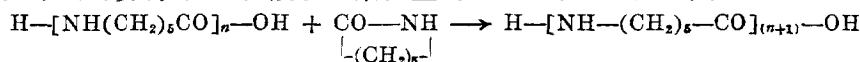


王葆仁 錢人元 高國經

四. 縮合聚合

這次縮合聚合方面的論文, 分別在第 8, 9, 14 三個小組報告, 第 8 小組係環型單體的聚合, 主要是報告己內酰胺聚合方面的工作, 共有論文 10 篇。第 9 小組係縮聚反應, 共有論文 14 篇。第 14 小組係無機聚合物而元素有機高分子化合物的論文 3 篇列在這一組內報告。在第 8 小組內, 捷克 Wichterle 院士作了“己內酰胺聚合反應的新進展”的報告, 內容主要是討論用碱性催化劑進行己內酰胺快速聚合的反應歷程。現在把這幾個小組內作者參加的論文大致內容簡要列舉如下:

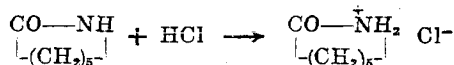
Ch. A. Kruissink, G. M. van der Want, A. J. Staverman (荷): “己內酰胺的聚合反應歷程 I. 以 6-氨基己酸引發的聚合反應”。——作者等用不同克分子比的 6-氨基己酸引發己內酰胺的聚合。6-氨基己酸比己內酰胺為 0.05, 0.022, 0.011。聚合在封管裏於 254° 不同時間(10 分鐘到 16 小時)進行。聚合物用水在室溫抽提以測定未反應的己內酰胺。以電位滴定法測定端基。根據動力學的計算, 得知己內酰胺的聚合主要反應是下列加成作用:



而這個作用是可逆的。

P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. van Velden (荷): “己內酰胺的聚合反應歷程 II. 在水存在下的聚合作用”。——用不同克分子百分數(5—10%)的水與己內酰胺在封管中於 221.5° 及 253.5° 進行聚合。如前一篇方法測定己內酰胺的剩餘量和端基, 並用紙上色譜法測定 6-氨基己酸及環狀低聚體的含量。從動力學的計算, 得知己內酰胺的主要消耗, 是由於以端基催化的加成反應, 消耗速度與 xc^2 成正比, 其中 x 為己內酰胺濃度, c 為端基濃度。在初期聚合時端基增加很快, 表明自行催化, 以後又漸減少至一常數表明縮聚反應。環狀低聚體的形成被認為是末端羧基與本身鏈上的酰胺鍵進行交換反應的結果。

G. M. van der Want, Ch. A. Kruissink (荷): “己內酰胺的非水解聚合。——作者等用各種酸、胺、及鹽類在完全無水的情況下引發己內酰胺的聚合, 溫度為 220—260°。證明一般的酸及胺不能引起聚合而鹽則能引起聚合。無水氯化氫也能引起聚合, 作者認為係首先發生下列反應形成了鹽因而引起聚合:



用氯化氫引起的聚合, 證明鏈的一端具有氨基, 另一端尚不知其性質。

從動力學的研究得知己內酰胺—氯化氫系統和己內酰胺—鹽酸系統的聚合有一些相似的地方。

A. Matthes (民主德國): “在己內酰胺聚合中酸性穩定劑的催化效應”。——作者用 0,

1/400, 1/200 克分子比的苯甲酸與 0.0025, 1/400, 1/100 克分子比的水, 在 260° 進行己內酰胺的聚合, 從而得出:

$$G = K \cdot k_1 \cdot a(1 + k_2 b)$$

G 表示每小時己內酰胺的轉化量, a 為水量, b 為苯甲酸量, K, k_1, k_2 為常數。說明高分子鏈的羧基在聚合過程中有共催化效應。

S. Smith (英): “聚己酰胺的再平衡”。——作者將不同分子量的聚己酰胺, 氨基乙酰化的聚己酰胺以及羧基酯化的聚己酰胺, 分別在 230°, 250°, 270° 加熱使其發生再平衡。結果說明:

- 1) 分子量高的聚己酰胺以端基較少, 解聚速度較慢。
- 2) 加水及提高溫度, 己內酰胺的含量增加。
- 3) 乙酰化以後, 解聚速度減慢, 分子量低的解聚較快。
- 4) 酯化不能完全保護羧基, 解聚的結果不規則。

