

化学纤维

下 册

方 柏 容 編 著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书分上下两册，上册专门讨论人造纤维的制造工艺过程，内容除化学纤维的制造的一般原理以及这一工业在国民经济中的地位外，包括粘胶纤维的各种品种的制造，但醋酸纤维、铜铵纤维以及蛋白纤维也有叙述。下册详细地介绍合成纤维的制造方法，以尼隆和卡普隆为重点，也包括目前世界最新的等规聚集体合成纤维在内。两书都只希望将化学纤维知识普及，使读者能对这一门科技学问具有清楚的一般概念，为进一步阅读专书作好准备。

化 学 纤 维

下 册

編 著 者 方 柏 容

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业登记证出093号

上海市印刷五版印刷 新华书店上海发行所总经销

开本 787×1092 1/32 印数 15/8 字数 36,000

1959年4月第1版 1959年4月第1次印刷

印数 1—12,000

统一书号 15119·1225

定价(十二) 0.20 元

目 录

第一章 一般概念.....	1
第二章 杂鏈纖維.....	14
一、聚酰胺纖維.....	14
二、聚酯纖維.....	31
第三章 碳鏈纖維.....	36
参考文献.....	52

第一章 一般概念

在本书的上册里讲到化学纤维制造原理时，曾经谈到将适当的天然高分子化合物或合成的高分子化合物制成溶胶或熔质在纺织机械设备上制成纤维。由天然高分子化合物作原料的化学纤维是人造纤维，已经在上册内详细地讨论过。现在将专门讨论由用人工合成的高分子化合物制造的合成纤维。

第一节 什么叫做合成纤维？

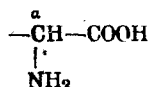
所谓合成纤维是从最简单的有机物质化合成相当简单的中间物(学名称做单体)，再经过化学的聚合作用后，得到的分子量很高的，具有链状结构的化学纤维。

粘胶纤维、铜钹纤维等等的原始原料本身是高分子量的纤维素，并不是由非纤维体葡萄糖聚合而成的纤维(纤维素在分解以后得到的最简单的物质是葡萄糖)，因此不是合成纤维，也不是真正的“人造”纤维，只是纤维素的再生纤维；但合成纤维却是真正的“人造”的纤维。

合成纤维的产生，一方面由于一些工业发达的国家天然纤维原料缺乏，被迫要从人工的道路开辟来源以解决穿衣问题所努力的结果；另一方面也是由于人类对于天然高分子化合物结构的知识愈来愈丰富，已经掌握了天然纤维和人造纤维高分子结构和机械物理性质的相互关系，特别从高分子物化学科学的系统建立以后的巨大发展，使人们有可能用简单的化学合成

方法，制成具有規定性質的人工纖維。所以真正人造的合成纖維，是人類生活進步及勞動人民科學知識發展的必然產物。

遠在五十年以前，當費休研究蛋白質的分子結構的時候，發現蛋白質在水解以後氨基和酸基的數目等量地增加起來，就認為蛋白質內 α -氨基酸的連結方式是通過酰胺鍵（ $-\text{CONH}-$ ，讀作先）的。所謂 α -氨基酸是指下面形式的有機酸：—



一個氨基（ NH_2 —）連結到 $-\text{COOH}$ 基團相鄰的碳原子（稱做 α ，讀作阿爾法）上，這樣的酸稱做 α -氨基酸。從這一個假設出發，費休在第一次世界大戰的初期，在很艱苦的勞動中製備了含有 18 個氨基酸團的人造多縮氨酸；他發現這一個多縮氨酸和天然絲的蛋白質在水解以後得到的中間產物的性質是相同的。這可以說就是合成纖維的開始。然而他的這一發現經過了很多年並沒有得到工業上的應用。

在以後的年代里雖然又陸續出現了許多新型的合成塑膠，並且也在工業上有了應用，但人們對於這一類高分子物質的性質和結構之間的關係究竟如何並不清楚。直到後來被凱洛梭系統地歸納了綫條形狀的巨大分子結構的理論法則，並且指出了如果採取各種化學合成方法可以得到不同的綫條形結構的高分子聚合物之後，人工製造纖維的幻想才真正得到實現，第一個合成纖維“尼隆”就在 1938 年出世了。

