

界 面 縮 聚

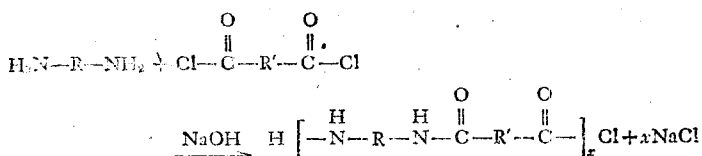
羣 偉

界面縮聚,在常溫及常壓進行。許多在高溫不穩定因而在熔融縮聚中不能用的单体,可用這一方法順利地進行縮聚,这样就扩大了縮聚单体的范围。同时,界面縮聚,設備比較簡單,对单体純度的要求并不十分严格,反应进行迅速又比較容易得到高分子量的聚合物。因此这一反应对高聚物的合成,提供了一个很便利的方法,丰富了高聚物的类型,可以說是高分子化学的一个新发展,具有廣闊的前途。常見的縮聚高分子也可以应用以这一反应来制备。

界面縮聚方法最先应用于聚亚胺酯,以二氯甲酸二醇酯与二元胺在界面作用,在1940左右即已开始。其后, Magat (1955)^[1]将其应用于聚酰胺及聚苯酯,并自聚合液直接抽絲。Wittbecker^[2]用以合成高熔点的聚亚胺酯。Conix^[3]应用界面縮聚制备各种类型的聚苯酯,可得到高熔点的薄膜,強度很高。这一类型的聚合物,苏联也有报导^[4,5]。最近, Kopniak等^[6,7]对应用界面縮聚合成尼龙66,进行了系統的研究,并与熔融縮聚作了比較。

一、縮聚手續及反应条件

1. 界面縮聚反应 界面縮聚中,应用最普遍的,是 Schotten-Baumann 型反应,以酰氯与羥基,胺基,亚胺基,或硫氢基进行反应。以聚酰胺为例:



反应在两个不混合的液相界面进行,其中一个相用水,水相含二胺或二醇和硷。另外一相为二酰氯之溶液,溶剂通常为四氯化碳,二氯乙烷,二甲苯,己烷等。縮聚在界面或接近界面处进行。反应非常迅速,在几分鐘內即可完成。它的应用范围很广,如聚苯酯若不用界面縮聚,而在高温进行反应,就不易得到无色及高分子量的聚合物。尼龙66, 610等可以在界面直接拉絲。又如邻苯二甲酸,在高温时环化,若先制成二酰氯,应用界面縮聚,也能合成高聚物。

2. 攪拌縮聚 通过攪拌,可以得到高产率的粉末状或顆粒状产物,易于分离,洗滌,干燥。实验室中,可用高速乳化器攪拌。一般系将二酰氯滴入水相。如果聚合物能溶于有机相中,則反应較易进行。如不能溶,則要求很剧烈的攪拌,使两相能透过已形成的高分子的間隙,互相接触。有时也可以使用乳化剂,使油层分散。在有机溶剂中能溶解的高聚物的分离可以蒸去溶剂,或加沉淀剂。乳液的破坏,可以用蒸餾,或加水溶的有机液体,或加盐类。聚合物的過濾,可用熔結玻璃漏斗。聚合物应洗到不含盐,不含乳化剂及未反应的单体。

攪拌縮聚的产率,可以达到75—100%,但也常遇到产率較低的情况。在水相中加盐可以降低酰氯在水中的溶解度,因而減低酰氯的水解。攪拌界面縮聚,也可以連續进行^[8],在反应器的一端加二酰氯及二胺溶液,而在另一端取出聚合物的悬浮液。图1为連續聚合器^[9]的示意图。

3. 不攪拌縮聚 如果不进行攪拌,而聚合体在有机相中也不溶,在界面会产生薄的膜。在适当条件下,可以形成分子量高而有相当强度的聚合物。如将膜由界面拉出,可以連續不断地生成,直至反应单休用完时为止(图見本通訊4卷1期第5頁)。脂族聚酰胺最易連續成膜,据专利中載,尚可进行单孔或多孔紡絲^[1]。

