

合 成 纖 維

王 有 槐

一. 引 言

人造和合成纖維是一項新興的發展很快的化學工業，尤其在最近一二十年來，在生產技術上有着極大的進步，對新工業所需具有特殊重要性質的新纖維層出不窮地出現。利用人造和合成纖維，可以製造適合於廣大需要和用於紡織目的的製品，可以創造出新的綜合性高品質的材料，這在許多天然纖維的情況下是不可能的。

更值得注意的，合成纖維是從合成樹脂高分子化合物得來的，而不是像人造絲或是人造羊毛從天然的高分子化合物（像纖維素，蛋白質等）再生或是化學處理加工製成的。因此，它有着廣闊的原料基礎，它的製備可以完全從最簡單的化學原料開始，得到需要結構的單體化合物。從單體結構和組成的變換以及它們結合成大分子的聚合條件的改變，可以得到改變了的大分子形狀和聚合物的結構，從而獲得具有不同性質的聚合物。所以，合成纖維的研究和生產的發展，使有可能接近於製造預先決定性質的纖維，以滿足國家建設和改善生活的需要。

人工合成纖維，首先就得利用各種聚合物的合成來達到下面的一些要求。聚合物大分子要能够抽製成纖維，必須具有相當大的分子量（雜鏈聚合物約需 15,000—20,000，碳鏈聚合物需 30,000—50,000），所生成的大分子形態是要線形不對稱地相當延伸，而且在聚合物的鏈節上存在着極性基團，構成的大分子具有結晶性。這樣，當聚合物分子達到一定大小以後，才能使分子間相互作用有相當的力量牽引，使分子排列定向形成纖維，並且得到應有的強度和機械性質。

形成纖維的聚合物，通常要能對某些溶劑具有相當的溶解度，可以配成溶液進行乾式或濕式紡絲，而這些溶劑又要在經濟上適用。工業上又創造了對熔融不分解的雜鏈聚合物採取熔融紡絲的技術，還有對一些碳鏈聚合物在較高溫度軟化狀態下壓出纖維，這些技術對合成纖維工業的發展有很大的推進。

對合成纖維的生產，具有決定性意義的因素，在於是否有豐富的原料資源和得到所需要單體的製備方法的可行性。近年來，有機合成化學工業的進步，為在工業規模上從可得的原料製備單體提供了基礎。例如己二酸、己二胺、己內酰胺、對-苯二甲酸、丙烯酸以及作為溶劑用的二甲基甲酰胺等等，都日益找到新的製造途徑，改進和簡化操作步驟，得到低成本的产品。在原料的取得方面，對乙炔、石油副產品、天然煤氣以及農業廢料等廉價的資源，加以充分利用，合成多種多樣的有機化合物中間體，供作製造新型纖維的原料。

儘管合成纖維的工業剛在開始階段，它的產量和應用範圍還很狹小，但按其生產發展的速度來看，遠非現有其他纖維工業所可比擬。表 1 所列世界人造纖維和合成纖維的生產數量，從 1940 年至 1954 年，人造纖維生產的增長僅提高 56%，而合成纖維的產量已將近 1940 年的百倍。最近二、三年來，隨着新纖維的不斷出現，各國工業規模日益擴大，合成纖維工業的生產更是突飛猛進。現今合成纖維的種類，按其化合物的系統，大致可分成七類。各類纖維 1951 年

至 1954 年的生產量列如表 2。其中以聚酰胺纖維在目前生產最多，約佔總產量的半數以上，其次為聚丙烯腈和聚酯二類纖維，發展正未可限量。再如聚偏二氯乙烯，聚氯乙烯，聚乙烯以及聚乙烯醇，亦均有其獨特的性質，視生產的需要與可能，各有其發展前途。

表 1 世界化學纖維逐年生產數量

單位：千噸

年 份	人造纖維(纖維素纖維)	合 成 纖 維
1940	1,119	2.5
1950	1,583	78
1951	1,627	117.2
1952	1,385	142.2
1953	1,631	175.4
1954	1,752	215.6

