

能形成纖維合成高聚物特性的改變

Г. И. Кудрявцев

製取合成高分子化合物有兩種原則上不同的方法：(1)單體化合物的聚合或縮聚；(2)合成高分子化合物或天然高分子化合物的化學改變。

化學變形可以將原來的聚合物極大地改變，而使它具有完全新的特性。可是，雖然這種製取高分子化合物的方法並不是新的，但它還只是在最近才進行廣泛的研究和在實際中加以採用。高聚物化學的發展還只是開始在這方面提供了無限的可能。研究工作表明，碳鏈和雜鏈這兩類能形成纖維的合成聚合物都可以進行化學的改變。

碳鏈纖維的變體可由兩種方法製得：對已定形纖維及其製品進行化學作用，以及用共聚的辦法在巨分子鏈中引入易受各種化學變化的環節。

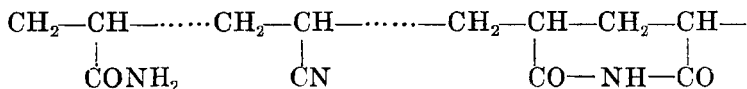
日本普遍生產的合成纖維庫拉隆就是用的第一種方法。它是用甲醛處理剛紡成的聚乙烯醇纖維而成的。聚乙烯醇纖維溶於水，物理機械特性很差。用甲醛處理後，聚乙烯醇的巨分子鏈因形成交聯而互相聯結起來，這樣就使纖維不溶解，並使它的強力增加^[1]。

聚丙烯腈是製取新合成纖維的良好材料。它的巨分子的組成環節 $\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CN}}{\text{CH—}}$ 中含有

反應能力高的氰基。與氰基起各種不同的反應，就可得到極不相同的化合物。例如，氰基可以皂化成酰胺基和羧基；它與氨作用後可變成脒基；它可以變成氯亞氨基和亞氨醚基。氰基與羥胺作用，可變成酰胺基(脞基)；它與有機鎂化物作用，會生成酮亞胺。

氰基可與肼、各種胺及其衍生物互相作用。

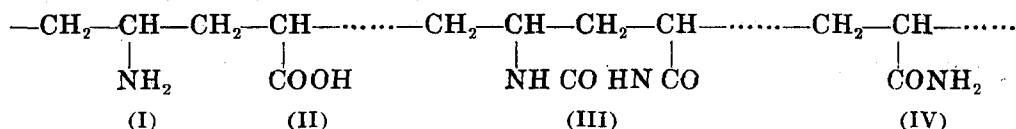
有酸(硫酸、鹽酸、蟻酸)或鹼(醇鹼、碳酸鈉、碳酸鉀等)的弱溶液存在時，可以使聚丙烯腈纖維水解皂化到生成酰胺基或羧基。用濃酸處理時，會生成聚丙烯酰胺的分子和少量的殘留丙烯腈單位和酰亞胺基。



要使纖維含有大量羧基，可把它在煮沸的碳酸鈉或碳酸鉀溶液中處理。這樣處理的結果，纖維吸水性大大增加，但失去在甲酰二甲胺的溶解能力。這種纖維只溶於濃硫酸，同時纖維的強力減少，伸長率增加。例如，用20%的碳酸鈉溶液處理纖維後，它的斷裂長度從40千米降到31千米，而伸長率從15%增加到18%。這種纖維變成更親水，它的染色能力亦提高。

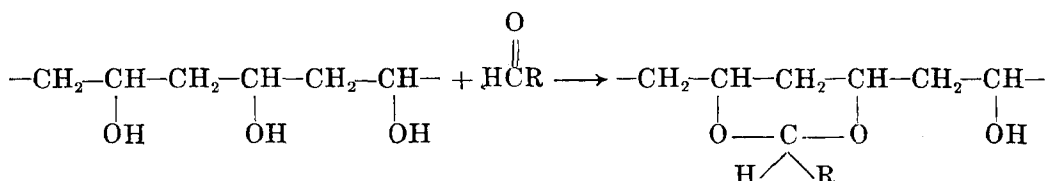
許多著作^[2]提議把聚丙烯腈纖維皂化到出現酰胺基為止。以後用次氯酸鈉的鹼溶液作用

