

5310

锦纶66生产

基本知识

辽阳石油化纤公司

上海第九化学纤维厂

编



纺织工业出版社

封面设计：金 橙

统一书号：15041·1500

定 价： 2.15 元

锦纶66生产基本知识

辽阳石油化纤公司

上海第九化学纤维厂

编

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书比较简要地介绍了锦纶66（聚酰胺纤维）生产的基本知识。对锦纶66的性能和用途，生产工艺过程、设备和计算，锦纶66生产用的油剂，锦纶66生产的公用工程及安全技术作了叙述。本书可作为锦纶66生产技术工人的培训教材，也可作为化学纤维专业的工人、技术人员和管理人员的自学读物。

责任编辑：胡永禔

锦纶66生产基本知识

辽阳石油化纤公司

上海第九化学纤维厂 编

纺织工业出版社出版

（北京东长安街12号）

纺织工业出版社印刷厂印刷

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 24/32 字数：239千字

1987年3月 第一版第一次印刷

印数：1—4, 000 定价：2.15元

统一书号：15041·1500

前 言

大力发展合成纤维，是更快更好地满足我国人民衣着需要和工业用纤维的一个重要途径。随着石油化学工业的发展，我国化学纤维特别是合成纤维的生产和科研工作，在数量上和品种上都得到了较高速度的发展，并已形成了相当的规模。

锦纶（聚酰胺纤维）是合成纤维中发展最早、性能优异的品种，它具有强度高、弹性好、耐磨损、耐酸碱等优点，而且原料容易取得。它在世界合成纤维中占有重要位置，在我国亦有了一定的基础和生产经验。

为了适应发展化学纤维的需要，我们编写了这本《锦纶66生产基本知识》。可作为锦纶生产厂的工人培训教材，也可作为化学纤维专业的工人、技术人员和管理人员的自学读物。

本书第一、三、四、六、七章及第二章第一节、第三节之三、第四节由中国石油化工总公司辽阳石油化纤公司顾尧、张宏义、李锡倩、华孝坤同志编写；第二章第二节、第三节之一、二、四、五及第五章由上海第九化学纤维厂黄统一、顾行知同志编写。由于我们经验不足，本书内容上的缺点和错误在所难免，敬希读者指正。

编者

1985.4.

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 聚酰胺纤维的发展过程.....	(1)
第二节 聚酰胺分子的结构和命名.....	(4)
第三节 聚酰胺的合成化学及原料来源.....	(6)
第四节 聚酰胺纤维的性能和用途.....	(10)
第五节 聚酰胺纤维的发展趋向.....	(17)
第二章 聚酰胺66聚合体的生产	(19)
第一节 尼龙66盐的缩聚反应.....	(19)
第二节 尼龙66盐的间歇缩聚.....	(29)
第三节 尼龙66盐的连续缩聚.....	(36)
一、立管式连续缩聚工艺与设备.....	(37)
二、横管式减压连续缩聚工艺与设备.....	(40)
三、五大器式连续缩聚工艺与设备.....	(51)
四、生产帘子线的连续缩聚.....	(74)
五、其他形式的连续缩聚装置.....	(87)
第四节 联苯混合物及其加热系统.....	(97)
第三章 聚酰胺66纤维的成形	(103)
第一节 聚酰胺纺丝成形的基本原理.....	(103)
一、熔体细流的挤出和固化.....	(104)
二、熔纺成形过程中的受力、变形和传热.....	(106)
三、初生纤维结构的形成.....	(110)
第二节 切片干燥.....	(112)
一、切片干燥的目的与工艺.....	(112)
二、切片干燥设备.....	(114)

