

固 相 縮 聚 反 应

宝 淨 生

縮聚反应范围方面的研究工作及在工业上利用縮聚反应进行聚酰胺类及聚酯类等高聚物的生产过程,一般都是使单体在融熔状态下或在溶剂中进行液相反应。虽然那些反应机理并不是完全清楚了,但反应的一般规律已为人们所掌握,尤其是在具有双官能团的单体方面,已广泛的进行了研究。尽管如此还有很多缺点不能克服。

为此最近几年有些工作者如A. B. Волохина, Г. И. Кудрявцев^[1]等人,注意了使单体在其熔点之下进行反应,即对单体在固态条件下的縮聚过程进行研究,已发现了很多不同于液相反应的特点。

具有双官能团化合物的固相縮聚反应不但有极大的理论兴趣,而且可应用于工业上制备合成树脂。这类型的反应比在较高温时融熔状态下进行縮聚反应要缓和得多。这一点对于那些热稳定性不好的单体及从那些单体制成的聚合物来讲是具有特别重大意义的。此外,固相縮聚显然是制备那些不熔的或在高温融熔的同时有分解现象的聚合物的主要方法。例如制备在大分子链中有芳香环及羟基芳香环的聚酰胺聚酯等。

固相縮聚反应逐渐被引起重视,但文献较少,且大部分属于专利^[2,7,13,14]过去的文献多是叙述双官能团化合物在固相时縮聚进行的事实,如尼龙6^[3,14]尼龙66^[4,13]尼龙11^[5]涤纶^[2]等。关于固相縮聚反应过程的研究,仅在1959年才有文献发表^[1,6]。二元醇与二元酸、二元胺二元酸盐、氨基酸的固相縮聚,及有无催化剂存在,其反应规律是不同的,现分述于下。

(一) 二元醇与二元酸及二元胺二元酸盐的固相縮聚

二元醇和二元酸在固相内进行縮聚已成功的得到了聚酯^[2]。用1公斤对苯二甲酸二甲酯和900克乙二醇在190°进行縮聚反应可得到低分子量的聚合体,将其研碎再在240°(通氮)进行縮聚反应(涤纶的熔点在263°以上)8—12小时,得到适合于紡絲的高分子量的聚合物。

己二胺己二酸盐(66盐)低于170°时不能进行縮聚反应^[1]。当175°、180°、和185°固相内进行縮聚反应时其反应速度随温度升高而增加。66盐縮聚反应动力学曲线见图1a。縮聚产

物为不溶于水的白色粉末。66 盐在 185° 时进行固相缩聚所得产物性能见表 1。在 185° 长时间聚合所得聚酰胺的粘度并无增加, 甚至加热 18 小时所得聚酰胺的粘度仅为 0.37 (用 0.5% 的杂酚溶液测粘度)。

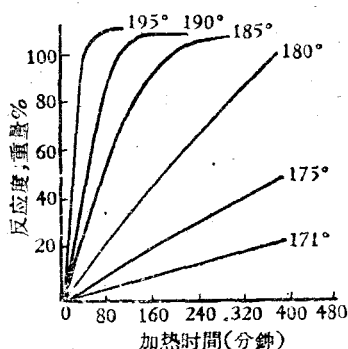


图 1a 己二胺己二酸盐的缩聚反应

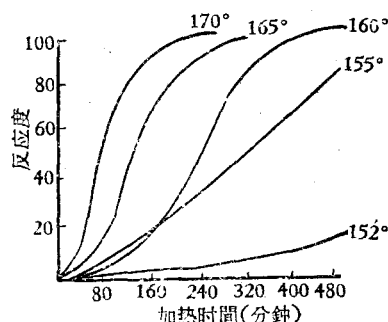


图 1b 己二胺-硫代二戊酸盐的缩聚反应

表 1 66 盐缩聚产物的特点

加热时间, 小时	从挥发物的量得出的 P, %	水抽提后聚合物产率	增比粘度 0.5% 的杂酚溶液	分子量, 以抽提后产物的 NH ₂ 基计算	从 NH ₂ 基计算的聚合度	$p = \frac{\text{聚合度}-1}{\text{聚合度}}, 100\%$
1	32	20	0.16	167	1.32	24
2	74	62	0.21	270	2.39	58
3	95	87	0.27	441	3.90	74
4	107	99	0.30	7520	67.00	99
5	110	99	0.36	18000	159.00	99

