

化学纤维与化纤制品

生产加工工艺技术标准规范及检测检验

实用手册

主编：徐帮学

吉林音像出版社

化学纤维与化纤制品生产加工工艺技术 标准规范及检测检验实用手册

主编 徐帮学

(中)

吉林音像出版社

第五编
聚丙烯腈
纤维的生产
加工工艺

第一章 聚丙烯腈纤维概述

腈纶是聚丙烯腈纤维 (Polyacrylonitrile Fiber 或 Acrylic Fiber) 的简称。聚丙烯腈纤维是由聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile, 缩写为 PAN) 或 85% 以上的丙烯腈 (Acrylonitrile, 缩写为 AN) 和其他第二、第三单体的共聚物纺制的纤维。由 AN 含量为 35% ~ 85%, 共聚单体的含量为 15% ~ 65% 的共聚物制成的纤维, 则称为改性聚丙烯腈纤维 (Modacrylic Fiber)。目前工业化生产的改性聚丙烯腈纤维主要有两类: AN 与氯乙烯的共聚物制成的纤维, 我国简称腈氯纶; AN 与偏二氯乙烯的共聚物制成的纤维, 我国简称偏氯腈纶 (也有人将这两种改性聚丙烯腈纤维统称腈氯纶)。如无特别说明, 丙烯腈系纤维 (Acrylic Fiber) 包括聚丙烯腈纤维和改性聚丙烯腈纤维。

第一节 腈纶工业发展概况

一、世界腈纶工业的发展

早在 19 世纪末, 法国化学家 C. Moureau 已合成了丙烯腈。20 世纪 20 年代初期, 德国化学家首先将聚丙烯腈应用于石油和耐汽油橡胶领域。尽管 PAN 的熔点高于其分解温度, 不能采用熔体纺丝工艺制备纤维, 但由于它价廉易得, 而且在塑料和橡胶工业中已显示出诱人的前景, 一些美国和德国公司于 20 世纪 40 年代开始寻找 PAN 的溶剂, 以便通过溶液纺丝制备纤维。

最早探索聚丙烯腈溶剂的是美国杜邦 (Du Pont) 公司。自从 W. H. Carothers 发现聚酰胺 66 并基本工业化生产后, Du Pont 公司开始系统开发聚合物材料。1941 年 11 月, 他们首先确定二甲基甲酰胺 (DMF) 是 PAN 的合适溶剂。与此同时, 一些欧洲公司, 包括德国 I. G. Farben 公司, 发现硫氰酸铵或氯化锌的水溶液能溶解 PAN。这些公司竞相开始研究将溶液转化为具有所需物理性能纤维的纺丝工艺。Du Pont 公司选择了干法纺丝工艺。1950 年 7 月, 以长丝的形式开始工业化生产聚丙烯腈纤维, 其商品名为奥纶 (Orlon)。这是人类历史上最早问世的腈纶。它标志着世界腈纶工业的诞生。

Du Pont 公司最早生产的奥纶是由 AN 的均聚物制成, 难于染色, 因此未能进入服装领域。于是 Du Pont 公司开始研制 AN 的共聚物, 并选择丙烯酸甲酯作为第二单体。以短纤维的形式适合服装用途的奥纶于 1952 年在 Camden 的新工厂开始工业化生产。

在 Du Pont 公司开始工业化生产奥纶时, 其他一些美国公司相继开始开发腈纶。有趣的是, 它们大多选择了湿法纺丝路线。至 1951 年, 除 Du Pont 公司外, 美国已有另外

六家公司在开发腈纶或改性腈纶。这些公司为：联碳（Union Carbide，简称为 U.C.C.），其产品的商品名称为 Dynel；孟山都（Monsanto），其产品的商品名为 Acrilan；美国氰胺（American Cyanamid，简称为 A.C.C.），其产品的商品名为 Zefran；田纳西伊斯脱曼（Tennessee Eastman），其产品的商品名为 Verel；古德里奇（Goodrich），其产品的商品名为 Davan。Monsanto 公司已成为美国最大的腈纶生产厂商，1993 年其腈纶生产能力列世界最大腈纶生产厂商的第四位。

American Cyanamid 公司是美国较早开发腈纶的公司之一，但其 Creslan 直至 1958 年才进入市场。该公司采用硫氰酸钠（NaSCN）水溶液作溶剂。它是美国三大腈纶生产厂商之一，其腈纶产量 1993 年列世界最大腈纶厂商的第 12 位。

