

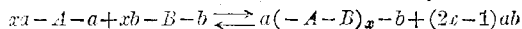
綫型縮聚反应机构*

В. В. Коршак

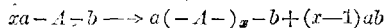
所謂縮聚反应是这样一些制取聚合物的情形,当在生成聚合物的同时,分出某些低分子的产物(水、氨、氯化氢等)。因此,所生成聚合物的基本組成和起始單体或單体混合物的基本組成不一样。

縮聚反应的种类

一般講来,縮聚反应可以下式表示:



或为另一种情形,当两种官能团在同一个分子的組成上时:



視官能团性質的不同,在縮聚反应中可以列为不同的过程,例如:(1)酯化,(2)酰胺化,(3)

* 本文系作者在 1958 年 10 月来我国講学的講稿。

烷基化, (4) 硫化, (5) 脫水反应, (6) 脫氫等等^[1]。

表 1 列举在縮聚反应中能相互起作用的官能团^[1]。

表 1 官能团与生成化合物类型表

反 应 型 式	官 能 团		生成化合物的类型	备 注
	第 一	第 二		
1	—OH	HOOC—	聚 酯	
	—OH	ROOC—	聚 酯	
	—OH	ClOC—	聚 酯	
	—OH	HO—	聚 醚	
	—OH	Cl—	聚 醚	
	—OH	O=CH—	聚縮醛	
	—NH ₂	HOOC—	聚酰胺	
	—NH ₂	ROOC—	聚酰胺	
	—NH ₂	ClOC—	聚酰胺	
	—NH ₂	O=CH—	聚 胺	
2	CH ₂ O	H ₂ NCONH ₂	聚酰胺 (脲甲醛树脂)	
	CH ₂ O	H—Ar—OH	聚 酚 (酚醛树脂)	
	Cl—R—Cl	Na _n S _m	聚硫化物 (聚硫橡胶)	
	—Cl	H—Ar	聚硫氯化物	
3	Br—	Br—	聚硫氯化物	在金属鈉, 鎂和其他金属 影响下 在氧, 硫, 过氧化物和其他 氧化剂影响下 同上
	—H	H—	聚硫氯化物	
	—SH	HS—	聚硫化物	

在同一分子中含有两种不同官能团的化合物例如氨基酸、羧基酸等, 它們的縮聚反应是与在分子中含有同样基团的化合物, 如二元酸与二元醇或二元胺等的反应不相同的。

第三种基团的反应包括参加反应的这些低分子化合物, 像金属、氧化剂等物质, 不进入到聚合物組成中去的, 这些根本上可与前二种基团区别开来。

随着起始單体的結構和进行反应方法的不同, 縮聚反应可以从下列不同形式实现:

- 1) 具有較小的平衡常数物質的綫型縮聚反应;
- 2) 起反应时有較大平衡常数的物質的縮聚反应;
- 3) 进行反应时有低分子物質的試剂参加的綫型縮聚反应。

当应用二个或更多的起始物質作为單体时, 縮聚反应的許多特点就不一样, 反应結果得到其聚物。在这情形下, 有:—4) 混合縮聚反应。

A. 綫型縮聚的反应机构

关于綫型縮聚反应机构的问题已有許多論述和專著發表, 完整地或是部份地对这些问题作了研究探討^[2-12]。

进行反应时分出水分的縮聚反应, 主要的情况可以分为二个基本的类别: 第一类包括具有較小平衡常数的反应 $K = -1^\circ$, 由于这个原因进行这些反应必須要有高温度和尽可能地更完全地

除去分出来的水份,因为所得到的聚合物分子量大小与此有关。

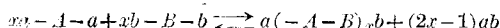
第二类綫型縮聚反应的例子包括起作用时平衡常数 1000 倍大的物質的反应。因此,这些物質的反应可以在水溶液中进行,而分子量随平衡条件的影响甚小。

属于第一类的是这些反应,如从氨基酸或是从二元酸和二元胺生成聚酰胺,从羧酸或是从二元酸和二元醇生成聚酯等等。属于第二类的这些反应像苯酚和甲醛的作用,甲醛与脲素,三聚氰胺和其他羧酸酰胺的反应。这里想来也应该列入氨基酸烷酯的縮聚反应,以及二元酸氯酐与二元醇 二酚的相互作用。在研究文献上發表最多的是上面我們所指出的第一种类型縮聚反应的反应机构和动力学方面的研究。

属于第二类的綫型縮聚反应很少在它們的反应机构和动力学方面进行研究。相反的,这类縮聚反应在三向縮聚的情形下有广泛的研究。

尽管在这些应用于縮聚过程中的反应如聚酯化、聚酰胺化及其他反应有着不同的化学机构,仍可以看出它們有一系列属于多聚反应范疇的整个过程性質的共同特点。

所有这些过程的共同特点是那些基本反应的可逆与平衡性質,那些基本反应是作为整个縮聚过程的基础的。它們共同和联合的特征乃是在于:在一种或不同种的分子上双官能基团的交换变化。这些轉变进行的同时分出低分子的产物并且形成新的鍵,使得按照下式产生大分子:



应该立即指出这种反应过程与聚合反应的根本不同,在于聚合反应通常是不可逆的过程而且按鍵反应机构进行的。

在縮聚反应里每个新生成的分子在其形成的过程中经过下列三个阶段:(1)大分子鏈形成的开始,(2)大分子鏈生長的过程,(3)大分子鏈生長終止^[1]。因此,我們將文献的記載分成上述三部份来进行討論。

1. 大分子鏈生長的过程

a. 总的規律

在縮聚反应中鏈的生長是由于逐步反应产生的,在逐步反应时每一个接續的反应行动便能生成稳定的而且能够独立存在的化合物。反应开始时主要的趋向是原料物質分子相互之間以及与生成高聚物的分子之間的作用,如下式:

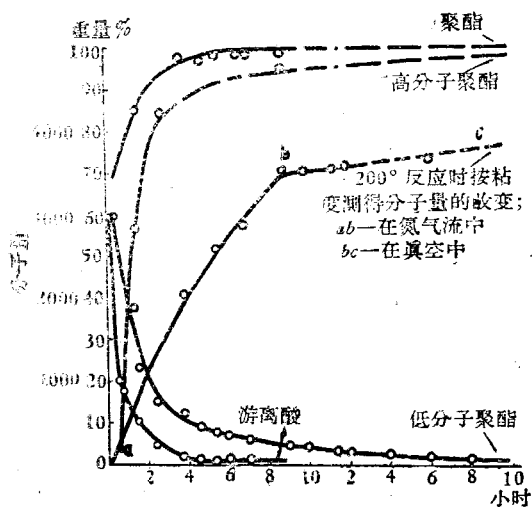
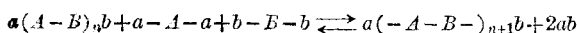
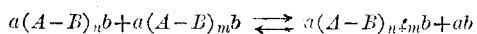


圖 1 縮聚反应动力学,反应物中数量的变化

然而按照原料物質分子消耗的程度来看,这类反应成为比較不重要的,而首先所有这些早先生成的二聚体、三聚体和其他聚合体相互之間进一步地按下列方程式进入反应:



反应到最后,这种聚合体太分子之間的相互作用成为大分子生長的主要途徑。

Коршак 和 Виноградова^[13]在研究己二醇与癸二酸縮聚反应的基础上得出这个概念。圖 1 表示,原料單体比較快地相互起反应,开始时生成低分子产物至三聚体以內和少量較高分子的聚酯。经过 3 小时仅留約 2% 的原料單体和稍多于 10% 的低分子單体;与此同时得到約 80% 高分子聚酯。这时聚酯分子鏈生長的过程不断

