构的丁二烯进行了 C^{13} -NMR 分析。一般说来, 反-1,4 与顺-1,4 聚丁二烯的 C^{13} -NMR 波谱比较简单。反式与顺式结构都各有两个共振峰。即脂碳有 27.9ppm,

(顺式) 与 33.2ppm (反式); 烯碳有 130.75ppm (反式) 与 130.25 (顺式) 两个峰。为了测知聚丁二烯的微观结构分布, 他们分布了由顺式 (以C表示) 和反式 (以t表

No	顺-1,4 (%)	反-1,4 (%)	1,2 (%)
1	51	49	—
2	51	49	—
3	72	25	3
4	55	45	—
5	57.5	38	4.5

烯碳化学位移的归属

共振峰频率 (ppm)	三素组的归属
130.85	ctc + ttc + ctt c ₁ , c ₂ c ₂ c ₁
130.75	ttt + ttc + ctt c ₁ , c ₂ c ₁ c ₂
130.25	ccc + tcc + cct c ₁ , c ₂ c ₂ c ₁
130.10	tct + tcc + cct c ₁ , c ₂ c ₁ c ₂

示)结构所连结的三素组 (Triad) 的结构组成。这种组成将有下列的 $2^3 = 8$ 种组合即ccc, cct, tcc, tct, ttt, ctt, ttc, etc。他们通过模型化合物与不同顺反含量的聚丁二烯样品的对比与计算, 定出了如上表的因烯碳化学位移所产生的四个共振峰的归属。据此即可定量出各种三素组的结构组成与序列分布。

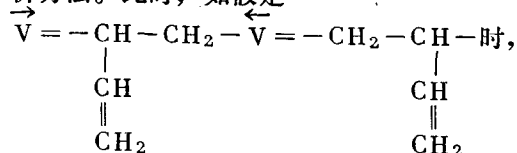
例如上表№1, №2, 两种平衡二元聚丁二烯的微观结构分布, 经分析认为它们不可能是ctctct的有规排列, 因为烯碳上不是两个峰(即130.85与130.10)却是四个峰(即再加上130.75与130.25两个峰), 且其四个峰强度又都相差不多即各占25%左右。另外虽可考虑有ccttccttcctt的可能性, 但从红外并未发现有有规吸收峰, X光也未看到结晶度, 故认为即使有也是个短序列。不过由 C^{13} -NMR、红外、X光的观察, 认为在短序列ccc, ttt中夹有etc, tct的可能性却很大。

而在№3—5样品中, 由于在四个峰中130.25峰吸收很强(即分别占61.4%, 31.5%, 51.5%), 说明其ccc, tcc, 及cct占很大优势。这同它是高顺式的以及红外分析的结果是相符的。

在上述工作的基础上, 他们又进行了一个更复杂结构的结构分布分析。他们合成了如下表所示的两种聚丁二烯。即在微观结构中除c, t外还有1,2结构(包括尾-头与头-尾两种结构)即共四种结构分布的 C^{13} -NMR分析方法。此时, 如假定

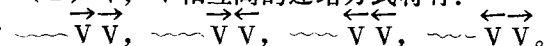
催化体系	1,2 (%)	顺-1,4 (%)	反-1,4 (%)
$V(acac)_3 - AlEt_3$	85	15	—
$n-Bu-Li$	94	—	6

即共四种结构分布的 C^{13} -NMR分析方法。此时, 如假定



此时, (1)c, t结构与两种1,2结构(即 $\overrightarrow{V}$, $\overleftarrow{V}$)连结的方式将有 $\sim C\overrightarrow{V}$, $\sim C\overleftarrow{V} \sim t\overrightarrow{V}$, $\sim t\overleftarrow{V}$ 。

(2) $\overrightarrow{V}$, $\overleftarrow{V}$ 相互间的连结方式将有:



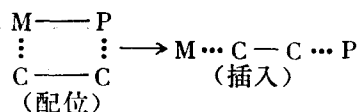
如考虑三素组时, 其序列连结的组合将很多, 即 $4^3 = 64$, 且每种微观结构在脂碳上又有两个共振峰, 因而就使这个结构分析更加复杂化。但通过他们对三素组, 脂碳即 C_1 与 C_2 上相对化学位移所产生的13个共振峰的归属的计算与实测, 结果都甚一致, 得到了比较满意的分析数据。

