

界 面 縮 聚

III. 由对-及間-苯二甲酰氯与双酚 A 界面 共縮聚合成聚酚酯的反应規律性*

楊煥興 关允璧 汪錫鋒 周光心 刘希華 元金植

(沈阳化工研究院)

由对-及間-苯二甲酰氯与双酚 A 经界面聚酯化反应合成的共聚物, 因为具有极其优良的高温介电性能^[1], 他们在电子及电器工业中的应用前途已经比较肯定。但是, 关于这类共縮聚物的合成方法, 则除 Eareckson 等^[2]曾经提出过简略的阐述外, 还没有看到系统报导。因此, 进行这方面的工作, 对促进这种材料的工业生产与应用显然具有现实意义。

本工作比较系统地观察了对-及間-苯二甲酰氯($T/I = 50/50$)与双酚 A 界面共縮聚反应的規律性, 并用红外光谱测定了在不同条件下制得的共縮聚产物中, 对位与間位异构酸的组成比例。根据实验结果, 继前报^[3]工作进一步探讨了关于界面聚酯化反应过程的若干理论问题。

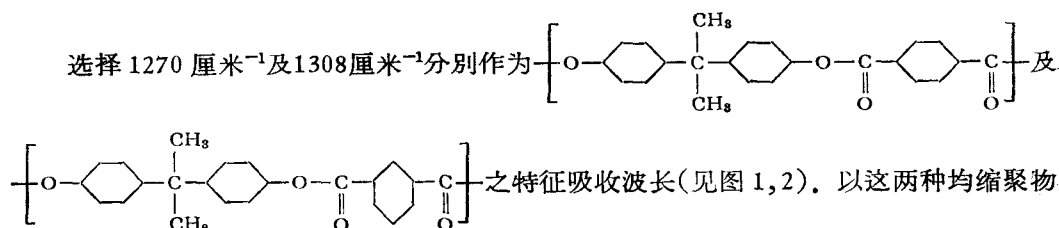
实 驗 部 分

合成

按等克分子比配合($T/I = 50/50$)的对-与間-苯二甲酰氯(熔点分别为 81—82°C 及 42—43°C)溶于氯仿中作为有机相, 双酚 A 的氢氧化钠水溶液作为水相, 氯化四甲铵溶于水相中作为催化剂。在 1200 转/分的搅拌速度下, 有机相迅速倒入水相中, 在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 下进行反应, 达到預定的反应时限后, 进行后处理、干燥。

产物用苯酚-四氯乙烷混合溶剂(1:1), 测定比浓对数粘度 η_{inh} (乌氏粘度计, 25°C , 浓度为 1 克/100 毫升)作为分子量的相对度量。

产物结构中对-及間-苯二甲酰组成比例的测定^[4]



作为模型化合物按不同比例混合后, 溶于四氯乙烷(浓度为 1 克/100 毫升), 在 1250—

* 1964 年 10 月 27 日收到。

1350 厘米⁻¹区域内作图 (见图 3), 求 D_{1270} 及 D_{1308} , 并由此计算 R 值 ($=D_{1270}/D_{1308}$), 得 $R-c$ 工作曲线 (见表 1 及图 4)。试样溶于四氯乙烷 (1 克/100 毫升) 记录红外光谱 (1250—1350 厘米⁻¹), 测定 R 值后, 由工作曲线即可计算其结构中两种芳酰的组成比例。

