Mannich 反应机理及其改性工业 化学品的研究进展

刘启武1,马建中1,2*,田振华1

- (1. 陕西科技大学轻工科学与工程学院,陕西 西安 710021:
- 2. 中国轻工业皮革清洁生产重点实验室,陕西 西安 710021)

摘 要: Mannich 反应是一种常用的合成及改性聚合物的手段,其反应条件温和,易于控制,并且制备的聚合物性能稳定,常用于目标产物中间体的制备以及功能性聚合物的合成。系统综述了 Mannich 反应的发展历程;介绍了 Mannich 反应组分之间的相互作用、反应机理及其在工业方面的应用,如阻燃剂、絮凝剂、缓蚀剂方面的应用;重点阐述了 Mannich 反应在皮革交联剂方面的应用研究,归纳了 Mannich 反应在皮革交联剂方面所面临的问题,并展望了其发展趋势。

关键词: Mannich 反应; 多组分反应; 反应机理; 应用; 皮革交联剂

中图分类号 TQ 31 文献标识码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-005-006

Research progress in mechanism and modifying industrial chemicals of Mannich reaction

LIU Qiwu¹, MA Jianzhong^{1, 2}, TIAN Zhenhua¹

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Leather Cleaner Production, China National Light Industry, Xi'an 710021, China)

Abstract: Mannich reaction is a commonly used method to synthesize and modify polymers. Its reaction conditions are mild and easy to control, and the obtained polymers have stable properties. Therefore, it is often used in the preparation of the intermediates of target products and the synthesis of functional polymers. The development of Mannich reaction was reviewed systematically. Additionally, the interaction between components and mechanism of Mannich reaction, and its applications in industrial fields were introduced, such as flame retardant, flocculant, corrosion inhibitor, especially leather crosslinking agent. Furthermore, the problems of Mannich reaction in leather crosslinking agent were summarized, and its development trend was prospected.

Key words: Mannich reaction; multicomponent reaction; reaction mechanism; application; leather crosslinking agent

收稿日期:2020-11-10;修订日期:2021-04-13

基金项目:国家自然科学基金重点项目(21838007)和国家自然科学基金(21706151)

第一作者简介:刘启武(1997—),男,在读硕士研究生,810273700@qq.com

^{*}通讯联系人:马建中(1960—),男,博士,教授,majz@sust.edu.cn,主要研究方向为有机/无机纳米复合材料的制备

引言

Mannich 反应的历史较为悠久,早在 1895 年就有研究人员通过 Mannich 反应合成了 Mannich 碱并申请了相关专利,但是并没有进行系统深入的研究。随后,德国化学家 Carl Ulvich Franz Mannich 于 1912 年以沙利比林和乌洛托品作为原料进行反应,得到了一种沉淀的化合物,由此开始对以活泼氢化合物、醛和胺为反应组分的反应进行了研究,奠定了 Mannich 反应的基础^[1]。

Mannich 反应是由含活泼氢的酸组分(通常为羰 基化合物)、醛组分和胺组分通过脱水缩合,生成β-氨基(羰基)化合物的有机化学反应,产物一般被称 为"曼尼希碱"(Mannich 碱)^[2-3]。Mannich 反应的酸 组分指含 α-H 的化合物,一般包括含有酰胺基、酮 基、磷酸基的化合物。大多数情况下, Mannich 反应中 酸组分的酸性越强,反应越容易进行。若含有活泼氢 的化合物只有一个活性甲基,则可以生成单 Mannich 碱;若其含有两个活性甲基,则可以生成单 Mannich 碱或双 Mannich 碱。在 Mannich 反应的醛组分中,最 常用的醛是甲醛,其结构简单,易于反应,是最早用于 Mannich 反应的醛类,但是其对环境的危害大,对人身 体健康影响也很大,所以现在逐渐开始使用其他危害 性较小的醛作为 Mannich 反应的醛组分,例如丙酮醛 和戊二醛等[4-5]。胺组分可以选择一级胺或者二级 胺,一级胺因其反应得到的产物上还有可以反应的氢 离子,会继续发生反应生成副产物,所以只有在特定 情况下使用;为了得到纯净的目标产物通常选择二级 胺作为反应组分,如二甲胺、二乙胺和二乙醇 胺等[6-7]。