最近他们还有几篇文章要发表, 看来由于 C^{13} -NMR在双烯聚合物上的广泛应用与深入研究, 较复杂的不同结构单元的分布序列问题的定量分析均已逐步获得解决, 这不能不说是一个重要进展。

(四) 在定向催化机构研究方面的一些进展

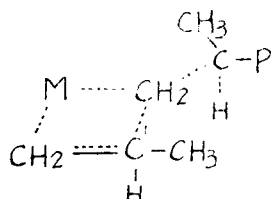
有关定向聚合问题过去虽然文章已发表了很多, 且工业上定向聚合高分子已大量生产, 但关于定向聚合机构却一直未能弄清楚。到目前为止, 只是在一些主要情节, 例如在M(过渡金属)—P(聚合链的末端)键上的配位, 与插入过程等, 其看法基本上是相同的。

1. 米兰高分子所对 α -烯的定向聚合机构提出了如下的四中心配位与插入的假设。



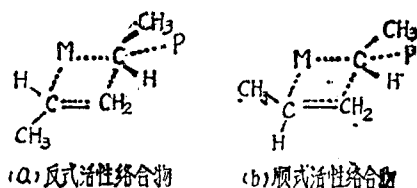
认为插入分伯碳插入 (Primary insertion) 与仲碳插入 (Secondary insertion) 两种, 插入的类型是由催化聚合环境的立体 (或叫几何) 因素与电子因素所决定的, 但在他们的假设中对立体因素考虑的较多, 实际上对电子因素竟很少考虑。

(1) 在链增长过程中的伯碳插入问题



此时的插入类型主要决定于过渡金属M (包括其配位体) 的 Chirality, 如果M的配位体较大时, 由于立体因素的效应, 将有利于伯碳插入因而也就导致等规聚合物的生成。

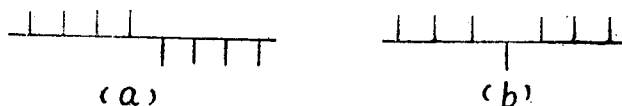
(2) 在链增长过程中的仲碳插入问题。



这种插入, 主要是攻击对增长链末端的取代碳来说是最有利于空间效应的方向, 即仲碳插入主要决定于增长链末端的 Chirality 如何。一般说来, 由于单体与增长链末端间的立体作用, 将易于导致间规增长。

在仲碳插入中的较稳定的反式四中心络合物 (如 a 图) 经过增长链上甲基的顺式移动, 易导致间规增长; 而不太稳定的顺式络合物 (如 b 图) 将导致等规增长。一般说来, 增长链的末端是仲碳时, 由于立体因素的关系, 将有利于仲碳插入, 易导致间规增长。

总之他们认为接连着相同插入方式的倾向, 比接连着不相同插入方式的倾向大, 这是同所谓 Bernoulli 分布相反的。正因如此, 等规聚丙烯中, 才有98%的等规二素组 (isotactic diad) 的有规嵌段 (Stereo-block), 但同时也有极少量孤立间规二素组 (如 (a) 所示) 和相邻成对的间规二素组 (如 (b) 所示) 等构型缺陷 (Configurational defect) 以及少量以间规二素组为主的有规嵌段。其所以产生这种有规控制失调, 他们认为可能是由于增长过程中立体控制的失灵。催化剂发生异构化以及插入类型的改变等所致。



2. 双烯类定向催化聚合机构方面的一些看法。

米兰工化所一直在坚持这方面的基础研究。

多年来, 人们用各种过渡金属定向催化剂已可从各种双烯类聚合成结构单元完全相同的聚合物来。虽然这方面的数据已积累很多, 但关于到底是什么主要因素决定着这些单体单位的微观结构, 至今仍不清楚。