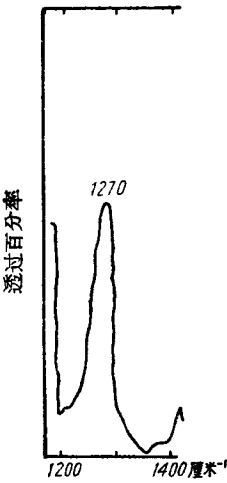


图 1 聚对苯二甲酸双酚 A 酯

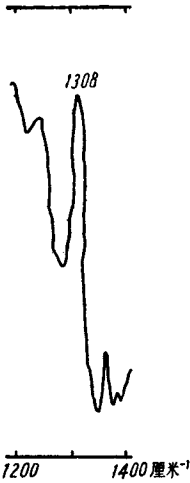


图 2 聚间苯二甲酸双酚 A 酯

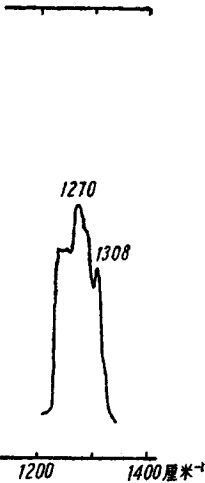
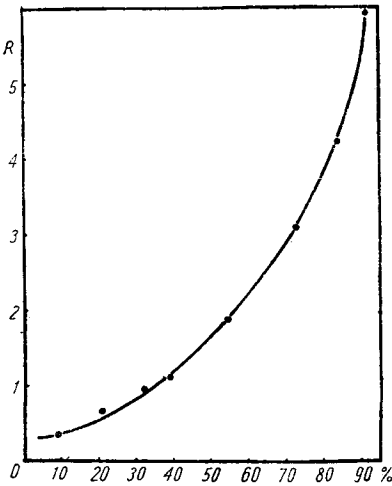
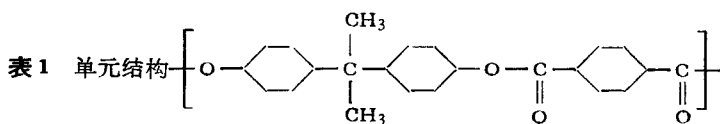


图 3 聚对间苯二甲酸双酚 A 酯 (T/I = 50/50)



聚对苯二甲酸双酚 A 酯百分含量, c
图 4 聚对及间苯二甲酸双酚 A 酯组成测定 $R-c$ 工作曲线

所用仪器为 UR-10 型红外线分光光度计, 氯化钠稜镜 1200—1350 厘米⁻¹, 氯化钠吸收池。样品池厚 0.248 毫米; 补偿池厚 0.244 毫米; 狭缝程序 4; 记录速度 150 厘米⁻¹/分; 放大 6; 带宽 2; 延迟器的时间常数 1。

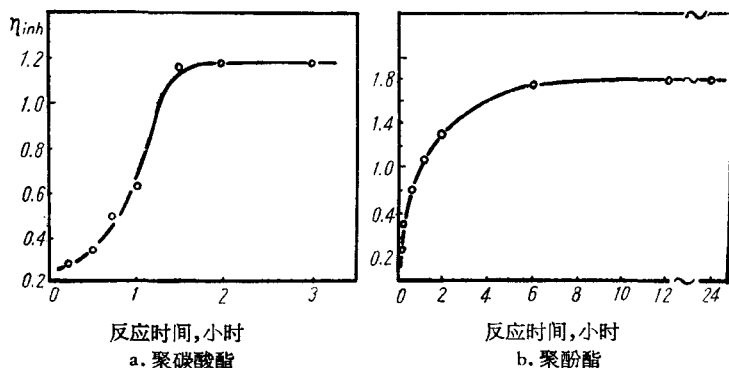
的百分含量与 R 值的关系

$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]$ 百分含量	90.3	83.9	72.7	54.5	39.6	32.2	21.0	9.6
$R (= D_{1270}/D_{1808})$	5.93	4.22	3.10	1.85	1.10	0.93	0.64	0.36

结 果 与 讨 论

一、反应时限与分子量和收率的关系及作用过程中的界面降解问题

作者等在前报中曾对聚碳酸酯合成的反应历程提出了建议,其主要观点之一是:作用过程中,由于低分子物质在相内扩散极为迅速,所以从反应开始到小分子酰氯(光气)耗尽,和双酚按其可能进入反应区的量(此量受界面负离子密度之制约)基本参与反应,所需的时限相当短促,仅仅经过这个快速反应期,只能生成分子量很低的缩聚物;以后,低聚体不同端基间的作用便成为链增长反应的主要方式,因而链增长的速度就取决于分子链酰氯端基由有机相内进入界面反应区的移动率。如果这种见解同样适用于聚芳酰双酚酯的合成,那么,就必然会预期到当光气被芳酰酰氯代替后,大分子链段刚性的增加,将使酰氯端基在液相内的运动速度受到影响,因而在相似的反应条件下,需要比聚碳酸酯更长的时限才能获致高分子量的聚芳酰双酚酯。实验的结果和这种设想是一致的(见图5),反应条件(搅拌速度、温度、酰氯浓度、催化剂用量等)相同,仅反应90分钟,聚碳酸酯的分子量就可以达到最高值,而聚芳酰双酚酯却需6小时左右。由表2所列数据还可以看到:反应5—10分钟之后,虽然所得聚酚酯的分子量尚低,但收率已达到最高值,这些现象均支持了上述见解的正确性。

