

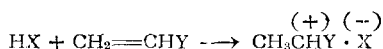
高分子合成方面的新发展(II)*

林 一

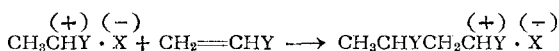
(中国科学院化学研究所)

(六) 烯类聚合

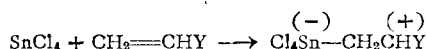
(1) 阳离子聚合 阳离子的引发步骤中所存在最主要的問題就是輔触媒^[31]。这联系到另外一个問題:到底阳离子所引发的活泼中間体是个真正的离子,或且只是一个高度极化的分子。用含氫酸做引发剂时,引发机构是容易解释的。酸的氫离子移轉到烯类单体,成为碳阳离子:



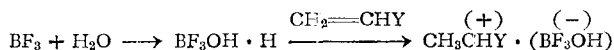
这碳阳离子起了引发作用:



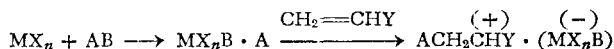
但用 Friedel-Crafts 触媒时,就不能以氫离子的轉移来解释,只能假定它和烯类单体成为极化的分子:



这种想法是值得怀疑的。自从发现异丁烯用三氯化硼引发必須有水做輔触媒一事,人們相信 Friedel-Crafts 卤化物不能单靠自己来引发聚合,必須先和輔触媒化合生成阳离子:

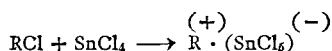


用一般的公式:



MX_n 代表 Friedel-Crafts 卤化物, AB 代表輔触媒。这样, Friedel-Crafts 卤化物的引发作用也是真正的离子型。这在理論上是很有根据的,可是要在每个試驗中得到事实上的証明不是简单的事。不但微量水的存在不能确定,而且除水之外是否还有其他輔触媒也不容易分別。更艰难的是,当聚合反应在极性溶剂里进行时,聚合反应常常被促进了;这促进作用是因为溶剂是个輔触媒或只是由于它的偶极和介电性能所引起的,这問題到两年前为止还没有得到具体的答案。

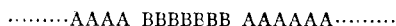
Colclough 等^[32]在不同溶剂里,以四氯化錫来引发苯乙烯的聚合。他們分別出溶剂的輔触媒能力和极化性。例如 CCl_4 沒有輔触媒能力或极化性; $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 是弱的輔触媒,但有相当的极化性; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 不是一个輔触媒,惟有強大的极化性。在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 溶液中,三种氯化烃的相对的輔触媒能力是: $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (138) > $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ (5.5) > $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (1)。这次序和一般所公認形成碳阳离子的难易相符合。



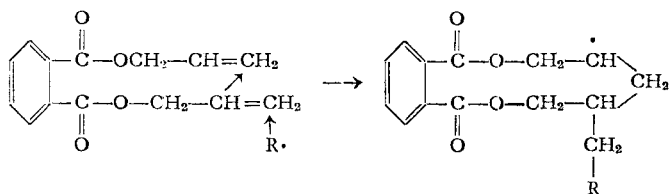
这証实了卤化烃有輔触媒作用的說法,也証明引发真正的物質是 Friedel-Crafts 卤化物和輔触

* 本文第一部分見高分子通訊 3 卷 269 頁 (1959)。

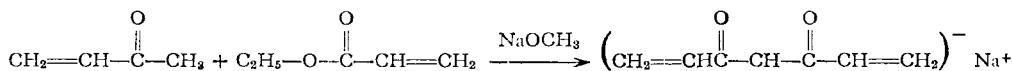
当单体 A 用完之后, 加入单体 B, 交递加入 A 和 B 就能得到镶嵌的聚合物:



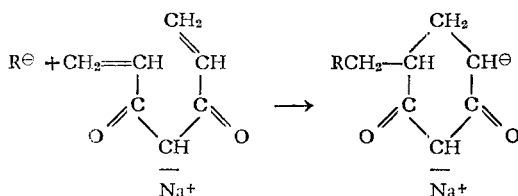
(4) 环化聚合 Simpson^[40] 在研究邻苯二甲酸二丙烯酯的聚合时, 观察到聚合度要达到比理论值大得多的时候才出现凝胶点。他认为这是由于分子内的环化作用所致。



