

高分子化学工业译丛

GAOFENZI HUAXUE GONGYE
YICONG

第五輯

聚酰胺6纖維

中国工业出版社

54.57
152
25

高 分 子 化 学 工 业 译 丛

第 五 輯

聚 酰 胺 6 纤 维

化学工业部图书編輯室 合編
北京合成纤维研究所

42 11

中 国 1965 年 6 月 出 版 社

本輯收集有聚酰胺6纖維方面的文章23篇，其內容包括有：

1. 單體的合成：其中有 ϵ -己內酰胺製備過程的有關反應及單體中所含雜質的研究等八篇文章；

2. 聚合、紡絲和拉伸操作方面共有八篇文章，介紹了連續聚合設備中液位的自動調節，紡絲和拉伸過程的研究以及各種紡絲條件對拉伸的影響；

3. 討論聚酰胺纖維穩定性能的文章兩篇；

4. 關於新型紡絲設備及其使用情況介紹的文章有四篇；

5. “耐綸6的新發展”介紹了該品種在美國的發展情況。

它們對聚酰胺6單體質量的提高和纖維生產操作的改進均有所幫助。可供有關科研和生產單位工作人員參考，亦可供大、專院校高分子和化學纖維專業師生閱讀。

高分子化學工業譯叢

第五輯

聚酰胺6纖維

化學工業部圖書編輯室
北京合成纖維研究所 合編

化學工業部圖書編輯室編輯（北京安定門外和平里七區八號樓）

中國工業出版社出版（北京佳麗閣路丙10號）

北京市書刊出版業營業許可證出字第110號

中國工業出版社第四印刷廠印刷

新華書店北京發行所發行·各地新華書店經售

開本 850×1168^{1/32}·印張 8^{5/16}·插頁 4 字數 205,000

1965年9月北京第一版·1965年9月北京第一次印刷

印數0001—2,200·定價（科六）1.30元

統一書號：15165·3777（化工-354）

83180

目 录

脛胺的連續生产	1
脛胺二磺酸盐的水解	9
环己酮肟的生成反应	17
环己酮肟的貝克曼轉位的动力学	25
环己酮肟的貝克曼轉位反应試驗	37
ϵ -己內酰胺中的杂质 (一).....	50
ϵ -己內酰胺中的杂质 (二).....	59
用有机溶剂萃取己內酰胺的靜力学研究	67
用 ϵ -氨基己酸作引发剂进行 ϵ -己內酰胺的前聚合試驗.....	81
連續聚合时己內酰胺液位的自动調节	100
聚己內酰胺在連續聚合装置內液位調节的动力学	104
熔体輸送管道中聚己內酰胺压力的自动調节	110
在高的抽絲速度下紡制縮聚纖維 (快速紡絲).....	118
紡絲速度对貝綸絲拉伸的影响	131
各种紡絲条件对拉伸的影响	140
卡普綸絲拉伸过程的研究	162
聚酰胺纖維稳定方面的研究	171
稳定剂的性质对聚己內酰胺稳定性的影响	184
掌握 10.7 支卡普綸帘子綫的生产方法.....	196
卡普綸纖維的成型机	200
生产聚酰胺纖維紡絲机的新結構	213
聚合紡絲連續生产設備的使用情况	223
耐綸 6 的新发展	236

羟胺的連續生产^①

福 本 修

作者对亚硫酸铵与亚硝酸铵的混合溶液吸收二氧化硫气体，以制取羟胺二磺酸盐的槽式或逆流式連續反应进行了研究。二氧化硫的吸收速度及反应速度相当快，反应終点与間断法一样，以pH 值为 2—3 較为适宜，亚硫酸铵与亚硝酸铵的克分子比約为 1:2 时的收率較高。

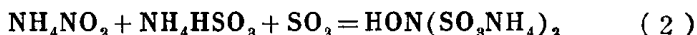
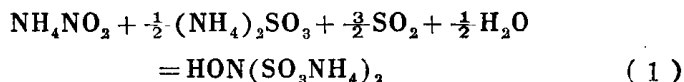
反应中若同时发生羟胺二磺酸盐的水解，会使收率降低，因此反应時間应尽量縮短。