表 2 世界合成纖維種類及生產量

單位：千噸

纖 維 類 別	生 產 量		
	1951 年	1953 年	1954 年
聚酰胺·····	75.0	100.0	110.0
聚丙烯腈·····	6.0	20.0	35.0
聚酯·····	2.0	5.0	15.0
聚偏二氯乙烯及聚氯乙烯·····	10.0	15.0	20.0
聚乙烯·····	5.0	10.0	10.0
其他(聚乙烯醇等)·····	19.0	25.4	25.6
合 計	117.0	175.4	215.6

* 摘自 Г. Е. Биргер, Хим. наука и промыш., 1, 85 (1956)。

二．合成纖維的分類和近況

合成纖維按照聚合物分子的化學結構，又可以分成二大類：雜鏈纖維和碳鏈纖維。雜鏈合成纖維是在聚合物大分子碳鏈的主鏈上含有 O、N、S 等雜原子，通常是由具有雙官能團的單體相互進行縮合作用以得到聚合物，也可以從雜環化合物開環聚合生成線型的聚合物。碳鏈合成纖維則是在大分子主鏈上全是碳原子，通常是由不飽和的碳氫化合物或其衍生物進行自由基型的鏈式反應聚合或是進行離子型的聚合得到的。現在就各種類型的合成纖維分別作一簡單的介紹。

甲．雜鏈合成纖維

雜鏈聚合物，按照其分子結構的不同，包括的範圍至為廣泛。目前在工業上生產的合成纖維，主要為聚酰胺和聚酯二類。聚合物的成型是在高溫時熔融紡絲，並且經過冷拉，使大分子定向排列，增強結晶性，得到高強度的纖維。

1. 聚酰胺合成纖維

聚酰胺是發展最早的一類合成纖維。由於它具有高抗張強度和高彈性，主要用於突然衝擊加重負荷的纖維材料，如降落傘，輪胎簾線，纜繩等。由於它的耐水性和不被微生物所腐蝕，

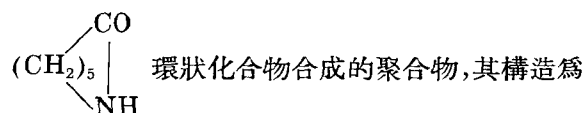
故又用做漁網漁具。聚酰胺對化學藥品的安定性和不易沾污的性質，通常用來作化學濾布和工業毛刷，它的耐摩特性，更適用於工業輪帶、絲襪和混紡織物等等，並可經久耐用。

聚酰胺可以從各種不同的原料來製取。所得聚合物主要的區別為大分子鏈上亞甲基與酰胺基的相互排列位置和比例的不同，因此在大分子間有着不同程度的氫鍵。亦有改變側鏈的基團以得到新的化學性質，或是通過共縮聚的方法得到不規則的結構。

現在工業生產最主要的聚酰胺纖維有從己二酸和己二胺合成的聚六亞甲基己二酰胺，具有下列的結構：



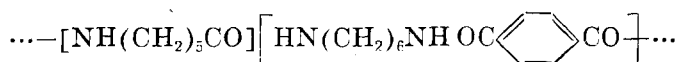
按照酸與胺二種原料的碳原子數目稱為綢綸 66 (Nylon 66)。尚有一種是從己內酰胺



蘇聯稱為卡普綸，德國稱為貝綸 (Perlon L)，亦稱為綢綸 6。

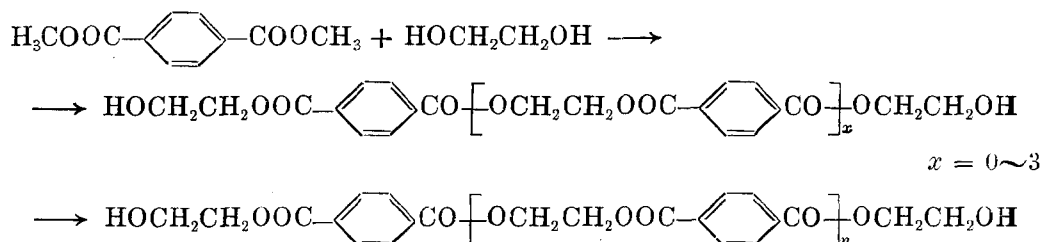
由於己內酰胺的製備比較簡單，現在世界各國都普遍生產這類聚合物。在機械性能方面，綢綸 66 與卡普綸或貝綸無大差別，雖然後者的熔點要比綢綸 66 低 50°C ，但對加工時亦無影響。卡普綸的唯一缺點，就是己內酰胺是一個七員環的化合物，聚合時在大分子鏈與環狀的單體之間存在着一個平衡關係。因此，在聚合產物中常存在着少量單體，使製品的性質較不安定。己內酰胺並可以在常壓下連續進行聚合直接紡絲，這方面的技術有很大的進步。

