

聚酯纤维化学与工艺学

上册

轻工业出版社

聚酯纤维化学与工艺学

(上册)

〔德意志民主共和国〕 赫尔曼·路德维希 著
天津市化学纤维试验厂 译

轻工业出版社

内 容 提 要

本书主要介绍聚酯纤维从原料、聚酯制造到熔融纺丝的生产工艺。

本书可供化学纤维工业战线的工人、技术人员、科学研究人员以及化学纤维专业的院校师生参考。

聚酯纤维化学与工艺学

(上册)

〔德意志民主共和国〕赫尔曼·路德维希 著

天津市化学纤维试验厂 译

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 1/32 印张: $10\frac{6}{32}$ 字数: 228 千字

1977年3月 第一版第一次印刷

印数: 1—7,000 定价: 0.81 元

统一书号: 15042·1382

译者的话

无产阶级文化大革命以来，在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国化学纤维工业战线和其他战线一样，“到处莺歌燕舞”，革命蓬勃发展，生产蒸蒸日上，呈现出一片欣欣向荣的兴旺景象。

为了适应我国化学纤维工业发展的需要，遵循毛主席关于“洋为中用”的教导，我们翻译了赫尔曼·路德维希编著的《聚酯纤维化学与工艺学》一书，供化学纤维工业战线的工人、技术人员和科学研究人员参考。

毛主席教导我们：“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。”对于这本书，如同对待一切外国文化一样，应当遵循毛主席的上述教导，批判地吸收，为我所用。

最初本书是根据德意志民主共和国赫尔曼·路德维希原著第一版的1968年版英译本翻译的，以后又根据德文原著1975年第二版核对，并相应地补充了新的内容。

在翻译过程中曾得到天津纺织工学院、南开大学、天津石油化纤厂、天津针织研究所、天津染料研究所、天津外语学院、天津人民图书馆等单位有关同志的协助，余振浩同志并对译稿进行了全面的审核与校对，特此表示感谢。

由于译者翻译及技术水平有限，错误之处难免，希望读者给予批评指正。

天津市化学纤维试验厂

目 录

第一章 聚酯纤维的发展史	(1)
第二章 聚酯纤维生产的基本原理及工艺流程	(4)
第一节 聚酯生成的基本原理	(4)
第二节 聚酯结构的基本原理	(7)
一、分子量	(7)
二、玻璃化温度	(8)
三、分子间力	(9)
四、结晶度	(9)
五、定向	(15)
第三节 聚酯长丝及短纤维的制造工艺流程	(18)
一、缩聚工艺流程	(20)
二、纺丝工艺流程	(26)
三、纺出丝制成短纤维的工艺流程	(31)
四、纺出丝制成纺丝长束的工艺流程	(31)
五、由纺出丝制成粗丝的工艺流程	(33)
六、由筒子丝制成细丝的工艺流程	(33)
七、聚酯棕丝的制造工艺	(37)
第三章 原料	(38)
第一节 乙二醇的制备	(39)
一、氯化法	(39)
二、直接氧化法	(39)
三、由环氧乙烷制乙二醇	(40)
四、乙二醇的纯度	(41)
第二节 对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯的合成 方法	(47)

一、起始原料——苯	(47)
二、起始原料——甲苯	(49)
三、起始原料——对二甲苯	(54)
四、起始原料——对二异丙苯	(69)
五、起始原料——邻或间苯二甲酸	(71)
六、对苯二甲酸的提纯	(73)
七、对苯二甲酸二甲酯的制取	(76)
第三节 改性聚酯纤维的原料	(85)
第四章 聚酯制造的化学与工艺学	(91)
第一节 综述及经济考察	(91)
第二节 聚对苯二甲酸乙二酯制造方法的化学基础	(94)
一、对苯二甲酸双羟乙酯的制造	(94)
二、对苯二甲酸双羟乙酯的缩聚	(106)
三、对苯二甲酸双羟乙酯制造与缩聚时的添加物	(113)
四、聚对苯二甲酸乙二酯生成的化学机理	(122)
五、聚对苯二甲酸乙二酯生成的动力学	(127)
六、齐聚物	(131)
七、副反应	(135)
第三节 聚对苯二甲酸乙二酯的制造工艺	(153)
一、间断酯交换法	(153)
二、连续酯交换法	(179)
三、直接酯化法	(184)
四、环氧乙烷与对苯二甲酸的加成法	(184)
第四节 聚对苯二甲酸乙二酯的分析和检验方法	(186)
一、溶液粘度的测定	(186)
二、熔体粘度的测定	(192)
三、熔点的测定	(196)
四、含水量的测定	(197)

