

合成杂链聚酰胺方面的成就*

В. В. Корпак

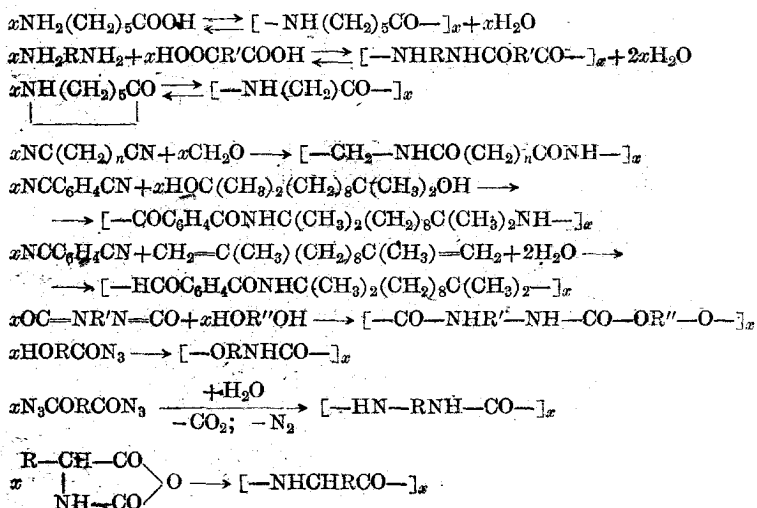
聚酰胺类是高分子化合物的一种,其研究还开始不久,然而它們在不同的技术和科学方面有很大的意义。特別需要指出,聚酰胺在人造纖維方面的应用。由于它們的出現使能得到一系列具有特殊性能的合成纖維,特別是尼龙 66,聚己内酰胺,或称之为卡普綸,普綸,西綸,阿米兰等,由聚 ω -氨基十一酸所得的纖維称之为立尔散(рилсан),或翁地嵌(ундекан),由聚 ω -氨基庚酸所得的纖維称之为艾南(энант)以及其他等等。

聚酰胺在 1881 年 Michler 和 Zimmermann^[1] 首次由間苯二胺和光气作用后得到。1889 年 Gabriel 和 Maas^[2] 由氨基己酸中得到聚酰胺。1902 年 Manasse^[3] 由聚 ω -氨基庚酸中得到聚酰胺。Leuchs^[4] 在 1906 年分解 *N*-карбангидрид, α -氨基酸得到合成聚肽。

在 1930 年后,当 Carothers^[5], Schlack^[6] 及其他研究者指出聚酰胺能得到坚固的纖維和薄膜后,聚酰胺的研究得到很大的發展。此后聚酰胺引起了研究者們的注意,这方面的著作也一年一年增加。可以說近年来有关其制备、应用、研究方面的文章,專利每年上几千篇。有关聚酰胺的文献、杂志、單行本現在超过 6000 种。因此在短短的报告中不可能包括全部的聚酰胺。这里只举一些个别的例子,說一下聚酰胺的現狀和它發展的基本方向

聚酰胺类对工业有很大的意义。1957 年不同种类聚酰胺的世界产量达 30 万吨。为了比較,可以提一下下面的数字:1957 年聚乙炔的生产也达 30 万吨,只有烯类碳氢化合物的聚合物——合成橡胶——才更大規模地生产。由此可見聚酰胺也是高分子化合物中的一个重要品种。

要得到聚酰胺有各种不同途徑:氨基酸或三胺与二酸縮合的典型反应,内酰胺的聚合,二腈与甲醛或二醇,双烯的反应,也可用二异腈酸酯与二醇,二胺共聚,叠氮化合物的分解, *N*-карбангидрид α -氨基酸的分解反应見下:

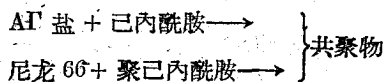


上述反应都已多多少少地曾深入研究过,也得到了一系列的科学材料,使我們能了解其反应

* 本文系作者在 1958 年 10 月来我国講学的講稿。

机构,并说明了这些反应的规律性,有兴趣者可查阅[8—18]的文献。

聚酰胺也像其它高分子化合物一样,制备混合聚酰胺的反应很重要。它们是某些聚酰胺单体的共聚物。有趣的是混合聚酰胺不仅可从不同混合的单体得到,也可由制成的高聚物得到,这是由于在加热时由于交换反应可形成和由混合单体所得到的共聚物一样。