第三节 聚酰胺纤维的成形	(120)
一、熔体纺丝方法概述	(120)
二、熔体纺丝机的结构与特点	(125)
三、直接纺丝成形的工艺与控制	(157)
四、切片纺丝成形的工艺与控制	(171)
五、纺丝卷绕工序常见的故障、疵病及其 处理方法	(179)
第四节 高速纺丝	(182)
一、高速纺丝的工业意义	(183)
二、高速纺丝的工艺特点	(184)
三、高速卷绕装置	(188)
第五节 纺丝工艺计算	(190)
一、纤维纤度的计算	(191)
二、计量泵的泵供量和泵转数的计算	(192)
三、喷丝头拉伸倍数的计算	(194)
四、卷绕丝纤度的计算	(194)
五、卷绕丝落筒时间和筒重的计算	(195)
第六节 辅助工序	(195)
一、纺丝组件和计量泵的清洗与组装	(195)
二、炉栅和联苯箱的煨烧清洗与组装	(199)
三、纺丝油剂的调配	(201)
第四章 聚酰胺纤维后加工	(207)
第一节 普通长丝	(207)
一、拉伸加捻的工艺与设备	(207)
二、后加捻的工艺与设备	(221)
三、热定型的工艺与设备	(229)
四、络筒的工艺与设备	(235)

五、长丝的质量指标和产生疵点的原因.....	(239)
第二节 弹力丝.....	(242)
一、概述.....	(242)
二、假捻法原理及过程.....	(243)
三、假捻式弹力丝机的主要结构.....	(244)
四、原丝的质量及弹力丝的加工.....	(253)
五、影响弹力丝质量的因素.....	(256)
六、弹力丝的其他生产方法.....	(260)
七、弹力丝的质量指标.....	(266)
第三节 帘子线.....	(266)
一、概述.....	(266)
二、聚酰胺帘子线的聚合、纺丝和拉伸.....	(267)
三、环锭加捻和合股复捻.....	(269)
四、帘子线织布.....	(270)
五、帘子布的浸胶、拉伸及热定型.....	(270)
六、锦纶帘子布的质量指标.....	(272)
第五章 生产分析检验.....	(273)
第一节 原料与化工料分析.....	(273)
一、原料与化工料质量要求.....	(273)
二、原料分析.....	(277)
第二节 在制品分析.....	(283)
一、尼龙66盐水溶液浓度的测定.....	(283)
二、尼龙66盐水溶液中醋酸含量的测定.....	(283)
三、聚合物中端基含量的测定.....	(283)
四、聚合物中凝胶含量的测定.....	(285)
五、卷绕丝纤度的测定.....	(286)
六、纤维截面的测定.....	(287)

第三节 成品检验.....	(288)
一、主要指标和控制范围.....	(288)
二、成品检验的顺序.....	(289)
三、预分等检验.....	(289)
四、物理指标检验.....	(292)
第六章 生产公用工程.....	(302)
第一节 空气调节.....	(302)
一、概述.....	(302)
二、各车间的空调和通风.....	(308)
第二节 供电和电气控制.....	(311)
一、缩聚、纺丝等工序对供电的特殊要求.....	(311)
二、车间供电和纺丝机的电气控制.....	(312)
第三节 水、汽、压缩空气和氮气的供给.....	(315)
一、工艺用水.....	(315)
二、蒸汽的供给.....	(318)
三、压缩空气和氮气的供给.....	(318)
第七章 锦纶生产的安全技术.....	(320)
第一节 安全生产的一般知识.....	(320)
第二节 缩聚车间的安全技术.....	(322)
一、防火和防爆.....	(322)
二、防毒.....	(323)
第三节 纺丝和后加工车间的安全生产.....	(325)
附录.....	(329)
一、联苯混合物的物理热力学性质.....	(329)
二、聚酰胺66相对粘度与分子量换算表.....	(331)
三、几种化工原料的物理化学性质.....	(331)

第一章 绪 论

第一节 聚酰胺纤维的发展过程

一、聚酰胺纤维的产生

人类生活衣食住行所需的各种物资，衣服类如棉、麻、羊毛、蚕丝等纤维质，建筑材料如竹、木等都属于天然的高分子化合物。聚酰胺纤维是第一个以合成高分子聚合物制成的合成纤维品种。1937年美国卡罗瑟斯 (Carothers) 研究成聚六次甲基己二酰胺 (即尼龙66盐)，揭开了合成纤维历史的第一页。尼龙66至今仍是代表性的聚酰胺合成纤维，商品名为尼龙。

