

化学纤维译丛

合成纤维原料

第二輯

上海合成树脂研究所 梁光溥編

上海市科学技术編譯館

化学纤维译丛

合成纤维原料

第二輯

上海合成树脂研究所 梁光溥編

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

中华书局上海印刷厂印刷

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印張 5 1/2 字数 170,000

1965年1月第1版 1965年1月第1次印刷

印数 1—3,000

編 号：66·262

定 价：0.70 元

目 录

1. 己内酰胺的新合成方法	[日本] 水谷久一	(1)
2. 磷酸催化下己内酰胺的聚合机理(二)	[匈牙利] F. Geleji 等	(7)
3. 丽綯(聚酰胺 11)的合成和性质	[西德] M. Genas	(19)
4. 芳香族聚酰胺的发展趋势	[日本] 東瀬利豊	(25)
5. 聚脲纤维尤丽綯的研究及其工业制造技术	[日本] 稻葉弥之助等	(30)
6. 合成纤维中的结晶化問題 ——聚对苯二甲酸乙二醇酯的结晶化——	[日本] 溫品恭彦	(45)
7. 丙烯腈的生产工艺		(52)
8. 丙烯腈的均相聚合研究	[日本] 城内宏等	(58)
9. 聚乙烯醇化学	[日本] 松本昌一	(63)
10. 聚乙烯醇的制造条件和纤维性质的关系	[日本] 川上博等	(72)
11. 聚丙烯纤维接枝共聚的方法	[民主德国] G. L. Odor 等	(78)
12. 新的化学纤维原料——聚甲醛	[苏联] В. Я. Варшавский 等	(82)

己内酰胺的新合成方法

水谷久一

ε-己内酰胺的合成

旧方法^[1]的淘汰

耐纶 66 和 6 都是以苯为起始原料的。虽然也进行了从丁二烯制造耐纶 66 的方法,也发现了从甲苯衍生制造部分耐纶 6 的方法,总之,耐纶是石油化学中最重要的产品之一。耐纶 6 的直接原料是己内酰胺,现将其工业制法概括地列于图 1*。目前国内外虽已有许多工业化的己内酰胺合成法,但是究竟采用其中那一个?这和耐纶 6 生产费用有极大的关系。

本文试就制造己内酰胺的旧法与新法加以比较分析。

以前,德国在实现耐纶 6 工业化时所采用的方法如图 1 所示,在技术上已经完成将苯酚催化加氢制环己醇,并且在铜催化剂存在下,用空气氧化环己醇生成环己酮。为了合成环己酮肟,必须在工业上制造廉价的羟胺,虽已完成了用贝克曼转位法,将环己酮肟制成己内酰胺,决定其反应条件之后取得收率好、纯度高的己内酰胺的装置,但在技术上还存在问题。

此法的各步骤收率高,并且已经累积了一些经验。

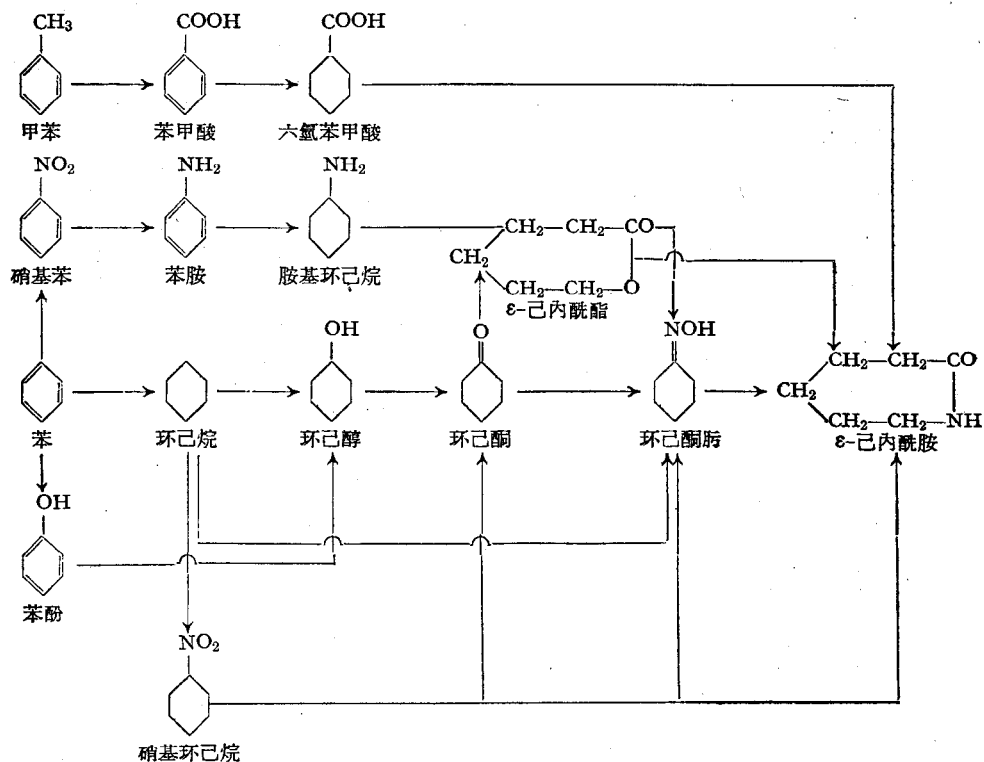


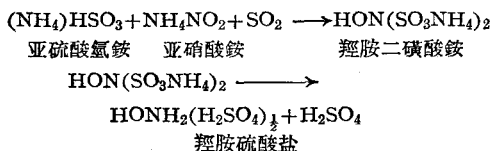
图 1 各种 ε-己内酰胺的合成法

* 原文誤为表 1——譯注

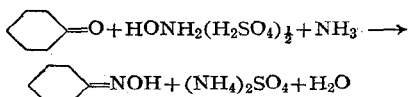
驗,同时技術問題也少,但是在經濟上有下列几个缺点。

1. 以苯酚为原料,而苯酚必須从苯做起,因而作为起始原料价格較貴。

2. 合成羥胺必須經下述反应:



如此将制得的硫酸盐和环己酮作用时,按下式生成硫酸铵副产物。



結果从硫酸铵的原料 SO_2 , NH_3 等制羥胺硫酸盐,虽然得到了副产物硫酸铵,但是羥胺的合成是比较麻煩的。据說現在西德的 Badische Anilin 和 Soda Fabrik 的生产方法較好。

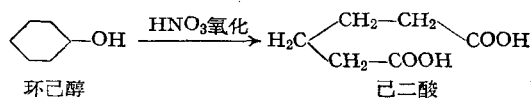
3. 在进行貝克曼轉位时需要硫酸或发烟硫酸,若注意調节溫度,則在短時間內便能进行轉位反应,以后可使反应繼續下去,为了从反应生成物中取出己内酰胺,就必须用 NH_3 中和,因而生成大量的硫酸铵。

总之,最大的缺点是以苯酚为起始原料,虽然目前正在生产的工厂仍繼續用苯酚为原料,但是新开

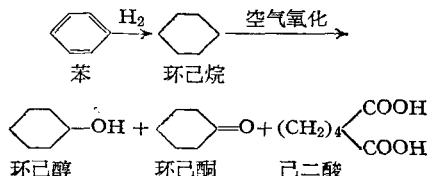
設的工厂將絕對不用苯酚。

直接氧化法的优缺点

在 1941 年前后,制造耐綸 66 的美国杜邦公司为了消除按下式制取己二酸原料的不經濟性,在以



后采用环己烷空气氧化法(图 2)



此加压空气氧化如上式一样,得到了阶段氧化的混合生成物,为了提高己二酸的收率,因此需严格控制反应条件,若延长反应時間,則环己酮即聚合成树脂而損失。因而控制己二酸的生成率到 8~10% 为止,将含己二酸的环己醇 (60~40%) 和环己酮肟 (40~60%) 的混合物进行硝酸氧化来制取己二酸。

在日本,將能用作氯乙炔增塑剂原料的己二酸除去,然后将含环己酮的环己醇进行脫氢,使之全部轉化为环己酮,作为环己酮肟的原料。

西德的 Zimmer、瑞士的 Inventa 等公司,由

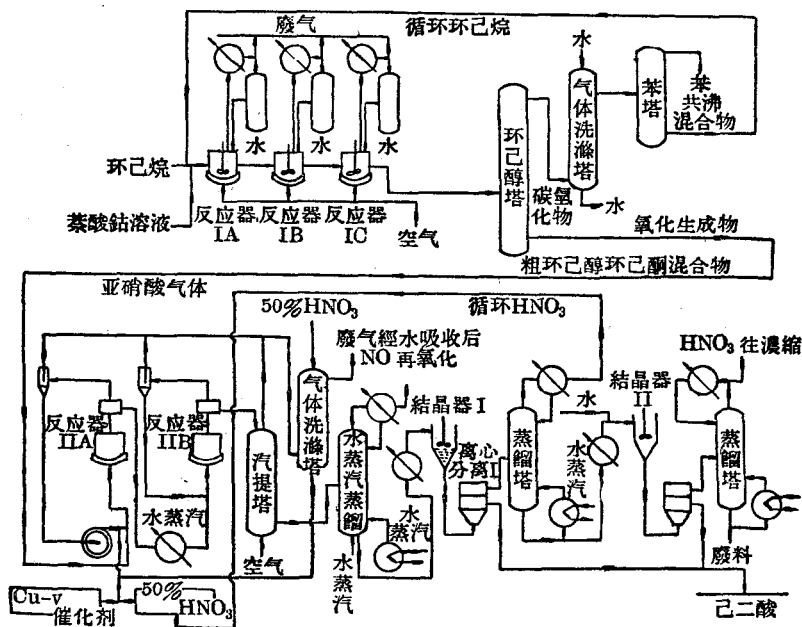


图 2 二步法由环己烷氧化制造己二酸

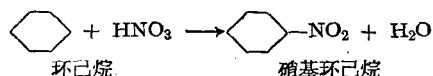
收率也是定量的，然而必須使用耐氯化亚硝酰和耐氯化氮腐蝕的设备器材。

环己酮肟盐酸盐的貝克曼轉位，由于产生氯化氮，放热量大为减少，反应速度也减慢，簡化了操作。

这个方法的收率高，每公斤己内酰胺仅需低于 0.8 公斤的环己烷，而由于氯化氮被循环使用，因此减少了它的消耗量；然而每公斤己内酰胺約需用 7 瓩小时之多的电力。

硝基环己烷法^[6]

用硝酸液相硝化环己烷，就得到硝基环己烷。此时，若采用硝化苯时用的混合酸，則热硫酸立即分解和水解硝化产物。



然而即使仅用硝酸，氧化和分解反应也还是平行地产生，并且副产物生成了己二酸和其他一些低級羧酸，即副产了硝基环己烷的异构物亚硝基环己烷，它水解而成环己醇，继而被氧化为己二酸，如：Grundman^[6] 在反应温度 122°C，4 大气压下，以連續法得到了表 1 的結果。

表 1 环己酮的液相硝化

	实验 I	实验 II
环己烷(克/小时)	470	6200
环己烷/34.55% HNO ₃ (克/克)	0.146	1.59
环己烷的轉化率(重量%)	20	1.9
硝酸轉化率(重量%)	5	4.6
环己烷/HNO ₃ (克分子/克分子)	0.45	0.50
收 率 (对环己烷)	硝基环己烷(%)	50
	己二酸(%)	33.4
	油状物馏份(%)	3.3
	CO ₂ (%)	6.3
	总收率(%)	93
		99*