原料结构的改变,各种组合的改变使所得到具有各种物理性能的聚酰胺,包括熔点、在不同溶剂中的溶解度、弹性、硬度和其他性能。例如圖 1 指出了二组分混合聚酰胺由于成分的改变而引起性质的改变^[15,16]。

丰富的实验材料使能准确确定某些聚酰胺熔点与键的结构的关系。如图 2 的曲线指出了各种脂肪族聚酰胺的熔点改变依赖于环节中次甲基数,这种依赖性 with 表 1 中的方程式相符。由方程式可准确算出这类聚酰胺的熔点。

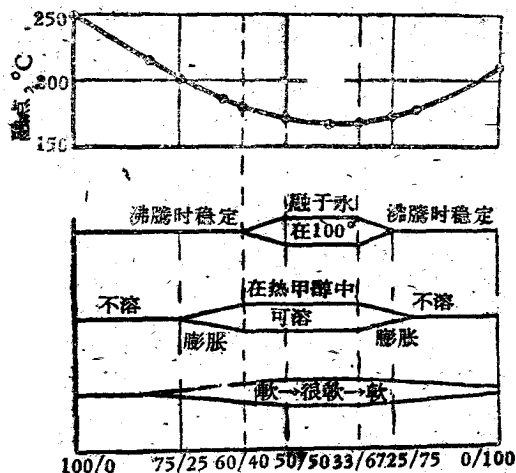


圖 1. 由 AT 盐和己内酰胺所得到的混合聚酰胺因组成的改变引起性质的改变
(横坐标是 AT/K.I. 的克分子百分数)

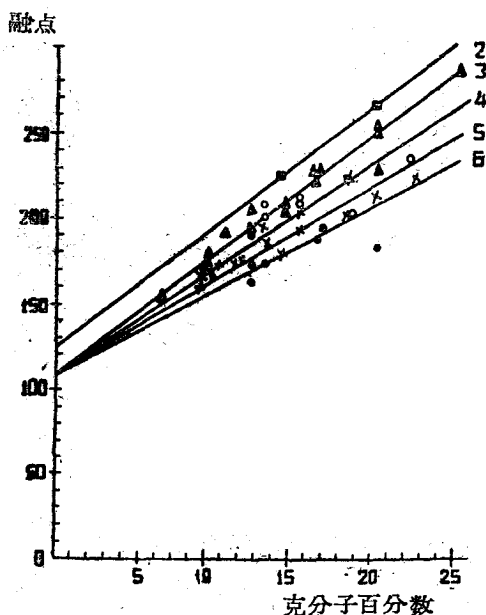


圖 2. 聚酰胺熔点

2—次甲基是偶数的二胺二酸; 3—同 1, 但数据經校正; 4—偶数次甲基的二胺, 奇数次甲基的二酸; 5—奇数次甲基的二胺, 偶数次甲基的二酸; 6—奇数次甲基的二胺二酸。

表 1 不同聚酰胺的方程式

聚 酰 胺 基 团 的 名 称	方 程 式	附 注
1. 在环上次甲基是偶数的聚酰胺	$y = 7x + 110$	当熔点由膨胀计测定时
2. 同上	$y = 7x + 125$	
3. 由次甲基数是奇数的二元酸和次甲基数是偶数的二胺所合成的聚酰胺	$y = 6.2x + 110$	
4. 由次甲基数是偶数的二元酸和次甲基数是奇数的二胺所合成的聚酰胺	$y = 5.6x + 110$	
5. 由次甲基是奇数的二酸二胺所合成的聚酰胺	$y = 4.5x + 110$	
6. 链上有硫的聚酰胺	$y = 8x + 110$	
7. 链上有醚氧基的聚酰胺	$y = 1.9x + 110$	
8. 次甲基是偶数的聚脲	$y = 8.4x + 110$	
9. 次甲基是偶数的聚酰胺酯	$y = 3.5x + 110$	
10. 次甲基是偶数的聚酰胺酐	$y = -2.5x + 110$	
11. 次甲基是奇数的聚酰胺酐	$y = -3.6x + 110$	
12. 次甲基是偶数的聚酯	$y = -3.0x + 110$	
13. 次甲基是奇数的聚酯	$y = -3.6x + 110$	

