

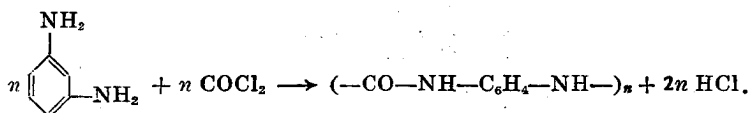
# 聚 酰 胺

王 葆 仁

聚酰胺在分子化合物中是很大的一類，在應用方面佔有非常重要的地位，它們在合成纖維工業中的重要性，至今還沒有其它類分子化合物，在數量和質量上能同聚酰胺相比。在另一些工業，如代用皮革、鑄製機件、膠合劑等，聚酰胺也都有廣泛的應用。天然有機化合物裏最重要的蛋白質，從化學結構說來，也屬於聚酰胺類。

由於它們的重要性，在分子化學領域裏，這方面的研究工作是進行得比較廣泛而又深入的。

Emil Fischer 的多肽合成工作，在蛋白質結構上的重要意義久爲人所悉知。用縮聚方法製備合成的高分子，可以追溯到 Michler 和 Zimmermann 的工作<sup>[1]</sup>。他們在 1881 年用光氣和間苯二胺在氯仿中反應製得了聚碳酸間苯二胺：



這個化合物可以稱爲聚脲 (Polyurea)，是屬於聚酰胺類。在 1889 年 Gabriel 和 Maas<sup>[2]</sup> 以 6-氨基己酸加熱得到己內酰胺和聚己酰胺，這是從末位氨基酸製取聚酰胺的第一個例子。但是系統地研究聚酰胺的合成當推 Carothers 和他的共同工作者<sup>[3]</sup>。他們利用二元酸和二元胺進行縮聚、製得聚酰胺，並研究它們的性質，從而使它們在工業上得到應用。從這以後，聚酰胺類化合物在研究與生產方面，獲得不斷地發展。

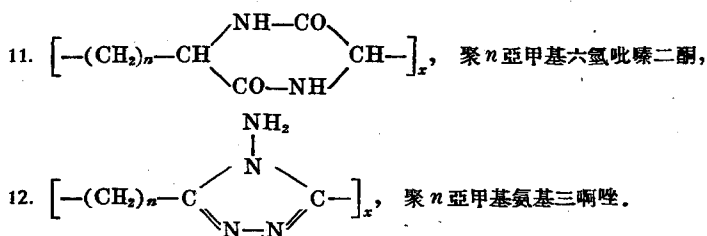
聚酰胺化合物，都含有酰胺鍵(又名肽鍵)  $-\text{CO}-\text{NH}-$ 。按照其主鏈的組成，可以分爲：

一、**碳鏈聚酰胺** 即主鏈爲碳原子所組成，酰胺基在側鏈上。如：

1.  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_x$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{CO}-\text{NH}_2$  聚乙酰胺，
2.  $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_x$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  聚乙酰胺基乙烯。

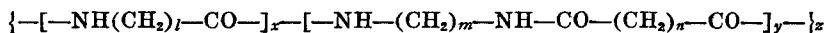
二、**雜鏈聚酰胺** 即主鏈上具有碳原子和氮原子，酰胺基在主鏈內。如：

3.  $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-]_x$ ，聚末位酰胺，
4.  $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ [-\text{NH}-\text{CH}-\text{CO}-]_x \end{array}$ ，聚子位酰胺，
5.  $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-]_x$ ，聚二酰二胺，
6.  $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{CO}-]_x$ ，聚二胺甲酰二胺，
7.  $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{CO}-]_x$ ，聚碳酸二胺，
8.  $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-]_x$ ，聚二胺甲酰二酯，
9.  $[-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-]_x$ ，聚亞胺羧酸酯，
10.  $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-]_x$ ，聚二酰胺酯，



以上 3 和 5 兩類是典型的聚酰胺；4 類是聚肽；6 和 7 兩類是聚脲；8, 9 和 10 三類是聚酰胺和聚酯的混合類型；11 和 12 兩類中含有雜圈，12 類雖然不具有酰胺基，但是是從酰胺基進一步縮合得來，它們的性質和聚酰胺相似，所以也可以歸在聚酰胺類裏面。目前 3, 5 和 6 這三類化合物，最具有工業應用價值，其它各類亦在發展之中。

上面這些類型都是單一縮聚的產物，從共縮聚反應又可以產生各種共聚酰胺。如 3 和 5 兩類的共縮聚產物：

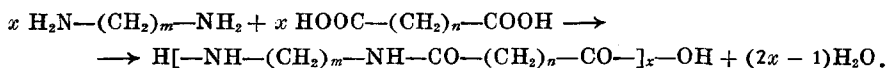


它們的可能性就更多了，幾乎上面所舉的各種類型都可以共聚到一起。現在在工業上所應用的聚酰胺，很多是共聚物。

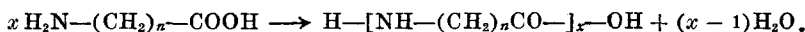
以上所舉的，都是綫型聚酰胺，體型的聚酰胺應用較少，研究的也較少，本文中暫不討論。

### 聚酰胺的製備方法

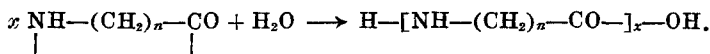
聚酰胺類高分子化合物的主要製備方法，是以雙官能團的胺和酸在較高溫度進行酰胺化縮聚而成的。如二元酸和二元胺的縮聚反應<sup>[3]</sup>：



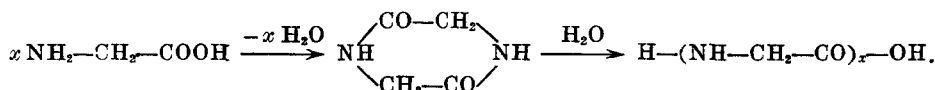
氨基和羧基也可以存在於一個分子上如：



這種氨基酸如果可以形成內酰胺，則用內酰胺在水以及催化劑存在下加熱也可以聚合成為聚酰胺<sup>[2, 4]</sup>：

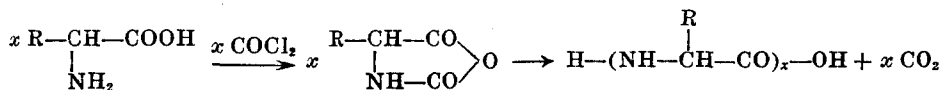


用  $\alpha$ -氨基酸加熱進行縮聚結果不佳，它們一方面形成六氫吡嗪二酮的衍生物，一方面分解得到一些複雜的產物。把六氫吡嗪加熱在水的存在下也可以聚合<sup>[5]</sup>，如：



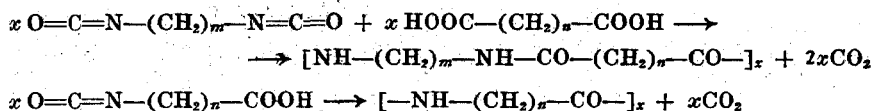
此法只限於氨基乙酸，分子量亦不高，只在 1000—2000 之間；氨基丙酸在同樣情形只得很少的聚合物，其它  $\alpha$ -氨基酸的六氫吡嗪二酮，在這樣的條件下不能聚合。

Leuchs 的  $N$ -羧酐方法<sup>[6]</sup>在製備  $\alpha$ -氨基酸的聚合物上是一個較好的合成方法：

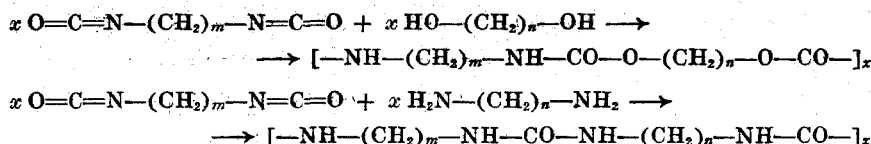


類似這個反應的方法，現在發展得很多<sup>[7, 8]</sup>，在這裏不擬介紹。

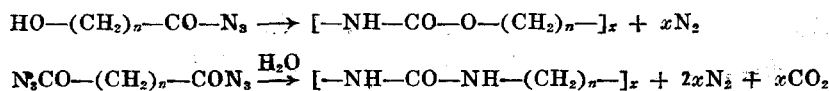
當二異氰酸酯作用於二酸,或末位異氰酸基脂肪酸自行縮聚,也可以得到聚酰胺<sup>[9]</sup>:



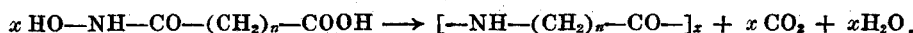
如果二異氰酸酯作用於二元醇,就得到聚亞胺羧酸;作用於二元胺,就得到聚脲<sup>[10, 11]</sup>:



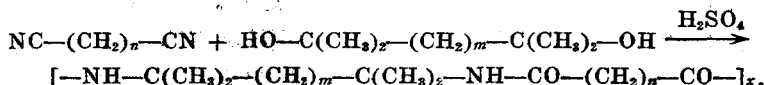
如果不用異氰酸酯改用疊氮化物,使它們在分解時生成異氰酸基也可以得到同樣的結果<sup>[12, 13]</sup>,如:



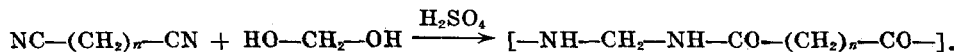
二元酸的單酰脲胺加熱發生 Lossen 重排也能轉變為聚酰胺<sup>[14]</sup>:



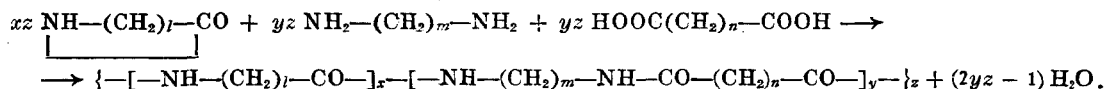
二氰基化合物在濃硫酸催化下和二叔醇或二仲醇相作用也可以生成聚酰胺<sup>[15]</sup>,如:



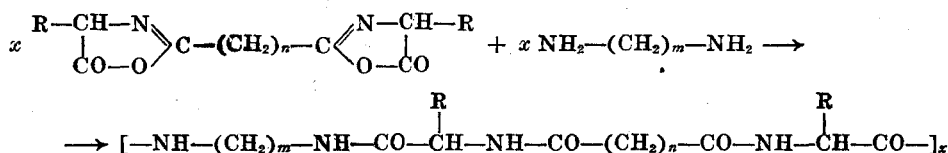
其中特殊的例子是甲醛和二氰基化合物的反應,在這裏甲醛可視為甲二醇<sup>[15]</sup>:



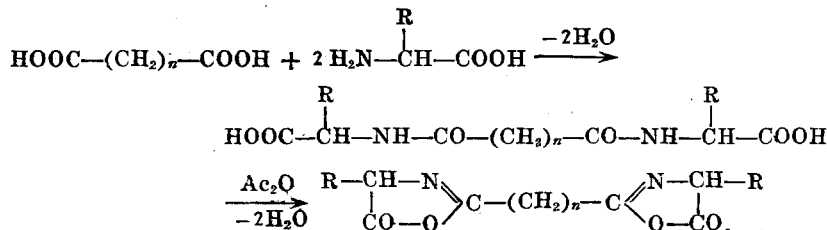
共聚酰胺的製備,可以把上面各種方法配合起來應用。最常見的方法,仍然是混合不同的單體,加熱使它們發生縮聚。如:



但是在製備  $\alpha$ -氨基酸的共聚物時,直接加熱會發生分解,不易得到均勻一致的共聚物<sup>[17]</sup>。下列的方法,在目前是比較可行的<sup>[18]</sup>:

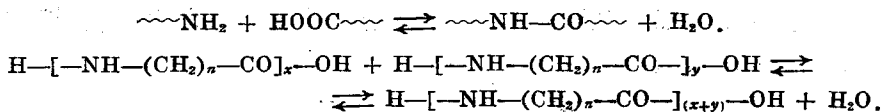


原料雙氮內酯是從二元酸和  $\alpha$ -氨基酸製成的:

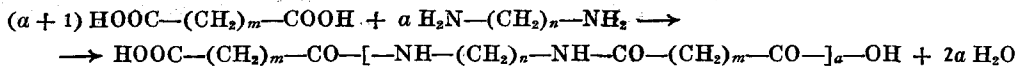


## 聚酰胺化的反應機構及反應動力學

聚酰胺化,和其它縮合反應相似,是可逆的平衡反應。因此副產物水的除去利於反應的進行。聚酰胺的分子量與水除去的完全程度有密切關係<sup>[20]</sup>:

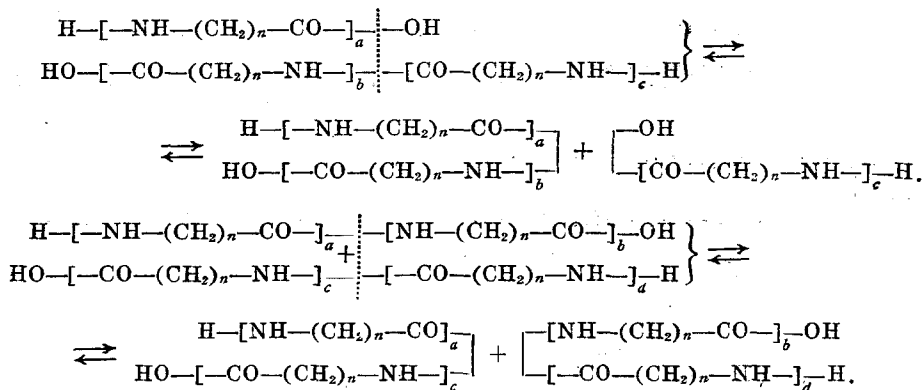


在二元酸和二元胺進行縮聚時如果有一個原料過剩,即不能得到高分子量的聚酰胺。比如二元酸過剩會使聚合物分子兩端均為羧基而不能繼續發生反應:



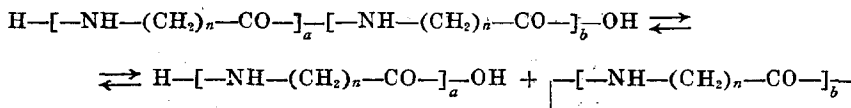
同樣,如果二元胺過剩則聚合物分子兩端均為氨基。所以要得到高分子量的聚酰胺需要酸和胺的當量數目相等。最方便的辦法是用它們所形成的中性鹽<sup>[3, 21]</sup>來進行縮聚。即使如此,在縮聚時或是由於某一組份的揮發、分解、或氧化,也可以使它們的當量數目不等起來,在進行縮聚時必須防止。副產物水的除去,在反應末期,非常不容易,因為一方面反應物變得非常黏稠,水不容易擴散出來;一方面酰胺鍵和水可以由於形成氫鍵關係相互吸引,生成的水很不容易成為游離狀態。在反應系統裏的水可以使作用向反方向進行。因此聚酰胺的分子量一般都在1—2萬,高的可達4—5萬,和烯類聚合時分子量可以達到80萬到800萬者,截然不同。

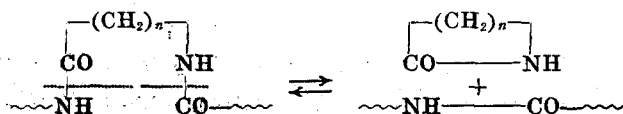
除了以上的可逆平衡反應以外,聚酰胺在形成時還可以發生鏈交換反應<sup>[22]</sup>,就是兩個聚酰胺大分子相互發生作用如:



這樣鏈交換作用是由於大分子鏈與鏈之間,酰胺鍵相互形成氫鍵而後自由地拆開,可以回到原來的兩個分子,也可以生成另外兩個分子。這種交換反應顯然不影響平均分子量,但是影響分子量分佈。分子量大的比較中等分子含有較多的酰胺鍵,分子量小的比較中等分子在反應系統容易擴散,因此它們相互進行鏈交換的機會比較大,而形成中等分子。

如果這種交換作用在分子鏈自身上進行,可以分出環狀的低聚體也有可能形成環狀單體;當然它們的形成和它環的穩定程度有關:



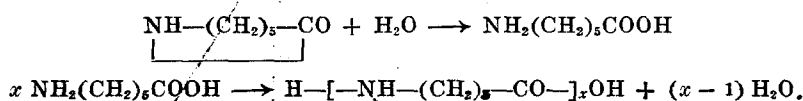


這種分出環狀體和環狀體再加入到酰胺鍵上形成主鏈的一部分，也是平衡反應，可以叫做環鏈平衡。環鏈平衡既影響平均分子量，又影響分子量分佈。分子量大的即是分子鏈長的，卷曲起來比較容易，分出環狀物的機會比較大，而這些環狀物按照幾率都是比較小的分子 ( $b=1, 2, 3, 4$  的較多) 容易擴散，因此通過環鏈平衡也使分子量分佈比較集中。