图5 反应时间与 η_{inh} 的关系

很有兴趣的是,在合成聚芳酰双酚酯的反应过程中,经过快速反应期,收率达到最高值后,继续延长反应时间,分子量逐步上升,而收率却显著地降低。这种现象仅仅由平均

表2 反应时限与 η_{inh} 和收率的关系

时 间	2 分	5 分	10 分	20 分	30 分	2 小时	6 小时	24小时
η_{inh}	0.22	0.26	0.33	0.51	0.80	1.35	1.73	1.77
收 率 %	85.1	86.1	88.1	88.1	88.0	86.2	84.6	78.1

聚合度增高而端基减少来解释是不能令人满意的。因为,由表 2 的数据可以看到,反应时间从 6 小时延长到 24 小时,分子量并没有明显的增长,但收率则由 84.6% 下降到78.1%。当然,也不能单纯从搅拌的机械降解来解释,因为机械降解首先应该引起分子量的下降;而且实验表明:虽然物料成乳膏状就停止搅拌,但是收率的下降仍然随着反应时限的延长而持续不已。看来,如果反应时间较长,大分子链在界面被水相碱液皂解的因素就不容忽视。为了证实这个因素的实际意义,作者等以芳酐双酚酯高聚物配制成氯仿溶液,和碱液(四种不同浓度)相混,按合成时采用的速度,搅成乳液,静置不同时间后,观察高聚物的重量损失及 η_{inh} 变化(由乳液回收高聚物的方法与合成时相同),实验结果列于表 3。

表3 聚酚酯界面皂解效应(一)

(皂解时间: 6 小时;温度: 18℃;有机溶剂: 氯仿)

水相碱浓度 %	高聚物浓度 %	原始高聚物重克	皂解后高聚物重, 克	重量损失 %	原 始 η_{inh}	皂 解 后 η_{inh}
5.6	3.5	1.5	1.398	6.80	1.49	1.46
4.2	3.5	1.5	1.411	5.93	1.49	1.44
2.8	3.5	1.5	1.432	4.53	1.49	1.44
1.4	3.5	1.5	1.454	3.07	1.49	1.45

从表 3 可以看出聚合物界面皂解效应的严重程度。水相碱浓度愈高,皂解失重愈多。很值得注意的是尽管有如此明显的重量损失,而分子量却下降极少(碱液水相酸化后,析出之沉淀经证实为双酚及两种苯二甲酸)。这就使我们有理由认为,界面皂解作用只发生或主要发生在处于界面的大分子链的端部的酯链上(有机相内的高分子显然不会遭受 OH^- 离子袭击而发生皂解),甚至可以认为这种反应主要是从处于界面上的大分子链的一端以每一个酯链为单位,顺序向链的中部延伸的(皂解生成的小分子,随即就溶入水相)。这种现象,看来可以这样解释:皂解当然不会在有机相内部进行,只能是水相或两相的界面进行,因而,虽然同为聚芳酐酚酯大分子链上的酯键结构,但由于它们所处的位置不同,受到水相 OH^- 离子袭击的机会就不同。在有机相内部的高分子全然不遭受皂解,而处于界面上的大分子长链,由于链段本身的疏水性、刚性和紧接于酯键两侧的芳香环所起的屏蔽作用,使分子链中部酯基很难渗入水相或接近界面遭受碱液中 OH^- 离子的袭击。与此相反,分子链端的酯键,由于酚氧离子(或芳香酰负离子)端基强烈的亲水性,使大分子端部在界面上不断地作垂直于界面而贯穿两相的热运动。因此端部的酯基便易于遭受水相 OH^- 离子的侵袭,发生皂解反应。酯键一经皂解,小分子双酚钠盐(或芳酐钠盐)即溶入水相,而新形成的羧酸盐负离子端基(或酚氧离子端基)又继续在界面作两相间的往复性热运动,于是又有可能发生皂解反应。大分子链界面降解的作用过程估计大致就是如此。按照这种解释,似可预期:在一定范围内试样聚合度愈低,或聚合物浓度愈高,