Mannich 反应作为一种有机合成的方法,与其他有机合成的方法相比有3个特点。首先, Mannich 反应是形成碳-碳键的亲核加成反应,其独特的反应机理可以使在一般条件下难以发生的反应成功进行,合成常规方法无法合成的反应中间体及其他产物,其制备的化合物通常带有双键或碳氮键,具有较强的反应性,是合成多种药物分子、生物碱、聚合物等化合物的关键步骤,例如:通过 Mannich 反应制备抗肿瘤异黄酮类化合物的中间体—邻醌甲基化合物^[8]。其次, Mannich 反应可以对阴离子型聚合物进行改性,引入阳离子基团,从而制备两性聚合物。同时, Mannich 反

应条件温和,耗能小,合成的两性聚合物性能较为稳定。综上所述,Mannich 反应被广泛应用于有机合成领域。

Mannich 反应的机理较为复杂,在不同条件尤其是不同pH下的机理不同,需要进一步开展系统性研究。此外,目前关于 Mannich 反应的研究大部分集中于医药领域,尤其是在合成药物的中间体和一些具有抗菌活性的目标产物中应用较多; Mannich 反应也可用于工业生产领域,如工业化学品的阻燃剂、絮凝剂、缓蚀剂和交联剂等方面,但是现在对于这方面的关注比较少。本文系统地综述了 Mannich 反应的机理及其在工业化学品方面的应用,尤其是对交联剂领域作了详细的介绍并对其发展前景进行了探讨。

1 Mannich 反应机理

自 1912 年 Mannich 反应受到关注,人们就对其进行了深入的研究。在 1949 年由 Alexander 和 Underhill 对 Mannich 反应在酸性条件下的机理提出了猜想,指出 Mannich 反应的关键中间体是由醛和胺通过缩合所形成的亚胺,这也是 Mannich 反应的第一步^[9]。但是其提出的 Mannich 反应并不完善,仅对酸性介质中的 Mannich 反应提出假设,没有考虑其他介质对 Mannich 反应的影响。在 1960 年, Cummings 等人^[10]在 Alexander 和 Underhill 研究的基础上,继续对Mannich 反应的机理进行了研究,他们以环己酮、甲醛与二甲胺作为反应原料对 Mannich 反应动力学进行了研究。研究发现,在酸性、碱性和中性条件下的Mannich 反应过程不尽相同。

在酸催化下,亲核性较强的胺组分进攻醛组分, 发生亲核加成反应,同时失去一分子水生成活泼的亲 电试剂——次甲基(亚甲基)胺碳正离子,之后亚甲 胺正离子进攻酸组分,再次发生亲核加成反应得到胺 甲基化合物。具体反应过程如图 1 所示。

在碱性条件下的 Mannich 反应机理为胺组分进 攻醛组分,发生亲核加成反应生成 N-羟甲基胺;而含 有活泼氢的酸组分在碱作用下去质子,随后与 N-羟 甲基胺进行亲核取代反应得到胺甲基化合物。具体 反应过程如图 2 所示。

在中性条件下的 Mannich 反应机理尚不明确,其 猜测最有可能的是上述两种机理的复杂结合,在实际 生产过程中要根据具体情况判断。此外, Mannich 反 应的机理既与反应条件有关,也与反应原料自身的性质密切相关。例如酸组分与胺组分亲核性的大小影响着反应能否进行,一般情况下胺组分的亲核性要大于酸组分的亲核性,这样醛组分才能首先与胺组分反应得到亚甲胺碳正离子,否则活泼氢化合物即酸组分可能会与醛组分进行羟甲基化反应[11];但胺组分的亲核性过大不利于 Mannich 反应进行,原因是胺组分中氮原子上未共用电子对的给电子作用会削弱醛组分与酸组分之间的化学键,甚至可能使之断裂。因此,为了使 Mannich 反应顺利进行,胺组分的亲核性应适当的大于酸组分并保持适宜的亲核性差值[12]。综上所述,Mannich 反应的机理需根据具体的反应原料、反应条件进行系统性的研究,将传统方法与现代技术相结合以得到准确的 Mannich 反应机理。