J. Saunders (英): “己內酰胺的鹼催化聚合”。鹼性催化劑使己內酰胺聚合的速度快, 但是分子量分佈不穩定, 不能供工業上成絲之用。作者分別用水, 66 鹽, 6-氨基己酸, 醋酸, 丁醇等作為重整劑與鹼性催化的聚己酰胺共熱, 即可使分子量分佈穩定。這樣聚合和重整加熱時間較短於一般水解聚合。作者企圖使其工業化以強化生產過程。

J. Králíček, J. Šebenda (捷): “鹼聚合的聚己酰胺的分解和平衡”。——作者等用己內酰胺的鈉化物以及用碳酸半酯鈉鹽, 進行己內酰胺的聚合。聚合物在 220—250° 於不同時間加熱以觀察聚合度的變化。發現特性黏數在 50 小時以前逐漸降低達一常數, 50 小時以後特性黏數不再變化。這一常數的數值視原用的催化劑而有所不同。在聚合物中只找到氨基, 找不到羧基。氨基含量在加熱過程中不變而聚合物的分子量分佈從極寬闊的分佈逐漸變為平衡分佈。

W. Griehl, H. Lückert (民主德國): “測定聚酰胺分子量不均一性的嚴格考慮”。——作者認為聚酰胺的分子量分佈應服從 Flory 函數, 過去別人所用的分級方法所分的級份較少因此得到的分佈曲線不能代表真正的情況。作者用甲基苯酚和石油醚系統把聚己酰胺分級得到 60 個級份。從這個結果所得的聚己酰胺的累積分佈曲線符合於 Schulz-Flory 分佈, 認為他們的方法可靠而 Schulz-Flory 函數是正確的。

在討論這篇論文時引起很大的爭論。Коршак (蘇) 認為 Flory 假定各個大小不同的分子活性相當是不確當的, 用超離心機沉降法得到的聚酰胺分佈仍是較窄狹的。王葆仁認為石油醚不能減低酰胺基間的氫鍵形成因而發生分子間的任意攜帶使分佈曲線寬闊不如他們用苯酚—甲醇系統好。他們也曾把聚己酰胺先分成五大級份再分成四十幾個級份結果與分成十幾個級份的分佈曲線基本的形態是相同的, 都是比較狹窄。Слонимский (蘇) 指出 Flory 函數的錯誤, 認為應加入空間阻礙效應的修正項。從他的理論函數計算分佈曲線應是在前半段(即是鏈比較短的分分子量比較小的部分)比較符合於 Flory 函數, 而後半段鏈長增加, 空間效應項迅速增大, 曲線轉為窄狹(這和王葆仁等所得的實驗曲線極相合)。還有捷克斯洛伐克和民主德國的科學家們發表了許多意見。大家認為縮緊產物的分子量分佈問題, 在理論和實驗兩方面都還須深入的進行研究。

A. В. Волохина (蘇): “在環鍵聚合物互相轉變中的幾點關係”。——作者從實驗的結果證明環型單體的聚合可能性有下列的次序:

$$\textcircled{8} > \textcircled{7} > \textcircled{5} > \textcircled{6}$$

開環聚合不僅關係到熱能的改變, 熵的改變亦須考慮。

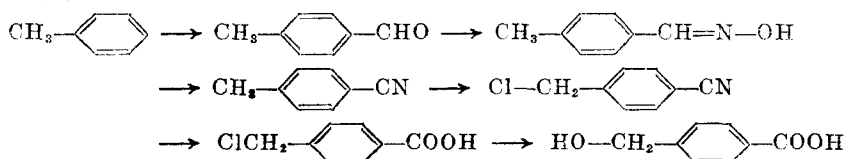
M. Rothe (民主德國): “在聚己酰胺中的環形同系聚合體”。——從聚己酰胺中抽提出的環型聚合物, 作者用紙上色譜方法分出二聚體到八聚體。並用合成方法合成出這些環狀聚合體以供驗證。

E. Turska, T. Skwarski, S. Szapiro (波): “聚對苯二甲酸乙二酯縮聚反應歷程的研究”。——作者等從對苯二甲酸二甲酯與乙二醇在氧化鉛和氧化銻催化下聚合得到聚對苯二甲酸乙二酯。他們從聚合物的特性黏數和分子量分佈曲線來討論聚合反應歷程。

W. Griehl, G. Schnock (民主德國): “從酯交換方法製備聚酯的研究”。——以對苯二甲酸二甲酯和乙二醇在不同催化劑與不同溫度下進行酯交換以得聚對苯二甲酸乙二酯。分析甲醇的生成結果係一級反應。交換反應的活化能為 10 千卡/克分子。反應速度與催化劑的性質及溫度有關。

