

尼龍新製法

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

一、前言

縱使是不大熟悉化學的人，大概也都知道尼龍 (nylon) 這兩個字吧。尼龍是在 1938 年被研製出來，而在日本則到第二次世界大戰後的 1951 年開始生產，乘着經濟方面的高度成長，迅速發展成為明星產業，奠定了今日高分子工業與石油化學工業的基礎。

女性所穿的薄質尼龍絲襪，現在已經是任何人都能買到的商品，但在戰後不久時，尼龍絲襪是大家夢想的商品，僅能透過佔領軍的關係來獲得，對女性而言，真是令人垂涎的物品。

尼龍這名稱，本來是美國杜邦 (Du Pont) 公司產品的商標名，但因其在高分子材料中的聲望甚高，現在已當一般名詞來使用。尼龍的歷史，在某種意義上，可以說是高分子化學工業本身的歷史。現在再把尼龍的歷史回顧一下。

尼龍這名稱是指醯胺鍵反覆連結的線型高分子，亦即聚醯胺 (polyamide)。至於尼龍的語源，各種猜測不一。

由於尼龍是聚醯胺的總稱，當然有各種尼龍，而最初的尼龍是美國杜邦公司研究部門的主管卡洛沙斯 (Wallace Hume Carothers, 1896~1937) 製成的。這就是由己二酸 (adipic acid) 與己撐二胺 (hexamethylene-diamine) 所造成的 6,6 尼龍。所謂 6,6 是指構成尼龍的成分之碳原子數，前面的 6 是胺成分的碳原子數，而後面的 6 是二羧酸 (dicarboxylic acid) 成分的碳原子數。因此，如由癸二酸 (sebacic acid) 與己撐二胺所造成的尼龍，就稱為 6,10 尼龍。

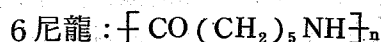
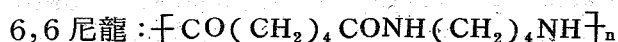
卡洛沙斯在杜邦公司進行研究時，亦即 1930 年左右，德國化學家史道丁格 (Hermann Staudinger, 1881~1965) 已經證實具有巨大分子量的高分子物質之存在。因此，身為有機化學家的卡洛沙斯，他對這種高分子物質的合成，深感興趣。起初，卡洛沙斯從事以酯鍵來連結的聚酯 (polyester) 之合成，但他發現其融點頗低，不大實用，

因而接着從事聚醯胺的合成，發現聚醯胺是融點頗高而且是堅固材料。從己二羧酸與二胺的各種組合中，挑選合成較易而且產品性能優異的組合，終於決定採用己二酸與己撐二胺的搭配，而 1938 年新合成纖維尼龍首次問世。

當時流行的廣告詞是，「由煤、空氣與水製造，比蜘蛛絲更細小，比鋼鐵更結實的纖維」，而尼龍的出現確實轟動一時。卡洛沙斯可以說是以合成法製造高分子化合物的第一位化學家，但在尼龍問世之前，1937 年卻以 40 歲的壯年而自殺身死，實在令人惋惜。

尼龍的發明，與高分子化學工業的起步有密切的關係。由於尼龍的登場，一直以天然物為主體的有機化學工業，遂正式邁入合成化學工業，而聚乙烯 (polyethylene)，聚苯乙烯 (polystyrene)，聚氯乙烯 (polyvinyl chloride，簡稱 PVC) 等各種合成高分子材料陸續出現，迅速發展成為今天的塑膠、合成纖維或合成橡膠時代。

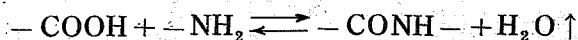
雖然尼龍有許多不同種類、但在世界上產量最多的是下列兩種：



尼龍是使用範圍極其廣泛的纖維，不僅可製成絲襪等衣料，而且普遍用在輪胎帘布 (tire cord) 當輪胎增強劑，成為重要的工業用纖維。此外，尼龍的重要用途又包括膜狀纖維及成形物的材料、接合劑等。

二、尼龍的一般製法

尼龍是由胺鍵，亦即 $-\text{CONH}-$ 基來連結的線型高分子。胺鍵是由胺基與羧基的縮合反應 (condensation) 而形成。因為這反應是平衡反應，為了增加胺鍵的產量，必須儘量將水排除到反應系外。



