

934347

石油化工工人技术培训教材

合成纤维生产工艺原理

(中 级 本)

蓝清华 吴文莺 编



中国石化出版社

石油化工工人技术培训教材

合成纤维生产工艺原理

(中 级 本)

蓝清华 吴文莺 编

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 介 绍

本书为石化工人技术培训统编教材，主要介绍纤维的性质及其鉴别方法、合纤原料生产的工艺原理、熔纺和湿纺及其它生产方法的工艺原理、后处理的工艺原理、合纤油剂、合纤原料及成品的测试方法及安全技术知识等。本书除适用于合成纤维操作工人的技术培训外，还可供技校师生参考。

石油化工工人技术培训教材

合成纤维生产工艺原理

(中 级 本)

蓝清华 吴文莺 编

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码：100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 15¹/₈印张 334千字 印1-1800

1991年11月北京第1版 1991年11月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-177-0/TQ·091 定价：7.00元

前 言

本书为中国石化总公司统编合纤工人技术培训教材。由总公司人事部培训处及中国石化出版社组织编写，供合纤操作工技术培训使用。全书分初级、中级两册，本书为中级本，讲授104学时。

通过本课程的学习，将使学员比较全面地了解合成纤维生产过程，从理论上理解和认识过程的工艺控制及现象，提高生产技能。

本书第二章、第三章、第五章、第六章、第七章、第八章由蓝清华编写；第一章、第四章由吴文莺编写。

本书由叶润秋审阅并作了一些修改。经化纤协作组初审，最后由审稿会议复审通过，参加审稿的有李良泉、罗移轩、杨晓华、许平等同志。上海石化总厂王福生同志在本书大纲的起草、审定和本书编写、审定的全过程中作了大量的组织管理工作，发挥了重要作用。在此谨一并致以谢意。

由于我们对编写教材缺乏经验及水平有限，书中难免存在着缺点和错误，希望使用本教材的老师和学员以及其他读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 纤维的性质及其鉴别	1
第一节 成纤高聚物的主要性质.....	1
第二节 各种纤维的物理化学性质.....	16
第三节 纤维的鉴别.....	53
思考题.....	66
第二章 合成纤维原料生产工艺原理	68
第一节 概述.....	68
第二节 聚酯生产工艺原理.....	70
第三节 聚酰胺生产工艺原理.....	120
第四节 聚丙烯生产工艺原理.....	148
第五节 聚丙烯腈生产工艺原理.....	150
第六节 聚乙烯醇生产工艺原理.....	164
思考题	177
第三章 熔体纺丝工艺原理	179
第一节 熔体纺丝运动学和动力学.....	180
第二节 熔体纺丝过程中纤维结构的形成.....	190
第三节 熔纺冷却成形中的工程问题.....	208
思考题.....	221
第四章 湿法纺丝工艺原理	222
第一节 成纤高聚物溶解的基本规律.....	222
第二节 高聚物溶液的流变性质.....	235
第三节 湿法纺丝运动学.....	241
第四节 纺丝原液细流的固化.....	250
第五节 湿法纺丝过程中纤维结构的形成过程.....	264

思考题	272
第五章 合成纤维其它生产方法	273
第一节 其它纺丝方法	273
第二节 差别化纤维的生产	283
思考题	309
第六章 后处理工艺原理	311
第一节 拉伸取向基本原理	311
第二节 拉伸取向过程中的结构变化	327
第三节 拉伸对纤维某些物性的影响	337
第四节 热定型过程的物理原理	342
第五节 热处理过程中纤维结构和性质的变化	355
第六节 热定型机理	363
思考题	367
第七章 合成纤维油剂	369
第一节 合成纤维油剂的基本概念	369
第二节 涤纶油剂	387
第三节 腈纶油剂	404
第四节 维纶油剂	411
第五节 丙纶油剂	414
第六节 锦纶油剂	419
思考题	425
第八章 合成纤维测试	426
第一节 短纤维测试	426
第二节 长纤维测试	447
第三节 弹力丝的测试	466
思考题	474
参考文献	475