即端基愈多,皂解效应就应该有所加剧,实验结果确是如此(见表 4 a 及 b)。

表 4 聚酯酯界面皂解效应(二)

(皂解时间: 6 小时; 温度: 18°C; 有机溶剂: 氯仿)

a. 试样聚合度变化

水相碱浓度 %	高聚物浓度 %	原始高聚物重 克	皂解后高聚物 重, 克	重量损失 %	原 始 η_{inh}	皂 解 后 η_{inh}
5.6	3.5	1.5	1.320	12.0	0.85	0.81
5.6	3.5	1.5	1.398	6.8	1.49	1.46
5.6	3.5	1.5	1.430	4.6	1.96	1.86

b. 高聚物溶液浓度变化

水相碱浓度 %	高聚物浓度 %	原始高聚物重 克	皂解后高聚物 重, 克	重量损失 %	原 始 η_{inh}	皂 解 后 η_{inh}
5.6	5.0	1.5	1.390	7.2	1.45	1.39
5.6	2.5	1.0	0.951	4.9	1.45	1.45
5.6	1.5	1.0	0.980	2.0	1.45	1.45

二、酰氯-双酚配合比及界面负离子层对双酚参与反应的量的节制问题

图 6 所示为酰氯-双酚克分子配合比的变化与收率及 η_{inh} 的关系, 可以看出:

- (1) 这个因素所产生的效应和合成聚碳酸酯时完全相似, 但分子量曲线的最大值则转移至双酚过量之侧(合成聚碳酸酯时, 最大值在光气过量之侧)。
- (2) 在所试验的范围内, 分子量曲线最大值的位置随着碱用量增高而向双酚过量愈甚处偏移。

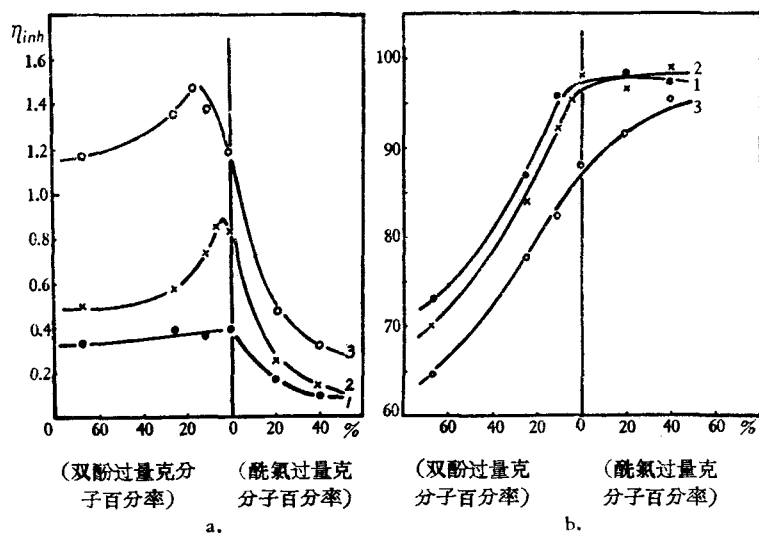


图 6 酰氯-双酚克分子配合比与 η_{inh} 及收率的关系
双酚: 碱 1—1:2.0; 2—1:2.4; 3—1:4.0。

这些现象显然为前报所述关于界面负离子层的存在以及它对双酚进入反应区参与反应的控制与调节作用提供了更充份的根据。因为, 尽管芳酰氯具有比光气高得多的耐

水解稳定性, 因而作用过程中水解损失的量会比光气小得多, 但是, 如果不存在界面负离子层的节制作用, 分子量曲线最高值出现在双酚过量之侧就无法理解。更不能解释, 为什么碱用量愈大, 酰氯水解损失应该愈多^[5], 但分子量曲线的最大值却反而向双酚过量愈甚处偏移。如果肯定负离子层具有对双酚反应量的节制作用, 那么, 从反应体系中的碱用量可以决定低聚体酚盐端基(或羧酸盐端基)的酸解程度, 而它们的酸解程度又影响着界面层的负离子密度, 这样一个互相关联的制约效应, 就不难解释上述现象。因为碱用量愈大, 表面层负离子密度就愈高, 同性电荷相斥, 水相中双酚盐的离子便愈难进入反应区参与反应, 所以实际参加反应的双酚量愈少。

