

[苏联] Б.В. 别图霍夫著
张中岳译

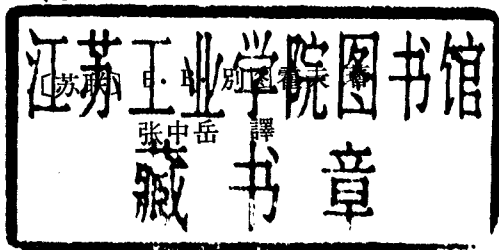
聚酯纤维

(特丽纶·拉芙缦)

中国工业出版社

聚 酯 纤 维

(特丽纶、拉芙缦)



中国工业出版社

本书系一本科技小册子，书中简述了由聚对苯二甲酸乙二酯制备聚酯纤维的理论和生产原理；介绍了生产特丽纶的原料、缩聚反应及纤维制造过程，聚合物与纤维的性能及其应用范围；最后还简单地提到柯达尔及维克纶两种新型的聚酯纤维。

聚酯纤维在1959年以前的发展情况，书中有简单叙述。原作者还特为中译本又作了某些补充，现以注解形式收入书中。译者对聚酯纤维在1959年以后的发展情况所编成的附录，也列于书后供读者参考。译者并对原文做了某些节译。

本书可供从事合成纤维工业的工程技术人员阅读，亦可供合成纤维的加工及使用部门工作的同志参考。

Б. В. Перухов
ПОЛИЭФИРНОЕ ВОЛОКНО
(ТЕРИЛЕН, ЛАВСАН)
ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА-1960

* * *
聚 酯 纤 维
(特丽纶、拉芙嫩)

张中岳译

*
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 (北京佟麟阁路西10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第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3 3/4·字数70,000

1964年3月北京第一版·1964年3月北京第一次印刷

印数0001—2,341·定价(科六)0.48元

*
统一书号：15165·2769(化工-248)

譯者前言

原作者系苏联全苏人造纖維研究院 聚酯纖維研究室主任。他在这里收集了截至1959年的有关聚酯纖維的技术文献資料，并結合了他們的研究心得写成本书。书中对于一般原理有扼要的介紹，对生产实践亦有概括的描述。

原作者得悉将有中譯本出版时，曾来信表示祝愿，并对原文又进行了部份的补正。

鉴于聚酯纖維的生产及研究，近来发展甚速，原书出版至今，虽然为期不久，但进展又頗为不少。而且本书原系根据苏联讀者需要而作，为了使此书更符合我国讀者要求，譯者进行了适当的譯注，同时又簡要地补充了一些內容供讀者参考，現以附录形式，附于书后。对原文某些地方还曾作过小量删节。

此外，本书譯編过程中，曾荷孟广俊同志提供宝贵意見，复蒙李松涛同志对譯文作了确切的指正，譯者謹致深切的感謝。

1962. 北京.

原 序

卡普綸(Капрон)^①、阿尼特(Анид)^②、尼特綸(Нитрон)^③以及苏联称为拉芙織(Лавсан)^④的聚酯纖維都属于合成纖維。目前,苏联已掌握了拉芙織纖維的試驗規模生产的方法,不久将进行大量生产。它和聚丙烯腈纖維——生产将占到合成纖維总产量的五分之一。在苏联进行聚酯纖維大規模生产的有利条件是其具有丰富的原料資源。

拉芙織纖維具有高强度、高弹性、耐磨、耐高溫、耐光、耐氧化剂、耐酸及其他化学試剂(除热碱溶液外)等性质。根据拉芙織纖維的特性,它适于制作运输带、繩索、防雨布、帆布、漁网、水龙带、用于橡胶制品的帘子綫、电絕緣及滤布。

拉芙織纖維主要是用来生产短纖維。短纖維的外觀及許多性质都与羊毛相象。由拉芙織与羊毛或其他纖維混紡,可制成大衣及外衣衣料、針織品、領带、領結、女外衣、男衬衫及游泳衣等用的薄紗等等。大量的拉芙織将用以制作人造毛皮及毯子。