卡罗瑟斯对于多数分子的分子间结合成为新的巨大分子的反应称为聚合反应。由缩合反应的反复继续，结合成为巨大分子的反应称为缩聚反应。在这种概念之下，自1928年起进行链状的高分子合成研究，由缩聚反应合成了聚酰胺类、聚醇缩醛类、聚酯类等链状高分子化合物。通过基础研究发现，由己二胺和己二酸缩聚反应而成的聚六次甲基己二酰胺即尼龙66是最优秀的合成纤维。1937年做成了第一双尼龙丝袜。1938年9月美国杜邦公司取得了尼龙专利权并以尼龙为商品名称在1939年建立起第一个生产工厂，年产量4000t，1944年产量达25000t，1948年底达到35000t，1951年增加到65000t。同时英国、加拿大、法国、意大利、联邦德国、日本等国也相应建厂生产。

与此同时，德国施拉克于1938年提出了由己内酰胺合成聚己内酰胺纤维即尼龙6的专利。

随着聚酰胺纤维工业的不断发展，许多国家的纤维科学工作者，先后又进行了多种聚酰胺纤维的研究和试制，较主要的聚酰胺纤维开发情况列于表1-1。从表中可以看出，聚酰胺纤维的品种虽然较多，但仍以尼龙66和尼龙6为最主要品种，其生产量占世界聚酰胺纤维总产量的95%以上。

二、聚酰胺纤维工业的发展

由于聚酰胺纤维具有许多优良的性能，原料资源广泛易得，生产技术比较成熟并不断得到革新，因此它的生产逐年都有大幅度的增长。目前世界上已有50多个国家（其中生产聚酰胺66纤维的有21个国家）195家公司248个工厂生产这种纤维。从60年代中期到70年代中期，聚酰胺纤维的世界总产量由102万吨/年增加到262万吨/年，增长了一倍半。70年代初

表1-1 聚酰胺纤维的品种及工业化情况

品种名称	学名	工业化情况	国家及公司
尼龙6	聚己内酰胺	1943年工业化	德国法本公司
尼龙46	聚丁二酰己二胺	1984年工业化	荷兰国家矿业公司
尼龙66	聚己二酰己二胺	1939年工业化	美国杜邦公司
尼龙610	聚癸二酰己二胺	1970年工业化	美国杜邦公司
尼龙612	聚十二烷己二胺		
尼龙8	聚辛酰胺		
尼龙9	聚壬酰胺	1959年工业化	联邦德国BASF公司
尼龙1010	聚癸二酰癸二胺		苏联
尼龙11	聚十一酰胺		中国
尼龙12	聚十二酰胺	1958年工业化	法国
尼龙13	聚十三酰胺	1967年工业化	联邦德国虚尔斯公司
尼龙1313	聚十三酰十三胺二胺	研究阶段	美国杜邦公司
凯纳	脂环族聚酰胺	研究阶段	
		1968年工业化	

期，由于资本主义国家石油危机引起资本主义世界范围内的经济危机，使合成纤维的生产发展受到了影响，一度处于停滞状态。但与此同时，发展中国家为了建立起自己的独立的民族经济，以摆脱对帝国主义的依赖性，积极发展聚酰胺纤维的生产。1983年后资本主义经济有所复苏。从70年代中期到现在的十年中，聚酰胺纤维的产量又增长了一倍，达到460万吨/年。至1984年世界聚酰胺纤维的产量已达到近500万吨。

七十年代以前，聚酰胺纤维的产量在合成纤维的生产中一直处于领先地位，1960年聚酰胺纤维在世界合纤产量中占58%。六十年代由于新型的聚酯纤维的产量急剧增加，使聚酰胺纤维的产量在整个合成纤维生产中所占的比例有所下降。1972年以后，世界聚酯纤维的产量跃居三大主要合成纤维品种（聚酯、聚酰胺、聚丙烯腈）之首，而聚酰胺纤维的总产量则退居第二位，目前占世界合成纤维总产量的29%左右。

在聚酰胺纤维中，聚酰胺66和聚酰胺6两大品种产量最大，占总产量的98%。在70年代以前，聚酰胺66产量大于聚酰胺6。由于聚酰胺6的生产技术较易掌握，流程较短，生产成本较低，近年来发展速度超过了聚酰胺66。目前聚酰胺66约占聚酰胺纤维总产量的69%。