地延續进行,虽然原料單体已經几乎完全不存在,而至 10 小时末分子量增加約有 2 倍之多,这只有借已生成的聚酯分子間相互作用才能产生。

当在原料單体完全消耗的那个時候,聚酯分子鏈的繼續增長几乎終止,由此可見,原料單体在这过程中显然具有催化剂的作用。

从 Коршак 和 Виноградова^[13] 所进行的这个反应的动力学研究表明它是按照二級反应进行的。

因此可以作出結論,随着聚合物分子鏈長度的增加,聚合物的反应能力改变不是像前人所想像的那樣大,而是保持一定水平的反应能力,足以使得聚合物分子的反应能决定所生成大分子的鏈的增長。

值得指出的, Коршак 和 Грибова^[14] 所得到的研究二异氰酯和二元醇共聚过程的数据表明,在这例子中聚合物分子相互間的作用亦为导致大分子鏈增長过程的主要方向。

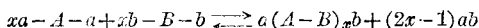
这些結果迫使对以往許多研究者所發表的关于聚合物分子的反应能力極为微小的見解。有重新考虑的必要。

在縮聚反应过程中鏈的增長将会因不同的分子而以不同速度發生。

由此可以設想,反应产物将是最多种多样的長度和不同分子量的分子的混合物,亦即是極其不分散的,这个关于縮聚反应机构的观念 Flory^[15] 曾在他得到广闊流傳的理論中發表过。然而这个理論沒有考虑到在縮聚反应过程中有裂解反应的存在。这些裂解反应,如 Коршак^[4-6] 所指出,是决定生成的聚合物分級組成的因素。这些裂解反应的存在和它們在縮聚过程中所起的大作用曾从大量縮聚反应的例子确立起来。

6. 除去低分子产物的速度与完全性

縮聚反应的过程一般是在較高温度下而且常在催化剂存在下进行的,亦即在这些条件下,那时无論是原料物質和它們轉化的产物都是处在活化状态而且極易傾向于各种变化;其中的一个变化至今認為極其重要的仅是在低分子反应产物的影响下所生成的高分子化合物的裂解反应,这些低分子反应产物的存在决定整个过程的可逆性質:



因此,为了得到最高分子量的产物,設法靠通惰性气流,应用真空减压等等方法使在最大程度上自反应容器中除去低分子的产物(水、乙醇等)来进行反应过程的。

Коршак 和 Виноградова^[16] 曾研究过双(β-羟乙基)癸二酸酯,那些己二酸的酸性酯如乙二醇二己二酸酯和二十碳二元醇二己二酸酯的縮聚过程,發現在两种情况下都有聚酯的形成。但是,在前一种情形得到高分子量的聚酯,而在后一种是相当比較低的分子,这是为乙二醇高揮發性和己二酸極少揮發所决定的。Рафиков, Коршак 和 Челнокова^[17] 曾指出例如在己二胺二乙酸鹽和己二酸的反应时如有極易揮發的乙酸生成,則反应进行得相当快。

в. 縮聚反应时裂解过程的作用

但在近年来已發現,自縮聚反应所生成的产物,在其分子中,含有十分敏感而且也能够在其他物質的影响下断裂的鍵,在这些物質中特別重要的是起始作用的物質或是与它相类似化学性質的物質^[6]。在聚酰胺类曾經确定在單元羧酸或二元酸的作用下受到酸解反应裂解的能力,以及在胺影响下对胺解的反应。聚酯在單元酸或二元酸的影响下發生酸解反应,而在醇类或二元醇的影响下亦有醇解反应。它們在酯类的作用下同样亦显示受到酯解裂化反应的能力,像为 Курсанов, Коршак 和 Виноградова^[18] 所指出的聚癸二酸己二醇酯与二氘(重氫)取代丁二酸二乙酯反应的例子。

圖 2 表明 Коршак 和 Виноградова 所得到的酸解、醇解和酯解反应速度的对比。从这圖上

可見,酸解反应进行得最快,而酯解反应最慢。

所有上述这些反应是在縮聚反应的过程中进行,而且影响反应的进程和生成产物的性質。所有这些反应是可逆和平衡的过程。

它們同所有的特点中有意义的和普遍的是这样的情况,就是起始作用聚合物裂解的程度在这些場合下与裂解剂的用量有关,如图 3 所示,此处表示 Коршак 与 Виноградова^[2] 所得到的由于不同用量的十六醇的醇解反应聚酯分子量的变化。

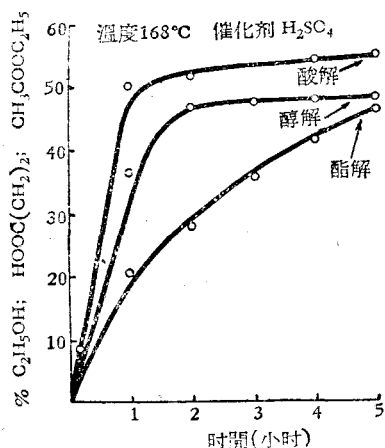


圖 2 酸解、醇解和酯解的相对速度

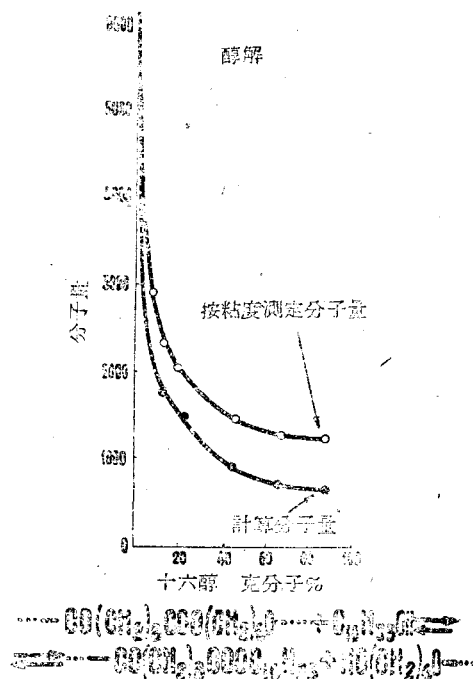


圖 3 聚酯与十六醇的醇解

这种现象也可以在其他裂解过程中看到,有意思的是在最初少量裂解剂的影响下产生特别显著的分子量变化,以后加了很多倍用量的裂解剂只产生少得多的影响。

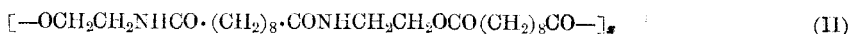
这些裂解反应在縮聚反应本身的进程中具有很大的意义。这个縮聚反应应该看作是交换反应,平衡反应,合成反应和裂解反应的极为复杂的系統,这亦建議用“縮聚平衡”来表示。下面列举乙二醇与二元酸反应的情形作为“縮聚反应平衡”圖解的說明。

这些交换反应的存在使得正在生長的分子間产生很剧烈的鏈交换,因此一个分子上的鏈节容易轉換到另一分子上去,按照热力学几率的分布。

在 Коршак, Челнокова 与 Дитлер^[10] 所研究 β -羟基乙胺与癸二酸縮聚的例子可以期待有下列结构的聚酰胺酯生成:



其次亦曾进行过二-(β -羟基乙基)-癸二酰胺与癸二酸的縮聚作用。在这情形所得到的产物,当交换反应不存在时应该具有下列的结构:



从这两种用不同方法得到的縮聚产物用电子衍射方法研究表明在这两种情形下都生成同一产物,全等周期等于 $17\text{\AA}$, 相当于分子式 (I)。可見在反应过程中产生聚合物 (II) 变成聚合物 (I) 的轉变。这可能仅是由于交换反应發生的,在交换反应中分子的各个鏈节使自己像完全游离状态一样而进入相互之間的結合成为那样的序列,相当于在这些条件下鏈节按照統計几率的分布。