当腈纶生产在美国开发的同时，德国一些公司相继推出了自己的腈纶。其中最著名的是拜耳（Bayer）公司的 Dralon，赫司特（Hoechst）公司的 Dolan。

法国隆玻利（Rhone Poulenc）公司也是腈纶业务的主要参与者。其他著名的西欧腈纶生产厂商有英国的考特尔兹（Courtaulds）公司，意大利的埃尼（Enicem）集团蒙特纤维（Monte fiber）公司和斯尼亚（Snia Viscosa）公司。

日本腈纶生产能力的增长速度也很快。其中三菱人造丝和旭化成也名列 1994 年世界十大腈纶生产厂商之中。

除美国、西欧和日本以外的世界其他国家和地区，腈纶工业起步较晚，但发展速度较快。

二、我国腈纶工业的发展

我国腈纶的研制工作始于 1958 年。上海、北京、吉林等地曾先后对 NaSCN、硝酸、二甲基甲酰胺（DMF）和二甲基亚砷（DMSO）等溶剂的湿法纺丝工艺路线进行过研究。

1965 年，兰州化纤厂从英国 Courtaulds 公司引进 NaSCN 一步法腈纶生产线，标志着我国腈纶工业化生产的开始。1984 年，大庆石化腈纶厂从美国 A.C.C 公司引进了 5 万吨/年 NaSC 二步法技术，于 1988 年建成投产。后来，上海金阳腈纶厂和安庆腈纶厂分别于 1993 年和 1995 年建成 2 万吨/年和 5 万吨/年的 NaSCNH 二步法腈纶厂。至 1996 年底，我国已建成总生产能力约 37 万吨/年的腈纶厂 16 个（表 5-1-1），实际年产量 26 万吨。预计至 2000 年，我国的腈纶生产能力为 57~68 万吨/年，实际产量 42 万吨。届时，我国将成为世界腈纶生产第一大国。

表 5-1-1 我国已建腈纶生产厂情况

厂 名	生产能力 (万吨/年)	工艺技术路线	技 术 来 源
兰州化纤厂	1.4	NaSCN 溶剂，一步法湿纺	引进 Courtaulds Co. 技术，1969 年投产
上海石化腈纶厂	5.2	NaSCN 溶剂，一步法湿纺	消化兰化技术，1979 年投产
大庆化纤厂	0.5	NaSCN 溶剂，一步法湿纺	自行开发，1978 年投产

续表

厂 名	生产能力 (万吨/年)	工艺技术路线	技 术 来 源
淄博化纤厂	0.5	NaSCN 溶剂, 一步法湿纺	自行开发, 1978 年投产
上海高桥化工二厂	0.23	NaSCN 溶剂, 一步法湿纺	自行开发, 1969 年投产
茂名化纤厂	0.15	NaSCN 溶剂, 一步法湿纺	自行开发, 1979 年投产
抚顺化纤厂	0.12	NaSCN 溶剂, 一步法湿纺	自行开发, 1979 年投产
榆次化纤厂	0.28	DMSO 溶剂, 一步法湿纺	自行开发, 1979 年投产
大庆石化总厂腈纶厂	5.0	NaSCN 溶剂, 二步法湿纺	A.C.C 公司技术, 1988 年投产
抚顺腈纶厂	3.0	DMF 溶剂, 二步法干纺	Du Pont 技术, 1991 年投产
淄博腈纶厂	4.5	DMF 溶剂, 二步法干纺	Du Pont 技术, 1992 年投产
秦皇岛腈纶厂	3.0	DMF 溶剂, 二步法干纺	Du Pont 技术, 1993 年投产
茂名腈纶工业公司	3.0	DMF 溶剂, 二步法干纺	Du Pont 技术, 1996 年投产
浙江腈纶厂	3.0	DMF 溶剂, 二步法干纺	Du Pont 技术, 1995 年投产
上海金阳腈纶厂	2.0	NaSCN 溶剂, 二步法湿纺	1993 年试车
安庆腈纶厂	5.0	NaSCN 溶剂, 二步法湿纺	A.C.C 公司技术, 1995 年投产

