

合成纤维及应用丛书

# 聚丙烯腈纤维

JUBINGXIJING XIANWEI

张放台 任国强 俞玉芳 沈喜宾 编著



化学工业出版社

合成纤维及应用丛书

# 聚丙烯腈纤维

JUBINGXIJING XIANWEI

张放台 任国强 俞玉芳 沈喜宾 编著



化学工业出版社

·北京·

该书主要对聚丙烯腈纤维的原料与聚合、纤维的制造、纤维的结构与性能、纤维的改性、纤维的应用领域、纤维生产的主要设备、纤维生产的安全环保与“三废”处理等进行了介绍。编者收集了国内外聚丙烯腈纤维行业的最新动态信息，力求全面、准确反映国内外聚丙烯腈纤维的生产技术和最新研究成果。

本书可作为聚丙烯腈纤维领域的生产、科研、营销等人员的参考书，也可用作聚丙烯腈纤维教学的辅助教材。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

聚丙烯腈纤维/张放台等编著. —北京: 化学工业出版社, 2014. 4

(合成纤维及应用丛书)

ISBN 978-7-122-19763-4

I. ①聚… II. ①张… III. ①聚丙烯腈纤维

IV. ①TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 026426 号

责任编辑: 赵卫娟 仇志刚

文字编辑: 刘 丹

责任校对: 顾淑云 王 静

装帧设计: 孙远博

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 21¼ 字数 413 千字 2014 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

# 序

合成纤维作为三大合成材料之一，不仅在纺织工业中有广泛应用，在航空、航天、建材、水利、交通、轻工、体育、汽车、医疗、卫生、环保等领域也有很大的需求。2013年国内合成纤维产量已突破3700万吨，其中聚酯纤维占总产量的80%以上。传统合成纤维以聚酯纤维（涤纶）、聚酰胺纤维（锦纶）、聚丙烯腈纤维（腈纶）、聚氨酯纤维（氨纶）、聚丙烯纤维（丙纶）、聚乙烯醇纤维（维纶）等几大品种为主，国内技术水平总体上与国外相当。高性能纤维以碳纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维、聚苯硫醚纤维、聚酰亚胺纤维、碳化硅纤维等为主，其产量虽然少，但对大飞机、航母、军工、风电、汽车等下游关联产业发展影响巨大，尤其对于国防工业建设，高性能纤维已经成为不可或缺的关键材料之一。

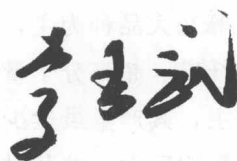
近年来，我国合成纤维在产品质量、技术创新、结构优化和科研等方面取得了长足的进步，但在涵盖了高性能纤维、生物质纤维及新一代差别化、功能化等新型纤维在内的高技术纤维材料的产业化、工程化、市场化方面与发达国家相比仍存在较大的差距。特别是面对国内外严峻的竞争形势，我国合成纤维行业正处于转型升级、创新发展、由大做强的关键时期，亟待加快发展。随着国内外生产和应用技术的不断发展，合成纤维生产和应用行业的研发人员、管理人员、技术人员都希望提高自己的专业技术水平，掌握先进技术的发展动向和趋势，对高质量的合成纤维及应用方面的丛书有迫切需求。

化学工业出版社急行业之所需，组织编写《合成纤维及应用丛书》（共8个分册），这将对整合产业链之间的资源与信息，沟通纤维产业上下游科研、生产、使用起到积极作用；并为从事纤维生产与研发的中高级技术人员、管理人员、下游应用领域和潜在应用领域的技术人员及政府部门产业政策的制定者提供技术参考。

本套丛书紧密结合国内外高新技术发展和“十二五”纤维产业转型升级的技术要求。除了介绍当前主流的技术、设备、工艺外，重点介绍高效新型生产工艺技术，节能、节水、环保、清洁生产技术等国家重点推广的工艺技术以及产业化中遇到的技术、设备、工艺问题及解决方法。在内容上主要围绕合成纤维原料、聚合

物、纤维制造、纤维应用来展开。整套丛书反映了近年来国内合成纤维生产及应用方面的研发进展，包括“973”、“863”、“自然科学基金项目”等国家级课题和各大公司、科研机构攻关项目的相关研究成果。丛书的出版将为全方位提高从业人员的 TECHNICAL 技术水准和提升行业竞争力做出贡献。