我国的聚酰胺纤维生产从50年代后期开始发展，产品为聚酰胺6，商品名为锦纶。聚酰胺纤维在我国现在已形成了一定的规模，聚酰胺66的产量约占60%，聚酰胺6的产量约占40%。我国的聚酰胺纤维工业今后也将随着四化建设，随着石油化工的发展，人民生活日益改善和工业用途的不断开发，得到进一步的发展。

第二节 聚酰胺分子的结构和命名

一、聚酰胺的分子结构

聚酰胺类的化学组成是由次羟基 ($-\text{CH}_2-$) 和酰胺基 ($-\text{NHCO}-$) 结合的分子集合而成的链状或线型的高分子聚合物, 具有 $-\text{R}-\text{NCO}-\text{R}'-\text{NHCO}-$ 的分子构造。它的化学构造和蚕丝颇有相似之处, 因此可认为是真正的“人造丝”。依据构造, 这类聚酰胺高分子又可分为两大类:

1. 由二羧酸和二胺聚合而成的, 代表性的化学式为:
 $\cdots-(\text{CH}_2)_m\text{NHCO}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CONH}-\cdots$
2. 由氨基酸或内酰胺聚合而成, 代表性的化学式为:
 $\cdots-(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CONH}-\cdots$

m 和 n 代表组成聚酰胺单体碳链中的碳原子数。 m 和 n 数值的变化组成了各种性质不同的聚酰胺。例如: 在第一类中, 当聚酰胺是由己二胺和己二酸缩聚而成时, 其 $m=6$ 、 $n=6$, 学名为聚己二酰己二胺; 在第二类中, 由 ϵ -己内酰胺缩聚而成的聚酰胺, 其 $n=6$, 学名为聚己内酰胺。由于含碳数的不同, 对纤维的性质如比重、热变形温度、熔点等产生差别, 对纤维的染色性能及加工工艺条件也都产生不同的影响。表1-2列出了不同结构对聚酰胺性能的影响。

二、聚酰胺纤维的命名

聚酰胺纤维的品种繁多, 学名很长。为了简便起见, 其命名采用数字标号法, 也就是说用单元结构中的碳原子数来称呼。如聚酰胺6, 商品名称为尼龙6。我国商品名称为锦纶。对于由两个组分缩聚成的聚酰胺, 前面数字表示二元胺含碳总数, 后面的数字表示二元酸含碳总数。例如聚己二酰

表 1-2 重复单元结构不同对聚酰胺性能的影响

名 称	重 复 单 元 结 构 式	比 重	熔 点 (°C)
聚酰胺 66	$\text{[-HN-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO]}_n$	1.14~1.15	260
聚酰胺 610	$\text{[-HN(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-CO-(CH}_2\text{)}_8\text{-CO]}_n$	1.05~1.11	215~222
聚酰胺 1010	$\text{[-HN(CH}_2\text{)}_{10}\text{-NH-CO-(CH}_2\text{)}_8\text{-CO]}_n$	1.04~1.09	194~202
聚酰胺 4	$\text{[-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CO]}_n$	1.22~1.27	360
聚酰胺 5	$\text{[-NH-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO]}_n$		260
聚酰胺 6	$\text{[-NH-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO]}_n$	1.14	210~220
聚酰胺 7	$\text{[-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-CO]}_n$	1.10	225~235
聚酰胺 9	$\text{[-NH-(CH}_2\text{)}_8\text{-CO]}_n$	1.05	210~215
聚酰胺 11	$\text{[-NH-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CO]}_n$	1.04~1.05	186~187
聚酰胺 12	$\text{[-NH-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-CO]}_n$	1.01~1.04	178~180

己二胺是由含六个碳原子的己二胺和含六个碳原子的己二酸以1:1的分子比缩合而成，一般就简称为聚酰胺66或按商品名称为尼龙66。我国商品名称为锦纶66。由己二胺和癸二酸缩合而成的高分子物简称为聚酰胺610或尼龙610。对单组分的聚酰胺就以重复单元结构中的碳原子数命名。例如：聚酰胺6或尼龙6就是重复单元结构 $[-\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]$ 中有6个碳原子，聚酰胺9或尼龙9就是重复单元结构 $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-]$ 中有9个碳原子等等，以此类推。

