

关于利用离子反应制备聚酰胺的讨论

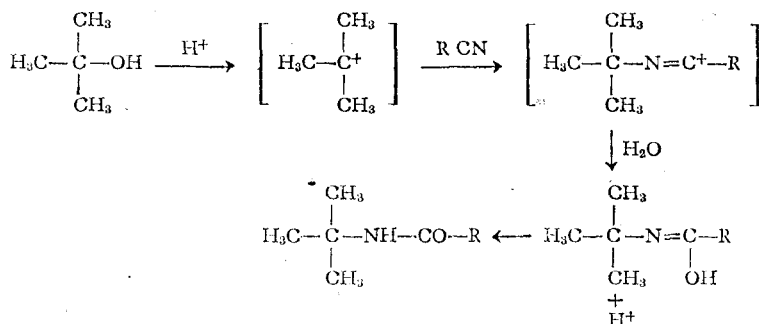
孙履厚 王贵臻

目前工业上制造聚酰胺是用熔融聚合的方法，即在 200—280°C 使端氨基酸或内酰胺或二元胺与二元酸进行缩聚，有的如耐纶 6, 6 还需要在缩聚的初期加压，在缩聚的后期减压；这样就造成了生产技术上的复杂性，例如：

- (1) 反应容器必须耐高温、耐腐蚀，甚至还要耐压；
- (2) 加热必须均匀，不但要严格避免局部过热，还要随反应之进行逐步升温，使反应物始终保持熔融状态；
- (3) 必须在充分脱氧的惰性气体保护下进行，以防止聚合体在熔融状态下遇氧分解；
- (4) 凡单体或聚合体在高温下容易分解者，不能用此方法制造。

近年来有人研究利用离子反应在室温下制备具有成丝性能的聚酰胺，其原理如下：

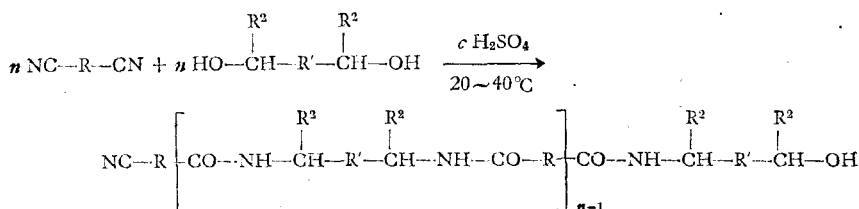
有些化合物能与 H^+ 作用生成鎧离子，这种鎧离子极易与 $-C \equiv N$ 加成，使氰基上的 C 带有正电荷，在这种情况下如果有水存在，则 $-OH$ 将加到 C^+ 上而生成醇，同时放出 H^+ ，这种醇极不稳定，随即进行重排而生成酰胺。例如^[1]：



这种离子反应可在溶液中进行，其反应速度较快；同时又是放热反应，故无需加热而需要冷却。氢离子在反应中起催化作用，故需要以酸作催化剂，而且酸的浓度对反应有很大影响。反应进行到一定程度欲使其停止时，可用大量的水稀释之，以降低酸的浓度和破坏其溶液状态。利用这种反应固然可以制得过去用熔融聚合法所不能制得的一些品种；但据推测该项研究的主要目的仍在于寻求一些办法来降低生产聚酰胺时的反应温度，以便简化生产。

利用离子反应制备聚酰胺的途径，目前共提出有以下几个^[1]：

1. 使二元仲醇与二元腈作用^[2]：



例如取己二腈 1.08 克(1/100 克分子)与 1,10-二甲基-1,10-癸二醇 2.02 克(1/100 克分子)

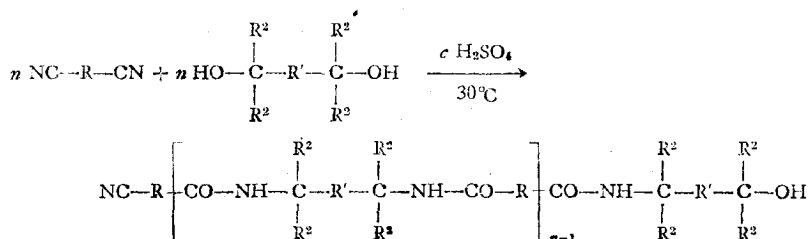
作成溶液,将此溶液加于 9.2 克的浓硫酸中(反应物在硫酸中的浓度以 10—20% 为宜),冷却反应物使维持 20—40°C, 48 小时后将反应物倾注于水中并中和之,得糊状沉淀,能熔融紡絲。