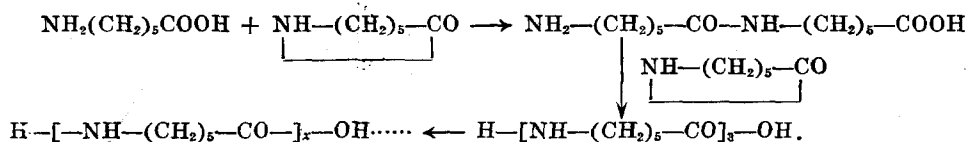
最後，縮聚產物在較高的溫度長時間的加熱，可以使聚合物端基分解生成二氧化碳或氨，因而使羧基和胺基的當量不平衡，也使平均分子量趨於降低。

以上這些反應在縮聚過程中均同時進行。

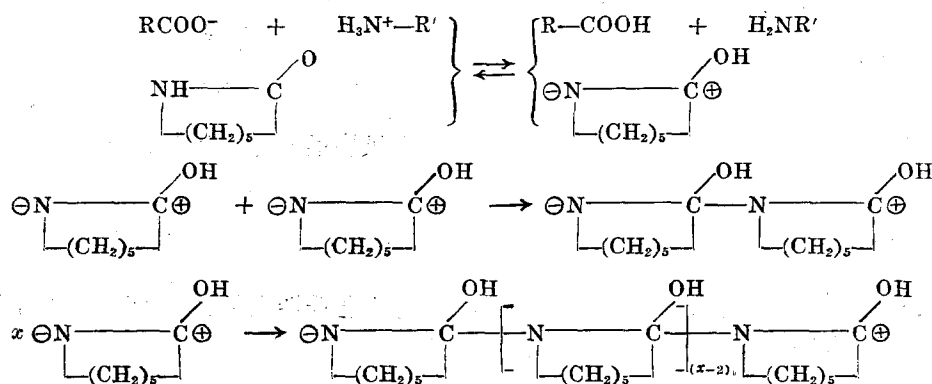
在環型單體,如己內酰胺,聚合時須有水或酸的存在聚合方能進行。在有水存在時,許多作者認為水先分解己內酰胺成為 6-氨基己酸,而後按照縮聚反應進行<sup>[23-26]</sup>:



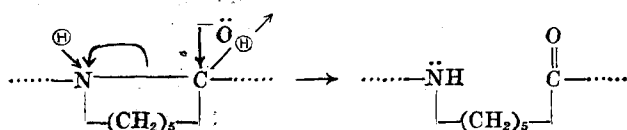
有些作者認為，形成的 6-氨基己酸或是加進去的其它酸可以和己內酰胺起逐步加成作用生成大分子，如：

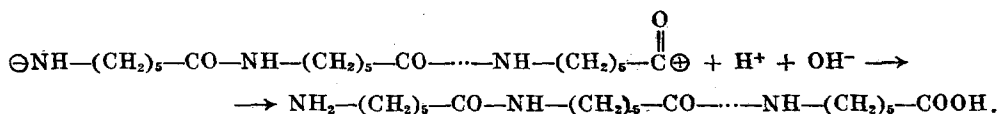


但是根據現在作者的實驗，單獨的水、酸、或氨對己內酰胺的引發聚合，反應均極緩慢，而水和酸、酸的銨鹽（季銨鹽除外）或氨基酸都能很快的引起聚合，因此認為己內酰胺的聚合是通過催化劑的雙離子化和氫原子轉移的引發機構<sup>[29]</sup>（季銨鹽沒有氫原子所以不能引起聚合），



形成的中間體和介質再進行氫原子轉移成為綫型的中間體，再和介質中的離子相遇而成為聚合物：





這樣，水的引發作用是首先形成 6-氨基己酸，它在雙離子化以後對己內酰胺有引發作用產生新鏈<sup>[28]</sup>並非逐步加成。其它酸與胺或酸與水也是雙離子引發，當催化劑的雙離子加到生長中的鏈上後，鏈生長即告停止。以後的反應，如大分子間官能團的縮聚和分子鏈間的交換等即隨之而起，最後達成單體、環狀低聚體、各級聚合體、水和催化劑間的一個總平衡體系。

在動力學的研究方面 Челнокова, Рафиков 和 Коршак<sup>[30]</sup> 研究癸二酸和己二胺在不同溫度縮聚時，聚合度與時間關係（圖 1），發現聚酰胺化是二級反應。反應活化能為 24000 卡/克分子，溫度係數隨反應溫度升高而減小，從 2.78 (145—155°) 到 1.75 (175—185°)（圖 2）。

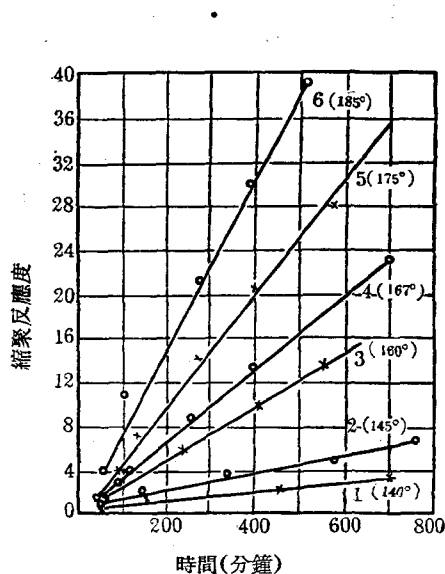


圖 1 不同溫度下，己二胺與癸二酸縮聚反應度隨時間的變化

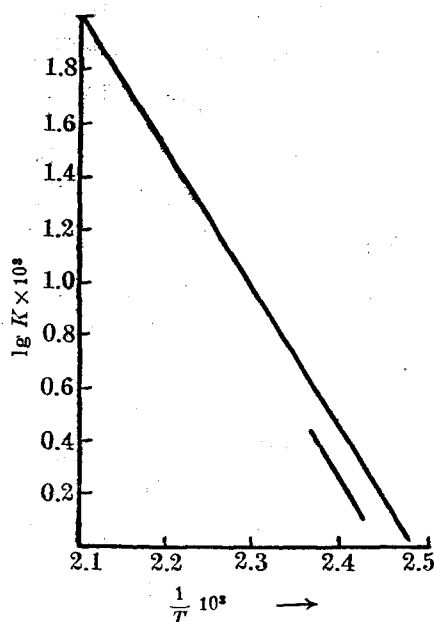


圖 2 聚酰胺化速度常數與溫度的關係

Colonge 和 Cuyot<sup>[31]</sup> 研究 11-氨基十一碳酸及 11-氨基硬脂酸聚合的動力學，也認為是二級反應，按照下列方程式進行：

$$\frac{dv}{dt} = K(1-p)^2,$$

$p$ - 為轉化率。Vergoz 研究 11-氨基十一碳酸的縮聚也證明它是二級反應，其活化能為  $11023 \pm 983$  卡/克分子，平衡常數與聚合溫度的關係為

$$\ln K = 1745/T + 2.23.$$

現作者等研究己內酰胺在有 6-氨基己酸存在下的聚合動力學<sup>[28]</sup>，聚合物生成量和反應時間的關係如圖 3 所示，聚合物的數均分子量隨反應時間的變化如圖 4 所示。顯示反應初期有加聚反應的機構存在，而 6-氨基己酸確可以引發己內酰胺生成新鏈，隨着催化劑用量的增加，初期所產生的鏈數增加（圖 5），而在反應繼續進行時鏈數又漸漸減少，最後趨於一定數值（圖 6）。這表示大分子間的縮聚反應繼續進行，而最後達成平衡狀態。