除了上述二種聚酰胺以外，還有己二胺與癸二酸合成的綢綸 610，用於製造單纖維，有從蓖麻油製備 N-氨基十一酸，所生產的聚酰胺，在法國稱為 Rilsan。最近日本自鯨油副產的油酸經臭氧分解得到氨基酸製造綢綸 9。蘇聯又從石油副產品合成比卡普綸結構單位多一碳原子的庚酸纖維 (Энант)。民主德國並從己二胺己二酸鹽與己內酰胺共聚合製造 Trelon 纖維，其中有一種並以對-苯二甲酸為原料，得到下列結構的聚酰胺。

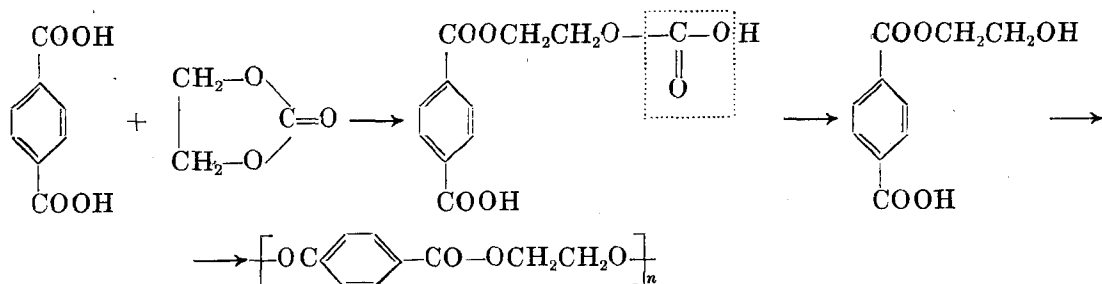


2. 聚酯合成纖維

從二元酸和二元醇或 ω -羥基酸縮合的聚合物紡成絲早在 1928 年由 Carothers 得到，但由於所得聚酯纖維軟化點不高，容易受酸或鹼的水解，因此他就改向聚酰胺纖維的研究。後來由英國方面改用對-苯二甲酸作為原料，得到高熔點的纖維，稱為維綸 (Terylene)，美國稱為 Dacron。縮聚反應通常是從對-苯二甲酸甲酯與乙二醇經過酯化得到低分子量的聚合物，再在真空下加熱繼續縮合得到高聚物，反應式如下：



最近又有從對-苯二甲酸直接溶解於碳酸乙烯起作用生成聚酯：

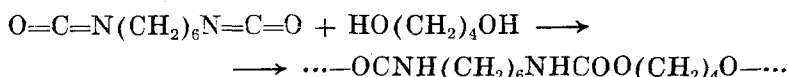


目前主要的問題為對-苯二甲酸原料的取得，已經多方獲得解決，各國工業化日見增多。

這種聚酯纖維，在分子鏈中有苯環的存在，分子形狀的對稱性增高，因此具有較高的熔點和化學安定性。纖維的抗張強度與綢綸相仿，而其起始彈性模數值高，故有甚高的壓縮彈性，尚有更高的熱穩定性，因此，有可能適用於輪胎簾線等用途。纖維製成的織物具有抗縐的性質和形狀穩定性。此外，對日光具有安定性，吸濕性極小，並較不耐摩。纖維的最大缺點是染色性甚差，現今考慮用共縮聚的方法來求得改進。

3. 聚亞胺羧酯合成纖維

這是一類新方法合成的聚合物，一般是從雙異氰酯和二元醇直接加成進行聚合：



用上列原料得到的纖維，在戰時德國有生產，稱為貝綸 U。它的化學結構具有 —NHCOO— 基鍵與酰胺鍵有類似之處，因此性質亦與聚酰胺大致相仿，熔點較低 (180°)，延伸率亦較低，吸濕性甚小，並且形成的纖維較硬。現今聚亞胺羧酯用於纖維方面甚少生產製造，這類纖維除用作人造毛刷以外，唯一應用為絕緣材料。