1102912

五、端基的测定	(198)
六、乙二醇含量的测定	(205)
七、分子量分布的测定	(207)
八、催化剂含量的测定	(213)
第五节 共聚酯以及化学结构与聚对苯二甲酸乙	
二酯不同的用作纤维原料的其它聚酯	(214)
第五章 聚酯的熔融纺丝	(219)
第一节 熔融纺丝设备的原理与操作	(219)
第二节 纺丝熔体的制造	(221)
一、熔融纺丝用的颗粒与切片	(221)
二、熔融设备	(222)
三、熔融过程的操作程序	(232)
第三节 聚酯熔体的纺丝	(234)
一、纺丝熔体的性能	(234)
二、纺丝装置	(234)
三、纺丝过程的进行	(251)
四、纺丝装置的清理	(252)
第四节 喷丝板下纤维的成型	(254)
一、纺丝条件对拉伸过程的影响	(256)
二、热与膨润剂对未拉伸聚酯丝的影响	(267)
三、纤维冷却装置	(277)
第五节 纺出丝的上油	(278)
第六节 聚酯丝的卷绕及绕筒	(281)
一、卷绕机的一般作用	(281)
二、纺丝拉伸机	(308)
三、聚酯纺丝无纺布(粘合布)	(313)
第七节 由薄膜制扁带丝	(314)

第一章 聚酯纤维的发展史

卡罗瑟斯(Garothers)在1928至1932年期间的著作,奠定了由缩聚物(如聚酯和聚酰胺)制造纤维所用各种方法的基础;论述了环状结构的生成及线型高分子物质的缩聚反应。比肖夫(Bischoff)、费希尔(Fischer)和斯托丁格(Staudinger)也研究了同样的问题,然而,未获经济成效;因此,卡罗瑟斯首先用 α 、 ω -二元醇与 α 、 ω -脂族二羧酸或端羟基脂族羧酸缩聚,制成了高分子量可纺性聚酯。卡罗瑟斯及希尔(Hill)等,结合分子蒸馏或简单地在缩合熔体中通入氮气进行缩聚,最后制得了成纤聚酯。乙二醇与癸二酸缩聚生成的熔体(熔点 75°C),用一玻璃棒接触即可拉成丝;当这些丝固化时,可拉伸至原长的四倍。这一卡罗瑟斯称之为冷拉的过程使丝耐断裂和抗弯曲。卡罗瑟斯和希尔还制成了其他成纤聚酯,这些是丙二醇与十六烷二酸(熔点 75°C)、端羧基酸(熔点 65°C)和端羟基十五烷酸(熔点 95°C)的反应生成物。为了将他们的发现应用于工业化生产,卡罗瑟斯等转而注意聚酰胺,因为脂族二元酸和二元醇制成的聚酯的软化点比相应的聚酰胺低得多。在这方面,卡罗瑟斯于1931年用己二胺和己二酸制成的聚酰胺“66”,即所谓的“尼龙”,经证明极为适用。聚酯与相应的聚酰胺之间熔点差异很大,因此,热稳定性(如耐熨烫)差别很大。