本套丛书聘请国内 10 多家知名科研院所、高校和生产企业的骨干技术专家、教授组成了强大的编写队伍。各分册的稿件均经过丛书编委会和编著者的认真把 关、反复修改和审查，有力地保证了本丛书内容的先进性、实用性。相信本丛书的 出版一定会赢得行业读者的喜爱，并对行业的结构调整、产业升级和可持续发展起 到重要的指导作用。



2014 年 2 月

# 前 言

聚丙烯腈纤维具有柔软、膨松、易染、色泽鲜艳、耐光、抗菌、不怕虫蛀等优点，根据不同用途的要求可纯纺或与天然纤维混纺，其纺织品被广泛地用于服装、装饰等领域。

1942年德国人 H. 莱茵与美国人 G. H. 莱瑟姆同时发现了二甲基甲酰胺溶剂，并成功地得到了聚丙烯腈纤维。1950年美国杜邦公司首先进行了工业生产，之后又开发了不同溶剂，形成了多种生产工艺。1954年德国拜耳公司用丙烯酸甲酯与丙烯腈的共聚物制得纤维，改善了纤维性能，提高了实用性，促进了聚丙烯腈纤维的发展。

聚丙烯腈纤维制造过程一般包括聚合、原液制备、纺丝及后处理、溶剂回收等。按聚合方式不同可分为均相溶液聚合和非均相沉淀聚合；按纺丝方式不同可分为干法和湿法；按溶剂不同又可分为硫氰酸钠、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷等。

我国腈纶工业从1958年开始到现在，已经走过了50多年的历程。随着国际腈纶生产重心的转移，特别是中国拥有世界最大的腈纶消费市场，为中国腈纶工业的发展带来了空间，2009年底中国腈纶产能达到755kt/a。

该书共分8章，主要介绍了聚丙烯腈纤维的原料与聚合、纤维的制造、纤维的结构与性能、纤维的改性、纤维的应用领域、纤维生产的主要设备、纤维生产的安全环保与“三废”处理等。在编写过程中，编者参考了大量的文献资料，收集了国内外聚丙烯腈纤维行业的最新动态信息，力求全面、准确地反映国内外聚丙烯腈纤维的生产技术和最新研究成果。本书可作为聚丙烯腈纤维领域的生产、科研、营销等人员的参考书，也可用作聚丙烯腈纤维教学的辅助教材。

本书第1、2、3、4、7、8章由张放台编写，第5章由俞玉芳编写，第6章由沈喜宾编写，全书由任国强统稿。

由于编者水平有限，书中疏漏难免，敬请读者批评指正。

编者

2014年3月于上海

# 目 录

第 1 章 绪言	1
1.1 聚丙烯腈纤维的发展历史	1
1.1.1 国外聚丙烯腈纤维的发展历史	1
1.1.2 国内聚丙烯腈纤维的发展历史	2
1.2 聚丙烯腈纤维的制造过程及性能	3
1.2.1 聚丙烯腈纤维的制造过程	3
1.2.2 聚丙烯腈纤维的性能	7
1.3 聚丙烯腈纤维的发展趋势	9
1.3.1 国外聚丙烯腈纤维的发展趋势	10
1.3.2 国内聚丙烯腈纤维的发展趋势	11
1.4 聚丙烯腈纤维的产量及应用	12
1.4.1 国外聚丙烯腈纤维的产量及应用	12
1.4.2 国内聚丙烯腈纤维的产量及应用	15
参考文献	17
第 2 章 聚丙烯腈纤维的原料与聚合	18
2.1 单体	18
2.1.1 主单体——丙烯腈	18
2.1.2 共聚单体	21
2.2 引发剂及链转移剂	24
2.2.1 引发剂	24
2.2.2 链转移剂	27
2.3 辅助化工料	28
2.3.1 二氧化硫脲 ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ )	28
2.3.2 氯化亚铁 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	28
2.3.3 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ )	28
2.3.4 液氨 ( $\text{NH}_3$ )	29
2.3.5 碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ )	29
2.3.6 二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ )	29
2.3.7 油剂 (各种工艺所用油剂各不相同, 以 JQM-系列为例)	30
2.3.8 二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ )	30

