

〔英〕R. 希 尔 著

合成纤维

上 册

化学工业出版社

合 成 纖 維

上 册

[英] Rowland Hill 等著

孙君立 余振浩 译

化学工业出版社

本書对合成纖維的起始和發展历史作了簡述，并詳細地介紹了聚合反应动力学及其进行的条件、形成纖維的乙烯聚合物，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙稀和聚偏二氯乙烯等的制取方法，縮合物，如聚酰胺、聚酯和聚氨基甲酸酯的制备和縮聚反应等問題，主要聚酰胺的原料生产流程。本書还敘述了綫型聚合物的物理和物理化学性能及其与大分子結構的关系，熔融合成纖維的主要工艺成型方法、湿紡和干紡，聚酰胺、聚酯和乙烯纖維的性能以及这些纖維的紡制条件和应用。最后本書还介紹了化学纖維的染色方法。

本書供加工和制造部門的工程技術人員，研究人員以及高等學校的師生參考。

FIBRES FROM SYNTHETIC POLYMERS

Edited by

ROWLAND HILL, B. Sc., Ph. D

Imperial chemical industries, Ltd,

«Terylene» Council Welwyn and Manchester

ELSEVIER PUBLISHING COMPANY

Amsterdam, Houston, New York, London

1953

合成纖維

上 冊

孫君立 余振浩 譯

化学工業出版社出版，北京安遠門外和平北路

北京市書刊出版業營業許可証出字第092号

北京西四印刷厂印刷

新华書店發行

开本：787×1092 毫米 壹 1959年9月第1版

印張：9張

1959年9月第1版第1次印刷

字數：193千字

印數：1—3500

定價：(10) 1.30 元

書號：15063·0532

原 序

近年来，人們对于合成有机聚合物的兴趣，日趋强烈，因之，有关这一问题的研究范围也在不断地扩展。在聚合物方面所获得的具有巨大实用意义的重大成就，早已为人所共睹，但其中最突出的，大概要算是由合成聚合物制造纖維这一創举了。合成纖維的生产，目前正以惊人的速度向前发展，毫無疑問，它在人类未来的生活当中必将起到極重要的作用。自从获得了有关合成纖維的片断知識以来，仅仅只有二十年的光景，可是这个新穎的、有关合成高聚物的重要科学部門，已經引起了各种知識領域內的科学家們的密切注意。因此可以料到，这一專著的出版可以說是适时的。

本書的撰写，旨在介紹一些最基本的論点，从而就此导出一些基本的規律，并輔之以大量的实际資料。各章在結合实验观察的前提下均尽量着重于理論方面的論述。当今这个时代，是一个科学知識日趋專業化的时代，高聚物以及由高聚物制取纖維的这门科学亦不例外。因此本書在編纂之初，即認為最好利用集体的力量，由各該專業項目的專家分头执笔，并希本書的編輯能尽量發揮出这种集体力量的优点，而避免其缺点。全書各章均为独立的部份，因此在閱讀时不必參看其他章节，但亦由于这个原因，各章中就难免略有重复之处。

本書力圖把对于合成纖維的发展有巨大貢獻的各个研究方面作一广泛的概括；內容分为四大主题，即从能形成纖維的聚合物的制造开始，繼之以其結構与性能間的相互联系，再就前述兩点提出各种紡絲过程，最后論述纖維的性質和应用。

在本書撰写过程中，主編人对合編此書的各位作者深感滿意。对他們的合作精神，坚忍不拔和意兴蓬勃的刻苦劳动，主編人仅表真挚的謝意。

本書完稿期中，不幸有一位作者，曼徹斯特大学物理化学教研室教授M.G. 伊文思，突然于1952年聖誕日逝世，致使本書的刊行不能不有所推迟。伊文思教授一生致力于研究工作，其所获成就，声誉尤存，唯在此全功未就之时而中途逝世，实令人惋惜。他的个人品質与杰出的才干为整个科学界所敬佩，主編人在編纂本書时，曾尽量接納了他的意見，并希望本書能反映出他所一向宣揚的，高深的科学主論。