自從尼隆出世以來研究合成纖維的人愈來愈多，甚至把數十年以前研究過的，並沒有得到發展的聚合物，重新再研究，並

且研究得比以前更为细致和深入。这样的努力研究，不仅合成纤维的新品种一天天地多起来，人造橡胶也在同时被附带地研究成功了。此后，合成纤维的研究和工业生产工作就以飞跃的速度向前发展着，它的前景是十分美丽的，并且道路是广阔的。选择了构造适当的化合物，使它们作成最理想的化学结合，调节它们的巨分子（就是分子量很高的巨大分子，以后同）的长度，就可以任意地制造出合乎需要的各种新型的人工纤维。人们可以根据自己的意志制造强力很高的、具有特强弹性的纤维，并且可以制成一些纤维，它们的安定性足以抵抗各种化学药剂的侵蚀，抵抗光和热以及高温度的破坏作用。总之合成纤维是人类未来的纺织纤维这句话，将不是一句空话了。

和天然纤维及其他人造纤维比较合成纤维有许多不同的特点。例如它们的吸水性都比较低，因此容易干燥，不容易受潮湿的影响而改变纤维的本质（即使浸在水内也是如此），这是十分有价值的纺织性能；它们在干燥状态和在潮湿状态的断裂强度都比较高，因此有可能制成更精细更美观的成品；它们的化学性质比一般的人造纤维为安定。合成纤维还有一个特点，就是在织物经热处理加工定型以后常常能维持它的永久形状而不变（指在同一温度下）。

第二节 合成纤维是怎样生成的？

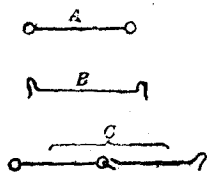


图 1

我们可以先设想有两根小铁棒 A 和 B（见图 1），A 的两端有环，B 的两端有钩子，当我们把 A 和 B 钩在一起时，就可以将两根铁棒变为连续的一根 C；象这样的一根较长的链 C 的一端还有一个环和另

一端有一个钩子，它們仍可以分別和一个钩子以及和一个环勾結起来。倘使我們有許多副这样的有钩子以及有环的小棒，那末就可以連成十分长的一钩一环的鏈。

但如两根鉄棒 A' 和 B' 都是同样地在一端有钩子和一端有环(見图 2)也可以发生类似的结果得到 C' ，以后再繼續下去連



图 2

結成很长的鏈，所不同的只是在钩子和环連接处的前后次序上面。

但如两根小棒 A'' 和 B'' (見图 3)， A'' 的一端是环， B'' 的一端是钩子，这样就在一次勾結生成 C'' 后就中止，无法再繼續連結下去，因为它們的两端已沒有多余的环和钩子可以起钩結的作用了。



图 3

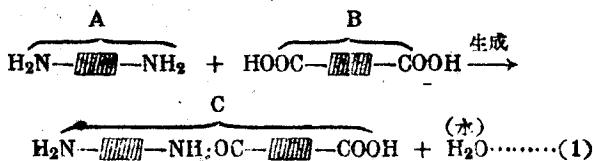
根据同样的理由，我們可以假設 A 和 B 以及 $A' = B'$ 都是不同的有机化合物分子，例如：

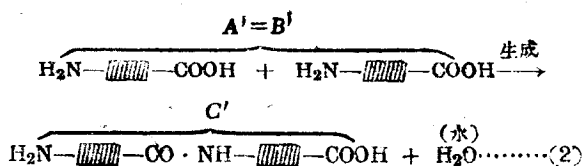
A 代表 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ (己二胺)

B 代表 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ (己二酸)

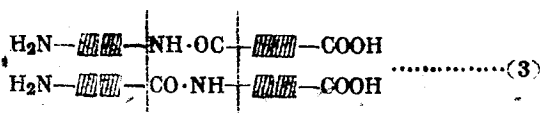
$A' = B'$ 代表 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ (氨基己酸或称氨基羊油酸)

我們又假設环和钩子的勾結是化学作用，則得如下的結果(式中的一  表示 $-(\text{CH}_2)_4-$ ， $-(\text{CH}_2)_6-\cdots-(\text{CH}_2)_n$ ，因为不起变化，故不写出以便說明，下同)：