2 Mannich 反应在工业化学品制备方面的应用

Mannich 反应由于其独特的反应机理,可以使一

般条件下无法进行的反应成功发生。目前对 Mannich 反应的关注主要集中在生物医药领域,用于合成药物 及天然产物的中间体,对于工业化学品方面的关注较少,因此为了加强其在工业化学品领域的发展及应用,系统性介绍 Mannich 反应在阻燃剂、缓蚀剂、絮凝剂、皮革交联剂等工业化学品方面的应用是必要的。

2.1 阻燃剂

火灾是世界上最常见的灾害之一,每年因火灾造成的人类伤亡以及经济损失不可估量。因此,尽可能减少火灾的发生是非常重要的。阻燃剂是一种少量添加于易燃聚合物使之燃点提高的功能性助剂,广泛应用于塑料、纤维等高分子材料,是一种非常重要的阻燃手段。

棉是生活中最常见的材料之一,但是其属于易燃物,极易造成火灾,威胁人的生命和财产安全。目前用于棉织物阻燃整理的阻燃剂虽然阻燃性能以及耐

$$H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \\ H & H \end{bmatrix}$$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H = \begin{bmatrix} H & O \\ H & H \end{bmatrix}$
 $H =$

水洗性能较好,但是在生产和使用过程中普遍存在甲醛释放的问题,将其应用到棉织物中会影响人的身体健康。陈晨晓^[13]以明胶、亚磷酸为主要原料,通过Mannich 反应合成一种明胶蛋白阻燃剂。将其运用到棉织物的生产过程中并对棉织物的阻燃性能进行了检测,在一般的非耐久性的应用中,表现出了较好的阻燃性,并且蛋白类阻燃剂因为其无甲醛,所以相对于传统阻燃剂更加环保。

聚氨酯是一种高分子化合物,广泛应用于家居、建筑、日用品、交通、家电等领域的一些保温隔热结构材料中,因此需要具备良好的阻燃性能。张猛^[14]以腰果酚、苯酚、多聚甲醛、二乙醇胺、三聚氰胺等为原料,利用 Mannich 反应制备了不同结构和性能的腰果酚 Mannich 碱,并将其应用于聚氨酯阻燃材料中。试验表明添加阻燃剂的聚氨酯材料的阻燃性能、隔热性能以及热稳定性得到了很大的提升。

2.2 缓蚀剂

缓蚀剂又叫阻蚀剂,是一种以适当的浓度存在时能阻止或减缓金属在环境介质中腐蚀的混合物,通常用于阻止或减缓工业生产中金属及其合金例如油田采油管道、海水中作业设备等的腐蚀[15]。

根据电化学腐蚀的理论,缓蚀剂可以分为阴极型缓蚀剂、阳极型缓蚀剂和混合型缓蚀剂。阴极型缓蚀剂作用是在被保护金属表面的阴极区进行反应,反应生成的产物在阴极成膜,从而保护金属;阳极型缓蚀剂作用是在被保护金属表面阳极区与金属离子反应,生成的氧化物或氢氧化物在阳极成膜,保护金属不被腐蚀。上述两种缓蚀剂不足之处在于其只能在某一电极区进行成膜。为了提升防腐蚀效果,研究人员发明了混合型缓蚀剂,其分子中有两种极性相反的基团,不仅可以在阴极成膜,也可以在阳极成膜。

