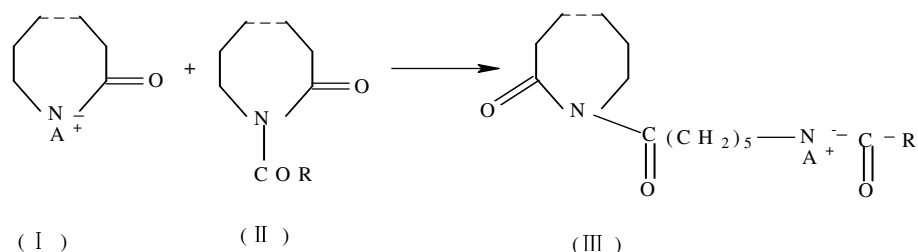
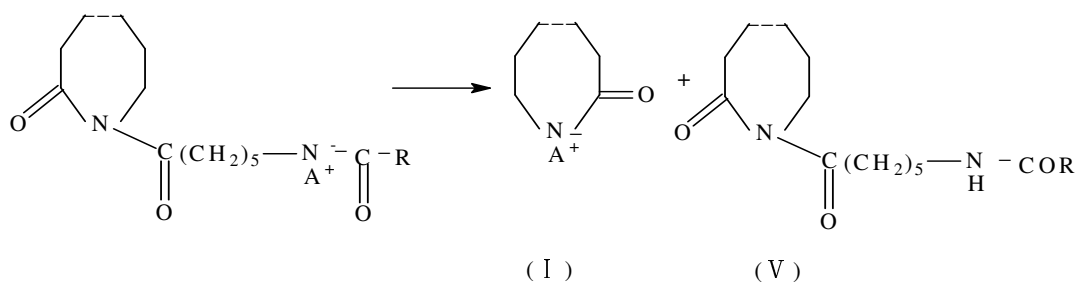


伯胺阴离子(II)比环酰胺阴离子(I)不稳定,碱性强,故这步反应很难进行。要解决这一问题,可行的办法是使反应生成的不是伯胺阴离子。具体措施是加一些酰基化试剂(酰氯、酸酐、异氰酸酯等)和己内酰胺单体作用生成酰基化的己内酰胺(III)。这样反应就为(I)和(III)之间的反应所代替:



生成的(IV)也是酰胺阴离子,所以反应易于进行。

接下去(IV)和单体发生交换反应,再生(I)和(V)((V)即类似于(III)):



(I)和(V)又继续反应,如此反复使链不断增长。这样的链增长机理是比较特殊的。这项研究应用于生产实际时,得出一种用碱催化的快速聚合方法,此法用于制造尼龙-6 塑料,通常称为浇铸尼龙(MC 尼龙)。浇铸尼龙比一般尼龙聚合时间大大缩短(约 1h 即可完成),相对分子质量也较高(可达  $3.5 \times 10^4 - 7 \times 10^4$ ),机械性能良好,常用于浇铸机械零件如齿轮、轴承和机床导轨等。

### 三、 主要试剂和仪器

#### 1. 主要试剂

名称	试剂	规格	用量
单体	环己酮	AR	14g
引发剂	醋酸钠	AR	20g
溶剂	氯仿	AR	20ml
羟胺盐酸盐	AR	14g	
酰基化试剂	甲苯二异氰酸酯(TDI)	AR	0.182g
$\omega$ -氨基己酸	AR	10g	

#### 2. 主要仪器

三口烧瓶 50ml 一个、搅拌器、高温油浴、真空体系、熔融纺丝简单装置

### 四、 实验步骤

#### 1、己内酰胺的合成

环己酮肟的制备 将 20g 醋酸钠置于 250ml 三角烧瓶中, 加水 60ml, 使醋酸钠溶解, 此时若有不溶物质需过滤除去。再加入 14g (0.2mol) 羟胺盐酸盐使溶解, 略微加热此溶液使其达到 35-40℃。分批加入 15ml 环己酮, 每次约 2ml, 边加边摇动, 即有白色环己酮肟晶体析出。若此时环己酮肟结晶呈白色小球状, 则表示反应未完全, 尚有环己酮存在, 需继续振摇。待加完后, 用橡皮塞塞住瓶口, 激烈振摇 2—3 min, 环己酮肟呈白色粉状结晶析出。冷却后抽气过滤, 并用少量水洗涤晶体, 抽干后在滤纸上将晶体压干, 放在空气中晾干。纯环己酮肟为白色晶体, 熔点 89-90℃。