三、反应物体系的乳液类型问题

前人还没有对界面聚酯化反应物体系的乳液类型提出过明确的见解。因此, 作者按常规方法对未加任何表面活性物质的反应体系进行了鉴别:

(1) 稀释试验——反应物体系中, 注入水液并不能与物料相混合, 加入氯仿, 则可将物料稀释。

(2) 导电试验——用 500 型万用电表测定反应体系的电阻率, 结果: 搅拌 10 秒钟后达 5×10^5 欧姆·厘米, 搅拌 5 分钟后达 9×10^6 欧姆·厘米。

由此可见, 这种乳液体系应属水/油型。如果考虑到体系中具有酚氧离子端基(或羧酸盐端基)的低聚体本身就是帮助乳化的表面活性物质, 而这种低聚体虽然酚氧离子端基的亲水性很强, 但与链段本身的亲油性相比, HLB 数值当然还是较低的, 因此仅能使体系形成水/油型乳液, 则上述结果显然是合理的。

四、有机相酰氯浓度变化的影响

取相同反应条件, 水相双酚浓度固定而改变有机相酰氯浓度, 以观察产物分子量与收率的变化。图 7 和图 8 为浓度变化与分子量关系的实验结果, 由此可以看出:

(1) 有机相酰氯浓度愈大, 短时间 (≤ 1 小时) 产物的分子量愈高, 而且分子量达到

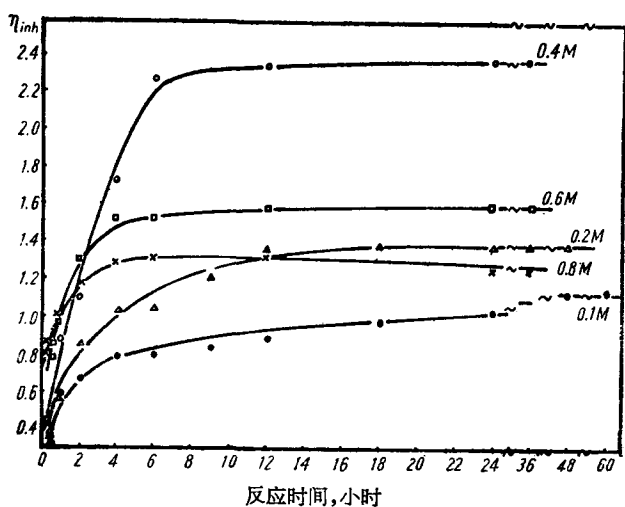


图 7 酰氯浓度不同反应时间与 η_{inh} 的关系

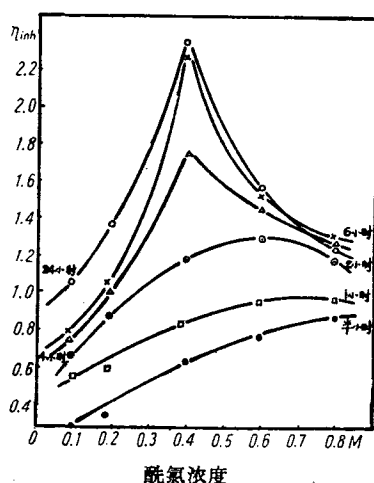


图 8 不同反应时间下有机相酰氯浓度与 η_{inh} 的关系

最高值所需的时限也愈短。这意味着分子链的增长随酰氯溶液浓度增高而加速。

提高酰氯浓度,快速反应期后,有机相低聚体浓度(端基的浓度)就应当相对地增高,毫无疑问,单位时间内进入反应区参与反应的酰氯端基又将由此而增多,这当然会使链增长的速度加快。

