

N-乙炔基-9-氮芴

KURT C. FRISCH 原著

科学出版社

N-乙炔基-9-氮芴

K. C. FRISCH 原著

李斌才 曹孟骏 赵清越 译

刘达夫 高国经 校

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)
北京市書刊出版業營業許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1958 年 8 月第 一 版

書号: 1322 字数: 13,000

1958 年 8 月第一次印刷

开本: 850×1168 1/32

(京)0001-3,580

印张: 9/16

定价: (10) 0.14 元

N-乙烯基-9-氮蒽

目 錄

一、導言	1
二、製造	1
I. 試驗室合成	1
1. 克雷摩及拍金法	1
2. 大槻、岡野及竹田法	2
3. 密勒及弗勞華斯法	3
II. 工業製造	3
III. 精制及分析	6
1. 精制方法	6
2. 分析方法	6
IV. 儲運及注意事項	6
1. 毒性	6
2. 穩定處理	7
三、物理性質	7
I. 熔點	7
II. 沸點	7
III. 密度	8
IV. 粘度	8
四、化學性質	9
I. 加氫反應	9
II. 硫化氫和硫醇的加成	9
五、聚合反應	10

I. 聚合方法.....	10
II. 催化剂.....	12
III. 共聚反应.....	13
六、文献.....	14

N-乙烯基-9-氮茚

K. C. 福尔利什 (Kurt C. Frisch) 原著

一、导 言

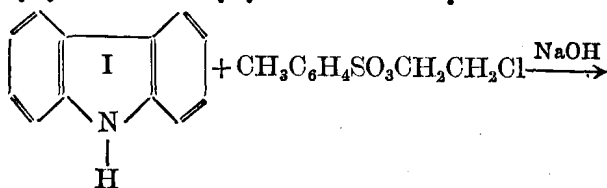
N-乙烯基-9-氮茚在工業上及技术上最近才得到發展。N-乙烯基-9-氮茚虽在 1924 年即由克雷摩 (Clemo) 及拍金 (Perkin) 首先合成^[8]。但它在工業上的进展却是在累普 (Repp) 建立了一向認為是不安全的在高温高压下用乙炔进行乙烯基化的新方法之后才开始的。用乙烯基化合成乙烯基-9-氮茚的方法^[39]是在 1935 年發表的，以后德國法本化学公司 (I. G. Farbenindustrie) 的大規模研究才导致乙烯基-9-氮茚的工業生产及实用。它的聚合物称为 Luvican。

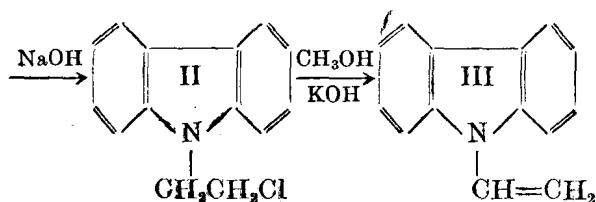
在美国，乙烯基-9-氮茚的研究在第二次世界大战前几年就已开始。第二次世界大战中云母的缺乏是研究和展开寻找云母代用品的重要因素。由於乙烯基-9-氮茚的突出的电学性質及較高的抗热性質，当时它得到了特殊的注意。虽然云母的不足是暫时的，但聚乙烯基-9-氮茚在 Pollectron (通用苯胺和膠片公司，General Aniline & Film Corp. 出品) 这一商名下，广泛应用於不能使用云母的地方。現在，此單体的突出的工業应用是用於固定的电器設備中，例如在繞轉及平板电容器中，作介电浸漬物。

二、制 造

I. 試驗室合成

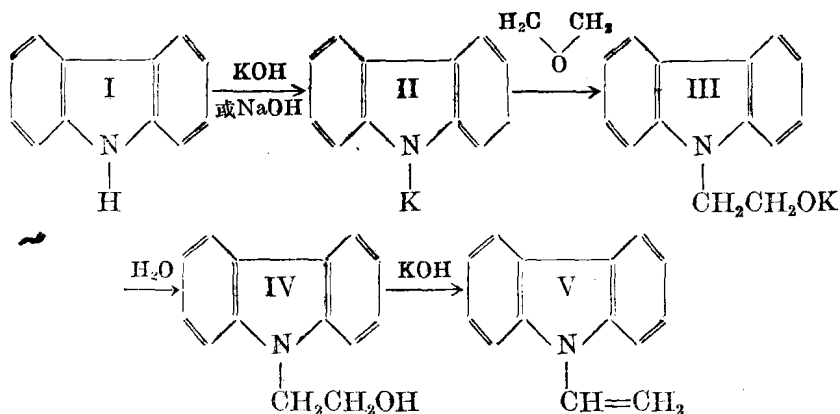
1. 克雷摩 (Clemo) 及拍金 (Perkin, Jr) 法^[8]:





在氫氧化鈉存在下，9-氮茚與對-甲苯磺酸 β -氯乙酯反應即生成 N- β -氯乙基-9-氮茚(II)。后者再與氫氧化鉀甲醇溶液反應即得 N-乙烯基-9-氮茚(III)。克雷摩及拍金未报导產率。

2. 大槻(Otsuki)、岡野(Okano)及竹田(Takedo)^[35]法:



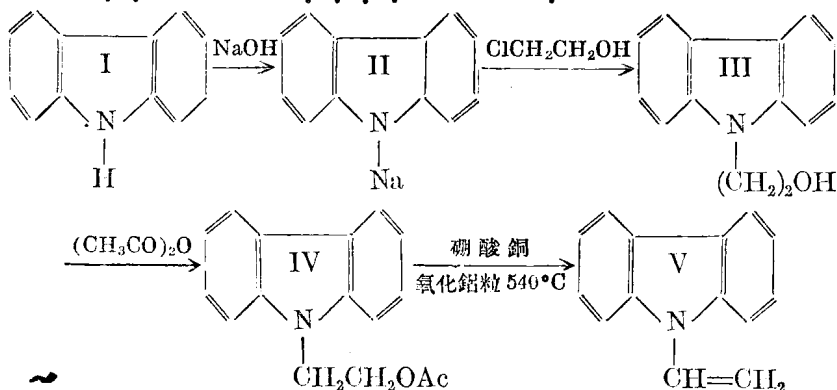
根据报导,这个方法的产率最好。

实验: 將 170 克精制的 9-氮茚及 56 克 KOH 於鉄坩鍋內在約 240°C 加熱 2—3 小时(如用 NaOH, 則需 40 克, 於 340°C), 在水分連同少量昇华的 9-氮茚蒸去后, 留在坩鍋內的是固体的黃色鉀鹽(II)。將此鉀鹽移出, 並於真空干燥器中冷却。產量約 200 克。

將 9-氮茚鉀鹽磨碎, 散佈於三口燒瓶內的 200 克二甲苯中。在攪拌下, 於約二小时的時間內, 从一个分液漏斗加入 44 克液体环氧乙烷和 200 克冷二甲苯配成的溶液。繼續攪拌三小时, 同时將溫度慢慢昇至 50°C 。而后, 將瓶中反应物過濾, 加入少量水, 並攪拌使醇鹽分解, 乃得棕色液体。在常压下蒸去溶剂, 將残余液体真空蒸餾。N-羟乙基 9-氮茚(IV)在 10 毫米汞柱压力下, 230°C 蒸出。產量約

190 克。在二甲苯中使 N-羥乙基-9-氮茈重結晶，乃得無色細針狀产品，熔点：81—82°C，沸点：234°C/10 毫米汞柱。將 (IV) 用 KOH 脫水，乃得 N-乙烯基-9-氮茈(V)，产率很好。

3. 密勒 (Miller) 及弗勞華斯 (Flowers) 法^[31]：

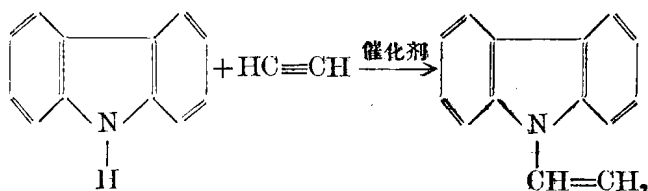


先用氫氧化鈉使 9-氮茈变为鈉鹽，而后再令与氯乙醇反应，乃得 N-β-羥乙基-9-氮茈 (III)。后者与乙酸酐共同迴流制得它的乙酰氧衍生物。再在 540°C ，3—20 毫米汞柱压力下使所得乙酰氧衍生物通过直立的、以硼酸銅 氧化鋁粒填充的塔，即得到 N-乙烯基-9-氮茈。产率为 23%。