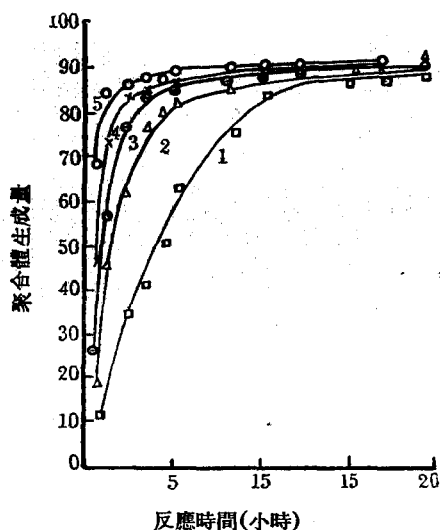


圖 3 己內酰胺聚合進程中聚合體生成量的變化

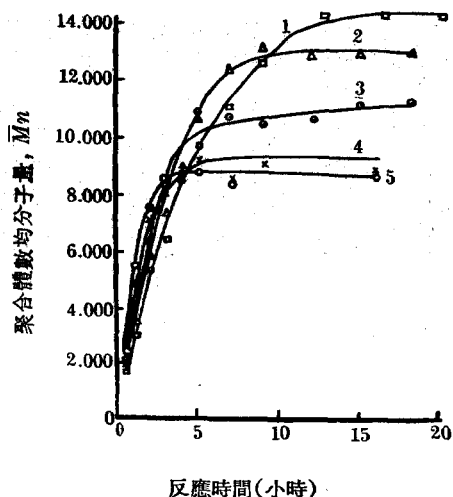


圖 4 己內酰胺聚合反應進程中聚合體數均分子量的變化

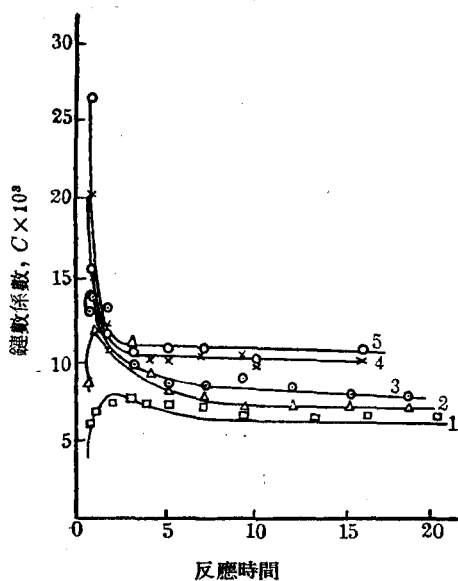


圖 5 己內酰胺聚合進程中聚合體鏈數係數的變化

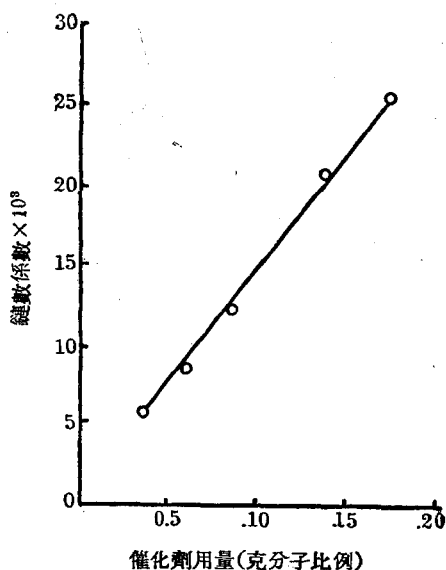


圖 6 反應初期聚合體鏈數係數與 6-氨基己酸催化劑用量的關係

### 聚酰胺的分子量測定

聚酰胺的分子量測定一般均用端基滴定法測定聚酰胺的羧基和氨基<sup>[34-42]</sup>。所用溶劑有苯酚、間甲苯酚、苯甲醇以及酚類和低級醇的混合物。滴定用的標準液，酸液一般用鹽酸，也有用過氯酸或對-甲苯磺酸的，鹼液均用氫氧化鉀或氫氧化鈉。終點的確定有用電導法、電位法和指示劑法三種。過去各家所用的主要方法，如下表所示：

表 1. 聚酰胺的端基滴定方法

| 作 者                                              | 氨 基 滴 定      |                    |                                          | 羧 基 滴 定                       |                     |                  | 所滴定的<br>聚酰胺          |
|--------------------------------------------------|--------------|--------------------|------------------------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------|----------------------|
|                                                  | 方 法          | 溶 劑                | 酸 液                                      | 方 法                           | 溶 劑                 | 碱 液              |                      |
| Waltz,<br>Taylor <sup>[34]</sup>                 | 電導位, 電位<br>法 | 苯酚-乙醇-水<br>(2:1:1) | HCl 水溶液                                  | 酚酞指示劑在175°<br>滴定              | 苯甲醇                 | KOH 苯甲<br>醇-甲醇溶液 | 耐綸                   |
| Weber <sup>[35]</sup><br>Schnell <sup>[36]</sup> |              |                    |                                          | 酚酞-百里香藍混<br>合指示劑, 光電比<br>色定終點 | 苯 乙 醇 加 丙<br>醇-水共沸液 | KOH水溶液           | 聚己酰胺                 |
| Broserl <sup>[37]</sup>                          | 電位法          | 間甲苯酚-乙<br>醇(80:20) | HClO <sub>4</sub> 乙醇<br>溶液               |                               |                     |                  | 聚己酰胺<br>( $p < 50$ ) |
| Schaeffgen,<br>Flory <sup>[38]</sup>             | 百里香藍指示<br>劑  | 間甲苯酚               | 對甲苯磺酸                                    |                               |                     |                  | 聚己酰胺                 |
| Kopmak <sup>[39]</sup>                           | 甲酚紅指示劑       | 間甲苯酚               | 甲苯酚磺酸                                    |                               |                     |                  | 聚酰胺                  |
| Basu <sup>[40]</sup>                             | 電位法          | 苯酚-乙二醇             | HClO <sub>4</sub> 乙二<br>醇-異丙醇溶<br>液(1:1) |                               |                     |                  | 耐綸                   |
| Loepelmann <sup>[41]</sup>                       | 電導法          | 間甲苯酚-正<br>丙醇       | HCl 乙醇溶<br>液                             | 電導法                           | 間甲苯酚-正<br>丙醇        | NaOH 乙醇<br>溶液    | 聚己酰胺                 |
| Meacock <sup>[42]</sup>                          | 百里香藍指示<br>劑  | 苯酚-甲醇              | HCl 水溶液                                  | 酚酞指示劑175°                     | 苯甲醇                 | KOH 甲醇-<br>乙二醇溶液 | 聚酰胺                  |

這些測定方法, 因為所用的溶液、指示劑、滴定溫度和方法均互不相同, 難於相互比較。因此可靠性很可懷疑, 根據現在作者等的研究<sup>[43]</sup>可以用同一溶劑——苯甲醇, 甲醇-水(2:1)混合溶劑, 在室溫時用電導、電位或指示劑法分別用標準鹽酸和氫氧化鉀的甲醇-水溶液滴定氨基和羧基, 獲得可以覆按的結果從而證實了端基滴定的可靠性。

用測定沉澱度的方法定聚酰胺的分子量, 首先係由 Schulz 等人引用<sup>[44, 45]</sup>, 其後星野孝平<sup>[46]</sup>曾進一步研究沉澱度與溶液黏度的關係。現作者等用苯酚-乙醇-水為溶劑, 以丙酮為沉澱劑, 測定聚己酰胺的沉澱度  $r$  與分子量在下列方程式中

$$r = \alpha + \frac{\beta}{M}$$

當分子量不大時  $r$  與  $\frac{1}{M}$  成直線關係,  $\alpha = 21.1$ ,  $\beta = 30100$ <sup>[47]</sup>。

用黏度法測定聚酰胺的分子量, 熔融黏度法<sup>[48, 49]</sup>以聚酰胺熔點比較高, 應用不便, 工業生產上有時用為控制。溶液黏度法研究的人較多。他們所用的溶劑主要是間甲苯酚、各種濃度的硫酸和甲酸<sup>[41, 50-57]</sup>。所用試樣, 除少數作者外都是未經過分級的。現作者同實驗室的錢入元等, 用 40% 硫酸測定聚己酰胺各級分的特性黏數從而決定在黏度分子量關係方程式

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

中, 參數值  $K = 5.92 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.686$ <sup>[56]</sup>。

在高溫製得的聚酰胺, 用黏度法和用端基滴定所測得的分子量, 往往有很大的差異。可能是在高溫時, 部分的端基發生分解的原故<sup>[58, 59]</sup>。

### 聚酰胺的分子量分佈

聚酰胺的分子量分佈和它們的形成反應機構有密切關係。Flory<sup>[60]</sup>假定官能團的活潑性和它們所附着的分子大小無關, 根據形成酰胺鍵的幾率導出下列分佈函數:

$$W_x = x(1 - p)^2 p^{x-1}.$$

Коршак 等<sup>[61]</sup>認為鏈交換為聚酰胺化後期的主要反應，根據他們用分級沉澱法和用超離心機沉降法測定的結果，提出 Бреслер-Коршак 分佈函數為：

$$W_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{x}}} \cdot e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\bar{x}}}$$

其中

$$\bar{x} = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p}$$

唐敖慶、江元生<sup>[65]</sup>研究縮聚動力學，把裂解和交換反應考慮在內，計算結果，分子量分佈應仍服從 Flory 公式。

根據 Flory 函數，當反應漸趨完成時，微分分子量分佈曲綫應漸趨寬坦<sup>[62]</sup>（見圖(7)）。而按照 Бреслер-Коршак 函數，則在反應接近完成時，仍具有較窄狹的微分分子量分佈<sup>[63, 64]</sup>（見圖(8)），只是高峯逐漸向分子量較高的方向移動。