第一章 纤维的性质及其鉴别

第一节 成纤高聚物的主要性质

一般而言,将分子量低于500的化合物统称为低分子化合物,而分子量大于10000的统称为高分子化合物。高分子化合物又名高聚物,天然或合成高聚物的分子量通常为 $10^4 \sim 10^6$ 。所谓成纤高聚物是指通过化学和机械加工能制成纤维的高聚物,是能制造纺织用纤维的高聚物。

化学纤维的性质既决定于纺丝成形和后处理过程,还决定于所采用的高聚物的性质和结构。因此对成纤高聚物的性质有些基本要术。

以前要求成纤高聚物在升温熔融时不分解(用于熔纺),或者能溶解在合适的易得的溶剂中(用于湿纺或干纺)。目前,除了这些常规的纺丝方法以外,已出现了将高聚物加工成纤维的一系列新方法。例如由不熔和不溶性高聚物的分散体(乳液或悬浊液)纺制纤维;用机械切割方法由本体高聚物制造纤维材料;用各向异性高聚物溶液(液晶)纺制纤维;以及直接将单体转变为高聚物并形成纤维等。因此,对成纤高聚物不仅要求其具有形成纤维的能力,而且要求纺成的纤维具有较好的综合性能,如纺织性、实用性等。

一、对成纤高聚物性质和结构特性的要求

(一) 成纤高聚物大分子必须具有线型结构

大分子的形状和高聚物的性质有密切关系。一般来说线

型高聚物可以溶解或熔融，但支链越大越难熔融或溶解，体型高聚物则既不能溶解也不能熔融。因此，要求成纤高聚物的大分子必须具有线型结构，且没有明显的支链和大的侧基。一些高聚物的链节结构和相应单体如表1-1所示。

(二) 分子量较高，且分子量分布窄

分子量大是高聚物的最基本特征，高聚物的许多优良性能均和分子量有关。高聚物的分子量和分子量分布，是影响纤维结构和性质的重要因素。成纤高聚物的分子量必须达到一定值时才有形成纤维的能力，低于某一数值就不可能形成纤维，或不能制得强度和弹性较满意的纤维。例如，石蜡同聚乙烯都具有相同的化学组成，但石蜡分子量较低，不能形成具有机械强度的纤维。又如锦纶-66的平均分子量一般在16000左右，才出现好的可纺性和可牵性。聚丙烯腈适宜于干纺的高聚物，分子量需达35000~50000，湿纺的平均分子量则要在53000~106000之间，才有一定的强度和弹性。而分子量低于20000时即使勉强能纺丝，但却因强度太低而不能应用。目前常用的几种成纤高聚物，其分子量的最低极限为6000，最高分子量约达300000。几种主要成纤高聚物的分子量如表1-2所示。

高聚物分子量的大小对纤维生产过程和成品纤维性质有很大影响。以锦纶-66为例，假定分子量为无穷大时的性能为 T_{∞} ，则纤维比强度 T 与分子量存在下列关系：

$$T = T_{\infty} - \frac{B}{\bar{M}_n}$$

式中 T ——纤维比强度；

B ——常数；

$\bar{M}_n$ ——数均分子量。

表 1-1 一些高聚物的链节结构和相应单体

高聚物	链节	单体
腈纶	$\left\{ \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right\}$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}}$
维纶	$\left\{ \text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH} \right\}$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{OCOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}$
涤纶	$\left\{ \text{O} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right\}$	$\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
锦纶	$\left\{ \text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH} \right\}$	
丙纶	$\left\{ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right\}$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
氯纶	$\left\{ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right\}$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$
聚乙烯	$\left\{ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right\}$	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
聚苯乙烯	$\left\{ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right\}$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$

表 1-2 几种主要成纤高聚物的分子量

成 纤 高 聚 物	平 均 分 子 量
聚酰胺-6或-66	15000 ~ 22000
聚酯 (PET) (数均分子量)	19000 ~ 22000
聚丙烯腈 (PAN)	53000 ~ 106000
聚氯乙烯 (PVC)	60000 ~ 150000
聚乙烯醇 (PVA)	60000 ~ 80000
等规聚丙烯 (IPP)	180000 ~ 300000