除上述各試驗室方法以外，松井 (Matsui)^[29]曾使 9-氮茈气体与乙炔通过热的碱石灰管制得了少量的乙烯基-9-氮茈。N-乙烯基-9-氮茈的大規模生产就是以 9-氮茈及乙炔为原料的。这个方法將在下节中予以詳細地討論。

II. 工業制造

乙烯基-9-氮茈的工業制造方法基於下式所表示的 9-氮茈与乙炔的反应：



这个單体的制造是以分批法在 400 升的鉄制压热器中进行的(圖1)。每次所用原料計有 100 千克 9-氮茛, 100 千克六氫化二甲苯, 3.2 千克氫氧化鉀, 及 1 千克氧化鋅。將这些原料在 500 升的鉄鍋中混合成悬浮液后, 加到攪拌着的压热器中, 並加热至 $120-130^{\circ}\text{C}$ 。用氮將器中的空气驅除。在 10—20 大气压下引入乙炔。每克分子 9-氮茛用 1 克分子的乙炔。如果温度可升至 280°C , 則反应相当快地进行, 約需 4—5 小时, 即可完成。生成的乙炔基-9-氮茛溶解於溶剂中。反应完成时得到 40% 的乙炔基-9-氮茛的六氫化二甲苯溶液。六氫化二甲苯亦可用作反应溶剂。

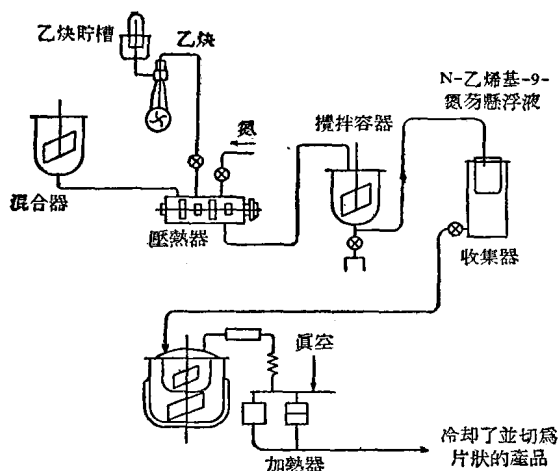


圖1. 乙炔基-9-氮茛單体的制造

將反应混合物移至另一鍋中, 加入 25 公升 5% 的氫氧化鉀溶液, 並攪拌 15 分鐘。將水層放出, 將乙炔基-9-氮茛的六氫化二甲苯溶液移入容量为 2000 升的貯槽內。五批溶液 (1000—1100 千克) 混合后, 在容量为 1,500 升的电热蒸餾鍋中蒸餾。六氫化二甲苯在常压下蒸出, 回收再用。乙炔基-9-氮茛可在真空(5 毫米汞柱), $180-200^{\circ}\text{C}$ 下蒸餾。蒸餾時加入 0.5% 的苯替苯胺-[2] 或 1—3% 的氫氧化鉀以防止或減緩聚合作用。

粗乙炔基-9-氮茛(熔点 $64-66^{\circ}\text{C}$)的产率約为 80% (400—450 千克)。用於聚合, 这种产品还是不够純的, 尚需进一步用甲醇重結

晶精制。用1—2大气压下的蒸气加热使片状的粗乙炔基-9-氮茛(250千克)溶解於甲醇(1250升)内,然后将所得溶液移入铜质的结晶槽中。使用真空一直到温度降低至 30°C ,再用水套水冷至 20°C 。这两项操作都是在不断搅拌下进行的。用氮气将晶体乙炔基-9-氮茛压滤分离,並以1000升水洗滌。將母液加热,並抽真空可得第二批结晶。然后将母液棄掉。这样所得到的晶体乙炔基-9-氮茛約含有20%的水。精制步骤的产率为粗产品的85—90%。以上系累普^[36]和克来恩(Kline)^[23]的方法。

在專利中有很多变更反应条件如温度、催化剂、及稀释剂等的数据^[20-22,39,40,46]。虽然較好的催化剂似乎是氢氧化钠或氢氧化钾和氧化锌的混合物,但碱金属或碱金属醇金属也可以应用^[40]。除氧化锌以外,锌的化合物如锌粉、碳酸锌、磷酸锌、硫化锌、以及碱金属的锌酸盐等也曾被使用过^[20]。