三、腈纶工业的现状和前景

世界腈纶工业在 20 世纪 50 年代至 20 世纪 70 年代中期发展十分迅速, 但自 1988 年以来, 生产能力一直在 300 万吨/年。产量一直在 230 ~ 240 万吨/年徘徊。这是因为发达国家的腈纶工业进入了成熟时期, 新的生产能力不再投入, 美国和西欧的一些腈纶生产厂商大幅度地降低产量; 而发展中国家的腈纶产量则继续增长, 特别是远东/亚洲地区, 进入了高速发展时期。因此使世界腈纶产量的年均增长率在 20 世纪 80 年代保持在 1.04% 的水平, 在合成纤维中的地位保持在第三位。进入 20 世纪 90 年代, 世界腈纶产量年增长率稍有回升, 但由于丙纶产量增长较快, 腈纶在合成纤维中的地位自 1991 年起退居第四位。表 5-1-2 为 1993 年世界腈纶生产厂商的情况, 表 5-1-3 为近年世界腈纶生产、需求及预计的情况。

多数专家预言, 未来几年中, 世界腈纶产量多年徘徊的局面将结束, 而呈缓慢增长的趋势。预计至 2005 年, 世界腈纶产量将达到 300 万吨; 至 2050 年, 将增加至 600 万

吨。

表 5-1-2

1993 年世界腈纶生产厂商

国家或地区	生产厂商	溶剂	纺丝方法	生产能力/万吨·年 ⁻¹
北 美 洲				
美国	Cyter (原 A. C. C.)	NaSCN	湿纺	6.58
	Monsanto	DMA	湿纺	14.97
合计				21.55
拉 丁 美 洲				
阿根廷	Hisisa	HNO ₃	湿纺	1.59
巴西	Celbras	DMF	干纺	1.13
	Rhodia	DMF	湿纺	2.04
墨西哥	Cydsa	DMF	湿纺	7.71
	Fibras Nacionales	DMF	湿纺	3.40
	Fisisa	HNO ₃	湿纺	5.22
秘鲁	Sudamericanade	DMF	干纺	2.72
	Fibras			
合计				23.81
东 欧				
保加利亚	Dimitar Dimov	DMF	湿纺	2.49
匈牙利	Magyar Viscosa	DMF	湿纺	1.36
	Magyar Viacosa	DMF	干纺	2.04
波兰	ZWC Anilana	NaSCN	湿纺	1.36
罗马尼亚	Savinseti	EC	湿纺	6.35
前苏联	Poymir	NaSCN	湿纺	6.80
	Navoiazot	NaSCN	湿纺	2.04
	Saratov	NaSCN	湿纺	2.04
	Mapan	DMF	湿纺	3.40
南斯拉夫	Ohis	NaSCN	湿纺	2.27
合计				30.62
西 欧				
英国	Courtaulds	NaSCN	湿纺	9.07
德国	Bayer, Domagen	DMF	干纺	13.83
	Bayer, Lingen	DMA	湿纺	3.36
	Hoechst, Kehlheim	DMF	干纺	1.13

第五编 聚丙烯腈纤维的生产加工工艺

续表

国家或地区	生产厂商	溶剂	纺丝方法	生产能力/万吨·年 ⁻¹
爱尔兰 意大利	Hoechst, Kehlheim	DMF	湿纺	3.40
	Rostextil	DMF	湿纺	6.80
	Asahi	HNO ₃	湿纺	2.04
	Enichem, Porto Marghera	DMA	湿纺	4.98
	Enichem, Ottano	DMA	湿纺	7.94
	Enichem, Porto Torres	DMF	湿纺	4.99
	Fisipe	DMF	湿纺	3.40
葡萄牙	Courtaulds	NaSCN	湿纺	6.35
西班牙	Enichem	DMA	湿纺	5.90
合计				78.47
亚洲/远东				
中国	兰州化纤厂	NaSCN	湿纺	1.40
	上海石化腈纶厂	NaSCN	湿纺	5.20
	大庆化纤厂	NaSCN	湿纺	0.50
	大庆石化腈纶厂	NaSCN	湿纺	5.00
	淄博合纤厂	NaSCN	湿纺	0.50
	淄博合纤厂	DMF	干纺	4.50
	上海高桥化工二厂	NaSCN	湿纺	0.23
	茂名化纤厂	NaSCN	湿纺	0.15
	抚顺化纤厂	DMF	干纺	3.00
	秦皇岛腈纶厂	DMF	干纺	3.00
	上海金阳腈纶厂	NaSCN	湿纺	2.00
	Consolidated Fibers	NaSCN	干纺	1.13B
	India Petro. Chem.	HNO ₃	湿纺	2.27
印度	India Actylis Ltd.	DMF	干纺	1.13
	J. K. Synthetics Ltd.	DMA	湿纺	1.13
	Pasupati Acrylon	DMF	湿纺	1.81
	Hanparan Rejecki	DMF	干纺	3.86
印度尼西亚	旭化成	HNO ₃	湿纺	9.98