己二胺-硫二戊酸 (Thiodivaleric acid) 盐在 150° 时进行固相缩聚, 其反应速度极慢, 但在 155° 时进行缩聚反应, 其速度显著地增加。当 160° 时缩聚反应是在熔融相内进行, 实际上在低于该盐熔点 12° 时, 单体就开始发生缩聚反应, 但在固相内进行缩聚反应的温度范围仅有 3°。己二胺-硫二戊酸盐在不同温度下进行的缩聚反应, 实验数据见图 1b 和表 2。

表 2 己二胺与硫代二戊酸缩聚产物的特点

实验温度, °C	加热时间, 小时	从水量得到的 P %	水抽提后聚合物产率	增比粘度 0.5% 的杂酚溶液
152	15	46	38	0.36
155	13	104	99	0.37
160	9	104	99	0.35
165	5	102	99	0.41
170	4	101	99	0.43

己二胺-对苯二甲酸盐的固相缩聚反应, 需在更高的温度进行, 其开始反应温度为 235°C。当 235—250°C 的范围内进行缩聚反应的研究, 聚合时己二胺分出量随温度升高而增加。在 235° 和 240° 时由于热分解所产生己二胺的量约占单体重量的 4%, 在 250° 时为 8%。当 250° 时缩聚反应完成的很快, 仅 4 小时即可。己二胺-对苯二甲酸盐缩聚产物的粘度不随聚合时间而改变, 在 240° 和 250° 时的缩聚产物在 1% 的硫酸溶液中所测得的相对粘度均为 1.7, 甚至聚合时间为 20 小时。

(二) 末位氨基酸的固相缩聚反应

氨基乙酸^[7]和水放在封闭容器内,在 140—180° 固相进行缩聚反应,可得聚合物。

值得注意的是末位氨基已酸在其熔点以下进行固相缩聚^[3],所得聚合体中的单体含量极少,可省去用水抽提和干燥步骤就可直接纺丝。聚己内酰胺中己内酰胺的含量随聚合温度之升高而增加。其关系可见图 2。从图 2 可看出(1)温度愈低,单体和水溶低分子物的含量就愈少,当 180—190° 时,仅有 3—4%。(2)水溶低分子化合物的含量,当 200—210° (接近聚己内酰胺熔点) 和高于 280° 时增加最快。在 210—280° 温度范围内增加较慢,其水溶低分子含量从 7% 增到 12%。(3)己内酰胺的聚合可在低于其聚合物熔点的温度下进行。

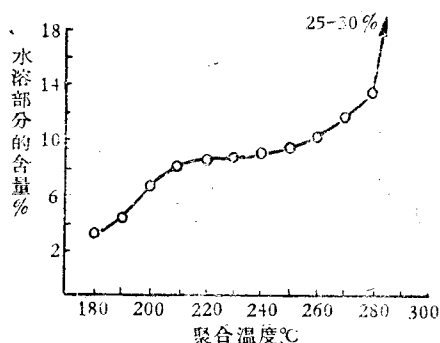


图 2 聚己内酰胺中水溶部分的含量与聚合温度的关系

末位氨基酸在低于其熔点 1—5° 时进行缩聚^[1],实际上经常是在液相内进行反应,所得产物为单一的固态的聚酰胺(聚氨基庚酸,聚氨基壬酸和聚氨基十一酸的熔点分别为 225°, 198° 和 183°)。在低于熔点 5—20° 时进行缩聚反应,所得产物为白色紧密而多孔的物体或保持为粉末状物。在更低的温度时,不能起反应。