(2) 分子量与酰氯浓度间的关系曲线上看出,酰氯浓度于 0.4 克分子/升左右分子量出现最大值。亦即低于该浓度时,分子量随浓度增高而递升,高于该浓度后,分子量又随浓度之增高而降低。

分子量与酰氯浓度在一定范围内呈现正比关系之解释,前文业已阐明,这可以说明酰氯浓度 < 0.4 克分子/升时的曲线图形。但超过 0.4 克分子/升后,为什么分子量又随酰氯浓度之提高而降低呢?我们认为这应该归因于:有机相内低聚体浓度的不断增加,使分子链无规线团愈益易于绕结,因而,虽然经过快速反应期后,链增长速度可因低聚体浓度(酰氯端基的浓度)增高而相应地加速。但是,低聚体浓度愈高,反应过程中,链段绕结愈益严重,因而,由于链段绕结而不能由有机相内部转移入界面反应区的酰氯端基就愈多。其后果相当于反应物官能团配合比与当量比的偏离。

实验中曾发现,酰氯浓度愈高,反应物体系愈容易由乳液转变成半固态的胶状(加热并不能恢复成液态),这可以作上述解释的辅证。

五、碱用量、碱浓度及双酚浓度的影响

实验结果表明:这三种因素对分子量的效应和前报关于聚碳酸酯合成时所呈现的现象完全一致(见图 9—11)。本文不准备对这方面的问题再作解释。但应予补充说明:有

机相表面负离子层的存在,以及由此而引起的对水相同性电荷离子的相斥作用,不仅具有节制酚盐离子进入界面反应区的效应,而且也使 OH^- 离子与水相的体相浓度产生差别($[\text{OH}^-]_{\text{界面}} \ll [\text{OH}^-]_{\text{水相}}$),这种差别随表面负离子密度的变化而消长,毫无疑问,为保证链增长反应能持续进行所需要的碱度,并不在于水相内部而在界面反应区。因此,若能设法降低有机相表面的负离子密度,那么,采用较低的碱量,就能保证必要的界面碱度和获致高分子量产物。这种设想将由第四报的实验结果予以证明。

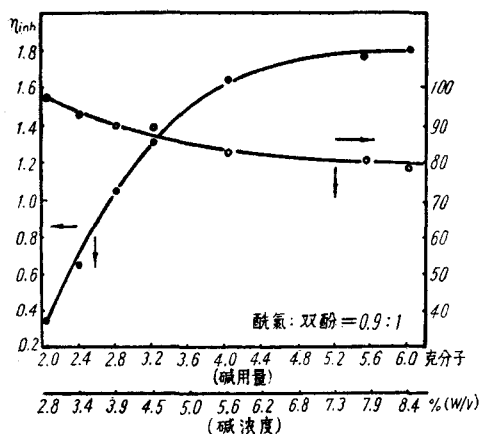


图 9 水相中碱用量改变(碱浓度随之变化)

对聚酚酯 η_{inh} 及收率的效应

而变化有关。当然,酰氯水解程度因碱度增强而有所加剧,亦能影响产率,这种因素也必须作相应的考虑,但从本文第二节所述实验结果看来,这并不是主要原因,芳酰氯是比较稳定的。

六、聚合物中对-及间-苯二甲酸的组成比例问题

两种异构酸的电离常数分别为^[6,7]:

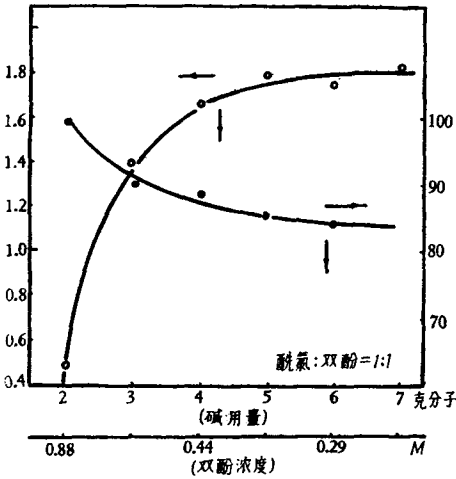


图 10 碱用量及双酚浓度变化对聚酚酯 η_{inh} 及收率的效应

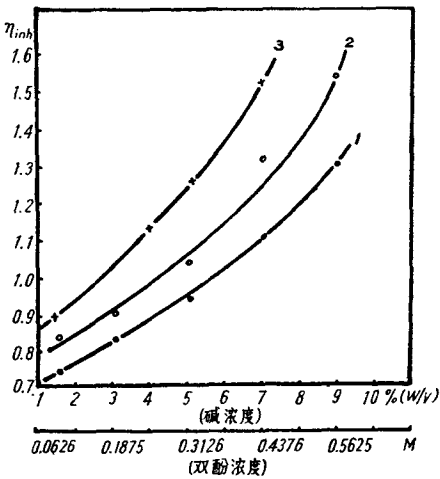


图 11 碱浓度及双酚浓度变化对聚酚酯 η_{inh} 的效应
酰氯:双酚 克分子比
1—0.4:1; 2—0.6:1; 3—0.8:1.

对位

$$k_1 = 2.9 \times 10^{-4},$$
$$k_2 = 2.4 \times 10^{-5};$$

间位

$$k_1 = 2.87 \times 10^{-4},$$
$$k_2 = 2.4 \times 10^{-5}.$$

由此可以估计到这两种异构酸的酰氯和双酚之间的反应能力应该十分接近;同时,从建议的反应历程上也看不出有任何物理上的原因能使这两种酰氯在反应过程中具有不同的水解几率或与双酚的反应几率。因此,似可预期,反应条件的改变不会影响产物中这两种羧酸的组成比例。决定产物中羧酸组成比例的应该是原始的配方。实验结果与此完全一致(见表 5—9)。

表 5 反应时间改变与共聚酚酯组成的关系
(酰氯:双酚:碱 = 0.9:1:4; $c_{酰氯} = c_{双酚} = 0.35$ 克分子/升; $c_{碱} = 5.6\%$)

原 始 配 方 %		反应时间	红 外 分 析 组 成 %	
对 位	间 位		对 位	间 位
50	50	15 秒	50.2	49.8
50	50	20 秒	48.5	51.5
50	50	30 秒	49.5	50.5
50	50	1 分	49.2	50.8
50	50	2 分	49.7	50.3
50	50	2 小时	49.5	50.5
50	50	24小时	50.5	49.5

表6 碱用量及碱浓度改变与共聚酚酯组成的关系
(酰氯:双酚 = 0.9:1; $c_{\text{酰氯}} = c_{\text{双酚}} = 0.35$ 克分子/升)

原 始 配 方 %		碱 浓 度 (%)	碱 用 量 (克分子)	红 外 分 析 组 成 %	
对 位	间 位			对 位	间 位
50	50	2.80	2.0	50.0	50.0
50	50	3.36	2.4	50.5	49.5
50	50	3.92	2.8	50.0	50.0
50	50	4.48	3.2	50.5	49.5
50	50	5.04	3.6	50.0	50.0
50	50	5.60	4.0	50.5	49.5
50	50	7.00	5.0	50.2	49.8
50	50	8.40	6.0	50.5	49.5
50	50	9.80	7.0	50.2	49.8
50	50	11.20	8.0	49.8	50.2

表7 碱用量及双酚浓度改变与共聚酚酯组成的关系
(酰氯:双酚 = 0.9:1; $c_{\text{酰氯}} = 0.35$ 克分子/升; $c_{\text{碱}} = 5\%$)

原 始 配 方 %		双 酚 浓 度 (克分子/升)	碱 用 量 (克分子)	红 外 分 析 组 成 %	
对 位	间 位			对 位	间 位
50	50	0.6250	2.0	47.5	52.5
50	50	0.5625	2.4	49.5	50.5
50	50	0.5000	2.8	49.5	50.5
50	50	0.4375	3.2	50.5	49.5
50	50	0.3750	3.6	50.5	49.5
50	50	0.3125	4.0	50.5	49.5
50	50	0.2734	5.0	51.5	48.5
50	50	0.2343	6.0	51.5	48.5
50	50	0.1952	7.0	52.0	48.0
50	50	0.1562	8.0	52.0	48.0

表8 酰氯-双酚克分子比与共聚酚酯组成的关系
(双酚:碱 = 1:4; $c_{\text{酰氯}} = c_{\text{双酚}} = 0.35$ 克分子/升; $c_{\text{碱}} = 5.6\%$)