分子量分佈測定的方法有逐步沉澱、逐步溶解、濁度滴定、超離心機沉降等方法。目前比較通用的方法為逐步沉澱法，即是將聚酰胺溶解在溶劑內，逐步加入沉澱劑，分成許多級分，分別測定分子量作圖。聚酰胺分子和分子間能相互發生氫鍵，形成部分結晶的沉澱，所以大小分子相互攜帶的傾向比較嚴重。因此所用的溶劑和沉澱劑，以能與酰胺鍵形成氫鍵，減少聚酰胺分子與分子的締合比較適宜。而沉澱時的濃度愈稀愈好，在第一級分出現時濃度應在 1% 以下。

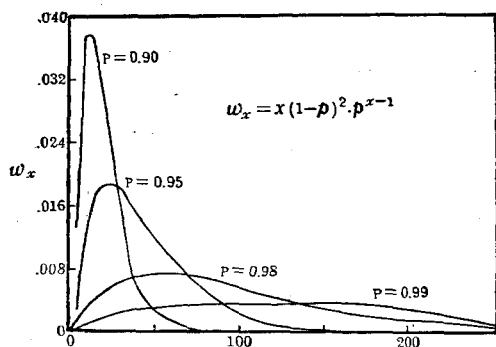


圖 7 不同反應程度的綫型縮聚物的分子量分佈(Flory)

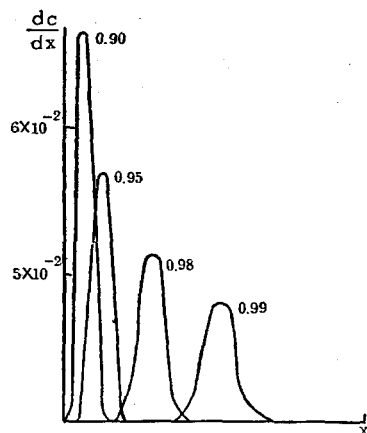


圖 8 不同聚合度之聚酰胺分子量分佈曲綫(Бреслер-Коршак)

(按  $\frac{dc}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{x}}} \cdot e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\bar{x}}}$  計算)

文獻上所載的實驗結果<sup>[51, 66-70]</sup>，以實驗條件不同，分佈曲綫的形式也不相同。有的比較寬坦，有的比較窄狹。現作者的同實驗室張德和、陳康、錢入元以甲酸為溶劑以水為沉澱劑，測定聚己酰胺的分子量分佈，曲綫表明有一極為窄狹的高峯並有一羣分佈很寬分子較低的部分。

現作者等，在己內酰胺聚合反應進行過程中，測定各反應時間樣品的分子量分佈曲綫，觀察它們的變化。發現從反應初期起，分佈即很狹窄，表示初期反應的逐步加成性質。隨着反應進行的程度，高峯向分子量較高的方向移動，表示大分子間的縮聚佔主要地位。到了反應末期，高峯愈見狹窄並又向分子量較低的方向移動，這顯示通過裂解和鏈交換反應最後達到總的體系的平衡<sup>[72]</sup>（圖 9）。

裂解反應和鏈交換反應所以能影響分子量分佈，可以作如下的解釋：在分子量大的聚酰胺分子鏈上含有酰胺鍵較多，因而能發生鏈交換的機會多。這在聚酰胺酸解（見後）時，聚合度高

的被酸解的幾率高<sup>[102]</sup>獲得證明。分子量小的聚酰胺，在反應系統中擴散快，因此也具有較多的反應機會。當比較大的和比較小的聚酰胺分子發生鏈交換時可以形成中等大小的聚酰胺分子，因此分子量分佈向中等大小的分子量集中。

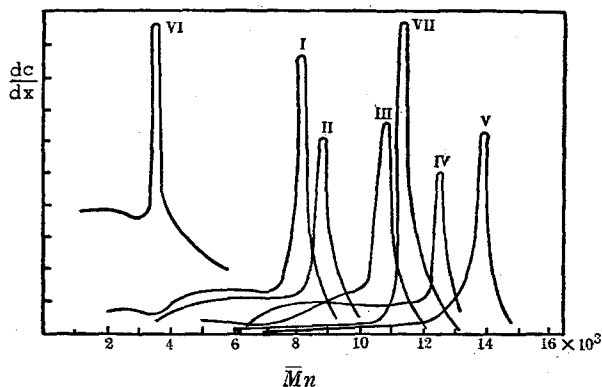


圖 9

I—1.5 小時； II—3 小時； III—7 小時； IV—9 小時； V—15 小時；  
VI—0.5 小時； VII—100 小時。

在己內酰胺的聚合因環鏈平衡的關係（見前），環狀單體約占 5—7%，設聚合物的平均分子量為 15000 則單體分子數目約為聚合物分子數目的 8—10 倍，而最長的聚合物分子分裂出單體的機會最多，但是環狀單體加入於酰胺鍵的機會對一切酰胺鍵說來是相同的，所以環鏈平衡更有利於較大分子的裂成單體而使分子量分佈集中。

### 聚酰胺的物理機械性質

聚酰胺的特出性質是它們的熔點高，溶度低，對化學品比較穩定；從它們製出的成品具有高彈性，高強度，耐磨，耐油，耐腐蝕，耐細菌和蟲害，親水性低，染色性差等等性質。這一切性質都和它們的分子結構與序能結構有關。聚酰胺分子裏面的酰胺鍵和酰胺鍵之間有較大的凝集力（16200 卡/克分子， $\text{CH}_2$  之間只有 990），它們可以形成氫鍵或是偶極吸引，使分子鏈和

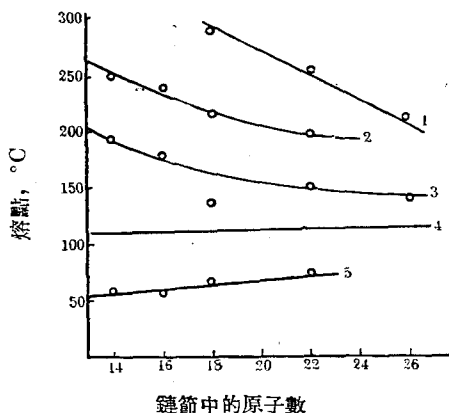


圖 10 鏈節中有偶數原子的聚合物，其原子數對熔點的影響

1—聚脲；2—聚酰胺；3—聚脲酯；  
4—聚乙烯；5—聚酯。

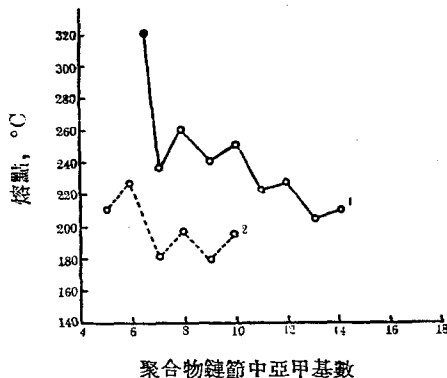


圖 11 單體分子中亞甲基數對聚酰胺熔點變化的影響

1—從己二胺與不同二元酸所得之聚酰胺；  
2—從  $\omega$ -氨基酸所得之聚酰胺。

分子鏈之間容易排列得比較整齊從而具有較高度的結晶性。亞甲基的存在使分子鏈比較柔順。因此聚酰胺的各種性質與分子中所含有的亞甲基數目和酰胺基數目的相對比例有密切的關係。