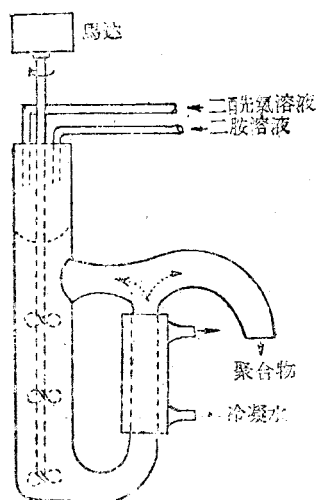


图1 連續聚合器示意图

連續生成薄膜的反应液配方,举例如下

溶液 1:	癸二酞氯	1.5 毫升
	四氯乙烯	50 毫升
溶液 2:	碳酸鈉	4.0 克
	己二胺	2.2 克
	水	50 毫升

将溶液 2 小心地倒在溶液 1 上,薄膜可以連續拉出。

因为未反应的产物随薄膜带出,故聚合物产率一般为 25—50%。

二、界面縮聚反应的性質及机理

I. Morgan 对反应机理的意見

目前关于界面縮聚的反应机理研究还非常少, Morgan^[9] 对脂族聚酰胺在不攪拌系統中的形成有如下的意見:

1. 界面作用 縮聚在有机相进行。水相的作用,是作为二胺的溶剂,并从聚合区中去除副产物,如酸等。界面对反应物并无定相或排列作用,但是起了有节制地将水溶反应物逐漸帶到界面,与有机相中过量的酞氯反应的作用。

2. 二胺的酰化 在两相接触时,反应物及溶剂均倾向于与相对的相达成分配关系。二胺通常有分配到有机相的傾向,而酞氯在水中溶解度很小。在聚合时,由于二胺轉到有机相后,立即聚合,不会达到分配平衡。無論在何种浓度,二胺的移动,是縮聚速度的决定因素。

在縮聚时,第一批二胺遇到高浓度的酞氯,因此两头均被酞氯化,以后所遇到的,就是两头是酞氯的簡聚体和酞氯;簡聚体又与二胺縮合。簡聚体的浓度及分子大小逐漸增加,直至形成一层高聚体。二胺与簡聚体反应的或然率逐漸增加,比和酞氯反应的机会多。

在这个快速反应时期,有簡聚体和进入的二胺扩散到有机相,同时也有酞氯来自有机相进入反应。聚合物鏈的扩散比較慢,要得到分子量最高的聚合物,必須正好在溶解期有相当量的反应物进入聚合区。因此,縮聚系統对改变二胺移动率,改变反应速度,和改变聚合物的溶胀等因素是敏感的。

可以认为反应在一系列的小层中进行,二胺由界面通过这些层。反应速率超过二胺移动率。在二胺的数目与酞氯相等时,形成了第一个聚合物层,在这一层聚合物的两头都是二胺,然后二胺进入第二层。在以后的层中,二酞氯的浓度在起初时,总是比二胺高,同时,由于聚合区与界面距离逐漸增加,而且二胺必須透過前几层,所以二胺的流动率逐漸降低。可能在最后的层中,平均分子量逐层降低。

3. 酸的消除 反应所发生的 HCl 轉移到水相,成为二胺盐,或被无机硷中和。

4. 酞氯的水解 当縮聚速率慢时,水解成为重要的竞争反应。酞氯的水解,完全在水相进行。許多酞氯,水溶性很低,因此不易水解。鏈較短的二酞氯,較易溶于水,水解較甚,因此縮

聚产率較低。水解产物为水溶盐,保持在水相,不致进入聚合区。

5. 沉淀 在聚合体的浓度增加时,鍵間接触增加,直至形成一个聚合物的相互接触的网,而发生沉淀。聚合物的溶解期,随着聚合物与溶剂的相互作用强度的增加而增长。在聚合物与溶剂的相互作用增加时,最初形成的聚合物沉淀就比较粗松,这两个因素使聚合时间随着溶剂的性质而改变。

在达到一个凝聚的膜时。聚合并不完全停止,但速率大大降低,因聚合物的鍵的活动性低,而中間物的扩散率也降低。当最初的聚合物达到其在凝胶中的自由度及新的反应物的供应所能允許的最高分子量时,便有第三批簡聚体生长在凝胶空間和在薄膜在有机相的一面上。这使平均分子量降低,分子量分布变寬。(凝胶在这里表示溶胀,非交联,非結晶的聚合物沉淀。)

6. 搅拌 搅拌縮聚与不搅拌相同,只是搅拌帮助反应物及副产物的轉移。当薄膜在小滴反应液的外面包住时,通过搅拌可以撕碎,使新的表面重新发生反应。

7. 影响界面縮聚的因素 影响界面縮聚的因素很多,分列如下:

- (1) 化学反应速度
- (2) 单体及溶剂純度
- (3) 聚合物的沉淀速度(溶胀度或溶解度)
- (4) 反应物或副产品的轉移率(移动速度)
- (5) 反应物在两相間的浓度比
- (6) 反应系統中的浓度水平(浓度变更情况)
- (7) 酰氯水解情况

Morgan 认为前三者比較重要。两相之間的浓度比,应该适当地平衡,如果浓度比适宜,不仅聚合物的比浓对数粘度($\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{C}$)最高,而且分子量分布也最窄。搅拌系統中大致情况相同,但分布曲綫較寬。聚合物在有机相中溶度,反应系統的 pH, 搅拌速度, 乳化剂等, 均对 η_r/C 有影响。

II. Коршак 等所指出的界面縮聚的特点

Коршак 等对己二酰氯与己二胺的界面縮聚作了系統性的研究, 并与熔融縮聚作了比較。他們指出, 熔融縮聚, 是一个平衡反应, 在縮聚过程中, 分子之間起着交換作用, 在达到平衡时,

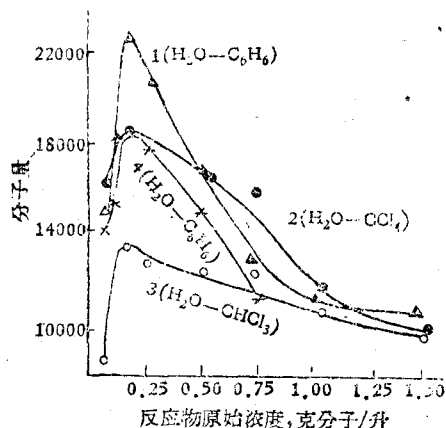


图 2 反应物浓度与聚合物分子量关系
1, 2, 3 不搅拌, 4 搅拌(7500 轉/分钟)

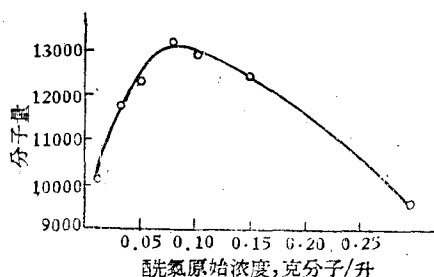


图 3 酰氯浓度与聚合物分子量关系
(己二胺浓度为 0.15 克分子/升)

分子量分布曲綫比較狹窄;任何一个成分略微过量,对分子量的影响就很大。界面縮聚,具有非平衡性。如果界面縮聚中的任一个成分过量,甚至过量到 100% 克分子时,分子量的波动范围仍在試驗誤差范围之内,这是和熔融縮聚完全不同的。

Фрунзе 和 Коршак 研究了各种因素对己二酰氯和己二胺界面縮聚的影响。

1. 反应物的浓度

(1) 当反应物浓度相等,克分子比为 1:1,浓度为 0.15 克分子/升时,分子量最大(见图 2)。

(2) 当己二胺的浓度不变(采用 0.15 克分子/升),己二酰氯的浓度在 0.08 克分子/升时,分子量最高(见图 3)。

2. 搅拌对聚合物的分子量及产率的关系 从表 1 可看出:

(1) 搅拌速度: 快速搅拌可提高产率和分子量。当轉速为 7500 轉/分钟时,分子量一般在 19,000,产率高;而轉速为 1000 轉/分钟时,分子量一般在 12500—14300,产率也低。

(2) 搅拌时间: 搅拌时间的长短对分子量和产率无显著的影响。

表 1 搅拌时间和强度对聚酰胺的分子量和产率的影响

搅拌时间,分钟	产率(对理論产量),%	增比粘度, 0.5% 杂酚 溶液, 20°C	分子量
(一) 快速搅拌 (7500 轉/分钟)			
0.5	34	0.71	19000
1.0	45	0.69	18500
1.5	42	0.71	19000
3.0	49	0.68	18400
6.0	46	0.72	19200
12.0	43	0.73	19700
(二) 慢速搅拌 (1000 轉/分钟)			
3.0	25	0.46	12500
10.0	32	0.53	14300
12.0	33	0.46	12500
90.0	33	0.49	13200

3. 加乳化剂对产率的影响 加乳化剂可提高产率。

強力搅拌和添加乳化剂是由于增加了反应物的表面积,因此产率提高。

4. 反应温度 温度低,分子量高,这是由于升高温度会促使酰氯分解,因此分子量和产率都降低。在 6° 到 70° 間分子量的改变与温度呈一直綫关系,见图 4。

5. 硷的性质对聚合反应的影响 試驗了氢氧化鈉、氢氧化鉀、碳酸鈉、吡啶、己二胺五种硷,結果是氢氧化鈉和氢氧化鉀效果相同,所得产率和分子量也最高,吡啶效率不好,这是由于它在水中和有机溶剂中的溶解度都比較大(表 2)。

6. 溶剂的影响 見表 3, 在芳族烴及乙醚中产率

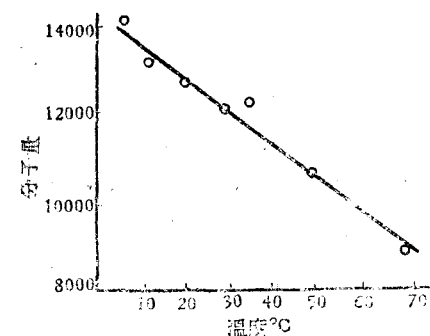


图 4 聚合温度与聚合物分子量的关系

較高,分子量較低,而在脂族烴中产率較低,分子量較高。

表 2 硷的性質对分子量和产率的影响

硷	产率(对理論量),%	增比粘度,0.5%杂 酚溶液,20℃	分 子 量
NaOH	33	0.47	12600
KOH	31	0.49	13000
Na ₂ CO ₃	22	0.45	12000
NH ₂ (CH ₂) ₆ NH ₂	22	0.43	11600
C ₆ H ₅ N	13	0.22	5900

表 3 溶剂对分子量和产率的影响

溶 剂	产率(对理論量),%	增比粘度,0.5%杂 酚溶液,20℃	分 子 量
乙醚	41	0.47	12600
苯	33	0.47	12600
甲苯	30	0.47	12600
对二甲苯	29	0.50	13500
正辛烷	15	0.55	15200
异辛烷	13	0.57	15400
二氯乙烷	36	0.51	13800
四氯化碳	36	0.53	14300
氯化苯	40	0.54	14600

注: 以上試驗,反应物浓度为 0.15 克分子/升,反应時間 10 分钟,攪拌轉速 1000 轉/分钟.

三、界面縮聚的具体应用

1. 聚酰胺 聚酰胺是最容易用界面縮聚合成的聚合物,最能經受溶剂改变,純度偏差,中間体与溶剂比例的改变,及过量的硷等. 界面縮聚可用以制备現行的聚合体,如 66, 610 等,并可从界面直接聚合,直接拉絲,也能进行多孔紡絲,絲的強度可达到 4.2 克/丹尼.

界面縮聚也能用以合成新型的,特别是高熔点的聚合物, 专利[1,8]中所見的很多, 如(1) 己二酰氯与六氯对二甲苯二胺或哌嗪, (2) 癸二酰氯与二氯丙醚, (3) 乙二酰氯与己二胺, (4) 对苯二甲酰氯与己二胺、2,5-二甲基己二胺、乙二胺或联苯胺等.

邻苯二甲酰氯与伯胺只能形成中等分子量的聚合物, 这可能因为形成亚酰胺而有鏈中止作用; 但与仲胺能生成高熔点, 高分子量的聚合物, 其中最有用的是与哌嗪的聚合物, 熔点在 325℃.

2. 聚亚胺酯 低温制聚亚胺酯, 有二异氰酸酯与二醇作用法, 及二氯甲酸二醇酯与二胺縮聚法. 前者为一相聚合, 分子量分布較窄, 后者則須利用界面反应. 各种二氯甲酸二醇酯, 如脂族二醇, 环己烯二醇, 及二酚的二氯甲酸酯, 均能通过界面縮聚, 与二胺形成聚亚胺酯. 哌嗪不能形成异氰酸酯, 因此其縮聚不能用一相法而只能通过界面反应与二氯甲酸酯縮聚. 許多由哌嗪所合成的聚亚胺酯熔点在 200℃ 以上, 能溶于氯仿及甲酸中.

3. 聚苯酯 前人一般用来合成聚苯酯的方法, 如高温直接縮聚, 加触媒減压进行酯交換, 或用酰氯与二元醇加热在溶液中縮聚, 所得到的聚合物, 或多或少地带些顏色, 分子量也比較低. 有許多聚苯酯, 例如由双酚甲 [2,2-二-(4-羥苯基)丙烷] 与对苯二甲酸或間苯二甲酸所形成的聚酯, 具有特殊性能, 其玻璃化温度高而結晶度低, 能溶于一些有机溶剂; 由此所制薄膜, 断裂強度可达 620 公斤/厘米² [5]. Conix [3] 用界面縮聚法合成聚苯酯, 有机相为二酰氯的氯代烷