在本書編輯过程中，同事至友雷諾尔茲博士，以其丰富的知識和經驗，經常給予帮助，對本書的规划以及許多具体細節方面提供了不少的建議，謹向他致以謝意。

R. 希 尔

1953年4月

于曼徹斯特

目 次

原序 R. 希尔	(3)
第一章 概論 R. 希尔	1
第一节 历史	1
第二节 纖維、橡膠和塑料	2
第三节 合成纖維	5
参考文献	10
第二章 聚合反应的动力学 H.W. 梅尔維尔	11
第一节 引言	11
第二节 可聚合分子的类型	11
第三节 聚合条件	11
第四节 聚合历程	12
第五节 “凝膠”效应	15
第六节 多相聚合	16
第七节 溶液聚合	18
第八节 共聚作用	19
第九节 迟滯反应和阻聚反应	21
参考文献	22
第三章 聚合反应的能量学 M.G. 伊文思	23
第一节 鍵的离解	23
第二节 由化学反应生成的游离基	25
第三节 聚合过程的游离基引發作用	27
第四节 聚合过程的离子引發作用	31
1. 陽碳离子引發作用	31
2. 陰离子引發作用	33
第五节 聚合中基团的位距影响	34
第六节 热和熵对聚合反应的影响	35
第七节 聚合时鏈增長和鏈終止阶段內与溫度無关的因素 (羣前乘数)的統計解釋	35
参考文献	37
第四章 能形成纖維的乙烯系聚合物的制备 R.B. 理查茲, L.B. 莫尔甘, F. 哈里斯	38
第一节 引言	38
第二节 聚乙烯	38
1. 聚合的基本原理	38
(1) 压力的影响, (2) 引發剂, (3) 鏈的轉移	
2. 枝型結構的証明	42
3. 共聚作用	43

4. 其它制取方法	44
第三节 聚丙烯腈	44
1. 历史	44
2. 丙烯腈的制取	45
(1)由环氧乙烷与氰化氢制取, (2)由乙炔与氰化氢制取, (3)其它制取法	
3. 丙烯腈的几种性	46
4. 聚合	48
(1)历程, (2)氧化-还原引发作用, (3)氧化-还原引发作用的强化	
5. 聚丙烯腈的生产	51
第四节 聚氯乙烯	52
1. 历史	52
2. 氯乙烯的生产	53
3. 聚合	53
(1)历程, (2)"凝胶"效应, (3)链转移和聚氯乙烯的分子量	
4. 制造	56
(1)乳液聚合, (2)粒状聚合, 或称悬浮聚合	
5. 氯乙烯的共聚物	60
6. 氯化聚氯乙烯	61
第五节 聚偏二氯乙烯	61
1. 历史	61
2. 偏二氯乙烯的制造	62
3. 聚合	62
4. 偏二氯乙烯的共聚物	62
参考文献	65
第五章 缩聚反应的原理 R.J.W. 雷诺尔兹	63
第一节 引言	66
第二节 多官能性	66
第三节 缩聚产物的类型	72
第四节 分子量的要求	73
第五节 分子内与分子间的缩合	74
第六节 合成方法	77
第七节 始用组份的当量及副反应的影响	80
第八节 动力学和历程	82
第九节 粘度稳定剂	85
第十节 共聚物	87
第十一节 水解和裂解	89
参考文献	90
第六章 聚酯类、聚酯类和聚氨基甲酸酯类 R.J.W. 雷诺尔兹	92

(6)

第一节 引言	92
第二节 聚酰胺类	94
1. 概述	94
2. 聚酰胺耐纶 66	96
(1) 己二酸, (2) 己二胺, (3) 己二盐, (4) 缩聚	
3. 聚酰胺耐纶 610	102
4. 由 α -氨基酸制成的聚酰胺	103
5. 聚酰胺耐纶 6	103
(1) 己内酰胺, (2) 聚合	
6. 聚酰胺耐纶 11	106
7. 其它的聚酰胺	108
8. N-取代的聚酰胺	112
(1) N-烷代作用, (2) N-烷氧甲代作用	
第三节 聚酯	116
1. 概述	116
2. 聚对苯二甲酸乙二醇酯	117
(1) 对苯二甲酸, (2) 乙二醇, (3) 酯交换反应	
3. 由对苯二甲酸制成的其它聚酯	121
4. 共聚酯	122
5. 其它芳香族聚酯	123
第四节 聚氨基甲酸酯	126
1. 概述	126
2. 贝纶 U	129
(1) 二异氰酸己二酯, (2) 聚合物的制取, (3) 性能	
3. 其它聚氨基甲酸酯	131
参考文献	133
第七章 其它能形成纤维的缩聚物 R.J.W. 雷诺尔兹	136
第一节 引言	136
第二节 聚酐	137
第三节 聚氧化丙烯和聚缩甲醛	137
第四节 聚醚	139
第五节 聚硫醚和聚硫化物	140
第六节 聚硫酯	141
第七节 聚醚	141
第八节 聚脲	142
第九节 聚硫脲和聚脲酰胺	145
第十节 聚磺酰胺	146
第十一节 聚胺	147
第十二节 聚酰亚胺和环硫胺	149
第十三节 聚酰胺和聚三氮茂	150
第十四节 聚胺	153
参考文献	157

第一章 概 論

R. 希 尔 著

第一节 历史

近十年来，人們对合成有机聚合物的兴趣不仅十分强烈，而且直到目前还在繼續增長着。工業上的成就大大地促进了这一科学領域的發展，而且在現在，这門高聚物化学，或称之为大分子化学已儼然成为一門完全独立的科学了。此外，在許多天然高聚物結構方面所积累起来的知識，对于这一科学部門的發展也起了一定的影响，并做出了巨大的貢獻。这門关于聚合物的科学之所以获得了許多成就，实与下述事实有关，即：無論是天然聚合物或合成聚合物都表現了一系列优越的机械性能，从而使这些聚合物可以有多种多样的用途，如制成纖維、橡膠、塑料、薄膜、塗料，以及許多其他用途的物品。