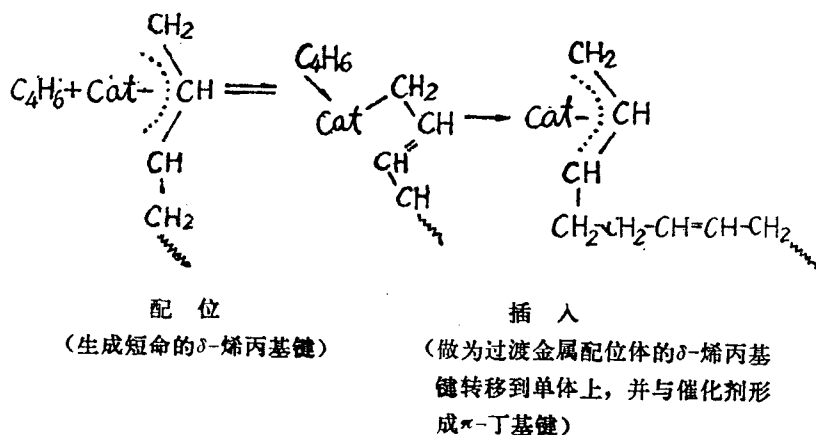
例如用均相的 $\text{AlR}_3\text{-Ti(OR)}_4$ 可使丁二烯聚合成1,2结构, 但却使戊二烯聚合成顺式

1,4结构的聚戊二烯。又如 $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 可使丁二烯聚合成含顺式1,4结构90%，却使戊二烯在苯溶液中聚合成含顺式1,4结构（55%），反式1,4结构（45%），但在庚烷中它却聚合成含1,2结构90%的聚丁二烯。如果改换一下助催化剂而用 $\text{Co}(\text{acac})_2 + \text{Aloxane}$ 时，在苯或庚烷中竟使戊二烯都可聚合成含顺式1,4结构90%的聚丁二烯。

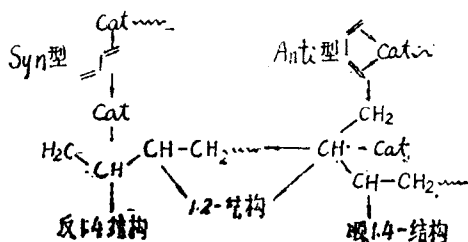
可见，溶剂、铝化合物的性质以及过渡金属与其配位体都可影响聚合物的微观结构，影响因素很多，却找不到主要矛盾。

经他们研究，认为目前比较清楚的是：

（1）增长链是通过 π -烯丙基键而键合在催化剂的过渡金属（M）上，而单体则是经过配位与插入步骤，插入到 $\text{M}-\pi$ -烯丙基键之间，即



（2）如果单体的插入是由于M的 δ -烯丙基向配位单体上转移而实现的话，则反1,4结构的聚丁二烯将只能由Syn（顺）型 π -丁基基团所生成，顺1,4结构的聚丁二烯将只能由Anti（反）型 π -丁基基团所生成，结果就使问题变成了到底是什么主要因素决定着Syn型与Anti型丁基基团的生成问题了。为此，他们合成了具有这些结构的过渡金属的 π -丁基衍生物。知Syn型较稳定，易制取。最近又合成成功几种钴、镍的Anti型衍生物。并初步弄清如果双烯类在顺式（Cis）平面排列上以过渡金属的双配位基而配位时，将导致Anti型-丁基络合物的生成（如右图所示），如果双烯类以单配位基而配位时，将导致Syn型丁基络合物的生成（如左图所示）。另也初步阐明了聚合时Syn型，Anti型的生成主要决定于单体配位的方式，并知Syn型导引反1,4与1,2结构，Anti型导至顺1,4与1,2结构聚合物的生成，但迄今仍无法弄清为何只生1,2结构而不生成1,4结构聚合物的原因。



