

聚丙烯腈纤维生产的 化学与工艺学

A. B. 巴克什维尔 著
B. O. 格勒列尔

李治文 译

中国工业出版社

本书阐明了丙烯酸聚合物及其共聚物以及聚丙烯腈纤维的生产原理，特别是对聚丙烯腈纤维的成形、纺丝溶液的制备、后处理和染色等问题作了较详细的介绍。书中对纤维的性能、化学溶剂的回收等问题也作了适当的简述。

本书供合成纤维工业的工程技术人员参考，并可供化工学院和纺织学院的学生作为教学参考书。

А. Б. ПАКШВЕР · Б. Э. ГЕЛЛЕР
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА ВОЛОКНА
НИТРОН
ГОСХИМИЗДАТ
МОСКВА · 1960

* * *

聚丙烯腈纤维生产的化学与工艺学

李治文 译

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京牡丹园路西10号)

(北京市书刊出版事业许可出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 各地新华书店经售

*

开本787×1092^{1/32} · 印张5^{1/2} · 字数116,000

1962年10月北京第一版 · 1962年10月北京第一次印刷

印数0001—1,396 · 定价(10-6) 0.75元

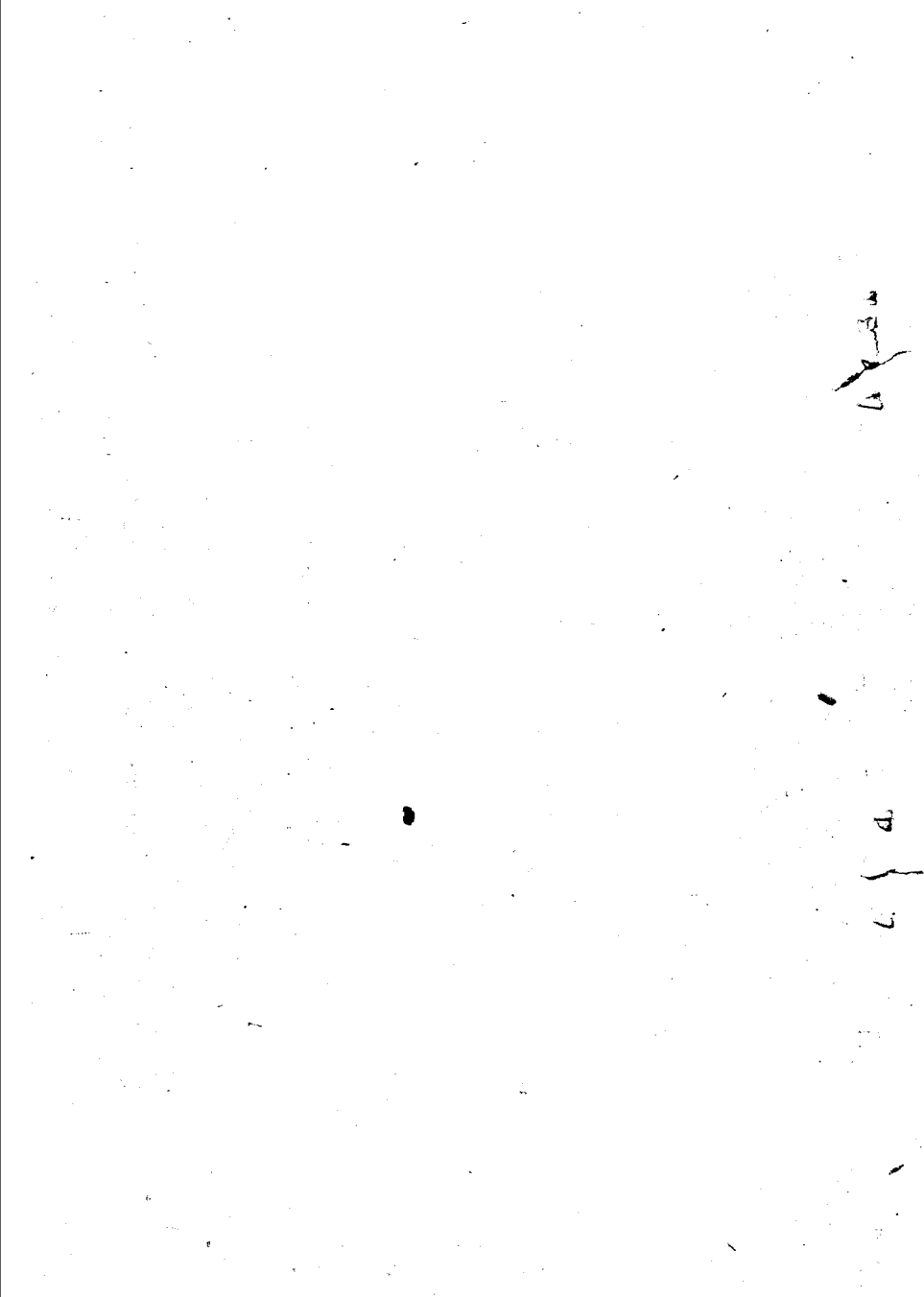
*

统一书号: 15165 · 1794 (化工-130)

目 录

原序

第一章	丙烯腈聚合物及共聚物纖維生产的 发展簡述.....	5
第二章	丙烯腈的制造及其性質.....	8
第三章	生产聚丙烯腈纖維（尼特綸）的 原料——聚丙烯腈.....	20
第四章	紡絲液的制备.....	53
第五章	纖維的成形.....	74
第六章	后处理.....	99
第七章	染色.....	112
第八章	用丙烯腈与乙烯系单体的共聚物或 聚合物的混合物制造纖維.....	125
第九章	聚丙烯腈纖維的紡織性能.....	130
第十章	化学溶剂的回收.....	139