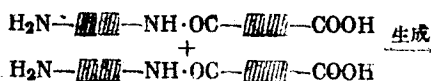
注意(2)式和(1)式不同之点，只在于两个基团起作用部分的前后次序：



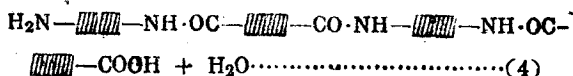
在(1)式和(2)式里由于化学反应的结果多出了一分子的水(H_2O)。两个式子里的 C 和 C' 我们称做“单体”。这样可以再继续成长的单体，就是合成纤维的中间原料。

倘使把许多单体放在一起聚合起来，就可以得到由两个单体的或三个……多个单体合成的聚合体：

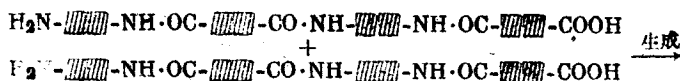
二个 C



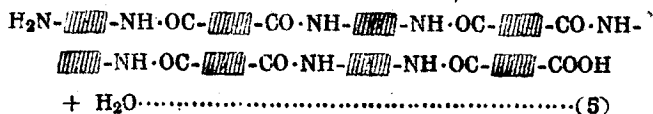
D



二个 D



E



这样的由许多小分子合成的大分子，我們把它称做巨分子。每一种单体有一定的分子量，但聚合体的分子量可以达到很大。分子量太小的聚合体沒有做成紡织纖維的性能，然而分子量太大的也不能做成合成纖維。尼隆聚合体的分子量大約在 12,000 到 20,000 之間，也就是由 50~70 个单体合成的聚合体制成的。

聚合体的基架有的除包含碳原子以外尚有其他原子的鏈，这样就称做杂鏈纖維(图 4)：

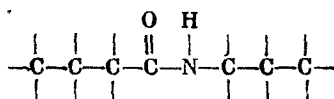


图 4

但也有常常是由許多碳原子构成的长鏈。这样的基架由 100 到 1,000 个碳原子构成。这样的合成纖維也 称做碳鏈纖維(图 5)：

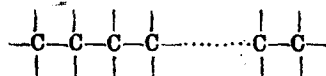


图 5

长鏈虽不一定都有側鏈基团，但有不少的聚合体有側鏈基团，正如鏈条的环上可以在側面加上鈎子一样(图 6)：

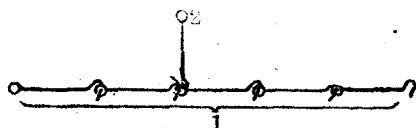


图 6 有支鏈的結構

1. 主鏈 2. 支鏈

这样的側鏈可以是 $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$, $-\text{CO}$ 等等。

这些侧基团在主链上的存在能大大地影响到聚合物的性质，它们有较大的倾向使在相邻各链之间产生引力，把巨分子链互相紧贴在一起而生成纤维。

有一些聚合体的主链上有同种类的数个短支链，能在链与链之间用化学的方式取代生成牢固的支链，使分子成为交叉的网形结构的聚合体(如图7)。

有这样结构的聚合体就不能熔融或溶解，因此也就不能做成纤维。但线形结构的聚合体能熔化或溶解。

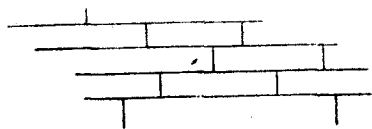
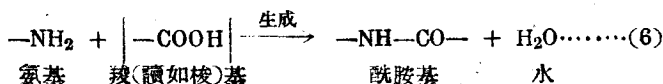


图7 網形結構

第三节 聚合体怎样可以得到？

一般地说来，聚合体可以由两种方法得到：一种是经过缩聚作用，另一种是加聚作用(也叫做连锁作用)。在缩聚作用里，两种起反应的化合物放在一起，除生成所预期得到的聚合体以外，常有副产品如水、阿莫尼亚、盐酸或氯化钠(食盐)等生成，这样就可以知道聚合体的化学组成和原始单体的组成有了分别。例如在反应方程式(1)、(2)、(4)、(5)里都是