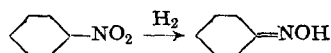
在液相硝化时，由于有副产物多硝基环己烷生成，因此爆炸的危險性也大。

以上是液相法，但是也有使硝酸和二氧化氮与过量的环己烷以气相混和，約在 350~450°C 进行硝化的气相法，可用任意的混合比进行均相反应，由于反应速度快，所以不会生成多硝基环己烷，也沒有爆炸的危險，而反应率为 10~11%，硝基环己烷的收率也不太高，約为 55%，并生成各种副产物，如：低級酸、醛类、酮类、硝基丁烷、硝基戊烷等，目前尚无法加以利用。

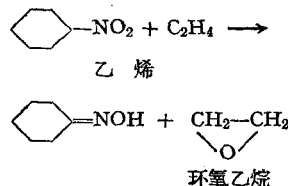
* 原文此数字恐有誤——編注

此反应若添加少量的氧、卤素和四乙基鉛等，能提高环己烷的轉化率，其中以氯的效果最好。

其次，硝基环己烷部分还原为环己酮肟，用鉍-活性炭催化剂在甲醇溶剂中加氢^[7]，其收率为 80%。除此专利之外，杜邦公司正取得一系列的专利，还提出了在鉍催化剂和鉛或鉛化物的存在下，在



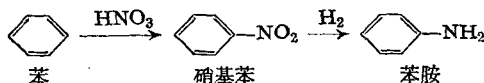
140°C，35 公斤/厘米²下，环己酮肟的收率約为 90~97%，而副产物环己胺約为 2~10%。更有趣的方法是，使硝基环己烷和乙烯反应而生成己内酰胺和环氧乙烷。



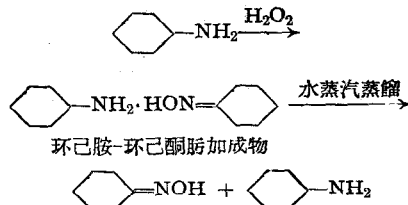
还有在 300~350°C，磷酸鉍催化剂存在下，将硝基环己烷同时进行脫水和还原反应，則可一步得到己内酰胺^[8]。硝基环己烷的轉化率为 40~50%，己内酰胺收率为 50~70%。

环己胺法

将硝酸硝化苯后的硝基苯加氢成为苯胺。以铁粉及硫酸还原时，收率和純度都差，故此法业已淘汰。以甲醇为溶剂，瑞尼鎳为催化剂进行連續高压加氢，或以吸附在活性炭上的鉑、鉑为催化剂在常压下加氢，都可以定量地生成苯胺。再将苯胺加氢即得到环己胺，在某种条件下可能从硝基苯一步制取环己胺。



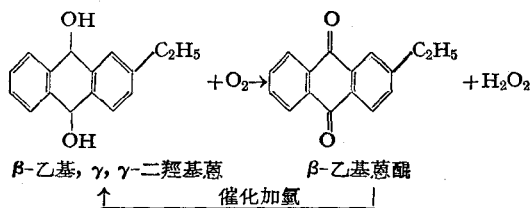
以 36% 过氧化氢氧化环己胺时生成肟，正如下式所示。



催化剂为 W，Mo，U 酸的可溶性盐，最适宜的是碱及 1~2% 的环己胺鎳酸盐水溶液，以甲醇水溶

液为溶剂,反应温度为 15°C,收率达 98%。

近年来,在工业上已可由下式制得廉价的过氧化氢溶液,因此认为在工业上也值得研究这个方法。



在室温及空气中进行 β -乙基, γ, γ -二羟基蒽的氧化,从生成物中用水萃取出过氧化氢,用瑞尼镍或钨催化剂还原蒽醌衍生物 (30~35°C, 1~2 大气压),而羟基蒽被循环使用。这个氧化还原过程需在有机溶剂中进行。

ϵ -己内酰胺酯法

美国 U. C. C. 公司按下式的反应建立了从乙醛制造过氧化醋酸的方法,从能够用作环氧化剂这一点着眼,正在进行利用它合成己内酰胺的研究。

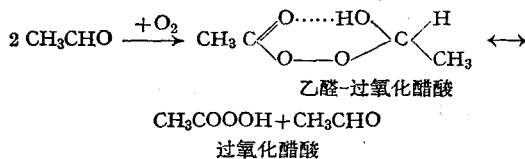


表 2 反应温度和己内酰胺收率的关系

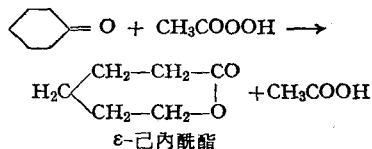
反应温度 (°C)	接触时间 (分)	NH ₃ /内酰胺 (克分子比)	水/内酰胺 (克分子比)	氨水浓度 (%)	内酰胺收率 (%)
385	19.8	5.08	26	15.5	28.4
388	60.2	4.98	26.1	15.5	44
388	60.9	5.13	25.95	15.7	45.3
389	102.1	5.02	26	15.5	49.4
387	60.2	5.18	25.8	16	49.8
400	180	10	24.3	28	50.5
430	180	10	24.3	28	13.5
470	180	10	24.3	28	10.0

根据最近的情报,内酰胺收率还在不断地提高,必须用氨回收这一问题以后需要研究的,但是对工业化而言,有可能在减压下蒸馏反应物,以分离内酰胺(14毫米汞柱, 130°C)和未反应的己内酰胺(5毫米汞柱, 94°C)。

在这个方法中,将正在生产的由乙醛氧化成醋酸的方法稍加改变来制造过氧化醋酸,以它和环己酮反应能提高己内酰胺的收率,而且副产醋酸。由

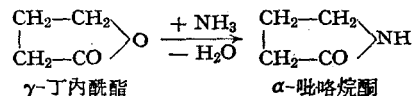
如上式所示,将乙醛溶于丙酮或醋酸乙酯中,在 0°C 下用含少量臭氧的氧气氧化时,以高收率获得乙醛-过氧化醋酸,经热分解便可得到过氧化醋酸,但是与乙醛共存时,容易变为醋酸,因此在 100°C, 200 毫米汞柱的条件下必须尽快地将乙醛排到反应之外。