[附录 I]	共聚反应的速度.....	145
[附录 II]	某些有机化合物对聚丙烯腈的 溶解能力.....	150
[附录 III]	各种丙烯腈聚合物及共聚物纖維 的性能.....	151



原 序

发展化学纖維、塑料及其它合成材料的生产是苏联化学工业最重要的任务之一。它們为生产日用品所必需的原料，創造出无穷无尽的资源。

世界合成材料的生产正在蓬勃地发展着。因而近十年来（从1950年到1960年間）化学纖維的世界产量由164.6万吨增长到近300万吨。化学纖維早已不再是毫无价值的天然原料的代用品了。現在，它們已成为促进許多工业部門发展的質量优良的新型材料。

苏共第21次代表大会所通过的关于发展国民經济的七年計劃（1959年到1965年），以极大的关注来提高各种化学纖維的生产。在化学工业总产量几乎提高2倍的同时，化学纖維产量将增加3倍，其中合成纖維（卡普綸、尼特綸、拉芙珊、赫洛林、阿尼特）的生产量将增长11—12倍。

在各类合成纖維中，丙烯腈聚合物的纖維及其与各种单体的共聚物纖維有着特殊的意义。它們具备相当高的热稳定性及光稳定性、优良的保暖性、耐霉烂細菌的稳定性及其它許多重要的性能。这类新型纖維是一种可貴的紡織原料，它的性能与天然羊毛相似，甚至在很多方面超过羊毛。

丙烯腈聚合物及共聚物纖維的世界生产正在迅速地增长。1955年的世界产量为45,000吨，1959年已增加到160,000吨。現在已在許多国家中进行聚丙烯腈及丙烯腈共聚物纖維的生产。在美国这种纖維商品名称为“奥綸”（Orlon，生产于“卡普頓”城），“阿克利兰”（Acrilan，产于“基薩都

尔”城)，“克列斯兰”(Creslan, 产于“斯坦佛尔”城)；在德意志民主共和国称为“烏尔克列綸”(Wolcrylon, 产于“烏尔芬”城)，“普列兰”(Prelana, 产于“普列姆尼茲”城)；在西德称为“緋”(PAN 产于美因河上“弗兰克福”城)“都兰”(Dolan, 产于“道納烏”城)，“莱当”(Redon, 产于“高利斯切”城)，“特拉綸”(Dralon 产于“道尔馬京”城)；在法国称为“克利罗尔”(Crylor, 产于“利奧”城)；在瑞典称为“塔克利尔”(Tacrlyl) 等等。