在此反应中硫酸具有双重作用,既是催化剂,又是溶剂。而金属盐则对此反应起負催化作用。

如用对二氰代苯与 1,10-二甲基-1,10-癸二醇之乙酸酯按同上条件反应 24 小时,则得粉末状之聚合物。

用合于上述要求之端羟基腈同上处理之,也可得聚酰胺。

2. 使二元叔醇与二元腈作用^[3]:

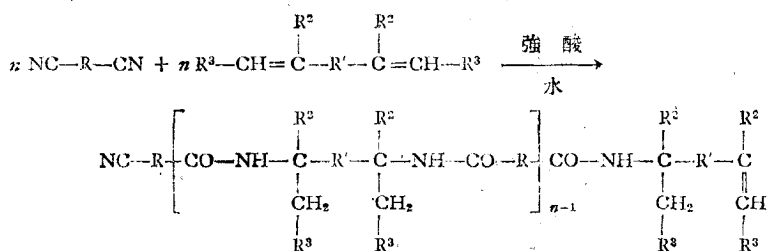


例如取己二腈 1.08 克(1/100 克分子)与 1,1,10,10-四甲基-1,10-癸二醇 2.3 克(1/100 克分子)溶于 6.2 克之乙酸中,然后将此溶液加于 3.6 克之 100% 硫酸中,维持 30°C, 3 小时后注于冰水中,得 2 克聚合物沉淀(收率 59%),其软化点为 80—100°C,可溶于乙醇, $[\eta] = 0.14$ 。

如用 1,4-二氰代-2-丁烯代替己二腈同上进行反应,则得 3 克不粘性之聚合物(收率 89%),软化点 90—100°C,与过氧化物共热时可以交联。

用合于上述要求之端羟基腈例如 $\text{NC}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{OH}$ 在 100°C 以下同上处理之,也可得聚酰胺。

3. 使二叔烯与二元腈作用^[4]:



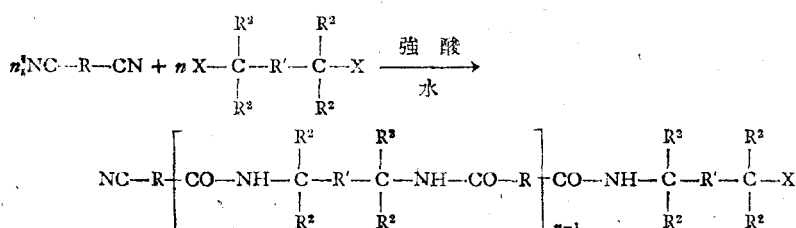
例如取 2,11-二甲基-1,11-十二碳二烯 1.9 克(1/100 克分子)与己二腈 1.08 克(1/100 克分子)加于 14 克 72% 硫酸中,在室温下振荡 48 小时后注于冰水中,得 2.2 克聚合物(收率 74%),可溶于乙醇,用乙醇精制后,软化点为 95—100°C。

用双键在一端之不饱和腈也可^[5]。例如用 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{CN}$ 可得熔点 140—150°C,粘着



点 100°C 之聚酰胺,可溶于丙酮,不溶于苯。

4. 使 α,ω -二氰代叔烷与二元腈作用^[6]:



例如使 1.08 克(1/100 克分子)己二腈与 2.67 克(1/100 克分子) $\text{Cl}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}-\text{Cl}$ 在