如果这样的反应生成的巨分子是线形的，就可以作为合成纤维；如果是网形就不能。这样的缩聚反应在前面已讲到可以有两种形式。一种是两个起作用的不同的官能团同在一个单体上，象小铁棒的一端为环，另一端为钩子，这样的反应发生时只要有一种单体就可以了。例如氨基羊油酸的聚合作用就是等于 n 个 $\text{NH}_2\text{—(CH}_2\text{)}_6\text{—COOH}$ 的分子生成一个聚合体，这聚合体

的长度等于 n 倍 $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-]$; 此外再生成 n 个分子的水 (这里 n 可以代表任何一个大于 1 的整数)。

有一些具有两个相同官能团的分子也能起反应, 正象两端都是钩子的小铁棒也能互相勾连起来一样。

另一种是单体上有两个相同的官能团, 这样的反应体系就必须有两种单体参加才能发生作用, 就象在方程式 (1)、(2)、(4)、(5) 的情形一样。

但也有一些这样的分子, 两端的官能团相同, 发生反应时生成聚合物如聚醚类(特从略)。

加聚作用不生成副产物, 因此最后所得的聚合体的化学组成和原始的单体完全一样。这一类的化合物大都是具有不饱和键(双键)的, 特别是乙烯醇的衍生物(其余的比较容易聚合), 如 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (乙烯), $\text{CH}_2=\text{CH}x$ (卤化乙烯), $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH=CH}_2$ (乙酸乙烯酯), $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CN}$ (氰乙烯), $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ (二氯化乙烯基)等。

还有另一种互相交叉的制备聚合体的方法。由一种单体聚合只可以生成一种聚合物, 所以两种不同的单体应该可以生成两种不同的聚合物。但有时可以遇到这样的情形, 即由一种单体生成的聚合体的各种性质都不是完美而实用的, 往往把两种这样的单体混在一起聚合可以得到一种混合的聚合物, 称做共聚合物, 这种共聚合体的性质, 往往又是两种单独聚合的聚合物优良的性质的总和。这样的聚合方法也叫做共聚合作用。

例如: 由氯乙烯单体开始聚合得到聚氯乙烯; 由乙酸乙烯酯单体开始聚合得聚乙酸乙烯酯; 把两类单体适当地配合在一起共聚合, 就可以得到一种共聚合物, 已被制成纤维, 称做“文央”。但是共聚合体内单体在链上的次序是很乱的。

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 的聚合比較困难。但如能在分子上引进一个負性基团就能加强它的聚合作用。例如 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (氯乙烯) 就很容易聚合; $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ 更为容易; $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 最容易。在另一方面如果引进一个正性基团则反应就不如負性为容易。如将高級的油气属聚合就需要有强有力的接触剂。

环结构可以认作是对称的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的衍生物, 一般較相应的直鏈容易聚合, 特别是五个环节的化合物是如此。

縮聚作用进行时的速度慢并且反应多而是分阶段前进, 聚合物的鏈, 是随着反应的进行而加长的; 但加聚反应的聚合只有一种, 就是简单的連續式反应, 也是速度快的連鎖反应, 是由游离基(就是一个能独立存在的取代基团)引发的。加聚作用随着反应的进行, 鏈的长度, 几乎是一次生成, 而不逐渐地增加, 它能象縮聚反应那样生成綫型结构, 但也能生成含有长短不同的許多支鏈的聚合物。

聚合的条件能影响到聚合体的长度。一般地都是用加热的方法进行聚合, 但也可以用接触剂进行催化。开始时单体的純度对于生成聚合体的关系甚重要, 不純的单体很难得到具有理想长度的聚合体。有时不純杂质的沸点几乎和单体的沸点一样, 很不容易分离, 故单体的純度不应该低于 99%。

第四节 还有其他的更新型的聚合体没有?