在油气开采的过程中,普遍存在生产设备的腐蚀 问题,不仅会造成经济损失,还会导致安全事故。为 消除安全隐患,减少经济损失,一般通过添加缓蚀剂 进行器材防腐蚀处理。Tang 等人^[16]选择水杨醛、二 乙烯三胺、甲醛和丙酮合成了新型 Mannich 碱缓蚀剂 MBT。MBT 是一种主要在阴极成膜的混合型缓蚀剂, 通过吸附在金属表面形成致密的分子膜从而达到良 好的缓蚀效果。对油气采集常用的 N80 钢进行测试, 在70 ℃的条件下,将钢片放入加有缓蚀剂的 3% NaCl 的 CO₂ 饱和溶液中腐蚀 72 h,最终的缓蚀率为90.4%,缓蚀效果良好并且较为环保。Lavanya 等人^[17]通过 Mannich 反应合成了一种新型缓蚀剂 1-[吗啡啉-4-(噻吩-2-基)甲基]硫脲,其是一种混合型的 Mannich 碱缓蚀剂,能抑制金属阳极溶解和阴极析氢反应,通过吸附在金属表面形成保护膜防止金属腐蚀。将其用于防腐蚀试验,结果表明,低碳钢的防腐蚀效果显著。

此外,不锈钢在含 Cl⁻的溶液中会发生点蚀,如海水作业设备及一些化工用水设备极易被腐蚀,腐蚀引起的泄漏会引发重大事故,同时会严重污染环境。Manciulea 等人^[18]通过 Mannich 反应合成了两种混合型 Mannich 碱缓蚀剂 BM1 和 BM2,分别为 1-(2'-氢苯基)-2-甲基-3-(二甲基氨基)-1-丙酮酸盐和 1-(2'-羟乙基苯基)-2-甲基-3-(4-甲酰氨基)-1-丙酮酸盐;将其运用到钢表面,研究其在合成盐水(3.5% NaCl 溶液)中对钢的防腐蚀效果,研究结果表明在较低的浓度下,BM1 具有较好的抑制效果,而在较高浓度下 BM2 形成的较厚隔离层起到了很好的防腐效果。分析其原因主要是合成的 Mannich 碱的氮氧杂原子上的孤电子对有利于其在钢表面进行吸附,形成单层或多层膜,起到阻隔腐蚀的作用。

2.3 絮凝剂

絮凝剂是一种与水结合后产生吸附性,与水中的杂质结合形成团状沉淀,并通过物理或者化学方法将沉淀分离出来的一种物质。按照化学组成,絮凝剂可分为无机絮凝剂和有机絮凝剂。无机絮凝剂价格较低,但是使用效果较差,使用过程中可能会带来杂质,所以应用逐渐减少。有机絮凝剂用量少、效果好,并且性能具有可调节性,所以成为常用的絮凝剂[19]。

有机絮凝剂可以分为阴离子型絮凝剂和阳离子型絮凝剂。阴离子型絮凝剂一般用于处理氧化物和含氧酸盐类物质,但是无法处理水中的固体物。改性后的阳离子型絮凝剂因其对分散于水中的胶体溶液以及浊度较高的废水有较佳的絮凝效果,可以很好地去除水中的固体污染物,应用范围广泛。Jiao等人[20]以硫酸盐木质素、甲醛和三乙烯四胺为原料进行Mannich反应,得到了一种阳离子木质素胺絮凝剂;试验结果表明通过Mannich反应得到的阳离子型絮凝剂用于去除废水中活性亮蓝和线性烷基苯磺酸盐,其

速率分别超过99%和96%,说明该絮凝剂可以有效去除水中的污染物。Grenda等人^[21]采用黑荆树皮单宁提取物和黑荆木单宁提取物为原料,通过与甲醛和二甲胺进行 Mannich 反应合成了阳离子型单宁絮凝剂,在处理污水的测试中表现出了较好的效果,浊度去除率高达93%。