如此得到的过氧化醋酸是液体且很稳定,从而若与环己酮按如下条件作用,便生成 ϵ -己内酰胺及醋酸。



按专利中的实例^[9],在 30°C 时滴加 2 克分子的环己酮于含 2.4 克分子的 25.4% 过氧化醋酸的丙酮溶液中,并在 40°C 维持 7 小时,蒸出丙酮、醋酸及未反应物,己内酰胺的收率可达 86%。

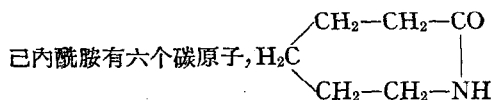
将内酰胺酯转化为内酰胺,使氨和 γ -丁内酰胺酯作用,同时进行脱水反应而制成了 α -吡咯烷酮 (α -Pyrrolidone)。可将这个方法应用到 ϵ -己内酰胺酯上,气相法即将己内酰胺酯和氨的混合气体通过硅胶脱水催化的方法^[10]与在加压下于高温使内酰胺酯和



氨水反应的方法^[11],在加压下的反应温度和内酰胺收率的关系如表 2 所示。

此可设想,过氧化醋酸的成本是很便宜的。此外,以氨做内酰胺的酰胺化反应剂也是价廉的,因而这个方法将来是有希望的。

新的合成法



以六个碳的苯和环己烷为起始原料则是十分合理的。将其中的一个碳原子变为羰基的形式, 然后以适当的方法在它的邻位加上一个亚胺基, 并使之成环状化合物, 这是合成己内酰胺的关键。在工业上

已有上述的很多方法, 通过今后的研究, 有可能觉得更优越的方法, 对今后耐纶的合理生产将起重大的作用。

参 考 文 献

- [1] 永谷久一, “ナイロンとテトロン” p. 90 (1958).
- [2] Snia Viscosa, Belg., p. 582, 793: A. P. 3, 022, 291.
- [3] 伊藤昌寿, 有機合成化学 21, 160 (1963).
- [4] 伊藤昌寿, Bull. Chem. Soc. Japan 29, 227 (1956).
- [5] 松波泰造, 化学工業 14, 232 (1963).
- [6] C. H. Grundman, Angew. Chem. 62, 556 (1960).
- [7] Robertson (du Pont), E. P. 797, 985.
- [8] Robertson (du Pont), A. P. 2, 634, 269.
- [9] B. Phillips, P. S. Starcher (U. C. C.), A. P. 3, 000, 877 (1961); 日特公昭 34-5663.
- [10] I. C. I., E. P. 821, 982 (1959).
- [11] B. Phillips, P. S. Starcher (U. C. C.), A. P. 3, 000, 880 (1961).

原載〔日本〕《化学の領域》1963年, 第17卷, 第8期, 10~16頁

(路宜平节譯 薛濟明校)

=====

(上接第24頁)

- [37] H. A. Stuart u. B. Kahle, J. Polymer Sci. 18, 143 (1955); B. Kahle u. H. A. Stuart, ibid. 25, 485 (1957).
- [38] B. Kahle, Z. Elektrochem. Ber: Bunsenges. physikal. Chem. 61, 1318 (1957).
- [39] M. Avrami, J. chem. Physics 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 117 (1941).
- [40] Société Organico, unveröffentlicht.
- [41] H. Hopff, A. Müller u. F. Wenger: Die Polyamide. Springer-Verlag, Heidelberg 1954.