一、精 言

羟胺为制造 ϵ -己内酰胺的重要副原料，通常是在亚硫酸盐或酸式亚硫酸盐与亚硝酸盐的水溶液中与二氧化硫反应而制得的〔1〕。使用铵盐时具有副产硫酸铵的优点，日本均采用此法〔2〕。該反应以間断法进行时，由于反应溫度必須保持在 0°C 以下，需要庞大的冷却面积，因此探討了連續化生产的方法。

二、理 論

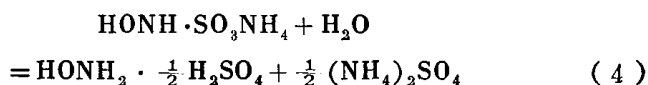
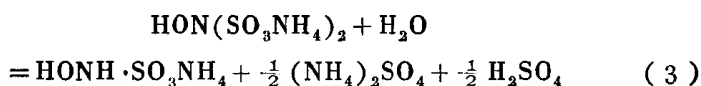
反应按下式进行，是很强的放热反应。



亚硫酸铵与亚硝酸铵的水溶液混合时不起反应；而亚硫酸氢

① ϵ -己内酰胺制造的研究（一）。

鉍与亚硝酸鉍溶液混合时則部分起反应并放热，为了防止发生副反应，需在低温下进行混合。由反应式（1）或（2）得到的二磺酸鉍按下式进行两步水解，生成硫酸羟胺。水解的机理将在下一篇报导中詳述之〔見ε-己内酰胺制造的研究（二）〕



在反应式（1）、（2）中二氧化硫气体的吸收速度有决定意义，如发生式（3）的水解使反应液成酸性，則由于亚硝酸鉍分解等副反应，使收率显著降低，因此在連續反应中，应尽可能加快二氧化硫的吸收，并使反应尽可能在短時間內完成。

三、槽式連續反应

（一）实 驗

1. 裝置 槽式連續反应是在反应槽內放置一定量的反应終了的羟胺二磺酸鉍溶液，保持一定温度，加入亚硝酸鉍与亚硫酸

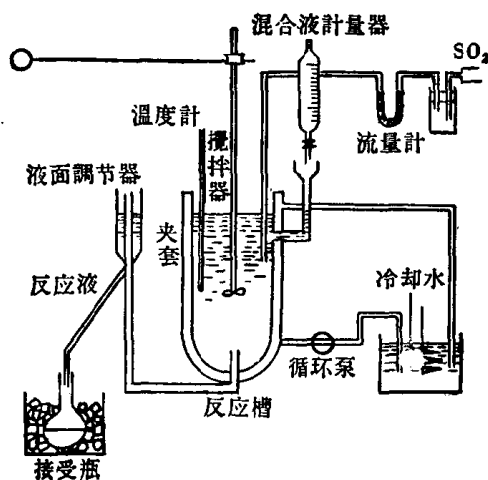


图 1 槽式連續反应装置

銨的混合液（克分子比为 2:1），通入理論量的 SO_2 ，維持規定的反应時間，將反应液連續取出。實驗裝置的概要如图 1 所示。

2. 實驗 在 878 克亞硝酸銨溶液 [NH_4NO_2 17.8%, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1.72%] 中加入 401 克亞硫酸銨 [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 28.8%, 游离 NH_3 0.59%], 將其中 100 克于 $-3\sim 0^\circ\text{C}$ 下, 采用間断反应制得羥胺二磺酸銨溶液 (pH 为 2.0~1.8)。立即將混合液与理論量的二氧化硫气体在于槽內的接触時間保持 35 分鐘的条件下加入槽中。在反应溫度 0°C , 保持 pH 值在 2~3, 由槽底連續出料。反应后液体重量为 916.5 克, 增加 144.5 克, 比理論值少 6.5 克。所得羥胺为 42.5 克, 收率为 87.5%。

(二) 結 果

反应溫度与接触時間的實驗結果示于表 1。

表 1 槽式連續反应實驗結果

反应溫度 (0°C)	接触時間 (分)	收率 (%)	第一步水解率①
0	35	87.5	0.99
10	35	55.2	0.96
20	35	48.5	0.83
0	140	83.1	0.97
0	1200	13.1	0.0
20	18	59.5	0.92
20	70	27.0	0.43