反应物	生成物	熔点($^{\circ}\text{C}$)
癸二酸+乙二醇	聚酯	75

癸二酸+乙二胺	聚酰胺	254
乙二酸+乙二醇	聚酯	57
乙二酸+丁二胺	聚酰胺	278

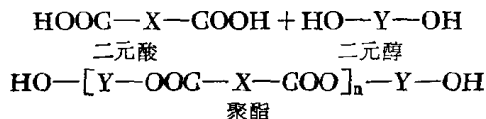
卡罗瑟斯等用聚酯和聚酰胺在成纤方面开始取得了如此显著的成就，所以其他学院和研究部门也从事这项工作，并已扩大到其他方向；特别注意用既经济而又可使聚合物变为优质纺织品的一类化学物质来代替卡罗瑟斯所用的二元酸、二元胺、二元醇或氨基酸。在这项研究过程中，施拉克(Schlack)于1938年发现了用己内酰胺制造聚酰胺的方法，这种己内酰胺可廉价生产，且易于提纯。此法已为全世界采用，特别是用连续法(VK法)大规模生产。

为了使缩聚物所制成的纤维具有较大的热稳定性和较高的熔点，施拉克和路德维希(Ludewig)于1939年用对苯二甲酸制成了聚酰胺“韦德烈纶”(Wetrelon)。同时，也试用过其他芳族二元酸，例如，休伯特(Hubert)和路德维希用萘撑二元酸代替脂族二元酸缩聚而制得聚酰胺。

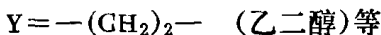
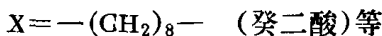
早在二十世纪四十年代，施拉克及温菲尔德(Whinfield)和迪克逊(Dickson)，几乎在同一时期内都用对苯二甲酸制成了聚酯纤维。温菲尔德和迪克逊偏重使用对苯二甲酸和乙二醇混合物制取聚酯，而施拉克则主要着重于用对苯二甲酸和1,4-丁二醇制得聚酯。这两种聚酯均为结晶体，而且很适用于成纤。不同聚酯的熔点取决于二元醇中CH₂基的个数(图1-1)。温菲尔德和迪克逊所选择的组合，从经济上和应用于纺织的观点来看，都最为有利，因此，工业上采用对苯二甲酸和乙二醇制造聚酯纤维，而不用其他组合，如对苯二甲酸和对环己二醇制造聚酯纤维。

下列通式，表示卡罗瑟斯、施拉克、温菲尔德及迪克逊

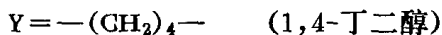
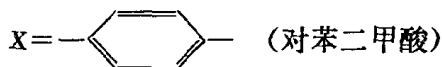
的研究工作之间的关系:



卡罗瑟斯:



施拉克:



温菲尔德和迪克逊:

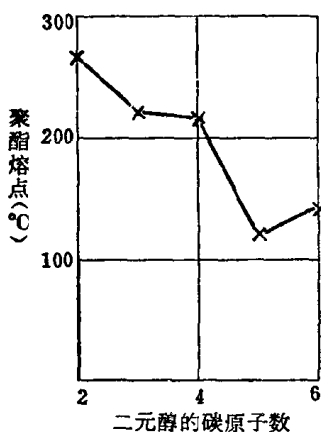
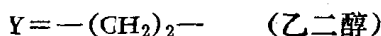
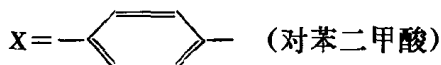


图 1-1 对苯二甲酸与 α, ω 二元醇制的聚酯熔点

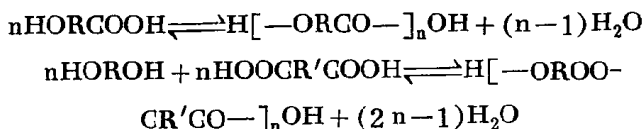
第二次世界大战期间聚酯纤维发展缓慢, 因此, 直至二十世纪五十年代初, 聚酯纤维在各国尚未大规模生产。

英国的帝国化学工业公司(I. C. I.) 和美国的杜邦(DuPont)公司 1947 年从英国曼彻斯特的卡利科印染者协会获得了聚酯纤维专利权后, 温菲尔德和迪克逊发现的聚酯纤维才得到大规模发展。