原載〔西德〕《Angewandte Chemie》1962年, 第74卷, 第15期, 535~540頁

(徐昌明譯)

~~~~~

# 磷酸催化下己内酰胺的聚合机理(二)

F. Geleji, A. Szafner

## 概 論

当水或能放出水的催化剂存在下, 己内酰胺的一些聚合机理是同时发生的。作者探讨了在磷酸存在下, 按缩聚或加聚机理进行的聚酰胺的形成。为了证明缩聚机理, 研究了 250°C 时, 由羧酸与正磷酸形成的混合酸酐。同时合成了 N-磷酰基-氨基己酸。这些化合物不起催化作用, 在此基础上可以认为: 当正磷酸起催化作用时, 聚酰胺的链增长并不按缩聚机理进行。己内酰胺与正磷酸的加合物能对己内酰胺的聚合反应起催化作用。在 170~200°C 进行的聚合反应证明己内酰胺环的酰胺键被磷酸所减弱, 所以, 聚合反应可在較低的温度下发生。高温下 (160°C 以上), 磷酸的铵盐遭受分解作用, 因此在混合物聚合过程中常有游离磷酸出现。由于高温下的分解作用, 磷酸在高温时的生成产物的分子量大于低温产物的分子量, 作者确立了这样一个概念: 聚合速率与游离正磷酸的克分子浓度平方根成正比。磷酸催化下的聚合反应活化能是 46 千卡/克分子。

## 引 言

水存在下的己内酰胺聚合机理, 很久以前就为人们所研究。Wiloth<sup>[1]</sup>, Hermans<sup>[2]</sup>, Mathes<sup>[3]</sup> 与 Majury<sup>[4]</sup> 的工作证明: 当水或能放出水的催化剂存在时, 从己内酰胺转化为聚酰胺并非只通过一个固定的反应机理, 一般说来至少可以假定为如下三个机理:

1. 聚合链末端发生环的加成作用;
2. 由于水解反应与缩聚反应而引起的开环作用;
3. 由于单体加至链中心而引起的链增长作用。

在对于新型聚合催化剂的研究过程中, 观察到一个现象, 即在正磷酸的影响下, 己内酰胺以很快的速度转化为相应的聚酰胺。首先假定催化作用是借 250°C 时正磷酸释出之水方得实现。在以前的文章中曾经指出<sup>[5]</sup>: 观察到的聚合速率要比由正磷酸释

出水量的速率为大。265°C 时, 在 1~0.33 克分子% 正磷酸存在的条件下, 聚合反应是可以完成的。一些确切的实验结果在前述文章中已有报道<sup>[5]</sup>。

为了明确被正磷酸所催化的反应属于上述那一种可能性, 就对缩聚及加聚反应的机理作了彻底的探讨。

## 实验部分

### 己内酰胺

在聚合实验中作者用经过两次真空通氮蒸馏的己内酰胺。

### 正磷酸

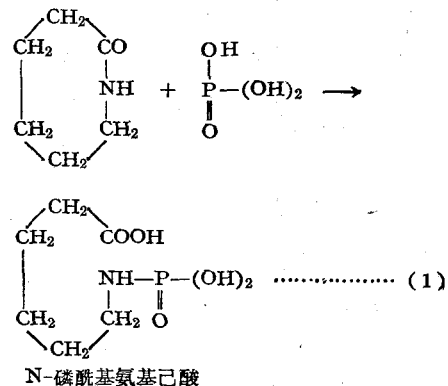
实验中使用 85% 的 A. R. 正磷酸, 并借 Metrimex 微分曲线对其进行热解重量测定。

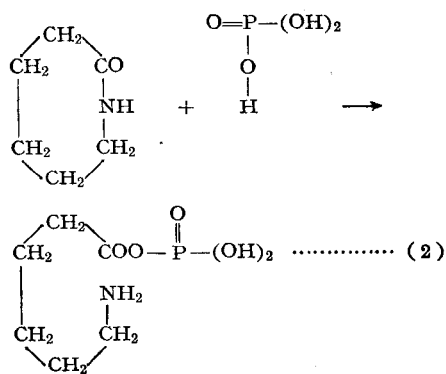
### N-磷酰基氨基己酸

它是在 Winnick 及 Scott<sup>[6]</sup> 工作的基础上进行制备的。可以使用 N-磷酸甘氨酸的现成方法而毋需任何修改。用此法制备了 N-磷酰基氨基己酸的镁盐, 得率为 45%。

## 结果与讨论

为了在缩聚反应机理的基础上解释正磷酸的催化功能, 作者臆造了一个反应模型。根据作者的看法, 借此模型就可以解释为什么反应进行得这么快。按照臆造的反应, 正磷酸与己内酰胺能起两种反应:





正磷酸与氨基己酸形成的混合酸酐

在过程中一方面形成了N-磷酰基氨基己酸[反应式(1)];一方面氨基己酸与正磷酸生成混合酸酐[反应式(2)]。

按照文献资料<sup>[7]</sup>, N-磷酰基化合物很容易参加氨基转移反应,因此,可以在热影响下首先形成的N-磷酰基化合物与己内酰胺发生氨基转移反应。在这种情况下,按照臆造的反应机理,链增长反应是一个由氨基转移作用而引起的加聚反应。

由正磷酸与羧酸形成的混合酸酐有很大的反应活性,因此借氨基转移作用,它们也可以与酰胺反应。于是在原理上加聚反应可以按两种理论发生。

为了证明上述的臆造反应机理,作了一些模型实验,并用种种化合物进行试验。

#### 对混合酸酐形成的研究

本文对室温下混合酸酐的形成作了讨论。根据这些材料,不能肯定混合酸酐是否可以用羧酸生成,因为高温下,正磷酸极易失水。

为了证实这个问题,使壬酸与正磷酸在256°C通氮下进行导数图解试验,结果表明:加热以后得到的产物并不含混合酸酐,壬酸的总量也未改变,所观察到的重量损失只是证明了正磷酸转化为焦磷酸而已。

#### N-磷酰基化合物的制备

作者曾拟作如下试验:在己内酰胺聚合的情况下,由含一个氨基的化合物或者由正磷酸在不受热影响的条件下制备N-磷酰基化合物是否可能。根据乙胺磷酸盐的导数图解试验结果,证明了在升温时磷酸铵盐分解为它们的化合物。当温度超过160°C时,用导数图解测定表明,160°C以上乙胺继续从系统中挥发。然而,对于不挥发性的己内酰胺与氨基己酸,尚不能肯定在256°C这样一个一般聚合反应所使用的高温下,对聚合反应起催化作用的N-磷酰化产物能否被暂时形成。

为了说明这个问题,制备了N-磷酰基氨基己酸的镁盐。由于N-磷酰基氨基己酸是一个极不稳定的化合物,易分解为正磷酸及氨基己酸,因此不能得到其游离态化合物。据作者的看法,这种镁盐能与游离的N-磷酰基氨基己酸一样发生催化作用。但是镁盐并不能使氨基产生转移作用,根据负性实验结果,必须放弃借缩聚机理而进行反应的臆造概念。

因此作者未能发现一个在反应初期能起催化作用而在缩合之后能起加速作用的含磷酸化合物。唯一能对己内酰胺聚合反应起催化作用的化合物是己内酰胺与正磷酸的加合物。关于这个加合物的制备与分离,前文已有叙述<sup>[5]</sup>。象己内酰胺一样,磷酸十分容易形成氢键,按照作者的假设,在这种加合物中,正磷酸与己内酰胺是以氢键相连的,由于氢键的存在,己内酰胺中CONH键的强度可以发生变化,这用低温开环的事实即可证明。

为了证实这一点,进行了一系列以己内酰胺与正磷酸的加合物(1:1克分子)为催化剂的聚合反应。加合物的用量是经过选择的,其中所使用的正磷酸量为1,0.5,0.33克分子%, (以己内酰胺为基准计算)。聚合反应温度是170、180、190、200、220、256°C。图1~9给出了聚合速率随温度及催化剂浓度的变化情况。表1~6中列出一系列的数据。

正磷酸不仅起催化剂作用,而且还起分子量稳定作用,这一点在解释催化机理时必须予以考虑。当使用其他类型的催化剂时,要用种种不同的酸去稳定分子量。

由于许多有机酸可以与聚酰胺的端氨基形成一

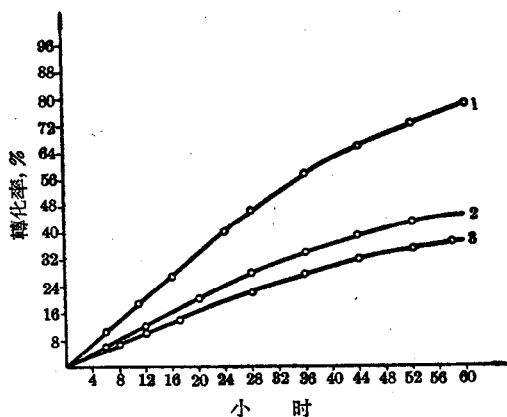


图1 不同量磷酸催化剂存在下,170°C时己内酰胺加聚反应的转化率曲线

1—1.0克分子% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
2—0.5克分子% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
3—0.33克分子% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

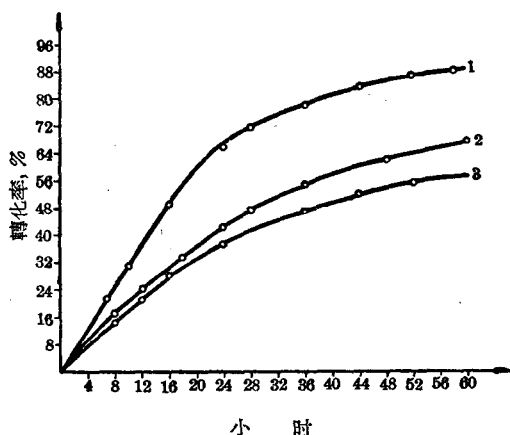


图 2 不同量磷酸催化剂存在下, 180°C 时己内酰胺加聚反应的转化率曲线

1—1.0 克分子%  $H_3PO_4$   
2—0.5 克分子%  $H_3PO_4$   
3—0.33 克分子%  $H_3PO_4$

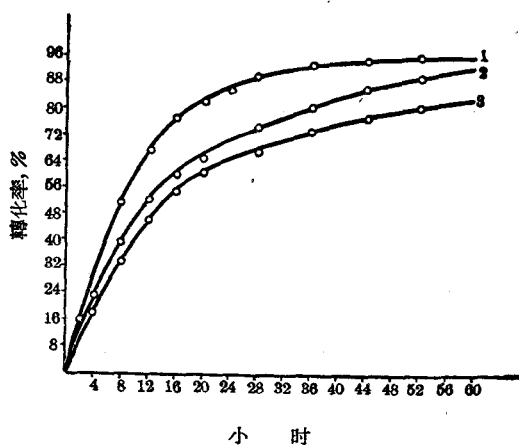


图 4 不同量磷酸催化剂存在下, 200°C 时己内酰胺加聚反应的转化率曲线

1—1.0 克分子%  $H_3PO_4$   
2—0.5 克分子%  $H_3PO_4$   
3—0.33 克分子%  $H_3PO_4$

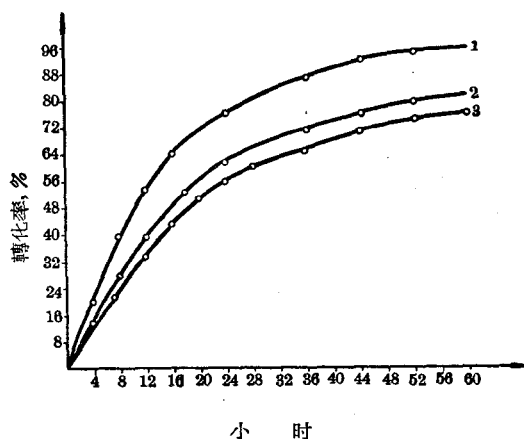


图 3 不同量磷酸催化剂存在下, 190°C 时己内酰胺加聚反应的转化率曲线

1—1.0 克分子%  $H_3PO_4$   
2—0.5 克分子%  $H_3PO_4$   
3—0.33 克分子%  $H_3PO_4$

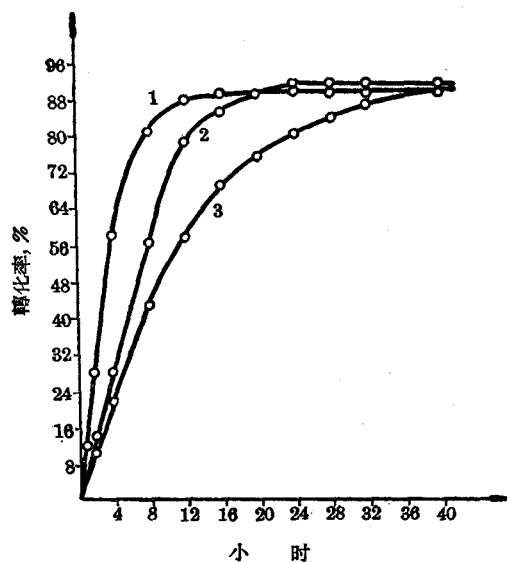


图 5 不同量磷酸催化剂存在下, 220°C 时己内酰胺加聚反应的转化率曲线

1—1.0 克分子%  $H_3PO_4$   
2—0.5 克分子%  $H_3PO_4$   
3—0.33 克分子%  $H_3PO_4$

个稳定的化合物, 因此它们可以起分子量稳定作用, 然而在聚合反应中有机酸并不起催化作用。

Mojury<sup>[4]</sup>引证了聚酰胺链端基对己内酰胺聚合反应的影响。根据他的意见, 连接于链末端的羧基与氨基所起的催化作用是微不足道的。

在这种场合下, 作为催化剂的正磷酸由于与聚酰胺链的端基起反应, 因此兼起分子量稳定作用。它在聚合过程中只能降低催化效能。同时, 当催化剂

的最后一个分子与聚酰胺链的端基反应完时, 催化作用即告终止。

如果在聚合反应的引发初期形成适当数目的聚酰胺链, 具有这种特点的化合物就可以在聚合反应的引发阶段起催化作用。

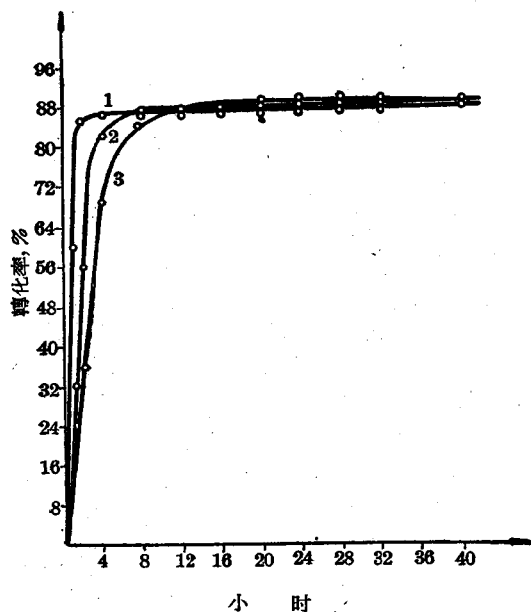


图 6 不同量磷酸催化剂存在下, 250°C 时己内酰胺加聚反应的轉化率曲綫

1—1.0 克分子%  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
2—0.5 克分子%  $\text{H}_3\text{PO}_4$   
3—0.33 克分子%  $\text{H}_3\text{PO}_4$

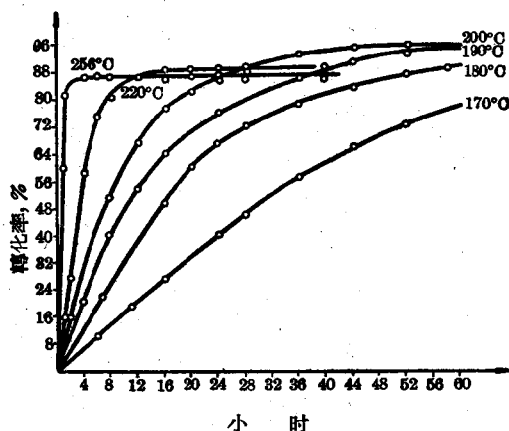


图 7 1 克分子% 正磷酸存在下, 不同溫度时己内酰胺加聚反应的轉化率曲綫

在正磷酸的情况下, 解釋就不同了。用乙胺磷酸盐所进行的实验证明, 胺与正磷酸之間只形成一个不稳定的鍵, 这个鍵在增溫的情况下, 以符合于平衡状态的程度而分解。这意味着正磷酸除了連接到鍵末端外, 在聚合混合物中的含量还視溫度而定。游离正磷酸起着催化剂的作用。由表 1~4 可以看出: 存在于聚合熔融体中的游离正磷酸的克分子濃度平方根是和聚合速率成正比的。

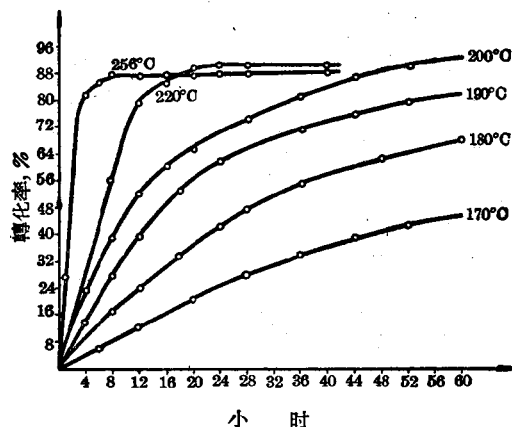


图 8 0.5 克分子% 正磷酸存在下, 不同溫度时己内酰胺加聚反应的轉化率曲綫

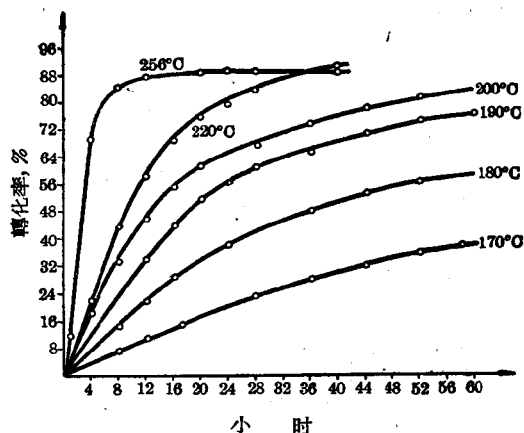


图 9 0.33 克分子% 正磷酸存在下, 不同溫度时己内酰胺加聚反应的轉化率曲綫

出現于熔融加聚物中的游离正磷酸量与溫度的关系示于图 10 及表 7。分子量改变与加聚反应溫度的关系示于图 11~13。

从这些图表可以看出, 在不同溫度, 用等量正磷酸进行聚合反应时, 分子量是有变化的。高溫下产物的分子量比低溫下更大。

如果把这些結果与由于热膨胀而引起的端氨基磷酸盐的离解常数相比較, 可以說, 这个現象清楚地证明了分子量稳定作用仅仅是由于磷酸的某些部分所引起的。

表 1~6 所列出的数据可以用聚酰胺端基的正磷酸盐的离解傾向性来解釋。由这些表可以看出: 低溫 (70~200°C) 时, 存在于熔融聚合体中的游离正磷酸濃度平方根是与反应速率成正比的。

表 1 170°C 时己内酰胺的加聚反应

| 酸<br>(克分子%)* | 聚合时间<br>(小时) | 轉化率<br>(%) | 轉化率, 速率<br>(%/小时) | 速率<br>[酸] | 速率<br>[酸] <sup>1/2</sup> | 速率<br>[游离酸] <sup>1/2</sup> |
