

N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的合成

巫民建 蔡汉兴 李红

(江西省化学工业研究所 330029)

摘要:以丙烯酰胺和多聚甲醛为起始原料,浓盐酸为催化剂,在四氯乙烷中,于76-78℃下反应2-3小时,合成N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,产率可达80-82%。

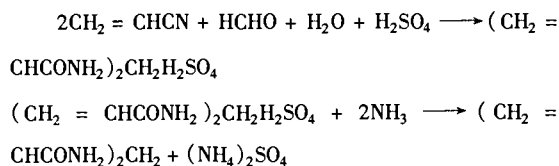
关键词:N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 丙烯酰胺 多聚甲醛 四氯乙烷 合成

1 概述

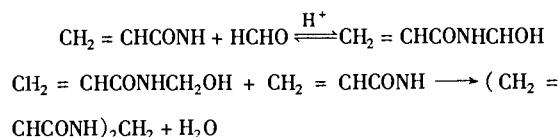
N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA, N,N'-methylenebisacryamide)具有将线性高分子转变为体型高分子的能力,它与烯丙基葡聚糖聚合交联剂制成的亲水层析介质是一种具有良好化学与物理稳定性的半刚性大网孔型凝胶,广泛应用于纯化分离蛋白质,多糖,核酸和等生物大分子。它在水利和建筑中用作化学堵水灌浆材料,用于涂料黏合剂可以改善涂膜特性,与丙烯酰胺共聚,可制成油田油井及煤田煤井的堵水剂,此外,它在造纸,印刷,化妆品,水处理,电子,医疗等领域均有重要应用。

N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的合成方法有如下四种:

A 丙烯腈法:丙烯腈与甲醛在硫酸催化下进行水解反应合成亚甲基双丙烯酰胺硫酸盐,经氨水中和析出N,N'-亚甲基双丙烯酰胺结晶,再经水洗,干燥得到产品N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,其反应式如下:

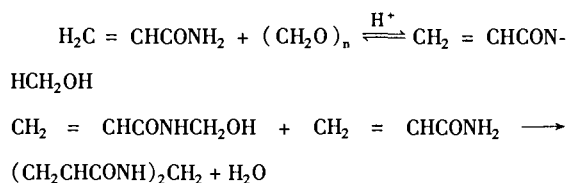


B 丙烯酰胺与甲醛法:由丙烯酰胺与甲醛在强酸催化作用下,在水或有机溶剂中反应,待反应完后用氨水中和,析出结晶,冷却,洗涤,脱水干燥,再经精制得到产品N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,其反应如下:

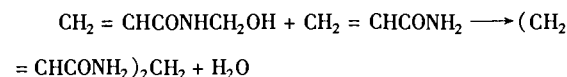


C 丙烯酰胺与多聚甲醛法:丙烯酰胺与多聚甲醛在酸催化作用下,在有机溶剂中反应,反应完毕,降温,过滤,干燥得粗品N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,再经

60%乙醇精制得到产品N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,其反应式如下:



D N-羟甲基双丙烯酰胺法:由N-羟甲基双丙烯酰胺与双丙烯酰胺在酸性条件下,反应生成N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,其反应式如下:



从上述四条合成路线中可以看到:第一条合成路线是国内外最早用于工业化的生产方法,该方法因工艺复杂,生产周期长,设备投资大且使用大量的硫酸,对设备易造成腐蚀,又因产品纯度不高,含量仅为90%,相对成本高,加上主要原料丙烯腈易燃,易爆,剧毒,故不宜采用此工艺;第二条合成路线革除了上法易燃,易爆的原料,产品纯度也有所提高,但不超95%,难于满足市场需求;第三条合成路线,该法工艺简单,操作方便,生产周期短,设备投资小,收率高,大于80%,纯度高,大于98%,易于处理,溶剂可以回收利用,相对成本较底,是一条极具开发价值的工艺路线;第四条合成路线,因原料成本高,相对利润小不宜采用。综上所述,我们采用第三条合成路线,并进行了技术改进,使之便于进行工业化生产。

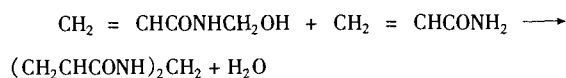
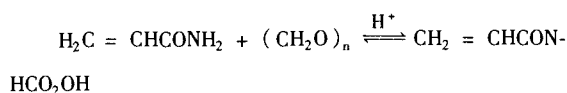
2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器:冷凝器,温度计,搅拌器,熔点仪,滴液漏斗,四口瓶,蒸馏装置等。

试剂:丙烯酰胺,多聚甲醛,四氯乙烷,乙醇,浓盐酸,丙酮均为市售化学纯试剂,

2.2 反应方程式



2.3 合成方法

在装有搅拌器,回流冷凝器,温度计,滴液漏斗的500ml四口瓶中加入丙烯酰胺0.2mol,多聚甲醛0.1mol和80ml四氯乙烷,在搅拌条件下,慢慢滴加0.5ml浓盐酸,升温到70-80度,反应一段时间后,有白色固体从反应体系中析出,反应毕,降温,过滤,干燥得粗品N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,再经60%乙醇精制得到产品N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,改变影响反应的各项条件,如酸的用量,反应温度,溶剂用量,反应时间等,取得最优惠工艺条件的数据。

3 结果与讨论

3.1 浓盐酸用量的影响

表1 浓盐酸用量的影响

浓盐酸用量(ml)	0.1	0.5	1.0	2.0
收率(%)	72	82	76	75

由此可见,浓盐酸用量0.5ml为最佳,浓盐酸用量增加,收率不再增加,故适宜的浓盐度用量为0.5ml。

3.2 反应温度的影响

表2 反应温度的影响

反应温度(°C)	60	70	78	80
收率(%)	63	73	82	83

由此可见,反应温度对收率影响不大,只要在75-80℃反应即可。

3.3 四氯乙烷用量的影响

表3 四氯乙烷用量的影响

四氯乙烷用量(ml)	60	80	100	120
收率(%)	65	82	80	75

由此可见,四氯乙烷用量80ml为最佳,四氯乙烷用量增加,收率不再增加,故适宜的四氯乙烷用量为80ml。

3.4 反应时间的影响

表4 反应时间的影响

反应时间(小时)	1	2	3	4
收率(%)	63	78	82	83

由此可见,反应温度对收率影响不大,只要在2-3小时反应即可。

4 结论

0.2mol丙烯酰胺和0.1mol多聚甲醛,0.5ml浓盐酸和80ml四氯乙烷在78-80度反应2-3小时,可得到纯度98.0%的产品,收率可达80-82%,该法具有工艺简单,操作方便,经济合理,无环境污染,与传统生产工艺相比,易于工艺化生产,是一个具有广泛应用前景的工艺,值得大力开发。

参考文献

- [1]曹秀格等.高效交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的合成 化学工业与工程 1999,16(6)365-366
- [2]罗成 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的合成 油气田地面工程 2005,24(7)52
- [3]Pharmacia Biotch, Biotchnology Products Catalogue 1994: 29-40
- [4]Feuer H. J Am Chem Soc, 1953, 75: 5027-5029