

锦纶 1010 生产及其应用

上海长红塑料厂 编

燃料化学工业出版社

为了适应当前锦纶1010发展的需要，特请上海长红塑料厂编写“锦纶1010生产及其应用”一书。

本书共分七章。主要包括概论；锦纶1010的制备；其中包括癸二酸、癸二腈、癸二胺的制备，骨架镍催化剂的制备，锦纶1010盐的制备，癸二酸与癸二胺的缩聚反应，原料、半成品、成品分析；锦纶1010的性能、加工、应用、改性等内容。

本书可供从事生产锦纶1010的工人，技术人员阅读，也可供领导干部参考。

锦纶1010生产及其应用

上海长红塑料厂 编

燃料化学工业出版社 出版

（北京安定门外和平北路16号）

北京印刷八厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

只限国内发行

开本：787×1092¹/₃₂

印张：6¹/₂

字数：138 千

印数：1—11,800

1972年5月第1版

1972年5月第1次印刷

书号：15063·内429(化-60) 定价 0.45 元

目 录

序言.....	1
第一章 概述	3
第二章 制备锦纶1010的原料	7
第三章 锦纶1010的制备	15
第一节 概述	15
第二节 癸二酸的制备	18
一、概述	18
二、反应原理	19
三、制备癸二酸的原料	21
四、制备癸二酸的工艺流程和操作	21
第三节 癸二腈的制备	26
一、制备癸二腈的反应原理	26
二、制备癸二腈的原料	28
三、癸二腈的制备方法	28
四、癸二腈蒸馏	32
五、制备癸二腈的主要设备	34
六、癸二酸气相催化法制备癸二腈	43
第四节 癸二胺的制备	47
一、反应原理	47
二、原料	48
三、氢氧化钾乙醇溶液的配制	49
四、制备癸二胺的工艺流程和操作	49
五、氢化反应主要设备	55
第五节 骨架镍催化剂	61

VI

一、概述	61
二、合金的制备	63
三、合金的粉碎	67
四、骨架镍催化剂的制备	67
五、催化剂的再生	71
第六节 锦纶1010盐的制备	72
一、合成原理	72
二、原料	73
三、锦纶1010盐的制备方法	74
四、制备锦纶1010盐的设备	77
第七节 缩聚	77
一、缩聚的一般概念	77
二、原料规格	80
三、反应原理	80
四、设备	81
五、癸二酸的精制	88
六、开车前的准备工作	89
七、原料配比	89
八、操作	90
九、湿盐缩聚工艺	91
第八节 原料、半成品、成品分析	93
一、蓖麻油分析	93
二、蓖麻油酸分析	98
三、癸二酸的分析	99
四、乙醇分析	100
五、癸二腈的分析	101
六、癸二胺含量分析	103
七、氢氧化钾乙醇溶液含量测定	104
八、锦纶1010盐的质量分析	105

九、锦纶1010聚合体分析	107
十、合金中含镍量分析	108
十一、骨架镍催化剂中含镍量的测定	110
第四章 锦纶1010的性能	111
第一节 一般性质	111
第二节 机械性能	111
第三节 热性能	112
第四节 耐气候性	114
第五节 电性能	114
第六节 与水的关系	115
第七节 与化学溶剂的关系	115
第五章 锦纶1010的加工	116
第一节 概述	116
一、原料规格	116
二、原料的干燥	117
第二节 制造锦纶1010鬚丝的方法	118
一、熔融纺丝法	118
二、螺杆挤压法纺鬚丝	118
第三节 锦纶1010的成型	120
一、注射成型	120
二、挤出成型	135
三、吹塑成型	146
第六章 锦纶1010的应用	150
第一节 合成纤维	150
第二节 工程塑料	150
第七章 锦纶1010改性	158
第一节 粉末锦纶	158

