

聚酯纤维制造

(美) 马歇尔·西蒂格编

石油化学工业出版社

聚酯纤维制造

[美] 马歇尔·西蒂格编
岳阳化工总厂研究所译

石油化学工业出版社

本书译自1971年美国出版的 Marshall Sittig 编写的《Polyester Fiber Manufacture》一书。原书是根据一九六九年以来美国聚酯纤维制造专利文献详细摘编的，为了反映出某些工艺技术的全貌，必要的地方参照了早先的有关专利文献。

本书提供了详细的聚酯专利技术资料，对现行聚酯纤维生产的技术及工业化方向提出了一些评论，可供我国从事聚酯纤维研究和生产的技术人员和工人参考。

Marshall Sittig
Polyester Fiber Manufacture
NOYES DATA CORPORATION(1971)

聚酯纤维制造
岳阳化工总厂研究所译

石油化学工业出版社 出版
(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行

开本 787 × 1092 ¹/₃₂ 印张 11 ¹/₄
字数 244 千字 印数 1—6,400
1976年12月第1版 1976年12月第1次印刷
书号15063·化130 定价 1.15 元

毛主席语录

凡属我们今天用得着的东西，都应该吸收。但是一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

序 言

五十年代初期，聚酯纤维只处于实验室研制阶段，但是到1970年，美国的聚酯纤维消费量就已经达到了13亿磅，超过了耐纶（12亿磅），成为美国产量最大的合成纤维品种。据估计，到1972年，聚酯纤维将会取代耐纶而成为世界产量最高的合成纤维品种。1969年至1970年，合成纤维的增长速度一般说来是缓慢的，但七十年代的发展前景是令人乐观的。即使在1970年，世界聚酯纤维产量还是增长了将近20%。

聚酯纤维主要用于轮胎帘子线。目前有85%的新造汽车轮胎是用聚酯纤维做轮胎帘子线。虽然在全世界轮胎总数中聚酯帘子线仅占25%，但是百分比在上升。

随着聚酯纤维的问世，人们几个世纪以来“洗即穿”（容易洗）衣服的幻想已经成为现实。聚酯在正常使用中不会明显伸缩，熨烫后的褶裥、折皱经久，耐穿，易洗。

由于聚酯纤维具有显著的抗皱性和尺寸稳定性，因此广泛用于与棉花、人造纤维和羊毛混纺。这些混纺织物不但保留了原有纤维的主要特性，而且强度获得提高，折缝耐久性也获得了改善。目前，聚酯纤维主要用于与棉花混纺，制作耐久性熨烫织物。

聚酯纤维的某些性能如下：

染色牢度	尺寸稳定性	褶皱持久性	回弹性	耐磨性	抗霉性	耐蛀性	耐汗渍性	耐日光性	耐皱性	强度	洗即穿性	吸湿性	耐油渍性	耐起球性
从好到优											从一般到坏			

聚酯纤维可以热定型（褶裥、折皱），不易着火，但一旦着火则燃烧、熔化、滴落。与纤维素纤维混纺的织物容易着火。温度高于445°F开始发粘，高于480°F就熔化。精确的发粘温度和熔化温度视聚酯类型而定。

关于由聚酯纤维做的织物的注意事项有：（1）可以机械洗涤和转筒烘干（装有纤维絮的物件也可以根据包布情况而机械洗涤和干燥）；（2）可以氯气漂白；（3）可以熨烫（安全熨烫温度为300~350°F）；（4）可以干洗。

聚酯纤维可用于制作衣服（包括耐久性熨烫服饰）、地毯、窗帘、枕芯、滑雪外套、垫子、家庭装饰织物、线、长丝纱或空心纱等。

B. V. Petukhov在《聚酯纤维工艺学》（纽约，MacMillan公司1963年版）一书中简单讨论了聚酯纤维生产的经济性。他指出，每公斤聚酯纤维需1.10~1.15公斤对苯二甲酸二甲酯（DMT）和0.40~0.45公斤乙二醇（EG）。他指出，可以把聚酯废料加到缩聚阶段，以降低聚酯纤维生产的成本。

日本化学纤维协会出版的《亚洲及远东人造纤维工业发展展望》一书（1966年，东京）也讨论了聚酯纤维的经济性，认为在日本，以日产10~20吨的聚酯长丝工厂和日产20~30吨的聚酯短纤维工厂比较经济。

日本化学纤维协会报道的设备投资规模效果如下：

	生产能力 (吨/天)	投资系数
长丝生产	10	1.0
	20	1.5~2.0
	50	3.5~4.2
短纤维生产	20	1.0
	50	1.8~2.2
	100	3.3~4.0