还有更令人信服的交换反应存在的証明为 Коршак 和 Фрунзе^[20] 所观察到的是当加热两种或三种聚酰胺混合物时获得混合聚酰胺。Коршак 和 Фрунзе^[20] 加热二种或三种單一縮聚的

聚酰胺时,得到的共聚物——混合聚酰胺,像加热原料單体混合物所得到的聚酰胺一样。

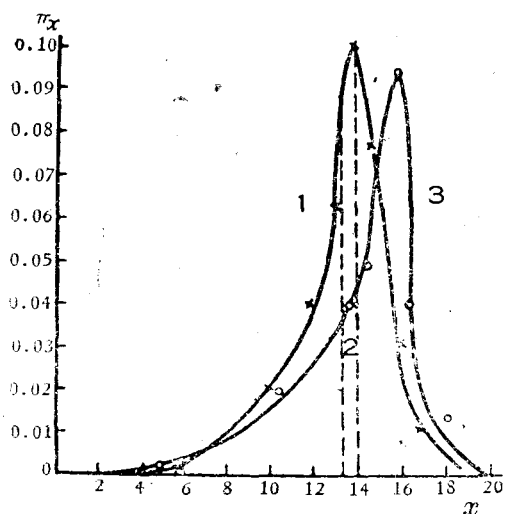


圖 4 聚酯分布曲綫

1—原用的聚酰胺試样; 2—从这聚酰胺試样分出的級份; 3—将这級份加热后所得到的分布曲綫。

論在化学裂解反应或是热裂解和机械裂解作用时都可以看到有較大的断裂傾向。因此,这个为

Рафиков, Коршак 和 Челнокова^[17] 加热聚酯分級的狹窄級份,得到的聚酯,它的分布曲綫像最初分出原来狹窄級份的分布曲綫一样,如圖 4 所示。

Бреслер, Коршак, Павлова 和 Финюгенов^[21] 曾經指出,当将聚酰胺試样两个級份的混合物加热时产生另一种不同分級組成的均匀聚酰胺,如圖 5 所示。

在这个和在其他交换反应情形下酰胺鍵、酯鍵和其他鍵与含有活潑氫原子、羟基基团等物質的反应能力起着主要的作用^[17]。

正像为許多研究工作者所确定的那样,所有裂解反应过程重要的特点是最長的大分子特别具有对裂解作用最大的傾向。必須指出,所有研究的裂解反应例子都服从这个規則,并且分子断裂的方法不發生什么作用,因为对于較長的分子无

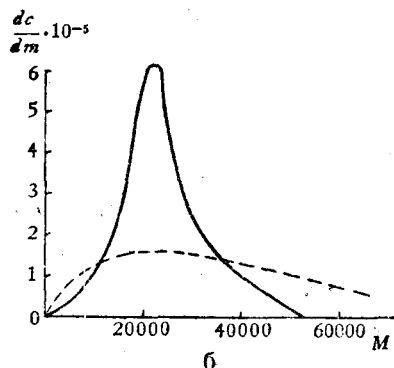
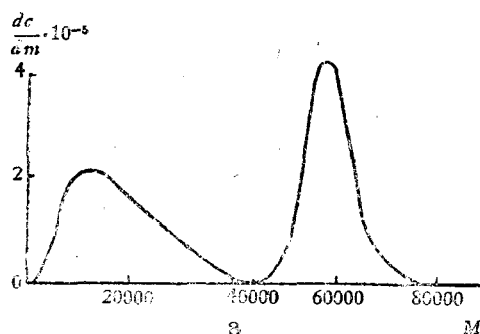


圖 5 分子量分布曲綫

a—聚酰胺試样二个級份的分布曲綫; б—二个級份混合加热后的分布曲綫。

Коршак 与共同工作者^[4-6] 所确定的模律为所有各种裂解反应过程所共同具有的。其理由在于在分子中鏈节愈多时这些鏈节愈有較多的反应可能性,使趋向于分子的断裂。

圖 6 表示,在化学裂解反应时三种不同的聚合物試样 ($K_n=100, 200$ 与 500), 其聚合系数的变化^[4]。

我們可以看到,由于化学裂解反应的结果,分子量最大的聚合物其分子量的降低較之在同样用量裂解剂的作用下較低分子量聚合物要大許多倍。

如果忽略在不同阶段聚合物的聚合系数比例将如何地变化,設若它們在同一用量裂解剂作用下将同时遭受到裂解反应,則看来可如圖 7 所示,这个比例逐渐接近于一,而这样一来甚至如最初極为多分散的混合物,遭受到裂解作用的结果,多分散性的程度将减小^[4]。

圖 8 表示,二种聚合物混合物在化学裂解作用影响下其分子量的变化,以及这些聚合物混合物的重量和数量平均分子量的变化^[4]。

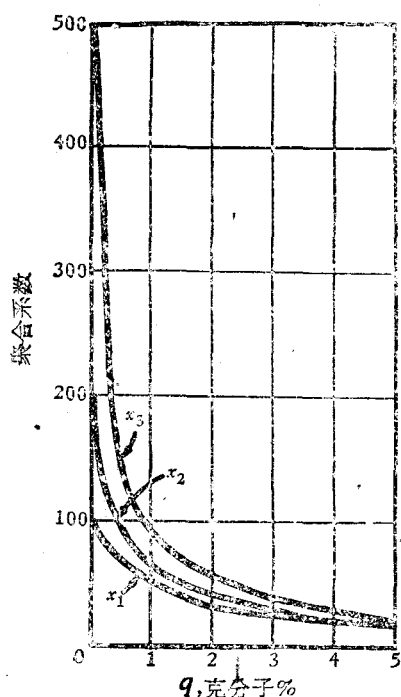


圖 6 化学裂解反应聚合系数的变化

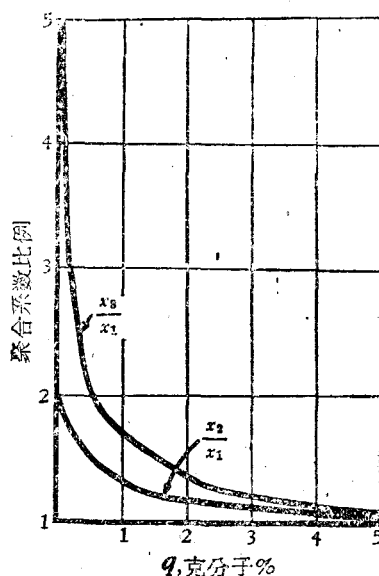


圖 7 在化学裂解反应过程中聚合系数比例的变化

从圖中可明显看到,在裂解作用影响下这混合物的多分散程度将减小。

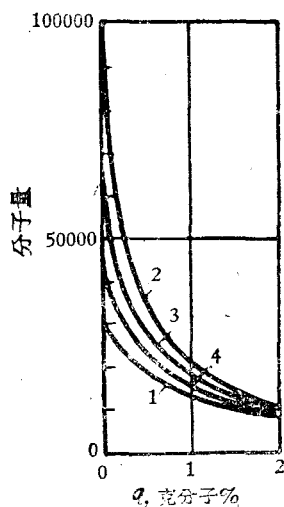


圖 8 由于化学裂解作用聚合物重均分子量和数均分子量的变化

1—第一聚合物分子量的变化；2—第二聚合物分子量的变化；3—前二聚合物混合物重均分子量的变化；4—前二聚合物混合物数均分子量的变化。

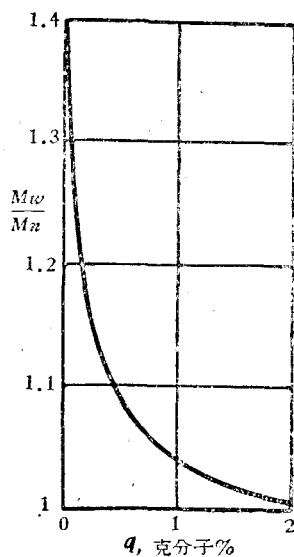


圖 9 化学裂解反应时多分散系数的变化

圖 9 表示,多分散系数的变化,多分散系数係代表在化学裂解期間重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 的比例^[4]。