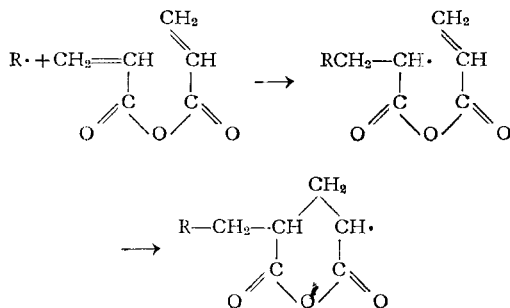
以甲基乙烯基酮与丙烯酸乙酯制备二丙烯酰甲烷的钠盐^[41]:



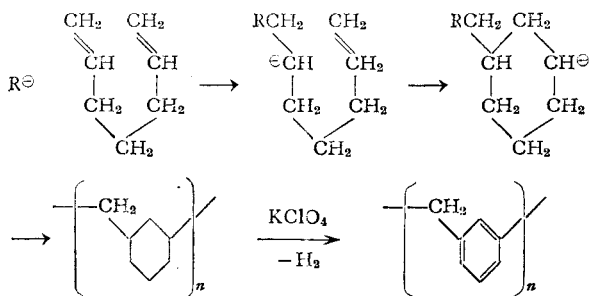
这钠盐不能离析出来, 而自动聚合成为线型的聚合物, 可见它起了环化聚合:

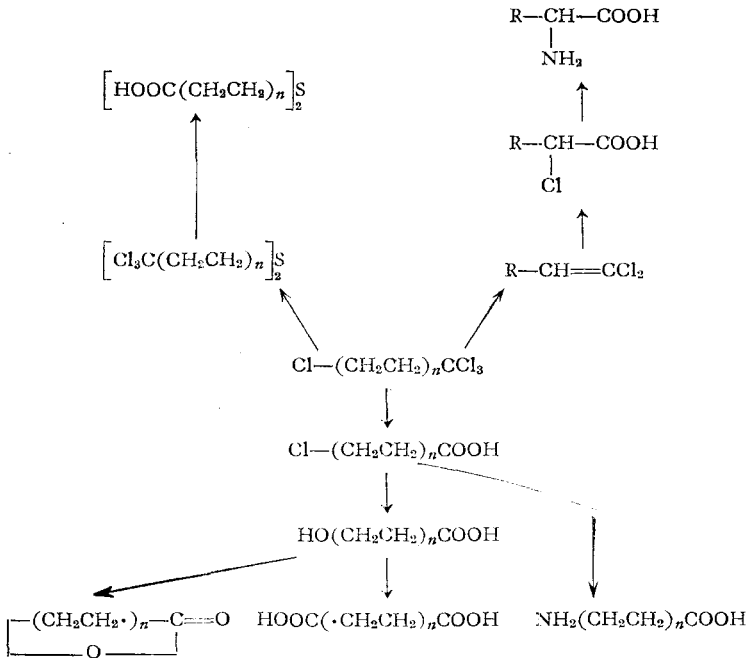


以过氧苯甲酰引发丙烯酸酐也得到线型的高分子:



Marvel 等^[42]以四氯化钛和三异丁基铝引发 1,6-庚二烯的聚合, 得到白色坚韧苯可溶的高分子, 熔点 210—230℃。苯溶液在苯蒸发后成为透明的薄膜。这高分子以过氯酸钾脱氢得到芳香基在间位取代的高聚物; 证明了在聚合时有环化作用:





这方法的优越性是在于它能够利用便宜的乙烯原料来制备高贵的产品，给高分子工业开辟了一个新的途径。它已经成为先进工业方法之一。

(8) 固相聚合 一些烯类在结晶状态下用辐射引发得到聚合物。在结晶状态下的聚合和一般在液相下的聚合是大不相同的。结晶的丙烯酸^[50,51]在 -78° 用 γ -射线照射，照射停止之后几个月中，聚合还在继续进行着。聚合物的分子量随聚合产量增加而增长。在 25°C 聚合速度只有在水溶液里的 2.6×10^6 份之一。在开始聚合时，每 10 秒钟只有一个单体分子加在增长的自由基链上。丙烯酰胺和含有 10% 与它同晶体的丙酰胺的固相溶液，经辐射引发聚合的速度和纯丙烯酰胺相同，但是所得的聚合物的分子量大大降低。可见丙酰胺起了链的转移作用。在非同晶体的乙酰胺和丙烯酰胺的固相溶液里就没有链转移的现象。

(七) 缩聚

(1) 界面缩聚 缩聚反应虽然是一个普遍采用的方法，但用这法合成分子量大的线型聚合物时还存在着几个问题，没有得到良好的解决办法：(i) 两个成员单体的比例要完全相等；不相等就使聚合物的分子量降低；(ii) 单体纯度要求很高；(iii) 聚合速度慢，而且反应是可逆的，所以需要复杂的真空设备抽掉缩聚的副产物；(iv) 在熔融状态下，温度很容易起裂解作用，这使熔点过高的单体不能采用这方法来聚合。

1958 年出现一种新方法，即界面缩聚^[52]。这方法简单，而能解决上述的艰难问题，例如合成聚酰胺可以将己二胺的水溶液和癸二酰氯的四氯化碳的溶液倒在一起，不加搅拌，立刻在界面处生成了聚酰胺的薄膜。用玻璃棒将膜拉出了成了长绳，聚合物则继续生成，见图 7。纵使单体中有一些杂质，仍然能够得到分子量达 10,000—15,000 的聚合物。两种单体的克分子比也不需要绝对相等；有时一种单体多一些反能提高分子量。

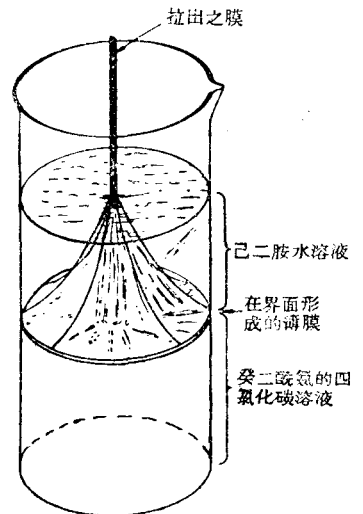


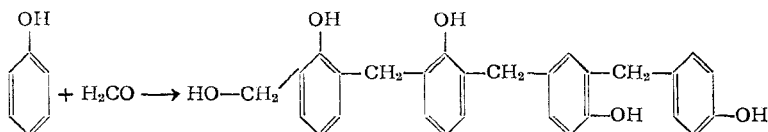
图 7 不搅拌界面缩聚示意图

这反应是在室温进行,所以没有热裂作用。这种反应是不可逆的,无须抽真空的设备;而且反应的速度极快可以和烯类聚合相比。

这个方法也适用于有两种官能团的单体。例如要聚合胺基酰氯,可先将胺基部分用盐酸来保护,变成盐酸盐,然后将它溶在有机溶剂中。聚合时将这溶剂倾入水中,胺盐立即在界面处水解,缩合。为了防止这盐溶解于水,水中溶有高浓度的碳酸钾,便有盐析作用。这个方法用来制备聚酯,聚亚胺树脂都很适合。