乙. 碳鏈合成纖維

碳鏈合成纖維，在近幾年來工業生產有迅速的發展。其原料主要為乙烯和乙炔，因此有足够的資源可以供發展的需要。由於碳鏈合成纖維大分子主鏈上純是碳鍵的連結，沒有較弱的環節，所以對化學試劑尤其是酸和鹼的影響甚為穩定，如將這些大分子側鏈上的官能團或是大分子結構的規律性稍加改變，則對聚合物纖維性質的影響甚大。碳鏈聚合物的熔點均高於其分解溫度，所以不能熔融紡絲，通常是在溶液中紡絲，紡出的絲可以有相當大的延伸。

1. 聚氯乙烯合成纖維

聚氯乙烯纖維早在聚酰胺纖維發表之前已經提出。但由於其在溶液中溶解度太低，紡絲時沒有適當的良溶劑，又因為聚氯乙烯的熱穩定性較差，在 100°C 溫度以下，纖維即行收縮，不適用於紡織纖維。後來工業上應用新溶劑如在四氫呋喃，丁二醇，戊二醇，二硫化碳和丙酮，環縮醛等溶液中進行紡絲，並且將所紡的絲加工熱處理以提高延伸率，在法國生產的有 Rhovyl 和 Thermovyl。又有將聚氯乙烯再進行氯化以增加其在丙酮中的溶解度，但後氯化的操作控制和產物的精製均不易。現今改良這類聚合物的性能主要是與其他單體共聚合來解決。氯乙烯 (86—90%) 和乙酸乙烯酯 (10—14%) 的共聚物稱為維紫 (Vinyon)，可以在丙酮中紡絲，但軟化溫度仍在 70°C 左右，且對酸鹼易起部分水解成乙酸乙烯酯。聚氯乙烯纖維耐水、耐化學藥品和耐老化性良好，用作工業濾布和隔膜，絕緣織物等。

2. 聚偏二氯乙烯合成纖維

純粹的聚偏二氯乙烯分子結構均勻，結晶性高，熔融軟化和溶解均困難，而所生成的纖維剛硬。故常加適當比例的其他單體共聚合來增加無定形態的部分。商品名 Saran 即為偏二氯乙烯(90%)與氯乙烯(10%)的共聚物，在 180°C 附近熔融，可以在軟化狀態從細孔壓出至冷水中冷卻，再經過 4 倍的延伸並加熱處理以促進其結晶化。通常為單纖維製品，由於其耐化學藥品性，耐摩擦和不燃性等性質，用於工業濾布，車輛座墊布，漁網等用途。衣着用的缺點是比重較大為 1.7。

3. 聚丙烯腈合成纖維

丙烯腈和其他乙烯類單體共聚時，所得聚合物軟化點增高，這可利用來改進聚氯乙烯的缺點。但所得共聚物溶解性反減小，對抽絲有困難。從氯乙烯和丙烯腈兩種單體共聚合反應時競聚率的研究，調節單體組成的分量，得到均一組成的共聚物，如丙烯腈含量在 20—55% 範圍之內，則可溶於丙酮。這樣得到的纖維於 150°C 加熱相當時間，則對丙酮的溶解度減小而耐熱性增加，如 Vinyon N 係由氯乙烯 60% 與丙烯腈 40% 共聚而成，熱收縮溫度可提高至 135°C 。短纖維稱為 Dynel。

純粹的聚丙烯腈在最初很難得到紡絲的濃溶液，後來才從數千種有機化合物和其混合物中找到二甲基甲酰胺等 30 餘種溶劑，Orlon 工業化始得到成功，在德國又稱為 PAN。

聚丙烯腈纖維的染色性甚差，工業上用少量的乙烯吡啶或類似的含氮乙烯化合物共聚合來改進。染色性的改善亦可自分子間構造適當疏開的物質，如用苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸酯類等化合物進行共聚合。亦有利用氯代乙酸乙烯酯與丙烯腈共聚後，與硫脲、氨或甲胺處理引入氨基等基團，以得到良好染色性的纖維。