當聚酰胺的亞甲基數目比例逐漸增大,酰胺基數目比例逐漸減小時,它們的熔點將逐漸降低,以聚乙烯的熔點為漸近綫<sup>[73, 74]</sup>(如圖 10)。具有偶數亞甲基的聚酰胺,熔點比較其相鄰的兩個具有奇數亞甲基的為高(如圖 11)。Коршак 和 Фрунзе<sup>[77]</sup>把具有偶數亞甲基的聚酰胺的熔點  $y$  和可以形成氫鍵的酰胺基克分子百分數  $x$  用下列方程式聯系起來:

$$y = 7x + 110$$

他們利用這個公式來計算許多具有偶數亞甲基聚酰胺的熔點,與實際頗相吻合(表 2)。至於

表 2. 具有偶數亞甲基聚酰胺的熔點計算值和實驗值

| 聚 酰 胺 名 稱    | 酰胺基克分子<br>百分數 | 熔點, °C |     | 聚 酰 胺 名 稱    | 酰胺基克分子<br>百分數 | 熔點, °C |     |
|--------------|---------------|--------|-----|--------------|---------------|--------|-----|
|              |               | 實驗值    | 計算值 |              |               | 實驗值    | 計算值 |
| 聚己二酰丁二胺..... | 25.00         | 280    | 282 | 聚癸二酰己二胺..... | 14.28         | 210    | 210 |
| 聚己二酰己二胺..... | 20.00         | 250    | 250 | 聚辛二酰辛二胺..... | 14.28         | 202    | 210 |
| 聚辛二酰丁二胺..... | 20.00         | 250    | 250 | 聚壬酰胺.....    | 12.50         | 195    | 197 |
| 聚癸二酰丁二胺..... | 16.66         | 232    | 226 | 聚癸二酰辛二胺..... | 12.50         | 197    | 197 |
| 聚庚酰胺.....    | 16.66         | 223    | 226 | 聚癸二酰癸二胺..... | 11.11         | 194    | 187 |
| 聚己二酰辛二胺..... | 16.66         | 235    | 226 | 聚十一酰胺.....   | 10.00         | 180    | 180 |
| 聚辛二酰己二胺..... | 16.66         | 225    | 226 | 聚十七酰胺.....   | 6.25          | 150    | 153 |

具有奇數亞甲基的聚酰胺,他們認為由於分子鏈排列的關係,酰胺鍵不能如偶數的全部形成氫鍵,而只能有部分形成氫鍵,因而熔點較低。鏈間形成氫鍵的示意圖如圖 12。

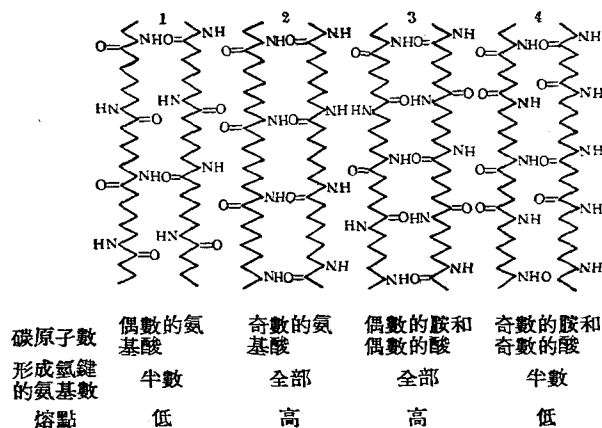


圖 12 鋸齒狀鏈結構對形成氫鍵的影響

他們並且利用熔點來推算共聚酰胺分子中的氫鍵<sup>[78]</sup>(表 3)。

高分子化合物是一羣分子量大小不同的同系混合體系。即使在最大的延伸度和結晶度的情況下,聚酰胺分子鏈同分子鏈也不可能全部排列成完全有規則的鋸齒形的直鏈、並使所有的鏈間酰胺基達到可以形成氫鍵的距離。因此這方面的理論根據是值得懷疑的。Шигорин, Михайлов, Макарьева<sup>[79]</sup> 即曾指出聚酰胺的氫鍵有鏈內與鏈間四種不同的類型。但是作為

表 3. 66 和 610 共聚物中形成氫鍵的酰胺基

| 聚合物中 66 和 610 的克分子比 | 熔 °C 點 | 從熔點計算的<br>氫鍵克分子<br>百分數 | 從結構式計算<br>的氫鍵克分子<br>百分數 | 未締合的酰胺基 |       |
|---------------------|--------|------------------------|-------------------------|---------|-------|
|                     |        |                        |                         | 克分子, %  | %     |
| 1.0+0.0             | 250    | 20.00                  | 20.00                   | 0.0     | 0.0   |
| 0.8+0.2             | 220    | 15.71                  | 18.52                   | 3.81    | 15.17 |
| 0.6+0.4             | 190    | 11.43                  | 17.24                   | 5.81    | 33.71 |
| 0.4+0.6             | 185    | 10.71                  | 16.13                   | 5.42    | 33.61 |
| 0.2+0.8             | 190    | 11.43                  | 15.15                   | 3.72    | 24.56 |
| 0.0+1.0             | 210    | 14.28                  | 14.28                   | 0.0     | 0.0   |

經驗方法, 定性的推測聚酰胺的熔點, Коршак 等的公式有其實際的意義。

在聚酰胺的主鏈上如引入側鏈對性質有很大的影響。在碳原子上代進甲基或其它烷基, 可以使分子鏈間距離增加, 締合可能性降低, 因而使熔點下降, 溶解度增高。在聚己二酰己二胺中的己二酰部分如果在碳原子上引進一個甲基, 熔點將降低約 30°; 而如果把甲基引到己二胺部分的碳原子上, 則熔點將降低約 70°<sup>[80]</sup>。氮原子上的氫如果被甲基取代則大大降低成氫鍵的可能性因而大大降低了熔點。如聚己二酰 *N*-甲基己二胺的熔點比未取代的要低 100° 不能形成纖維, 具有橡膠的性質。如果兩個氮原子上的氫都被取代則在普通溫度時呈液體狀態<sup>[81-84]</sup>。

表 4. 甲基己二酰己二胺的熔點

| 聚 酰 胺 程 式                                                                                             | 熔點, °C |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| $[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_x$                                                                 | 250    |
| $[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-CH_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-(CH_2)_2-CO-]_x$                        | 216    |
| $[-NH-(CH_2)_2-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH}-(CH_2)_3-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_x$                    | 180    |
| $[-NH-(CH_2)_6-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{N}-CO-(CH_2)_4-CO-]_x$                                 | 145    |
| $[-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{N}-(CH_2)_6-\underset{\substack{  \\ CH_3}}{N}-CO-(CH_2)_4-CO-]_x$ | -75    |

在聚己酰胺上引入甲基也有同樣現象<sup>[85]</sup>。

引入烷基在聚合時往往發生交聯, 未交聯的聚合物熔點也降低並增加親水性, 有些並能溶解於水<sup>[86, 87]</sup>。

具有苯核在主鏈中的聚酰胺和同碳原子數的烷族化合物相比較, 熔點高得很多。如表 5。

在主鏈中如有雜原子如 —O—, —S—,  $-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{N}-$  等, 也降低熔點, 增加溶解度, 增加親水性等, 如表 6。

表 5. 苯族聚酰胺與同碳原子數烷族聚酰胺熔點的比較

| 聚 酰 胺 程 式                                                                                                                 | 熔 點          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| $\left[ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \right]_x$                         | 350°d.[86]   |
| $\left[ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}- \right]_x$                              | 225°         |
| $\left[ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CO}- \right]_x$ | 242°         |
| $\left[ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}- \right]_x$                              | 194°[89]     |
| $\left[ -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}- \right]_x$ | 268°[88]     |
| $\left[ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}- \right]_x$                              | 197°[90]     |
| $\left[ -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}- \right]_x$    | 395°[91]     |
| $\left[ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}- \right]_x$                           | 208°[92]     |
| $\left[ -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}- \right]_x$    | 430—435°[93] |
| $\left[ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}- \right]_x$                           | 171°         |

表 6. 具有雜原子的聚酰胺的熔點

| 聚 酰 胺 程 式                                                                                                                                      | 熔 點            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| $\left[ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}- \right]_x$ | 160°[94]       |
| $\left[ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}- \right]_x$                                  | 130°[96]       |
| $\left[ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}- \right]_x$     | 202°[86, 95]   |
| $\left[ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}- \right]_x$                          | 215°, 203°[96] |

### 聚酰胺的化學性質

聚酰胺具有和一般酰胺所共有的化學性質如水解、酸解、胺解等。氮原子上的氫也可以進行一些取代反應。

聚酰胺較一般酰胺比較難於水解。比如聚己酰胺在 300° 與壓力下和純水作用，只有部分被水解<sup>[24]</sup>，在有 5% 硫酸存在下須在 180—190°，十個大氣壓力，方能全部水解<sup>[97]</sup>。50% 硫酸在 110—120° 全部水解聚己二酰己二胺需要 8 小時。碱可以水解聚己酰胺但是速度更慢<sup>[91]</sup>。聚己酰胺用硫酸水解反應動力學曾進行過研究<sup>[98, 99]</sup>。

關於酸解和胺解，前面曾講起聚酰胺在製造時羧基和氨基必須平衡。如果酸多或胺多，聚酰胺的分子量即停留在較低的階段。比如酸多於胺的當量為  $q$  克分子百分數則在反應完全時聚合度  $x$  可以用：

$$x = \frac{100}{q}$$

計算。這個方程式同樣能應用於酸解和胺解。

Коршак 等<sup>[100, 101]</sup>研究聚己二酰己二胺與己二酸的酸解作用，結果如圖 13 所示，產物分子

量的實驗值與計算值極為相近。在酸解的實驗中最有興趣的是聚合度高的分子，受酸解的幾率高<sup>[102]</sup>，如圖 14 所示，這使聚合物的多分散性隨着  $q$  的增加而漸趨於 1<sup>[103]</sup>。