① 羥胺二磺酸銨轉变为—磺酸銨的水解率如式 (3) 所示, 可用碱滴定生成的硫酸測定之。

(三) 探 討

1. 制备条件 反应溫度 0°C , 反应時間在 30 分鐘以內可得到相当高的收率, 但传热面积必須加大, 气体的吸收方式也必須重新研究。反应溫度为 20°C 时, 接触時間不在 5 分鐘以內, 在工业上就不能得到較好的收率。

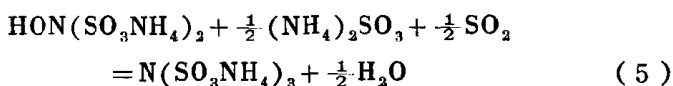
2. 副反应 反应温度、时间及收率的关系与羟胺二磺酸铵转变为羟胺磺酸铵的水解率的趋向很一致，可以大体上确认副反应的主要原因是由反应式(3)所引起的。

在用间断法制造的羟胺二磺酸铵(羟胺为4.28%)中，将110克亚硫酸铵与亚硝酸铵的混合液和理论量的二氧化硫气体在100分钟内，于20°C下徐徐加入时，反应終了得到232克液体。最初存在的羟胺二磺酸铵，以羟胺计为5.26克，新生成的羟胺应为6.86克，但实际残存物以羟胺计为1.63克。这种情况可解释如下。

羟胺二磺酸铵先按式(3)水解。由于溶液变成酸性，亚硝酸铵按下式分解：



亚硝酸铵分解，则亚硫酸铵过剩，因而进行下式的反应：



进而进行两步水解，最后得到副产物氨基磺酸铵。在此反应中，使新加入的亚硝酸铵大部分分解为氮气，并有2/3理论量的二氧化硫未被吸收而排出，其余的1/3进行了二磺酸铵的副反应，这样考虑可以合理地说明重量的变化以及反应系统中存在的硫酸量等。

四、逆流式连续反应

(一) 实 验

1. 装置 逆流式连续反应的方法是，使亚硝酸铵与亚硫酸铵(克分子比为2:1)的混合液，在20~60秒的接触时间内沿用冷却介质冷却的表面流下，在流出液pH值保持在2.0左右的条件下使二氧化硫气体逆流流过，进行吸收反应。实验装置的概要示于图2。这种装置的反应主要在倾斜部分进行。

2. 实验 109.0克亚硝酸铵水溶液 $[\text{NH}_4\text{NO}_2, 18.3\%, \text{NH}_4\text{NO}_3,$

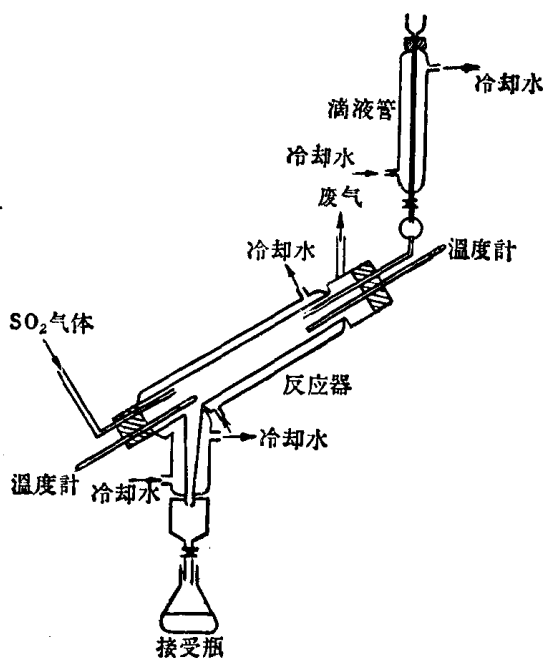


图 2 逆流式連續反应装置

2.0%，其他 NH_4^+ 0.80%] 与 51.0 克亚硫酸铵溶液 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 28.8%，游离 NH_3 0.32%] 的混合液，在反应温度保持 20°C 下以 1.35 毫升/分的流速使其流下，将初始浓度为 10.8—11.0% 的二氧化硫气体逆向通入，与混合液进行接触使反应液的 pH 值成为 2.0。此时气体流速为 2.44 升/分（标准状态），液体侧的接触时间为 30 秒，气体侧为 1.7 秒。生成液为 187.0 克，水解液中羟胺浓度为 4.51—4.48%，收率为 80.6%，重量增加 27.0 克，吸收与未吸收的气体的比为 1:2。同时，在反应中有相当于铵离子的 3.5% 的氨损失于系统外。