目前,两性有机絮凝剂也逐渐开始发展起来,其 兼具了阳离子型絮凝剂和阴离子型絮凝剂的优点,在 不同的介质中均可以运用。Song 等人^[22]通过 Mannich 反应得到了一种两性淀粉接枝聚丙烯酰胺絮凝 剂,并将其与阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂进行对比;结 果表明:两性聚丙烯酰胺絮凝剂处理工业废水的效果 优于阳离子型的絮凝剂。Liu 等人^[23]先以二甲基二烯 丙基氯化铵和丙烯酰胺为原料,通过共聚制备了聚(二 甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺),然后再与三乙基四 胺、甲醛进行 Mannich 反应制备了一种两性聚合物絮 凝剂,与传统絮凝剂相比大大提升了污水的处理效率。

2.4 交联剂

交联剂是指一种能在线型结构分子间起架桥作用,从而使多个线型分子相互键合交联成体型结构的物质。交联剂在制革领域中被称为鞣剂或复鞣剂,当其进入皮革内部后,会利用其自身的活性基团在胶原肽链间形成交联键,增加皮胶原的稳定性。

复鞣是制革过程中的一项主要工序,其作用是在 主鞣之后对皮革进行补充鞣制,目的是改善皮革的性 能,如提高皮革的柔软度、丰满度,使皮革粒面紧实, 促进皮革进行均匀染色,赋予皮革更好的物理机械性 能等,所以被称为制革的"点金术"。工业中常见的 树脂复鞣剂包括氨基树脂鞣剂、丙烯酸类树脂鞣剂、 聚氨酯树脂鞣剂和环氧树脂鞣剂等,其中常用的是丙 烯酸类树脂复鞣剂[24-25]。丙烯酸类树脂复鞣剂的分 子链上带有一定数量的羧基。这些羧基既可与皮纤 维肽链上的氨基以离子键形式结合,也可与肽链上的 酰胺基成氢键结合,还可与铬鞣革中被结合的铬盐形 成配合物。用丙烯酸树脂鞣剂复鞣后的皮革具有明 显的增厚作用,可赋予皮革良好的柔软性,提高成革 的物理机械强度,增进涂饰剂与皮革的黏着能力,改 善革的松面现象,促进铬的吸收及铬在皮革中的固 定,改善皮革的粒面状态,使成革粒面细致,革身平 整.复鞣皮革具有耐光耐汗、耐老化的优点,所以丙烯

酸树脂鞣剂是一种结合能力较强、填充效果好的高分子树脂鞣剂。但是丙烯酸类树脂一般带负电荷,当其作为复鞣剂应用于皮革时,会与皮革中的碱性基团相结合,减少了染色工序中坯革与酸性染料或直接染料的结合位点,造成坯革染色较浅且不均匀等问题,称为"败色"现象,影响最终的成革质量^[26-27]。解决这一问题的方式之一是向丙烯酸类树脂复鞣剂中引入阳离子基团合成两性丙烯酸类树脂复鞣剂。引入阳离子基团一般有两种方法,第一种是将阳离子单体与丙烯酸、丙烯酰胺等单体进行聚合,直接共聚制备两性丙烯酸类树脂复鞣剂,此法可以有效地引入阳离子,但是成本较高且聚合较难控制;第二种是通过Mannich 反应引入阳离子基团制备两性丙烯酸类树脂复鞣剂,此方法成本较低且操作较为简单、可行性高,成为了研究人员的主要研究方向^[28]。

最初,Mannich 反应改性丙烯酸类聚合物制备复鞣剂的反应位点局限于聚合物中丙烯酰胺结构单元上的酰胺基。在丙烯酰胺结构单元中,酰胺基中氮原子上的氢离子受酰基的影响,会以质子的形式被夺取,导致其具有一定酸性,因此可作为酸组分进行Mannich 反应。Otto 等人^[29]以丙烯酰胺为原料进行Mannich 反应合成了对应的聚合物,并将其用作皮革复鞣剂。之后沈一丁等人^[30]采用甲基丙烯酸为主体、与丙烯酰胺、丙烯酸和丙烯腈进行聚合生成聚合物,然后再与甲醛和二甲胺进行 Mannich 反应制备了两性丙烯酸树脂复鞣剂,经测试,这种两性丙烯酸树脂复鞣剂具有较好的助染性能,可以促进皮革染色。