聚丙烯腈合成纖維具有極高的光穩定性和熱穩定性，軟化收縮溫度亦相當高。對鹼易水解(皂化)較不穩定，有高機械強度但不耐磨損，吸水性亦小，多用於戶外帳幕用具，混紡或單獨製成的衣着用品有溫暖的感覺並易於洗濯。

聚丙烯腈類纖維原料合成容易，而其共聚合有廣闊的範圍，性質多方面的改變有很大的可能性，目前世界各國競相研究，已有發展生產的商品達十餘種之多。

4. 聚乙烯醇合成纖維

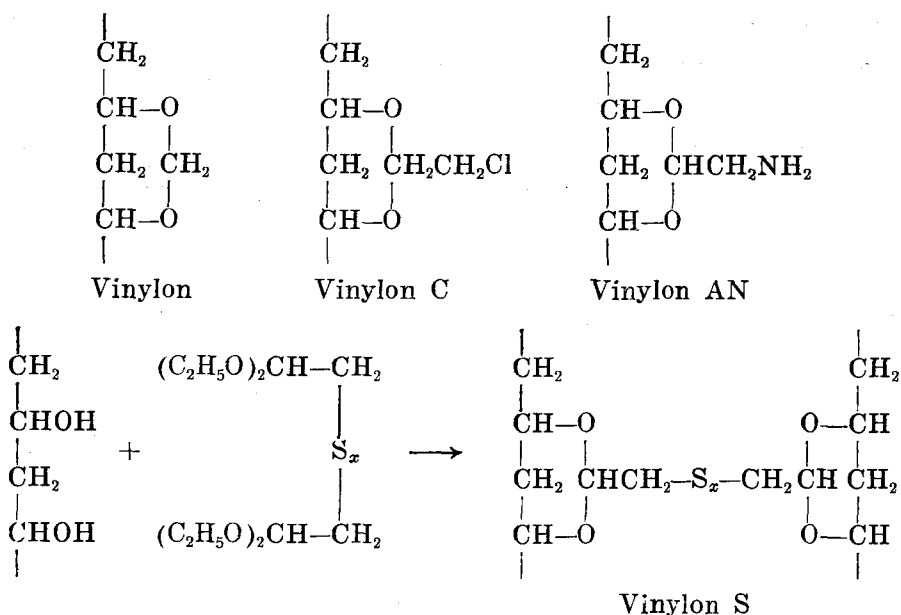
這類合成纖維與其他碳鏈纖維顯著的不同，在於它具有高親水性和對稀鹼溶液和水的溶解度。聚乙烯醇的結構為 $\cdots-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\cdots$ ，由於乙烯醇不安定，異構化變成乙醛，聚乙烯醇

是由聚乙酸乙烯酯皂化得到的。

要將聚乙烯醇製成纖維並改進它的水溶性質，是通過在空氣中短時間乾熱處理或在凝固溶中加熱處理來達成的，所得纖維結晶度增加，對水的抵抗性增大。其次為再與甲醛作用以提高其在濕潤時的強度，甲醛的加入可以在同一分子上生成縮醛鍵，亦可以使二個分子之間聯接起來。同樣，減少大分子鏈上的羥基，亦降低了它的親水性。這樣處理得到的纖維，耐熱性可提高到 115°C 。

尚有利用苯甲醛以代替甲醛使分子間距離增大以改進彈性和易皺現象，亦有應用氯乙醛以增高化學抵抗性，並可與氨作用使氨基化增加染色的性能。還可以利用下列的反應得到交聯結構的纖維，熱收縮溫度可達 150°C ，並可省却熱處理手續。

聚乙烯醇合成纖維，目前僅在日本有研究和生產，稱為 Vinyon 和 Kuralon，已能得到高強度的纖維，一般用於混紡織物，繩索，漁網等。



5. 其他碳鏈合成纖維

(1) 聚苯乙烯合成纖維 稱為 Polyfibre, 在軟化狀態經細孔紡出的單纖維可細至 3μ , 具有極低的吸水性(低於 0.1%), 僅用於電氣絕緣材料。

(2) 聚乙烯合成纖維 為構造最簡單的亞甲基 $-\text{CH}_2-$ 聯接成的高分子化合物, 可以壓出抽製纖維, 亦可與少量環氧乙烷或甲醛共聚合後溶液紡絲, 抽得的絲經 700—800% 延伸再加以熱處理, 即可由無定形狀態變為結晶狀態, 熱收縮溫度提高至 70°C 。纖維的比重為 0.92, 是現在所有纖維比重最小的一種, 對化學藥品具有極高的穩定性, 由於分子不含極性基, 主要用於高週波絕緣材料。

