

高分子化学工业译丛

GAOFENZI HUAXUE GONGYE
YICONG

第三辑

中国工业出版社

54.57
152
3

高分子化学工业译丛

第三輯

化学工业部图书編輯室編

154.22 / 312
284.22 / 15

中国(1963.3.3版)社

高分子化学工业译丛

第三輯

化学工业部图书編輯室編

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京德勝門外大街10号)

(北京市书刊出版事业許可證出字第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 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $5^{3/4}$ ·插頁×·字数138,000

1963年2月北京第一版·1963年2月北京第一次印刷

印数0001—1,427 定价(10-7) 1.00 元

*

統一书号: 15165·1954 (化工-165)

目 录

前言.....	1
新的成纤聚合物.....	3
元素有机聚合物.....	30
关于聚合型塑料生产的经济问题.....	97
二烯烃配位聚合化学.....	106
橡胶合成问题现状.....	137

前 言

“高分子化学工业译丛”曾由原化学工业出版社出版了两辑，该书现由本室继续编辑，由中国工业出版社出版。

“高分子化学工业译丛”出版的目的是，为了配合我国化学工业的发展，介绍国外高分子化学工业的成就和经验。其内容拟选译国外有关高分子化学工业综合评论、工艺技术理论、科研成果及其方向，并介绍解决国内当前生产关键问题的经验、发展远景以及技术经济等方面的文章，以供科研、生产、教学等各方面参考。

本辑系选译国外有关合成纤维、塑料、合成橡胶方面综合性文献编辑而成，主要是向读者介绍国外纤维、塑料和橡胶等合成材料的科研成就与动向。今后还考虑分别选编这些合成材料方面的专辑。

本书共有译文五篇，其内容简单介绍如下：

第一篇阐述以不同原料单体合成新型杂链聚酰胺、聚脲、聚酯等纤维的原理、成纤方法、纤维性能及其今后发展方向。

第二篇全面和系统地研究各种元素有机聚合物的合成原理、结构、性质及其应用范围，以及今后发展方向。

第三篇简单介绍聚合型塑料的发展概况，并从以不同原料为基础的生产路线及生产方法，对苏联各种聚合型树脂和塑料生产的技术经济价值作了对比和分析。

第四篇综合评述二烯烃配位聚合理论：离子引发的性质、离子特征对聚合物结构的影响和配位聚合中络合物的作用；立体化学及整规聚合物，以及烷基金属在配位聚合中的作用等。

第五篇系统阐述通用橡胶和特种橡胶的合成问题：前者包括单体的选择、二烯类橡胶用游离基和催化聚合的机理及其聚合方法的选择；顺式聚异戊二烯、顺式聚丁二烯橡胶、乙烯和 α -烯烃共聚橡胶、羧基橡胶、丁苯橡胶等的结构、性质和应用的要求；后者从耐寒、耐油和耐热等特种橡胶的结构特点阐述对耐寒、耐油、耐热等性能的要求。

06225

选編譯丛我們还缺乏經驗，又限于水平，一定还存在不少缺点，希望广大讀者予以指正。

本輯譯丛的选編工作，承北京化工研究院王林副院长及孟广俊、武冠英、楊冬麟、戴广茂、唐士培等同志給予了很大的支持，特此致謝。

編 者 1962 年 7 月

新的成纤聚合物

Г. И. 庫德里雅夫采夫 (Кудрявцев) ●、

А. А. 康京 (Конкин) ●

(Химические волокна, №2, 3~12(1961))

高分子化合物的物理化学是现代化学科学中发展最迅速的一个部門。这是因为高聚物材料在现代在技术发展中,以及在满足人民对衣服及日用品日益增长的需要上起着极为巨大的作用。最近,化学纖維领域中科学研究有两个明显的基本方向:其一是改善現有的纖維的物理化学性质并寻找完善的生产方法;其二是制得新型的成纖高聚物。

本文对近年来在合成新的高聚物方面所进行的研究工作予以总结。考虑到关于这方面的問題发表的文献很多,作者限于本身的业务仅在探討最重要和最值得注意的关于合成新的成纖高聚物和以其为基础制得的纖維方面的研究。本文所探討的为在合成杂鏈高聚物领域中新的研究工作。