二、化学活性功能高分子研究的一些进展

米兰工化所所进行的高分子药物主要包括下述两种。一种是高分子本身就具有同病毒有一定活性的物质；另一种是高分子只是现有药物的担体，其药性主要靠非高分子性药物来起作用的。而所以要把高分子制成药物，正是利用高分子同非高分子药物有不同的特性，例如高分子药物不易排泄；在人体中占有不同定位以及高分子同生物组织有一定的相容性等，利用高分子药物的这些特点，将可达到下述的目的，即延长药物在人体内的作用时间。能慢慢地逐渐放出药物以及使高分子药物能选择地送到要治疗细胞的一定部位上，以发挥更大的药效。由此可见，这是一个很吸引人的新领域。现在米兰工化所正在同有关医疗部门配合进行这方面的研究工作，并取得了初步成效。在访问该所时，未看到这项工作，是后来从他们所送给的资料中了解到这方面的工作动向。他们目前研究工作的重点在于高分子的化学功能化。为此，他们采取了下述三条途径。

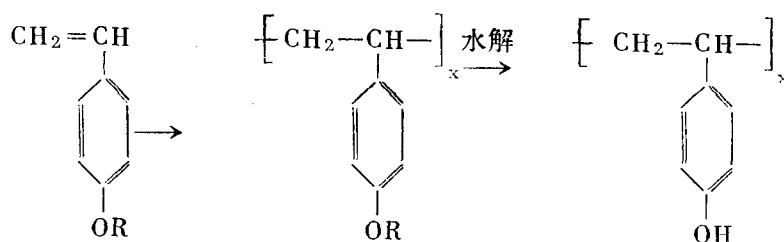
1. 将通用高分子直接功能化的方法

例如通过磺化，氯化，硝化等使聚苯乙烯功能化的方法即是。此法主要缺点是选择性差，副反应多，反应位置不易控制，易发生交链降解。故一般不用此法，也不是该所要研究的方法。

2. 使已有某些化学功能的单体聚合，并再经化学改性的方法。

此法是合成高分子本身就具有一定化学活性的高分子药物或高分子电解质的主要方法，也是该所进行得最多的一种合成途径。此法的优点在于即可将所需的化学功能基团引进高分子中去，又不致有副反应发生。他们曾合成了

1) 聚烯酚类



此物可做稳定剂，高分子催化剂以及用做引进其他基团的高分子担体等用。

2) 叔胺基高分子

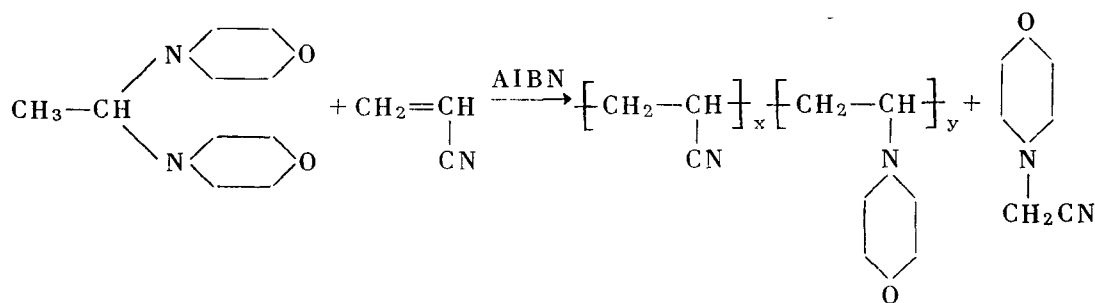
可用于抗矽肺，凝血剂的选择性过滤剂，抗癌转移剂，其合成方法有：

(1) 高分子主链上带有胺基者

结 构 式	特性粘度 (分升/克)	熔点 (°C)	结晶度
$ \left\{ \text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2 \right\}_x $	0.46	270 (分解)	高
$ \left\{ \text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2 \right\}_x $	0.17	102	中等

该所曾合成了16种新叔胺基高分子，用老鼠试验的结果，证明它们具有同三通 (Tri-ton)WR1339同样的抗肿瘤效用，并研究了这些高分子药物的结构与活性间的关系。