末位氨基酸在固相内进行缩聚反应过程的动力学曲线见图 3。反应度 (P) 用某一氨基酸

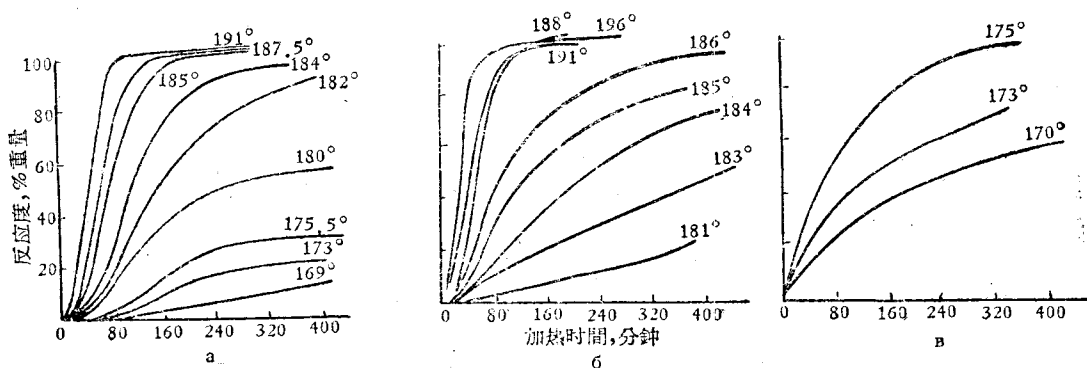


图 3 ω -氨基酸的缩聚反应

a—氨基庚酸; b—氨基壬酸; c—氨基十一酸。

在 t 时间内分出的水量,对完全反应时所分出的理论计算水量之比来表示。在同一温度下进行多次实验,其反应度相差在 1—3% 之间。

用分出来的水量计算所得氨基酸的反应度的数值,与聚合物经水抽提后的生成量的计算数值相符合,同时与分子量的测定也是符合的。端基上的氨基的测定是在苯酚-乙醇-水的溶液用 0.1N 盐酸按 I. Waltz, G. Taylor^[8] 的电位滴定方法测定的。

氨基庚酸在 184°C 时进行缩聚反应的详细数据见表 3。

庚酰胺的聚合度及产量都可从反应时所分出之水量计算求得。氨基庚酸在 184°C 的缩聚反应数据在表 4 中。从表 4 可以看出,直接测得的水量与从聚合度及聚合物产量所计算出的水量数值是符合的。

从研究氨基庚酸,氨基壬酸及氨基十一酸縮聚过程所得实验数据得到:

(1) 氨基庚酸,氨基壬酸及氨基十一酸的固相縮聚,当接近它們的熔点时(低于熔点 5—20°),在极窄的温度范围内(低于熔点 6—15°)反应速度是极显著的。

(2) 氨基酸的縮聚反应有自催化的特点,有极显著的誘导阶段,誘导阶段的存在与反应开始阶段样品中的水未完全分出所引起的实验誤差无关,因在該时,氨基实际上沒有变化(見表 3 图 3)。

(3) 为了从氨基庚酸制备成增比粘度适合成絲的聚酰胺,在 184° 时进行縮聚,其聚合時間不得少于 18 小时(表 4)。

表 3 氨基庚酸縮聚产物的特性

加热時間,分鐘	聚合度,从未抽提的产物的氨基測定求得	$P = \frac{\text{聚合度}-1}{\text{聚合度}} 100\%$	P. 从分出的水量求得
10	1.00	0	0.5
20	1.00	0	2
30	1.04	4.0	5
40	1.07	6.5	8
50	1.18	15.2	13
180	4.43	77.4	81
240	7.20	86.1	91

表 4 氨基庚酸縮聚产物的特性

加热時間,小时	聚酰胺产率%	增比粘度聚酰胺在 0.5% 杂酚中	分子量,从 NH ₂ 基的測定求得	聚合度,从 NH ₂ 基求得	水量,按聚合度及 P, 克/克氨基酸計算	水量,測得,克/克氨基酸
1	18	0.11	1480	12	0.021	0.025
2	58	0.25	4000	32	0.070	0.072
4	90	0.34	5870	46	0.109	0.112
6	98	0.48	6950	55	0.119	0.121
8	100	0.58	8250	65	0.122	0.124
18	100	0.65	—	—	—	—

(4) 比較三种氨基酸在固相时同一温度下的縮聚反应速度是不可能的,因为氨基壬酸及氨基十一酸有不同的温度范围。但是可以說明,氨基庚酸在 185°C 时的縮聚速度比氨基壬酸在同一温度下大得多。而在 175° 时氨基庚酸比氨基十一酸的速度慢得多。因此可按以下順序表示三种氨基酸的縮聚速度:

氨基十一酸 > 氨基庚酸 > 氨基壬酸。

假如在低于它們熔点相等温度的条件下(各低 9°)比較其縮聚速度,可得以下順序:

氨基庚酸 (185°) > 氨基十一酸 (173°) > 氨基壬酸 (183°)。这些酸的縮聚反应速度見图 4。

化学結構对氨基酸縮聚反应的影响,显然与其他固相反应相同,必須考虑到氨基酸結晶結構的特点及其他因素的影响,这个問題須要特別的进行研究。

(5) 氨基庚酸在 184° 縮聚时,未經抽提的縮聚产物的聚合度与時間的关系見图 5。(是根据表 3, 4 的数据画的曲綫)。从图 5 可見,聚合度直接与反应時間有关,在极窄的范围内(聚合度 3—5 时)不保持双分子反应的特点,而它們在液相縮聚时,一般是双分子反应机理。

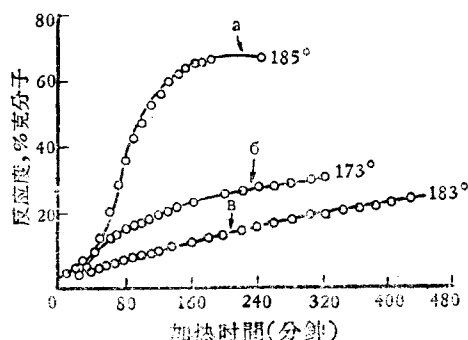


图 4 氨基酸在温度低于其熔点 9° 时的缩聚反应

a—氨基庚酸; b—氨基十一酸; c—氨基壬酸。

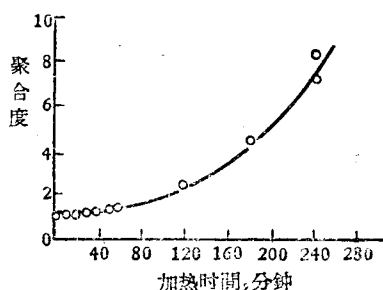


图 5 氨基庚酸在 184° 时缩聚产物的聚合度

(6) 固相缩聚反应有极高的温度系数。假如用一般的动力学方法描写固相反应, 则缩聚反应的有效活化能数据可见图 6。

氨基酸在固相缩聚时的活化能, 可按以下次序排列:

氨基十一酸(60 千卡) < 氨基庚酸(92 千卡) < 氨基壬酸(180 千卡)。这个顺序与反应速度是相符的。

可注意的是在液相缩聚时, 其活化能极大的下降, 氨基庚酸(43 千卡, 氨基壬酸, 38 千卡), 这指明了在固相缩聚与熔融时有完全不同的反应机构。

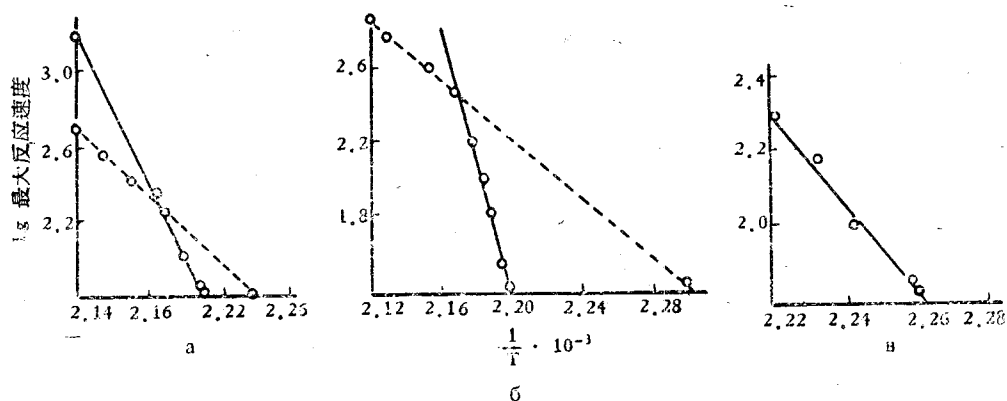


图 6 氨基酸在固相及液相缩聚过程的活化能

a—氨基庚酸; b—氨基壬酸; c—氨基十一酸。

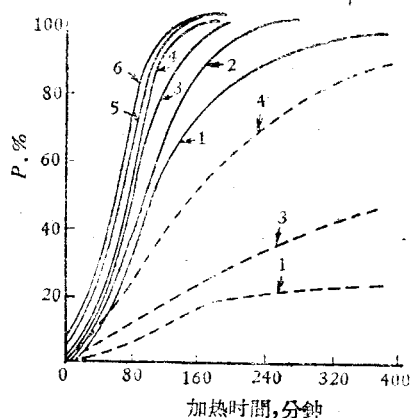
(三) 催化剂对固相缩聚的影响

研究应用催化剂对聚酰胺化反应的影响方面, 已用过的催化剂有: 金属氧化物, 碱金属的碳酸盐, 氯化锡^[9], 周期表上第二族和第三族的金属或其合金^[11], 磷酸或磷酸盐^[11], 硼酸^[12]和其他的酸^[7]。

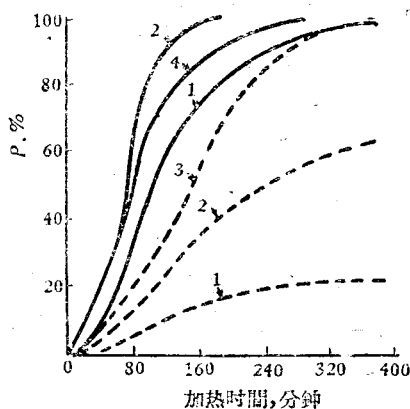
在液相或熔融情况下进行缩聚反应时, 因其反应速度已足够快, 故通常不用催化剂。但在固相内进行缩聚反应, 需要较长的时间才能得到适合于纺织的聚合体。例如氨基庚酸固相缩聚需 18 小时方能得到增比粘度为 0.65 的聚庚酰胺^[1]。这方面较系统的研究, 只在最近才有文献发表, 研究了不同的催化剂对聚氨基庚酸的影响^[6]。所用的催化剂分三类: (1) 氧化镁和

无水碳酸钠。(2)樟脑磺酸,醋酸,硼酸,硫酸铵,草酸铵,氯化锡。(3)醋酸锌和二氧化钛。

氨基庚酸以不同量的氧化镁为催化剂,在 184° 和 175° 时缩聚过程的动力学曲线见图 7a。图中 P 为反应完成程度所占重量的百分比,反应完全完成时, $P = 100\%$ 。



a.



b.

图 7 氨基庚酸在 184° (实线)和 175° (虚线)时缩聚反应过程

a. 图—氧化镁为催化剂: 1—无催化剂; 2—0.1%; 3—0.2%; 4—0.5%; 5—1%; 6—2% MgO 。

b. 图—碳酸钠为催化剂: 1—无催化剂; 2—0.5%; 3—1%; 4—0.2 Na_2CO_3 。

当 184° , 以 2%, 1% 和 0.5% 的氧化镁为催化剂时(图 7a, 曲线 4, 5, 6), 其缩聚反应是在液相内进行, 所得缩聚产物为均匀的聚庚酰胺。图 7a 中曲线 1, 2, 3, (184°) 和 1, 3, 4 (175°) 其缩聚反应是在固相内进行, 所得缩聚产物为聚集的白色粉末。

从图 7a 中可看出, 以 2% 和 1% 氧化镁为催化剂在 184° 缩聚时, 氨基庚酸完全转化为聚庚酰胺需 130 分钟; 0.5% 时需 150 分钟; 0.2% 需 180 分钟; 0.1% 需 220 分钟; 当不加催化剂时则需 420 分钟。以上事实说明虽加入少量的氧化镁, 就可显著加速氨基庚酸的缩聚反应速度。

以氧化镁为催化剂在 184° 聚合 190 分钟, 所得聚庚酰胺的增比粘度数据如下:

氧化镁的量	增比粘度	
%	η	
2	0.20	聚合体未用水抽提过。
1	0.26	
0.5	0.32	
0.2	0.31	
0	0.33	聚合体用水抽提过。

以上数据表明聚合物的分子量, 随所加氧化镁量的增加而减小。

氨基庚酸以无水碳酸钠为催化剂在 184° 和 175° 时缩聚反应过程的动力学曲线见图 7b, 图上所有曲线除 2(184°) 外, 其余反应均属固相缩聚。

以 0.5% 碳酸钠为催化剂在 184° 聚合 190 分钟所得聚庚酰胺的增比粘度为 0.22, 即比在同样条件下以氧化镁为催化剂所得聚合体之粘度显著减小。

图 8a 是氨基庚酸在 184° 时, 以 0.5% (2), 1% (3) 的樟脑磺酸和 0.6% (4) 的醋酸为催化剂缩聚过程的动力学曲线, 图中所有曲线的反应均属固相缩聚。从图 8a 看出, 以樟脑磺酸和醋酸为催化剂进行固相缩聚反应时, 催化剂用量对反应速度无显著影响, 特别是在反应开始阶

段。樟脑磺酸用量为 0.5% 和 1% 时反应完全完成 (聚合物产率为 100%) 需 5 小时 (无催化剂存在需 7 小时)。

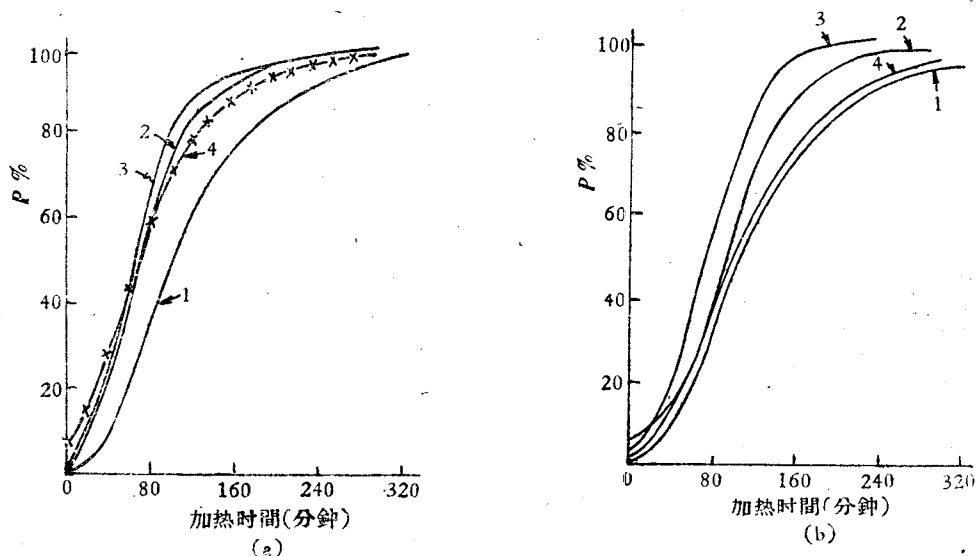


图 8 氨基庚酸在 184° 时缩聚反应过程

a—以樟脑磺酸和醋酸为催化剂: 1—无催化剂; 2—0.5%; 3—1% 樟脑磺酸; 4—0.6 醋酸。
b—以硼酸为催化剂: 1—无催化剂; 2—0.5% H_3BO_3 ; 3—1%; 4—2% H_3BO_3 。

氨基庚酸以樟脑磺酸和醋酸为催化剂在 184° 聚合 5 小时, 所得聚合体的增比粘度如下:

无催化剂	0.45	聚合物用水抽提过。
0.5% 樟脑磺酸	0.42	} 聚合物未用水抽提过。
1% 樟脑磺酸	0.45	
0.6% 醋酸	0.30	

实验数据说明, 樟脑磺酸对聚庚酰胺分子量的影响比醋酸小。樟脑磺酸为催化剂时所得聚合体之颜色变黄。

图 8b 是氨基庚酸以硼酸为催化剂在 184° 时缩聚反应动力学曲线。图上曲线表明缩聚反应速度随硼酸用量增加 (0.5—1%) 而加速, 但是当硼酸用量为 2% 时, 其反应速度反而减小到与无催化剂时相近。以 1% 硼酸为催化剂在 184° 聚合 3 小时, 反应即可完全完成 ($P=100\%$), 聚合 4 小时所得聚庚酰胺的增比粘度为 0.45 (以樟脑磺酸为催化剂在同样条件下需聚合 5 小时, 聚合体的增比粘度才为 0.45), 聚合 10 小时聚合体的增比粘度为 0.65 (当无催化剂时需聚合 18 小时)。

比硼酸对氨基庚酸固相缩聚反应速度有更大影响的是硫酸铵, 特别是草酸铵, 但仅仅是在反应开始阶段。当以 0.5% 草酸铵为催化剂时, 氨基庚酸完全转化为聚庚酰胺仅需 200 分钟, 但 1% 时需 240 分钟。聚合体的增比粘度为 0.30—0.32。其粘度比使用硼酸为催化剂有显著的降低。以 0.5% 和 1% 硫酸铵为催化剂在 184° 聚合 5 小时, 所得聚庚酰胺的增比粘度为 0.41 和 0.45, 以 0.5% 氯化锡为催化剂时对反应速度的影响与使用硫酸铵为催化剂的结果相仿。

氨基庚酸以中性物质 (醋酸锌和二氧化钛) 为催化剂的固相缩聚反应过程的动力学曲线见图 9。从图 9 可看出, 当以 1% TiO_2 (曲线 2 和 5) 为催化剂时其缩聚反应速度很慢。

氨基庚酸以 0.5% 的醋酸锌为催化剂在 184° 聚合 4 小时, 所得聚庚酰胺溶液的增比粘度为 0.34。

各种催化剂对氨基庚酸在固相缩聚的影响,数据列在表 5 中。

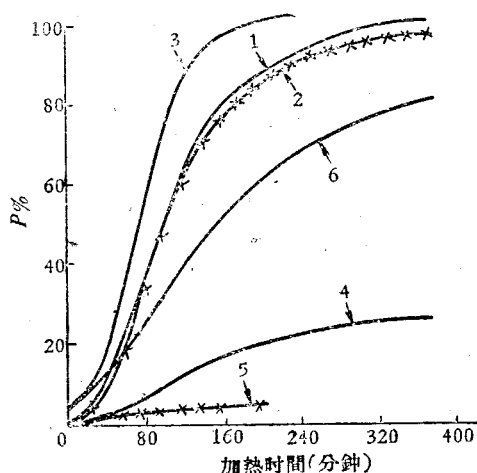


图 9 氨基庚酸在 184° 和 175° 当有醋酸锌和二氧化钛存在下的缩聚反应
1—无催化剂, 184°; 2—1% TiO_2 , 184°; 3—0.5% $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 184°; 4—无催化剂, 175°; 5—1% TiO_2 , 175°; 6—1% $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 175°.

表 5 各种添加剂存在下,氨基庚酸在 184° 时的固相缩聚

催 化 剂	催化剂量, %	达到 $P=100\%$ 的反应时间, 分钟	催 化 剂	催化剂量, %	达到 $P=100\%$ 的反应时间, 分钟
氧化镁	0.2	180*	硫酸铵	0.5	300
氧化镁	0.1	220*	草酸铵	1	240
碳酸钡	0.2	300*	草酸铵	0.5	200
樟脑磺酸	1	300	氯化锡	0.5	380
樟脑磺酸	0.5	300	醋酸锌	0.5	240
醋 酸	0.6	300	二氧化钛	1	420
硼 酸	2	320	聚庚酰胺	1	420
硼 酸	1	180	聚庚酰胺	9	420
硼 酸	0.5	300	未加催化剂	0	420
硫酸铵	1	300			

* 有大量催化剂时,反应在液相进行。

总结以上的实例可以清楚的说明,具有双官能团的单体,在固态情况下是可以进行缩聚反应的,有些催化剂可以显著的加速了反应速度,这现象与小分子的固相催化反应相似。

从固相反应与液相反应活化能的差别,可以清楚的了解到,它们的反应机理是不同的,但目前的研究工作只限于事实的叙述,还不足以总结概括为理论,这些尚待进一步的深入研究。

参 考 文 献

- [1] A. B. Волохина, Г. И. Кудрявцев, химические Волокна № 5, 13—18 (1959).
- [2] Hermann Ludwig, Ger. (East) 9346, Mar. 19, 1955 (cl, 39c, 16) C. A. 52 5883i (1958).
- [3] Г. Кларе, химия и технология полиамидных волокон, Гизлегпром, 1956, p. 90.
- [4] F. Schambre, Bull. Soc. Chim. France, 283 (1947).
- [5] I. Colonge, P. Guyot, Compt. Rend., 233, № 23, 1604 (1951).
- [6] A. B. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолекулярные Соединения 1959, № 11, 1724.
- [7] A. B. Медду, В. Р. 793, 098, Apr. 9, (1958). C. A. 52, 19241, (1958).
- [8] I. Waltz, G. Taylor, Anal. Chem., 19, 448 (1947).

- [9] Г. Хопфф, А. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды, Госхимиздат, М., 1958, стр. 44,
- [10] Fr. P. 956, 543, Feb. 1, 1950; C. A. 45, 9306, (1951).
- [11] Fr, p. 951, 924, Nov. 7, 1949; C. A. 46, 132, (1952).
- [12] D. Cottle, D. Joung, U. S. P. 2711415 (1955); C. A. 50, 5729, (1956).
- [13] Badische Anilin, B. P. 801, 723, Sept. 17, 1958; C. A. 53, 5755 (1959).
- [14] Sven Sönnerskog, Acta Chem. Scand. 12, 193--7 (1958); C. A. 53, 13655 (1959).