唐敖慶等: “在氫離子催化下聚酯化的反應歷程”。——從實驗結果和動力學分析, 作者等認為在氫離子催化影響下聚酯化是二級半反應。在這個基礎上作者等提出聚酯化反應歷程的建議 (因為唐敖慶未出席, 本文未宣讀)。

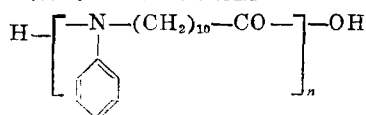
H. Ludewig, H. Ramm, K. Wiegand (民主德國): “對羥甲基苯甲酸的製備和聚合”。——作者等報告從甲苯開始經過六個步驟製成對羥甲基苯甲酸:



並使其聚合成為聚酯, 這個聚酯的性能良好可能作為纖維材料。

F. Kamas, F. Hadobáš, Z. Zámorský, R. Veselý (捷): “變性的聚對苯二甲酸乙二酯”。——分別以鄰位及間位苯二甲酸以及 2, 2'-二羧基乙醚加入對苯二甲酸及乙二醇內使其進行共縮聚。研究各種共聚物的性質, 討論了結構同性質之間的關係。

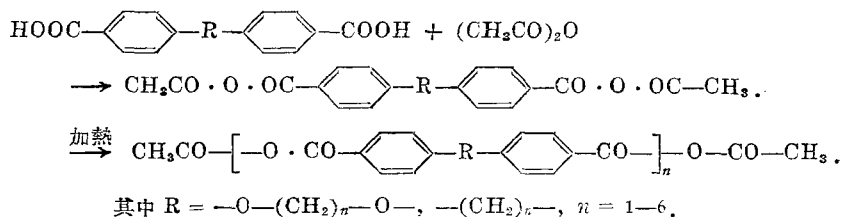
M. Lavalou (法): “具有芳基側鏈的聚酰胺”。——作者以 ω -溴代十一酸與苯胺起作用得到 ω -苯胺基十一酸, 並使它進行聚合得到下列聚酰胺:



研究了它的性質。

R. Mihail, S. Bittman, A. Rizea (羅): “不飽和聚酰胺和它們的共聚物”。——作者等用順丁烯二酸酐和乙二胺進行縮聚製成不飽和的聚酰胺。這和不飽和聚酰胺可以和乙酸乙烯酯, 丙烯腈等進行共聚得到共聚物並研究了共聚物的性能。這類共聚物可能和聚酯增強塑料有相似的應用。

A. Conix (比): “芳族聚酐, 一種新型的高熔成纖的高分子化合物”。——作者用下列方法製得一些芳族聚酐:

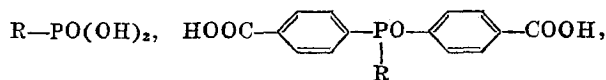


作者等並研究了這些聚酐的性質, 其中有一些是適於抽製成纖維的材料。

T. Kucera (美): “從 Ullmann 反應製聚對亞苯基”。——作者用活化銅與對二溴苯起反應得到對亞苯基 $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n$, 從這個方法製成的對亞苯基, 它的性質和從 Würtz-Fittig 法製

成的在性質方面有許多不同之處比如溶液黏度, 熔融性質, X-射綫光譜等。從 Ullmann 法所得的產物具有高度的結晶性。

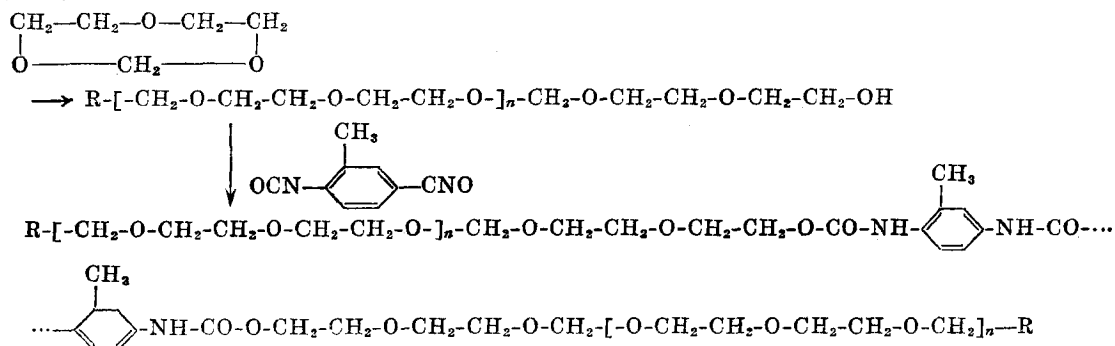
B. B. Коршак (蘇): “含磷有機聚合物的一些特性”。——作者總結了他們在從下列的酸與各種二元醇和二元胺縮合得到許多種聚酯和聚酰胺的工作:



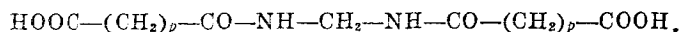
其中 $R = \text{CH}_2-$, $\text{CH}_2\text{Cl}-$, C_6H_5- , C_4H_9- 。

並討論它們的熔點和結構的關係。

H. Frommelt (民主德國): “從環型酯和二異氰酸酯製聚亞胺羧酯”。——作者首先研究環型酯的聚合再把聚酯和二異氰酸酯作用生成聚亞胺羧酯高分子。如:



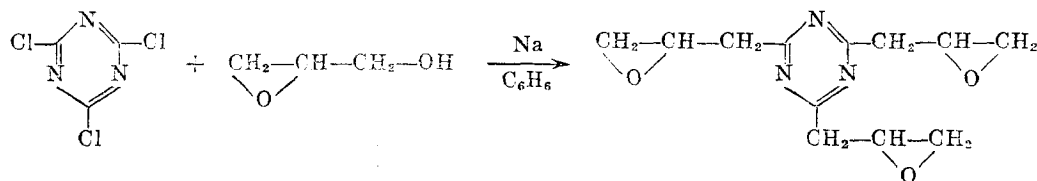
A. Cannepin (法): “含甲二胺的共聚酰胺”。——作者用下列的酸和二胺相作用得到一些聚酰胺和共聚酰胺:



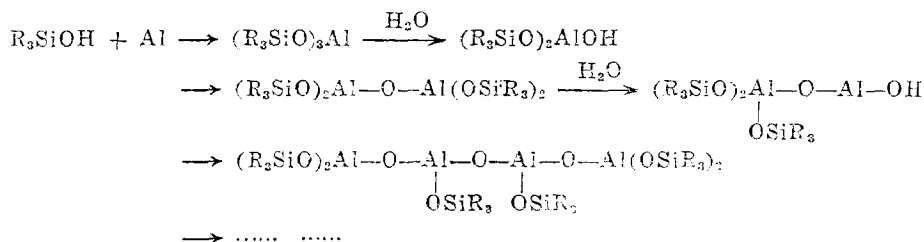
並研究它們的成絲和其它性質。

K. Dušek (捷): “硫脲甲醚反應動力學”。——作者利用紙上色譜法研究硫脲和甲醛的初期反應, 計算在不同 pH 時的反應速度。

A. Wende, H. Priebe (民主德國): “三聚氰酸環氧樹脂”。——作者利用下列反應製得單體, 研究它的固化條件和聚合物的性質*。

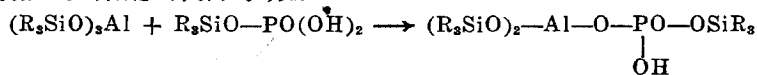


K. A. Андрианов, A. A. Жданов (蘇): “含有無機鏈高分子化合物的新合成”。——作者製得一些含有鋁氧、鈦氧、磷氧等為主鏈的高分子化合物其主要方法之一是:

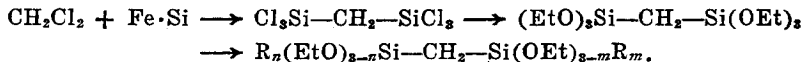


* Wende 博士曾來我國在中國科學院化學研究所做了關於這個题目的詳細報告。全文譯文見本期第 76 頁。

也可以製得含有兩種元素鍵的高分子，如：



王葆仁、鄭友菊、黃志鏜、林一：“甲基乙氧基二硅甲烷的水解”。——作者等利用下列方法製得硅氧硅碳型的單體：



把這些單體進行水解，因為成環的傾向很大，除了五官能團的單體能直接得到高分子外，其餘的得到一些環形，稠環型及籠型結構的各種單體。

M. Horák, J. Beneš, V. Bažant (捷)：“苯基甲基硅氧烷的結構與光譜的關係”。——作者合成了一些具有指定結構的綫型苯基甲基四聚硅氧烷，測定了它們的紅外及紫外吸收光譜從而得到用光譜方法作為測定聚硅氧烷中苯基與甲基的定性和定量的方法。 [王葆仁]