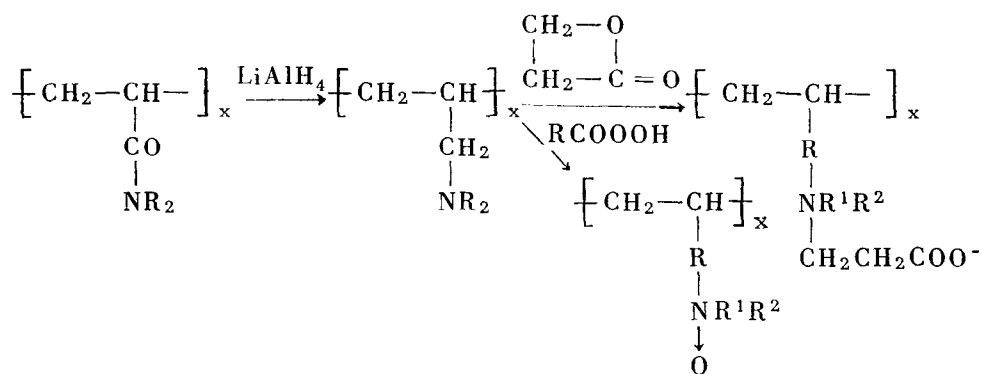
(2) 成为胺基侧链而直接连在分子主链上如：



1,1-二吗啉乙烷

此物热稳定性很高

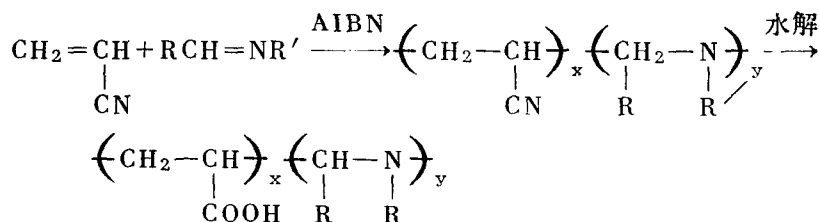
(3) 连在其他基团的侧链上



他们发现分子量很高的N→O化的聚烯丙基二胺是一个具有选择性吸收比较好又对血的功能和组成无坏影响的去抗凝血剂de-heparin用的高分子药物，为此曾试制了较多种 hepa-tin络合剂。并已申请专利，据说不久即可用于临床。

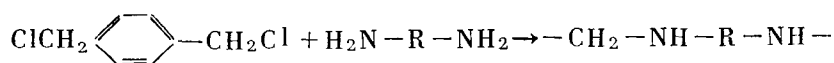
3) 高分子电解质

意大利米兰工化所第一次研究成功一种用自由基引发使希夫Schiff碱与丙烯腈共聚的方法。



这种共聚物在摄氏35°以上可溶于水，因其主链上有正电荷，侧链上有负电荷，故可用于抗癌转移用，现正在研究其药性。

奥地利维也纳技术大学有机物化学工艺研究所也在研究处理污水用的各种高分子电解质，如下式所示。



3. 使具有化学功能的高分子担体与含有化学官能团的非高分子性活性物质相联结 Couple 的方法。

这是一个在原理上能把任何化学功能都引进侧链的最常用的方法，如果高分子担体选择的好，可用一个担体去联结各种非高分子性活性物质。用这个办法，将可制出各种新型的高分子药物，试剂，肥料、农药来。

为此，在合成上需要解决下述三个问题。

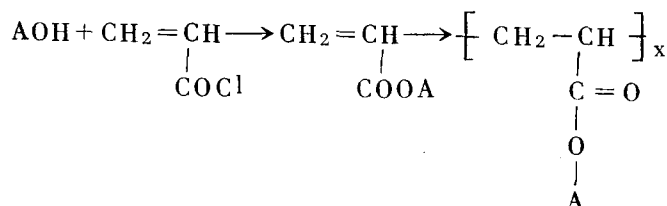
1. 联结活性物质的高分子担体的主链类型的选择问题。

一般选用 $\left[\text{CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \right]_x$ ，因它最稳定，且易于合成。但也可用聚酰胺 $\left(\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—N—R—N—} \right)$ ，其缺点是由于有碱性叔胺基的存在而不够稳定，不过做为药物有时也要求其主