日本化学纤维协会报道的生产成本规模效果如下:

	生产能力 (吨/天)	投资系数
长丝生产	10	1.0
	20	0.90~0.95
	50	0.85~0.90
短纤维生产	20	1.0
	50	0.85~0.95
	100	0.80~0.85

目 录

一、各种组份的聚酯及混合型聚酯	1
美国柯达公司 (Eastman Kodak)	1
瑞士英威塔公司 (Inventa AG)	9
美国马拉松石油公司 (Marathon Oil)	12
日本三菱人造丝公司 (Mitsubishi Rayon)	12
美国太阳油公司 (Sun Oil)	14
日本东洋人造丝公司 (Toyo Rayon)	14
二、原料的制造和精制	15
1. 环氧烷类	15
2. 二醇类	15
西德联合粘胶丝公司 (Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG)	15
3. 二元酸	18
美国莫比尔油公司 (Mobil Oil)	18
E.S. 罗伯茨 (E.S. Roberts) 及 L.J. 格里斯特曼 (L.J. Cristmann)	58
美国美孚油公司 (Standard Oil)	59
美国太阳油公司	60
4. 二元酸的中间体二元腈	63
美国哈尔康国际公司 (Halcon International)	64
美国鲁姆斯公司 (Lummus)	69
5. 羟基酸	71
瑞士英威塔公司	71

1102537

三、中间体对苯二甲酸二甲酯	76
1. 生产.....	76
西德矿业联合公司(Bergwerksverband GmbH)	76
美国莫比尔油公司.....	81
法国隆波利公司 (Rhone-Poulenc SA)	85
美国美孚油公司.....	88
2. 精制	94
美国埃索研究与工程公司 (Esso Research and Engineering)	94
3. 稳定	99
西德威顿化学公司 (Chemische Werke Witten GmbH)	99
美国美孚油公司	101
4. 熔融.....	101
西德维克-齐莫公司 (Vickers-Zimmer AG)	101
四、聚酯生产方法综述	103
美国杜邦公司 (Du Pont).....	103
美国纤维工业公司(Fiber Industries)	107
美国固特异轮胎和橡胶公司 (Goodyear Tire and Rubber)	112
美国孟山都公司(Monsanto)	114
西德韦尔纳-甫法德尔公司(Werner & Pfleiderer)	124
五、对苯二甲酸双羟乙酯的生产	128
1. 从对苯二甲酸二甲酯交换生产.....	128
西德许尔斯化学公司 (Chemische Werke Hüls)	128
美国杜邦公司	130
美国柯达公司	136
西德赫希斯特公司(Farbwerke Hoechst AG)	139
美国食品机械化学公司(FMC)	145
法国隆波利公司	148

东德弗·恩格斯化纤厂 (VEB Chemiefaserwerk “Friedrich Engels”)	153
2. 从对苯二甲酸 (TPA) 制造	155
美国恩克公司 (American Enka)	156
美国塞拉尼斯公司 (Celanese)	158
美国食品机械化学公司	159
日本三井石油化学工业公司 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.)	162
美国莫比尔油公司	165
美国孟山都公司	166
日本曹达公司 (Nippon Soda)	166
法国隆波利公司	168
日本帝人公司 (Teijin Ltd.)	169
西德汉斯-齐莫公司 (Hans J. Zimmer AG)	170
3. 从对苯二腈制造	170
美国哈尔康国际公司	170
日本昭和电工公司 (Showa Denko)	172
日本东洋人造丝公司	172
4. 精制方法	172
美国固特异轮胎和橡胶公司	172
日本昭和电工公司	177
日本东洋人造丝公司	177
六、预聚物生产	178
反应器设计和操作	178
美国杜邦公司	178
美国柯达公司	181
瑞士英威塔公司	185
美国莫比尔油公司	187
美国孟山都公司	190
日本帝人公司	197

东德弗·恩格斯化纤厂	199
西德维克-齐莫公司	199
七、缩聚	204
1. 原料	205
美国杜邦公司	205
2. 反应器设计和操作	206
美国恩克公司	206
意大利哈蒂隆公司 (Chatillon)	210
美国杜邦公司	214
美国柯达公司	216
西德赫希斯特公司	223
美国固特异轮胎和橡胶公司	230
英国帝国化学工业公司 (Imperial Chemical Industries)	236
瑞士英威塔公司	237
美国莫比尔油公司	238
美国孟山都公司	249
荷兰NV Onderzoekingstituut Research公司	255
日本帝人公司	257
日本东丽工业公司 (Toray Industries)	259
西德联合粘胶丝公司	261
西德维克-齐莫公司	265
3. 催化剂	270
美国联合化学公司 (Allied Chemical)	270
美国恩克公司	271
意大利贝姆博格公司 (Bemberg SpA)	271
美国柯达公司	271
西德拜耳公司 (Farbenfabriken Bayer AG)	271
美国食品机械化学公司	272
比利时格瓦尔特-阿克发公司 (Gevaert-Agfa NV)	273