此外，共聚物命名也可采用上述相应的方法。例如：聚酰胺66/6 (60:40) 中的几个数字就说明这种共聚物是尼龙66盐和己内酰胺的共聚物，其中己二酰己二胺盐或尼龙66盐的重量占60%，己内酰胺占40%。

第三节 聚酰胺的合成化学 及原料来源

如上所述，聚酰胺是由二胺和二羧酸两种单体缩聚或胺基酸（或其内酰胺）缩聚而成的。因此，在此所述的主要是单体合成的化学，原料来源也是指合成单体的原料来源。本节所述的合成化学主要以聚酰胺66为基础。

一、聚酰胺66的合成化学

聚酰胺66的单体是尼龙66盐，它是由己二胺和己二酸按等分子比反应生成。尼龙66盐的学名为己二酰己二胺盐或称六次甲基己二酰胺。下面分别叙述己二酸和己二胺的合成方法。

1. 己二酸的合成 在工业生产中合成己二酸占主导地位的方法为环己烷的二步氧化工艺，第一步为环己烷用空气氧

The diagram illustrates the synthesis of adipic acid (己二酸) from cyclohexane (环己烷) and phenol (苯酚).

Top Row:

- Left: Cyclohexane (环己烷) structure.
- Right: Phenol (苯酚) structure.

Second Row (Intermediates):

- Left: Cyclohexanol (环己醇) structure, labeled "环己醇".
- Right: Cyclohexanone (环己酮) structure, labeled "环己酮".

Third Row (Reagents/Processes):

- Left: "空气氧化" (Air oxidation) with a downward arrow.
- Right: "加氢" (Hydrogenation) with a downward arrow.

Bottom Row (Final Product):

- Structure of Adipic acid: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, labeled "己二酸".

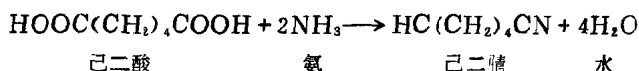
Reaction Pathways:

- Cyclohexane is converted to Cyclohexanol via "空气氧化" (Air oxidation).
- Phenol is converted to Cyclohexanone via "加氢" (Hydrogenation).
- Cyclohexanol and Cyclohexanone are both converted to Adipic acid via "硝酸氧化" (Nitric acid oxidation).

(1) 以己二酸为原料合成己二腈：己二酸法是最古老

的方法，也是技术上比较成熟的方法，将近90%的工业生产装置采用此法生产己二腈。其主要优点是己二酸既是己二腈的原料而且也是尼龙66盐的原料，可用同一设备生产。但由于它的起始原料是苯，须经过加氢成环己烷、氧化开环及一系列后加工步骤才能得到直链脂肪二酸和二胺，因而成本较高，资源利用上不尽合理，对聚酰胺纤维的进一步发展有一定的影响。

生产过程为己二酸加氨脱水反应成己二腈。反应式如下：

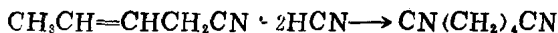


(2) 以丁二烯为原料合成己二腈：此法的优点是丁二烯资源丰富，价格低廉，因而受到人们的注意。由美国杜邦公司最早开发的工艺要消耗大量氯气和氢氰酸，因此必须配有一个氯碱厂，且工序多，过程复杂，建设费用很高。1971年杜邦公司研究成功了不用氯的新方法，成为生产成本最低的方法。

生产过程包括二步反应：一步氰化、异构化和二步氰化。



丁二烯 氢氰酸 3-或4-戊烯腈



4-戊烯腈 己二腈

(3) 以丙烯腈为原料合成己二腈：丙烯腈制己二腈因其起始原料为丙烯，来源丰富，价格低廉，成本可比己二酸法降低10%，在技术经济上有重大意义，是近年来出现的一种新工艺方法。此法最大的缺点是耗电量大，每吨己二腈耗电3000~4000度。现正研究用催化的方法进行偶联制己二