到1960年在許多国家中建立了聚丙烯腈纖維厂,例如,在英国4 500吨生产能力的工厂,在日本有13 500 吨生产能力的工厂投入生产。

苏联于1965年将生产30 000 吨左右聚丙烯腈纖維——尼特綸 (нитрон)。

本书介绍了有关丙烯腈的聚合物、共聚物及其纖維等生产方面的基本知識,以供化学工业工程技术人員参閱。作者在本书中試图初次总结尼特綸纖維的化工生产經驗,并企图将该生产領域內的情况尽量地介绍給科学技术界人士。然而,由于篇幅所限,不能期望本书完全回答在这方面所涉及的全部問題。

本书第一章至第四章及附录为Б.Э.格勒列尔所写。

本书第五章至第十章为А.Б.巴克什維尔所写。

在編写本书过程中,作者对全苏人造纖維科学研究院的同事們,Т.М.依万諾娃,А.А.格勒列尔,В.И.馬克辛莫夫及Т.М.卡扎奇科娃等同志所給予的帮助,于此表示謝忱。

讀者对本书不妥之处所提出的任何意見,作者将深表感謝。

作者

第一章 丙烯腈聚合物及 共聚物纖維生产的发展簡述

乙烯系不飽和化合物早已引起化学家們的关注。1843年列特金巴赫尔^[1]在研究不飽和化合物的性質时，首次合成了丙烯酸。他曾研究了丙烯酸的衍生物，其中包括丙烯腈的某些性質。然而，当时的工业对新型技术材料的合成尚未提出迫切的要求，学者們对于分子能够自相聚合的物質也就很少感到兴趣，甚至未引起許多有机化学家們应有的重視，所以这个发现停止不前。

19世紀30年代各国进行的許多研究表明，丙烯酸($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$)及其碱性盐类、酰胺类、酰氯类以及其他同系物都可以形成高聚物。

在1894年，法国化学家姆劳^[2]第一个由丙烯腈制成不溶于一般有机溶剂中的固体粉末状的聚合物，它仅仅在接近分解溫度时稍微地軟化。由此可見，与丙烯酸其它許多衍生物（易于聚合形成在工业上应用的产品）不同，丙烯腈在很长一段时期內未得到工业上的应用。

1931年，卡洛捷尔斯及其同事研究了合成胶乳的制备方法，即由分散于水中的聚合物組成胶体物系的制法^[3]。由于丁二烯乳液聚合方法的研究，特别是丁二烯与丙烯腈的共聚反应的研究，于1940年在工业上开始出产新品种的合成橡胶，也就是含有15—55%丙烯腈基的丁腈橡胶。該橡胶制品具有高度的耐磨性、热及光的稳定性、对多种有机溶剂及油剂的稳定性。丁腈橡胶耐老化性好，并具有許多其它宝貴的

性能。

由于丙烯腈用来制造合成橡胶，在第二次世界大战期间在美国及德国大大地扩大了它的生产，同时进行了丙烯腈的其它一些聚合物及共聚物的研究工作。由这些热及光稳定性高的聚合物形成纤维的研究，就有着巨大的意义。

在普通条件下聚丙烯腈在分解前是不熔融的，所以只能用溶液成形方法将聚丙烯腈制成合成纤维。

但是，聚丙烯腈在一般有机溶剂中是不溶解的。聚丙烯腈加工成为纤维的困难一般都解释为在大分子间存在着横向化学键。在这种情况下应该恰如其分地指出：在聚氯乙烯方面也提出了类似的假说。这种假说无论对于聚丙烯腈或者聚氯乙烯都是错误的。

由B. A. 卡尔金和S. A. 罗果文^{(4), (5)}以及马尔维尔所发展的，关于聚合物大分子间相互作用对其在极性溶剂中溶解度影响的理论，可以作为寻找那些能促使聚丙烯腈大分子间的键断裂及大分子溶解为溶液的极性有机溶剂的理论基础。例如，曾确定，聚丙烯腈可以溶解在浓的硫氰酸钠或者硫氰酸钾的水溶液中⁽⁶⁾。