(3) 聚四氟乙烯合成纖維 是耐高溫的特殊合成纖維, 稱為特氟綸(Teflon), 比重 2.2—2.3, 320°C 以上軟化狀態壓出成絲, 至 400°C 亦不完全熔融, 對化學藥品的抵抗性極大, 可以用作耐熱, 耐化學藥品, 防火和絕緣材料。

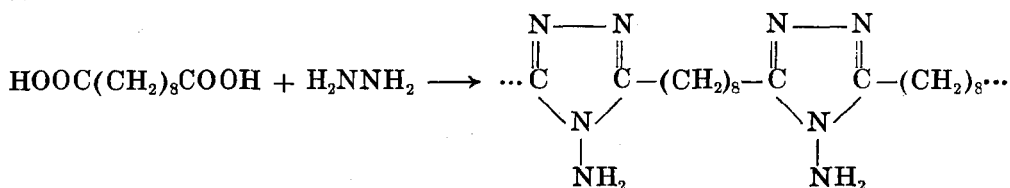
三. 合成纖維結構與性質的關係以及它未來的發展

上面介紹的這些纖維, 按照它們結構的不同, 各有其特殊的性質, 因此有着不同的應用範圍。例如聚酰胺纖維具有高耐摩擦性, 聚酯纖維有更高的熱穩定性和壓縮彈性, 聚丙烯腈纖維有極高的對日光穩定性和耐氣候性。現今得到的這些主要的合成纖維, 在某些性質上如高强度和高彈性都已超過了天然纖維和已有的人造纖維。而且, 合成纖維更具有憎水性和熱可塑性的特有性質, 可以開闢自己的領域, 得到充分的利用。它們的憎水特性, 對工業上的技術織物甚為適用, 但在另一方面, 因其吸水性低, 不適用於作為內衣着物而且難於染色。所以, 在應用上各種纖維所特具的性質, 仍有着一定的限制。

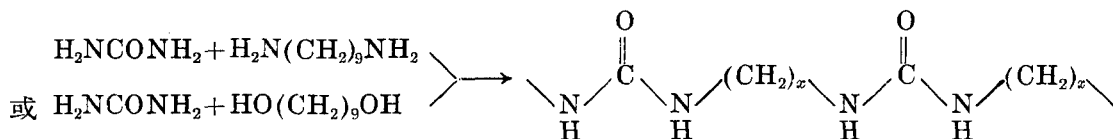
為了增加合成纖維的應用範圍, 對於這些纖維提出新的要求, 因此必須大大改變纖維的性質, 如吸水性、彈性、熱穩定性、軟化點、染色性以及其它實用的主要性質。這僅能從改變聚合物以及其形成纖維的結構才能達到目的。

選擇新的單體, 改變單體的化學結構和組成, 合成新型的聚合物纖維, 得到特有的性質, 是

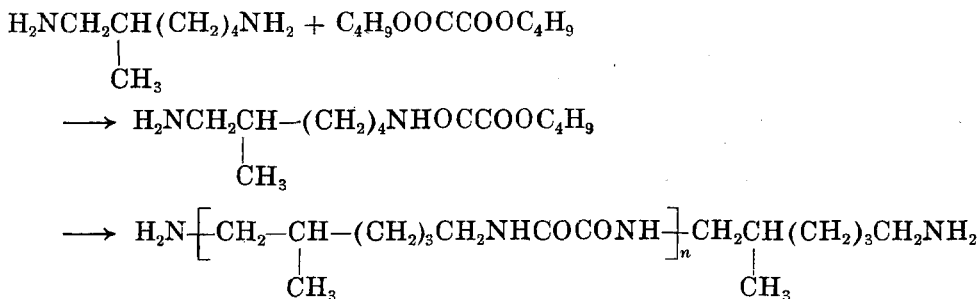
合成纖維發展的重要途徑。例如在改進吸水性質和染色能力的纖維有從下列反應得到的聚氨基三氮二烯伍環