原 始 配 方 %		作用物克分子比 (酰氯:双酚)	红 外 分 析 组 成 %	
对 位	间 位		对 位	间 位
50	50	0.6:1	52.5	47.5
50	50	0.8:1	51.5	48.5
50	50	0.9:1	52.5	47.5
50	50	1:1	51.5	48.5
50	50	1.2:1	51.2	48.8
50	50	1.4:1	50.2	49.5

表9 对-及间-苯二甲酰氯各种配合比共缩聚物红外分析组成
(酰氯:双酚:碱 = 0.9:1:4; $c_{\text{酰氯}} = c_{\text{双酚}} = 0.35$ 克分子/升; $c_{\text{碱}} = 5.6\%$)

原始配方 %		红外分析组成 %		原始配方 %		红外分析组成 %	
对 位	间 位	对 位	间 位	对 位	间 位	对 位	间 位
10	90	13	87	60	40	57.5	42.5
20	80	23	77	70	30	68.5	31.5
30	70	32	68	80	20	76.2	23.8
40	60	43	57	90	10	89.2	10.05
50	50	50	50				

摘 要

研究了混合芳酰氯与双酚 A 界面共缩聚反应的规律性。结果表明：反应条件相同，合成聚酚酯需要比聚碳酸酯长得多的时间才能达到分子量最高值；收率与时间的关系，则与合成聚碳酸酯相同(反应数分钟后，就可以接近收率的最高值，但此时分子量颇低)。

从反应时限、收率、分子量三者的变化关系，发现了反应过程中聚合物的界面降解现象。界面降解的特点是失重虽多，而分子量下降极微，甚至没有下降。

酰氯-双酚配合比对分子量、收率影响的曲线图形与前报合成聚碳酸酯所得结果相仿，但分子量曲线的最大值转移至双酚过量之侧。而且，最大值的位置，在一定范围内随碱用量增高而向双酚过量愈甚处偏移。

反应物料乳液经稀释及导电试验证明系水/油型。

观察了有机相酰氯浓度对链增长速度及最终分子量的影响。结果表明，酰氯浓度愈大，短时间 (≤ 1 小时) 产物的分子量愈高，而且分子量达到最高值所需的时间也愈短。每种浓度所能达到的最高分子量与酰氯浓度间的关系曲线，在 0.4 克分子/升左右出现最大值。

碱用量、碱浓度及双酚浓度对分子量的效应和前报关于聚碳酸酯合成时所呈现的现象完全相似。

用红外光谱测定了各种反应条件下所得共缩聚物的对-与间-苯二甲酸的组成比例。

参 考 文 献

[1] 杨焕兴、马德和、关允璧、周光心、刘希华、聂士润、汪锡锋、元金植，“聚芳羧酸双酚 A 酯的性能”，沈阳化工研究院资料。
[2] W. M. Eareckson, J. Polymer Sci. 40,399 (1959).
[3] 杨焕兴、韩铁初、王世敏，高分子通讯 5, 1 (1963).
[4] 肖立、王正熙，“对-及间-苯二甲酸双酚 A 共聚酯组成的红外分析”，沈阳化工研究院资料。
[5] B. B. Коршак, Высокомол. соед. 3, 984 (1961).
[6] “Beilstein”, IX. 832.
[7] B. B. Коршак, Высокомол. соед. 5, 637 (1960).

INTERFACIAL POLYCONDENSATION

III. SYNTHESIS OF POLYPHENYL ESTER

YANG HAUN-SHING, KUAN YIN-PIH, UANG SIH-FUNG, CHOU KUANG-SIN,
LIU HSI-HUA AND YÜAN CHIN-CHIH

(Shenyang Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT

Copolyphenyl esters were prepared from tere-/iso-phthaloyl chloride and bisphenol-A by interfacial polycondensation. The interfacial saponification reaction during the course of reaction and various factors affecting the molecular weight and yield have been investigated. Based on the experimental data, some problems in connection with the reaction mechanism are discussed. The composition (tere-/iso-) of the copolyester prepared under different reaction conditions were determined by means of infrared spectra.