第二章 聚酯纤维生产的基本原理及工艺流程

第一节 聚酯生成的基本原理

羧酸的 OH 基与醇的 OH 基反应后生成酯。这些基团出现在双官能化合物的末端时，可生成线型结构的聚酯。然而，这里的前提是酯化时所生成的化合物（水，醇等）应迅速从反应混合物中除去，以便使反应平衡移向生成缩聚物的方面。



单官能的羧酸和醇之间或单官能化合物与双官能化合物之间的反应，不会生成聚酯。三官能或多官能化合物反应时，将生成具有支化交联大分子链的聚合物。这类聚酯因不是线型结构，故不适宜于制造纤维。

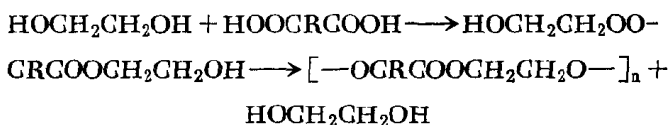
当二羧酸、二元醇或氨基醇等单体反应生成稳定的环时，就会妨碍线型链的生成。所以要选择适当的化合物，使其不能生成五节环或六节环。

在实验室中，线型聚酯可用下法由二羧酸和二元醇制成：

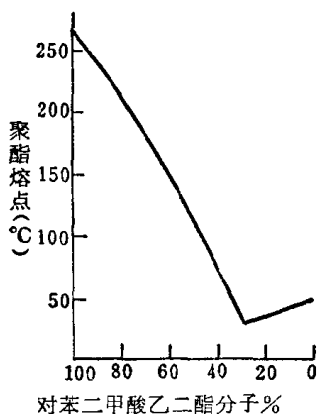
1. 二羧酸与二元醇的酯化；

2. 二羧酸酯与二元醇的酯交换；
3. 二羧酰氯与二元醇的反应；
4. 二羧酸与二醋酸的二元醇酯反应；
5. 二羧酸酯与二醋酸的二元醇酯反应。

实际上，特别是生产聚对苯二甲酸乙二酯时，用二羧酸酯和过量乙二醇酯交换而生成聚酯是最适宜的。过量乙二醇的存在，首先将得出该种酸的双羟乙酯，进一步反应时脱去过量二元醇而转为高聚合度聚酯。



除对苯二甲酸和乙二醇或对环己二甲醇生成的聚酯外，还逐渐生产共聚酯，如对苯二甲酸，间苯二甲酸和乙二醇生



对苯二甲酸乙二酯分子%

图 2-1 以乙二醇、对苯二甲酸和己二酸所制成的共聚酯的熔点。

成的聚酯。同样对苯二甲酸与乙二醇缩聚时，也有加入癸二酸和己二酸的。为了制得适合纺织用途的产品，除对苯二甲酸之外，所用的第二种二羧酸只加很少的量。埃德加 (Edgar) 和希尔曾发现由乙二醇、对苯二甲酸和己二酸制成的共聚酯，其熔点显著下降 (图 2-1)。

根据科尔沙克 (Korschak) 的研究，表 2-1 中列举了由乙二醇与对苯二甲酸及其分别与乙二酸、与丁二酸、与戊二酸、与己二酸、与壬二酸；与癸二酸以不同的分子百分比所制得的许多共聚酯的熔点。

加入这些不同组份，不但改变熔点，而且也影响结晶趋势。聚对苯二甲酸乙二酯能很好地结晶，而聚邻苯二甲酸乙二酯和聚间苯二甲酸乙二酯，则几乎没有结晶的趋势。因为高结晶度的聚合物是生产高强度纤维所必不可少的，所以，聚邻苯二甲酸乙二酯和聚间苯二甲酸乙二酯都不能用于制造纤维。由乙二醇、对苯二甲酸和少量其他二羧酸制成的共聚酯，在某种情况下能制成有用的纤维，可染出比一般聚对苯二甲酸乙二酯纤维更深的色调。由不同聚酯组合而成的嵌段缩聚物，能象未改性聚对苯二甲酸乙二酯一样地进行纺丝和拉伸，然而，关键在于注意选择聚酯，因为有些聚酯，特别是聚丁二酸乙二酯，在熔体中由于交换反应，很快就转化为混合聚酯。用10%对环己二甲酸乙二酯改性的聚对苯二甲酸乙二酯，它是特别稳定的嵌段缩聚物。由它制成的纤维的染色性，要比聚对苯二甲酸乙二酯纤维好得多。

