

己內酰胺的聚合

IV. 一元羧酸对聚合过程所发生的作用*

毕先同 王葆仁

(中国科学院化学研究所)

己內酰胺的聚合,一般都加入一定量的醋酸或其他一元羧酸和水或6-氨基己酸共热。一元羧酸被认为有两种作用,一为开环聚合的催化剂,一为聚合物分子量稳定剂。

关于催化问题,6-氨基己酸的催化效应远比一元羧酸为强^[1]。在6-氨基己酸存在下一元羧酸是否仍有需要是可以怀疑的。认为一元羧酸的催化反应是通过与环状单体逐步加成^[2-4]的说法,已由作者等的前一报告^[1]初步予以否定,尚需进一步以事实来验证。

关于聚合物分子量稳定问题,一般均假定在一元羧酸存在时形成的高分子化合物每一个大分子链端的氨基均被一元酸所酰化。由于没有游离氨基,在加热时不再发生缩聚,因而分子量不再增长,加工紡絲可得一定性质的成品。根据这样的假定,很自然地可以从己內酰胺和一元羧酸的相对用量来计算聚合物的分子量。Coffman^[5]和Коршак^[6]等的公式都是从此一假定推导出来的。但是聚合物分子量的实测结果与计算值相差比较远,同时从理论推测,由于酰胺化是一平衡反应,在缩聚过程中又有链交换反应存在,上述的一般假定也难以成立。

因此,一元羧酸在己內酰胺聚合中所起的作用,值得进一步做比较仔细的研究。本文报告用苯甲酸作为一元羧酸在6-氨基己酸存在时进行己內酰胺聚合的结果。类似的实验,Matthes^[7]曾进行过工作,但是着眼点不同,实验方法和结果也不同。

本文还报告在不用一元羧酸的情况下,聚合物分子量仍能保持稳定的事实。

实 驗 与 結 果

1. 己內酰胺在苯甲酸存在下的聚合

原料 己內酰胺、6-氨基己酸和苯甲酸均用恒定熔点的化合物再复结晶两次。

聚合 在中性玻璃封管中装入按克分子比为1:0.863:0.0185的己內酰胺(約3克,称准)、6-氨基己酸和苯甲酸。反复减压灌氮数次后封闭。每组实验以14个封管同时处理、同时置于已预热到230℃的铅块封管炉中加热。封管炉、封管尺寸及操作手續均見前一报告^[8]。封管經不同時間加热后分別取出候冷。

抽提 开启封管,仔細取出全部产物,并以苯洗淨管内可能殘留的产物(通过抽提器的紙筒并入抽提用苯中)。以苯在 Soxhlet 抽提器中迴流抽提单体及苯甲酸。殘余物与紙筒經干燥后再以沸水迴流抽提低聚物(仍在抽提器中抽提,器外保温)。抽提液分別蒸

* 本文曾在1962年11月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

干并在 60—80℃ 真空烘箱中干燥至恒重。抽提后剩余的聚合物亦同样干燥至恒重。

苯甲酸及聚合物分子量的测定 用绝对乙醇溶解苯抽提物,以酚酞为指示剂,以约 0.03N 的标准氢氧化钾水溶液滴定其中苯甲酸量,并以相似量的己内酰胺无水乙醇溶液作空白试验。用酸碱滴定法^[9]测定聚合物的羧基和氨基,从羧基值计算其分子量。