在另一总结中将叙述新的碳鏈高聚物的研究。

聚 酰 胺

在全世界合成纖維生产中占有首要地位的是耐綸及卡普綸。但是,除了这些纖維以外,在一些国家中,其他聚酰胺品种也开始具有一定的意义。例如,在法国及意大利生产了“丽綸”纖維(рильсан)。此种纖維系由蓖麻油合成的氨基十一酸縮聚产物得到的。也有关于工业生产耐綸4(自聚丁内酰胺)及耐綸MXД(自間苯二甲胺与己二酸盐)等的报导。在专利及技术文献中,报导了获得一系列新的聚酰胺纖維,其中一些具有很值得注意的性质。

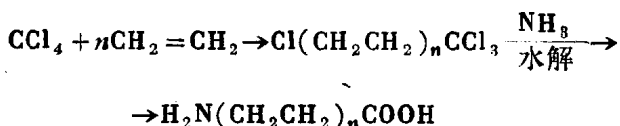
其中已經掌握或待掌握的新型聚酰胺纖維,具有不同于耐綸及

●作者工作于全苏人造纖維科学研究院。

●作者工作于莫斯科紡織学院。

卡普綸的性质的，首先应指出耐綸 7 (энант)，耐綸 9 (пеларгон) 及耐綸 11 (ундескан)。

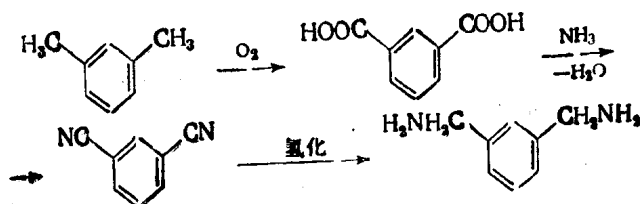
耐綸7、耐綸9、耐綸11纖維 系自乙烯与四氯化碳調聚反应获得者。如所周知，四氯化碳与乙烯化合的結果得到一系列具有通式为 $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{CCl}_3$ 的产品，其中主要产品 $n=2, 3, 4, 5$ 。繼之进行氨解及水解形成一系列的氨基酸。轉变进行的特征可以下式表之：



上述过程的結果在混合物分离之后得到下列的氨基酸：氨基戊酸 ($n=2$)，氨基庚酸 ($n=3$)，氨基壬酸 ($n=4$)，氨基十一酸 ($n=5$)。具有 $n=3, 4, 5$ 的氨基酸經縮聚反应很容易轉变为相应的聚酰胺。由氨基庚酸得到了具有一系列可貴性质的耐綸 7 纖維，自氨基壬酸及氨基十一酸得到的纖維称为耐綸 9 及耐綸 11。这些纖維在苏联正在进行实验規模生产。在目前的七年計划中規定对上述纖維进行試驗性工业生产。氨基戊酸的环状結構十分稳定（六元环），于是实现其聚合实际可行的办法目前尚未成功。

合成上述单体，并以其为基础所制得的纖維是首先在苏联实现的，在一系列文章中有詳細的叙述¹，因此进一步地 阐述这些值得注意的高聚物及纖維就没有必要了。

耐綸MXД 在美国及其他外国一些公司开始生产新型耐綸纖維²。高聚物的单体为間苯二甲胺，是由石油分餾的二甲苯餾份获得的。二甲苯餾份主要由間二甲苯及对二甲苯組成，对二甲苯用于合成对苯二甲酸——用作生产聚酯纖維拉芙珊 (Лавсан) 的原料。过去，間二甲苯沒有找到“有效”的利用。現在，間二甲苯經氧化为間苯二甲酸，然后經過間苯二腈轉变为間苯二甲胺，其反应式如下：



間苯二甲胺可与許多二元酸縮合³，所得到的聚酰胺的熔点如下，

由下列二元酸之一得到的聚合物	熔点, °C
己二酸	243
庚二酸	192
辛二酸	212
壬二酸	172
癸二酸	193
間苯二甲酸	215~225
对苯二甲酸	300

