

聚酰胺

H. 霍蒲夫等著

中国工业出版社

聚酰胺

H. 霍蒲夫 A. 繆勒

F. 文格尔 著

沈阳市新生企业
公司科技资料室 译

中国工业出版社

本书原著系1954年出版的德文本,苏联1958年在 A. B. 帕克什維尔教授主編下由 A. A. 拜尔等譯成了俄文。我們系根据俄譯本轉譯而成。

全书分三篇:第一篇討論聚酰胺的化学,第二篇介紹聚酰胺在塑料方面的应用,第三篇介紹聚酰胺在紡織上的用途。书中詳細叙述了聚酰胺树脂的性质与試驗方法及将树脂加工为塑料和纖維的有关問題。在本书的末尾,由俄譯本主編 A. B. 帕克什維尔就1951—1956年間有关聚酰胺树脂制造及应用的文献,作了簡要的綜述。可供塑料及合成纖維生产人員和科研工作者参考。

本书由沈阳市新生企业公司科技資料室翻譯后,又經成都工学院塑料教研組校訂。本书在翻譯过程中略有删节。

Г. Хопф, А. Мюллер, Ф. Венгер

ПОЛИАМИДЫ

ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА 1958

* * *

聚 酰 胺

沈阳市新生企业公司科技資料室 譯

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平里7区8号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第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·各地新华书店經售

*

开本787×1092¹/₃₂·印张15⁷/₈·插頁3·字数378,000

1965年12月北京第一版·1965年12月北京第一次印刷

印数0001—2,500·定价(科六)2.70元

*

統一书号: 15165·3775(化工-352)

俄译本編者序

近年来，聚酰胺树脂在苏联的国民經济中起了极为重大的作用。它不仅用于制造合成纖維，而且用于生产聚酰胺胶粘剂、薄膜、人造革及塑料。所以，苏联讀者对聚酰胺树脂的合成、性能及其应用表现出的浓厚兴趣，是完全可以理解的。不久前翻譯出版的Г.克拉勒教授所著“聚酰胺纖維的化学与工艺学”(Химия и технология полиамидных волокон) (莫斯科、輕工业出版社1956年版)一书，在系統的綜述聚酰胺树脂的应用方面尚不能滿足讀者的需要，因为該书所涉及的主要是聚酰胺树脂在合成纖維生产上的应用。因此，出版霍蒲夫、繆勒和文格尔三人关于詳細綜述聚酰胺树脂的性能及应用一书的俄譯本无疑是有好处的。

該书于1954年出版，全书共分三篇。第一篇叙述原料单体的性能和聚酰胺树脂的合成。第二篇研討聚酰胺树脂在塑料工业中的应用。第三篇闡述这类树脂在紡織工业中的应用。第三篇系由聚酰胺纖維生产上的专家F.文格尔所著，他在許多問題上的闡述不同于克拉勒教授。

这样，霍蒲夫、繆勒和文格尔的这本书就完滿地补充了克拉勒的著作。

在校訂霍蒲夫、繆勒和文格尔一书的俄譯本时，对原文作了一些不大的改动。很多文献索引，尤其是专利索引在本书的三篇中甚至在一篇內有数次重复；书中还重复引列了一些图和表。必要的說明及校正都是以編者注的形式出現的。

由于原书中的文献范围实际上只限于1950年以前的著作，同时几乎没有談及苏联作者的著作，所以，在本书的末尾对1951—1956年間的文献作了簡要的綜述。

А.Б. 帕克什維尔

FB30/18

作者序

自从出现了 W.H. 卡洛泽尔斯在聚酰胺方面的創基性著作之后，聚酰胺这个領域便获得了极迅速的发展。目前，聚酰胺的生产(其中最富有代表性的是耐綸和貝綸)已达年产10万吨的水平。