美国赫克里斯公司 (Hercules)	274
西德卡莱公司 (Kalle AG)	274
美国孟山都公司	275
法国 Rhodiaceta 公司	275
东德弗·恩格斯化纤厂	275
八、聚合物后处理	276
反应器设计和操作	276
美国联合化学公司	276
西德赫希斯特公司	281
九、废料回收	282
对苯二甲酸二甲酯回收	283
美国柯达公司	283
西德赫希斯特公司	283
西德联合粘胶丝公司	287
十、纤维生产	291
1. 组份	291
美国塞拉尼斯公司	291
美国杜邦公司	291
美国柯达公司	291
法国 Rhodiaceta 公司	293
2. 纺丝	295
美国杜邦公司	295
西德赫希斯特公司	313
美国纤维工业公司	314
美国食品机械化学公司	316
英国帝国化学工业公司	318
美国孟山都公司	320
3. 拉伸	324
西德赫希斯特公司	324
英国帝国化学工业公司	326

美国孟山都公司	329
瑞士粘胶丝公司 (Societe de la Viscose Suisse)	330
日本帝人公司	332
西德维克-齐莫公司	332
4. 纤维处理	332
美国塞拉尼斯公司	332
美国迪林-米里肯研究公司 (Deering Milliken Research)	333
美国杜邦公司	334
西德赫希斯特公司	336
美国固特异轮胎和橡胶公司	337
英国帝国化学工业公司	338
5. 复合丝的生产	338
美国杜邦公司	338
日本东丽工业公司	341
十一、将来趋势	345
美国专利号索引	346

一、各种组份的聚酯及混合型聚酯

各种组份的聚酯已经发展起来，以图改进其力学性能、抗燃性、染色稳定性、水解稳定性及紫外光稳定性。

特别适于作“洗即穿”聚酯混纺织物的一种可能的聚酯组份是以特戊内酯为基础的聚酯（《Chemical Week》1971. 6.9; p38~39），但构成绝大部分商品聚酯纤维的基本成份仍然是聚对苯二甲酸乙二酯。

美国柯达公司 (Eastman Kodak)

J.G.Smith 等发展一种嵌段聚酯组份(美国专利3,483,157; 1969年)。该法是以顺-和反-环己二醇与一种或多种芳香二元酸(对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸等)缩聚,并以一种或多种脂族酸(丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、辛二酸等)改性的。所谓嵌段共聚酯,是指主成份重复单元(如对苯二甲酸与1,4-环己二醇缩合而得的单元)与次成份重复单元(如癸二酸与1,4-环己二醇缩合而得的单元)不是无规地,而是成段地不连续地出现在聚合物分子链中。

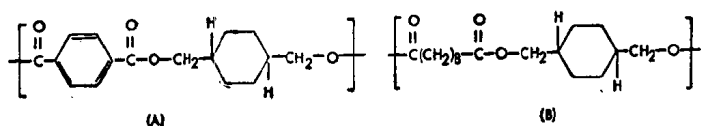
该法还着重叙述了嵌段共聚酯长时间处于熔融状态,如以熔融纺丝法生产纤维、长丝或以挤压法经成型孔制造薄膜、板或其它形状物品时,防止重复单元重排或无规化的设备及方法。

无规高聚物和嵌段高聚物的概念已经存在了若干年。事实上这个概念多付诸乙烯基聚合物领域,而在聚酯及聚酰胺

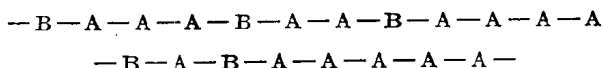
等缩合高聚物领域中则不多见。

共聚酯至少含三种不同成份。其中两种是基本成份，通常是二元醇和二元酸或其活泼衍生物，第三种是改性剂，通常是二元酸（或其活泼衍生物）、二元醇或羟基酸等。

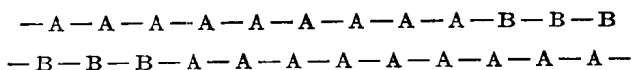
在无规共聚酯中，改性成份的分子单元无规地分布在由基本成份二元酸和二元醇构成的线性分子链中。具体地说，某一聚酯是由3份（分子）对苯二甲酸、1份（分子）癸二酸和4份（分子）1,4-环己二醇组成。可将其分为两个不同的分子单元，由对苯二甲酸与1,4-环己二醇组成的单元称为A单元，由癸二酸与1,4-环己二醇组成的单元称为B单元。
即