开斯納(Keyssner)及武尔夫(Wolff)^[22]报导:使用碱金属或强碱性金属的化合物和氨或叔杂环胺作催化剂是特別强的加速法。氮苯、氮萘、異氮萘及它們的衍生物都是适用的杂环胺。

除上述稀释剂:六氢化甲苯或六氢化二甲苯以外^[36,23],其他溶剂如甲醇、乙醇、丁醇、二元醇类中的乙二醇或氧撑乙二醇,及烴类中的某些化合物如环己烷、苯、甲苯、四氢化萘,或十氢化萘也都可以用於乙炔基-9-氮茛的生产^[4,20,22,40]。

为了合理地安全使用乙炔,使用了氮、甲烷、或氩等惰性气体。以惰性气体稀释乙炔的结果是增加总压力以致影响反应速度及反应产率。培勒(Beller),克利斯脱(Christ)及威尔斯(Wuerth)^[4]设计了一种方法,以任何适当的方式使乙炔与揮發性的有机稀释剂蒸气混合,反应即可在較低的压力下进行,且有較高的反应速度和較高的反应产率。茲將此法說明如下:

於一密閉反应器內裝入由130份9-氮茛及212份环己烷制成的悬浮液和少量的氧化锌及氢氧化钠。用氮驅除反应系統中的氧,再用真空泵將氮抽出。为了使乙炔饱和以环己烷,使乙炔在每平方吋4磅压力下通过保持於 79°C 的环己烷。將饱和以环己烷的乙炔壓縮

使压力达每平方吋 170 磅，並加热至 145°C ，然后引入反应器中的 9-氮茛和催化剂的环己烷悬浮液中。在反应过程中，將未反应的乙炔抽出並循环使用之。当理論量的乙炔与 9-氮茛反应后（約需二小时），將反应物冷却。冷却后过滤除去不溶解的催化剂，进行濾液的分餾，环己烷蒸出后，減压蒸餾乙烯基-9-氮茛。产率达理論值的 95 至 99%。

III. 精制及分析

1. 精制方法：乙烯基-9-氮茛的純度对誘导聚合反应的难易有很大的影响。所用乙烯基化合物的純度愈高，其聚合傾向亦常常愈大。此單体可以用仔細的、最好是在減压下进行的蒸餾来精制，並用碱金屬或沸点不太低的有机鹼等阻滯剂以防止其聚合^[38]。

用結晶方法也可以得到純的、具有高度聚合傾向的乙烯基-9-氮茛^[38]。

从含有經基的溶剂中得到的晶体比从苯或揮發油中得到的晶体聚合得慢^[38]。

2. 分析方法：各种标准方法都被採用来分析 N-乙烯基-9-氮茛。其中首先是氮，碳，氢的元素分析。此外，不饱和度和分子量的測定亦应进行。最近發展了一个快速而有效的不饱和度的測定方法^[28]，對於乙烯基-9-氮茛也得到了極好的結果。这个方法是加乙酸汞於乙烯化合物的双鍵上，每一参加反应的乙酸汞分子离解出一分子的乙酸。反应在甲醇中进行，因为此反应在甲醇中往往比在水中进行得快。所游离出的乙酸用标准氢氧化鈉溶液滴定，所消耗的氢氧化鈉量就是不饱和度的直接量度。

IV. 儲运及注意事項

1. 毒性：塔波莎 (Tabershaw) 和司肯納 (Skinner)^[44] 曾进行乙烯基-9-氮茛的生理效应的研究。他們指出与此物接触可發生皮炎。实际病例的研究指出患者所得的是因过敏症的原因而發生的典型的急性濕疹皮炎，其严重程度決定於接触時間的長短。不患病似乎也是可能的，因为許多工人对它已失去了敏感性。患者除在患病初期会發燒而外沒有系統的反应，但偶然也可使身体的任何一部分腫脹及皮膚变色。