一、概述	158
二、粉末锦纶的制备方法	159
三、用途	160
四、粉末锦纶喷涂在工程上的应用	165
第二节 玻璃纤维增强锦纶	166
一、概述	166
二、玻璃纤维	168
三、玻璃纤维的处理	168
四、玻璃纤维表面化学处理剂	170
五、锦纶1010的规格及烘干处理	171
六、玻璃纤维增强锦纶1010的制备	172
七、玻璃纤维增强锦纶中的玻璃纤维含量分析法	178
八、玻璃纤维的含量与质量的关系	179
第三节 耐磨锦纶	179
一、概述	179
二、耐磨锦纶的制备方法	180
第四节 抗氧锦纶1010与防老锦纶1010	182
第五节 共聚锦纶	183
一、概述	183
二、共聚锦纶1010, 66	185
三、共聚锦纶1010, 66, 6	185

序 言

伟大领袖毛主席教导我们“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。”锦纶1010是我厂广大革命职工，在总路线、大跃进和人民公社三面红旗的光辉照耀下，树雄心立壮志、打破洋框框、走自己工业发展的道路，利用国内丰富资源，以农副产品蓖麻油为原料，在1961年试制成功，为我国合成纤维工业和塑料工业增加了新的品种。十年来我厂广大革命职工遵循毛主席关于勤俭办工厂的伟大教导，以土为主，从小到大，土洋结合，为锦纶1010的生产创造了成熟的技术条件。

近年来，我国的合成纤维工业和塑料工业发展突飞猛进。锦纶1010在国民经济各部门的需要日益广泛，它在民用、国防工业中占有相当重要的地位。

锦纶1010的原料蓖麻油，它来自于蓖麻籽。蓖麻在我国产地很广。蓖麻一般只种植在田旁、路边、河边，它不占农田，是一种很有价值的经济作物。随着农业生产的飞跃发展，蓖麻油的产量也将有更大的提高，从而使锦纶1010的生产获得更多的原料来源。

锦纶1010不仅可以制造合成纤维，而且可以加工成塑料制品，在工程上代替有色金属铜和不锈钢等贵重材料，用于制造机械零件。用锦纶1010制备的齿轮、轴承及其它活动部分的零件，具有较高的机械强度，而且还具有质轻、无响声、不需要加润滑油等特殊优良性能。因此锦纶1010在工程上应用，在各种热塑性塑料中占有相当重要的地位。

生产锦纶1010的原料，蓖麻油丰富易得，制造工艺流程简单，设备要求不高，应用广泛，能为我国合成纤维工业和塑料工业的发展作出应有的贡献。为伟大领袖毛主席争光，为伟大的社会主义祖国争光。

第一章 概 述

锦纶1010（或聚酰胺1010）是聚癸二酰癸二胺的商品名

称，它是含有酰胺基团（ $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{—}\text{NH}\text{—}$ ）的结晶性线型高分子化合物。

锦纶产品，在我国是1958年大跃进以来，大力发展并且在工业上是大规模生产的产品。它在合成纤维工业和塑料工业中占有极其重要的地位。目前我国生产的主要锦纶产品有锦纶6，锦纶66，锦纶1010，锦纶610，锦纶9等。

锦纶产品的命名，锦纶产品有两类，一类是锦纶 $m\text{n}$ — $\text{HN}(\text{CH}_2)_m\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CO—}$ （其中， m 是二胺的碳原子数， n 是二酸的碳原子数）例如：锦纶1010是由十个碳原子的癸二胺 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2]$ 与10个碳原子的癸二酸 $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}]$ 缩聚而成。另一类是锦纶 n — $\text{HN—}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{—CO—}$ （其中， n 是 ω -氨基酸或内酰胺的碳原子数）例如：锦纶9是由含九个碳原子的 ω -氨基壬酸 $[\text{H}_2\text{N—}(\text{CH}_2)_8\text{—COOH}]$ 缩聚而成。

锦纶产品都是由二胺、二酸、 ω -氨基酸或内酰胺经脱水缩聚生成酰胺基为链的高分子化合物，它们的共同特点是在较高的温度下易发生氧化裂解，具有吸水性，它们的熔点、吸水性等都与碳原子数有关。锦纶1010由于亚甲基碳链最长，所以吸水性最小，锦纶1010吸水性为1%左右。