以上实验结果列于表 1。计算聚合物的分子量、链数系数、羧基和氨基消耗以及苯甲酸消耗量与时间的变化作成图 1。

表 1 己内酰胺在苯甲酸存在下聚合结果

试样号	己内酰胺 用量 克	6-氨基己 酸用量 克	苯甲酸 用量 克	反应 时间 小时	苯抽提物		水抽 提物 % 低聚 物	聚合 物 %	羧基 毫克 当量	氨基 毫克 当量	分子 量 按羧 基计	链数系数 C×10 ³
					游离苯 甲酸 %	单体 %						
E-100	3.3450	0.3350	0.0669	0.5	81.5	62.0	2.1	34.7	0.529	0.248	2350	14.7
E-101	3.6580	0.3660	0.0731	1	69.9	28.3	2.2	67.8	0.699	0.199	4240	15.8
E-102	3.1590	0.3160	0.0632	2	53.8	14.3	2.0	82.8	0.576	0.066	5070	16.3
E-103	3.1120	0.3110	0.0622	3	41.8	10.1	2.4	86.5	0.565	0.059	5280	16.2
E-104	3.1430	0.3140	0.0629	4	39.4	8.9	2.6	87.8	0.583	0.074	5290	16.6
E-105	3.2640	0.3260	0.0653	5	28.5	8.8	2.8	87.7	0.633	0.062	5160	17.0
E-107	3.2790	0.3280	0.0656	7	19.8	7.2	2.8	89.5	0.666	0.051	4970	18.0
E-109	3.5310	0.3530	0.0706	9	12.0	6.5	3.2	90.1	0.696	0.059	5020	17.9
E-111	3.1790	0.3180	0.0636	11	9.8	7.2	3.1	89.5	0.640	0.081	4970	18.0
E-113	3.3990	0.3400	0.0680	13	7.3	6.5	3.4	90.0	0.689	0.085	5140	17.5
E-115	2.9490	0.2950	0.0590	15	6.7	7.0	2.9	90.0	0.618	0.077	4900	18.4
E-120	3.6410	0.3640	0.0720	20	3.5	6.8	3.4	89.8	0.749	0.091	4800	18.7
E-130	3.5660	0.3570	0.0714	30	4.2	7.0	3.2	89.8	0.728	0.053	4950	18.1
E-140	3.4510	0.3450	0.0690	40	4.4	6.5	3.2	90.0	0.687	0.094	5080	17.7

6-苯甲酰胺基己酸的检查 用纸层析法检定苯抽提物及水抽提物的成分。先以苯甲酸、6-苯甲酰胺基己酸和己内酰胺三者单独进行层析,方法是用 Whatman 1 号滤纸在 15℃ 时用展开剂向上一展,烘干显色。展开剂用 Fewster 和 Hall^[10] 所建议的两种: (1) 丁醇-乙醇-碳酸铵缓冲液; (2) 丁醇-苯-碳酸铵缓冲液。显色液用 Kennedy 和 Barker^[11] 的溴酚蓝-柠檬酸。结果 R_f 值分别如下:

	苯甲酸	6-苯甲酰胺基己酸	己内酰胺
展开剂(1)	0.57	0.65	0.94
展开剂(2)	0.29	0.42	0.84

三者的二元及三元混合物均能很好的检定,灵敏度达到 1γ 左右。

在检验聚合产物的苯抽提物及水抽提物时,均未发现到 6-苯甲酰胺基己酸。

2. 己内酰胺在无一元羧酸存在下的聚合

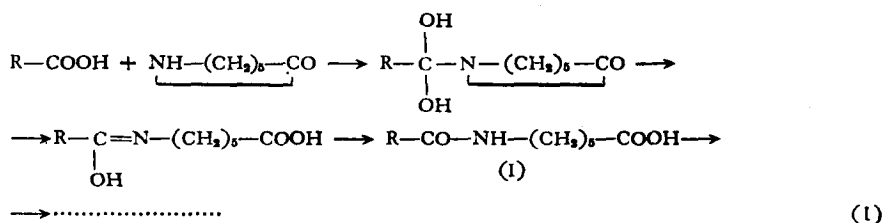
以按克分子比为 1:1.5 的己内酰胺(约 3 克,称准)与水装入中性玻璃封管,如上述手續抽气、充氮及封閉。每组实验所需 9 个封管同时准备好,以 5 个封管在 250°、两个在 270°、两个在 300° 聚合 2 小时。冷却开管后,再在常压下不断通入純氮在原用温度繼續聚合。到指定时间后冷却,取出聚合物,并如上节进行抽提。用羧基滴定值计算其数均分子量。结果列于表 2。

表 2 己内酰胺在无羧酸存在下聚合第二阶段
(第一阶段, 封管聚合 2 小时)