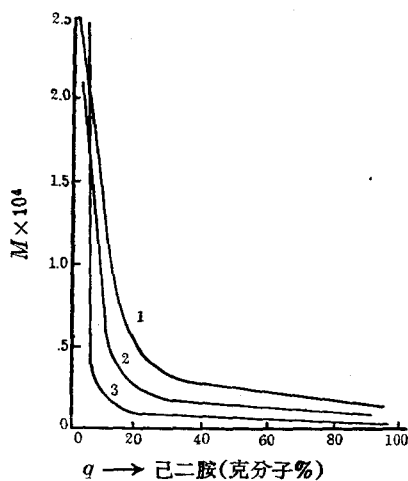


圖 13 己二酸對聚酰胺的酸解作用。

- 1—端基滴定法測定；  
2—黏度法測定；  
3—按  $M = \frac{22600}{q} + 146$  計算。

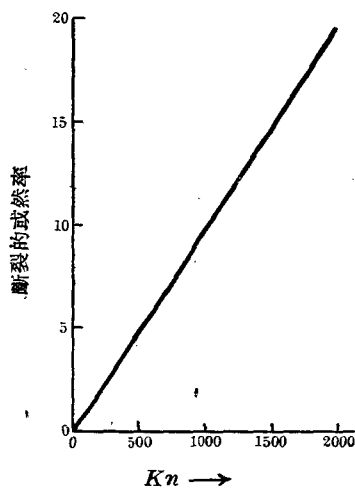
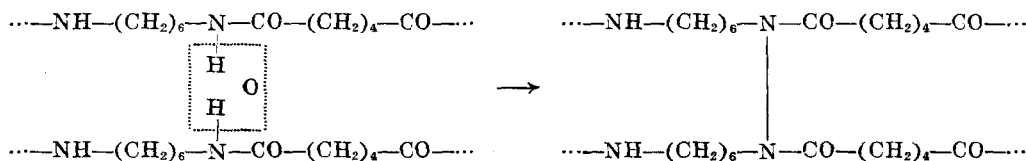


圖 14 聚合物斷裂或然率  
對聚合度的依賴性

聚酰胺的分子鏈與鏈的交換作用，以及大分子鏈和環狀單體和環狀低聚體的轉變作用<sup>[28]</sup>已經在前面談到。

空氣中的氧可以氧化聚酰胺生成不熔不溶的聚合物，Коршак 等<sup>[91, 104]</sup>認為係按下列反應發生交聯：



在高溫時聚酰胺分解成為二氧化碳，水，不飽和烴，酸，胺以及中性物質<sup>[105]</sup>。聚己酰胺分解為己內酰胺<sup>[94]</sup>。聚亞胺基羧酯則解聚為雙異氰酸酯和二元醇<sup>[106]</sup>。

在酸的催化下，甲醛可以和聚酰胺氮原子上的氫原子起作用生成經甲基取代物，如果同時有醇存在，還可以生成經氧甲基取代物<sup>[107-109]</sup>，這些取代基的存在使聚合物熔點大為降低。在加熱時，這些化合物又可形成不熔不溶的交聯三向高分子。

環氧乙烷也可以進行取代作用<sup>[110]</sup>，但是這是非均相的作用並有選擇性。所形成的高分子化合物有類於接枝聚合物，它們的熔點與原來的聚酰胺相差不多。

## 聚 酰 胺 的 應 用

聚酰胺是具有極其廣泛用途的一類高分子化合物(在 Коршак 等最近一篇綜述性論文<sup>[111]</sup>中有詳細的介紹)，它們的最主要用途是在製造成纖維。比如聚己二酰己二胺(耐綸, Nylon, 美)、聚己酰胺(卡普綸, Капрон, 蘇聯)，聚十一酰胺(麗綸, Rilsan, 法)，聚己二酰胺羧丁二酸(Igamid Y, 德)等都有不同大小規模的生產。又如聚庚酰胺(埃南特, энант, 蘇聯)不久亦

將問世。其餘聚酰胺和共聚酰胺可以製成優良纖維的還不少,只要原料價格降低即可以生產應用。在合成纖維中,聚酰胺從開始到現在都處於首要地位。

聚酰胺的其它用途很多,如製成具有高强度的薄膜,用途極廣如代用皮革,汽油袋,照相軟片,絕緣材料,臘腸外套等。可溶性的聚酰胺可以用作各種油漆,織物和紙類上膠,木材膠合,還可以代替明膠用作照相軟片的膠層。

它們又用於製成各種機器零件,軸承軸瓦,它們光緻堅牢,比青銅硬鉛耐磨。它們不須用潤滑油有時只須用水潤滑,用作紡織機器和食品工業機器的零件可以避免產品被油所污漬。聚酰胺和石墨混合製成的齒輪和軸承,能自身潤滑,不須加油加水。

聚酰胺還可以同其它許多的高分子配合起來,比如和環氧樹脂<sup>[112]</sup>、三聚氰胺甲醛樹脂<sup>[113]</sup>、酚醛樹脂<sup>[113]</sup>等等,它們常具有極其優越的性能。這些配合起來的塑料可能是混合物也可能已互相起了化學作用。聚酰胺和酚醛的配合塑料,製法可以先把聚酰胺溶解在苯酚裏再和甲醛縮合,這裏它們已相互發生了化學變化是可以預料到的。

聚酰胺也可以用於玻璃纖維及其它層壓塑料<sup>[114]</sup>。低分子的聚酰胺還可以用為各種纖維酯類和烯類聚合物的增塑劑<sup>[115]</sup>,在這裏可能也發生了相互化學反應。

### 參 考 文 獻

- [1] W. Michler, A. Zimmermann, Ber., **14**, 2177, (1881).
- [2] S. Gabriel, Th. A. Maas, Ber., **32**, 1266, (1899).
- [3] W. H. Carothers, J. W. Hill, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1566, (1932).
- [4] A. Manasse, Ber., **35**, 1370 (1902).
- [5] A. B. Meggy, J. Chem. Soc., 851 (1953).
- [6] H. Lenchs, Ber., **39**, 857 (1906).
- [7] C. D. Hurd, L. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4387 (1951).
- [8] J. Noguchi, T. Hayakawa, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2846 (1954).
- [9] A. Höchtlen, Kunststoffe, **40**, 221 (1950); **42**, 303 (1952).
- [10] T. Lieser, K. Macura, Ann., **548**, 226 (1941).
- [11] O. Bayer, Angew. Chem., **59**, 257 (1947).
- [12] J. Iwakura, Chem. High Polymers (Japan), **2**, 316 (1945); **4**, 91 (1947).
- [13] T. Lieser, H. Gehlen, Ann., **556**, 127 (1944).
- [14] C. D. Hurd, L. Bauer, J. Chem. Soc., **73**, 4387 (1951).
- [15] J. Somers, British Rayon & Silk J., **30**, 52 (1953).
- [16] O. T. Mowery, E. L. Ringwald, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4439 (1950).
- [17] 賀 溥、楊承淑、王葆仁, 尚未發表。
- [18] C. S. Cleaver, B. C. Pratt, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1541 (1955).
- [19] C. S. Cleaver, B. C. Pratt, *ibid.*, **77**, 1544 (1955).
- [20] В. В. Коршак, Успехи. хим., **21**, 121 (1952).
- [21] С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, 432.
- [22] В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Г. И. Диеглер, ДАН, **82**, 589 (1952); В. В. Коршак, Т. М. Фурунзе, ДАН, **97**, 675 (1954).
- [23] И. Кнуянц, З. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. Хант, Ж. О. Х. **17**, 987 (1947).
- [24] З. Роговин, И. Кнуянц, Э. Хант, Ю. Рымашевская, Ж. О. Х. **17**, 1316 (1947).
- [25] A. Matthes, Faserforsch. u. Textiltechn., **6**, 252 (1955).
- [26] F. Wiloth, Makromol. Chem., **15**, 98 (1955).
- [27] А. С. Шпитальный, Е. А. Меос, А. Серков, Ж. О. Х. **22**, 1266 (1953).
- [28] 王葆仁、王有槐、賈淨生, 化學學報, **22**, 39 (1956).
- [29] 王葆仁、畢先同、王有槐, 化學學報, **22**, 225 (1956).
- [30] Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, ДАН СССР, **64**, 353 (1949).
- [31] T. Colonge, P. Cuyot, C. V. **233**, 1604 (1951).
- [32] R. Vergoz, Ann. Chim. (Paris), **8**, 101, (1953).
- [33] O. Wichlerle, Faserforsch. u. Textiltechn., **6**, 237 (1955).