然而,在类似条件下,由于丙烯酸结构单元中羧基 α-H 的活性较弱,无法参与 Mannich 反应,限制了 Mannich 改性丙烯酸类树脂复鞣剂的效率。笔者所在 课题组首次提出通过改变条件使丙烯酸结构单元中 羧基 α-H 具有弱酸性,增强其反应活性,成功使丙烯酸结构单元发生 Mannich 反应,顺利地制备了两性丙烯酸树脂复鞣剂,有效提高了 Mannich 改性效率。马建中^[31]研究了丙烯酸与二级胺发生 Mannich 反应的条件,将丙烯酸聚合物作为活泼氢组分与甲醛、二乙胺进行了 Mannich 反应,并采用 NMR、FT-IR、DSC 等对得到的聚合物进行表征,结果表明叔胺基团成功接 枝在丙烯酸均聚物分子侧基上;同时指出酸组分与胺组分的亲核能力与反应介质的 pH 值有关,因此每一个 Mannich 反应均有一个适宜的反应 pH 值。吕生华

等人^[32]以二甲基二烯丙基氯化铵和丙烯酸等单体为原料,通过 Mannich 反应合成了两性丙烯酸树脂复鞣剂 APT。应用结果表明该复鞣剂可以有效地解决"败色"问题,并且鞣制后的皮革皮质柔软、有弹性,具有良好的固色固油的作用。

在多年的 Mannich 反应制备两性丙烯酸类树脂 复鞣剂的研究中,最常用的醛是甲醛,但是甲醛具有 毒性.会对眼睛、喉咙等产生刺激,引起身体不适,严 重者甚至会引发过敏等症状,同时甲醛也被归类为致 癌物质。我国甲醛使用标准 GB 20400—2006 对于甲 醛的使用有明确的规定: 婴幼儿用品不高于 20 mg/ kg;直接接触皮肤的产品不高于 75 mg/kg;非直接接 触皮肤的产品不高于 300 mg/kg^[33]。为了从根本上 消除革制品中甲醛的含量,笔者所在课题组筛选了多 种低毒性的醛以代替甲醛,包括苯甲醛、乙二醛、丙酮 醛、戊二醛和糠醛,并对其促染效果、坯革的增厚率、 得革率和柔软度、废液的生化需氧量(BODs)和化学 需氧量(COD)进行了表征。结果表明丙酮醛和戊二 醛可成功代替甲醛参与 Mannich 反应制备复鞣剂,且 所得到的复鞣剂中游离甲醛含量明显降低,助染性能 有所提高且复鞣后坏革柔软度等物理性能也得到了 提高,是一种性能优异、节约环保的材料。

丙烯酰胺单元和丙烯酸单元在不同条件下的反应活性是不同的,但是在目前常用的丙烯酸类树脂鞣剂中,丙烯酸单元和丙烯酰胺单元通常是共同存在的,因此研究同种条件下两者进行 Mannich 反应的反应活性对实际生产具有重要的指导意义。为研究两者之间的关系,本课题组以丙烯酸-丙烯酰胺-丙烯腈聚合物、二乙醇胺、戊二醛为原料,通过胺化度、FT-IR、1H NMR、XRD等检测手段,探究了当丙烯酸单元和丙烯酰胺单元同时存在时,两种结构单元的反应活性的差异及相互影响规律。试验表明虽然两种结构单元的 Mannich 反应最佳条件不同,但在同一条件下当丙烯酸和丙烯酰胺同时存在时,Mannich 反应的反应活性高于丙烯酸或丙烯酰胺单独参与 Mannich 反应的反应活性,说明两者同时参与 Mannich 反应会发生协同效应,提高反应效率。