二、三十年前(1920—1930)，当人們对合成聚合物还没有成熟的和系統的認識时，一致都抱着这样的見解，即認為纖維素和淀粉等的天然聚合物所具的特性，是根源于各单独小分子的締結力。后来这个理論逐漸为另一种相反的观点所击破，它認為：無論是天然聚合物或合成聚合物，其形态和特性，都可以由具有無極性主价力的高聚物的結構来解釋。这里不妨追溯一下：作为这門科学的全部基础的長鏈型分子的概念的提出，只不过是三十年前事，当时施塔亭格[1]首先引用現在繼續沿用的“大分子”的名詞來說明由天然橡膠氫化而成的高分子碳氫化合物的性能。实际上这种物質的特性也正是根源于它的高分子量及其粒子的鏈型結構的本性而形成的。

很久以前，E. 費舍尔[2]对聚肽类的系統而繁复的逐步合成进行了許多具有历史意义的研究，最后并获得了分子量超过1000的化合物。这些研究工作之所以值得在这里提起，基本上有两个原因：第一，它發見了，这种合成聚肽类与蛋絲絲脫分解时的中間产物有相似之处；第二，又从而查明了合成聚肽的分子量愈高，則其同一系列相鄰組份間的相似性亦愈增大。

后来卡洛澤士[3]的研究結果，从根本上确立了高分子結構的理論。卡洛澤士的研究在概念上和內容上很簡單，实际上就是采用了已深知其秘密的有机化学反应而將許多結構不同的綫型高聚物聚合在一起。这些聚合物的結構多半决定于所用合成方法的主要特点，而且由于运用了改进的化学和物理的研究方法对它們結構都有了确切的了解。卡洛澤士的貢獻之所以有無上价值，不仅是由于他發明了耐綸，而且也由于他的工作具有哲学含义和丰富的思想內容。

自1920年以来，最先投入工业生产的合成聚合物是热硬性塑料，即酚甲醛树脂和脲甲醛树脂。数年后(1930)，在涂料方面又有醇酸树脂制成，与油漆工业竞相运用。当时虽获得了这些成就，可是关于聚合物的结构与性能间的联系还知道得很少，关于微粒子和大分子结构理论的争论问题也还没有解决。然而对线型聚合物、二向支链聚合物和体型聚合物间在物理性能方面的主要差别却有所注意。

1930—1940年间，关于高聚物的研究工作得到了更大的发展，但这些研究工作的结果只是在第二次大战期间和战后才见诸实现。由于当时的迫切需要，对许多早在60年前便有记述的聚合物，如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯和聚偏二氯乙烯等又重新作了更详尽的研究。更重要的是，在这一时期由发现了大量的、在工业上具有重大意义的新的聚合物。这十年内，在实验室中创造出了：耐纶、氯丁橡胶、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚异丁烯、合成丁钠橡胶等等。合成了许许多多新式结构的聚合物，其间所获得的知识对这个向前发展着的科学领域作出了重大的贡献，大大地扩张了关于聚合反应历程和高聚物结构的研究。当时所创成的这门科学，对以前只能根据实验而进行摸索的研究工作给予了富有生命意义的影响。

工业生产的发展极为迅速，这由表1所列数字即可看出：

几种代表性聚合物生产量的增长
(1939到1952~1953)

表 1

聚合物名称	数 量, 吨/年		
	1939	1950	1952/3(估计)
聚乙烯	100	40,000	150,000
聚苯乙烯	2,000	136,000	180,000
耐纶	1,800	55,000	110,000
合成橡胶(丁苯橡胶)	20,000	400,000	400,000
合成橡胶(氯丁橡胶)	1,700	50,000	75,000

1940—1950年间的大量发现，其意义是无庸置辩的，但这些成就远远还没有得到充分的利用。不过其中的聚四氟乙烯和聚三氟氯乙烯等含氟聚合物，以及聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚丙烯腈等都早已各就所长，走进了日益扩大的重大成就的行列。

第二节 纤维、橡胶和塑料

自从对高聚物结构的一般特征有所了解和承认之后，大家的注意力就逐渐集中在结构与性能间的关系上。随着我们的知识领域的扩展已逐步明确了纤维与橡

膠和塑料之間在結構上並沒有足以將其相互間嚴格區別開來的原則差別。儘管此類高聚物在生产工艺上各不相同，且在任何情況下都被視作互不關聯的工業部門，然而其制取方法實則都基於同樣的基本原理。許多聚合物，特別是綫型聚合物的合成與研究證明，使所制得的材料具備橡膠和纖維表面上所具有的性質是完全可能的。橡膠也可以看作是一種纖維，但其熔點比纖維高得多，而纖維的大分子則不像橡膠那樣柔順，因此在熔點以上，雖處於同等的增高溫度下和具備同等的分子量，但纖維的回彈性遠較橡膠為小。橡膠被綑緊或纖維被拉伸時所產生的現象原則上也是相同的：大分子按照應力的方向生產定向，可是這裡存在一個熵因素，除非受到阻礙，否則它一般都有利於大分子回向最無秩序的狀態。如果抗拒回縮的力量較大，像纖維那樣，則大分子將保持伸張的形態；但如熵因素超過鍵間引力，而像橡膠那樣，則試樣便可回復至原始狀態。