2.3.9	过硫酸钾 ( $K_2S_2O_8$ )	30
2.3.10	硫酸亚铁铵 $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$	31
2.3.11	乙二胺四醋酸钠 (EDTA)	31
<b>2.4</b>	<b>溶剂</b>	31
2.4.1	有机溶剂与无机溶剂的比较	31
2.4.2	溶剂技术规格	32
<b>2.5</b>	<b>聚合反应类型</b>	33
2.5.1	水相沉淀聚合	33
2.5.2	溶液聚合及原液制备	39
<b>2.6</b>	<b>聚合工艺及产物控制</b>	41
2.6.1	聚合工艺	41
2.6.2	工艺流程	54
2.6.3	聚合产物控制	59
2.6.4	聚合生产中的故障处理	78
<b>2.7</b>	<b>聚合物质量指标</b>	91
2.7.1	溶液聚合的质量指标	91
2.7.2	水相沉淀聚合的质量指标	91
<b>第3章</b>	<b>聚丙烯腈纤维的制造</b>	92
<b>3.1</b>	<b>聚丙烯腈纤维的纺丝原液制备</b>	92
3.1.1	溶液聚合的纺丝原液制备	92
3.1.2	水相沉淀聚合的纺丝原液(二步法湿法)制备	96
3.1.3	DMF干法纺丝原液制备	101
3.1.4	纺丝原液的性质	102
<b>3.2</b>	<b>聚丙烯腈纤维的纺丝类型</b>	104
3.2.1	湿法纺丝工艺	105
3.2.2	干法纺丝工艺	116
3.2.3	聚丙烯腈的干喷湿纺法	123
3.2.4	冻胶纺丝技术	126
3.2.5	腈纶熔融纺丝技术	127
<b>3.3</b>	<b>聚丙烯腈纤维的纺丝</b>	129
3.3.1	纺丝成型原理	129
3.3.2	纺丝成型工艺条件及控制	137
3.3.3	溶剂拉伸和水洗	151
3.3.4	高倍拉伸和干燥致密化	154
<b>3.4</b>	<b>聚丙烯腈纤维的后处理</b>	161



108	3.4.1	纤维卷曲	161
110	3.4.2	纤维热定型	164
115	3.4.3	纤维上油	169
118	3.4.4	纤维干燥	171
118	3.4.5	纤维切断和打包	172
128		参考文献	173
	<b>第4章</b>	<b>聚丙烯腈纤维的结构与性能</b>	174
134	4.1	聚丙烯腈纤维的结构	174
134	4.2	聚丙烯腈纤维的物理及化学性能	176
144	4.3	聚丙烯腈纤维的力学性能	182
144	4.4	常规腈纶的纺织性能	186
144	4.5	干纺腈纶和湿纺腈纶的力学性能比较	186
148		参考文献	187
	<b>第5章</b>	<b>聚丙烯腈纤维的改性</b>	188
155	5.1	聚丙烯腈纤维的物理改性	189
159	5.1.1	分子量改性	190
159	5.1.2	聚合物共混改性	191
159	5.1.3	添加剂改性	192
159	5.1.4	加工改性	193
160	5.2	聚丙烯腈纤维的化学改性	195
160	5.2.1	共聚改性	195
160	5.2.2	接枝共聚	196
160	5.2.3	大分子上官能团化学反应改性	196
160	5.3	聚丙烯腈纤维的整理改性	197
160	5.3.1	阻燃整理	197
160	5.3.2	抗菌消臭整理	197
160	5.3.3	抗静电整理	197
160	5.3.4	抗起球整理	198
165	5.4	抗静电、导电聚丙烯腈纤维	198
165	5.4.1	表面整理法	198
165	5.4.2	化学改性法	199
165	5.4.3	共混改性法	199
165	5.5	阻燃聚丙烯腈纤维	200
165	5.5.1	阻燃腈纶的制造技术	201
165	5.5.2	阻燃腈纶的性能和用途	202