自圖可見,多分散系数趋向于一。因此,由于裂解作用結果多分散性减小^[4]。

Коршак 与 Виноградова^[22] 从实验证实这些理论结论的正确性。圖 10 表示他們所找到的結果，二种不同分子量聚酯当加热时多分散系数的变化。

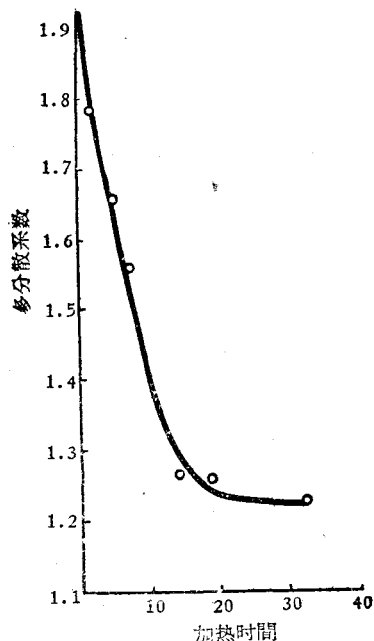


圖 10 二种不同分子量的聚酯混合物在共加热过程中多分散系数的变化

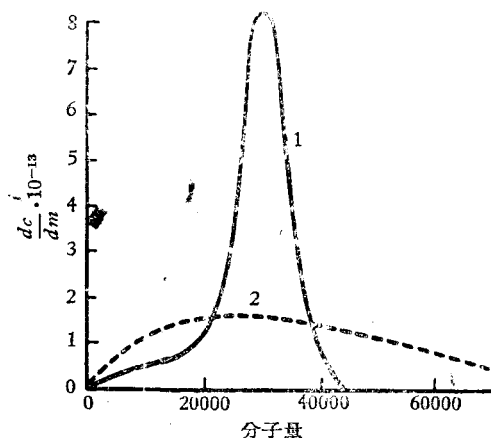


圖 11 聚酰胺微分分子量分布曲线

1—借超离心机法测得的分布曲线;
2—按 Flory 方程计算所得的分布曲线。

聚酰胺和聚酯的研究表明它們是比较均一的物质，如图 11 所見，圖上表示为 Бреслер, Коршак, Вавлова 与 Финюгенов^[21] 所得到的聚酰胺微分分子量分布曲线，而圖 12 表示为 Рафиков, Коршак 和 Челюкова^[4] 所得到的聚酯微分分子量分布曲线。

与这些结果相反，按照 Flory^[15] 理论应该是随着反应的进展多分散的程度必须增加，因而縮聚产物必然是極其多分散的物质。在圖 11 与圖 12 上用虚线表示的分子量微分分布曲线系根据 Flory 理论计算出来的，Flory 分布函数等于

$$\Pi_x = x p^{x-1} (1-p)^2$$

按照 Flory 的理论，随着反应的深入进展应该达到聚合物的多分散系数增加，如在圖 13 所

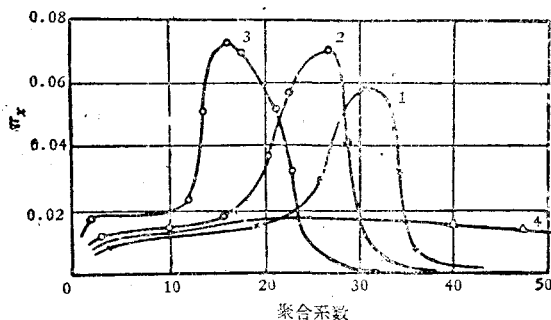


圖 12 聚酯微分分子量分布曲线

1— $p=0.965$; 2— $p=0.962$; 3— $p=0.980$; 4— $p=0.962$.

按 Flory 分布计算的曲线。

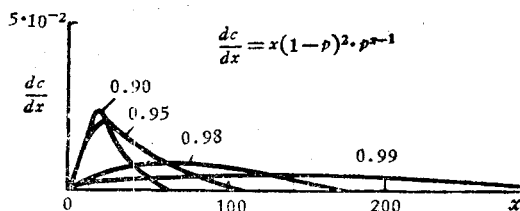


圖 13 按 Flory 方程计算的在各种不同反应完成程度时聚合物分布曲线

表示。实际上随着反应的进展，分布函数改变甚小，如 Бреслер, Коршак, Павлова 与 Финюгенов 实验所表示。所得的实验结果表明 Flory 理论的缺点，不曾考虑到在縮聚反应过程中交换裂解

反应的存在,以致生成按分子大小比較均一的聚合物。

Бреслер, Коршак, Павлова 与 Финогенов^[21] 建議下列方程式:

$$W_x = N_x \cdot X = \frac{x \left(\frac{N_0}{N} \right)^x}{x!} \cdot e^{-\frac{N_0}{N}} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{x}}} \cdot e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\bar{x}}}$$

此处 x ——聚合系数; W_x —— x -聚合体的重量分数; $\bar{x}$ ——得到聚合物的平均聚合系数, 即 $\bar{x} = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p}$ 。

因此, 分布函数表现为 Gauss 曲綫, 其按高度中間测量的半寬度将等于:

$$\Delta x = (x - \bar{x})_0 = \sqrt{2 \cdot \ln 2 \cdot \bar{x}} \approx \sqrt{1.4 \bar{x}}$$

类似的曲綫, 按照各种不同的 p 从 0.9 至 0.99 計算, 繪于圖 14a。我們看到它們实际上与 Flory 曲綫完全不同而与从实验所得的分布函数研究的結果^[21] 甚为符合。

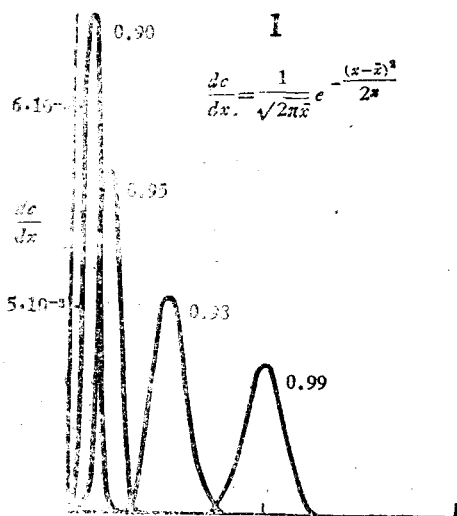


圖 14a 按 Бреслер, Коршак 等的方程計算的各種不同反应完成程度时的分布曲綫

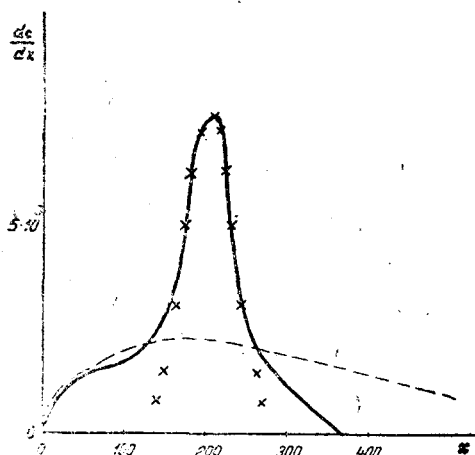


圖 14b

这些曲綫解答了当充分达到平衡时分布的情形。然而在实用上我們常碰到的情形, 当平衡

还不曾充分达到而得到的产物是轉化的結果, 多少接近于平衡的状态。在这情形下, 分布曲綫几乎两个極端情况之間, 即在 Flory 方程所描述的和作者所建議的之間。它可以用 Слонимский 与 Павлова^[23] 所建議的方程式很好地来描述。圖 14b 及 14b 表示聚酰胺試样的分布, 借超离心机法所得到的和按上述方程式所計算給成的曲綫。可以看到, 随着反应的进展程度实验得到的和計算所得的数据更見互相重合。Taylor^[24] 所得到的耐綸分布曲綫亦可以用这方程式很好地描述。