锦纶1010系以蓖麻油作原料，经过皂化，碱裂制成癸二酸，由癸二酸氨化脱水制成癸二腈，再由癸二腈催化加氢制

成癸二胺，然后把癸二胺与癸二酸中和成1010盐，最后由锦纶1010盐脱水缩聚而成锦纶1010。制备锦纶1010的工艺流程见图1—1。

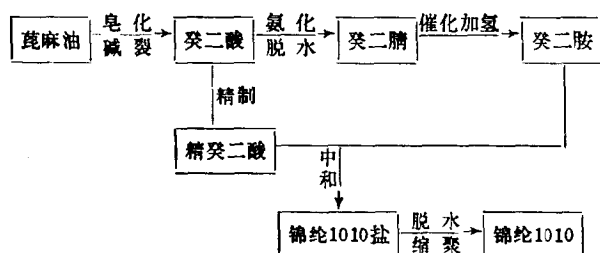


图 1—1 制备锦纶1010的工艺流程

锦纶1010是一种白色半透明的坚韧的颗粒，除具有一般锦纶（聚酰胺）所具有的一般特性外，还具有高机械强度、高韧性、耐磨、耐压、耐腐蚀、质轻、无声响、有自润滑性、吸湿性较小和富于弹性等优良性能。

锦纶1010能纺丝（鬃丝），目前锦纶1010鬃丝主要用于制造牙刷、衣刷、工业用刷、鱼网和织制筛网、滤血网等。除此，它还是一种很好的热塑性塑料。锦纶1010通过不同加工方法（如注射成型，挤压成型，吹塑成型，离心浇铸）制成各种不同形状的制品，其成型制品能保持聚合物原有的特性。锦纶1010在工程上已成功地代替金属，制造各种机械零件和其它制品。目前锦纶1010的应用愈来愈广泛，在我国所有热塑性塑料中占有相当重要的地位。

锦纶1010还能掺加防老剂，如亚磷酸、醋酸铜、碘化钾等化合物能改善它的热老化性能。掺加石墨、二硫化钼等减磨剂使它具有更低的摩擦系数，适合制备低受力齿轮、轴承

等低摩擦系数的零件。掺加玻璃纤维增加它的机械强度和耐热性，如含30%玻璃纤维的锦纶1010，它的机械强度比原来提高3~4倍。掺加金属粉提高它的导热性、掺加石棉粉提高它的耐热性，其它如掺加碳黑、钛白粉等能制成具有黑色、白色消光锦纶或灰色锦纶。锦纶1010与锦纶66、610、6等共缩聚制得具有较低熔点、高韧性的共聚锦纶，是用于制备电缆保护套、印刷版极为优良的材料。在橡胶中混入共缩聚锦纶1010、66、6或1010、610、6，一起混炼、硫化制得具有耐磨、耐油、高弹性、高强度的橡胶制品。

锦纶1010也可以加工成粉末(80目)，可供给金属表面喷涂。在金属表面涂上一层锦纶1010树脂，使金属表面具有耐磨、耐腐蚀、自润滑、电绝缘性等特点，尤其对磨损的金属表面（如机床的导轨及轴等）喷涂锦纶1010后使它恢复到原来尺寸和精度，加工方便，这对国民经济有很大的意义。

由于锦纶1010具有上述各种优良的性能和特点，它在纺织、印染、汽车、造船、仪表各工业部门中的应用日益广泛，可以有效地代替铜或不锈钢等金属材料。一吨锦纶1010可以代替七吨铜，而且用锦纶1010制成的齿轮、轴承或其它滑动零件，质轻，在运转时无响声，不需要（或少加）润滑油。在许多难于加油或忌油的机械中锦纶1010是最理想的材料。尤其在棉纺工业中，对棉布的油污显著下降。

用锦纶1010代替金属，还有一个很大的优点是与其它热塑性塑料一样，只要使用一般的塑料加工设备（如注塑机、挤塑机等）经模具直接塑制成具有精密尺寸的各种不同形状的零件制品，不需要象金属零件那样经过繁复的车、铣、刨机械加工程序就能使用。所以锦纶1010在机械工业上的应用有其重要的意义。

锦纶1010最早仅用于制造合成纤维(鬃丝)，近年来各工业部门都在飞跃发展，塑料在工程上应用面愈来愈广，需要量日益增加，随着工业的发展，锦纶1010在工程上的应用更加广泛。

