

# 聚酰胺纤维的 化学与工艺学

[德意志民主共和国] H·克拉雷著  
北京合成纤维实验厂译

中国工业出版社

# 聚酰胺纤维的 化学与工艺学

[德意志民主共和国]H·克拉雷 著

北京合成纤维实验厂译

中国工业出版社

本书主要是介绍聚酰胺6的化学和生产工艺。内容包括原料己内酰胺的制备、聚合过程及反应机理以及各种因素对聚合条件的影响。本书对聚酰胺的熔融纺丝及纺织加工等均作了较详细的叙述，此外，对聚酰胺的性能也作了简介。

本书可供化学工业和纺织工业的工程技术人员和大学有关师生阅读和参考。

本书由北京合成纤维实验厂，王雪读、程慧中、陈一鸣、谢长质、祁贞若等同志翻译，经林佩兰、易纯武通读，并由印德麟、乐嗣传、汪惠孙、李崇理等审校，最后经韦庆崑、焦书科和新生企业公司校订。

本书是按德文原版翻译，按俄文译本校对的。

Dr. Hermann Klare  
TECHNOLOGIE UND CHEMIE  
DER SYNTHETISCHEN FASERN  
AUS POLYAMIDEN

Von

Veb Verlag Technik Berlin

1 9 5 4

\* \* \*

聚酰胺纤维的化学与工艺学

北京合成纤维实验厂 译

\*

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub>·印张8·字数194,000

1964年10月北京第一版·1964年10月北京第一次印刷

印数0001—3,240·定价（科六）1.20元

\*

统一书号：15165·3198（化工-285）

# 序

近两年来,在德意志民主共和国或其它国家,出版了一些有关纖維合成高聚物方面的书籍。这些书籍对生产工艺过程的阐述,作者认为都过于簡略。若有人因工作需要或研究目的而接触到这一问题,在很多情况下必然要对合成纖維的聚合、紡絲以及紡織加工的工艺和化学过程的細节发生兴趣。针对这一情况,作者根据文献中現有的資料和自己的經驗,尽力来填补在聚酰胺纖維工艺和化学領域上技术文献中的这一缺陷。至于聚酰胺纖維的物理和紡織性能及其应用,則有意簡略描述,某些部份,甚至根本不提,因为关于这些問題目前已有精辟的論述。

为什么只談聚酰胺纖維呢?一方面是因为聚酰胺纖維熔融紡絲和冷牽伸的基本原理——用合成聚合物制造纖維的突出的工艺特点——已有了发展,另一方面是因为聚酰胺纖維的产量目前仍居首位(在合成纖維中)并且也有最成熟的經驗。

作者在实现本书編写意图方面所取得的成效如何,請讀者多提出意見。無論对本书的写法或对再版时所需的必要补充和修正的意見,作者将致以深切的謝意。

两年多以前,作者已将本书的布局拟就并开始編写,但最后的定稿,是在德意志民主共和国科学院纖維素研究所所长兼教授、国家奖金获得者埃里希·科伦斯博士(Dr. Erich Correns)的帮助下实现的。在編校工作中,承蒙路得維希博士(Dr. Ludwig)、菲利普博士(Dr. Philipp)和腊姆博士(Dr. Ramm)給予很大的支持和鼓励。伯林格尔博士(Dr. Böhringer)从他的著作中选出图解和插图予以支援。施瓦尔察(Schwarza)的图林根“威廉·皮克”人造纖維厂的领导提供几乎是厂里的全部图片。在此,作者对他们以及其他予以大力帮助的同事们致以衷心的感谢。