本书作者的目的是向化学工业中的工程技术人员介紹拉

- ① 聚酰胺-6 纖維, 苏联商品名。我国同类产品叫錦綸。
- ② 聚酰胺-66 纖維, 苏联商品名。我国一般称作耐綸-66。
- ③ 聚丙烯腈纖維, 苏联商品名。我国同类产品叫聚丙烯腈纖維。
- ④ 聚酯纖維, 苏联商品名。我国同类产品叫滌綸、的确凉或特丽綸纖維。

——譯者

美纖維生產中的基本問題。至于有關合成聚酯纖維制取及其性質的理論問題的較詳細闡述，請讀者參閱下列書籍：

合成纖維(Fibres from synthetic polymers) 希爾(R. Hill) 等著 1953年 俄譯本 1957年^①。

雜鏈聚酯(Гетерцепные полиэферы) 科爾沙克(В. В. Коршак)、維諾格拉多娃(С. В. Виноградова)著 蘇聯科學出版社出版 1958年。

高分子化學教程(Textbook of polymer chemistry) 比列麥爾(F. Billmeyer) 著 1957年^②。

① 中譯本 孫君立 余振浩譯 化學工業出版社 1959年——譯者。

② 俄譯本改名為“高聚物化學與工藝概論”(Введение в химию и технологию полимеров)1958年——譯者。

目 录

译者前言	
原序	
引言	1
第一章 原料的制备及性质	5
对苯二甲酸二甲酯 (DMT)	5
乙二醇	13
第二章 聚对苯二甲酸乙二酯的合成	16
酯交换反应	16
缩聚反应	19
第三章 聚对苯二甲酸乙二酯的物理-化学性质	24
聚对苯二甲酸乙二酯的链结构及结晶性	24
聚对苯二甲酸乙二酯的分子量	30
聚对苯二甲酸乙二酯的性质	32
聚对苯二甲酸乙二酯熔体的性质	34
第四章 纤维的生产过程	39
拉莫纤维聚合体生产的原料	39
化学车间	39
纺丝车间	50
聚酯纤维生产的经济核算	63
第五章 聚酯纤维的性质	67
第六章 聚酯纤维的染色及应用	76
聚酯纤维的染色	76
工业应用	77
日用品的制备	79
第七章 新型聚酯纤维	82
参考文献	86
附录 聚酯纤维的近期发展情况	92

引 言

聚酯是一种高聚物，其大分子的各个鏈节間都以酯基—C—O—相联，因此而得到聚酯之名。从古代起人們便已

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

知道了許多天然的聚酯，并广加利用。例如，琥珀、玳瑁树脂、虫胶及玷珞酯等都属此类。合成聚酯則是盖-呂薩克 (J. Gay-Lussak) 及貝洛泽 (J. Pelouze) [1]于 1833 年将乳酸加热时首先制得的。

綫型分子结构的合成聚酯的成纖性能是在本世紀40年代才始为人所知。卡洛泽士 (Carothers) 及其共同工作者[2]由羧酸以及二元醇与二元羧酸制得了脂肪族聚酯。但他們所获的高聚物由于軟化点及熔点均低 (65—95°C)，且不耐水解，故不能用以制造紡織用纖維。此后，由于卡洛泽士研究的結果而发现了耐綸，长时期以来，科学家的注意力都轉向于聚酰胺方面。

1941 年，英国科学家温菲尔德 (Whinfield) 及狄克生 (Dickson) 提出了可用以生产纖維的聚酯，这种聚酯系由对称芳香族二元酸及脂肪族二元醇[3—6]制得，在工业应用上則采用对苯二甲酸及乙二醇的縮聚产物。在第二次世界大战期間，曾对此項发明进行严格的保密，直到1947年时，才发表了這個发明所取得专利的簡略說明。大战结束后，英国“帝国化学公司”开始进行了大規模的研究工作，并于1955

年1月在威耳頓 (Wilton) 城兴建生产聚酯长絲及短纖維的大厂，同时这些纖維开始以特丽綸 (Terylone) 商品牌号 [7, 8] 而广为人知。威耳頓厂 (图1) 也生产所需的一切原料。該厂的纖維年产量約一万至一万二千吨。到1960年，把在英国北部将投产的新厂 [10] 計算在內，英国的特丽綸纖維总产量 [9] 可达二万二千至二万五千吨。