链能够降解，以避免药物在有机体内的长期积累。口服用时，则以非降解型高分子担体为好，因此时只需其有药效的活性物质被放出与吸收即行。

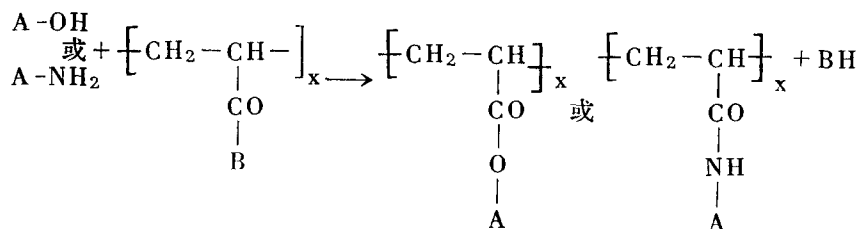
2. 药物与高分子担体的联结

如需药物在机体内缓慢而逐渐释放药性时，则以相当稳定的共价键例如酯键来联结为最适宜



A: 药物残基

此法的缺点是药物中如同时有其他非所需的反应基团时，将会严重干扰聚合，且每试制一个新药物都要另合成一个新单体衍生物才行。不如下述那样先合成一种带有通用的化学功能侧链的单体，用以联结各种希望联结的活性物质的办法更方便。

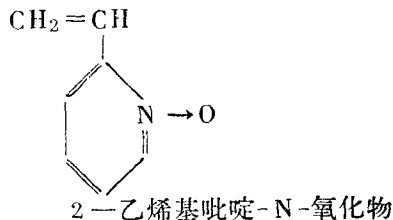
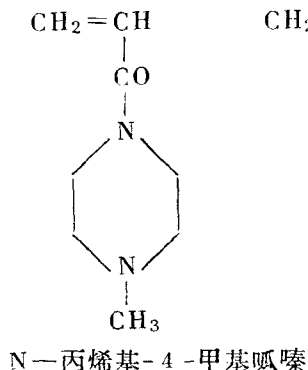
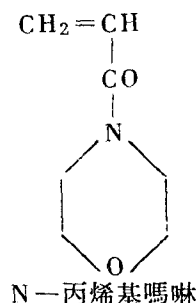


B: 功能基

3. 使药物赋有溶解能力的问题

前述的高分子药物对水或水液环境都不溶，为使药物易于水解，一般用使亲水性单体共聚的办法，赋以适当溶解性能。这些共聚单元要求即是亲水性的，与生物组织有一定相容性

而又无毒性的，如：



三、其他高分子研究方面

(一) 辐射聚合方面

曾参观了奥地利原子能委员会塞法斯道夫 (Seiferdorf) 研究中心，意大利热内亚大学工业化学所两个单位。据了解，意大利沃伦亚高分子物理研究中心也在进行氯乙烯的辐射聚合物性质的研究。

在塞法斯道夫看到用50万电子伏特的电子加速器进行饱和与不饱和型聚酯油漆干燥的研究，用一个传送带连续干燥一秒钟即可全干，以避免灰尘的沾污与加速干燥。他们还在研究聚乙烯交链以及在聚乙烯上的丙烯酸接枝共聚，以改善其染色性等问题。现只着重介绍热内亚工化所的研究工作。

1. 在辐射聚合方面，除曾研究过乙烯气相聚合和乙烯一氧化碳共聚外，为获得更纯净的聚氯乙烯曾重点地研究了氯乙烯的本体聚合机构与动力学，得到了与化学引发相同的聚合动力学结果，并说明了转化率在85%以上时所产生的平均粘度分子量下降系由于枝化与多分散性增加所致。另又通过自由基寿命及顺磁共振的测定，未发现长寿自由基的存在，同时也未发现后聚合现象。又从聚合速度是剂率的平方的关系等，认为是一种稳态聚合，否认有所谓包藏 (Occlusion) 现象，即一部分增长链被机械地陷于沉细内部，使其在低温下未能反应而保持着长寿。

2. 在接枝共聚方面曾研究了苯乙烯，乙烯基吡啶，乙烯基吡咯烷酮，丙烯酸等在聚乙烯、聚四氟乙烯与聚丙烯上的接枝聚合。

在聚丙烯上的接枝共聚吡啶时，认为接枝主要决定于照射聚丙烯与单体溶液的相互作用如何，并将接枝分成表面上的前接枝 (当单体浓度小于50%时)，与全接枝 (当单体浓度大于50%以上时) 两步。