(二) 结 果

实验结果示于表 2 与表 3。当通入纯二氧化硫气体时，几乎不存在未反应的气体，而通入一般工业用二氧化硫气体时，则约

有50%的气体未被吸收，因此必須也把亚硫酸铵的制备包括在內来考虑 SO_2 的平衡。

表 2 逆流式連續反应实验結果(用純二氧化硫气体)

反应溫度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 气体接触時間 60—80 秒, 液体接触時間 40—60 秒

$\text{NH}_4\text{NO}_2 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (克分子比)	生成液 pH 值	收率 (%)	备 注
2:1	1.0 以下	64.4	SO_2 較理論量稍多
2:1	1.2	75.4	同上
2:1	2.1	83.0	SO_2 較理論量稍不足
2:1	3.1	80.5	同上
2:1	3.5	77.7	同上
2:1	5—6	—	不能用常法分析
1.97:1	1.0—1.2	60.6	
1.97:1	1.2	72.8	

表 3 逆流式連續反应实验結果(用稀的二氧化硫气体)

亚硝酸铵与亚硫酸铵的克分子比为 2:1, 反应溫度 $20 \pm 3^\circ\text{C}$,
液体接触時間 30—50 秒

气体接触時間 (秒)	气体浓度 (%)	pH 值	收 率 (%)	未吸收气体/ 气体总量
1.7	10.8—11.0	2.4	80.6	0.668
4.5	11.0—11.3	1.0—1.2	72.3	0.560
2.7	11.5	1.8	79.2	0.548
3.5	11.6	3.6	80.7	0.474

(三) 探 討

1. 副反应及收率 槽式連續反应的主要副反应为由羟胺二磺酸铵的水解所引起的，但本法液体接触時間可在 60 秒以內。羟胺二磺酸盐水解通常仅在 1% 以下，所以无需考虑副反应。

生成液的 pH 值平均为 2 左右时，收率最好，二氧化硫气体

的吸收量过多或不足，均会使收率降低。其结果与历来的间断法的试验结果相同。

用稀二氧化硫气体的收率与用纯二氧化硫气体的收率几乎没有差别。

2. 气体的吸收 二氧化硫气体的吸收速度受其分压影响很大。气体的接触时间仅数秒，气体浓度为10—20%，残留有相当量的未吸收气体。假定反应系统中二氧化硫气体吸收后的化学反应极其迅速，则溶解度无限大的溶剂对气体的吸收速度，可只考虑气体侧的界膜，并可用下式表示。

$$\frac{dW}{d\theta} = AK_g P_g \quad (6)$$

$$K_g = \frac{K\pi}{D_g(\pi - P_{av})} \quad (7)$$

式中 A ：液体与气体的接触面积；

K_g ：气体侧的界膜系数；

P_g ：气体的分压；

W ：吸收量；

θ ：接触时间；

$$P_{av} = \frac{(P_g + P_i)}{2};$$

P_i ：接触面上的气体分压；

D_g ：气体界膜的厚度；

K ：扩散系数；

π ：气体的总压。

当溶解度为无限大时， $P_i \approx 0$ ，因而 $P_{av} = P_g/2$ 。

最初的分压为 P_{g1} ，出口的分压为 P_g ，则

$$W \approx \frac{Q(P_{g1} - P_g)}{P_{g1}} \quad (8)$$

(当 P_{g1} 值小时)

由式 (6)，(7)，(8) 得

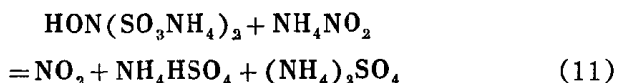
$$d\theta = \frac{-D_g Q (\pi - P_g/2)}{AKP_{g1}P_g\pi} dP_g \quad (9)$$

