

專載

合 成 纤 维*

櫻田一郎

(日本京都大学教授)

早在四、五千年以前,人类已开始使用棉、羊毛、蚕丝、麻等天然纤维物质。棉最初始于印度,蚕丝始于中国。十九世纪八十年代才发现以纤维素为基础的人造纤维,并进行了工业化。合成纤维的历史开始于廿世纪三十年代中尼龙的发现和工业化。在短短的十多年时间内,合成纤维的发展非常迅速。

合成纤维获得迅速发展的原因,是由于它们具有如下的优点:

1. 生产不受地区、气候等影响,可以稳定的价格进行工业生产;
2. 纤维的长度和粗细可以随意地改变;
3. 一般强度很大,结实;
4. 一般具有疏水性和热塑性,易洗濯,能熨烫;
5. 如果选择适当的原料可制得具有特殊性能的织物;
6. 合成纤维现在比羊毛和蚕丝便宜,将来会更便宜。

一、世界合成纤维生产现状

表1列举自1900—1960年世界各类纤维生产总量。从表中可以看到,棉花产量至今仍然远远占先,合成纤维自1940到1960年以极大的倍数增长。

表2是日本化学纤维生产量。应予以注意的是在不景气的1962年中,人造纤维长丝与短丝产量均较1961年下降,但是合成纤维仍有增长。并使化学纤维总产量略有增加。

表3表明最近五年日本各类合成纤维生产的变化。1962年生产量最大的四类依次是:聚酰胺、聚酯、维尼纶、聚丙烯腈类。聚酯开始生产虽较迟,但发展却非常迅速,聚丙烯腈比起来发展得不快。聚乙烯主要是用在工业上。聚丙烯在1962年生产了一千八百多吨。

从1961年合成纤维世界总产量(表4)来看,聚酰胺的产量也是最大,其次为聚丙烯腈类,再次为聚酯纤维。聚乙烯醇纤维(维尼纶)居第四位,为日本所生产。其他尚包括聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚烯炔等纤维。

表5列出了1957—1961年世界各国合成纤维生产量的变化,表中所列1963年12月生产能力为估计数。其中聚酰胺纤维的产量始终是第一位,产量年年增加,但在合成纤维中所占的百分比却逐渐下降,现在占合成纤维总产量稍稍超过一半。聚丙烯腈总的产

* 日本高分子代表团于1963年10月访问我国期间所作学术报告之一,本文系记录稿,未经报告人审查,文责由记录人与校阅人员。

表1 紡織纖維世界总产量的变化

单位: 千吨

年 度	棉 花	羊 毛	蚕 絲	人 造 纤 維	合 成 纤 維
1900	3,162	730	17	1	
1905	3,646	726	19	4	
1910	4,201	803	23	5	
1915	4,038	771	24	7	
1920	4,629	807	21	15	
1925	6,143	912	47	85	
1930	5,870	1,006	59	206	
1935	5,998	980	55	489	
1940	6,907	1,134	59	1,127	5
1945	4,632	1,034	11	601	16
1950	6,613	1,057	19	1,608	69
1955	9,501	1,265	29	2,284	264
1960	10,343	1,450	30	2,607	709

表2 日本化学纖維生产量

单位: 吨

品 种	年 度	
	1961 年	1962 年
人造纖維长絲	141,202	136,564
人造纖維短絲	304,189	291,615
合 成 纤 維	153,119	182,749
合 計	598,510	610,928

量在增加,但所占的比例增加很少。聚酯不仅生产量增加快,在总量中所占比例也在增加,可以说聚酰胺增加趋势的下降是被聚酯的增加趋势的上升所补偿了。

在世界各国合成纖維总生产量中美国占第一位,日本居次,以下为英国、西德、法国、意大利和苏联(表6)。1961年較1960年各国合成纖維生产增长比例是值得注意的,

美、英只增加10%左右,而日本、苏联增加很多,意大利也增加得很快。从设备能力而言,其排列次序是与上述生产量的序列是一致的。

按合成纖維的种类来说:美国与西德等西欧国家尼龙的生产量最大,聚丙烯腈纖維在美国生产較多,而維尼綸只有日本生产。

表3 日本最近五年間各种合成纖維生产量变化

单位: 吨

品 种	年 度				
	1958	1959	1960	1961	1962
維 尼 綸	12,853	16,567	22,587	30,004	35,431
聚 酰 胺	23,148	31,045	40,301	49,549	57,719
聚偏氣乙 烯	2,614	2,913	3,225	3,101	3,112
聚 丙 烯 腈	2,754	12,481	22,023	23,033	27,393
聚 氣 乙 烯	1,933	3,515	6,484	7,343	7,238
聚 丙 酸	3,012	13,918	22,427	37,328	46,823
聚 乙 烯	—	333	1,183	2,728	3,167
聚 丙 烯	—	—	—	—	1,864
合 計	46,314	80,772	118,829	153,119	182,749