試 样 号	常压反应 温度, °C	常压反应 时间, 小时	苯 溶 物 %	水 溶 物 %	聚 合 物 %	平均分子量
E-201	250	3	5.9	3.3	90.8	10,100
E-202	250	6	6.5	2.6	89.5	11,000
E-203	250	9	6.5	2.9	90.7	11,200
E-204	250	12	4.1	4.2	91.5	13,680
E-205	250	15	4.3	3.6	92.0	14,700
E-301	270	3	7.4	3.4	89.0	10,380
E-302	270	6	6.0	3.4	90.5	11,200
E-401	300	3	9.0	3.8	87.2	13,900
E-402	300	6	9.0	2.8	88.2	13,500

討 論

一元羧酸对己内酰胺聚合的催化作用, 不少作者^[2-4] 认为是羧酸与单体的逐步加成; Коршак^[12] 曾以下式表示加成反应的开始:



作者等在前一报告^[1] 中测知 6-苯甲酰胺基己酸 (I, R = C₆H₅) 的催化能力远比苯甲酸本身为弱, 因而否定苯甲酸的引发是通过和单体的加成开始的。本文所报告的用纸上层析法在聚合过程的反应物中找不到 6-苯甲酰胺基己酸, 以及从图 1 可以看到的苯甲酸在缩聚反应中的連續消耗过程, 都进一步否定羧酸与单体加成的說法。

在前一报告^[8] 中, 有一組实验所用的己内酰胺与 6-氨基己酸克分子比与本次实验相同, 亦为 1:0.0863, 只是不用苯甲酸, 聚合条件也和本次实验相同, 所得数据列在該文表 3 中。現在把聚合物生成量、聚合物分子量、鏈数系数, 画成图 2。和本次实验結果的图 1 相比較, 可以看出下列的差別:

(1) 聚合物生成量, 在反应开始时, 有苯甲酸比沒有苯甲酸的要多 10% 以上。但是到二小时后就基本上相等。

(2) 聚合物分子量, 在反应开始时, 有无苯甲酸差別不大; 但在二小时后, 差距逐渐增大。到达平衡时, 有苯甲酸的分子量約为 5 千, 而无苯甲酸的, 則达 1 万以上。

有苯甲酸存在的实验, 在反应 3 至 4 小时之間分子量达到一个最高值, 以后逐渐下降, 趋于平衡。

(3) 鏈数系数, 在反应开始时加苯甲酸的比不加苯甲酸的为多。不加苯甲酸的, 在半小时后即迅速下降, 到 5 小时已达平衡。加苯甲酸的, 鏈数一直不断增加, 到 7 至 8 小时才漸趋平衡。达平衡后, 鏈数約为不加苯甲酸的 2 倍。

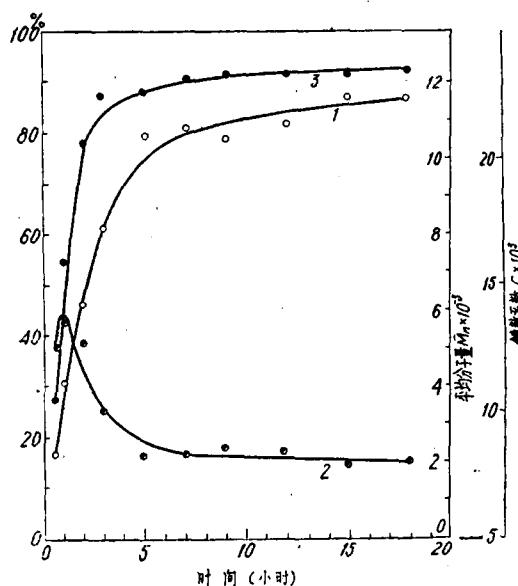


图1 己内酰胺在苯甲酸存在下的聚合
1——平均分子量; 2——链数系数; 3——聚合物生成量, %; 4——羧基消耗, %; 5——苯甲酸消耗, %; 6——氨基消耗, %。