A、K、 P_{g1} 及 Q 均取为定值。层流流速变动很小时， D_g 亦近似恒定，如此则可导出下式

$$\theta = -C \left\{ \ln \frac{P_g}{P_{g1}} - \frac{P_{g1}}{2\pi} \left(\frac{P_g}{P_{g1}} - 1 \right) \right\} \quad (10)$$

$P_{g1}/\pi = 0.11$ ， $\theta = 2.7$ 秒，则 $P_g/P_{g1} = 0.548$ 。由此计算得 C 为 4.67。当 $P_{g1}/\pi = 0.11$ ， $P_g/P_{g1} = 0.668$ ，且 $C = 4.67$ 时，则 $\theta = 1.81$ 秒，与实验值 1.7 秒相近。因此，二氧化硫气体吸收后的化学反应进行得极为迅速的假设是妥当的。然而在生成液的 pH 值显著降低的情况下，通常是吸收了过量的二氧化硫，但对于这样过量的二氧化硫已经不能做为具有无限大的溶解度而考虑其吸收速度。

3. 副反应 在逆流式连续反应系统内几乎没有羟胺二磺酸盐的水解，虽可期望得到较好的收率，但也不是 100%。反应的废气中含有 N_2O ，在废气管道中又有认为是 $(NH_4)_2S_2O_5$ 的结晶生成。即有若干铵离子损失掉了（例如与原料比较，反应液中的 NH_4^+ 减少了 3.5%）。因而亚硝酸铵过剩的可能性很大，故可假定有如下副反应。



若发生式 (11) 的反应，则溶液变成强酸性，从而促进亚硝酸铵的分解以及羟胺二磺酸盐的水解等反应。

参 考 文 献

1. Modern Plastics 172, (1948, 3).
2. 野一色，渡边，东洋レフヨン集报 6, 61(1951).

顧 尧译自 (日) 工业化学杂志 64, 6, 1118—1121(1961)

张方緯 张又新 孙德贵 校

羟胺二磺酸盐的水解^①

福 本 修

羟胺二磺酸盐的水解分二步进行，第一步是酸催化反应，反应进行得比较快，水解生成羟胺磺酸盐。第二步水解进行得较慢，生成硫酸羟胺。在第一步水解时，因 H_3O^+ 随着反应的进行而增加，故其分解速度也将加快，但第二步反应外观上是一级反应。羟胺磺酸盐与环己酮的反应较硫酸羟胺与环己酮的反应速度慢，反应热大，但得到的生成物却完全相同。

一、緒 言

制造耐綸 6 时，工业上常采用以拉氏法制造的羟胺盐水溶液与环己酮反应而衍生得环己酮肟，再利用肟的异构化轉位生成 ϵ -己内酰胺。在此过程中为了得到純度较高、收率较好的环己酮肟，则羟胺二磺酸盐的水解反应过程必須充分掌握。