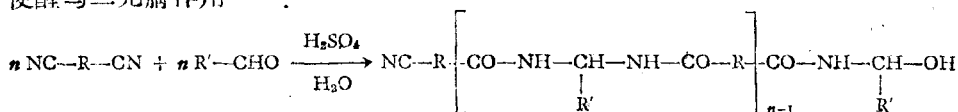
4.8 克 90% 甲酸中按同上条件进行反应,得粘液状聚合体。

用合于上述要求之氯代腈也可得聚酰胺。

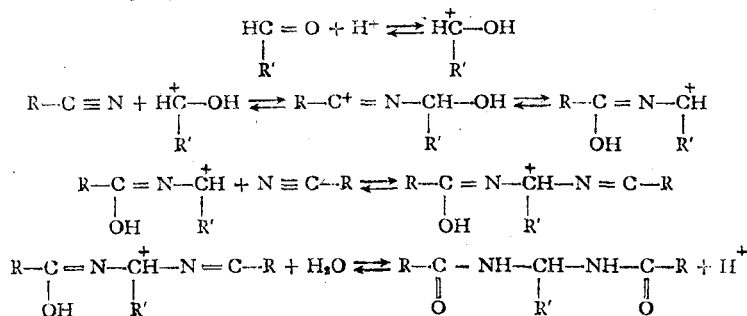
此制法与前三项之不同点是在反应中放出 HX。

上述四个途径基本上属于一个类型,其优缺点也是一致的。主要的问题在于产品性能和原料来源。虽然有的文献^[7]称这样制得的聚酰胺,其聚合度足能满足湿式、干式或熔融纺丝的要求,有的还具有可贵的性能,但未提出具体数据。从结构上推测^[8],尽管所用的中间体都是结构对称的化合物,从而生成的聚合体仍可具有结晶性;但由于分子链上都有取代基或侧链,而且与 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 相隣,因而分子链的活动性较大,结晶性不会很高,所以熔点较低(例如以上介绍的几个例子中,聚合体的软化点一般均不超过 100°C),强度和弹性模数等一般也较低,而伸长率、吸水性以及对溶剂的溶解度等则较高。这样,用于处理纺织物和纸张或用于制造涂料尚可,而用于制造纤维将受到很大限制。特别值得注意的是这些产物中很多相当于由叔碳之二元胺与二元酸生成之聚合体,其熔点与分解点很接近,不适于熔融纺丝^[9]。另外,从原料来源上讲,上述各类中间体的取得也是比较困难的。因此我们认为这些途径对纤维生产上的意义不大。

5. 使醛与二元腈作用^[10-12]。



有关这个途径发表的文献稍多一些,而大部分研究的是甲醛与二元腈的反应。实际上,其反应机理和上述基本相同,可用下列双酰胺的生成过程来说明^[13]。



在这个反应中如用甲醛,一般以用三聚甲醛(三氧陆圀)为宜,因其能在多数之腈类中溶解。由反应式可以看出:用甲醛与己二腈制得之聚合体为耐纶 1,6,由甲醛与壬二腈制得之聚合体为耐纶 1,9,余类推。

关于具体的制备操作,共提出有两种方案:

一种方法是先将腈与醛溶解于甲酸中,然后加入硫酸使进行反应,最后将反应物注于冰水

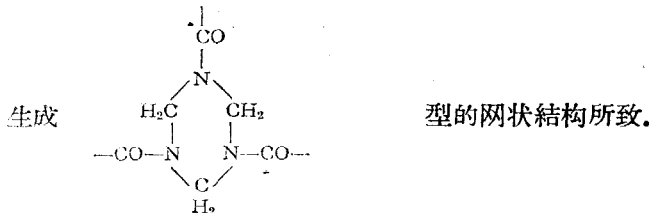
中使反应停止。例如在一个 1 升的三口烧瓶中放 75 克 (0.5 克分子) 壬二腈、15.4 克 (0.17 克分子) 三氧陆因 (相当于 0.51 克分子甲醛) 和 600 毫升 98% 甲酸作成溶液, 将其冷却至 5°C, 然后在冷却与搅拌下用 15 分钟加入 200 克 (2.0 克分子) 浓硫酸, 使反应物维持 26~28°C, 继续搅拌 3.5 小时, 迅速将粘稠之反应液倾注于 4 升之冰水中 (倾注时须充分搅拌冰水), 滤取析出之白色沉淀, 水洗, 用稀碳酸钠溶液洗, 再用水与乙醇洗后, 在 70°C 真空干燥之, 得 91 克白色聚合体粉末 (收率 92%), 其熔点为 240~242°C, 以 90% 苯酚为溶剂时, 其 1% 溶液之比粘度为 0.91。