|--------------|--------------|------------|-------------------|-----------|--------------------------|----------------------------|
| 1.0          | 4            | 7.1        |                   |           |                          |                            |
|              | 8            | 13.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 20.6       |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 27.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 34.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 41.3       |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 47.4       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 51.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 57.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 61.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 66.3       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 69.7       | 1.53              | 1.53      | 1.53                     | 2.77                       |
|              | 52           | 73.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 56           | 75.6       |                   |           |                          |                            |
|              | 60           | 78.0       |                   |           |                          |                            |
| 0.5          | 4            | 4.0        |                   |           |                          |                            |
|              | 8            | 8.3        |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 12.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 15.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 21.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 24.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 27.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 31.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 34.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 36.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 38.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 40.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 52           | 42.6       |                   |           |                          |                            |
|              | 56           | 44.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 60           | 45.7       | 0.88              | 1.75      | 1.24                     | 2.3                        |
| 0.33         | 4            | 3.5        |                   |           |                          |                            |
|              | 8            | 7.2        |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 10.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 13.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 16.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 19.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 22.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 25.4       |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 27.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 29.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 31.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 33.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 52           | 35.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 60           | 38.1       | 0.75              | 2.5       | 1.37                     | 2.41                       |

\* 正磷酸的克分子濃度

表 2 180°C 时己内酰胺的加聚反应

| 酸<br>(克分子%)* | 聚合时间<br>(小时) | 轉化率<br>(%) | 轉化率, 速率<br>(%/小时) | 速率<br>[酸] | 速率<br>[酸] <sup>1/2</sup> | 速率<br>[游离酸] <sup>1/2</sup> |
|--------------|--------------|------------|-------------------|-----------|--------------------------|----------------------------|
| 1.0          | 4            | 11.8       | 2.90              | 2.90      | 2.90                     | 5.07                       |
|              | 8            | 25.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 37.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 49.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 59.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 68.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 72.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 75.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 79.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 81.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 84.6       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 85.9       |                   |           |                          |                            |
|              | 52           | 88.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 56           | 89.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 60           | 90.1       |                   |           |                          |                            |
| 0.5          | 4            | 9.5        | 1.99              | 4.00      | 2.8                      | 5.0                        |