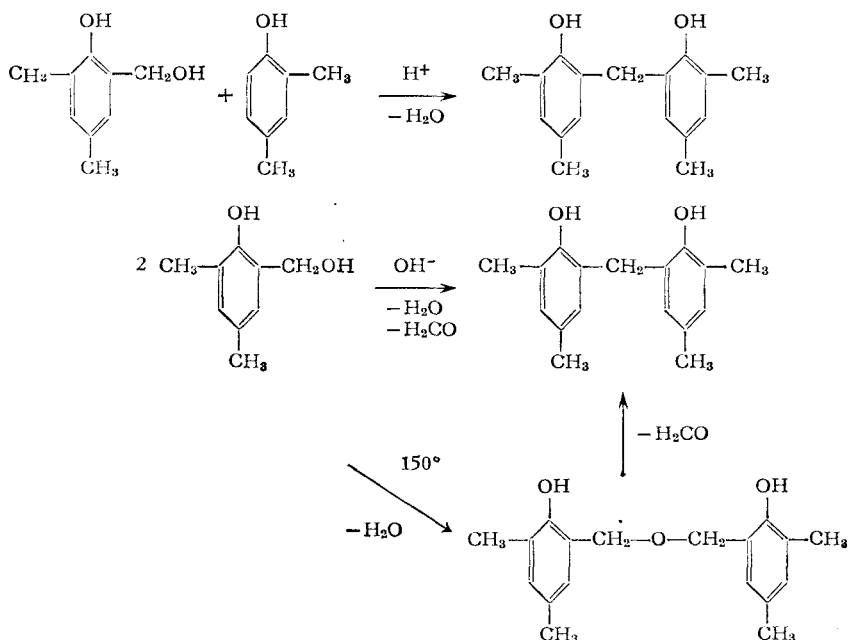
金属络合的高分子也可以利用这种方法来合成^[53]。

(2) 酚醛树脂 酚醛树脂虽然是个早有的塑料,但还有改进的余地^[54],关于这方面一个很好的例子就是快速硬化塑料的出现。苯酚与甲醛缩合时,甲醛是从邻位或对位加入的。



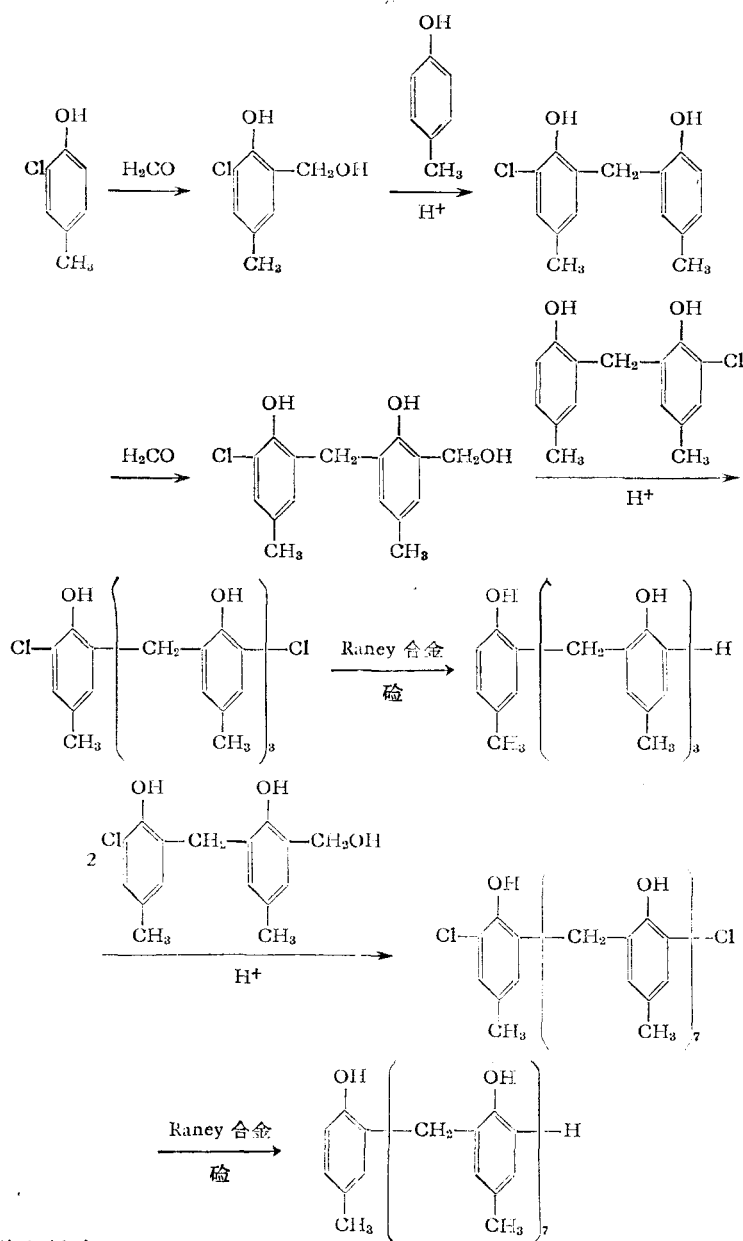
所得的热塑性的树脂再与六次甲基四胺混合;成形成加热时次甲基即从树脂分子中所留下的对位或邻位起了交链作用。交链的快慢就决定树脂硬化的速度。对位的交链比邻位快,所以要制备快硬化的塑料需要树脂分子中留着大量的对位。经过了长期有系统的研究,知道在制备时,控制 pH 在 4—7,用二价的阳离子如 Mn^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Mg^{++} 等做触媒,并用过量的苯酚,就能得到快硬的树脂^[55],这叫做“高邻位热塑树脂”(High Ortho Novalak),“高邻位”是指热塑树脂分子的大部分是由邻位连接的。