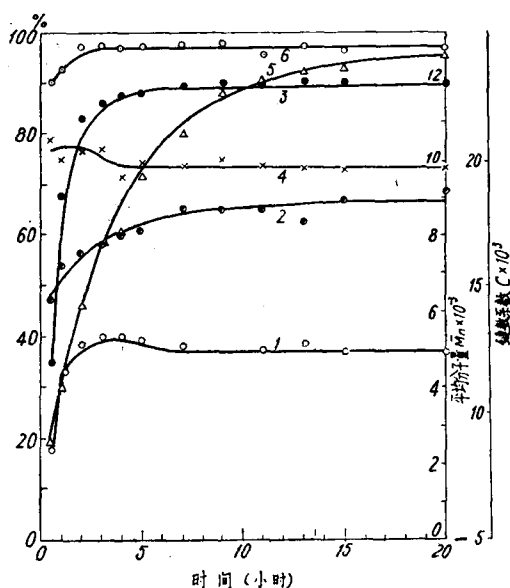
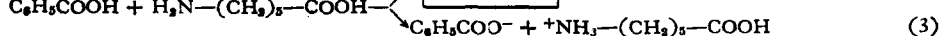
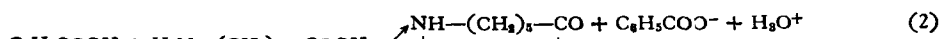


图2 己内酰胺在无苯甲酸存在下的聚合
1——平均分子量; 2——链数系数; 3——聚合物生成量。

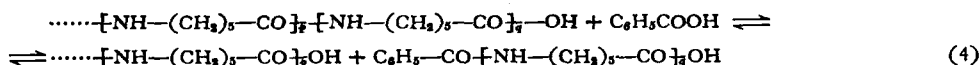
从上面这些比较,可以看出苯甲酸在己内酰胺聚合反应中有下列几种作用:

(a) 苯甲酸具有引发单体产生聚合物分子链的催化作用。这表现在聚合开始时期,聚合物生成量比不用苯甲酸者约多10%,链数系数也较大。虽然苯甲酸的催化作用远较6-氨基己酸为弱^[1],在无水时几无催化效应,但是当它们同时存在时苯甲酸仍具一定的引发作用。这里有两种可能:一是一部分的6-氨基己酸在加热时分解成水,水与苯甲酸形成𨭱盐进行催化;另一可能是苯甲酸与6-氨基己酸形成催化效应较强的𨭱盐(参看文献^[1]):



但是这种作用在反应进行到2小时后已经和不用苯甲酸的无大差别了。

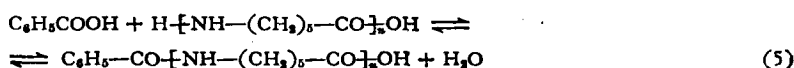
(b) 苯甲酸对高分子链具有酸解作用。这一作用在现实实验中给予了明确的证据。聚合物的分子量在反应3—4小时时通过一个最高值,以后逐渐减低,分子链数此时也在增加(而在不用苯甲酸时链数却在减少),说明下列酸解反应正在进行,使一个大分子拆成两个大分子:



有兴趣的是按照反应(4)所示在酸解过程中聚合物的羧基应有所增加,而从图1的确可以看出随着苯甲酸的消耗和分子量的降低,羧基消耗反而减少。在反应3小时时羧基消耗量为76%,而到7小时以后羧基消耗量反而减少到73%,也就是增加了3%。在缩聚过程中,羧基应不断减少,现在反而增加了,这说明在反应3—4小时后,酸解的影响超过了缩聚的影响。

实际上,酸解反应在早期即已经可以看出来。在不用苯甲酸的实验里,半小时后分子链数即迅速下降,说明此时大分子间的缩聚已占优势。而在用苯甲酸的实验里分子链数不但不下降反而在增加,这是酸解所产生的影响。但是分子量上升到 3—4 小时后才开始下降,说明在 3—4 小时前,缩聚的影响是超过酸解的。

(c) 苯甲酸对聚己酰胺大分子有酰化取代反应。从图 1,氨基的消耗量比羧基的消耗量要大得多 20%。显然这些氨基是消耗于被苯甲酸所酰化:



在反应后期,7—8 小时后,聚合物生成量和分子量均已不变而苯甲酸仍在不断消耗,说明此时反应 (5) 仍在进行,酰化反应达到平衡所需时间较长,亦即酰化反应速度较慢。