最近的二、三年来世界上又出現一种新型的所謂等規聚合物, 它的特点是形态结构十分有規則, 和前面所說的聚合有根本上的不同, 如果把这样的聚合物作为原料制成合成纖維, 它的断裂强度比較用同样的但不是等規结构的聚合体制成的要高得多, 而后面的一种非等規结构的聚合体大都不适宜于做成纖維。

例如尋常的不規則非晶體結構聚丙烯是一種粘性的油，不能製成纖維；但如採用了新型的方法進行聚合，就可以把丙烯聚合成結晶的等規聚合物，它的熔點很高。在意大利已經生產這樣的纖維叫做“木伯倫”，它的強度比尼龍還要高而接近於鋼，但比鋼輕得多。它的感覺柔軟象羊毛。

這一新型的高聚合物的研究是意大利的拿答教授等開始的。拿答已研究成功十多種這樣的聚合物，都是用很便宜的原料如石油廢氣乙烯、丙烯等製造的。因此這一方法無異替合成纖維開辟了新的原料富庫，有很多的可能製造出多種優良的纖維，即使原來被認為不堪使用的原料，也可以有方法轉化為有用。

第五節 等規聚合物纖維是怎樣的一種東西？

先介紹一下紡織纖維的一個重要特性。

供紡織用的纖維是由許多原子連結在一起構成的長鏈，再由許多這樣的長鏈近於平行地沿着纖維的軸向排列着，這樣可以使纖維鏈互相貼近成束而依靠分子間的引力抱合在一起製成相當強韌而可以曲折的長線條。這種分子間的引力是紡織纖維所必具的性質之一。引力的產生是由於纖維鏈上有一部分規律性的結晶體，彼此可以貼合，就象把數塊磚頭垂直貼合舉在空中，由兩手在水

平方向緊壓在兩端的磚的表面，而中央的磚可以維持一定的位置而不致落下的情形一樣（見圖8）。但我們很難把形



圖8
磚頭在兩端用手壓緊
不致下落

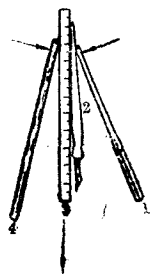


圖9

1. 竹筴 2. 鋼筆桿
 3. 戴尺 4. 玻璃棒
 5. 滑脫方向
- 不規則形狀用品不能緊貼在一起

狀懸殊的竹篾、玻璃棒、裁尺及鋼筆杆等用同樣的方式排列高舉而不致滑脫(見圖 9)。

紡織纖維有一定的強力就是由於組成纖維的許多鏈上有一部分分子完全是由有規則的晶體構成的，晶體與晶體之間互相貼合就有凝聚力；這一區域叫做晶區；但纖維也有相當的柔曲性，則又是由於各鏈上同時也有一部分非結晶的無定形結構區域。作為紡織纖維來講，這兩個區域的存在都是不可少的，否則如沒有結晶區域，則它的性質就象橡皮，一受外力作用將發生很大的伸長；如全是結晶體，則將失去為紡織纖維所必需的柔曲性了。

怎樣可以使纖維鏈分子生成結晶區域，在上冊里製造高強度人造纖維時也曾談到。總的說來有兩種方式：一是依靠強有力的極性基團(如氨基， NH_2 ，及氫氧基， $-\text{OH}$ 等)產生引力，以分鏈的形式使在鏈分子之間構成連系使互相貼合而成為有秩序的結構。另一種是象前面所舉的磚塊堆集的例一樣，即使分子鏈上極性基團不存在，但鏈的一部分構造很有規律可以堆集攏來成為緊密的組織時，也能成為結晶區域。

如果分子鏈上既缺乏極性基團同時又是不規則而難於緊密地堆集起來的聚合物，就不能製成紡織纖維。拿答採用了奇妙的催化劑就可以使原來不是有規則的非結晶聚合體成為結晶體而製成纖維。

拿答把聚合體分做三類：第一類叫做等規聚合體，是結晶的(見圖 10, a)；第二類叫做交規聚合體(圖 10, b)也是結晶的；第三類無規聚合體(圖 10, c)不是結晶的，就是一般的無定形聚合體。