在基础研究方面,分子的结构与性能关系是个重要的问题。但合成一定结构的聚合物是很艰巨的。含有八个苯酚的聚合体就有 13,203 个的异构体,而且合成时所得的混合物不易分离。苯酚与甲醛作用时,除了得到邻位和对位的异构体外,还有一 $-CH_2OCH_2-$ 与 $-CH_2-$ 两种不同的键。苯酚与甲醛的反应随反应所用的酸度及温度而改变:



Kämmerer^[56] 利用酸来控制反应的方向,并利用卤的取代基来指定反应的位置,最后以 Raney

合金和过量的硷去除掉卤原子。这样他避免了复杂的纯化工作,并合成了很纯含两个至十个酚的聚合物。合成的路线如下:



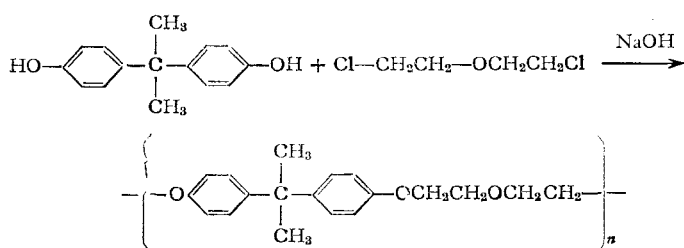
这些聚合物的熔点见表 5。

表 5 聚合物的酚基数和熔点的关系

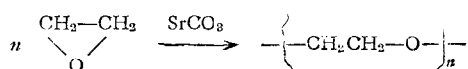
酚基数目	融点 $^{\circ}\text{C}$	酚基数目	融点 $^{\circ}\text{C}$
2	126	7	224—225
3	215	8	167—170
4	162	9	205—210
5	118—120	10	175—180
6	215—217		

可見融点与聚合度的关系是复杂的。

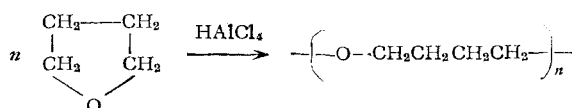
(3) 醚的开环聚合 多年来人們用了經典的縮合法来合成聚醚沒有得到很大的成功^[57]。例如：



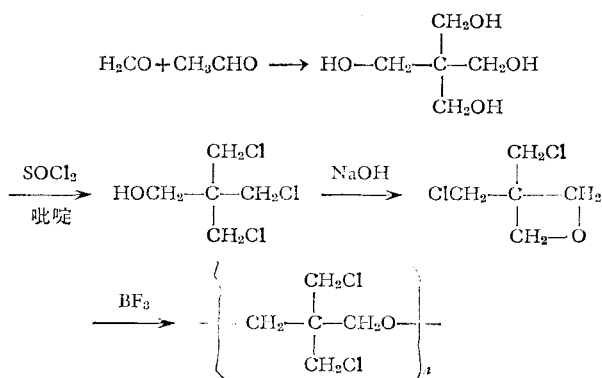
所得的聚合物的分子量不大。后来改用开环的办法，就能得到分子量大的高聚物。环氧乙烷在碳酸鋇触媒下可以聚合成分子量达几百万的高聚物^[58]：