研討聚酰胺的論文极多，尤其是专利更多。所以，总括这方面的全部研究工作是十分需要的。

作者們尽可能地研討了以前所发表的全部著作，并把它們加以总括叙述。这里将这些資料分成以下三篇：

I、聚酰胺化学；

I、聚酰胺——塑料原料；

II、聚酰胺——紡織原料。

书內每篇均可視為一个独立的整体。但是，由于各篇是从不同的角度去研討相同的章节，所以就不可避免地要出現一些重复。

本书利用了 1950 年以前的 文献，而在个别章节中还利用了稍迟一些的文献。

虽然我們也想在材料的叙述上多利用一些重要的著作，但因战后几年来某些資料的来源不足，所以，也就不能在內容上做到十分詳尽的地步。这首先要归咎于专利文献，因为特别是外国专利并不是經常都可以得到的。因此，书內所引述的专利綜述只包括德国专利与专利說明书以及能够得到的外国专利。因为专利号碼或索引通常对讀者的用处不大，所以我們还扼要地引述了专利的項目或专利的主要內容。还应指出，有些国家尚存有很多与其相同的专利，要一一列举它們是要占很大篇幅的。

作者希望，我們在聚酰胺工作的綜述方面所作的这个初次尝试，能帮助热心的讀者扩大这一領域的知識。

作者 1954 年 1 月

目 录

俄譯本編者序

作者序

第一篇 聚酰胺化学

H. 霍蒲夫

概論	1
聚酰胺	3
第一章 均聚聚酰胺	5
一、氨基酸型聚酰胺	5
1. 由氨基酸制备聚酰胺	5
2. 由 ϵ -氨基己酸制备的聚酰胺的结构	7
3. 聚酰胺的溶解度与聚合度的关系	15
4. 聚酰胺的强度与聚合度的关系	15
5. 聚氨基己酸的熔点与聚合度的关系	16
6. ϵ -氨基己酸的縮聚	17
7. 由 ϵ -己内酰胺生成聚氨基己酸	17
(1) 鏈增长反应	19
(2) 均衡聚合物	21
8. 聚- ϵ -氨基己酸的工业制法	25
9. 对-氯苯甲酸对聚氨基己酸的分解作用	29
10. 聚氨基己酸的热裂解	30
(1) 聚氨基己酸对水的关系	30
(2) 过热水蒸汽对聚氨基己酸的作用	31
11. 由高級氨基酸制备聚酰胺	32
二、由二胺和二羧酸制成的聚酰胺	34
1. 耐綸(烏里特腊密特 A, 耐綸-66)的工业制法	39

VI

2. 耐綸型聚酰胺粘度的測定	42
3. 由不飽和二羧酸和二胺制成的聚酰胺	44
三、聚酰酰胺	45
四、聚氨基甲酸酯	45
1. 綫型聚氨基甲酸酯	47
2. 綫型混合聚氨基甲酸酯	57
3. 网状结构的聚氨基甲酸酯	58
五、聚脲、聚酯酰胺和聚酰脲	60
六、聚磺酰胺	62
七、聚酰肼和聚氨基三氮杂茂	62
第二章 混合聚酰胺	63
1. 混合聚酰胺的制备	64
2. 烏里特腊密特 6A	64
3. 烏里特腊密特 1C	65
第三章 网状结构的聚酰胺	66
第四章 合成聚酰胺用的原料	68
一、由氨基羧酸制的聚酰胺	68
1. 己内酰胺的制备	68
2. 高級氨基羧酸的制备	74
二、由二羧酸和二胺制的聚酰胺	74
1. 二羧酸的制备	75
(1) 己二酸	75
(2) 庚二酸	76
(3) 癸二酸	77
2. 二胺的制备	78
3. 二脲的制备	79
三、聚氨基甲酸酯	81
1. 聚异氰酸酯 (德斯莫杜尔) 的制备	81
2. 聚酯的制备	84
第五章 聚酰胺的化学特性与物理特性	84
1. 分子量、分子结构、定向能力	85
2. 作为聚电解质的聚酰胺	91