|              | 8            | 17.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 23.6       |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 30.3       |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 36.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 42.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 47.6       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 51.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 55.4       |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 58.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 61.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 61.9       |                   |           |                          |                            |
|              | 52           | 64.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 56           | 66.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 60           | 67.2       |                   |           |                          |                            |
| 0.33         | 4            | 7.9        | 1.87              | 6.2       | 3.4                      | 5.65                       |
|              | 8            | 14.4       |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 21.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 28.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 35.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 37.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 42.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 44.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 47.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 50.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 52.3       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 54.4       |                   |           |                          |                            |
|              | 52           | 55.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 56           | 57.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 60           | 58.0       |                   |           |                          |                            |

\* 正磷酸的克分子濃度

表 3 190°C 时己内酰胺的加聚反应

| 酸<br>(克分子%)* | 聚合时间<br>(小时) | 轉化率<br>(%) | 轉化率, 速率<br>(%/小时) | 速率<br>[酸] | 速率<br>[酸] <sup>1/2</sup> | 速率<br>[游离酸] <sup>1/2</sup> |
|--------------|--------------|------------|-------------------|-----------|--------------------------|----------------------------|
| 1.0          | 4            | 20         | 4.46              | 4.46      | 4.46                     | 7.51                       |
|              | 8            | 39.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 52.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 62.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 71.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 76.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 80.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 84.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 87.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 89.3       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 92.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 92.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 52           | 94.3       |                   |           |                          |                            |
|              | 56           | 94.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 60           | 94.7       |                   |           |                          |                            |
| 0.5          | 4            | 14.3       | 3.19              | 6.35      | 4.5                      | 7.75                       |
|              | 8            | 27.9       |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 38.6       |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 48.9       |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 56.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 62.3       |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 65.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 68.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 71.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 73.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 75.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 77.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 52           | 79.4       |                   |           |                          |                            |
|              | 56           | 81.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 60           | 83.1       |                   |           |                          |                            |
| 0.33         | 4            | 12.1       | 2.76              | 9.2       | 5.05                     | 8.0                        |