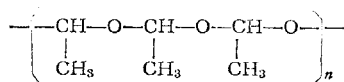
四氢呋喃可以用阳离子触媒如 HAlCl_4 、 HFeCl_4 引发聚合^[59]。



另一种比較耐高温的新塑料，Penton 也是由开环聚合的^[60,61]：



乙醛的聚合是很特别的，当乙醛气体遇到低于它的冰点（ -123.3°C ）的表面，或当它变成固体时，部分乙醛起了聚合。許多試驗都証明乙醛变成固体是聚合必要的条件。这算是一种新型的聚合法。有人認为这聚合是在晶体与液体的界面进行的。最近 Furukawa 等^[62]以氧化鋁或其他氧化物使乙醛在它的融点以上聚合，得到白色弹性体：



甲醛用离子引发得到分子量很高的新塑料 Delrin^[63]。

(八) 籠里触媒

橡胶或塑料加入了活泼的或会揮发的触媒，它的貯藏的期間就受到限制。有些触媒只能在加工成形前不久混合。这样給一些塑料和橡胶工业带来了麻煩。

含有乙烯基的硅橡胶，最好是用过氧二叔丁基做熟化剂。但这物容易揮发，与硅橡胶混炼

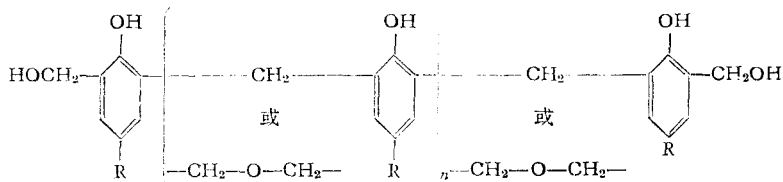
后只能保存几小时之久。将过氧二叔丁基放在“分子筛”里,然后再和硅胶混合^[64]就可以避免它的挥发。在熟化加热时,它从“分子筛”里跑出,起了熟化作用。“分子筛”的表面有直径约 20 Å 的小孔,好象小笼能装直径在 10 Å 的小分子。孔壁有极强的吸附力,特别能够吸着有极性的分子。这样小分子在室温下可以长期保存着,不致挥发也不起作用。等到加热时才出来起了作用。

理想的橡胶配方要具备两个条件:在混炼和熟料储存时不起作用,又能迅速硫化使硫化物有良好的物理性能。多半的橡胶都用一些促进剂来加速硫化。可是活泼的促进剂往往在混炼时起了过早硫化作用。在混炼时,比较安全的促进剂又使硫化时间过长。氮己环是个间硫氮茂式触媒的极强的促进剂。因为它过于活泼和容易挥发,用途大受限制。若先把氮己环加入“分子筛”里,然后使用,不但没有过早硫化的毛病,而且加速了硫化的过程。

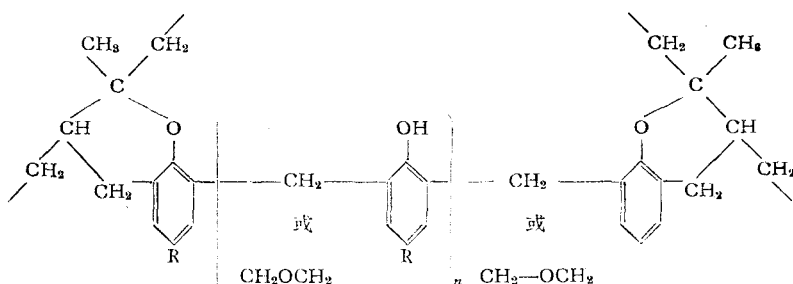
“分子筛”的制法^[65]是以铝酸钠和氢氧化钠的水溶液加入硅酸钠的水溶液中,“分子筛”的晶体就会在 100°C 45 分钟内沉淀完毕。“分子筛”是硅酸铝的一种。