當初卡洛沙斯合成尼龍時，基本上他也是根據這種平衡移動的觀念來進行合成，而今天的尼龍工業，其合成法也是一樣。換言之，等量的己撐二胺與己二酸製成濃度大約 40 % 的水溶液，在加壓之下予以加熱，慢慢去水進行縮聚反應 (polycondensation)，最後加熱到 $270 \sim 280^\circ\text{C}$ 的高溫來完成反應。一般而言，反應需時 5~7 小時。6,6 尼龍就是經過這種高溫加熱反應所得到的。

尼龍工業的另外一個代表性產品是，以 ϵ -己內醯胺經聚合作用 (caprolactam po-

lymerization) 所得的 6 尼龍。6,6 尼龍的融點是 265°C ，而 6 尼龍的融點是 220°C ，約低 45°C ，但其他性質大致相同，故 6 尼龍與 6,6 尼龍同樣被普遍生產利用。

ϵ -己內醯胺加水 15~20%，在常壓之下加熱到 $250\sim 270^{\circ}\text{C}$ ，設法將水慢慢排除到系外來反應，6 尼龍大約在 15 小時內就可以完成聚合作用。無水狀態的 ϵ -己內醯胺，完全不會發生聚合作用。這是由於水的存在使 ϵ -己內醯胺發生水解，因而引起聚合作用的緣故。

目前的狀況是，6 或 6,6 尼龍的合成，都要在 250°C 以上的高溫之下，進行一段較長的時間。

三、尼龍新製法

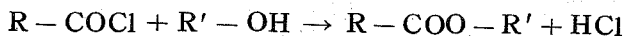
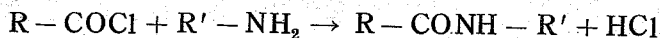
因為尼龍是聚醯胺，所以本質上與蛋白質相同。蛋白質是胺酸在生物體中連結而成的。生物體中的反應溫度是在常溫附近，合成作用在極其溫和的條件之下迅速完成。

在工業上製造尼龍時，需要 250°C 以上的高溫，而下述的方法卻可在溫和的條件之下，而數分鐘內就可以完成。

1. 界面縮聚法 (interfacial polycondensation)

1957 年，美國杜邦公司的莫根 (P. W. Morgan) 發表利用界面縮聚的尼龍新合成法。這是有機化學反應中以醯胺與酯的合成而聞名的朔典·包曼 (Schotten-Baumann) 法加以巧妙應用的合成法，在常溫之下，數秒內的極短時間就可以把尼龍合成起來。

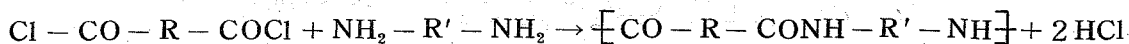
換言之，在朔典·包曼反應中，羧酸氯化物 (carboxylic chloride) 與胺或酒精反應而合成醯胺或酯時，這反應在有機溶劑中進行：



莫根的構想是，一般的醯基氯 (acid chloride) 容易被水解，故須在無水溶劑中進行，將這種傳統觀念予以推翻，把水當做二胺或含有兩個 OH 基的脛化合物 (diol) 的溶劑來使用，把不與水混合的有機溶劑當做醯基氯的溶劑來使用，再使兩者接觸，在其界面發生縮聚反應。醯基氯確實容易被水來水解，但是只要它在與水反應之前，先與胺或酒精反應就應該沒有關係才對。何況水是極性較大的溶劑，對醯基氯那種離子反應較為有利，莫根的構想，真是觀念上的一大轉變。

溶有二羧酸氯化物的有機溶劑與溶有二胺的水溶液，這兩者接觸時，在兩者的界面

立即形成尼龍薄膜，若以鑷子把這薄膜夾起來，則像演魔術般地可以把薄膜一張接着一張地夾起來。一般而言，其化學反應式如下：



在這反應中，隨着尼龍的生成，氯化氫也會發生。除非在反應系中添加中和劑來中和這氯化氫，否則鹼性二胺與氯化氫互相中和形成鹽，結果尼龍的分子量不能變大。因此，在反應系中必須添加氫氧化鈉或氫氧化鉀來當做中和劑。一般的合成法如下。