纖維與橡膠的性能，要看該大分子結構在急冷或徐冷時，或聚合物處於拉伸（纖維）或拉張（橡膠）狀態時所可能具有的結晶度及其本性而定。相反地，塑料的最終用途卻遠較纖維與橡膠為廣，因此所謂“良好塑料”的標準，很難按照結構來作出定論。雖然這裡不宜做出輕率的結論，但可斷言，塑料的性能受結晶度的制約性遠較纖維為小，而在諸多情況下，塑料的機械性能往往僅決定於無定形狀態。纖維系多相結構的物質；構成這種物質的晶子為規整性較小或無定形的區域所分割；區域與區域之間作漸進而連續的轉變。晶子對被拉伸的纖維或被伸張的橡膠的無秩序區域宛如一種高活性的填充物；其對聚合物性能的影響和作用與作為天然橡膠填充劑的碳黑極為相似。而塑料的性能則並不依賴於這種晶子的“增力”。

結晶性與化學結構有關，而後者又對分子間力有影響。氫鍵體系、強性基、容易離子化的鍵段，都足以形成分子鍵間引力的據點，而結晶性就由於這種引力而產生。如決定着分子間引力的原子或基團作規則的配列，則有最大機會來充分發揮這些引力的作用。此外，空間因素也有重要的影響。由主鍵內的順-反構型，或側原子或側基的 d 及 l 構型所形成的幾何型異構，則足以妨礙分子的有效斂集而降低其結晶性。側基龐大也有同樣的效果。

這些不同的效應對幾種主要聚合物起怎樣的作

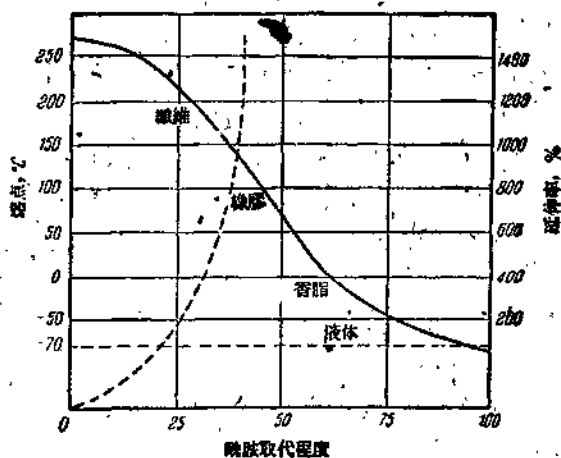


圖 1 氫鍵數逐步減少對耐綸 66 性質的影響。

几种纖維、橡膠和塑料間的关系

表 2

結構單位	名 称	木 性	軟 化 点 (°C)	鍵間作用	空間对称	鍵的勁度	結 晶 性
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	聚乙烯	纖維, 塑料	115	—	×	—	×
$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$	聚氯乙烯	纖維, 塑料	130	×	×	—	—
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})_2-$	聚偏二氯乙烯	纖維, 塑料	185	×	×	—	×
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-$	聚丙烯腈	纖維	220°下分解	×	×	—	×
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)-$	聚丙烯酸甲酯	塑料, 橡膠	10	—	×	—	—
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$	聚乙二醇醇	纖維	150°下分解	×	×	—	×
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	聚異丁烯	橡膠	< 0	—	×	—	×
$-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6-$	聚己二胺己二酸	纖維, 塑料	265	×	×	—	×
$-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5-$	聚ω己酰胺	纖維, 塑料	215	×	×	—	×
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	聚己二酸乙二酯	纖維	54	—	×	—	×
$-\text{CO}-\langle \bigcirc \rangle-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	聚对苯二甲酸乙二酯	纖維	255°下分解	—	×	×	×
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{---} \langle \bigcirc \rangle \text{---} \text{O} \text{---} \langle \bigcirc \rangle \text{---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	纖維素	纖維	180	×	×	×	×
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2- \end{array}$	橡膠	橡膠	20	—	×	—	×

5

在两种或两种以上的物质共聚时，各物质往往相互间杂乱地缔结起来而形成一些大分子，从而造成一种无序结构的状态；这时链不可能作有效的敛集，链间作用受到妨碍，结晶作用也就降低或被完全阻止；所有这些现象都将使聚合物丧失纤维的性能。