用在聚四氟乙烯上接枝苯乙烯，并经磺酸处理的办法，制成了机械性能与电性能良好的海水淡化与处理污水用的离子交换膜。

此所还在研究乙烯基吡咯烷酮与乙烯咪唑等固态辐射聚合。

(二) 增殖 (Prolifeous) 聚合的研究

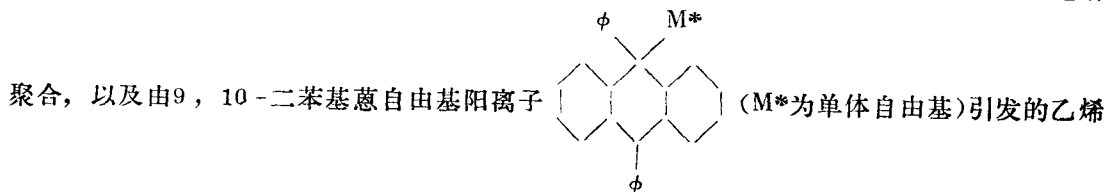
奥地利维也纳大学物理化学研究所研究了不同单体和各种单体组合 (包括苯乙烯与二乙

烯苯，甲基丙烯酸正丁酯，丙烯腈与苯乙烯等）的增殖聚合（或叫包米花Popcorn聚合）机构。他们用电子扫描显微镜与偏光显微镜观察了增殖聚合物颗粒的生成与发展状况，认为其增长过程主要由于聚合物分子的断链所生成的自由基而引发的，又认为物理缠绕Entanglement对增殖聚合物的交链起了很大作用，所得聚合物的溶胀度大大低于化学交链剂所能解释的程度，这正是增殖聚合物的一个重要特征。

（三）电解聚合的研究

奥地利维也纳大学物化所也在研究电解聚合。他们认为。聚合的引发是由于 CH_3COO^- 的铂阳极放电产物所引起的，甲基丙烯酸甲酯的聚合速度为 $4\sqrt{i}$ （ i 为电流强度），再增加电流密度将使溶剂二甲基甲酰胺氧化。其聚合活化能为8.64卡/克分子，比光引发聚合大一倍。

此外据资料了解，意大利帕多瓦的极谱与电化学制备研究室也在进行较多的电解聚合的研究工作。他们曾研究过用电化学方法产生的对硝基苯自由基阴离子引发的氧化乙烯的电解



基乙醚，三聚甲醛，苯乙烯等单体的电解聚合，并系统研究了它们的聚合机构与动力学。

意大利热化学热分析工作情况介绍

科学研究采用热分析技术已有近百年的历史。意大利是采用热分析技术较早的国家之一，现已有国家组织——热分析委员会，在国内定期组织交流，同时也参加各届国际对热分析会议。这次出访意大利虽然对化学方面以高分子为主，但所到过的各大学、研究单位，是凡有热化学热分析方面的工作的顺便都作了参观和了解。但对意大利有关热化学热分析工作的全貌了解是不够的，从近年出版的热分析文摘来看，意大利的热分析、热化学工作主要集中在罗马、米兰、都灵。但是根据这次出访的了解除上述三个城市外，在Napoli, Pavia, Genova, Florencl也都各有特色的利用了热分析技术。从我们收集的部分资料内容上来看，意大利各大学及所属研究单位所采用的主要热分析技术有：差热分析（DTA）；热重分析（TG）；热膨胀（TDA）；差动扫描量热计（DSC）；微量量热计；高低温比热计以及X-射线—DTA；DTA—GC；DTA—TG；DSC—TG；DSC—X-射线—电导测量等联用技术，以上这些技术，主要用于以下几个方面的研究。

（一）高分子方面

高分子受热可产生玻璃态化、融解、分解等一系列变化。对不同高分子，这些变化所对应的温度是不同的。因此，热分析技术是定性地检验高分子的最有力工具。在这方面，意的热分析技术主要用于考查高分子的稳定性；测定高分子的结晶度；测量高分子溶解热，借以了解链生成能量的变化；在分子——溶剂体系中研究高分子从固变为液时的形态能对高分