首先，依照通常的醯基氯合成法，使乾燥癸二酸與過量的亞硫醯氯 (thionyl chloride) 反應，來合成癸二酸氯化物 (sebacic chloride, bp 143°C/7 mmHg)。此癸二酸氯化物在減壓下至少反覆蒸餾兩次，把這精製癸二酸氯化物 10.9 g (0.04 mol) 溶解在乾燥苯 100 ml 中。另一方面，在減壓之下蒸餾精製的己撐二胺 (0.04 mol) 與氫氧化鈉 3.2 g (0.08 mol)，溶解在水 100 ml 中。

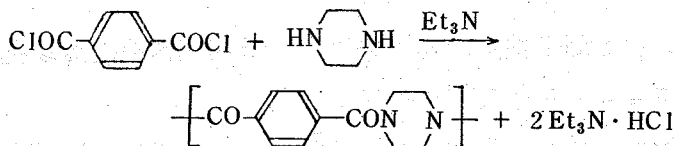
把己撐二胺的鹼性水溶液 100 ml 放入 300 ml 的燒杯中，在這水溶液上，利用玻璃棒來輕輕加上癸二酸氯化物的苯溶液（注意不要擾亂界面）。這時，在水與苯的界面立即形成半透明狀聚合物（6,10 尼龍）的薄膜。用鑷子把這薄膜輕輕夾起來，便可把 6.10 尼龍的薄膜繼續夾起來。

在上述方法中，若以己二酸氯化物 (bp 126°C/12 mmHg) 來替代癸二酸氯化物，則能製造 6,6 尼龍薄膜，但己二酸氯化物在蒸餾中容易熱解，故在蒸餾精製時，必須儘量減壓，在低溫蒸餾，否則己二酸氯化物的純度會降低，而不能獲得高分子量的尼龍。因此，減壓蒸餾時僅靠噴水泵是不夠的，必須採用油旋轉泵，儘量提高真空度。

界面縮聚時所用的有機溶劑，除苯之外，亦可使用二氯乙烷 (dichloroethane)，氯仿 (chloroform) 或四氯化碳等鹵化物 (hydrocarbon halide)。這時，由於有機溶劑的比重較水為大，要進行反應時，須先把含有二羧酸氯化物的鹵化物溶液放入燒杯中，再把二胺水溶液放入。如果像使用苯溶液時那樣，後來再加入含有二羧酸氯化物的鹵化物溶液，則因其比重較大而沈降在水相下，界面遭受擾亂，而得不到良好的聚合薄膜。

界面縮聚法的變相是，在均勻物系的溶液中進行反應的低溫溶液縮聚。界面縮聚法中，固態聚合物析出在水與有機相的界面，而反應在不均物系中進行。

此外，把對酞酸 (terephthalic acid) 氯化物溶解在氯仿中，又把哌嗪 (piperazine) 也溶解在氯仿中，取雙倍莫耳數的有機鹼三乙胺 (triethylamine) 當中和劑，加入二胺溶液中（這時不能取不溶於氯仿的無機鹼氫氧化鈉當中和劑）。把對酞酸氯化物溶液徐徐加入二胺溶液中，則反應立即發生，可得聚哌嗪對酞醯胺的黏稠氯仿溶液。



與界面縮聚法相較，這方法的優點是，立即可得聚合物溶液，而用這溶液來澆鑄，就能獲得薄膜或纖維，實在是工業上有利的方法。

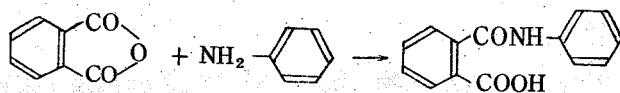
利用鹽基氯的界面或低溫溶液縮聚法，廣泛運用在高融點耐熱性尼龍的合成，因為這種尼龍不能用通常的熔化法來合成。

2. 與酸酐的交換反應法

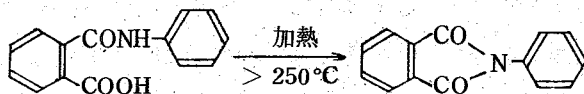
在羧酸與胺的反應中，上述的鹽基氯最能提高羧酸部分的反應性，而其次是羧酸的活性衍生物與胺的交換反應，其代表性反應是酸酐與胺的交換反應。