茲列举应注意事項如下:

a. 操作应在有很好通風的地方进行,使用很好的通風櫥,特别是进行聚合的地方。

b. 应穿着保护服,包括橡皮手套及工作鞋。

c. 在臉上、頸上、或任何曝露的部分应当使用保护軟膏,例如美国公共衛生局 (U. S. Public Health Service) 的新 2,4,6-三硝基苯甲硝胺軟膏^[44]。

d. 应具备有适当的衛生設備。

虽然,其他不同类型毒害的可能性还未完全探查过,在任何情况下,与皮膚接触及吸入乙炔基-9-氮茛蒸气或粉末总是应当避免的。在某些情况下,空气中微量的乙炔基-9-氮茛粉末已足以引起皮炎。也应当說明各人对乙炔基-9-氮茛的敏感性是不同的,根据报导,紅髮人对皮膚的刺激是不敏感的^[9]。

2. 稳定处理: 曝置於光線下,乙炔基-9-氮茛是要变黑的。

此單体的阻化剂多数是胺类及酰胺类碱性物質(例如甲酰胺及二甲基甲酰胺),但某些醇类如十八烷醇也曾被使用过^[43]。

三、物理性質

N-乙炔基-9-氮茛是无色的晶形固体,曝置於光線下則变黑。它不溶於水,但可溶解於下列溶剂中:甲醇,乙醇,戊烷,己烷,对二氧陆圓,丙酮,氯苯,环己烷,四氯化碳,乙酸乙酯,四氢化萘,三氯甲烷,四氢化氧杂茂。

I. 熔点

關於 N-乙炔基-9-氮茛的熔点各方面的报导不同,可自 61 至 67°C^[8, 29, 31, 35, 43]。从甲醇中再結晶的純品在 67°C 熔化^[9]。

II. 沸点

測定 N-乙炔基-9-氮茛的实际沸点是困难的,因为尚未到达沸点,它已开始昇华。以下数值是以通常實驗室方法測定的^[43]:

溫度, °C

110

150—155

壓力, 毫米汞柱

1

2

III. 密度^[43]

溫度, °C

70

80

90

100

106

密度, 克/立方厘米

1.094

1.088

1.082

1.075

1.072

以上数据繪於圖 2.

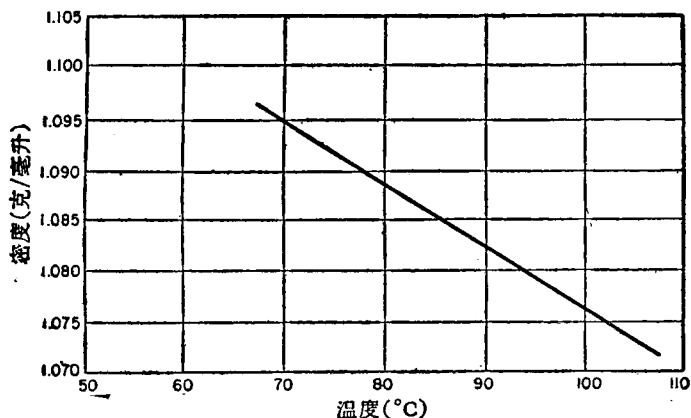


圖 2. 溫度對 N-乙炔基-9-氮蒽密度的影響

IV. 粘度^[43]

溫度, °C

70

80

90

100

110

120

粘度, 厘泊

4.47

3.45

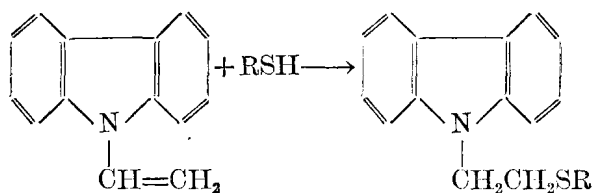
2.69

2.14

1.87

1.66

以上数据繪於圖 3.



五、聚合反应

N-乙烯基-9-氮茚可以按标准的方法进行本体聚合、溶液聚合、或乳液聚合。累普^[36,23]發展了用碱性氧化剂进行悬浮液聚合的一种新方法。这个新方法是偶然被发现的,当累普试图用保捷-莫萊特拉 (Bozel-Moletra) 氧化甲苯为苯甲酸的方法去氧化乙烯基-9-氮茚为相应的 N-羧基酸时,他发现单体定量地聚合了而氧化反应却没有进行。

I. 聚合方法

在德国,乙烯基-9-氮杂茚工业上的聚合方法是累普^[36]和克莱恩(Kline)所提出的^[23]。这个方法如下:

聚合反应是在具有 2,300 升容积的铁质容器中进行的(圖 4)。此容器具有为均匀混合用的搅拌器和挡板及耐 20 个大气压的蒸汽夹套。每次用料 750 千克乙烯基-9-氮杂茚, 112 千克氢氧化钠(50% 的水溶液), 14 千克以足够氢氧化钠使呈黄色的重铬酸钠,及足量的水使总重量为 1,500 千克。将此混合物加热并搅拌 3 天,同时使温度从 120°C 升至 180°C, 压力为 18 个大气压。加入少量的(約 0.4%)耐氧化的乳化剂以防止聚合产物的附聚,例如丁基萘磺酸钠(Nokal BX)。使母液从冷却了的聚合物中排出。将聚合物在埃雷氏(Eirich)磨上加水研细,过滤并洗涤。然后以水及甲醇提取以除去其中的 5—10% 的单体。最后将聚合物过滤并在 110°C 下通空气干燥。产品是 1—2 毫米大小的颗粒,其商业名称为 Luvican M150, 应用于在 220—230°C 下注射模塑。

累普(Reppe), 开斯纳(Keyssner)及多累尔(Dorrer)曾描述了一个乙烯基-9-氮茚溶液聚合的例子^[38]。

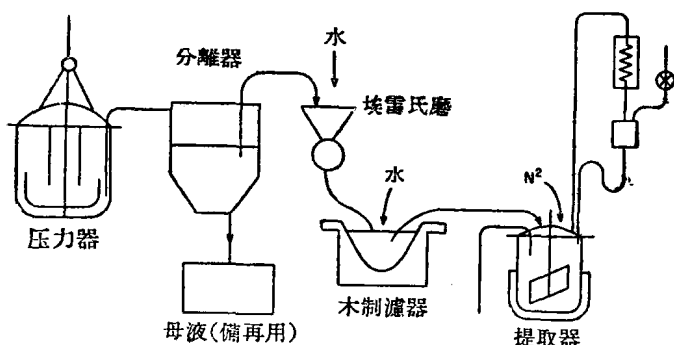


圖4 乙烯基-9-氮蒽的聚合过程

將 100 份 N-乙烯基-9-氮蒽溶解於 150 份甲苯中，於 40°C 下引入少量的氣體氯化氫以進行聚合。24 小時後加入乙醇使聚合物沉淀，如此得到白色的細粉狀產品，產率很好。

乙烯基-9-氮蒽的乳液聚合可以下列說明^[38]：

以 2 份丁基萘磺酸鈉，1 份土耳其紅油，500 份水及數滴 20% 氨溶液與 100 份 N-乙烯基-9-氮蒽乳化。將反應混合物在攪拌下加熱，保持溫度在 $95-98^{\circ}\text{C}$ ，並緩緩地加入 3 份 30% 的過氧化氫。注意經常使溶液保持微鹼性，必要時可加入少量氨。30 小時後加入少量酸使產物凝聚。為了精制可以再將聚合物用甲醇提取。

本体聚合可用以氮稀釋了的少量氯化氫處理熔融狀的 N-乙烯基-9-氮蒽來進行^[38]。聚合反應非常劇烈，放出大量的熱。必須小心地控制溫度使不超過 140°C ，否則聚合物變色，且在聚合物中產生氣泡。

福魯登堡 (Freudenberg)^[13] 曾描述了一個控制乙烯基-9-氮蒽聚合的有意義的例子。少量的 (0.01—1%) 對氧氮陸圓與單體乙烯基-9-氮蒽混合，在熔點 ($61-67^{\circ}\text{C}$) 至 100°C 間可以抑制聚合，但在 120°C 聚合反應很容易進行。這個事實可卓越地用於以熔融單體浸潤多孔物質，然後加熱至 $120-130^{\circ}\text{C}$ 使完全聚合。用了對氧氮陸圓在室溫下的功率系數從 0.08% 改善到 0.06%。

為了某些應用，聚合物可被分級^[5]，先將 N-乙烯基-9-氮蒽溶解

於苯或二氯甲烷內，然後加甲醇沉淀具有溶液粘度大於4的級份。溶液粘度的定義是在25°C下2%苯溶液的粘度與苯的粘度之比。高分子量的級份可形成不需要支持的薄膜，適用於電容器中，未分級的聚合物用於電容器中是太脆了。