第 10 圖上 a 和 b 包含各碳原子的平面並非象圖上所畫的

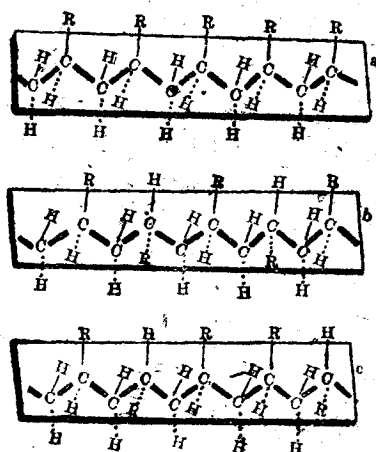


图 10

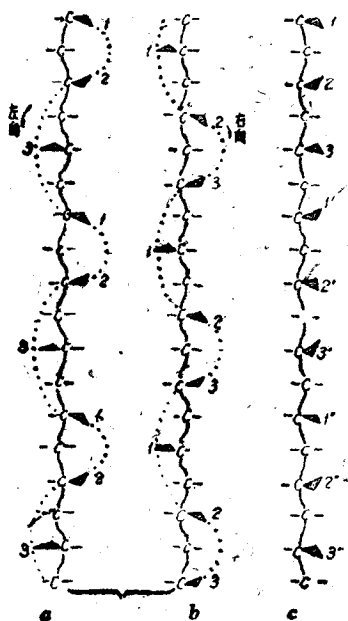


图 11

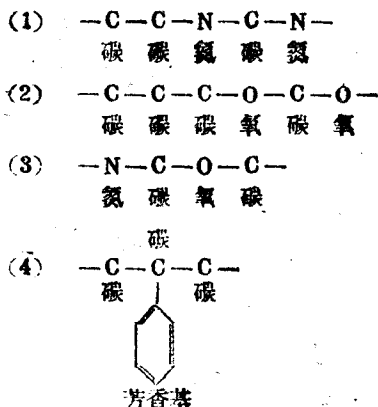
那样平直，实际上是循碳原子链轴的方向以螺旋的形式前进的，在每一个基链分子(单体)和另一个之间绕着纤维轴的盘旋角为120度，根据旋转的方向可以为左旋(图11,a)及右旋(图11,b)。从图上每三个单体为一个完全的螺旋单位，也就是取代基的位置每隔六个碳原子后就开始重复起来。另外的交规聚合体则以有秩序地交叉采用相反的空间位置而存在(图11,c)。在图上的取代基仍是每隔一定的相当长的时期开始重复。

拿答制造等规及交规聚合体的方法是采用主要由三氯化钛和三乙基铝组成的混合接触剂进行聚合，再用多种的粹取剂进行一系列的分级粹取而后得到含晶体成分很高的聚合体。用这样的方法制成的新型等规聚合体可以制

成品质十分优良的合成纤维，正如已在前面叙述过的。

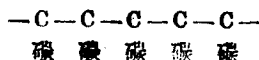
第六节 合成纤维怎样分类？

在工业上大量生产的合成纤维可以根据组成纤维分子主链的原子性质来分类。例如有许多的合成纤维分子的主链包含除碳原子外尚有各种其他的原子如：



象这样的合成纤维可以归纳在混杂原子类，简称做杂链纤维类。

另有一类纤维的分子主链主要是由碳原子组成的：



这样的纤维就可以称做碳原子链，或称做碳链纤维类。

在杂链纤维类里：

(1)式主链含有碳原子和氮原子两种，另有一名詞称做聚酰胺纤维，象著名的合成纤维尼隆和卡普隆就是这一类。

(2) 式主鏈含有碳原子和氧原子,主要是属于聚酯类纖維,目前最有代表性的一种是替呂林或称达克隆,苏联称尼曲隆(但这一纖維的主鏈上仍含有一个由碳原子构成的环結構)。

(3) 式主鏈含有三种原子: 碳、氧、氮,典型的纖維就是聚烏拉旦。

至于(4)式的鏈并不含有碳原子以外的其他原子,但只在側鏈上帶有一个环結構,因此仍把它列入碳鏈纖維类。碳鏈纖維类主要的有:

1. 文央 (由氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 和乙酸乙烯酯 $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共聚合而成的纖維)。

2. 文央-N (由丙烯腈 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ 和氯乙烯共聚合而成的纖維)。

3. 奥隆(即聚丙烯腈)。

4. 沙朗 (由氯乙烯和二氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{OCl}_2$ 共聚合而成的纖維)。

第二章 杂鏈纖維

一、 聚酰胺纖維

第一节 尼隆究竟是什么?

有人說:“尼隆是煤、水和空气做成的”。这样的說法是为了使人容易明了,当然并不等于說把煤加了水再混以空气就能得到尼隆,实际上是說从煤、水和空气里可以分离出最简单的原料来制成纖維,但中間还有不少的曲折过程存在。我們在下面将