在1942年，列蔭和霍烏茲几乎同时提出了用二甲基甲酰胺作为聚丙烯腈的溶剂，这就成为发展聚丙烯腈纤维的推动力。

于1944年，在美国“娃蔭斯堡罗”城曾进行试验并首次制成了聚丙烯腈纤维的长丝。第一次由聚丙烯腈纤维制成各种试制品已经表明了，它作为纺织原料的现实性。由它织成的布，其质轻、具有热及光的稳定性、不起皱纹、保持原来的形状，还有着许多其它宝贵的性能。

1950年，于美国的“卡姆顿”城，第一个聚丙烯腈长丝

及短纖維（奧綸）〔8〕工厂投入生产。几乎与此同时，在德意志民主共和国及西德开始了聚丙烯腈纖維的生产。

然而，在聚丙烯腈纖維投入工业生产的头几年，出现了几乎难于将其广泛地用到新型紡織原料工业中的两个严重的缺点。纖維难于用普通染料染色，并具有一定的脆性。但是当丙烯腈与小量的（5—10%）各种乙烯系化合物共聚合时（如醋酸乙烯、乙烯吡啶等等），則改善了纖維的性能。

由于它的原料价廉且来源充足，聚合过程简便及纖維具有很多宝贵的性能，則使得聚丙烯腈纖維的生产在近几年来有了很大的增长。

1956年在世界市場上，1吨丙烯腈的价錢較1吨对苯二甲酸或者己二酸低30%〔9〕。

用湿法或者用干法成形聚丙烯腈纖維时，主要是应用二甲基甲酰胺作为溶剂，很少应用二甲基乙酰胺、 α -氮戊环酮、碳酸乙二酯以及某些盐类，主要是硫氰酸鈉的飽和溶液作为溶剂。

当用湿法成形纖維时，則应用水溶液沉淀浴或者有机凝固浴（甘油、己三醇、錠子油、煤油等等）。

在有机沉淀浴中以湿法成形与用干法成形一样，主要是用来制造最高的单支数短纖維（超过4 500支的）以及生产聚丙烯腈的长絲。

实际上，用干法生产聚丙烯腈纖維無論在那一个国家里都未发展起来。

在生产丙烯腈聚合物及共聚物短纖維的全部新企业中，均采用湿法的水溶液沉淀浴来进行生产的。

文 献

1. P. O. Powers, Synthetic resins and rubber N. Y., 1943.
2. C. Mouraev, Ann. (7), 2, 187, 191 (1894).
3. W. H. Carothers a. o., J. Am. Chem. Soc., 53, 4203 (1931).
4. В. А. Каргин, З. А. Роговин, С. Р. Папков, ЖФХ, 13, 206 (1939).
5. В. А. Каргин, З. А. Роговин, А. А. Тагер, Коллоид. ж., 7, 509 (1941).
6. M. J. Copley, G. F. Zellhoefer, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 60, 2666 (1938); 62, 227 (1940); C. S. Marvel, M. J. Copley, E. Ginsberg, J. Am. Chem. Soc., 62, 3109 (1940).
7. Пат. США 2117210; пат. США 2140921.
8. R. C. Houtz, Res. Text. J., 20, № 11, 786 (1950).
9. Rayon a. Synthetic Text., 32, № 1, 71 (1950).

第二章 丙烯腈的制造及其性质

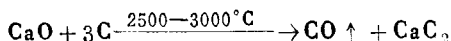
丙烯腈 ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) 在很多国家里已有大规模的工业生产, 并且用来生产合成橡胶、合成纤维、塑料及其它有机合成产品。

众所周知, 现在已有好几种合成丙烯腈的方法。但是最有工业意义的两种制造丙烯腈的方法, 是用乙烯或者乙炔作为原料。在该二种情况下, 氢氰酸是合成丙烯腈所必需的第二种组份。

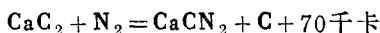
氢氰酸的制备

由氰化钙合成氰化氢是所有用在工业生产中最老的方法 (如图 1)。

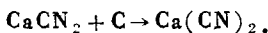
应用石灰石及焦炭作为原料。生石灰石与煤装 in 电炉中熔合, 生成碳化钙。其生成过程按下列反应进行:



制得的碳化鈣裝在間斷操作密閉式爐 2 中，在該爐的中心位置上裝有電熱器。當碳化鈣被加熱到 800°C 時，向爐中通入氮氣。由於反應過程的自動進行而生成灰色粉末狀產物——氰化鈣。



下一工序是製備氰化氫，是將氰化鈣與煤（焦炭）在電爐 3 中熔融而製得。此時生成氰化鈣：



在反應器 4 中用硫酸處理氰化鈣，便製得粗品氫氰酸。而後在精餾塔 5 中精餾粗氫氰酸。

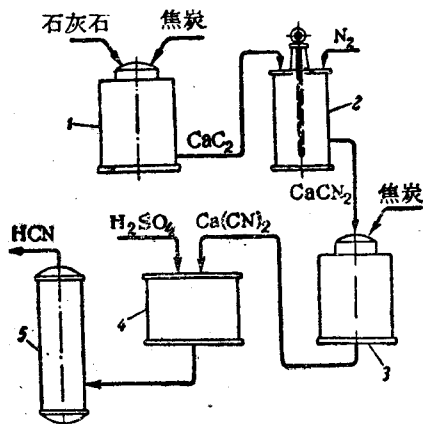
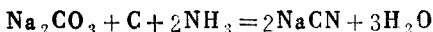


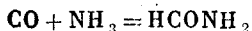
圖 1 由氰化鈣製備氫化氫的工藝流程圖

1—製造碳化鈣用的電爐；2—製造氰化鈣用的電爐；3—製造氰化鈣用的電爐；4—製造氫氰酸的反應器；5—精餾塔

在氨氣流中將碳酸鈉與煤的混合物熔融而製得的氰化鈉來製備氫氰酸，是稍微貴些的一個方法。其反應過程如下：



在德意志民主共和国曾研究过由一氧化碳与氨制备氢氰酸的方法，其生成的中间产物为甲酰胺（图2）。



由于在各种杂质的影响下，反应过程可能有变化，所以必需严格地提纯反应组份，从一氧化碳中清除二氧化碳、水份及氧气（如图2）。

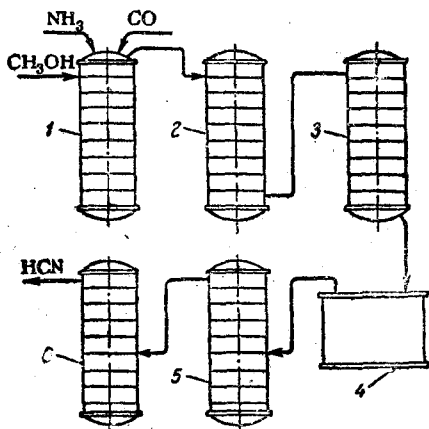


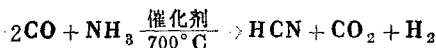
图2 由甲酰胺制造氢氰酸的工艺流程图

- 1—合成甲酰胺的立式反应器；2—蒸馏塔；3—真空蒸馏塔；
4—管式接触器；5—喷淋塔；6—填料式蒸馏塔

反应过程在立式反应器1中进行，在150至200绝对压力下，向该反应器中打入氨与甲醇（起稀释作用）的混合物，在混合物中含有少量的甲醇钠作为催化剂。同时在反应器中加入一氧化碳。反应过程在100°C左右下进行。未反应的气体经过蒸馏塔2以后，返回过程中进行循环。在塔2中进行

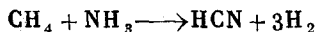
反应组份的第一次分离。粗甲酰胺在真空蒸馏塔 3 中进行再次提纯，而后打入管式接触反应器 4 中，于其中加热至 450°C，压力达 400 毫米水银柱。甲酰胺分解成氢氰酸、氨及水。在喷淋塔 5 中除去氨以后，将稀的氢氰酸水溶液打入普通的填料塔 6 中进行提浓。其成品为 35—40% 的氢氰酸水溶液。用这种方法，以氨计算氢氰酸的产率可达 75%。

