

The background of the cover is a dark blue gradient. It features several glowing, translucent spheres in shades of green, yellow, and orange, interspersed with thin, flowing, ribbon-like fibers in shades of pink, purple, and blue. The overall effect is reminiscent of a microscopic view of polymers or a stylized representation of molecular structures.

# 成纤聚合物 的

# 合成与改性

武荣瑞 张天骄 编著

中国石化出版社

# 成纤聚合物的合成与改性

武荣瑞 张天骄 编著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书总结了国内外近年有关成纤聚合物的研究工作,特别是我国研究工作者在此方面的科研成果,系统阐述了可制成合成纤维聚合物的合成和改性的理论、规律及应用。全书共十一章,除了缩聚型和连锁聚合型聚合物聚合和共聚合理论外,其他分别按品种讲述合成和改性,这些品种是聚酯、聚酰胺6和聚酰胺66、芳族聚酰胺和芳族聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇和聚丙烯。本书还以较大篇幅对共混和添加改性进行了阐述,书中不仅阐明理论和规律,而且也介绍了改性新产品及其应用。

本书的第一、三、五、六、七、十、十一章由武荣瑞教授撰写,二、四、八、九章由张天骄博士撰写。

本书读者对象是从事高分子和化纤生产、科研、教学的技术人员,以及大专院校的本科生、研究生。

## 图书在版编目(CIP)数据

成纤聚合物的合成与改性/武荣瑞,张天骄编著.  
—北京:中国石化出版社,2003  
ISBN 7-80164-298-8

I. 成… II. ①武… ②张… III. ①成纤高聚物-合成-研究 ②成纤高聚物-改性-研究 IV. TQ340.47

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 085137 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: [press@sinopec.com.cn](mailto:press@sinopec.com.cn)

北京精美实华图文制作中心排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

787 × 1092 毫米 32 开本 12.75 印张 283 千字 印 1—1500

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月第 1 次印刷

定价: 25.00 元

## 序

随着科学的日益进步与技术的不断创新，我国在三大合成材料方面取得了长足的进步，在合成纤维的研究与生产方面取得了有目共睹的成绩。目前我国合成纤维年产量已达到六百多万吨，已基本能满足国民经济及人民群众生活的需要。随着人们物质文化需求的不断增长，越来越需要化纤界不断合成出新的聚合物品种，或采用新工艺纺制出不同品种的纤维来。研发新的合成纤维用聚合物品种是一项十分艰巨的工作，而对已有的成纤聚合物品种进行改性，即在已有的合成纤维品种基础上，采用共聚、共混及添加剂改性，从而研究与生产出新的具有高性能的合成纤维材料，则是一条行之有效的途径。

本书即是从这点出发，在系统阐述主要合成纤维用聚合物的合成理论与应用的同时，详细叙述在现有合成纤维主要品种基础上，如何通过单体的共聚、聚合物的共混以及使用添加剂等来达到获得成

纤用的改性聚合物的目的。书中对合成和改性的原理和方法按重要品种（聚酯、聚酰胺 6、聚酰胺 66、芳族聚酰胺和芳族聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇和聚丙烯）逐一讲述，同时还对共混和添加剂改性进行了详细叙述，对我国合纤品种产量最大的聚酯进行了重点论述。本书详述了国内外在成纤聚合物的合成与改性方面的最新进展，重视从生产和研究中总结规律，提出许多独到的见解，对成纤聚合物的合成与改性规律作了系统总结，本书可以说是作者结合国内外研究成果与生产实践的结晶，无疑对从事合成纤维研究与生产的工作人员来说具有指导作用。

12-1

# 前 言

我国高分子材料工业包括合成纤维工业近 20 年取得了飞速发展，在常规品种生产量增加的同时，也不断开发新品种和不断采用高新技术，在聚合物的合成和改性领域取得了很大的进步和成绩。本书在阐明成纤聚合物的合成与改性基本理论的同时，注重将研究和生产成果系统化，从大量的工作中总结出系统性的规律，并力图使这些规律能再指导科研和生产。

本书具有以下三个特点：

(1) 适应当前生产发展的需求，提供有关新品种开发、新技术采用的聚合物合成和改性理论和应用知识。

(2) 内容紧密结合我国科研和生产实际，重点介绍我国科技工作者所取得的成果。

(3) 系统介绍国内外的研究和生产成果，并从中总结出规律，对合成和改性将起重要的指导作用。

本书的内容主要围绕合成纤维的重要品种(聚酯、聚酰胺、芳族聚酰胺和芳族聚酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚丙烯)进行阐述。聚酯、聚酰胺、芳族聚酯和芳族聚酰胺是缩聚类聚合物，而聚丙烯腈和聚乙烯醇纤维是连锁聚合类聚合物，因此除了在第一、二章分别阐述了缩聚和共缩聚的反应理论与连锁聚合和共聚反应理论外，又在第三、四、五、六、七、八、九章分别对各个品种进行了阐述。