5.6	抗起球聚丙烯腈纤维 .....	203
5.6.1	分子量大小及分布对强度的影响 .....	204
5.6.2	第二单体含量对强度的影响 .....	204
5.6.3	拉伸倍数对强度的影响 .....	204
5.6.4	热定型对断裂伸长率的影响 .....	205
5.7	抗菌防臭聚丙烯腈纤维 .....	205
5.7.1	抗菌防臭剂 .....	205
5.7.2	加工方法 .....	206
5.8	其他改性聚丙烯腈纤维 .....	207
5.8.1	酸性染料可染腈纶 .....	207
5.8.2	复合纤维 .....	208
5.8.3	有色纤维 .....	210
5.8.4	亲水性腈纶 .....	212
	参考文献 .....	214
第6章	聚丙烯腈纤维的应用领域 .....	215
6.1	服装领域 .....	215
6.2	装饰领域 .....	217
6.3	产业领域 .....	217
6.4	其他领域 .....	220
	参考文献 .....	221
第7章	聚丙烯腈纤维生产的主要设备 .....	222
7.1	聚丙烯腈纤维的聚合工序主要设备 .....	222
7.1.1	湿法一步法聚合系统的主要设备 .....	222
7.1.2	湿法二步法聚合系统的主要设备 .....	228
7.1.3	干法聚合系统的主要设备 .....	237
7.2	聚丙烯腈纤维的纺丝工序主要设备 .....	243
7.2.1	湿法纺丝主要设备 .....	244
7.2.2	干法纺丝主要设备 .....	282
第8章	聚丙烯腈纤维生产的安全、环保与“三废”处理 .....	293
8.1	聚丙烯腈纤维的原料毒性及安全使用 .....	293
8.1.1	丙烯腈毒性及安全使用 .....	293
8.1.2	聚丙烯腈纤维的第二单体毒性及安全使用 .....	294
8.1.3	聚丙烯腈纤维的第三单体毒性及安全使用 .....	296
8.1.4	溶剂 .....	297
8.1.5	引发剂 .....	298

8.1.6	分子量调节剂 .....	300
8.1.7	其他助剂 .....	303
<b>8.2</b>	<b>聚丙烯腈纤维制备和加工中的安全与防护 .....</b>	<b>307</b>
8.2.1	聚丙烯腈纤维生产的安全规程 .....	307
8.2.2	安全环保的应急处理 .....	309
8.2.3	聚丙烯腈纤维制备和加工中的安全操作注意事项 .....	311
<b>8.3</b>	<b>聚丙烯腈纤维生产过程中“三废”的处理 .....</b>	<b>315</b>
8.3.1	“三废”的产生 .....	316
8.3.2	“三废”的危害 .....	316
8.3.3	“三废”的处理 .....	316
<b>8.4</b>	<b>聚丙烯腈纤维生产的节能减排 .....</b>	<b>323</b>
8.4.1	节能途径 .....	323
8.4.2	节能方法 .....	324
	<b>参考文献 .....</b>	<b>326</b>

# 第 1 章 绪言

聚丙烯腈纤维在我国的商品名简称腈纶，国外则称为“奥纶”、“开司米纶”，是仅次于聚酯和聚酰胺的第三大合成纤维品种。它具有柔软、轻盈、保暖等优点，有“人造羊毛”之誉，虽比羊毛轻 10% 以上，但强度却比羊毛高 2 倍多。聚丙烯腈纤维具有不会发霉和被虫蛀等性能，耐晒性也比羊毛高 1 倍，比棉花高 10 倍，因此它特别适合制造帐篷、炮衣、车篷、幕布、窗帘等室外织物。用它制成的毛线特别是轻软的膨体绒线早就为人们所喜爱。

腈纶是由聚丙烯腈或 85% 以上的丙烯腈和其他第二、第三单体的共聚物纺制的纤维。丙烯腈含量为 35%~85%、共聚单体含量为 15%~65% 的共聚物制成的纤维称为改性腈纶。

## 1.1 聚丙烯腈纤维的发展历史

自美国杜邦公司首家成功开发并生产腈纶产品以来，随着经济及技术的不断发展，市场对腈纶产品的要求也越来越高。从 20 世纪 90 年代开始欧洲、美国、日本等主要化纤生产国家和地区的腈纶产量开始萎缩，腈纶产业结构发生了重大的变化，部分腈纶产能向亚洲地区及新兴工业国家转移。中国作为亚洲的发展中中心供需发展较快，于 2000 年产量超越日本稳居世界第一，目前占到世界年均总产量的 30% 以上。2002 年消费总量首次突破 100 万吨，占全球总需求量的 40% 以上，已成为世界最大的腈纶生产国和消费国。