二、实 驗 与 結 果

(一) 第 一 步 水 解

使用拉氏法新合成的羟胺二磺酸铵的水溶液保持一定温度进行水解，并滴定生成的硫酸，根据硫酸量得出有诱导期的曲线，示于图 1。

在拉氏法制造的羟胺二磺酸铵水溶液中，由于氨基磺酸铵及其未水解物等开始存在有若干杂质，故亦就由下式方法所制得的

① ϵ -己内酰胺制造的研究 (二)。

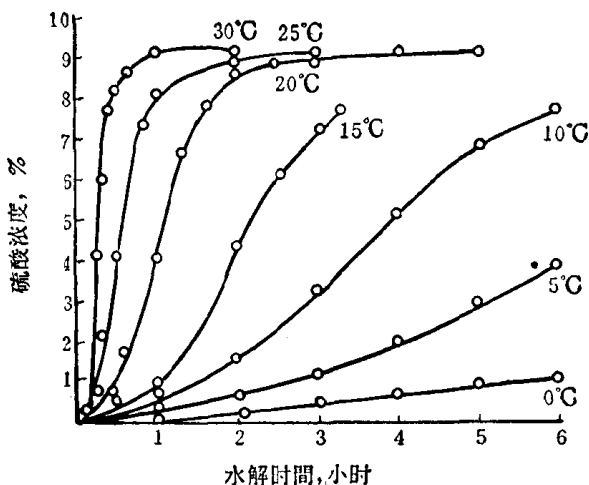


图 1 羟胺二磺酸鉀的水解

羟胺二磺酸鉀来研究其水解速度。

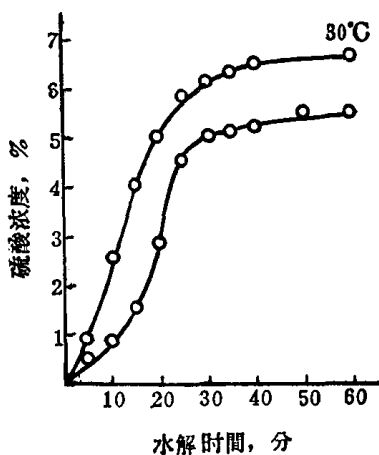
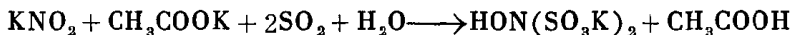


图 2 羟胺二磺酸鉀的水解

生成的羟胺二磺酸鉀在低温下由于溶解度低而析出。为防止过滤后结晶发生水解，可用氢氧化鉀使其呈弱碱性，再以热水进行多次重结晶。将此结晶溶于水，使溶液成为 pH 为 2 的弱酸性时，则显示与图 1 完全相同的最初诱导期，硫酸浓度与水解时间的关系成 S 型曲线。

(二) 第二步水解

既使在第一步水解完了，硫酸量已不再增加的情况下，羟胺二磺酸盐与环己酮的混合热也会由于条件的变化而有很大差异。将羟胺二磺酸鉀第一步水解完了后的溶液加热到 80°C，每隔一定时间测定了与环己酮混合时的温

度上升。实验结果如图 3 所示，混合热随加热时间而减小，向作为试剂用的硫酸羟胺的水溶液中，加入硫酸铵及硫酸，使其与分

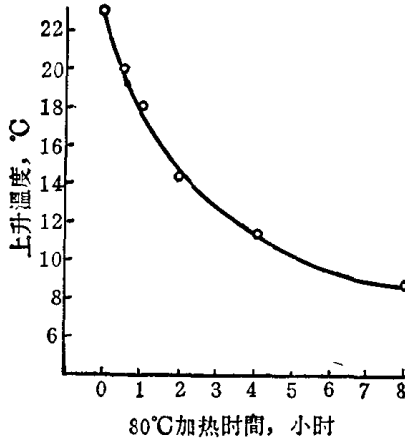


图 3 羟胺二硫酸盐与环己酮混合时的温度上升
(水解率的影响)
所用试剂为纯硫酸羟胺

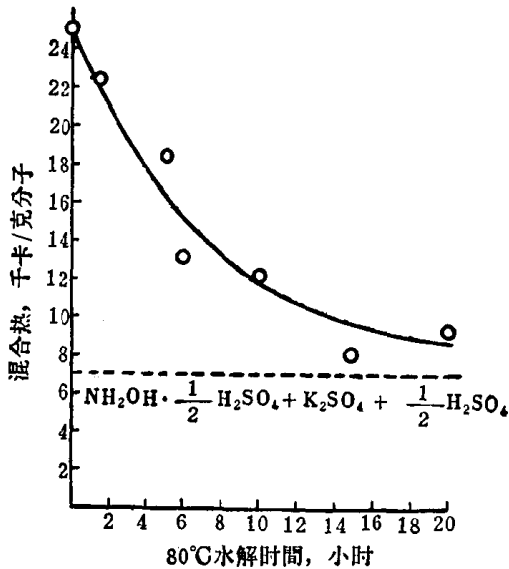


图 4 羟胺硫酸钾的水解

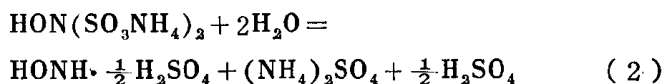
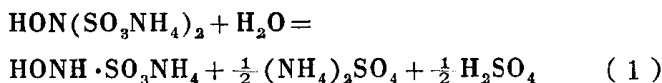
析时的組成相同,則接近于与环己酮混合时的溫度上升(6.9°C)。