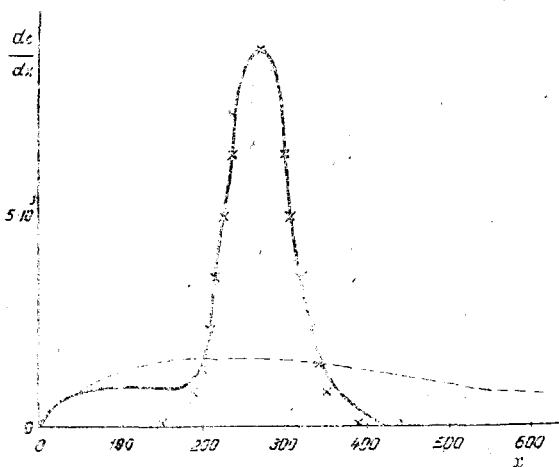


圖 14b

2. 鏈生長的終止

在縮聚反應中鏈生長的終止在物理性質也在化學性質的原因影響下發生。純粹物理性質的原因是反應基團濃度的降低和介質粘度的增加。這些因素必然縮減反應基團相互作用的速度並且阻礙了水分或是其他低分子反應產物的除去。應該作為純粹化學性質的原因是，在一方面為達到反應的平衡同時分出低分子產物，而在另一方面是生長中的大分子因為末端官能基的關係而失去繼續反應的能力，這可以發生或是由於起始物質用量比例的不等當量，或是端基的化學變化，使它們不能再繼續起反應，或是同樣的理由，最後，由於原料單體的消失或特別添加了催化劑的影響^[4,5]。

研討一下文獻記載的數據事實，可以確立起導致鏈生長終止的化學因素的作用和意義。

a. 原料物質的用量比例

原料物質的用量比例，或是在大多情形下，起始作用的官能團的比例是一極其重要的因素，決定大分子在一定條件下能够生成大小的限度。

對原料物質比例影響系統的研究曾為 Кормак 與其共同工作者進行過，系以二元胺與二元酸，二元醇與二元酸，二元醛與二肼以及芳香族碳氫化合物與二鹵代衍生物等的縮聚反應作為研究對象^[4-6]。為了更清楚地了解原料物質用量比例的意思可以很好地利用關於等當量系數 β 的概念，這個名詞是表示原料物質的比例或是在大多數情況下為官能團的比例^[4]。那時等當量系數將以下式表示：

$$\beta = \frac{x}{x+1}$$

圖 15 表示，生成聚合物的聚合系數與等當量系數依賴關係的變化。

從這圖不難看到最高分子量的產物僅在等當量系數的數值接近於一時才得到。當在原料物質中的一個有過量 (q 克分子 %) 存在時，所生成聚合物的聚合系數很容易按下列方程計算出來^[4]。

$$K_n = \frac{100}{q}$$

用這公式曾經計算過分子量與兩種進行反應的原料單體組份之一過量的依賴關係，見圖 16。

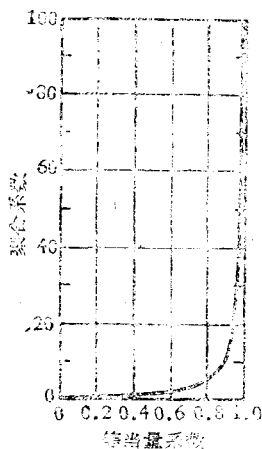


圖 15. 縮聚產物聚合系數的變化與等當量系數的關係

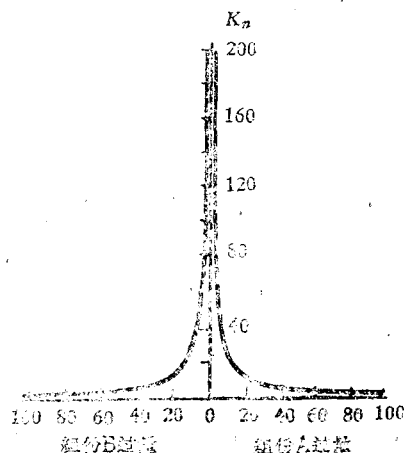


圖 16 縮聚生成的聚合物聚合系數大小計算的極限與原料物質克分子百分數過量的關係

此處明顯可見，只要使原料物質嚴格地等當量時可以得到高分子量的產物。兩種原料物質

之一种的过量存在使得生成聚合物的分子量显著降低。

圖 17 表示,在实用上生成聚合物分子量与过量原料組份的依賴关系^[4]。

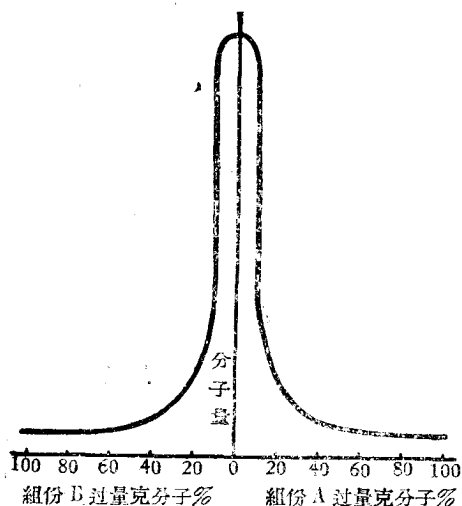


圖 17 实际观察到的分子量与原料物質过量的依賴关系

在作者等所研究的己二胺与己二酸聚合的例子,分子量主要是当己二酸过量存在下起变化,如圖 18 所見^[25]。

Колесников, Коршак 与 Федорова^[26] 找到当二氯乙烷与氯苯在三氯化鋁存在下的縮聚反应,所得到聚合物的分子量的变化与原料物質用量比例有关,如圖 19 所表示。

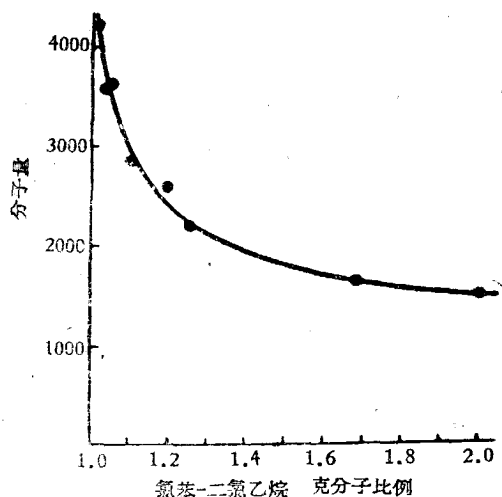


圖 19 聚氯代乙基苯分子量的变化与原料物質比例的关系

这說明磷-二氯苯有裂解作用的影响而在二氯乙烷沒有这种影响。

Колесников, Коршак, Андреева 和 Кнйтайгородский^[28] 發現,当二氯乙烷与四氢萘反应时,曲綫移向四氢萘过量的区域,因为四氢萘在三氯化鋁的影响下进行副反应,生成苯和本身縮合的产物,这就降低了它的濃度而引起分子量的高峰推向四氢萘:二氯乙烷的比例为 1.1 的地位,如