### 1.1.1 国外聚丙烯腈纤维的发展历史

19 世纪以来，法国化学家 C. Moureu 最先合成了丙烯腈。1942 年，德国人 H. 莱茵和美国人 G. H. 莱茵瑟姆几乎同时发现了二甲基甲酰胺溶剂，并成功地制得聚丙烯腈纤维。1950 年美国杜邦公司选择以二甲基甲酰胺（DMF）为溶剂的干法纺丝路线，首次工业化规模生产聚丙烯腈纤维，商品名为奥纶（Orlon）。当时由于没有加入第二、第三单体，纤维的染色性和服用性很差，限制了其应用。1952 年，受其他共聚体性能改善的启发，杜邦公司创立了由 AN（丙烯腈）、MA（丙烯酸甲酯）、SSS（苯乙烯磺酸钠）三元共聚的奥纶共聚物。1954 年德国拜耳公司用丙烯酸甲酯与丙烯腈的共聚物制得纤维，改进了纤维性能，提高了实用性，促进了聚丙烯腈纤维的发展。德国的另一家公司 Hoechst 也

开始生产干法纺腈纶，日本直到 20 世纪 70 年代后期才建立了几个小规模的生产工厂。

20 世纪 60 年代和 20 世纪 70 年代世界腈纶工业快速发展，到 20 世纪 80 年代由于服用纤维转向棉等天然纤维，而且原料价格上涨，成本增加，导致腈纶增长减缓。欧洲、美国、日本等发达国家和地区因腈纶生产中物耗、能耗和环境影响等因素逐渐处于停滞和萎缩状况，并向发展中国家转移。

当今，全球经济增长速度放缓，世界腈纶工业正处于调整阶段。美国唯一的腈纶生产厂 Solutia 公司和墨西哥腈纶厂已先后退出腈纶产业，欧洲、日本和韩国也在减少腈纶产量。例如日本腈纶市场本身消费不足，主要依靠国外市场。

### 1.1.2 国内聚丙烯腈纤维的发展历史

从 1958 年开始研制腈纶到现在，我国的腈纶工业已经走过了 50 多年的历程。2008 年我国腈纶产量为 60.37 万吨，产量位居全球首位。纵观我国腈纶工业的发展历程，可将其归纳为以下三个阶段。

(1) 研究阶段 此阶段可谓我国腈纶工业的起步阶段。期间对采用硫氰酸钠 (NaSCN)、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DMSO) 等溶剂的湿纺工艺进行了研究。1965 年，兰州化纤厂从国外众多成熟的湿纺工艺中选择并引进了英国 Courtaulds 公司 8000t/a 硫氰酸钠一步法工业生产装置，开始进行小规模生产，标志着我国腈纶工业化生产的开始。

(2) 基础阶段 进入 20 世纪 70 年代，在消化、吸收引进技术的基础上，上海、大庆等地自行设计建立了一批中小型腈纶生产企业，我国的腈纶工业初具规模。各腈纶企业、科研单位和设备制造企业紧密协作，对硫氰酸钠一步法技术的共聚物组成、聚合和纺丝工艺原理、溶剂回收和净化工艺等进行了全面研究，对设备和仪表控制等进行了全面的改造，为我国腈纶工业的快速发展打下了坚实的基础。

(3) 发展阶段 1984 年，大庆腈纶厂从原美国氰胺公司 (ACC) 引进了水相聚合硫氰酸钠二步法技术，经改造于 1988 年建成了 50kt/a 的腈纶生产装置。该装置的建成投产，改变了我国腈纶工业工艺路线单一的局面。随后，淄博、抚顺、秦皇岛、宁波、茂名等地引进美国杜邦 (Dupont) 公司的技术及设备，建成总产能达 165kt/a 的 5 个二甲基甲酰胺干法生产企业，使我国腈纶生产工艺进一步多样化。