|              | 8            | 23.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 33.3       |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 42.4       |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 50.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 56.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 69.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 63.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 65.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 67.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 70.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 73.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 52           | 72.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 56           | 75.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 60           | 75.5       |                   |           |                          |                            |

\* 正磷酸的克分子濃度

表 4 200°C 时己内酰胺的加聚反应

| 酸<br>(克分子%)* | 聚合时间<br>(小时) | 转化率<br>(%) | 转化率, 速率<br>(%/小时) | 速率<br>[酸] | 速率<br>[酸] <sup>1/2</sup> | 速率<br>[游离酸] <sup>1/2</sup> |
|--------------|--------------|------------|-------------------|-----------|--------------------------|----------------------------|
| 1.0          | 4            | 30         | 6.35              | 6.35      | 6.35                     | 10.4                       |
|              | 8            | 50.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 67         |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 73         |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 77         |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 82         |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 86.4       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 89.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 92         |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 93.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 94.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 95.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 52           | 95.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 56           | 96.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 60           | 95.7       |                   |           |                          |                            |
| 0.5          | 4            | 22         | 4.76              | 9.5       | 6.7                      | 11.0                       |
|              | 8            | 39         |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 52.5       |                   |           |                          |                            |
|              | 14           | 56.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 61         |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 65.3       |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 70.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 73.6       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 77         |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 80.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 83.4       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 86.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 87.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 52           | 90.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 56           | 91.8       |                   |           |                          |                            |
| 0.33         | 60           | 92.9       |                   |           |                          |                            |
|              | 4            | 18.2       | 3.97              | 13.2      | 7.2                      | 11.3                       |
|              | 8            | 33.3       |                   |           |                          |                            |
|              | 12           | 46.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 16           | 55.3       |                   |           |                          |                            |
|              | 20           | 61.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 24           | 63.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 28           | 67.0       |                   |           |                          |                            |
|              | 32           | 70.1       |                   |           |                          |                            |
|              | 36           | 71.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 40           | 75.2       |                   |           |                          |                            |
|              | 44           | 76.7       |                   |           |                          |                            |
|              | 48           | 80         |                   |           |                          |                            |
|              | 52           | 82         |                   |           |                          |                            |
|              | 56           | 81.8       |                   |           |                          |                            |
|              | 60           | 82.4       |                   |           |                          |                            |

\* 正磷酸的克分子浓度