3. 聚酰胺的分析	94
参考文献	97
专利综述	102

第二篇 聚酰胺——塑料原料

A. 繆 勤

概論	164
第一章 聚酰胺的性能	167
1. 一般性能	167
2. 机械性能	170
3. 热性能	177
4. 电性能	181
5. 对水的关系	184
6. 对酸、碱及其它化学物质的关系	190
7. 对溶剂的关系	198
第二章 聚酰胺加工用的輔助物质	211
1. 增塑剂	211
2. 填充剂和染料	215
3. 生成网状结构用的物质(大分子的交联)	216
4. 其它摻和料	219
第三章 加工方法	220
1. 在压机上成型	220
2. 在輓压机上成型	222
3. 在螺旋压出机上成型	222
4. 压铸加工(挤压塑鑄)	225
5. 熔融物的加工	231
6. 由溶液塑鑄	237
7. 与增塑剂混合加工	242
8. 車削加工	245
9. 粘合与焊接	246
10. 牵伸	249
11. 染色	252

12. 废料加工	254
第四章 应用范围	255
参考文献	265
专利综述	269

第三篇 聚酰胺——紡織原料

F. 文 格 尔

概論	288
第一章 制造工艺学	289
1. 中間产物的制备	289
(1) 圓杆	289
(2) 等截面鑄帶	290
(3) 非等截面鑄帶和切片	292
2. 原料的准备	293
3. 聚酰胺纖維的成型	294
(1) 聚合后直接从压热釜中成型	294
(2) 由圓杆成型	295
(3) 由鑄帶成型	296
(4) 將鑄帶浸于熔融物內成型	296
(5) 在熔化槽上成型	297
(6) 連續聚合法 (V. K. 法)	300
4. 成型过程	303
(1) 各种因素的影响	303
(2) 成型装置	305
5. 成型絲条的紡織加工	314
(1) 长絲	314
6. 聚酰胺短纖維	323
(1) 短纖維的生产	323
(2) 卷曲纖維的制造	328
7. 剛毛、粗絲	332
(1) 生产	332
(2) 应用	339

8. 废料加工	341
第二章 聚酰胺纖維的性能	344
1. 物理性能	344
(1) 吸水性	344
(2) 起电性	351
(3) 纖維的伸长	352
(4) 断裂强度	363
(5) 温度的影响	365
(6) 耐磨强度	370
(7) 耐光性	375
(8) 比重	381
2. 耐霉与耐蛀性	381
3. 化学稳定性	382
第三章 紡織加工	385
1. 纖維在紡織加工前的准备	386
2. 上浆	387
3. 絲在針織工业中的加工	388
4. 織造	390
(1) 长絲	390
(2) 用短纖維紡紗	391
第四章 研究方法	393
第五章 染料	395
1. 导言	395
2. 染色过程的先决条件	397
3. 羊毛用酸性染料	398
4. 分散染料	399
5. 还原染料	400
6. 铬媒染料	402
7. 直接染料	402
8. 萘酚染料和硫化染料	403
9. 雜亞隆堅牢染料	403
10. 长袜的染色	404
11. 混紡紗的染色	405

X

12. 新的染色工艺	405
13. 其它方法	406
参考文献	407
专利综述	418

关于聚酰胺树脂的制造及应用方面的新工作

A.Б. 帕克什维尔

1. 能生成聚酰胺的单体的制备及其性能	456
2. 聚酰胺的制法和性能	458
3. 聚酰胺在纺织工业上的应用	467
参考文献	476
内容索引	486

第一篇 聚酰胺化学

H. 霍蒲夫

概 論

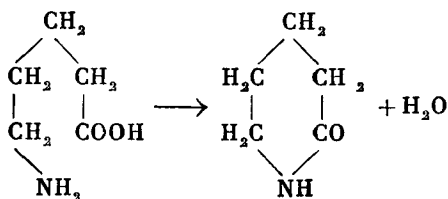
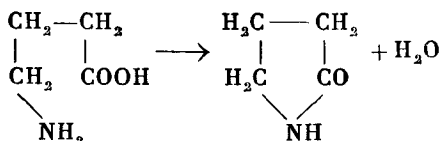
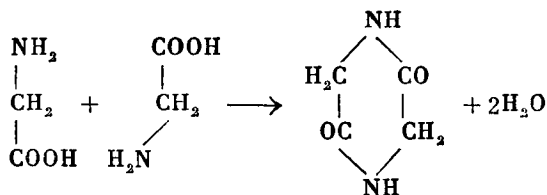
我們知道，制取合成高分子物有三种方法：鏈鎖聚合、縮聚和逐步聚合。