对羟胺二磺酸鉀第一步水解完了后的水溶液与环己酮的混合热也进行了測定,示于图4。横坐标表示为使第二步水解进行于80°C的加热時間。

三、討 論

(一) 第 一 步 水 解

图1的反应究竟属于下列二式中的哪一个?可由水解后硫酸的分析值很容易地辨别出来。



在以上二式中,随着反应的进行, H^+ 或 H_3^+O 都将增加,故不能按单纯的外观上的一级反应考虑。

实验最初的pH值为2,但如pH值为8左右时,羟胺二磺酸鉀能够很容易在热水中水解,所以很容易想到这是酸催化反应。

羟胺二磺酸盐的减少速度,可简单地用下式表示。

$$-\frac{d[D]}{dt} = k'[\text{H}_3^+\text{O}][D] \quad (3)$$

假定 $[\text{H}_3^+\text{O}]$ 与 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 成比例,則式(4)成立。

$$-\frac{d[D]}{dt} = k[\text{H}_2\text{SO}_4][D] \quad (4)$$

此处, $[D]$ 系羟胺二磺酸鉀的浓度。

設反应完了之后硫酸浓度为 $\frac{1}{2}(a+b)$ 克分子,反应过程中的浓度为 $\frac{1}{2}(x+b)$ 克分子,如反应按式(1)或式(2)进行,則根据式(4)可得出如下关系式:

$$\frac{1}{a-b} \ln \left| \frac{a-b-x}{x} \right| = K - kt \quad (5)$$

b 比 a 小得多, 因此可以省略去。

根据图 1 的实验结果, 将 $\log |(a-x)/x|$ 与 t 的关系示于图 5。由于 x 值很小时, 硫酸活度系数的变化并不显著, 从而 $[H_2SO_4]$ 和 $[H_3O^+]$ 大致成比例, 所以在 x 很小时近似呈直线关系, 这个可作为按式 (3) 确定反应速度的依据。

图中 $\log |(a/x) - 1|$ 在 1 和 0 之间时, 其斜率为 $x/a = 0.09$ 及 $x/a = 0.5$ 的速度常数 k 乘以 0.4343 得到 k'' 。

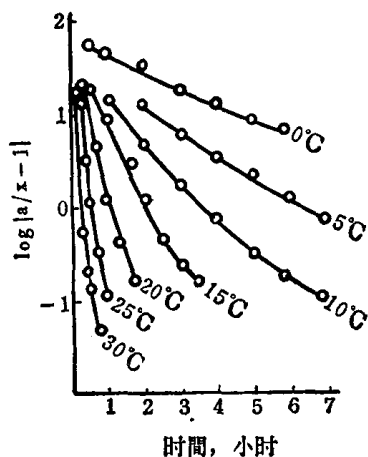


图 5 $\log |(a/x) - 1|$ 与 t 的关系

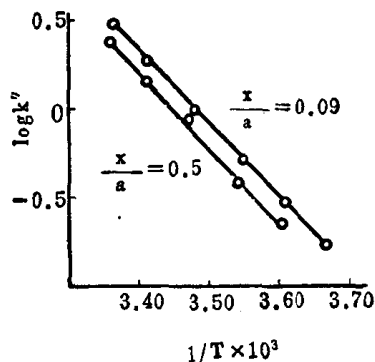


图 6 $\log k''$ 和 $1/T$ 的关系

$\log k''$ 和 $1/T$ 之间, 可得到如图 6 所示的直线关系。根据这个结果, 得出脘胺二磺酸铵的酸催化反应的活化能为 19.5 仟卡/克分子。在图 6 中 k'' 的值为方便起见系以时间为单位。

如图 2 所示, 精制的脘胺二磺酸钾也显示出与图 1 相同的酸催化反应的动态, 这表明, 这些曲线不是由于杂质的反应的结果。

(二) 第二步水解

根据图 3 所示的温度上升的实验结果, 在各种条件下测得的温度和 $6.9^\circ C$ 之间的温度差设为 ΔT , $\log \Delta T$ 和时间的关系示于