发达国家逐渐淡出腈纶市场，特别是中国拥有全世界最大的腈纶消费市场，为中国腈纶行业的发展带来了空间。2005 年，中国腈纶迎来了历史发展高峰，新建装置纷纷投入使用，使国内腈纶产能达到了 900kt/a 的顶峰，占据世界总产能的 30%，消费能力则达到 1240kt/a。

2008 年,受金融危机冲击及行业结构长期不合理的双重影响,引发了国内腈纶行业的一次深度调整,近 20%的产能在这次调整中退出,2009 年年底中国腈纶产能为 755kt/a。我国主要的腈纶生产企业及其工艺路线如表 1-1 所示。

表 1-1 我国主要腈纶生产企业及工艺路线

生产企业	溶剂	工艺路线
上海石化腈纶事业部	NaSCN	一步法湿法纺丝
	NaSCN	二步法湿法纺丝
吉林奇峰腈纶厂	DMAC	二步法湿法纺丝
吉林吉盟腈纶有限公司	DMAC	二步法湿法纺丝
安庆石化腈纶厂	NaSCN	二步法湿法纺丝
大庆石化腈纶厂	NaSCN	二步法湿法纺丝
齐鲁石化腈纶厂	DMF	二步法干法纺丝
杭州湾腈纶厂	DMAC	二步法湿法纺丝
抚顺腈纶厂	DMF	二步法干法纺丝
宁波中新腈纶厂(原三菱丽阳)	DMAC	二步法湿法纺丝

## 1.2 聚丙烯腈纤维的制造过程及性能

制造聚丙烯腈纤维的主原料丙烯腈由石油裂解产物丙烯制得。丙烯、液氨以及氧气在 400~500℃下发生气固相催化反应制取丙烯腈(丙烯-氨氧化法)。由于聚丙烯腈共聚物加热到 230℃以上只发生分解而不熔融,因此不能像涤纶、锦纶那样进行熔融纺丝,通常采用溶剂溶解,然后进行纺丝。

### 1.2.1 聚丙烯腈纤维的制造过程

聚丙烯腈纤维的制造按聚合方式不同分为均相溶液聚合和非均相沉淀聚合。均相溶液聚合所用的溶剂既能溶解单体,又能溶解反应生成的聚合物,反应完毕后,聚合物可直接用于纺丝,故又称腈纶生产一步法。如硫氰酸钠水溶液、氯化锌水溶液、硝酸、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基乙酰胺(DMAC)等溶剂,均可用于均相溶液聚合。为防止聚合物产生颜色,在聚合过程中加入少量还原剂和其他添加剂,以提高纤维的白度。非均相聚合所用的介质只能溶解或部分溶解单体,而不能溶解聚合物,在聚合过程中聚合物不断呈颗粒状沉淀析出,经分离干燥后得到粉状固体,然后再溶解于适当的溶剂中制得纺丝原液;或将所得聚合物分离去杂质后直接溶解于适当溶剂中制得纺丝原液,称为腈纶生产二步法。因为非均相聚合介质在大多数情况下都使用水,又称为水相聚合。

从纺丝角度又分为干法和湿法。某些成纤高聚物的熔点在其分解温度之上，熔融时发生分解，不能形成一定黏度的热稳定性熔体，但在挥发性的溶剂中能溶解而成浓溶液，这类高聚物适于采用溶剂纺丝工艺生产纤维。聚丙烯腈的熔点高于其分解温度，因此，它只能通过溶液（溶剂纺丝）或塑化的凝胶来纺制成长丝或短纤维。在溶剂纺丝工艺中，形成纤维的溶液由计量泵输送到喷丝头，经喷丝孔挤出，并在凝固浴中固化或在纺丝甬道里使溶剂蒸发而固化。前者称为湿法纺丝，后者称为干法纺丝。

湿法纺丝要求事先把高聚物制成纺丝原液（成纤高聚物的浓溶液），然后原液经过滤、脱泡，并经计量泵精确计量后进入浸没在凝固浴中的喷丝头。由喷丝孔挤出的原液细流与凝固浴之间进行质量交换，交换的结果是原液细流的组成发生变化，导致高聚物析出成为溶剂含量仍较高的凝胶。在进一步脱溶剂化的同时，发生了凝胶的脱水收缩并转化成初生纤维。