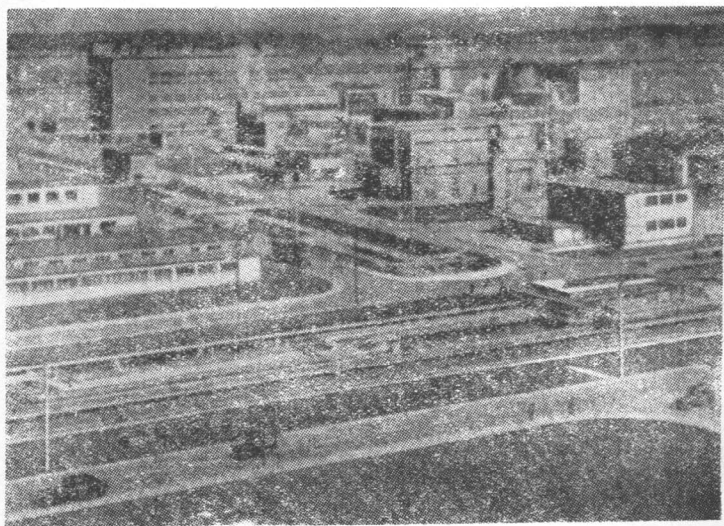


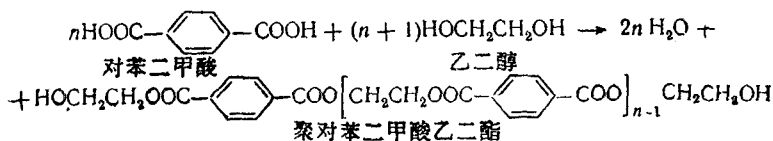
图1 英国帝国化学公司威耳頓特丽綸工厂全景
前景是对苯二甲酸二甲酯的合成車間，后面厂房是
縮聚和紡絲加工車間

同样的聚酯纖維的生产，在美国杜邦公司商品名“达克綸” (Dacron)，年产量約16,000吨；在加拿大年产量5,000吨；其他国家产量較小：如日本的“台它綸” (ラトロン)；西

德的“特萊維拉”(Trevira)及“滌阿綸”(Diolen); 意大利的“特丽塔尔”(Terital); 荷兰的“特兰卡”(Terlenka); 法国的“特达尔”(Tergal)等。所有各国聚酯纖維的产量都在不断增长。据报导[11], 仅在美国, 此种纖維近几年的年产量将达六万吨。有些經濟学家[12]估計: 到1975年时, 聚酯纖維的生产規模即可能超过聚酰胺纖維(耐綸、卡普綸)之上。

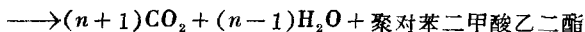
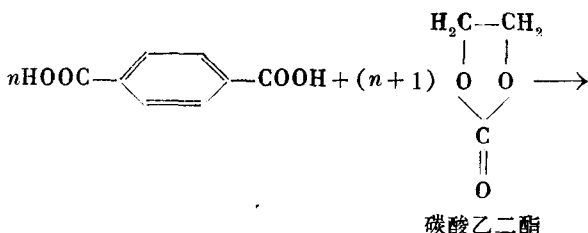
苏联、德意志民主共和国、捷克以及其他人民民主国家分别地进行了这种优质的聚酯纖維生产工艺原理的研究。在德意志民主共和国, 这种纖維被名之曰“兰絨”(Lanon)①, 并且現已在試驗工厂中生产[13]。在捷克, 这种纖維叫作“斯維特綸”。在苏联, 它的商品名叫作“拉芙緞”(Лавсан), 苏联科学院自1949年起一些科学家在B. B. 科尔沙克的領導下便开始了原料高聚物制法的研究。后来, 这项研究在全苏人造纖維科学研究院中进行。目前, 正在从事于拉芙緞短纖維及长絲的研究, 并且即将进行工业規模的生产。

現在, 原料聚酯树脂——聚对苯二甲酸乙二酯的某些制法已为人所知。对苯二甲酸与乙二醇[6][15]可直接进行縮聚反应:



也可以使对苯二甲酸与环状的碳酸乙二酯进行縮聚反应:

① 現在已改名为克瑞苏頓(Krisuten)——譯者。



还有以环氧乙烷与对苯二甲酸作用制得对苯二甲酸二乙二酯来进行缩聚的方法^[18]。但所有这些方法都未曾在工业中得到广泛地推广。因为，原料对苯二甲酸无法用通常的重结晶或升华等简易方法纯制。它不溶于一般溶剂之中，而其升华温度又高（300°C），且会发生部份的热分解。对苯二甲酸与乙二醇缩聚法另外的缺点是反应的进行非常缓慢。

后来知道：最适当的原料是使用对苯二甲酸二甲酯，而不是对苯二甲酸。对苯二甲酸二甲可用最简单方法提纯，它主要是由石油及煤炭的精炼产物中制得。

以此法合成聚对苯二甲酸乙二酯时的第二种原料是乙二醇。将乙烯经过化学处理可获得乙二醇。在高温及真空下使对苯二甲酸二甲酯与乙二醇作用，其结果即形成固体的高分子聚对苯二甲酸乙二酯树脂。由树脂的熔融体可制成纤维，然后进行牵伸及后处理。这样所获的纤维即可供纺织厂加工成布匹及各种制品。

第一章 原料的制备及性质

在生产拉芙織纖維时，用以制备聚对苯二甲酸乙二酯的原料，有对苯二甲酸二甲酯及乙二醇。

对苯二甲酸二甲酯 (DMT)

将对苯二甲酸进行甲酯化可获得对苯二甲酸二甲酯。现在已有利用邻苯二甲酸、苯、甲苯、对异丙基甲苯、对二甲苯或其他为原料以合成对苯二甲酸的許多方法。引人注意的是由邻苯二甲酸及間苯二甲酸鉀盐在加热及催化剂存在下，进行异构化以制取对苯二甲酸的方法。

人們已經知道某些由苯合成对苯二甲酸的方法。例如，将苯先氯化成为对二氯苯，然后以一氧化碳及水在加压下处理可得对苯二甲酸^[20]；还有以甲苯合成对苯二甲酸的方法：由甲苯可通过生成对甲基苯甲醛；或是以氯化氢及甲醛使甲苯进行氯甲基化^[21]；亦可将甲苯与氨基甲酰氯进行羧基化反应，然后以碱水解制得对甲苯甲酰胺，再氧化即得对苯二甲酸^[22]。

由对二乙苯或对异丙基甲苯合成对苯二甲酸二甲酯的方法，有将其氧化成对苯二甲酸的同时进行酯化，也有在氧化后再进行酯化的反应。

对异丙基甲苯是纖維素——造紙工业的废料。此外，亦可在250—270°C时催化氧化松节油或其 α 蒎烯或双环蒎烯衍份^[23, 24]等方式制得。但由于松节油的缺乏，至今此法尚未

获应用。

由对二甲苯制备对苯二甲酸二甲酯的方法包括了氧化反应及其后的酯化反应。原料对二甲苯系由工业二甲苯中分离出来，工业二甲苯则主要是借催化重整石油中所含之环烷化合物而得（当重整时，环烷化合物于脱氢后转化为芳族化合物）。这也就说明：为什么只有在石油资源丰富的国家（美国、苏联），或是有可能大量进口石油的国家（英国）才能由对二甲苯生产对苯二甲酸二甲酯。也十分明显，那些没有大量石油供应的国家，则对以非石油来源的产品合成对苯二甲酸二甲酯的方法感到兴趣。但目前，在工业规模中最基本、最广泛地采用的还是基于对二甲苯氧化的方法^[11, 25]。

对二甲苯的制取 在美国，占总量90%的二甲苯是产自环烷化合物的重整^[26]。此外，在煤焦化学工业生产过程中亦能获得混二甲苯。

工业混二甲苯中平均含有 17.1—20.3% 的对二甲苯、45.5—52.2% 的间二甲苯、18.0—24.2% 的邻二甲苯、不到 18% 的乙苯，少量的石蜡、环烷化合物、甲苯及其他芳香族化合物。这些混合物可直接氧化，无须分离。此时，在获得对苯二甲酸的同时，还获得到间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、苯甲酸及其他产品。显然，混合氧化法将会得到采用，因为其副产品的用途也很大，例如，间苯二甲酸已用于塑料及油漆工业之中。在美国就正在建设着将用混合氧化法生产的工厂^[11]。