表4 1961年世界各类合成纖維生产量

单位：百万磅

聚酰胺·····	1,027	聚氯乙烯·····	36.3
聚丙烯腈·····	311.4	聚烯烃·····	33.9
聚酯·····	307.7	其他·····	2.6
聚乙烯醇·····	67.1		
聚偏氯乙烯·····	36.4	总 計·····	1,822.4

表5 世界各类合成纖維生产量变化

单位：1000吨 所占比例%

年 度	聚 酰 胺		聚 丙 烯 腈		聚 酯		其 他	
	产 量	%	产 量	%	产 量	%	产 量	%
1957	256	63	63	16	39	10	45	11
1958	263	63	62	15	46	11	45	11
1959	339	59	101	18	79	14	53	9
1960	415	57	105	14	126	17	87	12
1961	462	56	140	17	138	17	85	10
1962.3月生产能力	622	52	217	18	224	19	138	11
1963.12月生产能力	771	51	280	19	273	18	190	12

表6 世界各国合成纖維总生产量

单位：百万磅

国 别	1960	1961	增 加 率	1963年设备能力
美 国·····	677	742	10%	1,260
日 本·····	261	338	30	637
英 国·····	137	149	9	265
西 德·····	116	144	22	243
法 国·····	100	113	13	196
意大利·····	75	96	28	184
苏 联·····	45	65	45	120(?)

表7 各国的各类合成纖維生产量

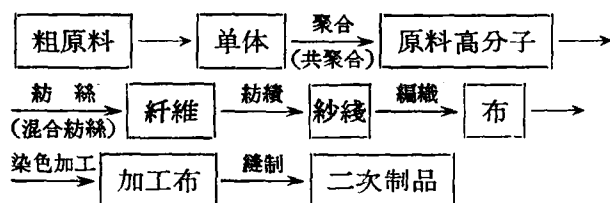
(1961年)

单位：百万磅

纤 維	美 国	西 欧	日 本
聚酰胺·····	480	300	108
聚丙烯腈·····	150	72	61
聚 酯·····	110	143	68
聚乙烯醇·····	—	—	65

二、合成纖維工业概况

合成纖維工业生产一般经历下述过程：



合成纖維的粗原料可以是煤、天然氣、石油或電石。先經化學法合成单体，再由单体經聚合或共聚合得到原料高分子；然後用原料高分子紡成纖維。纖維的紡絲方法有熔融法及溶液干法紡絲與溶液濕法紡絲。濕法紡絲是將高分子溶液噴絲在凝固浴中沉澱出來，干法紡絲為一面抽絲一面使溶劑揮發。另外，還有一種將不同高分子混合紡絲的新方法。上述紡得的纖維再進行和棉花及羊毛類似的紡織過程，所製成的布再進行染色縫製成衣服。在這個過程中我們最感興趣的是纖維。

我們把纖維看作是一種綫形的東西，如不是製成絲而是做成一個平面，那就是薄膜。布也是一個平面，聚氯乙烯的薄膜代替布已為大家所熟悉了。如果從原料高分子做成立體狀的東西，那就是塑料，因此，用合成高分子我們可以製成各種各樣的产品。

纖維不經過紡織直接製成的布稱“無紡布”。這和紙的生產過程很類似。很多不需紡織的布均係以合成纖維為原料的。最初無紡布是用干法製成，和由中國發明的造紙法不同。造紙是濕法，是在水中使纖維成為平面，現在無紡布也採用了濕法，這樣由纖維造紙以及由合成纖維製無紡布的区别也就逐漸沒有了。無紡布方法很簡單，具有很大前途。但現在尚未能製成強度較高的無紡布，我們需要努力研究。

由原料高分子直接紡成單根的粗絲可稱繫絲，在日本稱為 monofilament，直接用英文稱呼。如聚氯乙烯、聚偏氯乙烯均可做繫絲，和它類似的天然產物是沒有的。天然高分子如纖維素不可能製成繫絲，這只有在有了合成纖維以後才成為可能。

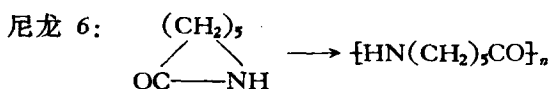
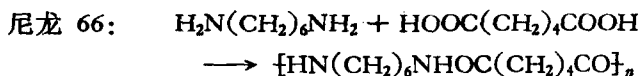
自從合成高分子發明以後，出現了一系列新的紡織品加工方法，例如用熱處理使其外形固定的方法是很有意思的。羊毛是在有水分存在下進行熱固定。很多的高分子均為熱塑性的。所謂“樹脂加工”也就由此產生。現在對棉及化學纖維的樹脂處理的加工方法正在進行研究，並且取得了很大的成績，可以使化學纖維具有在洗濯時不易變形的性質，這是很感興趣的。

過去的纖維產品，只能用綫縫製法製成成品，而現在的合成纖維產品可以用熱膠合法製成。可以設想：例如帽子等形狀複雜的制品可以用合成纖維直接成型。

三、合成纖維各論

1. 聚酰胺：

聚酰胺纖維的主要兩個品種是：



尼龙 66 是在美国发明的，产量也是以在美国最大。尼龙 6 是在德国发明的，从己内酰胺开环聚合得到。

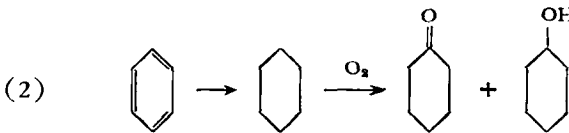
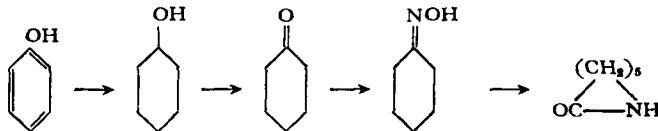
尼龙 6 和尼龙 66 哪一个前途大些呢？这是一个很有趣的问题。

从原料来源来看，尼龙 6 的前途比较大，我自己是这么认为的。以 1955 年和 1961 年全世界尼龙 6 和尼龙 66 的产量作比较：

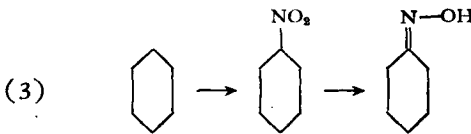
	1955 年	1961 年	(产量：吨)
尼龙 66	144,000	299,000	
尼龙 6	41,000	171,000	

对尼龙 6 来说，主要的问题是从什么途径来合成单体己内酰胺：

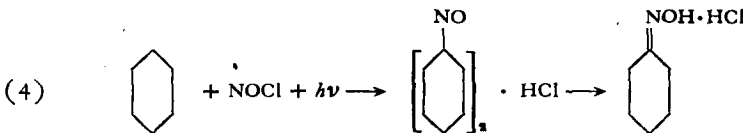
(1) 最古典的方法，从苯酚开始。



以苯为起始原料，还原为环己烷后，直接用空气中的氧来氧化，反应温度及所用的催化剂各国不同。副产品可以利用。日本工业生产上已部分采用此方法。



这是美国工业采用的方法，以环己烷为原料，此方法也颇有希望。



此光亚硝化法 1962 年在日本已经工业化，可以一步自环己烷得到环己酮肟。如果这个光化学反应是链锁反应的话，则工业上可以极便利地用连续方法实现。但可惜不是，因此所需用的水银灯要用很大的能量。虽然如此，在日本采用这个方法仍在增加，很多国家对这方法也很感兴趣。

表 8 脂肪族聚酰胺(尼龙)的物理性质

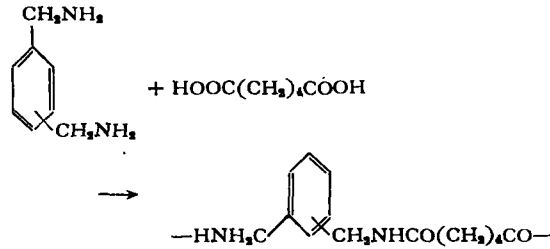
尼 龙	融点(°C)	比 重	含水率%	尼 龙	融点(°C)	比 重	含水率%
3	325—340			8	185—200	1.08	1.8
4	265			9	194—209	1.06	1.45
5	240—250	1.13	4.6	10	177—188	1.04	1.25
6	214—223	1.14	3.6	11	182—190	1.04	1.2
7	225—233	1.10	2.6	12	180—179		1.3

尼龙可有种类别，表 8 列举了脂肪族各种尼龙的物理性质。天然丝属尼龙 2，表中

从略。尼龙 3 是由丙烯酰胺聚合而成，其熔点很高，熔融法紡絲有困难，所以工业上难以实际应用。尼龙 4 是由丁内酰胺开环聚合而成，由于不稳定，尚无工业价值。尼龙 5 由戊内酰胺聚合，大家认为頗有兴趣。尼龙 7 在苏联以調聚反应制取单体，同时可得尼龙 5, 9, 11 的单体。苏联在进行尼龙 7 的生产，但这方法不一定被认为好的。目前仍为試驗阶段。在美国也曾考虑其他的工业化方法，但尚未能实现。

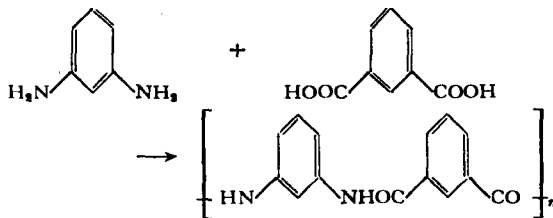
从品质而言，尼龙 7 的性质比尼龙 6 要好。其他还有尼龙 8, 9, 10, 11, 12。尼龙 11 是以蓖麻油作原料，法国与南美均有尼龙 11 的生产。尼龙 11 作为塑料尚有其优点，作为纖維除价格昂貴外，别无其他特点。

尼龙纖維的缺点是弹性模量較小，太軟，尤其在用于帘子綫时受一定限制，同时也不象聚酯纖維可与羊毛混紡。为了改进尼龙的性质，扩大尼龙的范围，在聚酰胺的分子鏈中引入苯环。例如，最近将工业化的尼龙 MXD 即是属于这类在大分子中含有苯环的高聚物。



虽然在进行工业生产时所用的原料为間位和对位的混合物，尚未能完全滿足要求，然而已能得到弹性較好的尼龙。

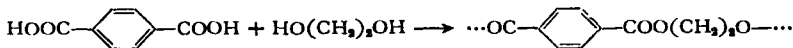
另一个产品为尼龙 HT-1，对这一品种的研究目的，原来是为了提高热稳定性，結果弹性也很好。在美国現已有生产，用于特种用途上。它是由間苯二胺和間苯二甲酸縮聚而成。



2. 聚酯纖維：

聚酯纖維是在英国发明的，有各种商业名称：英国称 Terylene，美国称 Dacron，日本称 テトロン。

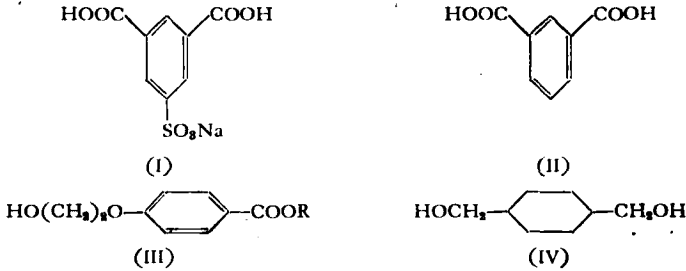
聚酯纖維是最典型的合成纖維，这不仅是指其合成方法，也指其性质，它的疏水性和热稳定性都好。



聚酯纖維的原料来源虽不成为問題，然而对苯二甲酸的工业合成是一个問題。

另一个問題是：聚酯纖維由于其高度結晶性，染色較困难。用分散性染料染色，速度很慢，一般要采用高温染色法。

为了改进聚酯纖維的染色性可以引入第三组分与之共縮聚，如：



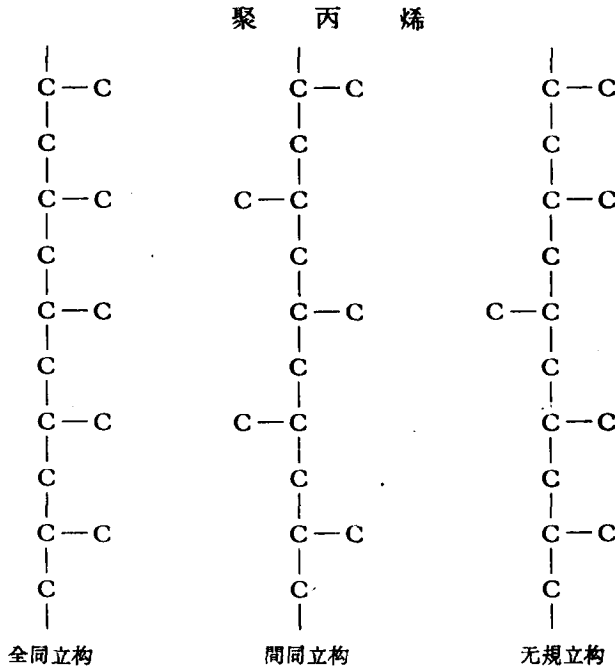
多元醇，以及多縮乙二醇等。

将(I)与对苯二甲酸与乙二醇共聚的共聚物能以阳离子型染料染色，(I)的用量为 2—3%。将(II)与之共聚，由于共聚物的非結晶部分增加，染料容易进去，但熔点同时下降，故用量一般在 10% 以下。以(III)为第三组分的共聚物为聚酯聚醚共聚体，易于染色。以(IV)代替乙二醇的聚酯美国已有生产，这样的聚酯纖維其耐热性較好。也可以用多元醇或多縮乙二醇来代替乙二醇。

如果将聚酯短纖維代替羊毛或棉使用时产生这样的問題：纖維經過摩擦会在織物表面形成小毛球，英文称为 Pilling。羊毛織物表面形成的小球由于羊毛的強度小，繼續摩擦会自行脫落，而聚酯纖維等合成纖維的強度大，小球不易脫落，故用聚酯纖維制不太密的織物时有困难。要解决这个問題，可用共聚的方法降低聚酯纖維的強度。虽然也可以用降低分子量的方法，然而分子量太小熔融紡絲有困难，因此这个方法并不妥当。

3. 聚烯烴纖維：

聚丙烯可有全同立构 (isotactic)、間同立构 (syndiotactic) 及无規立构 (atactic) 三种結構。

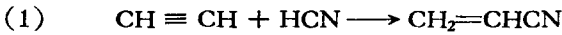


过去科学家认为，合成立体规整结构 (stereo-specific) 的聚丙烯是不可想象的，直到 1955 年 Natta 发明立体规整聚丙烯后，聚丙烯才开始用作纤维。聚丙烯的原料丙烯为石油化学的主要产品，在工业上如何利用丙烯为重要问题。现在除意大利、美国和加拿大以外，日本也建立了用丙烯制造聚丙烯纤维的工业。

由于丙烯价钱很便宜，通过定向聚合，可以得到很好的聚丙烯纤维，因此，在日本称聚丙烯纤维为“梦想的纤维”，在意大利称之为“魔法的纤维”。但是聚丙烯纤维虽然很便宜，染色却比较困难，染上也易褪色，如果为了增加色牢度而用各种后处理方法，则成本就要提高，“便宜的梦”就要被打破。

4. 聚丙烯腈类纤维：

聚丙烯腈也是一类优良的纤维，单体丙烯腈的合成有下列方法：



聚丙烯腈不能熔融纺丝，可溶于溶剂后进行干法或湿法纺丝。因此，纺丝过程中聚合物在溶剂中的稳定性是重要的问题。为了增加聚丙烯腈的溶解度提高纺丝液的稳定性，以及改进聚丙烯腈的染色性，一般均用丙烯腈和其他单体共聚(二元、三元共聚体系)。

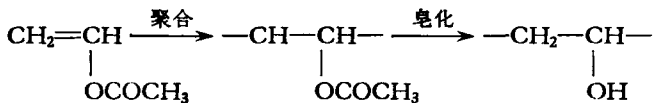
根据丙烯腈的用量，聚丙烯腈的共聚物可分为二类：

- 1) 含有 85% 以上的丙烯腈，其余为醋酸乙烯酯或甲基丙烯酸甲酯；
- 2) 含有 50% 以上丙烯腈，其余为偏氯乙烯或氯乙烯。

此外，还有含氨基或羧基的化合物与之共聚也可改进产品的染色性。

5. 维尼纶纤维：

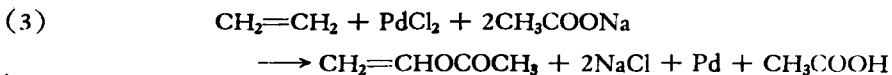
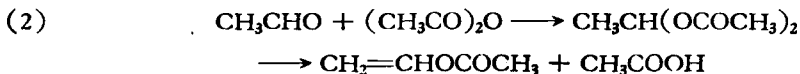
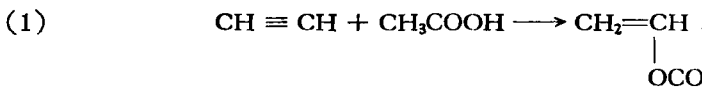
维尼纶纤维是聚乙烯醇系统的纤维，最早由德国发明：



聚醋酸乙烯酯在 40℃ 左右即融，体温即能使之软化，可用作口香糖和胶合剂。聚醋酸乙烯酯皂化后得到聚乙烯醇，溶于水。缩醛化后才成为水不溶性。

聚乙烯醇纤维是以由 15% 的聚乙烯醇溶液以 NaNO_3 溶液为凝固浴进行纺丝，得到的丝仍可溶于水。需经热处理以提高其结晶性，然后再以甲醛处理使之缩醛化，即不再溶于水。

单体醋酸乙烯酯的合成方法如下：

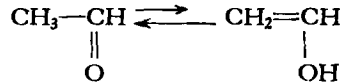


第一个方法由乙炔和醋酸合成，醋酸也可由乙炔合成，但乙炔比乙烯、丙烯貴。

第二个方法自乙醛出发，乙醛来自乙炔。听说在美国已经工业化。

第三个方法在苏联被采用，此法不太好。

大家知道乙醛和乙烯醇有如下平衡：



平衡主要移向左边。如果平衡使之主要向右，则可直接聚合为聚乙烯醇。可是由此方法所得的聚合度較低，只有几十。作为纖維的聚乙烯醇聚合度要在 1500 以上，所以尚待进一步研究。

具有立体規整结构的聚乙烯醇的研究很有兴趣。最容易的是把醋酸乙烯酯在低温和适当的溶剂中进行聚合，再經水解，可得到間同立构的聚乙烯醇。但用于纖維的聚乙烯醇只需用普通的方法合成就行了，不象聚丙烯，要有全同立构才能做纖維。

制备全同立构聚乙烯醇的方法也很有兴趣。以醋酸乙烯进行离子型聚合，然后将酯皂化，这样得到的产品結晶性并不好，比一般聚乙烯醇还差。以甲酸乙烯酯进行离子型聚合再行皂化，则产物結晶性好，其 X 射綫衍射图与全同立构聚苯乙烯相似，而普通聚乙烯醇的 X 衍射图是不太清楚的。全同立构的聚乙烯醇虽已做出来了，但是作为很好的纖維，还未能利用。

另一个问题是合成不带支鏈的聚乙烯醇。聚醋酸乙烯酯有很多的支鏈，但經過皂化以后聚乙烯醇就没有很长的支鏈了，至于有无短的支鏈，现在还无法直接檢驗。

四、合成纖維的价格

表 9 表明各种合成纖維及其原料价格，其中最便宜的是聚氯乙烯纖維，但其热稳定性不好。

表 10 表明各种纤度之尼龙长纖維价格，可見价格与纤度的关系很大。

表 9 合成纖維和原料的价格

单位：分(美元)/磅

原料名称	原料价格	纖維价格	备 考
乙 烯	3—5	80	6 袋单絲
丙 烯	3—5	80	Meraklon 58 分/磅
氯乙烯	7—9	80	テトロソ(特多綸) 45 分/磅
偏氯乙烯	8—10	74	16 袋
維尼綸单体	10—13	62.5	日本价格, 原料醋酸乙烯
丙烯腈	14—15	准 75 正 106	Dynel, Verel 等 Orlon, Acrilan 等
己内酰胺	41—45	126	
对苯二甲酸二甲酯	40	114	Vycron 100 Kodel 114

表 10 尼龙长纖維纤度与价格关系

单 絲 价 格		复 絲 价 格	
袋 数	美元/磅	袋 数	美元/磅
7—1	8.05	20—7	2.91
10—1	7.16	30—10	2.51
12—1	6.35	40—10	2.01
15—1	3.89	40—34	2.21
20—1	4.03	50—10	2.01
30—1	4.13	79—19	1.71
		100—34	1.65
		200—34	1.49
		840—136	1.34

五、今后研究方向

1. 合成新的高分子：虽然新的汽車比老的好，但新的合成纖維就未必一定比老的好。

为了工业化一个新的高分子就一定要具有一定的优点。如果要想合成新的高分子,每天合成一种新高分子是没有问题的,但这只能满足化学上的好奇心。我们所需要的是有用的而价格又便宜的东西。应该为这样的目的来进行工作。

2. 新的合成方法的研究: 最重要的是新的合成方法的发展,这比发明新的高分子还重要。例如,聚丙烯为早已知道的高聚物,但只有在 Natta 发现了定向聚合后才有可能成为纤维。再如聚氯乙烯或聚乙烯醇的低温聚合,都属于新的合成方法的研究。因为用普通方法聚合的聚氯乙烯在 80° 的热水中就会收缩变形,但用低温聚合增加间同立构的比例则可在 100° 的热水中也不会收缩。在日本已在进行低温聚合聚氯乙烯的工业化试验。

3. 新的共聚物的研究: 前面已谈过聚酯和聚丙烯腈均可通过共聚来改性,通过两三种单体共聚来合成性能良好的纤维是重要的,而用一种单体均聚得到所需要性质的纤维则是偶然的。

4. 接枝与嵌段聚合: 在这一方面的工作,目前进行得很多。较有利的方法是辐射接枝共聚或嵌段共聚。此外也可用催化剂来引发接枝或嵌段共聚。

过去大家感兴趣的是把二种不同性质的聚合物进行接枝,我们也曾进行了这一方面的研究,但未能得到好的结果,所得的产物溶解性能不好。因此,现在的研究方向是将两种性质相近的聚合物接枝,这样在工业上加工容易,研究也方便。

接枝共聚一般在成型以后进行。例如,为了改进聚丙烯纤维的染色性能,将聚丙烯纤维和聚乙烯吡啶接枝;为了改进聚酯纤维的静电作用将聚丙烯酸和聚酯纤维进行接枝。对于尼龙和维尼纶的接枝也有很多的研究,例如维尼纶纤维接聚苯乙烯是很有兴趣的。

5. 共溶纺丝: 过去要将二种聚合物共溶纺丝在技术上很困难,因为当 A, B 二种聚合物溶于一种溶剂时,一般要分层。正因为如此,才产生用接枝或嵌段共聚。通过接枝共聚和嵌段共聚将二种不同性质的聚合物结合在一起,但是这样的共聚物也不能找到很好的溶剂。因此,二个高分子混溶在一起纺丝就重新被提出来。虽然从平衡关系上来看将二种高聚物完全混合有困难,但在一定的比例内还是可能的。在我们的实验室里曾进行了一些工作。例如,以聚乙烯醇和聚氯乙烯混溶纺丝;以氨基缩醛化的聚乙烯醇和普通的聚乙烯醇混溶纺丝,都可以得到染色性很好的聚乙烯醇纤维。在苏联为了提高聚氯乙烯的软化点以醋酸乙烯与之进行混溶纺丝。混溶纺丝方法的研究还在继续发展中。

聚丙烯和聚丙烯腈也可以进行混溶纺丝,而且已经工业化,今后还会继续发展。

此外,乳液纺丝也是很有兴趣的方法。例如,聚乙烯醇与聚氯乙烯在乳液中混溶纺成的丝。其热稳定性比聚氯乙烯好,而热塑性比聚乙烯醇好。

6. 新的纺丝方法:

(1) 反应纺丝: 在制成纤维的同时进行聚合。例如,用紫外线或放射线很容易使单体在短时间内进行聚合。同时在这过程中聚合物和聚合物之间也有可能发生交联。

(2) 共喷纺丝: 这方面的研究在德意志民主共和国进行。从一个喷丝头喷出两种不同性质的丝,出来时粘在一起。如一边为疏水性的,一边为亲水性的,则这样的纤维很有意思。例如,这样的纤维由于缩水不一样,就会象羊毛一般卷曲起来。

(3) 异形断面纤维: 这也在德意志民主共和国进行研究。不管是尼龙或聚酯,其截

面是圓形的。如改變噴絲孔的形狀，可以得到不同形狀斷面的纖維。

(4) 中空纖維：中空的纖維織物更輕而保溫性好。

7. 后處理：包括熱處理和接枝共聚等等，不細述。

紀錄人 孫志偉 吳美瑛

校閱人 王有槐