几种纖維、橡膠和塑料間的联系，也可在圖2中得到肯定的說明[5]。

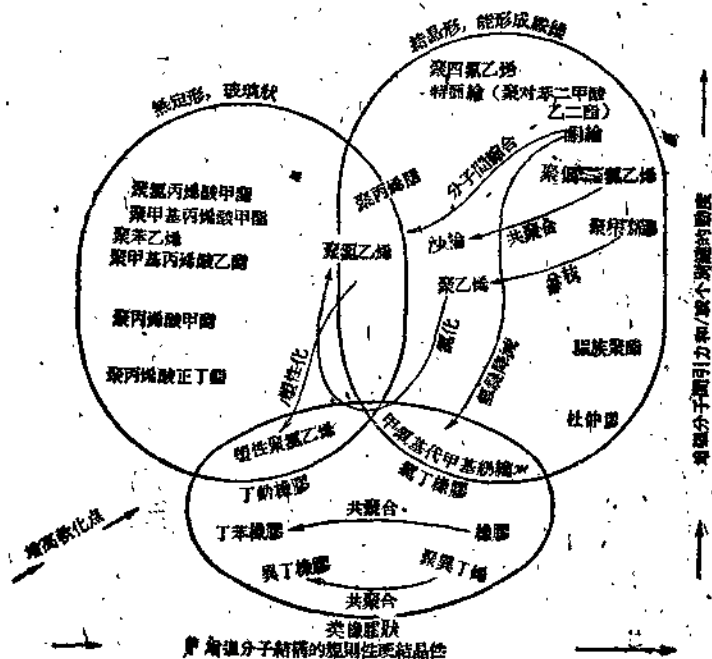


圖 2 几种纖維、橡膠和塑料間的联系[5]

第三节 合成纖維

如果把合成聚合物制成纖維的問題作全面的研討，則會清楚地看到，這一問題主要涉及到三個科學部門：即有機化學，高聚物學說和紡織科學的基本理論。就整個問題來說，其內容非常複雜，故必須利用各種不同科學部門的經驗，舉凡有機化學家、物理化學家、物理學家、化學工程師、工程師、分析工作者、紡織科學家、統計學家、纖維生產方面的專家，以及掌握X射綫、紅外線、電子光譜

学、質譜学等研究方法的熟練工作者們都有極重要的一份工作，而且为在这一方面取得新的成就，各个部門必須进行通力协作，方能收得众志成城之效。

探討这样一个問題，首先必須加以研究的是能形成纖維的聚合物的合成（第二一七章）和它們的結構（第八—十二章）；其次，当然是將聚合物轉变为纖維的方法（第十三—十六章），最后是纖維的性能和应用（第十七—二十章）。

大分子可由两种方法来合成：即聚合和縮聚。聚合学说最重要的方面之一是聚合反应动力学，它在过去 10—15 年間已經得到充分的研究（第二章）。与聚合反应动力学紧密相关的是这些过程中的能量学和热力学的問題（第三章）。唯有弄懂这一切才能使我们充分地理解到单体結構和聚合（包括單相聚合和多相聚合）条件对聚合（包括共聚合）步驟的影响，以及催化剂、阻聚剂和迟滯剂在这些反应中所起的作用。目前，構成整个聚合过程的各个阶段，各阶段在聚合或共聚合过程中的联系以及聚合物（或共聚物）的結構都已得到了充分的研究。

聚乙烯是一种卓越的能形成纖維的聚合物，但因它的软化点过低，在许多方面都没有实用价值。可是聚乙烯在固体結構、物理性能和結晶能力等方面堪称为諸多互不相同的形成纖維的聚合物的典型，所以本書对它仍加論述（第十章）。

在工業上有重要意义的乙烯系纖維通常系由氯乙炔，偏二氯乙炔和丙烯腈制成。氯乙炔和偏二氯乙炔原先在工業上仅用作塑料的原始材料，而丙烯腈則作为合成橡膠的一种成分。从历史上看，这三种物質得以应用在合成纖維的生产方面，完全是由于对那些旨在制得适于紡絲的聚合物或共聚物的聚合过程进行了詳尽研究的结果。这些研究工作的实践証明，在研究聚合历程时所取得的知識确实有助于工作的进展。

现在，縮聚反应的基本原理（第五章）已为人所洞悉，但在这方面所做的实验工作还有缺点：它只偏重于研究單体的結構对聚合物的生成过程及其性能的影响，而对縮聚反应的动力学和縮聚反应的历程却很少給予注意。同样，对縮聚物裂解作用所作的研究也远較对乙烯系聚合物解聚作用所做的研究为少。在新型聚合物的合成中常遇到一些不必要的副反应，这已成为从事于高分子化合物工作的化学家們所面临的一个难题。因之化学量論对縮聚反应进程的影响便获得了特殊重要的意义。副反应的结果具体表现在聚合物的結構上，并因之影响到聚合物的性能，而且尽管是副反应的程度很弱，但它仍然可以使聚合物形成纖維的性能受到决定性的影响。这些副反应有时甚至会合成所需結構的聚合物的工作無法进行。