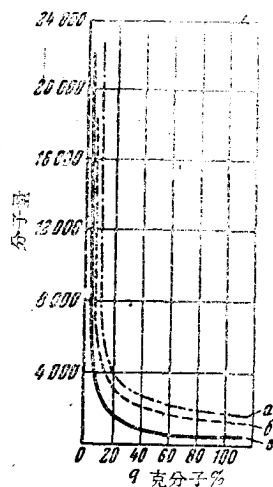


圖 18 己二酸过量时己二胺与己二酸的縮聚反应分子量测定

a—按端基滴定; G—按粘度法; B—計算所得。

Колесников和 Коршак^[27] 發現在二氯乙烷与磷-二氯苯的縮聚反应情形分子量与原料物質比例的依賴关系曲綫为不对称的形状,如圖 20 所示。

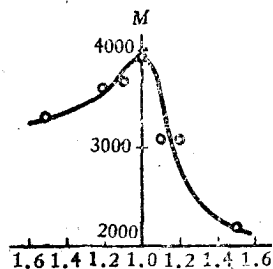


圖 20 二氯乙烷与磷-二氯苯縮聚作用产物分子量的变化与原料物質的关系

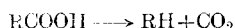
圖 21 所表示。

当原料物質的一种很大过量时一般都不生成聚合物,如 Коршак 和 Виноградова 所报告以己二酸与过量的乙二醇或二十碳二元醇为研究对象,以及 Раффиов, Коршак 与 Челюкова^[17]; Ранков 与 Павлов^[20] 所报告以甘油与 1-苯基萘-2, 3-二羧酸酐的反应为例,都表明了这点。

完全明确高分子量的聚合物仅仅只有在原料物質等克分子比例存在下才可以得到。但在這種情形也有原因會使得聚合物分子在一定的阶段中止生長,這可能与其中的一个組份的帶走有关,如果在原料物質間它們的揮發性有相当大的差別,這必然會導致不易揮發的組份存在过量,使得生成聚合物的分子量相应地降低。同样的結果必然亦会因为其中一个原料物質的官能基团化学改变而产生,這将在下面討論。

6. 末端官能基团的化学变化

在縮聚反应过程中末端官能基团的化学变化經常可以看到。像 Коршак 和 Рогожин^[30] 指出当二元酸与乙二醇加热时發生羧基的破坏而由于脫羧作用分出二氧化碳:



Коршак 和 Рогожин^[30] 进行了二元酸热分解詳細的研究,結果示如圖 22。他們發現二元酸的热稳定性与其結構有極大的关系并且随着在二元酸分子中碳原子数的增加而提高,如自圖 23 所示。此圖表示不同二元酸脫羧作用温度与羧酸分子中碳原子数的依賴关系。

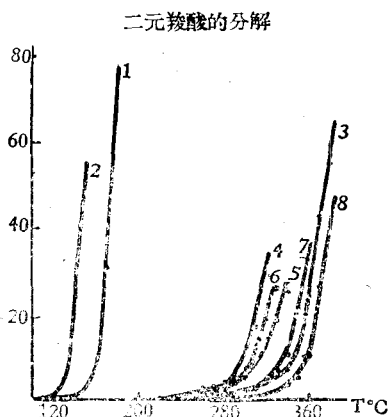


圖 22 不同温度下二元羧酸的分解

1—草酸; 2—丙二酸; 3—丁二酸; 4—戊二酸;
5—己二酸; 6—庚二酸; 7—壬二酸; 8—癸二酸。

Коршак 与 Рогожин^[30] 發現在二元羧酸与乙二醇縮聚过程的条件下二元羧酸脫羧作用的温度較之同一个二元羧酸单独脫羧作用的温度大大的降低。这样,草酸在 110° 以下实际不起分解,而在乙二醇存在下在 110° 經 5 小时有 50% 的酸分解,如圖 24 所見。單独的己二酸在 240° 以下实际上亦不分解,而在乙二醇存在下已經在 250° 开始分解,如圖 25 所表示。這可以这样來說

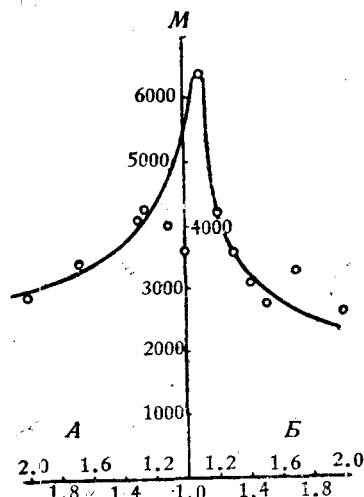


圖 21 1, 2-二氯乙烷与四氫萘的縮聚反应
M—分子量; A—二氯乙烷:四氫萘的克分子比;
B—四氫萘:二氯乙烷的克分子比例。

同时有趣地看出,所有奇数碳原子的二元羧酸分解的温度較之在相邻的偶数碳原子的二元羧酸低得極多。脫羧作用按一級反应进行,具有活化能等于 57000 卡/克分子。

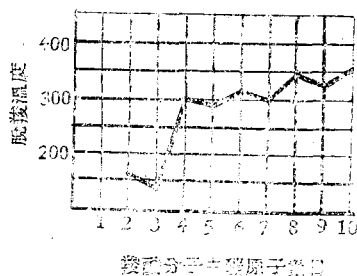


圖 23 一系列二元羧酸脫羧作用温度的变化

明,在聚合物的羧基端基比在单独的羧酸上的羧基較不稳定,同时自圖 25 可以看到,当提高温度至250°以上所得到的聚酯分子量开始显著的下降。这与加速聚酯的热裂解作用有关系,这可以从圖 26 看出,圖上表示由 Коршак 与 Виноградова^[22] 所得到的在不同温度下加热聚酯分子量的变化。Коршак 与 Рогожин^[30] 发现羧酸的分解在矿物盐存在下亦剧烈地加速,如圖 27 所表示。

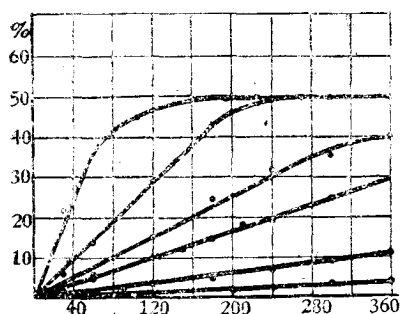


圖 24 在不同温度下草酸与乙二醇相互作用时草酸的分解

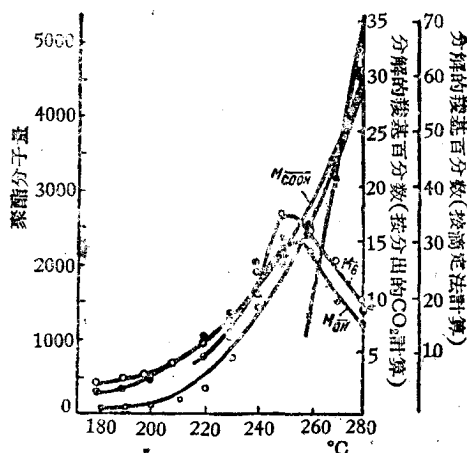


圖 25 聚丁二酸乙二酯分子量和被分解的羧基数随着丁二酸与乙二醇缩聚温度改变的变化

- 按聚酯溶液粘度测定的分子量;
- ⊖—按羧基测定的分子量;
- 按羧基测定的分子量;
- 分解的羧基数,按分出的 CO₂ 量计算所得;
- ×—分解的羧基数,按滴定数值计算所得。