环己酮肟重排制备己内酰胺 在一个 800ml 烧杯中放置 10g 环己酮肟及 80%硫酸 20ml, 转动烧杯使两者很好混溶。用小火加热, 当开始有气泡产生时 (约在 120℃) 立即移去烧杯下的火焰。此时发生放热反应, 温度自行上升 (可达 160℃), 反应在几秒钟内即可完成。待稍冷后, 将此溶液倒入一个装有搅拌器、温度计、滴液漏斗的 250ml 三颈瓶中, 并在冰-盐浴中冷却。当溶液温度下降至 0-5℃时, 自滴液漏斗中小心缓慢地滴入 24%氢氧化钾溶液, (此时温度应控制在 10℃以下, 以避免己内酰胺在温度高时发生水解), 直至溶液对石蕊试纸呈碱性 (通常约需加 24%氢氧化钾溶液 130ml, 在 70-80 min 内加完)。

在中和过程中有硫酸钾析出, 抽气过滤除去之, 滤液倒入分液漏斗中, 每次用 20ml 氯仿萃取, 共萃取五次。固体硫酸钾用 10ml 氯仿洗两次, 合并氯仿溶液, 用 5ml 水洗涤, 以除去氯仿层中的碱性。然后在水浴上蒸除氯仿, 产物可用减压蒸馏方法纯化。在用油泵减压前, 应先用水泵减压以蒸除残余氯仿。己内酰胺在 127-133℃/7mmHg 或者 139-140℃/12mmHg 下沸腾, 可得己内酰胺 6—7g。纯己内酰胺的熔点 68-70℃。己内酰胺易吸潮, 应贮存在密闭的容器中。

注意事项:

(1) 环己酮肟重排制备己内酰胺时, 由于重排反应很激烈, 故需用大烧杯以利散热, 使反应缓和。环己酮肟的纯度对重排反应有影响。

(2) 环己酮肟重排制备己内酰胺时, 用氢氧化钾中和时, 开始的 10ml 须加得十分缓慢, 以免温度急剧升高影响产品得率。氢氧化钠虽比氢氧化钾便宜, 但若采用氢氧化钠中和, 因析出大量的硫酸钠水合物固体, 影响散热, 从而影响产品得率。也可以采用 20%的氢氧化铵溶液中和。

## 2、己内酰胺的碱催化(阴离子型)聚合

50ml 三颈瓶中加入 25g 己内酰胺单体, 加热到 110℃, 加入氢氧化钠 35—45mg (摩尔比 1:0.004-0.005), 并在搅拌下抽真空。升高温度至 130-140℃, 并在此温度下保持抽真空 15-20min, 以保证尽量除去水份。停止抽真空, 加入 0.182g 甲苯二异氰酸酯 (酰基化试剂和单体的摩尔比为 0.003:1), 迅速搅匀后倒入在烘箱中维持恒温在 160℃的干燥模具 (本实验中以 25mm×200mm 长的试管为模具) 中, 在烘箱中保温 15min 左右即开始聚合, 保温 1h 后取出脱模。

## 五、结果讨论

因为本实验是使用常压聚合法, 水在己内酰胺尚未聚合前就容易脱离反应体系, 因而不适宜用水作催化剂。改用  $\omega$ -氨基己酸作催化剂, 在反应机理上则是一样的。若要采用水作催化剂, 须在封管或高压中进行反应。例如在一玻管中加入 3g 己内酰胺, 再用滴管加入单体质量 1%的蒸馏水。用纯氮置换去玻管中的空气后, 封闭管口, 加上保护套后放入聚合炉于 250℃加热 5h。反应后期应得极粘稠的熔融物。