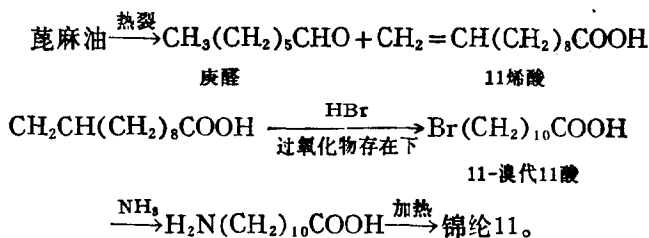
第二章 制备锦纶1010的原料

蓖麻油

蓖麻油是由蓖麻籽榨取得到的，它是制备锦纶1010的最主要原料。蓖麻产于我国各省，一般多种在房边、路边、田边、河边，不占农田，不费工本，是一种很有价值的经济作物。蓖麻籽经去皮后冷榨、热榨或用溶剂萃取，都可以获得蓖麻油。蓖麻油很早就被人们利用于医药、燃料、润滑油、磺化油等方面。随着工业的发展，发现蓖麻油经过热裂或碱裂的产物可利用于制备香料，塑料。

蓖麻油经皂化碱裂制得辛醇-2和癸二酸，癸二酸用于制备锦纶1010、610或制备癸二酸二辛酯作聚氯乙烯的增塑剂，辛醇-2用于制备合成香料或塑料增塑剂。

蓖麻油经热裂获得11烯酸和庚醛，11烯酸是制备锦纶11的原料。其中庚醛是制备各种合成香料的重要原料。



蓖麻油内的主要成分是蓖麻油酸（或称蓖酸）的甘油酯，其主要成分如下，

蓖麻油酸 (12-羟基-十八烯-[9]-酸):	80~88%;
亚油酸 (十八二烯-[9~12]-酸):	2~3%;
油酸 (顺十八烯-[9]-酸):	3~9%;
硬脂酸 (包括三羟基硬脂酸):	约3%。

一般工业中蓖麻油的代表分析数值是:

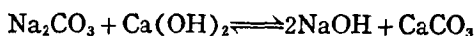
比重 $13^{\circ}\text{C}/15^{\circ}\text{C}$:	0.960~0.967;
凝固点:	-12°C 浑浊, $-17^{\circ}\text{C} \sim -18^{\circ}\text{C}$ 固态;
皂化值:	176~187;
酸值:	0.12~0.8;
乙酰值:	146~150.5;
折射率:	n_D^{25} 1.473~1.477;
不皂化物:	不超过1.0%。

苛 性 钠

在锦纶 1010 生产中蓖麻油的皂化、裂化大量使用苛性钠。制备骨架镍催化剂也需要固体苛性钠。当前苛性钠的制备方法有电解食盐水和由纯碱 (Na_2CO_3) 苛性化制取苛性钠二种方法。

1. 苛性化制取苛性钠的方法

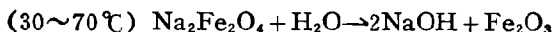
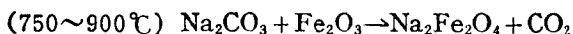
利用纯碱 Na_2CO_3 与氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用。该反应依靠碳酸钠对氢氧化钙比较小的相对溶解度, 产生沉淀的固体碳酸钙, 在反应的过程中氢氧化钠的浓度增加, 由于公共离子的效应, 大大降低了氢氧化钙的溶解度, 直到最后氢氧化钙的溶解度低于碳酸钙使反应达到平衡。采用比重为 1.17 的 16% 碳酸钠的转化率为 91~92%。



另一种方法是将碳酸钠粉混以三氧化二铁灼烧成铁酸

钠，再用温水分解就可以得到不含其它钠盐的苛性钠溶液。

反应式如下：

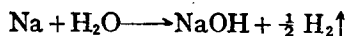
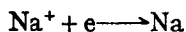


三氧化二铁可以反复使用。

2. 电解食盐制取苛性钠

电解食盐水制取苛性钠、氯气及氢气的方法在工业上具有悠久的历史，而且是制取苛性钠的主要方法。

食盐 (NaCl) 在溶液中就电离成钠离子 Na^+ 和氯离子 Cl^- 。将电流从一极通入溶液，从另外一极通出。在通电的时候，溶液中的阳离子（钠 Na^+ ）游向阴极，在阴极上取得电子成为金属钠。因为钠是活泼碱金属，在一般条件下与水作用激烈，当钠离子取得电子，变为钠原子的时候，立即和水作用生成了氢氧化钠。同时，由于水分子的分解产生氢气。反应式表示如下：