研究間苯二甲胺与不同二元酸縮聚过程說明，自偶数原子的二元酸得到的高聚物为結晶性的，而自奇数的二元酸得到的高聚物为无定形的。結晶性的高聚物在較其相邻的无定形高聚物为高的溫度下熔融(見上)。对苯二甲酸可制得結晶性高熔点聚合物，而間苯二甲酸制得的无定形，能在比熔点低得多的溫度下熔融。

通常，所有以間苯二甲胺为基础的聚酰胺具有較高的密度，显然，系由于間苯二甲胺中存在着苯环。例如，自間苯二甲胺及己二酸得到的聚合物密度为1.22，而耐綸66为1.14。間苯二甲胺与二元酸所得的聚合物熔点居于相应的二元酸与戊二胺及己二胺所得的高聚物熔点之間。除均聚物之外，也得到了共聚物⁴。自間苯二甲胺己二酸盐及其他酸的盐得到的共聚物熔点如表1所示。

В. В. 科尔沙克 (Коршак) 及其同事們由对苯二甲胺与一系列二元酸得到了聚酰胺⁵。

但是，在所得到的全部高聚物中具有工业应用的仅仅为間苯二甲胺与己二酸的产物。耐綸 MXII 纖維的机械性能类似于耐綸66，聚酰胺熔点245~265°C、吸水性及染色性几乎无异于耐綸及卡普綸

表 1 某些共聚物的特性

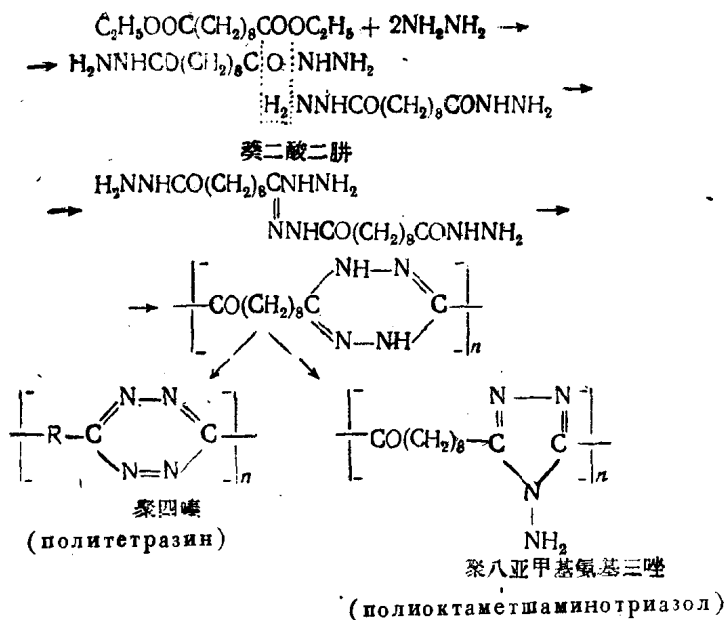
名 称	添加物含量, 克分子%	熔点, °C
无添加物的聚合物	0	230
与1,4反式环己二酸共聚物	15	245
"	20	275
"	30	300
"	50	320 (分解)
与草酸共聚物	20	280
与对苯二甲酸共聚物	20	215

类似的性质。由于原料易得且相当便宜, 此纖維可能在广泛需要的商品生产中, 以及在技术领域中成为耐綸的真正的竞争者。

耐綸 4 不久前公认为五、六元环酰胺为无张力的, 并不会转变为綫型高聚物。但1953年出现了W.O.列雅(Ney Jr.)及其同事们的第一个专利⁹其中証明五元和六元内酰胺当应用碱性聚合作用催化剂时聚合的可能性, 例如利用氢氧化鉀及丁内酰胺鉀。后来这个方法被完善化并且目前已用在工业上获得聚丁内酰胺。单体 γ -丁内酰胺在熔融态或者在有添加剂(烃类)下借助于N-乙酰丁内酰胺及 γ -丁内酰胺碱式盐聚合。聚丁内酰胺, 如其他聚酰胺一般溶解于苯酚, 間甲酚, 卤化酚及浓的无机酸。聚合物熔点235~237°C。