在美国应用简便的方法合成氢氰酸，即以过量很多的一氧化碳和氨。在高温及催化剂（常常用铝）存在下，进行反应：



反应过程在连续作用的接触器中进行，以氨计算，氢氰酸的产率为 65% [1]。

现在，由天然气在压力下进行催化胺化作用制备氢氰酸的方法，正在进行研究工作。



这种方法，看来是最有发展前途的。因为原料价廉，过程最简单。

游离状的氢氰酸为剧毒、质轻（重度为 0.7 克/厘米³左右）而带有轻微特殊味的液体。在一般条件下其沸点为 26°C，冷却时为白色结晶体，熔点为 -13°C。

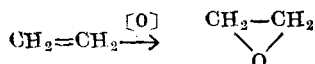
由乙烯制造丙烯腈

由乙烯*制造丙烯腈的工业方法 [3] 最早是在德国采用

* 当石油产物裂解时，获得大量的乙烯。然而，焦炉气也可以作为乙烯的廉价的来源。目前焦炉气仅作为合成氨用的氢气的化工原料。同时，在焦炉气中含有 0.8—1.2% 的（体积）乙烯（重量占 2% 左右），或者占被加工处理的煤重量的 0.375%。在加工几千万吨煤时，便可以建造生产能力很大的乙烯生产。

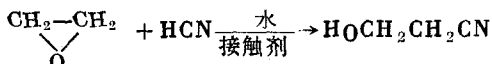
的，其工艺过程由下列几个步骤组成。

首先制成环氧乙烷，为此将予提纯过的乙烯在特制的反应器 1 中进行不完全氧化（如图 3），其反应按下式进行〔4〕。



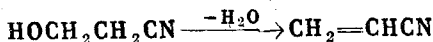
环氧乙烷是沸点为 +12.5°C 的液体。

由环氧乙烷按下列反应过程制成氰基乙醇：



该反应在反应器 3 中进行。向反应器中加入含有 5—11 克/升的 NaOH 及 30—40 克/升的二甲胺的水溶液，同时加入液态的环氧乙烷和氢氰酸。在 50—55°C 时，反应时间要超过 15 小时。反应结束后在真空下蒸除水份，而剩下的液体用醋酸中和至 pH = 5—6，并在过滤器 4 中进行清淨。在制得的液体中氰基乙醇一般的浓度不超过 90%。此外，还生成大约 5% 左右的乙二醇。

在高温下，有催化剂存在时，在接触反应器（分解器）5 中进行 HOCH₂CH₂CN 脱水，而制得丙烯腈。可以采用甲酸钙盐（此时是在 190—200°C 温度下进行反应），或者用碳酸镁（反应温度应该达 235°C）作为接触剂。其反应按下式进行：