合成纤维的玻璃化温度、强度、密度等都符合这一关系式。

在一定的范围内，合成纤维的物理-机械性能随分子量的增大而提高，但提高的速度逐渐减小。在达到某一极限时，分子量的继续提高对纤维的机械强度影响不大。相反，由于分子量太高，还会使纺丝熔体或纺丝溶液过于粘稠，流变性变差给成形加工带来困难。锦纶-66的比强度与数均分子量的关系见图1-1。

从图中可以看出，数均分子量在 20000 以下，纤维强度随分子量增加而增加，以后影响就不大。

通常用平均分子量来表示高聚物的分子量。因为高聚物的分子量实际上是多分散性的，分子量的大小有一个分布问题。即使是一种

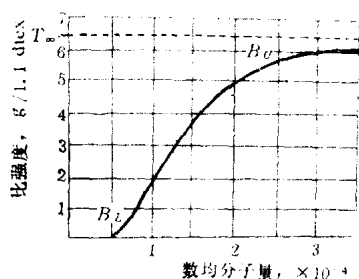


图 1-1 锦纶-66的比强度与数均分子量的关系

“纯粹”的高聚物，也是由化学组成相同而分子量大小不同的分子所组成的同系物。通常，分子量分布比较集中，则称为分布窄；反之，分子量分布分散的称为分布宽。几种纤维的分子量分布如图1-2~1-5所示。

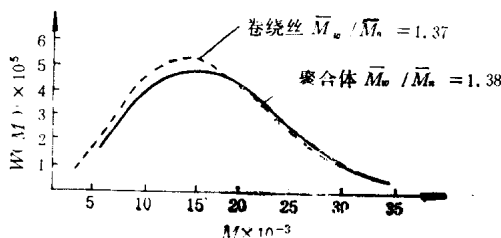


图 1-2 锦纶-66的分子量分布曲线

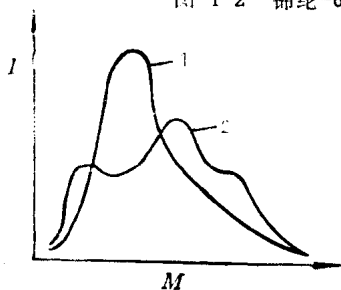


图 1-3 腈纶的分子量分布

1—溶液聚合的聚合体；
2—多相聚合的聚合体

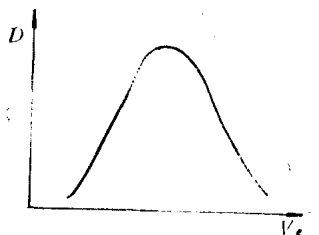


图 1-4 维纶原料PVAc的
GPC淋洗曲线

(GPC是凝胶渗透色谱
法的英文缩写简称)

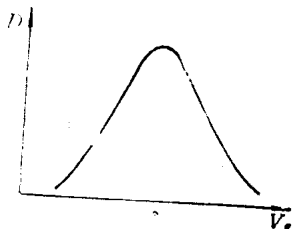


图 1-5 涤纶切片PET的
GPC淋洗曲线

分子量的多分散性也可用
分散指数 μ ($\mu = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$) 来表
征。 μ 值越大，分子量的多分
散性就越大。

工艺上要求分子量的分布
要尽可能的窄。分布宽对熔体

粘度和熔体的流变性以及纤维的物理性能有很大影响。如分子量分布宽，特别是含有高分子量的尾端，则严重影响其流变性质，使熔体粘度增大，熔体流动的非牛顿性强，弹性也大，从而导致可纺性变坏，成形过程的不均匀性和不稳定性增大。对涤纶纤维的研究表明，与分子量分布窄的纤维相比，分子量分布宽的纤维平均强度低，伸度大，耐疲劳性低，强伸率不均率也较大，且纺丝温度难以控制。

又如对锦纶-66卷绕丝的研究表明，断裂应力随着分子量分布的加宽而降低，如图1-6所示。

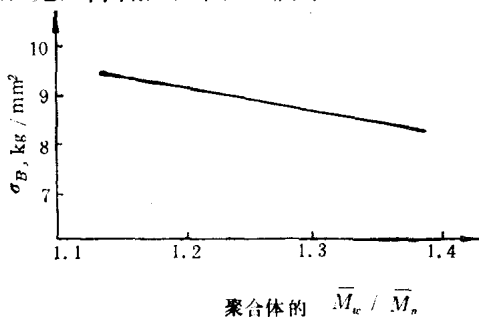


图 1-6 分子量分布与断裂应力的关系

(三) 要有足够的分子间作用力

如果分子间作用力很小，则纺丝液不能拉成连续丝条，或纺制成纤维的物理机械性质较差。为了使纤维具有良好的性能，要求成纤高聚物的大分子间具有足够的作用力。而大分子间的作用力则与大分子的分子量、极性结构、大分子的规整性、定向度及大分子间距离等有关。

大分子间的相互作用以氢键为最强，氢键的键能一般为 $21 \sim 33 \text{ kJ/mol}$ 。所有的天然纤维及大多数合成的成纤高聚物都含有极性基团，在大分子间能形成氢键具有强烈的相互作用。例如具有强极性基团的聚丙烯腈甚至在低结晶度时也

能纺制良好的强度高的纤维。然而侧基的存在会减少形成氢键的可能性，且降低大分子间的作用力。侧基越大、越多，这种影响就越明显。

在极少数情况下，采用不含极性基团但具有立体规整性结构并有严格线型结构组成的成纤高聚物，如聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃，制得的纤维仍具有很高的强度。这可能是由于等规的或线型的非极性大分子紧密敛集并高度结晶的缘故。

（四）在常温下具有一定的结晶性

为了制得具有最佳综合性能的纤维，成纤高聚物应有形成半结晶结构的能力。这是因为结晶的存在，使大分子相互间不易滑移，使纤维具有一定的强度；而非晶区的存在又使纤维具有柔韧性。完全结晶的纤维则失去了纤维应有的柔韧性，因此需要结晶区和非晶区交替存在，使纤维既具有一定的强度，又具有适度的柔韧性。

成纤高聚物中非晶区的存在还决定了纤维的染色性、吸湿性以及其它的一些重要使用性能。

（五）有较高的熔点或软化点

高聚物的熔点或软化点应大大高于允许使用温度，并应具有一定的热稳定性，以便加工成纤维，并使纤维具有实用价值。

（六）有较高的玻璃化温度 T_g

非晶态成纤高聚物的玻璃化温度 T_g ，应高于使用温度。

玻璃化温度 T_g ，决定了纤维的耐高温极限，在玻璃化温度太低的情况下，高聚物应具有高结晶度。

高聚物的性质对纤维性质的影响概括在表1-3中。高聚物的性质只说明这种物质所具有的潜力，纤维性质则决定于加工过程中所形成的结构，而加工质量可以用高聚物性质被

利用的程度高低来衡量。

表 1-3 由高聚物特征决定的纤维性质

高聚物的性质和特征	纤维性质			
	抗拉强度	弹性模量	熔点	扩散
分子量	√	√		
链刚性		√	√	
结构规整性	√	√	√	√
分子间力	√	√	√	√
结晶能力	√	√	√	√
极性基团含量	√	√	√	√

二、成纤高聚物的热性质

高聚物加工成化学纤维的可能性和纤维的性质与高聚物的热性质有密切关系。因而在选择成纤高聚物时，应当考虑以下四个温度，即玻璃化温度、热分解温度、熔融温度和脆化温度。

(一) 玻璃化温度 T_g

高聚物的玻璃化温度对评价纤维的形变性质来说，是一个重要的指标。

将成纤高聚物在一定的外力作用下以一定的升温速度加热，可以看到随着温度的改变，高聚物表现出一系列不同的形变。高聚物的形变随温度而变化的曲线如图1-7所示，一般称为温度-形变曲线，又称热机械曲线。

由曲线看到，高聚物在 T_g 以下受一定的外力作用时，形变值较小，约为0.01~0.1%。此时，高聚物具有玻璃固体的特征，称为玻璃态， T_g 称玻璃化温度。高聚物的玻璃

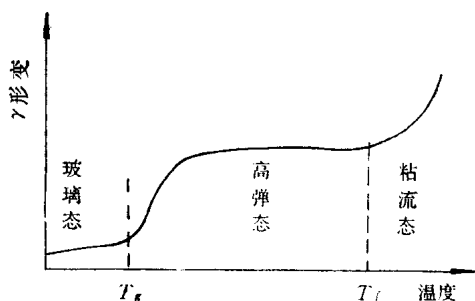


图 1-7 非晶态高聚物的温度-形变曲线

化温度是表示大分子链段开始运动的温度。在 T_g 以上，大分子中的链段开始发生热运动，在外力作用下形变值很大，可为原长的100~1000%。此时的高聚物具有橡胶特征，出现高度的弹性形变，称为高弹态。具有高弹形变的特征，是高聚物的特征。

如将高聚物继续加热升温，链段的热运动进一步克服大分子间的作用力，使整个大分子链做相对移动。当加温至流动温度 T_f 时形变大大发展。高聚物的粘流态对实际生产有很大的意义。化学纤维的纺丝成形就是将高聚物加热熔融或用溶剂溶解，使之成为粘流体，然后通过喷丝孔挤成细流来实现的。

一般高聚物是在它的玻璃态下使用的。因此，成纤高聚物的 T_g 不应过低，否则熔点（或流动温度）会过于接近使用温度，使纤维失去实用价值。玻璃化温度和熔点 T_m 之间存在下列经验关系式(K)：

$$\frac{T_g}{T_m} = 0.5 \sim 0.67$$

玻璃化温度与高聚物的分子间作用力以及高分子的规整

性有关。对于半结晶高聚物，随着取向度和结晶度增大， T_g 明显提高。各种成纤高聚物的玻璃化温度见表1-4。

表 1-4 几种成纤高聚物的玻璃化温度

高 聚 物	$T_g, ^\circ\text{C}$
聚 丙 烯	-18
聚己内酰胺	45
聚己二酰己二胺	45
聚丙烯腈	104、130
聚乙烯醇	85
聚对苯二甲酸乙二醇酯	69

(二) 热分解温度 T_d

成纤高聚物的耐热性是其重要的特征之一，它可以反映纤维在制造和使用过程中，可能发生的热裂解和热氧化裂解速度。在很多情况下，高聚物是否能采用熔融纺丝法成形以及纤维的热定型条件，都要受到可能发生的热裂解或热氧化裂解的限制。

通常用高聚物发生化学分解的温度来表征其耐热性。当然这种表示方法并不十分精确，因为它没有考虑到温度和介质作用时间的长短等因素。几种主要成纤高聚物的热分解温度如表1-5所示。

在熔纺成形中，由于在熔体中含有微量水分和空气，这些微量的杂质在高温时必然要和熔化了的高聚物发生化学反应，因此我们观察到的纺丝熔体热分解现象事实上是热裂解、高温氧化、高温水解、甚至还有其它副反应的 综合结果。对聚酯来说，由于其大分子中含有酯基结构，所以由高

表 1-5 几种成纤高聚物的热分解温度

高 聚 物	热分解温度, °C
聚 乙 烯	350 ~ 400
等规聚丙烯	350 ~ 380
聚丙烯腈	200 ~ 250
聚氯乙烯	150 ~ 200
聚乙烯醇	235 ~ 250
聚己内酰胺	300 ~ 350
聚对苯二甲酸乙二醇酯	300 ~ 350

温水解所反映出来的裂解现象是很突出的。由于微量的水就能显著地引起分子量的下降, 因此在涤纶生产过程中应特别注意涤纶切片的干燥。

聚丙烯是碳链高分子, 在高温时C—C链不会发生水解反应, 但它对高温氧化却很敏感, 所以在纺丝时常添加抗氧剂。

高聚物在高温下单纯受热而发生的裂解称为热裂解。热裂解与化学键的键能有关。高聚物的热裂解温度决定于大分子中最薄弱的化学键的断裂温度。显然键能越大, 热裂解温度也越高。

通常高聚物的实际分解温度 T_d 总是比热裂解温度 T_c 低。常用的一些熔纺纤维品种 T_d 约在300°C左右。

应当指出, 热裂解现象不但和温度有关, 还和在高温下停留的时间长短有关。停留时间长, 产生明显热裂解的温度则低, 反之亦然。如含酰胺键的非活性高聚物, 当使用期为10s时, 分解温度范围为400~530°C; 如使用期为1h, 分解温度则降至310~400°C。

(三) 熔解温度 (流动温度)