時,酰胺基易於變成氨基。這樣一來,聚合物巨分子的環節中就會含有各種不同的基團:氨基(I),羧基(II),烷酰脲基(III)和少量的殘留酰胺基(IV)。

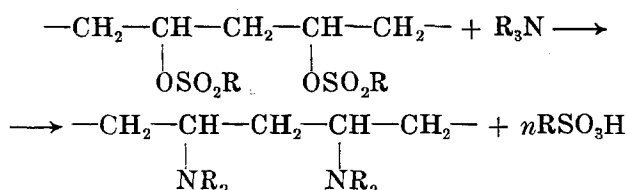


這種混合聚合物的特性與原來的聚丙烯腈完全不一樣。這種纖維與聚丙烯腈纖維不同,可以用酸性染料染色得很好,可溶於醋酸及許多無機酸中,具有較高的親水性。

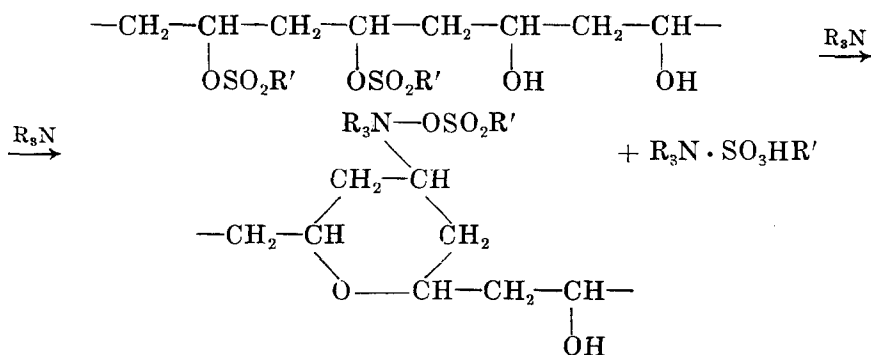
文獻^[3]中有介紹用各種醛處理聚乙烯醇纖維和樹脂,使它變成聚乙烯縮醛:



由聚乙烯醇製取聚乙烯胺的方法也已經知道了。這是把聚乙烯醇變成聚磺酸乙烯酯,然後再與各種胺起反應而變成聚乙烯胺:

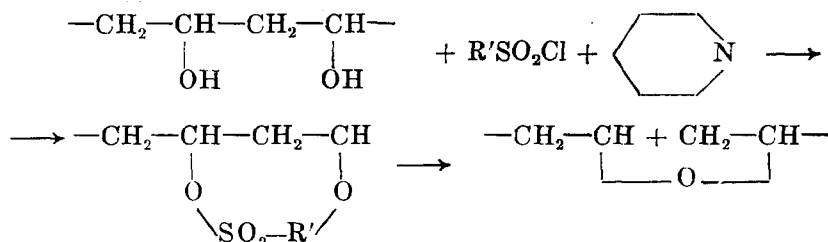


可是這一反應往往會生成醚環:



所得的“環狀”聚合物沒有形成纖維的特性,在稀酸中即可溶解。

與此相反,在氮苯介質中起反應時,會生成內醚,巨分子中沒有氨基。



與此相似的含有內醚基的聚合物也可用其他方法製得^[4]。

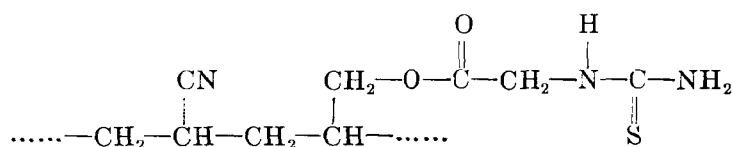
不久前發現了形成一些所謂“多支”或“接枝”聚合物的方法之後，使合成纖維改變的可能性大大增加^[5]。這種方法的要點是把製成的聚合物或纖維材料放在某種單體的介質中，藉過氧化物、紫外綫或 γ -射綫起引發作用，單體就開始聚合。原來的聚合物鏈通常是開始聚合的中心。結果得到另一種物質，其中含有原來的聚合物主鏈和由它分出的支鏈，它的特性與原來的聚合物完全不同。由此可見，這樣便能製得接有聚氧化乙烯聚合物鏈的聚乙酸乙烯酯或接有聚乙酸乙烯酯支鏈的聚苯乙烯。多支聚合物具有兩種聚合物的特性，如果它由親水聚合物和憎水聚合物組成，那末它對水和有機介質都有親勢。現在，多支聚合物在實際應用中開始用來作為潤濕劑和乳化劑。但這種方法在纖維方面的應用也是非常有前途的。

改變合成纖維的第二種方法也是很有意思的。它是用各種不同的單體進行共聚，因而在生成的巨分子中引入含有需要的反應基團的鏈節。經過隨後化學轉變，結果被引入的基變成了需要的官能取代基。這種方法現在已在合成纖維工業的實踐中得到採用。例如，乙酸乙烯酯和丙烯腈的共聚物^[6]用鹼皂化後，生成由 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 組成的鏈節。



這種聚合物是從酒精丙酮混合物的鹼溶液(5% 的鹼)進入酸-鹽浴而紡絲的。再把製得的纖維進行牽伸，然後熱處理，使它具有令人滿意的機械特性。這種纖維的斷裂長度達 30 仟米。還有一種方法^[7]是製取丙烯腈與各種乙烯酰胺的共聚物來改進聚丙烯腈纖維的特性。將所製得的纖維皂化，可製得含有氰基、酰胺基和羧基的聚合物。丙烯腈與氯乙酸乙烯酯或氯乙酸丙烯酯共聚後所得到的共聚物，再經正丁胺或二甲胺處理後，變成含氨基的化合物。這樣可提高它對酸性染料的親勢^[8]。

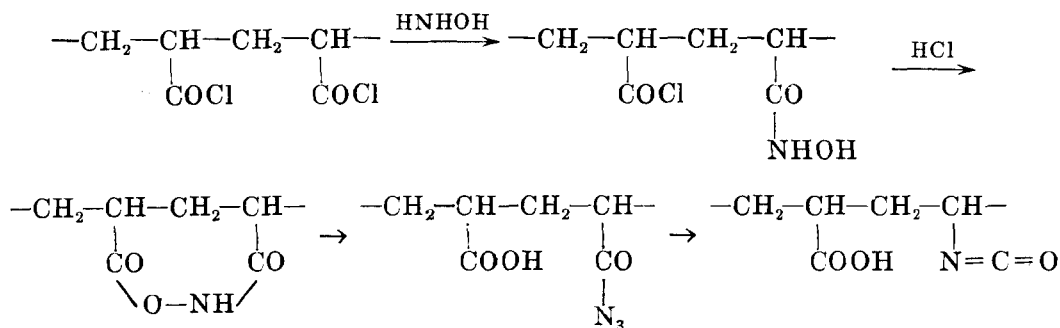
由丙烯腈和氯乙酸丙烯酯的共聚物製成的纖維，用硫脲的水溶液處理後，會失去溶於甲酰胺二甲胺的能力。它能很好染色，耐洗，耐磨。這種纖維是由如下的巨分子組成的：