湿法纺丝工艺具有吸引力的主要原因是它能适应多种溶剂。溶剂的选择是根据原料来源、溶剂制备的经济性、聚合物可溶性参数和纤维后处理工序进行的。湿法纺丝具有单线生产能力高和人体不易接触到溶剂的特性，它使纤维产生多孔凝胶结构，有利于纤维的在线染色。

干法纺丝工艺比较简单，纺丝溶液从喷丝孔挤出后，借助于热氮气（惰性气体）将溶剂蒸发而成型。为了加快溶剂蒸发速度，热气体的温度要高于溶剂的沸点，蒸发的溶剂同热气体一起进入回收系统。在溶剂蒸发的同时，纤维就在垂直的纺丝甬道中固化形成初生丝。

### 1.2.1.1 聚丙烯腈纤维的一步法制造过程

一步法湿法纺丝工序包括配料、聚合、脱单、脱泡、过滤、纺丝、水洗、热牵伸、上油、干燥致密、卷曲、定型等岗位。这些工序的任务是将丙烯腈等单体通过均相溶液聚合反应，制得一定分子量分布的高分子聚合物浆液，经过脱单、脱泡、过滤等进行直接供纺，再通过纺丝成型、集束、水洗、拉伸、上油、致密化、卷曲、定型等工艺过程纺制成具有服用性能的腈纶纤维。

一步法纺丝：首先合格的原液通过齿轮计量泵压入烛形滤器，再到喷丝头喷出。原液出喷丝孔后，细流表面的聚丙烯腈首先沉淀形成固体薄膜，细流内部的原液通过溶剂和水的扩散与渗透（又称“双扩散”）完成固化而形成初生纤维。由于采用喷丝头负牵伸，初生纤维中的大分子链束几乎没有取向或很少取向，此时的纤维强度极低，无法适应后道的高倍拉伸。因此，出凝固浴的初生纤维经过二浴后进入预热浴，并在预热浴中组合集束成2~4股大丝束在一定的温度下进行初步拉伸，再进立式水洗机进行水洗。在洗去丝束上残留的硫氰酸钠后，进入热水浴中进行高倍拉伸，纤维发生普弹、高弹和塑性三种拉伸形变，使大分子排列的取向度大大提

高,从而使纤维获得较好的力学性能。在通过浸渍式油浴槽进行上油后,纤维进入圆网烘干机,进行纤维的致密化。离开干燥机的丝束进入卷曲机,通过加热与机械挤压,使纤维获得一定的卷曲度与卷曲数,以增加纤维间的抱合力,便于后加工处理及纺厂的使用。

纺丝后处理工序的任务是使丝束通过汽蒸热定型而获得良好的服用性能,然后根据用户需要切成不同规格的短纤维打包出厂,或直接用长丝束打包机打包出厂,或经再牵伸机加工成收缩型纤维再切断打包出厂,或供毛条工序加工成条。

### 1.2.1.2 聚丙烯腈纤维的二步法制造过程

第二步法湿法纺丝工序包括配料、聚合、脱单、水洗、贮存、原液溶解、脱泡、过滤、纺丝、冷牵伸、水洗、热牵伸、干燥致密化、卷曲、定型、上油、烘干等。这些工序的任务是将聚合单体通过非均相沉淀聚合反应,制得一定分子量分布的高分子聚合物淤浆,经过脱单、水洗、原液溶解后,再通过脱泡、过滤等进行供纺,然后通过成型、集束、水洗、拉伸、致密化、卷曲、定型、上油等工艺过程纺制成具有服用性能的腈纶纤维。

第二步法纺丝:合格的原液经计量泵压入烛形过滤器,由喷丝头喷出,在具有一定温度、浓度以及流量的凝固浴中进行双扩散。通过导丝辊轴向牵引的原液细流历经孔流区、胀大区、细化区、等速区成为初生纤维。由于从喷孔挤出的原液尚未固化,其拉伸强度很低,不能承受过大的喷丝头拉伸,所以通常采用喷丝头负拉伸。在这种成型条件下,初生纤维的内应力较低。从第一凝固浴槽出来的初生纤维经 $90^\circ$ 转向,在第二凝固浴槽中汇集成二股丝束。这样,经过二道凝固浴后,纤维成型更为充分。