和聚脲：



具有對日光穩定性的纖維有如聚乙二酰胺：



這些新型的合成纖維，將隨新的合成和聚合方法的產生，原料的合理解決和特殊性能的需要而日見增多。

改變聚合物的結構，亦可以從改變其分子間相互作用的強度，改變其在聚合物中無定形態和結晶形態的比例來達到。最常用的方法就是在單體分子上引入側鏈基團，例如聚乙烯分子鏈上引入少量的甲基，增加其無定形態，大大提高了抗寒性和冷伸能力。在聚酰胺主鏈上 N 或 C 原子引入甲基或其他烷基，提高了纖維的彈性，尤其是 N-取代的聚酰胺顯著地降低了熔點和成絲的能力。改變聚合物的性質，更可以通過共聚合的方法來調整它結構的規律性。在雙官能的單體上官能團的位置，尤其是在聚合物鏈節中這些基團位置的對稱性，對聚合物的性質和結構影響甚大，用對位的苯二甲酸作為聚酯纖維的原料即為一例，又如聚酰胺具有偶數的亞甲基的聚合物，其熔點與氫鍵的數目近似地有依賴關係亦為一很好的說明。現在更有所謂鑲嵌聚合物(Block polymer)，是利用末端具有作用官能團的線形碳鏈或雜鏈聚合物，再繼續進行縮聚或環狀物的加聚得到 (B)_n(A)_m(B)_n 式樣的聚合物。例如，利用這個方法，得到含有聚環氧乙烷的聚酯，以改進聚酯纖維纖維的吸水性。

合成纖維的性質，更可以從不同的加工方法來得到改進。利用混紡或是混和二種以上聚合物紡絲，亦可以得到所需性質的纖維。進行冷拉等加工以及熱處理，改變其分子間結晶態的組成，大大提高纖維的應用性質。在染色方面，亦有高溫染色和紡絲液漿染的技術應用於合成纖維。更值得注意的，最近隨着 Ziegler 低溫乙烯聚合方法的發展，Natta 等自低溫異相離子聚合得到結晶性的聚丙烯、聚 α-丁烯和聚苯乙烯等所謂“isotactic polymers”，這些聚合物用於合成纖維的可能性甚大。

世界合成纖維工業的現況和發展趨向已見前述。在我們國家裏，全國正在緊張熱烈地進行社會主義工業化的大建設，人造和合成纖維更由於其特殊的性能，對國防工業、機械製造工業、電氣工業和化學工業以及紡織工業等，都已成爲一項不可缺少的重要材料。而合成纖維工業的發展，對今後經濟的發展和人民生活的提高亦佔有一個重要的地位。由於化學工業基礎的發展，在國內已經提供了不少化學原料的豐富資源，如煤焦工業、乙炔工業、石油工業以及各種無機有機化學工業等逐步建立和擴大，可以有更多的原料供合成利用。在高分子化合物方面，聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚己內酰胺等聚合物，已經或即將生產製造，都爲發展合成纖維的研究和生產創造了條件。我們全國的科學和技術工作者更有責任來協力建立我國合成纖維工業的基礎，並且爲發展這方面的研究和生產而努力。

參 考 文 獻

- [1] З. А. Роговин, “Химия и технология искусственных волокон”, 609—673, Гизлегпром. (1952).
- [2] З. А. Роговин, Усп. хим., **23**, 295—313 (1954).
- [3] R. Pummerer, “Chemische Textilfasern, Filme und Folien” Stuttgart. (1953).
- [4] R. Hill, “Fibers from Synthetic Polymers”, Amsterdam. (1953).
- [5] 櫻田、星野、小林, “合成纖維” “有機合成最近の進歩” 第 1 集下應用編, 274—297 頁 (1950—1951), 日本有機合成化學協會。
- [6] 櫻田, 化學の領域, **10**, 340—347 (1956).
- [7] 岩倉, 化學工業, **7**, 19—22 (1956).
- [8] G. Natta *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1708 (1955).