酰化反应速度比酸解为慢,也是比较难于接受的。这可能是由于酸解反应,苯甲酸与聚酰胺大分子链中每一个酰胺键均可发生反应,机会较多;而酰化反应,苯甲酸只能与分子链末端的氨基反应,机会较少。

当反应进行到最后平衡时,苯甲酸并未全部消耗完,仍有 4% 以上的呈游离状态,同时聚合物也仍有一部分游离氨基存在,说明反应 (5) 是可逆的[同时也说明反应 (4) 和大分子间的缩聚反应都是可逆的]。

从上面的结果可以看到:利用一元羧酸以稳定聚合物分子量的一般假定,即每一个大分子链端均被一元羧酸所酰化,是与实验结果不相符合的。聚合物中仍然具有游离的氨基和羧基,但是聚合物的分子量仍可稳定在一定数值而不继续上升。

随之而来的一个有趣的问题是如果完全不用一元羧酸,聚合物分子量是否也能稳定在一定数值而不继续增加?在模拟加工纺丝的情况下,即在常压下通氮加热,分子量是否也不继续增加?作者等的第二组实验(表 2)表明:未用羧酸稳定的聚合物在常压通氮的情况下,不论在 250°, 270° 或 300°, 加热 6 小时,分子量基本不变。甚至加热到 15 小时(250°)分子量增加得也很少。这一实验结果完全出于通常意料之外,具游离氨基与羧基的高分子经长时间加热竟不进行缩聚或进行得很少!这可能有两种原因:其一是在粘稠的缩聚体系里,小分子的扩散不易,虽在常压亦不易除去,小分子的存在使反应维持一定的平衡。其二是在粘稠体系里,大分子移动不易,使大分子间的接触碰撞的机会大大减少;并且在分子链达到一定长度以后,链的本身对功能基产生了空间阻碍效应,分子链屏蔽着功能基,即使大分子与大分子相互碰撞,功能基仍不易接触,因而难以造成有效碰撞。Flory^[13] 的同一功能基具有相同的化学活泼性的说法是不完全正确的。

于此又发生另一问题,即多年来工业上制备聚己酰胺时,均加入一定分量的醋酸,这是否必要?根据现实实验结果,不论从稳定聚合物分子量的角度还是从引发单体聚合的角度(如果同时有 6-氨基己酸存在)来看,一元羧酸的加入都是没有必要的。但是从纺丝的角度,加一元羧酸有无帮助,比如酰基取代氨基后减低了与羧基成盐的静电吸引,从而减低熔融粘度,或具有自增塑的作用等等,使纺丝比较容易,则还须另行研究。

摘 要

己内酰胺在苯甲酸和 6-氨基己酸存在下的聚合反应,实验结果表明苯甲酸具有引发

单体聚合、酸解大分子鏈和酰化大分子的氨基的作用。反应的开始为催化引发单体生成大分子鏈而不是苯甲酸与单体的加成。随着大分子的增多,酸解和酰化也同时发生。在反应半小时后酸解的影响逐渐显著,到3—4小时以后,酸解影响超过縮聚使聚合物分子量下降羧基含量增加。到反应7—8小时后,聚合物生成量及分子量已达恆定而酰化仍繼續进行。到反应达到平衡时,仍然有游离的苯甲酸,聚合物中仍有游离的氨基和羧基,說明酸解、酰化与縮聚都是可逆反应。

在不用苯甲酸的己内酰胺与水的聚合实验中,聚合物虽在常压通氮的情况下在250°, 270° 或 300° 加热6小时分子量仍能稳定在一定数值而不升高,即加热15小时(250°)变化也很小。氨基与羧基不再进行縮聚,可能系由于反应系統粘稠,水分子不易扩散除去,大分子不易移动接触,功能基又受本身分子鏈的空間阻碍,使反应不易繼續进行,維持在一定平衡状态。