- [34] J. E. Waltz, G. B. Taylor, *Anal. Chem.*, **19**, 448 (1947).
- [35] O. H. Weber, *Beih. Z. Ver. dtsh. chemiker*, **48**, 50 (1944); *Angew. Chem.*, **54**, 56 (1941).
- [36] H. Schnell, *Makromol. Chem.*, **2**, 172 (1948).
- [37] W. Broser, *ibid.*, **2**, 248 (1948).
- [38] J. R. Schaefgen, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2823 (1948).
- [39] Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, *ДАН СССР*, **64**, 353 (1948).
- [40] S. Basu, *J. Polymer Sci.*, **5**, 735 (1950).
- [41] F. Loepelmann, *Faserforsch. u. Textiltechn.*, **3**, 58 (1952).
- [42] G. Meacock, *J. Applied Chem.*, **4**, 172 (1954).
- [43] 王有槐、陳 康、張德和、楊涵美、錢人元、王葆仁, *化學學報*, **22**, 305 (1956).
- [44] G. V. Schulz, *Z. Physik. Chem.*, **A179**, 321 (1937).
- [45] G. V. Schulz, B. Jirgensons, *Z. Physik. Chem.*, **B46**, 105 (1940).
- [46] 星野孝平, *日本化學會誌*, **65**, 419 (1944); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **12**, 171 (1944); *高分子化學(日本)*, **1**, 14 (1944).
- [47] 王有槐、周錦賢、王葆仁, *化學學報*, **21**, 72 (1955).
- [48] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1057 (1940).
- [49] K. Hoshino, S. Fuzii, *高分子化學(日本)*, **1**, 140 (1944).
- [50] A. Matthes, *J. Prakt. Chem.*, **162**, 245 (1943).
- [51] G. B. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 653, 639 (1947).
- [52] J. R. Schaefgen, P. J. Flory, *ibid.*, **70**, 2709 (1948).
- [53] A. Matthes, *Makromol. Chem.*, **5**, 165 (1950).
- [54] 星野孝平、渡邊正元, *日本化學雜誌*, **70**, 24 (1949).
- [55] R. Bennewitz, *Faserforsch. u. Textiltechn.*, **5**, 155 (1954).
- [56] 錢人元、施良和、史觀一, *化學學報*, **21**, 50 (1955).
- [57] В. В. Коршак, С. А. Павлова, *Изв. АН СССР*, 1955, 1107.
- [58] В. В. Коршак, С. В. Рогожин, *ДАН СССР*, **76**, 539 (1951); *Изв. АН СССР, ОХН*, 1952, 531.
- [59] В. А. Замятина, В. В. Коршак, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1945, 480.
- [60] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3083 (1941); *Chem. Rev.*, **39**, 137 (1946).
- [61] С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1954, 354.
- [62] С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, *ДАН СССР*, **87**, 961 (1952).
- [63] R. B. Waters, *Teintex.*, **1**, 353 (1953).
- [64] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева, *Успехи. хим.*, **25**, 461 (1956).
- [65] 唐敖慶、江元生, *化學學報*, **22**, 271 (1956).
- [66] W. Griehl, *Faserforsch. u. Textiltechn.*, **6**, 260 (1955).
- [67] A. Gordijenko, *ibid.*, **4**, 499 (1953).
- [68] 星野孝平、渡邊正元, *日本化學雜誌*, **70**, 24 (1949); *高分子化學(日本)*, **6**, 216 (1949).
- [69] F. Wiloth, *Makromol. Chem.*, **14**, 156 (1954).
- [70] F. Rybníkář, *Collection of Czechoslov. Chem. Commun.*, **21**, № 5, 1101 (1956).
- [71] 張德和、陳 康、錢人元, *化學學報*, **21**, 63 (1955).
- [72] 王葆仁、王有槐, 尚未發表。
- [73] R. Hill, E. E. Walker, *J. Polymer Sci.*, **3**, 609 (1948).
- [74] R. Hill, *Textile Mfr.*, **75**, 396 (1949).
- [75] G. Champetier, R. A'elion, *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, 683.
- [76] G. Champetier, *Ann. Chim. (Rome)*, **41**, 105 (1951).
- [77] В. В. Коршак, Т. М. Фурунзе, *ДАН СССР*, **97**, 261 (1954).
- [78] В. В. Коршак, Т. М. Фурунзе, *Изв. АН СССР*, 1955, 163.
- [79] Д. Н. Шогрин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарьева, *ДАН СССР*, **94**, 717 (1954).
- [80] В. Р. 506125; *C. A.* **33**, 9197 (1939).
- [81] R. Aelion, G. G. Champetier, *Bull. Soc. Chim. France*, 683 (1948).
- [82] W. Baker, C. Fuller, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1120 (1943).
- [83] B. Biggs, C. Frosch, R. Erickson, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1016 (1946).
- [84] E. Wittbecker, R. Huts, W. Watkins, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 875 (1948).
- [85] З. Роговин, А. Стрелихеев, А. Прокофьева, *Ж. О. Х.* **17**, 1823 (1947).
- [86] R. Hill, E. Walker, *J. Polymer Sci.*, **3**, 609 (1948).
- [87] R. Hill, "Fibres from Synthetic Polymers", Elsevier Publish Co. London, 1953.
- [88] В. Р. 506125; *C. A.* **33**, 9497 (1939).
- [89] T. Lieser, H. Gehlen, M. Gehlen-Keller, *Ann.* **556**, 114 (1944).

- [90] B. P., 474999; С. А. 32, 3419 (1938).
- [91] В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Ж. О. Х. **14**, 974 (1944).
- [92] O. O. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson, E. W. Spanagel, J. Polymer, Sci., **2**, 306 (1947).
- [93] И. Лосев, О. Федотова, Е. Морукович, Труды МХТИ им. Менделеева, № 18, 198 (1954).
- [94] H. Klare, Technologie und Chemie der Synthetischen Fasern aus Polyamiden, Verlag Technik, Berlin, 1954.
- [95] E. Schneider, Kunststoff, **33**, 203 (1948).
- [96] М. Н. Богданов, В. сб. "Искусственное Волокно" № 2, Гидлегпром., 1952, стр. 65.
- [97] K. Mizutani, R. Kobayashi, 高分子化学(日本), **7**, 102 (1950).
- [98] A. Matthes, Makromol. Chem., **5**, 165 (1950).
- [99] K. Hoshino, M. Watanabe, J. Chem. Soc. Japan, **70**, 1970 (1949); J. Am. Chem. Soc., **73**, 4876 (1951).
- [100] В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Ж. О. Х. **14**, 974 (1944). В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятына, Acta Physicochem. USSR, **21**, 723 (1946).
- [101] В. В. Коршак, В. А. Замятына, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 609.
- [102] В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 753.
- [103] В. В. Коршак, ДАН, **64**, 525 (1949).
- [104] В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, ДАН, **56**, 597 (1947).
- [105] T. Hannigan, M. Keeler, B. J. Brown, Textile Res. J., **22**, 742 (1952).
- [106] O. Bayer, Angew. Chem. **59**, 257 (1947).
- [107] J. R. Lewis, R. J. W. Reynolds, Chem. & Ind. 1951, 958.
- [108] T. L. Cairns, H. D. Foster, A. W. Larchar, A. K. Schneider, R. S. Schreiber, J. Am. Chem. Soc., **71**, 651 (1949).
- [109] T. L. Cairns, H. W. Cry, A. K. Schneider, R. S. Schreiber, J. Am. Chem. Soc., **71**, 655 (1949).
- [110] H. C. Haas, S. G. Cohen, A. C. Oglesby, E. R. Karlin., J. Polymer Sci. **15**, 427 (1955).
- [111] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Г. Матвеева, Успехи хим. **25**, 419 (1956).
- [112] M. M. Renfrew, H. Wittcoff, D. E. Floyd, D. W. Glaser, Ing. Eng. Chem., **46**, 2226 (1954).
- [113] H. Hopff, A. Müller, F. Wenger, Die Polyamide, Springer, Berlin, 1954, 196.
- [114] U. S. P. 2260024 (1942); С. А. **36**, 855 (1942).
- [115] U. S. P. 2555111 (1951); С. А. **45**, 8293 (1951).