鏈鎖聚合在最簡單的情況下是大量不飽和单体分子的結合。生成的大分子具有与原始分子相同的實驗組成： $nR = (R)_n$ ，式中之 n 表示单体原料的分子数。

由于聚合反应需要用催化剂来引发，催化剂在鏈終止时以端基^[1]形式加合到大分子上，因而这些大分子不是原来組份的准确聚合物；并且对大分子說来，即使这些端基对聚合物組成的影响不大，然而，就某些方面而言，它們对所制产物的性质仍有較大的影响。

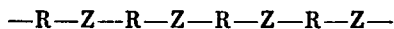
縮聚的实质乃是許多多官能低分子化合物的化合；此情况与聚合不同之处在于：在分子中有水、HCl、NH₃等簡單組份脱出。

在双官能化合物 X—R—Y（式中之 R——二价基，而 X 与 Y——相互能起反应的两个官能团）縮聚时，应当考虑到两个不同反应方向的可能性。在一种情况下，官能团能够相互反应，并生成五节环或六节环，如氨基乙酸变成对二氮己环二酮，4-氨基丁酸变成丁內酰胺或5-氨基戊酸变成戊內酰胺；



此时，如所预期，最终产物是低分子物质。同样，在高温下将氨基乙酸或氨基丙酸与丙三醇共热，所制得的多肽类化合物，也还是低分子物。

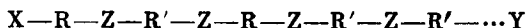
当始用物质的碳链长至六节以上时，便不能生成相应的多节环，即或生成，数量也极少。这时生成的是具有链型结构的大分子。



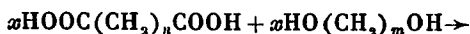
式中 Z 代表脱出水、HCl 或 NH₃ 后新生成的连接二价基的基。

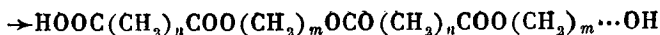
当 X-R-X 和 Y-R'-Y 这两种不同形式的双官能化合物相互反应时，同样也能发生缩聚反应。

此时，生成产物的通式为：



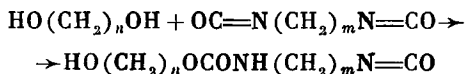
由二羧酸与二元醇生成聚酯的反应就是这种缩聚反应的实例，反应的通式如下：



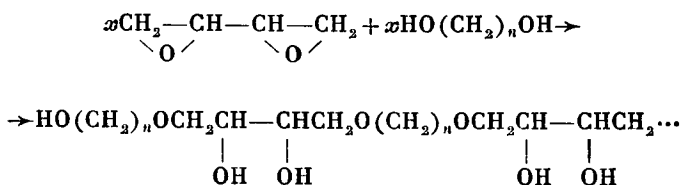


当含有三个或者更多个官能团的化合物缩合时，反应可以生成空间网格。如由苯酚和甲醛生成酚-醛树脂，由脲和甲醛生成脲-甲醛树脂，由三聚氰胺和甲醛生成三聚氰胺-甲醛树脂，以及由丙三醇和邻苯二甲酸生成醇酸树脂等反应都是这种反应的实例。

逐步聚合是带有活泼氢原子的多官能物质跟另一种对质子有很大亲和力的多官能物质的化合反应；逐步聚合进行中不脱出任何组份。这时富有反应能力的氢原子移到对质子有亲和力的物质的不飽和原子上，直接生成大分子。二异氰酸酯与二元醇的加成反应就是此种逐步反应的实例，其反应式如下：