表 2-1 共聚酯的熔点

共聚酯的组成	熔点(°C), 酸比(分子%)									
	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90	0:100
乙 二 醇										
对苯二甲酸, 乙二酸	246	—	238	—	218	—	172	—	87	148
对苯二甲酸, 丁二酸	224	202	128	56	38	37	35	26	68	83
对苯二甲酸, 戊二酸	223	—	158	—	109	—	114	—	18	14
对苯二甲酸, 己二酸	227	212	203	172	127	61	16	8	35	38
对苯二甲酸, 壬二酸	227	198	141	135	110	70	20	30	40	47
对苯二甲酸, 癸二酸	237	215	173	132	125	75	41	50	64	73

第二节 聚酯结构的基本原理

这里只论及聚酯结构的主要原理。关于纤维的结构和形态以及研究方法的细节已有文章发表过。制成能使用的纤维的最重要前提，是高分子线型结构和在纺丝及拉伸过程中所产生的结晶和定向，使大分子相互牢固联结。下面简要地谈一下有关分子量、玻璃化温度、分子间力、结晶度和定向度的重要知识。

一、分子量

根据卡罗瑟斯的报导，可纺丝的聚酯，其平均分子量必须达到大部分大分子链的长度至少为 1000 \AA 的程度。表 2-2 列出卡罗瑟斯和纳塔 (Natta) 在研究端羟基癸酸制成的聚酯时所得的结果。

这些数据在一定条件下，也适用于聚对苯二甲酸乙二酯。这种聚酯，也是在分子量约由 15,000 开始才显出良好

表 2-2 由端羟基癸酸制得的聚酯的分子量和纤维的成形

分子量 (数均)	计算的平均 链长 (\AA)	熔 点 ($^{\circ}\text{C}$)	可 纺 性	拉伸性	纤维强度 (公斤/毫米 ²)
780	60	66~67	无	—	—
4,170	313	74~76	无	—	—
5,670	440	73~75	短的纤维	无	—
7,330	570	74~75	长的纤维	无	很小
9,330	730	75~76	长的纤维	有	很小
16,900	1,320	77~78	好	好	13.1
20,700	1,610	77~80	困难	好	12.3
25,200	1,970	75~80	210 $^{\circ}\text{C}$ 以上可纺	有	7.0

的可纺性。然而，这一界限只能说大体上是这样，因为可纺性和拉伸性还受其他因素的影响。

二、玻璃化温度

玻璃化温度（或称二级转变点）对生产聚酯纤维的工艺过程非常重要。这是因为机械性能，如拉伸性、拉伸应力、杨氏模数和切变模量，在此温度下大有变化，并应尽可能在此温度以上进行拉伸（参阅第六章第一节，一）。收缩过程和结晶过程同样也只有在此温度以上才出现（参阅第五章第四节，二）。

在玻璃化温度以下，聚合物呈玻璃样固体状态，此时链段的运动，大布朗运动也被“冻结”。此外，在玻璃化温度以下，许多高聚物表现出硬而脆，但在此温度以上则成为可塑的或象橡胶那样有弹性的。在玻璃化温度以上，部分结晶聚合物的无定形区软化，分子链段的活动性大大增加。聚对苯二甲酸乙二酯的链段可以绕 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 键旋转。温度再高，则芳环开始绕 $-\text{CO}-$ 键旋转。

测定玻璃化温度，可利用机械性能、硬度或可压缩性、比容、介电性能、比热、导热率、折射率等对温度的依赖关系，因为这些函数在玻璃化温度范围内一般是不连续的。用不同方法测定的数值稍有差异。科尔布(Kolb)和伊札德(Izard)用膨胀法测定无定形聚对苯二甲酸乙二酯的玻璃化温度为 67°C ，而詹逊(Jensen)用长度变化法测得的数值为 69°C 。用穿透计法测得的数值（参阅第四章第四节中三），埃德加和希尔报导为 $67\sim 69^{\circ}\text{C}$ ，戴锡克(Diacik)报导为 $69\sim 71^{\circ}\text{C}$ ，赖布尼卡(Rybnikar)报导为 $67\sim 75^{\circ}\text{C}$ 。根据膨胀法测定结晶聚对苯二甲酸乙二酯的玻璃化温度为 $79\sim 81^{\circ}\text{C}$ 。穿透法研