熔融紡絲可采用卡普綸紡絲相同的装置, 由聚合物可以制得不同用途的纖維。应该着重指出, 为了获得纖維必需采用分子量較高的聚合物, 因为在高的成型温度下(280~285°C)它强烈的解聚。由具有分子量 $M=15000$ 的聚合物可以制得冷拉伸为400~500%的纖維, 这种纖維具有弹性, 含有微量的单体(0.5%)。机械性质十分良好, 断裂强度45~50千米, 延伸度为30~40%; 起始弹性模数較卡普綸略高, 其吸水性与染色性与耐綸66并无区别。

聚氨基三唑纖維 高聚物中, 按其性质及获得方法接近于聚酰胺者要首推聚氨基三唑, 它們系自二元酸与胍縮合得到的。为了这个目的最好应用具有5到8个亚甲基的羧酸酯。可以癸二酸二乙酯的反应为例,



为了避免形成分子间的交联，应该用过量的胍，乙酰胺应用作稳定剂。获得高聚物的条件为：取100份重的癸二酸、100份重的60%胍的水溶液及0.8份重的乙酰胺。反应在高压釜中210°C温度下进行，经过15小时温度升达270°C同时压力达到35大气压。得到的产物具有特性粘度为0.63，高聚物溶于甲酸、酚、甲酚、甲酰胺等。它在280°C成型为纤维，纤维可以冷拉。

聚氨基三唑的熔点决定于二元酸中亚甲基的数目。这些数据列于表2。

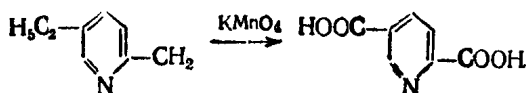
表 2 以二元酸为基础的聚合物的特性

以二元酸为基础的聚合物	亚 甲 基 数	熔 点, °C
丁二酸	2	360
己二酸	4	300
辛二酸	6	275
壬二酸	7	237
癸二酸	8	258
癸二胺	10	242

以聚氨基三唑为基础得到的纖維⁶具有断裂强度达 55~60 千米延伸度为 12~14%，它們具有与染料良好的亲和力，特别是醋酸纖維染料和酸性染料。对热的碱水溶液作用稳定，但对酸的作用不稳定，易与活泼氯作用。用亚硝酸处理，氨基三唑鏈上的游离氨基可以被除去，同时高聚物轉变为具有較低熔点的聚三唑。在以甲醛处理时，則形成分子間的“交联”，此时高聚物失去在有机溶剂中的溶解性并且不溶。纖維的氨基进行乙醛化可得到新的性能。

刊物上曾发表了許多关于在實驗室条件下或小規模試驗的条件下試制高聚物和纖維的文献。虽然在生产中应用的前途尚不明了，但其中許多問題还值得認真研究。其中某些新型聚酰胺具有值得注意的性质，它們可以从新的原料来源制得。总之无论哪一种纖維生产的发展前途都取决于其生产是否經濟与原料是否易得。这些纖維与已經生产的纖維（耐綸、卡普綸、耐綸7等）比較起来，在质量方面未必优越。

聚吡啶纖維（耐綸76） 在1958年出現了关于获得在鏈中含有吡啶环的聚酰胺纖維的报导⁹。原料为2-乙基5-甲基吡啶（альдегид-комидин），它很容易为高錳酸鉀氧化并轉变为吡啶二酸（2,5）（изоцинхомероновая кислота）如下：



在縮聚作用下此酸与己二胺形成聚酰胺具有成纖維性能。

以己二胺与吡啶二酸（2,5）盐（用 I 表示）在熔融时縮聚来获得聚合物的方法未成功，因为此盐在高于熔点（268°C）的溫度下加热时分解。因此盐（I）的縮聚是在間甲酚溶液中 180~190°C 下进行 10 小时。此时得到的聚合物具有低的分子量；当进一步于真空下在 270~290°C 加热 5 小时后，其分子量增加到所需数值。高聚物的熔点为 260~264°C。自熔融体成形得到纖維在加热下拉伸具有断裂强度 13.5 千米，也曾得到混合聚酰胺，其熔点如下¹⁰：