参 考 文 献

- [1] 王葆仁、毕先同、王有槐,化学学报 **22**, 225 (1956)。
- [2] 星野孝平、野一色鐵三郎, Bull. Chem. Soc. Japan **18**, 105 (1943)。
- [3] И. Кнунянц, З. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. Хаит, Ж. Общ. Хим. **17**, 987 (1947). З. Роговин, Э. Хаит, И. Кнунянц, Ю. Рымашевская, Ж. Общ. Хим. **17**, 1316 (1947)。
- [4] А. С. Шпитальный, К. Е. Перепелкин, Е. А. Моас, Ж. Общ. Хим. **24**, 447 (1954)。
- [5] D. D. Coffman, J. Polymer Sci. **2**, 306 (1947)。
- [6] В. В. Коршак, Усп. Хим. **21**, 153 (1953)。
- [7] A. Matthes, Makromol. Chem. **5**, 197 (1951); **13**, 90 (1954)。
- [8] 王葆仁、王有槐、宝淨生,化学学报 **22**, 39 (1956)。
- [9] 王有槐、陈康、张德和、楊涵美、錢人元、王葆仁,化学学报 **22**, 305 (1956)。
- [10] M. E. Fewster, D. A. Hall, Nature **169**, 78 (1951)。
- [11] E. P. Kennedy, H. A. Parker, Anal. Chem. **23**, 1033 (1951)。
- [12] В. В. Коршак, "Методы Высокомолекулярной Органической Химии", Изд. АН СССР, Москва, 1953, Том I, стр. 185。
- [13] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3083 (1941); Chem. Rev. **39**, 137 (1946)。

报告會上的討論

丁有容: 不加苯甲酸所获聚酰胺,因具有活性端基,虽处于平衡,但在机械加工时分子量极易变化,如何考虑这一影响?

毕先同: 不加苯甲酸所获聚酰胺,确有活性端基,但我们经过较长时间的通氮加热处理,观察其分子量的变化不大,因此,我们认为在粘稠状态下,活性端基因大分子运动极慢而不易发生化学变化,机械加工时分子量将无大变化。但这一点尚須經生产实践来証明。

赵德仁: 认为加苯甲酸控制聚己内酰胺分子量是不必要的,有值得討論的必要。因为討論中所依据的實驗結果是在平衡状态下得到的,这样条件下显然分子量不会增加,应当把残存单体去除后的聚合物再熔化,以观察分子量的变化。关于須在实际生产中验证,这一点是非常必要的,我们也希望进一步在有关生产单位去証实这个观点。

毕先同: 我們的实验是在模拟加工的条件下,即在通氮加热的情况下进行的。

THE POLYMERIZATION OF CAPROLACTAM

IV. THE RÔLE PLAYED BY THE MONOBASIC CARBOXYLIC ACID DURING THE COURSE OF POLYMERIZATION

PI HSIEN-TUNG AND WANG PAO-JEN

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In the polymerization of caprolactam in presence of 6-amino-caproic acid and benzoic acid, experimental results indicated that the rôle played by the benzoic acid included: the formation of polymer chains by "induction", the acid-splitting reaction of the macromolecular chains and the acylation reaction of the amino-group of the macromolecules. During the beginning stage of the reaction, benzoic acid exerted a catalytic action on the monomer molecules causing them to unite to macromolecular chains and did not add to the monomer. As the reaction was going on, when the number of macromolecules gradually increased, acid splitting reaction became more and more pronounced; and, after 3—4 hours' reaction, it surpassed polycondensation and made the molecular weight of the polymer decreased and the carboxyl-content increased. The acylation reaction was clearly indicated after 7—8 hours' reaction when the quantity of the polymer formed and the molecular weight of the polymer have already reached constant values, while the consumption of the benzoic acid was still going on. At the end of the reaction, when the ultimate equilibrium has been established, there was still found free benzoic acid and free carboxyl-groups; this indicated that acid-splitting, acylation and polycondensation are all reversible reactions.

In the experiments on the polymerization of caprolactam in presense of water but in absense of carboxylic acid, the polymers obtained was heated at 250°, 270° or at 300° under ordinary pressure while a stream of nitrogen was passed through. The molecular weight of the polymer did not increase after heated for 6 hours (and in case of 250°, for 15 hours). The reason for no further condensation might be that the reaction medium became highly viscous which prevented the escape of water molecules and made the diffusion and collision of the macromolecules difficult. At the sametime, the steric hindrance of the macromolecular chain exerted on the functional groups became more and more pronounced when the chain reached certain definite length. These all made the polycondensation stopped at a certain stage.