尽量除尽反应体系中的水份 (单体中, 以及单体和氢氧化钠反应生成) 是实验成败的关键。

通常模具温度应比铸料液温度高 20-30℃为宜。

## 六、试验拓展

1、己内酰胺的水催化开环聚合在装有搅拌器、温度计、通氮管和冷凝管的三颈瓶或四颈瓶中，假如 90g (约 0.8mol) 己内酰胺和 10g  $\omega$ -氨基乙酸 (约 0.076mol)，用砂浴或高温油浴加热。混合物熔化后，把温度计插入熔融体内，在 140℃ 时开始搅拌，慢慢将温度上升至 250℃。5h 后得到一无色粘稠熔融物，趁热倾入烧杯内。所得聚己内酰胺的熔点为 216℃。聚合物中仍含有己内酰胺单体和低聚物，可用热水甲醇抽提掉。在间甲苯酚或浓硫酸中测特性粘度。

### 2、应用试验

**熔融纺丝** 最简单的熔融纺丝试验是将聚合物在试管中融融，用玻璃棒蘸入熔体。然后慢慢拉出。这样得到的“丝”是不均匀的，也得不到长丝。连续熔融纺丝的简单实验装置如图 2-6。将聚合物放在厚壁玻璃管内，用烧瓶中的加热液体将聚合物熔融后，切去毛细管尖端，用氮气将熔融的聚合物从厚壁玻璃管下部毛细管中连续压出，压出的纤维在圈丝管上绕成线团。

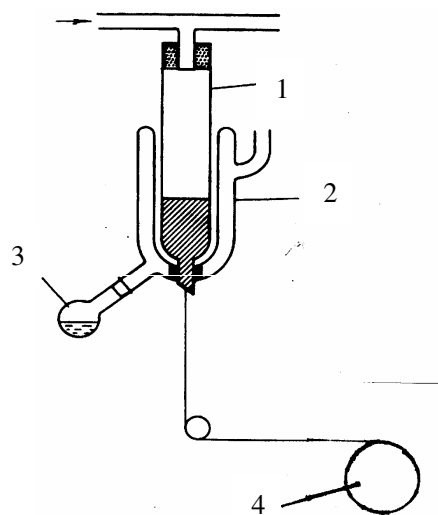


图 2-6 熔融纺丝实验装置

1、厚壁玻璃管 2、夹套 3、烧瓶 4、圈丝管

## 七、背景知识

尼龙是最常见的人造纤维。1940 年用尼龙织造的长统丝袜问世时大受欢迎，尼龙从此一举成名。此后在二战期间，尼龙被大量用于织造降落伞和绳索。不过尼龙最初的用途是制造牙刷的刷毛。尼龙属于聚酰胺，在它的主链上有氨基，具有极性，会因氢键的作用而相互吸引。所以尼龙容易结晶，可以制成强度很高的纤维。

尼龙分尼龙 6,6、尼龙 6、尼龙 1010 等。其实尼龙 6 和尼龙 6,6，区别不大。之所以两种都生产，只是因为杜邦公司发明尼龙 6,6 后申请了专利，其它的公司为了生成尼龙，才发明出尼龙 6 来。尼龙 6 聚己内酰胺，我国商品名称锦纶，其产量仅次于尼龙 6,6，工业上由己内酰胺开环聚合制成，产量额超过 1,000,000 吨。

1938 年德国的 I.G. Farbenindustrie 公司的 Paul Schlack 开发出聚  $\epsilon$ -己内酰胺。1939 年，这种初期纤维便作实验工厂规模生产，而自第二次世界大战起，由  $\epsilon$ -己内酰胺制造尼龙 6 的生产，已在许多国家中发展，特别是在欧、日，并且产量仅次于尼龙 6,6。尼龙 6 的一般特性，与尼龙 6 的类似，主要差别是尼龙 6 有较低的熔点、较大的吸湿性及优良的染色性能。

尼龙 6 用于制造轴承、齿轮等制件。它比尼龙 6, 6 具有更高的冲击强度。尼龙 6 作为工程热塑性塑料, 因其具有强度高、重量轻的特点而用于制造家具的脚轮, 具有耐水、耐油的特性。