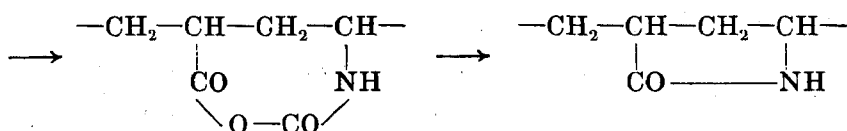


丙烯腈與氧丙環基甲丙烯醚的共聚物用二甲胺或硫脲處理後，可得到良好的特性。

由 91% 丙烯腈和 9% 氧丙環基甲丙烯醚組成的纖維具有完全令人滿意的強力(斷裂長度達 27 仟米)，和較高的親水性。

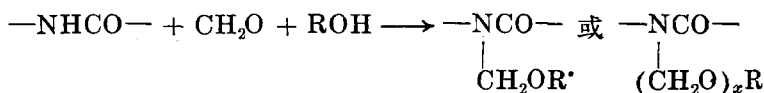
文獻中還有一些資料談到起始用聚合物的較複雜的變體^[3]。例如，不久前有人提出由聚丙烯腈製取鏈中含有內酰胺環的聚合物的方法。其中相互轉變和分子重排的情況如下：





這一類纖維的化學改變方面還發表了其他許多著作。

大家知道，這種改變特性的方法對雜鏈聚合物(聚酰胺、聚酯、多勝)也可採用。實際上，目前在這方面進行的工作還不多，所取得的成就也還不大。在具有某些實際意義的方法中，我們介紹一下聚酰胺的 N-羥氧甲基化作用^[9]。這種改變方法的要點是在有酸性催化劑存在下用甲醛處理聚酰胺樹脂或已定形纖維。處理的條件應保證鏈間不產生亞甲基橋致將鏈縫合。處理後製得氮上含有羥甲基的聚酰胺。這種聚合物能形成彈性甚高的纖維。可是羥甲基很不穩定，容易發生不希望起的反應。特別是在稍微加熱後，會使相隣羥甲基互相作用，析出水而使巨分子鏈縫合。所得的聚合物不溶解，不能形成纖維。因此，在有酸的情況下用甲醛和醇處理聚酰胺比較好：



反應在適當的溶劑中進行，例如在有磷酸作為催化劑和壓力下的醇中或 90% 的蟻酸中進行。引入 N-經氧甲基後，開始時會使溶解度有些降低。隨着取代程度的增加，硬的不溶性聚合物熔點變低和不太硬，它的彈性和溶解度增高。取代程度很高時，變成橡膠樣的粘性物質。

這樣的聚酰胺在塑料生產中採用很廣。這種聚酰胺變體在有酸存在下加熱時，會形成網狀結構(變成不溶的和不能熱塑的)。不僅聚合物可以進行氫氧基化，製成纖維後也可以氫氧基化。如果處理的條件能保證保持着纖維狀結構，那末用這種方法可以製得彈性纖維。爲了這個目的，宜採用不加牽伸的未定向纖維。對牽伸的纖維進行氫氧基化作用較爲困難，只有在取代程度較高的情況下才能使急彈性變形有顯著的改變。取代 40~45% 酰胺基時(這相當於約含 10% 的甲醛)，耐隆 66 未牽伸纖維的伸長率爲 150~200%，牽伸 100% 時可復伸長率爲 95~99%，斷裂長度爲 6.3~7.2 仟米。

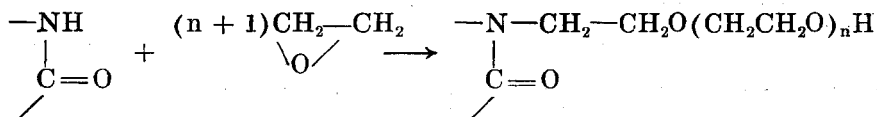
下面談一下用 N-烷代的方法,即用某些基(甲基,乙基等)取代酰胺鍵 N 上的氫的方法,來大大改變聚酰胺的特性。已經確定:隨着 N-烷代作用程度的增加,通常聚酰胺的特性(彈性、硬度、高熔點、低溶解度、高強力)逐漸消失。進行取代作用後,聚酰胺變成比較柔軟,它的彈性提高,熔點降低,溶解度增加,伸長率劇烈上升。正確選擇起始聚酰胺,它的烷代程度和型式,可以使所製得的聚酰胺能形成不同程度彈性的纖維。表 1 列舉由含 40% 取代二異丁基和 20% 異丁基的聚酰胺^[6,10]紡成的纖維的性質。