溶液,水相为二元酚及硷,有机溶剂,以能溶解或使聚合物溶胀者为宜,因为酚要形成苯氧离子,才能溶解于水,也才能与酰氯反应,双苯氧离子在水相中溶度很高,而在有机相中溶度很低,因此,在聚合时,二酰氯必须达到界面,以使反应进行。如果有机溶剂也能溶解聚合体,使简聚体有流动性,二酰氯能够透过,则反应能顺利进行。季铵盐及铈盐,对反应有促进作用。加乳化剂或用快速搅拌,使表面积增大,正在进行聚合的大分子继续保持在界面,使酰氯通过的障碍保持最小,也有利于聚合。芳族酰氯因比较不易水解,故所生成的聚合物分子量较高;共聚物的溶度较大,分子量也往往较高。

4. 螯合形高分子, Knobloch^[10] 等曾简单地报导用界面缩聚方法,合成螯合型高分子。如果水相用不稳定的铜复盐——四氨合铜复离子,有机相用四乙酰基乙烷的溶液,得到绿色螯合高分子,红外光谱分析表示有强的羰基吸收在 1590cm^{-1} 。如果有机相用 1,4-二氢代蒽醌的溶液,则得到棕色的螯合高分子。这项工作,虽然还很少报导,但是界面缩聚在这方面的应用是很有希望的。

我们列举一些文献上的界面缩聚用量比例^[9],以供参考(见表 4,数据未经过我们复验)。

表 4

聚合物类型	有机溶剂相	水 相	产 率	聚合物粘度 η_{inh}
聚酰胺				
脂族	4.78 克癸二酰氯 336 毫升 CCl_4	2.32 克己二胺 1.60 克 NaOH 200 毫升水	90	2.06 (间甲酚)
脂族	4.78 克癸二酰氯 60 毫升 CH_2Cl_2	1.20 克乙二胺 1.60 克 NaOH 200 毫升水	86	1.2 (间甲酚)
脂-芳	1.27 克对苯二甲酰氯 100 毫升 CH_2Cl_2	0.46 克丙二胺 0.81 克 KOH 450 毫升水	89	0.89 (H_2SO_4)
聚邻苯二甲酰胺	10.15 克邻苯二甲酰氯 50 毫升 CHCl_3	6.5 克反-2,5-二甲基哌嗪 4.0 克 NaOH 1.0 克十二醇硫酸钠 1.9 毫升水	82	1.66 (间甲酚)
聚亚胺酯	9.35 克 次乙基二氯甲酸酯 150 毫升苯	4.73 克哌嗪 10.6 克 Na_2CO_3 250 毫升水 2.0 克十二醇硫酸钠	75	1.6 (间甲酚)
聚苯酯	5.08 克间苯二甲酰氯 5.08 克对苯二甲酰氯 150 毫升甲苯	11.4 克双酚甲 4.0 克 NaOH 330 毫升水 3.0 克十二醇硫酸钠	95	1.62 ($\text{Cl}_3\text{CH}-\text{CHCl}_3$ —苯酚 40:60)

四、结 束 语

到目前为止,界面缩聚方面文献还非常少,但所涉及的面已非常广,反应缓和,易得高分子量的高聚物。照已有材料来看,可以合成高熔点的聚酰胺,聚亚胺酯,聚苯酯,及螯合性高分子等,而且其范围还在扩大中。无疑,这是一个非常有用的缩聚方法,也正因为这个原因,世界各国都在开始广泛采用。

但是,应用这个方法,需要大量的溶剂,在处理实际问题时,我们应该考虑到这点。同时,设备虽然比较简单,但是体积较大,不过这是可以通过连续操作来解决的。溶剂在化学工业飞速发展中,价格也将日趋低廉。

界面縮聚,反应虽似簡易,但反应机理,还知道得非常少,有待于深入研究,使这个方法,能更好地掌握和运用。

参 考 文 献

- [1] E. E. Magat and D. R. Strachan, Chem. Abs., **51**, 4758 (1957).
- [2] E. L. Wittbecker, Chem. Abs., **50**, 11054 (1956).
- [3] A. Conix, Ind. Eng. Chem., **51**, 147 (1959).
- [4] С. В. Виноградова и В. В. Коршак, ДАН, **123**, 849 (1958).
- [5] В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 637 (1958).
- [6] В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе. ДАН, **126**, 1270 (1959).
- [7] Т. М. Фрунзе и В. В. Коршак, Высокомолекулярные соединения 1959, 第 1795 頁.
- [8] E. E. Magat, Chem. Abs., **53**, 1768 (1959).
- [9] P. W. Morgan, S. P. E. Journal, **15**, 485 (1959).
- [10] F. W. Knobloch and W. H. Ranscher, Jour. Polymer Sci. **38**, 262 (1959).