刚凝固成型的纤维比较脆弱,必须首先在温度略高于常温的溶液中进行低倍预拉伸,降低溶胀度,加强纤维结构单元之间的作用力,以初步提高凝胶丝束强度,然后在水洗机中洗涤,洗去硫氰酸钠,确保成品纤维上的硫氰酸钠含量符合质量标准。从水洗机出来的丝束进入热水浴中进行高倍拉伸,使纤维发生普弹、高弹及塑性三种拉伸形变。

拉伸后的纤维超分子结构已基本形成,但聚集态结构中仍存在一定程度的内应力和空洞,因此,必须经过致密化过程,消除纤维内存在的缺陷。

卷曲后的丝束被送入间歇式(松弛)热定型机。纤维定型后,为减少静电现象及改善手感,还对其进行浸渍式上油。随后进行干燥、折叠或切断、打包等处理。

干燥后的丝束根据不同要求选用不同的生产路线:

- ① 短纤打包;
- ② 长丝束;
- ③ 在线生产高收缩纤维。



另外为了满足后加工需要，在生产过程中分有光、消光纤维。由于二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )折射率对光、热、酸、碱等均较稳定，且颗粒小、分散性好，所以选它作为消光剂。在生产时，以一定的量通过高速剪切分散机加入供纺原液中，从而达到纤维消光目的。

### 1.2.1.3 聚丙烯腈纤维的干法制造过程

干法纺丝工艺流程见图 1-1，从原液贮罐过来的原液，通过三螺杆原液输送泵经原液加热器、板框过滤机、三螺杆原液增压泵，再经计量泵、双联原液加热器进入纺丝组件，原液在纺丝甬道内成型，通过牵引喂入机拉伸制成初生丝，初生丝经水洗牵伸、上油卷曲、切断干燥后成为短纤，或直接在丝束烘干机干燥得到成品长丝。

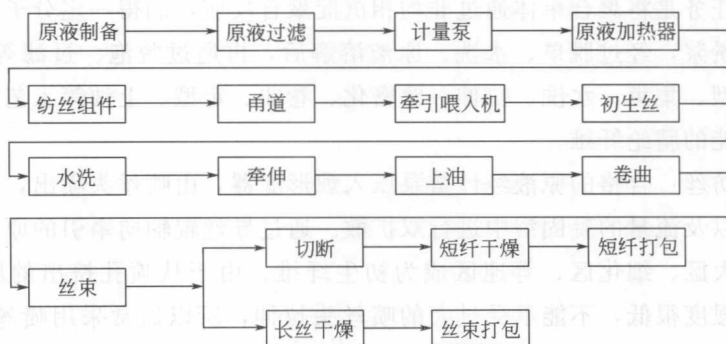


图 1-1 干法纺丝工艺流程方框图

纺丝工序共包括三个工段：原液纺丝、水洗牵伸、后处理。

纺丝工段的作用是将原液纺制成初生纤维。在马可混合机混合后的原液被送至原液混合槽进一步混合，然后靠重力流到原液贮槽，贮槽内的原液用原液供给泵送入原液加热器中进行加热，然后进入板框过滤机中除去原液中的杂质，过滤后的原液由增压泵再送至纺丝机的原液总管中。

每台纺丝机有 14 个纺丝位，每 14 个纺丝位有一根原液总管向每个纺丝位供给原液。纺丝原液经原液总管被分成 14 股支流分别进入每台计量泵、双联原液加热器、纺丝组件，纺丝甬道形成丝束。丝束出甬道后经喷淋、导丝、摆丝落桶等工序后被送至水洗牵伸工段。

纺丝工段中还有一套氮气( $\text{N}_2$ )循环系统，其主要作用是加热蒸发甬道内原液细流中的二甲基甲酰胺，蒸出的二甲基甲酰胺从热氮气中通过冷凝器回收，然后气体再加热并通过此封闭系统循环，利用氮气作为保护气体，可防止二甲基甲酰胺过热可能引起的爆炸或火灾。

水洗牵伸工段的作用是把溶剂从初生纤维中去除并回收利用，其次对纤维牵