因为在最终聚合物中，每有一个B单元就有3个A单元，所以这种无规共聚酯的结构可用A与B按3:1的无规线性组合来表示：



然而嵌段共聚酯的结构可用成段的A和成段的B的线性组合来表示：



这两种聚酯的熔点差别很大。无规共聚酯的熔点随次要成份的克分子浓度成比例地降低。嵌段共聚酯是由A单元（至少含一种二元醇）和B单元（至少含一种二元酸）构成。其

中至少有60%（克分子）的二元酸是含6~20个碳原子环的二元酸。在这种共聚酯中至少存在三种成份，其中一种成份可以是另外两种成份之一的异构体。如用作成纤或成膜材料，则平均分子量在8,000~100,000之间，在60%苯酚和40%四氯乙烷混合溶剂中的特性粘度至少为0.6。

上述嵌段共聚酯可用一种或两种方法制备。一种方法（美国专利3,117,950）是先制备低分子量共聚物，将其加热至熔点以下，使无规共聚酯结构转化成嵌段共聚酯。然后，用熟知的工艺方法进一步固相聚合低分子量嵌段共聚酯，例如在真空高温下加热聚合物至所需的粘度。

第二种方法是：先制备高分子量聚合物或低分子量共聚酯，然后，在熔融状态下加热。加热温度的下限由所制备的无规共聚酯的熔点限定，上限由组份相同的完全嵌段共聚酯的熔点限定。

内行的人都很清楚，这种作纤维和薄膜用的共聚酯在用各种熔融挤压法制成纤维、长丝、薄膜、薄片或其它成型物品时，非常需要保持其理想的物理性能，如染色容易，冲击强度高，伸长率满意，熔点高，纤维发粘温度高以及织物硬挺温度高等等。这种组份的纤维和薄膜在熔融纺制时，最理想的情况是共聚酯的结构不发生变化或分子段没有重排，但是经验表明，为了使这种组份处于熔融状态，并具备为挤出所需的足够的流动性，需要一定温度，该组份在相当长时间内受这种温度影响时，会发生分子段重排或无规化之类的变化。

换言之，嵌段共聚酯在熔融纺丝或模塑时，如果聚合物在熔融状态下保持几分钟以上，就会产生分子段分布的无规化。已发现，除非采用很高的挤出速度，在这种条件下生成的纤维或成形物件的聚合物料主要是由无规的共聚酯组成

的，这种产物在关于嵌段共聚酯高熔点的物理性质方面受到有害的变化。

例如：由完全保留嵌段分子式样或结构的共聚酯所获得的纺织材料与用一般熔融纺丝法所获得的纺织物相比较，后者的纤维发粘温度、织物硬挺温度都要低得多。很明显，在熔融纺丝或其它熔融挤压操作中，使共聚酯物料保持原有的分子嵌段排列，对于成功地获得这种所希望的类型材料是非常重要的，而且事实上是个关键。

本方法是以下面的发现为基础的：在共聚酯生产中用催化剂催化原来的缩合反应，这种催化剂保留在聚合物中（因为没有找到有效去除方法），如果嵌段共聚物长时间处于熔融状态，则这种催化剂也是分子嵌段共聚酯快速转化为无规结构的一种有效试剂。也已经发现，当这种催化剂变得没有活性时，会使嵌段共聚酯产生无规结构的作用大大降低或者消失。

根据本方法，就嵌段共聚酯的无规化而言，用以下两种方法之一可使上述缩合催化剂的不良催化作用大大降低或消失。

第一种方法是在高温下用蒸汽处理粉末状嵌段共聚酯，视组份以及常压还是加压而选定温度为 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，时间为15分~20小时。在这些条件下，蒸汽使存在于聚酯中的催化剂转化为没有活性的形式，可认为是水合氧化钛。

催化剂在此形式下不再有效，不能使共聚酯的嵌段结构转化成分子或重复单元发生无规排列的形式。这就为控制这些分子和重复单元的排列提供了一个极其切实可行的方法，不必用特殊的挤压工艺或特殊的设备，只用通常的熔融纺丝或熔融挤压法就可使处理过的共聚酯转变为成型制品。