3 展望

Mannich 反应作为一种有效的合成和改性的手段,被广泛应用于合成中间体、改性和制备高分子聚

合物等方面。本文综述了 Mannich 反应的反应机理, 总结了其在制备工业化学品尤其是交联剂中皮革用 丙烯酸类树脂复鞣剂方面的研究。目前,丙烯酸类树 脂复鞣剂的制备中所用的单体主要为丙烯酸、丙烯酰 胺、丙烯酸酯,其中丙烯酸酯对丙烯酸类树脂复鞣剂 的功能起到重要的调节作用,例如包含丙烯酸甲酯与 丙烯酸丁酯结构单元的复鞣剂,能很好地改善皮革的 质量,使皮革柔软度、亮度、耐磨性得到提高,而包含 有丙烯酸乙酯结构单元的复鞣剂可以提高皮革的柔 软度,促进鞣剂吸收、使皮革粒面紧实等,因此丙烯酸 类树脂复鞣剂中丙烯酸酯结构单元的存在是必不可 少的。而目前对于 Mannich 反应改性丙烯酸类树脂 复鞣剂制备两性复鞣剂以解决"败色"仍存在改性效 率较低,致使原材料浪费、需附加纯化过程等问题。 若能够挖掘具有与丙烯酰胺、丙烯酸相似结构的丙烯 酸酯作为 Mannich 反应酸组分的可能性有望解决上 述问题,对于后续开发功能性复鞣剂等一系列产品具 有重要意义。此外,丙烯酸酯由于成本低、易制得,功 能易调节等优点,是制造胶黏剂、合成树脂、特种橡 胶、塑料和涂料等工业化学品的常见原料,在工业化 学品加工生产过程中具有举足轻重的作用。然而,目 前对于丙烯酸酯结构单元参与 Mannich 反应的研究 鲜见报道,因此研究丙烯酸酯参与 Mannich 反应的可 能性及反应机理,是工业化学品制备和加工历程中的 一大热点。

参考文献

- [1] Mannich C, Krösche W. Ueber ein Kondensationsprodukt aus formaldehyd, ammoniak und antipyrin [J]. Archiv der Pharmazie, 1912, 250(1): 647-667.
- [2] 金卫红. Mannich 反应机理及动力学研究[J]. 舟山师专学报, 1997, 1: 61-67.
- [3] 肖鹤鸣, 唐泽华, 高宝华. 可多重 N-羟甲基化的 Mannich 反应机理研究[J]. 化学学报, 1992,1; 67-71.
- [4] 白银璐,刘妮萍,崔志华,等. Mannich 染色法中醛的筛选及作用研究[J]. 浙江理工大学学报:自然科学版,2017,37(3):336-342.
- [5] 吴梦欣,马建中,田振华,等. 不同醛 Mannich 改性丙烯酸树 脂及其应用性能研究[J]. 中国皮革, 2019, 48(3): 21-27.
- [6] 王暖升. 乙二胺与对甲基苯酚的 Mannich 反应[D]. 山东: 山东轻工业学院, 2011.
- [7] 曹金丽,殷园园,张彦昌,等. 二级胺修饰的聚丙烯酰胺的合成和表征[J]. 河南科学, 2014, 32(6): 1 003-1 005.