在聚酯类纤维中重点是聚对苯二甲酸乙二酯纤维，由于

它具有优越的服用性能，如挺括、洗可穿，广泛用于制作各类纺织面料，使其成为合成纤维的第一大品种，因此本书用了三章来讲述聚酯。在第三章“聚酯的熔融缩聚”一章中讲述了合成机理、合成动力学、合成所用的催化剂、合成中的副反应。另外还讲述了其他聚酯品种如聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二酯(PIT)、聚萘二酸乙二酯(PEN)。第五章“聚酯的共缩聚改性”是针对聚酯的化学和物理结构给自身带来的缺点，如难染色、吸湿性差、有静电等，需要在性能上改进，详细阐述了共缩聚改性途径和共聚物的性能。在此章中将共聚酯按共聚组分化学结构的不同(刚性的和柔性)分成两大类，讲述了两类不同共聚酯的性能变化规律以及共聚酯的不同化学结构对所得纤维性能的影响规律，总结出添加柔性组分有利于染色性、吸湿性的提高，而添加刚性间位苯环则有利于制备高收缩纤维等。聚酯不仅用于服用纤维，而且也可用于工业用纤维，工业用纤维需从高分子量的聚酯获得，而后者则应通过固相聚合方法制取，目前在工业生产上取得广泛的应用，因此将“聚酯的固相缩聚”单列一章，即第四章，在此章中讲述了固相缩聚机理、固相缩聚动力学和热力学、固相缩聚所得聚酯的结构性能以及其应用。

聚酰胺纤维是合成纤维的老品种，但至今仍有着重要应用，特别是从目前的发展来看，它们在工业用途上占着很大的比例，在第六章“聚酰胺6和聚酰胺66的合成与改性”中阐述了聚酰胺的重要品种聚酰胺6和聚酰胺66的合成，包括熔融缩聚和固相缩聚，以及各种改性的方法。

第七章“芳族聚酰胺和芳族聚酯的合成与改性”阐述了这两类聚合物的重要品种、合成方法以及它们的改性途径，因

为这两类纤维属于高性能纤维，在合成纤维中一般将其列为特产，所以第七章的阐述也较细致，两类聚合物均是高分子液晶，故除了讲述液晶的形成及特性外，还涉及了纤维的纺制特点及纤维的性能。

第八章“聚丙烯腈的合成与改性”及第九章“缩醛化聚乙烯醇的合成与改性”是关于连锁类聚合物的合成与改性。聚丙烯腈和聚乙烯醇纤维通过溶液纺丝制得，由于聚丙烯腈纤维广泛用于毛纺和混纺，至今还有着相当规模的生产，因此在第八章中给予了较详细的讲述。尽管聚乙烯醇纤维主要是用在工业用纤维上，而且生产规模也较小，但在第九章仍进行了相当篇幅的阐述，在这两章中都分别讲述了聚丙烯腈和缩醛化聚乙烯醇的合成特点、合成方法以及改性方法以及主要的改性品种。

聚丙烯纤维也已成为较为重要的纤维品种，随着细旦丝的发展，聚丙烯纤维的应用也将更加广泛。第十章“聚丙烯的合成与改性”阐述了合成的催化剂，后者是当前聚丙烯制备中的十分热门的研究课题。新型催化剂的采用对聚丙烯的性能起着很关键的作用，除此，这一章中还讲述了共聚、接枝等对聚丙烯的改性方法。

在合成纤维的改性中，共混和添加改性有着非常重要的地位，因此第十章“共混和添加改性”占的内容较多，也提供了相当数量的参考文献，在该章中不仅阐述了共混的基本原则，还分别讲述了熔融共混及溶液共混，在熔融共混中还特别区分了产生链交换反应和不产生链交换反应的共混。添加功能添加剂制功能纤维，如具有远红外功能、抗紫外功能、导电功能、抗菌功能等，也是目前研究很多的领域，该章中也给予了相应的篇幅。此外，对纳米添加剂也进行了讲述。



# 目 录

<b>第一章 缩聚和共缩聚反应理论</b> ·····	( 1 )
<b>第一节 官能团反应</b> ·····	( 1 )
一、机理反应式·····	( 1 )
二、官能团的反应活性·····	( 4 )
<b>第二节 共缩聚反应</b> ·····	( 10 )
一、共缩聚反应类型·····	( 10 )
二、共缩聚物的序列分布·····	( 12 )
三、共聚物序列分布对性能的影响·····	( 20 )
参考文献·····	( 23 )
<b>第二章 连锁聚合和共聚反应理论</b> ·····	( 25 )
<b>第一节 连锁聚合反应</b> ·····	( 25 )
一、概述·····	( 25 )
二、连锁聚合机理·····	( 32 )
三、连锁聚合反应动力学·····	( 40 )
<b>第二节 自由基共聚合</b> ·····	( 44 )
一、概述·····	( 44 )
二、共聚物组成·····	( 46 )
三、共聚物的结构与性能·····	( 58 )
参考文献·····	( 63 )
<b>第三章 聚酯的熔融缩聚</b> ·····	( 65 )
<b>第一节 聚对苯二甲酸乙二酯的合成机理</b> ·····	( 65 )
一、酯交换反应机理·····	( 65 )

二、缩聚反应机理·····	( 68 )
三、金属催化剂的配位规律·····	( 72 )
四、直接酯化反应机理·····	( 74 )
第二节 聚对苯二甲酸乙二酯合成反应动力学·····	( 75 )
一、酯交换和酯化反应动力学·····	( 75 )
二、缩聚反应动力学·····	( 80 )
第三节 聚对苯二甲酸乙二酯合成中的催化剂·····	( 94 )
一、催化剂的种类·····	( 94 )
二、催化剂对聚酯性能的影响·····	( 97 )
第四节 聚对苯二甲酸乙二酯熔融缩聚中的 副反应·····	( 99 )
一、热降解和热氧化降解·····	( 99 )
二、醚键的生成反应·····	( 118 )
三、环状低聚物的生成·····	( 128 )
第五节 聚酯类其他重要品种·····	( 137 )
一、聚对苯二甲酸丁二酯·····	( 137 )
二、聚对苯二甲酸丙二酯·····	( 141 )
三、聚萘二酸乙二酯·····	( 143 )
参考文献·····	( 144 )
<b>第四章 聚酯的固相缩聚</b> ·····	( 149 )
第一节 固相缩聚机理和影响因素·····	( 150 )
一、固相缩聚机理·····	( 150 )
二、固相缩聚的影响因素·····	( 152 )
第二节 固相缩聚反应动力学·····	( 156 )
一、纯扩散动力学模型·····	( 156 )
二、纯化学反应模型·····	( 158 )
三、化学反应与扩散共同控制的模型·····	( 158 )

四、经验公式	(161)
五、反应级数	(162)
第三节 固相缩聚聚酯的结构与性能	(163)
一、分子量及分子量分布	(163)
二、结晶性能	(164)
三、热稳定性	(165)
第四节 固相缩聚聚酯的应用	(166)
参考文献	(167)
<b>第五章 聚酯的共缩聚改性</b>	<b>(169)</b>
第一节 主要共聚酯品种	(169)
一、添加刚性组分的共聚酯	(169)
二、添加柔性组分的共聚酯	(182)
第二节 共聚组分的化学结构对改性聚酯性能的影响规律	(193)
一、共聚组分的化学结构对共聚酯物理性能的影响规律	(193)
二、不同化学结构共聚酯的物理性能对所得纤维性能的影响规律	(200)
第三节 聚酯酰胺	(207)
第四节 阻燃共聚酯	(210)
参考文献	(211)
<b>第六章 聚酰胺 6 和聚酰胺 66 的合成与改性</b>	<b>(215)</b>
第一节 聚酰胺 6 和聚酰胺 66 的合成	(215)
一、熔融缩聚	(215)
二、固相缩聚	(222)
第二节 聚酰胺 6 和聚酰胺 66 的改性	(225)
一、无规共聚和嵌段共聚	(225)

二、接枝共聚·····	(230)
三、大分子化学反应·····	(231)
参考文献·····	(233)
<b>第七章 芳族聚酰胺和芳族聚酯的合成与改性·····</b>	<b>(236)</b>
第一节 重要品种和合成方法·····	(236)
一、重要品种·····	(236)
二、合成方法·····	(239)
第二节 液晶特性·····	(242)
一、液晶的晶型·····	(242)
二、高分子液晶的形成和特性·····	(243)
第三节 纺丝特点及纤维性能·····	(249)
一、芳族聚酰胺·····	(249)
二、芳族聚酯·····	(252)
第四节 芳族聚酰胺和芳族聚酯的改性·····	(254)
一、芳族聚酰胺的改性·····	(254)
二、芳族聚酯的改性·····	(259)
参考文献·····	(262)
<b>第八章 聚丙烯腈的合成与改性·····</b>	<b>(266)</b>
第一节 聚丙烯腈的合成·····	(267)
一、合成特点·····	(267)
二、合成方法·····	(271)
第二节 聚丙烯腈的改性·····	(281)
一、改性方法·····	(281)
二、主要改性品种·····	(283)
参考文献·····	(296)
<b>第九章 缩醛化聚乙烯醇的合成与改性·····</b>	<b>(298)</b>
第一节 缩醛化聚乙烯醇的合成·····	(298)

一、合成特点	(298)
二、合成过程中的影响因素	(304)
第二节 聚乙烯醇的改性	(312)
一、改性方法	(312)
二、主要改性品种	(319)
参考文献	(323)
<b>第十章 聚丙烯的合成与改性</b>	<b>(325)</b>
第一节 聚丙烯合成的催化剂	(325)
一、齐格勒-纳塔催化剂	(325)
二、茂金属催化剂	(327)
第二节 聚丙烯的改性	(329)
一、共聚改性	(329)
二、接枝改性	(330)
三、大分子的化学反应	(332)
参考文献	(333)
<b>第十一章 共混和添加改性</b>	<b>(336)</b>
第一节 共混改性	(336)
一、共混的基本原则	(336)
二、熔融共混	(341)
三、溶液共混	(362)
第二节 添加改性	(366)
一、阻燃剂改性	(366)
二、功能性添加剂改性	(376)
三、纳米添加剂改性	(381)
参考文献	(384)

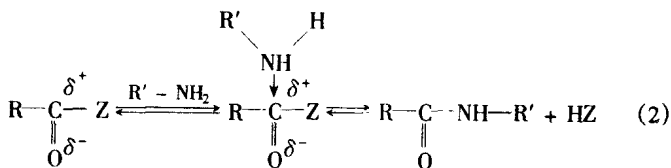
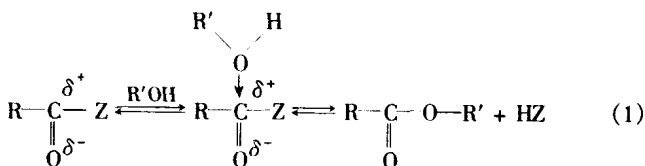
# 第一章 缩聚和共缩聚反应理论

## 第一节 官能团反应

### 一、机理反应式

缩聚反应是分子中所含官能团的缩合反应，一般由亲核基团对亲电基团进行亲核进攻，完成反应，生成聚合物和小分子副产物。

具有代表性的一般机理反应式如下：

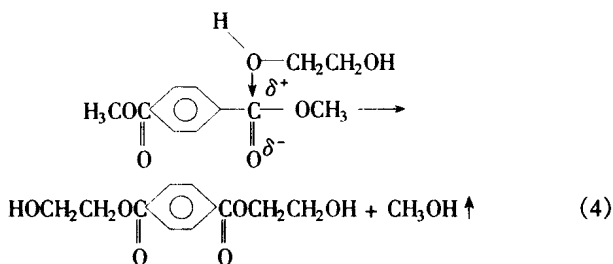
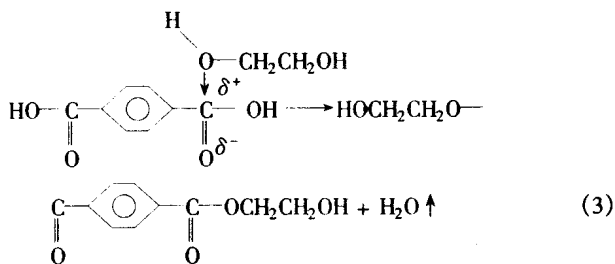


ROH 和 RNH<sub>2</sub> 为亲核物质，对  $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{Z} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  进行亲核进攻。

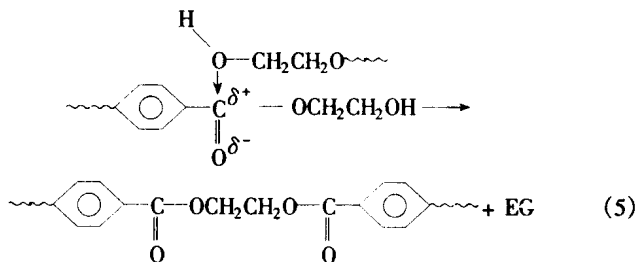
以下举例说明重要成纤聚合物的缩聚机理反应式。

(1) 聚对苯二甲酸乙二酯的合成

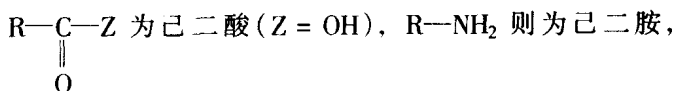
对苯二甲酸乙二酯的合成可以通过对苯二甲酸(TPA)和乙二醇(EG)的直接酯化,也可以通过对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇(EG)的酯交换完成,(1)式中的 Z 分别为—OH和—OCH<sub>3</sub>, ROH 为乙二醇 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH。



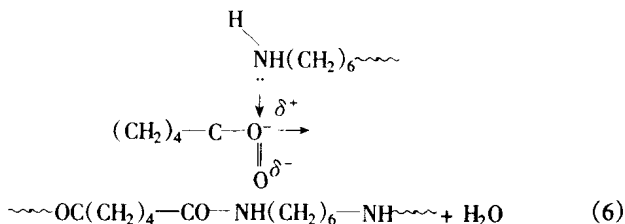
BHET 的缩聚反应机理式见 (5), Z 为—OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, ROH 则是 BHET 或大分子链端的羟乙酯基。



## (2) 聚酰胺 66 的合成

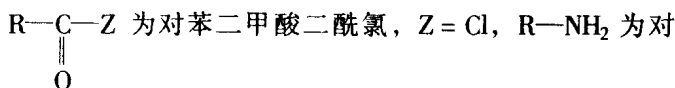


由于先生成 66 盐, 则:

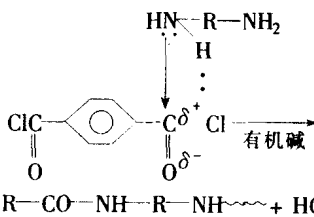


己二酸和己二胺反应生成 66 盐后, 更有利于氨基对羰基的亲核进攻。

### (3) 聚对苯二甲酰对苯二胺的合成



苯二胺。



在和酰氯的反应中除了氨基中电负性的氮对正电性羰基碳的进攻, 更重要的是氨基上氢的正电性, 如果氢的正电性越强, 越容易和电负性氯结合生成 HCl, 这种规律同样适用于羟基等其他亲核基团 (R 在此是苯环, 和苯环相连的氨基或羟基上氮或氧的孤对电子和苯环上  $\pi$  键产生的  $\rho-\pi$  共轭, 使氨基和羟基上氢原子的正电性增强, 和  $-\text{COCl}$  上的氯原子很易结合, 但 R 如果是烷基, 则由于烷基的供电效应,



使氨基或羟基氢原子的正电性不如和苯基相连的氨基或羟基氢原子的正电性大)。

## 二、官能团的反应活性<sup>[1,2]</sup>

对于成纤维缩聚物重要的官能团有羧基(亲电基团)、胺基和羟基(亲核基团)。

### (一) 羧基(R—COOH 及其衍生物 RCOZ)

从图 1-1 可见, 羰基含有  $\sigma$  键和  $\pi$  键。氧的外层电子为  $2s^2 2p_x^1 2p_y^2 2p_z^1$  (或  $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ ), 在  $2p_x$  和  $2p_z$  轨道内各有一个未成对电子, 因此氧原子以  $2p_x$  轨道跟碳原子的  $sp^2$  杂化轨道进行正面重叠构成 C—O  $\sigma$  键, 又以  $2p_z$  轨道跟碳原子的  $2p_z$  轨道进行侧面重叠构成 C—O  $\pi$  键,  $2s$  以及  $2p_y^2$  则为孤对电子不参与加成键。

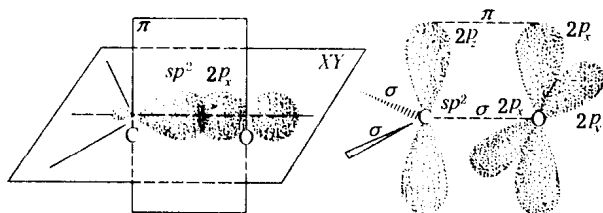
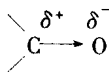


图 1-1 羰基的结构

羰基—C=O 电子云的分布如下:



这种电子云分布是由于:

- (1) 氧原子的电负性大;
- (2)  $\pi$  电子移动, 使共轭体系电子云重新分布(也称中介效应);