	熔点, °C
盐 (I), 丁二胺, 丁二酸酯	300
盐 (I), 丁二胺, 己二酸酯	272
盐 (I), 丁二胺, 壬二酸酯	244
盐 (I), 丁二胺, 癸二酸酯	265
盐 (I), 己二胺, 乙二酸酯	235
盐 (I), 己二胺, 丙二酸酯	193
盐 (I), 己二胺, 癸二酸酯	252
盐 (I), 癸二胺, 己二酸酯	217
盐 (I), 癸二胺, 癸二酸酯	212

自糠醛及戊隔酮酸 (Левулиновая Кислота) 得到的高聚物 日本科学家曾提出一系列自便宜而易得的原料——糠醛及戊隔酮酸得到的新型聚酰胺^{11, 12}。糠醛——含有多缩戊糖的农产品废料的(玉米芯、穀壳等)水解产品, 戊隔酮酸为水解工业生产的废物。以这些为原料进行的一系列合成, 其反应见下页。

(I) 及 (II) 与己二胺及癸二胺的盐在180~220°C, 氮气流下的间甲酚溶液中缩聚数小时可以得到可成形为纤维的聚酰胺。聚合物及纤维的性质列于表3¹¹;

表 3 以糠醛及戊隔酮酸为基础之聚合物及纤维的物理机械性质

以下述盐为基础之聚合物	熔点, °C	比粘度	溶解度	断裂强度, 千 米	延伸度, %
己二胺+(I)	185~190	0.4~0.9	溶于乙酸, 甲酸	—	—
癸二胺+(I)	140~145	0.35	丁烯二酸	—	—
己二胺+(II)	182~184	0.55	甲酚	14.5~15	30.3
癸二胺+(II)	175~178	0.74	呋喃甲醇-氯代甘油	27.0~30	25.0

自酸二酯 (III) 及 (IV) 可以得到均聚酰胺及与己二酸的、壬二酸的、癸二酸的己二胺盐之混合聚酰胺, 由混合聚酰胺曾得到纤维, 其性能列如表4。

在表5中列出了以含有不同环的单体为基础的聚酰胺熔点。

对由结构类似的各种单体制得的、且含有不同环的聚酰胺性质加以比较说明, 具有呋喃及吡咯环, 以及其相应的氢化物环者, 与含有噻吩及苯环者比较, 具有较低的熔点。

表 4 以混合聚酰胺为基础的纖維获得条件及性质

指 标	纤 維 的 性 质 与 組 成				
	610	610/69	610/69	610/6P	610/6p
組份比例	—	95:5	90:10	95:5	90:10
熔 点, °C	209	204	197	203	199
比粘度 (30°C 在甲酚中)	0.99	0.73	0.83	0.75	0.73
紡絲温度, °C	240	225	230	228	235
紡絲速度, 米/分	113	138	112	152	160
拉伸, %	460	460	460	460	430
纖維, 公支数	1050	440	1370	733	940
强度, 公斤/平方毫米	36.6	23.7	37.8	35.8	19.5
延伸度%	35.2	37.7	51.8	39.9	43.4
吸水性(20°时及相对湿度65), %	1.74	1.87	1.99	2.05	2.50

說明: 610 —— 表示癸二酸己二胺盐;

69 —— 表示壬二酸己二胺盐;

6p —— 表示1-甲基吡咯烷二丙酸二乙酯与己二胺。

含磷聚酰胺 B.B. 科尔沙克及其同事們合成并研究了一系列的以烷基或芳基磷酸为基础的酸及烷基或芳基—, 双(对-羧基苯基)磷氧的聚合物¹⁵。由双羧基双苯基磷氧及不同的二胺曾得到了聚酰胺¹⁶。曾經合成了下述的酸:

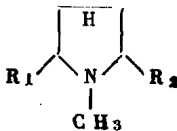
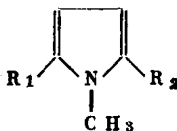
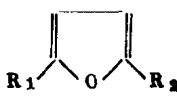
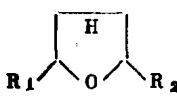
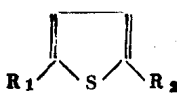


曾經实现了它們与 $n=2, 4, 6, 8, 9, 10$ 的脂肪族二胺及对-、間-、邻-、苯二胺的縮聚。縮聚是采用聚酰胺通常用的方法进行的, 在温度为220~260°C下, 经过8~10小时。得到的聚酰胺溶于甲酚, 甲酸及乙酸中。应着重指出下面的規律。