(九) 橡胶的酚醛硫化

天然橡胶和丁基橡胶在硫化时都有两个相反的反应在进行着,即硫化和反硫化。这使硫化后的橡胶在高温使用时很快失掉它的机械性能。以酚醛聚合物代替硫来做硫化剂可以得到非常牢固的交键^[66]。酚醛聚合物的分子式:



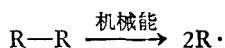
R = 烃基, $n = 0-6$ 。它硫化丁基橡胶后成:



SnCl_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等大大加速硫化的速度。酚醛硫化的丁基橡胶在 328°F 下 15 日抗拉强度不变,而一般方法硫化的橡胶的抗拉强度降低到原来的六分之一。所以酚醛硫化的橡胶可以算是耐高温的橡胶。

(十) 高分子的机械化学作用

橡胶在机械作用之下主链断裂,产生自由基:

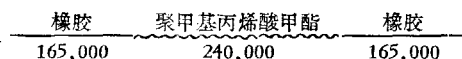


这自由基可以重新结合,或起歧化作用,或攻击其他高分子产生仲自由基^[67]。氧或其他自由基的接受体会阻碍以上的反应。当天然橡胶在撕捏时,氧能够破坏全部所产生的自由基,使天然橡胶的分子量很快地下降。但对合成橡胶所生的自由基,氧的作用没有这样大。丁苯橡胶和氯苯橡胶由机械作用所产生的自由基能够攻击其他分子,起了交键作用。在氧的存在下,过氧

自由基也能生交鏈。所以这类的橡胶的撕捏必須加入“胶溶剂”以吸收自由基。

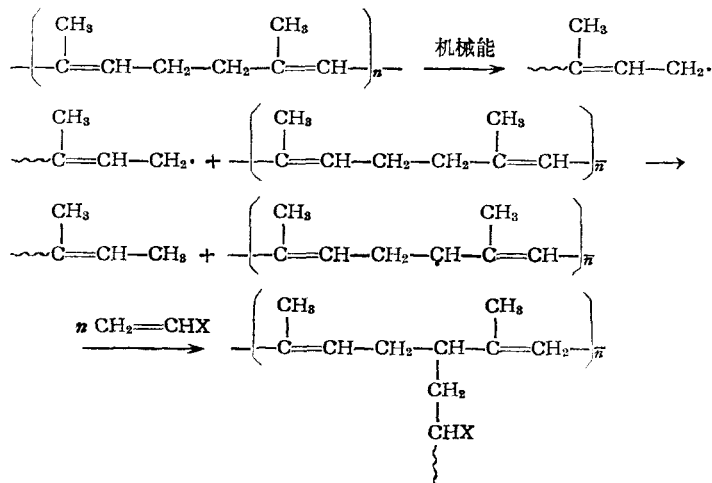
由机械所引起的断鏈不仅限于橡胶,許多其他高分子也是一样。Барамбойн^[68]很好地証明了这断鏈的現象。他以聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯在四氯化碳中以机械方法断鏈,得到了含氯的高聚物。Каргин^[69]等以丁腈橡胶与酚醛树脂,环氧树脂或經提純的煤膏撕捏都得到鑲嵌共聚物。它們有特殊的性質。少量的丁腈橡胶能够使树脂具有弹性;少量的树脂可以使橡胶变硬,但伸长率并不減少。两种非橡胶的高分子一样地可以成鑲嵌聚合物。

机械方法所产生的自由基按理可以引发烯类单体的聚合。这已經証明属实。甲基丙烯酸甲酯和天然橡胶在一起撕捏。产物經分級后得到橡胶,聚甲基丙烯酸甲酯,和共聚物三部分。共聚物是一段聚甲基丙烯酸甲酯和两段的橡胶所构成的鑲嵌长鏈高分子。其結構:



非橡胶的高分子在撕捏时也可以引发单体的聚合。聚苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯就是一例^[70]。这用机械来制备鑲嵌共聚物的方法是有普遍的用途,并且适合于大量生产。

机械方法也能够产生接枝共聚物^[54]。天然橡胶断鏈时,自由基起了鏈的轉移:



以上所述断鏈的活化能全部是靠机械的功。也有可能,活化能部分由机械功,部分由热能构成的。橡胶在热撕捏时,氧化裂解因撕捏而大大加速,就是一例。

参 考 文 献

- [31] D. C. Pepper, Lectures, International Symposium on Macromolecular Chemistry, p. 219, Prague (1957).
- [32] R. O. Colclough, F. S. Dainton, Trans. Faraday Soc., **54**, 886 (1958).
- [33] D. D. Eley, J. D. Coombes, Trans. Faraday Soc., **53**, 1028 (1957).
- [34] J. D. Coombes, D. D. Eley, J. Chem. Soc., 3700 (1957).
- [35] D. S. Breslow, G. E. Hulse, A. S. Matlack, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3760 (1957).
- [36] G. E. Hulse, U. S. P. 2,759,913; Chem. Abst. **50**, 17533 (1956).
- [37] J. H. S. Green, Research Applied in Industry, **12**, 233 (1959).
- [38] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2656 (1956).
- [39] H. Brody, M. Ladacki, R. Milkovitch, M. Szwarc, J. Poly. Sc., **25**, 221 (1957).
- [40] W. Simpson, T. Holt, R. J. Zetie, J. Poly. Sc., **10**, 489 (1953).
- [41] J. F. Jones, J. Poly. Sc., **33**, 7, 15 (1958).
- [42] C. S. Marvel, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1740 (1958).
- [43] C. E. Schildknecht, Ind. Eng. Chem., **50**, 107 (1958).
- [44] М. Ф. Шостаковский, Е. Л. Грацева, ЖОХ, **26**, 1679 (1956).

- [45] H. Gilbert, F. F. Miller, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1074 (1954).
- [46] Chem. Eng. News, Aug., 3, p. 40 (1959).
- [47] Р. Х. Фрейдлина, Ш. А. Каралетян: Теломеризация и новые синтетические материалы (1959).
- [48] Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Хим. и Пром., **2**, 2 (1957).
- [49] А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина. Успехи Химии, **25**, 665 (1956).
- [50] T. A. Fadner, I. Rubin, H. Morawetz, J. Poly. Sc., **37**, 551 (1959).
- [51] H. Morawetz, T. A. Fadner, Makromol. Chem., **34**, 162 (1959).
- [52] P. W. Morgan, Soc. Plastics Eng. J., **15**, 485 (1959).
- [53] F. W. Knoblock, W. H. Rauscher, J. Poly. Sc., **38**, 262 (1959).
- [54] W. J. L. Megson, Plastics Inst. Trans., **26**, 349 (1958).
- [55] D. A. Fraser, R. W. Hall, A. L. J. Raum, J. Applied Chem., **7**, 676, 689 (1957).
- [56] H. Kämmerer, Angew. Chem., **70**, 390 (1958).
- [57] R. J. W. Reynolds, Plastics Inst. Trans., **27**, 45 (1959).
- [58] F. N. Hill, F. E. Bailey Jr., J. T. Fitzpatrick, Ind. Eng. Chem., **50**, 5 (1958).
- [59] K. Hamann, Angew. Chem., **63**, 231 (1951).
- [60] A. C. Farthing, J. Chem. Soc., 3648 (1955).
- [61] A. C. Farthing, J. Applied Chem., **3**, 186 (1958).
- [62] J. Furukawa, Makromol. Chem., **33**, 32 (1959).
- [63] C. E. Schweitzer, J. Applied Poly. Sc., **1**, 158 (1959).
- [64] F. M. O'Connor, T. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., **51**, 531 (1959).
- [65] Chem. Eng. News, May 11, p. 45 (1959); U. S. P. 2, 882, 243—4.
- [66] P. O. Tawney, J. R. Little, P. Viohl, Ind. Eng. Chem., **51**, 937 (1959).
- [67] W. F. Watson, Makromol. Chem., **34**, 240 (1959).
- [68] Н. К. Варамбойн, ЖОХ, **32**, 806 (1958).
- [69] В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Хим. и Пром., **2**, 13 (1957).
- [70] D. J. Angier, R. J. Ceresa, W. F. Watson, J. Poly. Sc., **34**, 699 (1959).