- [8] Frasinyuk M S, Mrug G P, Bondarenko S P, et al. Antineoplastic Isoflavonoids Derived from Intermediate ortho-Quinone Methides Generated from Mannich Bases [J]. ChemMedChem, 2016, 11(6): 600-611.
- [9] Alvim H G O, Júnior E N S, Neto B A D. ChemInform abstract: What do we know about multicomponent reactions? Mechanisms and trends for the Biginelli, Hantzsch, Mannich, Passerini and Ugi MCRs[J]. ChemInform, 2015, 46(7).
- [10] Cummings T F, Shelton J R. Mannich reaction mechanisms [J]. Journal of Organic Chemistry, 2002, 25(3): 419-423.
- [11] 万道正. 曼尼希反应和曼尼希碱化学[M]. 北京: 科学出版社, 1986: 85-90.
- [12] 金向辉. Mannich 反应中酸组分与胺组分亲核性及其选择 [J]. 北华大学学报, 1997, 5; 73-74.
- [13] 陈晨晓. 明胶蛋白衍生物类阻燃剂的合成及其在棉织物阻燃整理中的应用研究[D]. 西安; 西安工程大学, 2015.
- [14] 张猛. 阻燃型生物质聚氨酯硬质泡沫的制备与性能研究 [D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2014.
- [15] 何新快,陈白珍,张钦发. 缓蚀剂的研究现状与展望[J]. 材料保护,2003,8:1-3,8.
- [16] Tang M J, Li J B, Li Z D. Mannich base as corrosion inhibitors for N80 steel in a CO₂ saturated solution containing 3 wt% NaCl[J]. Materials, 2019, 12; 449.
- [17] Lavanya D K, Frank V, Priya D P V. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by 1-[Morpholin-4-yl(thiophen-2-yl)methyl]thiourea[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2020 (prepublish).
- [18] Manciulea I, Bogatu C, Cazan C, et al. Investigation of some mannich bases corrosion inhibitors for carbon steel[J]. Solid State Phenomena, 2015, 227: 63-66.
- [19] 张育新,康勇. 絮凝剂的研究现状及发展趋势[J]. 化工进展, 2002, 11: 799-804.
- [20] Jiao Y H, Li Z S. Synthesis and application of the cationic lig-

- nin amine flocculants [C]. 2006: 315-319.
- [21] Grenda K, Arnold J, Gamelas J A F, et al. Up-scaling of tannin-based coagulants for wastewater treatment: performance in a water treatment plant[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(2): 1 202-1 213.
- [22] Song H, Wu D, Zhang R Q, et al. Synthesis and application of amphoteric starch graft polymer [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(2): 253-257.
- [23] Liu L H, Wu J, Ling Y L, et al. Synthesis of a novel amphoteric chelating polymer flocculant and its performance in Cu²⁺ removal[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 127 (3): 2 082-2 094.
- [24] 马建中,卿宁,吕生华. 皮革化学品[M]. 北京:化学工业出版社,2008:132-138.
- [25] 兰云军,李临生,杨锦宗. 丙烯酸树脂复鞣剂的性能及发展状况[J]. 中国皮革, 1999, 38(1): 3-5.
- [26] 叶波,丁晓良,单志华. 高分子量丙烯酸树脂复鞣剂的应用 [J]. 皮革科学与工程, 2019, 29(1): 39-43.
- [27] 鲍艳,马建中. 丙烯酸类聚合物鞣剂的应用及研究进展 [J]. 中国皮革, 2011, 40(15); 51-55.
- [28] 靳丽强,于婧,张净. Poly(MAA-AN-DM)两性聚合物复鞣剂的制备及性能[J]. 精细化工,2008,4:380-383.
- [29] Otto G, Hans R. Nitrogenous condensation product: US, 2328901 [P]. 1943-09-07.
- [30] 沈一丁,李小瑞,赵福中. 两性丙烯酸树脂乳液的制备及结构表征[J]. 高分子材料科学与工程, 1992, 1: 30-34.
- [31] 马建中. 乙烯基类聚合物鞣剂的合成、应用性能及其与皮胶原相互作用的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1998.
- [32] 吕生华,马建中,杨宗邃. 两性乙烯基聚合物复鞣剂 APT 的合成研究[J]. 皮革与化工,2001,18(2):10-12.
- [33] 林志勇,陈绍华,程群,等. 我国皮革、毛皮及制品中部分有 毒有害物质限量及检出[J]. 皮革科学与工程,2013,23 (1):60-64.

《中国皮革》杂志社

《中国皮革》杂志的广告洽谈业务。

◎ 电话:010-64337808 010-64362597 010-64337812

會 邮箱:ad@leather365.com

② 传真:010-64351739