现在人们是用纯对二甲苯来生产对苯二甲酸二甲酯，并为分离混合二甲苯提出了许多不同的方法。这些方法包括：磺化并继之以磺酸的分级水解^[27]，热扩散^[28] 和抽提^[29] 等方法。但这些方法不是失之过繁，就是不能用它们取得纯净

产品。精密精餾仅能将乙苯及邻二甲苯分出，而不能将各组分完全分开，因为乙苯及二甲苯的各异构体的沸点相距甚近（表1）。

表 1 工业混二甲苯各組分的沸点及熔点

化 合 物	温 度 °C	
	沸 点	熔 点
对二甲苯	138.4	13.3
間二甲苯	139.1	-47.9
邻二甲苯	144.4	-25.2
乙 苯	136.2	-95.0
甲 苯	110.6	-95.0

要将对二甲苯分离出来，通常采用低温结晶法。以此法可获得95—98%的对二甲苯。由于这些混合物的组分形成了复杂的低共熔混合物，所以在分离对二甲苯时，所需的冷却程度要低于各个单个组分的熔点（参阅表1）。

图2所示为一低温结晶工厂装置流程图。

根据所列流程，结晶系分两个阶段进行。在第一阶段时，先将混二甲苯以磁土或氧化铝在设备2中干燥，然后在热交换器3中冷却至 -37.5°C ，再使其经过螺旋结晶器4，送入中间储槽5中进行结晶成长。当混二甲苯在螺旋结晶器6中冷至 -70°C 后，再将此操作重复一次。析出的结晶则在离心机8中连续分离出来。上述操作的结果，可获得80%的对二甲苯。在第二阶段时，要将所获得的对二甲苯结晶于 24°C 时在熔融器10中熔融，并在 -18°C 下结晶。由离心机15所分离出的产品便是95%的对二甲苯。离心机15析出的母液

中尚含有42%的对二甲苯，流回并入开始的混二甲苯中。用此法可由原来的混二甲苯中分出含量60%的对二甲苯。

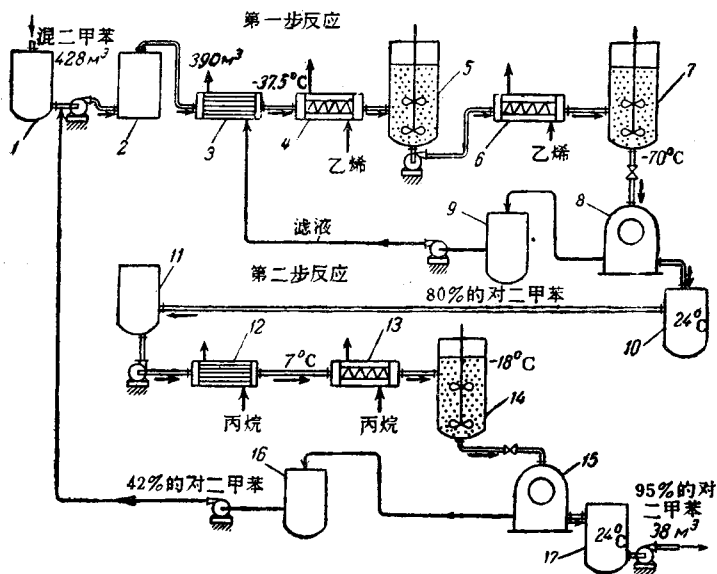


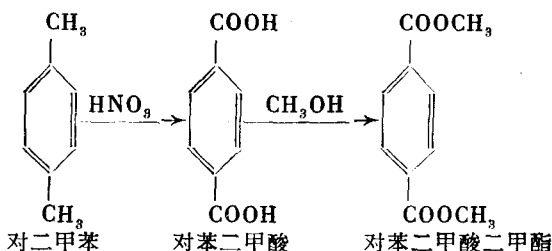
图 2 低温结晶法分离对二甲苯的生产流程^[28]

- 1—计量槽；2—混二甲苯干燥器；3，12—热交换器；4，6，
13—螺旋结晶器；5，7，14—结晶罐；8，15—离心机；
9，11，16—中间储槽；10，17—熔融器