除了上面所述的,可能还有其他副作用变化,由于这些变化端基失去本身的活性。这样,像

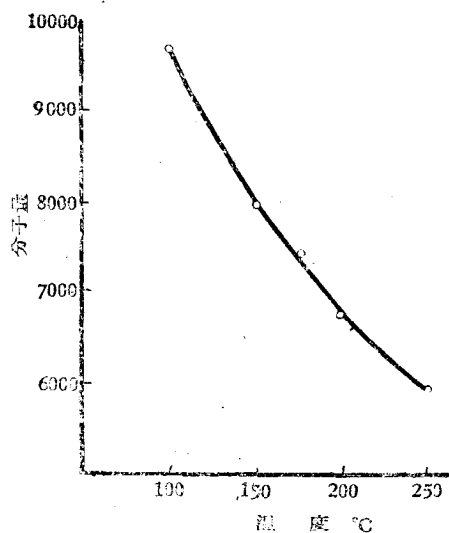


圖 26 在不同温度下加热所得聚酯分子量的变化

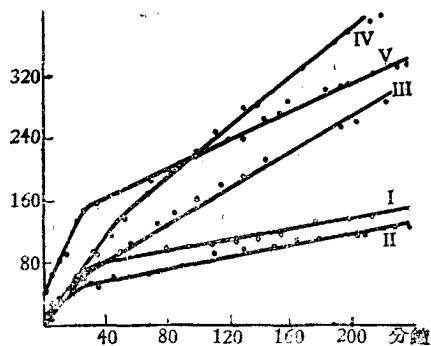
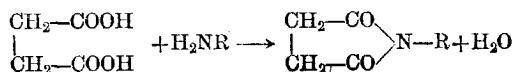


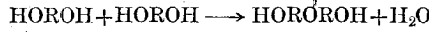
圖 27 催化剂对丁二酸分解的影响

- I—无催化剂; $\text{tg } \alpha 0.156, \frac{\text{tg } \alpha}{0.156} = 1$;
- II—丁二酸铵盐; $\text{tg } \alpha 0.154, \frac{\text{tg } \alpha}{0.156} = 0.988$;
- III—丁二酸钾盐; $\text{tg } \alpha 0.580, \frac{\text{tg } \alpha}{0.156} = 3.7$;
- IV—丁二酸钡盐; $\text{tg } \alpha 0.849, \frac{\text{tg } \alpha}{0.156} = 5.45$;
- V—硫酸铜; $\text{tg } \alpha 0.465, \frac{\text{tg } \alpha}{0.156} = 2.98$ 。

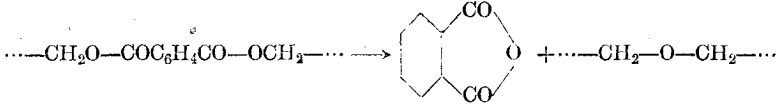
苯二甲酸和丁二酸能够容易产生形成环状的酐和酰胺^[4]。



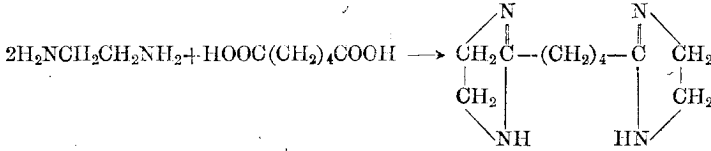
生成乙二醇醚的反应亦可能导致同样的結果。



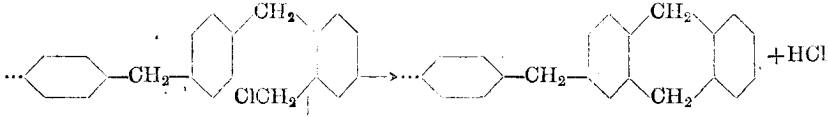
在乙二醇与苯二甲酸酐縮聚反应的后阶段,如 Школьник 和 Зейдлер^[31]所指出,發生分出苯二甲酸酐,这亦改变原料物質的比例。



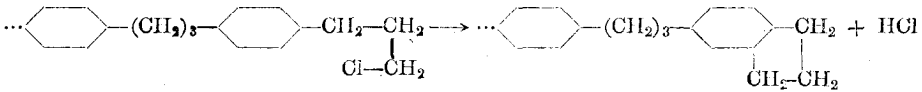
这种型式的阻碍鏈生長的环化过程, Коршак 与 Рафинков^[4] 在乙二胺与己二酸縮合的例子亦观察到,表示如下:



Коршак 与 Лебедев 发现当氯化苄縮聚时由于末端生成二氢苊的基团可以产生鏈生長的終止^[4]:



Колесников 与 Коршак^[32] 发现当 1, 3-氯溴代丙烷与苯在氯化铝存在下縮聚时由于在鏈端生成氯苊基团产生鏈生長終止如下式:



在縮聚反应过程中大分子末端性質的意义曾为 Коршак 与 Виноградова 所指出。他們以三种具有不同性質端基聚酯試样相互作用作为例子。聚癸二酸己二酯从癸二酸与己二醇在酸过量时制得聚酯一号, 第二个样品在醇过量时为聚酯二号而第三个样品从己二醇与癸二酸二乙酯为聚酯三号。如图 28 所見, 仅在加热第一与第二, 以及第二与第三聚酯样品混合物發生縮聚反

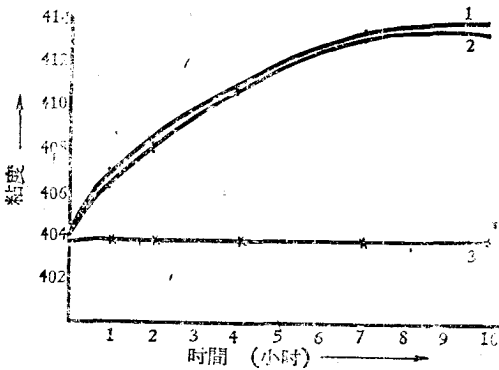


圖 28 在不同端基的两种聚酯混合物加热时分子量的变化
1—聚酯端基为 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{OH}$ 的混合物;
2—聚酯端基为 $-\text{OH}$ 与 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 的混合物;
3—聚酯端基为 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 的混合物。

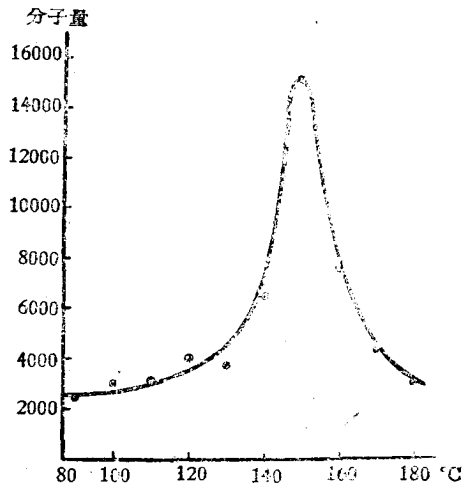


圖 29 縮聚反应温度对聚乙基苯分子量的影响

应,可是当加热第一、第三个聚酯样品的混合物时没有任何变化看到。

由于此,破坏末端官能基团的反应速度随着温度的增高而迅速增长,聚酯分子量大小与温度的依赖关系如 Коршак 与 Рогожин 所确定,系用有高峰的曲线来表示。在圖 25 表示,自乙二醇与己二酸在不同温度下缩聚所得的聚酯分子量的变化。

Колесников 与 Коршак^[34] 观察到 1, 2-二苯基乙烷在不同温度下交换芳基化作用(перearи-лирование)亦有同样的依赖关系(見圖 29)。