表 1

纖維特性	烷代聚酰胺	天然橡膠	聚酰胺 66
斷裂長度(仟米)	9~15.3	1.35~3.15	36~45
伸長率(%)	250~400	600~1100	15~25
伸長10%時的彈性模數 . . .	0.9~0.5	0.015~0.025	25~35
急彈性恢復(%)	95~99	100	

從表 1 可以看出,用於製取彈性耐隆紗的聚酰胺的特性與橡膠相近。然而它的彈性模數較高。

通過所謂“脛化作用”的反應，也可製得聚酰胺變體^[10]。這種反應是各種環氧化物(氧化乙烯、氧化丙烯、氧丙環基甲醇、氧丙環基氯甲烷等等)與聚酰胺分子相互作用。這種化學反應的結果，不僅使脛基與酰胺鍵的氮加成，而且還產生環氧化物的聚合。結果生成所謂“分支”聚合物：



因為接於聚酰胺分子上的支鏈是聚氧化乙烯鏈，因此，新的變體聚合物既有聚酰胺的特性，又有聚氧化乙烯的特性。大家知道，聚氧化乙烯具有彈性高和親水性高的特點。聚酰胺的“脛化作用”是在鋼質壓熱器中用液態氧化乙烯在 80° 溫度下處理樹脂或纖維 10~72 小時。加二甲苯胺時可使反應加速進行。某些聚酰胺可以在 180° 溫度有 K_2CO_3 存在下用碳酸乙二酯進行脛基化。脛化耐隆 66 和普通耐隆一樣，僅溶於某些溶劑中。它與起始用的耐隆不同的地方是透水性和透汽性高(見表 2)。

脛化程度的增加，使聚合物能在水中膨脹和溶於水—醇介質中。聚合物的熔點隨着脛化程度的增加而下降。

表 2

聚 酰 胺 樣 品	脛 乙 基 數 (%)	透 汽 性 (克/米小時)
耐隆 66	—	3.13
脛化耐隆	32.2	31.0
脛化耐隆	49.5	52.8
卡普隆	0	7.7
脛化卡普隆	56.2	39.5

上面已經提到過，接上聚氧化乙烯短鏈後，大大增加了所製聚酰胺的可塑性。結果使彈性提高，並在溫度低於 0° 時仍能保持這樣的彈性。這種聚合物的特性與橡膠類物質相近，達到乾冰的溫度時，它變成脆性。脛化作用使纖維的物理機械特性變壞，有酸性催化劑存在下加熱時，可使這些特性重新好轉。

以上所舉的例子還不曾把所有聚酰胺變體的可能性都談完。可是目前有意義的還只是上面這些反應。

聚酯樹脂的化學改變到目前為止還處在實驗室實驗階段。在聚酯的巨分子中引入新的化學基團，特別是含有苯環(拉夫賽、泰利綸)，沒有什麼特別的困難，這種方法無疑將在實際中得到發展。

本文說明了合成纖維工業發展的無限可能性。

參 考 文 獻

- [1] Барг Э. И., Технология синтетических пластических масс. Госхимиздат, 1954.
- [2] C. L. Arcur, Journal of Polymer Science, **VIII**, No. 4, 365, 1952.
- [3] G. Smets, Angewandte Chemie, **67**, No. 2, 1955.
- [4] Ушаков С. Н., Сборник трудов по синтетическим смолам. Госхимиздат, 1947.
- [5] H. Mark. Textile Research Journal, 291, 1953.
- [6] Journal of the Society Textile and Zellulose, **6**, 202, 501 (1950); C. A. 6390 (1952); A. P. No. 2, 566, 255 (1951).

- [7] British Rayon and Silk Journal, No. 84, 1953.
- [8] British Rayon and Silk Journal, **XXXI**, No. 370, 1955.
- [9] R. Benson, T. Cairns, Journal of American Chemical Society, **70**, 2115, 1948.
- [10] Haas, S. Cohen, A. Oglisby, Journal of Polymer Science, **XV**, No. 80, 1950.

[余振浩譯自 «Текстильная промышленность» 1956 年第 7 期]