由对二甲苯制备对苯二甲酸二甲酯 人们利用硝酸、空气或纯氧^[30]作为氧化对二甲苯为对苯二甲酸的氧化剂。

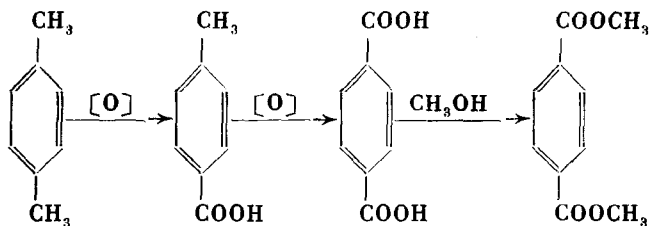
目前，广泛采用的是成本极高的对二甲苯硝酸氧化法。可使用由5%至60%间不同浓度的硝酸，其中常用的是10—35%的硝酸。氧化反应是在150°C以上，有催化剂存在下用一步反应进行的，汞化物可作为催化剂。获得的对苯二甲酸是

在甲醇沸騰溫度 (64.7°C) 及硫酸的作用下进行甲酯化反应, 其中, 硫酸作为催化与脱水剂之用; 或不如此, 而于 100—120 大气压及 200—300°C^[34, 35] 下进行:



对苯二甲酸二甲酯的产率在90%以上。

除此法外, 較通行的方法是以空气或純氧进行的对二甲苯液相氧化法。不过此时主要产物的收率較硝酸氧化法为低。以空气氧化对二甲苯时通常分两步进行^[36, 38], 并得到中間产物对甲基苯甲酸:

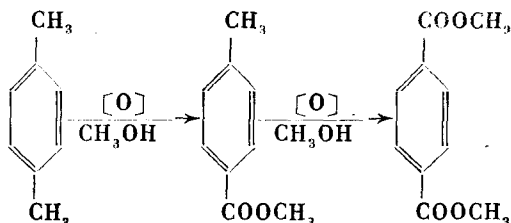


对二甲苯 对甲基苯甲酸 对苯二甲酸 对苯二甲酸二甲酯

在第一步反应时, 氧化系在 250°C、60 大气压^① 及催化剂存在下进行, 催化剂为鈷、鉛或錳的盐类。在第二步反应时, 氧化系用醋酸鉛或氧化鉛并加一些脂肪族醛或酮作催化剂, 于 180—240°C 及 40—70 大气压下进行的。按所用的对二甲苯計算, 对苯二甲酸的收率为 60—77%。

① 实际应用中, 第一步反应时一般只用 4—5 个大气压力——譯者。

美国研究出了一项在反应中形成对甲基苯甲酸甲酯作中间产物的对苯二甲酸二甲酯工业合成法^[26, 39];



对甲基苯甲酸甲酯

在此法中，甲酯化反应是在高压下与氧化反应同时进行的。所以要制备对甲基苯甲酸甲酯作为中间产物的原因是因为它的甲基远比对甲基苯甲酸上的甲基易于氧化。因此，此法必将得到广泛的发展。

此外尚有以空气气相氧化对二甲苯、及其他二烷基苯(如异丙基甲苯、对二乙苯)等方法^[40, 42]。这些方法中较好的催化剂有钒、钼、钨等的氧化物或其他化合物。催化剂载体为粒状浮石。这类的催化剂耐温范围很宽，因此便于选择氧化反应的最适宜条件。

对苯二甲酸二甲酯的精制 为了顺利地进行下一步聚对苯二甲酸乙二酯的合成操作，必须将所获的对苯二甲酸二甲酯进行非常仔细的精制。在工业产品中，对苯二甲酸二甲酯的纯度不得小于99.9%，酸值不应超过0.2毫克KOH/克，熔点应为 $140.63 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 。熔融时，对苯二甲酸二甲酯应为无色透明。视比重应大于0.45—0.50公斤/公升(通常即按此视比重来计算设备容量)。

特别不希望存在的杂质为醛、含氯物质、含氮物质(含氮量不应超过 0.5×10^{-6} 克/克)、铁(应少于 5×10^{-6} 克/克)及