感謝国营技术出版社对本书的出版所給予的热忱。

赫尔曼·克拉雷

1954年5月于Kleinmachnow und Teltow-Seehof

# 目 次

## 序

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 第一章 合成纖維（主要是聚酰胺纖維）的發展史.....     | 1  |
| 1. 聚酰胺的發現.....                  | 1  |
| 2. 1938—1939年聚酰胺纖維工業生產的發展史..... | 3  |
| 3. 聚酰胺纖維的經濟價值.....              | 5  |
| 第二章 成纖維形高聚物的概論.....             | 8  |
| 1. 聚酰胺.....                     | 8  |
| 由二羧酸和二胺製成的聚酰胺.....              | 8  |
| 由 $\omega$ -氨基酸製成的聚酰胺.....      | 16 |
| 由內酰胺製成的聚酰胺.....                 | 18 |
| 2. 聚氨基甲酸酯.....                  | 19 |
| 3. 聚酯.....                      | 23 |
| 4. 聚丙烯腈.....                    | 26 |
| 第三章 原料及其製法.....                 | 29 |
| 1. 由苯酚合成己內酰胺.....               | 29 |
| 2. 由苯合成己內酰胺.....                | 30 |
| 3. 由乙炔製造合成聚酰胺的原料（雷佩合成法）.....    | 32 |
| 4. 由糠醛和蓖麻油製造合成聚酰胺的原料.....       | 35 |
| 第四章 聚合及縮聚法製造聚酰胺.....            | 39 |
| 1. 聚合方法概論.....                  | 39 |
| 高压釜非連續聚合.....                   | 39 |
| 己內酰胺的連續聚合.....                  | 40 |
| 2. 聚合（縮聚）工藝.....                | 41 |
| 在高压釜內聚合.....                    | 42 |
| 內酰胺的貯存及純度.....                  | 43 |
| 內酰胺的溶解.....                     | 45 |
| 內酰胺的聚合.....                     | 48 |
| 高压釜.....                        | 48 |
| 高压釜操作法.....                     | 50 |
| 高压釜的加熱.....                     | 53 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 聚合过程的自动化 .....             | 55  |
| 聚合物的鑄帶和切片 .....            | 55  |
| 萃取和干燥 .....                | 57  |
| 輔助生产設備 .....               | 61  |
| 保护气体設備 .....               | 61  |
| 內酰胺回收設備 .....              | 62  |
| 非連續聚合法的生產周期表 .....         | 63  |
| 聚合時可能發生的故障及其消除办法 .....     | 64  |
| 聚合物收率的計算 .....             | 66  |
| 耐綸型聚酰胺的制备 .....            | 67  |
| VK管聚合 .....                | 68  |
| VK管制造聚酰胺过程的研究結果 .....      | 69  |
| VK法的設備 .....               | 78  |
| 內酰胺的VK法聚合工艺 .....          | 82  |
| 3. 己內酰胺聚合的特点 .....         | 84  |
| 溫度对平衡的影响 .....             | 84  |
| 低溫聚合 .....                 | 88  |
| 后聚合 .....                  | 89  |
| 真空后聚合 .....                | 90  |
| 快速聚合 .....                 | 96  |
| 4. 聚酰胺的分析与研究方法 .....       | 96  |
| 稳定剂 .....                  | 97  |
| 溶液粘度与平均聚合度(分子量測定) .....    | 100 |
| 熔体粘度 .....                 | 108 |
| 聚酰胺切片的水萃取物含量 .....         | 110 |
| 聚酰胺切片的含水量 .....            | 110 |
| 5. 聚酰胺形成的反应历程 .....        | 111 |
| 第五章 聚酰胺的熔融紡絲法制长絲和短纖維 ..... | 119 |
| 1. 炉栅熔融紡絲法 .....           | 119 |
| 炉栅紡絲机 .....                | 120 |
| 炉栅紡絲机的操作 .....             | 127 |
| 聚酰胺切片的貯斗和熔融炉栅 .....        | 128 |
| 紡絲泵 .....                  | 133 |
| 噴絲板和紡絲套筒 .....             | 136 |
| 纖維的給油和空調 .....             | 140 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 紡絲速度和筒子成形 .....             | 143 |
| 2. 帶條紡絲法 .....              | 146 |
| 帶條紡絲法所用之紡絲头和紡絲机 .....       | 146 |
| 紡絲过程 .....                  | 148 |
| 帶條及由它制成的聚酰胺絲的特性 .....       | 150 |
| 無型帶條紡絲法 .....               | 154 |
| 3. 直接紡絲法 .....              | 156 |
| 4. 紡絲車間的輔助設備 .....          | 158 |
| 紡絲机的加熱 .....                | 158 |
| 氮氣淨化 .....                  | 162 |
| 第六章 聚酰胺長絲的紡織加工 .....        | 165 |
| 1. 加熱及冷牽伸 .....             | 166 |
| 初撚 .....                    | 166 |
| 牽伸加撚 .....                  | 168 |
| 工業生產中的牽伸加撚过程 .....          | 171 |
| 工業上的特殊牽伸法 .....             | 175 |
| 後加撚 .....                   | 177 |
| 2. 後處理和給油 .....             | 179 |
| 後處理的目的 .....                | 170 |
| 工業上的後處理过程 .....             | 181 |
| 絲處理剂的成份和特性 .....            | 183 |
| 纖維經壓洗後的脫水, 脫水的工藝條件和作用 ..... | 184 |
| 3. 倒筒和分級 .....              | 185 |
| 寶塔筒子机的結構和操作 .....           | 185 |
| 寶塔筒子机上的加油和整理 .....          | 187 |
| 聚酰胺絲的分級 .....               | 188 |
| 4. 紡織加工过程簡化的可能性 .....       | 191 |
| 5. 聚酰胺絲紡織加工的特点 .....        | 193 |
| 空調條件 .....                  | 193 |
| 紡織加工不均勻和產生斑點的原因 .....       | 195 |
| 絲的牽伸及其結構 .....              | 201 |
| 第七章 聚酰胺纖維的性能 .....          | 213 |
| 1. 物理和化學性能 .....            | 213 |
| 2. 使用性能 .....               | 226 |
| 参考文献 .....                  | 239 |

# 第一章 合成纖維(主要是聚酰胺纖維)的發展史

1938年在美国, 1939年末在德国, 开始生产新的合成纖維耐綸和貝綸, 但那时人造纖維的生产几乎已有50年的历史了。今天已被視為“老牌的”人造纖維(人造长絲和短纖維)的原料来源仅限于天然的有机物质, 而聚酰胺纖維是第一种由矿物原料經過化学方法合成的纖維。这种纖維几乎可以不受限制地广泛用于紡織工业各部門中。聚酰胺纖維具备了几乎是十全十美的优点: 断裂强度高、弹性好、耐煮、易染色等。这种新型的合成纖維胜过至今大家所熟悉的和人們衣着所用的任何天然纖維和人造纖維。因此从聚酰胺被发现那一天起, 它不但引起人造纖維制造者的兴趣, 而且更广泛地引起人們的注意, 它远远超过在化学工业上其他新发现所引起人們的注意程度。

## 1. 聚酰胺的发现

制造聚酰胺纖維的高分子化合物—聚酰胺的发现, 已是相当早的事, 但当时人們还没有認識到它在工业上的意义。因为在20世紀初, 这方面的条件还未具备, 所以它在工业上也不可能得到利用。在1899年、1902年和1904年, 加布里耳(Gabriel)和馬斯(Maass) [1], 馬納塞(Manasse) [2]和J.V.布劳恩(Braun)先后研究了 $\omega$ -氨基酸的环状结构的形成, 并合成了 $\omega$ -氨基己酸, 将它热至超过其熔点时, 則有20—30%轉变为7节环化合物—己內酰胺, 并同时产生了“一种粘浓的凝胶状物质……这种物质只能保持大致上的純态, 并經過分析是7节己內酰胺的同分异构体, 亦即是聚合产物”[3]。所以說, 在20世紀初, 上述研究者已經能用氨基己酸或己內酰胺制成聚酰胺。目前, 己內酰胺已成为工业上大批生产的制造貝綸絲的原料。



1929年，美国化学家W.H. 卡罗瑟斯 (Carothers) 在威耳明頓 (Wilmington) 杜邦公司的科学試驗室里开始了关于成环作用和聚合作用的深入研究[4]。这是他自选的課題。他給自己規定的任务是获得有关形成高分子綫形化合物的反应和成环反应的基本理論。卡罗瑟斯及其同事們將自己的研究結果在“美国化学学会月刊”上发表了[4]，这一事实，也能証明这些研究工作起初并不是出于工业需要的目的。所以必須指出，聚酰胺纖維的发现，完全是經過系統的基础研究的結果。这就更有力地証明了：只有通过有計劃的科学研究工作，才能作出工业上有重要意义的发明。

更有趣的是，如施拉克 (Schlack) 和孔茨 (Kunz)[5] 所指出的，卡罗瑟斯最初发表的論文，尽管专家們已經認識到它們的意义，但当时並沒有得到人們应有的重視。

1932年，卡罗瑟斯和希尔 (Hill) [6] 共同发现，經分子蒸餾法变成“高分子聚酯” (根据卡罗瑟斯的叫法) 的熔融聚酯，能够进行抽絲，并凝固成不中断的纖維——这种纖維出乎意外地可以进行冷牵伸。这样就实际上找到了由熔融而不分解的綫形高分子聚合物制造合成纖維的原理，它应用于以后的生产工艺流程中，包括縮聚、熔融縮聚体的成型紡絲，然后在室溫牵伸 (即冷牵伸)。

两年以后，卡罗瑟斯及其同事們发现：由氨基壬酸、己二酸和己二胺得到的聚酰胺，乃是具有重大工业意义的原料。与1932年制成的聚酯不同，它們具有較高的熔点，因此紡成絲后，可以很好的用来加工成紡織品。經過工艺方面的研究，人們看到这种新的聚酰胺纖維具有很好的物理性能，这种被大家称作“耐綸”的纖維今天已享有世界声誉。

早在1930年，卡罗瑟斯也研究过 $\omega$ -氨基己酸的縮聚作用[7]，并且証实了文献中所記載的加布里耳、馬斯、馬納塞和布劳恩的資料[1][2][3]的正确性。

以后和希尔共同进行的研究工作[8]，使卡罗瑟斯确信：利用 $\epsilon$ -氨基己酸的縮聚，可以获得分子量为3000的綫形聚酰胺，这种

聚酰胺显然是由于其聚合度較低而不能抽絲。正如我們今天所知道的，其原因在于卡罗瑟斯所用的氨基己酸不够純淨。

当我们研究卡罗瑟斯<sup>①</sup>在他的著作中所积累的丰富知識的时候，就会感到卡罗瑟斯这样傑出的化学家也留下了錯誤的見解。

在“用 $\epsilon$ -氨基己酸制造聚酰胺”一文中<sup>[7]</sup>，作者根据自己的判断写道：“事实証明，在形成聚酰胺的条件下，不論有无催化剂存在，己内酰胺均不能聚合。”因此卡罗瑟斯認为己内酰胺是不能聚合的，即使在他以后的著作中，亦未有任何改正这一錯誤观点的补充。

很明显，从1937年起，当卡罗瑟斯的第一批专利发表时，世界上許多其他大的人造纖維工厂也开始对合成纖維领域中这些新的发现发生兴趣。在德国，泡尔·施拉克<sup>[9]</sup>建立了很大的功勳，他发现了卡罗瑟斯的上述錯誤，并認为己内酰胺也能聚合。因此施拉克給德国聚酰胺纖維（貝綸）的工业生产开辟了道路。

## 2. 1938、1939年以来聚酰胺纖維工业生产的发展史

最先在工业上生产聚酰胺纖維的是前面已經提到的美国杜邦康采恩和德国从前的法本康采恩。根据博耳頓 (Bolton) 的資料<sup>[10][11]</sup>，1935年2月28日卡罗瑟斯在實驗室中曾用己二酸和己二胺制成了聚酰胺。其后三年，在威耳明頓中間实验工厂作了准备工作，并开始了工业生产。1939年，在德拉韦州錫福德 (Seaford, Del.) 第一个工厂正式投入生产。杜邦公司根据卡罗瑟斯的发明，用己二酸和己二胺縮聚产物所制成的聚酰胺纖維称成为“耐綸”。几年以后，杜邦公司扩大了“耐綸”的生产，在弗吉尼亚州馬丁斯維尔 (Martinsville, Va.) 和田納西州恰塔努加 (Chattanooga, Tenn.) 兴建了2个工厂<sup>[11]</sup>。

① 卡罗瑟斯 (W. H. Carothers) 生于1896年，死于1937年，享年41岁。1928年，他开始从事縮聚作用的研究工作。因此，关于縮聚作用的著作和他对乙炔聚合物及其衍生物所作的其他成功研究一样，只是在他臨終前的9年内完成的。

在德国，根据施拉克在从前的法本康采恩所得出的結論，1939年，在柏林利喜頓堡厂（Werk Berlin-Lichtenberg）已經开始用己内酰胺大批生产聚酰胺絲的准备工作。首次拿到市場上的聚己内酰胺髹絲称为“貝尔路綸”（Perluran），不久以后（1940年），又制得少量叫作“貝綸 L”（Perlon L）的絲。在战争期間（1943年）在当时的瓦尔特（Warthe）的兰德斯貝尔格（Landesberg）建成了生产貝綸絲的第一个聚酰胺纖維工厂，而在普雷姆尼次（Prennitz）已經建成的大型貝綸絲厂（短纖維），在战争結束以前未能全部投入生产。1944—1945年，在薩雷（Saale）的施瓦尔察（Schwarza），又有一个規模較小的工厂投入生产，这就是今天的图林根“威廉·皮克”人造纖維厂。

1945年，德国的聚酰胺生产几乎完全停止了。1945年秋，在苏联軍事管轄机关的支持下，抽調大批工人、技术員和科学家到薩雷的施瓦尔察图林根“威廉·皮克”人造纖維厂去，才使这个貝綸絲工厂重新投入生产。这样，在1946年初，它已开始了正規的生产。这个較小的工厂在1950—1951年扩建过一次，在1953年，再次大規模地扩建。

根据德意志民主共和国的五年計劃，在沃耳芬（Wolfen），Kr. 比特尔費尔特（Kr. Bitterfeld）和普雷姆尼次（貝綸絲）兴建了新的貝綸絲工厂，并已开始生产〔12〕。

大約在1950—1951年，西德也开始大批生产貝綸，其主要的生产工厂有：博宾根（Bobingen）人造纖維厂、拜耳（Bayer）染料公司的多尔馬根（Dormagen）厂、罗特魏累尔（Rottweiler）人造纖維厂、人造絲厂联合股份公司的奧貝尔布魯赫厂（Oberbruch）和奧貝恩堡厂（Obernburg）、德国罗迪阿歌塔股份公司的弗賴堡厂（Deutsche Rhodiaceta AG, Werk Freiburg）、策伦多尔夫紡絲材料厂（Spinnstoffwerk Zehlendorf）、弗里斯有限公司的諾伊明斯特尔厂（PHRIX GmbH, Werk Neumünster）〔13〕。

当然，聚酰胺纖維的生产不只限于美国和德国。在战争期間

和战后头几年，在苏联、捷克斯洛伐克、波兰、英国、瑞士、荷兰、法国、意大利、西班牙和日本都已兴建了較大的合成纖維工厂。所生产的合成纖維有苏联的卡普隆（Kapron），捷克斯洛伐克的西綸（Silon），波兰的色地綸（Steelon），英国的不列顛可紡耐綸（British Nylon Spinners），瑞士的格利綸（Grilon），荷兰的恩格綸（Enkalon），法国的利山（Rilsan）和日本的阿米綸（Amilan）〔14〕。

### 3. 聚酰胺纖維的經濟价值

前节談到，最近几年几乎所有較大的国家都建立了聚酰胺纖維工厂。这一事实足以說明：这种合成的紡織原料有着很高的經濟价值。

假如人們再去看看世界各国耐綸和貝綸生产的发展情况，就会发现：十年間，其年产量由2,500吨（1940年）增至62,000吨（1950年），即大約增长25倍。所以，这就更有力地說明了这种新型纖維的經濟价值。十年內聚酰胺纖維生产的增长量相当于人造再生纖維（人造长絲和短纖維）在三十年內的增长量。生产增长的原因很简单：聚酰胺纖維具有优良独特的物理性能和紡織性能。从图1可以看到聚酰胺合成纖維的世界生产概貌〔15〕。

聚酰胺纖維生产的迅速发展不能只归究于它具有良好的特性。象保証人們的食物供应一样，也要經常保証他們在衣着方面的需求。前面已經談过，人造纖維的原料是天然的有机物质，1951年人造纖維的总产量計达1,795,000吨。至于一直用在人們衣着方面的天然纖維，如羊毛、棉花、亚麻和天然絲，那就更要依靠天然的有机物质了。例如，賴恩（Rein）〔16〕指出：“由植物界和动物界所制得的紡織纖維的正常增长，还是滿足不了紡織材料的需要”及“目前（1951年）这一缺口已經裂开”只有通过生产人造长絲和短纖維来填补。如果以在畜牧业和农业中發現和采用新的方法从而增加天然纖維的生产为借口，就很容易和上述看法对立起来，然而上述看法至少也还說明了，以植物纖維素作

为基础的“老牌”人造纖維有着多么重大的意义[17]。

但是，賴恩还进一步指出，植树造林的结果已經弥补不了制取植物纖維素所需的木材。因此，假如不发展合成纖維以克服这一危机，那么地面上最后的大森林区将势必趋向消灭，并带来森林伐尽后产生的所有后果。所以有必要把这些情况弄清楚，以便認識合成纖維的經濟价值——包括聚酰胺在內——尤其是对将来的意义，至于植物纖維素工业的木材供应，可以認為已經不是那么严重的問題[17]，而是另外一回事。

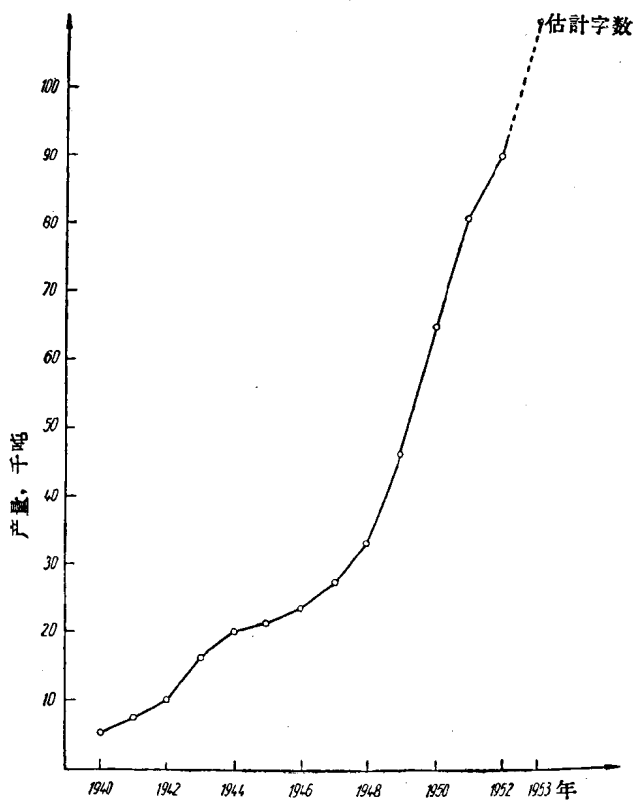


图 1 1940—1953年世界聚酰胺纖維（耐綸和貝綸）生产情况

正是这一問題，今天对德意志民主共和国是十分严重的。从德意志民主共和国五年計劃发展合成纖維的計劃指标来看，其产量比1950年增加1350%，就足以說明这一問題已經得到重視。

关于这个問題，有一篇文章很有意思。这篇文章談到美国在1975年合成纖維生产的发展，并罗列了一大堆理由，來說明为什么美国要把1960年合成纖維的年产量提高到44万吨，把1975年的年产量增加到180万吨。后者包括<sup>[13]</sup>：

|                |             |
|----------------|-------------|
| 聚丙烯腈纖維         | 540,000吨/每年 |
| 聚酯纖維           | 450,000吨/每年 |
| 耐綸             | 360,000吨/每年 |
| 乙炔共聚物制成的各种合成纖維 | 450,000吨/每年 |

这种对未来的估計，在很大程度上有着积极宣传的含义，所以我們对它应有比較客觀的看法。即使这样，它毕竟还能說明为什么人們到处在发展这种新型的纖維。我們这一代人制出合成纖維，可以冒昧地說，后代人必将把发明合成纖維的意义与今天我們对 J. V. 利比希 (Liebig) 发明人造肥料的意义有同样的看法 (賴恩<sup>[16]</sup>)。再过几年，大家就可以看到各方面所作的預測是否正确<sup>[19, 20, 21]</sup>。

## 第二章 成纤线形高聚物的概论

本书由于篇幅及课题范围所限，这里所谈的不可能是包罗万象的。不过在这里除了对聚酰胺纤维详加论述以外，也还有必要把目前已进行大批生产的线形聚合物的其他类型代表作简要介绍。但是除了聚丙烯腈之外，其它（尤其是在美国具有重要意义的）的乙烯类化合物（氯乙烯，醋酸乙烯等等）将略去不谈。这些在已出版的有关专著中〔22, 23, 24〕已有了扼要的阐述。

### 1. 聚酰胺

目前获有工业意义的聚酰胺有下列三种：

1. 二羧酸和二胺的缩聚物。
2. 含有四个以上  $\text{CH}_2$  基的  $\omega$ -氨基酸的缩聚物。
3. 含有六个以上碳原子的环状内酰胺聚合物。

需要指出：内酰胺的聚合物与相应的  $\omega$ -氨基酸的缩聚物是相同的<sup>①</sup>。

#### 由二羧酸和二胺制成的聚酰胺

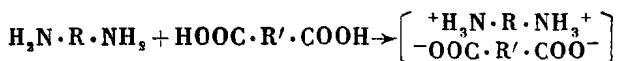
早在三十年代时，卡罗瑟斯及其同事在他们的基础研究中就已制出了一大批这样的聚酰胺〔4, 25, 26〕，其反应过程如下：

- ① 为了简化聚酰胺的命名，文献中沿用了美国人所编排的一套命名法。即以链节内的碳原子数为标准，也就是说，对脂肪族二胺和二羧酸组成的聚酰胺各按其二胺和二羧酸组分的碳原子数来计算。这样就得出如下的代号：

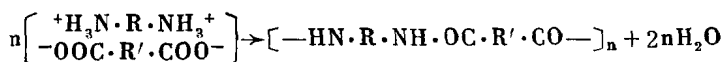
聚酰胺66（耐纶）= 由己二酸—己二胺  $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]$  制成的聚酰胺

聚酰胺610 = 由癸二酸—己二胺  $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHOC}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-]$  制成的聚酰胺

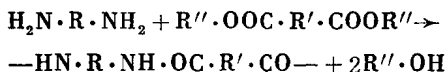
聚酰胺6（贝纶）= 由氨基己酸或己内酰胺  $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]$  制成的聚酰胺



二胺与二羧酸盐



由此可见，在缩聚以前，等克分子量的二胺与二羧酸先形成 66 盐。然后在压力下，大多数在水的存在下温度超过聚酰胺的熔点时，66 盐自行缩聚。除了采用游离的双官能化合物外，也可采用它们的衍生物，例如二羧酸的烷基酯或芳香酯：



在工业生产上采用的以乙二酸和己二胺为原料的方法（綸）是先制成己二酸己二胺的盐，简称为 66 盐<sup>[27]</sup>，然后再缩合成聚酰胺。先形成盐的优点是便于计量和控制，而且当这些组分的盐从甲醇溶液中析出时，能起到净化的作用。这里还需指出：为了保证以后的生产过程能够顺利进行，对原料的纯度应有很高的要求。这些要求将另行详细研讨。

在利用这一类反应时虽然有很大的变动性，但是实际上只有己二胺己二酸和己二胺癸二酸的聚酰胺可以作为工业上制造纤维的原料<sup>[27]</sup>，其原因无疑是在于这类化合物（癸二酸例外，它是从蓖麻油制得的）容易由苯或苯酚制取，且价格低廉。

卡罗瑟斯、施拉克及其同事们合成了很多种聚酰胺，同时确定了下列的规律：

1. 为制取成纤维聚合物，必须使用在缩聚温度下无环化倾向的二羧酸类（如丁二酸或戊二酸）<sup>[28]</sup>。
2. 所用的二胺类同样需要符合上述条件，因此乙二胺和丙二胺也是不适宜采用的<sup>[28]</sup>。
3. 聚酰胺的熔点与分解温度不能太接近，否则在缩聚时，特别是在熔融纤维时会发生很大的困难（分解产物能引起变色）。施拉克和孔茨认为熔点和分解温度至少要相隔 10—15°C<sup>[28]</sup>。

这些观察也可用来说明有关聚酰胺制备的一些专利中的提



表 1 由二胺和二羧酸合成的聚酰胺的熔点[°C] [30,31,32]

| 名 称  | 丁二胺 | 戊二胺 | 己二胺         | 庚二胺 | 辛二胺         | 壬二胺         | 癸二胺         | 十一二胺        | 十二二胺        |
|------|-----|-----|-------------|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 己二酸  | 278 | 223 | 250         | 226 | 235         | 204~<br>205 | 230         |             | 208~<br>210 |
| 庚二酸  | 233 | 183 | 202         | 196 |             |             |             |             |             |
| 辛二酸  | 250 | 202 | 215~<br>220 |     | 200~<br>205 |             |             |             |             |
| 壬二酸  | 223 | 178 | 185         |     |             | 162~<br>165 |             |             |             |
| 癸二酸  | 239 | 195 | 209         | 187 | 197         | 174~<br>179 | 194         | 168~<br>169 | 171~<br>173 |
| 十一二酸 | 208 | 173 |             |     |             |             | 170~<br>175 |             |             |
| 十三二酸 |     | 176 |             |     |             |             |             |             |             |
| 十四二酸 |     | 178 |             |     |             |             |             |             |             |
| 十八二酸 |     | 167 |             |     |             |             |             |             |             |

示，即：最好使用带 4 个或更多  $\text{CH}_2$  基的二羧酸和二胺。

表 1 列举了用各种二羧酸和二胺制出的聚酰胺的熔点。

舍累 (Scheele) [32] 还列出了几种 (没有列在表 1 中) 由少于 4 个  $\text{CH}_2$  基的二胺与二羧酸制成的聚酰胺的熔点：

|              |       |
|--------------|-------|
| 乙二胺-癸二酸制的聚酰胺 | 254°C |
| 戊二胺-丙二酸制的聚酰胺 | 191°C |
| 戊二胺-戊二酸制的聚酰胺 | 198°C |

如果用一种二胺和  $\text{CH}_2$  基逐渐增加的几种二羧酸制成许多种聚酰胺，并将它们按二羧酸分子内碳原子数的递增顺序排列，那么就会象人所共知的二羧酸一样，出现一种熔点交替的现象；反之，如果用一种二羧酸和  $\text{CH}_2$  基逐渐增加的几种二胺缩聚，也会得到同样的现象[30]。这个规律可以很清楚地从图 2 中看出。

图中还表示出另一个规律，即聚酰胺的熔点随着  $\text{CH}_2$  基的增加而下降。这也表现在聚酰胺吸水能力的变化上，聚酰胺的吸水能力本来就很低，而当烃链逐渐增长时，其吸水能力就降得更低。