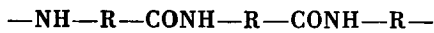


其它类似反应的实例，还可以举出二烯属氧化物与二醇或二胺类，二氧化三碳与二胺或二醇类的加成反应等等。



聚 酰 胺

这种最重要的合成物质的结构有如下两种通式：



或



式中 R——带数个 CH_2 -基的烃链。

第一章 均聚聚酰胺

一、氨基酸型聚酰胺

1. 由氨基酸制备聚酰胺

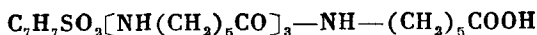
由 ϵ -氨基己酸^[3]制备聚酰胺的最初研究工作,始于卡洛泽尔斯,其后 I. 馮·布朗 (Von Braun) 和卡布利^[4] (Gabriel) 二人繼續了他的研究工作。他們早就确定,当加热 ϵ -氨基己酸时,除了蒸餾不出来的七节残余物 (其量为70—80%) 外,还生成20—30% 结构与残余物大致相同的七节己内酰胺。在这些条件下, δ -氨基丁酸和 ω -氨基戊酸极易析出水份,而生成相应的五节及六节内酰胺;此时,不产生高級聚合物。相反,根据瑪納色 (Mannasse) 的論点,当 γ -氨基庚酸受热时,只生成蒸餾不出来的高分子物。

若将 ϵ -氨基己酸加热至其熔点以上,例如加热至 210—220°C 时,則会有水析出,而生成内酰胺,后者用真空蒸餾法或用沸騰酒精提取法很容易与高分子物分离。

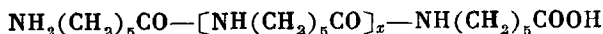
ϵ -氨基己酸乙酯的反应也是这样。此时,己内酰胺的产率达 38%。剩留在蒸餾烧瓶内的聚合物是一种不溶于大部份有机溶剂的浅灰色蜡状固态物质。該物质在热的甲酰胺中溶解而呈微晶粉末 (熔点 211—214°C) 状析出。經分析其结构式为:



用浓盐酸加热的方法可以将聚合物定量皂化成 ϵ -氨基己酸,該酸可根据对-甲苯磺酰衍生物 (熔点 105—106°C) 予以鉴定。将聚合物与浓盐酸作短時間加热时发生局部的水解。卡洛泽尔斯曾自反应产物中 (将未变化的聚合物析出,并用对-甲苯磺酰氯处理以后) 析出了下列組成的化合物:



据此，生成的聚合物可用下列通式表示：



因为己内酰胺在所述实验条件下不能缩合成高分子化合物，所以一般都认为加热氨基己酸时所得的产物是由于析出水的浓缩过程而生成的。这一假定应当认为是正确的。实际上，绝对干燥的内酰胺即使加热到沸腾，亦不能生成显著数量的聚合产物。但是，在水或脂肪酸这样的催化剂存在时，便会开始迅速地聚合。

可是，后来发现〔6〕，己内酰胺与金属钠一起加热，并且没有水存在时，亦可变成聚合物。显然，这时会有金属有机化合物羰基金属作为中间产物生成。

在所有情况下由 ϵ -氨基己酸制成的聚合物，根据反应的温度不同，含有10~30%的内酰胺。因此，在单体与聚合物之间建立了平衡。此时，亦可确定在反应混合物内存在着少量的二聚物及三聚物。在用水或有机溶剂提取磨碎的聚合物时，可以除去低分子组份。在反复熔化聚合物时，则重新确定平衡，并生成新量单体。

仅仅将单体氨基酸加热所制成的聚酰胺是一种低分子物质。卡洛泽尔斯曾确定，以冰点降低法（在苯酚溶液内）所测定的聚酰胺分子量等于800—1200，这相当于平均聚合度为10。此类低分子产物因其强度不足而不适用于工业目的。但在高度真空下进一步缩聚时则可以使聚合度提高到使制得之产物适于抽丝的程度。

具有实际价值的高分子聚酰胺最好是在水的存在下将内酰胺加热来制备。用添加稳定剂〔7〕的方法可以在很大的范围内调节链的长度。实际上在大多数情况下均使用乙酸和己二酸这样的羧酸做为稳定剂。这些酸能起使链终止及封闭主要端基的物质的作用。

这些情况是很出人意料，因为在文献中曾不止一次地提到，