縮聚作用在形成纖維的聚合物的合成工作上是一种收效显著的方法。近年来，在探求有用的新纖維方面，由于应用了古典有机化学的方法，曾先后合成了許多結構不同的聚合物，如脂族聚酰胺类，芳族聚酯类和聚氨基甲酸酯类就是用这种方法合成的（第六章）。因此研究工作者們的注意力都會集中在始用化合物，如己二酸、己二胺、己內酰胺、对苯二甲酸和二異氰酸己二酯等的制法上，而这些产物在当时还没有一种投入工業生产。其中对聚酰胺反应和聚酯化反应作了特別

詳盡而有系統的研究，從而真切地了解了結構對聚合物性能的影響。同時此項工作也刺激了旨在制得含各種所需結構單位的聚合物方面的廣泛研究工作；這里包括酞類、氧化甲類和甲醛類、醚類、硫醚類和聚硫化物類、羧類、羧酐類、胺類、脲類、硫脲類、硫脲酐類、腈類和三氮茂類等聚合物（第七章）。這些聚合物雖然沒有一種能夠製出工業上有用的纖維，但這些研究工作仍然是有價值的，因為它使我們在了解高聚物的結構與性能間的關係上得到了一些新的資料。

決定着聚合物形成纖維的能力和纖維性能的最重要特征之一，即為聚合物的分子量（第八章）。近年來已先後創成數種專門的分子量測量法。為了由能夠形成纖維的聚合物製成纖維，往往需要把該項聚合物的分子量大大地降至許多天然或合成聚合物的分子量以下。在實驗中，不論那種測量法都只能在一定範圍內準確測得分子量，當然所採用的方法也應該是對該分子量範圍較為適當的方法，如端基測量法。高聚物就其本性乃系多相性物質；它是由不同鏈長的大分子構成的，而大分子的分佈狀態則為聚合反應的歷程或縮聚反應的歷程所決定。如欲從分子大小的觀點來全面闡明一種聚合物，則有賴於鏈長分佈的知識，關於這一點可以用理論和實驗兩方面的方法來探究。

查明聚合物的這一分子特性，就可能進而對其結構作詳盡的研討。這時必須考慮到分枝的本性和程度，聚合物鏈中取代基的相對位置，以及它們的空間分佈（第九章）。一般說來，這一問題到目前為止已經得到了充分的闡明。毫無疑問，在合成能形成纖維的聚合物時，生成非分枝鏈的反應是佔優勢的，但有時也會發生偶然的付反應，以致生成有分枝結構的大分子，因此欲使反應進行得理想，而不生成較多的分支結構，通常是很难做到的。這里不妨指出，就是在採用聚乙炔時，像這樣的難題也還是最近以前才得到令人滿意的解釋。分子的規整性和個別大分子的聚集效應，如前所述，都是足以影響結晶作用的關鍵因素。

纖維的物理性能和化學性能，不僅決定於大分子的化學結構；而且也決定於該纖維的物理特性或組織特性（第十章）。若某種聚合物適宜於制作纖維，則應使個別的大分子按照纖維軸綫來定向，這樣，分子在紡絲操作的过程中或过程后就會獲得同樣的定向。纖維的性能決定於定向度，也取決於晶相和無定形相各區域的比例、大小、形狀和分佈。在研究晶子結構方面，X射綫給予了極大的幫助（第十一章）。但其他的物理方法，如紅外光譜分析、密度測量和熱量測定等，也都各就它們的特點對這個問題作了不同的貢獻。

如果聚合物晶子的熔點低下，則此聚合物的應用範圍顯然就會受到限制；若熔點較高，則使聚合物滿意地轉變為纖維又會發生困難。所以從實用方面說來，應限於取用介乎這兩極間的聚合物。熔融的過程還沒有得到充分的闡釋，即使在結構簡單的低分子量物質也是如此；但從比較屬於實驗性的研究出發，雖然缺乏基本的理論知識，仍可確定出一些共通的規律。在制取新型聚合物的研究工作

中，关于結構对晶子熔点的影响，积累了不少的資料（第十二章）；而且現在已

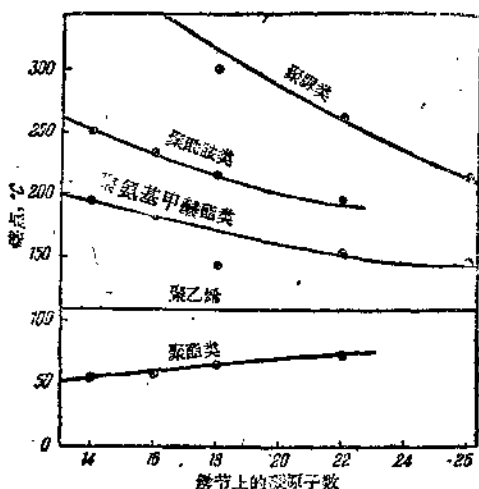


圖 3 非取代脂族聚合物系的熔点的改变 [6]