В. 原料單体的耗尽

使鏈生長終止的另一个因素是原料单体或是特别加入的催化剂在缩聚反应进程中消耗殆尽。这个因素的影响曾为 Коршак 与 Виноградова^[13] 以己二醇与癸二酸为例所确定。

这个反应的研究表明聚酯鏈生長被停止在一定的阶段,像圖 1 所見,当原料单体耗尽的那个时候就达到这个停止阶段。但是只要加少量乙二醇或是酸至反应物中,鏈生長又重新开始,如圖 30 所表示。同时可以看出,当仅仅加少量的单体(1—2%)可以观察到有催化作用的影响。

加大量的单体会使分子量降低,因为在所加的单体的影响下同时会开始使聚合物裂解过程起作用。

在这情形下单体的影响具有純粹的催化性質,可以从加入 0.5% 酸看到,就鏈生長來說,得到同样的結果。但亦在这情形,过了一些时候,就有鏈生長終止發生,是因为单体或是特别添加的催化剂的揮發或是化学結合所引起的。显然,这个因素的影响可以具有重要的意义,仅当那些反应像酯化一样,按其反应本身性質需要催化剂的作用或是在反应中这些催化机能可以由原料单体所引起。在一系列的例子可以观察到分子量大小对催化剂用量的依赖关系。

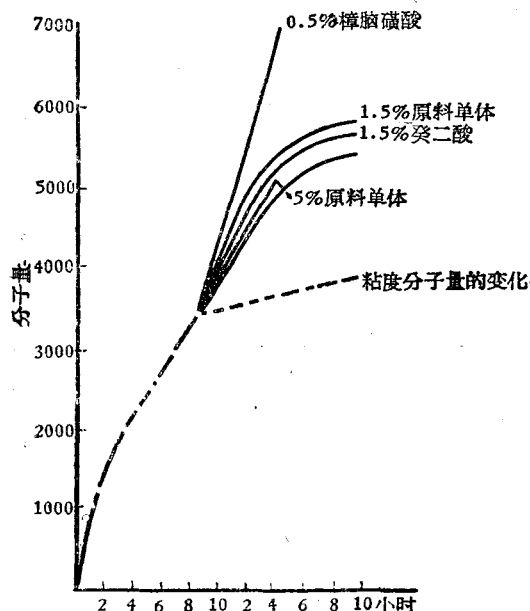


圖 30 与不同添加剂加热时聚酯分子量的变化

- 1—未添加剂的聚酯; 2—5% 癸二酸;
3—5% 原料单体; 4—1.5% 癸二酸;
5—1.5% 原料单体; 6—0.5% 樟脑磺酸。

共缩聚作用的特点

几种原料单体的共缩聚反应生成共聚物。Коршак 和 Фрунзе^[35] 根据混合聚酰胺生成的反应得到結論,当两种不同的原料单体物质起缩聚反应时生成均一的共聚物是由于在生成的大分子間有交换反应存在。他們^[36] 加热自两种或三种聚酰胺的混合物而得到同样的共聚物,和从等当量的原料单体混合物加热时所得到的,这表示在缩聚反应过程中有交换反应的存在和起着作用。

Харитонов, Фрунзе 和 Коршак^[37] 根据以二种己二胺盐或是一种己二胺盐与己内酰胺的共缩聚反应的研究指出,在反应初期仅有主要自較活潑能起反应的单体的聚酰胺生成。随着反应的进程在原料混合物組成和生成的聚合物組成間的差別变成越来越小以至最后差別消失。曾經这样証明,在共缩聚反应过程中,归根到底,不是动力学因素而是热力学因素,亦即原料物質的比例和建立平衡的条件起着决定性作用。

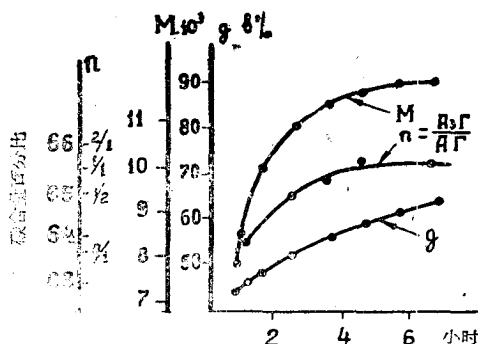


圖 31 在共縮聚过程中聚酰胺产量,分子量和组成的变化
1—产量的变化; 2—组成的变化; 3—分子量的变化。

总结說来,我們必須指出,我們所討論的这些研究在于使能够了解基本的規律. 这些規律在縮聚过程中控制大分子的生長和决定生成聚合物的分級組成以及生成分子的大小的范围。

因此,現在可以談到关于創立綫型縮聚反应过程的理論. 这个理論能够对于在这变化中所有进行的反应加以清楚和十分明显的描述。

参 考 文 献

- [1] В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии. Т. I. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. Изв. АН СССР, М., 1953 г., стр. 434.
- [2] В. В. Коршак и С. В. Виноградова. Успехи химии, **23**, 314—376 (1954).
- [3] В. В. Коршак. Успехи химии, **21**, 121 (1952).
- [4] В. В. Коршак. В сб.: "Доклады на XIII Международном конгрессе по химии". Изд. АН СССР, М., 1953 г., стр. 263—282.
- [5] В. В. Коршак. Faserforschung und Textiltechnik, **6**, 241 (1955).
- [6] В. В. Коршак. Методы высокомолекулярной органической химии. Т. I. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1953 г., стр. 481—585.
- [7] В. В. Коршак. Grundgesetze der Polykondensation, VEB Verlag-Technik, Berlin, 1953.
- [8] Г. Кларе. Технология и химия синтетических волокон из полиамидов. Госхимиздат, М.—Л., 1957 г.
- [9] G. M. Burnett. Mechanism of Polymer Reactions, 1954. Interscience Publishers inc., New York, Interscience Publishers Ltd., London, pp. 425—474.
- [10] Г. Хилл. Волокна из синтетических полимеров. Госхимиздат, М.—Л., 1957 г.
- [11] Г. Кларе. Химия и технология полиамидных волокон. Гязлепром, 1956 г., стр. 110—117.
- [12] Э. И. Барг. Технология синтетических пластмасс. Госхимиздат, Л., 1954 г., стр. 62—69.
- [13] В. В. Коршак и С. В. Виноградова. ЖОХ, **22**, 1176 (1952).
- [14] В. В. Коршак и И. А. Грибова. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 550.
- [15] P. J. Flory. Chem. Rev., **39**, 137 (1946).
- [16] В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 951.
- [17] С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 748.
- [18] Д. Н. Курсанов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 140.
- [19] В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. М. Дистлер. Сборник статей по общей химии. Изд. АН СССР, 1953 г., т. II, стр. 1278.
- [20] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. ДАН СССР, **97**, 675 (1954).
- [21] С. Ф. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Филиппов. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 344, 354.
- [22] В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 1109.
- [23] Г. С. Словинский, С. А. Павлова. Изв. АН СССР, ОХН (в печати).
- [24] G. V. Taylor. J. Am. Chem. Soc., **69**, 635, 639 (1947).
- [25] В. В. Коршак, В. Ф. Голубев. Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 186.
- [26] Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова. Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 359.
- [27] Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 1110.
- [28] Г. С. Колесников, В. В. Коршак, М. А. Андреева, А. И. Китайгородский. Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 114.

- [29] Т. Ранков, А. Павлов, Изв. Хим. Ин-та Българ. АН, **3**, 91 (1955).
- [30] В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 531; **1954**, 541.
- [31] Е. Е. Школьман, И. И. Зейдлер, ЖПХ, **26**, 1205 (1953).
- [32] Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 336.
- [33] В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 376.
- [34] Г. С. Колесников, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 232.
- [35] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 372.
- [36] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 563.
- [37] В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1136; **1958**, 115.

[王有槐译]