续表

国家或地区	生产厂商	溶剂	纺丝方法	生产能力/万吨·年 ⁻¹
韩国	Exlan	NaSCN	湿纺	6.12
	钟纺	DMF	湿纺	3.18
	钟渊化学工业	丙酮	湿纺	4.08
	三菱人造丝	DMF	干纺	0.45
	三菱人造丝	DMA	湿纺	9.98
	东邦人造丝	ZnCl ₂	湿纺	4.99
	东丽	DMSO	湿纺	4.31
	Hanil	HNO ₃	湿纺	12.02
	Tae Kwang	NaSCN	湿纺	7.94
中国台湾省	Formosa Plastic	DMF	湿纺	9.98
	Tong Hwa	NaSCN	湿纺	4.76
泰国	Thai Acrylic Fiber		湿纺	2.04
合计				116.55
中东/非洲				
伊朗	Polyacryl Corp.	DMF	干纺	2.27
土耳其	Aksa	DMA	湿纺	14.97
	Yalova	DMF	湿纺	1.13
南非	Sasol Ltd.	NaSCN	湿纺	3.63
合计				22.00

注 DMA——二甲基乙酰胺；
DMF——二甲基甲酰胺；
DMSO——二甲基亚砷；
EC——碳酸乙酯。

表 5-1-3

世界腈纶短纤维生产需求及预计

项 目	年 代	1990 年	1995 年	1996 年	1997 年	2000 年 (预计)
	单 位					
生产能力	千吨/年	2780	3014	3166	3270	3923
运转率	%	84	82	83	82	83
纺织厂需求	千吨/年	2296	2457	2549	2657	3043
市场占有率	%	5.8	5.6	5.6	5.6	5.8

第二节 腈纶的性能和用途

一、腈纶的性能

由于共聚物的组分、组成以及生产工艺路线和工艺条件的不同,腈纶的性能有较大差别。表 5-1-4 列举了腈纶和改性腈纶的主要性能。

(一) 常规腈纶的性能

1. 常规腈纶的机械性能

(1) 强度。常规腈纶的强度。毛型为 $1.8 \sim 3.1 \text{ dN} \cdot \text{tex}^{-1}$, 棉型为 $2.9 \sim 3.4 \text{ dN} \cdot \text{tex}^{-1}$ 。湿态强度约为干态强度的 80% ~ 100%, 钩接强度约为干态强度的 30% ~ 80%。在湿态下强度之所以降低, 是由于共聚物组分中的第三单体有亲水性基因, 纤维在水中发生一定的溶胀, 使大分子间作用力有所减弱所致。

表 5-1-4 腈纶的主要性能

纤 维 性 能		腈 纶		改性腈纶
		短纤维	长 丝	短纤维
断裂强度 dN·tex ⁻¹	干 态	2.2~4.8	2.8~5.3	1.7~3.5
	湿 态	1.7~3.9	2.6~5.3	1.7~3.5
断裂伸长 %	干 态	25~50	12~20	25~45
	湿 态	25~60	12~20	25~45
相对湿度/%		80~100	90~100	90~100
打结强度/dN·tex ⁻¹		1.4~3.1	2.6~7.1	1.3~2.5
钩接强度/dN·tex ⁻¹		1.6~3.4	1.7~3.5	1.4~2.5
弹性模量/dN·tex ⁻¹		22~54	35~75	18~48
回弹率/% (3%伸长时)		90~95	70~95	85~95
相对密度		1.14~1.17		1.28
回潮率	公定/%	2		2
	标准状态 (20℃, RH65%)	1.2~2.0		0.6~1.0
耐热性/℃	软化点	190~240		150 不明显
	熔点	不明显		
	分解温度	327		
	玻璃化温度	80、140		
日晒牢度 [曝晒 12 个月残留强度/%]		60		60
可燃性 (LOI)		0.182		0.267
耐酸性		35%盐酸、65%硫酸、45%硝酸对其强度无影响		35%盐酸、70%硫酸对其强度无影响

(2) 断裂伸长。常规腈纶的干态伸长一般为 25% ~ 46%, 它可以通过成形、拉伸和后处理工艺而加以控制。毛型腈纶的干态伸长比棉型腈纶高, 棉型腈纶若与棉混纺,

则要求与棉的干态伸长(3%~10%)接近;若两者相差太大,则当混纺纱线受力时,由于棉纤维的伸长较小,使应力主要集中在棉纤维而被拉断,使混纺纱线的强度下降。

(3) 初始模量。常规腈纶长丝的初始模量一般为 $90 \sim 150 \text{dN} \cdot \text{tex}^{-1}$, 短纤维的初始模量为 $35 \sim 60 \text{dN} \cdot \text{tex}^{-1}$ 。