經查明了分子間的引力、分子的撓曲性、分子的对称性和歛集密度等对这一参数的影响。这就使我們对分子的特性对熔点有何影响有了充分的理解。在几种非取代的脂族聚合物系中，結構对于熔点的影响(圖 3)服从于一种簡單的規律[6]。二級轉变点对支配分子定向的拉伸过程有重要的关系，因为通常只能在这个温度以上才可实行迅速拉伸。这一温度与分子可移动性的变化情况有連帶关系，但是決定二級轉变点的分子特性到現在还很少研究。

無論在湿法或干法紡絲过程中，都必须先將聚合物变成液体，因此就需要通曉高聚物溶解于有机溶剂的基本原理（第十三章）。聚合物溶液的理論过去很少为人注意，所研究的多半是烴类聚合物和合成橡膠，而这些聚合物中的分子間力又都相当大，与这里所要研究的系統沒有直接的关系。粘度的变化和凝膠化作用是从有机溶剂紡絲的两个主要因數；但为弄清这些現象，必須利用現有的有关膠質凝膠的知識，对凝膠的网狀結構进行徹底的研究。

纖維的制备方法有三种：即熔融挤压法、湿紡法和干紡法。选用那一种方法，主要取决于聚合物的許多簡單特性，尤其是熔点和熔体的稳定性，以及在适当类型有机溶剂中的溶解度——不論在干紡(溶剂蒸發)或湿紡(凝結)时都是如此。

“耐綸”和芳族聚酯（如特丽綸）都是用熔融紡絲法制成的，这是因为它們在有机溶剂中的溶解度非常有限，但在熔融紡絲的条件下，它們的热稳定程度却很高。聚偏二氯乙烯也是照这个方式来制成絲的；但由于此項聚合物不甚稳定，故操作不及前者那么容易。聚丙烯腈的热稳定性也很差，因此必須采用溶剂。

熔融挤压法（第十四章）为工業上采用的三种方法中最新的方法。此法簡便易行，总共只分做两个操作阶段，即挤压和拉伸。熔融的聚合物以恒定的速率用泵供給，并在相当高的压力下压过噴絲头的小孔；由噴絲头垂直流出的聚合物液流經凝固后，所形成的絲纜被卷繞在筒管上。然后对紡成的絲束进行拉伸，也就是使它通过兩对旋轉的輥筒；因輥筒的轉速差决定着拉伸的程度，所以这时必須对輥筒的轉速严加控制。在这样的加工条件下聚合物的分子便沿着纖維的軸綫定向排列起来。这一操作可在常溫或高溫时进行，这要看所用聚合物的二級轉变点而定。目前熔融紡絲的科学尚处在發展过程的初級阶段，只要对有关聚合物的物理性能和工艺方面再加鑽研，在技术上当获更大的进展。

湿紡法起源于粘膠纖維的生产，用此法將合成聚合物紡制成纖維还是較近年
的事（第十五章）。欲了解它的原理，应先考查水合纖維素纖維的制取过程，因
为它的挤压条件，凝結历程和凝結后大分子的定向作用都表现出兩者間有若干共
同規律。从这里可以看出表面張力和濃度——溫度——粘度三者間的关系对纖維
形成的影响。与扩散和渗透現象有关的凝結历程起重要的作用。因为扩散和渗透
过程可使絲条因迅速脫除溶剂而产生一層定向良好的表皮，甚至可因此而制成橫
截面不再成圓形而作鋸齒狀的絲条。当脫除溶剂时，对絲条强施拉伸，則能使大
分子沿纖維軸綫定向排列起来。如果在較后的阶段，而絲条尚呈塑性状态时施加
拉伸，則更足以改进定向情况。

干紡法是生产纖維最早的一种方法，在采用这种方法时是將聚合物溶液中的
溶剂蒸發掉而形成纖維（第十六章）。因此，此法只适用于可溶于揮發性溶剂的
聚合物。把紡絲液压过噴絲头而入于相当長的加热紡絲豎管，豎管內有空气循
环流通。此时溶剂蒸發，而大部溶剂已被除去的纖維則借一个卷繞裝置从豎管底
部出来。其后如熔融紡絲一样，將纖維加以紧拉或拉伸以使其定向。干紡法在工
業上用于紡制醋酸纖維，这个方法的基本知識即起源于此。以丙烯腈为主的纖維
（如“奧綸”）可从其在甲酰二甲胺中的溶液进行干紡，而其与氯乙炔的共聚物
（如“維萊N”，“达涅尔”）也可从其在丙酮中的溶液进行干紡；不过在文献中关
于这方面的資料很少見到。