為了減低聚合物所固有的脆性，可以進行聚合物分子的取向。這可以使聚合物在260—280°C通過噴嘴或狹縫壓出，或在熱滾筒間進行滾壓而實現^[37]。此外還可以再補加拉伸處理以增高與纖維軸平行方向的強度。

文獻上還有許多在反應條件上及催化劑性質上不同的關於乙烯基-9-氮芴的聚合方法的記載^[16, 38, 41]，但基本上是與上述例子相似的。

II. 催化劑

很多種N-乙烯基-9-氮芴的聚合催化劑已經成功地研究出來了。一般講，酸性物質、紫外光、氧及熱是主要的聚合催化劑。

在酸性催化劑中可以提及的有氟化硼、四氯化錫、氯化鋅、氯化鋁、二氧化硫、二氧化碳、氯化酰類如光氣、磺酰氯、亞磺酰氯、乙酰氯或苯甲酰氯及鹵化氫等^[38]。許多過氧化物如過氧化鈉、過氧化鋁、過氧化氫、有機過氧化物及過硫酸鹽等都是效力很強的催化劑^[38]。這類物質通常與鹼性物質如氫氧化鈉同時使用。氫氧化鉀、鹼金屬及鹼土金屬的氧化物，碳酸鹽，乙酸鹽，磷酸鹽或甲酸鹽等都可以用以代替氫氧化鈉。氨及有機鹼也可以用，但在這種情況下必需用較多的催化劑。

除過氧化物及過硫酸鹽外，氧、臭氧、或其他氧化劑如過硼酸鹽，鉻酸鹽、氯酸鹽、高氯酸鹽或硝酸鹽等，在它們沒有像高錳酸鹽那樣對N-乙烯基-9-氮芴有過強的氧化作用情況下，也可以應用^[38]。也曾報導硫及其化合物，例如二硫化碳、苯硫酚及甲苯硫酚是活潑的聚合助催化劑^[38]。具有大表面積的物質，如活性碳及漂土可以用作加速劑。

光，特別是短波的光的作用已如上述。

III. 共聚反应

累普等^[38]曾經报导了各种各样的乙烯基-9-氮茛的共聚物，其中有乙烯基醚类、乙烯基酯类、氯乙烯、苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸酯类、丙烯腈、不饱和酮类、不饱和烃如丁二烯、异戊二烯或乙烯基乙炔及干性油如亞麻仁油或桐油。

与較大比例的異丁烯共聚可以得到在性質上与橡膠相似的共聚物^[18,32,33]。苯乙烯与乙烯基-9-氮茛的共聚物具有很高的热扭曲温度(127°)，並在 3×10^9 週下有較低的介电性質損失(0.00081)^[45]。克来恩报导了乙烯基-9-氮茛与苯乙烯共聚物的性質^[23]。其热稳定性(馬丁斯 Martens 法)，揉曲强度及流动温度(注射試驗)随苯乙烯含量的增加而降低，但其他性質則和純的聚乙烯基-9-氮茛基本上沒有差別。

氟化苯乙烯，如对-氟苯乙烯，3,4-二氟苯乙烯与乙烯基-9-氮茛共聚可得到有用的电絕緣物質^[6]。

英国專利^[15] 464, 808 曾描述了乙烯基-9-氮茛与苯乙烯，丁二烯及乙烯基醚等的共聚物。共聚物的取向是在 200°C 以上挤成帶狀物，片狀物，棍狀物或管狀物，或以热滾筒滾压並以第二对較低温度和較高速度的滾筒使之伸張而實現的。也可以用注模机在 200°C 以上注射而受料模温度为 50—200°C；使共聚物形成板狀物或棍狀物以达到同一目的。

聚苯乙烯-EH (“Polystyrol EH”)是法本化学公司以 25 份乙烯基-9-氮茛，25 份丙烯腈，及 50 份苯乙烯制造的共聚物的商品名称。將乙烯基-9-氮茛溶解於苯乙烯及丙烯腈內，並將此溶液加入水中，而后进行乳液聚合，产品在 160°C 干燥。“聚苯乙烯-EH”具有較高的軟化点，並且在沸水中不收縮。其 K-值为 100—105 (分子量为 500,000)。此共聚物还可以用於制造印刷活字^[26]。