聚酰胺的特点在于它有氢键。这决定了它的一系列物理性能，相邻胺基間的氢键形成了稠密的网，而使聚酰胺零件很坚固。

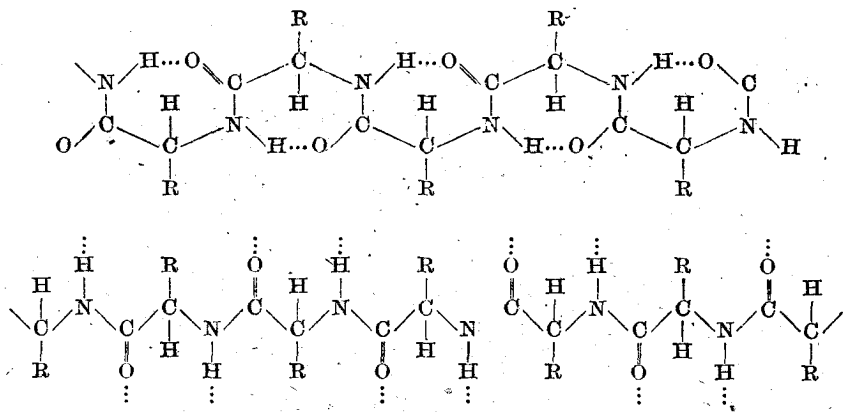
由聚酰胺结构的不同可在不同酰胺基間形成一定量的氢键，而氢键的量与结构極有关系（见表 2 的数据）。

由于形成氢键的可能性不同，在融点曲綫上存在着最低点，这种情况在混合聚酰胺时常發生（可見圖 1）。

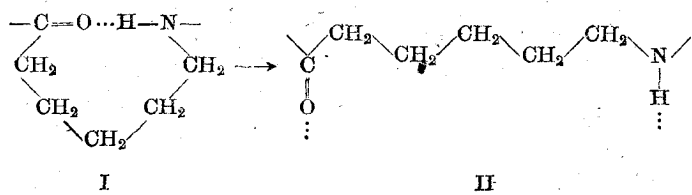
表 2 与氢键相連的酰胺基数^[16]
(在 $AG+CG$ 体系中)

在 $AG+CG$ 聚酰胺 体系中單体克分子 比	融 点 (°C)	按融点求得的氢 键克分子百分数	由結構式算出的酰 胺键克分子百分数	与 酰 胺 基 无 关 者	
				克 分 子 百 分 数	百 分 数
1.0+0.0	250	20.00	20.00	0.0	0.0
0.8+0.2	220	15.71	18.52	3.81	15.17
0.6+0.4	190	11.43	17.24	5.81	33.71
0.4+0.6	185	10.71	16.13	5.42	33.61
0.2+0.8	190	11.43	15.15	3.72	24.56
0.0+1.0	210	14.28	14.28	0.0	0.0

氢键的形成大多也依赖于聚酰胺大分子的构型。例如聚肽可能有 α 和 β -型，它們的不同在于前者氢键是分子內形成，后者是分子間形成。可表示如下：



这种假定被 Михайлов^[17] 推进一步，并用来解释聚己內酰胺在拉伸后能增加其坚牢性。他認為在拉伸时，环被打开，而形成了直綫，可表示如下：



聚酰胺的有趣特点是它易于結晶。这方面有很多研究工作——Каргин 和 Соголова^[18]，Михайлов 和 Клесман^[19]，Fuller^[20] 等。

聚酰胺的另一个有趣特点是能冷拉,使大分子互相变向,而使聚酰胺纖維和薄膜更坚固。此时纖維的伸長可达 400—600%,并提高了堅牢性,由 500—700 公斤/厘米² 增至 3000—4000 公斤/厘米²。Каргин 和 Соголюва^[18] 研究了拉伸的过程和样品的改变(見圖 3),并得到如下的結論:

在荷重作用下纖維轉向所發生的相的轉變使聚酰胺結晶發生故障,因此結晶点陣所形成的能量就降低。

聚酰胺特別在轉向后有高的机械性能,当然大分子的大小对此也起重要的作用。如 Mark^[21], Staudinger, Schnell, Stock^[22] 所指出的那样,聚酰胺纖維的牢固性随着聚合系数增長而增長,一般是到 250,如果超过 250 时拉伸强度已很少改变,然而纖維的抗弯强度随着分子量增加而增加。