另一种方法是先分别将醛溶解于腈中和将硫酸溶解于甲酸中, 而后将前者往后者中添加, 最后停止反应时也与上法相反, 是往反应物中加冷水。例如在一个 8 升的不锈钢锅中, 用 550 克 (5.5 克分子) 96% 硫酸与 970 克 (810 毫升) 90% 的甲酸配成溶液, 另外将 49 克三氧陆因 (相当于 1.63 克分子甲醛) 溶解于 176 克 (1.62 克分子) 之己二腈中, 在搅拌下将此溶液往上述酸液中添加, 同时冷却使维持 30°±2°C, 在此温度下搅拌 20 分钟后放热情况减弱, 反应物变稠, 再搅拌 25~30 分钟, 反应物开始凝胶化, 此时立即加入冷水 4 升, 同时强烈搅拌, 然后滤取析出之白色沉淀, 用碳酸钠溶液洗两次, 再水洗一次后干燥之, 得 90 克白色聚合体粉末 (收率 40%), 其熔点为 300~325°C, 以间甲苯酚为溶剂时, $[\eta]$ 为 1.5~2.0。

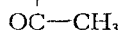
影响反应的因素有以下几方面:

1. 原料的种类与分子比:

两个主要成分的分子比以二元腈: 醛 = 1:1 为宜。如醛过剩, 则反应物极易凝胶化, 制得之聚合体不溶于苯酚, 其原因可能是由于相隣分子链的 N 原子间被 $-\text{CH}_2-$ 所交联, 或



一般的二元腈皆能与醛类反应生成聚酰胺。二元腈之碳链越长或醛之碳原子数越多, 则聚合体之熔点越低, 如引入芳核, 则熔点升高。但如果二元腈中有碱性 N 存在时 (如 $\text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$ 或 $\text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$ 等), 则很难生成聚合体^[11]。



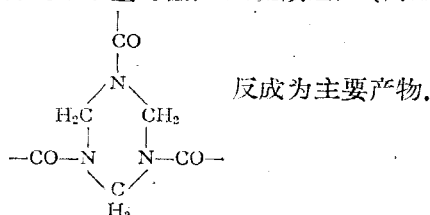
醛类中除甲醛以外, 其他醛与二元腈之反应速度均较慢, 须用较浓之硫酸 (96% 或 100% 的) 作催化剂; 同时由于与 $>\text{C}=\text{O}$ 相隣的 C 上带有 H, 又有酸存在, 故易产生醛本身的缩合反应, 因此必须保持反应温度为 0°C, 以减少这种副反应。但虽然如此, 一般产率仍较低, 所得聚合体之分子量也较低。

在此反应中也可以添加适量之一元腈作为断链剂, 以控制分子量。

2. 催化剂:

在此反应中, 硫酸主要起催化作用, 同时也起一部分溶剂作用。其用量以二元腈: 硫酸 = 1:4 (克分子) 为宜, 再多或再少时, 生成物之分子量均低。如硫酸过少 (例如硫酸: 二元腈

= 0.13:1) 时, 则线型聚合体生成很少, 而



硫酸的浓度一般要求 65~100%。除硫酸以外， H_3PO_4 ，干燥 HCl ， $BF_3 \cdot C_2H_5OC_2H_5$ ，对甲苯磺酸，乙基或甲基硫酸等均可作为催化剂，但因其催化效能较差，故产物之分子量较低。

3. 溶剂：

甲酸为此反应之较好溶剂。其用量以每克分子二元腈用 800 毫升（98% 者）为宜。如少用，则反应物之凝胶化倾向增大，产物变为苯酚不溶；如多用，则反应速度迟缓。

85% 左右之硫酸也是较好的溶剂，同时又起催化作用，故用甲酸-硫酸混合物作反应介质最好，既能溶解原料，又能溶解成品，可使反应系统始终保持均相，能增高产率。

乙酐，氯代乙酸，85% 磷酸等也可作溶剂。但乙酸与二氧陆困不适用，所得产物之分子量太低。

4. 反应温度：

此反应为放热反应，需要在冷却下进行。如反应温度高于 $30^\circ C$ 时，则二元腈将水解，如低于 $0^\circ C$ 时，则反应速度又过于迟缓。

5. 反应时间：

反应时间的掌握非常重要，因为实际上在上述条件下聚合体的生成反应与分解反应是同时进行的。在反应初期，前者之速度大于后者，而后期则后者大于前者，反应物的凝胶化就是分解反应将占优势的标志，因此当反应物开始凝胶化时，应立即用大量冰水稀释之，以抑制分解反应，不然聚合体之产率和分子量均降低。