反应产物由分解器 5 进入蒸馏塔 6 中进行蒸馏，在该塔中以馏出物形式除去水及丙烯腈的混合物。

混合物冷凝后收集在弗洛连斯器 7 中，由于丙烯腈在水

中溶解度很小，則于此处分层。粗丙烯腈除去水份后再去重蒸餾。

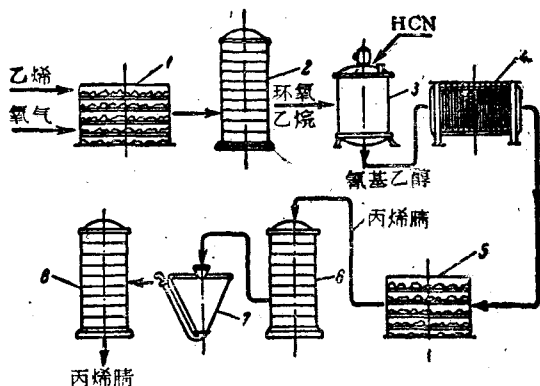


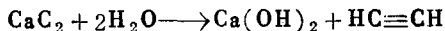
图 3 由氰乙醇制取丙烯腈的工艺流程图

1—合成环氧乙烷的反应器；2—环氧乙烷的提纯塔；3—合成氰乙醇的反应器；4—过滤器；5—接触反应器（分解器）；
6, 8—蒸馏塔；7—弗洛连斯器（分离器）

由乙炔制造丙烯腈

直接由乙炔及氰化氢合成丙烯腈是最有成效的一种方法。然而，为了使用这种方法，要求严格地提纯反应物，尤其是乙炔。

在工业上一般是用煤、石灰石及水制造乙炔。煤与石灰石在熔融时生成碳化钙，再与水作用便生成乙炔。该反应过程可用下式表示：



在特制的，其结构如硫铁矿煅烧炉似的气化器 1 中进行反应。粉碎了的碳化钙与水蒸汽（经过特殊喷洒器打入气化器的）相互作用，气化器内的温度靠反应放出的热量，维持

在98°C到105°C之間。

用該法制得的乙炔具有特殊氣味，這是由於其中有硫化物及磷的雜質存在。將氣體通過氯化汞的稀鹽酸溶液可以除去這些雜質。乙炔在特制的噴淋塔2中洗去雜質。

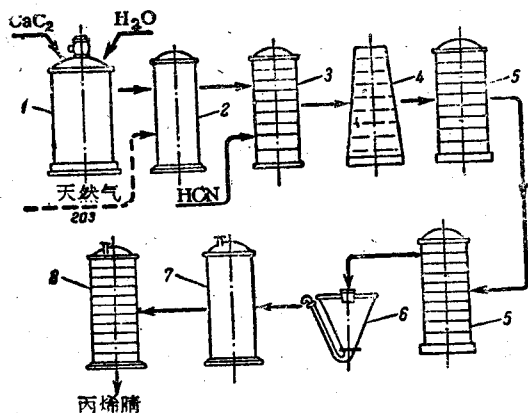


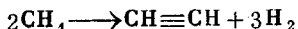
图 4 直接法合成丙烯腈的工艺流程图

- 1—反应-气化器；2—喷淋塔；3—接触塔(反应器)；4—洗塔；5—填料塔；6—弗洛連斯器；7—提純塔；8—真空-精餾塔

可以用其它方法，如甲烷热裂解法制造乙炔。在溫度1600—3000°C时，有鎢或者煤存在下，在极短的瞬时过程內(0.0001秒)，有65%的甲烷轉变成乙炔^[6]。

在低压条件下于电弧放电中，甲烷热裂化成乙炔，获得极为广泛的应用^[7]。

此时按下列过程进行反应：



在制得的乙炔中，实际上除了未裂解的甲烷外不含有其它任何雜質。

严格地清淨了含有杂质的乙炔后，进入接触塔 3 中，在其中与氢氰酸反应^[8]（1 克分子的 HCN 与 10 克分子的 C_2H_2 相作用）。于少量盐酸与氯化钾、氯化钠、氯化铜、氯化钴的混合物存在下，在液相（水的）中进行反应。

反应的气体产物连续不断地进行循环。在 $85^{\circ}C-90^{\circ}C$ 时按下式合成丙烯腈。



丙烯腈及水的蒸气混合物经冷却后，通入洗涤塔 4。由此塔中放出含有各种杂质（HCN, CH_3CHO 等等）的 7% 的丙烯腈水溶液。该溶液在填料塔 4 中进行蒸馏，而后进入弗洛连斯器 6 中进行分离。水层再返回去循环，而含有 10% 水的丙烯腈层，为了除去其中的杂质（氢氰酸及醋酸酐）进入提纯塔 7 中。提纯过的仍含有水的丙烯腈送入真空精馏塔 8 中，进行最后一次提纯。

用这种方法制得的丙烯腈，总是含有少量的对聚合物质量有不利影响的杂质（如醋酸乙烯、甲基乙烯酮、氯丁二烯的痕迹等等）。于 $30^{\circ}C$ 在 15 分钟内，将气体通过次氯酸钠溶液，便可以除掉乙炔中的甲基乙烯酮^[9]。

用直接合成丙烯腈方法所制得的产物中含有 2% 的水份。

由乙烯制造丙烯腈的方法与由乙炔制法比较便可以看出，用乙炔作为原料较为合理。由乙烯制造丙烯腈的过程太复杂，因为它由几个阶段组成的。此外该法还耗用大量的原材料。

由乙炔制造丙烯腈的过程可由一步连续法组成。同时，得到很纯的产品。然而，该法的缺点在于生产乙炔时必需消耗大量的电能。例如由碳化钙制造一吨乙炔需耗用大约