随着工業的發展，纖維也像过去金屬和其他材料一样，形成了一个專業部
門，这也就决定了合成纖維的發展前途，凡具备最大使用价值，且生产成本低廉
的合成纖維均將获得成功的应用。不过这一或那一种纖維是否会获得成功的应用，
还有賴于紡織業生产工作者对纖維設計和加工的熟巧和机智，以便尽量發揮出所
用纖維的优异特性。这一新的工業部門的主要职责向来为化学工業所承担，但隨
纖維生产范围的扩大和种类的增繁，紡織工業因生产了一些新产品也作出了自己
的貢獻。关于各种纖維所固有的物理性能現已明确，且已成为工業上發展某一种
纖維的选擇基础。可是影响到纖維特性，且不能以物理的測量方法来作出完全确
定的几种性能，如手感性和整飾性，到現在还没有得到充分的闡明。

●工業上的几种主要的纖維可分为三类：即脂族聚酰胺纖維（第十七章）、芳
族聚酯纖維（第十八章）和乙烯系及丙烯酸系纖維（第十九章）。这些纖維至少
有两种与天然纖維和粘膠纖維显然不同的重要特点，即吸湿性低和强度高。吸湿性
低的意思就是干燥得快，但除了这一明显的直接优点以外，因此类纖維对水分不
甚敏感，还大大地提高了它們的其它特性；如其物理性能在湿度变化或直接浸入水
中时均不受較大的影响，这一点对許多紡織制品和此类纖維在工業上的应用都具
有实际的重要意义。湿强度高和干强度高不但可以在需要高强度的应用上达到較
高的标准，且可从而創造出新型的制品，如透明纖維等。此外还有一种足以表明
合成纖維特性的性能，这就是化学稳定性；如聚酰胺纖維特別耐碱，而芳族聚酯

(“特丽纶”)，乙烯系和丙烯酸系纖維能耐酸。

合成纖維和天然纖維与粘膠纖維有所不同，它在制备过程中需要采用一种專門的加工处理，这在紡織生产中叫做定型，也就是对制成的纖維进行一种热处理，以降低因拉伸操作而产生的內应力，同时給以生長晶子的机会。纖維的內应力經過这样的松弛之后，則其尺寸在該热处理温度以下的任何温度时均不再变化。这种加工在男女袜，以及綢緞衣裙和女人短衫的生产上已創造了一种完全新穎的技术标准。

各种合成纖維相互間的區別頗多。耐綸的优点在于它的耐磨性非常优良；丙烯酸系纖維“奧綸”的特異之处是它具有極度的耐日光气候性，而具其膨潤能力甚小；聚酯纖維“特丽纶”則在低伸長后有極高的彈性回复，这就是說：采用适当的制法，可使“特丽纶”具备羊毛的性能，但無羊毛所固有的回潮性高等若干缺点。

新的材料都要求有新的加工技术，合成纖維亦不例外，如合成纖維的染色問題即其一例（第二十章）。在相似的条件，合成纖維的染色能力远較天然纖維和粘膠纖維为差，这是由于定向晶子的結構过密所致，但也正因为有这样的結構才产生上述的几种特点，如吸湿性低和化学稳定性好。“特丽纶”的耐水解性比从其化学結構所預計的还要大些，这是一种低扩散率的表现，而如何提高这种扩散率正是染色問題上的一个关键。看来，这一問題的实际解决还有賴于采用一些与習慣用的染色技术有所不同的办法。

目前紡織纖維的世界年产量約为 8800 万吨^①；在 1953 年以前的十二年内（包括第二次大战时期在內），每年平均約增加 12 万吨。在这个总数中，粘膠纖維計有 1200 万吨，約佔总数的 14%，而合成纖維（主要为耐綸）約为 8 万吨，即約为投入市場的紡織纖維总数的 1%；目前这种合成纖維的生产主要集中在美国，这 8 万吨經制成紗的耐綸纖維的价值約等于 1 亿 2 千万英磅，其生产投資大約为 7 千 5 百万英磅。这样巨大的投資額虽然不是所有的合成纖維都相同，但显然使合成纖維的發展受到一定的限制。另外一个决定着合成纖維生产的关键性因素則是原料的性質和必要的数量。然而就目前而論，合成纖維的生产將有怎样的發展，那些合成纖維將得到广泛的应用还很难予言。这里所引述的事实只不过是用来証实一下前述的見解，即合成纖維只能按照它确有的專門特点来寻求發展，而化学工業和紡織工業以及消費者所最感兴趣的，首先也还是既能發揮出各种纖維的專門特点，而又能合于經濟上的要求。

参考文献

1. Staudinger H., *Helv. Chim. Acta*, 5, 785 (1922).
2. Fischer E., *Ber.*, 52, 809 (1919).
3. Carothers W. H., *High Polymers*, vol. 1, Interscience Publ., New York, 1940.
4. Hill R., *J. Soc. Dyers Col.*, 68, 158 (1952).
5. Swallow J. C., *Chem. Ind.*, 1951, 1158.
6. Hill R., Walker E. E., *J. Polym. Sci.*, 3, 609 (1948).

① 此处数据均參照俄譯本(1957)校訂。——譯者注