根据这些条件考虑，第一种制法当比第二种制法优越。如按上述之适宜条件操作时，一般产率均在 90% 以上。

就甲醛和二元腈的反应而论，这个方法在原料来源、反应速度、成品的产率和性能等方面，的确比前四个方法优越多了，但对其他醛来讲则不尽然。而更主要的是对这种方法的估价，还必须探讨一下产品性能是否合乎纤维的基本要求。

据称按上述方法制得的耐纶 1,6 和 1,9 等，可以熔融纺丝，也可以热压成透明而柔软之薄膜；又因其可溶于苯酚、间甲苯酚、 α -萘醇、甲醇-氯化钙、甲酸、硫酸等，故也可溶于丙酮氰醇中进行湿式纺丝或作成薄膜。但

(1) 很不耐酸，甚至在 90 或 100% 的甲酸中 $25^\circ C$ 时就能很快地分解；

(2) 对热极不稳定，熔融之立即分解，并产生交联，故聚合体一度熔融之后，熔点增高，并变为苯酚不溶；熔融纺丝后其丝变脆；在熔点以下热压成型时，虽可以作到不分解，但也产生交联。

(3) 关于其他性能，尚缺乏详细资料。但从结构上推测，用甲醛与二元腈制得之聚合体，属于由奇数 c 之二元胺与偶数或奇数 c 之二元酸生成之聚酰胺，在结晶状态下其相隣分子链上的酰胺基只有半数能相互构成氢键^[15]，因而结晶性和物理机械性能并不太理想，迄今这种类型的聚酰胺纤维之所以未能得到发展，与这一点有很大关系。如果用甲醛以外的其他醛时，则分子主链的构成基本未变，而由于侧链的影响，分子链之间的引力当更小，因而物理机械性能当更不如。

这些缺点对一个纤维来讲，都是不容忽视的基本问题。至于这些缺点的来源，主要是由于利用这种方法只能制造出上述类型的聚合体所致，欲用这种方法制出合于纤维要求而且性能较好的聚合体是不可能的，因此企图用这种方法来代替目前所用的熔融聚合法也是不可能的。

总之，虽然这种方法的优点是反应速度快；温度低；常压；无需惰性气体保护；设备费低；从原料到成品工序也比较少些；原料的取得还比较容易一些；聚合体为粉末状，便于用多种方法

进行加工。但缺点是用酸量大,回收問題并不簡單;副反应多,在制造过程中聚合体分解的可能性仍然存在;特别是由于方法本身所限,产品的性能不能滿足纖維的实用要求。因此我們这种方法在纖維生产上采用的可能性极小,也根本不能代替目前的熔融聚合法;需要另找其他途径。

对此問題,我們既未进行过实验,閱讀的文献也不多,由于水平所限,上述管見难免謬誤,尚希大家共同探討,批評指正。

参 考 文 献

- [1] C. E. Schildknecht, High Polymers, Vol. X, 1956, Section VII, pp. 245—247.
- [2] E. E. Magat, U. S. 2, 628, 216 (1953).
- [3] E. E. Magat, U. S. 2, 628, 218 (1953).
- [4] E. E. Magat, U. S. 2, 628, 219 (1953).
- [5] C. J. Albisetti, U. S. 2, 620, 327 (1952).
- [6] E. E. Magat, U. S. 2, 628, 217 (1953).
- [7] J. A. Somers, British Rayon Sc Silk J., 30, No. 350, 52—54 (1953).
- [8] R. Hill, Fibers from Synthetic Polymers, 1953, pp. 136—137.
- [9] H. Klare, Technologie und Chemie der Synthetischen Fasern aus Polyamiden, VEB Verlag Technik Berlin, 1954, S. 21.
- [10] D. T. Mowry & E. L. Ringwald, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4439—4441 (1950).
- [11] D. T. Mowry, Brit., 677, 516; U. S. 2, 617, 786 (1952).
- [12] E. E. Magat et al., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1031—1035 (1951).
- [13] E. E. Magat et al., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1028—1031 (1951).
- [14] H. Fener & S. M. Pier, J. Amer. Chem. Soc., 76, 105—107 (1954).
- [15] B. B. Коршак 著,“高分子化合物化学”,中譯本,科学出版社, 1955, p. 64.