酸酐本來就容易水解，比較容易與胺這種鹼性化合物發生反應。在這反應中，酸酐鍵與胺發生鍵的交換，造成鹽胺鍵。

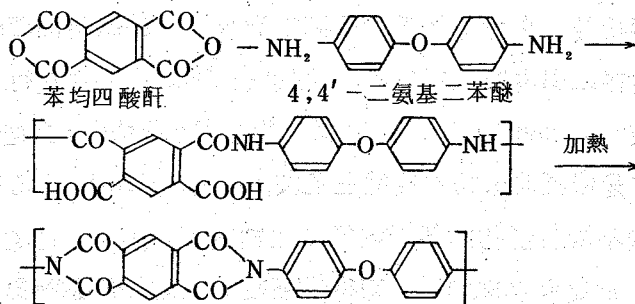
這交換反應在酸度較高的芳族羧酸與鹼度較低的芳族胺之間容易發生，只要在室溫混合兩者就可產生鹽胺鍵。



因此，把這反應應用在兩種官能化合物 (functional compound)，便可得到聚鹽胺。在這反應中，鹽胺鍵與羧基同時生成，而把這鹽胺酸加熱到 250°C 以上就在分子內脫水閉環變成鹽亞胺 (imide)。



因此，這反應被應用在高耐熱性聚鹽亞胺的合成，普遍用在工業上。下例是經過聚鹽胺酸的聚鹽亞胺之合成情形。



把再結晶精製的 4,4'-二氨基二苯醚 (diaminodiphenyl ether) 3.15 g (0.016 mol) 溶解在含有無水氯化鋰 2.5 g 的二甲基乙醯胺 (dimethyl acetoamide, 簡稱 DMAc) 50 ml 中。二甲基乙醯胺要採用蒸餾精製且充分脫水者。一面攪拌這溶液, 一面從上方慢慢用刮勺加入苯均四酸酐 (pyromellitic acid anhydride) 3.45 g (0.016 mol), 則立刻發熱開始反應, 全部加完後可得稍帶黃色的黏稠聚醯胺酸溶液。DMAc 中加入氯化鋰的理由是, 爲了增加聚醯胺酸的溶解度。

把聚醯胺酸的 DMAc 溶液倒在玻璃板上, 在真空乾燥機中加熱到 250°C, 經過 5 小時後, 就發生分子內脫水閉環反應, 並得聚醯亞胺的黃色透明薄膜。

聚醯亞胺膜, 即使加熱到 300°C 的高溫, 也很安定, 相當耐熱, 所以普遍用作電氣設備的高溫絕緣材料。

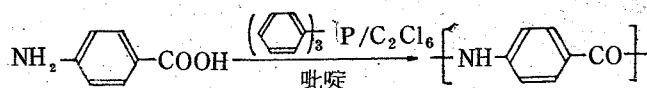
3. 直接縮聚法

這方法並不使用醯基氯或酸酐那種羧酸的活性衍生物, 而是在常溫附近的溫和條件下, 以羧酸與胺來直接製造聚醯胺, 所以叫做直接縮聚法。

首先要準備混合溶劑, 把乾燥精製的吡啶 (Pyridine) 與四甲基脲 (tetramethyl-urea) 依照容量比 3 : 7 來混合。如果有水混進來, 反應就不能順利進行, 所以容器必須充分乾燥。

把混合溶劑 50 ml 放入 200 ml 的燒杯中, 溶解 1.37 g (0.01 mol) 的 P 氨基苯酸 (亦即氨基安息香酸 amino-benzoic acid)。一面用磁動攪拌器來攪拌, 一面加入 3.15 g (0.012 mol) 的三苯膦 (triphenyl phosphine), 使其完全溶解。其次, 3.55 g (0.015 mol) 的六氯乙烷 (hexachloroethane) 晶體一次加上去, 把杯口封閉。

反應立即開始, 本來無色透明的溶液立刻發熱呈現黃色。繼續攪拌, 則 5 分鐘內就變成濃黃褐色溶液, 其黏稠度急速上升, 最後整個凝固, 無法攪拌。反應在 5 分內完成。再把過量的甲醇加上, 即得聚 P 苯醯胺 (poly-p-benzamide) 的粉末。這反應對芳族尼龍的合成頗爲有利, 而這種示範實驗的教育效果極大。



參考資料：化學教育 (日文), 第 33 卷第 3 號, (1985)。