随着二胺中亚甲基数目(n)的增长, 聚合物软化点下降。对于已研究过的化合物, 其软化点居于195~85°C之間。成絲温度同样依赖于 n , 其变动范围保持在230~104°C之間。聚合物的软化点及成絲温度, 含有苯基者較含有甲基者高相当多。

研究了以含磷羧酸与己二胺的己二酸盐、壬二酸盐、癸二酸盐及己内酰胺为基础的不同共聚物体系, 以及所有可能的上述組份三元体系。通常, 大多数得到的共聚物为低熔点, 无定形物质, 不适

表 5 含有不同环的聚酰胺的熔点

聚 酰 胺	熔 点, °C	文 献
	198~200°	12
	180°	12
	185~190°	11
	182~184°	11
	228~232°	13
	280~290°	14

說明: $R_1 = -OCCH_2CH_2-$

$R_2 = -CH_2CH_2CONH(CH_2)_6NH-$

宜于得到纖維。它們的軟化点居于133~230°C之間。

聚双酰胺 (Бисполиамиды) 日本科学家独创地合成了具有下列通式的聚酰胺¹⁷。



前面介紹聚氨基三唑时, 我們曾指出: 肼与二元酸当存在过剩的肼时进行反应可以得到在鏈中含有三唑环的聚合物。用选定的肼化条件及适当的酸可以得到綫形的聚合物, 被称之为双酰胺。实现合成的方法是混合一克分子壬二酸肼及一克分子游离的壬二酸, 得

到的混合物溶解在甲酚中，并在190~200°C加热溶液10小时，然后借助于真空蒸馏逐去溶剂。此时对被分离出来的聚合物在240°C继续加热3小时，用熔融法纺丝，其纤维的断裂强度为18~45千米。

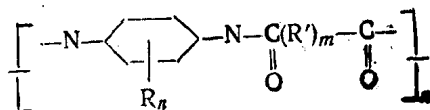
具有苯环及环己烷环的聚酰胺 为了制得耐热的纤维，含有苯环及环己烷环于链中的聚酰胺引起了科学家的注意。这是由于，当存在这些化合物时就大大地提高了聚合物的熔点。显然，这与环的体系形成密实的结构以致最大地表现出分子间相互作用力的能力相联系的。

М. Н. 波格丹诺夫(Богданов)及Г. И. 库德里雅夫采夫(Кудрявцев)曾合成了一系列对-氨基甲基苯基烷基羧酸的同系物¹⁸及对-氨基乙基苯基烷基羧酸^{19, 20}同系物的聚酰胺。这些聚酰胺中某些可形成强韧及弹性的纤维。但是，通常熔点(320~350°C)很高的聚酰胺，由于在纺丝温度会分解而不能用普通的纺丝方法使其成为纤维。

最近由具有环己烷环的氨基酸合成了聚酰胺，具有高的熔点并溶解于芳香醇中²⁰。某些得到的聚酰胺具有成纤维的性质(表6)。

G. I. 杜伯(Tyber)及K. 韦塔克尔(Whittaker²¹)由含有芳香醚的二元酸及己二胺曾制得杂官能缩聚型聚酰胺。虽然在大分子链中存在苯基，聚酰胺的熔点因大分子链中存在醚键而显著降低。以己二胺和二元酸对- $\text{HOOCCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{COOH}$ 为基础制得的产品为所有合成的此类聚酰胺中熔点最高者(237°C)。

含有嘧啶的聚酰胺 获得耐热纤维的另一类聚合物是以嘧啶及其衍生物为基础合成的聚酰胺。在文献中²²，曾介绍了许多自嘧啶及其衍生物与二元酸所制取的聚合物，其通式为：



式中 R_n ——非活性取代基 ($n=0-8$)；

R' ——脂环基或亚甲基 ($m>3$)。

得到的聚合物熔融温度高于275°C，并适宜于制取纤维。它们溶解于氯仿或二氯甲烷与甲醇的混合物中，五氯乙烷和苯酚和氯乙稀中。因为此类聚酰胺中多数在很高的温度熔融，接近或相当于分