Kanamura 和 Oyama^[23] 指出聚酰胺纖維的堅牢性也与分級成分有关,例如由个别級分得到的纖維比起原来的聚合物机械性能要低,而如果

圖 3 异向聚酰胺在变形中以及聚酰胺样品在不同拉伸阶段中应力及引伸的关系

1—第 I 部分中样品的形状; 2—样品在第 I 部分及第 II 部分交切时的形状(“頸”的形成); 3—在第 II 部分中同时样品的形状; 4—在第 II 部分末了时样品的形状; 5—在第 III 部分时样品的形状。

如果把低分子量的級分加入高分子量的級分,能增加纖維的机械性能。

聚酰胺有極大的用途,如制备合成纖維,薄膜,漆,浸剂,制备紙,攝影乳液,皮革等。

聚酰胺纖維的性能在各方面都比天然纖維优越。

合成聚酰胺纖維断裂强度达 70 (超过 7 克/但尼耳),耐磨損强度也很高。在湿的情况下堅固性不减小,不被飞蛾蛀,不腐烂。其制成品不易髒,比棉織品易洗。

聚酰胺纖維可織袜子,內衣,織物,輪胎帘布,繩索,降落伞,漁网,人造羊毛等。

关于聚酰胺的生产和应用有很多文献,这些問題可参考 Роговин, Кларе, Хилл, Ховфр 等的文章^[24,12,25,13,7]。

制备纖維可用聚己内酰胺,尼龙 66,聚 ω -十一酰胺,聚 ω -庚酰胺,聚亞胺酯(1, 6-己二异腈酸酯和 1, 4-丁二酸)及各种混合聚酰胺。

艾南纖維是很有趣的,可得之于聚 ω -庚酰胺。Nesmejanow 和 Freidlina 找到了簡單的制备方法——乙烯和四氯化碳的調聚反应^[26]。

近来也有由聚肽合成聚酰胺者^[27]。

聚酰胺薄膜有很高的堅固性,故用途很广。

对制备漆,皮的裝飾品,浸紙,攝影乳液,胶卷,胶都需要可溶解的聚酰胺。

聚酰胺还可用于厚的鑄造零件,軸承,管子等。聚酰胺的軸承不需要潤滑油就可以工作,或者只要一些水就可以了,而抗磨損性却超过巴比特合金。特別有趣的是聚酰胺襯垫用石墨填满就有潤滑油的效果,所以可用于不希望用潤滑油或用水的地方。

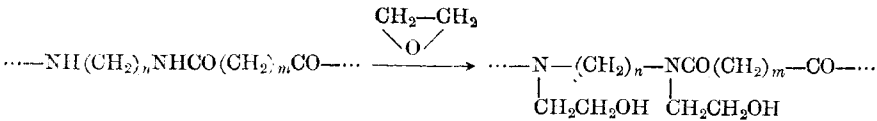
聚酰胺可用作絕緣材料,如用于无綫电工业,低頻率制备,也可用于漆包綫。

关于变性聚酰胺也有很多文章和專利,制备方法也不同,其中有的是用甲醛以增加其吸水性。由于引入了次甲醇基可使其有好的溶解度和高的彈性。

也有用酚醛树脂制备混合聚酰胺者,或者用已制备好的树脂,或用聚酰胺溶液与酚一起反应。这样的产物有高彈性及高机械性能。

聚酰胺与环氧树脂所得的混合物能形成薄膜并具有很好的硬度,冲击强度、彈性都很高,也耐酸耐鹼,耐各种溶剂。

近来也有用环氧乙烷在压力下使与聚酰胺作用制备混合聚酰胺,反应如下:



个别聚酰胺的性质列在表 3。

表 3 聚酰胺重要性质

性 质 和 测 定 单 位	聚 酰 胺			
	尼龙 66	聚己内酰胺	聚 ω-十一酰胺	由己二异腈酸酯和丁二醇所得的聚酰胺酯
物 理 性 质				
未拉伸的聚酰胺比重(克/厘米 ³)	1.15	1.13	1.1	1.21
未拉伸聚酰胺的折光系数 n_D^{20}	1.532	1.530	—	—
吸水量(%)	10.0	10.9	1.6	2.2
开始可塑温度(°C)	220	160	—	—
软化温度(°C)	235	170	—	—
熔点(°C)	250	215	185	180
脆化温度(°C)	-25 ~ -30	-25 ~ -30	-70	-25 ~ -30
按马丁法所测的热稳定性(°C)	55 ~ 60	40 ~ 45	—	45 ~ 50
按维格法所测的热稳定性(°C)	220 ~ 230	160 ~ 180	—	165 ~ 175
比热容(卡/克·°C)	0.4 ~ 0.5	0.4 ~ 0.5	—	0.4 ~ 0.5
膨胀系数(1/°C·10 ⁻⁵)	11 ~ 15	11 ~ 14	—	12 ~ 14
导热系数(千卡/米·小时·°C)	22 ~ 0.26	0.18 ~ 0.29	—	0.28
机 械 性 能				
a) 未拉伸的试样				
极限的抗张强度(公斤/厘米 ²)	750	704	600 ~ 800	540
弹性模数(公斤/厘米 ²)	16000	5000	1000 ~ 2000	10000
延伸(%)	10 ~ 100	260	90 ~ 120	160
表面硬度按 Бринел 法(荷重 25 公斤), (公斤/厘米 ²)	670 ~ 700	290 ~ 330	465	550
压缩强度(公斤/厘米 ²)	460	—	11	—
极限抗弯强度(公斤/厘米 ²)	1000	421	—	—
6) 拉伸的纤维或薄膜				
断裂强度(公斤/厘米 ²)	3000 ~ 4000	2500 ~ 3500	—	2500 ~ 2600
不同公里的断裂强度	50 ~ 80	50 ~ 70	—	50 ~ 70
几千次双重弯曲数	—	1.5	30 ~ 45	—
电 性 能				
穿透应力(κ/мм)	470	—	—	260
比容电阻(ом, см)	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	2.7 × 10 ¹⁴
介电穿透性	60 周	4.6	—	—
	10 ³ 周	4.5	—	—
	10 ³ 周	3.4	3.2	3.4
介电耗损	60 周	0.04	—	—
	10 ³ 周	0.04	—	—
	10 ⁶ 周	0.02 ~ 0.03	0.02 ~ 0.03	0.02 ~ 0.03

参 考 文 献

- [1] W. Michler, A. Zimmermann, Ber., **14**, 2177 (1881).
- [2] S. Gabriel, Th. A. Maas, Ber., **32**, 1266 (1899).
- [3] A. Manasse, Ber., **35**, 1370 (1902).
- [4] H. Leuchs, Ber., **39**, 857 (1906).
- [5] W. H. Carothers, J. W. Hill, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1566 (1932).
- [6] P. Schlack, K. Kunz. Fasern aus Polyamiden, Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1952, 658.
- [7] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева, Успехи химии, **25**, 419 (1956).
- [8] P. Nyborg, Plastic, **6**, No. 10, 134 (1956).
- [9] В. В. Коршак, Успехи химии, **21**, 121 (1952).
- [10] В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1950 г.
- [11] В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1952 г.
- [12] Г. Кларе, Технология и химия синтетических волокон из полиамидов. Госхимиздат, М.—Л., 1957 г.
- [13] Г. Хопфф, А. Мюллер и Ф. Венгер, Полиамиды. Госхимиздат, М.—Л., 1958 г.
- [14] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, **97**, 675 (1954).
- [15] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН, **103**, 623 (1955).
- [16] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 163.
- [17] Д. Н. Шигорин, Ц. Б. Михайлов, С. П. Макарьева, ДАН, **94**, 717 (1954).
- [18] В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, **27**, 1039 (1953).
- [19] Ц. В. Михайлов, В. О. Клесман, ДАН, **91**, 93 (1953).
- [20] C. S. Fuller, Chem. Rev., **26**, 143 (1940).
- [21] H. F. Mark, Ind. Eng. Chem., **44**, 2110 (1952).
- [22] H. Staudinger, H. Schnell, H. Stock, Ber. Z. Ver. deut. Chem. Techn., B. **47**, I (1943).
- [23] К. Kanamura, F. Oyama, J. Soc. Chem. Ind. (Japan), **46**, 1273 (1943).
- [24] З. А. Роговин, Химия и технология искусственных волокон. Гизлегпром, М., 1952, стр. 609—651.
- [25] Г. Хилл. Волокна из синтетических полимеров. Госхимиздат, М.—Л., 1957 г.
- [26] A. N. Nesmejanow, A. A. Strepichejew, R. C. Freidlina, L. I. Sacharkin, E. I. Wasiljewa, G. W. Owakinyan, A. A. Beer, R. G. Petrowa, S. A. Karapetjan, V. N. Toptschibaschewa, T. I. Schein, M. A. Besproswanni, Chem. Techn., **9**, No. 3, 139 (1957).
- [27] D. Coleman, J. Chem. Soc., **1950**, 3222.