

丙 烯 酸

JOHN T. CLARKE 原著

科 学 出 版 社

JOHN T. CLARKE
ACRYLIC ACID

Interscience Publishers, Inc.

1951

內 容 提 要

本書系“單體 (Monomers)”叢書的中譯本十四種單行本之一(單行本出齊後合成一冊叢書)。這些單體是用於製造塑料及合成橡膠等工業原料。本書扼要地敘述丙烯酸單體在試驗室及工業上的合成方法，並根據實驗結果及參考文獻，列舉丙烯酸的物理性質及分析方法，最後並介紹了它的聚合方法及化學反應。

目 录

一、導言	1
二、合成	1
三、丙烯酸的物理性質	3
四、毒性	4
五、分析方法	4
六、丙烯酸的聚合反應	4
七、反應	5
八、文獻	6

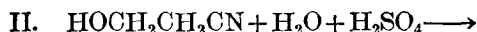
J. T. 克拉克 (John T. Clarke)

丙烯酸在乙烯基單体化学中佔有很重要的地位, 因为它是最簡單的、可聚合的不飽和羧酸。由於丙烯酸和聚丙烯酸在合成方法及化学性質方面有異於丙烯酸酯, 所以對於丙烯酸的文献評述, 直到1948年止, 須單獨加以考虑。

二、合 成

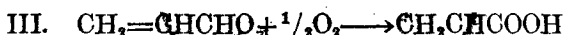


在實驗室制备純丙烯酸最簡便的方法是用甲酸与易得的丙烯酸甲酯进行酯的互換^[1,2], 硫酸是良好的催化剂。將甲酸 184 克 (4 克分子), 丙烯酸甲酯 1032 克 (12 克分子), 对苯二酚 30 克以及濃硫酸 2 毫升置 3 呎高的蒸餾器內回流至蒸餾头的温度降至 32°C。此蒸餾器具有可以摘除的蒸餾头, 並能任意調節。当甲酸甲酯生成时即被取出。此項操作需时 8—12 小时。在停止生成甲酸甲酯后, 即在 140 毫米压力下 (約 35°C), 除去过量丙烯酸甲酯。此后, 在 25 毫米压力, 沸点为 56°C 时, 收集丙烯酸, 产率达 88% (231 克)。如代之以乙酸, 則产率大为降低。



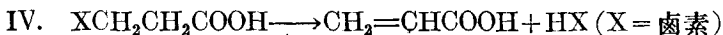
在攪拌的情况下, 並在一時半內以 98 分濃硫酸 (密度 1.84) 加入於 71 分 3-羟基丙腈和 2 分銅箔中。反应須在用冰鹽槽冷却下进行。然后加水 18 分, 將此混合物於回流下小心地加热。約於 80°C 时, 相

当剧烈的反应开始，必要时可停止加热，并进行冷却。温度可上升至130—140°C，但迅速地降低。继续於95°C时加热16小时。冷却后，所得的硫酸钡结晶的半固体物，用含有0.5克对苯二酚的丙酮140分进行抽出。除去丙酮后，可经分馏分离出沸点为132—141°C的丙烯酸51分(产率是68%)^[3,4,5]。

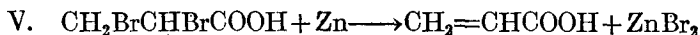


丙烯醛在20—40°C於液相中以空气进行氧化，用银^[6]或钒酸^[7,8,9]作催化剂，并用吡啶基苯作溶剂^[10]，更常用的溶剂还有冰醋酸。据报导以丙烯醛的消耗量计，丙烯酸的产率可达65—90%。但在操作过程中最大的困难是有容易爆炸的过氧化物产生。

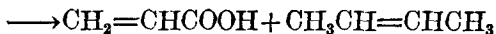
制备丙烯酸的经典方法是用氧化银和鹼使丙烯醛进行氧化^[11,12]。丙烯酸的产率很少超过30%，这原因可能是由於过多的聚合以及有3-羟基丙酸钠(HOCH₂CH₂COONa)生成^[13]。



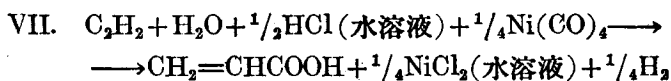
由丙烯醛制备3-氯丙酸可得50%的产率。以10—25%的氢氧化钠或碳酸钠溶液处理3-氯丙酸，所得丙烯酸钠的产率达80%，或可在180—270°C用气相脱除卤化氢的方法制取^[14]。例如将108克(1克分子)的3-氯丙酸，预先加1%的对苯二酚^[15]进行分解，並使之溶解於100毫升的水中；於此溶液中再加入10%的氢氧化钠800毫升(2克分子)，回流15分鐘，更久的回流是不需要而且不相宜。然后加入計算量的硫酸(1.07克分子)，用1升容积的乙醚將此混合物抽取三次。並於存在有1%的对苯二酚的情况下进行蒸餾，所得丙烯酸(压力14毫米时的沸点为47—52°C)的产率为80%。



用鋅粉处理水和2,3-二溴丙酸(由丙烯醇制备，产率达55%)的混合物，可得丙烯酸的水溶液，产率达90%^[16]。用铜^[17]、鋁或鉄^[18]处理，所得产率較低。



在 500°C 热解丙烯酸仲丁酯,或在 570°C 热解丙烯酸乙酯,所获丙烯酸的产率达 90—97%^[1]。接触时间的长短不是很重要的。



累普 (Reppe) 的合成法在“丙烯酸酯”中再行讨论。



於 200—300°C 时,在浸渍有亚硫酸铁的硅胶上通过二氧化碳和乙烯,可得产率为 10% 的丙烯酸^[19]。



118 份 3-乙氧基丙酸, 5 份对甲苯磺酸, 及 2 份对苯二酚, 加热至低於丙烯酸的沸点。所得丙烯酸及其乙酯的混合物可用分馏法分离之^[20,21]。

X. 其他制备方法:

由丙烯腈^[21], 偏二氯乙烯^[22], 丙烯^[23], 顺丁烯二酸酐^[24], 甲醛加丙二酸^[25] 以及由氰基乙酸和二甲胺^[26] 制备丙烯酸, 經报导有不同程度的成功。甲基烯基酮以次卤酸盐氧化也可产生丙烯酸^[27]。

三、丙烯酸的物理性質

参考文献 No.	沸 点		熔点 (°C)	折光率 (n_D)	(溫度)	密 度 (d_4)	(溫度)
	°C	毫米					
29	141.6	760	--	--		1.0600	(12)
30	140	760	7—8	--		--	
11	141	760	7	--		--	
17	141	760	10.2	--		--	
26	139—141	760	--	--		--	
33	140	753	13	--		--	
1	71	60	--	1.4210	(20)	1.0487	(20)
28	70—71	30	--	--		--	
29	48.5	15	12.3	1.4224	(20)	1.0511	(20)
32	42	14	--	--		--	
31	46—48	13	13	--		--	
36	39.5—40.2	12	--	--		--	
35	48—50	10	--	--		--	
34	--	--	12.6	--		--	

据报导丙烯酸的中和热为 13.85 千卡/克分子，在压力和容积不变的情况下，其燃烧热为 327.9 千卡/克分子^[37]。据报导在 25°C 时其离解常数为 5.50×10^{-5} ^[33] 及 5.56×10^{-5} ^[38]。当温度为 25°C 其在乙醚中的浓度各为 0.0574 和 0.604 克分子浓度时，丙烯酸在乙醚和水之间的分配比 C_{H_2O}/C_{Et_2O} 各为 0.504 和 0.440^[39]；25°C 时聚合热为 18.5 千卡/克分子^[40]。丙烯酸能以任何比例溶解于水和有机溶剂。科尔劳希 (Kohlrausch)^[41] 报导有丙烯酸及其酯类化合物的拉曼 (Raman) 光谱。

四、毒 性

曾报导过丙烯酸有“腐蚀性”^[3]，但其毒性可能并不较乙酸为强。

五、分析方法

丙烯酸最简单的分析方法是计算中和当量，因丙烯酸的酸度与乙酸的酸度极相似。丙烯酸的汞盐可供鉴定之用，因汞盐不易溶解，且其晶体具有特殊形状^[16]。虽然溴和丙烯酸的加成反应速率约为苯乙烯的 1%^[42]，但以乙酸为溶剂，并有溴化氢（或溴化钠）存在时^[43,44]，加成反应的速率即可大大地增加。但根据这样的观察来制订的滴定方法，由于丙烯酸与溴氢酸发生加成反应而使问题变得复杂了。考尔德章尔 (Caldwell)^[45] 报导一溴化碘及硫化氰都不适宜于丙烯酸的滴定。

六、丙烯酸的聚合反应

不含过氧化物的纯丙烯酸，于氮中即使在 180°C^[31] 也不聚合，或当存在有铜、铁、铬、铅和汞的丙烯酸盐^[46]时，均不聚合。一般的酸型催化剂（如四氯化锡）加入于丙烯酸中时^[5,47]，则仅加成于丙烯酸。在光催化聚合方面，氧具有一定的阻化效应^[32]，但当低于 100°C 时，少量的氧能催速热聚合反应。因此丙烯酸表现专由“自由基”引发历程进行聚合，而不是由“极性”催化剂引发的历程。

丙烯酸在低於 100°C 时,进行热聚合是很困难的,在 100°C 以上則有迅速聚合的趋向,甚至难以控制。通常在水溶液中用过氧化氢^[31],或在 $50-60^{\circ}\text{C}$ 用过氧化苯甲酰,或用光線照射都可使聚合很好地进行。

高於 100°C 时,所制备的聚丙烯酸肯定是屬於低分子量^[15],但用过氧化物进行本体聚合,即使是在 80°C 进行的,所得的聚合物也就趋向於不溶解;在二甲苯溶液中於 80°C 用过氧化苯甲酰进行聚合生成長鏈線型的聚合物^[34]。稳定型的聚丙烯酸是白色粉末,不溶於單体。偶而产生一种透明的聚合物,在室温下几天后即变为稳定的不透明的类型,但任何一种类型的聚合物均不能証明有晶体的結構^[31,34]。据报导丙烯酸在拉曼光譜中表現有甲基的譜帶,且極为明显^[48]。制备無水聚丙烯酸,系採用在饱和烴类化合物中聚合^[49]而將聚合物濾出的方法。丙烯酸的水溶液或其銨鹽可用过硫酸鉀使之聚合^[50,51]。

聚丙烯酸的离解“常数”有很大的范围,与濃度有关而与分子量無关^[24,32,52,53,54]。中性聚丙烯酸钠溶液所表現的縮合效应,当在 $2N$ 濃度的氢氧化钠溶液中时^[31,32,55,56],就完全被掩盖住了。聚丙烯酸可溶於水中及甲酰胺中,或在其中显著地溶脹;微溶於醇类化合物中,不溶於苯、鹵化溶剂、丙酮和乙酸中^[15]。

七、反 应

丙烯酯特有的加成反应一般都适用於丙烯酸。但据赫德(Hurd)^[57]报导:与丙烯酸酯相反,丙烯酸钠即使在 100°C 都不与 H_2S 和 Na_2S 起反应。將丙烯酸置於氧茂中在 160°C 加热数小时^[58],可制备丙烯酸 β -羧酸基乙酯 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。提尔斯(Diels)和阿尔德(Alder)报导了其所期望的加成产物^[59]。荷姆柏格(Holmberg)^[35,60]由丙烯酸与硫酐或与硫代乙酸制备了丙酸的3-硫代衍生物。在 80°C 时丙烯酸与亞硫酸钠的加成反应的速率曾进行过研究^[61]。

八、文 献

1. Ratchford, Rehberg, and Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1864 (1944).
2. U. S. Patent 2,413,889 (1947); *Chem. Abstracts*, **41**, 2430.
3. U. S. Patent 2,026,894 (1936); *Chem. Abstracts*, **30**, 1393.
4. British Patent 455,087 (1936); *Chem. Abstracts*, **31**, 1433.
5. U. S. Patent 2,425,694 (1947); *Chem. Abstracts*, **41**, 7410.
6. U. S. Patent 2,288,566 (1942); *Chem. Abstracts*, **37**, 142.
7. U. S. Patent 2,341,339 (1944); *Chem. Abstracts*, **38**, 4272.
8. British Patent 560,166 (1944); *Chem. Abstracts*, **40**, 1867.
9. U. S. Patent 2,397,891 (1946); *Chem. Abstracts*, **40**, 3767.
10. U. S. Patent 2,386,365 (1945); *Chem. Abstracts*, **40**, 350.
11. Wöhlk, *J. prakt. Chem.*, **61**, 200 (1900).
12. Moreau, *Ann. chim.*, [7], **2**, 145 (1894)
13. Pressman and Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1953 (1942).
14. DRP 607,483 (1934); *Chem. Abstracts*, **29**, 1835.
15. Staudinger and Urech, *Helv. Chim. Acta*, **12**, 1107 (1929).
16. Billmann, *J. prakt. Chem.*, **61**, 215 (1900).
17. Billmann, *ibid.*, **61**, 491 (1900).
18. DRP 575,423 (1933); *Chem. Abstracts*, **27**, 5756.
19. DRP 553,179 (1929); *Chem. Abstracts*, **26**, 4610.
20. DRP 729,342 (1942); *Chem. Abstracts*, **38**, 379.
21. U. S. Patent 2,341,863 (1944); *Chem. Abstracts*, **38**, 4272.

22. U. S. Patent 2,408,889 (1946); *Ch-m. Abstracts*, 41, 773.
23. Kaszuba, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1227 (1945).
24. DRP 445,565 (1927), *Zentralblatt*, 1927, II, 869.
25. Florence, *Bull. soc. chim., France*, [4], 41, 440 (1927).
26. Mannich, *Ber.*, 55, 3503 (1922).
27. U. S. Patent 2,146,282 (1939); *Chem. Abstracts*, 33, 3397.
28. Sudborough and Davis, *J. Chem. Soc.*, 95, 975.
29. Moreau, Murat, and Tampier, *Ann. chim.*, [9], 15, 222 (1921).
30. Linnemann, *Ann.*, 163, 95 (1872); 171, 294 (1874).
31. Staudinger, "*Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen*", Springer, Berlin, 1932, pp. 333 ff.
32. Staudinger and Kohlschütter, *Ber.*, 64, 2091 (1931).
33. German et al., *J. Chem. Soc.*, 1937, 1604.
34. Jenckel and Bräucker, *Z. physik. Chem.*, A185, 465 (1940).
35. Holmberg, *Arkiv Kemi Mineral. Geol.*, 14A, No. 7 (1940); *Chem. Abstracts*, 35, 2113.
36. Kohlrausch, *Monatsh.*, 70, 377 (1937); *Chem. Abstracts* 31, 7758.
37. Moreau and Boutain, *J. chim. phys.*, 18, 348 (1920).
38. Dippy and Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1008.
39. Dermer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3524 (1941).
40. Evans and Tyrrell, *J. Polymer Sci.*, 2, 387 (1947).
41. Kohlrausch, *Monatsh.*, 70, 377 (1937); *Chem. Abstracts* 31, 7758.
42. Ingold and Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1931, 2354.
43. Robertson et al., *J. Chem. Soc.*, 1937, 335.
44. Morton and Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1945, 129.
45. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2086 (1934).
46. French Patent 851,036 (1940); *Chem. Abstracts*, 36, 1952.
47. U. S. Patent 2,143,924 (1939); *Chem. Abstracts*, 33, 2913.

48. Mourier, *Helv. Chim. Acta*, **21**, 1349 (1938); *Chem. Abstracts*, **32**, 6549.
49. U. S. Patent **2,160,054** (1939); *Chem. Abstracts*, **33**, 6999.
50. British Patent **500,475** (1939), *Chem. Abstracts*, **33**, 5949.
51. French Patent **841,299** (1939); *Chem. Abstracts*, **34**, 4078.
52. Kern, *Z. Physik. Chem.*, **181A**, 249 (1938).
53. Kern, *Angew. Chem.*, **51**, 566 (1938).
54. British Patent **460,241** (1937); *Chem. Abstracts*, **31**, 4745.
55. Kern, *Z. physik. Chem.*, **181A**, 283 (1938).
56. Staudinger and Trommsdorf, *Ann.*, **502**, 201 (1933).
57. Gershbein and Hurd, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 241 (1947).
58. Sherllin *et al.*, *J. Gen. Chem. (U. S. S. R.)*, **8**, No. 7 (1938); *Chem. Abstracts*, **32**, 5398.
59. Diels and Alder, *Ann.*, **460**, 117 (1928).
60. Holmberg, *Arkiv Kemi Mineral. Geol.*, **15A**, No. 20 (1942); *Chem. Abstracts*, **38**, 2943.
61. Hägglund, *Z. anorg. Chem.*, **150**, 243 (1926).