究表明玻璃化温度与整齐度没有关系。用机械振动研究以及用解电和热分析研究表明，玻璃化温度随整齐度提高而有一极大值。此时，密度约为 1.38 克/厘米³。玻璃化温度随分子量的增加也稍有提高。正如熔点一样，玻璃化温度也会由于共缩聚而下降，但与对联苯基二羧酸共缩聚是一个例外，因为大分子链会因此而强化。

三、分子间力

聚酯纤维的良好机械性能，主要是由于大分子间的吸引力所致。成纤能力以及结晶趋势，均取决于这些吸引力。分子链的内聚力可归因于偶极、诱导作用和色散效应所引起的范德华力和氢键。关于聚酯中各种作用力的部分，有分歧的看法。埃德加和希尔认为，对亚苯基键具有特殊重要的意义；苯核的共轭作用使酯基的极性增加，因而生成氢键；根据亨雅(Hunyar)的看法，苯核中的酯基诱导偶极矩，因而产生吸引力；马克(Mark)认为，分子链的内聚力是由于苯核和羰基之间的相互作用力所致。

四、结 晶 度

聚对苯二甲酸乙二酯熔体，经迅速冷却后成为无定形态，它在室温下能保持长时间稳定。聚对苯二甲酸乙二酯加热或拉伸时会结晶，熔体缓慢冷却也会生成结晶聚对苯二甲酸乙二酯。有机液体作用时也会结晶，其中膨润能力起决定性作用[参阅第五章第四节二(四)]。聚合物只能部分结晶，这是它的特殊表现。结晶度和晶体大小对聚酯丝的性能有显著的影响。

结晶部分常用密度法测定，因为测得密度 d 后，结晶

度 α 按已知公式很快可以算出,

$$\alpha = \frac{d_c(d - d_a)}{d(d_c - d_a)}$$

式中, d_a 是非晶形(无定形)部分的密度, 科布氏(Gobbs)和伯顿(Burton)得出数值为 1.331 克/厘米³; 结晶部分的密度 d_c , 按阿斯特布里(Astbury)和布朗(Brown)为 1.47 克/厘米³, 按德宾尼(Daubeny)、布恩(Bunn)和布朗为 1.455 克/厘米³。

然而, 用这种方法测定结晶度, 要受到一些限制。因为不存在两个完全一定的相: “非晶相”和“晶相”, 而是另外还存在不同的过渡态。因此也用“整齐度”一词来代替“结晶度”一词, 往往同时提明所用的测定方法。密度法不能把真晶态和无周期性排列区别开来, 聚对苯二甲酸乙二酯就有这种排列, 同样也有较高的密度[参阅第五章第四节二(三)]汤普森(Thompson)和伍兹(Woods)发现, 非结晶部分的密度随结晶度的增加而减小。当然试样还必须不含有空穴(参阅第六章第一节, 四)。未拉伸和拉伸的聚酯丝的结晶度因热处理而有不同。密度法所测得的结果, 将在第五章第四节二(三)和第七章第四节一中叙述。

X 射线法能更深刻地观察结晶聚合物的结构。X 射线法不但可以测定结晶部分和非结晶部分的定量比, 而且可以测定晶体的大小、形状和晶胞尺寸。图 2-2 表明结晶和非结晶聚酯丝的 X 射线图的巨大差别。由晶区和非晶区散射出来的 X 射线强度比, 是衡量结晶度的尺度。

聚对苯二甲酸乙二酯晶胞的尺寸, 也曾用 X 射线法测定。根据多布尼(Daubeny), 布恩和布朗的研究, 晶胞是三斜体, 其尺寸为: