

化纤工艺与性能

产品教研室

(下 册)

无锡轻院纺织分院

目 录

第五章 丙纶纤维的生产与性能.....	1 4 2
一、 聚丙烯的结构与性质之关系.....	1 4 2
二、 聚丙烯纤维生产过程特点.....	1 4 5
第六章 腈纶纤维的结构与性能.....	1 4 9
第一节 概述.....	1 4 9
第二节 腈纶纤维的结构和性能.....	1 5 6
第三节 腈纶纤维生产工艺及其对性质的影响.....	1 6 8
第四节 腈纶复合纤维.....	1 9 7
第七章 维纶的生产、结构与性能.....	2 1 1
第一节 维纶的生产.....	2 1 1
第二节 维纶纤维的结构与性能.....	2 1 9
第八章 其它合成纤维.....	2 2 4
第一节 氯纶纤维.....	2 2 4
第二节 氨纶弹性纤维.....	2 2 5
第九章 粘胶纤维.....	2 3 0
第一节 粘胶纤维的生产.....	2 3 0
第二节 富强纤维生产的工艺特点.....	2 4 9
第三节 粘胶纤维的后处理.....	2 5 2
第四节 粘胶纤维的特性.....	2 5 9

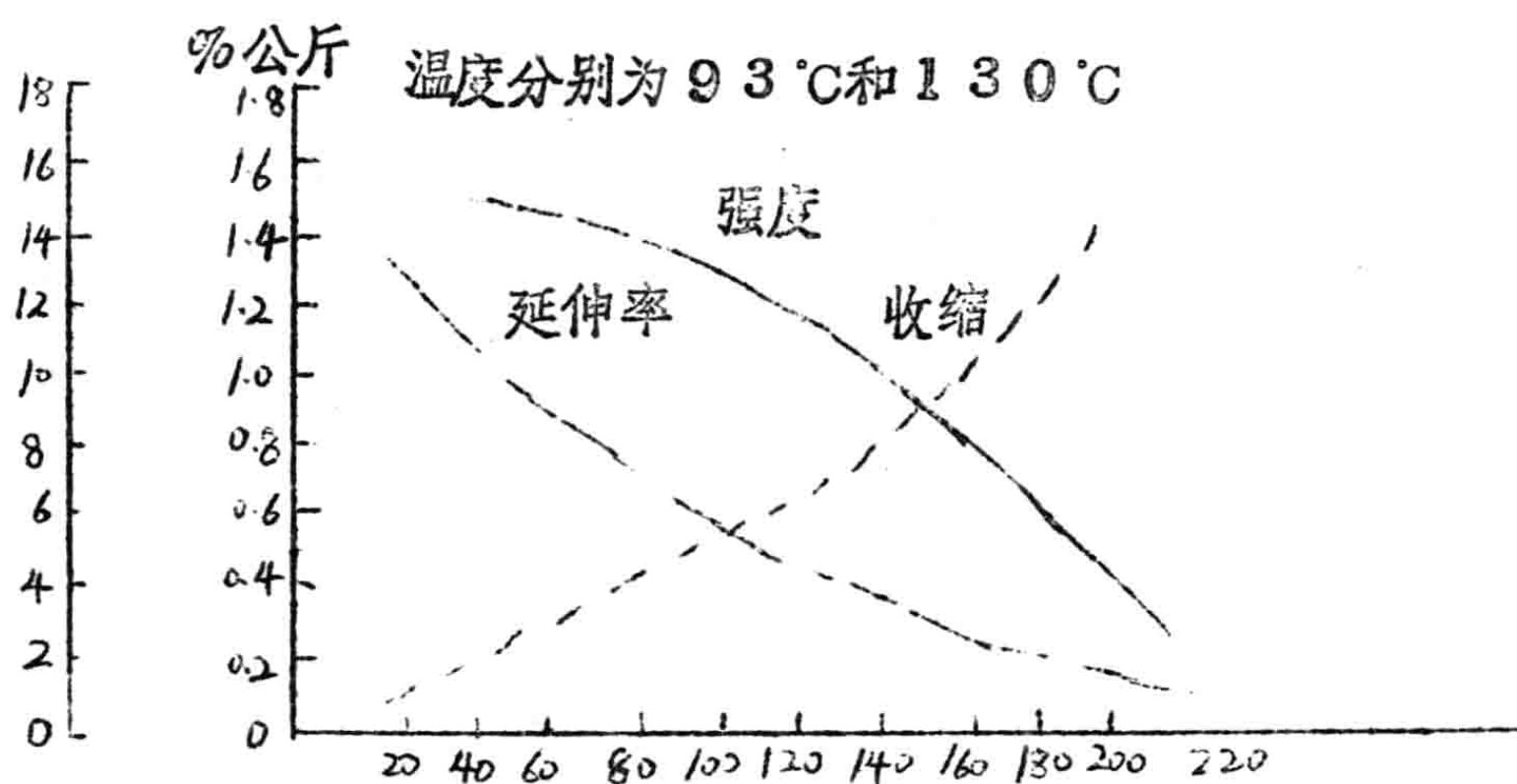
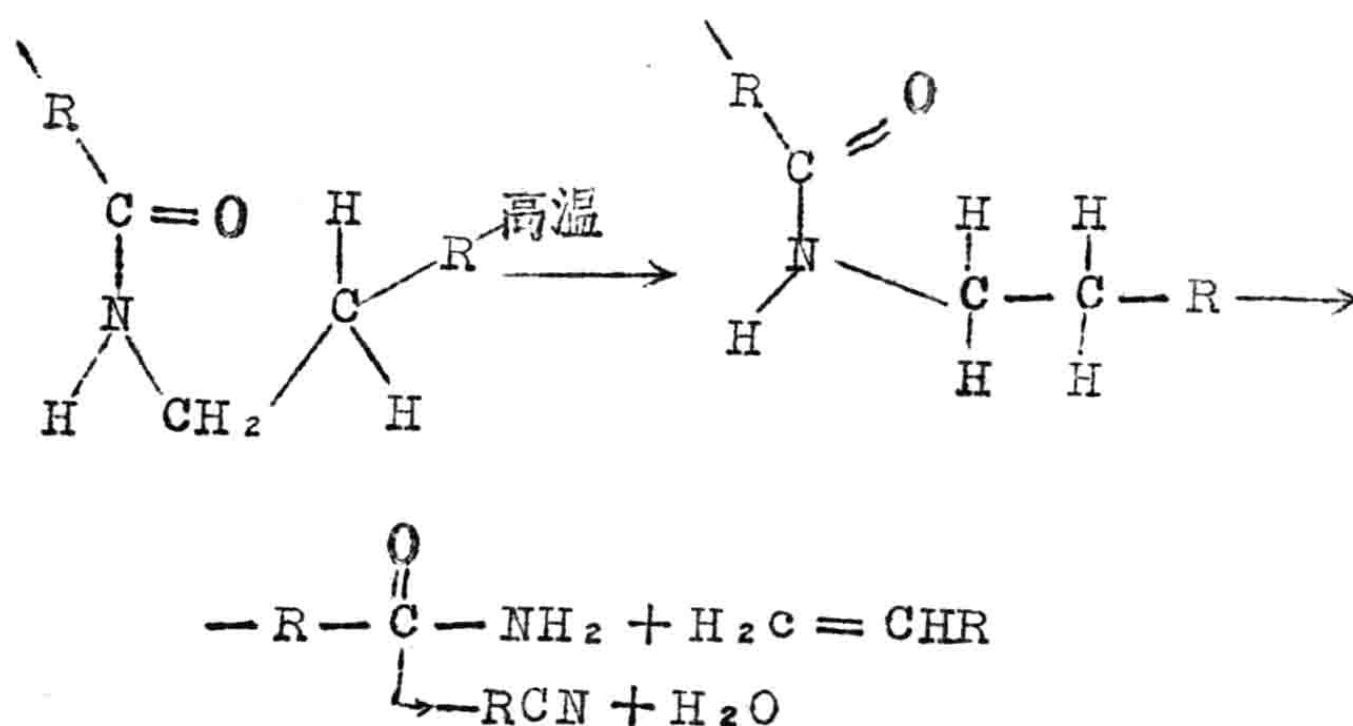


图 4—17 温度对锦纶纤维物理机械性质的影响

锦纶纤维在光的长期照射下，颜色发黄，强度下降。



第五章 丙纶纤维生产与性能

由丙烯经等规聚合得聚丙烯 (Polypropylene), 通过熔融纺丝制成的纤维, 我国称为丙纶。

丙纶自 1957 年首先在意大利实现工业化生产后, 产量增长较慢主要因为丙纶染色困难、易老化、熔点低不耐熨烫, 很难进入衣着用品市场。近年来丙纶被大量用于地毯、绳索、包装方面, 产量有所提高 (表 5—1)

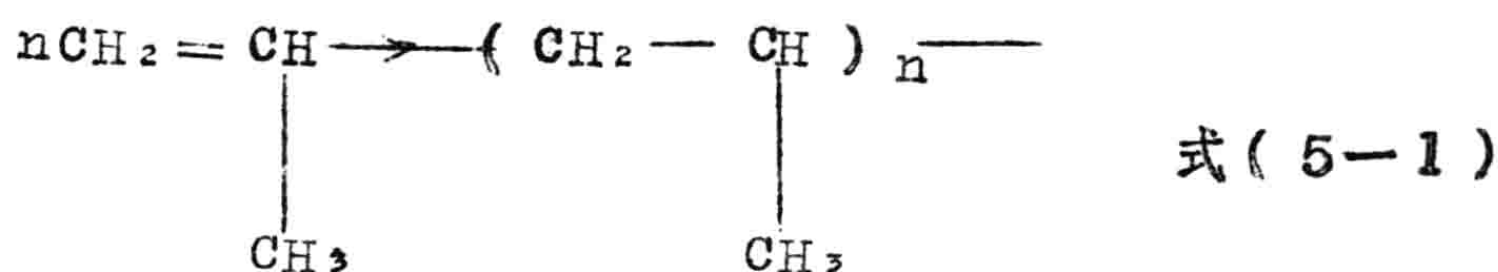
表 5—1 世界丙纶纤维年产量

年 份	1972	1975	1976	1977	1978
(万吨)	35.5	81.1	89.9	95.6	100.0

由于丙纶原料来源丰富、成本低、比重小、性能上具有某些独特之处, 我国今后将会有一定程度的发展。

一、聚丙烯的结构与性质之关系:

聚丙烯是由丙烯聚合而成



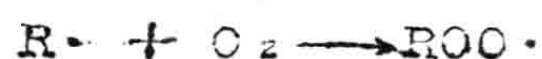
从分子结构角度分析, 聚丙烯的大分子结构相当于聚乙烯大分子 $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$ 中引入弱极性基团 $-\text{CH}_3$ 。而聚乙烯链段 常容易进行内旋转、柔性大, 所以聚乙烯的玻璃化温度仅 -63

°C。而聚丙烯大分子中由于引入甲基，柔性虽比聚乙烯降低，但由于甲基的极性弱，其大分子链的柔性仍比较好，玻璃化温度约为-18°C。所以用通常方法制成的聚丙烯在常温下是橡胶般的弹性体，不宜作为纺织纤维。如以烷基铝和三氯化钛组成的络合物为聚合催化剂（Ziegler-Natta催化剂），使聚丙烯中的甲基在三维空间有规则的排布，这种聚合方法叫等规聚合。制得的叫等规聚丙烯。由于改变了大分子的构象就使等规聚丙烯具有良好的结晶性。具有优良的成纤维能。其熔点达165~170°C。

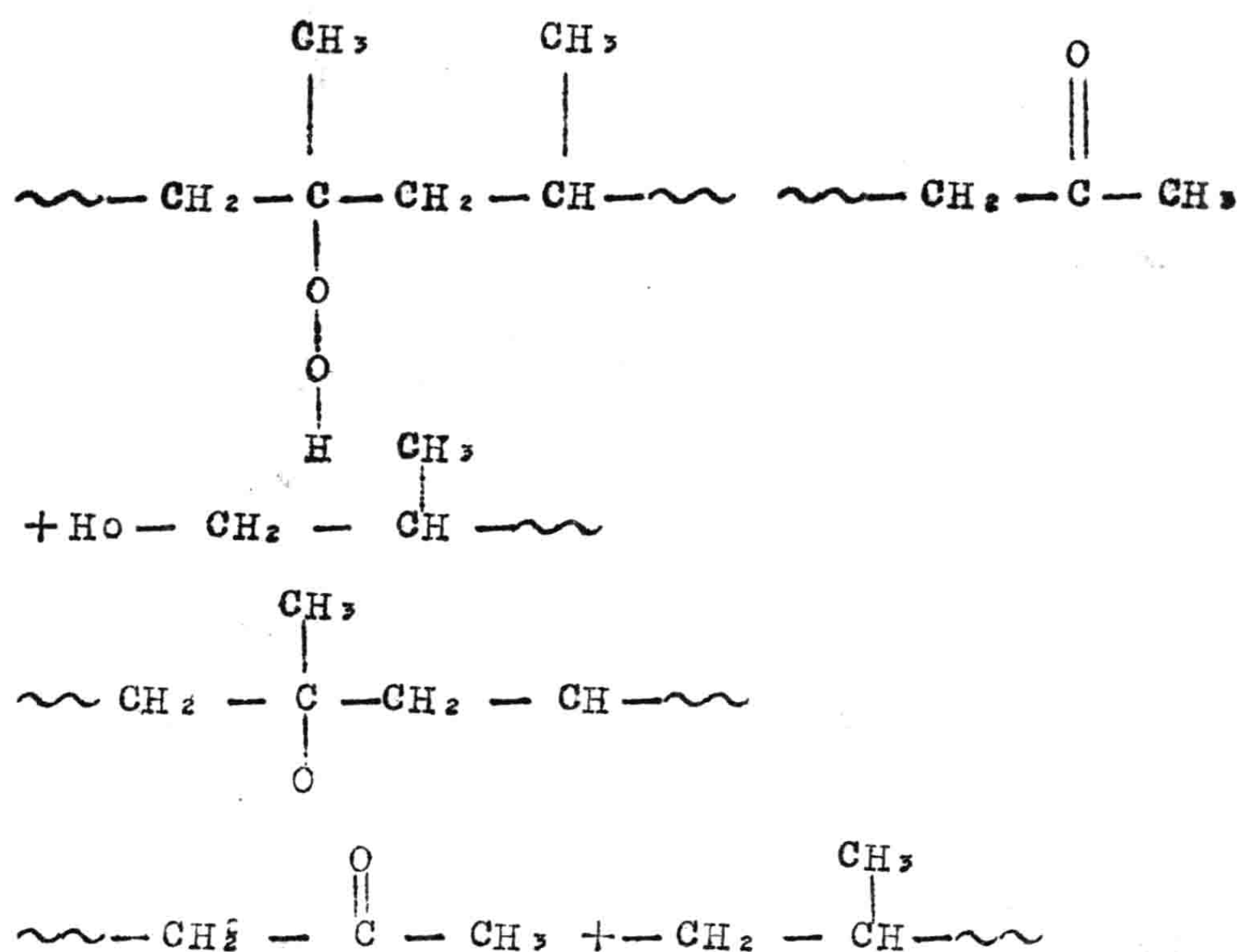
等规聚丙烯的大分子链上虽无强极性基团，分子间引力小，但其结构规整性好，其结晶度可达80%是合纤上结晶度最高之一，所以成品纤维和强度和模量比较高。

聚丙烯大分子链中的叔碳原子上的氢原子相当活泼，在光和热的影响下容易产生活泼的游离基，并引起游离基连锁反应，促使聚丙烯大分子链的断裂，这种现象称为老化。有人曾试验将等规聚丙烯纤维在50°C下存放一年，该纤维就丧失使用价值。

其老化机理如下：



最终大分子链断裂：



目前丙纶生产中为防止老化，常加入防老化过程。防老剂的作用：

- 1、捕获已产生的游离基，使之不能扩展链式降解反应；
- 2、分解已生成的氢过氧化物，使之不能产生新的游离基；
- 3、防老剂本身具有紫外光吸收、消能、屏蔽的作用。

此外，从聚丙烯大分子结构中可看出。大分子上没有亲水性极性基团，所以丙纶的吸湿性非常差。几乎不吸湿。故对丙纶纤维的染色也带来一定的困难。目前采用纺前染色和变性方法，但色谱仍不够全有。正因为丙纶吸湿性差。当然不宜做内衣，即使做地毯也常引起强烈的静电，使人行走在地毯上会有触电感。国外常在丙纶地毯中夹杂部分导电性优良的纤维。防止静电的积聚。

聚丙烯纤维属碳链纤维。又不具强极性的侧基，故其化学稳定性较高。如碱对聚丙烯不起作用，除浓硝酸外，聚丙烯对酸也稳定的。不溶于一般有机溶剂中。

二、聚丙烯纤维生产过程特点：

丙烯聚合成聚丙烯是属于化工厂生产，故本文不作介绍。

聚丙烯由于吸湿性低，在常温下接近零，而且大分子又容易结晶。所以聚丙烯切片在纺丝前不必干燥。

聚丙烯纤维的纺制过程与涤纶纤维类似，首先可用纺涤纶的设备来纺丙纶，但由于聚丙烯与聚酯因大分子结构不同，而造成性能上不同以及纺丝中的流变性方面的不同，纺丝及后加工工艺方面亦有不同，下面就不同点作概要叙述。

1. 聚丙烯大分子链上无极性基团，分子间的引力小，为保证成品纤维具有一定的强度，就要求聚合体的分子量比较高，一般聚丙烯切片的分子量达20万甚至更高。所以聚丙烯熔体的粘度就比较高。属于高粘度熔体纺丝。从上一章介绍中，我们可以知道由于粘度大，纺丝过程就容易发生弹性湍流，使熔体破裂造成断丝。为防止该一现象发生。纺丝的温度就要偏高，使熔体粘度相应降低。故聚丙烯的熔点虽然仅 $165\sim 170^{\circ}\text{C}$ 而纺丝时熔体温度却要控制在 285°C 左右，甚至更高，其原因就在于此。当然增大喷丝孔径，适合降低切变速率亦可防止发生弹性湍流。值得注意的是聚丙烯的热稳定性并不好，高温下容易发生降解，所以纺丝时的温度更应严格控制。

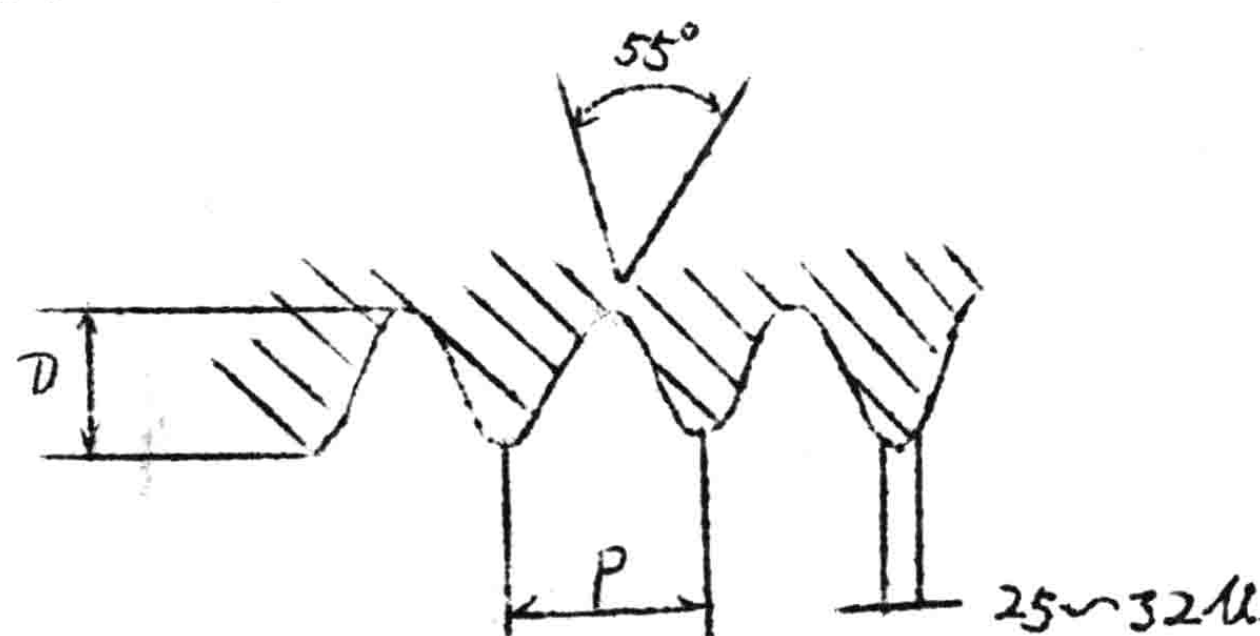
2. 聚丙烯大分子柔性好，玻璃化温度低，分子规整性又好。

故在形成过程同时形成结晶。一般初生纤维结晶度达50%。此外聚丙烯在成形过程中缓慢冷却，生成较稳定的单斜晶体；如骤冷，则生成不稳定的假六方晶体。稳定的晶体在后拉伸时就要用较高的应力，才能达到改变旧的结构重建新的结构目的；而不稳定的晶体在拉伸时就只需要较低的应力。故纺丝后的初生纤维希望形成较多的假六方晶体，为此丝室的温度必须适当控制，通常要求在30℃下。

3. 从热力学角度来衡量，只要条件适当，不稳定的假六方晶体有可能转化为稳定的单斜晶体。故聚丙烯初生纤维放置的时间不宜过长，特别是温度较高的情况下，否则晶体结构转化成单斜晶体，对后拉伸不利，放置室的温度最好控制在20℃。

4. 聚丙烯的纺丝设备除采用一般的熔融纺丝机外，近年来据介绍还有采用薄膜法短程纺设备，是好挤压机出来的固化后的薄膜用带有沟槽的辊筒割裂成纤维。

沟槽数为每吋96条（具有形状见图5—1）。薄膜的厚度为沟槽深度的30~60%。



$$D = \frac{2}{3}P$$

图5—1 薄膜法沟槽辊筒

5. 上油

丙纶的吸湿性非常差，所以无论在纺丝、后加工或纺织加工中防止产生静电的措施尤为突出，通常在纺丝卷绕和后加工过程要进行上油。丙纶油剂目前尚在摸索之中，现在工厂里常采用：

DT	38.0%
OEO	28.6%
C 102	28.6%
司本 80	4.8%

油剂浓度为 1%，出厂纤维含油量控制在 0.12~0.18% 范围。

三、丙纶短纤维产品质量指标

我国目前丙纶产量不大，某些形式的产品无具体规定所统一质量指标，现反将丙纶棉型 1.5~2.0 短纤维质量指标介绍于表 5-2。

表 5-2 丙纶棉型短纤维质量指标 (1.5~2.0)

指 标 \ 级 别	一 等	二 等	三 等
强 力 (克/)	> 4.4	> 4.2	> 4.0
断裂伸长 (%)	≤ 60	≤ 65	≤ 70
细度偏差 (±%)	≤ 8	≤ 10	≤ 12
长度偏差 (±%)	≤ 8	≤ 10	≤ 12
超长纤维 (%)	≤ 4	≤ 6	≤ 8

疵点(毫克/100克)	≤ 20	≤ 40	≤ 50
倍长纤维(毫克/100克)	≤ 20	≤ 40	≤ 100
沸水收缩率(%)	≤ 2	≤ 3	≤ 4
强力不匀率(%)	≤ 15	≤ 18	≤ 20
伸长不匀率(%)	≤ 15	≤ 18	≤ 20
卷曲度(个/厘米)	> 4	> 4	> 4
回潮率(%)	≤ 1	≤ 1	≤ 1

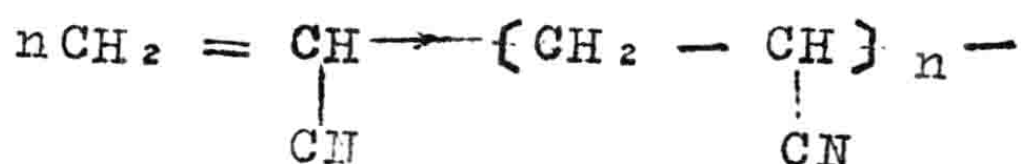
第六章 腈 纶

第一节 概 述

(一) 发展概况

丙烯腈经聚合而后纺制的纤维称之为聚丙烯腈纤维。由于纤维的性质极似羊毛，故又称之为“合成羊毛”。我国的商品名称叫腈纶。

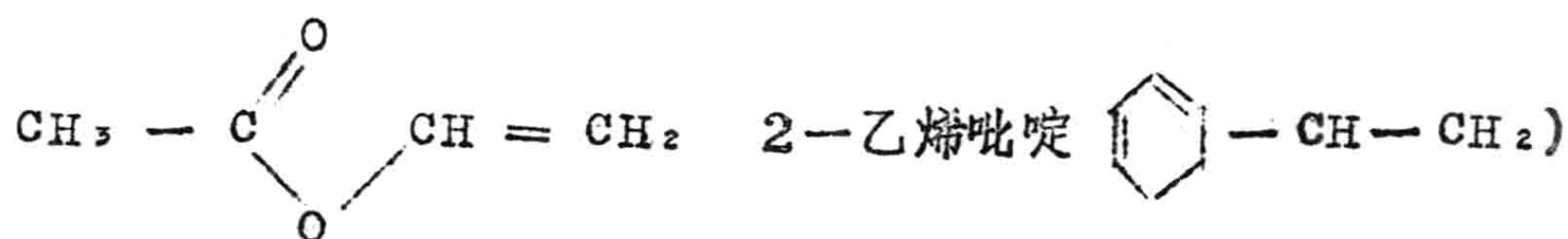
从丙烯腈合成聚丙烯腈，早在1893年就为人们所掌握



但在很长一段时期里，由于难于对聚丙烯腈进行加工，故没有得到工业上的应用。1930年由丙烯腈与丁二烯〔1·3〕共聚制得丁腈橡胶。这种橡胶在第二次世界大战期间得到了广泛的应用。

用丙烯腈的聚合物生产合成纤维起始于1934年。当时用无机盐的浓水溶液作溶剂。所纺制的纤维品质很差，所以没有在工业上得到推广。1942年研究成功以二甲基甲酰胺为溶剂生产聚丙烯腈纤维。经过几年的工业化准备工作，聚丙烯腈纤维于1950年投入了工业化生产。当时所生产的纤维有两个致命的弱点：

(1) 纤维难于染色；(2) 纤维呈脆性。所以没有被广泛地用作纺织原料。后来发现当丙烯腈和少量乙烯基衍生物（如醋酸乙烯



共聚时，纤维的性能得到了显著改善。这以后，聚丙烯腈纤维的生产一直发展很快。目前，世界上已有31个国家，64个工厂生产该种纤维。设备生产能力达到251万吨/年。平均每个工厂生产39000吨/年。

近年来，由于石油化学工业的飞速发展，原料（丙烯）来源十分充沛。同时由于丙烯氨氧化制备丙烯腈的工业化以及聚丙烯腈纤维在改性方面所取得的新成就（如选择最佳的第三单体和膨体纱、复合纤维的出现进一步改善了纤维的染色性、膨松性、回弹性），使聚丙烯腈纤维的生产得到更迅速的发展，成为世界三大合成纤维之一。发展速度仅次于涤纶，产品质量也不断提高。1977年世界产量为177万吨，占合纤总产量的20%。

合成纤维在我国是一个新兴的工业部门，而腈纶生产尤为年短。近些年来，我国腈纶生产从无到有，从小到大，取得了一定的成绩。但无论在纤维生产和后加工的工艺及设备方面都有许多问题急待解决。

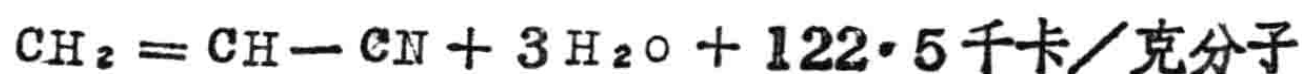
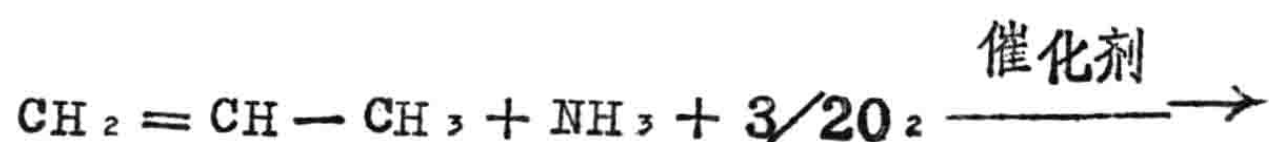
（二）腈纶发展迅速的主要因素：

1、石油化学工业的飞速发展

过去腈纶主要原料来源于电石工业产品乙炔。因电石工业耗电量大、成本高，发展受到限制。

随着石油化学工业的发展，改变了原料来源。目前所探明的石油世界储藏量已达800多亿吨。我国是一个石油资源十分丰富的国家。腈纶主要原料丙烯来自油田气、轻油、渣油、原油裂解或炼油厂石油尾气。不论丙烯来源如何一般纯度大于50%就可使用。

同时对氨也无特殊要求，一般氮肥厂的氨即可使用。



因此，石油化学工业的飞速发展，为腈纶生产提供了丰富、廉价的原料。

2、优良的性能：

腈纶具有许多优良的性能。短纤维蓬松、柔软，极似羊毛，而且某些指标已超过羊毛。如纤维强度比羊毛高1~2.5倍，比重（1.14~1.17）比羊毛（1.30~1.32）轻，织物保暖性比羊毛高10%。因此，腈纶非常广泛地用来代替羊毛或与羊毛、棉花、人造纤维和其它品种合成纤维混纺，制成针织物、毛织物、棉织物、合成毛皮、工业用布及毛毯、地毯等。

腈纶经过加工可以制成膨体纱。这种纱与一般纱不同，由于特别蓬松，可以保存大量空气。因而，不仅保暖性好，手感丰满，还特别柔软。

腈纶初始模量比锦纶高，比涤纶低。一般为40~70克/。在化学纤维中是中等的。另外纤维具有极好的耐光性，它不溶于一般溶剂，不发霉，不怕蛀，对酸和氧化剂有较好的稳定性。

由于上述优良性能，腈纶不仅在纺织工业上已获得了广泛的应用，而且其它工业部门及军用工业材料方面的应用范围也逐年扩大。

3、价格便宜：

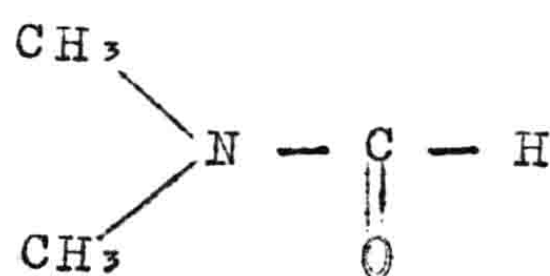
无论原料、建厂基建投资和成品纤维的销售价格在合成纤维中腈纶均属较便宜的一种。而在西欧市场上它比尼龙便宜 1/3。国内短纤维出厂价格为 7000 元/吨。

(三) 几种不同的生产方法:

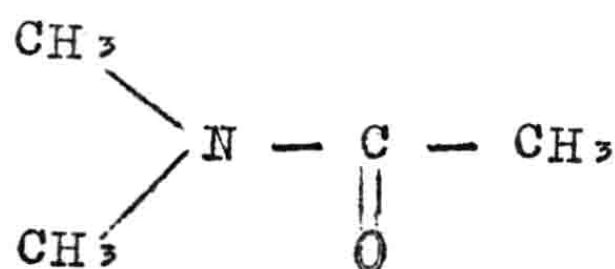
聚丙烯腈一般不能采用熔融纺丝法。因为聚合体的熔点(理论熔点: 317℃)高于其分解温度, 在没有达到熔点以前, 聚合物早已因热分解而破坏(聚丙烯腈于 190~240℃时软化同时分解)。在工业生产中, 聚丙烯腈普遍采用湿纺法或干纺法制造纤维。世界上腈纶短纤维占总产量的 99.7%。采用湿纺法生产腈纶在我国应用很广泛。

用湿纺法生产腈纶。根据所选用的溶剂不同, 目前世界上主要有下列几种生产方法:

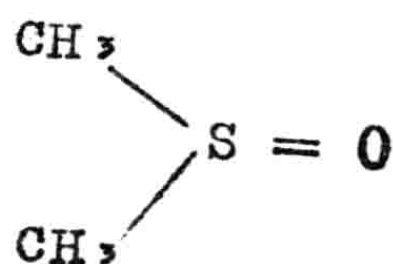
有机溶剂: 二甲基甲酰胺(DMF)法, 二甲基甲酰胺分子式:



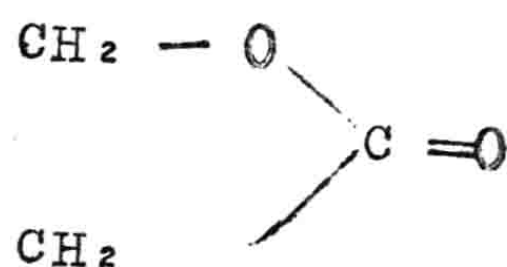
二甲基乙酰胺(DMAC)法。二甲基乙酰胺分子式:



二甲基亚砜(DMSO)法。二甲基亚砜分子式:



碳酸乙烯酯〔EC〕法。碳酸乙烯酯分子式：



无机溶剂：硫氰酸钠法。硫氰酸钠分子式：NaSCN 硝酸法。

硝酸分子式 HNO_3

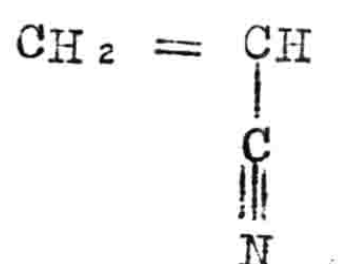
氯化氨法。氯化锌分子式 ZnCl_2

以硫氰酸钠为溶剂，是我国生产腈纶的主要方法。国内硫氰酸钠法主要生产地为：上海、兰州、大庆、淄博、茂名等。

(四) 主要原料及其性质：

1、丙烯腈：

丙烯腈（A·N）是生产腈纶的最主要原料。它是无色具有特殊臭味的液体。易燃、有毒。



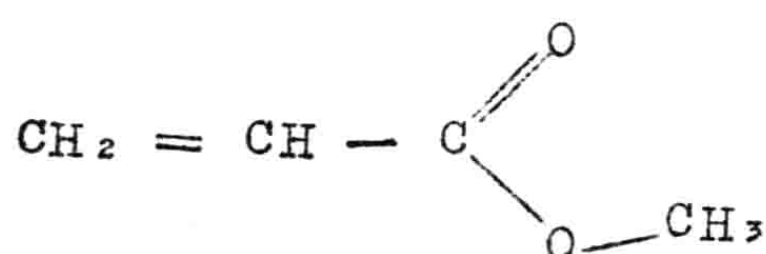
丙烯腈为一不饱和的含氰化合物。从它的分子结构看：它含有碳碳双键（ $>\text{C}=\text{C}<$ ）和碳氮三键（ $-\text{C}\equiv\text{N}$ ）两个官能团。是一个双官能团化合物，利用双键的性质，我们可以把它通过聚合反应制备聚丙烯腈，生产纤维。而氰基（ $-\text{CN}$ ）的存在又使腈纶具有其它合成纤维所没有的独特性能。

单纯以丙烯腈为原料制得的均聚物，纺成纤维后，呈脆性，同时，由于大分子链上缺乏与染料分子结合的化学基团，因此，纤维

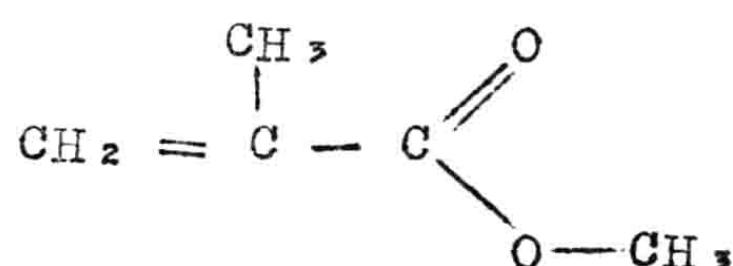
不易染色。故生产中往往还要加入少量其它共聚单体，其它共聚单体总量不大于总单体量的15%（当其它单体含量大于总单体量15%时，所制成的纤维叫做改性聚丙烯睛纤维）。由于丙烯睛在总单体中用量占绝大部分，生产厂就叫它第一单体。

2、丙烯酸甲酯：

丙烯酸甲酯（MA）是无色透明液体，有蒜味，具有剧烈催泪性。易燃，有毒。生产厂称它为第二单体。



纤维中含有少量第二单体基本成分的目的是为了改善纤维的弹性、手感并使染料分子易于向纤维内部渗透。国内目前均以它为第二单体。国外除它外，还有些厂用甲基丙烯酸甲酯：

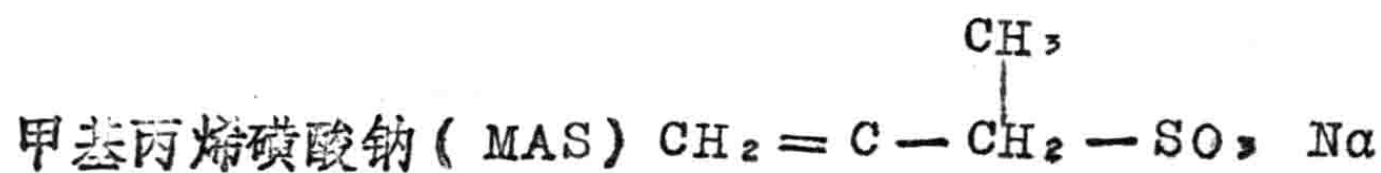


醋酸乙烯为第二单体使用。

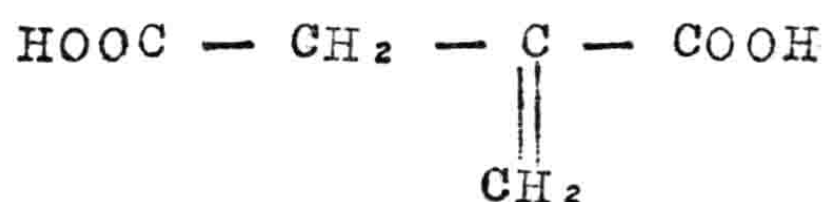
3、第三单体：

为了克服丙烯睛均聚物中氰基与染料分子结合能力差，纤维不容易染色这一缺点，生产中一般引入第三单体。第三单体的引入，使纤维大分子中有了对染料分子有亲和力能力的基团。例如：在大分子中引入阴荷性基团（ $-\text{COONa}$ ）、（ $-\text{SO}_3\text{Na}$ ）或在大分子中引入阴荷性基团（ $-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ ）。如果在大分子中引入阴荷性基团，纤维可以用阳离子染料染色。如果在大分子中引入阳荷性基团，纤维可用阴离子染料染色。

目前国内腈纶一般均用阳离子染料染色。国内所使用的第三单体有:



甲叉丁二酸 (ITA、又称衣康酸):



羧酸型第三单体 (如用叉丁二酸)、因羧基耐热性差, 受热易分解, 表现在成品纤维的耐热性和染色目的牢度差。选用磺酸型第三单体 (如甲基丙烯磺酸钠)。成品纤维的耐热性、染色性和染色日晒牢度都较好。近年来倾向于采用这种类型的第三单体。

4、纤维加工中重要的辅助料:

(1) 消光剂:

羊毛表面呈鳞片状。当光线照射时, 由于漫射而光泽柔和, 但腈纶表面光滑, 光泽强。为了消除或减少纤维的光泽, 在纤维制造的聚合工序中要加入消光剂。

腈纶消不消光, 是由用途决定的。如腈纶毛皮就不需要有光。而制造膨体纱的纤维就需要消光。

腈纶以二氧化钛 (TiO_2) 为消光剂。根据消光剂的用量可分有光、半无光 and 全无光纤维。

有光纤维: 不加二氧化钛;

半无光纤维: 二氧化钛加入量为 $0.3 \sim 0.4\%$ (相对纤维重