阴离子的氯 (Cl^-) 则游向阳极，在阳极上失去电子，生成氯原子，两个氯原子相结合，就变成了氯气，而逸出液外。所以用电解食盐的方法不仅能得到氢氧化钠而且还可以得到氯和氢。氯和氢是重要化工原料，尤其氢气在生产锦纶1010的过程中，癸二腈催化加氢需要大量的氢气作原料。

电解食盐水制取苛性钠在工业上有很多方法，其中大多以电解槽形式加以区分。目前采用虎克尔S电解槽较多，虎克尔S电解槽目前是最新式电解槽的一种，槽为正方形（或长方形），槽盖和槽底均用水泥制成，中间是钢板。为了维持槽内的温度，备有双重蛇管，使流出溶液和进去的盐水进

行热交换。因此，电解液中电阻甚低而浓度不高。一升中的氢氧化钠的含量可达到 135 克。最不同的一点是阴极和阳极交互排列，用石棉隔壁隔开。槽内电极之间的距离甚为接近，因此所要的面积比别种电解槽更小。电解槽的两极不是从顶部悬入，两极都不露出液面，因阳极的石墨板也都放置在槽底铅板内，阴极的铁棒支在槽壁上。盐水由中间导入，这样电解槽盖能够自由打开上举，因此，在未加盖之前，其内部组织情形，排列情况，如两极间的距离等都可以观察，或加以纠正后再盖上。施行电解的时候，溶液的温度比其它电解槽高(60~70℃)，电压大约是 3.4 伏特，电能效率约为 65%。氯气从槽顶流出，阴极处产生氢气汇总后从另一道口流出，氢氧化钠溶液不断流出浓度约为 135 克/升，再经浓缩处理。

氢

氢是一种无色、无嗅、无味的气体，它的比重最小，仅为空气的 $1/14.38$ 。氢的化学性质极为活泼，能还原各种金属氧化物，易燃，易爆，当氢气内混入空气或氧气接触火种，即爆炸生成水。氢在现代工业中是重要的化工原料。氢气的制造方法在食盐电解制取苛性钠一节中已谈过，只要将上述所得氢气，经洗涤，贮于气柜中。除此之外，工业上也有采用电解水生产氢的方法。

气柜中的氢气经压缩机直接输送至癸二腈催化加氢部分或压缩至高压氢气钢瓶内，一般压力为 120~150 公斤/厘米²，贮存、运输、使用。

由电解法制取的氢气纯度：

氢气纯度 $\geq 98\%$ (体积)；

氧 <0.4%
含水 <0.03%。

氨

1. 氨的物理化学性质

氨的分子量为 17.03，常温时为具有刺激性气味的无色气体，氨的密度与空气密度之比为 0.5962，在 0℃ 和 760 毫米汞柱一立方米的气体氨重 0.7708 仟克，在 15℃ 和 5.8 大气压时变成液体，常压下氨的沸点为 -33.4℃ 凝固点为 -77.3℃。在各种温度下，液体氨的蒸汽压力见表 2-1。

表 2-1 各种温度下液体氨的蒸汽压力

温 度 (℃)	蒸 汽 压 力 (大气压)	温 度 (℃)	蒸 汽 压 力 (大气压)
-77.9	44.9	10	6.085
-70	0.171	20	8.459
-50	0.403	30	11.512
-30	1.180	45	15.339
-20	1.877	50	20.059
-10	2.870	60	25.797
0	4.238	70	32.687

表 2-2 液体氨的汽化潜热

温 度 (℃)	汽 化 潜 热		温 度 (℃)	汽 化 潜 热	
	仟卡/仟克	仟卡/克分子		仟卡/仟克	仟卡/克分子
-45	334.9	5.70	20	283.8	4.82
-40	331.7	5.64	40	263.1	4.47
-20	317.6	5.40	55	245.1	4.17
0	301.8	5.12			