(4) 回弹性。常规腈纶的回弹率为 92%~99%, 与羊毛接近, 但其多次循环负荷弹性不如羊毛。

2. 常规腈纶的物理和化学性能

(1) 密度。湿纺腈纶的密度(甲苯密度)一般为 $1.16 \sim 1.18 \text{g/cm}^3$; 干纺腈纶的密度为 $1.14 \sim 1.17 \text{g/cm}^3$; 具有中等取向度, 经良好热处理的湿纺腈纶的密度为 $1.2 \sim 1.24 \text{g/cm}^3$ 。

(2) 吸湿性。常规腈纶在标准状态下的回潮率为 1.0%~2.5%, 因此其织物是洗可穿的。腈纶的回潮率与第二、第三单体的品种和用量、纤维的成形和后处理工艺及纤维的结构等有关。

(3) 染色性。常规腈纶共聚物中含有酸性基因, 可以用阳离子染料染色, 特别是含有磺酸基团的腈纶, 经阳离子染料染色后色彩鲜艳, 染色牢度也较高。常规腈纶也可以用分散染料染色。

(4) 熔点和分解温度。常规腈纶的分解温度为 $220 \sim 230^\circ\text{C}$ 。由于 PAN 的结晶不完整, 而且熔融前大分子已分解, 故其熔点不明确。

(5) 玻璃化温度。丙烯腈均聚物的玻璃化温度(T_g)有两个: 第一个 $T_{g1} = 80 \sim 100^\circ\text{C}$; 第二个 $T_{g2} = 140 \sim 150^\circ\text{C}$ 。常规腈纶中, 由于共聚单体的加入, T_{g2} 向 T_{g1} 靠拢或消失, 故 T_g 只有一个, 约为 $75 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

(6) 热弹性。由于 PAN 的准晶区并不能阻止大分子链段的大幅度热运动, 因此经拉伸、水洗和热定型的腈纶, 在 T_g 以上进行二次拉伸和骤冷后遇热或湿的作用, 能发生大幅度的回缩, 这种热弹性是腈纶所具有的特性。

(7) 耐热性。由 AN 均聚物制备的腈纶耐热性较好, 在 150°C 进行热处理时, 其机械性质变化不大。随着共聚单体含量的增加, 其耐热性有所下降。

(8) 对日光和大气作用的稳定性。腈纶对日光和大气作用的稳定性特别优异, 超过所有的天然纤维或化学纤维大品种。在经日光和大气作用一年后, 腈纶的强度仅下降 20% 左右, 而大多数纤维均损失原强度的 90%~95%。

(9) 对化学试剂作用的稳定性。腈纶大分子链中的氰基的稳定性较好, 但对热的有机碱和硝酸较敏感。腈纶通常不溶于醇、醚、酯、酮及油类等常用的溶剂中, 但在高温下对含氮或氯的有机溶剂不稳定。

(10) 耐霉菌和耐虫蛀性。由于大分子中含有氰基, 腈纶具有优良的耐霉、耐菌的特性, 如将腈纶埋在热带气候的土壤中, 经 6 个月后未发现受损伤的痕迹。腈纶一般不发生虫蛀现象。

3. 常规腈纶的纺织性能

腈纶产品主要有短纤维和丝束两种形式, 它们适合于多种纺织加工。

(1) 精纺。腈纶能以丝束和短纤维的形式进行精纺, 前者通常将高收缩丝束与常规丝束通过精梳毛纺制成毛条, 以提高纱线或织物的蓬松性和柔软性。后者能以常规短纤

维在任何精纺设备上纯纺或与其他纤维混纺。用单组分腈纶短纤维制得的精纺纱，蓬松性不如在牵切机上制得的毛条，因此可用高收缩腈纶与常规腈纶在梳毛之前混合，以获得蓬松性好的纱线。此外，也可将此毛条加入纱线后进行热处理，以产生高蓬松性和羊毛的美感。

(2) 粗纺。以各种线密度为 2.2 ~ 8.9dtex、长度为 51 ~ 76mm 的腈纶短纤维，经开松、梳毛等工序制成粗纱。通常用各种线密度的腈纶短纤维混纺。由于受混纺和上浆次数的限制，粗纺纱的均匀性比精纺纱差。

(3) 环锭纺纱。腈纶在环锭纺中有较好的可纺性。采用 1.1 ~ 5.5 dtex 的短纤维通过环锭加捻制成细纱。通常以粗细不同的腈纶短纤维混纺，或以腈纶短纤维与棉、毛、粘胶纤维和其他纤维混纺，其特点是手感好，产出率高。

(4) 转杯纺纱。腈纶的转杯纺纱比环锭纺纱所得的纱线更为均匀，蓬松性提高 10% ~ 15%，而且成本低得多，因此近年来腈纶短纤维用于转杯纺纱比环锭纺纱有显著增加。但转杯纺纱易起球。对于某些用途，要求更高倍加捻。

(5) 喷气纺纱。喷气纺纱的优点是价廉，不易起球，但手感较为粗糙。1993 年起，腈纶短纤维开始采用喷气纺纱，可制备单纱和合股纱。为改善手感，需采用低于 2.2 dtex 的纤维。

(6) 针织。腈纶可成功地在各种纬编机上针织，形成不同风格的织物，使服装充满吸引力。另外，通过一种特殊的纬编技术，可制成长毛绒织物。

(7) 机织。腈纶具有适合机织的强度，但由于腈纶的抗折皱弹性和洗可穿性不如涤纶，因此通常与涤纶和其他纤维混纺。

(二) 干纺腈纶与湿纺腈纶性能的比较

由于干纺腈纶与湿纺腈纶的成形机理不同，因此其结构与性能有较大的差异。现将干纺腈纶的主要性能特征分述如下：

1. 弯曲模量低，手感柔软 干纺腈纶的弯曲模量或弯曲力通常低于湿纺纤维。这是因为湿纺腈纶的横截面形状一般为圆形或豆形。截面为犬骨形的干纺腈纶在沿特定方向弯曲时，所需的弯曲力仅为圆形截面的湿纺腈纶的 52% ~ 54%，为豆形截面湿纺腈纶的 61% ~ 63%。因此与湿纺腈纶相比，干纺腈纶的手感较为柔软。

2. 蓬松性和舒适性好 干纺腈纶的蓬松性优于湿纺腈纶，这是因为截面为犬骨形的干纺腈纶在纺纱时能阻止纤维相互靠拢，从而使制品的密度低。表 5-1-5 表明，在相同的纱线结构中，犬骨形干纺腈纶的厚度比圆形湿纺腈纶高 30%，比豆形湿纺腈纶高 15%。

表 5-1-5

干、湿纺腈纶的厚度比较

横截面 形状	纺丝 方法	线密度 dtex	厚 度 指 数					平均相 对厚度
			卷曲数 个/2.5cm					
			8.0	9.1	10.6	11.4	11.3	
圆形	湿纺	3.3	382	395	378	392	390	100
豆形	湿纺	3.3	442	432	439	443	441	113
犬骨形	干纺	3.3	514	508	506	507	508	130

干纺腈纶这种较高的蓬松性赋予服装较好的舒适性。因为在截面为犬骨形干纺腈纶之间, 具有较大的空间或毛细管, 因此能使皮肤表面的汗水或水蒸气通过这些毛细管迅速移走。干纺腈纶的输水性优于湿纺腈纶、常规涤纶、丙纶和纤维素纤维。

3. 热缩性独特 干纺腈纶在湿热条件下, 100℃就产生热收缩, 所以在纤维的后加工中不必进行高温热处理, 同时也为干纺腈纶在纺织加工过程中实现花式品种多样化提供条件。

4. 染色性优良 干纺腈纶具有优良的染色性, 其饱和染着量和饱和常数都优于湿纺腈纶。

5. 尺寸稳定性和回弹性较好 干纺腈纶与湿纺腈纶机械性能的比较见表 5-1-6。

表 5-1-6 干纺腈纶与湿纺腈纶的机械性能

指 标	干纺短纤	湿纺短纤
干态强度/ $\text{dN} \cdot \text{tex}^{-1}$	2.2 ~ 2.7	2.1 ~ 2.4
干态延伸/%	33 ~ 41	40 ~ 45
湿/干态强度比/%	70 ~ 85	70 ~ 80
湿/干态延伸度比/%	100 ~ 130	100 ~ 120
模量/MPa	3922 ~ 4903	2942 ~ 4412
伸长 3% 时弹性/%	90 ~ 95	90 ~ 95
钩强/ $\text{dN} \cdot \text{tex}^{-1}$	1.85 ~ 2.60	1.8 ~ 2.3
钩伸/%	26.5 ~ 37	32 ~ 41
卷曲个数/个·(25mm ⁻¹)	8 ~ 12	14
卷曲度/%	9 ~ 12	12 ~ 15
卷曲弹性/%	85 ~ 95	80 ~ 95

由表 1-6 可知, 与湿纺腈纶相比, 干纺腈纶的弹性模量较高, 故尺寸稳定性较好。

二、腈纶的用途

腈纶的用途取决于其性能和价格, 表 5-1-7 将腈纶与其他常用纤维的性能进行了定性比较 (5 级表示最好, 1 级表示最差)。根据对服装用途重要性次序, 这些性能被分成三类。

由表 1-7 可知, 腈纶在第一类性能中, 不如涤纶和锦纶, 而优于羊毛和纤维素纤维; 但在其余两类性能中, 均独占鳌头。这表明腈纶在服装市场的某些领域, 例如对抗折皱性要求较高的机织物, 其用途受到限制; 但在另一些领域, 例如对耐光降解性和耐微生物降解性等要求较高的装饰和产业用纺织品市场, 将有一些特殊用途。下面简述常规腈纶的主要用途。

(一) 腈纶的服装用途

在世界各国, 腈纶的最终用途基本相同, 主要用于针织品。这是因为腈纶不仅在手感、穿着性及舒适程度方面十分接近羊毛, 而且比羊毛易清洗、易保管和耐用。表 5-1-8 表明, 腈纶在针织品市场的使用量占世界腈纶总使用量的 70%, 其中绝大部分为

针织衫,其余为手编毛线,如帽子、围巾和手套等。腈纶在服装领域的其他用途为短袜、起绒织物和起绒时装等。

(二) 腈纶的装饰用途

表 5-1-7

纺织纤维性能定性比较

性 能	涤纶	锦纶	腈纶	羊毛	纤维素纤维
第一类:要求较高的性能					
耐磨性	4	5	3	3	3
强 度	4	5	3	2	3
耐洗涤性	5	3	3	1	1
耐折皱性	3	3	3	4	1
抗起球性	3	1	3	3	5
第二类:要求较低的性能					
蓬松性	3	3	5	4	1
抗静电性	2	1	4	5	5
染色速度	5	5	5	1	1
第三类:相对不重要的性能					
耐干热降解性	5	3	5	2	3
耐湿热降解性	3	4	5	2	4
耐光降解性(室外亮光)	3	3	5	2	3
耐虫蛀性	5	5	5	1	1
耐微生物降解性	5	5	5	1	1
第一类平均值	4.2	3.4	3.0	2.6	2.6
第二类平均值	3.3	2.7	4.7	3.2	2.7
第三类平均值	4.2	4.0	5.0	1.6	2.4
总平均值	3.9	3.4	4.2	2.5	2.6

表 5-1-8

1994 年世界腈纶用途

单位: %

应用领域	针织衫	室内装饰织物	手编毛线	短 袜	其 他
比例	67	17	3	1	12

腈纶在装饰纺织品市场也有较重要的地位,这是因为它易于染色,而且优于天然纤维。

腈纶在装饰领域的主要用途为室内装饰织物,以 1994 年为例,其使用量占世界腈纶总消耗量的 17% (表 5-1-8),主要作床毯、地毯、窗帘、床罩和沙发罩等。床毯多年来一直是腈纶的一块重要阵地,腈纶床毯特有的愉悦手感和良好的保暖性,是它在这一领域站稳脚跟的原因。腈纶在地毯领域曾有重要地位,但由于其他合成纤维的激烈竞争,腈纶在 20 世纪 80 年代几乎被逐出地毯市场;近年来,这种情形有所变化,腈纶在地毯市场有复苏的迹象。

(三) 腈纶的产业用途

腈纶在产业用途的使用量仅为 6% 左右,这一比例远低于合成纤维的平均水平(20%)。但由于它具有一些适合产业用的优异性能,例如耐光降解性优于所有纤维,因此在某些专用产业领域仍是最佳的选择或处于特殊的地位。

腈纶的产业用途主要为室外纺织品、滤材、碳纤维原丝和增强材料等。其中特别在室外纺织品方面的使用量,近年来增长较快。

第三节 腈纶生产工艺路线

一、腈纶生产工艺路线分类

腈纶自从 1950 年实现工业化生产以来,在发展过程中形成了各种不同的生产工艺路线。根据聚合(原液制备)方法、纺丝方法和溶剂种类不同,可以将已实现工业化的腈纶生产工艺路线分为 12 种(表 5-1-9)。此外,腈纶干—湿纺丝、冻胶纺丝以及在增塑条件下熔融纺丝也已取得成功,腈纶已成为合成纤维中工艺路线最多的一个品种。

表 5-1-9 列举的 12 种工艺路线中,产量主要集中于 DMA 湿纺二步法、DMF 干法和 NaSCN 湿纺一步法 3 种工艺路线,其产量约占世界腈纶总产量的 58%;其次是 HNO₃ 湿纺二步法、NaSCN 湿纺二步法、DMF 湿纺一法步和二步法 4 种工艺路线,其产量约占总产量的 32%;其他 5 种工艺路线的产量仅占 10% 左右(表 5-1-10)。其中 DMF 干法因 Du Pont 公司于 20 世纪 90 年代退出腈纶市场而比例有所下降,而 DMF 湿纺一步法近年发展较快。

表 5-1-9

腈纶生产工艺路线

聚合(原液制备)方法	纺丝方法	溶剂	主要生产厂商
水相沉淀聚合(二步法)	干纺	DMF	Du Pont (美), Bayer (德)
		丙酮	Tennessee Eastman (美)
	湿纺	NaSCN	Cytec (美), Exlan (日)
		HNO ₃	旭化成(日)
		DMF	Hoechst (德), Phone Poulenc (法)
		DMA	Monsanto (美), 三菱人造丝(日) Montefiber (意)
		丙酮	钟渊化学工业(日)
		EC	Savinesti (罗)
溶液聚合(一步法)	湿纺	NaSCN	Courtaulds (英)
		ZnCl ₂	Dow Chemical (美) 东邦贝丝纶(日)
		DMF	钟纺(日)
		DMSO	东丽(日)

表 5-1-10

腈纶各工艺路线的产量比例

工 艺 路 线	产量比例/%
DMA 湿纺二步法	24
DMA 干法	19
NaSCN 湿纺一步法	15
HNO ₃ 湿纺二步法	11
NaSCN 湿纺二步法	10
DMF 湿纺一步法	6
DMF 湿纺二步法	5
ZnCl ₂ 湿纺一步法	4
DMSO 湿纺	3
EC 湿纺二步法	1
丙酮干法	1
丙酮湿纺二步法	1

二、腈纶生产工艺路线比较

(一) 有机溶剂与无机溶剂

目前世界腈纶生产采用的溶剂有 8 种, 其中有机溶剂约占 63%, 主要为 DMF、DMA, 其次为 EC、丙酮和 DMSO; 无机溶剂约占 37%, 主要为 NaSCN, 其次为 HNO₃ 和 ZnCl₂。现将这两类溶剂的不同特点分述如下。

1. 溶解能力 各种溶剂对 PAN 的溶解能力的次序如下:

DMF > DMA > EC > NaSCN > HNO₃ > ZnCl₂

显然, 有机溶剂的溶解能力比无机溶剂高, 因此, 其纺丝原液的浓度较高。例如: Du Pont、三菱人造丝、Snia 和 Monte fiber 公司用有机溶剂制备的原液浓度分别为 33% (DMF)、24% (DMA)、21.5% (DMF) 和 25% (DMA), 而 Exlan、Cytec 公司用无机溶剂 (NaSCN) 制备的原液浓度分别为 11.5% 和 13.5%; 仅为有机溶剂的一半左右。无机溶剂原液的浓度虽低, 但粘度高, 纺丝前原液要加热, 而凝固浴温度低, 耗用冷冻量较多。

2. 溶剂回收 有机溶剂的回收可用蒸馏方法进行, 在蒸馏时可去除二甲胺、醋酸或甲酸等物质, 回收设备较为简单。

3. 设备材料 DMA 和 DMF 等有机溶剂在生产过程中部分分解, 析出醋酸或甲酸, 因含量较低, 对金属腐蚀性较弱, 使用一般不锈钢设备即可。NaSCN 溶剂对金属腐蚀性较强, 设备要用含钼不锈钢制品。

4. 原液稳定性 有机溶剂制成的原液稳定性较差, NaSCN 原液稳定性较好, 贮存时间较长。

(二) 一步法与二步法

PAN 的合成采用溶液聚合, 聚合物不经分离, 直接配成纺丝原液去纺丝, 即聚合物制备及原液配制一步完成, 故称一步法。PAN 的合成采用水相沉淀聚合, 聚合物经分离后重新溶解, 即聚合物的制备及原液配制两步完成, 故称二步法。目前世界腈纶总产量的 71% 左右采用二步法工艺生产, 约 29% 采用一步法工艺生产。表 5-1-11 比较了这